



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102943176 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201210443450. 9

(22) 申请日 2012. 11. 08

(73) 专利权人 长沙矿冶研究院有限责任公司

地址 410012 湖南省长沙市麓山南路 966 号

(72) 发明人 封志敏 宁顺明 余宗华 邢学永  
王文娟 万洪强 赵强 吴江华  
陈文勇 刘建忠

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008

代理人 赵洪 杨斌

(51) Int. Cl.

C22B 3/44 (2006. 01)

C22B 34/22 (2006. 01)

审查员 李啸颖

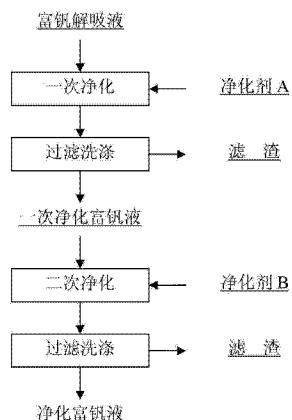
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，包括以下步骤：将富钒解吸液的温度调节至 10℃～100℃；加入净化剂 A，净化剂 A 为生石灰、熟石灰、石灰乳中的至少一种，搅拌后使其充分反应，将所得的反应液过滤、洗涤，得到一次净化富钒液；调节一次净化富钒液的 pH 值至 8～10；加入净化剂 B，净化剂 B 为氯化镁和 / 或硫酸镁，搅拌后使其充分反应，将所得的反应液过滤、洗涤，得到净化富钒液。本发明的方法具有工艺步骤简单、净化成本低、钒损失率小、去硅磷效果好等优点。



1. 一种从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,所述富钒解吸液是指从阴离子吸附树脂上解吸下来的富钒高硅磷解吸液,该方法包括以下步骤:

(1) 将富钒解吸液的温度调节至 10℃~100℃;

(2) 加入净化剂 A,所述净化剂 A 为生石灰、熟石灰、石灰乳中的至少一种,搅拌后使其充分反应,将所得的反应液过滤、洗涤,得到一次净化富钒液;所述净化剂 A 折算成 CaO 后的用量为去除所述富钒解吸液中硅磷杂质所需理论用量的 0.6~0.9 倍;

(3) 调节一次净化富钒液的 pH 值至 8~10;加入净化剂 B,所述净化剂 B 为氯化镁和/或硫酸镁,搅拌后使其充分反应,将所得的反应液过滤、洗涤,得到净化富钒液。

2. 根据权利要求 1 所述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,其特征在于:所述净化剂 B 的用量为去除所述一次净化富钒液中硅磷杂质所需理论用量的 1.02~1.10 倍。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,其特征在于:所述步骤(2)中充分反应时间为 1h~4h。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,其特征在于:所述步骤(3)中充分反应时间为 0.5h~2h。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,其特征在于:所述步骤(3)中通过添加盐酸或氢氧化钠调节 pH 值。

## 从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从富钒溶液中除去杂质元素的方法,尤其涉及一种从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法。

### 背景技术

[0002] 钒矿的钠法氯化焙烧工艺具有操作简单、杂质含量少、易处理等优势,但由于对环境影响很大,不受国家政策的支持。相比之下,钒矿的空白焙烧或钙化焙烧后酸浸、全湿法浸出等酸浸工艺将成为钒工业的未来发展方向。

[0003] 然而,钒矿在酸浸过程中,硅、磷杂质会大量进入酸浸液中,在阴离子树脂交换法富集钒的过程中,硅、磷等阴离子杂质与钒一同被树脂吸附,在解吸过程中又会一同被解吸下来,从而与钒一起被富集。解吸液中硅磷杂质浓度甚至可达到 $1\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ ,此高浓度的硅磷杂质必须经过除杂才能进行沉钒操作。否则,残留的硅磷杂质还会严重影响高浓度钒解吸液沉钒后产品的质量。

