

铈电积贫液中铈回收试验研究

赵娜,臧文优,栾东武,孙美芬,王杰

(山东国环固废创新科技中心有限公司)

摘要:针对甘肃某公司铈电积贫液含铈较高,酸化沉铈渣铈品位高导致其与低品位矿配矿后碱浸铈回收率低的问题,开展了酸化沉铈—冷却结晶—碱浸—电积试验研究。通过单因素试验考察了 pH、反应温度、搅拌速度和冷却结晶等对酸化沉铈效果的影响,结果表明:在酸化沉铈 pH=5,冷却结晶温度 10℃,碱浸矿浆浓度 20%、Na₂S 质量浓度 85 g/L、NaOH 质量浓度 40 g/L、碱浸时间 1 h、电积 NaOH 质量浓度 70 g/L、电流 4.80 A、阴极与阳极面积比为 5.8:1、电积时间 50 h 的条件下,电积试验铈回收率为 82.29%,阴极铈品位为 92.72%,提高了资源利用率。

关键词:电积贫液;铈;酸化沉淀;碱浸;湿法炼铈

中图分类号:TF818

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)05-0050-04

doi:10.11792/hj20240511

引言

碱性湿法炼铈是铈精矿经碱性溶液浸出和电积处理产出金属铈的过程,为湿法炼铈方法之一。使用该方法生产铈时,会产生大量的铈电积贫液。目前,无隔膜电积贫液的处理方法一般为返回浸出车间或电积贫化,也可通过化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、生物吸附法等方法处理。同时,为分离电积积累的盐,可用还原净化法或低温冷却结晶法处理以净化溶液。

铈电积贫液返回浸出车间的方法操作简单、成本低,大部分生产现场都使用此方法,但电积贫液长时间循环使用会使杂质钠盐逐渐累积,最终严重影响电积的电流效率,因此,必须定期引出部分电积贫液使用其他方法加以处理。电积贫化法为抽出部分铈电积贫液至贫化电解槽进行二次电积,将溶液含铈降至 3~5 g/L 或 1~2 g/L 的方法。采用电积贫化法处理电积贫液,虽可使铈含量降低,但增加了一套电解设备,电耗大;同时,贫化后溶液中的铈也需要采用其他方法进行回收。化学沉淀法是通过加入适量的沉淀剂,使铈离子与沉淀剂发生反应生成难溶沉淀物,从而实现铈离子的回收。离子交换法是一种基于固液界面吸附与交换的技术,阳离子交换树脂能有效吸附铈离子,具有处理效果好、操作简便等优点,但其成本较高,需要进行周期性再生处理。膜分离法是利用特殊的膜材料将废水中的铈离子与其他离子分离的技术,具有选择性好、处理效率高、操作简便等优点,但

成本较高,膜污染问题也需要重视。生物吸附法是利用某些生物体对金属离子有较强吸附能力的特点进行铈的回收,具有处理效果好、成本低、资源回收率高等优点,但其操作条件对生物体的适应性要求较高^[1-3]。还原净化法是指用金属铈或铁屑还原电积贫液中的硫代铈酸钠和硫代硫酸钠,从而提高电流效率、改善铈电积过程;用金属铈还原由于消耗大量的铈,尚未在工业上广泛应用;用铁屑还原可有效降低电积贫液中硫代铈酸钠和硫代硫酸钠含量,但该方法对电积贫液中的惰性钠盐没有作用,处理后贫液中仍含有大量杂质钠盐。低温冷却结晶法是通过低温使溶液中的杂质钠盐结晶析出,从而达到净化的目的,过程简单,操作方便,但析出的晶体含杂盐较多,浓缩时必须捞渣,目前还没有很好的处理方法,只能暂时堆存^[4-7]。

