



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107034369 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710161018.3

(22)申请日 2017.03.17

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 李青刚 李玉华 张贵清 曹作英
曾理 关文娟

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 汤财宝

(51)Int.Cl.

G22B 59/00(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

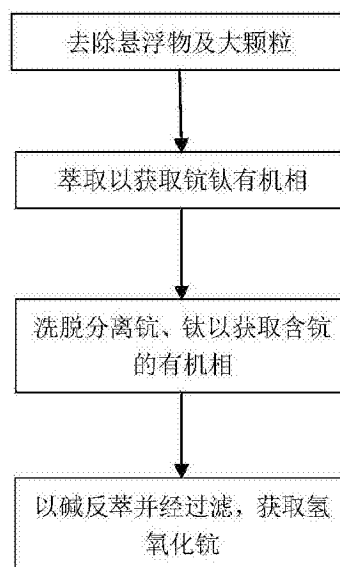
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法

(57)摘要

本发明提供一种由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法,涉及萃取技术,其具体实现步骤为:将含钪钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;对所述澄清酸液进行萃取,得富集钪、钛的钪钛有机相;以洗脱剂对所述钪钛有机相进行洗脱,得到除钛后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液;对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化钪。相比于现有技术中经反复萃取、以硫酸与双氧水的混合溶液为洗脱剂以脱除钛的方法,本发明以含有磷酸根的双氧水溶液为洗脱剂,直接洗脱钛,极大的缩短和简化了工艺流程,钪钛分离效率高、成本低廉。



1. 一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于,其包括如下步骤:
步骤S1、将含钽钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;
步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集钽、钛的钽钛有机相;
步骤S3、以洗脱剂对所述钽钛有机相进行洗脱,得到除钽后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液;
步骤S4、对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化钽。
2. 如权利要求1所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S1中所述含钽钛废酸液中的钽的含量为10mg/L-25mg/L,钽钛的含量比为1:120-1:500;
优选地,所述含钽钛废酸液为熔炼高钛渣时的氯化烟尘酸浸液、钨渣综合回收时的酸浸液或硫酸法生产钛白粉排出的水解废酸液。
3. 如权利要求1或2所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S2中所述萃取采用的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油组成的混合物或二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油组成的混合物;
优选地,所述二(2-乙基己基)磷酸酯在所述混合物中的体积分数为5%-25%,和/或,所述磷酸三丁酯在所述混合物中的体积分数为2%-5%。
4. 如权利要求1-3任一项所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S2中所述萃取的有机相与水相的体积比为1:1-1:25;
优选地,其单级萃取时间为5min-20min。
5. 如权利要求1-4任一项所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S3中所述含磷酸根的物质为磷酸、磷酸盐或磷酸与磷酸盐的混合水溶液;
优选所述磷酸盐为含磷酸根的钠盐、钾盐、铵盐中的一种或几种。
6. 如权利要求1或5任一项所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S3中,所述磷酸根与所述钽钛有机相中钽的摩尔比为0.5:1-4:1。
7. 如权利要求6所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S3中所述双氧水与所述钽钛有机相中钽的摩尔比为1:1-10:1;
优选地,单级洗脱时间为5min-30min。
8. 如权利要求1-7任一项所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S3中所述洗脱采用多级逆流洗脱;
优选地,采用三级逆流洗脱。
9. 如权利要求8任一项所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于:步骤S4中所述反萃剂为氢氧化钠水溶液;
优选所述氢氧化钠水溶液浓度为3mol/L-5mol/L;
更优选地,所述有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为2:1-5:1。
10. 如权利要求1所述的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其特征在于,包括如下步骤:
步骤S1、将含钽钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;
步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集钽、钛的钽钛有机相,其中,所述萃取采用的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油组成的混合物或二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油组成的混合物,所述二(2-乙基己基)磷酸酯在所述混合物中的体积分

数为5%-25%，和/或，所述磷酸三丁酯在所述混合物中的体积分数为2%-5%，所述萃取的有机相与水相的体积比为1:1-1:25；

步骤S3、以洗脱剂对所述钽钛有机相进行洗脱，得到除钛后的有机相，其中，所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液，所述磷酸根与所述钽钛有机相中钛的摩尔比为0.5:1-4:1，所述双氧水与所述钽钛有机相中钛的摩尔比为1:1-10:1；

