



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106011476 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201610446531.2

(22)申请日 2016.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106011476 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(73)专利权人 昆明冶金研究院

地址 650031 云南省昆明市圆通北路86号

(72)发明人 彭秋燕 杨大锦 王少龙 于站良

谢天鉴 刁微之 刘俊场

(74)专利代理机构 昆明知道专利事务所(特殊

普通合伙) 53116

代理人 姜开远 朱智华

(51)Int.Cl.

C22B 7/00(2006.01)

C22B 59/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102796876 A, 2012.11.28,

RU 2070596 C1, 1996.12.20,

CN 103911512 A, 2014.07.09,

CN 101871045 A, 2010.10.27,

CN 102876888 A, 2013.01.16,

CN 102030355 A, 2011.04.27,

CN 103526024 A, 2014.01.22,

JP H01133920 A, 1989.05.26,

CN 103667748 A, 2014.03.26,

审查员 李啸颖

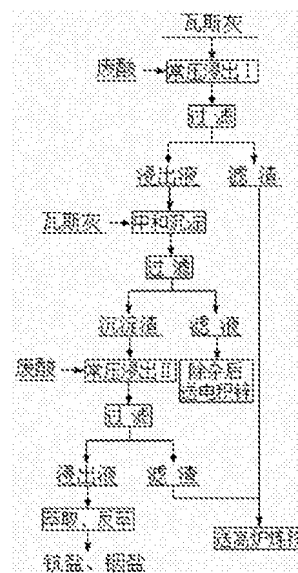
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种提取瓦斯灰中钨的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种用废酸综合回收瓦斯灰中的钨的新工艺,含钨瓦斯灰用废酸进行常压浸出I后过滤,过滤所得溶液经还原剂还原后,用含钨瓦斯灰进行中和,所得中和渣用废酸进行常压浸出,浸出所得滤液用萃取反萃草酸沉淀得到草酸钨。本发明通过废酸对瓦斯灰进行处理,即对废物进行了利用,又回收了高价值元素,具有很强的经济价值,同时该工艺条件容易实现,不仅富集回收了钨,还有利于回收瓦斯灰中的锌、铁等金属,实现高炉瓦斯灰的资源综合利用。本发明的处理方法简单,成效明显,具有极大的推广意义。



1. 一种提取瓦斯灰中钪的工艺,其特征包括以下步骤:

1) 常压酸浸 I: 用废酸常压浸出瓦斯灰, 废酸为硫酸、硝酸或盐酸, 酸浓度为 100~300g/L, 浸出温度为常温~90℃, 浸出时间 30~300min, 液固质量比 1.5:1~8:1, 过滤后得滤渣、滤液, 滤渣可返回常压浸出工序;

2) 还原: 将以上步骤得到的滤液用还原剂还原, 还原剂为硫化锌精矿或黄铁矿, 还原剂用量为 1~20g/L, 还原温度为常温~90℃, 还原时间为 10min~240min;

3) 中和沉淀: 经以上步骤还原后的滤液用瓦斯灰进行中和沉淀, 沉淀剂用量为 10~100g/L, 中和温度为常温~90℃, 中和时间 30~120min, 过滤后得中和沉淀渣和滤液, 滤液经处理后可用电积回收锌;

4) 常压浸出 II: 将以上步骤得到的中和沉淀渣用废酸浸出, 废酸为硫酸、硝酸或盐酸, 酸浓度为 100~300g/L, 浸出温度为常温~90℃, 浸出时间 30~300min, 液固比 1.5:1~8:1, 过滤后得滤渣和滤液, 滤渣主要含铁、炭、钛、钙、硅物质, 可返回高炉炼铁;