[0004] 硅磷杂质的去除有两种技术思路:其一是从进入树脂交换工艺前的浸出液中除去硅磷杂质,但此种方法存在pH值调节量过大、碱耗成本大、溶液处理量大、生成渣量大和钒损失率大等缺点;其二是从树脂解吸液中除硅磷,传统的方法为单独采用氯化钙和氯化镁,由于磷杂质在酸浸液中主要以 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的形式存在,并以此形式被吸附于树脂和被解吸,在解吸液中,磷杂质中的氢根将与 $\text{NaOH}$ 反应消耗大量碱;且由于 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 存在的pH范围很广,这使得解吸液中仍可能存在大量 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 离子;在添加氯化镁或氯化钙净化除硅磷的过程中会释放出大量的氢根离子使pH值下降;为保持pH值的稳定,需加入大量碱,传统方法用烧碱或纯碱调pH值,造成处理成本的增加。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种工艺步骤简单、净化成本低、钒损失率小、去硅磷效果好的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将富钒解吸液的温度调节至 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ;

[0008] (2) 加入净化剂A,所述净化剂A为生石灰、熟石灰、石灰乳中的至少一种,搅拌后使其充分反应(常温下反应即可),将所得的反应液过滤、洗涤,得到一次净化富钒液;所述净化剂A不仅可以当碱用起调节pH作用,同时又是净化剂,可除去大部分的硅磷杂质,且石灰净化剂的除杂渣,渣沉降快,渣量少,易洗易分离;有利于减轻后续洗涤的负担,且减少钒的损失;

[0009] (3) 调节一次净化富钒液的pH值至 $8 \sim 10$ (优选为 $9 \sim 10$ );加入净化剂B,所述净化剂B为氯化镁和/或硫酸镁,搅拌后使其充分反应(常温下即可),将所得的反应液过滤、洗涤,得到净化富钒液。

[0010] 本发明的上述方案是采用分步除杂、分步净化的方法，使得净化剂A和净化剂B能形成有效配合和互补，能够互相调剂用量余缺；通过合理控制净化剂A和净化剂B的用量，不仅能有效减少净化渣量，减轻洗涤负担，而且能有效降低除杂试剂的加入量与处理成本，且不会使钒的损失增大，特别适于在工业上推广实施和应用。

[0011] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述净化剂A折算成CaO后的用量优选为去除所述富钒解吸液中硅磷杂质所需理论用量（理论用量是根据富钒解吸液中所含硅磷杂质与净化剂A进行完全反应所需的理论摩尔量）的0.6～0.9倍。净化剂A一般不宜过量加入，否则会造成钒酸钙的生成入渣，进而造成钒的损失过大。

[0012] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述净化剂B的用量优选为去除所述一次净化富钒液中硅磷杂质所需理论用量（理论用量是根据一次净化富钒液中所含硅磷杂质与净化剂B进行完全反应所需的理论摩尔量）的1.02～1.10倍。

[0013] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述富钒解吸液优选是指从阴离子吸附树脂上解吸下来的富钒高硅磷解吸液。

[0014] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述步骤（2）中充分反应时间优选为1h～4h（优选2h～4h）。

[0015] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述步骤（3）中充分反应时间优选为0.5h～2h（优选1h～2h）。

[0016] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，所述步骤（3）中pH值的调节可添加酸或碱，酸优选为盐酸，碱优选为氢氧化钠。

[0017] 上述的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法中，所述洗涤包括对滤渣进行一次淋洗和三次浆洗。淋洗水优选为反渗透水，水量约为滤渣量的0.3～0.6倍，洗水与滤液合并。浆洗采用三次逆流洗涤，第三次洗水优选为反渗透水，水量约为滤渣量的1.5～3倍，第一次浆化洗涤后的洗水可以用来调节钒浸出液的pH。

[0018] 与现有技术相比，本发明的优点在于：

[0019] （1）本发明的工艺过程简单，使用的净化剂价廉易得，且除杂过程中试剂消耗量少；

[0020] （2）本发明方法生成的除杂渣量少、沉降快、易过滤；

[0021] （3）本发明方法对工艺设备要求低，易于对提钒工厂现有的除杂设备与工艺步骤进行改进升级；

[0022] （4）本发明能同时去除硅磷，除杂效果好，钒损失率低，经本发明方法除杂后的富钒溶液，杂质硅含量小于0.010g/L，杂质磷含量小于0.015g/L，钒含量可达30g/L～80g/L，为合格的沉钒原液，可用于后续的碱性沉钒。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0024] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述，但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0025] 实施例 1：

