



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102154550 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110073581.8

(22) 申请日 2011.03.25

(71) 申请人 北京能泰高科环保技术有限公司

地址 101101 北京市通州区张家湾镇张辛庄村

(72) 发明人 刘彦华 李培佑 侯娜娜 刘雪冬
李士琦

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理有限公司 11129

代理人 吴小灿

(51) Int. Cl.

C22B 3/40 (2006.01)

C22B 3/28 (2006.01)

C22B 34/22 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

基于萃取-反萃取体系的提钒方法

(57) 摘要

基于萃取-反萃取体系的提钒方法,将所述提钒方法应用于钒渣浸出液的沉钒工序,能够节能降耗,钒的回收率高,其特征在于,包括用萃取剂从混杂有钒的第一水溶液中萃取钒,获得钒萃合物;用反萃取剂将钒萃合物中的钒反萃取到第二水溶液中,获得钒沉淀物。

1. 基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,包括用萃取剂从混杂有钒的第一水溶液中萃取钒,获得钒萃合物;用反萃取剂将钒萃合物中的钒反萃取到第二水溶液中,获得钒沉淀物。

2. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂包括伯胺 N1923。

3. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂是包括伯胺 N1923 和煤油构成的有机相。

4. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂是包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油构成的有机相。

5. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂包括伯胺 N1923,其在萃取剂中的体积比含量为 2 ~ 20%。

6. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂是包括伯胺 N1923 和煤油构成的有机相,伯胺 N1923 在有机相中的体积比含量为 1 ~ 30%,煤油在有机相中的体积比含量为 70 ~ 99%。

7. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂是包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油构成的有机相,伯胺 N1923 在有机相中的体积比含量为 1 ~ 30%,仲辛醇在有机相中的体积比含量为 1 ~ 30%,煤油在有机相中的体积比含量为 40 ~ 98%。

8. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述萃取剂包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油,伯胺 N1923 在萃取剂中的体积比含量为 8 ~ 12%,仲辛醇在萃取剂中的体积比含量为 8 ~ 12%,煤油在萃取剂中的体积比含量为 76 ~ 84%。

9. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述反萃取剂包括碱性物。

10. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述反萃取剂包括碱性物,所述碱性物是指 NH_4OH 和 / 或铵盐。

11. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,所述反萃取剂是 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在水溶液中的含量为 130 ~ 210g/l。

12. 根据权利要求 1 所述的基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在於,萃取在一定温度、一定 PH 值和一定时间条件下进行,萃取温度为室温,萃余水相 PH 值控制在 1 ~ 2.4 之间;反萃取在一定温度、一定 PH 值和一定时间条件下进行,反萃取温度为 30 ~ 45°C,反萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.8 之间。

基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法提钒技术和萃取 - 反萃取分离技术,特别是一种基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法。

背景技术

[0002] 钒是一种重要的战略资源,广泛应用于钢铁、化工、电子、印刷等领域。目前提钒工艺主要为湿法提钒,钒制品、钒的化合物,特别是 V_2O_5 ,都是用湿法冶金的方法生产的。湿法冶金是利用溶剂的化学作用,在水溶液中进行氧化、还原、中和、水解、置换及配位等反应,对不同原料(原矿石、选矿后的精矿或经焙烧预处理后的焙砂)、中间产物或二次再生资源中的有价金属进行分离、富集和提取的冶金过程。湿法提钒的原料为钒渣,一般经过氧化钠焙烧、浸取、浸取液的净化、钒盐沉淀及钒盐焙烧等过程组成。其工艺成熟,可实现连续性生产,但存在三个缺点:一是钒的回收率低,通常 $\leq 70\%$;二是沉钒过程需用蒸汽将钒溶液持续加热到 100°C (1 小时),蒸汽量大,能耗高;三是生产过程产生大量含 $[\text{NH}_4^+]$ 的酸性废水,排放量大、环境处理费用高。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术中存在的缺陷或不足,提出一种基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法。将所述提钒方法应用于钒渣浸出液的沉钒工序,能够节能降耗,钒的回收率高。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 基于萃取 - 反萃取体系的提钒方法,其特征在于,包括用萃取剂从混杂有钒的第一水溶液中萃取钒,获得钒萃合物;用反萃取剂将钒萃合物中的钒反萃取到第二水溶液中,获得钒沉淀物。

