



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102628111 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210099836. 2

(22) 申请日 2012. 04. 06

(71) 申请人 阳谷祥光铜业有限公司

地址 252300 山东省聊城市阳谷县石佛镇祥光路 1 号

(72) 发明人 陈一恒 周松林 王志普

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C22B 61/00 (2006. 01)

C22B 1/02 (2006. 01)

C22B 3/04 (2006. 01)

C22B 3/42 (2006. 01)

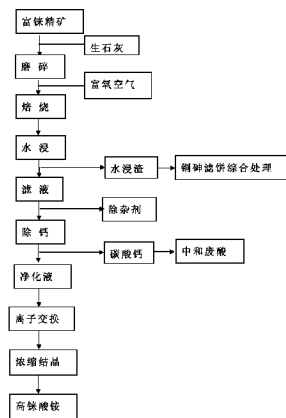
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从富铯精矿中提取铯的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从富铯精矿中提取铯的方法,包括以下步骤:将富铯精矿与生石灰混合磨细,混合料通入富氧空气在 400℃~900℃下进行焙烧;将焙烧后的物料用水调浆浸出,浸出完毕后过滤;将滤液加入除杂剂除去钙和微量重金属离子,除杂后进行过滤;将除杂过滤后的滤液用阴离子交换树脂进行离子交换,解吸后得到铯酸铵溶液,再浓缩结晶得到高铯酸铵。本发明采用生石灰富氧焙烧+水浸,并脱铜、脱砷和脱硫,富氧条件铯、砷、硫氧化充分,铜、砷、硫与氧化钙结合生成不溶物,水浸时铜、砷、硫脱出效果更彻底,而且利用除杂剂除杂解决了生石灰焙烧+水浸工艺水浸液含钙高的缺点,铯回收率高,利于工业化应用。



1. 一种从富铈精矿中提取铈的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 生石灰富氧焙烧

将所述富铈精矿与生石灰混合磨细,混合料通入富氧空气在 400℃~900℃下进行焙烧;

(2) 水浸出

将焙烧后的物料用水调浆浸出,浸出完毕后过滤;

(3) 除杂剂除杂

将滤液加入除杂剂除去钙和微量重金属离子,除杂后进行过滤;

(4) 制备高铈酸铵

将除杂过滤后的滤液用阴离子交换树脂进行离子交换,解吸后得到铈酸铵溶液,再浓缩结晶得到高铈酸铵。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(1)中生石灰的加入质量为所述富铈精矿质量的0.5倍~3倍。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(1)中富氧空气的氧体积含量 $\geq 30\%$,通入富氧空气的压力为0.2Mpa~0.5Mpa,每吨富铈精矿所需的富氧气体量为 $600\text{Nm}^3 \sim 700\text{Nm}^3$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(1)中焙烧时间为2h~8h。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(2)中水与所述焙烧后的物料的重量比为2~10。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(2)中浸出温度为40℃~100℃,浸出时间为2h~10h。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(3)中除杂剂为含 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 的易溶于水的盐或二氧化碳及其水溶液。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述除杂剂为碳酸铵。

9. 根据权利要求1、7或8所述的方法,其特征在于,所述除杂剂的加入质量为钙离子浓度的2倍~3倍。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(3)中除杂时的反应温度为40℃~100℃,反应时间为0.5h~5h。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述(4)中阴离子交换树脂为强碱阴离子树脂D296或弱碱阴离子树脂D301。

一种从富铼精矿中提取铼的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属提炼领域,具体涉及一种从富铼精矿中提取铼的方法。

背景技术

[0002] 铼及铼合金以其优良的特性,主要应用于石油化工、国防和航空航天、电子、冶金等方面。铼作为一种稀有元素主要伴生于辉钼矿中,微量伴生于铜矿中。目前国内外含铼固体物料主要来源于钼精矿焙烧烟灰。钼精矿焙烧烟灰中铼存在形态主要为 ReO_2 、 ReO_3 、 Re_2S 、 ReS_2 。

