



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103060580 B

(45) 授权公告日 2014.06.25

(21) 申请号 201310010537.1

(22) 申请日 2013.01.11

(73) 专利权人 湖南宝盈新材料有限公司

地址 413001 湖南省益阳市资阳区长春东路
政务服务中心 517 号

(72) 发明人 杨泱 刘卫

(74) 专利代理机构 益阳市银城专利事务所
43107

代理人 舒斌

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

审查员 黄霞

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法

(57) 摘要

本发明公开了一种工艺简单、锆洗脱率高的钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法,其特征是它包括以下步骤:萃取、洗涤,本发明工艺简单,操作方便,锆洗脱率高,可达 98% 以上,同时,降低了人工成本,也提高了钪的收率。

1. 一种钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法,其特征是它包括以下步骤:

(1)萃取:在萃取槽内对钛白生产废酸水采用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取后得到含钪有机相;或者将粗氢氧化钪碱饼或粗氧化钪用盐酸或硫酸溶解,并过滤,得到清亮富钪溶液,用 P204—TBP—煤油萃取剂对其萃取,得含钪有机相;

(2)洗涤:将步骤(1)得到的含钪有机相用浓度为 27% 双氧水溶液、浓度为 2mol/L ~ 6mol/L 的硫酸、浓度为 0.1mol/L ~ 1mol/L 的氢氟酸溶液经 10 ~ 20 级串级洗涤,氢氟酸溶液与含钪有机相的体积比为 1:1/3 ~ 3,硫酸和双氧水与含钪有机相的体积比为 1:1/3 ~ 3;萃取槽的第 1 级加入空白有机相作为萃取剂,空白有机相为含钪有机相的 1% ~ 50%,第 2 级加含钪有机相;最后 1 ~ 5 级为除锆段,加氢氟酸溶液洗涤锆,每级混合时间为 2min ~ 15min,每一级都设氢氟酸洗液进口和出口,除锆段的第一级的洗液排出,其余级的洗液返回至萃取槽除钛段的硫酸加入级,即将含钪多的洗液返回至萃取槽萃回有机相;其余级数为除钛段,加双氧水或硫酸洗钛,得到经洗钛除锆后的含钪有机相。

2. 根据权利要求 1 所述的钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法,其特征是在步骤(2)中,双氧水在除钛段分级间隔加入萃取槽。

钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土元素的分离方法,具体地说是一种钛白废酸提钪中钛钪锆的分离方法。

背景技术

[0002] 钪属于稀土元素中的一种,在自然界中的含量极少,钪在地壳里的含量只有 5×10^{-6} ,不但和其他轻元素相比要低不少,在整个稀土元素中含量也仅属中等,大概只有铈的1/10。而钪的用途却极为广泛,如用于具有节电、使用寿命长、破雾能力强、发光效率好的钪钠灯,用于太阳能光电池、 γ 射线源以及用于合金材料方面、有机化学添加剂等等。由于其含量稀少,故提取工艺极为复杂,且成本较高,因此价格也昂贵,在多数领域只是作为添加剂使用,被誉为神奇的调料。

[0003] 钪的提取自上世纪八十年代以来已有过诸多的研究,主要是从其他矿物中作为一种副产物提出,如稀土矿、钒钛矿、钛铁矿、铝土矿及钨矿等。我国钛白粉厂生产钛白粉主要都是用硫酸法,每生产一吨钛白粉产生的废酸量为 $5\text{m}^3 \sim 6\text{m}^3$,其中含Sc量为 $10\text{g}/\text{m}^3 \sim 20\text{g}/\text{m}^3$,每万吨钛白粉可产生含 $500\text{kg} \sim 1200\text{kg}$ Sc的废酸,因此具有可观的回收价值。

[0004] 目前,钛白废酸提钪主要都是用萃取法,但钛白废酸中钛铁锆等杂质含量较高,其中的钛铁可通过硫酸洗涤及草酸沉淀而除去,而锆(约为 $40\text{g}/\text{m}^3$)因其行为与钪极其相似,在整个提钪过程中会一直伴随钪至产品中。因锆的影响,得到的粗氧化钪的总量往往在90%左右,其中锆的含量在3%~10%左右,因此极有必要对粗氧化钪进行提纯处理。