[0006] 所述萃取剂包括伯胺 N1923。

[0007] 所述萃取剂是包括伯胺 N1923 和煤油构成的有机相。

[0008] 所述萃取剂是包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油构成的有机相。

[0009] 所述萃取剂包括伯胺 N1923,其在萃取剂中的体积比含量为 $2 \sim 20\%$ 。

[0010] 所述萃取剂是包括伯胺 N1923 和煤油构成的有机相,伯胺 N1923 在有机相中的体积比含量为 $1 \sim 30\%$,煤油在有机相中的体积比含量为 $70 \sim 99\%$ 。

[0011] 所述萃取剂是包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油构成的有机相,伯胺 N1923 在有机相中的体积比含量为 $1 \sim 30\%$,仲辛醇在有机相中的体积比含量为 $1 \sim 30\%$,煤油在有机相中的体积比含量为 $40 \sim 98\%$ 。

[0012] 所述萃取剂包括伯胺 N1923、仲辛醇和煤油,伯胺 N1923 在萃取剂中的体积比含量为 $8 \sim 12\%$,仲辛醇在萃取剂中的体积比含量为 $8 \sim 12\%$,煤油在萃取剂中的体积比含量为 $76 \sim 84\%$ 。

[0013] 所述反萃取剂包括碱性物。

[0014] 所述反萃取剂包括碱性物,所述碱性物是指 NH_4OH 和 / 或铵盐。

[0015] 所述反萃取剂是 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在水溶液中的含量为 130 ~ 210g/l。

[0016] 萃取在一定温度、一定 PH 值和一定时间条件下进行, 萃取温度为室温, 萃余水相 PH 值控制在 1 ~ 2.4 之间; 反萃取在一定温度、一定 PH 值和一定时间条件下进行, 反萃取温度为 30 ~ 45°C, 反萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.8 之间。

[0017] 本发明的技术效果如下:

[0018] 本发明是一种用于提钒的萃取 - 反萃取体系, 将萃取 - 反萃取技术应用于湿法提钒领域, 例如, 用于钒渣浸出液的沉钒工序。本发明应用于钒的浸出液沉钒工序, 具有以下特点: ①钒的回收率高: 本工艺根据不同原料液可生产出 $\geq 99\%$ 的高纯钒产品。②节能降耗: 由于采用中温反萃取沉钒技术, 代替传统工艺使用的高温化学沉钒, 节能 70%, 符合国家低碳经济政策。③环保效果好: 实现了污水零排放, 保护了生态环境。

具体实施方式

[0019] 本发明的目的在于对现有的沉钒技术存在的问题加以解决, 将萃取 - 反萃取技术应用于提钒领域, 进而提供一种钒回收率高、能耗低、环境保护效果好的萃取 - 反萃取体系。本发明是一种用于提钒的萃取 - 反萃取体系, 将萃取 - 反萃取技术应用于湿法提钒领域, 主要是用于钒渣浸出液的沉钒工序, 萃取剂采用 10% N1923+10% 仲辛醇 +80% 煤油, 萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.0 之间, 温度为室温, 萃取时间选用 5 分钟; 最佳反萃取剂采用 170g/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液, 萃余水相 PH 值控制在 1.5 ~ 2.5 之间, 温度为 38°C, 萃取时间选用 10 ~ 15 分钟。本发明应用于钒的浸出液沉钒工序, 具有以下特点: ①钒的回收率高: 本工艺根据不同原料液可生产出 $\geq 99\%$ 的高纯钒产品。②节能降耗: 由于采用中温反萃取沉钒技术, 代替传统工艺使用的高温化学沉钒, 节能 70%, 符合国家低碳经济政策。③环保效果好: 实现了污水零排放, 保护了生态环境。

[0020] 萃取 - 反萃取是重要的分离技术, 已被广泛地用于从水相中分离、纯化各种金属离子 (如铜、金、镍、钴等) 或有机物 (如苯酚、二甲基甲酰胺等)。萃取 - 反萃取通常由以下步骤组成: 首先让含萃取剂的有机相与含目标物质的水溶液在一定温度和 PH 值条件下按照一定比例混合, 使得水中待萃取的目标物质转移到有机相中 (即负荷有机相), 然后再利用含反萃取剂的水相与负荷有机相在一定温度、PH 值条件下按一定比例混合, 使得溶解到有机相中的目标物质再返回到水相中。

