



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103352130 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201310237363. 2

(22) 申请日 2013. 06. 17

(71) 申请人 中南大学

地址 410000 湖南省长沙市河西中南大学本部

(72) 发明人 黎方正

(74) 专利代理机构 湖南省国防科技工业局专利中心 43102

代理人 冯青

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006. 01)

C22B 3/04 (2006. 01)

C22B 3/40 (2006. 01)

C22B 3/44 (2006. 01)

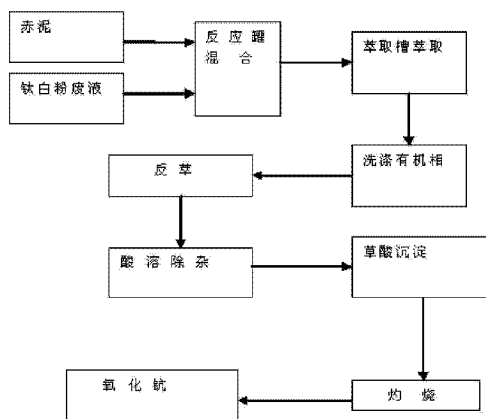
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法。采用钛白粉废液与赤泥混合提钪，应用钛白粉废液中的酸将赤泥浸泡，使其中的金属元素游离出来，并且分离铁、铝、钛等杂质离子。充分利用钛白废液中洗涤出来大量低浓度的废酸用于提取浸出呈强碱性的赤泥，同时实现钛白粉废液和赤泥中的钪的综合提取。赤泥钛白粉废液提钪后废料由于酸碱中和呈中性，便于环保处理，将赤泥和钛白粉废酸一起处理联合提钪，同时也解决了废料的环保处理问题。



1. 一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法,其特征在于,该方法具体过程为:

步骤 1、钪的浸出:

在耐酸反应罐中加入钛白粉废液,再加入赤泥,液固比为 2.5 ~ 3.5 升: 1 公斤,反应温度为 60 ~ 80°C,反应 1.5 ~ 3 小时后过滤,得含钪为 30 mg / L 的浸出液;

步骤 2、钪的萃取:

①将 P 204 : 仲辛醇 : 航空煤油按 8 ~ 10% : 4 ~ 6% : 84 ~ 88% 的体积比配制萃取剂,将该萃取剂放入萃取箱中与上述步骤 1 所得到的含钪酸浸出液反应,得到含钪有机相,该有机相用碱液皂化,碱液至少包括氢氧化钠或氨水,皂化度为 10 - 100% ;

②再按 $H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O = 1 : 3.5 : 20$ 的质量比配制洗酸,把所配制的洗酸与上述步骤①的含钪有机相同时放入萃取箱中,除去含钪有机相中的部分杂质,得到含杂质少的含钪有机相;

③以浓度为 2 ~ 3 mol / L 的 NaOH 作为反萃液,与上述步骤②所得的含钪有机相一起再次加入萃取箱中混合,使含钪有机相中所含的钪进入反萃液,得到钪富集物;

步骤 3、钪的提纯:

钪富集物与浓度为 18 ~ 25% 的盐酸按质量比 1 : 6 ~ 10,混合,钪富集物经盐酸溶解后,加入浓度为 15 ~ 25% 的氨水改性剂,所加氨水改性剂的重量是钪富集物与盐酸混合溶液总重量的 15% ~ 45%,温度在 80°C ~ 95°C,反应 1 ~ 1.5 小时后过滤,得到除去钛锆等杂质的含钪溶液;

步骤 4、高纯氧化钪的制取:

将经过提纯的含钪溶液加热到 80°C ~ 95°C,按 0.01L : 1 克加入固体草酸进行反应,0.5 小时后过滤,把得到的含钪沉淀物置入马弗炉在 800°C 下煅烧 2 小时,即制得氧化钪;将得到的氧化钪再用盐酸溶解后,再按 0.01L : 1 克,加入固体草酸;反应温度 90°C,反应时间 0.5 小时,经过滤后得到含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时,得到高纯氧化钪。

2. 根据权利要求 1 所述的一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的浸出液与步骤(2)中的有机相、洗酸和 NaOH 反萃液的质量比为 20 ~ 25 : 1 : 2 : 1;总萃取剂在萃取箱中的停留时间为 15 ~ 25 分钟,依次放出白色沉淀物与有机相,沉淀物进行过滤沉淀,有机相回用。

3. 根据权利要求 1 所述的一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法,其特征在于,所述高纯氧化钪纯度 90-95%,杂质中含锆 0.1%—0.3%。

