



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103849765 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201210513214. X

(22) 申请日 2012. 12. 04

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 宁朋歌 孙刚 曹宏斌 张懿

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责
任公司 11251
代理人 成金玉

(51) Int. Cl.
C22B 3/44(2006. 01)
C22B 34/22(2006. 01)
C22B 34/32(2006. 01)

(56) 对比文件
CN 102337411 A, 2012. 02. 01, 说明书第

10-12 段, 实施例 2.

李昌林, 等. “还原沉淀-转溶法从高铁含钒溶液中回收钒的研究”. 《稀有金属与硬质合金》. 2012, 第 40 卷 (第 5 期), 第 11 页右栏 3. 2 部分至第 14 页左栏第 6 行.

审查员 孙玉静

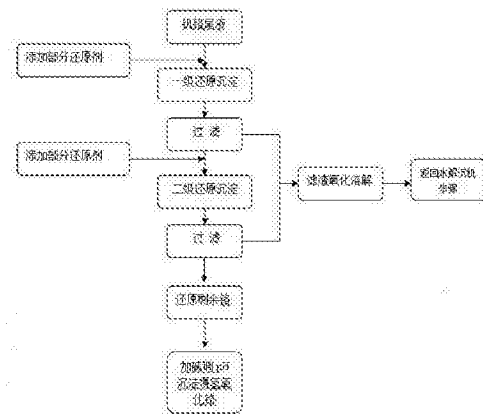
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法, 步骤包括: 调节溶液 pH 为酸性, 加入铵盐将溶液中大部分钒以多钒酸铵的形式沉淀出来, 过滤后, 在沉钒上清液中加入一定量的还原剂将溶液中的部分钒进行还原沉淀, 搅拌并过滤后, 再加入一定量的还原剂还原沉淀溶液中剩余的钒, 然后过滤, 收集两步还原沉淀的滤渣, 进行氧化溶出后返回到铵盐沉钒步骤; 收集两步还原沉淀的上清液, 再次加一定量的还原剂沉淀氢氧化铬, 过滤并对滤饼煅烧制备三氧化二铬。沉淀氢氧化铬后的清液可作为浸出工序的母液循环利用。本发明工序简单, 成本低廉, 设备数量少, 药剂投加量小, 废水可循环利用。



1. 一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,其特征在于实现步骤如下:

(1) 酸性铵盐沉钒:调节钒铬溶液 pH 值,升高到一定温度,然后加入一定量铵盐,使溶液中五价钒以多钒酸铵的形式从溶液中沉淀出来,而铬保留在溶液中;过滤后得到多钒酸铵和沉钒上清液;

(2) 一级还原沉淀:在沉钒上清液中加入一定量的还原剂,调节溶液 pH 值,搅拌将上清液中的部分钒还原,再调节溶液 pH 值,搅拌使钒以四价钒沉淀出来;过滤后得到四价钒酸盐和一级还原上清液;

(3) 二级还原沉淀:在一级还原上清液中再加入一定量的还原剂,调节溶液 pH 值,搅拌将钒铬液中残留的钒还原,再调节溶液的 pH 值,搅拌并沉淀,过滤后得到二级还原上清液和四价钒酸盐;

(4) 将一级还原沉淀和二级还原沉淀所得滤渣,即四价钒酸盐中加入氧化剂溶液进行氧化溶出后,返回酸性铵盐沉钒工序;

(5) 将二级还原上清液中加入还原剂,并调节 pH 值,生成水合氢氧化铬沉淀,过滤并对滤饼煅烧制备三氧化二铬;

(6) 沉淀氢氧化铬后的清液能够在制备上述还原剂、氧化剂溶液工序循环利用;