5) 萃取、萃取及制备草酸钪: 将以上步骤所得酸浸滤液用萃取剂萃取, 再用酸反萃, 最后用草酸沉淀含钪反萃液, 得到草酸钪产品。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其特征包括步骤 5), 萃取剂为 P204、P507 或 TPB, 稀释剂为煤油或溶剂油, 萃取剂浓度为 5%~40%, 萃取相比 O/A 为 1:3~1:8, 萃取级数为 1~7 级, 萃取时间为 1~7min, 常温萃取; 反萃时反萃剂为盐酸、硫酸, 浓度为 0.5~2mol/L, 反萃取相比 O/A 为 3:1~8:1, 反萃时间为 1~7min, 反萃级数为 1~7 级, 常温反萃; 反萃液用草酸沉淀得到草酸钪。

www.patviewer.com

一种提取瓦斯灰中钪的工艺

技术领域

[0001] 本发明属固体废物资源综合利用领域,具体涉及一种采用湿法工艺流程,工艺提出了一种综合回收瓦斯灰中稀土金属钪的新工艺,该工艺用废酸处理瓦斯灰,经两次浸出、一次中和沉淀,可将瓦斯灰中的钪、锌等分离提取出来,通过以废制废实现了瓦斯灰和废酸的资源综合利用。

背景技术

[0002] 高炉瓦斯灰是高炉炼铁产生的排泄物。在高炉冶炼过程中,铁矿原料所含的锌、铝、铅等轻质杂质在高温条件下被还原并形成蒸汽,与矿石、焦炭、熔剂等粉尘微粒一并随高炉煤气排出,后经湿式或干式除尘系统捕着去除,形成瓦斯灰或瓦斯泥,是钢铁企业主要固体排放物之一,全国年产瓦斯灰近200万吨。其处理方法有四种:外排堆放、填埋、直接利用返回到烧结工艺、综合利用提取有价元素。本工艺也属资源综合利用的一种。当酸液中含有大量杂质金属,或者酸液中含酸较高时,不利于回收其中的有价金属。对此,利用高炉瓦斯灰的碱和废酸含酸的特性,提出一种利用钛白废酸处理高炉瓦斯灰综合回收有价金属钪的新工艺具有重要价值。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提出一种用工业废酸处理含钪瓦斯灰回收中钪的工艺。

[0004] 本发明的目的是这样实现的:

[0005] 1)用废酸常压浸出瓦斯灰,过滤后得滤渣和滤液,滤渣可返回常压浸出工序,滤液进入中和沉淀工序,为了便于区分,此处常压酸浸记为常压酸浸I;

[0006] 2)上步骤所得滤液用瓦斯灰用还原剂进行处理后进入下一步工艺;

[0007] 3)经还原后的滤液用瓦斯灰进行中和沉淀,过滤后得中和沉淀渣和滤液,滤液经处理后可用电积回收锌,中和沉淀渣进入下一步工序;

[0008] 4)上步骤所得中和沉淀渣用废酸进行浸出,过滤后得滤渣和滤液,滤渣主要含铁、炭、钛、钙、硅等物质,可以返回高炉炼铁,滤液进下一步工序。此常压浸出过程记为常压浸出II;

[0009] 5)上步骤所得滤液用萃取剂进行萃取,再用酸进行反萃,最后用草酸沉淀含钪反萃液得到草酸钪产品。

[0010] 本发明通过废酸对瓦斯灰进行处理,即对废物进行了利用,又回收了高价值元素,具有很强的经济价值,同时该工艺条件容易实现,不仅富集回收了钪,还有利于回收瓦斯灰中的锌、铁等金属,实现高炉瓦斯灰的资源综合利用。本发明的处理方法简单,成效明显,具有极大的推广意义。

[0011] 附图说明:

[0012] 图1 本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0013] 下面结合附图以及实施例对本实用新型作进一步的说明,但不得以任何方式对本实用新型加以限制,基于本实用新型教导所作的任何变更或改进,均属于本实用新型的保护范围。

[0014] 如图1所示,本发明包括以下步骤:

[0015] 1)用废酸常压浸出瓦斯灰,过滤后得滤渣和滤液,滤渣可返回常压浸出工序,滤液进入中和沉淀工序,为了便于区分,此处常压酸浸记为常压酸浸I;