步骤S4、对所述有机相进行反萃处理，经分离回收得氢氧化钽，所述反萃采用的反萃剂为氢氧化钠水溶液，所述氢氧化钠水溶液浓度为3mol/L-5mol/L，所述有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为2:1-5:1。

一种由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及萃取技术,更具体地,涉及一种由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法。

背景技术

[0002] 钪是一种稀土稀有元素,具有良好的耐高温(1500℃)性、耐高温强辐照性、高温绝缘性等优点,在钪钠灯、太阳能光电池、合金材料、有机添加剂等方面有广泛的用途。

[0003] 钪的独立矿物极为稀少,因此工业上是在综合处理有色和稀有金属矿石时伴生回收分散的钪,目前主要是通过溶剂萃取法回收富集钪。采用硫酸法生产钛白粉中,大约每生产一吨钛白粉,在水解工序就要排出20%的浓废酸,大约为8~10吨浓废酸。废酸是回收钪的重要物料,其中含 Sc_2O_3 量为 $10\text{g}/\text{m}^3$ ~ $20\text{g}/\text{m}^3$ 。钛白生产中的水解废酸具有含钪少,杂质金属元素种类多、且浓度高的特点,其中钛含量为钪的280倍以上,且不易与钪分离,因此,钪与钛的分离是提钪工艺的关键。

[0004] 中国专利CN201310010538.6公开了一种钛白生产废酸中钪的萃取回收方法。该方法在使用含有二(2-乙基己基)磷酸酯、磷酸三丁酯与煤油的萃取剂萃取得到富集了钪、钛的有机相后,以硫酸和双氧水对该有机相进行洗涤后,再重复进行萃取和洗涤过程,直至达到富集要求。该方法回收工艺流程长,反复萃取和洗涤,试剂消耗量大、除钪效率低,并且,成本高。

[0005] 中国专利CN201310329294.8公开了一种钛白废水中钪的回收方法。该方法在使用含有二(2-乙基己基)磷酸酯、磷酸三丁酯与煤油的萃取剂萃取得到富集了钪、钛的有机相后,以氢氧化钠进行反萃,然后以盐酸或硫酸溶解后,再加入双氧水,并用前述萃取剂进行萃取,重复反萃、酸溶解、萃取的过程,直至达到回收要求。该方法工艺流程长,氢氧化钠及萃取、反萃的试剂消耗大,钪、钛质量比不高。

[0006] 李海等人在《钛白废酸中钪的提取工艺改进》(无机盐工业2006年第38卷第9期)中研究了采用二次萃取富集、一次水解除杂、二次草酸提纯,以提取钛白废酸中的钪,可使钪钛的质量比最终富集到20:1。此方法虽然省去了硫酸双氧水洗钪步骤,但是工艺流程长,水解除钪的操作步骤繁琐。

发明内容

[0007] 本发明提供一种克服上述问题或者至少部分地解决上述问题的工艺流程短、分离回收效率高、成本低廉的由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法。

[0008] 根据本发明的一个方面,提供一种由含钪钛废酸液制备氢氧化钪的方法,其包括如下步骤:

[0009] 步骤S1、将含钪钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;

[0010] 步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集钪、钛的钪钛有机相;

[0011] 步骤S3、以洗脱剂对所述钪钛有机相进行洗脱,得到除钪后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液;