所述步骤(5)中的沉淀氢氧化铬的还原剂用量为钒铬完全还原剂量的 60-90%,还原 pH 为 1.5-5,沉淀 pH 值为 4.5~10,搅拌时间 0.1~12 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,其特征在于:所述步骤(1)中的调节钒铬溶液 pH 值范围为 1.5-5;升高温度范围为:50-150 摄氏度;所述的铵盐为硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵、氯化铵或其中两种铵盐的混合物;铵盐添加量与按五氧化二钒所计的钒的质量比为 8:1~1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,其特征在于:所述步骤(2)和步骤(3)中的还原剂添加量分别为对钒铬完全还原剂量的 5-50%,还原时调节溶液 pH 值范围为 1.5-5,沉淀时 pH 范围为 2.5~10,还原及沉淀时的搅拌时间为 0.1~12 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,其特征在于:所述步骤(2)和步骤(3)中的还原剂为亚硫酸钠、二氧化硫、硫化钠、硫化氢、单质硫、甲酸、甲醇、甲醛、乙醛或乙醇。

5. 根据权利要求 1 所述的沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,其特征在于:所述步骤(4)中的氧化溶出剂为 1-10%的双氧水或过碳酸钠或次氯酸钠溶液,溶出固液比为 1:1-1:5。

一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金或废水处理领域,具体涉及一种含钒铬溶液中钒和铬的沉淀分离及回收方法。

背景技术

[0002] 钒和铬均属于重要的战略资源,但高价态的钒和铬具有非常强的毒性,对于人类健康和生存环境造成极大威胁。在元素周期表上钒和铬相邻,元素性质及其水化学行为较为相似,并且通常伴生存在于各种矿石中,在矿物加工及后续使用过程,五价钒和六价铬同时进入水溶液,由于难以分离,造成严重的资源浪费和环境污染。

[0003] 针对钒铬回收工艺,公开号为 CN101538652A 的专利提出碱浸、碱浸液吸附、酸浸、离子交换、解吸脱钒、沉钒的组合工艺,但该工艺路线较长、步骤繁琐、药剂投入量大、成本高,尤其在解吸树脂步骤,耗碱量大,解吸后溶液 pH 值较高,回收利用困难;树脂转型等步骤耗用大量的酸;树脂的清洗、转型、解脱产生大量废水;氯化铵沉钒步骤产生含钒氨氮废水。公开号为 CN1073414 的专利,提出一种用化学法从含钒铬废液中回收钒铬的方法,其原理是在弱酸性溶液中加入三氯化铁生成 $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ 沉淀,经过滤回收钒,滤液中加工业硫酸和硫酸铵,铬生成碱式硫酸铬,用 NaOH 调碱生成氢氧化铬,该工艺当铬浓度较大时,容易形成共沉淀,且引入了铁离子杂质,使得共沉物无法返回钢厂原有的水解沉钒工序。该工艺只对含铬钒低的稀溶液具有实际意义,更适合工厂排水处理,而不适合高浓尾液的再生利用。美国专利 US4344924 采用季胺萃取剂在碱性条件下从水中一步萃取钒铬,再用调 pH 值洗涤法进行分离。该技术工艺比较简单,而且可以得到较高纯度的钒和铬产品,但由于萃取剂容量有限,难以得到高浓度的钒液。公开号为 CN101121962A 的专利,是申请人针对含高浓度钒和铬的水溶液提出的一种钒铬分离方法,原理是采用伯仲复合胺萃取剂逆流接触分离钒和铬,然后将萃余液还原得到水合氢氧化铬,并以碱液为反萃剂,逆流接触负荷有机相将钒反萃至水相后,再用铵盐沉淀法制备偏钒酸铵,同时通过高效精馏技术处理含钒上清液回收氨,该专利技术对钒和铬分离效果好,并已进行了工业实施和稳定运行,但该技术适合于含钒铬溶液处理新建工艺,不太适合对现有工艺流程的改造。

发明内容

[0004] 本发明技术解决问题:克服现有技术的不足,提供一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,以热力学理论在钒、铬水溶液中的应用为科学基础,深度分析沉淀反应的热力学极限,完全避免了传统沉淀法分离不彻底的弊病,使得溶液中钒、铬得到资源化回收。本发明工序简单,成本低廉,设备数量少,药剂投入量小,废水可循环利用,非常适合现有钒铬分离处理流程的改造。

