



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102876896 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201110199634. 0

CN 102094123 A, 2011. 06. 15, 全文.

(22) 申请日 2011. 07. 15

JP 昭 57-111215 A, 1982. 07. 10, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

审查员 王燕

专利权人 河北钢铁股份有限公司承德分公司

(72) 发明人 郑诗礼 王少娜 李兰杰 杜浩
张懿 陈东辉 白瑞国

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006. 01)

C22B 3/12 (2006. 01)

C22B 3/20 (2006. 01)

C22B 34/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101899582 A, 2010. 12. 01, 全文.

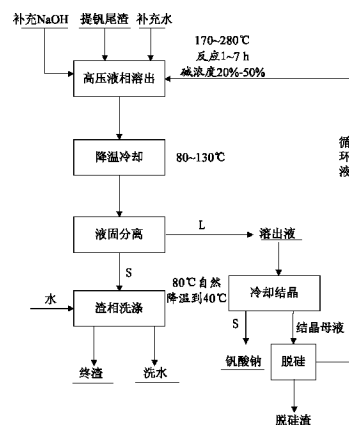
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 NaOH 溶液带压分解提钒尾渣回收钒的方法, 工艺流程见附图, 该方法包括: 将提钒尾渣和循环液及补加的 NaOH, 或 NaOH 水溶液加入到反应器中进行反应, 再将得到的反应浆料冷却到 80 ~ 130℃ 下过滤, 得到含氢氧化钠、钒酸钠和硅酸钠的水溶液, 溶液经自然冷结晶得到钒酸钠和结晶母液, 结晶母液加入脱硅剂进行处理后作为循环液返回。该方法循环液无需蒸发浓缩, 可直接进入下次反应, 且不需要通气, 钒的回收率为 80 ~ 95%, 终渣中含钒总量小于 0. 2wt% (以五氧化二钒计)。该方法较火法焙烧工艺温度大大降低, 且钒回收率大幅增加。



1. 一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法,其特征在于该方法的操作过程包括:

(1) 配料:将提钒尾渣和循环液及补加的 NaOH, 或 NaOH 水溶液加入带压反应器中, 其中, 所述提钒尾渣为由炼铁、炼钢过程得到的钒渣经钠化或钙化焙烧后经过水浸或酸浸得到的尾渣, 所述循环液为前一次反应溶出液经过钒酸钠结晶和脱硅处理后的溶液; 反应体系中 NaOH 与钒渣的重量比为 3 ~ 8:1, NaOH 水溶液质量浓度为 20 ~ 50%, 其添加量由循环液碱损耗决定;

(2) 反应:使步骤(1)配制的物料在带压容器中进行反应, 反应温度为 170 ~ 280℃, 反应时间为 1 ~ 7h, 反应过程中釜内压力 3.5 ~ 53.5atm, 反应结束冷却得到混合浆料, 其中, 所述反应结束后冷却方法为水冷, 降温到 80 ~ 130℃, 此时反应器内无压力;

(3) 将步骤(2)得到的混合浆料在 80 ~ 130℃下过滤得到含氢氧化钠、钒酸钠、硅酸钠的水溶液, 将该溶液自然降温冷却结晶, 液固分离后得到纯度高于 85% 的正钒酸钠产品和结晶母液, 其中, 所述冷却结晶为由 80 ~ 130℃冷却到 30 ~ 40℃; 养晶 0.5 ~ 3h; 搅拌速度为 100 ~ 400 转 / 分;

(4) 将步骤(3)得到的结晶母液加入脱硅剂进行脱硅处理, 得到循环液, 循环液返回步骤(1)进行溶出反应, 其中, 所述脱硅剂为 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ 、 $Ca(OH)_2$ 和 CaO 中的一种或多种; 脱硅剂的加入量为生成理论沉淀物 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.7SiO_2 \cdot nH_2O$ 或 $CaSiO_3$ 所需量的 1 ~ 2 倍; 脱硅处理温度为 80 ~ 130℃; 搅拌速度为 100 ~ 400 转 / 分; 处理后的溶液作为循环液返回到步骤(1)。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(2)中水冷步骤降温到 80 ~ 100℃。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(3)中冷却结晶由 80 ~ 100℃冷却到 40℃; 养晶 1h, 搅拌速度为 150 ~ 250 转 / 分。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(4)中脱硅剂的加入量为生成理论沉淀物 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.7SiO_2 \cdot nH_2O$ 或 $CaSiO_3$ 所需量的 1.2 ~ 1.6 倍; 脱硅处理温度为 80 ~ 100℃; 搅拌速度为 250 ~ 350 转 / 分。

