



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101760651 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 201010117287.8

期), 289-292.

(22) 申请日 2010.03.04

审查员 张晓冬

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 923 号

(72) 发明人 王学文 王明玉

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡燕瑜

(51) Int. Cl.

C22B 34/22 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 3/42 (2006.01)

C22B 3/24 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0225674 A2, 1987.06.16, 全文.

CN 101597698 A, 2009.12.09, 全文.

CN 1752022 A, 2006.03.29, 全文.

CN 101062783 A, 2007.10.31, 全文.

王学文等. 石煤氯化钠焙烧水浸液纳滤提钒过程. 《过程工程学报》. 2009, 第 9 卷 (第 2

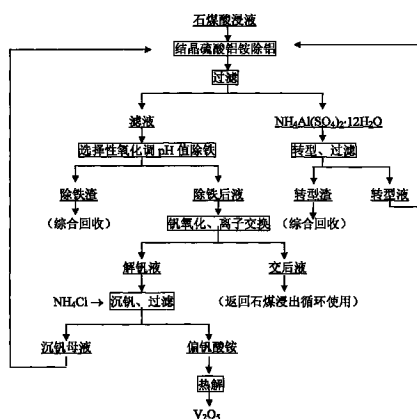
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种石煤酸浸提钒工艺

(57) 摘要

本发明是一种石煤酸浸提钒工艺, 工艺过程主要包括: 石煤酸浸液结晶硫酸铝铵除铝, 除铝后液选择性氧化调 pH 值除铁, 除铁后液钒氧化转型, 转型后液阴离子交换树脂吸附钒, 负钒树脂解吸再生, 解钒液铵盐沉钒, 偏钒酸铵热解, 硫酸铝铵转型等步骤, 具有工艺流程短, 试剂用量小, 钒回收率高, 生产成本低, 产品质量好等优点。



1. 一种石煤酸浸提钒工艺,其特征包括以下步骤:石煤酸浸液结晶硫酸铝铵矾除铝;除铝后液选择性氧化调 pH 值除铁,按溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 化学反应计量数的 0.8-1.2 倍加入氧化剂氧化,并加试剂调 pH 值至 1.5-3.5 使铁选择性氧化沉淀析出,钒留在溶液中;除铁后液钒氧化转型;转型后液阴离子交换树脂吸附钒;负钒树脂解吸再生重复使用;解钒液铵盐沉钒;偏钒酸铵热解;硫酸铝铵矾转型。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的氧化剂是空气、氧气、 NaClO_3 、 H_2O_2 、五价钒中的一种或几种,调 pH 值所加的试剂为 CaO 、 CaCO_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的结晶硫酸铝铵矾是指按石煤酸浸液中的铝形成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体化学反应计量数的 1 ~ 3 倍加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的一种或几种,析出硫酸铝铵矾晶体。

4. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的除铁后液钒氧化转型是指按溶液中低价钒氧化成五价钒化学反应计量数的 1 ~ 3 倍加入氧化剂,在 5 ~ 95℃ 下氧化 0.5 ~ 2.5 小时,加入的氧化剂为过硫酸铵、双氧水、氯酸钠、空气、氧气中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的阴离子交换树脂吸附钒是指用大孔型或凝胶型的强碱或弱碱阴离子交换树脂吸附料液中的钒,吸附接触时间 30 ~ 90min。

6. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的负钒树脂解吸再生是指用 2 ~ 8mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶液,或用 1 ~ 3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2.0 ~ 4.0mol/L NH_4Cl 的混合溶液,或用 1 ~ 3mol/L NaOH 的溶液,或用 0.2 ~ 1mol/L NaOH 和 2.0 ~ 4.0mol/L NaCl 的混合溶液作负钒树脂的解吸剂,解吸接触时间 20 ~ 120min;氨水或氢氧化钠溶液解吸后的树脂用 0.2 ~ 3.0mol/L H_2SO_4 或 HCl 溶液作再生剂,再生接触时间 20 ~ 100min,再生后的树脂重复使用。

7. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的铵盐沉钒是指含氨或铵的解吸液室温自然沉淀析出偏钒酸铵;无氨或铵的解吸液按偏钒酸铵析出化学反应计量数的 1 ~ 3 倍加氯化铵沉淀析出偏钒酸铵。

8. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的偏钒酸铵热解是指偏钒酸铵 450 ~ 550℃ 热解 1 ~ 2 小时得 V_2O_5 产品。

9. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征是,所述的硫酸铝铵矾转型是将 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体加水溶解后,加入石灰调 pH 值至 3.5-8.5,使其中的 Al 转化成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤,所得转型液循环至石煤酸浸液结晶硫酸铝铵工序循环使用,滤渣综合回收。

一种石煤酸浸提钒工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石煤酸浸提钒工艺。

背景技术

[0002] 石煤是一种含钒、铁、铝等多金属复杂难选难冶矿物原料,目前主要用于生产五氧化二钒。以石煤为原料生产精钒 (V_2O_5) 的工艺可分为酸浸法、碱浸法和氯化钠焙烧法。氯化钠焙烧是石煤提钒的传统工艺,由于焙烧过程产生 HCl、 Cl_2 等有害气体,环境污染严重,许多地方都禁止采用石煤钠化焙烧提钒工艺。石煤碱浸提钒工艺虽然不产生 HCl 等酸性气体,但碱浸过程大量的硅进入溶液,浸出液中硅的分离回收利用还有待进一步研究。目前石煤提钒主要采用酸浸工艺,石煤酸浸提钒工艺又分为:石煤常压酸浸、石煤氧压酸浸、石煤低温硫酸化焙烧——水浸、石煤钙化焙烧——酸浸等。钒在石煤常压酸浸、氧压酸浸及低温硫酸化焙烧——水浸得到的溶液中以 V(III) 和 V(IV) 的形式存在,酸浸过程,石煤中的铁、铝等杂质与钒一起进入溶液,这种溶液若加碱直接调 pH 值,当 pH 值调到 1.5 以上并将 V(III) 和 V(IV) 氧化成 V(V) 就会析出大量沉淀物,不仅钒的损失严重,而且溶液极不稳定,采用离子交换吸附其中的钒无法正常运行,因此这类石煤酸浸液目前都是采用溶剂萃取法分离回收其中的钒,即先将溶液中的铁全部还原成 Fe^{2+} ,与此同时溶液中的钒也被还原成 V(III),然后采用溶剂萃取法分离溶液中的钒,负载有机相再用酸反萃,反萃液氧化后沉钒。虽然钒在石煤钙化焙烧——酸浸得到的溶液中含有部分 V(V),理论上可采用离子交换法回收其中的钒,但石煤钙化焙烧酸浸液在调 pH 值过程会形成大量沉淀物,严重影响钒的回收率,因此工业生产过程石煤钙化焙烧——酸浸得到的溶液也不得不将 V(V) 还原成 V(III),再用萃取法分离回收其中的钒。石煤酸浸液溶剂萃取提钒存在工艺流程长,试剂耗量大,生产成本高等缺陷。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种有效缩短石煤酸浸提钒工艺流程,减少试剂耗量,保护环境,降低生产成本的方法。

[0004] 本发明的技术方案是:

[0005] 工艺过程包括以下步骤:石煤酸浸液结晶硫酸铝铵矾除铝;除铝后液选择性氧化调 pH 值除铁;除铁后液钒氧化转型;离子交换回收钒,离子交换后液返回石煤酸浸工序循环使用;离子交换得到的解吸液铵盐沉钒;偏钒酸铵热解得产品 V_2O_5 ;硫酸铝铵矾转型,转型后液返回除铝工序循环使用。

[0006] 所述的结晶硫酸铝铵矾是指在石煤酸浸液中加入 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 NH_4HCO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ 中的一种或几种,使溶液中的铝以 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 形式结晶析出。

[0007] 所述的除铝后液选择性氧化调 pH 值除铁是指加入空气、氧气、 $NaClO_3$ 、 H_2O_2 、V(V) 中的一种或几种做氧化剂,并加入 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $NH_4 \cdot HCO_3$ 、

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中的一种或几种调节溶液的 pH 值使其中的铁选择性氧化沉淀析出。

