

# Separation of Vanadium from Waste Liquid of Titanium Dioxide by Co-Extraction

Xiaobo Zhu, Yanhui Miao, Wenbo Wang, Yang Yang, Wang Li\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo Henan  
Email: zhuxiaobo0119@126.com, \*liwang0805@126.com

Received: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2020; accepted: Jun. 16<sup>th</sup>, 2020; published: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2020

## Abstract

Vanadium is widely used in many fields as a modern industrial vitamin. The waste water of titanium dioxide is acidic waste water formed during the production of titanium dioxide, which contains rare metals such as vanadium and scandium. Therefore, the waste water of titanium dioxide was used as raw material in this paper, in which P507 was the main extraction agent. The effects of NaCl dosage, pH value, oscillation rate, oscillation time, P507 and sulfonated kerosene ratio on vanadium extraction rate were investigated. The results show that the single-stage extraction rate of vanadium was 47.20% under the conditions of pH value of 1.7, NaCl concentration of 100 g/L, shock rate of 220 rad/min, shocking time of 3 min, P507 to sulfonated kerosene ratio of 1:4 and O/A of 1:1. Finally, the extraction rate of vanadium was more than 99% by three-stage solvent extraction.

## Keywords

Waste Water of Titanium Dioxide, P507, NaCl, Synergistic Extraction, Vanadium

# 协同萃取分离钛白废液中钒的工艺研究

朱晓波, 苗艳晖, 王雯博, 杨洋, 李望\*

河南理工大学, 化学化工学院, 河南 焦作  
Email: zhuxiaobo0119@126.com, \*liwang0805@126.com

收稿日期: 2020年6月3日; 录用日期: 2020年6月16日; 发布日期: 2020年6月23日

## 摘要

钒作为“现代工业的维生素”, 应用领域广泛, 钛白废液是生产钛白粉过程排放的酸性废水, 其中含有  
\*通讯作者。

钒、铈等稀有金属。因此本文以钛白废液为原料, P507为主萃取剂, 研究了氯化钠用量、pH值、震荡速率、震荡时间、P507与磺化煤油配比对钒萃取率的影响。结果表明: 在pH值为1.7, 氯化钠用量为100 g/L, 震荡速率为220 rad/min, 震荡时间为3 min, P507与磺化煤油配比为1:4, O/A为1:1的条件下, 钒的单级萃取率为47%, 经三级萃取后, 钒萃取率大于99%。

## 关键词

钛白废液, P507, NaCl, 协同萃取, 钒

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钛白粉的生产方法主要包括硫酸法、氯化法和盐酸法, 我国主要采用硫酸法工艺, 钛白废液是制备钛白粉时排放的酸性废酸[1] [2]。工业上每生产 1 t 钛白粉要产生浓度为 20% 的废酸 5~6 m<sup>3</sup> 和浓度为 2%~6% 的酸性废水 50~80 m<sup>3</sup>, 废酸中除含有铁(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)和酸外, 还含有一定量的钒、钛、硅、镁、钙等[3] [4]。钒属于稀有金属, 具有延展性, 广泛用于钢铁冶金、石油化工、电子技术、国防工业、化工催化等各个领域, 被称之为“现代工业的维生素” [5] [6]。

近年来, 从酸性溶液中提取回收低浓度钒已经进行了大量的研究, 主要采用溶剂萃取法[7] [8] [9]。熊璞等人研究了 P507-N235 混合萃取剂分离石煤酸浸液中钒与铁的工艺, 经研究表明, 采用 0.4 mol/L P507, 0.8 mol/L N235 为萃取剂, 磺化煤油为稀释剂, pH = 1.7, 萃取时间 5 min, A/O = 5/1, 经 4 级萃取, 钒萃取率可达 98.36%, 该过程钒的单级萃取率较低[10]。谌纯等人从含钒石煤中萃取钒, 在盐酸浓度为 2 mol/L, 钒浓度为 1.82 g/L 的模拟酸浸液, 在有机相 N235 体积浓度为 20%, 萃取时间为 2 min, 萃取温度为 25℃, 相比 O/A = 1/2 情况下的钒单级萃取率为 83.93%, 三级逆流萃取钒总萃取率为 98.37% [11]。而从钛白废液中提取回收钒的相关研究较少。

因此, 本文利用 P507 萃取剂从钛白废液中提取钒, 通过研究氯化钠用量、溶液 pH 值、震荡速率、震荡时间、P507 与磺化煤油配比等条件对钒萃取的影响, 以优化钛白废液萃取回收钒的工艺参数。