一种从赤泥、钛白粉废液中联合提取钪的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从工业废料提取钪的方法。

技术背景

[0002] 钪被誉为新世纪战略元素。广泛用于国防、冶金、化工、玻璃、航天、核技术、激光、电子、计算机电源、超导及医学等领域,而钪资源有限。

[0003] 在氧化铝生产过程中产生了大量的废弃物赤泥。赤泥是制铝工业从氧化铝中提炼铝后残留的一种红色、粉泥状高含水的强碱固体废料。赤泥的组成性质复杂,呈碱性。赤泥粒度过细,国内赤泥堆场大多采用堆场湿存法和脱水干化后长期堆放。前者滤水渗入地下污染地下水源和土壤,后者长期堆放干燥后易造成粉尘飞扬,严重污染环境,危害人的健康。

[0004] 在我国与钪有关的矿产有铝土矿和磷块岩矿、华南斑岩型和石英脉型钨矿、华南稀土矿、内蒙古白云鄂博稀土铁矿和四川攀枝花钒钛磁铁矿等。其中铝土矿和磷块岩占优势,其次是钨矿、钒钛磁铁矿、稀土矿。目前大部分的钪是从氯化烟尘以及钛白粉废液中回收。

[0005] 铝土矿提取氧化铝后产生的尾渣赤泥数量大,含钪高,从赤泥中有效回收钪具有十分重要的意义。只是由于目前从赤泥中提钪所采取的技术因生产成本较高而无法实现规模化生产。

[0006] 提钪所采用的常用技术方案为:第一步制取钪的浸出液,第二步萃取钪,第三步钪的再溶精提,第四步制取草酸钪沉淀,第五步烘干、焙烧制得氧化钪。

[0007] 目前有采用钛白粉废液提钪的工艺为:钛白废液中钪的浓度约在 20 mg / L 左右,具有回收价值。但所含杂质元素很多,其中铁含量为钪的 3000 倍左右,钛、锰含量为钪的 100 倍左右,因而,钪与钛、铁、锰的分离最为突出。国内外主要采用溶剂萃取法回收钛白废酸中的钪。在中国用二(2-乙基己基)磷酸(P204)与磷酸三丁酯(TBP)协同萃取废酸中的钪已有生产实例,主要采用盐酸洗涤铁、锰,15 级逆流洗钛,反萃液再经多次草酸沉淀、煅烧提纯。在该整个工艺过程中,洗涤占提钪成本的 70% 以上,且洗涤产生大量低浓度的废酸需要处理,额外地增加了提取成本。

[0008] 而现有的赤泥中提取氧化钪过程中由于赤泥本身呈强碱性,浸出赤泥所消耗掉盐酸或硫酸量大,成本高,无法大规模工业化生产。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于可有效解决赤泥提钪过程中生产成本过高的问题;并实现赤泥、钛白粉废液工业废料的充分利用及可有效进行环保排放问题。

[0010] 为了实现上述目的,发明人想到了采用钛白粉废液与赤泥混合提钪,可充分利用钛白废液中洗涤出来大量低浓度的废酸用于提取浸出呈强碱性的赤泥,同时实现钛白粉废液和赤泥中的钪的综合提取。但发明人发现,既使是将两者混合,仍有很多问题需要克

服,例如由于钛白粉废液中酸的浓度比不上工业硫酸且杂质较多,而且由于钛白粉废液中本身含有钛、铁等金属杂质,通过浸出工艺还会浸出赤泥中铝等杂质,因此,本发明赤泥钛白粉废液联合提钽的工艺关键是钽的浸出及除杂的控制,只有如此,才有可能顺利的提取分离得到本发明所需要的钽,从而最终实现本发明的目的。

[0011] 本发明的方案一方面利用赤泥和钛白粉废液都含钽的性质,从两者中同时提取钽,解决了赤泥提钽生产成本过高的问题;另一方面利用赤泥呈碱性,钛白粉废液呈酸性的特性解决两者的环保排放问题;同时两种都是工业废料,成本非常低。

[0012] 本发明的工艺首先应用钛白粉废液中的酸将赤泥浸泡,使其中的金属元素游离出来,并且要最大限度地分离铁、铝、钛等杂质离子。由于钛白粉废液中酸的浓度比不上工业硫酸且杂质较多,浸出液固比、PH值等工艺参数非常关键。发明人提供的浸出条件,特别有利后续杂质的分离。

