



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107475540 A

(43)申请公布日 2017. 12. 15

(21)申请号 201710762852.8

(22)申请日 2017.08.30

(71)申请人 河南理工大学

地址 454003 河南省焦作市高新区世纪大道2001号

(72)发明人 李望 赵恒 朱晓波 任博 侯磊

(74)专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司
41110

代理人 郭中民 张国防

(51) Int. Cl.

C22B 34/12(2006.01)

C22B 34/22(2006.01)

C22B 7/00(2006.01)

C22B 3/40(2006.01)

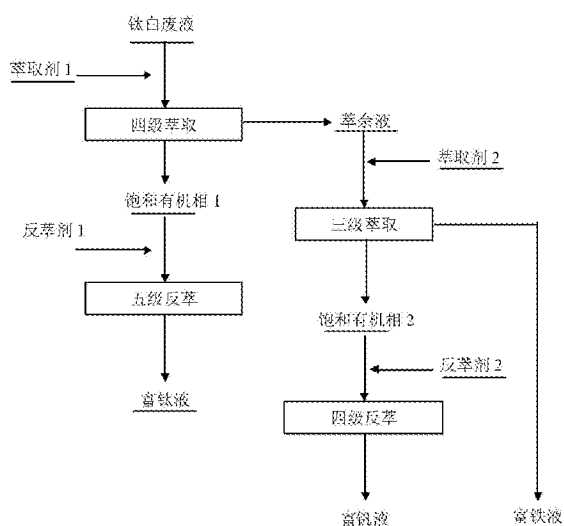
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种钛白废液回收钒和钛的工艺

(57)摘要

本发明涉及一种钛白废液回收钒和钛的工艺。其方案是将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂1为N902, Cyanex923,仲辛醇和磺化煤油的混合药剂,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:1~4混合,其中反萃剂1为氢氟酸,双氧水和水的混合药剂,经过五级反萃后得到富钛液。将萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂2为N503, Cyanex923,仲辛醇和磺化煤油的混合药剂,然后经过三级萃取后得到饱和有机相2和富钒液。将饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:1~4混合,其中反萃剂2为硫酸溶液,经过四级反萃后得到富钒液。本发明具有钛白废液处理操作简单,回收对象多样,实现钒和钛的有效分离,掩蔽铁杂质离子影响的特点。



1. 一种钛白废液回收钒和钛的工艺,其特征在于:所述工艺步骤如下:

a、将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂1是体积比为N902:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:5:75~80的混合药剂,然后在常温条件下震荡4~7min,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,然后将饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:1~4混合,其中反萃剂1是体积比为氢氟酸:双氧水:水为10~20:10~20:60~80的混合药剂,在常温条件下震荡8~10min,经过五级反萃后得到富钛液;

b、将步骤a所得萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂2是体积比为N503:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:10:70~80的混合药剂,然后在常温条件下震荡2~5min,经过三级萃取后得到饱和有机相2和富铁液;

c、将步骤b所得饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:1~4混合,其中反萃剂2是体积比为硫酸:水为10~20:80~90的混合溶液,在常温条件下震荡5~8min,经过四级反萃后得到富钒液。

2. 根据权利要求1所述的钛白废液回收钒和钛的工艺,其特征在于:所述钛白废液是钒钛磁铁矿经硫酸加压浸出水解制备钛白粉后所得的废液,其中钒浓度大于50 mg/L,钛浓度大于500 mg/L,铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L。

3. 根据权利要求1所述的钛白废液回收钒和钛的工艺,其特征在于:所述富钛液中钛浓度大于25 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.5 g/L。

4. 根据权利要求1所述的钛白废液回收钒和钛的工艺,其特征在于:所述富钒液中钒浓度大于10 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.2 g/L。

5. 根据权利要求1所述的钛白废液回收钒和钛的工艺,其特征在于:所述富铁液中铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.05 g/L。

一种钛白废液回收钒和钛的工艺

技术领域

[0001] 本发明属钛白废液综合处理技术领域,具体涉及一种钛白废液回收钒和钛的工艺。

背景技术

[0002] 钛白废液是制备钛白粉过程产生的酸性废水,制备生产钛白粉的方法主要包括硫酸法和氯化法,硫酸法由于其适用性强的特点得到了广泛应用,然而生产一吨钛白粉会产生大量的酸性钛白废液,如直接排放会导致环境污染,此外钛白废液中含有钛和钒等稀贵金属离子,因此,处理钛白废液不仅对环境有保护作用,也可做为回收有价金属的二次资源,具有重要的经济和环保意义。