## 2. 试验

### 2.1. 试验原料及仪器

钛白废液取至河南某地, 通过 ICP-AES 分析其中元素组成和含量, 其化学成分分析见表 1。

**Table 1.** Chemical composition of waste water titanium dioxide

**表 1.** 钛白废液成分分析

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe	Al	Ti	V	Sc
198.6 g/L	23.95 g/L	3.32 g/L	2.31 g/L	116 mg/L	15 mg/L

由表 1 可知, 钛白废液中钒浓度为 116 mg/L, 同时也含有微量的稀有金属铈。

试验过程中使用的试剂均为分析纯, 主要包括 P507、氢氧化钠、氯化钠、磺化煤油等萃取药剂, 以及用于检测钒浓度的硫酸、磷酸、硫酸亚铁铵、高锰酸钾、尿素、亚硝酸钠、二苯指示剂等分析药剂,

药剂均购至南京化学试剂股份有限公司。试验溶剂均为蒸馏水。

试验仪器：SHA-B 水浴恒温振荡器、PHS-3C 型精密 pH 计。

## 2.2. 试验方法

首先取 25 mL 钛白废液于烧杯中，使用 NaOH 溶液调节 pH 值，然后加入 2.5 g 固体 NaCl 搅拌并溶解完全。将此溶液与 25 mL 的 P507 与磺化煤油的有机相混合于 250 mL 容量瓶中，将容量瓶放入振荡器中往返震荡 3 min，震荡结束后于分液漏斗中静置，两相分离后得到萃余液。采用硫酸亚铁滴定法分析检测钛白废液和萃余液中的钒浓度，钒的萃取率可表示为：

$$a = (m - n) / m \times 100\% \quad (1)$$

$a$ ——钒萃取率(%),  $m$ ——钛白废液中钒含量(mg),  $n$ ——萃余液中的钒含量(mg)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. pH 值的影响

在氯化钠用量为 10 g/L，震荡速率为 170 rad/min，震荡时间为 5 min，P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下，考察钛白废液 pH 值对钒萃取率的影响，结果如图 1 所示。

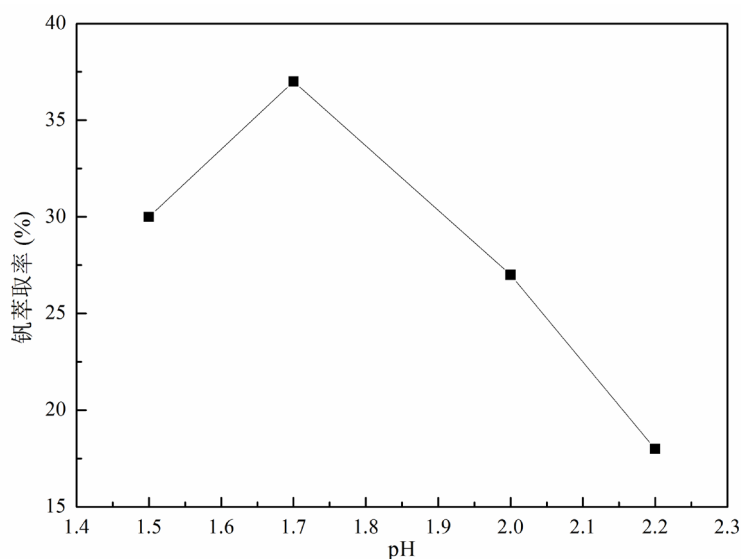


Figure 1. Effect of pH value on vanadium extraction

图 1. 溶液 pH 值对钒萃取率的影响

由图 1 可知，随着钛白废液初始 pH 值的升高，钒萃取率呈先升高后降低的趋势。pH 值从 1.5 提高到 1.7，钒的萃取率由 30% 增加至 37%，pH 值从 1.7 增加至 2.0 时，钒的萃取率显著下降，此时萃取过程会产生有机相乳化现象，影响萃取分离。因此，选择合适的 pH 值为 1.7。

### 3.2. 氯化钠的影响

在 pH 值为 1.7，震荡速率为 170 rad/min，震荡时间为 5 min，P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下，考察氯化钠用量对钒萃取率的影响，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，不添加氯化钠时，钒的单级萃取率仅为 16%，随着氯化钠用量的增加，钒的萃取率先

是增加后降低。当氯化钠用量从 75 g/mL 增加至 100 g/mL 时, 钒的萃取率从 20% 提高至 37%, 说明氯化钠的添加具有协同萃取的效果, 有利于钒的回收。继续提高氯化钠后, 氯化钠溶解不充分, 溶液中存在固体小颗粒, 导致萃取有机相的乳化和钒损失。因此, 合适的氯化钠用量为 100 g/mL。

