



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92111993.3

[51] Int.Cl⁵

C01F 11/24

[43] 公开日 1993年7月21日

[22]申请日 92.11.17
 [71]申请人 自贡市张家坝制盐化工厂
 地址 643000 四川省自贡市张家坝
 [72]发明人 石惠民 张琳 唐培坚 宋金凤
 李莉 李必超 郑久真

[74]专利代理机构 四川省自贡市专利事务所
 代理人 詹福五 陈志祥

C01F 11/36

说明书页数: 5 附图页数:

[54]发明名称 一种回收氯化钾和硝酸钾的方法

[57]摘要

本发明公开了一种从碳还原法生产钾盐后的水浸渣中回收氯化钾和硝酸钾溶液的方法。该方法以 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 为浸煮剂,在 $80\sim 110^\circ\text{C}$ 温度下与水浸渣浸煮,将水浸渣中的酸溶钾转变为氯化钾或硝酸钾后,经分离制得氯化钾或硝酸钾溶液,该溶液既可返回主流程进一步处理,亦可直接作为原料生产各种有用钾盐。本发明具有不需耐酸加热设备,亦不会产生难于过滤的硅胶,改善了操作条件,过滤容易,提高了收率,降低了生产成本等特点。

217

权 利 要 求 书

1、一种回收氯化锡和硝酸锡的方法，该方法是在采用碳还原法生产锡盐后的水浸渣中加入浸煮剂浸煮，将其中的酸溶性锡盐转变为水溶性锡盐后将其回收。其特征在于所加入的浸煮剂为 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 在 $80^\circ\sim 110^\circ\text{C}$ 温度下与水浸渣浸煮，待水浸渣中的酸溶锡转变为水溶性的氯化锡或硝酸锡后，经分离制得氯化锡或硝酸锡溶液。

2、按权利要求1所述回收氯化锡和硝酸锡的方法，其特征在于浸煮水浸渣时加入 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 的量 (mol) 为水浸渣中酸溶锡量 (SrO mol) 和钙量 (Ca mol) 总和的 $1.6\sim 2.4$ 倍。