一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿法处理提钒尾渣的方法,特别涉及一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法。

背景技术

[0002] 钒是重要的战略金属资源,广泛应用于钢铁、航空、化工、冶金等行业。钢铁行业是钒资源的第一大用户,消耗了约 85% 的钒。近年来,随着我国钢铁行业的快速发展,钒的需求量急剧扩大,仅满足钢铁生产消耗钒,钒产量每年就将增产 30% 以上,发展空间巨大。预计未来几年内,我国将成为世界上最具潜力的钒产品市场。

[0003] 在自然界中钒主要和其它金属矿物共生,世界上钒年产量的 88% 是从钒钛磁铁矿中获得的。利用钒钛磁铁矿提钒的常用方法是将钒钛磁铁矿在高炉中冶炼出含钒生铁,通过选择性氧化铁水,使钒氧化后进入炉渣,得到钒含量较高的钒渣;以钠盐(主要为碳酸钠和氯化钠)为添加剂,通过焙烧将钒渣中多价态的钒转化为水溶性五价钒的钠盐($\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{V}_2\text{O}_5$);再对钠化焙烧产物直接水浸,得到含钒及少量杂质的浸取液;除杂后调节溶液到一定的 pH 值,加入铵盐沉钒,制得偏钒酸铵或多钒酸铵,热分解得到五氧化二钒。传统的钠化焙烧提钒技术钒回收率低,经过多次焙烧仅有 80%,且提钒过程三废污染严重、提钒尾渣排放量大,环境资源负载极为沉重。

[0004] 提钒尾渣是钢铁企业采用钒钛磁铁矿提钒后产生的尾渣,目前我国钢铁行业每年产生提钒尾渣近百万吨,并呈逐年上升趋势,仅攀钢、承钢每年排放的提钒尾渣就达 50 多万吨。提钒尾渣是一种可利用的有价资源,其中 V_2O_5 的含量在 1~3%, SiO_2 的含量高达 20~25%, Fe_2O_3 含量在 40~45%,另外还含有少量的 Mn、Ti、Cr、Al 等有价元素。提钒尾渣中的 V、Fe、Si 等都是国家紧缺性战略资源,作为废弃物堆存是对资源的巨大浪费,亟待资源化利用。

[0005] 为解决钢铁企业提钒尾渣的大量堆存及环境污染难题,关于提钒尾渣资源化利用的已有研究主要集中在以下三个方面:

[0006] (1) 提钒尾渣回收钒:提钒尾渣中的钒含量为 1~3%,极具提取价值。中国专利 CN1884597A、CN86108218A 即是在原钠化焙烧基础上的改进,如将钒渣粒度磨细至尖晶石粒径的 2-3 倍以促进钒的溶出,或对钠盐添加剂进行改进和优化(如添加钾盐、过氧化物等与钠盐的混合物作为添加剂)等,以尽可能回收提钒尾渣中的钒、降低提钒尾渣的毒性,但以上基于钠化焙烧的改进方法均未在提钒效果上取得实质性突破,钒提取率小于 40%,且焙烧过程能耗高、环境污染严重、经济性差;昆明理工大学采用硫酸或氢氟酸在加压或常压条件下酸浸提取提钒尾渣中的钒,该方法钒回收率可达 80%,浸出时间短,但 Fe、Al、Ti 等杂质也进入溶液,浸出液成分复杂,后续分离难度极大,且酸浸过程酸腐蚀性强,对设备材质要求较高。

[0007] (2) 提钒尾渣回收铁:随着钢铁价格不断攀升,从各种工业废料中回收铁成为研究热点,提钒尾渣中 Fe_2O_3 含量在 40~45%,具有较高的回收价值。目前采用的提铁方法

主要有磁化焙烧、螺旋溜槽-磁选、浮选提铁、配料炼铁等。中国专利 CN101838743A 提出了一种从提钒尾渣中回收铁、钒、铬等元素的方法,将提钒尾渣、还原剂、粘结剂、氧化钙按一定比例混合造球得到生球团,生球团 1000 ~ 1200℃ 下还原,得到金属化球团,再于 1450 ~ 1600℃ 下熔炼分离和深还原,得到含钒、铬、镓的生铁。中国专利 CN101713007A 提出了一种提钒尾渣深度还原直接生产海绵铁的方法,以提钒尾渣 60 ~ 80%、褐煤 20-30%、CaO 10 ~ 20% 为混合料,在 1100℃ 左右焙烧 40 ~ 60min,后经过二段磨矿-二段弱磁选工艺处理,可获得铁品位大于 90%,TiO₂ 含量低于 0.2% 的海绵铁。以上还原焙烧工艺均是通过 1000℃ 以上的高温碳化还原焙烧,后经过分离得到含钒相,存在操作工艺复杂、流程长、反应温度高、钒回收率低(低于 50%) 的问题。