甘肃某公司含铈金精矿采用碱浸和无隔膜电积的方法提铈,铈电积贫液一部分返回用于碱浸调浆,另一部分进入酸化槽,经酸化产生硫化铈沉淀以回收贫液中的铈^[8]。该工艺启用后,每天会生成大量酸化沉铈渣,由于酸化沉铈渣含铈较高,和低品位铈矿进行配矿浸出会造成铈损失,且酸化沉铈工艺引入了大量硫酸根离子,导致溶液中的钠盐进一步累积。随着季节温度的变化,温度较低时这些钠盐结晶析出会堵塞管道,影响生产的正常运行。为解决上述问题,提高铈回收率,进一步优化酸化沉铈工艺,本文针对甘肃某公司生产现场的铈电积贫液开展研究,以期有效回收铈,提高资源利用率,增加企业

效益。

1 试验原料

甘肃某公司锑电积贫液分析结果如表 1 所示。

表 1 锑电积贫液分析结果
Table 1 Analysis results of antimony electrolytic deposition lean solution

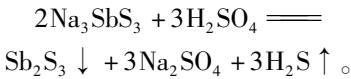
pH 值	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Na}_2\text{S})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NaOH})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
14.3	9.15	0.34	42	60

由表 1 可知:锑电积贫液为强碱性体系,含有大量的 Na_2S 和 NaOH ,Sb 质量浓度为 9.15 g/L ,有较高的回收利用价值,有害元素 As 质量浓度为 0.34 g/L 。

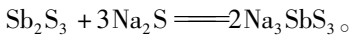
2 试验原理与方法

2.1 试验原理

锑电积贫液中的 Sb 主要以硫代亚锑酸钠 (Na_3SbS_3) 形式存在,与硫酸发生如下反应:

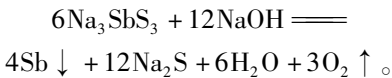


得到的硫化锑 (Sb_2S_3) 用 Na_2S 和 NaOH 溶液作为浸出剂进行碱性浸出, Sb_2S_3 与 Na_2S 发生反应,生成水溶性化合物硫代亚锑酸钠 (Na_3SbS_3):



溶液中加入 NaOH 抑制 Na_2S 水解和氧化,有利于 Na_3SbS_3 的稳定存在。

Na_3SbS_3 在溶液中解离为 Na^+ 和 $[\text{SbS}_3]^{3-}$,在 $\text{pH} = 13.6 \sim 14.2$, $[\text{SbS}_3]^{3-}$ 配位离子稳定。采用不溶阳极,在直流电作用下 $[\text{SbS}_3]^{3-}$ 被还原沉积在阴极上,在阳极发生生成氧气和水的反应:



2.2 试验方法

试验分为酸化沉锑和碱浸—电积两部分。试验流程如图 1 所示。

酸化沉锑试验步骤:取生产现场锑电积贫液进行持续搅拌,并缓慢加入 98 % 浓硫酸调至一定 pH,维持 pH 稳定 10 min 后停止搅拌,分别分析酸化反应后液和酸化沉锑渣中锑品位。试验分别考察 pH、反应温度、搅拌速度和冷却结晶对酸化沉锑效果的影响。