3、按权利要求1所述回收氯化锡和硝酸锡的方法，其特征在于浸煮时间一般为 $0.5\sim 2$ 小时。

一种回收氯化锡和硝酸锡的方法

本发明属于一种从含锡废渣中回收有用锡盐的方法，特别是一种从采用碳还原法生产锡盐后的水浸渣中回收氯化锡和硝酸锡溶液的方法。

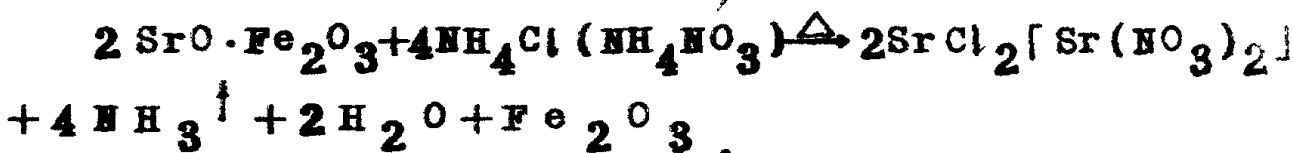
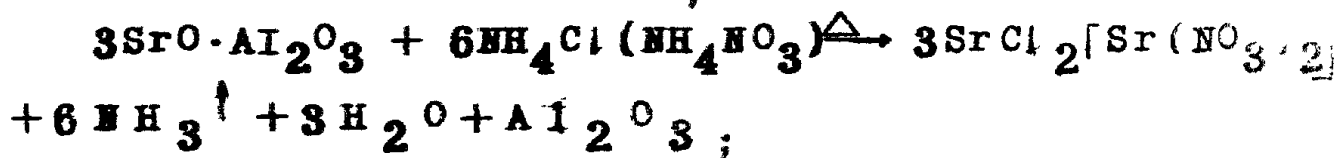
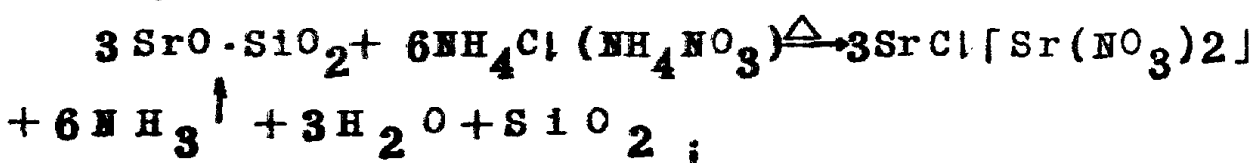
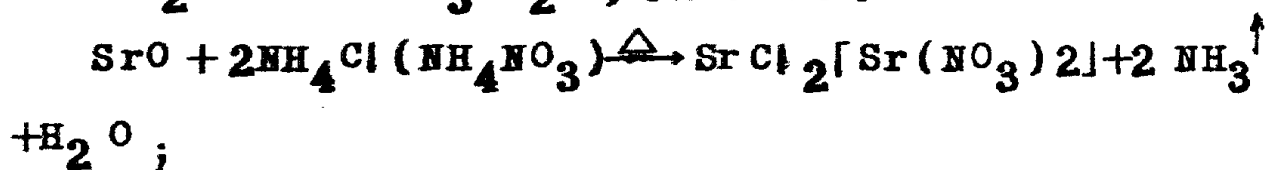
目前，在采用碳还原法生产锡盐或氢氧化锡的过程中，废料经水浸处理后产生大量的水浸渣，在这些水浸渣中一般含有高达10%以上的锡没有得到利用而被废弃了。既提高了生产成本，又造成资源的浪费。针对这一情况，自贡市井盐设计研究所邹贤英和乔新政同志在《从四川合川天青石提制碳酸锡试验研究报告》（无机盐工业，1984年1期P₁~8）中提出了一种从废料的水浸渣中回收有用锡盐的方法。该方法以盐酸作为浸渣剂，即在水浸渣中加盐酸，在90℃下浸煮30分钟，将水浸渣中的碳酸锡、硅酸锡、铁酸锡、铝酸锡等转变为水溶性的氯化锡而达到回收的目的。该方法虽然可以回收水浸渣中大部分残留锡，但该方法的不足之处在于：1. 在90℃下用盐酸浸煮时需使用耐酸加热反应设备；2. 用盐酸浸煮时，硅酸盐易于转变为难于过滤的硅胶；3. 水浸渣中的铝酸盐，铁酸盐与盐酸反应，必然转变为易溶于水的 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ 。这不但在回收过程中要多耗浸煮剂，在后续净化工序中会增加净化剂的消耗量，而且在净化液中还会生成难于过滤的 $Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ ，而增加过滤的难度及影响产品的质量等。

本发明的目的在于设计一种采用铵盐作为浸煮剂，从水浸渣中回收相应的锡盐的方法。从而与目前采用碳还原法生产锡盐的工艺配套，从废渣中回收氯化锡或硝酸锡溶液以返回主流程或直接作为原料生产氯化锡或硝酸锡晶体，亦或其他有用锡盐以克服现有技术需耐酸加热反应设

备、浸煮液中含易溶于水的铝和铁盐，耗净化剂多及难于过滤等缺陷。达到提高收率、节约资源、降低成本、便于操作等目的。

本发明是采用 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 作为浸煮剂，在一定温度下与水浸渣浸煮，将其中的酸溶锶转变为水溶性的氯化锶或硝酸锶，再经分离得到氯化锶或硝酸锶溶液。该溶液既可返回主流程作进一步处理或直接进行结晶处理，亦或作为原料生产其它有用锶盐，从而将其回收。本发明所指的酸溶锶是指除 SrSO_4 以外的包括水浸煅料时未浸出的氧化锶以及较难溶于水的硅酸锶、铝酸锶、铁酸锶。本发明的具体解决方案是在采用碳还原法从含锶原料中提取锶盐后的水浸渣中加入 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 ，在 $80^\circ\sim 110^\circ\text{C}$ 温度下与水浸渣浸煮，待水浸渣中的酸溶锶转变为水溶性的氯化锶或硝酸锶后，经分离制得氯化锶或硝酸锶溶液。该溶液既可返回主流程作进一步处理，亦可直接作为原料用以生产其它锶盐。本发明的浸煮时间，一般控制在 $0.5\sim 2$ 小时范围内。

本发明利用 NH_4Cl (NH_4NO_3) 与酸溶锶反应转变为 SrCl_2 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]，其反应原理：



因为 NH_4Cl (NH_4NO_3) 的水溶液是弱酸性，故不会将 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 溶解变成易溶于水的铝盐和铁盐。将 NH_4Cl (NH_4NO_3) 或其溶液加入水浸渣后，由于酸溶锆的水解，整个料浆是呈碱性的。故浸煮时不需耐酸设备，也不会产生难于过滤的硅胶。本发明用 NH_4Cl (NH_4NO_3) 浸煮水浸渣时，加入 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 的量 (mol) 为水浸渣中酸溶锆量 (SrO mol) 和钙量 (Ca, mol) 总和的 1.6~2.4 倍。控制浸煮剂加入量的目的在于使酸溶锆较完全地转化为氯化锆或硝酸锆。因为水浸渣中的硅酸钙与铵盐也会发生类似硅酸锆与铵盐的反应。例如：

$$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2 + 6\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$$
 故加入铵盐的量要考虑水浸渣中的含钙量。铵盐的加入量过少，则酸溶锆反应不完全；加入量过多则浸煮液中剩余的铵盐多，这在后续工序净化时就会多消耗净化剂。本发明即采取上述方案实现其发明目的。

