



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114318010 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202111682256.1

G22B 3/44 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.29

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101432464 A, 2009.05.13

申请公布号 CN 114318010 A

CN 109970089 A, 2019.07.05

CN 101704541 A, 2010.05.12

(43) 申请公布日 2022.04.12

CN 110153156 A, 2019.08.23

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

US 2021221715 A1, 2021.07.22

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

审查员 陈少东

(72) 发明人 顾汉念 郭腾飞 王宁 代杨

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901

专利代理师 袁善民

(51) Int. Cl.

G22B 26/20 (2006.01)

G22B 3/16 (2006.01)

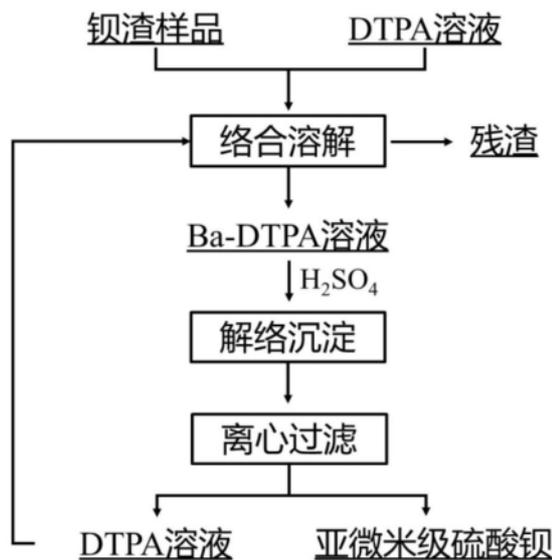
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种本发明提供了用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,属于化工废渣综合利用技术领域,包括以下步骤:将钡渣置于DTPA溶液中,进行溶解反应,过滤分离,得到Ba-DTPA溶液,调节所述Ba-DTPA溶液的pH值,得到亚微米硫酸钡沉淀,分离,得到硫酸钡,该方法为钡渣的综合利用提供新途径,不仅回收利用了钡渣中的钡资源,降低了钡渣的环境影响,与此同时钡的去除还降低了残渣的比重,便于残渣在建材领域的添加使用。



1. 一种用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,其特征在于,将钡渣置于DTPA溶液中,进行络合反应,反应温度60-80°C,反应时间1-5h,pH值9.0-12.0,DTPA溶液浓度0.1-0.3mol/L,液固比50-100mL/g,过滤分离,得到Ba-DTPA溶液,用硫酸调节所述Ba-DTPA溶液的pH值至7.0-8.5,得到亚微米硫酸钡沉淀,亚微米硫酸钡沉淀的平均直径为300-500nm,分离,得到硫酸钡。

2. 根据权利要求1所述用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,其特征在于,钡渣置于DTPA溶液中之前还包括粉碎研磨的过程。

3. 根据权利要求2所述用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,其特征在于,钡渣研磨粒度为小于200目。

用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工废渣综合利用技术领域,特别是涉及一种用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法。

背景技术

[0002] 钡渣是重晶石生产钡盐过程中产生的一种工业固体废渣,每生产1吨钡盐会产生0.8-1.0吨的钡渣。受原矿重晶石以及生产工艺等条件的限制,钡渣中有35%-40%钡残留(以BaO计),其主要存在形式包括硫酸钡、硅酸钡等。目前钡渣主要采用堆存方式处置,不仅占用大量农田土地,而且钡渣中的溶解态钡随雨水渗入地下,造成地下水污染,使环境受到严重威胁。一方面,钡渣具有一定的建材活性,可以生产钡渣砖等建材制品;但由于钡渣的含钡量高,导致用钡渣生产的建材制品比重较大,制约其在建材方面的推广使用。另一方面,钡渣中高含量的钡可以作为二次资源加以回收利用。因此,提取利用钡渣中的钡资源,不仅能够降低钡渣的环境危害、扩大钡渣的使用范围,同时可以实现其中钡资源的二次利用。

[0003] 目前钡渣中钡的回收利用已有一些研究,但同时存在钡的回收效率低、酸耗高等问题。中国专利申请号为201610510637.4,“氯化钡生产方法”的授权专利,报道了研磨-盐酸浸取-双氧化-除杂-蒸发浓缩制取氯化钡的方法。中国专利申请号为202011180422.3,“一种利用钡渣制备硝酸钡的工艺”的专利,以硝酸为提取液,从钡渣中提取钡制得硝酸钡。中国专利申请号为201910418619.7,“一种利用钡渣制备硫酸钡的方法和系统”的专利,提出采用硫酸磨浸转化、重力浮选、溶液除杂的方法得到了硫酸钡产品。

[0004] 上述已有技术存在一些不足,不管是盐酸、硝酸还是硫酸,都存在大量的酸消耗,造成严重的环境污染,同时由于无机酸不能溶解钡渣中含有的硫酸钡,所以无机酸对钡渣中钡的回收率也较低。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,以解决上述技术存在的问题,该方法不仅得到了亚微米级硫酸钡产品,同时减少了环境污染,具有实际的利用价值和经济意义。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0007] 本发明提供一种用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的方法,将钡渣置于DTPA(二乙基三胺五乙酸)溶液中,进行络合反应,过滤分离,得到Ba-DTPA溶液,所述Ba-DTPA溶液中钡的浸出率在70%以上,用硫酸调节所述Ba-DTPA溶液的pH值,使Ba-DTPA络合物解络并与硫酸根进行沉淀反应,得到亚微米硫酸钡沉淀,分离,得到硫酸钡。将硫酸钡沉淀分离后,所得含DTPA滤液调高pH后可循环使用,循环利用对钡渣中钡的浸出率可达60%以上。

