



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115304059 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202210788274.6

(22) 申请日 2022.07.06

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 仲奇凡 肖劲 张振华 陈艺文

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

专利代理师 胡凌云 马强

(51) Int. Cl.

C01B 32/215 (2017.01)

H01M 10/54 (2006.01)

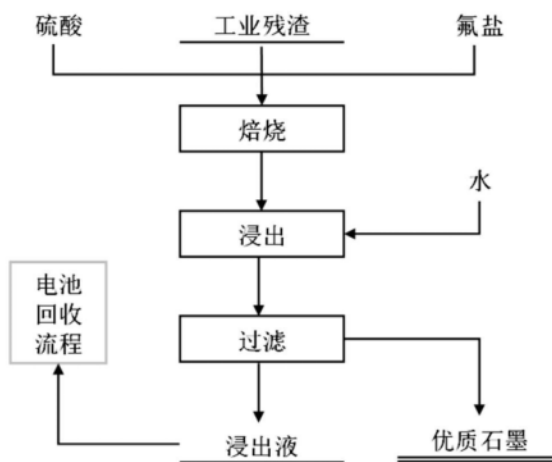
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种退役电池炭渣的资源化处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种退役电池炭渣的资源化处理方法,将待处理的退役电池炭渣与浓硫酸、氟化盐混合均匀,获得混合料;将所述混合料于150-300℃焙烧1-3h,获得焙烧渣和尾气;对所述焙烧渣进行水浸后,固液分离,获得石墨和浸出液。本发明的资源化处理方法能够有效抑制传统硫酸化焙烧过程中硫、氧对回收石墨的不利影响,同时气体的产生可以有效剥离残留在石墨表面的含氟粘结剂,为回收石墨资源降低了处理成本。



1. 一种退役电池炭渣的资源化处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将待处理的退役电池炭渣与浓硫酸、氟化盐混合均匀,获得混合料;

其中,所述退役电池炭渣为废旧电池经过有价元素或物质提取后所剩的工业残渣;所述浓硫酸的浓度 $\geq 70\text{wt}\%$ ,浓硫酸的添加量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔量的1-2倍;氟化盐的添加量为退役电池炭渣的1-9wt%;所述氟化盐为氟化钠、氟化钾中的一种或几种;

S2、将所述混合料于150-300℃焙烧1-3h,获得焙烧渣和尾气;

S3、对所述焙烧渣进行水浸后,固液分离,获得石墨和浸出液。

2. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S1中,氟化盐的添加量为退役电池炭渣的2-8wt%,优选为3-7wt%。

3. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S1中,浓硫酸的添加量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔量的1.1-1.8倍,优选为1.3-1.5倍。

4. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S1中,浓硫酸的浓度为75-98wt%。

5. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S1中,所述废旧电池为磷酸铁锂电池、钴酸锂电池、三元锂电池、钴酸锂电池、锰酸锂电池、镍钴铝锂电池中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S3中,将水与焙烧渣按3-20mL:1g的液固比混合调浆,浸出0.5-2h。

7. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,S3中,控制浸出温度为45-95℃。

8. 根据权利要求1所述的资源化处理方法,其特征在于,将浸出液重复用于S3的水浸。

## 一种退役电池炭渣的资源化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种退役电池炭渣的资源化处理方法,属于电池材料回收技术领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池具有高能量密度、体积小、质量轻、长寿命和出色的稳定性等优点,已被用作主要的能量储存系统,在过去的二十年中被广泛应用在交通、通讯、医疗等领域,对人类社会的影响重大。随着新能源汽车、数码产品等更新换代,锂离子电池的产值将在2024年达到2210亿美元。然而,巨大的电池生产、消费也带来了数目惊人的废旧锂电池,废弃锂电池正极中含有大量的钴、镍、锰、锂、铜、铝等有价金属,回收价值高;负极主要是碳材料。

[0003] 退役锂离子电池资源化利用主要是对成分复杂的废旧锂离子电池进行无害化、资源化利用。为了更好地对退役锂离子电池资源化利用,研究人员提出通过火法处理、湿法处理、生物处理等方式对废旧二次锂电池和一次锂电池进行处理,提取其中的锂、钴、镍、锰、铜、铝等有价金属。如今大多数电池回收行业将电池破碎后,将正、负极材料共同处理。由于负极石墨化学性质稳定,在酸、碱及有机溶液中不发生反应。常规处理正极粉时,石墨粉与部分未反应的正极残余物共同形成电池回收企业的生产废弃物,即退役电池炭渣。这样的退役电池炭渣中的有价金属及其表面吸附的氟等对环境危害巨大,国家已明确规定这部分废弃物为危险固废。