本发明的优点在于不需要使用耐酸加热反应设备；浸煮时亦不会产生难于过滤的硅胶；既可节约浸煮剂和后续工序的净化剂用量及净化时料浆也易于过滤。本发明可回收水浸渣中的酸溶锆 85% 以上，并改变了操作条件，提高了收率、降低了生产成本。

实施例

实施例 1：取碳还原法由天青石制取氢氧化锆溶液的水浸渣 1.2 kg (含钙 (Ca 计) 4.6%，酸溶锆 (SrO 计) 20.9%，铝 (Al_2O_3 计) 3.8%，硅 (SiO_2 计) 4.5%，铁 (Fe_2O_3 计) 1.2%，加入 NH_4Cl 液 (NH_4Cl , 129 克/升) 3 升，此时加入 NH_4Cl , 7.23 mol 为水浸渣中酸溶锆 (SrO 计) 2.4 mol 和钙 (Ca 计) 1.4 mol 总和的

1.9倍。将此料浆在95—100℃下搅煮1小时经过滤、水洗得氯化锶溶液2升(SrCl_2 180克/升, CaCl_2 71克/升, NH_4Cl 0.1克/升, pH 8~9, AlCl_3 0.04克/升, FeCl_3 微量)。水浸渣中的酸溶锶浸煮出94%, NH_4Cl 利用99.9%。

实施例2: 取碳还原法由天青石制取氢氧化锶溶液的水浸渣1kg (含钙(Ca计) 4.6%, 酸溶锶(SrO 计) 20.9%, 铝(Al_2O_3 计) 3.8%, 硅(SiO_2 计) 4.5%, 铁(Fe_2O_3 计) 1.2%, 加入 NH_4NO_3 液(156克/升) 3升, 此时加入的 NH_4NO_3 5.86mol为水浸渣中酸溶锶(SrO 计) 2.02mol和钙(Ca计) 1.15mol总和的1.85倍。将此料浆在95~110℃搅煮1小时, 经过滤水洗得硝酸锶溶液2.2升($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 178.5克/升, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 79克/升, NH_4Cl 0.2克/升, pH 8—9, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.03克/升, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 微量)水浸渣中的酸溶锶浸煮出92%, NH_4Cl 利用率99.9%。

实施例3: 取碳还原法由天青石制取硫化锶溶液的水浸渣1kg (含钙(Ca) 4.3%, 酸溶锶(SrO 计) 10.4%, 铝(Al_2O_3 计) 2.4%, 硅(SiO_2 计) 9.9%, 铁(Fe_2O_3 计) 1.33%, 加入 NH_4Cl 溶液(NH_4Cl , 103克/升) 2升, 此时加入 NH_4Cl , 3.74mol, 为水浸渣中酸溶锶(SrO)计1mol和钙(Ca计) 1.08mol总和的1.85倍。将此料浆在95~100℃下搅煮1小时, 经过滤水洗得氯化锶溶液2升(SrCl_2 62克/升, CaCl_2 55克/升, NH_4Cl 1.2克/升, pH 8—

9AlCl₃<0.05克/升, FeCl₃<0.01克/升)水浸渣中酸溶锶浸出87%, NH₄Cl利用率99%。

实施例4: 取碳还原法由天青石制取硫化锶溶液的水浸渣1kg (含钙(Ca)4.3%, 酸溶锶(SrO计)10.4%, 铝(Al₂O₃计)2.4%, 硅(SiO₂计)9.9%, 铁(Fe₂O₃计)1.33%, 加入NH₄NO₃液(156克/升)2升, 此时加入NH₄NO₃3.9mol为水浸渣中酸溶锶(SrO计)1mol和钙(Ca计)1.08mol总和的1.88倍。将此料浆在95—100°C下搅煮1小时, 经过滤水洗得硝酸锶溶液2升(Sr(NO₃)₂290克/升, Ca(NO₃)₂282克/升, NH₄NO₃2.5克/升, PH8, Al(NO₃)₃<0.05克/升, Fe(NO₃)₃<0.01克/升)水浸渣中酸溶锶浸出85%, NH₄NO₃利用率98.4%。