



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102887534 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201210440724. 9

C01D 5/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 07

(71) 申请人 广东光华科技股份有限公司

地址 515031 广东省汕头市大学路 295 号

(72) 发明人 李明 谭泽 黄司平 黄永润

周一朗

(74) 专利代理机构 汕头市高科专利事务所

44103

代理人 唐瑞玉

(51) Int. Cl.

C01D 5/16 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种采用二(2-乙基己基)磷酸(简称 P204) 作为萃取剂从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法, 该方法是首先向萃余液中加入一定量的双氧水微热保温后, 加入活性炭吸附过滤除去少量有机物; 然后采用在滤清液中加入过量的硫化钠来除去镍等重金属离子及加入过硫酸钠除去过量的硫离子及体系中的氯离子, 再采用在滤清液中加入过量氢氧化钙来除去磷酸根离子, 多余的氢氧化钙用碳酸钠除去; 最后用浓硫酸调节滤清液的 pH 值为 5-6 后, 经浓缩结晶并趁热离心, 干燥得到试剂级无水硫酸钠。本发明试剂级无水硫酸钠的回收方法, 操作简单, 工艺条件温和, 能有效地除去萃余液中的各种杂质, 综合回收率达到 90% 以上, 得到的产品经检验符合化学试剂分析纯标准。本发明通过对萃余液的处理和综合利用, 回收了试剂级无水硫酸钠, 达到节能减排、减少环境污染和降低生产成本的目的。

1. 一种从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,依次包括如下步骤:

(1) 将收集到的硫酸镍萃余液,取样检测每升萃余液中镍离子、磷酸根离子及氯离子的含量;

(2) 有机物的除去:取一定量的萃余液,边搅拌边加入相当于萃余液质量 1%—5% 的双氧水,加热至 50—80℃,适当保温,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液;

(3) 镍离子及其他重金属离子的除去:在步骤(2)得到的滤清液中加入硫化钠,室温下搅拌,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液,硫化钠的加入量是萃余液中镍离子量的 1.5—3 倍;

(4) 过量硫离子及氯离子的除去:在步骤(3)得到的溶液中加入一定量的过硫酸钠,搅拌并缓慢加热至微沸,保温,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液,过硫酸钠的加入量是步骤(3)中硫化钠的加入量减去萃余液中镍离子的量后与萃余液中氯离子的量之和的 1.5—3.0 倍;

(5) 磷酸根离子的除去:在步骤(4)得到的滤清液中加入氢氧化钙,搅拌并加热至微沸,保温 1.0—3.0 小时,加入适量活性炭吸附过滤得到滤清液,氢氧化钙的加入量是萃余液中磷酸根离子量的 1—5 倍;

(6) 过量钙离子的除去:将步骤(5)得到的滤清液用适量的浓硫酸调节其 pH 值为 7—8,加入碳酸钠,搅拌加热至溶解完全,继续搅拌并煮沸 1.0—2.0 小时,加入适量活性炭吸附,过滤得到清液,碳酸钠的加入量是步骤(5)中氢氧化钙的加入量与萃余液中磷酸根离子量之差的 1—4 倍;

(7) 无水硫酸钠的回收:将步骤(6)得到的滤清液,加热浓缩至大部分结晶析出,趁热离心过滤,结晶体经干燥,得到无水硫酸钠产品;

上述萃余液为采用二(2-乙基己基)磷酸作为萃取剂从硫酸镍溶液中萃取镍过程中产生的萃余液,上述萃余液中各杂质的含量和步骤(3)—(6)各辅料的加入量以摩尔数计。

2. 根据权利要求 1 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述步骤(7)中晶体的干燥温度为 105—115℃、干燥时间为 3.0—5.0 小时。

3. 根据权利要求 2 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述各步骤的辅料均采用试剂级的辅料。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述步骤(7)过滤后得到的滤液和步骤(2)得到的滤清液混合后再经后续的步骤处理。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述步骤(2)的保温时间为 1—3 小时。

6. 根据权利要求 5 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述步骤(3)的搅拌时间为 0.5—3 小时。

7. 根据权利要求 6 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,其特征在于:所述步骤(4)的保温时间为 2—5 小时。

