



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115852171 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 28

(21) 申请号 202211696860.4

(22) 申请日 2022.12.28

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司  
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20号

(72) 发明人 孟昭扬 宋明明 殷源 杨洪  
乌志颖 王庆林 关长睿

(51) Int. Cl.

- G22B 34/22 (2006.01)
- G22B 47/00 (2006.01)
- G22B 1/02 (2006.01)
- G22B 3/08 (2006.01)
- G22B 3/38 (2006.01)
- G22B 34/12 (2006.01)

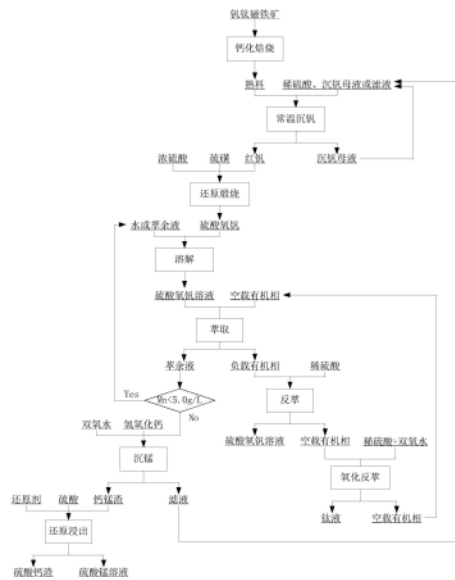
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法

(57) 摘要

本发明提供一种从钒钛磁铁矿中分离提取钒锰钛的方法,包括以下步骤:将钒钛磁铁矿在氧化气氛下煅烧获得熟料;向熟料中加入稀硫酸,常温浸出,过滤获得浸出液和铁精矿;浸出液升温、过滤获得红钒和沉钒母液;将硫磺、硫酸和红钒混合,低温煅烧获得硫酸氧钒,用水溶液溶解硫酸氧钒获得硫酸氧钒溶液,萃取硫酸氧钒溶液获得负载有机相和萃余液,以硫酸反萃负载有机相获得反萃液和空载有机相;向萃余液中加入氢氧化钙和双氧水,过滤获得钙锰渣;以硫酸浸出钙锰渣,并加入还原剂还原,过滤获得硫酸锰溶液和硫酸钙渣;以双氧水和稀硫酸反萃空载有机相获得含钛液。本发明能独立提取钒钛磁铁矿中的钒,实现了高纯钒电解液的生产,降低能耗、减少废水排放。



1. 一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1钙化焙烧

将钒钛磁铁矿在氧化气氛下,600-1200℃煅烧1-10h,获得熟料;

步骤2酸浸

向熟料中加入稀硫酸,常温浸出,过滤获得浸出液和铁精矿;

步骤3钒液分离

将浸出液升温获得红钒沉淀,过滤获得红钒和沉钒母液;

步骤4还原

煅烧还原:将硫磺、硫酸和红钒混合,低温煅烧获得硫酸氧钒和尾气,用水溶液溶解硫酸氧钒获得硫酸氧钒溶液;

步骤5萃取分离

使用萃取剂萃取步骤4所述硫酸氧钒溶液获得负载有机相和萃余液,以硫酸反萃负载有机相获得反萃液和空载有机相,杂质金属元素留在空载有机相中;所述反萃液为硫酸氧钒溶液,所述反萃液经过电解还原,将钒价态还原到+3.5,制备得到钒电解液;

步骤6锰的提取

锰的沉淀:向萃余液中加入氢氧化钙和双氧水,将锰氧化形成沉淀,过滤获得钙锰渣;

锰的提取:以硫酸浸出钙锰渣,并加入还原剂还原,过滤获得硫酸锰溶液和硫酸钙渣;

