



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105200248 B

(45)授权公告日 2017.06.16

(21)申请号 201510635934.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.09.30

G22B 59/00(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105200248 A

审查员 陈少东

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 中铝广西国盛稀土开发有限公司

地址 532200 广西壮族自治区崇左市城市
工业区工业大道东8号

(72)发明人 韦世强 胡谷华 胡振光 杨桂林

秦文忠 彭新林 黄华勇 卢阶主

许旭升 庄辉 江泽佐 羊多彦

李飞龙 蒋超超 况涛 张亮玖

(74)专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限

公司 45114

代理人 兰如康

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高
纯度钪的方法

(57)摘要

本发明涉及一种利用电石渣一步中和钛白
废酸制备高纯度钪的方法,该方法包括一步中
和、压滤、浓缩、除杂、萃取、酸溶、二次酸溶及复
盐沉淀、草酸沉淀、回收等步骤,得到纯度为99.9
~99.99%的氧化钪,钪元素回收率 $\geq 80\%$ 。本发明
实现了钛白废酸中钪元素的高效回收和高纯度
制备,既实现了两种废弃物的回收利用,又大大
降低了环保运行费用,产品氧化钪市场需求大、
价值高,具有良好的社会效益、生态效益和经济
效益。

1. 一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钽的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 一步中和:将钛白废酸与电石渣按液固比1:2~4的比例混合搅拌,进行中和反应1.5~2 h,控制反应终点pH值为1.0~2.5,得中和液;

(2) 压滤:中和液经压滤机压滤,得滤液和滤渣;

(3) 浓缩:滤液在80~100℃蒸汽中加热浓缩2~4 h,使钽浓度 ≥ 60 ppm,得浓缩液;

(4) 除杂:浓缩液中以O/A比为1:2~3加入有机溶剂N235,反应5~8 h,萃取溶液中的铁和铝,除去液相中的杂质铁和铝,进一步蒸汽加热80~100℃后浓缩,使钽浓度为80~120 ppm,得除杂液;

(5) 萃取:除杂液中以体积比P204:有机醇:磺化煤油=20~30:10~15:60~70加入混合有机相,并加入氢氧化钠进行皂化、萃取、反萃和反萃取,控制萃取段pH值为1~1.5,反萃段pH值为1.5~2,反萃取段pH值为2~2.5,得氢氧化钽渣;

(6) 酸溶水解:用硫酸溶解氢氧化钽渣浸出钽,在80~100℃下加入10% H_2O_2 热水解,控制pH值为2~3,除去液体中钛、铁等杂质,然后用氢氧化钠回调pH值为4~5,沉淀氢氧化钽,得到一次纯化的氢氧化钽渣;

(7) 二次酸溶及复盐沉淀:将一次纯化氢氧化钽渣再次用硫酸溶解,然后加入复盐沉淀剂沉淀钽,重复酸溶及复盐沉淀操作一次,得到二次纯化的氢氧化钽渣;

(8) 草酸沉淀:用盐酸溶解二次纯化的氢氧化钽渣,在80~90℃下加入草酸进行沉淀,得到草酸钽;

(9) 回收:草酸钽烘干后在800℃煅烧,得到纯度为99.9~99.99%的氧化钽,钽元素回收率 $\geq 80\%$;

所述电石渣其氢氧化钙含量为50~80%;

所述氢氧化钠其浓度为4~6 mol/L;

步骤(5)中,所述皂化控制皂化度为0.5~0.6 mol/L;

所述硫酸其浓度为4~6 mol/L;

所述复盐沉淀剂为硫酸钾;

所述硫酸钾其工作浓度为为30~50%;

所述盐酸其浓度为4~6 mol/L。

一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钪的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,具体涉及一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钪的方法。

背景技术

[0002] 钪及其化合物主要应用于国防、冶金、化工、航天、超导、激光、核能和电子等领域,是重要的战略物质,但因其价格昂贵,钪的民用消费十分有限。近年来,新能源的研究领域进展迅速,美日等国突破了钪钪氧化物电解质在固体氧化物燃料电池SOFC中应用的技术。民用钪产品性能大幅提高,并且其加工和运行成本显著降低,民用钪产品的商品化前景良好,进而推动了市场对钪及钪钪粉体的需求。全球范围内的钪主要由俄罗斯供应,年产量不足10吨,远远满足不了SOFC快速发展的需求。钪在地壳中的平均丰度为36 ppm,属典型的稀散亲石元素。目前稀土钪的回收以硫酸法为主,在钛白废硫酸中回收钪最具有成本优势。

[0003] 我国的钛白粉绝大部分采用硫酸法生产,主要原料为钛铁矿。该工艺最大的缺点是“三废”排放量大,特别是酸性废液,每生产1 t钛白粉会产生浓度200-300 g/L的高酸废液6~8 M和2~6%低酸洗液50~80 M。其中的高酸废液治理费用高,给企业造成严重的经济负担,而高酸废液直接排放则严重污染环境。钛白废酸的治理问题严重阻碍企业的健康发展,甚至影响到钛白粉工业的生存。因此,开发一种钛白废酸回收利用及废酸处理的技术,回收有价稀土元素及实现废酸达标排放,既节约了重要资源,又有利于降低企业成本和解决钛白粉企业的废酸污染问题,对稀土生产和钛白粉生产工业都具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服钛白废酸中钪回收利用率低、废酸污染严重的问题,提供一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钪的方法。