[0013] 本发明的从赤泥、钛白粉废液中联合提取三氧化二钽的生产方法,包括下述具体的工艺步骤:

[0014] (1) 钽的浸出:在耐酸反应罐中加入钛白粉废液,再加入赤泥,液固比为 2.5 ~ 3.5 升:1 公斤,反应温度为 60 ~ 80℃,反应 1.5 ~ 3 小时后过滤,可得含钽为 30 mg / L 的浸出液;浸出液中的钽由两部分组成,一部分是在硫酸法生产钛白粉过程中浸出的存在于钛白粉废液中的钽,另一部分是赤泥中被钛白粉废液中稀硫酸所浸出的钽。同时浸出液中存在钛、铁、锰、铝等金属杂质。

[0015] (2) 钽的萃取:①将 P 204 : 仲辛醇 : 航空煤油按 8 ~ 10% : 4 ~ 6% : 84 ~ 88% 的体积比配制萃取剂,将该萃取剂放入萃取箱中与上述步骤 1 所得到的含钽酸浸出液反应,得到含钽有机相,该有机相用碱液皂化,碱液至少包括氢氧化钠或氨水,皂化度可为 10 - 100%;②再按质量比 $H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O = 1 : 3.5 : 20$ 配制洗酸,把所配制的洗酸与上述步骤①的含钽有机相同时放入萃取箱中,除去含钽有机相中的部分杂质,得到含杂质少的含钽有机相;③以浓度为 2 ~ 3 mol / L 的 NaOH 作为反萃液,与上述步骤②所得的含钽有机相一起再次加入萃取箱中混合,使含钽有机相中所含的钽进入反萃液,得到钽富集物;上述步骤(1)中的浸出液与步骤(2)中的有机相、洗酸和 NaOH 反萃液的质量比为 20 ~ 25 : 1 : 2 : 1;总混合液在萃取箱中的停留时间为 15 ~ 25 分钟,依次放出白色沉淀物与有机相,沉淀物进行过滤沉淀,有机相回用。沉淀物经过滤后取出进行精制,得到钽富集物,所以滤液可重新配制碱液。

[0016] (3) 钽的提纯:采用钽富集物与浓度为 18 ~ 25% 的盐酸按质量比 1 : 6 ~ 10,混合,钽富集物经盐酸溶解后,加入浓度为 15 ~ 25% 的氨水改性剂,所加氨水改性剂的重量是钽富集物与盐酸混合溶液总重量的 15% ~ 45%,其温度在 80℃ ~ 95℃,反应 1 ~ 1.5 小时后过滤,得到除去钛锆等杂质的含钽溶液;

[0017] (4) 高纯氧化钽的制取:将经过提纯的含钽溶液加热到 80℃ ~ 95℃,按 0.01L : 1 克加入固体草酸进行反应,0.5 小时后过滤,把得到的含钽沉淀物置入马弗炉在 800℃ 下煅烧 2 小时,即制得氧化钽;将得到的氧化钽再用盐酸溶解后,再按 0.01L : 1 克,加入固体草酸;反应温度 90℃,反应时间 0.5 小时,经过滤后得到含钽沉淀物置入马弗炉在 800℃ 下煅烧 2 小时,得到高纯氧化钽。

[0018] 测得氧化钽纯度 90-95%。杂质中含锆 0.1%—0.3%。

[0019] 本发明的优势在于：

[0020] (1) 赤泥和钛白粉废液都是对环境产生不利影响的工业废料，分别呈碱性和酸性，都需要进行环保治理；同时两种工业废料中都含有钪等有用元素。两者联合提钪一方面比单独提钪总体效果要好，而且大幅度节约成本，使得从赤泥提钪能进行工业化规模生产。

[0021] (2) 由于钛白粉废液中本身含有钛、铁等金属杂质，然后浸出赤泥中铝等杂质，本发明通过浸出过程中的参数控制以及浸出液的有效除杂是最大限度的实现的钪及多种杂质的有效分离，达到本发明的目的。

[0022] (3) 赤泥钛白粉废液提钪后废料由于酸碱中和呈中性，便于环保处理，将赤泥和钛白粉废酸一起处理联合提钪同时也解决了废料的环保处理问题。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 实施例一：

