

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 34/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810058165.9

[43] 公开日 2008年10月22日

[11] 公开号 CN 101289703A

[22] 申请日 2008.3.7

[21] 申请号 200810058165.9

[71] 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区一二一大街文昌路68号(昆明理工大学)

[72] 发明人 邓志敢 魏昶 樊刚 李旻廷
李存兄

[74] 专利代理机构 昆明今威专利代理有限公司
代理人 赵云

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法

[57] 摘要

从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法。本发明涉及一种从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法，属于冶金化工技术领域，其特征在于：根据浸出液中杂质铁 Fe^{3+} 的含量，按反应完成所需比例加入无机盐还原剂，将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，然后冷却至室温，用 NaOH 溶液调节浸出液 pH 值，再以 P204 和 TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。本发明具有技术工艺简单、试剂耗量小、处理费用低、钒回收率高、纯度高优点，可广泛适用于石煤酸浸液萃取提钒过程。

1. 一种从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法，其特征在于：根据浸出液中杂质铁 Fe^{3+} 的含量，按反应完成所需比例加入亚硫酸钠无机盐还原剂，将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，然后冷却至室温，用 NaOH 溶液调节浸出液 pH 值，再以 P204 和 TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

2. 根据权利要求 1 所述的从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法，其特征在于：无机盐还原剂为化学分析级纯无水亚硫酸钠，纯度为 $\geq 97\%$ ，加入的摩尔比为 $\text{Fe}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:0.5 \sim 1.0$ ，在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下，不断缓慢搅拌 30 分钟 \sim 90 分钟； NaOH 溶液浓度为重量百分比 $30\% \sim 50\%$ ，调节浸出液至 $\text{pH}=2.5 \sim 3.0$ ，再以 $10\%\text{P204}$ 和 $5\%\text{TBP}$ 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法

技术领域

本发明属于冶金化工技术领域，更具体的说，是涉及一种从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法。

背景技术

在压力场下从石煤中氧化转化浸出钒的方法是由昆明理工大学研发的具有自主知识产权的石煤湿法提钒新工艺，专利号为 200610011042.0。该项发明克服了传统技术的缺点与不足，提供一种技术工艺简单、金属回收率高、钒易分离、试剂消耗量小、有价金属集中、低污染的在压力场下从石煤中氧化转化浸出钒的方法。其技术方案是将石煤、氧化剂和 50%~98%的工业硫酸加入到加压釜中，控制转化温度 100~300℃，压力 1.0MPa~6.0MPa 条件下，10 分钟至 240 分钟，直接转化石煤中的钒进入溶液。在上述条件下，通过硫酸破坏云母结构，让氢离子进入云母晶格中，使离子半径发生变化，从而将钒释放出来，进入硫酸溶液中。氧压酸浸虽然对于提高钒的浸出率是有效的，但是由于酸浸过程没有选择性，且浸出体系处于高温高压氧化条件下，进一步降低了酸浸过程的选择性，除了钒化合物溶解外，许多杂质离子也溶解进入溶液。因此得到的浸出液杂质较多，尤其是其中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子含量较高，需经进一步分离纯化才能得到合格的精钒产品。

目前，国内石煤酸浸液纯化多采用重结晶法和沉淀法，这些传统方法不仅生产环节多，试剂消耗多，而且回收率低。较新的纯化方法主要有溶剂萃取法和离子交换法，其中以溶剂萃取法最为常见。现行萃取法通常是以磺化煤油为溶剂，加入一定量的两种或两种萃取剂组成有机相，对钒进行萃取。钒的萃取剂，视钒在溶液中存在的形态不同来选择。三脂肪胺能萃取弱酸性介质中五价钒的络合阴离子，磷类萃取剂（如 P204）能萃取酸性介质中的 VO^{2+} ，季胺盐能在碱性溶液中萃取五价钒，中性的 VOCl_2 可用 TOPO 和 TBP 萃取。

石煤硫酸浸出液中的钒多以钒酰离子（ VO^{2+} ）形式存在，可用酸性阳离子萃取剂 P204 进行萃取。但是由于 P204 对 Fe^{3+} 的萃取能力较强，因此 Fe^{3+} 就成为了钒萃取过程中的一个重要杂质元素，因此浸出液在萃取之前必须进行预处理。由于 P204 能萃取 Fe^{3+} 而不能萃取 Fe^{2+} ，所以要将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，使水相中的 Fe 基本以 Fe^{2+} 形式存在，使之不被 P204 萃取，达到纯化目的。目前国内，石煤酸浸提钒企业均采用铁屑还原法。铁屑作为还原剂虽然廉价，但却会使原液中的铁含量增加，尤其处理高铁浸出液时，铁屑消耗量大，极大

的增加增加了原液中的铁含量，还原后的电位不稳定，操作时劳动强度增大，并给后续工序带来不便，极大影响钒的萃取率。

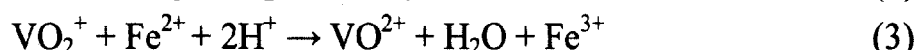
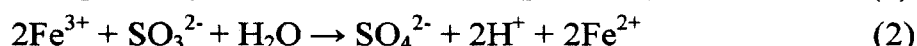
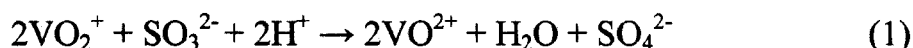
发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种从高铁含钒石煤氧压酸浸液中萃取钒的方法，对萃取过程不产生副作用、还原过程无新的杂质引入，不产生钒损失，工艺简单、操作方便、还原效果好、钒萃取率高、成本低。