[0004] 目前,针对电池负极石墨的处理已经进行了不少研究。中国发明专利申请说明书CN105186059A报道了一种失效方形锂离子电池负极石墨材料的回收再利用方法,其将放电后负极片置于稀盐酸中超声溶解,剩余石墨经过低温真空烘干,之后在氧化剂溶液中超声处理以及氮气气氛中热处理对石墨材料进行回收。中国发明专利申请说明书CN111924836A提出了振动剥离-焙烧修复的石墨负极回收工艺。该工艺要求负极石墨来源稳定,并且剥离过程要求极片平整。以上方法虽回收方式效果好,石墨纯度高。但不能处理目前主流的正负极混合处理的回收工艺。中国发明专利申请说明书CN112320794A公开了一种废旧电池负极深度除杂方法,主要采用复合碱低温熔融-硫酸双氧水浸出工艺,但需要采用化学试剂种类多,剂量大,面临着成本高的问题。中国发明专利说明书CN112086703B提出的氟化焙烧法,由于部分氟化物溶解性差的原因,无法对含铁、铜高的炭渣进行很好的处置,且单纯采用氟盐需要面临高昂的成本(氟盐的成本高达几千元每吨)。

[0005] 尽管针对退役锂离子电池活性材料的综合回收已有的研究很多。但多数是针对电池正、负极材料单独处理,处理能力弱。与目前国内湿法浸出为主的电池回收技术布局兼容性差<sup>[1]</sup>。按照正极材料不同,如今电池回收大体可分为磷酸铁锂电池和三元锂电。这导致处理后所剩余的退役电池炭渣的组分也不同,处置要求不同。

[0006] 参考文献:

[0007] [1]Fan M,Chang X,Meng Q,et al.Progress in the sustainable recycling of spent lithium-ion batteries[J].SusMat,2021,1(2):241-254.。

## 发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种退役电池炭渣的资源化处理方法,以降低处理成本。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:

[0010] 一种退役电池炭渣的资源化处理方法,包括如下步骤:

[0011] S1、将待处理的退役电池炭渣与浓硫酸、氟化盐混合均匀,获得混合料;

[0012] 其中,所述退役电池炭渣为废旧电池经过有价元素或物质提取后所剩的工业残渣;所述浓硫酸的浓度 $\geq 70\text{wt}\%$ ,浓硫酸的添加量(以 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 计)为退役电池炭渣中金属元素总摩尔量的1-2倍;氟化盐的添加量为退役电池炭渣的1-9wt%;所述氟化盐为氟化钠、氟化钾中的一种或几种;

[0013] S2、将所述混合料于150-300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧1-3h,获得焙烧渣和尾气;

[0014] S3、对所述焙烧渣进行水浸后,固液分离,获得石墨和浸出液。

[0015] 进一步地,在S1之前,对退役电池炭渣进行破碎处理。

[0016] 进一步地,S1中,氟化盐的添加量为退役电池炭渣的2-8wt%,优选为3-7wt%。

[0017] 进一步地,S1中,浓硫酸的添加量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔量的1.1-1.8倍,优选为1.3-1.5倍。

[0018] 进一步地,S1中,浓硫酸的浓度为75-98wt%。

[0019] 进一步地,S1中,所述废旧电池为磷酸铁锂电池、钴酸锂电池、三元锂电池、钴酸锂电池、锰酸锂电池、镍钴铝锂电池中的一种或多种。

[0020] 可选地,所述退役电池炭渣中灰分含量为3-9%,灰分的主要元素组成为Ni 20-32%,Si 10-15%,Mn6-11%,Co4-8%,Al 4-8%,Na4-7%,Fe 2-6%,Zr 1-5%,Cu 0.5-4%;退役电池炭渣中氟含量为0.5-3%,进一步为0.8-2.8%。