[0008] (3) 将提钒尾渣用作建筑材料及颜料涂料,如攀钢钢铁研究院进行了将提钒尾渣用作远红外涂料的研究,山东省新材料研究所进行了提钒尾渣用作钒钛黑瓷颜料的研究,但因尾渣中含碱高难以达到建筑材料使用标准,而且所应用的颜料涂料市场容量相对有限,难以消纳数量巨大的提钒尾渣。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法;该方法可使提钒尾渣回收钒处理工艺可以在湿法条件下进行,不需要高温焙烧,可实现钒的高效回收。

[0010] 本发明的目的是这样实现的:

[0011] 本发明提供的一种氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 配料:将提钒尾渣和循环液及补加的 NaOH,或 NaOH 水溶液加入反应器中,反应体系中 NaOH 溶液与钒渣的重量比为 3 ~ 8 : 1,NaOH 百分比浓度为 20-50% ;

[0013] (2) 反应:使步骤(1)配制的物料在带压容器中进行反应,反应温度为 170 ~ 280℃,反应时间为 1 ~ 7h,反应过程中釜内压力 3.5 ~ 53.5atm,反应结束冷却得到混合浆料;

[0014] (3) 将步骤(2)得到的混合浆料在 80 ~ 130℃ 下过滤得到含氢氧化钠、钒酸钠、硅酸钠的水溶液,溶液自然降温冷却结晶,过滤得到纯度高于 85% 的正钒酸钠产品及结晶母液;

[0015] (4) 将步骤(3)得到的结晶母液加入脱硅剂进行脱硅处理后作为循环液返回到步骤(1);。

[0016] 在上述技术方案中,所述提钒尾渣的概念为本领域技术人员所公知,是指由炼铁、炼钢过程中得到的钒渣经钠化或钙化焙烧后水浸或酸浸得到的尾渣。

[0017] 本发明方法为低碱氢氧化钠溶液带压分解提钒尾渣回收钒的方法,其中,整个反应过程仅需密闭耐压,不需要通入任何气体。

[0018] 根据本发明提供的方法,其中,在步骤(2)中,冷却方法为水冷,降温到 80 ~ 130℃,优选为 80 ~ 100℃,此时反应器内无压力。

[0019] 根据本发明提供的方法,其中,步骤(3)中的溶液冷却结晶为由 80 ~ 130℃ 冷却到 30 ~ 40℃,优选为由 80 ~ 100℃ 冷却到 40℃;养晶 0.5 ~ 3h,优选为 1h;搅拌速度为 100 ~ 400 转/分,优选为 150 ~ 250 转/分。

[0020] 根据本发明提供的方法,其中,在步骤(4)中,所述脱硅剂为 Al₂O₃、Al(OH)₃、

NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 中的一种或多种；脱硅剂的加入量为生成理论沉淀物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 CaSiO_3 所需量的 1 ~ 2 倍，优选为 1.2 ~ 1.6 倍。

[0021] 根据本发明提供的方法，其中，步骤 (4) 中的脱硅处理温度为 80 ~ 130℃，优选为 80 ~ 100℃；搅拌速度为 100 ~ 400 转 / 分，优选为 250 ~ 350 转 / 分。

[0022] 优选地，当用于工业化生产时，本发明的方法还可以包括将步骤 (4) 得到的脱硅后液作为循环液加入到步骤 (1) 所述反应器中。即，所述循环液为前一次反应溶出液经过钒结晶和脱硅后的溶液。

[0023] 优选地，当用于工业化生产时，本发明的方法还可以包括用 1 次洗液洗涤步骤 (3) 过滤得到的渣相，并将洗涤后得到的洗液返回下次稀释过程，如果碱浓度积累到 20% - 50% 可以作为 NaOH 损耗补偿剂进入循环液系统。

[0024] 本发明的优点在于：

[0025] 1) 本发明提供的氢氧化钠溶液分解提钒尾渣回收钒的方法，反应温度为 170-280℃，与传统工艺相比，大大降低了反应温度；

[0026] 2) 本发明钒资源利用率高，提钒尾渣经反应分解后，尾渣中钒含量为 0.2%（以 V_2O_5 计）以下；

[0027] 3) 本发明不添加辅料，排渣量大大减少，且不会产生对人和环境有害的粉尘与废气；

[0028] 4) 本发明可实现反应介质的再生循环。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明的方法工艺流程简图；

