



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115404360 B

(45) 授权公告日 2023.07.18

(21) 申请号 202211250738.4
 (22) 申请日 2022.10.13
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115404360 A
 (43) 申请公布日 2022.11.29
 (30) 优先权数据
 10-2021-0145223 2021.10.28 KR
 (73) 专利权人 韩国地质资源研究院
 地址 韩国大田
 (72) 发明人 全好锡 申宣明 申东柱 李东锡
 朱成浩
 (74) 专利代理机构 北京易光知识产权代理有限公司 11596
 专利代理师 梅丹丹 武晨燕

(51) Int.Cl.
 G22B 34/22 (2006.01)
 G22B 26/10 (2006.01)
 G22B 7/00 (2006.01)
 G22B 3/38 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 104805298 A, 2015.07.29
 CN 107177737 A, 2017.09.19
 KR 101187301 B1, 2012.10.02
 US 2008166281 A1, 2008.07.10
 US 2019048437 A1, 2019.02.14
 US 5431892 A, 1995.07.11

审查员 张芳

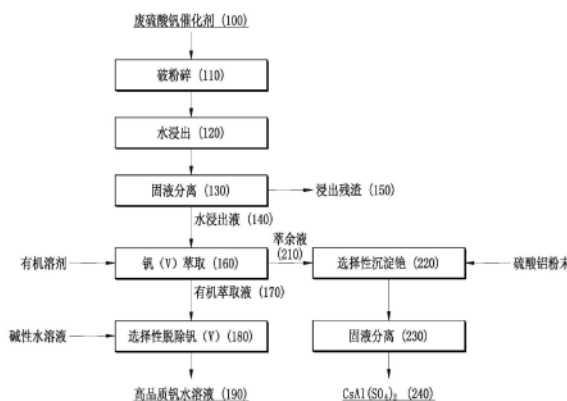
权利要求书3页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾

(57) 摘要

本发明提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯矾制备在内的湿式冶炼法从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铯的方法以及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾。



1. 一种从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯钒制备在内的湿式冶炼法从包含钒、铯、铁、二氧化硅、铝、钾、钠、钙及钛的废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铯,其特征在于,包括:

步骤(a-1),破粉碎废硫酸钒催化剂;

步骤(a-2),水浸出破粉碎的上述废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备包含阳离子状态的钒和铯的废硫酸钒水浸出液;

步骤(a-3),向上述废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液;

步骤(a-4),向上述钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液;以及

步骤(a-5),通过向用溶剂萃取钒后获得的上述萃余水溶液中放入铝化合物来以经反应、冷却后沉淀的铯钒的方式选择性地回收铯。

2. 根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在破粉碎废硫酸钒催化剂的上述步骤(a-1)中,使用选自颚式破碎机、旋回式破碎机、辊式破碎机、圆锥破碎机、锤式破碎机、滚筒式破碎机、振动磨、磨碎机、球磨机、棒磨机、砾磨机及自磨机组成的组中的一种以上的装置破粉碎上述废硫酸钒催化剂来制备破粉碎的废硫酸钒催化剂,上述破粉碎的废硫酸钒催化剂的粒子大小为10目~500目。

3. 根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在水浸出破粉碎的废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备废硫酸钒水浸出液和浸出残渣的上述步骤(a-2)中,上述水浸出条件为向水中放入破粉碎的废硫酸钒催化剂后在反应温度25℃~80℃、固液比1/10、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行10分钟~12小时。

4. 根据权利要求3所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,上述废硫酸钒水浸出液的钒浸出率为10%~99.9%。

5. 根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述有机溶剂为选自商品名为PC88A的2-乙基己基膦酸、商品名为D2EHPA的二-2-乙基己基膦酸、商品名为P507的单-2-乙基己酯、商品名为Cyanex 272的双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸、商品名为Versatic 10acid的烷基一元羧酸、商品名为TBP的磷酸三丁酯以及商品名为Cyanex923的三烷基氧膦组成的组中的一种以上。

6. 根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,

上述有机溶剂为具有1%~15%的皂化度的有机溶剂,

上述有机溶剂为选自商品名为PC88A的2-乙基己基膦酸、商品名为D2EHPA的二-2-乙基己基膦酸、商品名为P507的单-2-乙基己酯、商品名为Cyanex 272的双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸、商品名为Versatic10acid的烷基一元羧酸、商品名为TBP的磷酸三丁酯以及商品名为Cyanex923的三烷基氧膦组成的组中的一种以上。

7. 根据权利要求5所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在

向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,

使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件为向上述废硫酸钒水浸出液中放入上述有机溶剂后在反应温度 $15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $O/A=1\sim 4$ 、搅拌速度 $50\text{rpm}\sim 500\text{rpm}$ 的条件下进行2分钟 \sim 30分钟,

在上述条件中,O表示有机相,A表示水相。

8.根据权利要求5所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在pH为1至6的条件下,使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率为 $25\%\sim 95\%$ 。

9.根据权利要求6所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,

使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件为向上述废硫酸钒水浸出液中放入具有 $1\%\sim 15\%$ 的皂化度的上述有机溶剂后在反应温度 $15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $O/A=1\sim 4$ 、搅拌速度 $50\text{rpm}\sim 500\text{rpm}$ 的条件下进行2分钟 \sim 30分钟,

在上述条件中,O表示有机相,A表示水相。

10.根据权利要求6所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,使用具有 $1\%\sim 15\%$ 的皂化度的上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率为 $65\%\sim 99.5\%$ 。

11.根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述萃余水溶液中含有Na、Cs或K。

12.根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液的上述步骤(a-4)中,上述碱性水溶液为浓度为 $0.05\text{M}\sim 5\text{M}$ 范围的选自 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、NaOH及 Na_2CO_3 组成的组中的一种以上的碱性水溶液。

13.根据权利要求12所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,上述钒水溶液的钒脱除率为 $70\%\sim 99.99\%$ 。

14.根据权利要求1所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,在向用溶剂萃取钒后获得的萃余水溶液中放入铝化合物来以铯矾的方式选择性地回收铯的上述步骤(a-5)中,上述铝化合物为选自氯化铝、偏铝酸钠、铝粉、氢氧化铝、硫酸铝及矾土组成的组中的一种以上。

15.根据权利要求14所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,当在上述步骤(a-5)的萃余水溶液中形成上述铯矾时,铯沉淀率为 $60\%\sim 98\%$ 。

16.根据权利要求15所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法,其特征在于,上述铯矾的纯度为 $90\%\sim 99.1\%$ 。

17.一种钒水溶液,其特征在于,使用权利要求1至10、12及13中任一项所述的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法来制备。

18.一种铯矾,其特征在于,使用权利要求1、11、14至16中任一项所述的从硫酸钒催化

剂中选择性回收钒及铈的方法来制备。

从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法及通过该方法 制备的高品质钒水溶液和铯矾

技术领域

[0001] 本发明涉及从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾,更详细地,涉及通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯矾制备在内的湿式冶炼法从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铯的方法以及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾。

背景技术

[0002] 通常,钒具有高拉伸强度、硬度及耐疲劳性的特性,全部钒生产量的85%以上用作铁或非铁金属的合金原料,在石油化工及多种产业群中用作催化剂的原料。

[0003] 尤其,钒的硫酸催化剂在将 SO_2 气体氧化为 SO_3 气体的过程中用作催化剂。

[0004] 硫酸催化剂将 SiO_2 用作支撑体,在制备硫酸催化剂时,以降低工序温度的目的按照规定比例混合 V_2O_5 与Na、K、Cs等的氧化物。尤其,在将Cs加入硫酸催化剂的情况下,可以将工序温度降低约 $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 。以此为基础的商用化的钒硫酸催化剂内含有大约4%~10%的 V_2O_5 、15%~20%的 K_2SO_4 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、2%~5%的 Na_2SO_4 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、5%~15%的 Cs_2SO_4 或 $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、55%~70%的 SiO_2 。

[0005] 众所周知的,虽然使用后的钒硫酸催化剂可再生使用,但在催化剂的结束或在工序中出现破损或磨耗的情况下,全部废弃。

[0006] 并且,铯虽然已知为对人体具有致命性的放射性元素,但那指的是放射性同位素 ^{137}Cs 的情况,自然存在的铯大部分以安全的 ^{133}Cs 的方式存在。

[0007] 根据其化合物的不同,铯应用于原子钟、太阳能电池、红外线检测仪、分光光度计、燃料电池、特殊玻璃、荧光体、水处理等多种产业中。

[0008] 因此,本申请人以刻苦的努力进行从废硫酸催化剂中回收多种产业中使用的钒和铯的研究,发现通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯矾制备在内的湿式冶炼法从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铯的方法以及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾,从而完成本发明。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:中国授权专利第105986123号((专利授权日:2019年01月08日))

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 因此,本发明的目的在于,提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取及钒选择性脱除在内的湿式冶炼法,来从废硫酸钒催化剂中回收用作铁或非铁金属的合金原料并在石油化工及多种产业群中用作催化剂原料的钒的方法。

[0014] 并且,本发明的目的在,提供使用通过上述钒回收方法回收的钒制备的钒水溶液

以能够应用于产业系统中。

[0015] 并且,本发明的目的在于,提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铈矾制备在内的湿式冶炼法来从废硫酸钒催化剂中回收在原子钟、太阳能电池、红外线检测仪、分光光度计、燃料电池、特殊玻璃、荧光体、水处理等多种产业中应用的铈的方法。