[0016] 2)上步骤所得滤液用瓦斯灰用还原剂进行处理后进入下一步工艺;

[0017] 3)经还原后的滤液用瓦斯灰进行中和沉淀,过滤后得中和沉淀渣和滤液,滤液经处理后可用电积回收锌,中和沉淀渣进入下一步工序;

[0018] 4)上步骤所得中和沉淀渣用废酸进行浸出,过滤后得滤渣和滤液,滤渣主要含铁、炭、钛、钙、硅等物质,可以返回高炉炼铁,滤液进下一步工序。此常压浸出过程记为常压浸出II;

[0019] 5)上步骤所得滤液用萃取剂进行萃取,再用酸进行反萃,最后用草酸沉淀含铈反萃液得到草酸铈产品。

[0020] 浸出所用的废酸可为硫酸、硝酸、盐酸,酸浓度为100~300g/L,浸出温度为常温~90℃,浸出时间30~300min,液固质量比1.5:1~8:1;

[0021] 所用的还原剂可为硫化锌精矿或黄铁矿,还原剂用量为1~20g/L,还原温度为常温~90℃,还原时间为10min~240min;

[0022] 所用的沉淀剂为瓦斯灰,沉淀剂用量为10~100g/L,中和温度为常温~90℃,中和时间30~120min;

[0023] 常压酸浸所用的废酸可为硫酸、硝酸、盐酸,酸浓度为100~300g/L,浸出温度为常温~90℃,浸出时间30~300min,液固比1.5:1~8:1;

[0024] 萃取剂为P204、P507或TPB,稀释剂为煤油或溶剂油,萃取剂浓度为5%~40%,萃取相比O/A为1:3~1:8,萃取级数为1~7级,萃取时间为1~7min,常温萃取;反萃时反萃剂为盐酸、硫酸,浓度为0.5~2mol/L,反萃取相比O/A为3:1~8:1,反萃时间为1~7min,反萃级数为1~7级,常温反萃;反萃液用草酸沉淀得到草酸铈。

实施例

[0025] 在以下的所有实施例中,使用的瓦斯灰泥为国内某厂的高炉瓦斯泥,使用的废酸为某厂的废硫酸,其化学成分如表1、表2所示。使用的还原剂为国内某地产的硫化锌精矿。

[0026] 表1瓦斯泥主要元素的化学分析结果

[0027]

元素	Zn	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Pb	Fe	Sc*	TiO ₂	CaO	Ni	C
含量/%	21.48	2.86	5.64	1.57	0.58	26.44	5.75	4.23	3.27	0.039	12.52

[0028] 表1废酸主要元素的化学分析结果

[0029]

元素	H ₂ SO ₄	Fe	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Zn	In*	Sc*	Si*	Ga*
含量/g/L	335.0	33.14	6.87	1.75	0.026	4.33	12.16	14.36	1.36

[0030] *:mg/L

[0031] 实施例1

[0032] 常压浸出I酸浓度:硫酸100g/L,浸出时间30min,常温浸出,液固比1.5:1,浸出率31.50%;所得浸出液采用硫化锌精矿进行还原,还原剂用量1g/L,还原时间10min,还原温度常温,还原率30.52%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量10g/L,沉淀温度常温,沉淀时间30min,钕含量可富集至16.3倍,沉淀率86.19%;所得沉淀渣用硫酸酸浸,常温浸出,浸出时间30min,浸出液固比1.5:1,酸浓度100g/L,浸出率91.50%;浸出液采用P204常温萃取,稀释剂为煤油,萃取剂浓度为5%,萃取级数为1级,萃取时间为1min,萃取相比O/A为1:3,萃取率98.26%;钕负载有机相用盐酸在常温下反萃,盐酸浓度为0.5mol/L,反萃相比O/A为3:1,反萃时间为1min,反萃级数为1级,反萃率70.15%;反萃后的钕富集液用草酸沉淀得到草酸钕。