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述，给出的实施例仅为了阐明本发明，而不是为了限制本发明的范围。

[0031] 实施例 1：

[0032] 本实施例使用提钒尾渣含 V_2O_5 1.85wt%。

[0033] 1) 配料：将筛分至 -200 目的提钒尾渣与循环液、水、NaOH 一起加入高压反应器，其中，循环液 270mL (NaOH 浓度 320.56g/L, Na_3VO_4 浓度为 19.64g/L, Na_2SiO_3 浓度为 14.20g/L), NaOH 55g、 H_2O 10g、提钒尾渣 50g, NaOH 水溶液与提钒尾渣的重量比为 6 : 1；氢氧化钠溶液的质量浓度为 35wt%；

[0034] 2) 反应：使步骤 1) 配制的物料在带压反应器内反应，控制反应温度为 250℃，反应过程中反应器内压力为 21atm，反应时间为 1h，得到混合浆料；

[0035] 3) 过滤分离：将步骤 2) 得到的混合浆料在 115℃ 下过滤分离，得到终渣以及含氢氧化钠、钒酸钠、硅酸钠的水溶液，测得该溶液中的 Na_3VO_4 浓度为 22.22g/L, Na_2SiO_3 浓度为 26.20g/L；终渣经洗涤、干燥后测定其总含钒量为 0.15wt%（以 V_2O_5 计）；

[0036] 4) 钒结晶：将步骤 3) 得到的含钒溶液由 115℃ 自然冷却到 35℃，并养晶 1.5h，控制搅拌速度 200 转 / 分，过滤分离得到纯度为 86.15% 的 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产品；

[0037] 5) 脱硅：向步骤 4) 过滤得到的溶液中加入 Al_2O_3 进行脱硅， Al_2O_3 加入量为溶液

中 SiO_2 全部生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 理论量的 1.5 倍。脱硅后液 Na_2SiO_3 浓度为 18.20g/L, 脱硅后液又称为循环液, 返回到步骤 1) 用于配料。

[0038] 实施例 2:

[0039] 本实施例使用提钒尾渣含 V_2O_5 1.45wt%。

[0040] 1) 配料: 将未筛分的提钒尾渣与循环液、补加的 NaOH 一起加入高压反应器, 其中, 循环液 220mL (NaOH 浓度 420.21g/L, Na_3VO_4 浓度为 16.66g/L, Na_2SiO_3 浓度为 20.20g/L), 提钒尾渣 50g, 补加的 NaOH 为 70g, NaOH 水溶液与提钒尾渣的重量比为 5 : 1; 反应体系中 NaOH 的质量浓度为 50wt% ;

[0041] 2) 反应: 使步骤 1) 配制的物料在带压反应器内反应, 控制反应温度为 170°C, 反应过程中反应器内压力为 3.5atm, 反应时间为 5h, 得到混合浆料 ;

[0042] 3) 过滤分离: 将步骤 2) 得到的混合浆料在 80°C 下过滤分离, 得到终渣以及含氢氧化钠、钒酸钠、硅酸钠的水溶液, 测得该溶液中的 Na_3VO_4 浓度为 20.22g/L, Na_2SiO_3 浓度为 38.20g/L ; 终渣经洗涤、干燥后测定其总含钒量为 0.19wt% (以 V_2O_5 计) ;

[0043] 4) 钒结晶: 将步骤 3) 得到的含钒溶液由 80°C 自然冷却到 30°C, 并养晶 0.5h, 控制搅拌速度 200 转 / 分, 过滤分离得到纯度为 85.25% 的 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产品 ;

[0044] 5) 脱硅: 向步骤 4) 过滤得到的溶液中加入 CaO 进行脱硅, CaO 加入量为溶液中 SiO_2 全部生成 CaSiO_3 理论量的 2 倍。脱硅后液 Na_2SiO_3 浓度为 20.20g/L。

[0045] 实施例 3:

[0046] 本实施例使用提钒尾渣含 V_2O_5 1.05wt%。

[0047] 1) 配料: 将未筛分的提钒尾渣与循环液、补加的 NaOH 一起加入高压反应器, 其中, 循环液 345mL (NaOH 浓度 280.21g/L, Na_3VO_4 浓度为 32.66g/L, Na_2SiO_3 浓度为 34.20g/L), 提钒尾渣 50g, 补加的 NaOH 为 7g, NaOH 水溶液与提钒尾渣的重量比为 8 : 1; 反应体系中 NaOH 的质量浓度为 20wt% ;

[0048] 2) 反应: 使步骤 1) 配制的物料在带压反应器内反应, 控制反应温度为 280°C, 反应过程中反应器内压力为 53.5atm, 反应时间为 7h, 得到反应浆料 ;