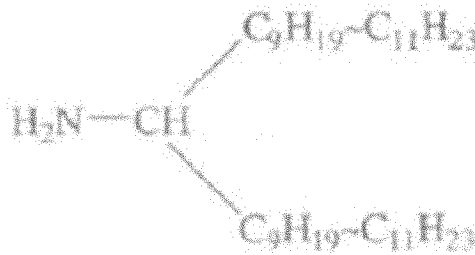
[0021] 在萃取 - 反萃取分离过程中, 萃取体系、反萃取体系的配比、平衡 PH 值、温度及萃取时间是影响目标物质与萃取剂结合能力的重要影响因素, 其不仅影响反应的平衡常数, 而且影响操作的正常进行及萃取效果的情况。本发明经过多次试验确定萃取提钒的最佳萃取剂采用 10% N1923+10% 仲辛醇 +80% 煤油, 萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.0 之间, 温度为室温, 萃取时间选用 5 分钟; 最佳反萃取剂采用 170g/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液, 萃余水相 PH 值控制在 1.5 ~ 2.5 之间, 温度为 38°C, 萃取时间选用 10 ~ 15 分钟;

[0022] 本发明应用于钒的浸出液沉钒工序, 具有以下特点: ①钒的回收率高: 本工艺根据不同原料液可生产出 $\geq 99\%$ 的高纯钒产品。②节能降耗: 由于采用中温反萃取沉钒技术, 代替传统工艺使用的高温化学沉钒, 节能 70%, 符合国家低碳经济政策。③环保效果好: 实现了污水零排放, 保护了生态环境。

[0023] 伯胺 N1923 可以使用国产的仲碳伯胺萃取剂, 其分子式为: RNH_2 , $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{CHNH}_2$ (R 基

团的碳原子总数为 19 ~ 23) ;其结构式如下 :

[0024]



[0025] 由于 N1923 既有亲水性的 $-\text{NH}_2$, (或 NH_3^+) 基团, 又有疏水的烷基, 因此具有较高的表面活性, 在有机相中可形成反向胶团。伯胺 N1923 在高酸度下的萃合物为 $(\text{RNH}_3)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 和 $(\text{RNH}_3)_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$, 它们存在于反胶束中。

[0026] 伯胺 N1923 对无机酸、金属配阴离子、小分子有机酸等有良好的萃取性能。它是一种应用十分广泛的萃取剂, 在湿法冶金、稀土分离等方面有着重要的应用价值。

[0027] 在萃取 - 反萃取分离过程中, 萃取体系、反萃取体系的配比、平衡 PH 值、温度及萃取时间是影响目标物质与萃取剂结合能力的重要影响因素, 其不仅影响反应的平衡常数, 而且影响操作的正常进行及萃取效果的情况。

[0028] 一种用于提钒的萃取 - 反萃取体系, 将萃取 - 反萃取技术应用于湿法提钒领域, 主要是用于钒渣浸出液的沉钒工序。萃取剂采用 10% N1923+10% 仲辛醇 +80% 煤油, 萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.0 之间, 温度为室温, 萃取时间选用 5 分钟。反萃取剂采用 170g/1 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液, 萃余水相 PH 值控制在 1.5 ~ 2.5 之间, 温度为 38℃, 反萃取时间选用 10 ~ 15 分钟。反萃取后, 钒的回收率 $\geq 99\%$; 采用中温反萃取沉钒技术, 代替传统工艺使用的高温化学沉钒, 节能 70%。

[0029] 本发明通过一系列的实验确定出最佳的工艺参数。

[0030] (1) 萃取剂成分确定

[0031] 为考察不同加酸量情况下钒的萃取率及操作状况, 进行了萃余水相平衡 pH 值实验, 结果见表 1。萃取条件: 室温、混合时间 4 分钟、第 1 和 3 组的水油相比 O/A 为 2/1, 第 2 和 4 组为 1/1。从表 1 可以看出, 在酸性条件下, N1923 可有效地萃取钒, 单次萃取率为 87% ~ 99.9%。醇类和脂类可有效地改善操作性能, 可增大伯胺萃钒后的萃合物在煤油中的溶解度, 而不添加改良剂 (第 3 组) 有机相粘稠。实验结果表明萃余水相平衡 pH 值在 1.2 ~ 2.0, 伯胺能有效地萃取钒。

[0032] 表 1 萃余水相平衡 pH 值对钒萃取率的影响

[0033]

