



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103361488 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201310329294.8

(22) 申请日 2013.07.31

(73) 专利权人 湖南和澳宇洁环境科技有限公司

地址 湖南省株洲市株洲中小企业促进园内
栗雨四期商务楼 D109412007

(72) 发明人 陈建华 乐晓兵 廖军 左保斌

李峰 袁海滨 张超 吴跃飞

李宁 彭祥燕

(74) 专利代理机构 株洲市奇美专利商标事务所

43105

代理人 毛华学

(51) Int. Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 3/38(2006.01)

G22B 59/00(2006.01)

审查员 张建升

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种钛白废水中钽的回收方法

(57) 摘要

本发明提供了一种钛白废水中钽的回收方法,该方法包括以下步骤:在二次萃取前加入助萃剂双氧水,提高萃钽选择性。用本发明的回收方法回收的氧化钽,在保证氧化钽产品质量的情况下提高了钽的收率,简化工艺流程,降低了投资和运行费用,减少了劳动强度,大大降低了产品的成本。

1. 一种钛白废水中钛的回收方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 在萃取槽中按体积分数加入 8-30% 的 2-乙基己基磷酸、2-10% 磷酸三丁酯和其余部分为煤油的萃取剂,进行多级萃取,萃取剂与钛白废水比例 O/A 为 1:40-1:10,平衡时间 10-20 分钟;

(2) 然后用 1-5mol/LNaOH 单级反萃由步骤(1)萃取后的有机相,有机相与 NaOH 的比例 O/A 为 1:1-5,反应温度 60-90°C;

(3) 将步骤(2)生成的反萃物过滤,过滤的反萃物碱饼用盐酸或硫酸溶解;

(4) 将步骤(3)得到的溶液用调节剂调节 H⁺ 浓度至 0.5-15mol/L 后,然后加入助萃剂双氧水,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的钛的摩尔比为 0.5:1-4:1 然后用步骤(1)中的萃取剂进行萃取,有机相与溶液比例 O/A 为 2:1-1:5;

(5) 重复步骤(2)和(3),进行反萃、酸溶;

(6) 将步骤(5)得到的溶液中加草酸沉淀钛,于 700-1000°C 灼烧,可得氧化钛粗产品。

2. 根据权利要求 1 所述的回收方法,其特征在于,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的钛的摩尔比为 1:1-2:1。

3. 根据权利要求 1 所述的回收方法,其特征在于,在步骤(6)之前向步骤(5)得到的溶液中加入络合剂;所述络合剂为酒石酸和 / 或乙二胺四乙酸钠。

4. 根据权利要求 3 所述的回收方法,其特征在于,所述络合剂的加入量为步骤(5)得到的溶液重量的 1-5wt%。

5. 根据权利要求 1 所述的回收方法,其特征在于,所述调节剂为盐酸、硫酸和硝酸中的至少一种。

一种钛白废水中钪的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业废水中有价元素的回收方法,尤其涉及一种钛白废水中钪的回收方法。

背景技术

[0002] 钛白粉的生产方法主要有氯化法和硫酸法两种,我国主要采用硫酸法。在硫酸法生产钛白粉的过程中,产生了大量的废酸水,每生产一吨钛白粉,会产生 6-7m³ 的废酸水,该废酸水中仍含有可利用的钪,应进行回收。

[0003] 现有技术中从钛白粉废酸水中回收钪的方法主要是采用含 P204 (2-乙基己基磷酸)、TBP (磷酸三丁酯) 和煤油的萃取剂进行连续萃取,萃取后的油相仍需用硫酸和双氧水连续洗涤以除去钛,然后用碱反萃得到碱饼,所得碱饼再用酸溶解,过滤,所得滤液用草酸沉淀钪,得到粗品氧化钪。该方法所需消耗的硫酸和双氧水量偏大,成本偏高,经济性差。

[0004] 中国专利 CN102127641A 所公开的从废酸水中回收钪方法是:采用 P204、TBP 和煤油对钛白粉废酸水进行单级萃取,然后用碱对油相进行反萃,过滤后用酸溶解反萃物,所得溶液调 pH 值后,加热水解钛,过滤回收钛,上清液进行二次萃取、反萃、酸溶后加草酸沉钪,灼烧后得粗品氧化钪。此方法需设置水解钛步骤,在此过程中,钪的损失高达 10-30%,同时设备投资大,工艺流程繁琐,不利于操作。

[0005] 中国专利 CN102703709A 公开了一种钛白废水中钪的回收方法,步骤为:(1) 在钛白废水中加入萃取剂进行单级萃取,有机相与溶液比例 O/A 为 1:50-1:5,平衡时间为 10-20 分钟;其中,萃取剂包括如下体积百分浓度的组分:P507 1-50%、TBP2-60%,其余为煤油;