[0026] 一种如图 1 所示的本发明的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，待处理的富钒解吸液是从阴离子吸附树脂上解吸下来的富钒高硅磷解吸液，其中含  $[V_2O_5]$  62.37g/L、 $[P]$  12.29g/L 和  $[SiO_2]$  5.66g/L, pH 为 5.2。该方法具体包括以下步骤：

[0027] (1) 在 5L 搅拌桶中加入上述的富钒解吸液 3L, 将富钒解吸液的温度调节至 50℃ 左右；

[0028] (2) 加入石灰乳液 250ml (含  $Ca(OH)_2$  约 150g, 约为所需理论用量的 0.85 倍), 搅拌后使其常温下充分反应 2h, 将所得的反应液真空过滤, 用 500ml 清水淋洗后, 得湿渣 415g, 得一次净化富钒液 3475ml, 其中含  $[V_2O_5]$  53.44g/L、 $[P]$  2.05g/L、 $[SiO_2]$  1.21g/L, pH 为 10.5；

[0029] (3) 将 3475ml 的一次净化富钒液倒入 5L 搅拌桶中, 加盐酸调 pH 值至 9.9；

[0030] (4) 加入六水合氯化镁固体 80g (约为所需理论用量的 1.03 倍), 搅拌后常温下使其充分反应 1h, 将所得的反应液真空过滤, 并用 500ml 清水淋洗后, 得湿渣 220g, 得到净化富钒液 3750ml, 其中含  $[V_2O_5]$  47.82g/L,  $[P]$  6.7mg/L,  $[SiO_2]$  6.1mg/L, pH 为 9.2。

[0031] 将上述工艺过程中两次获得的湿渣合并洗涤, 洗水中含钒, 回用于配制解吸剂, 湿渣经干燥得干渣 235g, 渣中含钒 1.03%, 计算得钒损失率仅为 1.16%。

[0032] 实施例 2：

[0033] 一种如图 1 所示的本发明的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，待处理的富钒解吸液是从阴离子吸附树脂上解吸下来的富钒高硅磷解吸液，其中含  $[V_2O_5]$  62.37g/L、 $[P]$  12.29g/L 和  $[SiO_2]$  5.66g/L, pH 为 5.2。该方法具体包括以下步骤：

[0034] (1) 在 100L 搅拌桶中加入上述的富钒解吸液 60L, 将富钒解吸液的温度调节至 30℃ 左右；

[0035] (2) 加入石灰乳液 5L (含  $Ca(OH)_2$  约 3.0kg, 约为所需理论用量的 0.85 倍), 搅拌后使其常温下充分反应 2h, 将所得的反应液真空过滤, 用 10L 清水淋洗后, 得湿渣 8.25kg, 得一次净化富钒液 69.5L, 其中含  $[V_2O_5]$  53.08g/L、 $[P]$  1.95g/L、 $[SiO_2]$  1.37g/L, pH 为 10.0；

[0036] (3) 将 69.5L 的一次净化富钒液倒入 100L 搅拌桶中；

[0037] (4) 加入六水合氯化镁固体 1.65kg (约为所需理论用量的 1.05 倍), 搅拌后常温下使其充分反应 1h, 将所得的反应液真空过滤, 并用 10L 清水淋洗后, 得湿渣 4.37kg, 得到净化富钒液 75.2L, 其中含  $[V_2O_5]$  47.16g/L,  $[P]$  9.5mg/L,  $[SiO_2]$  5.2mg/L, pH 为 8.9。

[0038] 将上述工艺过程中两次获得的湿渣合并洗涤, 洗水中含钒, 回用于配制解吸剂, 湿渣经干燥得干渣 4.61kg, 渣中含钒 1.24%, 计算得钒损失率仅为 1.52%。