[0005] 为了除去原料液中的锆,张江娟等在《含钪料液中杂质的去除》(湿法冶金第25卷第4期总第100期P203)文中公开了对于负载有钪和锆的有机相,在盐酸介质中,用低浓度氢氟酸溶液洗涤,可以将锆分离。但同时,由于氟离子与钪也会配合,使得钪有一定损失,因而在洗锆时,洗涤次数不宜过多,振荡时间也不宜过长。洗脱Zr宜在洗脱Fe、Al之后进行,因为有机相中铁、铝浓度远高于锆的浓度。

[0006] 谢丽娜在《钪锆的萃取分离》(稀土1991年第12卷第5期)文中讨论了对含钪有机相用稀氢氟酸溶液除锆中,稀氢氟酸溶液浓度及单级洗涤和错流洗涤对洗涤效果的影响。试验结果表明,对5% P507的负载有机相用0.4% HF洗涤效果最好,而对3% P204的负载有机相则0.5% HF为宜,且从实验数据看三级错流洗涤比单级单次洗涤的效果要好。然而,申请人在实验中,实验数据表明,三级错流洗涤的效果比单级单次洗涤要差。因为三级错流洗涤增加了有机相与洗液的接触时间,导致洗下的锆再次被萃回有机相。

[0007] 采用单级单次洗涤虽能洗脱96%以上的锆,但仍有少量的锆残留在有机里,若再经多次单级洗涤,则因有机相中锆含量已大大下降,钪将会较多的被洗脱;同时,采用的单级洗涤在洗涤过程中需要人为控制混合时间,洗涤完后需要人为的将有机相和水相分开,操作较麻烦。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种工艺简单、锆洗脱率高的钛白废酸提铈中钛铈锆的分离方法。

[0009] 本发明是采用如下技术方案实现其发明目的的,在洗涤段,采用多级萃取槽单级连续多次洗涤的除锆方法,既能洗脱绝大部分的锆,又能避免铈的过多损失。即在串级洗涤除钛铁步骤中,在最后一级或多级加入氢氟酸溶液,通过改变两相流量控制单级搅拌时间在 15min 之内,用于洗涤锆,氢氟酸洗液自加氢氟酸的每一级流出,含铈少的洗液可直接排掉,而含铈多的洗液可返回至萃取槽内通过同有机相的长时间接触,使铈再被萃回有机相。该方法串级洗铈及单级多次洗锆同步进行,无需另外增加洗锆步骤,且洗锆可连续进行,易于控制洗涤时间,操作简便。

[0010] 一种钛白废酸提铈中钛铈锆的分离方法,它包括以下步骤:

[0011] (1)萃取:在萃取槽内对钛白生产废酸水采用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取后得到含铈有机相;或者将粗氢氧化铈碱饼或粗氧化铈用盐酸或硫酸溶解,并过滤,得到清亮富铈溶液用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取,得含铈有机相;

[0012] (2)洗涤:将步骤(1)得到的含铈有机相用浓度为 27% 双氧水溶液、浓度为 2mol/L ~ 6mol/L 的硫酸、浓度为 0.1mol/L ~ 1mol/L 的氢氟酸溶液经 10 ~ 20 级串级洗涤,氢氟酸溶液与含铈有机相的体积比为 1:1/3 ~ 3,硫酸和双氧水与含铈有机相的体积比为 1:1/3 ~ 3;萃取槽的第 1 级加入空白有机相作为萃取剂,第 2 级加含铈有机相;最后 1 ~ 5 级加氢氟酸溶液洗涤锆为除锆段,每级混合时间为 2min ~ 15min,每一级都设氢氟酸洗液进口和出口;其余级数加双氧水或硫酸洗铈为除铈段,得到经洗铈除锆后的含铈有机相。