[0003] 针对钼精矿焙烧烟灰处理方法分为全湿法处理和火法湿法联合处理两种模式。其中全湿法处理分两种,一种为氧压浸出,一种为氧化剂浸出。火法湿法联合处理模式分两种:一种为氧化焙烧+烟气吸收,一种为生石灰焙烧+水浸。氧压浸出工艺缺点为高压条件对设备和管道要求高,投资高。氧化剂浸出工艺的不足为对于金属硫化物浸出效率低,氧化剂消耗量大,原料成本高。氧化焙烧+烟气吸收工艺处理方法不足为产生二氧化硫气体和废气,设备投资大。生石灰焙烧+水浸工艺采用空气条件下钼精矿焙烧烟灰与氧化钙混合焙烧的方法,生成钼酸钙(难溶物)和铼酸钙(易溶物),水浸进行钼和铼分离,水浸液中含钙离子浓度为 1-1.5g/L,在碱性条件下,钙离子容易结晶析出,对后续分离提纯铼很不利。

[0004] 关于从铜冶炼废酸中提取的富铼精矿的处理尚未见报道。此物料主成分含量:Re 3-20%,As 8-14%,Cu 12-25%,S 50-70%,主成分存在物相形态: Re_2S_7 、 As_2S_3 、 Cu_2S 、S(单质)。此种物料特点为高硫、铜砷含量较高。针对本物料的特性,必须选取合适的工艺,脱铜、砷、硫,同时保证铼的回收率。

发明内容

[0005] 本发明解决的问题在于提供一种从富铼精矿中提取铼的方法,铼回收率高,利于工业化应用,达到资源综合利用的目的。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案为:

[0007] 一种从富铼精矿中提取铼的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 生石灰富氧焙烧

[0009] 将所述富铼精矿与生石灰混合磨细,混合料通入富氧空气在 $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下进行焙烧;

[0010] (2) 水浸出

[0011] 将焙烧后的物料用水调浆浸出,浸出完毕后过滤;

[0012] (3) 除杂剂除杂

[0013] 将滤液加入除杂剂除去钙和微量重金属离子,除杂后进行过滤;

[0014] (4) 制备高铼酸铵

[0015] 将除杂过滤后的滤液用阴离子交换树脂进行离子交换,解吸后得到铼酸铵溶液,再浓缩结晶得到高铼酸铵。

- [0016] 作为优选,所述(1)中生石灰的加入质量为所述富铈精矿质量的0.5~3倍。
- [0017] 作为优选,所述(1)中富氧空气的氧体积含量 $\geq 30\%$,通入富氧空气的压力为0.2Mpa~0.5Mpa,每吨富铈精矿所需的富氧气体量为 $600\text{Nm}^3 \sim 700\text{Nm}^3$ 。
- [0018] 作为优选,所述(1)中焙烧时间为2h~8h。
- [0019] 作为优选,所述(2)中水与所述焙烧后的物料的重量比为2~10。
- [0020] 作为优选,所述(2)中浸出温度为 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,浸出时间为2h~10h。
- [0021] 作为优选,所述(3)中除杂剂为含 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 的易溶于水的盐或二氧化碳及其水溶液。
- [0022] 作为优选,所述除杂剂为碳酸铵。
- [0023] 作为优选,所述除杂剂的加入质量为钙离子浓度的2倍~3倍。
- [0024] 作为优选,所述(3)中除杂时的反应温度为 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,反应时间为0.5h~5h。。
- [0025] 作为优选,所述(4)中阴离子交换树脂为强碱阴离子树脂D296或弱碱阴离子树脂D301。
- [0026] 本发明采用生石灰富氧焙烧,水浸脱砷、铜、硫,除杂剂除杂,得到比较纯净的含铈溶液,再进行离子交换,浓缩结晶,得到合格的高铈酸铵。该方法采用生石灰富氧焙烧+水浸工艺,新增了脱铜、脱砷和脱硫的功能,富氧条件铜、铈、砷、硫氧化充分,砷、硫与氧化钙结合生成不溶物,焙烧过程不产生挥发物,在水浸过程中铜、砷、硫脱出效果更彻底,而且利用除杂剂除杂的方式,解决了原生石灰焙烧+水浸工艺水浸液含钙高的缺点,铈回收率高,利于工业化应用。