[0033] 实施例2

[0034] 常压浸出I酸浓度:盐酸200g/L,浸出时间180min,浸出温度60℃,液固比3:1,浸出率:65.26%;所得浸出液采用硫化锌精矿进行还原,还原剂用量3g/L,还原时间120min,还原温度60℃,还原率48.37%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量30g/L,60℃沉淀,沉淀时间50min,钕含量可富集至13.4倍,沉淀率53.46%;所得沉淀渣用盐酸浸出,浸出温度70℃,浸出时间180min,浸出液固比3:1,酸浓度200g/L,浸出率87.36%;浸出液采用P507常温萃取,稀释剂为溶剂油,萃取剂浓度为20%,萃取级数为3级,萃取时间为3min,萃取相比O/A为1:3,萃取率91.23%;钕负载有机相用硫酸在常温下反萃,硫酸浓度为1.0mol/L,反萃相比O/A为5:1,反萃时间为5min,反萃级数为4级,反萃率50.69%;反萃后的钕富集液用草酸沉淀得到草酸钕。

[0035] 实施例3

[0036] 常压浸出I酸浓度:硫酸300g/L,浸出时间300min,浸出温度90℃,液固比8:1,浸出率:54.69%;所得浸出液采用硫化锌精矿进行还原,还原剂用量20g/L,还原时间240min,90℃下还原,还原率40.81%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量100g/L,90℃沉淀,沉淀时间120min,钕含量可富集至15.8倍,沉淀率83.25%;所得沉淀渣用盐酸浸出,浸出温度90℃,浸出时间300min,浸出液固比8:1,酸浓度300g/L,浸出率93.92%;浸出液采用P204常温萃取,稀释剂为溶剂油,萃取剂浓度为40%,萃取级数为7级,萃取时间为7min,萃取相比O/A为1:8,萃取率93.17%;钕负载有机相用盐酸在常温下反萃,盐酸浓度为2mol/L,反萃相比O/A为8:1,反萃时间为7min,反萃级数为7级,反萃率80.19%;反萃后的钕富集液用草酸沉淀得到草酸钕。

[0037] 实施例4

[0038] 常压浸出I酸浓度:硝酸300g/L,浸出时间300min,浸出温度60℃,液固比2:1,浸出率:90.28%;所得浸出液采用黄铁矿进行还原,还原剂用量15g/L,还原时间180min,还原温度50℃,还原率62.58%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量80g/L,沉淀温度80℃,沉淀时间120min,钕含量可富集至20.3倍,沉淀率92.67%;所得沉淀渣用硫酸浸出,浸出温度70℃,浸出时间30min,浸出液固比2:1,酸浓度100g/L,浸出率70.23%;浸出液采用P507常温萃取,稀释剂为煤油,萃取剂浓度为30%,萃取级数为3级,萃取时间为3min,萃取相比O/A为1:5,萃取率97.77%;钕负载有机相用硫酸在常温下反萃,硫酸浓度为2.0mol/L,反萃相比O/A为3:1,反萃时间为5min,反萃级数为5级,反萃率99.54%;反萃后的钕富集液用草酸沉淀得到草酸

钪。

[0039] 实施例5

[0040] 常压浸出I酸浓度:盐酸100g/L,浸出时间240min,浸出温度90℃,液固比5:1,浸出率:73.75%;所得浸出液采用黄铁矿进行还原,还原剂用量20g/L,还原时间240min,还原温度40℃,还原率80.15%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量60g/L,沉淀温度70℃,沉淀时间60min,钪含量可富集至15.2倍,沉淀率80.31%;所得沉淀渣用硝酸浸出,浸出温度40℃,浸出时间240min,浸出液固比1.5:1,酸浓度300g/L,浸出率60.12%;浸出液采用TBP常温萃取,稀释剂为煤油,萃取剂浓度为25%,萃取级数为7级,萃取时间为7min,萃取相比O/A为1:3,萃取率99.28%;钪负载有机相用盐酸在常温下反萃,盐酸浓度为1.5mol/L,反萃相比O/A为6:1,反萃时间为3min,反萃级数为5级,反萃率91.37%;反萃后的钪富集液用草酸沉淀得到草酸钪。

