



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110983044 B

(45) 授权公告日 2021.07.30

(21) 申请号 201910826801.6

(22) 申请日 2019.09.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110983044 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(73) 专利权人 河南荣佳钽钒科技有限公司
地址 454000 河南省焦作市西部工业集聚
区佰利联园区内河南荣佳钽钒科技有
限公司

(72) 发明人 陈卫平 聂东红 彭业云 周晶晶
司利沙 薛攀 石小平 雷裕敏
徐绍德 程长鑫

(74) 专利代理机构 郑州知一智业专利代理事务
所(普通合伙) 41172
代理人 郜廷伟

(51) Int.Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 3/38 (2006.01)

G22B 34/22 (2006.01)

G22B 59/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104178632 A, 2014.12.03

CN 103194609 A, 2013.07.10

CN 103540752 A, 2014.01.29

CN 106591581 A, 2017.04.26

CN 102011010 A, 2011.04.13

CN 103361488 A, 2013.10.23

MX 2008010955 A, 2008.11.30

EP 3466887 A1, 2019.04.10

审查员 王天天

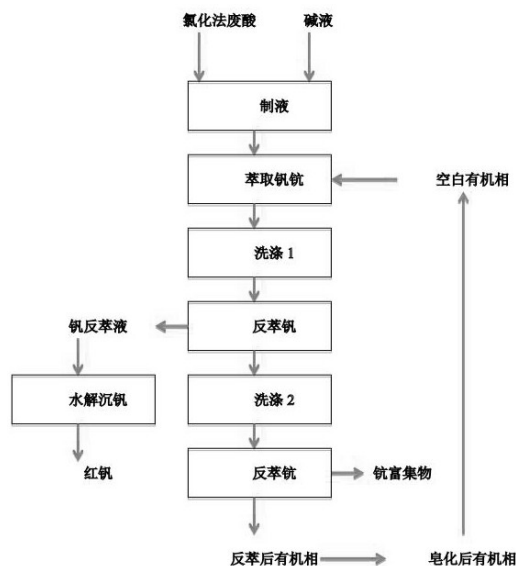
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种氯化法钛白废水中回收钽钒的方法

(57) 摘要

本发明公开一种氯化法钛白废水中回收钽钒的方法,步骤为S1、调节氯化法钛白废酸PH值,压滤得到氯化法钛白废酸萃取料液及钛钪富集物;S2、用皂化后的复合萃取剂与氯化法钛白废酸萃取料液进行离心逆流接触萃取,在低酸下将氯化法钛白废酸萃取料液中的钽钒同时萃取到有机相中;得到萃余液和富钽钒有机相;S3、以酸液加氧化剂为反钽液,以多级离心逆流接触的方式进行反萃钽,从富钽钒有机相中将钽反萃到水相中,得到含钽溶液和富钽有机相。S4、含钽液经水解得到红钽。S5、以碱液为反钽液,从富钽有机相中将钽反萃下来,得到余碱液与空白有机相及钽富集物,进一步提纯可得到99%Sc₂O₃。



1. 一种氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,其特征在于:该方法的步骤为:

S1、在反应釜内的氯化法钛白废酸加入工业混碱,调节氯化法钛白废酸PH为0.1~1.0,然后进入压滤机进行压滤,得到氯化法钛白废酸萃取料液及钛钪富集物;

S2、用皂化后的复合萃取剂与氯化法钛白废酸萃取料液进行离心逆流接触萃取,萃取温度20~50℃,萃取相比O:A=2:1~1:15,将氯化法钛白废酸萃取料液中的钪钒同时萃取到有机相中;得到萃余液和富钪钒有机相;

其中所述复合萃取剂按体积百分比由1~40%的主萃取剂、1~20%的协同萃取剂和余量的稀释剂混合而成;所述主萃取剂为磷酸二异辛脂和二异辛基二硫代次膦酸;协同萃取剂为磷酸三丁酯或三烷基氧膦;稀释剂为磺化煤油;复合萃取剂配制完成后用3~15mol/L氢氧化钠溶液皂化,皂化率30~80%;

S3、以酸液加氧化剂为反钪液,以多级离心逆流接触的方式进行反萃钪,从富钪钒有机相中将钪反萃到水相中,得到含钪溶液和富钪有机相,反萃相比O/A=3:1~20:1,反萃温度20~50℃;其中,反钪液中酸液为硫酸或盐酸,酸液的摩尔浓度为0.5~3mol/l;反钪液中氧化剂是双氧水、氯酸钠、次氯酸钠中一种,氧化剂的摩尔浓度为0.5~3mol/L;