碱浸—电积试验步骤:取酸化沉锑渣搅拌调浆,加入 Na_2S 和 NaOH 作为浸出剂进行碱浸,浸出结束

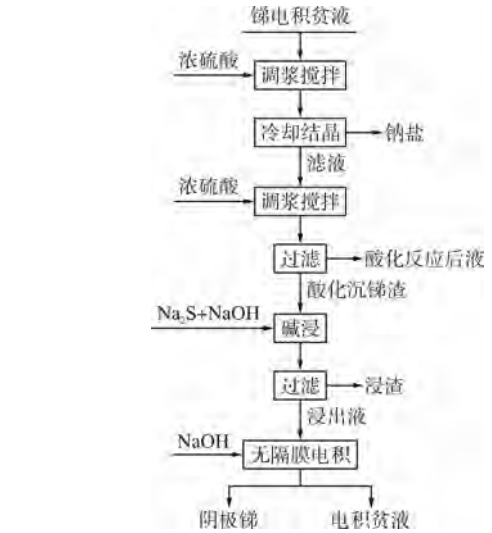


图 1 试验流程
Fig. 1 Test flow chart

后,分别化验浸渣和浸出液中锑含量。浸出液加入 NaOH 作为电积液,采用小型直流电源进行无隔膜电积试验,不锈钢板作为阴阳极,得到阴极锑和电积贫液。

3 试验结果和分析

3.1 酸化沉锑试验

3.1.1 pH 条件试验

在温度为室温 ($15 \text{ }^\circ\text{C}$, 因反应放热,试验实际温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$)、搅拌速度为 $1\,400 \text{ r/min}$ 、酸化时间为 1 h 的试验条件下,考察 pH 对酸化沉锑效果的影响。结果如表 2 所示。

表 2 酸化沉锑 pH 条件试验结果
Table 2 pH condition test results of antimony precipitation by acidification

pH 值	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
8	8.49	0.34
7	7.81	0.32
6	0.38	0.26
5	0.29	0.03
4	0.19	0.03
3	0.10	0.01
2	0.10	0.01
1	0.10	0.01

由表 2 可知:随着 pH 降低,酸化反应后液中 Sb 和 As 质量浓度都降低;pH 值为 5 时,酸化反应后液中 Sb 和 As 质量浓度都降至较低范围,继续降低 pH, Sb 和 As 的质量浓度降低不大。考虑生产成本,选择

酸化沉锑 pH 值为 5。

3.1.2 反应温度条件试验

在搅拌速度为 1 400 r/min、酸化时间为 1 h、pH 值为 5 的试验条件下,考察反应温度对酸化沉锑效果的影响。结果如表 3 所示。

表 3 酸化沉锑反应温度条件试验结果
Table 3 Reaction temperature condition test results of antimony precipitation by acidification

反应温度/℃	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
40	0.29	0.03
60	0.29	0.02
80	0.29	0.01

由表 3 可知:提高反应温度,酸化反应后液中 Sb 质量浓度未降低,酸化沉锑效果没有改善;As 质量浓度略有降低,因此无需提高酸化沉锑反应温度,在室温条件下进行酸化沉锑即可。

3.1.3 酸化时间条件试验

在温度为室温、搅拌速度为 1 400 r/min、pH 值为 5 的试验条件下,考察酸化时间对酸化沉锑效果的影响。结果如表 4 所示。

表 4 酸化沉锑酸化时间条件试验结果
Table 4 Reaction time condition test results of antimony precipitation by acidification

酸化时间/h	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.29	0.03
1.5	0.25	0.03
2	0.19	0.02

由表 4 可知:随着酸化时间的增加,酸化反应后液中 Sb 和 As 质量浓度均有所降低,但降低幅度较小。从技术性和经济性综合考虑,选择控制酸化时间为 1 h 为宜。试验中反应较为剧烈,无法将酸化时间控制在 1 h 以内,因此未进行低于 1 h 的试验。

3.1.4 搅拌速度条件试验

在温度为室温、酸化时间为 1 h、pH 值为 5 的试验条件下,考察搅拌速度对酸化沉锑效果的影响。结果如表 5 所示。

由表 5 可知:提高搅拌速度对沉锑和沉砷效果没有明显改善,搅拌速度过低,酸化反应后液中的锑和砷质量浓度有所升高,酸化沉锑搅拌速度选择 1 100 r/min。

表 5 酸化沉锑搅拌速度条件试验结果
Table 5 Agitation rate condition test results of antimony precipitation by acidification

搅拌速度/(r · min ⁻¹)	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
800	0.68	0.05
1 100	0.29	0.02
1 400	0.29	0.02
1 700	0.29	0.02
1 900	0.29	0.01

