



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114854996 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202210490267.8

C22B 3/44 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.07

C25C 1/08 (2006.01)

(71) 申请人 金川集团股份有限公司

地址 737104 甘肃省金昌市金川区金川路 98号

(72) 发明人 张雯雯 闫刚刚 杨勇 李改变 马磊 石海明 李应荣 卫媛 李瑞杰 宋莹 滕波 铁根全 高云静 李朝阳 王轩 肖乐乐 刘涛 陈学谦

(74) 专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理有限公司 51230 专利代理师 轩勇丽

(51) Int. Cl.

C22B 23/00 (2006.01)

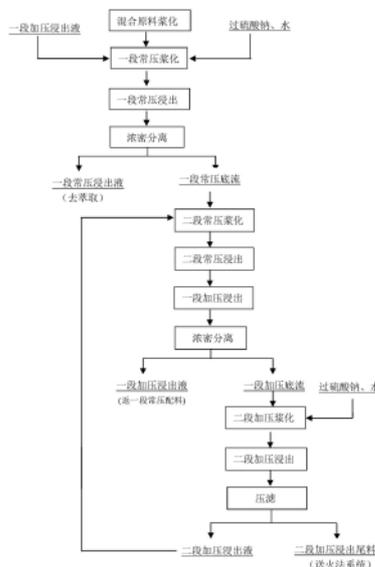
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,属于湿法冶金领域,包括如下步骤:步骤1:将混合原料浆化后,并入一段加压浸出液得到一段常压浆化液,将过硫酸盐加入,激活后进行除铈反应,经浓密分离得到一段常压浸出液和一段常压底流;步骤2:一段常压底流、二段加压浸出液泵至二段常压浆化槽得到二段常压浆化液,依次进行2次浸出处理,经浓密分离得到底流,底流继续泵入二段加压浆化槽得到二段加压浆化液,将过硫酸盐加入,激活后进行除铈反应。将一段常压浆化液铈含量除至0.0005g/L以下,除铈率89.9%;将二段加压浆化液铈含量除至0.005g/L以下,除铈率99.2%;保证电积镍含铈控制在Ni9996标准范围内。



CN 114854996 A

1. 一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将混合原料浆化后,并入一段加压浸出液,后通入一段常压浆化槽得到一段常压浆化液,将过硫酸盐加入至一段常压浆化液中,激活后进行除铈反应,浓密分离后得到的一段常压浸出液和一段常压底流,一段常压浸出液含铈在0.0005g/L以下,一段常压浸出液继续萃取除油后送至电积槽生产电积镍;

步骤2:一段常压底流、二段加压浸出液泵至二段常压浆化槽得到二段常压浆化液,之后依次进行二段常压浸出、一段加压浸出,经浓密分离得到一段加压浸出液和一段加压底流,一段加压底流继续泵入二段加压浆化槽得到二段加压浆化液,将过硫酸盐加入至二段加压浆化液中,激活后继续进行除铈反应,经压滤得到二段加压浸出液和二段加压浸出尾料,二段加压浸出液含铈在0.005g/L以下。

2. 根据权利要求1所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,所述步骤1中,一段常压浆化液的流量为60-80m<sup>3</sup>/h;当一段常压浆化液含铈0.001-0.005g/L,过硫酸盐加入量为0-25kg/h;当一段常压浆化液含铈0.005-0.01g/L,过硫酸盐加入量为25-50kg/h;当一段常压浆化液含铈0.01-0.015g/L,过硫酸盐加入量为50-100kg/h。

3. 根据权利要求1所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,所述步骤2中,二段加压浆化液的流量为20-30m<sup>3</sup>/h;当二段加压浆化液含铈0.01-0.02g/L,过硫酸盐加入量为0-100kg/h;当二段加压浆化液含铈0.02-0.05g/L,过硫酸盐加入量为100-200kg/h。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,所述过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

5. 根据权利要求1所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,所述过硫酸盐的激活方式为热活化、光活化、碱活化、过渡金属和活性炭活化中的任意一种或几种的结合。

6. 根据权利要求1所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,若激活方式为热活化,所述步骤1中,一段常压浆化液中进行除铈反应的反应温度为50-80℃,终点pH控制在5.0-6.0;所述步骤2中,二段加压浆化液中进行除铈反应的反应温度为50-80℃,终点pH控制在1.0-2.5。

7. 根据权利要求6所述的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,其特征在于,若所述过硫酸盐为过硫酸钠,激活方式为热活化,所述步骤1中,一段常压浆化液中进行除铈反应的反应温度为60-70℃,终点pH控制在5.0-6.0;所述步骤2中,二段加压浆化液中进行除铈反应的反应温度为60-70℃,终点pH控制在1.0-2.5。