- [0012] 步骤S4、对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化铈。
- [0013] 优选地,步骤S1中所述含铈钛废酸液中的铈的含量为10mg/L-25mg/L,铈钛的含量比为1:120-1:500;
- [0014] 优选地,所述含铈钛废酸液为熔炼高钛渣时的氯化烟尘酸浸液、钨渣综合回收时的酸浸液或硫酸法生产钛白粉排出的水解废酸液。
- [0015] 优选地,步骤S2中所述萃取采用的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油组成的混合物或二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油组成的混合物;
- [0016] 优选地,所述二(2-乙基己基)磷酸酯在所述混合物中的体积分数为5%-25%,和/或,所述磷酸三丁酯在所述混合物中的体积分数为2%-5%。
- [0017] 优选地,步骤S2中所述萃取的有机相与水相的体积比为1:1-1:25;
- [0018] 优选地,其单级萃取时间为5min-20min。
- [0019] 优选地,步骤S3中所述含磷酸根的物质为磷酸、磷酸盐或磷酸与磷酸盐的混合水溶液;
- [0020] 优选所述磷酸盐为含磷酸根的钠盐、钾盐、铵盐中的一种或几种。
- [0021] 优选地,步骤S3中,所述磷酸根与所述铈钛有机相中钛的摩尔比为0.5:1-4:1。
- [0022] 优选地,步骤S3中所述双氧水与所述铈钛有机相中钛的摩尔比为1:1-10:1;
- [0023] 优选地,单级洗脱时间为5min-30min。
- [0024] 优选地,步骤S3中所述洗脱采用多级逆流洗脱;
- [0025] 优选地,采用三级逆流洗脱。
- [0026] 优选地,步骤S4中所述反萃剂为氢氧化钠水溶液;
- [0027] 优选所述氢氧化钠水溶液浓度为3mol/L-5mol/L;
- [0028] 更优选地,所述有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为2:1-5:1。
- [0029] 优选地,包括如下步骤:
- [0030] 步骤S1、将含铈钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;
- [0031] 步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集铈、钛的铈钛有机相,其中,所述萃取采用的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油组成的混合物或二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油组成的混合物,所述二(2-乙基己基)磷酸酯在所述混合物中的体积分数为5%-25%,和/或,所述磷酸三丁酯在所述混合物中的体积分数为2%-5%,所述萃取的有机相与水相的相比为1:1-1:25;
- [0032] 步骤S3、以洗脱剂对所述铈钛有机相进行洗脱,得到除钛后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液,所述磷酸根与所述铈钛有机相中钛的摩尔比为0.5:1-4:1,所述双氧水与所述铈钛有机相中钛的摩尔比为1:1-10:1;
- [0033] 步骤S4、对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化铈,所述反萃采用的反萃剂为氢氧化钠水溶液,所述氢氧化钠水溶液浓度为3mol/L-5mol/L,所述有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为2:1-5:1。
- [0034] 本发明的一种由含铈钛废酸液制备氢氧化铈的方法,其有益效果主要如下:
- [0035] (1) 该方法各实现步骤中,无需重复操作,避免了多次萃取、反萃过程,工艺流程大大缩短;
- [0036] (2) 洗脱过程中,以洗脱剂直接处理铈钛有机相,所生产的钛络合物性质稳定,既

有效的提高铈的洗脱率、提高铈的富集,又能够降低试剂的消耗,从而降低成本;

[0037] (3) 本方法分离条件易于控制,可操作性强。

附图说明

[0038] 图1为根据本发明实施例的一种由含铈钛废酸液制备氢氧化铈的方法的流程示意图。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0040] 参见图1所示,一种由含铈钛废酸液制备氢氧化铈的方法,其包括如下步骤:

[0041] 步骤S1、将含铈钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;

[0042] 步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集铈、钛的铈钛有机相;

[0043] 步骤S3、以洗脱剂对所述铈钛有机相进行洗脱,得到除钛后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液;

[0044] 步骤S4、对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化铈。

[0045] 步骤S1中,含铈钛废酸液中铈的含量为10mg/L-25mg/L、铈钛的含量比为1:120-1:500。当铈的含量过低时,其回收效率低,回收成本高昂,达不到好的回收效益。

[0046] 其中,本发明所述的方法尤其适用于熔炼高钛渣时的氯化烟尘酸浸液、钨渣综合回收时的酸浸液或硫酸法生产钛白粉排出的水解废酸液。由于在这些废酸液中,铈、钛以可溶性离子或络合物的形式存在,因此,采用过滤或静置的方法,能够先去除含铈钛废酸液中的悬浮物及大颗粒杂质,避免其耗费试剂及其他对后续处理的不利影响,但是,并不会影响废酸液中铈、钛的含量变化。

[0047] 步骤S2中,在去除杂质后的澄清酸液中,直接加入萃取剂进行萃取,使含铈、钛的化合物进入到铈钛有机相中。在此过程中,虽然少量的铁、钙杂质也会进入到铈钛有机相中,但其他大部分杂质均被分离而进入水相,达到富集铈和钛的目的。