[0005] 本发明技术方案:一种沉淀分离与回收钒铬溶液中钒和铬的方法,实现步骤如下:

[0006] (1) 酸性铵盐沉钒:调节钒铬溶液 pH 值,升高到一定温度,然后加入一定量铵盐,

使溶液中五价钒以多钒酸铵的形式从溶液中沉淀出来,而铬保留在溶液中;过滤后得到多钒酸铵和沉钒上清液;

[0007] (2) 一级还原沉淀:在沉钒上清液中加入一定量的还原剂,调节溶液 pH 值,搅拌将上清液中的部分钒还原,再调节溶液 pH 值,搅拌使钒以四价钒沉淀出来;过滤后得到四价钒酸盐和一级还原上清液;

[0008] (3) 二级还原沉淀:在一级还原上清液中再加入一定量的还原剂,调节溶液 pH 值,搅拌将钒铬液中残留的钒还原,再调节溶液的 pH 值,搅拌并沉淀,过滤后得到二级还原上清液和四价钒酸盐;

[0009] (4) 将一级还原沉淀和二级还原沉淀所得滤渣,即四价钒酸盐中加入氧化剂溶液进行氧化溶出后,返回酸性铵盐沉钒工序;

[0010] (5) 将二级还原上清液中加入还原剂,并调节 pH 值,生成水合氢氧化铬沉淀,过滤并对滤饼煅烧制备三氧化二铬;

[0011] (6) 沉淀氢氧化铬后的清液能够在制备上述还原剂、氧化剂溶液工序循环利用。

[0012] 所述步骤(1)中的调节钒铬溶液 pH 值范围为 1.5-5;升高温度范围为:50-150 摄氏度;所述的铵盐为硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵、氯化铵或其中两种铵盐的混合物。铵盐添加量与按五氧化二钒所计的钒的质量比为 8:1~1:1。从而使溶液中的五价钒较为充分的沉淀,只有很小浓度的钒留在液相中。

[0013] 所述步骤(2)和步骤(3)中的还原剂添加量分别为对钒铬完全还原剂量的 5-50%,还原时调节溶液 pH 值范围为 1.5-5,沉淀时 pH 范围为 2.5~10,还原及沉淀时的搅拌时间为 0.1~12 小时。在此条件下,可使溶液中钒完全沉淀,而铬被沉淀损耗的比较小。

[0014] 所述步骤(2)和步骤(3)中的还原剂为亚硫酸钠、二氧化硫、硫化钠、硫化氢、单质硫、甲酸、甲醇、甲醛、乙醛或乙醇。所列还原剂还原能力较强,同时成本较低,适合工业化应用。

[0015] 所述步骤(4)中的氧化溶出剂为 1-10%的双氧水或过碳酸钠或次氯酸钠溶液,溶出固液比为 1:1-1:5。所列氧化剂氧化能力较强,同时成本较低,适合工业化应用。

[0016] 所述步骤(5)中的沉淀氢氧化铬的还原剂用量为钒铬完全还原剂量的 60-90%,还原 pH 为 1.5-5,沉淀 pH 值为 4.5~10,搅拌时间 0.1~12 小时。在此条件下,溶液中的剩余铬可被完全沉淀。

[0017] 本发明与现有技术相比的优点在于:

[0018] (1) 本发明不添加任何金属盐类沉淀剂,通过制备高效的还原剂,并调节基本的工艺条件,对含钒铬溶液中的钒进行选择性的还原,并利用元素本身的性质进行选择性的沉淀,从而使钒和铬分离,99.7% 以上的钒被回收,而 90% 以上的铬被直接回收,另外约 10% 的铬被返回前步间接回收。