[0021] 可选地,所述退役电池炭渣是从废旧磷酸铁锂中提取锂后的工业残渣;可选地,所述退役电池炭渣中灰分含量为50-70%,灰分的主要元素组成为Fe 24-32%,P 10-15%,S 1-6%,Ni 0.2-1.5%,Mn0.1-0.5%,Co 0.05-0.17%。

[0022] 可选地,所述退役电池炭渣是从废旧钴酸锂电池中提取钴、锂后的工业残渣;可选地,所述退役电池炭渣中灰分含量为12-22%,灰分的主要元素组成为Al 1-6%,Zr 1-3%,Fe 0.5-3%,Nb 0.5-1.5%,Co 0.1-0.7%,Si 0.1-0.5%。

[0023] 可选地,所述退役电池炭渣中灰分为20-34%,灰分中各主要元素含量为Ni2-7%,Co 1-3%,Mn1-4%,Cu 0.5-4%。

[0024] 进一步地,S2中,将所述混合料于180-280 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧1.5-2.5h。

[0025] 进一步地,S2中,将所述混合料于200-260 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧1.8-2.4h。

[0026] 进一步地,S3中,将水与焙烧渣按3-20mL:1g的液固比混合调浆,浸出0.5-2h。

[0027] 进一步地,S3中,控制浸出温度为45-95 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0028] 进一步地,将浸出液重复用于S3的水浸,经过多次使用的浸出液可进入电池回收流程,回收其中的有价组分。

[0029] 进一步地,将尾气通入吸收液吸收。可选地,所述吸收液为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠中的一种或几种的水溶液。

[0030] 本发明所得的石墨的杂质含量 $< 0.5\text{wt}\%$ ;所得浸出液中氟离子浓度小于10mg/L,

符合国家工业废水排放标准要求。

[0031] 本发明将退役电池炭渣与少量氟化物、成本低廉的浓硫酸混合均匀,随后经简单焙烧、水浸,固液分离,即可得到优质石墨和富含价组分的浸出液。低含氟量的废水可直接或多次重复使用后,进入现有的工业废水处置系统回收其中具有经济效益的组分。

[0032] 本发明的资源化处理方法尤其适合磷酸铁锂等电池工业回收过程产生的炭渣,具有工艺简单、适用性广,成本低等优势,可更好地满足电池回收企业大批量的炭渣处置要求。同时,本发明的资源化处理方法能与现有的湿法电池回收流程融合,减少废水排放。此外,本发明的资源化处理方法,通过氟化盐的添加,能够显著降低硫酸化焙烧过程中硫酸对石墨的影响,降低回收石墨资源化的难度。

[0033] 本发明的资源化处理方法能够有效抑制传统硫酸化焙烧过程中硫、氧对回收石墨的不利影响,同时气体的产生可以有效剥离残留在石墨表面的含氟粘结剂,为回收石墨资源降低了处理成本。

### 附图说明

[0034] 图1是本发明的一种退役电池炭渣的资源化处理方法的工艺流程图。

[0035] 图2是实施例1和对比例1中不同焙烧工艺下样品的XPS全谱,其中,RM为原料退役电池炭渣,SRG为仅用硫酸焙烧,MRG为本发明的硫酸+氟化盐焙烧工艺。

[0036] 图3是实施例1和对比例1中不同焙烧工艺下样品的氟的XPS精细图,其中,RM为原料退役电池炭渣,SRG为仅用硫酸焙烧,MRG为本发明的硫酸+氟化盐焙烧工艺。

[0037] 图4是对比例1所得石墨的SEM图片。

[0038] 图5是实施例1所得石墨的SEM图片。

[0039] 图6是实施例1和对比例1中不同焙烧工艺样品的XRD图,其中,RM为原料退役电池炭渣,SRG为仅用硫酸焙烧,MRG为本发明的硫酸+氟化盐焙烧工艺;左图为 $10-80^{\circ}$ 条件下的XRD图谱,右图为 $26^{\circ}$ 附近的XRD放大图。

[0040] 图7是实施例1中回收的镍钴锰氧化物产品照片。

[0041] 图8是实施例1中回收的镍钴锰氧化物中各元素的含量检测图。

### 具体实施方式

[0042] 以下将结合实施例来详细说明本发明。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。若无特别说明,本发明相关百分数是指质量百分数。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例的退役电池炭渣的资源化处理方法包括如下步骤:

[0045] (1) 取退役电池炭渣20g,与浓硫酸、氟化钠混合均匀,获得混合料;

[0046] 其中,所述退役电池炭渣是从废旧三元锂电池中分离镍钴锰后的工业残渣;所述退役电池炭渣中灰分含量6.21%,灰分的主要元素组成为Ni 27.5%,Si 12.84%,Mn 8.63%,Co 6.13%,Al 5.96%,Na 4.47%,Fe 4.23%,Zr 3.29%,Cu 2.13%;退役电池炭渣中氟含量为1.04%。所述浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的1.294倍,氟化钠的加入量为退役电池炭渣的6wt.%。

[0047] (2) 将所述混合料在250℃下焙烧2小时得到固化熟料；

[0048] (3) 将得到的固化熟料在50℃、液固比5:1mL/g条件下浸出1h,并将浸出过程中产生的尾气通入浓度为0.05mol/L的碳酸钠溶液中。然后对浸出矿浆进行过滤,得到纯度大于99.6%的优质石墨和浸出液-1。

[0049] (4) 将浸出液-1用于进一步净化分离后调节溶液pH至6-8回收镍、钴、锂,所得镍、钴、锰氧化物的数码照片如图7所示。回收镍钴锰后的废液中氟离子含量为8.72ppm,低于工业中对废水的处置要求。

[0050] 对所得石墨的浸出毒性指标进行测试,各项浸出毒性均达到国家GB 5085.3-2007(危险废弃物鉴别标准浸出毒性鉴别),具体结果参见表1。

[0051] 表1回收石墨浸出毒性测试结果(单位:mg/L)

	元素	含量	元素	含量
	Cu	0.17	Ba	---
	Zn	8.1	Ni	4.8
[0052]	Cd	0.9	Ag	---
	Pb	---	As	0.32
	Cr	0.50	Se	---
	Hg	---	F	7.2
	Be	---	CN <sup>-</sup>	0.011

[0053] 注:按照固体废弃物浸出毒性浸出方法(HJ/T299-2007)硫酸硝酸法测试

[0054] 表中“----”表示未检出。

[0055] 对比例1

[0056] 重复实施例1,区别仅在于:步骤(1)中不添加氟化钠,用等量的浓硫酸替代氟化钠。

[0057] 实施例1和对比例1得到的石墨表面化学性质如图2、3所示,表面形貌如图4、5所示,可以看出:本发明所提出的方法能够有效避免传统硫酸化焙烧过程中对石墨的过度氧化。同时,对比图6的XRD图谱可知,通过本发明的方法所得到的石墨的层间距增加,说明焙烧过程中石墨表面氟离子的逸出能够提供内应力扩大微晶结构,加速杂质离子的浸出。同时,从图3的氟XPS精细谱可以看出,实施例1处理后的石墨中F的含量明显低于对比例1及炭渣,说明该内应力有助于脱除石墨表面的残留的粘结剂中的氟。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例的退役电池炭渣的资源化处理办法包括如下步骤:

[0060] (1) 取退役电池炭渣20g,与浓硫酸、氟化钠混合均匀,获得混合料;

[0061] 其中,所述退役电池炭渣是从废旧磷酸铁锂中提取锂后的工业残渣;所述退役电池炭渣中灰分含量62.1%,灰分的主要元素组成为Fe 28.4%,P 12.55%,S 3.75%,Ni 0.71%,Mn 0.27%,Co 0.12%;炭渣中氟含量为2.4%。所述浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的1.249倍,氟化钠的加入量为退役电池炭渣的4wt.%。

[0062] (2) 将所述混合料在200℃下焙烧2.5小时得到固化熟料；

[0063] (3) 将得到的固化熟料在60℃、液固比10:1mL/g条件下浸出1h,并将浸出过程中产生的尾气通入浓度为0.05mol/L的碳酸钠溶液中。然后对浸出矿浆进行过滤,得到纯度大于99.8%的优质石墨和浸出液-2。

[0064] (4) 将浸出液-2锂资源的回收。浸出液-2中氟离子含量为6.13ppm,低于国家工业废水排放标准的10mg/L。

[0065] 对石墨的浸出毒性指标进行测试,且各项浸出毒性均达到国家GB 5085.3-2007(危险废弃物鉴别标准浸出毒性鉴别),具体参见表2。

[0066] 表2回收石墨浸出毒性测试结果(单位:mg/L)