附图说明

- [0027] 图1为本发明提供的一种从富铈精矿中提取铈的流程示意图。

具体实施方式

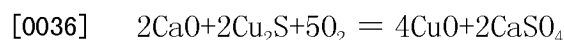
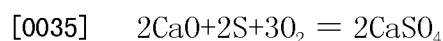
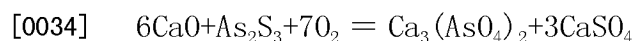
[0028] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0029] 本发明提供一种从富铈精矿中提取铈的方法,包括以下步骤:

[0030] (1) 生石灰富氧焙烧

[0031] 将所述富铈精矿与生石灰混合磨细,混合料通入富氧空气在 $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下进行焙烧,焙烧时间优选为2h~8h。其中生石灰的加入质量优选为富铈精矿质量的0.5~3倍;富氧空气的氧体积含量 $\geq 30\%$,通入富氧空气的压力优选为0.2Mpa~0.5Mpa,每吨富铈精矿所需的富氧气体量为 $600\text{Nm}^3 \sim 700\text{Nm}^3$ 。

[0032] 富铈精矿和生石灰富氧焙烧过程发生以下反应:



[0037] 富氧焙烧作用之一是将铈氧化充分并以铈酸钙的形式固化,提高铈回收率;作用二是使精矿中的砷、铜在富氧条件下充分氧化,砷与氧化钙结合生成砷酸钙,铜被氧化生成氧化铜,其中砷被固化不挥发,避免造成低空污染;作用三是使精矿中的硫在富氧条件下与氧化钙生成硫酸钙,硫被固化不挥发,避免造成低空污染。进入下一步水浸焙烧物料时,由于氧化钙为过量,水浸液为碱性,砷酸钙、氧化铜和硫酸钙在碱性条件下皆为不溶物,铈酸钙为易溶物,从而达到铈与铜、砷、硫的分离。

[0038] 若富铈精矿物料不采用富氧焙烧,只在空气中焙烧,金属硫化物氧化不充分,铈回收率低,而且硫化砷在空气条件下氧化不充分则与氧化钙结合生成亚砷酸钙。与难溶物砷酸钙相比,亚砷酸钙在水中有一定的溶解度,在水浸过程中,部分砷进入铈浸出液,不利于砷与铈的分离。

[0039] (2) 水浸出

[0040] 将焙烧后的物料用水调浆浸出,水与所述焙烧后的物料的重量比为 2 ~ 10,浸出温度为 40℃ ~ 100℃,浸出时间为 2h ~ 10h。浸出完毕后过滤,固液分离后的固体渣含砷较高,可与铜砷滤饼合并统一处理。

[0041] (3) 除杂剂除杂

[0042] 将滤液加入除杂剂除去钙和微量重金属离子,除杂剂为含 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 的易溶于水的盐或二氧化碳及其水溶液,优选为碳酸铵,加入质量优选为钙离子浓度的 2 倍 ~ 3 倍,反应温度为 40℃ ~ 100℃,反应时间为 0.5h ~ 5h。除杂剂提供碳酸根或碳酸氢根,与水浸液中的钙离子和残余的重金属离子结合生成沉淀,从而进一步净化含铈溶液,为下一步铈进行离子交换生产纯净高铈酸铵创造良好条件。

[0043] 除杂后进行过滤,滤渣为不溶于水的碳酸钙粉末,可用于中和废酸。

[0044] (4) 制备高铈酸铵

[0045] 将除杂过滤后的滤液用阴离子交换树脂进行离子交换,交换树脂可采用强碱阴离子树脂,如 D296,也可采用弱碱阴离子树脂,如 D301,然后可用 NH_4SCN 对阴离子交换树脂进行解吸,得到铈酸铵溶液,再浓缩结晶得到高铈酸铵,离子交换提取铈为成熟工艺。

[0046] 本发明提供的从富铈精矿中提取铈的方法具有如下优点:

[0047] ①富氧焙烧铈酸钙固化率高,砷和硫不挥发

[0048] 生石灰富氧焙烧富铈精矿,由于富氧条件,金属硫化物氧化充分,与氧化钙结合力强,反应比较彻底,铈酸钙固化率高,铜以氧化铜形式存在,尤其砷、硫分别以砷酸钙、亚硫酸钙和硫酸钙的形式固化,焙烧过程不挥发,基本不产生低空污染。