[0006] (2) 用 1-6N 盐酸洗涤由步骤(1)萃取后的负载有机相,相比 O/A 为 1:1-4;

[0007] (3) 用 1-5mol/L NaOH 单级反萃经步骤(2)洗涤后的负载有机相,反萃相比为 O/A 为 1:1-5,反应温度为 50-90℃;

[0008] (4) 将步骤(3)生成的反萃物过滤,过滤后的反萃物碱饼再通过硫酸溶解,调整溶液酸度为 4-8M;

[0009] (5) 将经过步骤(4)所得的溶液重复步骤(1)进行第二次萃取,调整相比 O/A 为 1:1-10;

[0010] (6) 将步骤(5)第二次萃取后的负载有机相重复步骤(3)进行第二次反萃取;

[0011] (7) 将步骤(6)生成的反萃物过滤,过滤后的反萃物碱饼再用硫酸、盐酸或硝酸溶液溶解,控制 pH 值为 0.5-4,过滤;

[0012] (8) 将步骤(7)得到的滤液用草酸沉淀钪,经洗涤后的草酸钪在 700-1000℃灼烧,得到纯度大于 98% 的粗氧化钪。该专利虽声称可达到如上所述效果,但据申请人实验测定,该方法得到氧化钪纯度不高,难以达到 98% 的粗氧化钪含量。事实上,一次萃取后酸溶的溶液中钛钪比达到 20:1-30:1,仅加 P507 萃取难以提高到 1:1 左右,仅能提高到钛钪比 10:1 左右,其最终产品难以达到 98% 的含量,且由于该方法采用价格比 P204 高一倍的 P507 作为

萃取剂,生产成本偏高。

[0013] 综上所述,现有技术中的钛白废水中钽的回收方法需进一步改进。

发明内容

[0014] 本发明针对现有技术中钛白废水中钽的回收方法所存在的技术问题,提供了一种钛白废水中钽的回收方法。

[0015] 本发明提供了一种钛白废水中钽的回收方法,该方法包括以下步骤:

[0016] (1) 在萃取槽中按体积分数加入 8-30% 的 2-乙基己基磷酸、2-10% 磷酸三丁酯和其余部分为煤油的萃取剂,进行多级萃取,萃取剂与钛白废水比例 O/A 为 1:40-1:10,平衡时间 10-20 分钟;

[0017] (2) 然后用 1-5mol/LNaOH 单级反萃由步骤(1)萃取后的有机相,有机相与 NaOH 的比例 O/A 为 1:1-5,反应温度 60-90℃;

[0018] (3) 将步骤(2)生成的反萃物过滤,过滤的反萃物碱饼用盐酸或硫酸溶解;

[0019] (4) 将步骤(3)得到的溶液用调节剂调节 H⁺ 浓度至 0.5-15mol/L 后,然后加入助萃剂双氧水,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的钽的摩尔比为 0.5:1-4:1 然后用步骤(1)中的萃取剂进行萃取,有机相与溶液比例 O/A 为 2:1-1:5;

[0020] (5) 重复步骤(2)和(3),进行反萃、酸溶;

[0021] (6) 将步骤(5)得到的溶液中加草酸沉淀钽,于 700-1000℃ 灼烧,可得氧化钽粗产品。

[0022] 本发明的钛白废水中钽的回收方法,将双氧水作为二次萃取的辅助剂,提高了萃钽的选择性,使二次萃取后的油相中钽钛比达到 1:1 至 3:1,大大降低钽在油相中的含量,无需再设置水解除钽步骤,简化了工艺步骤,同时也使草酸沉钽后的氧化钽含量达到 95% 左右,纯度得到保证。既保证了产品的纯度,又大大提高了产品的收率,使钽的收率达到 70% 左右,生产成本大大降低。同时取消水解除钽步骤,简化了工艺,减少了设备投资。

具体实施方式

[0023] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,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仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 本发明提供了一种钛白废水中钽的回收方法,该方法包括以下步骤:

[0025] (1) 在萃取槽中按体积分数加入 8-30% 的 2-乙基己基磷酸、2-10% 磷酸三丁酯和其余部分为煤油的萃取剂,进行多级萃取,萃取剂与钛白废水比例 O/A 为 1:40-1:10,平衡时间 10-20 分钟;

[0026] (2) 然后用 1-5mol/LNaOH 单级反萃由步骤(1)萃取后的有机相,有机相与 NaOH 的比例 O/A 为 1:1-5,反应温度 60-90℃;

[0027] (3) 将步骤(2)生成的反萃物过滤,过滤的反萃物碱饼用盐酸或硫酸溶解;