[0008] 所述的除铁后液钒氧化转型是指加入过硫酸铵、双氧水、氯酸钠、空气、氧气中的一种或几种,使溶液中的低价钒转变成 V(V)。

[0009] 所述的离子交换回收钒是指除铁后液中的钒经氧化转型后,用大孔型或凝胶型的强碱或弱碱阴离子交换树脂吸附,离子交换后液返回石煤酸浸工序循环使用。

[0010] 所述的铵盐沉钒是指加 NH_4Cl 使解吸液中的钒以偏钒酸铵的形式沉淀析出。

[0011] 所述的偏钒酸铵热解是指偏钒酸铵受热分解得 V_2O_5 产品。

[0012] 所述的硫酸铝铵矾转型是指 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体加水溶解后,加入石灰调 pH 使其中的 Al 转化成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤,滤液返回石煤酸浸液除铝工序循环使用,滤渣综合回收。

[0013] 本发明实施的具体工艺过程为:

[0014] 石煤酸浸液提取钒的工艺流程主要包括以下步骤:石煤酸浸液结晶硫酸铝铵矾除铝,除铝后液选择性氧化调 pH 值除铁,除铁后液钒氧化转型,阴离子交换树脂吸附钒,解钒液铵盐沉钒,偏钒酸铵热解,及硫酸铝铵矾转型,其工艺过程的相应参数为:按石煤酸浸液中铝形成硫酸铝铵矾 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体化学反应计量数的 1~3 倍加铵或氨;按除铝后液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 化学反应计量数的 0.8~1.2 倍加入氧化剂氧化,并加碱调 pH 值至 1.5~3.5 使溶液中的铁选择性氧化沉淀析出;按除铁后液中低价钒氧化成 V(V) 化学反应计量数的 1~3 倍加入氧化剂,5~95℃ 氧化 0.5~2.5 小时;料液用大孔型或凝胶型的强碱或弱碱阴离子交换树脂吸附其中的钒,吸附接触时间 30~90min;负钼树脂用 2~8mol/L $\text{LNH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶液或 1~3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2.0~4.0mol/L NH_4Cl 的混合溶液或 1~3mol/L NaOH 的溶液或 0.2~1mol/L LNaOH 和 2.0~4.0mol/L LNaCl 的混合溶液作解吸剂,解吸接触时间 20~120min;氨水或氢氧化钠溶液解吸后的树脂用 0.2~3.0mol/L H_2SO_4 或 HCl 溶液作再生剂,再生接触时间 20~100min;含氨或铵的解吸液室温自然沉淀析出偏钒酸铵;无氨或铵的解吸液按偏钒酸铵析出化学反应计量数的 1~3 倍加氯化铵沉淀析出偏钒酸铵;偏钒酸铵经 500~550℃ 热解 1~2h 得产品五氧化二钒; $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体加水溶解后,加入石灰调 pH 至 3.5~8.5,使其中的 Al 转化成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤,所得滤液返回石煤酸浸液结晶析出硫酸铝铵矾工序循环使用,滤渣综合回收。

[0015] 本发明通过在石煤酸浸除铝后液中选择性氧化调 pH 值除铁这一关键步骤,使溶液中的 Fe 及 P、As、Si 等杂质生成复杂的沉淀化合物,而钒被留在溶液中,进而确保溶液在 pH 值 1.5~3.5 进一步氧化不产生沉淀,为阴离子交换树脂吸附钒顺利进行创造条件。

[0016] 本发明与已有的技术相比具有以下优点及效果:

[0017] 1、石煤酸浸液除铝后选择性氧化调 pH 值除铁,再将溶液进一步氧化离子交换提取其中的钒,工艺流程短、试剂耗量少、除铁过程钒损失小,钒的总回收率高。

[0018] 2、离子交换后液返回石煤酸浸工序循环使用,石煤酸浸液结晶析出硫酸铝铵矾转型后得到的含铵溶液水返回浸出液除铝工序循环使用,废水零排放,环境友好。

[0019] 3、石煤酸浸液除铝后选择性氧化调 pH 值除铁,P、As、Si 等杂质被净化除去,除铁后液经离子交换产出的 V_2O_5 产品质量好。

附图说明

[0020] 图 1 为石煤酸浸液提钒工艺流程。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0022] 实施例 1