8. 根据权利要求 2 或 3 所述的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸

钠的方法,其特征在于:所述步骤(7)中,将步骤(6)得到的滤清液先用适量的浓硫酸调节其 pH 为 5 - 6,再加热浓缩结晶。

从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法

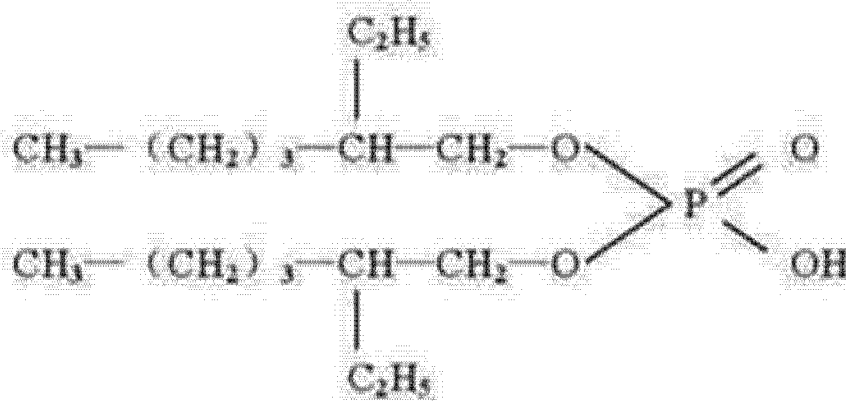
技术领域

[0001] 本发明涉及一种无水硫酸钠的生产方法,尤其涉及一种从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,更具体是涉及一种采用二(2-乙基己基)磷酸(简称P204)作为萃取剂从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法。

背景技术

[0002] 无水硫酸钠俗称元明粉,无水芒硝,是无机盐工业大宗产品之一。无水硫酸钠呈白色均匀细颗粒或粉末状,主要用作合成洗涤剂的填充料、造纸工业的蒸煮剂、医药工业的缓泻剂等;无水硫酸钠主要制法有:真空蒸发法,钙芒硝法,转化法和人造丝副产法,这些方法有的工艺复杂、成本高,有的杂质不易除去、产品色泽差、回收率低,因而寻找一种全新的、操作简单且低成本的无水硫酸钠制备方法已成为本领域技术开发的热点。

[0003] 为了制备高纯度的镍溶液,一般采用P204作为萃取剂从硫酸镍溶液中萃取镍离子,P204是一种酸性萃取剂,其结构简式为:



在硫酸镍溶液中萃取镍离子时,P204 释放 -OH 上的氢离子,与镍离子发生交换反应,结果镍离子进入有机相,而 P204 上的氢离子进入水相,经过澄清分层,将有机相与水相分离,分离后的有机相通过洗脱或反萃取获得高纯镍离子,水相为萃余液。由于镍离子和 P204 上的氢离子进行交换后,随着反应的进行,硫酸镍溶液的酸度逐渐增大,阻碍了 P204 萃取金属镍离子反应的进行,为避免这一不利因素,通常是先将 P204 进行皂化处理,即先将 P204 溶解在有机溶剂如煤油中,再用氢氧化钠进行皂化,然后将皂化好的 P204 与硫酸镍溶液进行萃取反应。萃取反应后余留的萃余液中硫酸钠的含量相当高,每升萃余液约含硫酸钠 200g -220g,如果能对这些硫酸钠进行回收,则不仅能避免直接排放造成的资源浪费和环境污染,而且能为无水硫酸钠提供一种低成本的制备方法。由于待萃取的硫酸镍溶液是镍盐废弃物的浸出液,成分较为复杂,导致在萃余液中除含有一定量的镍离子外,还含有微量锰、镁等其他重金属离子及氯离子等杂质,而萃取剂在萃取过程中也会有微量的分解,从而导致萃余液中也含有磷酸根离子,因而如何有效去除这些杂质,是能否得到高纯度无水硫

酸钠的关键。

发明内容

[0004] 为解决以上存在的问题,本发明的目的是提供一种采用二(2-乙基己基)磷酸作为萃取剂从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法。

[0005] 为实现以上目的,本发明的从硫酸镍溶液萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,依次包括如下步骤:

(1) 将收集到的硫酸镍萃余液,取样检测每升萃余液中镍离子、磷酸根离子及氯离子的含量;

(2) 有机物的除去:取一定量的萃余液,边搅拌边加入相当于萃余液量 1%—5% 的双氧水,加热至 50—80℃,适当保温,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液;

(3) 镍离子及其他重金属离子的除去:在步骤(2)得到的滤清液中加入硫化钠,室温下搅拌,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液,硫化钠的加入量是萃余液中镍离子量的 1.5—3 倍;

(4) 过量硫离子及氯离子的除去:在步骤(3)得到的溶液中加入一定量的过硫酸钠,搅拌并缓慢加热至微沸,保温,加入适量活性炭吸附过滤得到滤清液,过硫酸钠的加入量是步骤(3)中硫化钠的加入量减去萃余液中镍离子的量后与萃余液中氯离子的量之和的 1.5—3.0 倍;