步骤7钛的提取

以双氧水继续反萃步骤5空载有机相获得含钛液,有机相返回萃取过程。

2. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤1所述氧化气氛为空气或氧气。

3. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤2所述稀硫酸的浓度为2~10%wt。

4. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤3将浸出液升温至90-110℃获得红钒沉淀。

5. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤4中所述硫磺、硫酸和红钒的质量比为1:9~12:12~13。

6. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤4所述硫酸的浓度为80~100%wt。

7. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤4所述低温煅烧的温度为120~300℃,时间为1-5h。

8. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤5萃取剂为P204和/或P507。

9. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于,步骤6中氢氧化钙、锰和双氧水的用量比例为1.5~3:1~2:1。

10. 根据权利要求1所述从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,其特征在于步骤6中所述还原剂为二氧化硫气体和/或草酸,所述还原剂的用量为钙锰渣中锰质量的1.0~3.0倍。

## 一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钒钛磁铁矿的资源综合利用技术,尤其涉及一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法。

### 背景技术

[0002] 钒钛磁铁矿不仅是铁的重要来源,而且伴生的钒、钛、铬、钴、镍、铂族和铀等多种组份,具有很高的综合利用价值。

[0003] 一般来说钒钛磁铁矿的提取方法与铁的冶炼过程紧密结合,首先将钒钛磁铁矿吹炼成铁水,将钒、钛、铬和一部分铁造渣形成钒铁尖晶石渣,再将钒渣钠化焙烧,形成钒酸钠,经过溶解、分离、沉钒,获得多钒酸铵(APV)。钒的提取与炼铁、炼钢过程紧密相关。

[0004] 钒电池作为新兴储能电池,最近几年得到了市场的广泛认可,由于其具有安全、长寿命,回收容易的特点,特别适合作为大型储能电池应用于储能领域。

[0005] 随着钒电池的市场化,钒电解液的需求量越来越巨大,但传统的钒提取方法与炼铁炼钢过程绑定,制约了钒的大规模生产,钒资源的提取工艺成为了关键的环节。

[0006] 粗钒杂质含量高,经过进一步浸出提取,杂质分离进一步生产高纯钒。一般来说采用钠化焙烧、溶解、中和、沉钒获得。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对传统钒的提取工艺依赖于炼铁产能而导致钒产能无法释放的问题,提出一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,该方法能独立提取钒钛磁铁矿中的钒,实现了高纯钒电解液的生产,降低能耗、减少废水排放。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1钙化焙烧

[0010] 将钒钛磁铁矿在氧化气氛下,600-1200℃煅烧1-10h,获得熟料;

[0011] 步骤2酸浸

[0012] 向熟料中加入稀硫酸,常温浸出,过滤获得浸出液和铁精矿;

[0013] 所述浸出液中V=1~20g/L,Mn=0.2~5g/L,Ti=0.1~1g/L;

[0014] 步骤3钒液分离

[0015] 将浸出液升温获得红钒(水合五氧化二钒)沉淀,过滤获得红钒和沉钒母液;

[0016] 步骤4还原

[0017] 煅烧还原:将硫磺、硫酸和红钒混合,低温煅烧获得硫酸氧钒和尾气,用水溶液溶解硫酸氧钒获得硫酸氧钒溶液;

[0018] 步骤5萃取分离

[0019] 使用萃取剂萃取步骤4所述硫酸氧钒溶液获得负载有机相和萃余液,以硫酸反萃负载有机相获得反萃液和空载有机相,杂质金属元素留在空载有机相中;所述反萃液为硫

酸氧钒溶液,所述反萃液经过电解还原,将钒价态还原到+3.5,制备得到钒电解液;

[0020] 步骤6锰的提取

[0021] 锰的沉淀:向萃余液中加入氢氧化钙和双氧水,将锰氧化形成沉淀,过滤获得钙锰渣;

