

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102586612 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210074272. 7

(22) 申请日 2012. 03. 20

(71) 申请人 河北钢铁股份有限公司承德分公司
地址 067102 河北省承德市双滦区滦河镇

(72) 发明人 李兰杰 陈东辉 杜浩

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108

代理人 曹淑敏

(51) Int. Cl.

C22B 7/04 (2006. 01)

C22B 34/22 (2006. 01)

C22B 34/32 (2006. 01)

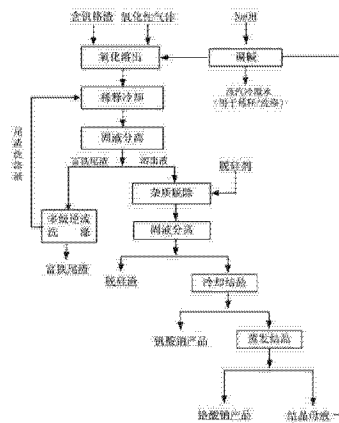
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

从含钒铬渣中回收钒铬的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从含钒铬渣中回收钒铬的方法该方法采用下述工艺步骤:(1)反应:含钒铬渣在质量浓度为10%~60%的NaOH溶液中与氧化性气体进行加热氧化反应,得到反应浆料;(2)稀释:用稀释剂将反应浆料稀释至浆料的氢氧化钠浓度为100~350g/L,得到混合浆料;(3)过滤分离:将混合浆料在80~130℃进行过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;(4)除杂:将溶出液加入脱硅剂进行除杂;然后固液分离,得到除杂后液和含硅渣;(5)钒酸钠结晶:将除杂后液冷却结晶,即得到钒酸钠和结晶后液;(6)铬酸钠结晶:所述的结晶后液蒸发、结晶,得到铬酸钠。本方法钒铬浸出率可达99%,终渣中含钒铬量小于0.1wt%,具有尾渣中含钒铬量低,钒铬提取效率高的特点。



1. 一种从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于,该方法采用下述工艺步骤:(1)反应:含钒铬渣在质量浓度为 10%~60%的 NaOH 溶液中与氧化性气体进行加热氧化反应,得到反应浆料;所述 NaOH 溶液与钢渣的质量比为 3:1~10:1,反应温度为 180℃~350℃,反应时间为 0.5~10h;所述的氧化性气体为氧气、空气、富氧空气和臭氧中的一种或几种;氧化性气体的分压为 0.1MPa~5.0MPa;

(2)稀释:用稀释剂将反应浆料稀释至浆料的氢氧化钠浓度为 100~350g/L,得到混合浆料;

(3)过滤分离:将混合浆料在 80~130℃进行过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;

(4)除杂:将溶出液加入脱硅剂进行除杂;然后固液分离,得到除杂后液和含硅渣;

(5)钒酸钠结晶:将除杂后液冷却结晶,即得到钒酸钠和结晶后液;

(6)铬酸钠结晶:所述的结晶后液蒸发、结晶,得到铬酸钠。

2. 根据权利要求 1 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述步骤(1)中的 NaOH 溶液与含钒铬渣的质量比为 4:1~6:1;所述的反应温度为 250~300℃、反应时间为 1~4h;所述的氧化性气体为氧气。

3. 根据权利要求 1 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述步骤(2)中的稀释剂为水,或所述步骤(3)中的富铁尾渣用水进行多级逆流洗涤后得到的洗涤液。

4. 根据权利要求 6 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述步骤(3)中混合浆料在 80~100℃进行过滤分离。

5. 根据权利要求 1 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述步骤(4)中的脱硅剂为 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ 、 CaO 和 MgO 中的一种或多种;所述脱硅剂的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 1~2 倍。

6. 根据权利要求 5 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述的脱硅剂为 CaO 和 / 或 $NaAlO_2$;所述脱硅剂的加入量为溶出液为生成理论沉淀物所需量的 1.5 倍。

7. 根据权利要求 1 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于,所述步骤(5)中的冷却结晶为:除杂后液由 80~130℃冷却到 30~50℃,养晶 0.5~3h;所述冷却过程中的搅拌速度为 100~400 转/分。

8. 根据权利要求 7 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于,所述的冷却结晶为:除杂后液由 80~100℃冷却到 40℃,养晶 1h;所述冷却过程中的搅拌速度为 150~250 转/分。

9. 根据权利要求 1~8 所述的任意一种从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述步骤(6)中的结晶后液蒸发至 500~800g/L,70~100℃保温结晶 0.5~2h;所述蒸发、结晶后得到的结晶母液作为循环液加入到步骤(1)所述反应中。

10. 根据权利要求 9 所述的从含钒铬渣中回收钒铬的方法,其特征在于:所述的结晶后液蒸发至 500~600g/L。

从含钒铬渣中回收钒铬的方法

技术领域

[0001] 本发明属于含钒铬渣湿法冶金与钒化工领域,尤其是一种从含钒铬渣中回收钒铬的方法。

背景技术

[0002] 钒铬是重要的稀有金属,因表现出许多重要的特性,使得钒铬在现代工业中成为重要的添加剂。自然界中已发现的含铬矿物有近 30 种,但大部分含铬量较低,分布分散,工业利用价值较低,仅铬铁矿具有开采价值,铬铁矿的晶体结构为立方晶系的尖晶石型。我国铬盐生产的工艺有:有钙焙烧工艺,但资源环境问题突出,渣量大、渣毒性大且三废污染严重,反应温度高,资源利用率低;无钙焙烧工艺,相比有钙焙烧工艺,资源利用率大幅度提高,铬渣量少,但仍然未能彻底解决铬盐生产过程中的铬渣污染问题。