元素	含量	元素	含量
Cu	20.4	Ba	----
Zn	17.6	Ni	1.17
Cd	0.9	Ag	----
Pb	----	As	0.11
Cr	0.28	Se	----
Hg	----	F	4.3
Be	----	CN <sup>-</sup>	0.015

[0068] 注:按照固体废弃物浸出毒性浸出方法(HJ/T299-2007)硫酸硝酸法测试

[0069] 表中“----”表示未检出。

[0070] 对比例2

[0071] 采用CN112086703B实施例2提出的方法对本方法实施例2的退役电池炭渣进行处理,按照氟化铵与退役电池炭渣1:1的质量比例混合,采用其方法得到的石墨纯度仅80.3.wt%。

[0072] 对比例3

[0073] 采用CN112086703B实施例2提出的操作方法对本方法实施例2的退役电池炭渣进行处理,按照氟化钠与退役电池炭渣1:1的质量比例混合。结果,所得石墨产品中灰分的含量增加至64.1%。

[0074] 实施例3

[0075] 本实施例的退役电池炭渣的资源化处理包括如下步骤:

[0076] (1) 取退役电池炭渣20g,与浓硫酸、氟化钠混合均匀,获得混合料;

[0077] 其中,所述退役电池炭渣是从废旧钴酸锂电池中提取钴、锂后的工业残渣;所述退役电池炭渣中灰分含量为16.25%,灰分的主要元素组成为Al 3.43%,Zr 1.88%,Fe 1.67%,Nb 1.07%,Co 0.4%,Si 0.27%;炭渣中氟含量为2.73%。所述浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的1.185倍,氟化钠的加入量为退役电池炭渣的4wt.%。

[0078] (2) 将所述混合料在250℃下焙烧2小时得到固化熟料;

[0079] (3) 将得到的固化熟料在95℃、液固比5:1mL/g条件下浸出1h,并将浸出过程中产生的尾气通入浓度为0.05mol/L的碳酸钠溶液中。然后对浸出矿浆进行过滤,获得含钴、锂离子的浸出液-3和浸出渣,浸出液-3用于进一步净化分离后回收钴、锂,浸出渣经漂洗得到纯度大于99.8%优质石墨。

[0080] 浸出液-3中氟离子的浓度为8.6ppm,可直接进入工业废水的蒸发结晶系统。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例的退役电池炭渣的资源化处理办法包括如下步骤:

[0083] (1) 取退役电池炭渣20g,与浓硫酸、氟化钠混合均匀,获得混合料;

[0084] 其中,所述退役电池炭渣是从废旧三元锂电池与磷酸铁锂中提取镍、钴、锰、锂后的工业残渣;所述退役电池炭渣中灰分为27.44%,灰分中各主要元素含量为Ni 4.57%,Co 1.71%,Mn 2.45%,Fe1.85%;炭渣中氟含量为0.51%。所述浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的1.34倍,氟化钠的加入量为退役电池炭渣的8wt%。

[0085] (2) 将所述混合料在250℃下焙烧2小时得到固化熟料;

[0086] (3) 将得到的固化熟料在50℃、液固比5:1mL/g条件下浸出1h,并将浸出过程中产生的尾气通入浓度为0.05mol/L的碳酸钠溶液中。然后对浸出矿浆进行过滤,得到纯度大于99.7%的优质石墨和浸出液-4。

[0087] 将浸出液-4用于进一步净化分离后回收镍、钴等有价金属资源。浸出液-4中的氟离子含量为6.11pm,远低于国家工业废水排放标准中的10mg/L。

[0088] 对比例4

[0089] 采用CN112086703B实施例2提出的操作办法对本办法中实施例4的退役电池炭渣进行处理提出的办法对实施例4的退役电池炭渣进行处理,按照氟化铵与退役电池炭渣1:1的质量比例混合,采用其办法得到的石墨纯度仅81.31wt%。

[0090] 表3实施例4和对比例4所得石墨中主要杂质元素含量对比(单位:wt%)

		Ni	Fe	Mn	Co	Al
[0091]	CN112086703B	4.6	2.3	1.29	1.39	1.05
	实施例4	0.002	0.0178	0.00099	0.0004	0.016