[0022] 锰的提取:以硫酸浸出钙锰渣,并加入还原剂还原,过滤获得硫酸锰溶液和硫酸钙渣。

[0023] 步骤7钛的提取

[0024] 以双氧水继续反萃步骤5空载有机相获得含钛液,有机相返回萃取过程。

[0025] 进一步地,步骤1所述钒钛磁铁矿的主要组分及含量为 $V=0.5\sim 1.2\%wt$ , $Fe=40\sim 60\%wt$ , $Mn=0.05\sim 0.2\%wt$ , $Ti=2\sim 6\%wt$ , $Cr=0.1\sim 0.2\%wt$ 。

[0026] 进一步地,步骤1所述氧化气氛为空气或氧气。

[0027] 进一步地,步骤1将钒钛磁铁矿氧化气氛下,900-1200℃煅烧1.5-3h,获得熟料。

[0028] 进一步地,步骤2所述稀硫酸的浓度为2~10%wt,稀硫酸的用量为熟料质量的1.2~3.0倍,浸出时间为1~3h。

[0029] 进一步地,步骤3将浸出液升温至90-110℃,获得红钒(水合五氧化二钒)沉淀。

[0030] 进一步地,步骤3所述沉钒母液返回步骤2,用于浸出。

[0031] 进一步地,步骤4中所述硫磺、硫酸和红钒的质量比为1:9~12:12~13。优选的所述硫磺、浓硫酸和红钒的质量比为1:11:12.5。

[0032] 进一步地,步骤4所述硫酸的浓度为80~100%wt。

[0033] 进一步地,步骤4所述低温煅烧的温度为120~300℃,时间为1-5h,优选的温度为150~250℃,时间为2-4h。

[0034] 进一步地,步骤5萃取剂为P204和/或P507。所述萃取剂的浓度为10~50%wt,优选20-40%wt,其余为磺化煤油。

[0035] 进一步地,步骤6中氢氧化钙、锰和双氧水的用量比例为1.5~3:1~2:1。优选的用量为1.7~2.5:1.2~1.6:1。

[0036] 进一步地,步骤6中所述还原剂为二氧化硫气体和/或草酸,所述还原剂的用量为钙锰渣中锰质量的1.0~3.0倍,优选的用量为钙锰渣中锰质量的1.5~2.0倍。

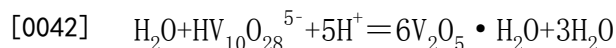
[0037] 进一步地,步骤6浸出时间为1~3h。

[0038] 进一步地,将步骤5萃余液返回步骤4用于溶解煅烧还原的硫酸氧钒。

[0039] 进一步地,将步骤6滤液返回步骤2用于配制稀硫酸。

[0040] 本发明的反应原理如下:

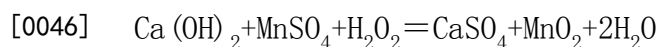
[0041] 生成红钒:



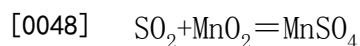
[0043] 红钒还原过程:



[0045] 锰氧化沉淀反应:



[0047] 锰溶出反应:



[0049]  $H_2SO_4 + C_2H_2O_4 + MnO_2 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$

[0050] 本发明从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0051] 1) 本发明将钒的提取过程独立于炼铁过程,从而释放了钒钛磁矿生产钒电解液的产能;

[0052] 2) 本发明直接从钒钛磁铁矿提钒制备电解液,避免了钒提取的钠和铵化工过程,成本低且环境压力小;

[0053] 3) 本发明实现了钒、锰、钛的分离提取。

## 附图说明

[0054] 图1为从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0055] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例公开了一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,所述钒钛磁铁矿的钒含量为 $V=0.8\%wt$ , $Mn=0.1\%wt$ , $Ti=3.0\%wt$ 。具体地,分离提取钒、锰、钛的方法包括以下步骤:

[0058] 步骤1钙化焙烧 $800^{\circ}C$ ,煅烧9h;

[0059] 步骤2稀酸或者步骤3的滤液,常温浸出5h,维持 $pH2-3$ ,过滤获得滤液和滤渣;