[0008] 本发明提出用DTPA从钡渣中浸出钡并制备硫酸钡的新方法,DTPA溶液络合钡渣中难溶解的含钡物相,使钡进入溶液,随后通过硫酸调节pH解络钡离子制得亚微米级硫酸钡;

络合溶出和解络合过程效率高,且DTPA溶液可以循环利用,实现钡渣中钡资源的高效回收利用,为钡渣的综合利用提供新的技术思路,从而实现钡渣减量化和资源化。

[0009] 进一步地,钡渣置于DTPA溶液中之前还包括粉碎研磨的过程。

[0010] 进一步地,钡渣研磨粒度为小于200目。

[0011] 进一步地,所述溶解反应条件为:反应温度60-80℃,反应时间1-5h,pH值9.0-12.0,DTPA溶液浓度0.1-0.3mol/L,液固比50-100mL/g。

[0012] 进一步地,调节所述Ba-DTPA溶液的pH值至7.0-8.5。

[0013] 进一步地,所述亚微米硫酸钡沉淀的平均直径为300-500nm。

[0014] 本发明公开了以下技术效果:

[0015] DTPA作为一种有机络合剂,可以络合溶解硫酸钡。在此基础上,本发明采用DTPA作为浸取剂,对钡渣中的含钡矿物浸取率较高。通过少量硫酸降低浸出液的pH从而使Ba-DTPA解络,最终得到价值较高的亚微米级硫酸钡产品,同时浸出液还可循环使用。浸取反应完成后,残渣重量大幅度降低,浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废,不仅回收利用了钡渣中的钡资源,降低了钡渣的环境影响,与此同时钡的去除还降低了残渣的比重,便于残渣在建材领域的添加使用。本发明技术方案与已有技术相比具有效率高、环境友好、试剂可循环利用等特点,适于推广使用。

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0017] 图1为用DTPA从钡渣中浸出钡并制备亚微米级硫酸钡的主要工艺流程图。

具体实施方式

[0018] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0019] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值,以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0020] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与上述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0021] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多

种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0022] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0023] 本发明用DTPA从钡渣中浸出钡并制备亚微米级硫酸钡的主要工艺流程图见图1。

[0024] 实施例1

[0025] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以100mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到81.84%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至8.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为400nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0026] 实施例2

[0027] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以75mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到78.52%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至8.5,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为300nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0028] 实施例3

[0029] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到78.64%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0030] 实施例4

[0031] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.20mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到77.18%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液循环可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离

子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0032] 实施例5

[0033] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.30mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到74.89%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0034] 实施例6

[0035] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为70℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到76.00%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0036] 实施例7

[0037] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为60℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到75.20%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0038] 实施例8

[0039] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为3h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到74.46%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0040] 实施例9

[0041] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为1h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到74.05%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0042] 实施例10

[0043] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为11,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到80.00%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0044] 实施例11

[0045] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为9,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到75.17%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为500nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0046] 实施例12

[0047] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到78.64%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至8.5,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为300nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0048] 实施例13

[0049] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到

78.64%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至8.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到亚微米级硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径为400nm,DTPA滤液可进行循环使用。浸取后钡渣重量只有原来的一半,浸取后钡渣中无可溶性钡离子,根据《国家标准危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB5085.3-2007)》规定,由危险固废转变为一般固废。

[0050] 对比例1

[0051] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到浓度仅为0.025mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可仅有7.7%。无法达到回收钡的目的。

[0052] 对比例2

[0053] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到78.64%。用硫酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至9.5时,搅拌、静置后无沉淀生成。

[0054] 对比例3

[0055] 将钡渣样品放入研磨机,进行破碎,并研磨过200目筛。将过筛后的钡渣以50mL/g的液固比加入到0.10mol/L的DTPA溶液中进行络合溶解反应,反应温度为80℃,反应时间为5h,溶液pH值为12,反应完成后将混合液离心分离得到含钡溶液,钡的溶出率可达到78.64%。用盐酸溶液调节上述含钡溶液,使pH值降低至7.0,搅拌、静置后过滤,过滤得到硫酸钡产品及DTPA浸出液,经洗涤后烘干所得硫酸钡产品,平均粒径明显大于1 μ m,与本发明实施例产品不一致。

[0056] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

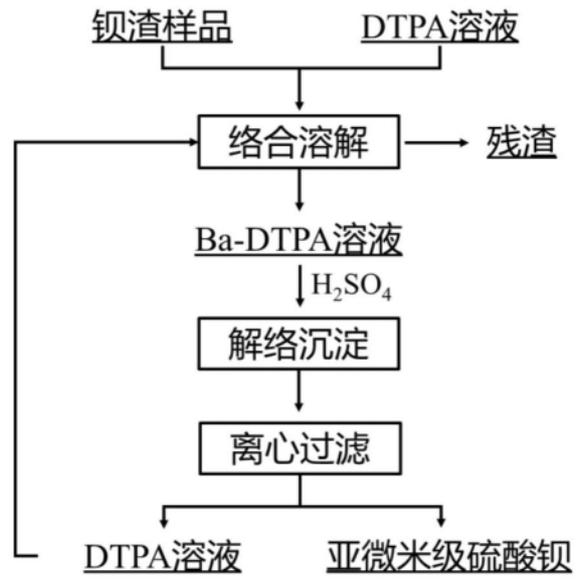


图1