[0092] 由表3可知,采用本发明的办法可以更好地去除炭渣中的杂质,获得纯度更高的石墨。

[0093] 实施例5

[0094] 本实施例的退役电池炭渣的资源化处理办法包括如下步骤:

[0095] (1) 取退役电池炭渣20g,与浓硫酸、氟化钠混合均匀,获得混合料;

[0096] 其中,所述退役电池炭渣是从废旧三元锂电池中分离镍钴锰后的工业残渣;所述退役电池炭渣中灰分含量6.21%,灰分的主要元素组成为Ni 27.5%,Si 12.84%,Mn8.63%,Co 6.13%,Al 5.96%,Na 4.47%,Fe 4.23%,Zr 3.29%,Cu 2.13%;炭渣中氟含量为1.04%。所述浓硫酸的浓度为98%,浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素



总摩尔数的1.25倍,氟化钠的加入量为退役电池炭渣的5wt.%。

[0097] (2) 将所述混合料在250℃下焙烧2小时得到固化熟料;

[0098] (3) 将得到的固化熟料在70℃、液固比10:1mL/g条件下浸出1h,并将浸出过程中产生的尾气通入浓度为0.05mol/L的碳酸钠溶液中。然后对浸出矿浆进行过滤,得到纯度大于99.5%的优质石墨和浸出液-5。

[0099] (4) 将浸出液-5用于进一步净化分离后调节溶液pH至6-8回收镍、钴、锂。回收镍钴锰后的废液中氟离子含量为5.72ppm,低于工业中对废水的处置要求。

[0100] 对比例5

[0101] 重复实施例5,区别仅在于:浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的0.8倍,按照上述实验条件获得的石墨纯度仅为97.13%,浸出液中氟浓度为730.67ppm。

[0102] 实施例6

[0103] 重复实施例5,区别仅在于:浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数倍1.2倍,得到纯度大于99.5%的优质石墨和浸出液。

[0104] 实施例7

[0105] 重复实施例5,区别仅在于:浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数倍1.0倍,得到纯度大于99%的优质石墨和氟含量达58.17ppm的浸出液。

[0106] 对比例6

[0107] 重复实施例5,区别仅在于:浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的0.9倍。按照上述实验条件获得的石墨纯度仅为98.45%,浸出液中氟浓度为495.14mg/L。

[0108] 实施例8

[0109] 重复实施例5,区别仅在于:浓硫酸的加入量为退役电池炭渣中金属元素总摩尔数的2倍。按照上述实验条件获得的石墨纯度仅为99.5%,浸出液中氟浓度为4.32mg/L。

[0110] 由此可以看出增加硫酸用量并不能很大程度上提高石墨提纯。而且,过量硫酸的加入使得回收浸出液中有价金属时pH调节剂用量增加。故综合考虑,将浓硫酸用量控制在合适范围内即可,以实现良好的处理效果,并避免无畏增加成本。

[0111] 对比例7

[0112] 重复实施例5,区别仅在于:将焙烧温度提高至350℃。按照上述实验条件获得的石墨纯度仅为99.0%,浸出液中氟浓度为7.09mg/L。

[0113] 实施例9

[0114] 重复实施例5,区别仅在于:将焙烧温度降低至150℃。可得到纯度大于99.4%的石墨和氟含量为6.1ppm的浸出液。

[0115] 对比例8

[0116] 重复实施例5,区别仅在于:将焙烧温度降低至140℃。仅可得到纯度为99%的石墨和氟含量达464.57ppm的浸出液。

[0117] 上述实施例阐明的内容应当理解为这些实施例仅用于更清楚地说明本发明,而并不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落入本申请所附权利要求所限定的范围。