[0023] 含钒 (V_2O_5 1.06%) 的石煤加入 6% 的 CaO 破碎后 800℃ 焙烧 2h, 焙砂按固液比 1 : 1.2g/ml 加入硫酸溶液室温浸出 6 小时过滤, 得到含钒 (V_2O_5 6.42g/L) 的浸出液加氨水调 pH 值至 0.5, 结晶析出硫酸铝铵矾 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体, 结晶后液加 $NaHCO_3$ 调 pH 值至 2.0 除铁, 得含 0.21% V_2O_5 的除铁渣, 再按除铁后液低价钒氧化成 V(V) 化学反应计量数的 2.0 倍加双氧水室温氧化 2h, 用强碱树脂 201×7 吸附钒, 接触时间 40min, 负钒树脂用 4.0mol/L NH_3 的氨水解吸, 接触时间 60min, 用 2.0mol/L H_2SO_4 稀硫酸溶液再生树脂, 解吸得到的溶液室温沉钒 24h 得偏钒酸铵, 偏钒酸铵 550℃ 热解 1.0 小时得到纯度为 99.7% 的 V_2O_5 产品。从石煤酸浸液至离子交换解吸液, 钒的回收率为 98.3%。

[0024] 实施例 2

[0025] 含钒 (V_2O_5 1.17%) 的石煤破碎后加入浓硫酸拌匀后 250℃ 焙烧 2 小时, 焙砂按固液比 1 : 1.2g/ml 加入实施例 1 得到的离子交换后液 85℃ 浸出 1.0 小时过滤, 得到含钒 (V_2O_5 7.23g/L) 的浸出液, 浸出液按 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体析出化学反应计量数的 2.0 倍加入 $(NH_4)SO_4$ 除铝, 除铝后液加 $CaCO_3$ 调 pH 值至 1.9, 按溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 化学反应计量数的 1.0 倍加入 V(V), 40℃ 除铁 1.5h 过滤, 滤渣含 0.05% V_2O_5 , 滤液按低价钒氧化成 V(V) 化学反应计量数的 1.2 倍加氯酸钠 70℃ 氧化 1.5h, 料液用弱碱阴树脂 (D314) 吸附钒, 接触时间 60min, 负钒树脂用 2.0mol/L NaOH 溶液解吸, 接触时间 40min, 再用 2.0mol/L HCl 稀盐酸溶液再生树脂, 解吸液按化学反应计量数的 1.6 倍加氯化铵沉淀析出偏钒酸铵, 偏钒酸铵 500℃ 热解 1.5 小时得到纯度为 99.5% 的 V_2O_5 产品。结晶得到的 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体加水溶解后, 搅拌加石灰调 pH 值至 7.0 过滤。从石煤酸浸液至离子交换解吸液, 钒的回收率为 99.1%。

[0026] 实施例 3

[0027] 含钒 (V_2O_5 0.83%) 的石煤破碎后按固液比 1 : 1.2g/ml 加入实施例 2 得到的交换后液, 再加入浓硫酸氧压浸出过滤得到含钒 (V_2O_5 6.62g/L) 的浸出液, 浸出液按 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体析出化学反应计量数的 1.5 倍加入实施例 2 得到的含铵转型后液, 并加 N_4HCO_3 调 pH 值至 2.5 结晶析出 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体, 按结晶后液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 化学反应计量数的 1.1 倍加入双氧水, 室温搅拌 1.0h 除铁, 得含 0.13% V_2O_5 的除铁渣, 除铁后液按低价钒氧化成 V(V) 化学反应计量数的 1.5 倍过硫酸铵 85℃ 氧化 0.5h, 用强碱阴树脂 (D231) 吸附钒, 接触时间 80min, 负钒树脂用 1mol/L NaOH 和 3.0mol/L NaCl 的混合溶液解吸再生, 接触时间 50min, 解吸液按化学反应计量数的 2.5 倍加氯化铵沉淀析出偏钒酸铵, 偏钒酸铵 500℃ 热解 1.5 小时得到纯度为 99.6% 的 V_2O_5 产品。结晶得到的 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 晶体加水溶解后, 搅拌加石灰调 pH 值至 7.5 过滤。从石煤酸浸液至离子交换解吸液, 钒的回收率为 98.6%。