[0049] 3) 过滤分离: 将步骤 2) 得到的混合浆料在 90°C 下过滤分离, 得到终渣以及含氢氧化钠、钒酸钠、硅酸钠的水溶液, 测得该溶液中的 Na_3VO_4 浓度为 33.82g/L, Na_2SiO_3 浓度为 38.20g/L ; 终渣经洗涤、干燥后测定其总含钒量为 0.12wt% (以 V_2O_5 计) ;

[0050] 4) 钒结晶: 将步骤 3) 得到的含钒溶液由 90°C 自然冷却到 30°C, 并养晶 2h, 控制搅拌速度 200 转 / 分, 过滤分离得到纯度为 88.36% 的 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产品 ;

[0051] 5) 脱硅: 向步骤 4) 过滤得到的溶液中加入 NaAlO_2 进行脱硅, NaAlO_2 加入量为溶液中 SiO_2 全部生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 理论量的 1.6 倍。脱硅后液 Na_2SiO_3 浓度为 4.20g/L。

[0052] 当然, 本发明还可有其他多种实施例, 在不背离本发明精神及其实质的情况下, 熟悉本领域的技术人员当可根据本发明作出各种相应的改变和变型, 但这些相应的改变和变型都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

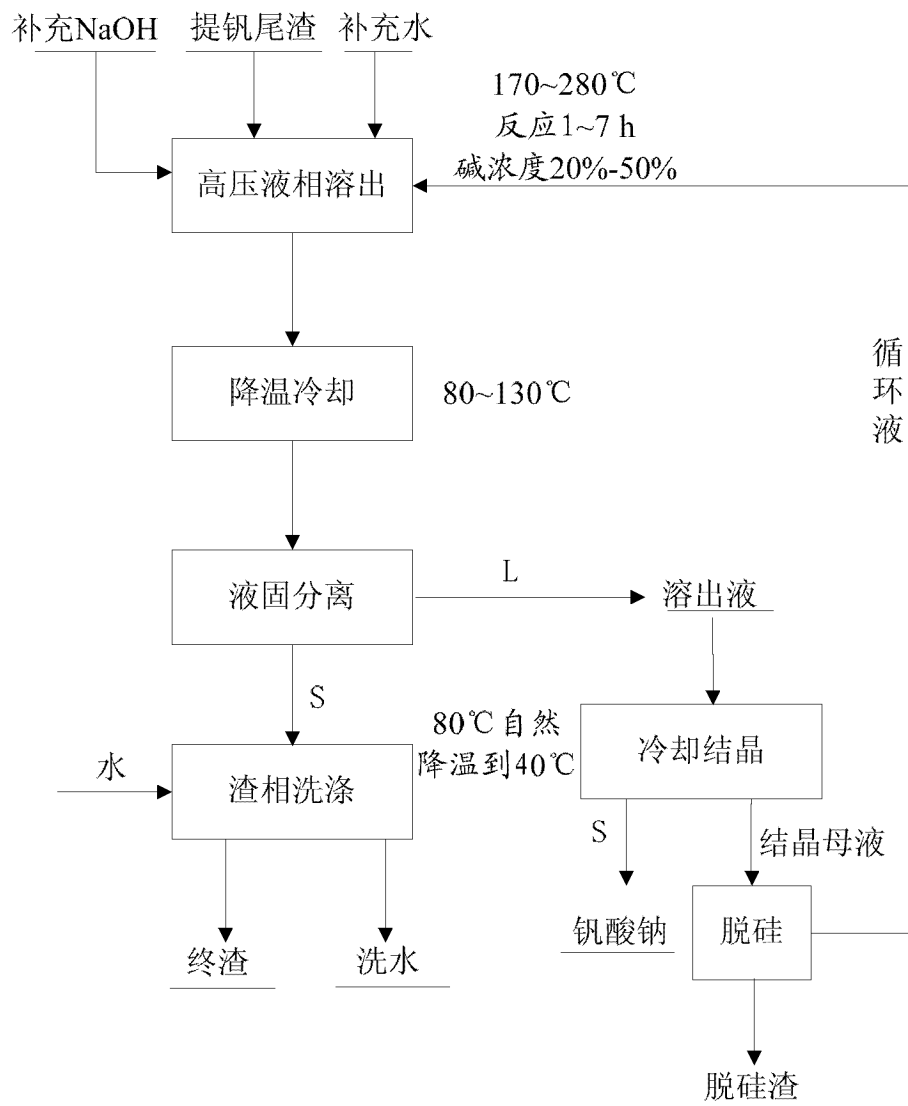


图 1