

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/40 (2006.01)

C22B 34/22 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910083606.5

[43] 公开日 2009年9月23日

[11] 公开号 CN 101538649A

[22] 申请日 2009.5.6

[21] 申请号 200910083606.5

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

[72] 发明人 金鑫 张丹

[74] 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司

代理人 何俊玲

权利要求书1页 说明书4页

### [54] 发明名称

石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法

### [57] 摘要

本发明公开了一种石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法：先将酸浸液用氨水调节 pH 值到适当范围作为待萃液，再用混合萃取剂对待萃液进行萃取，混合萃取剂是煤油与 P 萃取剂的混合物，P 萃取剂为磷酸一丁酯、磷酸一辛酯、磷酸一己酯以及柠檬酸中的一种或几种。萃取完成后用稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子再反萃出来，使萃取剂可循环使用。萃取后可使酸浸液中的铁离子浓度降低 65 - 82%。该方法选择性强，在除去铁离子的同时，钒损失率相对较低，且能使提钒过程中钒的萃取剂不易中毒，可长期使用，减少了 P204 的消耗。本发明操作简便，环境污染少，项目成熟后可在工业上应用。

1. 一种石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法，具体步骤如下：

A. 用浓硫酸在 90℃下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到石煤提钒过程中的酸浸液，用氨水调节该酸浸液的 pH 值为 2.00~4.00 作为待萃液；

B. 用混合萃取剂对待萃液进行萃取，接触时间为 3-7min，静置 2-6min；分离混合萃取剂和酸浸液；

其中混合萃取剂与待萃液的体积比是 0.25~1: 1；

步骤 B 所述混合萃取剂是由煤油与 P 萃取剂的混合物，其中煤油与 P 萃取剂的体积比为 1: 4~8；所述的 P 萃取剂为磷酸一丁酯、磷酸一辛酯、磷酸一己酯或柠檬酸中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法，其特征是步骤 A 所述的待萃液的 pH 值为 2.00~3.00；

步骤 B 所述的混合萃取剂与待萃液的体积比是 0.35~0.8: 1，萃取的接触时间为 4~6min；

步骤 B 所述的煤油与 P 萃取剂的体积比为 1: 5~6。

3. 根据权利要求 1 所述的石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法，其特征是用稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来，混合萃取剂能循环使用。

4. 根据权利要求 1 所述的石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法，其特征是萃取除铁后的酸浸液中铁离子质量百分含量降低 65.3%~82.6%。

## 石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法

### 技术领域

本发明涉及一种除铁离子的方法，尤其涉及一种针对石煤提钒过程提钒后的酸浸液中铁离子的方法。

### 技术背景

目前工业上石煤提钒工艺多采用酸浸钒-萃取钒-反萃钒-沉降钒-煅烧钒的工艺流程。其中酸浸钒时一般选择在90℃下用硫酸对石煤连续浸取8~10h，得到提钒过程中的酸浸液，酸浸液中除钒之外，还含有大量的铁离子。萃取钒时多采用萃取提钒的新方法：选取磷酸三丁酯（TBP）和二-2-乙基己基磷酸（即P204）的混合物作为萃取剂，选用一种煤油的衍生物260#溶剂油作为稀释剂，对石煤中的钒进行萃取。反萃钒时一般选用稀硫酸将钒反萃出来。然后通过沉钒、煅烧，最终得到钒的固体产品。此萃取提钒的方法大大减少了环境污染，并且使得钒的产率有了明显提高。

但是由于石煤提钒过程中的酸浸液中含有大量的铁离子，在萃取提钒的过程中铁离子也会被部分萃取而进入到萃取剂中。并且反萃钒时，进入到萃取剂中的铁离子难以被反萃而继续留在萃取剂中，导致萃取剂P204中毒不能反复使用。造成资源浪费，工业生产的成本提高，且增大环境污染。为了改变这一情况，目前工业上致力于在萃取提钒之前除去铁离子或者降低酸浸液中的铁含量，以提高提钒萃取剂P204的使用效率。现阶段酸浸液的除铁技术难点是，在保证钒不损失或者损失少的前提下，尽可能多的除去酸浸液中的铁。

蔡丽娜,德文,凯琦等.岭土除铁技术发展[J].矿冶.2008,17(4):51-54。用氧化还原法除铁，是使高岭土中难溶性的 $Fe^{3+}$ 还原成可溶的 $Fe^{2+}$ ，而后洗涤除去。常用的还原剂有：连二亚硫酸钠（又称保险粉）、硫代硫酸钠等。由于此方法中需要用到硫代硫酸钠，产生的 $SO_2$ 排放到空气中易造成污染，危害环境。