[0041] 实施例6

[0042] 常压浸出I酸浓度:硫酸300g/L,浸出时间200min,常温浸出,液固比8:1,浸出率:83.57%;所得浸出液采用黄铁矿进行还原,还原剂用量10g/L,还原时间210min,还原温度80℃,还原率83.46%;浸出液用瓦斯泥(灰)沉淀,用量100g/L,沉淀温度40℃,沉淀时间30min,钪含量可富集14.0倍,沉淀率70.86%;所得沉淀渣用硫酸浸出,浸出温度50℃,浸出时间300min,浸出液固比8:1,酸浓度155g/L,浸出率75.44%;浸出液采用TBP常温萃取,稀释剂为溶剂油,萃取剂浓度为40%,萃取级数为5级,萃取时间为1min,萃取相比O/A为1:8,萃取率89.89%;钪负载有机相用硫酸在常温下反萃,盐酸浓度为2.0mol/L,反萃相比O/A为8:1,反萃时间为7min,反萃级数为7级,反萃率88.63%;反萃后的钪富集液用草酸沉淀得到草酸钪。

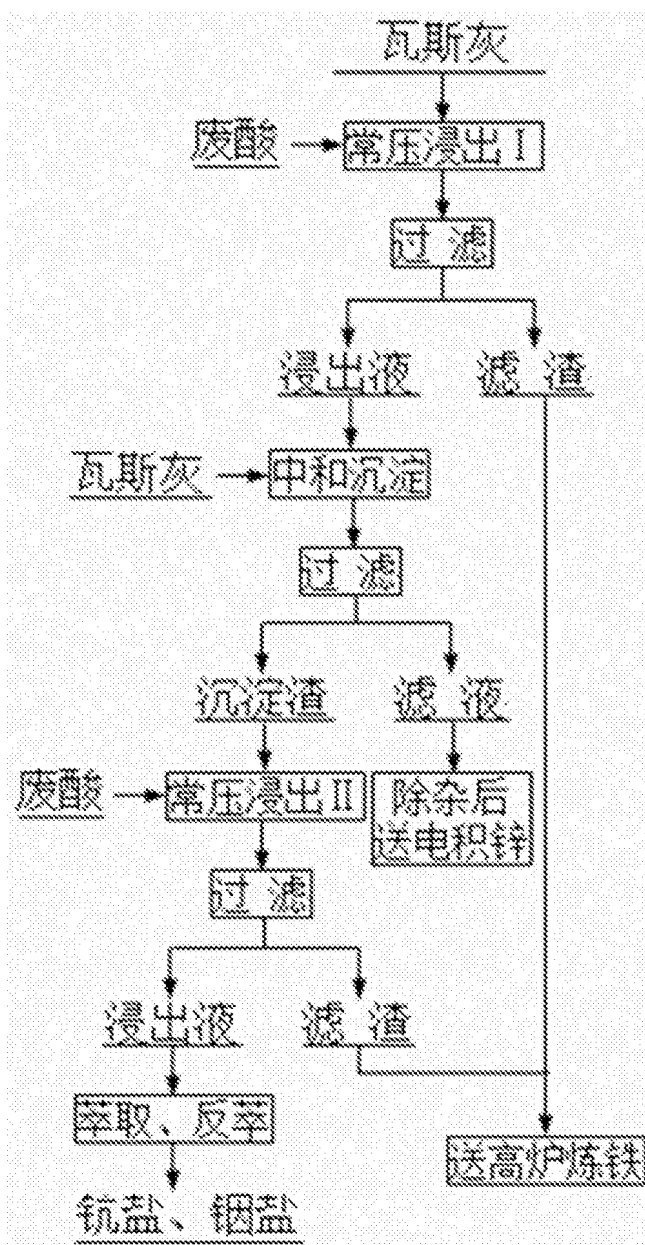


图1