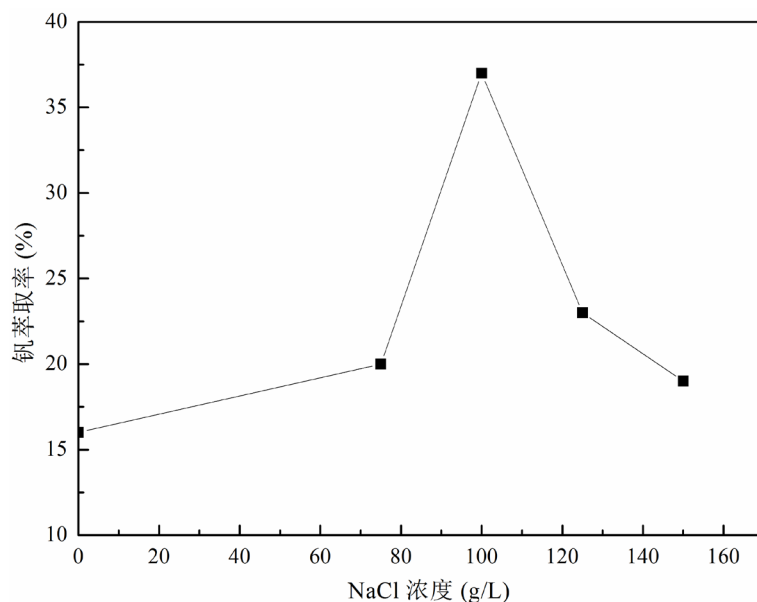


Figure 2. Effect of NaCl concentration on vanadium extraction  
图 2. 氯化钠浓度对钒萃取率的影响

### 3.3. 振荡速率的影响

在 pH 值为 1.7, 氯化钠用量为 100 g/L, 振荡时间为 5 min, P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下, 考察振荡速率对钒萃取率的影响, 结果如图 3 所示。

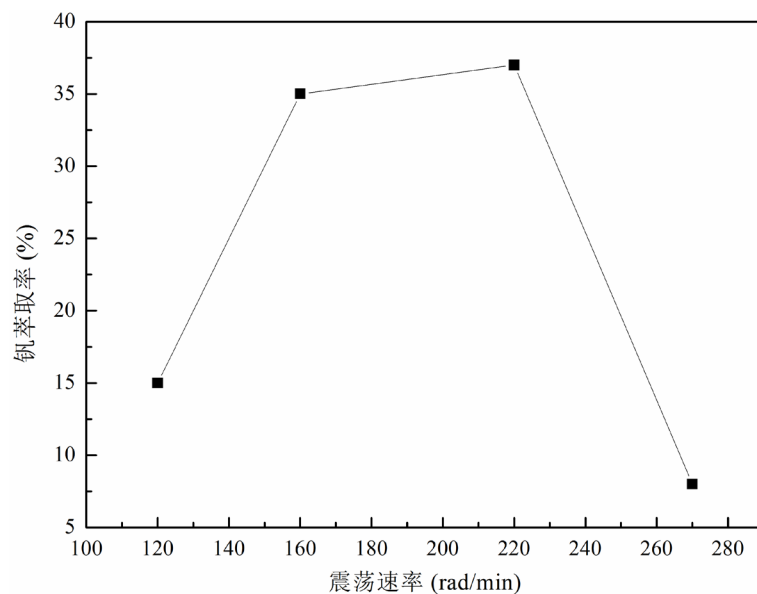


Figure 3. Effect of oscillation rate on vanadium extraction  
图 3. 振荡速率对钒萃取率的影响

由图 3 可知, 震荡速率对钒萃取率的影响明显, 随着震荡速率的增加, 钒的萃取率先增加后降低, 当震荡速率为 220 rad/min 时, 钒萃取率为 37%。合适的震荡速度有利于萃取有机相和钛白废液的充分混合, 提高钒的萃取率。如果震荡速度过大, 易引起有机相的乳化, 导致钒萃取率降低。因此, 合适的震荡速率为 220 rad/min。

### 3.4. 震荡时间的影响

在 pH 值为 1.7, 氯化钠用量为 100 g/L, 震荡速率为 220 rad/min, P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下, 考察震荡时间对钒萃取率的影响, 结果如图 4 所示。