S4、反钪液用液碱调节PH=3,加热至微沸水解生成钪酸沉淀,过滤得到红钪;

S5、以碱液为反钪液,沉淀反萃钪,反萃温度20~80℃,反萃相比O/A =1:0.1~1.0:3;混合搅拌时间3~8min,澄清时间30min,从富钪有机相中将钪沉淀反萃下来,得到余碱液与空白有机相及含Sc₂O₃>2%的钪富集物,经过进一步纯化可获得Sc₂O₃>99%。

2. 根据权利要求1所述的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,其特征在于:复合萃取剂中磷酸二异辛脂和二异辛基二硫代次膦酸的体积比为1~40%:1~40%;协同萃取剂为磷酸三丁酯或三烷基氧膦的体积比为1~20%:1~20%。

3. 根据权利要求1所述的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,其特征在于:在步骤S4中,所述液碱为1.5~6mol/l的氢氧化钠溶液。

4. 根据权利要求1所述的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,其特征在于:以质量百分数计,工业混碱中碳酸钠和碳酸氢钠的和≥40%,氯化钠为30%,水份≤30%。

5. 根据权利要求1所述的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,其特征在于:在步骤S2中,离心逆流接触萃取为2~6级离心逆流萃取;在步骤S3中,反萃钪为2~8级离心逆流反萃。

一种氯化法钛白废水中回收钪钒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水中有价元素回收技术领域,具体地说涉及一种从氯化法钛白废水中同时回收钪钒的方法。

背景技术

[0002] 钪和钒都是一种重要的战略资源。钪是钢最好的变质剂,五氧化二钪主要用于冶炼钪铁并广泛应用于冶金、化工、航空航天、原子能和钪电池领域;钪目前最重要的用途是新能源材料,如固体燃料电池中氧化钪稳定氧化锆电解质陶瓷材料、核能屏蔽材料和太阳能蓄电池材料。钪用于制造钪钠灯等新型电光源材料、镱钪GSGG激光材料和中子过滤器材料,也是铝合金最好的变质剂。

[0003] 钪的提取原料主要是石煤钪矿磁铁矿炼钢产生的钪渣,主流工艺有钠法焙烧碱浸沉钪,也有酸浸萃取工艺。其中酸浸萃取钪中使用硫酸溶解,萃取剂多采用P204、P507、N235,在低酸 $\text{PH}=2\sim 2.5$ 范围萃取钪。

[0004] 钛白粉是重要的化工原料,在国民经济中占有重要的地位。氯化法生产钛白粉工艺主要是沸腾氯化法和熔盐氯化法,在沸腾方法中,每生产一吨钛白粉要产生 $0.4\sim 0.6\text{m}^3$ 废盐酸溶液(其中盐酸 $1\sim 2\text{mol/L}$;铁 $50\sim 75\text{g/L}$;钪 $0.06\sim 0.2\text{g/L}$;钒 $1\sim 2\text{g/L}$;镍 $0.2\sim 0.5\text{g/L}$;钛 $0.3\sim 1\text{g/L}$;锆 $0.2\sim 1\text{g/L}$;锰 $10\sim 20\text{g/L}$;铝 $8\sim 15\text{g/L}$;铬 $0.3\sim 0.8\text{g/L}$;镁 $3\sim 8\text{g/L}$)。这种废盐酸通常先经过石灰乳中和处理,产生大量的渣相,不仅造成了大量的资源浪费,而且严重污染环境。

[0005] 氯化法钛白粉生产产生的废盐酸介质中主要以多种金属离子形式存在,成分复杂,离子浓度高,料液不同于石煤矿提钪,萃取易乳化,废酸除大量的铁锰铝外还含有钪钒钛锆镍等有价元素,需要考虑综合回收。一般萃钪在高酸度 $1\sim 2\text{mol/L}$;萃钒在 $\text{PH}=2\sim 2.5$,采用硫酸体系萃钪或萃钒。盐酸体系下萃取由于比重小分相慢,目前很少厂家采用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对上述现有技术的缺陷,提供一种氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,在低酸度下,采用复合萃取剂同时萃取钪钒,将废盐酸中钪钒高效富集,再分步洗涤,反萃钪,反萃钒,再经精制纯化,可获得 $\text{V}_2\text{O}_5>99\%$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3>99\%$ 。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0008] 一种氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,该方法的步骤为:

[0009] S1、在反应釜内的氯化法钛白废酸加入工业混碱,调节氯化法钛白废酸 PH 为 $0.1\sim 1.0$,然后进入压滤机进行压滤,得到氯化法钛白废酸萃取料液及钛锆富集物;

[0010] S2、用皂化后的复合萃取剂与氯化法钛白废酸萃取料液进行离心逆流接触萃取,萃取温度 $20\sim 50^\circ\text{C}$,萃取相比 $0:A=2:1\sim 1:15$,将氯化法钛白废酸萃取料液中的钪钒同时萃取到有机相中;得到萃余液和富钪钒有机相;

[0011] 其中所述复合萃取剂按体积百分比由 $1\sim 40\%$ 的主萃取剂、 $1\sim 20\%$ 的协同萃取剂

和余量的稀释剂混合而成；所述主萃取剂为磷酸二异辛脂和二异辛基二硫代次磷酸，协同萃取剂为磷酸三丁酯或三烷基氧磷；稀释剂为磺化煤油；复合萃取剂配制完成后用3~15mol/L氢氧化钠溶液皂化，皂化率30~80%；

[0012] S3、以酸液加氧化剂为反钒液，以多级离心逆流接触的方式进行反萃钒，从富钒钒有机相中将钒反萃到水相中，得到含钒溶液和富钒有机相，反萃相比 $O/A=3:1\sim 20:1$ ，反萃温度20~50℃；其中，反钒液中酸液为硫酸或盐酸，酸液的摩尔浓度为0.5~3mol/l；反钒液中氧化剂可以是双氧水、氯酸钠、氯气、次氯酸钠中一种，氧化剂的摩尔浓度为0.5~3mol/L；

[0013] S4、反钒液用液碱调节PH=3，加热至微沸水解生成钒酸沉淀，得到含钒>10%红钒(湿)，再经进一步纯化可获得 $V_2O_5>99\%$ 产品；

[0014] S5、以碱液为反钒液，沉淀反萃钒，反萃温度20~80℃，反萃相比 $O/A=1:0.1\sim 1:3$ ；混合搅拌时间3~8min，澄清时间30min，从富钒有机相中将钒沉淀反萃下来，得到余碱液与空白有机相；压滤后得到余碱及含 $Sc_2O_3>2\%$ 的钒富集物，经过进一步纯化可获得 $Sc_2O_3>99\%$ 。

[0015] 作为对上述技术方案的改进，复合萃取剂中磷酸二异辛脂和二异辛基二硫代次磷酸酸的体积比为1~30%:1~30%；协同萃取剂为磷酸三丁酯或三烷基氧磷的体积比为1~10%:1~10%。

[0016] 作为对上述技术方案的改进，在步骤S4中，所述液碱为1.5~6mol/l的氢氧化钠溶液。

[0017] 作为对上述技术方案的改进，以质量百分数计，工业混碱中碳酸钠和碳酸氢钠的和 $\geq 40\%$ ，氯化钠为30%，水分 $\leq 30\%$ 。

[0018] 作为对上述技术方案的改进，在步骤S2中，离心逆流接触萃取为2~6级离心逆流萃取；在步骤S3中，反萃钒为2~8级离心逆流反萃。

[0019] 与现有技术相比，本发明具有的优点和积极效果是：

[0020] 本发明的氯化法钛白废水中回收钒钒的方法，采用工业混碱调节酸度，从解得到了钛钒富集物同时极大改善了萃取乳化不分相问题，稳定了氯化法钛白废酸萃取料液的质量并解决了氯化法钛白废酸萃取料液贮存时间问题；利用二异辛基二硫代次磷酸酸的特性，使某些金属离子的萃取酸度更低，采用复合萃取剂，实现了在酸度下同时高效萃取富集钒和钒分离其他杂质的效果，同时还富集了镍元素，钒和钒的萃取率高达97%以上，实现了钒和钒同时萃取的目的；负载有机相先在酸性下氧化反钒，再用碱液反萃钒，实现了钒钒的分离及有机相的再生。富集倍数高，工艺过程操作简单。反钒液通过水解沉钒，得到红钒，再加工成 $V_2O_5>99\%$ ，钒富集物再提纯得到 $Sc_2O_3>99\%$ 产品。