## 一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体涉及一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法。

### 背景技术

[0002] 由于镍精炼系统处理原料铈含量高,造成电积镍化学成分中铈元素超出Ni9996标准,且电积镍变的发脆易碎,不仅影响电积镍Ni9996品级率的提升,同时也会使阴极电流效率降低。

[0003] 公开号为CN112708760A的专利公开了一种镍精炼系统中除铈的方法,利用双氧水进行氧化沉淀并通过常压除铈和加压除铈两段除铈反应,达到在镍精炼系统除铈目的,全系统除铈率为89%。由此可知,通过公开号为CN112708760A专利除电积镍中铈的方法去除铈不彻底,仍会存在小量的铈元素存在于电积镍中,影响电积镍的品级合格率,且双氧水为液体,具有强刺激性,稳定性差,容易挥发、分解成氧气和水,存在一定的安全隐患,且由于自身分解导致实际利用率低,增加生产成本。

[0004] 因此,亟需在镍精炼系统中研究并开发一种有效的除铈工艺路线,彻底的解决电积镍铈元素超标的难题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于:针对上述现象中除电积镍中铈的方法去除铈不彻底导致的电积镍的品级率低的问题,本发明提供一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤1:将混合原料浆化后,并入一段加压浸出液,后通入一段常压浆化槽得到一段常压浆化液,将过硫酸盐加入至一段常压浆化液中,激活后进行除铈反应,浓密分离后得到的一段常压浸出液和一段常压底流,一段常压浸出液含铈在0.0005g/L以下,一段常压浸出液继续萃取除油后送至电积槽生产电积镍;

[0009] 步骤2:一段常压底流、二段加压浸出液泵至二段常压浆化槽得到二段常压浆化液,之后依次进行二段常压浸出、一段加压浸出,经浓密分离得到一段加压浸出液和底流,一段加压浸出液返至一段常压配料,一段加压底流继续泵入二段加压浆化槽得到二段加压浆化液,将过硫酸盐加入至二段加压浆化液中,激活后继续进行除铈反应,经压滤得到二段加压浸出液和二段加压浸出尾料,二段加压浸出液含铈在0.005g/L以下。得到二段加压浸出尾料中含有铈酸铁等沉淀送火法系统处理,得到的二段加压浸出液返至二段常压配料。

[0010] 本发明的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,反应机理包括活化反应、氧化反应及沉淀反应。①活化反应:过硫酸钠经过热活化生成氧化性更强的硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4$ );②氧化反应:硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4$ )将低价态+3价铈氧化成高价态+5价铈、低价态+3价铈氧化成高价态+5价铈、+2价铁氧化成+3价铁;③沉淀反应: $\text{Fe}^{3+}$ 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体与不同价态的铈酸根反应生成铈酸铁沉淀,同时不同价态的铈酸根与铈酸根反应生成铈酸

砷和砷酸铈沉淀。

[0011] 优选地,所述步骤1中,一段常压浆化液的流量为60-80m<sup>3</sup>/h;当一段常压浆化液含铈0.001-0.005g/L,过硫酸盐加入量为0-25kg/h;当一段常压浆化液含铈0.005-0.01g/L,过硫酸盐加入量为25-50kg/h;当一段常压浆化液含铈0.01-0.015g/L,过硫酸盐加入量为50-100kg/h。

[0012] 优选地,所述步骤2中,二段加压浆化液的流量为20-30m<sup>3</sup>/h;当二段加压浆化液含铈0.01-0.02g/L,过硫酸盐加入量为0-100kg/h;当二段加压浆化液含铈0.02-0.05g/L,过硫酸盐加入量为100-200kg/h。

[0013] 优选地,所述过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

[0014] 优选地,所述过硫酸盐为的激活方式为热活化、光活化、碱活化、过渡金属和活性炭活化中的任意一种或几种的结合。

[0015] 优选地,若激活方式为热活化,所述步骤1中,一段常压浆化液中进行除铈反应的反应温度为50-80℃,终点pH控制在5.0-6.0;所述步骤2中,二段加压浆化液中进行除铈反应的反应温度为50-80℃,终点pH控制在1.0-2.5。激活反应方式为:
$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \xrightarrow{50-80^\circ\text{C}} \cdot\text{SO}_4^-$$

[0016] 更优选地,若所述过硫酸盐为过硫酸钠,激活方式为热活化,所述步骤1中,一段常压浆化液中进行除铈反应的反应温度为60-70℃,终点pH控制在5.0-6.0;所述步骤2中,二段加压浆化液中进行除铈反应的反应温度为60-70℃,终点pH控制在1.0-2.5。当过硫酸盐为过硫酸钠,与钾盐和铵盐相比,过硫酸钠具有溶解性好、更加稳定、易储存运输,且副反应较少等优点。

[0017] 相较于现有技术,本发明的有益效果是:

[0018] (1) 本发明采用镍精炼系统“常压+加压”组合式除铈方法,可将一段常压浆化液铈含量除至0.0005g/L以下,除铈率89.9%;将二段加压浆化液铈含量除至0.005g/L以下,除铈率99.2%;从而保证生产的电积镍含铈控制在Ni9996标准范围内,电积镍化学成分合格。

[0019] (2) 本发明使三价砷和铈在浸出段氧化成五价砷和铈,之后与铁等元素形成沉淀通过加压浸出尾料排出,从系统中分离出去,成功实现砷、铈的开路。

[0020] (3) 本发明采用过硫酸盐高级氧化技术除铈,其中加入过硫酸钠增加系统钠离子有益于提高电积阴极电流效率和电积镍产品质量;且本发明的过硫酸钠活性采用热活化的方法,与光活化、碱活化、过渡金属和活性炭活化方式相比,方法简单且安全。

[0021] (4) 本发明首次将基于过硫酸盐的高级氧化技术用于镍精炼系统除铈;与传统的高级氧化技术(Fenton氧化技术( $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ )、光催化氧化技术、臭氧氧化技术、电化学氧化技术和超声氧化法等)相比,过硫酸盐高级氧化技术是以产生硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ )为主要活性氧化物的一种新型的高级氧化技术;具有氧化还原电位高、更好的选择性、较长的半衰期、更稳定、受溶液酸碱性影响小、活化方式更多且终产物硫酸盐对体系影响最小等优点。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明的流程示意图。

## 具体实施方式

[0023] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,即所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0024] 如图1所示,本发明的一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,反应机理包括活化反应、氧化反应及沉淀反应。①活化反应:过硫酸钠经过热活化生成氧化性更强的硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ );②氧化反应:硫酸根自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ )将低价态+3价铈氧化成高价态+5价铈、低价态+3价砷氧化成高价态+5价砷、+2价铁氧化成+3价铁;③沉淀反应: $\text{Fe}^{3+}$ 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ↓胶体与不同价态的铈酸根反应生成铈酸铁沉淀,同时不同价态的铈酸根与砷酸根反应生成铈酸砷和砷酸铈沉淀。

[0025] 一种过硫酸盐高级氧化法除铈的方法,包括如下步骤:

[0026] (1) 将混合原料浆化后,并入二段加压浸出液,通入一段常压浆化槽得到一段常压浆化液,将过硫酸钠加入至一段常压浆化液中进行除铈反应,得到的一段常压浸出液继续萃取除油后送至电积槽生产电积镍,一段常压浸出液底流(含铈铁酸等沉淀)通至二段常压浆化槽继续进行二段常压浸出反应;其中,所述步骤1中,一段常压浆化液的流量为 $60-80\text{m}^3/\text{h}$ ;一段常压浆化液含铈 $0.001-0.015\text{g}/\text{L}$ ,一段常压反应温度为 $50-80^\circ\text{C}$ ,一段常压浸出终点pH控制在 $5.0-6.0$ ;

[0027] (2) 二段常压浸出反应之后进行一段加压浸出反应,得到的一段加压浸出液进入二段加压浆化槽,将过硫酸钠加入至二段加压浆化液中继续进行除铈反应,经过二段加压浸出反应后,得到的铈酸铁等沉淀至二段加压浸出尾料送火法系统处理,得到的除铈后液返至二段常压配料;其中,二段加压浆化液的流量为 $20-30\text{m}^3/\text{h}$ ,二段加压浆化液含铈 $0.01-0.05\text{g}/\text{L}$ ,二段加压浆化反应温度为 $50-80^\circ\text{C}$ ,二段加压浆化终点pH控制在 $1.0-2.5$ ;

[0028] 说明:过硫酸钠的加入量与一段常压浆化液中铈含量有关。所述步骤2中,二段加压浆化液的流量为 $20-30\text{m}^3/\text{h}$ ;当一段常压浆化液含铈 $0.001-0.005\text{g}/\text{L}$ ,过硫酸钠加入量为 $0-25\text{kg}/\text{h}$ ;当一段常压浆化液含铈 $0.005-0.01\text{g}/\text{L}$ ,过硫酸钠加入量为 $25-50\text{kg}/\text{h}$ ;当一段常压浆化液含铈 $0.01-0.015\text{g}/\text{L}$ ,过硫酸钠加入量为 $50-100\text{kg}/\text{h}$ 。根据一段常压浆化液中铈含量加入不同量的过硫酸钠后,一段常压浸出液含铈可控制在 $0.0005\text{g}/\text{L}$ 以下,从而保证生产的电积镍化学成分合格,含铈控制在Ni9996标准范围内。