[0003] 关于钛白废液的处理,对于钛白废液中稀贵金属回收多集中于钒的提取(徐铜文. 乳状液膜法提取硫酸法钛白废液中微量钒的研究[J]. 稀有金属, 1994, 18(4): 245-248),由于钛白废液中钒浓度较低,铁、铝等杂质离子含量很高,导致回收钒过程分离困难,钒产品的纯度低。采用添加含钙碱性物质调节pH值,可以制备白石膏(徐铜文. 乳状液膜法提取硫酸法钛白废液中微量钒的研究[J]. 稀有金属, 1994, 18(4): 245-248),此过程碱耗量高,白石膏的纯度低,其中含有大量的铁、铝等杂质。黄珊等研究了采用蒸发和膜分离的方法回收钛白废液中的硫酸,也有研究利用钛白废液的强酸性,做为浸出剂浸出提取赤泥中的钒(黄珊, 李正山. 钛白废液的治理、回收及综合利用研究 [J]. 资源开发与市场, 2007, 23(9): 778-781;杨涛, 王志坚, 肖劲, 等. 赤泥和钛白废液中提钒的浸出工艺研究 [J]. 矿冶, 2015, 24(5): 37-40;刘吉波, 杨涛, 吴希桃, 等. 综合回收处理赤泥废渣和钛白废液的方法. 发明专利, CN 103614563 A)。此过程有效地利用了钛白废液的酸性,但是在浸出过程钛白废液中的部分稀贵金属会沉淀于赤泥浸出渣中,导致有价金属损失。此外,还有学者研究了利用钛白废液生产铁黄颜料和氧化铁(丁杰, 何锡阳, 刘晓燕. 利用盐酸法钛白废液制备铁黄颜料研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(7): 932-934;丁杰. 盐酸法生产钛白废液制取高纯 Fe_2O_3 实验研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 14(4): 39-41),此过程操作复杂,需要多步除杂作业,碱耗量大,仅适用于盐酸法钛白废液,而钛白废液的主要来源却是钛白粉硫酸制备工艺。同时生产钛白粉的主要工业原料是钛铁矿,而多数钛铁矿均伴生钒,即钒钛磁铁矿,故此在酸解过程会有大量钒也溶出,在酸解制备二氧化钛过程,钒会残留于钛白废液中,因此分离回收钛白废液中的钒和钛是非常重要和有意义的。

[0004] 因此,目前钛白废液的处理过程存在处理回收对象单一,操作复杂,铁杂质离子影响严重,不能有效分离回收钒和钛等稀贵金属的缺陷。

发明内容

[0005] 本发明的目的正是针对上述现有技术中所存在的不足之处而提供一种钛白废液回收钒和钛的工艺,该工艺满足钛白废液处理操作简单,回收对象多样,实现钒和钛的有效

分离,掩蔽铁杂质离子影响的要求。

[0006] 本发明的目的可通过下述技术措施来实现:

本发明的步骤如下:

a、将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂1是体积比为N902:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:5:75~80的混合药剂,然后在常温条件下震荡4~7min,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,然后将饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:1~4混合,其中反萃剂1是体积比为氢氟酸:双氧水:水为10~20:10~20:60~80的混合药剂,在常温条件下震荡8~10min,经过五级反萃后得到富钛液;

b、将步骤a所得萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:3~6混合,其中萃取剂2是体积比为N503:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:10:70~80的混合药剂,然后在常温条件下震荡2~5min,经过三级萃取后得到饱和有机相2和富铁液;

c、将步骤b所得饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:1~4混合,其中反萃剂2是体积比为硫酸:水为10~20:80~90的混合溶液,在常温条件下震荡5~8min,经过四级反萃后得到富钒液;

本发明所述钛白废液是钒钛磁铁矿经硫酸加压浸出水解制备钛白粉后所得的废液,其中钒浓度大于50 mg/L,钛浓度大于500 mg/L,铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L。

[0007] 本发明所述富钛液中钛浓度大于25 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.5 g/L。

[0008] 本发明所述富钒液中钒浓度大于10 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.2 g/L。

[0009] 本发明所述富铁液中铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.05 g/L。

[0010] 本发明的有益效果如下:

本发明采用分段的多级萃取-反萃工艺处理钛白废液,并选取高效萃取混合有机相作为钛白废液中钛和钒的萃取剂,能够实现钛、钒与铁等杂质离子的高效分离。钛白废液是一种特殊的酸性废液,其除了具有强酸性外,其中含有大量的钛、铁、铝离子,还含有少量的钒离子,回收这些有价离子的主要方法是溶剂萃取。目前应用最广泛的萃取剂是P507、P204等,其对萃取钒和钛的效果显著,但是其对铁离子的萃取性能也很好,无法实现钛、钒和铁离子的有效分离,一般需要不同的反萃作业分批反萃实现分离,这大大地增加了药剂成本和操作步骤。本工艺中采用了复合新型高效选择性萃取剂分别对钛白废液中的钛、钒和铁杂质进行分离萃取,其中Cyanex923是一种有机膦酸类萃取剂,分子不含酯氧原子,饱和萃取量比P204和P507等萃取剂要高很多,因此对钛白废液中钒和钛的萃取效果更好;在萃取钛和钒的过程分别添加N902和N503作为主萃剂,是由于它们属于胺类萃取剂,仅能萃取阴离子,而对溶液中的阳离子萃取会起到抑制作用,这也是导致钛白废液中铁和铝离子不能得到萃取而与钛和钒分离的主要原因,而钛和钒在酸性条件下也会呈阴离子形式存在而得到萃取富集并与杂质离子分离;采用仲辛醇作为协萃剂,与传统的TBP相比,其与Cyanex923、N902和N503更能形成稳定络合物,提高钒和钛的协同萃取效果,采用复合高效萃取剂,显著降低了药剂消耗,提高钒和钛的萃取效果,提高了目标元素与杂质离子的分离效率,使得钒和钛的萃取率和回收率都大于95%,与杂质离子的分离率大于90%,最终富钛液中钛浓度大于25 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.5 g/L;;富钒液中钒浓度大于10 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.2 g/L;富铁液中铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L,其它

杂质离子浓度总和小于0.05 g/L。

[0011] 因此,本发明具有钛白废液处理操作简单,回收对象多样,实现钒和钛的有效分离,掩蔽铁杂质离子影响的特点。

附图说明

[0012] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0013] 本发明以下将结合实施例(附图)作进一步描述:

为避免重复叙述,现将本发明具体实施方式所涉及的技术参数统一描述如下:所钛白废液是钒钛磁铁矿经硫酸加压浸出水解制备钛白粉后所得的废液,其中钒浓度大于50 mg/L,钛浓度大于500 mg/L,铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L,萃取剂1是体积比为N902:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:5:75~80的混合药剂,反萃剂1是体积比为氢氟酸:双氧水:水为10~20:10~20:60~80的混合药剂,萃取剂2是体积比为N503:Cyanex923:仲辛醇:磺化煤油为5~10:5~10:10:70~80的混合药剂,反萃剂2是体积比为硫酸:水为10~20:80~90的混合溶液,具体实施例中不再赘述。

[0014] 实施例1

将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:3~4混合,然后在常温条件下震荡4~7min,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:3~4混合,在常温条件下震荡8~10min,经过五级反萃后得到富钛液,富钛液中钛浓度大于25 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.7 g/L。将萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:3~4混合,然后在常温条件下震荡2~5min,经过三级萃取后得到饱和有机相2和富铁液,富铁液中铁浓度大于4 g/L,铝浓度大于2 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.08 g/L。将饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:3~4混合,在常温条件下震荡5~8min,经过四级反萃后得到富钒液,富钒液中钒浓度大于10 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.4 g/L。

[0015] 实施例2

将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:4~5混合,然后在常温条件下震荡4~7min,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:2~3混合,在常温条件下震荡8~10min,经过五级反萃后得到富钛液,富钛液中钛浓度大于28g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.6g/L。将萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:4~5混合,然后在常温条件下震荡2~5min,经过三级萃取后得到饱和有机相2和富铁液,富铁液中铁浓度大于4.2 g/L,铝浓度大于2.5 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.06 g/L。将饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:2~3混合,在常温条件下震荡5~8min,经过四级反萃后得到富钒液,富钒液中钒浓度大于12 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.3 g/L。

[0016] 实施例3

将钛白废液与萃取剂1按照O/A质量比为1:5~6混合,然后在常温条件下震荡4~7min,经过四级萃取后得到萃余液和饱和有机相1,饱和有机相1与反萃剂1按照O/A质量比为10:1~2混合,在常温条件下震荡8~10min,经过五级反萃后得到富钛液,富钛液中钛浓度大于30 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.5 g/L。将萃余液与萃取剂2按照O/A质量比为1:5~6混合,