附图说明

[0021] 图1为本发明的流程示意图；

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的

实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0023] 实施例1:

[0024] 如图1所示,本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,包括如下步骤:

[0025] 1、氯化法钛白废酸萃取料液制备:打入制液桶(作反应釜用)2/3体积的氯化法钛白废酸;然后用工业混碱,调PH值0.2,搅拌反应2h,过滤,滤液为氯化法钛白废酸萃取料液。制液过程中钪、钒损失率在1%以下。滤液中铁50g/L;锰15g/L;铝8g/L;钪0.138g/L;钒1.522g/L;钛0.04g/L;锆0.03g/L,镍 0.321g/l。

[0026] 2、萃取:按体积比配制复合萃取剂,取20%磷酸二异辛脂+2%二异辛基二硫代次磷酸酸+5%磷酸三丁酯+余量为磺化煤油混合制成复合萃取剂,复合萃取剂配制完成后用6mol/L氢氧化钠溶液皂化,皂化率30%;然后开始进行逆流离心萃取分离,氯化法钛白废酸萃取料液在相比O/A=1:10,萃取温度20~50℃;经6级逆流离心萃取分离;得到富钪钒有机相及萃余液;萃余液中Sc<1mg/L, 钒<10mg/L,钪萃取率大于99%,钒萃取率大于99%。

[0027] 实施例2:

[0028] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,制液过程调整酸度对钪钒损失的影响。取600mL氯化法钛白废酸,初始氢离子浓度1.47mol/L,用工业混碱(固体)调节PH值,过滤分析结果:

[0029]

名称	钪mg/L	钒mg/L	镍mg/l	钛mg/l	锆mg/l	体积mL	滤渣
料液	139	1527	326	392	355	600	无
PH0.20	138	1522	321	40	30	612	8.1g(湿)
PH0.87	135	1491	317	22	17	615	16.3g(湿)
PH1.47	127	1455	299	14	5	591	21.7g(湿)
PH2.13	89	922	293	3	5	576	38.5g(湿)
PH2.47	63	813	291	4	5	564	44.1g(湿)

[0030] 此工艺制液过程中所得滤渣量少,PH值0.2时,钪、钒损失率仍在5%以下;且钛锆杂质去除率都在98%以上。

[0031] 实施例3:

[0032] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,萃取过程氯化法钛白废酸萃取料液酸度对萃取率的影响。萃取剂组成15%磷酸二异辛脂+10%二异辛基二硫代次磷酸酸+10%三烷基氧磷+65%磺化煤油,皂化率50%。萃取相比O/A=1:1,料液为实施例2萃取料液;萃取时间10min;萃取级数n=1。

名称	钪mg/L	镍mg/L	钒mg/L	钪萃取率/%	镍萃取率/%	钒萃取率/%
PH0.2料液	138	321	1522			
[0033] PH0.20萃余液	0.21	0	293.6	99	100	81
PH0.87料液	135	317	1491			
PH1.02萃余液	0.17	0	14.4	99	100	99
PH2.13料液	89	293	922			
[0034] PH2.01萃余液	0.09	0	7.5	99	100	99

[0035] 实施例4

[0036] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法,逆流萃取级数对萃取率的影响。萃取剂:30%磷酸二异辛脂+5%二异辛基二硫代次磷酸酸+10%磷酸三丁脂+55%磺化煤油,皂化75%。氯化法钛白废酸萃取料液PH=0.72。萃取相比O/A=1:4,3级逆流离心萃取。萃取结果如下:

名称	1级离心萃取		2级逆流离心萃取		3级逆流离心萃取	
	钪mg/L	钒mg/L	钪mg/L	钒mg/L	钪mg/L	钒mg/L
[0037] 料液	127	1428	127	1428	127	1428
萃余液	0.21	182	0.09	71.4	0.10	14.28
萃取率%	99	87.2	99	95	99	99

[0038] 实施例5

[0039] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法中反萃钒,将实例1萃取后富钪钒有机相和反钒剂(3mol/L盐酸+1mol/L双氧水)反萃相比O/A=5:1;经3级逆流离心机反钒,反萃温度27℃;钒反萃率99%,钒反萃液中钒37.17g/L。

[0040] 实施例6

[0041] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法中水解沉钒,将实例5钒反萃液放入反应釜中,用2mol/l氢氧化钠调至PH3,升温至微沸2h,上清液钒 0.058g/l,过滤,得到钒水解沉淀,红钒(湿)含五氧化二钒 V_2O_5 19.1%,水分 78%。

