



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106756116 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201611094796.7

G22B 3/26(2006.01)

(22)申请日 2016.12.02

审查员 陈少东

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106756116 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 燕山大学

地址 066004 河北省秦皇岛市海港区河北大街西段438号

(72)发明人 张永强 卢铁强 燕春环 张帆
李攀 王萍 孙婷婷

(74)专利代理机构 秦皇岛一诚知识产权事务所
(普通合伙) 13116

代理人 续京沙

(51)Int.Cl.

G22B 34/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种萃取分离水溶液中钒的方法

(57)摘要

一种萃取分离水溶液中钒的方法,其主要是将非离子表面活性剂、含钒水溶液、盐水溶液与去离子水混合,其浓度分别为50~200g/L、0.5~30g/L、50~100g/L,调节pH值为1~3,将其在25~80℃搅拌10~60min,静置分相10~60min,得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统,向负载钒表面活性剂相中加入硫酸铵、硝酸铵或氯化铵水溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为1~5,用氨水调节pH值为8~10,之后将其置于25~80℃的恒温水浴锅中沉淀10~60min。本发明萃取速率快、良好的相分离、不形成第三相以及无乳化问题,对环境无毒无害,双水相体系分相完全,钒萃取率达到95%以上,偏钒酸铵沉淀率达到90%以上。

1. 一种萃取分离水溶液中钒的方法,其特征在于:它包括以下步骤:

(1) 双水相系统的制备:将非离子表面活性剂、含钒水溶液、盐水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1;用硫酸、盐酸或硝酸调节混合溶液1的pH值为1~3,得到混合溶液2;混合溶液1中,非离子表面活性剂浓度为50~200g/L,钒浓度为0.5~30g/L,盐浓度为50~100g/L;钒的来源为含钒废水;

(2) 萃取:将步骤(1)中的混合溶液2在25~80℃下用恒温磁力搅拌器搅拌10~60min,再将其在25~80℃的恒温水浴锅中静置分相10~60min,得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统,其中负载钒表面活性剂相中钒浓度为10~20g/L;

(3) 沉淀:向步骤(2)萃取后的负载钒的非离子表面活性剂相中加入硫酸铵、硝酸铵或氯化铵水溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为1~5,从而得到混合溶液3,混合溶液3中硫酸铵、硝酸铵或氯化铵的浓度为10~200g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为8~10,之后将其置于25~80℃的恒温水浴锅中沉淀10~60min。

2. 根据权利要求1所述的萃取分离水溶液中钒的方法,其特征在于:所述非离子表面活性剂为:共聚物表面活性剂系列,包括聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段型聚醚系列、聚氧乙烯聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段型聚醚系列、聚氧丙烯聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段型聚醚系列。

3. 根据权利要求1所述的萃取分离水溶液中钒的方法,其特征在于:所述盐为硫酸盐、硝酸盐、氯盐这三类可溶性无机盐。

一种萃取分离水溶液中钒的方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,特别涉及一种钒的萃取方法。

背景技术

[0002] 钒被称作“战略金属”,这个美誉的获得与它的广泛用途和突出优点是密不可分的。我国大部分的钒被应用到钢铁工业上,通过向钢铁中加入适量钒达到提高其强度和韧性的目的。

[0003] 钒的化合物可以应用到某些特殊行业中,也可以应用到医学上,比如兴奋剂的生产、眼镜镜片的制作和牙科材料的生产等。钒电池具有放电性能好、充电时间短、循环寿命长、成本低等优点,在电池生产方面也有广泛应用,特别适合应用于大型静态储能材料上。钒在金属合金中的应用主要体现在钛基合金(Ti-8Al-V-Mo、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn)的生产上。随着科学技术的不断发展壮大和社会对钒需求的日益增加,钒和钒化合物的应用范围将会越来越广阔。

[0004] 各种钒资源中的钒在浸取过程中浓度较低,并伴有其它金属、非金属离子,而且钒的浓度、溶液pH值对钒(V)在溶液中的聚集状态影响较大,导致钒(V)的分离提取常常较为复杂。目前,溶剂萃取法、离子交换与吸附法、沉淀法等是从含钒资源中分离提取钒的常用方法。溶剂萃取法具有平衡时间短,分离效果良好和处理量多等特点,但溶剂萃取法也存在很多缺点。比如,成本高投资多,工艺流程复杂、周期长,操作条件苛刻,所用溶剂大都有毒害,对环境造成污染等,减小了溶剂萃取的应用领域;离子交换与吸附法是通过离子间的静电引力作用,对水相中的溶质产生吸附作用,最后将其转移到固相中的一种方法。但是离子交换法在提取钒的工艺流程中存在流程复杂、操作要求高、二次废水多等不足,使离子交换法提钒在工业上应用受到一定限制;沉淀法可以分为铁盐沉淀法、钙盐沉淀法、铵盐沉淀法和水解沉淀法等。利用沉淀法从各种含钒资源中分离提取钒时,沉淀需要经过二次处理才能实现钒的回收,且需消耗各种沉淀剂,致使整个工艺过程冗长复杂,增加成本消耗。