[0060] 步骤3将滤液升温至 $105^{\circ}C$ ,搅拌2h,过滤获得红钒和滤液,滤液返回步骤2用于浸出;

[0061] 步骤4将硫磺、硫酸、红钒,按照比例硫磺、浓硫酸和红钒的质量比为 $1:10:13$ 混合均匀,放入马弗炉中, $250^{\circ}C$ 煅烧5h;

[0062] 将步骤4得到的产物研磨成粉,加入水或者步骤5的萃余液中搅拌溶解,过滤获得硫酸氧钒溶液;

[0063] 步骤5使用 $40\%P507$ /煤油溶液,萃取步骤4的硫酸氧钒溶液获得负载有机相和萃余液,并以 $4.5M$ 硫酸反萃负载有机相,获得反萃液( $1.7M$ 的硫酸氧钒溶液)和空载有机相,萃余液返回步骤4;反萃液经过电解还原,将钒价态还原到 $+3.5$ ,获得钒电解液;以 $10\%$ 双氧水继续反萃空载有机相,获得钛液;

[0064] 步骤6当步骤4的萃余液中锰富集到 $5g/L$ 后,加氢氧化钙,维持 $pH=7\sim 8$ ,加入双氧水将锰氧化到四价,形成氧化锰与硫酸钙的混合渣,过滤获得锰钙渣和滤液,滤液返回步骤2;

[0065] 以硫酸浸出、 $SO_2$ 还原,将锰从锰钙渣中浸出,获得硫酸锰溶液和硫酸钙渣。

[0066] 经过检测,滤渣中 $V=0.03\%wt$ , $Mn=0.03\%wt$ , $Ti=0.5\%wt$ ,经计算, $V$ 回收率为 $96.5\%$ , $Mn$ 回收率为 $75\%$ , $Ti$ 回收率为 $83.2\%$ 。

[0067] 实施例2

[0068] 本实施例公开了一种从钒钛磁铁矿分离提取钒锰钛的方法,所述钒钛磁铁矿的钒含量为 $V=0.6\%wt$ , $Mn=0.15\%wt$ , $Ti=5.2\%wt$ 。具体地,分离提取钒、锰、钛的方法包括以下步骤:

[0069] 步骤1钙化焙烧1300℃,煅烧1h;

[0070] 步骤2稀酸或者步骤3的滤液,常温浸出2h,维持pH2-3,过滤获得滤液和滤渣;

[0071] 步骤3将滤液升温至90℃,搅拌5h,过滤获得红钒和滤液,滤液返回步骤2用于浸出;

[0072] 步骤4将硫磺、硫酸、红钒,按照比例硫磺、浓硫酸和红钒的质量比为1:12:13混合均匀,放入马弗炉中,300℃煅烧2h;

[0073] 将步骤4得到的产物研磨成粉,加入水或者步骤5的萃余液中搅拌溶解,过滤获得硫酸氧钒溶液;

[0074] 步骤5使用20%P507/煤油溶液,萃取步骤4的硫酸氧钒溶液获得负载有机相和萃余液,并以9M盐酸反萃负载有机相,获得反萃液(2.2M的二氯氧钒溶液)和空载有机相,萃余液返回步骤4;反萃液经过电解还原,将钒价态还原到+3.5,获得钒电解液;以5%双氧水循环反萃空载有机相,获得钛液;

[0075] 步骤6当步骤5的萃余液中锰富集到5g/L后,加氢氧化钙,维持pH=7~8,加入双氧水将锰氧化到四价,形成氧化锰与硫酸钙的混合渣,过滤获得锰钙渣和滤液,滤液返回步骤2;

[0076] 以草酸浸出,将锰从锰钙渣中浸出,获得硫酸锰溶液和钙渣。

[0077] 经过检测,滤渣中V=0.02%wt,Mn=0.04%wt,Ti=0.8%wt,经计算,V回收率为96.8%,Mn回收率为73.3%,Ti回收率为84.6%。