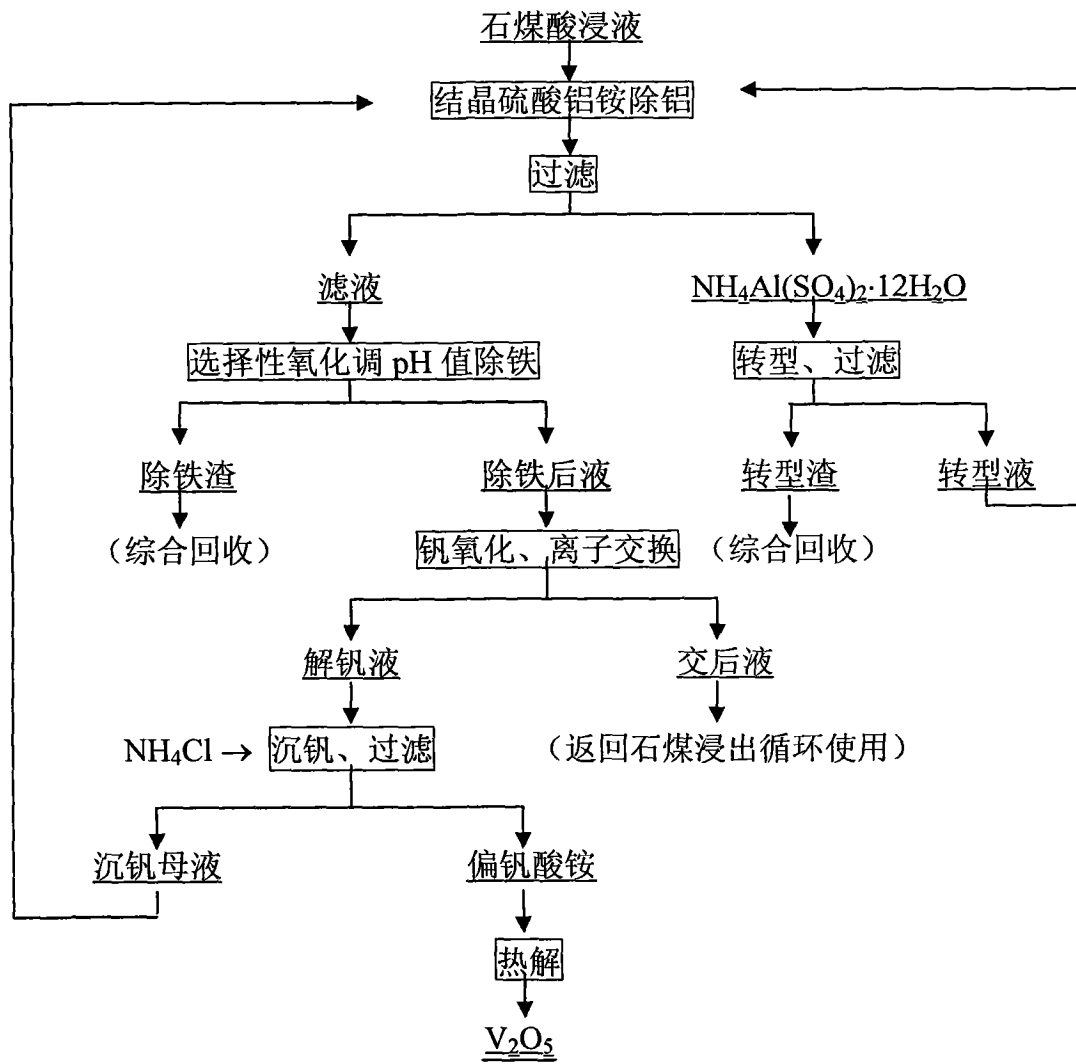


图 1