[0005] 各个国家的含钛磁铁矿仍作为钒的主要来源,而碳质矿和沥青废料可以当作钒的其它来源。伴随着钒资源的大量开采和使用,人们对钒资源的二次回收问题不断关注起来,如含钒废催化剂、含钒粉煤灰、含钒废水等各种含钒资源中对钒进行分离提取加以回收利用,也都取得了不错的结果。但是,从钒物料中分离提取钒的各种工艺都存在一定弊端,或能耗高、污染重,或工艺复杂、产品纯度不高等。因此,有必要开发新型分离技术对钒进行回收利用。

[0006] 如何突破现有的技术,提高分离效率,是本领域的技术人员所需要解决的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种工艺简单易行、操作条件温和、萃取效率高、不使用危害生态环境的有机溶剂的萃取分离水溶液中钒的方法。本发明主要是采用非离子表面活性剂-盐-水所构成的温度诱导双水相体系萃取分离水溶液中钒。

[0008] 本发明的方法包括以下步骤:

[0009] (1) 双水相系统的制备:将非离子表面活性剂、含钒水溶液、盐水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1;用硫酸、盐酸或硝酸调节混合溶液1的pH值为1~3,得到混合溶液2;

[0010] 混合溶液1中,非离子表面活性剂浓度为50~200g/L,钒浓度为0.5~30g/L,盐浓度为50~100g/L;所述非离子表面活性剂为:共聚物表面活性剂系列,包括聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段型聚醚系列(E0/P0,简称EP)、聚氧乙烯聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段型聚醚系列(E0/P0/E0,简称EPE)、聚氧丙烯聚氧乙炔聚氧丙烯嵌段型聚醚系列(P0/E0/P0,简称PEP);钒的来源为含钒废水;所述盐为硫酸盐、硝酸盐、氯盐这三类可溶性无机盐;

[0011] (2) 萃取:将步骤(1)中的混合溶液2在25~80℃下用恒温磁力搅拌器搅拌10~60min,再将其在25~80℃的恒温水浴锅中静置分相10~60min,得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统,其中负载钒表面活性剂相中钒(V)浓度为10~20g/L。

[0012] (3) 沉淀:向步骤(2)萃取后的负载钒的非离子表面活性剂相中加入硫酸铵、硝酸铵或氯化铵水溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为1~5,从而得到混合溶液3,混合溶液3中硫酸铵、硝酸铵或氯化铵的浓度为10~200g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为8~10,之后将其置于25~80℃的恒温水浴锅中沉淀10~60min。

[0013] 本发明与传统溶剂萃取技术相比具有如下优点:

[0014] 1、萃取速率快、良好的相分离、不形成第三相以及无乳化问题,萃取钒(V)浓度范围宽;

[0015] 2、双水相体系分相完全,钒(V)萃取率达到95%以上,偏钒酸铵沉淀率达到90%以上;

[0016] 3、是一种绿色分离技术,对环境无毒无害。

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] (1) 将非离子表面活性剂E050P050、含钒水溶液、硫酸铵水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂E050P050的浓度为50g/L,钒的浓度为0.5g/L,硫酸铵的浓度为50g/L,用硫酸调节混合溶液1的pH值至1,即得到混合溶液2;

[0019] (2) 将混合溶液2在25℃下用恒温磁力搅拌器搅拌10min,再将其在25℃恒温水浴锅中静置分相10min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统,负载钒的非离子表面活性剂相中钒浓度为10g/L。

[0020] (3) 取步骤(2)中负载钒的表面活性剂相,再加入硫酸铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为1,即得到混合溶液3,硫酸铵在混合溶液3中的浓度为10g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为8,之后将其置于25℃恒温水浴锅中沉淀10min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0021] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0022] 实施例2

[0023] (1) 将非离子表面活性剂L35、含钒水溶液、硝酸钠水溶液与去离子水混合,得到混

合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂L35的浓度为100g/L,钒的浓度为5g/L,硝酸钠的浓度为60g/L,用硫酸调节混合溶液1的pH值为2,即得到混合溶液2。

[0024] (2) 将混合溶液2在30℃下用恒温磁力搅拌器搅拌20min,再将其在30℃恒温水浴锅中静置分相20min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统。负载钒的非离子表面活性剂相中钒浓度为10g/L。

[0025] (3) 向步骤(2)中负载钒的表面活性剂相加入硝酸铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为2,即得到混合溶液3,硝酸铵在混合溶液3中的浓度为50g/L。用氨水调节混合溶液3的pH值为9,之后将其置于30℃恒温水浴锅中沉淀20min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0026] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0027] 实施例3