[0016] 并且,本发明的的目的在于,提供使用通过上述铈回收方法回收的铈制备的铈矾以能够应用于产业系统中。

[0017] 本发明所要解决的问题不限于上述提及的技术问题,本发明所属技术领域的普通技术人员可以通过以下记载的内容明确理解未提及的其他技术问题。

[0018] 技术方案

[0019] 为了解决上述技术问题,根据本发明的一个方面,提供一种通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铈矾制备在内的湿式冶炼法从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铈的方法,包括:步骤(a-1),破粉碎废硫酸钒催化剂;步骤(a-2),水浸出破粉碎的上述废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备废硫酸钒水浸出液;步骤(a-3),向上述废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余(Raffinate)水溶液;步骤(a-4),向上述钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液;以及步骤(a-5),向用溶剂萃取钒后获得的上述萃余水溶液中放入铝化合物来以铈矾的方式选择性地回收铈。

[0020] 根据本发明的一实施例,在破粉碎废硫酸钒催化剂的上述步骤(a-1)中,使用选自颚式破碎机(Jaw Crusher)、旋回式破碎机(Gyratory Crusher)、辊式破碎机(Roller Crusher)、圆锥破碎机(Cone Crusher)、锤式破碎机(Hammermill Crusher)、滚筒式破碎机(Tumbling Mill)、振动磨(Vibration Mill)、磨碎机(Attrition Mill)、球磨机(Ball Mill)、棒磨机(Rod Mill)、砾磨机(Pebble Mill)及自磨机(Autogeneous Mill)组成的组中的一种以上的装置破粉碎上述废硫酸钒催化剂来制备破粉碎的废硫酸钒催化剂,上述破粉碎的废硫酸钒催化剂的粒子大小可以为10目(mesh)~500目。

[0021] 根据本发明的一实施例,在水浸出破粉碎的废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备废硫酸钒水浸出液和浸出残渣的上述步骤(a-2)中,上述水浸出条件可以为向水中放入破粉碎的废硫酸钒催化剂后在反应温度25℃~80℃、固液比1/10、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行10分钟~12小时。

[0022] 根据本发明的一实施例,上述废硫酸钒水浸出液的钒浸出率可以为10%~99.9%。

[0023] 根据本发明的一实施例,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述有机溶剂可以为选自2-乙基己基膦酸(2-ethyl hexyl phosphonic acid)(商品名:PC88A)、二-2-乙基己基磷酸(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)(商品名:D2EHPA)、单-2-乙基己酯(mono-2-ethyl hexyl ester)(商品名:P507)、双-(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid)(商品名:Cyanex 272)、烷基一元羧酸(alkyl monocarboxylic acid)(商品名:Versatic 10acid)、磷酸三丁酯(tributyl phosphate)(商品名:TBP)及三烷基氧磷(trialkylphosphine oxide)(商品名:

Cyanex923)组成的组中的一种以上。

[0024] 根据本发明的一实施例,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述有机溶剂可以为具有1%~15%的皂化度的有机溶剂,上述有机溶剂可以为选自由2-乙基己基膦酸(商品名:PC88A)、二-2-乙基己基膦酸(商品名:D2EHPA)、单-2-乙基己酯(商品名:P507)、双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(商品名:Cyanex 272)、烷基一元羧酸(商品名:Versatic 10acid)、磷酸三丁酯(商品名:TBP)及三烷基氧膦(商品名:Cyanex923)组成的组中的一中以上。

[0025] 根据本发明的一实施例,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件可以为向上述废硫酸钒水浸出液中放入上述有机溶剂后在反应温度15℃~40℃、O(有机相)/A(水相)=1~4、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行2分钟~30分钟。

[0026] 根据本发明的一实施例,在pH为1至6的条件下,使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以为25%~95%。

[0027] 根据本发明的一实施例,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件可以为向上述废硫酸钒水浸出液中放入具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂后在反应温度15℃~40℃、O(有机相)/A(水相)=1~4、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行2分钟~30分钟。

[0028] 根据本发明的一实施例,使用具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以为65%~99.5%。

[0029] 根据本发明的一实施例,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述萃余水溶液中可以含有Na、Cs或K。

[0030] 根据本发明的一实施例,在向钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液的上述步骤(a-4)中,上述碱性水溶液可以为浓度为0.05M~5M范围的选自由 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、NaOH及 Na_2CO_3 组成的组中的一种以上的碱性水溶液。

[0031] 根据本发明的一实施例,上述钒水溶液的钒脱除率可以为70%~99.99%。

[0032] 根据本发明的一实施例,在向用溶剂萃取钒后获得的萃余水溶液中放入铝化合物来以铯矾的方式选择性地回收铯的上述步骤(a-5)中,上述铝化合物可以为选自氯化铝、偏铝酸钠、铝粉、氢氧化铝、硫酸铝及矾土组成的组中的一种以上。

[0033] 根据本发明的一实施例,当在上述步骤(a-5)的萃余水溶液中形成上述铯矾时,铯沉淀率可以为60%~98%。

[0034] 根据本发明的一实施例,上述铯矾的纯度可以为90%~99.1%。

[0035] 并且,根据本发明的再一方面,提供通过上述从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法制备的钒水溶液。

[0036] 并且,根据本发明的还有一方面,提供通过上述从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法制备的铯矾。

[0037] 发明的效果

[0038] 本发明通过提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取及钒选择性脱除在内的湿式冶炼法,来从废硫酸钒催化剂中回收用作铁或非铁金属的合金原料并在石油化工及多种产业群中用作催化剂原料的钒的方法,来节减处理废弃物的费用,还节减回收钒的费用。

[0039] 并且,本发明提供使用通过上述钒回收方法回收的钒制备的钒水溶液以能够应用于产业系统中,因此适用范围广泛。

[0040] 并且,本发明提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯钒制备在内的湿式冶炼法,来从废硫酸钒催化剂中回收在原子钟、太阳能电池、红外线检测仪、分光光度计、燃料电池、特殊玻璃、荧光体、水处理等多种产业中应用的铯的方法,具有环保性和经济性。

[0041] 并且,本发明提供使用通过上述铯回收方法回收的铯制备的铯钒以能够应用于产业系统中,因此适用范围广泛。

[0042] 本发明的效果不限于上述效果,应该理解的是,本发明的效果还包括能够通过本发明的详细说明或发明要求保护范围中记载的发明的结构推论出来的所有效果。

附图说明

[0043] 图1为本发明一实施例的从废硫酸钒催化剂中回收钒及铯的方法的工序流程图。

[0044] 图2为本发明一实施例的废硫酸钒催化剂的X射线衍射(XRD)结晶结构分析曲线图。

[0045] 图3a为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属(V,Fe)的物料平衡(Mass Balance)数据。

[0046] 图3b为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属(Ca,Al)的物料平衡(Mass Balance)数据。

[0047] 图3c为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属(Si,Ti)的物料平衡(Mass Balance)数据。

[0048] 图3d为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属(Na,Cs)的物料平衡(Mass Balance)数据。

[0049] 图3e为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属(K)的物料平衡(Mass Balance)数据。

[0050] 图4为本发明一实施例的铯钒的X射线衍射结晶结构曲线图。

具体实施方式

[0051] 以下,参照附图详细说明本发明的优选实施例。

[0052] 参照附图及详细后述的实施例,可以明确理解本发明的优点、特征以及实现它们的方法。

[0053] 但是,本发明不限于以下公开的实施例,而是能够以多种不同的形式实现,提供这些实施例仅仅是为了使本发明的公开得以完整,并且向本发明所属技术领域的普通技术人员充分地告知本发明的范畴,本发明仅由发明要求保护范围定义。

[0054] 并且,在对本发明进行说明的过程中,对相关公知技术的说明若判断为混淆对本

发明的要旨,则将省略其详细说明。

[0055] 以下,详细说明本发明。

[0056] 从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法

[0057] 本发明提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取及钒选择性脱除在内的湿式冶炼法,来从废硫酸钒催化剂中回收用作铁或非铁金属的合金原料并在石油化工及多种产业群中用作催化剂原料的钒的方法。

[0058] 并且,本发明提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯钒制备在内的湿式冶炼法来从废硫酸钒催化剂中回收在原子钟、太阳能电池、红外线检测仪、分光光度计、燃料电池、特殊玻璃、荧光体、水处理等多种产业中应用的铯的方法。

[0059] 本发明的从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法为通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯钒制备在内的湿式冶炼法从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒和铯的方法,包括:步骤(a-1),破粉碎废硫酸钒催化剂;步骤(a-2),水浸出破粉碎的上述废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备废硫酸钒水浸出液;步骤(a-3),向上述废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余(Raffinate)水溶液;步骤(a-4),向上述钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液;以及步骤(a-5),向用溶剂萃取钒后获得的上述萃余水溶液中放入铝化合物来以铯钒的方式选择性地回收铯。

[0060] 本发明通过提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取及钒选择性脱除在内的湿式冶炼法,来从废硫酸钒催化剂中回收用作铁或非铁金属的合金原料并在石油化工及多种产业群中用作催化剂原料的钒的方法,来节减处理废弃物的费用,还节减回收钒的费用。

[0061] 并且,本发明提供通过包括水浸出、固液分离、钒溶剂萃取、钒选择性脱除及铯钒制备在内的湿式冶炼法来从废硫酸钒催化剂中回收在原子钟、太阳能电池、红外线检测仪、分光光度计、燃料电池、特殊玻璃、荧光体、水处理等多种产业中应用的铯的方法,具有环保性和经济性。

[0062] 其中,作为一例,上述废硫酸钒催化剂可以含有3.51%的V、0.5%的Fe、0.42%的Ca、22.8%的Si、0.75%的Al、0.04%的Ti、5.8%的K、1.5%的Na、2.2%的Cs,在X射线衍射结晶结构分析中,SiO₂以主峰(main peak)的形式存在,由V₂O₅、KAl(SO₄)₂等多种晶相组成。