[0048] 优选地,采用串级逆流萃取方式。逆流萃取是利用螺旋柱在行星运动时产生的多维离心力场,使互不相容的两相不断混合,同时保留其中的一相,即固定相,利用恒流泵连续输入另一相,即流动相,随流动相进入螺旋柱的溶质在两相之间反复分配,以进行萃取分离。为保证铈、钛能够有效的富集,优选地,采用三级串级逆流萃取。

[0049] 加入到澄清后的澄清酸液中的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油中形成的混合物。优选地,二(2-乙基己基)磷酸酯的体积分数为5%-25%,其余为溶剂油。其中,溶剂油为煤油或环己烷。

[0050] 或者,加入到澄清后的澄清酸液中的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油的混合物。优选地,二(2-乙基己基)磷酸酯的体积分数为5%-25%,磷酸三丁酯的体积分数为2%-5%,其余为溶剂油。其中,溶剂油为煤油或环己烷。

[0051] 澄清酸液中加入萃取剂后,其有机相和水相的体积比优选为1:1-1:25。通过调节萃取剂的用量,使铈、钛能够有效的富集而进入到萃取的铈钛有机相中,从而达到铈、钛与其他杂质分离的目的。优选地,萃取过程的温度为20℃-50℃。优选地,每一级的萃取时间控

制在5min-20min。

[0052] 步骤S3中,在经过萃取后得到的钽钛有机相中加入洗脱剂,以洗脱分离钽钛有机相中的钛。洗脱剂是由双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液。其中,含有磷酸根的物质为磷酸(H_3PO_4)、磷酸盐或磷酸与磷酸盐的混合水溶液,磷酸盐为含有磷酸根的钠盐、钾盐或铵盐中的一种或几种。

[0053] 具体的,含有磷酸根的钠盐、钾盐或铵盐为:磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸钠(Na_3PO_4)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、磷酸钾(K_3PO_4)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸铵($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)。即,洗脱剂含有 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 中的一种或几种物质。

[0054] 在钽钛有机相中加入洗脱剂,其中,洗脱剂中的磷酸根与钽钛有机相中钛的摩尔比为0.5:1-4:1;洗脱剂中的双氧水与钽钛有机相中钛的摩尔比为1:1-10:1。磷酸根与钛的摩尔比值以及双氧水与钛的摩尔比值设置在合适的范围内,使磷酸根与双氧水组成的混合物与钽钛有机相中的钛发生络合反应的效率更高,能够更有效的络合钛,而达到分离钽、钛的目的,同时,避免试剂的使用量过高而增加成本或造成试剂的耗费。

[0055] 由于在钽钛有机相中加入洗脱剂后,洗脱剂中的磷酸根和双氧水与钽钛有机相中的钛形成可溶于水的络合物,钽钛有机相中的钛以可溶性络合物的形态进入水相。同时,洗脱剂中磷酸根和双氧水与钽钛有机相中的钽不会发生络合反应,因此,钽钛有机相中的钽仍然留在有机相中。通过磷酸根和双氧水分别与钽、钛的不同反应过程,将钽钛有机相中的钽、钛进行有效的分离。

[0056] 现有技术中的以硫酸双氧水的洗钛方法,主要是在硫酸存在的环境下,双氧水与钛形成可溶于水的络合物,以达到洗钛的目的,为了提高洗钛的效率,需进行10-20级的串级洗涤,不仅工艺流程长,而且试剂消耗量大。

[0057] 而本发明采用的洗脱剂中的含磷酸根的物质和双氧水组合,在对钽钛有机相中的钛进行洗脱时,洗脱剂中的磷酸根和双氧水与钽钛有机相中的钛,生成可溶于水的钛的过氧磷酸络合物。

[0058] 相比于双氧水与钛的络合,磷酸根和双氧水同时与钛发生络合所得到的络合物更稳定,具有更高的络合强度及络合效率。同时,由于磷酸根与双氧水协同与钛发生络合反应,即在进行洗脱时,含磷酸根的物质和双氧水是同时加入到钽钛有机相中,在整个洗脱过程中,磷酸根和双氧水能够充分接触并反应。因此,洗脱剂采用含磷酸根的物质和双氧水组成的水溶液,能够有效的减少洗脱的次数,缩短工艺流程,提高洗脱效率。