[0025] 取赤泥(Sc203 92g/t) 100g, 钛白粉废液 300ml (Sc203 13mg/l)，按如下步骤提钪：

[0026] 1. 钪的浸出

[0027] 将赤泥和钛白粉废酸分别放入耐酸反应容器中，加热至 70℃，反应 2 小时后过滤，得钪含量为 26.3mg / L 的含钪浸出液 260L。

[0028] 2. 钪的萃取

[0029] 将 P204、仲辛醇、航空煤油按 7%、6%、87% 的比例配制萃取剂(有机相)，在萃取箱中与步骤 1 的含钪浸出液反应，使钪转移到萃取剂中；再按 H2O2 :H2SO4 :H2O=1 :3.5 :20 配制洗酸，在萃取箱中与含钪有机相反应，除去杂质；再以浓度为 2.5mol / L 的 NaOH 作为反萃液，将含钪有机相中所含的钪反萃出来。

[0030] 上述浸出液、有机相、洗酸和反萃液的流量比为 25 :1 :2 :1；萃取剂在萃取箱中的停留时间为 25 分钟。得到含钪 8.6% 的钪富集物。

[0031] 3. 钪的提纯

[0032] 萃取所得的富集物是钪的氢氧化物，含较多钛锆等杂质。将上述方法制得的钪的富集物 10g，置入容器内，加 100ml 浓度为 20% 的盐酸溶解后再加入 20ml 浓度约 20% 的氨水改性剂，温度在 80℃ 以上反应 1.52 小时后过滤，得到除去钛锆等杂质的含钪溶液。

[0033] 经检测，得到的约 0.13L 含钪溶液，合 Sc 为 8.5g / L。

[0034] 4. 高纯氧化钪的制取

[0035] ①将经过提纯的含钪溶液 0.13L(含 Sc8.8g / L)，加热至 80℃，加入 13 克固体草酸进行反应；反应时间 0.5 小时，经过滤得到的含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时，即制得氧化钪。

[0036] ②将得到的氧化钪再用盐酸溶解后再加入 13 克固体草酸；反应温度 90℃，反应时间 0.5 小时，经过滤后得到含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时，得到高纯氧化钪。

[0037] 制得较高纯氧化钪 1.5g, 纯度为 93.21%。杂质含锆 0.26%。

[0038] 实施例二：

[0039] 取赤泥(Sc₂₀₃ 92g/t) 100g, 钛白粉废液 300ml (Sc₂₀₃ 13mg/l), 按如下步骤提钪：

[0040] 1. 钪的浸出

[0041] 将赤泥和钛白粉废酸分别放入耐酸反应容器中, 加热至 80℃, 反应 2 小时后过滤, 得钪含量为 31.3mg / L 的含钪浸出液 250L。

[0042] 2. 钪的萃取

[0043] 将 P204、仲辛醇、航空煤油按 7%、6%、87% 的比例配制萃取剂(有机相), 在萃取箱中与步骤 1 的含钪浸出液反应, 使钪转移到萃取剂中; 再按 H₂O₂:H₂SO₄:H₂O=1:3.5:20 配制洗酸, 在萃取箱中与含钪有机相反应, 除去杂质; 再以浓度为 2.5mol / L 的 NaOH 作为反萃液, 将含钪有机相中所含的钪反萃出来。

[0044] 上述浸出液、有机相、洗酸和反萃液的流量比为 25:1:2:1; 萃取剂在萃取箱中的停留时间为 30 分钟。得到含钪 9.1% 的钪富集物。

[0045] 3. 钪的提纯

[0046] 萃取所得的富集物是钪的氢氧化物, 含较多钛锆等杂质。将上述方法制得的钪的富集物 10g, 置入容器内, 加 100ml 浓度为 20% 的盐酸溶解后再加入 20ml 浓度约 20% 的氨水改性剂, 温度在 80℃ 以上反应 1.5 小时后过滤, 得到除去钛锆等杂质的含钪溶液。

[0047] 经检测, 得到的约 0.13L 含钪溶液, 合 Sc 为 9.2g / L。

[0048] 4. 高纯氧化钪的制取

[0049] ①将经过提纯的含钪溶液 0.13L(含 Sc9.2g / L), 加热至 90℃, 加入 13 克固体草酸进行反应; 反应时间 0.5 小时, 经过滤得到的含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时, 即制得氧化钪。

[0050] ②将得到的氧化钪再用盐酸溶解后再加入 13 克固体草酸; 反应温度 90℃, 反应时间 0.5 小时, 经过滤后得到含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时, 得到高纯氧化钪。