[0029] 说明:过硫酸钠的加入量与二段加压浆化液中铈含量有关。当二段加压浆化液含铈 $0.01-0.02\text{g}/\text{L}$ ,过硫酸钠加入量为 $0-100\text{kg}/\text{h}$ ;当二段加压浆化液含铈 $0.02-0.05\text{g}/\text{L}$ ,过硫酸钠加入量为 $100-200\text{kg}/\text{h}$ 。根据二段加压浆化液中铈含量加入不同量的过硫酸钠后,二段加压浸出液含铈可控制在 $0.005\text{g}/\text{L}$ 以下。

[0030] 本发明采用镍精炼系统“常压+加压”组合式除铈方法,可将一段常压浆化液铈含量除至 $0.0005\text{g}/\text{L}$ 以下,除铈率 $89.9\%$ ;将二段加压浆化液铈含量除至 $0.005\text{g}/\text{L}$ 以下,除铈率 $99.2\%$ ;从而保证生产的电积镍含铈控制在Ni9996标准范围内,电积镍化学成分合格。

[0031] 以上所述实施例仅表达了本申请的具体实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本申请保护范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请技术方案构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。

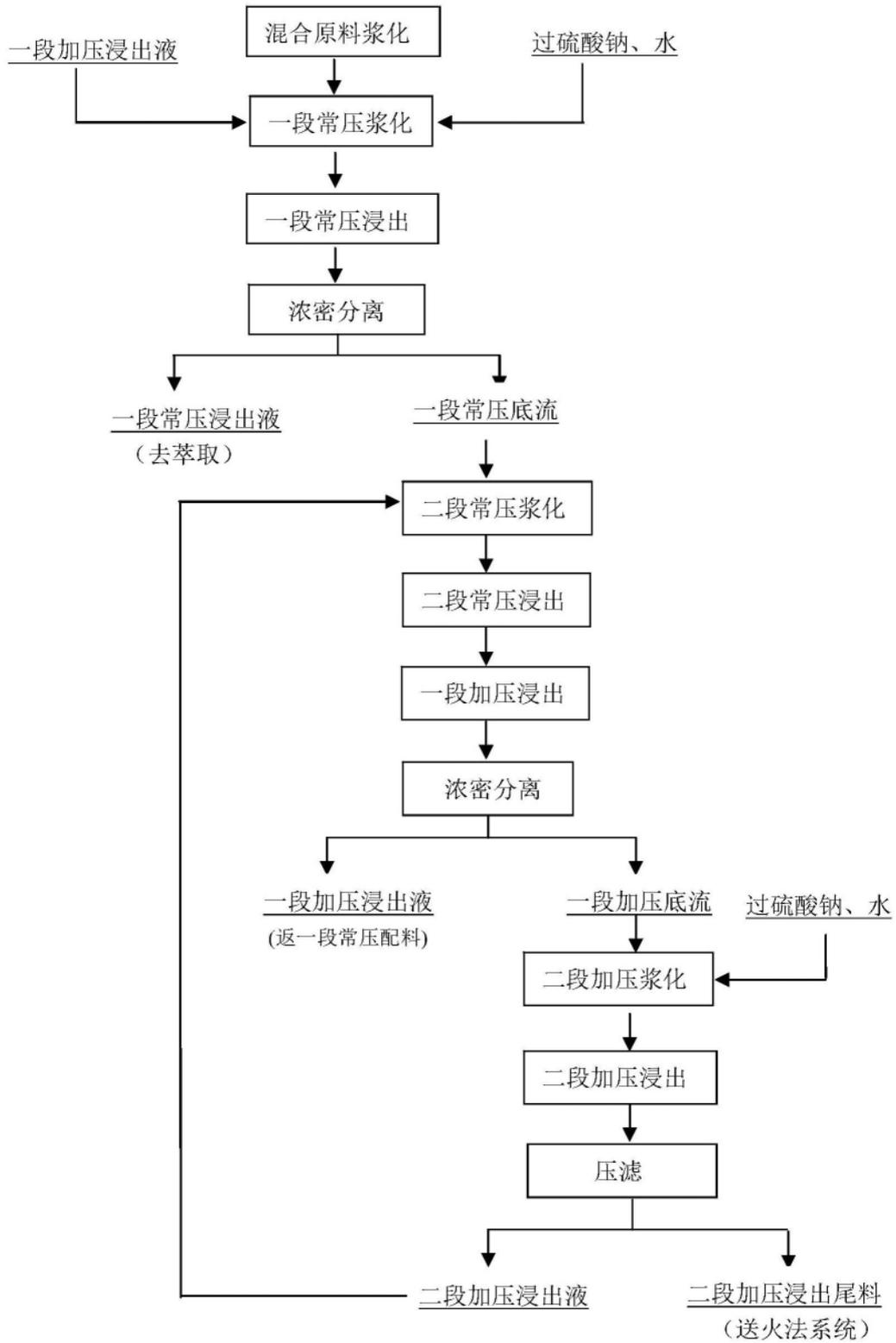


图1