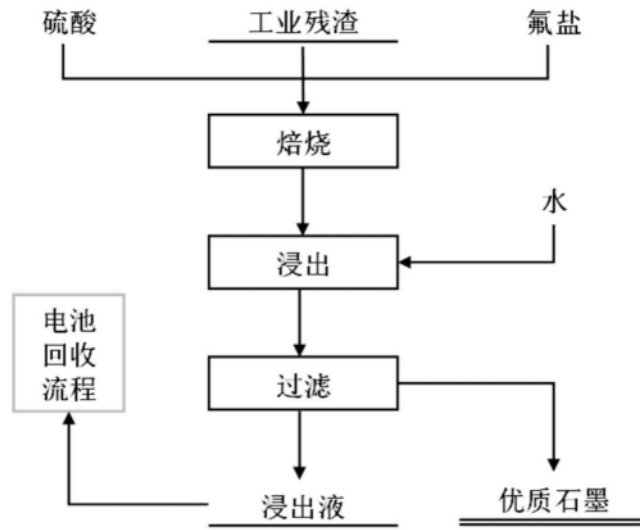


图1

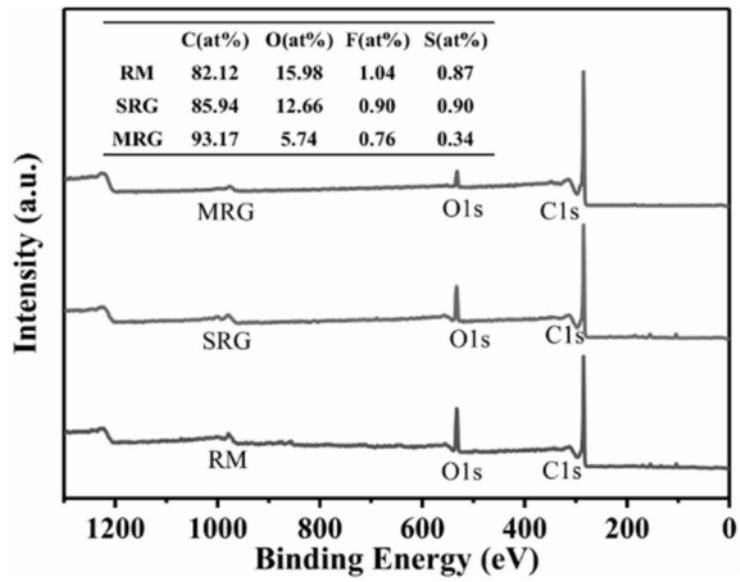


图2

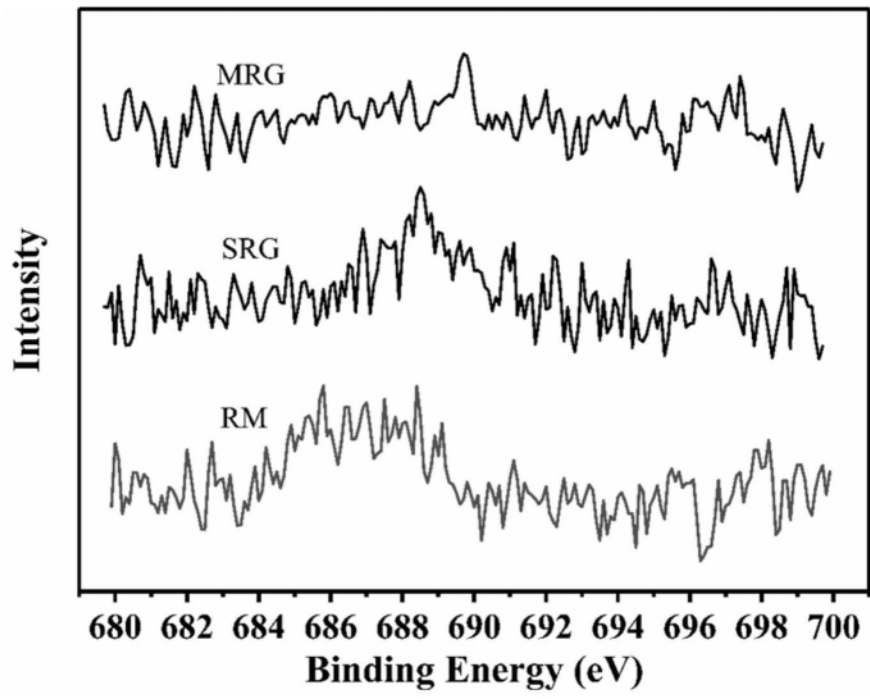


图3

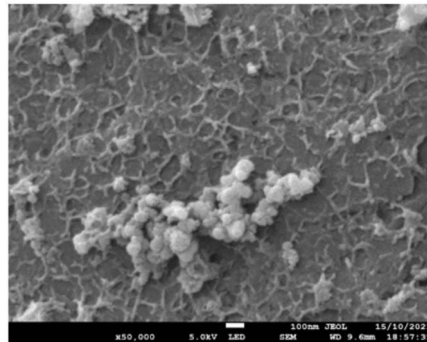