[0019] (2) 本发明先用定量的还原剂将钒铬溶液中的部分钒进行还原沉淀,过滤后,再加定量的还原剂将残留部分钒进行还原沉淀,分步进行去除。这样可以在相同反应条件和投药量的情况下,比单步还原沉淀钒获得更高的钒去除率,和更低的铬损率。

[0020] (3) 本发明将分步沉淀中的滤渣氧化溶出,并返回水解沉钒工序,将溶出液中的钒进行分离和提纯,即便渣中含有少量铬的共沉,也不影响钒的回收利用,充分利用了现有生产条件。

[0021] (4) 本发明所使用药剂种类少, 添加量少, 用水量也很少, 没有极端的操作条件和高污染的废物产生, 步骤简单, 成本低廉, 对设备的防腐要求也比较低。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图及具体实施例详细介绍本发明。但以下的实施例仅限于解释本发明, 本发明的保护范围应包括权利要求的全部内容, 不仅仅限于本实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 取 2L 钒铬混合液, 其中含有 1050ppm Cr(VI) 和 1090ppm V(V), 加温至 80 度, 调节 pH 值至 3, 加入 3 倍理论量的硫酸铵沉钒;

[0026] (2) 取 1L 沉钒尾液, 该尾液含有 1020ppm Cr(VI) 和 205ppm V(V);

[0027] (3) 加入 0.5g 复合还原剂, 用 1:1 的硫酸调节 pH=2.3, 搅拌 10min; 加 3mol/L 烧碱溶液回调 pH, 沉淀并静置;

[0028] (4) 倾出上清液, 过滤底部沉淀; 滤后液与上清液混合后加入 0.25g 复合还原剂, 调节 pH=2.2, 搅拌 10min, 加烧碱溶液调 pH=4.6, 沉淀并静置;

[0029] (5) 倾出上清液, 过滤底部沉淀; 滤后液与上清液混合后加入 23g 复合还原剂, 调 pH=2.3, 搅拌 10min, 加烧碱溶液调 pH=7.5, 静置得氢氧化铬沉淀;

[0030] (6) 对 (2) (3) 两步的滤渣混合, 在固液比为 1:1 的条件下, 用 6% 的双氧水溶液进行氧化溶出; (6) 将氧化溶出液加酸调 pH 至 2.5, 返回冶金厂铵盐沉钒工序提钒。

[0031] 经过两级还原沉淀的含铬液相中, 钒浓度被去除至 10ppm 以下, 铬的浓度为 940ppm, 回收率为 92%。

[0032] 实施例 2

[0033] (1) 取 2L 钒铬混合液, 其中含有 1580ppm Cr(VI) 和 1255ppm V(V), 加温至 90 度, 调节 pH 值至 1.6, 加入 2 倍理论量的硫酸铵沉钒;

[0034] (2) 取 1L 沉钒尾液, 该尾液含有 1500ppm Cr(VI) 和 202ppm V(V);

[0035] (3) 缓慢通入 1L 含 10%SO₂ 的空气, 使用封闭集气装置循环通入, 直到完全吸收。用 1:1 的硫酸调节 pH=2.3, 搅拌 10min; 加 3mol/L 烧碱溶液调 pH=7.5, 沉淀并静置;

[0036] (4) 倾出上清液, 过滤底部沉淀; 滤后液与上清液混合后缓慢通入 0.5L 含 10%SO₂ 的空气, 使用封闭集气装置循环通入, 直到完全吸收。调节 pH=2.2, 搅拌 10min, 加烧碱溶液调 pH=4.6, 沉淀并静置;

[0037] (5) 倾出上清液, 过滤底部沉淀; 滤后液与上清液混合后缓慢通入 4L 纯 SO₂ 气体, 使用封闭集气装置循环通入, 直到完全吸收, 调 pH=2.3, 搅拌 10min, 加烧碱溶液调 pH=7.5, 静置得氢氧化铬沉淀;

[0038] (6) 对 (2) (3) 两步的滤渣混合, 在固液比为 1:1 的条件下, 用 5% 的过碳酸钠水溶液进行氧化溶出;