[0063] 而且,在破粉碎废硫酸钒催化剂的上述步骤(a-1)中,使用选自颚式破碎机、旋回式破碎机、辊式破碎机、圆锥破碎机、锤式破碎机、滚筒式破碎机、振动磨、磨碎机、球磨机、棒磨机、砾磨机及自磨机组成的组中的一种以上的装置破粉碎上述废硫酸钒催化剂来制备破粉碎的废硫酸钒催化剂,上述破粉碎的废硫酸钒催化剂的粒子大小可以为10目~500目。

[0064] 在此情况下,优选地,上述破粉碎的废硫酸钒催化剂的粒子大小可以为20目~400目,更优选地,可以为30目~300目。

[0065] 并且,在水浸出破粉碎的废硫酸钒催化剂后,通过固液分离来制备废硫酸钒水浸出液和浸出残渣的上述步骤(a-2)中,上述水浸出条件可以为向水中放入破粉碎的废硫酸钒催化剂后在反应温度25℃~80℃、固液比1/10、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行10分钟~12小时。

[0066] 其中,若上述水浸出条件脱离上述范围,则会具有水浸出效率减少而不经济的缺

点。

[0067] 而且,上述废硫酸钒水浸出液的钒浸出率可以为10%~99.9%。

[0068] 在此情况下,上述废硫酸钒水浸出液在反应温度为25℃~50℃时的钒浸出率可以比在反应温度为50℃~80℃时的钒浸出率增加。

[0069] 并且,上述废硫酸钒水浸出液在反应时间为5分钟~90分钟时的钒浸出率可以比在反应时间为90分钟~360分钟时的钒浸出率增加。

[0070] 而且,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述有机溶剂可以为选自由2-乙基己基膦酸(商品名:PC88A)、二-2-乙基己基膦酸(商品名:D2EHPA)、单-2-乙基己酯(商品名:P507)、双-(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(商品名:Cyanex 272)、烷基一元羧酸(商品名:Versatic 10acid)、磷酸三丁酯(商品名:TBP)及三烷基氧膦(商品名:Cyanex923)组成的组中的一种以上。

[0071] 其中,在上述有机溶剂萃取中可以使用煤油作为稀释剂。

[0072] 并且,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述有机溶剂可以为具有1%~15%的皂化度的有机溶剂,上述有机溶剂可以为选自由2-乙基己基膦酸(商品名:PC88A)、二-2-乙基己基膦酸(商品名:D2EHPA)、单-2-乙基己酯(商品名:P507)、双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(商品名:Cyanex272)、烷基一元羧酸(商品名:Versatic 10acid)、磷酸三丁酯(商品名:TBP)及三烷基氧膦(商品名:Cyanex923)组成的组中的一中以上。

[0073] 而且,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件可以为向上述废硫酸钒水浸出液中放入上述有机溶剂后在反应温度15℃~40℃、O(有机相)/A(水相)=1~4、搅拌速度50rpm~500rpm的条件下进行2分钟~30分钟。

[0074] 其中,若上述有机溶剂萃取条件脱离上述范围,则会具有减少钒萃取效率而不经济的缺点。

[0075] 并且,在pH为1至6的条件下,使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以为25%~95%。

[0076] 在此情况下,在pH为1~3的条件下使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以比在pH为3~6的条件下的钒萃取率增加。

[0077] 而且,使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以随着上述有机溶剂的浓度从0.01M向5M增加而增加。

[0078] 并且,使用上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以随着O(有机相)/A(水相)的比例从0.05向10增加而增加。

[0079] 而且,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,使用上述有机溶剂萃取钒的实验条件可以为向上述废硫酸钒水浸出液中放入具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂后在反应温度15℃~40℃、O(有机相)/A(水相)=1~4、搅拌速度

50rpm~500rpm的条件下进行2分钟~30分钟。

[0080] 其中,若上述具有1%~15%的皂化度有机溶剂萃取实验条件脱离上述范围,则会具有不经济的缺点。

[0081] 并且,使用具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以为65%~99.5%。

[0082] 在此情况下,使用具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂萃取的钒有机萃取液的钒萃取率可以随着皂化度从1%向15%增加而增加。

[0083] 并且,在以逆流萃取方式使用具有1%~15%的皂化度的上述有机溶剂萃取钒有机萃取液时,逆流三级萃取方式的钒萃取率可以比逆流二级萃取方式增加,逆流二级萃取方式的钒萃取率可以比逆流一级萃取方式增加。

[0084] 而且,逆流萃取方式为逆向(count current)萃取方法。即,为两种流体的流动方向相反的萃取方法。

[0085] 其中,上述逆流三级萃取方式可以为当从一级放入进料(feed)溶液时从三级放入萃取剂的方法。在此情况下,上述逆流三级萃取方式可以选择性地更为浓缩及提纯金属离子。

[0086] 而且,在向废硫酸钒水浸出液中放入作为阳离子交换萃取剂的有机溶剂来获得用溶剂萃取钒的钒有机萃取液及用溶剂萃取钒后剩余的萃余水溶液的上述步骤(a-3)中,上述萃余水溶液中可以含有Na、Cs或K。

[0087] 其中,上述萃余水溶液可以为溶液萃取钒后剩余的溶液。

[0088] 并且,在向钒有机萃取液中放入碱性水溶液选择性地脱除钒来制备钒水溶液的上述步骤(a-4)中,上述碱性水溶液可以为浓度为0.05M~5M范围的选自 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、NaOH及 Na_2CO_3 组成的组中的一种以上的碱性水溶液。

[0089] 在此情况下,上述碱性水溶液的浓度为0.7M~5M时的钒的脱除效率可以比碱性水溶液的浓度为0.05M~0.7M时增加。

[0090] 并且,上述碱性水溶液的O/A比例为1~2时的钒的脱除效率可以比碱性水溶液的O/A比例为2~3时增加。

[0091] 而且,上述钒水溶液的钒脱除率可以为70%~99.99%。

[0092] 并且,在向用溶剂萃取钒后获得的萃余水溶液中放入铝化合物来以铯矾的方式选择性地回收铯的上述步骤(a-5)中,上述铝化合物可以为为选自氯化铝、偏铝酸钠、铝粉、氢氧化铝、硫酸铝及矾土组成的组中的一种以上。

[0093] 而且,当在上述步骤(a-5)的萃余水溶液中形成上述铯矾时,铯沉淀率可以为60%~98%。

[0094] 其中,上述铯沉淀率可以随着上述铝化合物含量的增加而增加。

[0095] 并且,上述铯矾的纯度可以为90%~99.1%。

[0096] 图1为本发明一实施例的从废硫酸钒催化剂中回收钒及铯的方法的工序流程图。

[0097] 参照图1,可以在使用破粉碎装置破粉碎110废硫酸钒催化剂100后,放入水来水浸出120钒和金属离子。

[0098] 然后,可以对上述水浸出钒和金属离子的水浸出液进行固液分离130来分离水浸出液140与浸出残渣150。

[0099] 然后,可以通过向上述水浸出液140放入有机溶剂来萃取160钒来形成有机萃取液170后,获得萃取钒后剩下的萃余水溶液210。

[0100] 向上述有机萃取液170放入碱性水溶液选择性地脱除180钒来制备高品质钒水溶液190,从而可以从废硫酸钒催化剂中回收钒。

[0101] 而且,向上述萃余水溶液210放入硫酸铝粉末反应后通过固液分离来制备铯矾($\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$),从而可以从废硫酸钒催化剂中回收铯。

[0102] 使用从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法制备的高品质钒水溶液和铯矾

[0103] 本发明提供使用通过上述钒回收方法回收的钒制备的钒水溶液以能够应用于产业系统中。

[0104] 并且,本发明提供使用通过上述钒回收方法回收的钒制备的钒水溶液以能够应用于产业系统中,因此适用范围广。

[0105] 而且,本发明提供使用通过上述铯回收方法回收的铯制备的铯矾以能够应用于产业系统中。

[0106] 并且,本发明提供使用通过上述铯回收方法回收的铯制备的铯矾以能够应用于产业系统中,因此适用范围广。

[0107] 具体地,本发明提供通过上述从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法制备的钒水溶液。

[0108] 并且,本发明提供通过上述从硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法制备的铯矾。

[0109] 以下,通过实施例更为详细地说明本发明,但是。下述实施例仅用于更为具体地说明本发明,本发明的范围不限于下述实施例。下述实施例可以在本发明的范围内通过本发明所属技术领域的普通技术人员进行适当的修正、变形。

[0110] 准备例

[0111] 为了从硫酸钒催化剂中选择性地回收钒及铯,首先准备废硫酸钒催化剂。

[0112] 上述废硫酸钒催化剂的组成如下述表1所示。

[0113] 如下述表1所示,废硫酸钒催化剂包含3.51%的V、0.5%的Fe、0.42%的Ca、22.8%的Si、0.75%的Al、0.04%的Ti、5.8%的K、1.5%的Na、2.2%的Cs,如图2所示, SiO_2 以主峰的形式存在,由 V_2O_5 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 等多种晶相组成。

[0114] 图2为本发明一实施例的废硫酸钒催化剂的X射线衍射结晶结构分析曲线图。

[0115] 表1

元素 (Elements)	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	K	Na	Cs
重量百分比 (Wt.%)	3.51	0.5	0.42	22.8	0.75	0.04	5.8	1.5	2.2

[0117] 实施例

[0118] 实施例1.废硫酸钒催化剂的水浸出

[0119] 使用球磨机粉碎上述准备例的废硫酸钒催化剂后,利用筛分机(sieve shaker)以

100目为基准实施粒度分离。以具有比100目小的粒度的粉末为对象进行水浸出实验,比100目大的粒子重新放入球磨机进行粉碎。

[0120] 水浸出实验在固液比1/10、搅拌速度200rpm的条件下,如下述表2至表4所示,在25℃~80℃范围的反应温度下进行6小时。

[0121] 在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及25℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率