[0042] 实施例7

[0043] 本实施例的氯化法钛白废水中回收钪钒的方法中反萃钪,将实施例5反钒后有机相缓慢加入温度70℃2.5mol/l氢氧化钠溶液中,反钪相比O/A1:1;搅拌7分钟,澄清分相30min,底料压滤,得到钪富集物(湿)含氧化钪 Sc_2O_3 2.72%,水分73%。

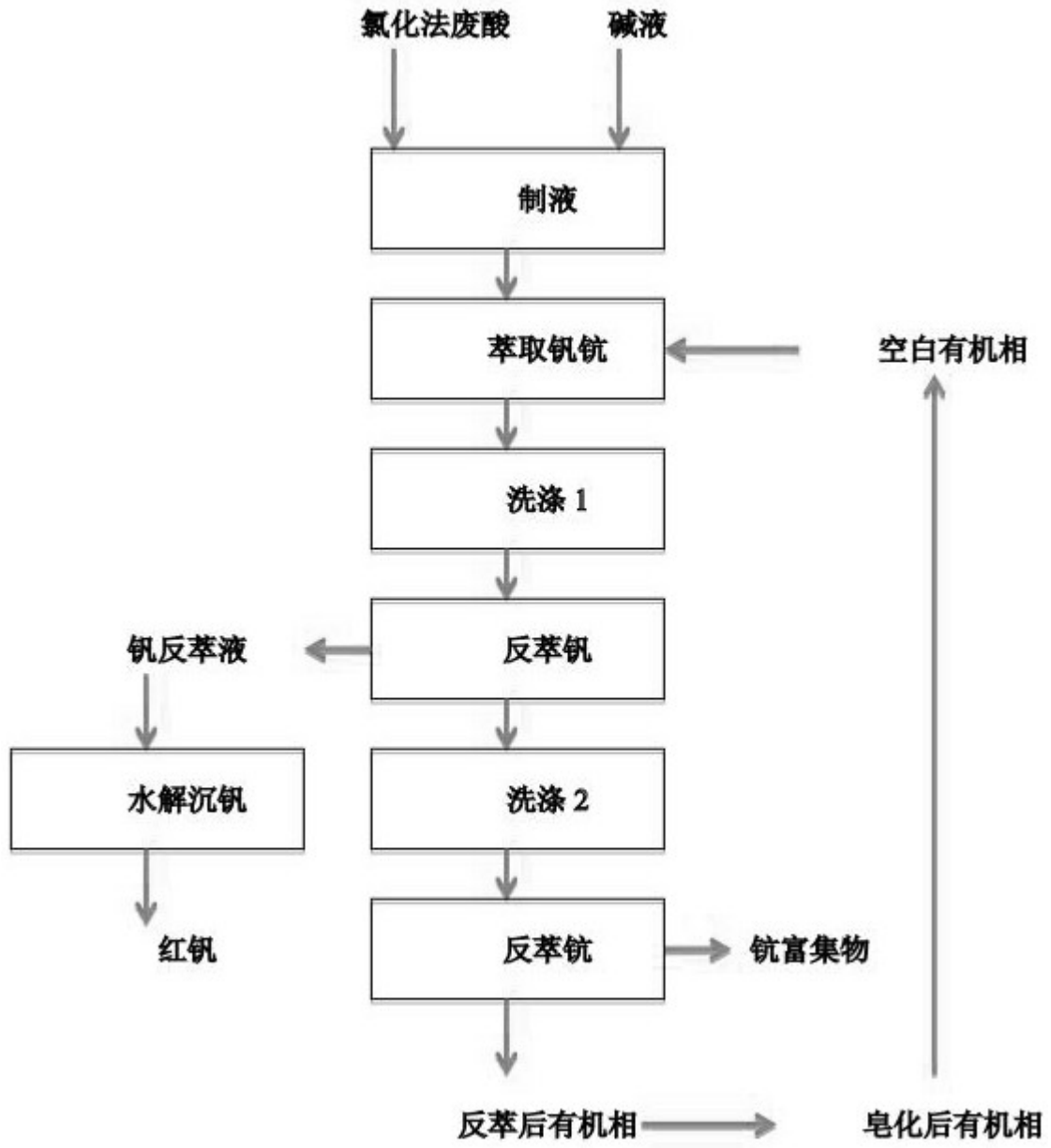


图1