[0059] 优选地,采用多级逆流洗脱方式进行洗脱钛。为更好的分离钽、钛的同时,减少钽的损失,优选采用三级逆流洗脱。

[0060] 在钽钛有机相中加入洗脱剂后,优选其有机相与水相的体积比为1:1-10:1。通过调节加入钽钛有机相中的水相的量,保证洗脱效率,同时,避免水相过大而影响钽的回收率。在进行洗脱作业时,优选其洗脱过程的温度为 20°C - 50°C ,更优选地,每一级洗脱的洗脱时间为5min-30min。

[0061] 洗脱过程在常温或稍高于常温的状态下进行,既充分保证磷酸根和双氧水与钛的络合反应顺利进行,又避免高温条件下双氧水的水解损耗。此外,磷酸、磷酸盐具有pH缓冲

调节的作用,以含磷酸根的物质与双氧水结合的方式,能够有效的避免双氧水在高温及酸性介质中的分解,从而减小双氧水的损耗,提高双氧水的反应效率。

[0062] 由于洗脱过程是对钽钛有机相中的钛进行清洗而使钛进入水相中,并且,磷酸根和双氧水与钛生产的络合物很稳定,为避免钽钛有机相中的钽因大量水溶液的清洗而造成损失,提高抗的富集率,在保证钛的充分洗脱的基础上,控制有机相与水相的体积比。

[0063] 步骤S4中,在经过洗脱除钛后得到的含钽的有机相中,加入反萃剂,使有机相中的钽反应以生成沉淀,从而制备得到氢氧化钽的粗产品。反萃剂采用氢氧化钠的水溶液,氢氧化钠水溶液的浓度优选为 3mol/L - 5mol/L ,更进一步,反萃过程的温度条件优选为 20°C - 50°C 。在反萃过程中,为使有机相中的钽得以与氢氧根充分反应产生沉淀,以进行过滤分离,有机相与氢氧化钠水溶液的体积比优选为 $2:1\sim 5:1$ 。

[0064] 经过萃取和洗脱过程而得到的有机相中,钛及其他杂质已经过有效的去除或分离,因此,采用氢氧化钠溶液反萃得到的粗产品中,氢氧化钽的纯度能够达到 80% 以上。

[0065] 为更进一步说明本发明的制备氢氧化钽的方法,一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其包括以下步骤:

[0066] 步骤S1、将含钽钛废酸液去除悬浮物及大颗粒杂质后得到澄清酸液;

[0067] 步骤S2、对所述澄清酸液进行萃取,得富集钽、钛的钽钛有机相,其中,所述萃取采用的萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯溶于溶剂油组成的混合物或二(2-乙基己基)磷酸酯与磷酸三丁酯溶于溶剂油组成的混合物,所述二(2-乙基己基)磷酸酯在所述混合物中的体积分数为 5% - 25% ,和/或,所述磷酸三丁酯在所述混合物中的体积分数为 2% - 5% ,所述萃取的有机相与水相的相比为 $1:1-1:25$;

[0068] 步骤S3、以洗脱剂对所述钽钛有机相进行洗脱,得到除钛后的有机相,其中,所述洗脱剂为双氧水和含有磷酸根的物质组成的水溶液,所述磷酸根与所述钽钛有机相中钛的摩尔比为 $0.5:1-4:1$,所述双氧水与所述钽钛有机相中钛的摩尔比为 $1:1-10:1$;

[0069] 步骤S4、对所述有机相进行反萃处理,经分离回收得氢氧化钽,所述反萃采用的反萃剂为氢氧化钠水溶液,所述氢氧化钠水溶液浓度为 3mol/L - 5mol/L ,所述有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为 $2:1-5:1$ 。

[0070] 对含钽钛废酸液直接进行去除悬浮物及大颗粒,能够先去除废酸液中一部分杂质,利于后续处理;对去除悬浮物及大颗粒的澄清酸液进行萃取以富集废酸液中的钽和钛,萃取过程中,在对钽和钛进行富集的同时,进一步去除钽、钛富集的钽钛有机相中的杂质;在钽钛有机相中直接加入含磷酸根和双氧水的洗脱剂进行洗脱钛,磷酸根、双氧水和钛反应,形成可溶于水的钛的过氧磷酸络合物,该络合物性质稳定,有利于钛进入水相,以直接实现钽、钛的分离,钽、钛分离效率高;在实现钽、钛分离后的有机相中,加入反萃剂以沉淀钽,即可得到氢氧化钽粗产品。该方法工艺过程简单、钽、钛的分离及钽富集效率高、成本低廉。