(5) 磷酸根离子的除去:在步骤(4)得到的滤清液中加入氢氧化钙,搅拌并加热至微沸,保温 1.0—3.0 小时,加入适量活性炭吸附过滤得到滤清液,氢氧化钙的加入量是萃余液中磷酸根离子量的 1—5 倍;

(6) 过量钙离子的除去:将步骤(5)得到的滤清液用适量的浓硫酸调节其 pH 值为 7—8,加入碳酸钠,搅拌加热至溶解完全,继续搅拌并煮沸 1.0—2.0 小时,加入适量活性炭吸附,过滤得到清液,碳酸钠的加入量是步骤(5)中氢氧化钙的加入量与萃余液中磷酸根离子量之差的 1—4 倍;

(7) 无水硫酸钠的回收:将步骤(6)得到的滤清液,加热浓缩至大部分结晶析出,趁热离心过滤,结晶体经干燥,得到无水硫酸钠产品;

上述萃余液为采用二(2-乙基己基)磷酸作为萃取剂从硫酸镍溶液中萃取镍过程中产生的萃余液,上述萃余液中各杂质的含量和步骤(3)—(6)各辅料的加入量以摩尔数计。

[0006] 上述步骤(7)中晶体的干燥温度为 105—115℃、干燥时间为 3.0—5.0 小时。

[0007] 为了避免新杂质的引入,上述各步骤的辅料均采用试剂级的辅料。

[0008] 为了使无水硫酸钠获得更好的收得率,上述步骤(7)过滤后得到的滤液和步骤(2)得到的滤清液混合后再经后续的步骤处理。

[0009] 为了使有机物能够更彻底的除去,上述步骤(2)的保温时间为 1—3 小时。

[0010] 为了使硫化钠与重金属离子反应更加充分,上述步骤(3)的搅拌时间为 0.5—3 小时。

[0011] 为了使过量硫离子和氯离子能够更彻底除去,上述步骤(4)的保温时间为 2—5 小时。

[0012] 为了获得更好的结晶率,上述步骤(7)中,将步骤(6)得到的滤清液先用适量的浓硫酸调节其 pH 为 5—6,再加热浓缩结晶。

[0013] 本发明的从硫酸镍溶液中萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠的方法,首先

采用双氧水来除去萃余液中的少量有机物,由于有机物在双氧水的氧化下可聚合形成沉淀过滤除去,而双氧水的还原产物是水,所以没有引入新的杂质;而采用加入过量的硫化钠来除去镍等重金属离子,然后再加入过硫酸钠除去过量的硫离子及体系中的氯离子,是因为杂质均可以与加入的辅料形成沉淀物,通过吸附过滤来除去;然后利用氢氧化钙、磷酸钙、碳酸钙溶度积的差别,通过加入氢氧化钙来获得磷酸钙,多余的氢氧化钙再用碳酸钠除去,而由于萃余液中磷酸根含量不高,采用调节溶液的 pH 值、再微沸保温、最后再加入活性炭吸附过滤的方法,使磷酸根离子被有效去除。

[0014] 本发明试剂级无水硫酸钠的回收方法,操作简单,工艺条件温和,仅需投入少量的辅料即能有效地除去萃余液中的各种杂质,综合回收率达到 90% 以上,得到的产品经检验符合化学试剂分析纯标准,本发明通过对硫酸镍萃余液处理和综合利用,回收了试剂级无水硫酸钠,达到节能减排、减少环境污染和降低无水硫酸钠生产成本的目的。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明的回收方法做进一步的说明,这些实施例只是采用二(2-乙基己基)磷酸作为萃取剂从硫酸镍溶液中萃取镍的萃余液中回收试剂级无水硫酸钠方法的具体说明,并非用以限制本发明的保护范围。

[0016] 实施例 1

(1) 将收集到的采用 P204 萃取硫酸镍生产过程中产生的萃余液,取样检测每升萃余液中无水硫酸钠的含量及杂质的含量如下:

无水硫酸钠 :203g/L

重金属离子 :26mg/L

氯离子 :96mg/L

磷酸根离子 :37mg/L

(2) 有机物的除去:取 1000 ml 萃余液,边搅拌边加入 20 g 双氧水,加热至 60℃,保温 2 小时,加入适量活性炭吸附,过滤得到滤清液;

(3) 重金属离子的除去:在步骤(2)得到的溶液中加入 105 mg 的硫化钠,室温下搅拌 1.5 小时,加入适量活性炭吸附过滤得到滤清液;

(4) 过量硫离子及氯离子的除去:在步骤(3)得到的溶液中加入 840 mg 的过硫酸钠,搅拌并缓慢加热至 90℃,保温 3 小时,加入适量活性炭吸附过滤得到滤清液;