3.1.5 酸化沉锑—冷却结晶试验

由于实际生产中锑电积贫液长期循环使用,贫液中含有大量有害杂质(如多硫化钠、硫代硫酸钠、硫酸钠等杂质钠盐),酸化沉锑中硫酸的使用加大了溶液中钠盐的积累。酸化沉锑试验发现,试验结束时有钠盐结晶析出,对固液分离效率造成影响。若不加以解决,在后续浸出和电积过程中,由于温度变化,这些结晶析出会堵塞管道,影响浸出和电积过程的正常运行。对电积贫液进行酸化沉锑—冷却结晶试验,使钠盐和硫化锑分步结晶分离。

在温度为室温、搅拌速度为 1 100 r/min、酸化时间为 1 h、pH 值为 5 的试验条件下,考察增加冷却结晶流程对酸化沉锑效果的影响。试验先使用浓硫酸调节 pH = 8, pH 稳定后将溶液冷却降温至 10 ℃,此时溶液中会析出大量钠盐,对溶液进行过滤后继续进行酸化试验,使 pH 值达到 5。结果如表 6 所示。

表 6 酸化沉锑—冷却结晶试验结果
Table 6 Test results of antimony precipitation by acidification – cooling crystallization

pH 值	$\rho(\text{Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
8	8.49	0.34
5	0.29	0.05

由表 6 可知:在酸化沉锑后增加冷却结晶流程,与仅酸化沉锑试验结果相比,沉锑效果相当,钠盐和硫化锑分步结晶沉淀分离的方案可行。

3.2 碱浸—电积试验

由于酸化沉锑渣含锑较高,如果与低品位锑矿进行配矿浸出,锑回收率较低,故将酸化沉锑渣单独进行碱浸,得到的高浓度锑浸出液直接使用电积工艺回收^[5-6]。

3.2.1 酸化沉锑渣碱浸试验

分别以酸化沉锑搅拌速度试验中 1 100 r/min 条件下所得的酸化沉锑渣 1(含水 65 %,含 Sb 24.77 %)

和酸化沉锑—冷却结晶试验中所得的酸化沉锑渣 2 (含水 68 % ,含 Sb 28.21 %)作为原料进行碱浸试验。在矿浆浓度为 20 % ,Na₂S 质量浓度为 85 g/L,

NaOH 质量浓度为 40 g/L,碱浸时间为 1 h 的试验条件下,考察浸出温度对两种酸化沉锑渣浸出效果的影响。结果如表 7 所示。

表 7 酸化沉锑渣碱浸试验结果

Table 7 Alkaline leaching test results of the residue from antimony precipitation by acidification

试验原料	浸出温度/℃	$\rho(\text{浸出液 Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	浸渣产率/%	浸渣 Sb 品位/%	Sb 浸出率/%
酸化沉锑渣 1	15	55.49	5.59	5.61	98.73
	60	58.17	3.54	3.36	99.52
酸化沉锑渣 2	15	56.75	5.16	5.08	99.07
	60	62.04	2.76	1.02	99.90

由表 7 可知:酸化沉锑渣在室温条件下的锑浸出率为 99 % 左右;增加浸出温度,锑浸出率无明显升高,故不需要增加浸出温度。

将本次试验得到的浸出液静置 3 d 后,发现两种浸出液中均没有硫化锑析出,说明浸出液性质稳定。

3.2.2 锑浸出液电积试验

以上述试验中室温条件下得到的两种浸出液作为原料进行无隔膜电积试验。在 NaOH 质量浓度为 70 g/L,电流为 4.80 A,阴极与阳极面积比为 5.8 : 1,电积时间为 50 h 的试验条件下,考察两种不同的浸出液在电积试验中的电流效率和锑回收率。结果如表 8 所示。

表 8 锑浸出液电积试验结果

Table 8 Test results of electrolytic deposition of antimony leachate

试验原料	$\rho(\text{浸出液 Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	电积贫液产率/%	$\rho(\text{电积贫液 Sb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	阴极 Sb 品位/%	Sb 回收率/%	电流效率/%
浸出液 1	55.49	84.26	13.54	89.98	79.44	43.86
浸出液 2	56.75	93.82	10.71	92.72	82.29	54.38