[0028] (4) 将步骤(3)得到的溶液用调节剂调节 H⁺ 浓度至 0.5-15mol/L 后,然后加入助萃剂双氧水,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的钽的摩尔比为 0.5:1-4:1 然后用步骤(1)中的萃取剂进行萃取,有机相与溶液比例 O/A 为 2:1-1:5;

[0029] (5) 重复步骤(2)和(3),进行反萃、酸溶;

[0030] (6) 将步骤(5)得到的溶液中加入草酸沉淀铈,于 700-1000℃灼烧,可得氧化铈粗产品。

[0031] 本发明提供了钛白废水中铈的回收方法,该回收方法没有二次萃取之前的水解除铈过程,因为水解除铈的过程中铈的损失率非常大,达到 10-35%,极大地影响了氧化铈的回收率。但是取消水解除铈过程后,不能直接仅加萃取剂进行二次萃取,因为一次萃取后油相经过反萃酸溶后的溶液中铈含量非常高,达到 40 克/升左右,而铈只有 1 克/升左右,如果直接加萃取剂进行萃取,其粗产品中的铈含量会比较高,不能达到含量 95% 左右的粗产品。本发明在二次萃取时加双氧水作为萃取辅助剂,其原理在于利用双氧水的络合力,将铈留滞于在水相中,而利用萃取剂的拉力,将铈拉入有机相中,实现铈的分离。通过加入双氧水作为萃取辅助剂,可以使二次萃取后的油相中铈钛比达到 1:1-3:1,大大降低铈在油相中的含量,使草酸沉铈后的氧化铈含量达到 95% 左右,纯度得到保证。本发明既保证了产品的纯度,又大大提高了产品的收率,使铈的收率达到 70% 左右,使成本大大降低,简化了工艺,减少了设备投资。

[0032] 本发明与现有技术中的双氧水和硫酸洗涤以除去铈的方法是不同的。首先,虽然都是利用双氧水与铈形成络合物的原理,但双氧水和硫酸洗涤以除去铈的方法是利用双氧水络合铈的这种拉力,从有机相中将铈洗去;而本发明在二次萃取时加双氧水作为萃取辅助剂,是利用双氧水的络合力,将铈留滞在水相中,然后再利用萃取剂的拉力将铈拉入有机相中。其次,双氧水和硫酸洗涤以除去铈的方法中,其双氧水的消耗是本发明的 4 倍,硫酸消耗也是本发明的 4 倍,本发明的硫酸和双氧水的消耗低得多。第三,效果不同,现有技术中以双氧水和硫酸洗涤除去铈的添加方法是在一次萃取后油相中加入的,洗涤效果不好,萃取后的铈钛比仍达 10:1 左右。而回收的氧化铈中铈是主要的杂质,铈钛比例越高,回收的氧化铈的纯度越低;本发明的双氧水和硫酸是在二次萃取时加入,所得油相中的铈钛比可达到 1:3,方便在后续步骤中提高产品纯度,使草酸沉铈后氧化铈含量可达到 95%。

[0033] 根据本发明所提供的回收方法,为了更好的除去铈,优选地,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的铈的摩尔比为 1:1-2:1。

[0034] 为了提高草酸沉铈步骤的铈的收率,优选地,在步骤(6)之前向步骤(5)得到的溶液中加入络合剂;所述络合剂为酒石酸和/或乙二胺四乙酸钠。

[0035] 为了更进一步的提高草酸沉铈步骤的铈的收率,优选地,所述络合剂的加入量为步骤(5)得到的溶液重量的 1-5wt%。

[0036] 根据本发明所提供的回收方法,所述调节剂没有特别的限制,只要能将步骤(3)得到的溶液中 H^+ 浓度至 0.5-15mol/L 即可,本发明中,所述调节剂为盐酸、硫酸和硝酸中的至少一种。

[0037] 本发明通过采用助萃剂双氧水提高萃铈选择性的二次萃取的方法,在保证氧化铈产品质量的情况下提高了铈的收率,简化工艺流程,降低了投资和运行费用,减少了劳动强度,大大降低了产品的成本。

[0038] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步说明。

[0039] 实施例 1

[0040] (1) $4m^3$ 的萃取槽中连续萃取 $1m^3$ 的钛白废水,加入 50 升按体积分数 11% 的 P204、

5%的 TBP 和其余体积的煤油,保持停留时间 15 分钟,搅拌转速 450 转 / 分,得到铈的萃取率 96% ;

[0041] (2) 将(1)中的萃后有机相 500 升,放入 1.5 m³ 的反应釜中,用 2mol/LNaOH 溶液 500 升单级反萃,温度 80℃,搅拌 30 分钟 ,转速 80 转 / 分。静置分层,铈反萃率 98% ;

[0042] (3) 用 6mol/L 的硫酸溶解反萃碱饼,所得溶液中 Ti/Sc=30 :1 ;