解决本发明的技术问题所采用的方案是：根据浸出液中所含杂质铁 Fe^{3+} 的含量，按反应完成所需比例加入亚硫酸钠无机盐还原剂，将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，然后冷却至室温，用 NaOH 溶液调节浸出液 pH 值，再以 P204 和 TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

在本发明的上述技术方案中，无机盐还原剂为化学分析级纯无水亚硫酸钠，纯度为 $\geq 97\%$ ，加入的摩尔比为 $\text{Fe}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:0.5 \sim 1.0$ ，在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下，不断缓慢搅拌 30 分钟 \sim 90 分钟； NaOH 溶液浓度为重量百分比 30% \sim 50%，调节浸出液至 $\text{pH}=2.5 \sim 3.0$ ，再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

在石煤氧压酸浸过程中，由于氧化条件的存在，使得所得到的石煤酸浸中的钒和主杂质铁等均处于高价离子形态，其中钒多以钒酰离子 (VO^{2+}) 形式存在，并以少量的 VO_2^+ 存在于浸出液中，而铁则全部以 Fe^{3+} 形式存在。当在浸出液中加入 Na_2SO_3 时，由于 SO_3^{2-} 的还原作用，浸出液中的 VO_2^+ 被还原为 VO^{2+} ，而 Fe^{3+} 则被还原为 Fe^{2+} ，其基本反应如下：



磷类萃取剂 P204 对酸性介质中的 VO^{2+} 有极强的萃取能力，对 VO_2^+ 的萃取能力较弱，且 P204 能萃取 Fe^{3+} 而不能萃取 Fe^{2+} ，而浸出液经 Na_2SO_3 还原后，溶液中的钒均以 VO^{2+} 形式存在，Fe 基本上以 Fe^{2+} 形式存在，故可达到较好萃取效果，萃取反应为：



式中 $(\text{HA})_2$ 表示的二聚体， m 、 n 为整数。

本发明的具体工艺技术参数是：

本发明的有益效果是：

由于采用亚硫酸钠为还原剂，不但将浸出液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，去除了 Fe^{3+} 对钒萃取的影响，且进一步使浸出液中的钒全部以易于被 P204 萃取的钒酰离子 (VO^{2+}) 形式存在。以亚硫酸钠为还原剂，所引入的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 对萃取过

程不产生副作用。因此，本发明具有技术工艺简单、试剂耗量小、处理费用低、钒回收率高、纯度高等优点，可广泛适用于石煤酸浸液萃取提钒过程。

具体实施方式

实施例一：

取含钒 6.20g/L、含铁 16.78g/L 的石煤氧压酸浸液，按 Fe:Na₂SO₃（摩尔比）比 1:1，加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 60℃下，缓慢搅拌 90 分钟。然后将浸出液冷却至室温，用浓度 30~50%NaOH 溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0，再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 98.89%，铁的萃取率为 1.27%，钒的萃取率为 95.63%。

实施例二：

取含钒 6.20g/L、含铁 16.78g/L 的石煤氧压酸浸液，按 Fe:Na₂SO₃（摩尔比）比 1:0.75，加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 50℃下，缓慢搅拌 60 分钟。然后将浸出液冷却至室温，用 30~50%NaOH 溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0，再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 85.14%，铁的萃取率为 8.94%，钒的萃取率为 90.16%。

实施例三：

取含钒 6.20g/L、含铁 16.78g/L 的石煤氧压酸浸液，按 Fe:Na₂SO₃（摩尔比）比 1:0.5，加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 50℃下，缓慢搅拌 30 分钟。然后将浸出液冷却至室温，用 30~50%NaOH 溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0，再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 73.51%，铁的萃取率为 17.45%，钒的萃取率为 77.63%。

实施例四：

取含钒 3.98g/L、含铁 10.50g/L 的石煤氧压酸浸液，按 Fe:Na₂SO₃（摩尔比）比 1:1，加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 60℃下，缓慢搅拌 60 分钟。然后将浸出液冷却至室温，用 30~50%NaOH 溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0，再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 98.20%，铁的萃取率为 6.02%，钒的萃取率为 94.21%。

实施例五：

取含钒 3.98g/L、含铁 10.50g/L 的石煤氧压酸浸液，按 Fe:Na₂SO₃（摩尔比）比 1:0.75，加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 60℃下，缓慢搅拌 30 分钟。然后将浸出液冷却至室温，用 30~50%NaOH

溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0, 再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 83.27%, 铁的萃取率为 11.31%, 钒的萃取率为 89.92%。

实施例六:

取含钒 3.98g/L、含铁 10.50g/L 的石煤氧压酸浸液, 按 Fe:Na₂SO₃ (摩尔比) 比 1:0.5, 加入一定量纯度为≥97%的无水亚硫酸钠。

在 50℃下, 缓慢搅拌 60 分钟。然后将浸出液冷却至室温, 用 30~50%NaOH 溶液调节浸出液 pH=2.5~3.0, 再以 10%P204 和 5%TBP 的混合煤油溶剂进行钒的协同萃取。

Fe³⁺的还原率为 71.26%, 铁的萃取率为 26.85%, 钒的萃取率为 81.15%。