以浸出液 1 为原料的电积试验开始 3 h 后,阴极即有晶体析出,并沉积在电积槽底部,生成的晶体含有大量硫酸钠;以浸出液 2 为原料的电积试验未见晶体析出。

由表 8 可知:以浸出液 1 为原料的阴极锑品位及电流效率均低于另一组,这是因为浸出液 1 未经过冷却结晶分离钠盐,造成大量无机盐积累,直接影响了电积试验的电流效率,同时也降低了阴极锑产品的纯度。浸出液 2 为酸化沉锑—冷却结晶工艺产生的,电积试验中未见晶体析出,试验指标较好,阴极锑品位为 92.72 % ,Sb 回收率为 82.29 % 。

4 结 论

本文针对甘肃某公司的锑电积贫液进行酸化沉锑—冷却结晶—碱浸—电积工艺试验研究,得出以下结论:

1)酸化沉锑—冷却结晶试验条件为搅拌转速 1 100 r/min,pH = 8,冷却降温至 10 ℃,过滤分离结晶后继续调节至 pH = 5,固液分离后得到酸化沉锑渣。

2)酸化沉锑渣碱浸试验条件为室温,矿浆浓度 20 % ,Na₂S 质量浓度 85 g/L,NaOH 质量浓度

40 g/L,碱浸时间 1 h,固液分离得到浸出液。
3)浸出液电积试验条件为 NaOH 质量浓度 70 g/L,电流 4.80 A,阴极与阳极面积比为 5.8 : 1,电积时间 50 h。电积试验锑回收率为 82.29 % ,阴极锑品位为 92.72 % ,电流效率 54.38 % 。
4)采用酸化沉锑—冷却结晶—碱浸—电积工艺能够有效回收该公司生产现场锑电积贫液中锑,提高资源利用率。

[参 考 文 献]

[1] 胡献舟,邓琴,王海萍,等. 国内外含锑废水处理技术研究进展[J]. 环境保护,2021,49(24):71-74.
[2] 徐清华,樊鹏,董红钰,等. 吸附法去除水中锑的研究进展综述[J]. 土木与环境工程学报(中英文),2020,42(6):143-152.
[3] 金旭,游少鸿,林华,等. 离子交换树脂对水中锑的吸附性能研究[J]. 工业安全与环保,2016,42(2):29-32,36.
[4] 赵天从. 锑[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
[5] 赵瑞荣. 锑冶金物理化学[M]. 长沙:中南大学出版社,2003:135-136.
[6] 舒余德. 锑电积添加剂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1984(5):28-31.
[7] 欧阳小雪,张国平,李海霞,等. 用硫酸盐还原菌去除废水中锑的实验研究[J]. 地球与环境,2014,42(5):663-668.
[8] 王宪忠,张绍辉,李明亮,等. 含锑金精矿碱性硫化钠浸出锑研究与工业实践[J]. 贵金属,2019,40(1):42-46.

2013,29(1):1-17.

[21] 王路.河南嵩县下蒿坪一店房金矿床地质地球化学特征[D].焦作:河南理工大学,2012.

[22] 雷小林,王瑞,魏成.构造地球化学方法评述及其在隐伏矿体预测中的应用[J].矿床地质,2012,31(增刊1):913-914.

[23] 李永峰,毛景文,胡华斌,等.东秦岭钼矿类型、特征、成矿时代及其地球动力学背景[J].矿床地质,2005,24(3):292-304.

[24] 李莉,卿敏,陈祥.河南前河金矿床地球化学特征[J].黄金地质,1999,5(3):75-80.

[25] 吴新国,李文宣.河南瑶沟金矿床形成机理[J].河北地质学院学报,1994,17(6):532-540.

[26] 张国伟,郭安林,刘福田,等.秦岭造山带三维结构及其动力学分析[J].中国科学(D辑:地球科学),1996,26(增刊1):1-6.

[27] HAN Y G,ZHANG S H,PIRAJNO F,et al. Evolution of the Mesozoic granites in the Xiong'ershan - Waifangshan region, western Henan Province, China, and its tectonic implications[J]. Acta Geologica Sinica,2007,81(2):253-265.