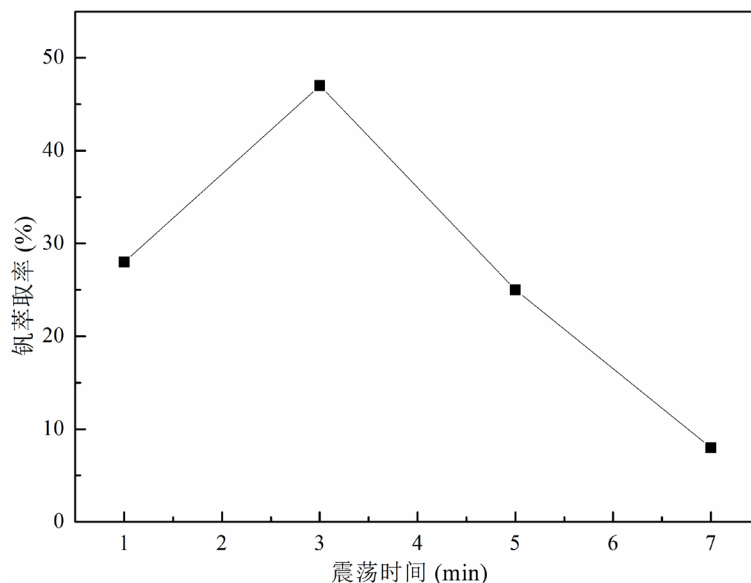


Figure 4. Effect of oscillation time on vanadium extraction

图 4. 震荡时间对钒萃取率的影响

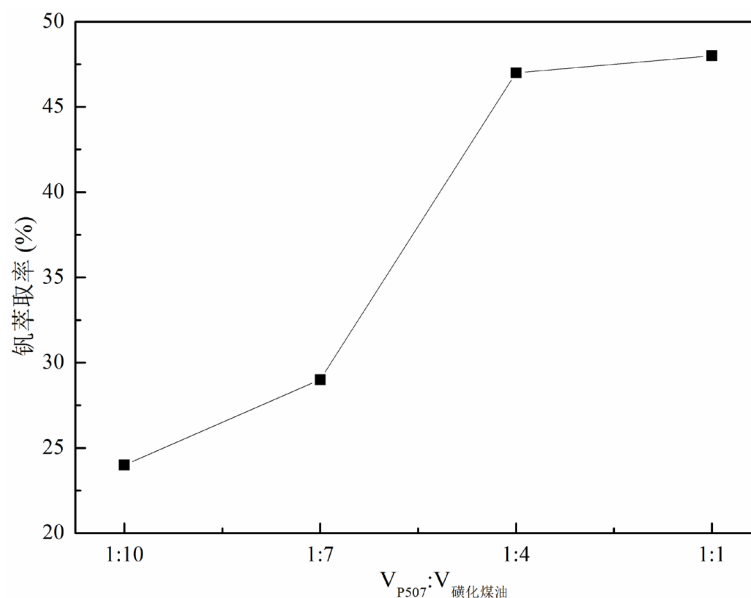


Figure 5. Effect of P507 and sulfonated kerosene ratio on vanadium extraction

图 5. 有机相对比对钒萃取率的影响

由图 4 可知,随着震荡时间的延长,钒萃取率呈现先增加后降低的趋势。当震荡时间为 3 min 时,钒的萃取率达到 47%。合适的震荡时间,有利于钛白废液中钒与有机相的萃取反应,继续提高震荡时间,有机相出现乳化和钒损失现象。因此,选择合适的震荡时间为 3 min。

### 3.5. 有机相配比的影响

在 pH 值为 1.7, NaCl 用量为 100 g/L, 震荡速率为 220 rad/min, 震荡时间为 3 min 的条件下, 考察有机相对比对钒萃取率的影响, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着 P507 与磺化煤油配比的增加,钒萃取率先增长后趋于平缓。当其配比从 1:10 提高至 1:4 时,钒萃取率从 24% 提高至 47%。继续增加配比至 1:1,钒萃取率为 49%,综合考虑钒萃取率和药剂消耗,选择 P507 与磺化煤油的合适配比为 1:4。

### 3.6. 萃取级数的影响

在 pH 值为 1.7, NaCl 用量为 100 g/L, 震荡速率为 220 rad/min, 震荡时间为 3 min, P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下, 考察萃取级数对钒萃取率的影响, 结果见图 6。

