



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107447114 A

(43)申请公布日 2017. 12. 08

(21)申请号 201710728026.1

(22)申请日 2017.08.23

(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 刘伟锋 刘亮强 孙百奇 杨天足 陈霖 张杜超

(51) Int. Cl.

C22B 7/02(2006.01)

C22B 30/04(2006.01)

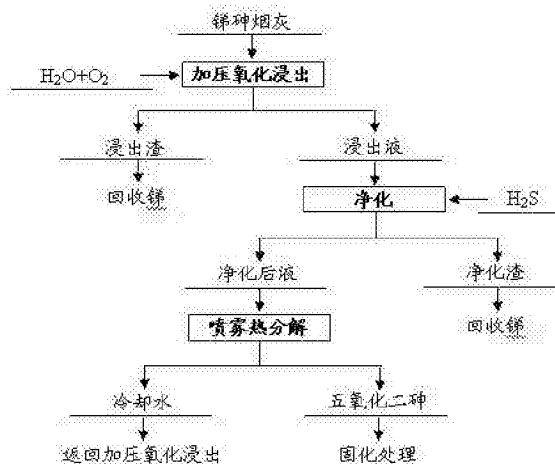
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种铋烟灰加压氧化制备五氧化二砷的方法

(57)摘要

一种铋烟灰加压氧化制备五氧化二砷的方法,铋烟灰在高温水溶液中通入氧气加压氧化浸出,使各种砷氧化物以砷酸形式溶解进入溶液,浸出液通入硫化氢净化脱除杂质金属,净化后液采用喷雾热分解方式制备出五氧化二砷产品,冷却水返回加压氧化浸出过程。本发明的实质是首先采用加压氧化浸出方式实现了铋烟灰中砷的有效溶解,砷的浸出率可以达到85.0%以上,然后再采用喷雾热分解方式回收了溶液中的五氧化二砷,五氧化二砷的纯度达到99.0%以上,本发明具有工艺过程技术指标稳定、化学试剂消耗少和生产成本低等优点。



1. 一种铈烟灰加压氧化制备五氧化二砷的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 加压氧化浸出

铈烟灰按水体积L与铈烟灰质量kg的液固比2~6/1加水浆化,然后将混合料浆加入到不锈钢高压反应釜中,向反应釜内通入氧气以排出残余的空气,控制氧气分压0.2~0.5MPa时通气1~5min,然后加热升高温度至150~225℃,控制氧气分压为0.5~1.0MPa反应1~5h,反应完成冷却降低温度至60~80℃时,采用真空抽滤方式实现液固分离,加压氧化浸出液送净化工序;

(2) 净化

加压氧化浸出液升高温度至60~90℃,然后通入硫化氢气体净化脱除铈和铅,硫化氢用量为理论用量的1.0~1.1倍,反应0.5~2.0h后采用真空抽滤方式固液分离,净化后液送喷雾热分解工序;

(3) 喷雾热分解

净化后液蒸发浓缩至原体积的10.0%~30.0%时加入到喷雾热分解设备中,控制入口风温度为200~300℃和出口风温度为90~95℃,固体产物为五氧化二砷产品,水蒸气冷却后返回加压氧化浸出工序使用。

一种铈烟灰加压氧化制备五氧化二铈的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色冶金领域中重金属冶金过程,特别是有效地从铈烟灰中加压氧化制备五氧化二铈的湿法冶金方法。

背景技术

[0002] 铈是一种性脆、导电性和导热性不佳的银白色金属,主要用于合金、军事工业、阻燃剂和玻璃等行业。我国是世界上铈产量最大的国家,2010年全世界的铈产量为16.7万吨,而中国2010年的铈产量达到15.0万吨,占世界铈产量的89%以上,我国在铈资源和生产上均具有不可取代的优势。铈冶炼的矿产原料主要有辉铈矿、铈金矿和脆硫铅铈矿等,而铈烟灰则是回收铈的重要二次原料,每生产10万吨铅会产出500吨铈金属量。