[0078] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

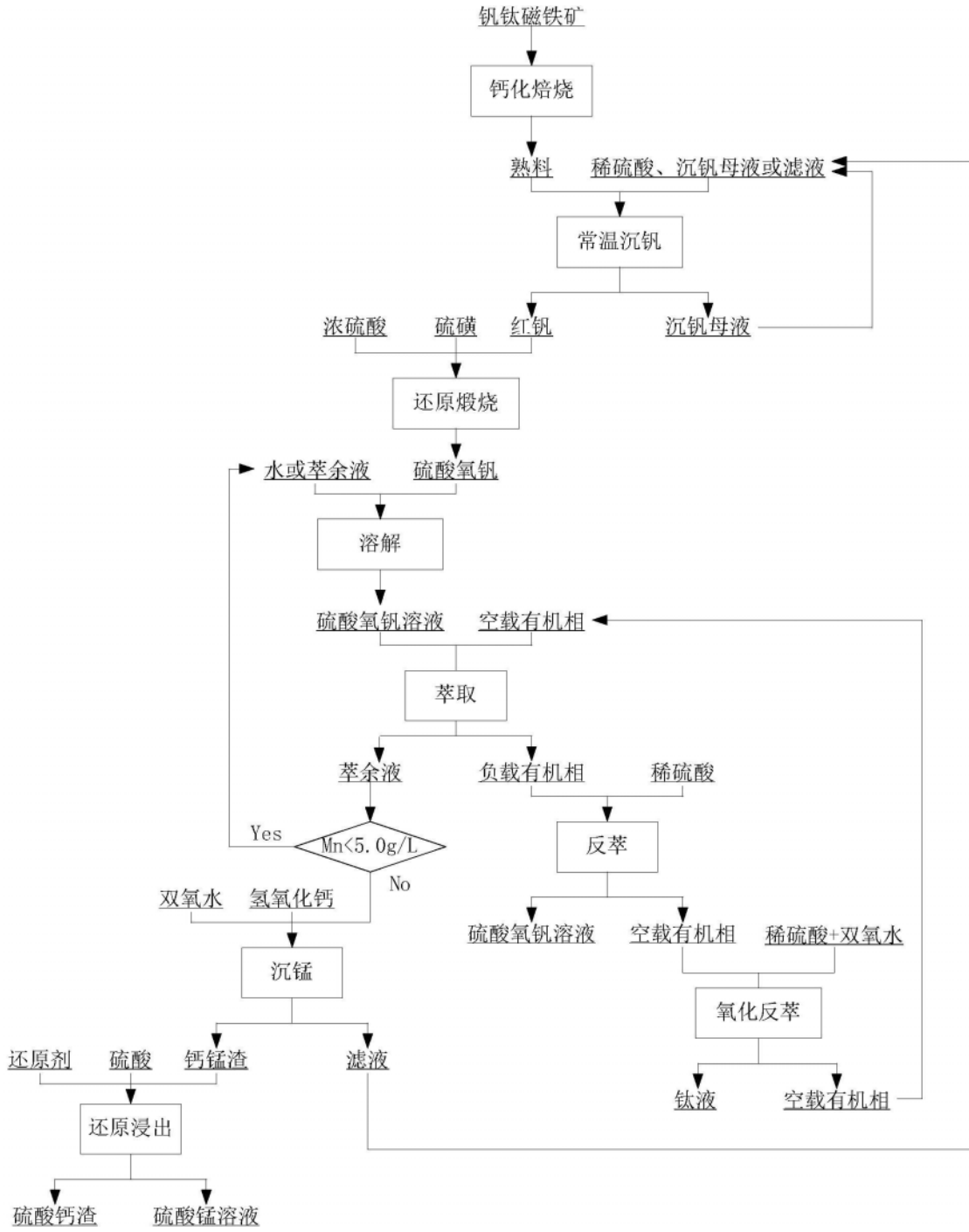


图1