



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104046801 B

(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201410272647.X

(22)申请日 2014.06.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104046801 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(73)专利权人 贵州宏达环保科技有限公司

地址 562400 贵州省黔西南布依族苗族自治州顶效镇合心社区

(72)发明人 李世平 倪常凯 周代江

(74)专利代理机构 贵阳派腾阳光知识产权代理

事务所(普通合伙) 52110

代理人 管宝伟

(51)Int.Cl.

G22B 41/00(2006.01)

(56)对比文件

JP S581031 A,1983.01.06,全文.

CA 1238192 A1,1988.06.21,全文.

CN 101418373 A,2009.04.28,全文.

CN 102618721 A,2012.08.01,全文.

CN 10168259 A,2009.12.23,全文.

审查员 党兴

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种从锆硅原料中提取锆的方法

(57)摘要

本发明涉及湿法冶金技术领域,尤其是一种从锆硅原料中提取锆的方法,通过按照传统的矿物质成分含量检测方法,对原料进行检测分析,当锆硅原料含硅 $\geq 2\%$ 时,将原料区分为化合态原料和合金态原料,并将化合态原料采用二段浸提式浸提,合金态原料采用三段浸提式浸提;每段浸提采用氟化物、氧化物与酸至少两种相结合配制成浸提料,并按照浸提料与原料的比为3-5,并调整温度为80-90℃,浸提3-4h;再将浸提渣置于下一段浸提料中,重复进行上一段浸提方法;再将溶液采用传统的分离提取方法进行分离提取,即可浸提出锆硅原料中 $\geq 76\%$ 的硅和 $\geq 90\%$ 的锆。

1. 一种从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,通过按照传统的矿物质成分含量检测方法,对原料进行检测分析,当锆硅原料含硅 $\geq 2\%$ 时,将原料区分为化合态原料和合金态原料,并将化合态原料进行二次酸浸后,将获得的浸渣采用二段浸提式浸提,合金态原料进行二次酸浸后,将获得的浸渣采用三段浸提式浸提;在将化合态原料进行二段浸提式浸提时,采用氟化物和酸和/或氧化物配制成浸提料进行浸提;在进行合金态原料进行三段浸提式浸提时,所述的三段浸提式浸提是指先采用一段中性氟化物浸提料浸出,再采用二段酸性氟化物浸提料浸出;具体是将原料置于按照氟化物为20-40g/L、氧化物占原料重量百分数为0-15%配制成的中性氟化物浸提料,调整温度为80-90℃,浸提3-4h,获得一次浸提渣;再将一次浸提渣置于按照氟化物为40-50g/L、酸为50g/L配制而成的氟化物浸提料,调整温度为80-90℃,浸提3-4h,获得二次浸提渣;再将二次浸提渣置于按照氟化物为30g/L、酸为50g/L配制而成的氟化物浸提料,调整温度为80-90℃,浸提3-4h;再将溶液采用传统的分离提取方法进行分离提取,即可浸提出锆硅原料中 $\geq 76\%$ 的硅和 $\geq 90\%$ 的锆。

2. 如权利要求1所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的二段浸提式浸提是指先采用酸浸获得浸渣,再将浸渣采用氟化物浸提料二次浸提;具体是将原料置于酸溶液中二次浸泡提取30-70min后,获得浸渣;再将浸渣置于按照氟化物为40-50g/L、氧化物占原料重量百分数为0-15%和酸50g/L配制成的氟化物浸提料,调整温度为80-90℃,进行一次浸提3-4h,获得一次浸提渣;再将一次浸提渣置于按照氟化物为20-40g/L、氧化物占原料重量百分比为0-5%和酸50g/L配制成的氟化物浸提料,调整温度为80-90℃,进行二次浸提3-4h。

3. 如权利要求1或2所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的氟化物为氟化铵(NH₄F)。

4. 如权利要求1或2所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的氧化物为KMnO₄、MnO₂、H₂O₂、NaNO₂中一种。