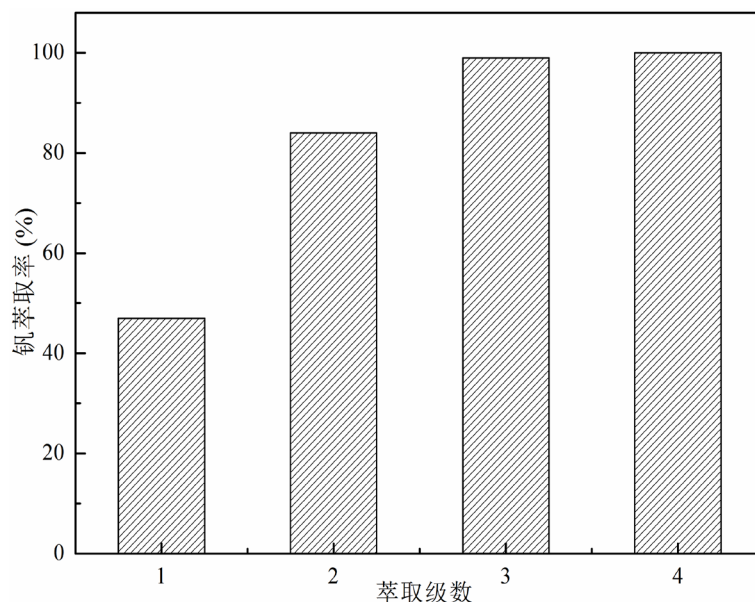


Figure 6. Effect of extraction stages on vanadium extraction

图 6. 萃取级数对钒萃取率的影响

由图 6 可知,随着萃取级数的增加,钒萃取率先增长后趋于平缓。采用 1 级萃取时,钒萃取率为 47%。采用 3 级萃取时,钒萃取率达到 99%。采用 4 级萃取时,几乎 100% 的钒被萃取。综合考虑钒萃取率和药剂消耗,选择萃取级数为 3 级。

## 4. 结论

利用 P507-磺化煤油作为萃取钛白废液的有机相,在 pH 值为 1.7, 氯化钠用量为 100 g/L, 震荡速率为 220 rad/min, 震荡时间为 3 min, P507 与磺化煤油配比为 1:4 的条件下,钒的单级萃取率可达到 47%,经 3 级萃取后,可将钛白废液中 99% 的钒萃取回收。值得注意的是,过高的溶液 pH 值,氯化钠用量,震荡速度和时间均会导致萃取有机相乳化,导致钒损失和萃取率降低。

## 基金项目

国家自然科学基金(51904097, 51804103), 河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2019GGJS056), 河南省高校基本科研业务费专项资助探索性项目(NSFRF180319)。

## 参考文献

- [1] 杨涛, 王志坚, 肖劲, 刘吉波, 余荣旻, 邓志军. 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.
- [2] 许惠, 傅敏. 钛白废液的治理与综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2006(4): 34-37.
- [3] 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(7): 932-934.
- [4] Xu, T.W. and Yang, W.H. (2001) Sulfuric Acid Recovery from Titanium White (Pigment) Waste Liquor Using Diffusion Dialysis with a New Series of Anion Exchange Membranes—Static Runs. *Journal of Membrane Science*, **183**, 1-7. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00590-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00590-1)
- [5] 朱军, 朱明明, 赵奇, 白苗苗, 李凡, 程国鹏. 高纯五氧化二钒制备及应用[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(3): 47-50+79.
- [6] 李丹, 陈德胜, 张国之, 赵宏欣, 齐涛, 王伟菁, 王丽娜, 刘亚辉. 用萃取剂 P507 从盐酸浸出液中萃取分离钒与铁[J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1182-1187.
- [7] 刘子帅, 张一敏, 戴子林, 刘聪. N235 萃取法从钒钛磁铁矿沉钒废水中回收钒[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 87-92.
- [8] 王建伟, 任秀莲, 魏琦峰, 杨东, 吴成龙. 钛白废酸的综合利用现状及展望[J]. 无机盐工业, 2009, 41(9): 4-7.
- [9] Yi, J., Nakatani, N., Nomura, K. and Hada, M. (2019) Time-Dependent DFT Study of the K-Edge Spectra of Vanadium and Titanium Complexes: Effects of Chloride Ligands on Pre-Edge Features. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 674-682. <https://doi.org/10.1039/C9CP05891E>
- [10] 熊璞, 张一敏, 黄晶, 包申旭, 杨晓, 谌纯. P507-N235 混合萃取剂分离石煤酸浸液中钒与铁[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(10): 36-39.
- [11] 谌纯, 张一敏, 黄晶, 包申旭, 杨晓. 高浓度盐酸体系下叔胺 N235 三相萃取钒试验[J]. 金属矿山, 2017(5): 99-103.