[0122] 表2

分钟 (min)	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	K	Cs	pH
5	86.4	25.9	52.4	0.01	20.0	46.8	94.7	72.6	81.5	1.35
10	92.2	26.7	56.1	0.01	20.3	44.8	95.4	77.5	85.0	1.41
20	97.0	27.2	63.1	0.01	19.9	43.3	98.8	85.2	95.4	1.4
30	99.6	28.7	67.4	0.01	20.8	45.3	100	88.8	100	1.45
45	92.7	27.1	64.2	0.02	20.9	43.3	98.8	86.8	99.2	1.44
60	93.3	29.8	69.3	0.01	21.2	43.3	100	88.2	99.6	1.46
90	93.5	30.1	69.3	0.02	22.2	42.5	99.4	88.3	98.1	1.46
120	93.6	30.6	70.0	0.02	22.9	42.0	100	88.5	97.7	1.44
180	89.0	33.0	71.9	0.02	23.7	38.3	99.4	86.2	96.9	1.45

[0123]

240	85.7	34.8	71.3	0.02	24.8	36.3	100	85.8	96.5	1.45
360	78.7	36.8	73.1	0.02	27.3	32.6	99.4	86.0	96.2	1.41

[0124]

[0125] 上述表2为在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及25℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率。

[0126] 参照上述表2,在25℃的温度下使用三次蒸馏水浸出V废催化剂时,在30分钟时的V的浸出率为99.6%。在此情况下,检测出28.7%的Fe、67.4%的Ca、0.01%的Si、20.8%的Al、45.3%的Ti、99.9%的Na、88.8%的K、99.9%的Cs。30分钟后开始,V的进出量减少,但与此对照地,Fe、Ca、Al等杂质在浸出液内的浓度却随着时间的增加而增加。

[0127] 在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及50℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率

[0128] 表3

[0129]

分钟	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	K	Cs	pH
5	44.7	23.5	46.1	0	16.5	0	95.3	78.0	89.3	1.27
10	48.3	25.4	54.8	0	20.0	0	95.9	89.4	90.0	1.24
20	37.4	27.1	56.3	0	22.4	0	97.7	88.6	85.9	1.22
30	31.2	28.6	56.1	0	26.5	0	99.4	83.9	93.7	1.25
45	29.8	32.5	58.0	0	28.3	0	99.4	81.9	89.6	1.21

60	28.4	37.2	58.5	0	31.9	0	100.6	83.5	85.6	1.29
90	27.3	40.5	60.0	0	35.5	0	98.3	84.5	77.8	1.25
120	25.2	46.8	62.5	0	40.8	0	97.7	85.9	75.2	1.15
180	24.2	52.3	62.6	0	46.4	0	98.8	92.7	73.3	1.14
240	23.2	56.4	62.8	0	50.0	0	98.8	87.2	71.5	1.11
360	23.2	62.8	63.0	0	56.3	0	98.8	96.6	71.9	1.24

[0130] 上述表3为在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及50℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率。

[0131] 参照上述表3,在50℃的温度下浸出时,V的浸出率随时间的增加而减少,最终示出23.2%的浸出率,Cs的浸出率从最大90%减少至71.9%。此外,Fe、Ca、Al、Na以及K的浸出率却随着时间持续增加,在360分钟时,分别浸出62.8%的Fe、63%的Ca、56.3%的Al、98.8%的Na、96.6%的K。

[0132] 在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及80℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率

[0133] 表4

[0134]

分钟	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	K	Cs	pH
5	10.9	24.6	41.3	0	39.8	0	96.5	78.0	79.2	1.18
10	13.6	34.8	51.8	0	54.8	0	99.4	89.4	81.1	1.19
20	13.4	44.4	55.1	0	66.3	0	100.2	88.6	80.0	1.27
30	12.7	47.8	56.2	0	76.2	0	98.8	83.9	79.2	1.17
45	12.3	51.0	57.6	0	81.5	0	99.4	81.9	80.0	1.18
60	12.2	54.4	58.0	0	86.1	0	100.6	83.5	81.1	1.11
90	12.0	56.2	59.7	0	93.1	0	98.2	84.5	75.5	1.09
120	11.4	55.7	59.3	0	94.1	0	98.8	85.9	73.2	1.1
180	11.6	57.4	62.1	0	99.3	0	99.4	92.7	72.5	1.14
240	10.8	54.7	61.1	0	98.8	0	99.4	87.2	72.5	1.06
360	10.8	54.7	62.3	0	99.7	0	98.8	96.6	71.7	1.15

[0135] 上述表4为在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm以及80℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂时的浸出率。

[0136] 参照上述表4,在80℃的条件下水浸出时,可知V的浸出率保持在非常低的约10%,在360分钟时,Cs示出约71.7%的浸出率。此外,Fe、Ca、Al、Na以及K的浸出率却随着时间持续增加,在360分钟时,分别浸出54.7%的Fe、62.3%的Ca、99.7%的Al、98.8%的Na、96.6%的K。

[0137] 通过随反应温度的废硫酸钒催化剂的水浸出实验结果可知,V的浸出率随反应温度的增加而大幅减少,并且,可知在25℃时,Cs显出最高的99.9%以上的浸出率。

[0138] 而且,在25℃的条件下,30分钟以后的V的浸出率减少,因此,在用来从废硫酸钒催化剂中回收V及Cs的水浸出实验中确认到最佳条件为反应温度25℃、反应时间30分钟。

[0139] 实施例2.废硫酸钒水浸出液的有机溶剂萃取

[0140] 向上述实施例1的废硫酸钒水浸出液中放入有机溶剂来对钒进行有机溶剂萃取。

[0141] 其中,上述实施例1的废硫酸钒水浸出液的组成为下述表5所示的在蒸馏水、固液比1/10、搅拌速度200rpm、25℃的条件下水浸出废硫酸钒催化剂30分钟时的浸出率组成。

[0142] 表5

[0143]

	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
进料(Feed)	3518	130.9	285.6	12.4	190.7	16.8	1600	2600	6490	1.5

[0144] 参照上述表5,上述实施例1的废硫酸钒水浸出液内含有3518mg/L的V、130.9mg/L的Fe、285.6mg/L的Ca、12.4mg/L的Si、190.7mg/L的Al、16.8mg/L的Ti、1600mg/L的Na、2600mg/L的Cs、6490mg/L的K。

[0145] 而且,进行了用来查明根据平行pH的有价金属萃取倾向的实验。向250mL的烧杯加入100mL的浸出液(进料液(Feed))与100mL的1M(mol/L)的D2EHPA(二-2-乙基己基磷酸)(O/A=1)后使用磁棒以250rpm~500rpm的速度搅拌来充分进行萃取反应。

[0146] 水浸出液使用了通过作为最佳条件的反应温度25℃、反应时间30分钟后获得的溶液。利用氨水溶液调节平行pH,当到达目标pH时,进行10分钟的萃取后,在分液漏斗(separation funnel)中进行相分离。

[0147] 在各不同平行pH中连续进行该过程。下述表6示出根据平行pH的有价金属的萃取率。

[0148] 在D2EHPA有机溶剂、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率

[0149] 表6

[0150]

Eq. pH	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K
1.28	75.4	99.0	39.5	64.3	11.3	100	0.0	0.0	0.0
1.51	80.6	100	52.7	63.5	35.3	100	0.1	0.0	0.0
2.15	90.9	100	92.6	54.8	93.2	100	0.2	0.0	0.0
2.58	93.7	100	97.9	55.7	100	100	0.1	1.8	0.1

[0151]

3	92.5	100	99.0	46.1	100	100	3.8	5.3	0.2
3.47	74.4	100	100	47.8	100	100	9.1	2.5	6.0
4.04	57.2	100	100	37.4	100	100	12.5	11.3	12.0
4.5	50.2	100	100	12.2	100	100	15.6	0.0	15.0
5.02	29.8	100	100	0.0	100	100	23.2	17.8	25.8
5.51	0	100	100	0	100	100	30.0	19.3	33.4

[0152] 上述表6为在D2EHPA有机溶剂、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率。

[0153] 通过上述表6可知,当利用1mol/L的D2EHPA时,初始平行pH为1.28,在此情况下,萃取出75.4%的V、99%的Fe、39.5%的Ca、64.3%的Si、11.3%的Al,Ti被全部萃取出来,但未发生Na、Cs、K的萃取。

[0154] 在比较不同平行pH的有价金属的萃取率时,最先萃取Ti和Fe,在萃取V、Al、Ca后,当平行pH到达3以上时,才开始萃取碱金属Na、Cs、K。

[0155] 当平行pH为2.58时,V的萃取率最高。在其以上的pH区间,V的萃取率随着pH的增加而减少。这是因为钒从有机相向水溶液中逆萃取,当平行pH到达5.51时,在于有机相的V被全部逆萃取,经分析得出与进料液相似的组成。在此情况下,微量的Si与之一同逆萃取,但Fe、Ca、Al以及Ti仍留在有机相中。

[0156] 在不同浓度的D2EHPA有机溶剂、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率

[0157] 分别使用0.35M、0.5M、0.7M、1M浓度的D2EHPA在O/A=1的条件下进行溶剂萃取来观察根据D2EHPA的浓度的有价金属的萃取情况。溶剂萃取实验在125mL的分液漏斗中进行10分钟。下述表7示出根据D2EHPA浓度的有价金属的萃取率。