(5) 磷酸根离子的除去:在步骤(4)的溶液中加入 170 mg 试剂级氢氧化钙,搅拌并加热至微沸,并保持搅拌和微沸约 2.5 小时,加入适量活性炭吸附过滤得到清液;

(6) 过量钙离子的除去:将步骤(5)中的溶液用 2.5 g 试剂级浓硫酸调至其 pH 为 7.5,加入 360 mg 试剂级碳酸钠,搅拌加热至溶解完全,继续搅拌并煮沸 1.5 小时,加入适量活性炭保温过滤得到清液;

(7) 浓缩结晶:将步骤(6)得到的滤清液,用 2 g 试剂级浓硫酸调节其 pH 为 5.5,加热浓缩至大部分结晶析出,测得结晶含量(结晶体与滤清液的体积比)约为 60%,趁热离心过滤,滤液和步骤(2)得到的清液混合套用;

(8) 无水硫酸钠干燥:将步骤(7)得到的无水硫酸钠结晶在干燥温度为 110℃下干燥 4 小时,得到试剂级无水硫酸钠产品 194.0g,综合回收率为 95.6%。

[0017] 实施例 2

(1) 将收集到的采用 P204 萃取硫酸镍生产过程中产生的萃余液, 取样检测每升萃余液中无水硫酸钠的含量及杂质的含量;

无水硫酸钠 :218g/L

重金属 :32mg/L

氯离子 :102mg/L

磷酸根离子 :30mg/L

(2) 有机物的除去 :取 1000 ml 萃余液, 边搅拌边加入 40 g 双氧水, 加热至 70℃, 保温 3 小时, 加入适量活性炭吸附, 过滤得到滤清液;

(3) 重金属离子的除去 :在步骤(2)得到的滤清液中加入 160 mg 的硫化钠, 室温下搅拌 2.5 小时, 加入适量活性炭吸附, 过滤得到滤清液;

(4) 过量硫离子及氯离子的除去 :在步骤(3)得到的滤清液中加入 1.3 g 的过硫酸钠, 搅拌并缓慢加热至 90℃, 保温 4 小时, 加入适量活性炭吸附, 过滤得到滤清液;

(5) 磷酸根离子的除去 :在步骤(4)的滤清液中加入 140 mg 试剂级氢氧化钙, 搅拌并加热至微沸, 并保持搅拌和微沸约 3 小时, 加入适量活性炭吸附, 过滤得到清液;

(6) 过量钙离子的除去 :将步骤(5)中的滤清液用 2.6 g 试剂级浓硫酸调至其 pH 为 7.5, 加入 290 mg 试剂级碳酸钠, 搅拌加热至溶解完全, 继续搅拌并煮沸 1.5 小时, 加入适量活性炭保温过滤得到清液;

(7) 浓缩结晶 :将步骤(6)得到的滤清液, 用 1.8g 试剂级浓硫酸调节其 pH 为 6.0, 加热浓缩至大部分结晶析出, 测得结晶含量(晶体与滤清液的体积比)约为 70%, 滤液和步骤(2)得到的清液混合套用;

(8) 无水硫酸钠干燥 :将步骤(7)得到的无水硫酸钠结晶, 在干燥温度为 115℃下, 干燥 3.5 小时, 得到试剂级无水硫酸钠产品 211.0g, 综合回收率为 96.6%。

[0018] 由于萃余液中镍以外的其他重金属离子含量甚微, 故认为废液中镍离子的含量为所有重金属离子的含量。

[0019] 产品检测:

通过对实施例 1、2 得到的无水硫酸钠进行检验, 各项指标均符合化学试剂分析纯标准, 具体如下表:

检测项目	分析纯	实施例 1	实施例 2
含量(NaSO ₄)	≥ 99.0%	99.5%	99.8%
pH (50g/L 溶液, 25℃)	5.0-8.0	6.5	6.8
澄清度试验	合格	合格	合格
水不溶物	≤ 0.005%	0.004%	0.002%
灼烧失重	≤ 0.2%	0.02%	0.02%
氯化物(Cl)	≤ 0.001%	0.0005%	0.0006%
磷酸盐(PO ₄)	≤ 0.001%	0.0004%	0.0005%
总氮量(N)	≤ 0.0005%	0.0002%	0.0003%
钾(K)	≤ 0.01%	0.001%	0.002%
钙(Ca)	≤ 0.002%	0.001%	0.001%
铁(Fe)	≤ 0.0005%	0.0003%	0.0002%
重金属(Pb)	≤ 0.0005%	0.0002%	0.0002%