5. 如权利要求1或2所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的酸为浓度为30%的硫酸。

6. 如权利要求1所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的浸提料与原料的比为4。

7. 如权利要求1或2所述的从锆硅原料中提取锆的方法,其特征在于,所述的浸提时候的温度为90℃,浸提时间为3.5h。

一种从锆硅原料中提取锆的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域,尤其是一种从锆硅原料中提取锆的方法。

背景技术

[0002] 含锆高硅物料一般分为 SiO_2 包裹型和硅锆固熔体或合金状态型, SiO_2 包裹型常见于原生矿物和湿法冶金浸出渣中,而合金状态型则常见于火法冶金残渣中,两种形式都难溶于 H_2SO_4 、 HCl ,进而使得从高硅原料中提取锆的难度加大,一般的酸浸法已经难以在高硅原料提取锆的工艺中加以利用了,而使得大量的碱溶处理技术得以推广和应用;但是,碱熔成本较高、锆的回收效益较低,不宜作为广泛推广应用,因此,有研究者从此出发研究,对高硅原料中提取锆的工艺提供了一种新思路,那就是采用氟化浸出方法分离锆硅;而通过实践证明,普通的氟化浸出方法对 SiO_2 包裹型高硅原料提取锆起作用,对于合金状态作用较小,提取成本较高,回收率较低。

[0003] 如专利号为CN201310730941.6的《一种高硅原料中提取锆的方法》公开了一种采用氟化浸出方法对高硅原料中的锆进行提取,进而能够较大程度的提高高硅原料中的锆的回收率,但该方法采用的原料却为原矿物和湿法冶炼废渣,难以适应于合金态原料中提取锆。

[0004] 又如专利号为201210043068.9的《含锆钢锌高铁硅锰物料中提取分离锆、铟、锌的方法》公开了采用硫酸和氟化物进行两次酸浸,可使锆的浸出率达到90%以上。

[0005] 由此可见,现有技术中,对于从高硅原料中提取锆的方法均是采用氟化物酸化浸出法进行浸提高硅原料中的锆,并且均只适用于原矿物和湿法冶炼废渣中的含锆原料,而对于合金状态下的含锆原料却难以适用;为此,本研究者通过长期的努力与探讨,为高硅原料中提取锆的工艺步骤进行了优化,使得高硅原料中的硅提取量达到76%以上,锆提取率达到了90%以上,并能够适用于多种高硅原料,具有广泛的适用性。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中存在的上述技术问题,本发明提供一种从锆硅原料中提取锆的方法,具有工艺步骤简单、工艺条件合理、浸提成本低、能够将任何一种状态下的高硅原料中的90%以上的锆和76%以上的硅提取出来的特征,具有广泛的适用性。

[0007] 具体是通过以下技术方案得以实现的:

[0008] 一种从锆硅原料中提取锆的方法,通过按照传统的矿物质成分含量检测方法,对原料进行检测分析,当锆硅原料含硅 $\geq 2\%$ 时,将原料区分为化合态原料和合金态原料,并将化合态原料采用二段浸提式浸提,合金态原料采用三段浸提式浸提;每段浸提采用氟化物、氧化物与酸至少两种相结合配制成浸提料,并按照浸提料与原料的比为3-5,并调整温度为80-90 $^{\circ}\text{C}$,浸提3-4h;再将浸提渣置于下一段浸提料中,重复进行上一段浸提方法;再将溶液采用传统的分离提取方法进行分离提取,即可浸提出锆硅原料中 $\geq 76\%$ 的硅和 $\geq 90\%$ 的锆。

[0009] 所述的二段浸提式浸提是指先采用酸浸获得浸渣,再将浸渣采用氟化物浸提料二

次浸提；具体是将原料置于酸溶液中二次浸泡提取30-70min后，获得浸渣；再将浸渣置于按照氟化物为40-50g/L、氧化物占原料重量百分数为0-15%和酸50g/L配制成的氟化物浸提料，调整温度为80-90℃，进行一次浸提3-4h，获得一次浸提渣；再将一次浸提渣置于按照氟化物为20-40g/L、氧化物占原料重量百分比为0-15%和酸50g/L配制成的氟化物浸提料，调整温度为80-90℃，进行二次浸提3-4h。