[0049] ②除杂彻底

[0050] 砷铜硫富氧焙烧产出氧化铜、砷酸钙和硫酸钙在碱性溶液中皆为难溶物,与铈分离比较彻底,除杂剂除钙和微量重金属离子效果也比较理想,处理后液杂质极低,提高离子交换生产效率,利于工业生产。

[0051] ③环保

[0052] 本发明用水可内部循环,达到零排放;焙烧过程砷、硫基本不挥发,不造成低空污染;水浸渣脱砷、铜等重金属比较彻底,避免砷、铜在工艺过程中的分散,而且水浸渣可直接合并到铜冶炼铜砷滤饼处集中处理。

[0053] ④工业应用前景广阔

[0054] 本发明工艺简单, 铼回收率高, 除杂能力强, 设备投资不大, 十分有利于工业化生产。

[0055] 实施例 1:

[0056] (1) 富氧焙烧

[0057] 取 1 公斤富铼精矿, 富铼精矿主成分: Re 3.5%, As 8%, Cu 13%, S 65%。将富铼精矿与生石灰混合磨细至 100 目, 生石灰的加入量为精矿质量的 0.5 倍, 即 0.5 公斤。混合料加入到电炉中, 通富氧空气, 气体氧含量体积比为 50%, 压力为 0.3Mpa, 气体用量为 0.7Nm³, 焙烧温度 550℃, 焙烧时间 6h。

[0058] (2) 水浸出

[0059] 焙烧后的物料直接加入到反应容器中, 用水调浆浸出, 液固比为 5, 浸出温度 60℃, 浸出时间 5h。浸出完毕后, 过滤, 固液分离, 固体渣含砷较高与铜砷滤饼合并统一处理。滤液主成分: Re 2.3g/L、Cu0.002g/L、As 0.001g/L、Fe 0.01g/L、Ca 0.9g/L。

[0060] (3) 碳酸铵除杂

[0061] 滤液加入碳酸铵除杂, 主要除钙和微量重金属离子, 碳酸铵加入量为钙离子浓度的 2 倍, 即加入碳酸铵 5.4g, 反应温度 50℃, 反应时间 5h。过滤, 滤渣为碳酸钙粉末, 滤液主成分: Re 2.3g/L、Cu0.002g/L、As 0.001g/L、Fe 0.002g/L、Ca 0.003g/L。滤液进行离子交换处理。

[0062] (4) 制备高铼酸铵

[0063] 碳酸铵除杂后液直接上阴离子交换树脂 D301 进行离子交换, 解析后得到纯净的铼酸铵溶液, 浓缩结晶可得到 99.4% 的高铼酸铵。

[0064] 实施例 2:

[0065] (1) 富氧焙烧

[0066] 取 1 公斤富铼精矿, 富铼精矿主成分: Re5.4%, As 10%, Cu 15%, S 59.7%。将富铼精矿与生石灰混合磨细至 100 目, 生石灰的加入量为精矿质量的 1 倍, 即 1 公斤。混合料加入到电炉中, 通富氧空气, 气体氧含量体积比为 70%, 压力为 0.4Mpa, 气体用量为 0.6Nm³, 焙烧温度 700℃, 焙烧时间 4h。

[0067] (2) 水浸出

[0068] 焙烧后的物料直接加入到反应容器中, 用水调浆浸出, 液固比为 5, 浸出温度 80℃, 浸出时间 3h。浸出完毕后, 过滤, 固液分离, 固体渣含砷较高与铜砷滤饼合并统一处理。滤液主成分: Re 2.7g/L、Cu0.003g/L、As 0.002g/L、Fe 0.008g/L、Ca 0.7g/L。

[0069] (3) 碳酸铵除杂

[0070] 滤液加入碳酸铵除杂, 主要除钙和微量重金属离子, 碳酸铵加入量为钙离子浓度的 2 倍, 即加入碳酸铵 5.4g, 反应温度 80℃, 反应时间 2h。过滤, 滤渣为碳酸钙粉末, 滤液主成分: Re 2.7g/L、Cu0.001g/L、As 0.002g/L、Fe 0.003g/L、Ca 0.004g/L。滤液进行离子交换处理。