NO	料液		1:1 硫酸加入 量 ml/100ml 料液	萃取剂组成	萃余水相		备注
	体积 /(ml)	[V]/(g/l)			pH	[V]/(g/l)	
1	100	17.3	2.2	5%N1923+10%仲辛醇+85%煤油	1.17	1.70	分相快, 清亮, 界面清晰
2	100	17.3	2.2	10%N1923+10%仲辛醇+80%煤油	1.22	2.05	分相快, 清亮, 界面清晰
3*	100	17.3	4	5%N1923+95%煤油	1.36	2.26	分相快, 有机相粘稠, 界面不清晰
4	100	17.3	—	10%N1923+10%TPB+80%煤油	1.65	0.02	分相快, 清亮, 界面清晰

[0034] *注:为萃取剂不预先转型,其余均用 100g/L 硫酸溶液预平衡

[0035] 1 : 1 硫酸溶液的浓度 = $100\% * 1803.2 / 2803.2 = 64.3\%$ 。密度是 1.54g/ml ;mol 浓度是 10.1mol。

[0036] 1 : 1 硫酸溶液是 1L98% H_2SO_4 +1LH₂O。

[0037] $m(H_2SO_4) = 1000 * 1.84 * 98\% = 1803.2g$ 。

[0038] $m(\text{溶液}) = 1803.2 + 1000 = 2803.2g$ 。

[0039] (2) 萃取动力学实验

[0040] 用转型后的萃取剂与原料液直接萃取,萃取过程中补加一定硫酸以保证萃余水相 pH 值为 1.5 ~ 2.0,由于钒在酸性条件下会发生水解反应生成水合五氧化二钒。

[0041] $2NaVO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow V_2O_5 \cdot 2H_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

[0042] $V_2O_5 \cdot 2H_2SO_4 + xH_2O \rightarrow V_2O_5 \cdot xH_2O + 2H_2SO_4$

[0043] 因此,钒的萃取与其它有色金属如钼等不同,不能先将料液加酸调节 PH 值,而只能在萃取过程中补加酸,先使一部分钒萃取到有机相中,减少水相中钒含量,保证操作顺利进行。考察了不同接触时间对钒萃取率的影响,结果见表 2。

[0044] 实验料液 :V 17.3g/L, pH = 7.75,相比 O/A = 1/1,室温 (28℃),每 100ml 料液补加 1 : 1 硫酸 4ml。O/A 是指体积比。

[0045] 从表 2 看出,伯胺 N1923 萃取钒动力学较快,4 分钟内即达到平衡,因此选定萃取接触时间为 5 分钟即可。

[0046] TPB 是热塑性橡胶中的一种,属于双烯类,常用来做萃取剂。

[0047] 表 2N1923- 仲辛醇 - 煤油溶液萃取钒的动力学实验

[0048]

序号	接触时间 min	平衡水相		平衡有机相 [V]/(g/l)	钒萃取率 /(%)	备注
		pH	[V]/(g/l)			
1	2	1.75	1.01	16.0	92.5	分相快, 清亮, 界面 清晰
2	4	1.80	0.95	16.5	95.4	
3	6	1.79	0.98	16.4	94.8	
4	8	1.70	1.0	16.0	92.5	
5	10	1.76	1.05	16.4	94.8	

[0049] (3) 反萃取剂选择实验

[0050] 胺类萃取钒后一般可用碱反萃取, 可作为反萃取剂的有 NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH 和铵盐。由于本实验目的为钒钠分离, 因此不宜选用碳酸钠和氢氧化钠作为反萃取剂。故选用 NH₄OH、铵盐进行反萃取实验, 考察了不同组成、不同浓度反萃取剂对反萃取率和操作性能的影响。

[0051] 实验所用的饱和含钒有机相中, 含 V 17.0g/L, 在不同的反萃取剂和反萃取条件下, 对饱和有机相进行反萃取实验, 实验结果见表 3。

[0052] 表 3 不同组成和浓度反萃取剂对钒反萃取率和操作性能的影响

[0053]