[0005] 本发明是通过如下方式实现的:

[0006] 一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钪的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 一步中和:将钛白废酸与电石渣按液固比1:2~4的比例混合搅拌,进行中和反应1.5~2 h,控制反应终点pH值为1.0~2.5,得中和液;

[0008] (2) 压滤:中和液经压滤机压滤,得滤液和滤渣;

[0009] (3) 浓缩:滤液在80~100℃蒸汽中加热浓缩2~4 h,使钪浓度 ≥ 60 ppm,得浓缩液;

[0010] (4) 除杂:浓缩液中以O/A比为1:2~3加入有机溶剂N235,反应5~8 h,萃取溶液中的铁和铝,除去液相中的杂质铁和铝,进一步蒸汽加热80~100℃后浓缩,使钪浓度为80~120 ppm,得除杂液;

[0011] (5) 萃取:除杂液中以体积比P204:有机醇:磺化煤油=20~30:10~15:60~70加入混合有机相,并加入氢氧化钠进行皂化、萃取、反萃和反萃取,控制萃取段pH值为1~1.5,反萃段pH值为1.5~2,反萃取段pH值为2~2.5,得氢氧化钪渣;

[0012] (6) 酸溶水解:用硫酸溶解氢氧化钪渣浸出钪,在80~100℃下加入10% H_2O_2 热水解,

控制pH值为2-3,除去液体中钛、铁等杂质,然后用氢氧化钠回调pH值为4-5,沉淀氢氧化铈,得到一次纯化的氢氧化铈渣;

[0013] (7) 二次酸溶及复盐沉淀:将一次纯化氢氧化铈渣再次用硫酸溶解,然后加入复盐沉淀剂沉淀铈,重复酸溶及复盐沉淀操作一次,得到二次纯化的氢氧化铈渣;

[0014] (8) 草酸沉淀:用盐酸溶解二次纯化的氢氧化铈渣,在80~90℃下加入草酸进行沉淀,得到草酸铈;

[0015] (9) 回收:草酸铈烘干后在800℃煅烧,得到纯度为99.9~99.99%的氧化铈,铈元素回收率 $\geq 80\%$ 。

[0016] 优选的,所述电石渣其氢氧化钙含量为50~80%。

[0017] 优选的,所述氢氧化钠其浓度为4-6 mol/L。

[0018] 优选的,步骤(5)中,所述皂化控制皂化度为0.5-0.6 mol/L。

[0019] 优选的,所述硫酸其浓度为4-6 mol/L。

[0020] 优选的,所述复盐沉淀剂为硫酸钾。

[0021] 优选的,所述硫酸钾其工作浓度为为30-50%。

[0022] 优选的,所述盐酸其浓度为4-6 mol/L。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] 1. 本发明可得到纯度为99.9~99.99%的氧化铈,铈元素回收率 $\geq 80\%$,实现了钛白废酸中铈元素的高效回收和高纯度制备。

[0025] 2. 本发明采用钛白废酸、电石渣进行中和处理,既实现了两种废弃物的回收利用,又大大降低了环保运行费用,具有良好的社会效益和生态效益。

[0026] 3. 本发明工艺简单、方便高效,适合规模化生产。

[0027] 4. 本发明生产成本低,产品氧化铈市场需求大、价值高,同时副产物石膏渣可用作水泥生料及建筑附属材料,具有良好的经济效益。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步描述,但不限制本发明的保护范围和应用范围。

[0029] 实施例1

[0030] 一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度铈的方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 一步中和:将钛白废酸与氢氧化钙含量为55%的电石渣按液固比1:3的比例混合搅拌,进行中和反应1.5h,控制反应终点pH值为2.5,得中和液;

[0032] (2) 压滤:中和液经压滤机压滤,得滤液和滤渣;

[0033] (3) 浓缩:滤液在80℃蒸汽中加热浓缩2 h,使铈浓度 ≥ 60 ppm,得浓缩液;

[0034] (4) 除杂:浓缩液中以O/A比为1: 3加入有机溶剂N235,反应5 h,萃取溶液中的铁和铝,除去液相中的杂质铁和铝,进一步蒸汽加热80℃后浓缩,使铈浓度为80 ppm,得除杂液;

[0035] (5) 萃取:除杂液中以体积比P204:有机醇:磺化煤油=20:10:70加入混合有机相,并加入6 mol/L氢氧化钠进行皂化、萃取、反萃和反萃取,控制皂化度为0.6 mol/L,萃取段pH值为1,反萃段pH值为1.5,反萃取段pH值为2,得氢氧化铈渣;

[0036] (6) 酸溶水解:用6 mol/L硫酸溶解氢氧化钽渣浸出钽,在80下加入10% H_2O_2 热水解,控制pH值为2,除去液体中钛、铁等杂质,然后用6 mol/L氢氧化钠回调pH值为5,沉淀氢氧化钽,得到一次纯化的氢氧化钽渣;