[0158] 表7

[0159]	Conc. D2EHPA (mol/L)	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
	0.35	54.9	97.5	1.4	66.5	7.7	100.0	0.1	0.0	0.2	1.38
	0.5	63.2	99.7	9.4	68.1	9.7	100.0	0.0	0.0	0.2	1.31
[0160]	0.7	69.7	100.0	24.2	64.9	8.8	100.0	0.0	0.0	0.8	1.30
	1	74.6	100.0	41.3	66.0	20.1	100.0	0.1	0.4	0.6	1.29

[0161] 上述表7为在0.35M、0.5M、0.7M、1M浓度的D2EHPA、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率。

[0162] 通过上述表7可知,V在0.35mol/L、0.5mol/L、0.7mol/L以及1mol/L的D2EHPA中的萃取率分别为54.9%、63.2%、69.7%以及74.6%,萃取率随着D2EHPA浓度的升高而增加。可以确认Fe在0.35mol/L的D2EHPA中萃取97.5%,在0.7mol/L的浓度下全部萃取。可知Ca、Al的萃取率也随着D2EHPA浓度的增加而增加,在1mol/L的浓度下,分别萃取约41.3%以及20.1%,Ti在所有浓度中全部被萃取。而且,Na、Cs、K等碱金属在所有的D2EHPA浓度范围中萃取不足1%。

[0163] 在D2EHPA有机溶剂、不同O/A比例、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率

[0164] 下述表8和表9示出根据不同O/A比例(有机相/水相的比例(organic phase/aqueous phase ratio))的溶剂萃取实验结果。

[0165] 表8

[0166]	O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
	0.5	56.7	100	0.3	53.7	3.8	100	0.1	0.0	0.1	1.31
	1	68.7	100	23.8	58.8	9.2	100	0.1	0.0	0.2	1.3
	1.5	77.0	100	32.2	57.6	35.7	100	0.1	0.0	0.5	1.27

2	80.0	100	38.0	57.1	38.1	100	0.2	0.0	0.3	1.26
4	85.0	100	44.5	57.1	47.9	100	0.2	0.0	0.3	1.22

[0167] 上述表8为在0.7M的D2EHPA、O/A=0.5、1、1.5、2、4、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率。

[0168] 如上述表8所示,可以确认V的萃取率随着O/A比例的增加而增加,最大达到85%。

[0169] Fe和Ti在所有的O/A比例中全部被萃取,未在萃余液中分析到,Ca、Si、Al分别示出44.5%、57.1%、47.9%的萃取率。确认到碱金属Na、K、Cs几乎未被萃取。

[0170] 表9

[0171]

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
0.5	61.6	100	0.0	63.3	0.8	100	0.1	0.3	0.5	1.33
1	72.6	100	41.2	63.8	4.2	100	0.1	0.4	0.6	1.29
1.5	80.3	100	41.9	63.3	20.5	100	0.2	0.3	0.6	1.28
2	84.6	100	48.1	63.3	32.1	100	0.1	0.3	0.7	1.26
4	88.1	100	53.1	64.4	42.7	100	0.2	0.4	0.7	1.21

[0172] 上述表9为在1M的D2EHPA、O/A=0.5、1、1.5、2、4、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下对废硫酸钒水浸出液进行有机溶剂萃取时的萃取率。

[0173] 如上述表9所示,当利用1mol/L的D2EHPA时,有价金属的萃取率随O/A比例的增加而增加。当O/A比例为4时,V的萃取率为最高的88.1%。可以看到Ti、Fe在所有的O/A比例中均被全部萃取,未在萃余液中分析到,Si的萃取率保持约63%。可以确认Ca和Al在O/A=4的条件下分别被萃取53.1%、42.7%,Na、K、Cs被萃取不足的1%的微量。

[0174] 通过各以不同浓度的O/A比例进行溶剂萃取实验的结果可以确认,有价金属的萃取率随D2EHPA的浓度和O/A比例的增加而增加。其中,可知Ti和Fe最先被萃取,V、Ca、Al依次被萃取。碱金属则有其他多价阳离子先被萃取后再被萃取的倾向。

[0175] 并且,V的萃取率最高的条件确认为使用1mol/L的D2EHPA且采用O/A比例为4时,萃取率约为88%,使用0.7M的D2EHPA无法全部萃取V。

[0176] 因此,将在不发生Cs的萃取的条件下V的萃取率最高的0.7M的D2EHPA确定为最佳浓度。

[0177] 实施例3.废硫酸钒水浸出液的皂化的有机溶剂萃取

[0178] 向上述实施例1的废硫酸钒水浸出液中放入皂化的有机溶剂来对钒进行皂化的有机溶剂萃取。

[0179] 进行了0.7M的D2EHPA的皂化的溶剂萃取实验。使用5mol/L的NaOH进行D2EHPA的皂化,分别采用3%、5%、7%皂化度在O/A=1的条件下进行溶剂萃取实验。

[0180] 以进料液的组成为基准计算萃取率如下述表10所示。

[0181] 其中,废硫酸钒水浸出液使用在作为浸出最佳条件的反应温度25℃、反应时间30分钟后获得的溶液。

[0182] 在皂化为3%、5%、7%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0183] 表10

[0184]

皂化度	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
-----	---	----	----	----	----	----	----	----	---	----

3%	75	100	27.1	69	32.8	100	-29.7	1.2	0.3	1.38
5%	76	100	32.5	70	34	100	-28.6	1.6	0.5	1.46
7%	76.8	100	36.5	72.4	39.2	100	-25.4	2.0	1.6	1.51

[0185] 上述表10为在皂化为3%、5%、7%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、O/A=1、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0186] 观察上述表10,可以看到平行pH随皂化度的增加而增加,与上述表8所示的未皂化的0.7M的D2EHPA相比,可以确认除Na以外的所有有价金属的萃取率增加了。

[0187] 在V的情况下,在采用的皂化度范围中表现出相似的约75%~76%的萃取率。据此,将0.7M的D2EHPA的皂化度采用为3%,进行逆流多级模拟萃取实验。

[0188] 利用皂化为3%的0.7M的D2EHPA进行逆流三级模拟萃取实验,结果如表11所示。

[0189] 在皂化为3%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0190] 表11

[0191]

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
R9	93.1	100	58.2	39.7	80.3	100	-50	0.0	9.8	1.37
R11	86.7	100	15.4	46.3	54.3	100	1.3	0.4	10.5	1.29
R12	70.6	100	0.4	47.9	23.8	100	0.6	0.4	10.7	1.33

[0192] *R9:萃取三级萃余液,R11:萃取二级萃余液,R12:萃取一级萃余液

[0193] 上述表11为在皂化为3%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0194] 观察上述表11,当利用皂化为3%的0.7mol/L的D2EHPA以O/A比例为1.5的条件进行逆流三级萃取时,V的萃取率约为93.1%,Ca萃取58.2%,Si萃取39.7%,Al萃取80.3%,K萃取9.8%,Fe和Ti被全部萃取。

[0195] 在皂化为5%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0196] 利用皂化为5%的0.7M的D2EHPA的逆流三级模拟萃取实验结果如下述表12所示。

[0197] 表12

[0198]

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
R9	94.2	100	63.6	25.3	89.4	100	-98.8	1.2	12.2	1.44
R11	87.2	100	12.1	61.1	63.0	100	2.8	2.4	12.5	1.27
R12	76.6	100	8.1	72.6	41.1	100	2.4	2.8	12.5	1.31

[0199] *R9:萃取三级萃余液,R11:萃取二级萃余液,R12:萃取一级萃余液

[0200] 上述表12为在皂化为5%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0201] 观察上述表12,当皂化度增加到5%时,萃取三级中的最终萃余液的pH小幅上升,V的萃取率也小幅上升至94.2%。

[0202] 在皂化为7%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0203] 利用皂化为7%的0.7M的D2EHPA的逆流三级模拟萃取实验结果如下述表13所示。

[0204] 表13

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
R9	94.6	100	71.9	34.7	86.9	100	-144.0	1.2	12.2	1.57
R11	86.7	100	4.0	60.0	57.4	100	2.0	3.6	12.2	1.36
R12	74.7	100	2.1	73.7	36.2	100	2.8	4.4	12.5	1.4

[0206] *R9: 萃取三级萃余液, R11: 萃取二级萃余液, R12: 萃取一级萃余液

[0207] 上述表13为在皂化为7%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0208] 观察上述表13, 当利用皂化为7%的0.7M的D2EHPA进行逆流三级萃取时, 萃取三级中的V的萃取率为94.6%, Ca萃取71.9%, Si萃取34.7%, Al萃取86.9%, Cs萃取1.2%, K萃取12.2%。在此情况下, Fe、Ti全部被萃取。

[0209] 因此, 为了增加V的萃取率, 分别将0.7M的D2EHPA皂化为10%、15%来进行逆流三级萃取实验。

[0210] 在皂化为10%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0211] 利用皂化为10%的0.7M的D2EHPA的逆流三级模拟萃取实验结果如下述表14所示。

[0212] 表14

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
R9	96.6	100	87.4	16.1	92.0	100	-212.5	0.2	0.2	1.73
R11	88.9	100	11.6	7.3	59.7	100	-185.0	7.1	0.9	1.36
R12	77.0	100	4.6	2.4	33.4	100	-51.3	6.9	1.1	1.35

[0215] *R9: 萃取三级萃余液, R11: 萃取二级萃余液, R12: 萃取一级萃余液

[0216] 上述表14为在皂化为10%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0217] 在利用上述皂化为10%的0.7mol/L的D2EHPA进行逆流三级模拟实验时, 逆流三级中产生的萃余液内含有118.7mg/L的V、41.6mg/L的Ca、10.4mg/L的Si、15.3mg/L的Al、6600mg/L的Na、2595mg/L的Cs以及6480mg/L的K, pH为1.73。在此情况下, 确认到以进料液组成为基准计算的V的萃取率约为96.6%。