[0051] 制得较高纯氧化钪 1.5g, 纯度为 94.88%。杂质含锆 0.24%。

[0052] 实施例三：

[0053] 取赤泥(Sc₂₀₃ 92g/t) 100g, 钛白粉废液 300ml (Sc₂₀₃ 13mg/l), 按如下步骤提钪：

[0054] 1. 钪的浸出

[0055] 将赤泥和钛白粉废酸分别放入耐酸反应容器中, 加热至 75℃, 反应 2 小时后过滤, 得钪含量为 27.1mg / L 的含钪浸出液 260L。

[0056] 2. 钪的萃取

[0057] 将 P204、仲辛醇、航空煤油按 7%、6%、87% 的比例配制萃取剂(有机相), 在萃取箱中与步骤 1 的含钪浸出液反应, 使钪转移到萃取剂中; 再按 H₂O₂:H₂SO₄:H₂O=1:3.5:20 配制洗酸, 在萃取箱中与含钪有机相反应, 除去杂质; 再以浓度为 2.5mol / L 的 NaOH 作为反萃液, 将含钪有机相中所含的钪反萃出来。

[0058] 上述浸出液、有机相、洗酸和反萃液的流量比为 25:1:2:1; 萃取剂在萃取箱中的

停留时间为 20 分钟。得到含钪 8.8% 的钪富集物。

[0059] 3. 钪的提纯

[0060] 萃取所得的富集物是钪的氢氧化物, 含较多钛锆等杂质。将上述方法制得的钪的富集物 10g, 置入容器内, 加 100ml 浓度为 20% 的盐酸溶解后再加入 20ml 浓度约 20% 的氨水改性剂, 温度在 80℃ 以上反应 2 小时后过滤, 得到除去钛锆等杂质的含钪溶液。

[0061] 经检测, 得到的约 0.13L 含钪溶液, 合 Sc 为 8.7g / L。

[0062] 4. 高纯氧化钪的制取

[0063] ①将经过提纯的含钪溶液 0.13L(含 Sc8.7g / L), 加热至 95℃, 加入 13 克固体草酸进行反应; 反应时间 0.5 小时, 经过滤得到的含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时, 即制得氧化钪。

[0064] ②将得到的氧化钪再用盐酸溶解后再加入 13 克固体草酸; 反应温度 90℃, 反应时间 0.5 小时, 经过滤后得到含钪沉淀物置入马弗炉在 800 °C 下煅烧 2 小时, 得到高纯氧化钪。

[0065] 制得较高纯氧化钪 1.5g, 纯度为 93.87%。杂质含锆 0.25%。

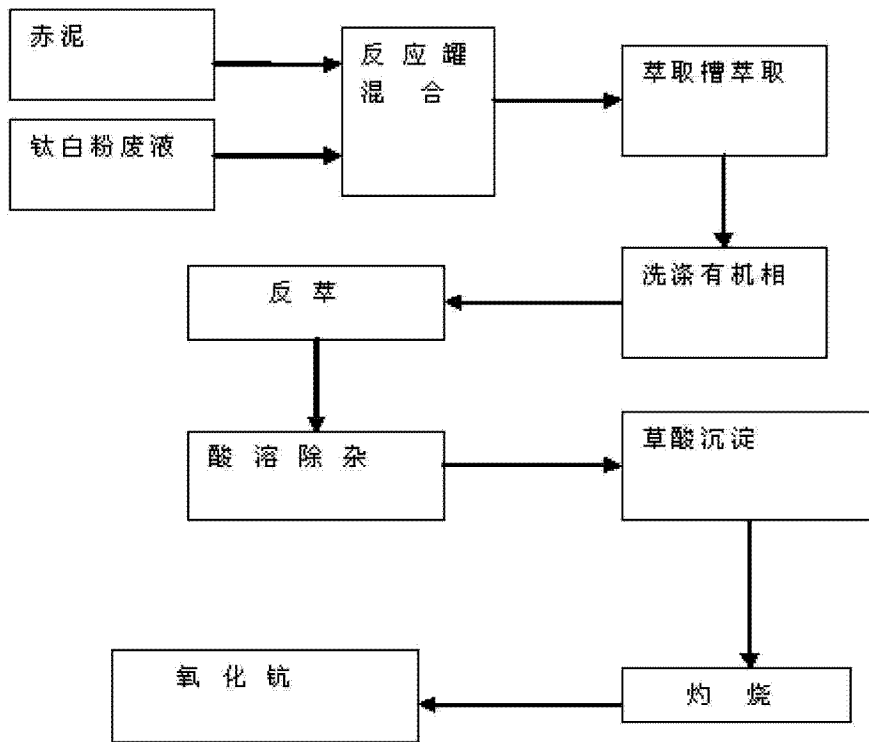


图 1