图4

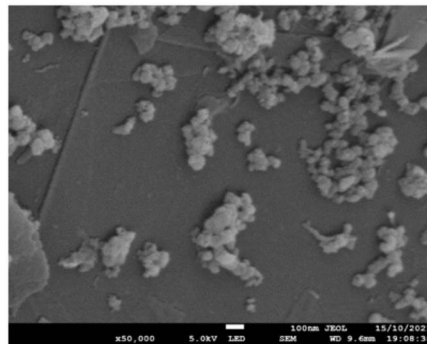


图5

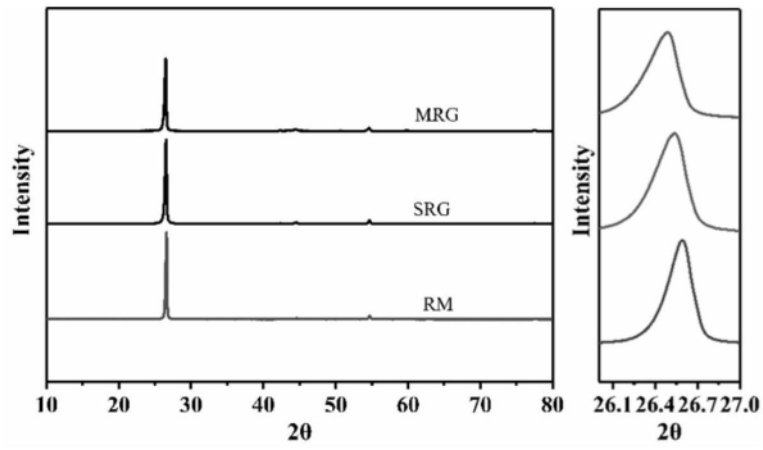


图6



图7

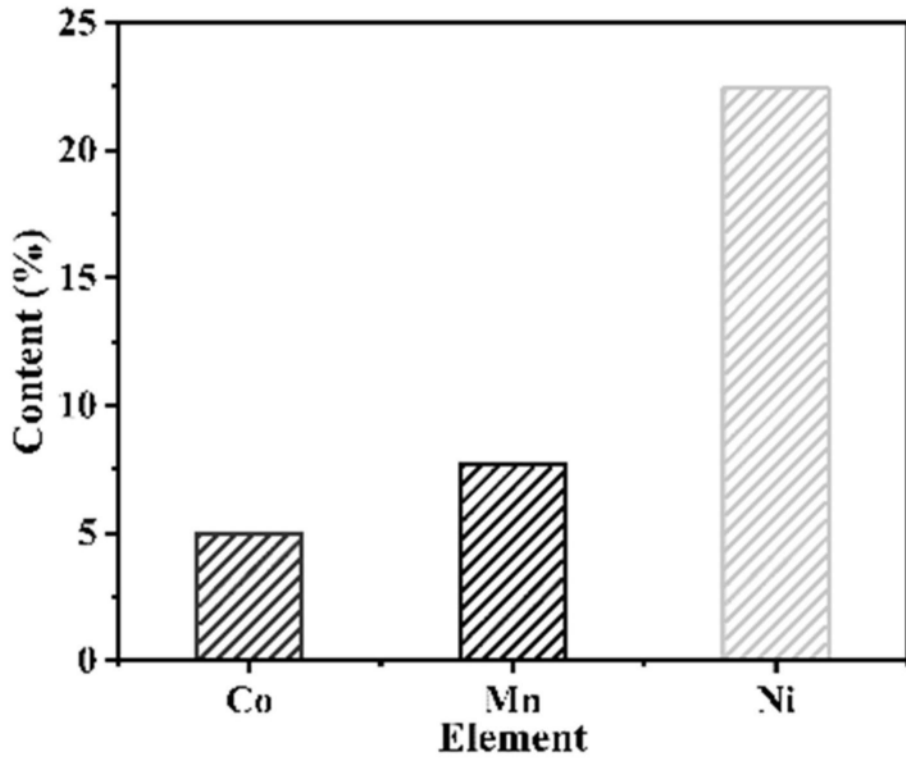


图8