[0043] (4) 将步骤(3)得到的溶液调节 H⁺ 浓度至 2mol/L 后,然后 加入助萃剂双氧水,所述双氧水与步骤(3)得到的溶液中的铈的摩尔比为为 1:1,然后用(1)中的萃取剂进行二次萃取,有机相与溶液比例 O/A 为 1 :1,所得有机相中 Ti/Sc=1 :2 ;

[0044] (5) 将步骤(4)中有机相采用 2mol/LNaOH 溶液反萃,有机相与碱相比例 O/A 为 1 :1,所得反萃碱饼采用 4mol/L 盐酸溶解,用氨水调节 pH 值至 2,加入溶液质量 2% 的酒石酸,然后加浓度为 10% 的草酸沉淀,过滤后经 800℃ 灼烧,即得粗品氧化铈。

[0045] 实施例 2

[0046] 按照实施例 1 的方法回收氧化铈,区别在于 :步骤(1)中的 P204 的体积分数为 8%、TBP 的体积分数为 2%,步骤(2)中 NaOH 为 1mol/L,步骤(4)中双氧水与步骤(3)得到的溶液中的铈的摩尔比为为 0.5:1,步骤(5)中加入溶液质量 1% 的乙二胺四乙酸钠。

[0047] 实施例 3

[0048] 按照实施例 1 的方法回收氧化铈,区别在于 :步骤(1)中的 P204 的体积分数为 30%、TBP 的体积分数为 10%,步骤(2)中 NaOH 为 5mol/L,步骤(4)中双氧水与步骤(3)得到的溶液中的铈的摩尔比为为 4:1,步骤(5)中加入溶液质量 5% 的酒石酸。

[0049] 实施例 4

[0050] 按照实施例 1 的方法回收氧化铈,区别在于 :步骤(4)中双氧水与步骤(3)得到的溶液中的铈的摩尔比为 2:1,步骤(5)中不加入酒石酸。

[0051] 对比例 1

[0052] 按照 CN102127641A 中的方法回收氧化铈。

[0053] 对比例 2

[0054] 按照 CN102703709A 中的方法回收氧化铈。

[0055] 测试方法与结果

[0056] 氧化铈成品中氧化铈的测定

[0057] 1、试剂

[0058] 浓盐酸 :分析纯

[0059] 二甲酚橙溶液 :2g/L

[0060] 六次甲基四胺溶液 :100g/L

[0061] EDTA 溶液 :0.02500mol/L

[0062] 抗坏血酸 :分析纯

[0063] 2、测定步骤

[0064] 准确称取 0.1500-0.2000g 试样于 150mL 烧杯中,以少许水润湿,加入浓盐酸 10mL,盖上表面皿,在低温电炉上溶解,溶液转移至 100mL 容量瓶中。

[0065] 用移液管吸取 25mL 于 250mL 三角瓶中,用水稀释至 100mL,加入 0.1g 抗坏血酸,加入 15mL 六次甲基四胺溶液调节 pH 至 2.5,加二甲酚橙批示剂 3-5 滴,以 0.02500mol/L 的

EDTA 溶液滴定至由紫红色变为亮黄色为终点。

[0066] 3、计算

$$[0067] \quad \text{Sc}_2\text{O}_3\% = \frac{C \times V \times 0.06895}{m \times \frac{25}{100}}$$

[0068] 式中：C——EDTA 标准溶液的摩尔浓度；

[0069] V——消耗 EDTA 标准溶液的体积，ml

[0070] 0.06895——氧化钪的毫摩尔质量，g

[0071] m——样品重量，g

[0072] 注：溶样时一定要低温，且要慢，保持微沸状态。

[0073] 钪损率计算：一定量的废酸中钪量减去氧化钪粗品中钪量，然后除以废酸中钪量，就是钪损率。结果见表 1。

[0074] 表 1

[0075]

	氧化钪的含量	钪的损失率
实施例 1	95.6%	25.7%
实施例 2	95.1%	27.2%
实施例 3	96.2%	23.5%
实施例 4	96.4%	30.4%
对比例 1	95%	58%
对比例 2	88%	30%

[0076] 从表 1 中可以看出，用本发明的回收方法回收得到的氧化钪的含量大于 95%，而钪的损失率小于 30.4%；对比例 1 的回收方法回收得到的氧化钪的含量虽然能达到 95%，但是其钪的损失率达到 58%；对比例 2 的回收方法回收得到的氧化钪的含量只有 88%，钪损失率为 30%。说明用本发明的回收方法回收的氧化钪，在保证氧化钪产品质量的情况下提高了钪的收率，简化工艺流程，降低了投资和运行费用，减少了劳动强度，大大降低了产品的成本。

[0077] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。