No	反萃取剂	反萃取条件	贫有[V] /(g/l)	反水 pH	反萃取率 /(%)	备注
1	15%氨水	28℃, t _m =15min, O/A=5/1	0.03	1.80	99.8	产生大量沉淀物, 油相界面 有大量三相物,
2	170g/l (NH ₄) ₂ CO ₃	38℃, t _m =15min, O/A=5/1	0.1	1.97	99.4	两相分相, 界面三相物较少, 颗粒物较粗, 沉于底部
3	170g/l (NH ₄) ₂ CO ₃ +5%氨 水	28℃, t _m =15min, O/A=5/1	0.15	1.51	99.1	两相分相, 界面三相物较多, 颗粒细
4	170g/l (NH ₄) ₂ CO ₃	50℃, t _m =15min, O/A=5/1	0.11	2.10	99.3	两相分相, 界面三相物较少, 颗粒粗, 沉淀于底部, 操作 性能较好

[0054] 三相物是指水相, 有机相和沉淀物相。

[0055] 从表 3 看出, 氨的水溶液, 碳酸铵溶液及两者混合溶液均能有效地反萃取钒, 钒单级反萃取率均大于 99%, 由于反萃取过程同时会得到不溶于水的钒酸铵盐, 适当提高反萃取温度, 得到的钒酸铵盐结晶颗粒粗大、易沉淀, 过滤洗涤快, 产品质量好。从操作环境考虑选用 170g/L (NH₄)₂CO₃ 溶液为反萃取剂, 可减轻氨气挥发造成操作环境差的状况。

[0056] (4) 反萃取动力学实验

[0057] 饱有含 V16.0g/L, 反萃取剂为 170g/L (NH₄)₂CO₃ 溶液, 相比 O/A = 1/1, 温度 40℃,

在平衡管中进行不同混合时间对钒反萃取率的影响实验,实验结果见表 4。

[0058] 从表 5-11 可看出,170g/L 碳酸铵溶液可有效地将钒萃取出来,两相混合时间达到 10 分钟后,钒反萃取率达 99% 以上,从节省能耗及提高设备产能角度考虑,选定反萃取接触时间为 10 ~ 15 分钟。由于钒的萃取反萃取率可达 99% 以上,因此不进行多级逆流实验。

[0059] 综合上述多次试验确定萃取提钒的最佳萃取剂采用 10% N1923+10% 仲辛醇+80% 煤油,萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.0 之间,温度为室温,萃取时间选用 5 分钟;最佳反萃取剂采用 170g/l (NH₄)₂CO₃ 水溶液,萃余水相 PH 值控制在 1.5 ~ 2.5 之间,温度为 38℃,萃取时间选用 10 ~ 15 分钟;

[0060] 表 4 170g/L (NH₄)₂CO₃ 溶液反萃取动力学实验

[0061]

序号	接触时间 (min)	平衡水相*		平衡有机相, [V]/(g/l)	钒反萃取率/(%)	备注
		pH	[V]/(g/l)			
1	5	2.3	5.25	0.54	96.6	分相快,界面有絮状物,水相中沉淀物少
2	10	2.1	3.3	0.12	99.2	分相快,界面清晰,水相中沉淀物少
3	15	2.0	2.51	0.029	99.8	分相快,界面清晰,水相中沉淀物多
4	20	2.0	2.1	0.015	99.9	分相快,界面清晰,水相中沉淀物多
5	25	2.0	1.92	0.012	99.9	分相快,界面清晰,水相中沉淀物多
6	30	2.0	1.86	0.01	99.94	分相快,界面清晰,水相中沉淀物多

[0062] *注:水相中钒浓度为过滤钒酸铵沉淀后测定结果

[0063] 应用实例

[0064] 经本萃取-反萃取体系应用于钒的浸出液提钒工序,浸出液钒容量为 20g/l,将上述含钒浸出液先后经过萃取-反萃取操作,萃取剂采用 10% N1923+10% 仲辛醇+80% 煤油,萃余水相 PH 值控制在 1.2 ~ 2.0 之间,温度为室温,萃取时间选用 5 分钟,而后进行反萃取操作,反萃取剂采用 170g/l (NH₄)₂CO₃ 水溶液,萃余水相 PH 值控制在 1.5 ~ 2.5 之间,温度为 38℃,反萃取时间选用 10 ~ 15 分钟,测定反萃取后的平衡有机相中的钒容量为 0.02g/l,钒的反萃取率达到了 99.9%。

[0065] 在此指明,以上叙述有助于本领域技术人员理解本发明创造,但并非限制本发明创造的保护范围。任何没有脱离本发明创造实质内容的对以上叙述的等同替换、修饰改进和/或删除从简而进行的实施,均落入本发明创造的保护范围。