[0010] 所述的三段浸提式浸提是指先采用一段中性氟化物浸提料浸出，再采用二段酸性氟化物浸提料浸出；具体是将原料置于按照氟化物为20-40g/L、氧化物占原料重量百分数为0-15%配制成的中性氟化物浸提料，调整温度为80-90℃，浸提3-4h，获得一次浸提渣；再将一次浸提渣置于按照氟化物为40-50g/L、酸为50g/L配制而成的氟化物浸提料，调整温度为80-90℃，浸提3-4h，获得二次浸提渣；再将二次浸提渣置于按照氟化物为30g/L、酸为50g/L配制而成的氟化物浸提料，调整温度为80-90℃，浸提3-4h。

[0011] 所述的氟化物为氟化铵(NH₄F)。

[0012] 所述的氧化物为KMnO₄、MnO₂、H₂O₂、NaNO₂中一种。

[0013] 所述的酸为浓度为30%的硫酸。

[0014] 所述的浸提料与原料的比为4。

[0015] 所述的浸提时候的温度为90℃，浸提时间为3.5h。

[0016] 与现有技术相比，本发明的技术效果体现在：

[0017] ①通过对氟化物浸提料在每一个浸提阶段的用量不同，使得对于从高硅原料中浸提锆的成本得到控制，同时提高了锆浸提的效率。

[0018] ②通过对氟化物浸提料的配制原料配比进行控制，在结合浸提步骤的合理调整，使得从高硅原料中浸提锆时，无论高硅原料是原始矿物还是湿法冶金技术产生的废料，或者是合金态的锆硅原料，其中的锆的提取回收率均能够达到硅的提取率为76%以上，锆的提取率为90%以上，并且整个工艺过程能耗较低，使得生产成本较小。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体的实施方式来对本发明的技术方案做进一步的限定，但要求保护的的范围不仅局限于所作的描述。

[0020] 实施例1

[0021] 一种从锆硅原料中提取锆的方法，选取含Ge6615g/t、In6785g/t、Ag1550g/t、Pb3118g/t、Si02450g/t的原料，采用浓度为30%的H₂SO₄浸提处理30min后，替换硫酸进行二次浸提40min，并检测捞渣，获得浸出率为Ge62.7%、In72.8%、Zn98.5%以及浸出渣；再将该浸出渣采用二段氟化浸提，一段氟化物浸提时，采用NH₄F50g/L、H₂SO₄50g/L、H₂O₂25ml配制浸提料，并使得浸出渣与浸提料的液/固为5，调整温度为90℃，浸提3小时；一段浸提结束，进入二段浸提；二段浸提采用NH₄F40g/L、H₂SO₄50g/L、H₂O₂25ml配制浸提料浸提一段浸提渣，控制液/固为5，调整温度为90℃，浸提3h后，结束浸提，采用传统的丹宁分离法分离渣液，并提取锆，即可完成锆的提取。

[0022] 通过检测：渣率为60.45%，渣含Ge456g/t、In1211g/t、Ag2200g/t、Pb48.35%。

[0023] 进而可以计算得出：Ge的总浸出率95.83%。

[0024] 实施例2

[0025] 一种从锗硅原料中提取锗的方法,在实施例1的基础上,将二段浸提采用 $\text{NH}_4\text{F}40\text{g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成浸提料浸提一段浸提渣,其他步骤和工艺参数同实施例1,即可完成锗的提取。

[0026] 通过检测:渣率为59.88%,渣含Ge222g/t、In1703g/t。

[0027] 进而可以计算得出:Ge是浸出率98.94%。

[0028] 实施例3

[0029] 一种从锗硅原料中提取锗的方法,选取含Ge547g/t, $\text{SiO}_2328\text{g/t}$ 的原料,采用按照 $\text{NH}_4\text{F}50\text{g/L}$, H_2O_2 /原料为15%, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成氟化浸提料,并控制液/固为3,调整温度为90℃,浸提4小时;进入二段氟化浸出,并按照 $\text{NH}_4\text{F}20\text{g/L}$, H_2O_2 /原料为15%, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成浸提料,控制液/固为3,调整温度为90℃,浸提3小时,结束浸提,采用传统的丹宁分离法分离渣液,并提取锗,即可完成锗的提取。