然后在常温条件下震荡2~5min,经过三级萃取后得到饱和有机相2和富铁液,富铁液中铁浓度大于4 .5 g/L,铝浓度大于3 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.05 g/L。将饱和有机相2与反萃剂2按照O/A质量比为20:1~2混合,在常温条件下震荡5~8min,经过四级反萃后得到富钒液,富钒液中钒浓度大于15 g/L,其它杂质离子浓度总和小于0.2 g/L。

[0017] 本具体实施方式具有钛白废液处理操作简单,回收对象多样,实现钒和钛的有效分离,掩蔽铁杂质离子影响的的特点。

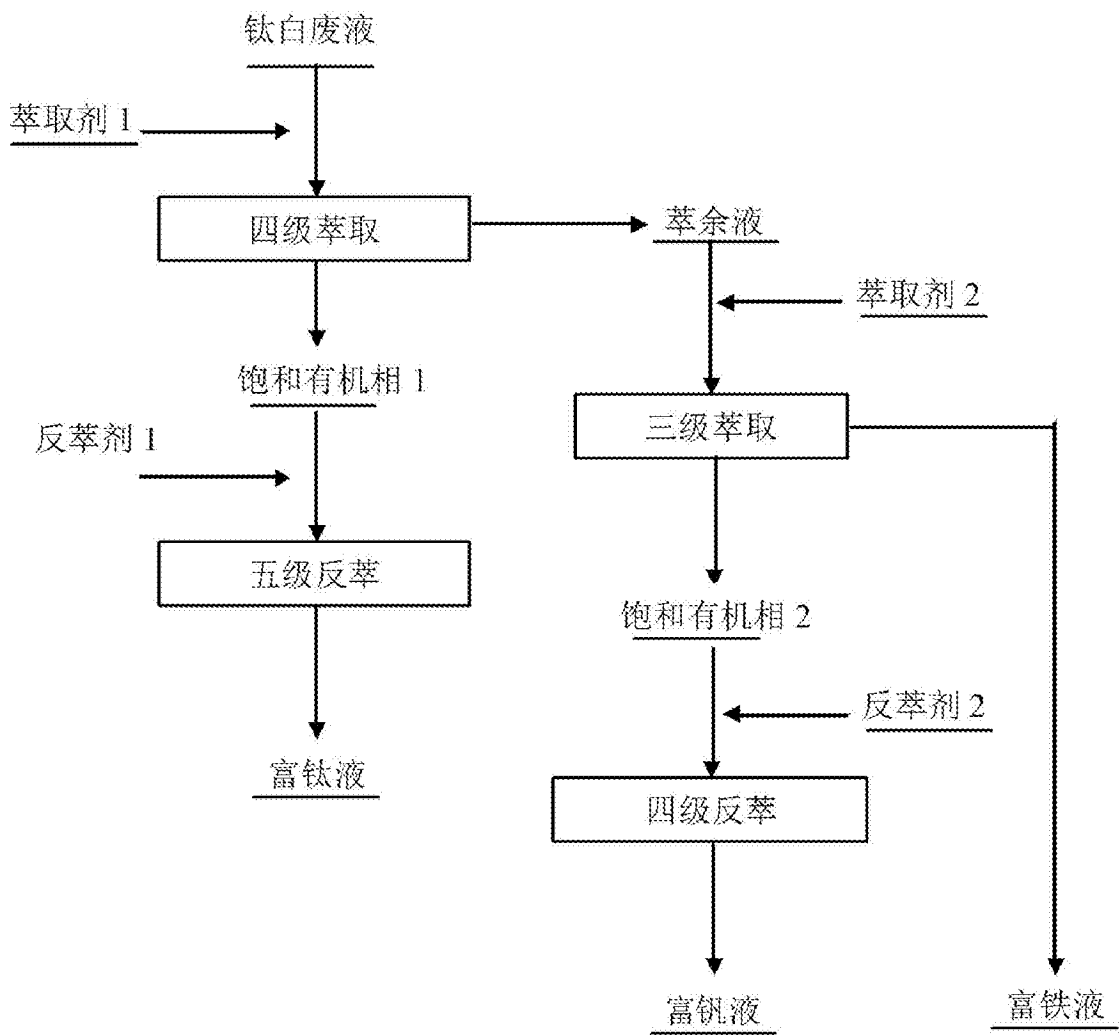


图1