[0037] (7) 二次酸溶及复盐沉淀:将一次纯化氢氧化钽渣再次用6 mol/L硫酸溶解,然后加入复盐沉淀剂50%的硫酸钾沉淀钽,重复酸溶及复盐沉淀操作一次,得到二次纯化的氢氧化钽渣;

[0038] (8) 草酸沉淀:用6 mol/L盐酸溶解二次纯化的氢氧化钽渣,在90℃下加入草酸进行沉淀,得到草酸钽;

[0039] (9) 回收:草酸钽烘干后在800℃煅烧,得到纯度为99.99%的氧化钽,钽元素回收率 $\geq 80\%$ 。

[0040] 实施例2

[0041] 一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钽的方法,包括以下步骤:

[0042] (1) 一步中和:将钛白废酸与氢氧化钙含量为50%的电石渣按液固比1:2的比例混合搅拌,进行中和反应1.5h,控制反应终点pH值为1.0,得中和液;

[0043] (2) 压滤:中和液经压滤机压滤,得滤液和滤渣;

[0044] (3) 浓缩:滤液在80℃蒸汽中加热浓缩2h,使钽浓度 ≥ 60 ppm,得浓缩液;

[0045] (4) 除杂:浓缩液中以O/A比为1:2加入有机溶剂N235,反应5 h,萃取溶液中的铁和铝,除去液相中的杂质铁和铝,进一步蒸汽加热80℃后浓缩,使钽浓度为80 ppm,得除杂液;

[0046] (5) 萃取:除杂液中以体积比P204:有机醇:磺化煤油=30:15:65加入混合有机相,并加入4 mol/L氢氧化钠进行皂化、萃取、反萃和反萃取,控制皂化度为0.5 mol/L,萃取段pH值为1,反萃段pH值为1.5,反萃取段pH值为2,得氢氧化钽渣;

[0047] (6) 酸溶水解:用4 mol/L硫酸溶解氢氧化钽渣浸出钽,在80℃下加入10% H_2O_2 热水解,控制pH值为2,除去液体中钛、铁等杂质,然后用4 mol/L氢氧化钠回调pH值为4,沉淀氢氧化钽,得到一次纯化的氢氧化钽渣;

[0048] (7) 二次酸溶及复盐沉淀:将一次纯化氢氧化钽渣再次用4mol/L硫酸溶解,然后加入复盐沉淀剂30%的硫酸钾沉淀钽,重复酸溶及复盐沉淀操作一次,得到二次纯化的氢氧化钽渣;

[0049] (8) 草酸沉淀:用4 mol/L盐酸溶解二次纯化的氢氧化钽渣,在80℃下加入草酸进行沉淀,得到草酸钽;

[0050] (9) 回收:草酸钽烘干后在800℃煅烧,得到纯度为99.9%的氧化钽,钽元素回收率 $\geq 80\%$ 。

[0051] 实施例3

[0052] 一种利用电石渣一步中和钛白废酸制备高纯度钽的方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 一步中和:将钛白废酸与氢氧化钙含量为80%的电石渣按液固比1:4的比例混合搅拌,进行中和反应2 h,控制反应终点pH值为2.5,得中和液;

[0054] (2) 压滤:中和液经压滤机压滤,得滤液和滤渣;

[0055] (3) 浓缩:滤液在100℃蒸汽中加热浓缩4 h,使钽浓度 ≥ 60 ppm,得浓缩液;

[0056] (4) 除杂:浓缩液中以O/A比为1:3加入有机溶剂N235,反应8 h,萃取溶液中的铁和铝,除去液相中的杂质铁和铝,进一步蒸汽加热100℃后浓缩,使钽浓度为120 ppm,得除

杂液；

[0057] (5) 萃取：除杂液中以体积比P204：有机醇：磺化煤油=30：10：60加入混合有机相，并加入5 mol/L氢氧化钠进行皂化、萃取、反萃和反萃取，控制皂化度为0.5 mol/L，萃取段pH值为1.5，反萃段pH值为2，反萃取段pH值为2.5，得氢氧化铪渣；

[0058] (6) 酸溶水解：用5 mol/L硫酸溶解氢氧化铪渣浸出铪，在100℃下加入10% H_2O_2 热水解，控制pH值为3，除去液体中钛、铁等杂质，然后用5 mol/L氢氧化钠回调pH值为5，沉淀氢氧化铪，得到一次纯化的氢氧化铪渣；

[0059] (7) 二次酸溶及复盐沉淀：将一次纯化氢氧化铪渣再次用5 mol/L硫酸溶解，然后加入复盐沉淀剂40%的硫酸钾沉淀铪，重复酸溶及复盐沉淀操作一次，得到二次纯化的氢氧化铪渣；

[0060] (8) 草酸沉淀：用5mol/L盐酸溶解二次纯化的氢氧化铪渣，在80℃下加入草酸进行沉淀，得到草酸铪；

[0061] (9) 回收：草酸铪烘干后在800℃煅烧，得到纯度为99.99%的氧化铪，铪元素回收率 $\geq 80\%$ 。