[0218] 在皂化为15%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率

[0219] 利用皂化为15%的0.7M的D2EHPA的逆流三级模拟萃取实验结果如下述表15所示。

[0220] 表15

O/A比例	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
R9	99.5	100	100	1.6	100	100	-226	0.0	0.1	2.32
R11	93.0	100	72.7	1.6	79.0	100	-200	0.0	0.1	1.79
R12	74.3	100	0.4	1.6	30.7	100	-75	0.0	0.1	1.43

[0222] *R9: 萃取三级萃余液, R11: 萃取二级萃余液, R12: 萃取一级萃余液

[0223] 上述表15为在皂化为15%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时的萃取率。

[0224] 在利用上述皂化为15%的0.7M的D2EHPA进行逆流三级模拟萃取实验时,可以确认最终萃余液的pH为2以上,V的萃取率为99%以上。在此情况下,不仅是V、Fe、Ca、Al、Ti均被全部萃取。此外,Si萃取1.6%,K萃取0.1%,而Cs完全未被萃取。

[0225] 实施例4.在钒有机萃取液中选择性回收钒

[0226] 向上述实施例2的钒有机萃取液中放入碱性水溶液来选择性回收钒。

[0227] 其中,在皂化为15%的0.7M的D2EHPA有机溶剂、逆流三级模拟萃取实验、O/A=1.5、搅拌速度250rpm~500rpm的条件下用有机溶剂萃取废硫酸钒水浸出液时有机相的组成如下述表16所示。

[0228] 表16

[0229]	V	Fe	Ca	Si	Al
有机萃取液 (loaded organic)	2330	87	220	0.1	127

[0230] 参照上述表16,利用皂化为15%的0.7M的D2EHPA有机溶剂在O/A=1.5的条件下进行逆流三级萃取后获得的有机相内含有2330mg/L的V、87mg/L的Fe、220mg/L的Ca、0.1mg/L的Si、127mg/L的Al。

[0231] 向钒有机萃取液中放入0.1M、0.3M、0.5M、0.7M、1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液并在O/A=1的条件下选择性回收钒时的金属离子的脱除率

[0232] 利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液进行用来从上述实施例2的钒有机萃取液中选择性脱除V的实验。

[0233] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的浓度范围分别采用0.1mol/L、0.3mol/L、0.5mol/L、0.7mol/L、1mol/L, O/A=1的条件下进行实验。

[0234] 可以确认在0.1mol/L、0.3mol/L、0.5mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中形成三相,因此未顺利形成相分离,从更高的浓度的0.7mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 开始,重新发生相分离。

[0235] 取得可以回收的水溶液进行分析的结果如表17所示。

[0236] 表17

[0237]	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液的浓度, mol/L	V	Fe	Ca	Si	Al	pH
	0.1	12.9	-	-	-	-	4.69
	0.3	形成三相					5.44
	0.5	形成三相					6.88
	0.7	91.3	-	-	-	-	8.57
	1	99.9	-	-	-	-	8.77

[0238] 上述表17为在O/A=1的条件下向上述实施例2的钒有机萃取液分别放入0.1M、0.3M、0.5M、0.7M、1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液来选择性回收钒时的金属离子的脱除率。

[0239] 利用上述0.1mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 进行脱除时,V被脱除12.9%,利用0.7mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 时为91.3%,利用1mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 时脱除99.9%的V。在此情况下,未分析到其他杂质Fe、Ca、Si、Al。即,可以利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 选择性脱除V。

[0240] 向钒有机萃取液中放入1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液并在O/A=1、1.5、2、3的条件下选择性回收钒时的金属离子的脱除率

[0241] 表18

O/A 比例	V	Fe	Ca	Si	Al	pH
1	99.9	-	-	-	-	8.57
1.5	82	-	-	-	-	8.14
2	73.3	-	-	-	-	6.4
3	形成三相					

[0243] 上述表18为在O/A=1、1.5、2、3的条件下向上述实施例2的钒有机萃取液放入1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液来选择性回收钒时的金属离子的脱除率。

[0244] V的脱除效率随上述O/A比例的增加而降低。当O/A比例为1、1.5以及2时，V的脱除效率分别为99.9%、82%以及73.3%，当O/A比例为3时，形成三相。据此，将1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、O/A=1的条件选择为用于从钒有机萃取液 (loaded organic) 中选择性脱除V的条件。

[0245] 图3a至图3e为在本发明一实施的有机溶剂萃取工序中的有价金属的物料平衡数据。

[0246] 参照图3a至图3e，在皂化为15%的0.7M的D2EHPA、O/A=1.5的条件下以O/A=1的方式放入1M的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 碱性水溶液进行脱除时金属离子的萃取量如下：钒为2333mg/L，铁、钙、铝、硅、钛、钠、铯、钾都是0mg/L，从而可以确认钒与其他有价金属分离而被回收。

[0247] 实施例5. 从含有Cs的萃余液中沉淀 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$

[0248] 通过上述实施例3的利用皂化为15%的0.7M的D2EHPA从废硫酸钒催化剂的水浸出液中溶剂萃取来萃取99%以上的钒之后剩下的萃余液的组成如下述表19所示。

[0249] 表19

	V	Fe	Ca	Si	Al	Ti	Na	Cs	K	pH
最终萃余液	18.3	0	0	12.2	0	0	5300	2600	6480	2.32
萃取率, %	99.5	100	100	1.6	100	100	-228.1	0.0	0.2	-

[0251] 上述表19为通过上述实施例3的利用皂化为15%的0.7M的D2EHPA从废硫酸钒催化剂的水浸出液中溶剂萃取来萃取99%以上的钒之后剩下的萃余液的组成。

[0252] 上述逆流三级萃取后产生的萃余液内含有18.3mg/L的V、12.2mg/L的Si、5250mg/L的Na、2600mg/L的Cs、6480mg/L的K。在此情况下，V的萃取率约为99.5%。以如下方式进行用来从其中获得的萃余液中以作为铯矾的 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$ 的形态沉淀铯的实验。

[0253] 铯矾 (cesium alum) 具有在低温下对水的溶解度极低的特性。据此，可以从含有Cs的萃余液中沉淀作为放射性物质的Cs。

[0254] 萃余水溶液所含有的 Cs^+ 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的反应式如下所示。

[0255] $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 24\text{H}_2\text{O}(l) = 2\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(s)$ ($\Delta G = -11.751\text{kcal at } 30^\circ\text{C}$) ---- (反应式1)

[0256] 在8℃的冷却温度下通过加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13-14\text{H}_2\text{O}$ 的金属离子的沉淀效率

[0257] 为了铯矾沉淀反应，首先将100mL的含有Cs的上述萃余水溶液放入冷水套筒反应

器中,为了进一步促进CsAl(SO₄)₂沉淀反应,向100mL的萃余水溶液加入1g的Al₂(SO₄)₃·13-14H₂O试剂。

[0258] 然后,为了Cs⁺与Al₂(SO₄)₃的活泼反应,在80℃的温度下利用磁棒以200rpm的速度搅拌1小时。在80℃的条件下反应1小时后,为了使作为铯矾的CsAl(SO₄)₂沉淀,利用恒温冷却装置将水溶液冷却至8℃。其中,利用磁棒以80rpm的搅拌速度搅拌并反应5小时的结果如下述表20所述。

[0259] 表20

[0260]	Al ₂ (SO ₄) ₃ *13-14H ₂ O 的添加量	Na	Cs	K
[0261]	1g/100mL	0	64	0
	2g/100mL	0	94.2	0.1

[0262] 上述表20为在8℃的冷却温度下加入Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O后的金属离子的沉淀效率。

[0263] 观察上述表20,选择性地使Cs沉淀,其效率约为64%。其中,为了进一步提高Cs的沉淀效率,将Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O的添加量最大增至5g,为了进一步减少铯矾的溶解度,将冷却温度进一步降至5℃来进行沉淀实验。

[0264] 在5℃的冷却温度下的根据Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O添加量的金属离子的沉淀效率

[0265] 表21

[0266]	Al ₂ (SO ₄) ₃ *13-14H ₂ O的添加量	Na	Cs	K
	1g/100mL	0	63	0
	2g/100mL	0.1	96.3	0.1
	3g/100mL	0.3	98.5	0.2
	5g/100mL	0.3	98.7	0.4

[0267] 上述表21为在5℃的冷却温度下的根据Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O添加量的金属离子的沉淀效率。

[0268] 观察上述表21,当冷却温度为5℃且Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O的添加量分别为1g/100mL、2g/100mL、3g/100mL以及5g/100mL时,Cs的沉淀效率分别为63%、96.3%、98.5%以及98.7%。确认到即使Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O添加量增加,铯矾的沉淀效率因其自身的溶解度而不再增加。

[0269] 图4为上述实施例5的铯矾的X射线衍射结晶结构曲线图。

[0270] 在图4中示出当加入2g的Al₂(SO₄)₃*13-14H₂O时产生的沉淀物的X射线衍射分析结果。

[0271] 参照图4,可以确认通过向含有Cs的上述萃余水溶液加入Al₂(SO₄)₃来形成的沉淀物为作为铯矾的CsAl(SO₄)₂*12H₂O。

[0272] 将0.5g的该沉淀物溶解于王水中后在50mL容积的烧瓶中稀释,为了确认纯度而分析杂质的结果如下述表22所示。

[0273] 表22

[0274]	CsAl(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	Na	K	V	Ca	Fe	Ti	Si

王水溶液组成,mg/L	34.5	41.9	12	-	-	-	-
重量百分比(wt.%)	0.34	0.42	0.12	-	-	-	-

[0275] 上述表22为将0.5g的沉淀物溶解于王水中后分析杂质的结果。

[0276] 观察上述表22,将作为铯矾的 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解于王水中后,水溶液内含有34.5mg/L的Na、41.9mg/L的K、12mg/L的V。