[0003] 铈烟灰主要来源是重金属冶炼的副产物,由于铈与砷通常相互伴生于重金属冶炼的原料中,所以,砷是铈烟灰中典型的杂质元素,由于砷和铈为同族相邻近元素,物理化学性质相似,造成其分离困难。铈烟灰中铈具有较高的经济价值,砷的存在使得铈的回收困难,并对环境造成严重危害。因此铈烟灰中脱除砷同时具有重要的经济价值和环保意义。

[0004] 目前铈烟灰的处理主要有火法工艺和湿法工艺两大类,其中火法工艺较为成熟在工业上得到广泛应用。铈火法分离工艺主要是采用焙烧等方法使三氧化二砷挥发分离,通常加入粉煤等氧化剂以提高砷的挥发率。但由于砷铈性质相似,通常存在砷和铈分离并不彻底,挥发出的砷烟灰仍含有较高的铈。同时,火法挥发分离砷存在着工作环境差、环境污染大和能耗高等问题。

[0005] 冶金工作者一直在努力开发湿法分离铈和砷的方法,主要研究的方法有水体系、盐酸体系、氢氧化钠体系和硫化钠体系等四个体系。水体系则是利用三氧化二砷易溶于水的形式,使铈烟灰中的砷溶解进入溶液,但是往往存在砷浸出率低的缺点。为此,研究人员提出采用加入氧化剂氧化方式提高砷的浸出率,其是利用五价砷的水溶性远大于三价砷,从而促使砷进入溶液,这种方法对于脱砷效率的提高非常有限,且存在试剂耗量大的缺点。

[0006] 盐酸体系则是用盐酸浸出铈烟灰,使砷和铈分别以水溶性良好的三氯化砷和三氯化铈进入溶液,然后在从浸出液中采用低温蒸馏或氧化方法分离铈和砷。低温蒸馏法是利用三氯化砷的沸点为130.2℃,而三氯化铈的沸点223.5℃,使用控温蒸馏在较低温度下先将砷以三氯化砷形式分离出来,然后用硫化钠处理三氯化砷蒸馏液使砷以三硫化二砷形式沉淀出来。氧化方法则是用氧化剂将砷氧化为砷单质分离出来,而铈留在溶液中,进一步通过水解制备三氧化二铈产品。盐酸体系可以有效实现铈和砷的溶解,但是盐酸体系不仅存在设备腐蚀的问题,而且存在废水量大和处理成本高的问题。

[0007] 氢氧化钠体系则是在氢氧化钠体系中浸出分离铈烟灰中的砷和铈。铈烟灰中的砷铈分别主要以三氧化二砷和三氧化二铈的形式存在,前者的水溶性远高于后者,而且三氧化二砷属于两性偏酸性氧化物,三氧化二铈属于两性偏碱性氧化物,从而在氢氧化钠碱性体系下使得砷更容易进入溶液,铈则被抑制进入溶液而留在浸出渣中,浸出渣用来制取铈的工业产品,进而达到砷铈分离的目的。与水浸相比,碱性浸出提高了砷的浸出率,但是

仍然不理想,所以冶金工作者又提出加入氧化剂或采用加压氧化的方式强化脱砷,利用砷酸钠易溶于水的性质有效提高砷的浸出率,取得良好的砷锑分离效果。但是高压碱性体系对设备的材质要求较高,更为关键的是得到的砷酸钠溶液难以有效处理。

[0008] 硫化钠体系是在碱性硫化钠体系中使三氧化二砷和三氧化二锑与硫化钠反应生成硫代亚砷酸钠和硫代亚锑酸钠溶解进入溶液,这两种物质有着较好的水溶性,然后通过加入氧化剂氧化,使得两者分别转化为砷酸钠和锑酸钠,砷酸钠具有良好的水溶性保留在溶液中,而锑酸钠不溶于水进入浸出渣中,从而达到砷锑分离的目的。这种方法有着良好的砷锑浸出效果和砷锑分离效果,但硫化钠和氧化剂的消耗量较大,工业经济性欠佳。