[0013] 本发明在步骤(2)中,空白有机相为含铈有机相的 1% ~ 50%。

[0014] 为避免过量的双氧水在搅拌过程中的分解,本发明在步骤(2)中,双氧水在除铈段分级间隔加入萃取槽。

[0015] 为进一步回收洗液中的铈,本发明在步骤(2)中,除锆段的第一级的洗液排出,其余级的洗液返回至萃取槽除铈段的硫酸加入级,即将含铈多的洗液返回至萃取槽萃回有机相。

[0016] 由于采用上述技术方案,本发明较好的实现了发明目的,其工艺简单,操作方便,锆洗脱率高,可达 98% 以上,同时,降低了人工成本,也提高了铈的收率。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0018] 实施例 1:

[0019] 一种钛白废酸提铈中钛铈锆的分离方法,它包括以下步骤:

[0020] (1)萃取:在萃取槽内对钛白生产废酸水采用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取后得到含铈有机相;或者将粗氢氧化铈碱饼或粗氧化铈用盐酸或硫酸溶解,并过滤,得到清亮富铈溶液用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取,得含铈有机相;

[0021] 本实施例取原料钛白废酸中铈浓度为 15.68mg/L,钛浓度为 6.92g/L,锆 40mg/L。在 50L 萃取槽内经 3 级萃取,以体积计算,取二(2-乙基己基磷酸)P204 为 6% ~ 15% (本实施例为 6%),磷酸三丁酯 TBP 为 4% ~ 6% (本实施例为 6%),其余为煤油,萃取剂与废酸的体积比为 1:10,混合时间为 10min,得到含铈有机相,含铈有机相中钛浓度为 3.3g/L,

锆浓度为 36mg/L, 萃余液含钪为 0.83 mg /L, 钪萃取率为 94.7 %。

[0022] (2)洗涤:将步骤(1)得到的含钪有机相用浓度为 27 % 双氧水溶液、2mol/L ~ 6mol/L 的硫酸、浓度为 0.1mol/L ~ 1mol/L 的氢氟酸溶液经 10 ~ 20 级串级洗涤, 氢氟酸溶液与含钪有机相的体积比为 1 :1/3 ~ 3, 硫酸和双氧水与含钪有机相的体积比为 1 :1/3 ~ 3;为进一步回收洗液中的钪, 萃取槽的第 1 级加入空白有机相作为萃取剂, 第 2 级加含钪有机相;最后 1 ~ 5 级加氢氟酸溶液洗涤锆为除锆段, 每级混合时间为 2min ~ 15min, 每一级都设氢氟酸洗液进口和出口;其余级数加双氧水或硫酸洗钛为除钛段, 得到经洗钛除锆后的含钪有机相。

[0023] 本实施例将步骤(1)得到的含钪有机相用浓度为 27 % 双氧水溶液、浓度为 4mol/L 的硫酸、浓度为 0.5mol/L 的氢氟酸溶液经 10 级串级洗涤, 氢氟酸溶液与含钪有机相的体积比为 3 :1, 硫酸和双氧水与含钪有机相的体积比为 1 :1;萃取槽的第 1 级加入空白有机相作为萃取剂, 所述空白有机相为含钪有机相的 5 %, 第 2 级加含钪有机相;最后 3 级加氢氟酸溶液洗涤锆为除锆段, 每级混合时间为 5min, 每一级都设氢氟酸洗液进口和出口, 为减少钪的损失, 除锆段的第一级(萃取槽的第 8 级)的洗液排出, 其余级(萃取槽的第 9、10 级)的洗液返回至萃取槽除钛段的硫酸加入级(萃取槽的第 7 级), 即将含钪多的洗液返回至萃取槽萃回有机相;其余级数加双氧水或硫酸洗钛为除钛段, 得到经洗钛除锆后的含钪有机相。