[0028] (1) 将非离子表面活性剂RPE2520、含钒水溶液、氯化钠水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂RPE2520的浓度为150g/L,钒(V)的浓度为10g/L,氯化钠的浓度为70g/L,用硫酸调节混合溶液1的pH值为3,即得到混合溶液2。

[0029] (2) 将混合溶液2在40℃下用恒温磁力搅拌器搅拌30min,再将其在40℃恒温水浴锅中静置分相30min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统。负载钒的非离子表面活性剂相中钒(V)浓度为12g/L。

[0030] (3) 取步骤(2)中负载钒(V)的表面活性剂相,再加入氯化铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为3,即得到混合溶液3,氯化铵在混合溶液3中的浓度为100g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为10,之后将其置于40℃恒温水浴锅中沉淀30min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0031] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0032] 实施例4

[0033] (1) 将非离子表面活性剂E050P050、含钒水溶液、硫酸铵水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂E050P050的浓度为200g/L,钒(V)的浓度为20g/L,硫酸铵的浓度为80g/L,用硝酸调节混合溶液1的pH值为1,即得到混合溶液2。

[0034] (2) 将混合溶液2在50℃下用恒温磁力搅拌器搅拌40min,再将其在50℃恒温水浴锅中静置分相40min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统。负载钒的非离子表面活性剂相中钒(V)浓度为14g/L。

[0035] (3) 取步骤(2)中负载钒(V)的表面活性剂相,再加入硫酸铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为4,即得到混合溶液3,硫酸铵在混合溶液3中的浓度为150g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为8,之后将其置于50℃恒温水浴锅中沉淀40min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0036] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0037] 实施例5

[0038] (1) 将非离子表面活性剂L35、含钒水溶液、硝酸钠水溶液与去离子水混合,得到混

合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂L35的浓度为50g/L,钒(V)的浓度为30g/L,硝酸钠的浓度为90g/L,用硝酸调节混合溶液1的pH值为2,即得到混合溶液2。

[0039] (2) 将混合溶液2在60℃下用恒温磁力搅拌器搅拌50min,再将其在60℃恒温水浴锅中静置分相50min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统,负载钒的非离子表面活性剂相中钒(V)浓度为16g/L。

[0040] (3) 取步骤(2)中负载钒(V)的表面活性剂相,再加入硝酸铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为5,即得到混合溶液3,硝酸铵在混合溶液3中的浓度为200g/L,用氨水调节混合溶液3的pH值为9,之后将其置于60℃恒温水浴锅中沉淀50min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0041] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0042] 实施例6

[0043] (1) 将非离子表面活性剂RPE2520、含钒水溶液、氯化钠水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂RPE2520的浓度为100g/L,钒(V)的浓度为0.5g/L,氯化钠的浓度为100g/L,用硝酸调节混合溶液1的pH值为3,即得到混合溶液2。

[0044] (2) 将混合溶液2在70℃下用恒温磁力搅拌器搅拌60min,再将其在70℃恒温水浴锅中静置分相60min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统。负载钒的非离子表面活性剂相中钒(V)浓度为18g/L。

[0045] (3) 取步骤(2)中负载钒(V)的表面活性剂相,再加入氯化铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为1,即得到混合溶液3,氯化铵在混合溶液3中的浓度为50g/L。用氨水调节混合溶液3的pH值为10,之后将其置于70℃恒温水浴锅中沉淀60min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0046] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。

[0047] 实施例7

[0048] (1) 将非离子表面活性剂L35、含钒水溶液、硫酸钠水溶液与去离子水混合,得到混合溶液1,混合溶液1中非离子表面活性剂L35的浓度为150g/L,钒(V)的浓度为50g/L,硫酸钠的浓度为100g/L,用盐酸调节混合溶液1的pH值为2,即得到混合溶液2。

[0049] (2) 将混合溶液2在80℃下用恒温磁力搅拌器搅拌60min,再将其在80℃恒温水浴锅中静置分相60min,即得到上相为负载钒的非离子表面活性剂相,下相为水相的双水相系统。负载钒的非离子表面活性剂相中钒(V)浓度为20g/L。

[0050] (3) 取步骤(2)中负载钒(V)的表面活性剂相,再加入硫酸铵溶液,使负载钒的非离子表面活性剂相(O)与水相(A)的相比值为2,即得到混合溶液3,硫酸铵在混合溶液3中的浓度为100g/L。用氨水调节混合溶液3的pH值为8,之后将其置于80℃恒温水浴锅中沉淀60min,即得到偏钒酸铵沉淀。

[0051] 钒(V)的萃取率在95%以上,偏钒酸铵的沉淀率在90%以上,偏钒酸铵纯度达99.9%。