[0009] 可以看出,锑烟灰中砷和锑有效分离取决于两方面,一方面是实现锑烟灰中砷高选择性溶解,另一方面是选择合理的砷的开路形式,这两个问题往往相互制约。目前各种原料中的砷大部分以氧化物形式存在(三氧化二砷或压砷酸盐形式存在),通过需要提取为三氧化二砷后再经过氧化为五价砷,最后固化为砷酸铁或砷酸钙等产物后填埋,所以,我们提出从锑烟灰中脱除砷并以五氧化二砷形式产出,那么有必要采用更为高效的方式实现锑烟灰中砷的高效溶解,所以,我们提出采用加压氧化方式分离锑烟灰中砷和锑的方法。

发明内容

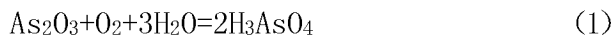
[0010] 为了克服传统锑烟灰中砷脱除方法的不足,本发明提供一种采用加压氧化方式从锑烟灰中制备五氧化二砷,且砷脱除率高、环境污染小和成本低的湿法冶金方法。

[0011] 为达到上述目的本发明采用的技术方案是:锑烟灰在高温水溶液中通入氧气加压氧化浸出,使各种砷氧化物以砷酸形式溶解进入溶液,浸出液通入硫化氢净化脱除杂质金属,净化后液采用喷雾热分解方式制备出五氧化二砷产品,冷却水返回加压氧化浸出过程。本发明的实质是首先采用加压氧化浸出方式实现了锑烟灰中砷的有效溶解,然后再采用喷雾热分解方式回收了溶液中的五氧化二砷,这些工序紧密关联,共同作用实现了锑烟灰有效脱除和回收砷的目的。

[0012] 具体的工艺过程和工艺参数如下:

1 加压氧化浸出

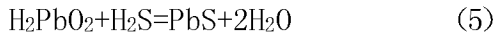
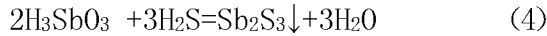
锑烟灰在高温水溶液中通入氧气加压氧化浸出;锑烟灰按液固比(水体积L与锑烟灰质量kg之比)2~6/1加水浆化,然后将混合料浆加入到不锈钢高压反应釜中,向反应釜内通入氧气以排出残余的空气,控制氧气分压0.2~0.5MPa时通气1~5min,然后加热升高温度至150~225℃,控制氧气分压为0.5~1.0MPa反应1~5h,反应完成冷却降低温度至60~80℃时,采用真空抽滤方式实现液固分离,加压氧化浸出液送净化工序;加压氧化浸出过程的主要化学反应如下:



2 净化

加压氧化浸出液通入硫化氢净化脱除杂质金属;浸出液升高温度至60~90℃,然后通入硫化氢气体净化脱除锑和铅,硫化氢用量为理论用量的1.0~1.1倍,反应0.5~2.0h后采用真空抽滤方式固液分离,净化后液送喷雾热分解工序,净化过程发生的主要化学反应如

下:



3 喷雾热分解

净化后液采用喷雾热分解方式制备出五氧化二砷;净化后液蒸发浓缩至原体积的10.0%~30.0%时加入到喷雾热分解设备中,控制入口风温度为200~300℃和出口风温度为90~95℃,固体产物为五氧化二砷产品,水蒸气冷却后返回加压氧化浸出工序使用。