[0039] 实施例 3：

[0040] 一种如图 1 所示的本发明的从富钒解吸液中去除硅磷杂质的方法，待处理的富钒解吸液是从阴离子吸附树脂上解吸下来的富钒高硅磷解吸液，其中含  $[V_2O_5]$  62.37g/L、 $[P]$  12.29g/L 和  $[SiO_2]$  5.66g/L, pH 为 5.2。该方法具体包括以下步骤：

[0041] (1) 在 23m<sup>3</sup> 搅拌槽中加入上述的富钒解吸液 15.0m<sup>3</sup>, 富钒解吸液的温度为 20℃；

[0042] (2) 加入石灰乳液 1.2 m<sup>3</sup> (含  $Ca(OH)_2$  约 750kg, 约为所需理论用量的 0.85 倍), 搅拌后使其常温下充分反应 3h, 将所得的反应液真空过滤, 用 2.5 m<sup>3</sup> 清水淋洗后, 得湿渣 2050kg, 得一次净化富钒液 17.5 m<sup>3</sup>, 其中含  $[V_2O_5]$  53.31g/L、 $[P]$  1.76g/L 和  $[SiO_2]$  1.42g/L

L, pH 为 9.8 ;

[0043] (3) 将 17.5 m<sup>3</sup> 的一次净化富钒液泵入 23m<sup>3</sup> 搅拌槽中；

[0044] (4) 加入六水合氯化镁固体 410kg (约为所需理论用量的 1.05 倍), 搅拌后常温下使其充分反应 1h, 将所得的反应液真空过滤, 并用 2.5 m<sup>3</sup> 清水淋洗后, 得湿渣 1092kg, 得到净化富钒液 18.80 m<sup>3</sup>, 其中含 [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] 46.91g/L、[P] 9.2mg/L 和 [SiO<sub>2</sub>] 4.8mg/L, pH 为 8.5。

[0045] 将上述工艺过程中两次获得的湿渣合并洗涤, 洗水中含钒, 回用于配制解吸剂, 湿渣经干燥得干渣 1145kg, 渣中含钒 1.32%, 计算得钒损失率仅为 1.62%。

[0046] 通过以上小试、中试、大试各种情形下的实施例可以看出, 得到的净化富钒液中磷杂质含量仅为 5 ~ 10mg/L, 得到的净化富钒液中硅杂质含量在 2mg/L ~ 10mg/L 的范围内; 净化过程中 pH 值的调节量很小或不用调节; 净化后的钒损失率仅在 1% ~ 2% 的范围内。这充分表明, 运用本发明方法能有效去除硅磷, 且净化成本低, 钒损失率小。

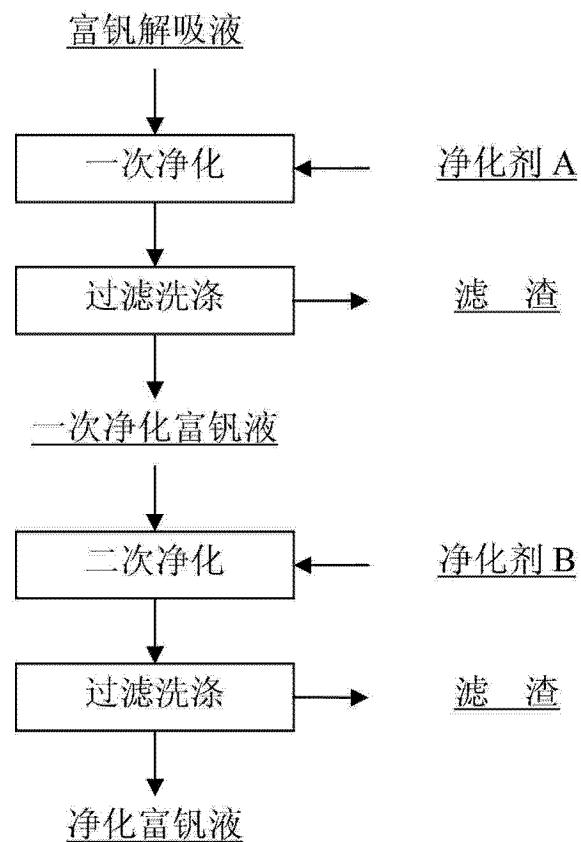


图 1