专利号CN1803658A的专利中，除铁步骤是在反应器中加入铁黄晶种溶液，然后同时滴加经氧化后的含铁溶液和弱碱溶液，当反应液体积达到反应器的有效容积后，从反应器抽出反应液，过滤，即可达到除铁效果。该方法对反应条件要求较高，投资成本较高。

### 发明内容

本发明的目的在于针对现有石煤提钒过程中酸浸液的除铁方法存在的上述问题，

提供除铁效率高、钒损失量少且操作简便的酸浸液除铁方法。该方法易于工业化生产。

本发明提供的酸浸液的除铁方法具体步骤如下：

A. 用浓硫酸在 90℃ 下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到石煤提钒过程中的酸浸液，用氨水调节该酸浸液的 pH 值为 2.00~4.00 作为待萃液，较优的 pH 值为 2.00~3.00；

B. 用混合萃取剂对待萃液进行萃取，接触时间为 3-7min，静置 2-6min；其中混合萃取剂与待萃液的体积比是 0.25~1:1；萃取较优的接触时间为 4~6min；混合萃取剂与待萃液较优的体积比是 0.35~0.8:1。

用稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来，使混合萃取剂可循环使用。

经测定萃取除铁后的酸浸液铁离子含量  $0.026\sim 0.082\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，酸浸液中的铁离子质量百分含量降低 65.3%~82.6%。

步骤 B 所述混合萃取剂是由煤油与 P 萃取剂的混合物，其中煤油与 P 萃取剂的体积比为 1:4~8，较优的为 1:5~6。所述的 P 萃取剂为磷酸一丁酯、磷酸一辛酯、磷酸一己酯或柠檬酸中的一种或几种。

经过除铁后的酸浸液中铁离子含量低，在进行萃取反萃提钒过程中所用的萃取剂不易中毒，可长期重复使用。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

1. 本方法操作简便，环境污染少，有利于工业生产。
2. 本方法选择性强，在除去铁离子的同时，钒损失率相对较低。
3. 混合萃取剂可循环利用，使资源得到有效合理利用。
4. 除铁后，石煤提钒过程中钒的萃取剂不易中毒可长期使用，减少了二-2 乙基己基磷酸（即 P204）的消耗。

## 具体实施方式

实施例 1：

用浓硫酸在 90℃ 下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.00\pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.206\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.066\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

移取 15.00mL 该待萃液，加入 10mL 磷酸一辛酯、2.0mL 煤油作为萃取剂，进行萃取，萃取时接触时间为 4min，静置时间为 3min。分离出待提钒的酸浸液，再用  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来，用于萃取另一批酸浸液。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.051\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 75.2%，钒损失率为 27.5%。

#### 实施例 2:

用浓硫酸在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.30 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.223\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.074\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 15.00mL 该待萃液，加入 10mL 磷酸一丁酯、2.0mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 5min，静置时间为 4min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.072\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 67.7%，钒的损失率为 22.6%。

#### 实施例 3:

用浓硫酸在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.40 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.238\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.079\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 50.00mL 该待萃液，加入 15mL 磷酸一己酯、2.5mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 4min，静置时间为 5min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.078\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 67.2%，钒的损失率为 22.1%。

#### 实施例 4:

用浓硫酸在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.50 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.149\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.050\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 50.00mL 该待萃液，加入 15mL 磷酸一己酯、2.5mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 5min，静置时间为 3min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.026\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 82.6%，钒损失率 18.6%。

#### 实施例 5:

用浓硫酸在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该

酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.60 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.165 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.055 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 50.00mL 该待萃液，加入 15mL 柠檬酸、2.5mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 4min，静置时间为 4min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.053\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 67.9%，钒损失率 9.4%。

#### 实施例 6:

用浓硫酸在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $2.70 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.246\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.055 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 50.00mL 该待萃液，加入 15mL 磷酸一己酯、3.0mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 6min，静置时间为 5min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.082\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 66.7%，钒的损失率为 5.6%

#### 实施例 7:

用浓硫酸在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下对石煤连续浸取 8~10 h，滤去固体杂质，得到酸浸液，将该酸浸液用氨水调节 pH 值至  $3.00 \pm 0.02$ ，此时铁离子浓度为  $0.173 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钒离子浓度  $0.058 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

移取 50.00mL 该待萃液，加入 15.0mL 柠檬酸、3.0mL 煤油作为萃取剂，进行萃取。萃取时接触时间为 5min，静置时间为 4min。将下层钒溶液分离出去，用  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸将混合萃取剂中的铁离子反萃出来。

萃取后测得钒溶液中铁离子浓度是  $0.060 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，铁离子浓度降低 65.3%，钒的损失率 2.3%。