[0024] 测第 1 级出口余液中 TiO_2 浓度为 2.83g/L, 钛洗脱率为 85.8 %, 第 8 级出口余液中锆浓度为 106.49mg/L, 锆洗脱率为 98.6 %, 钪的浓度为 0.54mg/L;第 9、10 级的锆浓度分别为 20mg/L、6mg/L, 钪浓度分别 2mg/L、18mg/L。结果表明, 有机相中大部份的锆在第一次洗涤时即被洗去, 第二、三次洗涤时, 锆的洗脱逐步减少, 而钪逐步增加, 因此, 洗锆时, 洗涤次数不宜过多。

[0025] 将洗涤后的含钪有机相在反应釜内加入氢氧化钠溶液反萃, 反萃液过滤得氢氧化钪碱饼, 将氢氧化钪碱饼用盐酸溶解, 过滤后, 用草酸沉淀得到草酸钪, 草酸钪于马弗炉内灼烧, 得到总量为 98.6 % 的氧化钪, 其中钛含量为 0.03 %, 锆含量为 0.17 %。

[0026] 实施例 2:

[0027] 本发明在步骤(2)中, 双氧水在除钛段分级间隔加入萃取槽。即在串级洗涤过程中, 分别加入稀硫酸和双氧水, 在倒数第四级加入稀硫酸, 为避免过量的双氧水在搅拌过程中的分解, 在倒数第五级、倒数第七级间隔加入双氧水。

[0028] 本发明采用在洗涤段分别加入稀硫酸和双氧水的方式, 简化了洗液配制过程, 使洗液保持一定温度有利于洗涤过程中钛的洗脱, 避免了双氧水在高温和酸性介质中的大量分解, 又有效利用了稀硫酸配制过程中产生的热量, 同时, 在双氧水进料后几级, 经双氧水洗涤后的有机相又经过了纯硫酸洗涤, 将游离的双氧水洗下回收利用, 减少了双氧水的损失, 用极少量的双氧水, 洗脱了大部份的杂质。

[0029] 得到总量为 98.9 % 的氧化钪, 其中钛含量为 0.03 %, 锆含量为 0.35 %。余同实施例 1。

[0030] 实施例 3:

[0031] 本实施例在步骤(1)中, 将粗氢氧化钪碱饼或粗氧化钪用盐酸或硫酸溶解, 并过滤, 得到清亮富钪溶液用 P204—TBP—煤油萃取剂萃取, 得含钪有机相;萃余液含钪为 0.83 mg /L, 测有机相中钛浓度为 2.8g/L, 锆浓度为 130mg/L。

[0032] 本发明在步骤(2)中,经 10 级串级洗涤,萃取槽的第 1 级加入空白有机相作为萃取剂,所述空白有机相为含钪有机相的 5%,第 2 级加含钪有机相;最后 3 级加氢氟酸溶液洗涤铅为除铅段,每级混合时间为 5min,每一级都设氢氟酸洗液进口和出口,为减少钪的损失,除铅段的第一级(萃取槽第 8 级)的洗液排出,其余级(萃取槽第 9、10 级)的洗液返回至萃取槽除钛段的硫酸加入级,即将含钪多的洗液返回至萃取槽萃回有机相;其余级数加双氧水或硫酸洗钛为除钛段,得到经洗钛除铅后的含钪有机相。

[0033] 测第 1 级出口余液中 TiO_2 浓度为 2.5g/L,钛洗脱率为 89%;第 8 级出口余液中铅浓度为 385mg/L,洗脱率为 98.7%,钪的浓度为 0.37mg/L;第 9、10 级的铅浓度分别为 40mg/L、8mg/L,钪浓度分别 3mg/L、15mg/L。

[0034] 将洗涤后的含钪有机相在反应釜内加入氢氧化钠溶液反萃,反萃液过滤得氢氧化钪碱饼,将氢氧化钪碱饼用盐酸溶解,过滤后,用草酸沉淀得到草酸钪,草酸钪于马弗炉内灼烧,得到总量为 99.1% 的氧化钪,其中钛含量为 0.02%,铅含量为 0.15%。余同实施例 1、2。