[0013] 本发明所述的氧气为工业氧气,氧气纯度大于95.0%。

[0014] 本发明适用于处理锑烟灰,其主要成分范围以重量百分含量计为(%) :Sb10.0~60.0、As1.0~35.0和Pb1.0~10.0。

[0015] 本发明与锑烟灰传统脱除砷方法比较,有以下优点:1、在高温水溶液中采用加压氧化方式有效脱除了锑烟灰中大部分砷,砷的浸出率可以达到85.0%以上,化学试剂消耗少;2、净化后采用喷雾热分解方式回收五氧化二砷,五氧化二砷的纯度达到99.0%以上,冷却水返回加压氧化浸出过程,实现了系统内循环利用;3、以五氧化二砷形式分离锑烟灰中的砷,为后续固化砷过程提供了优质原料;4、本发明具有工艺过程技术指标稳定、劳动强度小和生产成本低等优点。

附图说明

[0016] 图1:本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0017] 实施例1:锑烟灰主要成分以重量百分含量计为(%) :Sb48.5、As18.4和Pb5.7。锑烟灰按液固比4/1加水浆化,料浆加入到不锈钢高压反应釜中,向反应釜内通入氧气以排出残余的空气,控制氧气分压0.4MPa时通气2min,然后加热升高温度至200℃,控制氧气分压为0.8MPa反应2.0h,反应完成冷却降低温度至75℃时,采用真空抽滤方式实现液固分离,浸出渣烘干后砷含量降低至2.4%,砷的脱除率达到91.32%。浸出液升高温度至75℃,然后通入硫化氢气体净化脱除锑和铅,硫化氢用量为理论用量的1.0倍,反应1.0h后采用真空抽滤方式固液分离,净化后液蒸发浓缩至原体积的25.0%时加入到喷雾热分解设备中,控制入口风温度为280℃和出口风温度为92℃,固体产物五氧化二砷的纯度达到99.1%,水蒸气冷却后返回加压氧化浸出工序使用。

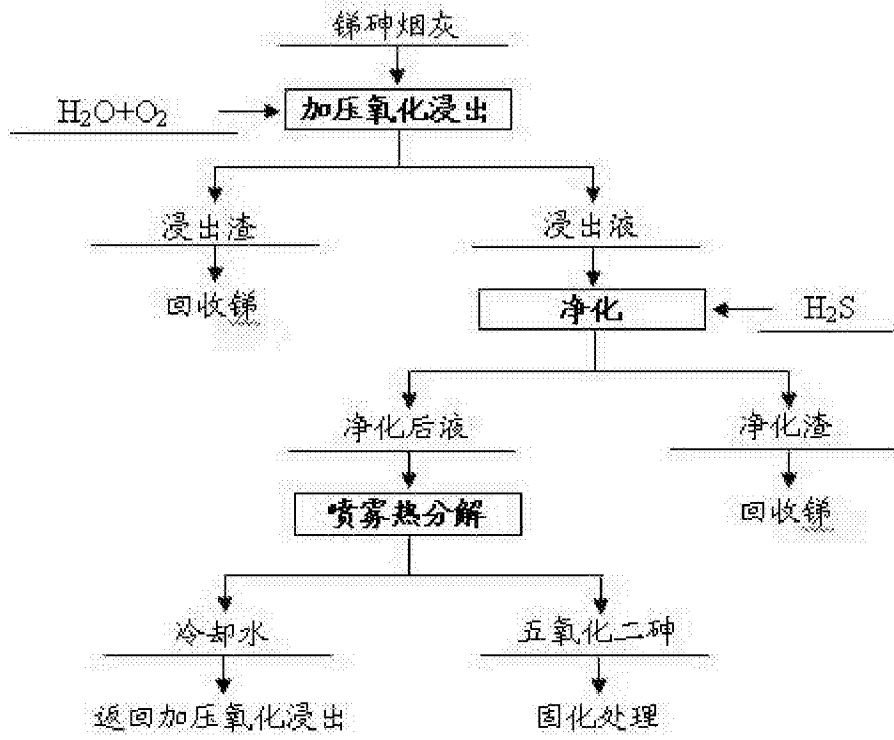


图1