[0071] 以下通过实施例以说明本发明的有益效果,实施例中的含钽钛废酸液,其组分含量如表1。

[0072] 表1含钽钛废酸液的主要组分(g/L)

[0073]

Sc	Ti	Fe	V	Mn	Al	Ca	Mg	H ₂ SO ₄
0.023	3.53	29.86	0.2	2.37	1.33	0.24	0.29	227

[0074] 实施例1

[0075] 本实施例的一种由含钽钛废酸液制备氢氧化钽的方法,其具体的操作步骤如下:

[0076] (1) 将含钽钛废酸液过滤,得到澄清酸液。其中,含钽钛废酸液组分如表1。

[0077] (2) 在澄清酸液中加入萃取剂,其中,萃取剂为含10%的二(2-乙基己基)磷酸酯和90%的煤油的混合物。取分液漏斗进行三级串级逆流萃取,其有机相与水相的体积比为1:21,单级萃取时间取15min,得到含钽270mg/L、钛5.6g/L的钽钛有机相。

[0078] (3) 在含钽270mg/L、钛5.6g/L的钽钛有机相中加入洗脱剂,其中,洗脱剂为Na₃PO₄和H₂O₂的混合溶液。Na₃PO₄和H₂O₂分别与Ti的摩尔比为 $n_{Na_3PO_4}/n_{Ti}=1.5/1$, $n_{H_2O_2}/n_{Ti}=3/1$ 。洗脱体系中有机相与水相的相比为1:1,洗脱时间为15min。经一级洗脱作业后,Ti的洗脱率为77.1%,钽的损失率为0.93%。

[0079] 采用含磷酸根和双氧水的洗脱剂对钽钛有机相进行处理,能够将钽钛有机相中的钛充分的分离出去,而钽的损失非常小,不仅能够有效的回收钽,对经洗脱而进入到水相中的钛也进行了有效的回收,便于后续对钛的回收利用。

[0080] (4) 通过洗脱过程分离钛后的有机相中加4mol/L的氢氧化钠水溶液,有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为3:1,反萃时间25min,过滤得到氢氧化钽粗产品。所得到的粗产品中,氢氧化钽的回收率为59.3%,氢氧化钽的纯度为34.56%。

[0081] 实施例2

[0082] (1) 将含钽钛废酸液过滤,得到澄清酸液。其中,含钽钛废酸液组分如表1。

[0083] (2) 在澄清酸液中加入萃取剂,其中,萃取剂为含10%的二(2-乙基己基)磷酸酯,5%的磷酸三丁酯和85%的煤油的混合物。取分液漏斗进行三级串级逆流萃取,萃取体系中有有机相与水相的相比为1:21,萃取时间取15min,得到含钽430mg/L,含钛6.05g/L的钽钛有机相。

[0084] (3) 在含钽430mg/L,含钛6.05g/L的钽钛有机相中加入洗脱剂,其中,洗脱剂为Na₃PO₄和H₂O₂的混合溶液,Na₃PO₄和H₂O₂分别与Ti的摩尔比为 $n_{Na_3PO_4}/n_{Ti}=1.5/1$, $n_{H_2O_2}/n_{Ti}=3/1$,其有机相与水相的体积比为1/1,洗脱时间为15min。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为4.79g/L。钛的洗脱率为79.1%,钽的损失率为2.1%。

[0085] (4) 通过洗脱过程分离钛后的有机相中加4mol/L的氢氧化钠水溶液,有机相与氢氧化钠水溶液的体积比为3:1,反萃时间25min,过滤得到氢氧化钽粗产品。所得到的粗产品中,氢氧化钽的回收率为79.4%,氢氧化钽的纯度为47.76%。

[0086] 实施例3

[0087] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于:Na₃PO₄和H₂O₂分别与Ti的摩尔比为 $n_{Na_3PO_4}/n_{Ti}=0.5/1$, $n_{H_2O_2}/n_{Ti}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中,Ti的含量为0.7g/L,钛的洗脱率为11.52%,钽的损失率为0。经反萃后所得到的粗产品中,氢氧化钽的回收率为81%,氢氧化钽的纯度为17.82%。