[0277] 将除形成铯矾的结晶结构的Cs、Al以外的剩余杂质的组成换算为重量百分比来求和的结果为0.884%,可以说铯矾 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的纯度约为99.1%。

[0278] 可以直接使用从废硫酸钒催化剂中回收的铯矾(cesium alum; $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$),或者可以通过包括水浸出在内的冶炼工序转换为 Cs_2SO_4 的形态后根据目的制备为多种化合物,从而可以应用于产业界的多个领域。

[0279] 综上所述,通过具体的实施例说明了本发明的从废硫酸钒催化剂中选择性回收钒及铯的方法及通过该方法制备的高品质钒水溶液和铯矾,但本发明所属技术领域的普通人员应该自明的是,在不脱离本发明范围的限度内,可以有多种实施变形。

[0280] 因此,本发明的范围不应局限于说明的实施例来定义,而应由随附的发明要求保护范围及与之同等的内容来定义。

[0281] 即,应该理解的是,前述实施例仅用于全面例示,而非出于限制的目的,本发明的范围通过随附的发明要求保护范围示出,而非以详细说明来表现,应该理解的是,该发明要求保护范围的含义及范围还有由与之同等的概念导出的所有变更或变形的形态都应包括在本发明的范围内。

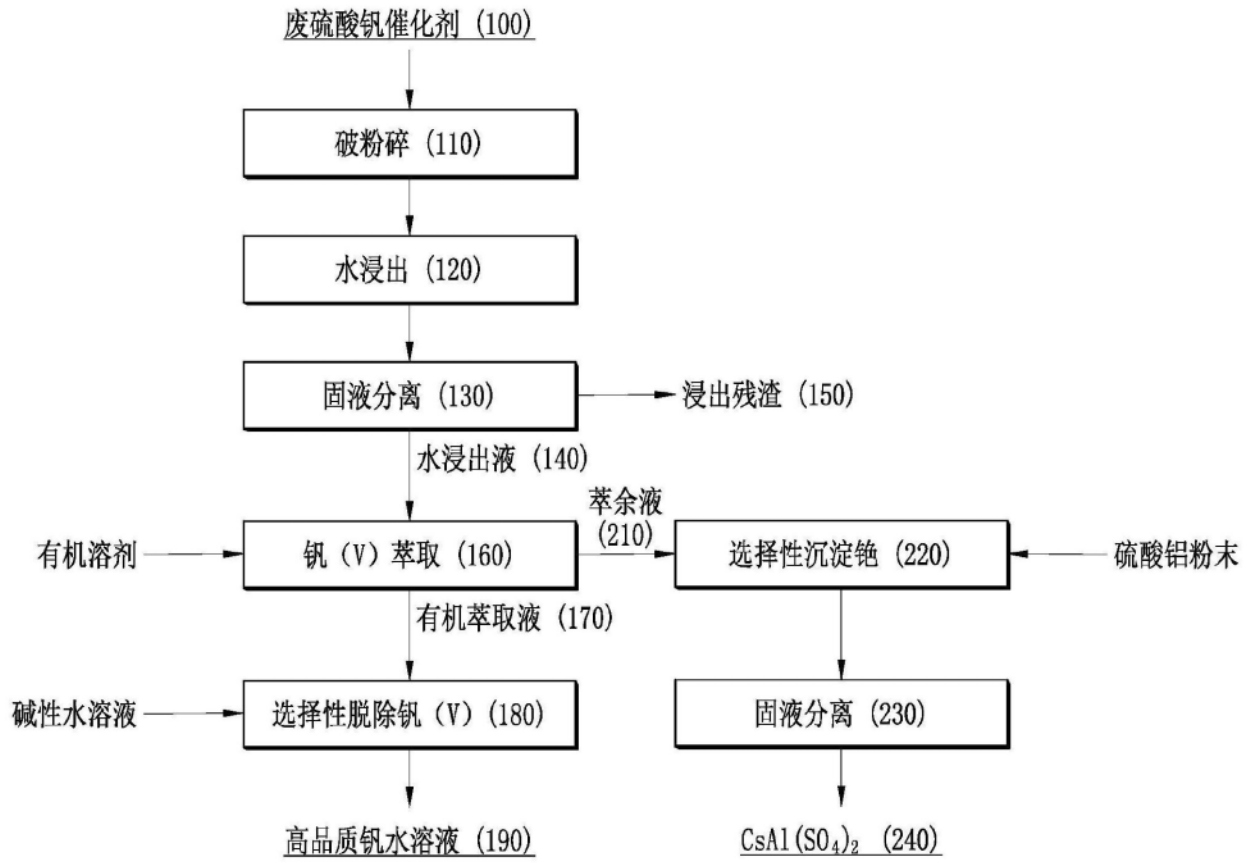


图1

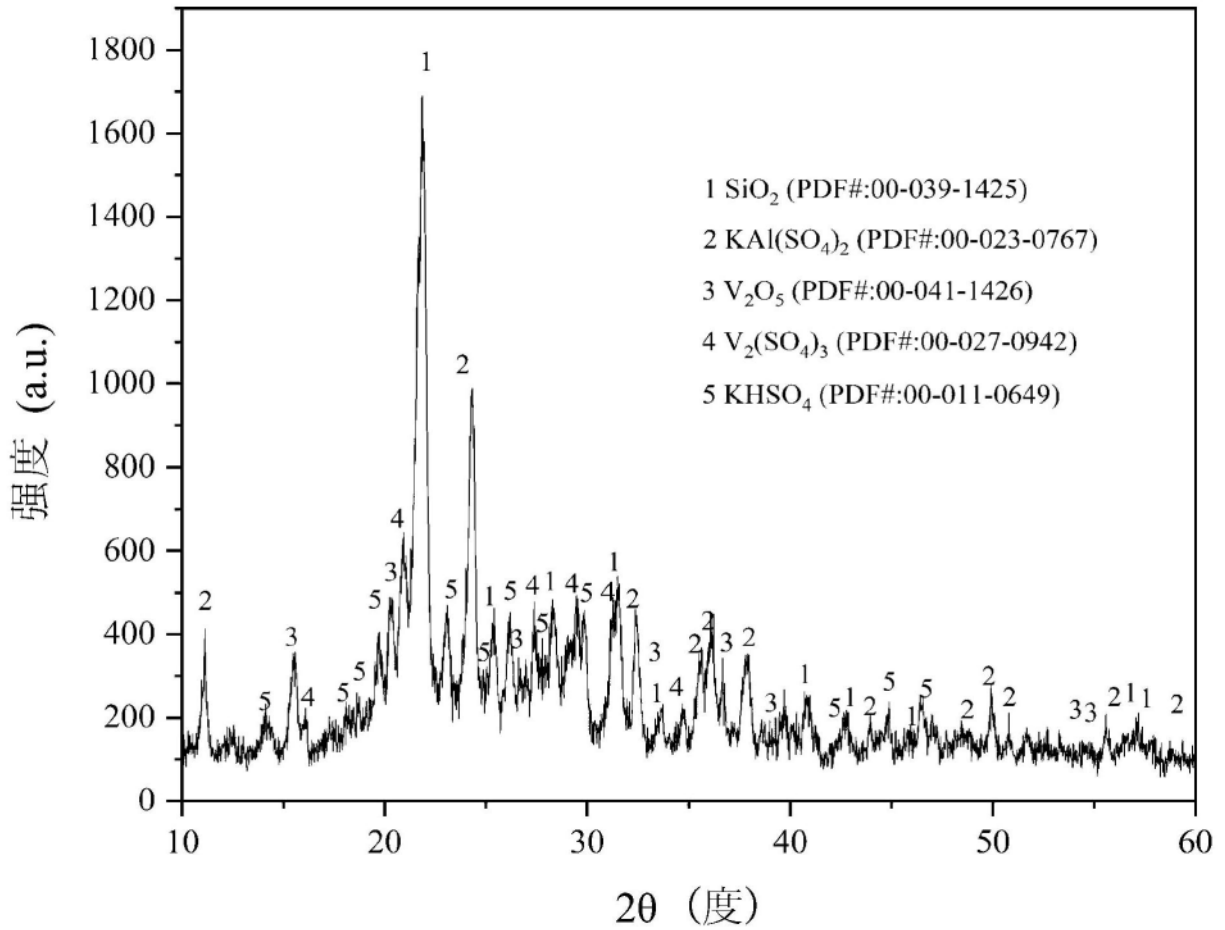


图2

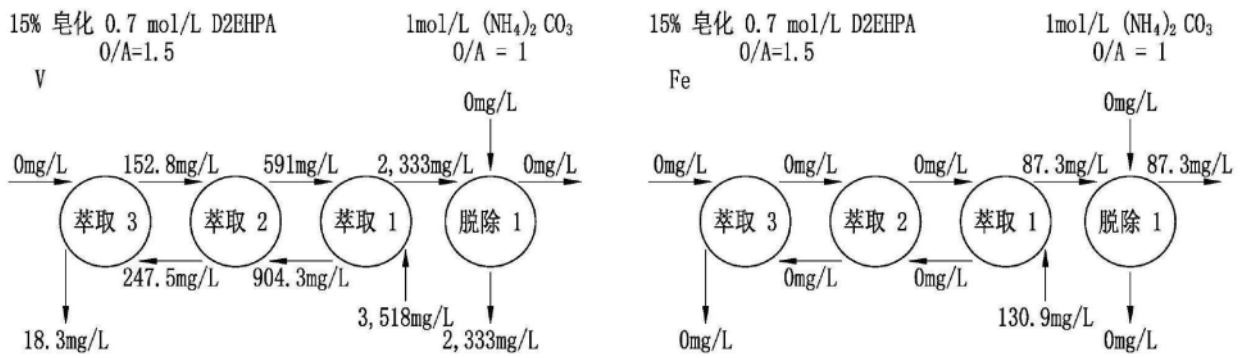


图3a

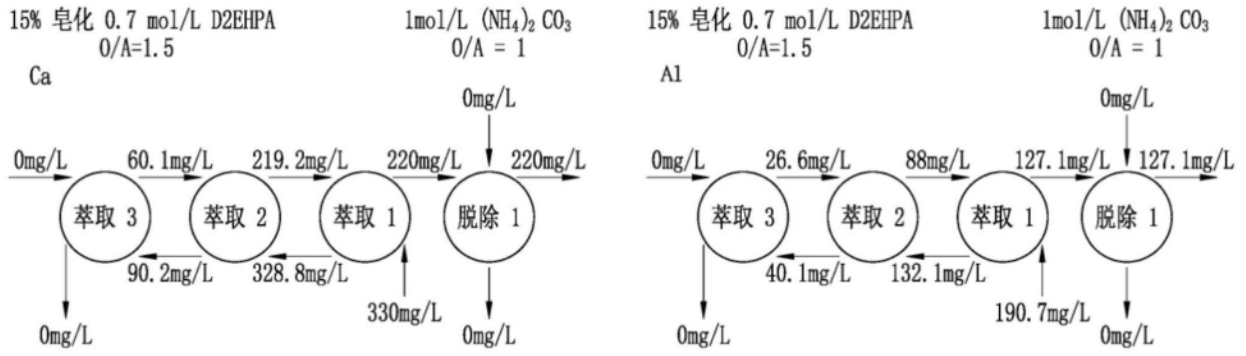


图3b

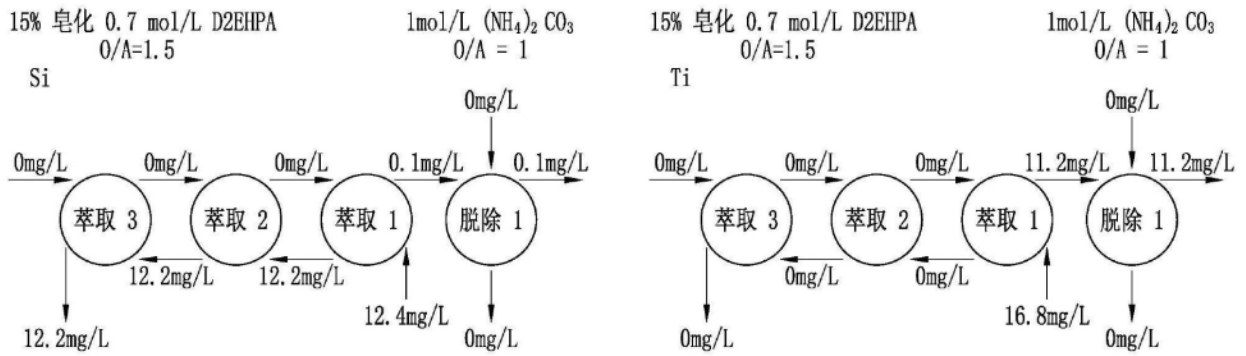


图3c

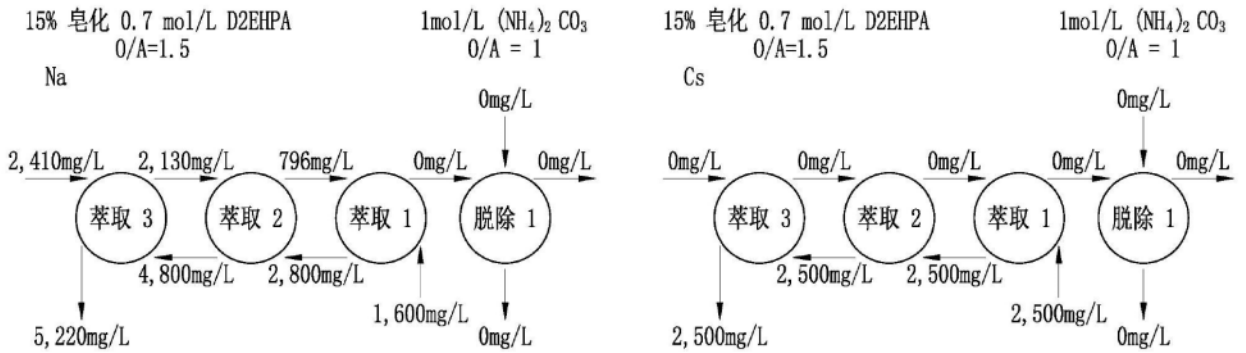


图3d

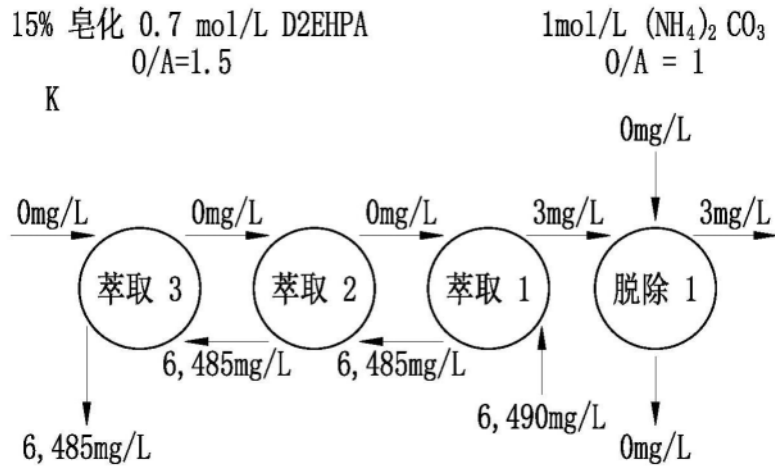


图3e

• CsAl(SO₄)₂*12H₂O (PDF#: 00-007-0004)

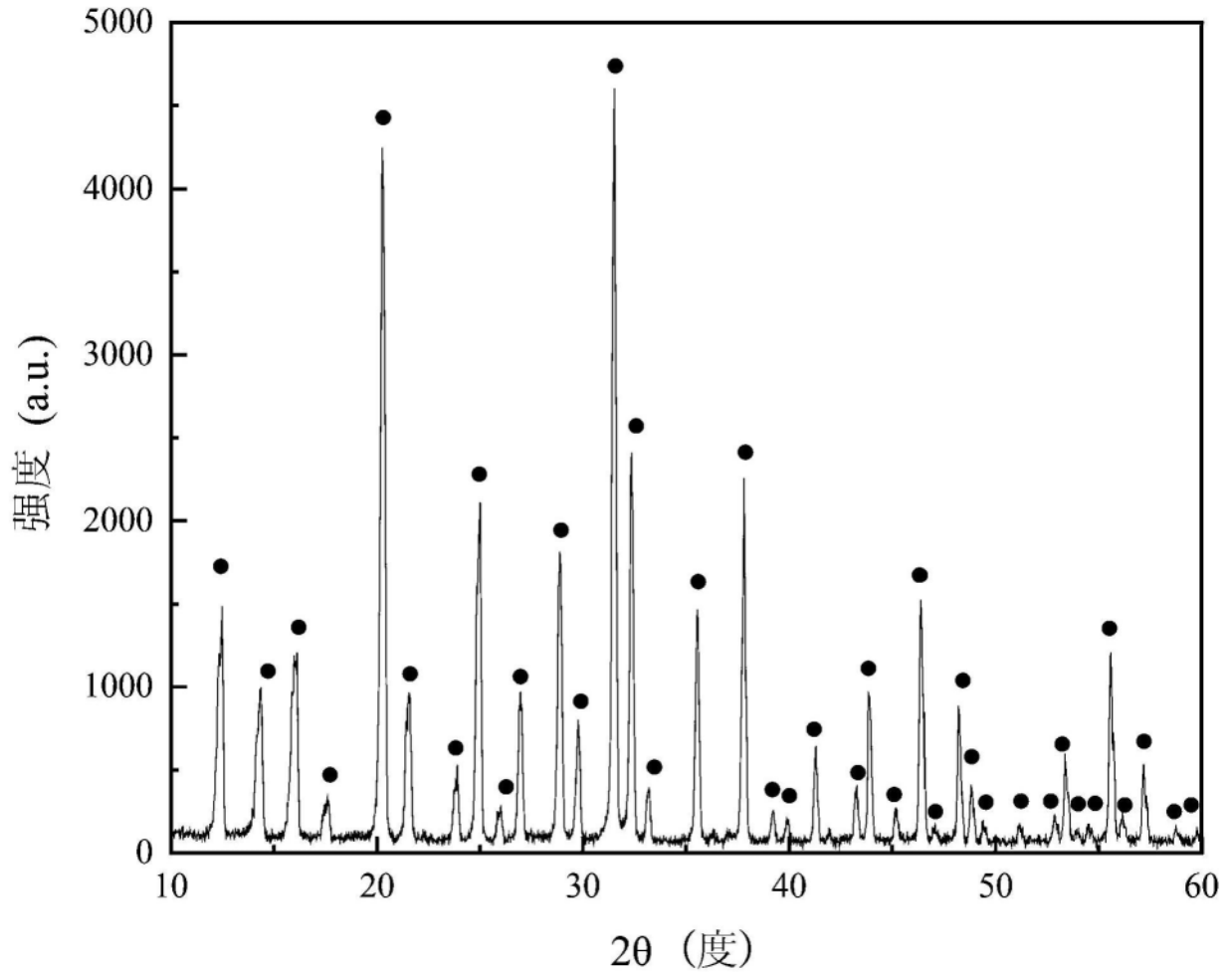


图4