[28] 唐克非,李建威.河南嵩县前河金矿矿化特征、成矿时代与矿床成因[J].矿物学报,2009,29(增刊1):136-137.

[29] 要梅娟,申俊峰,李胜荣,等.河南嵩县前河金矿黄铁矿的热电性、热爆特征及其与金矿化的关系[J].地质通报,2008,27(5):649-656.

[30] 唐克非.华北克拉通南缘熊耳山地区金矿床时空演化、矿床成因及成矿构造背景[D].武汉:中国地质大学,2014.

[31] 汪在聪,李胜荣,申俊峰.河南省前河构造蚀变岩型金矿的砂卡岩化及其找矿意义[J].矿床地质,2008,27(6):751-761.

[32] 朱沛云,胡斌,赖峰,等.河南省前河金矿矿床成因及成矿模式探讨[J].地质找矿论丛,2014,29(2):199-205.

Structural primary halo characteristics of Qianhe Gold Deposit in western Henan and its indication for deep prospecting

Cao Xuefeng¹, Qu Hailang¹, Shi Pengliang¹, Han Biao¹, Wang Mengqi², Zhang Shaoyuan¹, Cui Yanfei¹
(1. Geological Corporation of China Gold Group; 2. China National Gold Group Co., Ltd.)

Abstract: Qianhe Gold Deposit in western Henan is a typical tectonic altered rock type gold deposit, and the ore body is controlled by the near EW trending tectonic belt. The study of tectonics shows that the area has undergone multi-stage evolution, forming 3 structures in the direction of near EW, NE, and SN, and different structures play a controlling or destructive role in the ore body. The F₄ fault is a typical representative of the near EW structure, which is the ore-hosting structure of No. IV ore belt. Through the analysis of structural primary halo in No. IV ore belt, it is considered that the head halo elements are mainly anomalous in the middle and inner zones, and the near-ore halo elements are mainly anomalous in the inner zone. The distribution of tail halo elements is quite different, which may be related to the great variation of element mutation coefficient. The deep part of Exploration Line 83 in Level 00 of Shengou ore section and the deep part of Exploration Line 43 - Exploration Line 45 in Level 260 of Shijialing ore section have good prospecting prospects.

Keywords: Qianhe Gold Deposit; structural primary halo; deep prospecting; structural altered rock type; ore-controlling structure; prospecting prospects

(上接第 53 页)

Experimental study on antimony recovery from antimony electrolytic deposition lean solution

Zhao Na, Zang Wenyou, Luan Dongwu, Sun Meifen, Wang Jie
(Shandong Guohuan Solid Waste Innovative Technology Center Co., Ltd.)

Abstract: In response to the high content of antimony in the lean solution of antimony electrolytic deposition and the high grade of antimony in the agitation rate antimony residue from acidification and precipitation, which leads to low antimony recovery in alkaline leaching after blending with low-grade ore, experiments were conducted on acidification and precipitation of antimony cooling crystallization - alkaline leaching - electrolytic deposition process. Through single-factor acidification and precipitation experiments, the effects of pH, reaction temperature, agitation rate, and cooling crystallization on the effect of acidification and precipitation of antimony were investigated. The results show that under the conditions of pH 5 for acidification and precipitation of antimony, a cooling crystallization temperature of 10 ℃, a slurry concentration of 20 % for alkaline leaching, Na₂S concentration of 85 g/L, NaOH concentration of 40 g/L, alkaline leaching time of 1 h, NaOH concentration of 70 g/L in the electrolytic deposition solution, current of 4.80 A, cathode area to anode area ratio of 5.8:1, and electrolytic deposition time of 50 h, the antimony recovery rate in the electrolytic deposition experiment reached 82.29 %, with an antimony grade on the cathode of 92.72 %, thus enhancing resource utilization.

Keywords: electrolytic deposition lean solution; antimony; acidification and precipitation; alkaline leaching; wet antimony refining