[0039] (7) 将氧化溶出液加酸调 pH 至 2.5, 返回冶金厂水解沉钒工序提钒。

[0040] 经过两级还原沉淀的含铬液相中, 钒浓度被去除至 10ppm 以下, 铬的浓度为

1360ppm,回收率为 91%。

[0041] 实施例 3

[0042] (1) 取 10L 钒铬混合液,其中含有 1020ppm Cr(VI) 和 2010ppm V(V),加温至 80 度,调节 pH 值至 2.1,加入 1.5 倍理论量的硫酸铵和硝酸铵 1:1 混合试剂沉钒;

[0043] (2) 取 5L 沉钒尾液,该尾液含有 990ppm Cr(VI) 和 180ppmV(V);

[0044] (3) 加入完全还原理论量 5% 的复合还原剂,用 1:1 的硫酸调节 pH=1.5,搅拌 60min;加 5mol/L 烧碱溶液回调 pH,沉淀并静置;

[0045] (4) 倾出上清液,过滤底部沉淀;滤后液与上清液混合后加入完全还原理论量 45% 复合还原剂,调节 pH=2.2,搅拌 60min,加烧碱溶液调 pH=6,沉淀并静置;

[0046] (5) 倾出上清液,过滤底部沉淀;滤后液与上清液混合后加入完全还原理论量 50% 复合还原剂,调 pH=1.5,搅拌 60min,加烧碱溶液调 pH=9,静置得氢氧化铬沉淀;

[0047] (6) 对(2)(3)两步的滤渣混合,在固液比为 1:1 的条件下,用 10% 的双氧水溶液进行氧化溶出;

[0048] (7) 将氧化溶出液加酸调 pH 至 2.5,返回冶金厂铵盐沉钒工序提钒。

[0049] 经过两级还原沉淀的含铬液相中,钒浓度被去除至 10ppm 以下,铬的浓度为 890ppm,回收率为 89%。

[0050] 实施例 4

[0051] (1) 取 10L 钒铬混合液,其中含有 1560ppm Cr(VI) 和 1985ppm V(V),加温至 80 度,调节 pH 值至 2.1,加入 1.5 倍理论量的硫酸铵和硝酸铵 1:1 混合试剂沉钒;

[0052] (2) 取 5L 沉钒尾液,该尾液含有 1500ppm Cr(VI) 和 100ppmV(V);

[0053] (3) 加入完全还原理论量 50% 的复合还原剂,用 1:1 的硫酸调节 pH=4,搅拌 120min;加 3mol/L 烧碱溶液回调 pH,沉淀并静置;

[0054] (4) 倾出上清液,过滤底部沉淀;滤后液与上清液混合后加入完全还原理论量 10% 复合还原剂,调节 pH=3.5,搅拌 120min,加烧碱溶液调 pH=8,沉淀并静置;

[0055] (5) 倾出上清液,过滤底部沉淀;滤后液与上清液混合后加入完全还原理论量 40% 复合还原剂,调 pH=3.5,搅拌 120min,加烧碱溶液调 pH=10,静置得氢氧化铬沉淀;

[0056] (6) 对(2)(3)两步的滤渣混合,在固液比为 1:1 的条件下,用 15% 的过碳酸钠溶液进行氧化溶出;

[0057] (7) 将氧化溶出液加酸调 pH 至 2.5,返回冶金厂铵盐沉钒工序提钒。

[0058] 经过两级还原沉淀的含铬液相中,钒浓度被去除至 10ppm 以下,铬的浓度为 1402ppm,回收率为 93%。

[0059] 需要说明的是,按照本发明上述各实施例,本领域技术人员是完全可以实现本发明独立权利要求及从属权利的全部范围的,实现过程及方法同上述各实施例;且本发明未详细阐述部分属于本领域公知技术。

[0060] 以上所述,仅为本发明部分具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本领域的人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