[0071] (4) 制备高铼酸铵

[0072] 碳酸铵除杂后液直接上阴离子交换树脂 (D296) 进行离子交换, 解析后得到纯净的铼酸铵溶液, 浓缩结晶可得到 99.6% 的高铼酸铵。

[0073] 以上对本发明所提供的一种从富铼精矿中提取铼的方法进行了详细介绍。本文中

应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

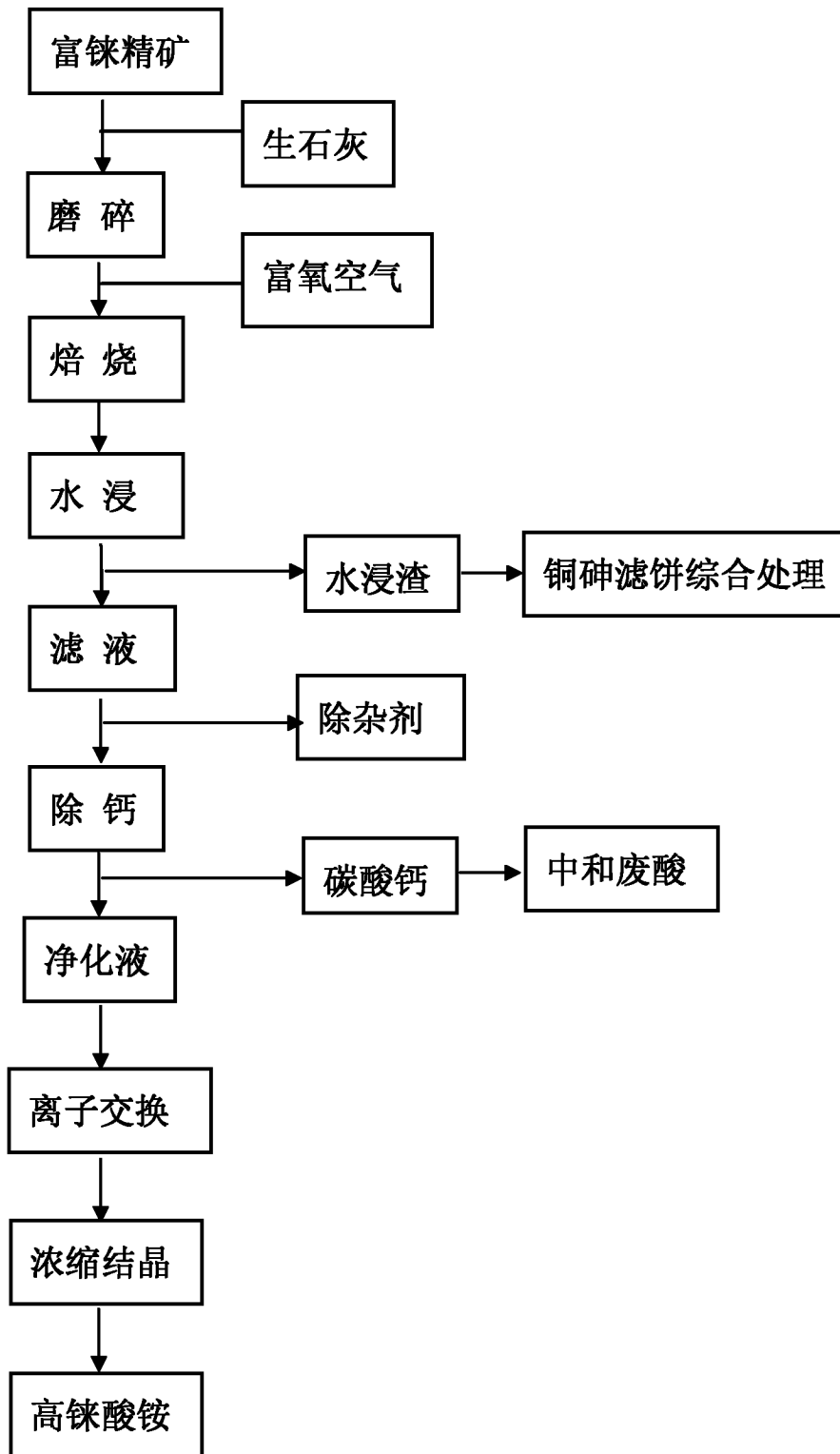


图 1