[0030] 通过检测:渣率71.9%,渣含Ge26g/L。

[0031] 可以计算得出:锗的浸出率为96.6%。

[0032] 实施例4

[0033] 一种从锗硅原料中提取锗的方法,选取含Ge900g/t, $\text{SiO}_24.04\%$ 的原料,采用按 $\text{NH}_4\text{F}40\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成浸提料,并控制液/固为4,调整温度为80℃,浸提3小时;再将其渣进行二段氟化浸出,二段氟化浸出时,按照 $\text{NH}_4\text{F}45\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成浸提料,并控制液/固为5,调整温度为85℃,浸提4h,检测获得渣含Ge216g/t,计算得出Ge的浸出率为76.1%;再将浸出渣进行第三段氟化浸出,加入按照渣重量 $\text{H}_2\text{O}_215\%$, $\text{NH}_4\text{F}50\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制成浸提料,并控制液/固为3,调整温度为90℃,浸提3.5h,结束浸提,采用传统的丹宁分离法分离渣液,并提取锗,即可完成锗的提取。

[0034] 通过检测:渣率94%,渣含Ge16g/t, $\text{SiO}_21.45\%$ 。

[0035] 并计算得出:Ge的浸出率为98.67%。

[0036] 实施例5

[0037] 一种从锗硅原料中提取锗的方法,选取含Ge1180g/t, $\text{SiO}_29.2\%$ 、Zn68%、Ag892g/t的合金态锗硅原料;先采用 $\text{NH}_4\text{F}30\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{O}_220\%$ 配制而成的氟化浸提料,控制液固比为3.5,调整温度为88℃,浸提3.5h;再采用 $\text{NH}_4\text{F}40\text{g/L}$ 、 H_2O_2 原料重量的20%, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 配制而成的浸提料进行二段和三段浸提,每段浸提时间为4.5h,浸提温度为90℃,待三段浸提结束后,采用传统的丹宁分离法分离渣液,并提取锗,即可完成锗的提取。

[0038] 通过浸提过程中,每段浸提结束后,对锗的浸出率进行检测分析,得出,锗的浸出率为94%。

[0039] 实施例6

[0040] 一种从锗硅原料中提取锗的方法,选取含Ge822g/t,In7122g/t,Zn60.86%, $\text{SiO}_22.5\%$ 的合金态原料;先采用两次30%的硫酸浸Ge的浸出率6.5%,Zn的浸出率99.33%,In的浸出率62.7%,再将浸渣采用原料重量的20%的 KMnO_4 与原料混合在500℃下煅烧2小时再用两次30%的硫酸酸浸,获得Ge的浸出率8.65%;最后用 $\text{NH}_4\text{F}40\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$,调整温度为90℃,液固比为4.5,浸提3小时;再采用 $\text{NH}_4\text{F}40\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$ 和占原料重量百分比为15%的 H_2O_2 配制成二段浸提料,控制液固比为3.5,调整温度为86℃,浸提3.3h;再用 $\text{NH}_4\text{F}30\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_450\text{g/L}$,调整温度为90℃,控制液固比为4.2,浸提4h后结束,采用传统的

丹宁分离法分离渣液,并提取锗,即可完成锗的提取。

[0041] 通过检测分析:可以得出Ge总浸出率达到92%。

[0042] 在此有必要指出的是,以上实施例仅限于对本发明的技术效果和具体实施操作步骤作进一步的阐述和说明,仅限于为读者理解本发明提供参考,不能理解为对本发明的技术方案的进一步限定,本领域技术人员在此基础上做出的非突出的实质性特征和非显著的进步的发明创造,均属于本发明的保护范畴。