[0088] 实施例4

[0089] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=1/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中,Ti的含量为3.59g/L,钛的洗脱率为59.4%,钪的损失率为0.12%。经反萃所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为80.2%,氢氧化钪的纯度为31.88%。

[0090] 实施例5

[0091] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=3/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为5.06g/L;钛的洗脱率为83.72%,钪的损失率为10.23%。所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为72.9%,氢氧化钪的纯度为53%。

[0092] 实施例6

[0093] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=4/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为5.36g/L,钛的洗脱率为88.6%,钪的损失率为23.6%。所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为62.25%,氢氧化钪的纯度为61.52%。

[0094] 实施例7

[0095] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=1.5/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=1/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为3.29g/L,钛的洗脱率为54.36%,钪的损失率为1.4%。经反萃所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为79.8%,氢氧化钪的纯度为29.43%。

[0096] 实施例8

[0097] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=1.5/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=2/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为4.41g/L,钛的洗脱率为72.92%,钪的损失率为0.99%。所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为80.2%,氢氧化钪的纯度为41.54%。

[0098] 实施例9

[0099] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=1.5/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=6/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为5.47g/L,钛的洗脱率为90.41%,钪的损失率为0.23%。所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为80.8%,氢氧化钪的纯度为65.74%。

[0100] 实施例10

[0101] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于: Na_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{Na}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=1.5/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=10/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为5.58g/L,钛的洗脱率为92.15%,钪的损失率为0.12%。所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为80.9%,氢氧化钪的纯度为70.57%。

[0102] 实施例11

[0103] 采用与实施例5相同的操作,区别仅在于:洗脱剂为 H_3PO_4 和 H_2O_2 的混合溶液,其中, H_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}/n_{\text{Ti}}=3/1$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}/n_{\text{Ti}}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为1.32g/L,钛的洗脱率为21.8%,钪的损失率为0.3%。经反萃得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为80.7%,氢氧化钪的纯度为19.7%。

[0104] 实施例12

[0105] 采用与实施例5相同的操作,区别仅在于:洗脱剂为 K_3PO_4 和 H_2O_2 的混合溶液,其中, K_3PO_4 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{K_3PO_4}/n_{Ti}=3/1$, $n_{H_2O_2}/n_{Ti}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为5.1g/L,钛的洗脱率为84.3%,钪的损失率为11.3%。经反萃得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为71.8%,氢氧化钪的纯度为52%。

[0106] 实施例13

[0107] 采用与实施例5相同的操作,区别仅在于:洗脱剂为 $(NH_4)_3PO_4$ 和 H_2O_2 的混合溶液,其中, $(NH_4)_3PO_4$ 和 H_2O_2 分别与Ti的摩尔比为 $n_{(NH_4)_3PO_4}/n_{Ti}=3/1$, $n_{H_2O_2}/n_{Ti}=3/1$ 。经一级洗脱作业后的水相中Ti的含量为3.32g/L,钛的洗脱率为54.5%,钪的损失率为1.3%。经反萃得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为79.9%,氢氧化钪的纯度为29.5%。

[0108] 实施例14

[0109] 采用与实施例2相同的操作,区别仅在于:进行三级逆流洗脱,且单级洗脱时间为15min。经三级洗脱作业后的有机相中Ti的含量为0.103g/L,钛的总洗脱率为98.3%,钪的损失率为4.1%。经反萃所得到的粗产品中,氢氧化钪的回收率为77.76%,氢氧化钪的纯度为85.32%。

[0110] 最后,本申请的方法仅为较佳的实施方案,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,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。

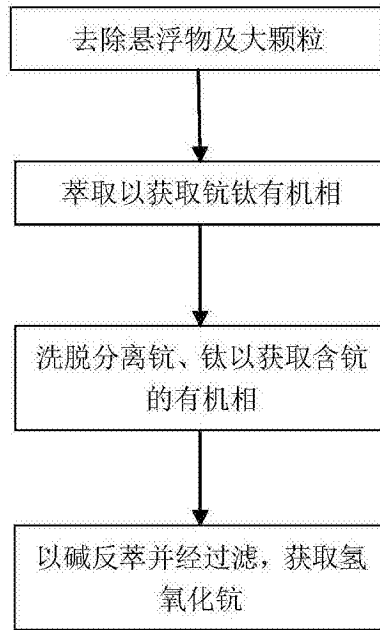


图1