[0003] 针对铬盐的上述问题,中国科学院过程工程研究所开发了钾系亚溶盐铬盐清洁生产工艺并实现了产业化应用,在钾系亚溶盐铬盐清洁工艺中,由于亚溶盐介质的强化分解作用,铬铁矿分解温度只需 300℃,较传统工艺降低了 900℃,反应过程不需要添加辅料,铬的转化率达到 99% 以上。反应后的铁渣呈现多孔疏松特性,可以用作脱硫剂,实现了铬渣的零排放。

[0004] 目前从钒钛磁铁矿中提钒主要有两种方法,一种是直接从钒精矿中提钒,另一种是经炼铁、炼钢后从含钒渣中提钒,其中钒渣提钒为主要提钒方法。目前,我国从钒钛磁铁矿中提钒的主要方法为:含钒铁水吹炼钒渣后经焙烧—浸出得到含钒液,含钒液相经过处理得到含钒固相。从钒渣中提钒的常规技术和工艺是采用添加钠盐(主要为碳酸钠和氯化钠) 800℃ 左右高温焙烧的方法,钒渣中低价钒被氧化并生成可溶于水的钒酸钠,经过水浸,钒进入溶液。钒渣经过一次焙烧浸出后的二次渣中 V_2O_5 的质量分数在 1.5% ~ 3% 之间;钒渣经数次提取 V_2O_5 之后,提钒尾渣中 V_2O_5 的质量分数约在 0.8% ~ 1.5% 之间,钒含量依然相当高;另有少部分钒渣也通过添加钙化添加剂(主要为 CaO 和 $CaCO_3$) 1000℃ 以上高温焙烧的方法,钒渣中低价钒被氧化并生成钒酸钙,后经过碳酸盐或硫酸溶液浸出,钒进入溶液,此种提钒尾渣的 V_2O_5 含量更高。承钢、攀钢每年大约要排放约 50 万吨提钒尾渣,不仅占用土地污染环境,也浪费了资源。提钒尾渣主要由辉石相、铁板钛矿相、赤铁矿相等物相组成。现有的提钒尾渣处理方法主要是:一部分经过 850℃ 左右直接焙烧或钠化焙烧后水浸或酸浸得到含钒液;另有一部分经过 1000℃ 以上碳化还原后得到含钒矿相;还有一部分用于陶瓷材料制作;其余绝大部分做堆放处理,不仅污染环境,也损失了有价元素。

[0005] 中国专利申请 201110185395.3 提出了一种由提钒尾渣回收钒的方法,该方法 $NaOH$ 与钒渣的重量比为 3 ~ 5:1,并且 $NaOH$ 的重量百分比浓度为 65 ~ 90%,反应温度为 170 ~ 240℃。该方法优点是钒浸出率高,终渣中钒总量小于 0.1wt%(以五氧化二钒计),且反应过程为常压;缺点是反应介质碱浓度较高,则循环介质蒸发浓缩所需能耗较高,导致生产成本较高。并且该方法提取钒后的终渣中含有 2 ~ 6% 的 Cr_2O_3 ,导致这部分铬未被回收利用。这不仅导致有价元素损失,同时可造成环境污染。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种成本较低、终渣含钒铬量少的从含钒铬渣中回收钒铬的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用下述工艺步骤:(1)反应:含钒铬渣在质量浓度为 10%~60%的 NaOH 溶液中与氧化性气体进行加热氧化反应,得到反应浆料;所述 NaOH 溶液与钢渣的质量比为 3:1~10:1,反应温度为 180℃~350℃,反应时间为 0.5~10h;所述的氧化性气体为氧气、空气、富氧空气和臭氧中的一种或几种;氧化性气体的分压为 0.1MPa~5.0MPa;

(2)稀释:用稀释剂将反应浆料稀释至浆料的氢氧化钠浓度为 100~350g/L,得到混合浆料;

(3)过滤分离:将混合浆料在 80~130℃进行过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;

(4)除杂:将溶出液加入脱硅剂进行除杂;然后固液分离,得到除杂后液和含硅渣;

(5)钒酸钠结晶:将除杂后液冷却结晶,即得到钒酸钠和结晶后液;

(6)铬酸钠结晶:所述的结晶后液蒸发、结晶,得到铬酸钠。

[0008] 本发明优选步骤(1)中的 NaOH 溶液与含钒铬渣的质量比为 4:1~6:1;所述的反应温度为 250~300℃、反应时间为 1~4h;所述的氧化性气体为氧气。

[0009] 本发明所述步骤(2)中的稀释剂为水,或所述步骤(3)中的富铁尾渣用水进行多级逆流洗涤后得到的洗涤液。

[0010] 本发明优选步骤(3)中混合浆料在 80~100℃进行过滤分离。

[0011] 本发明所述步骤(4)中的脱硅剂为 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O$ 、CaO 和 MgO 中的一种或多种;所述脱硅剂的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 1~2 倍;即溶出液为生成理论沉淀物所需量的 1~2 倍,例如生成 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.7SiO_2$ 、 $CaSiO_3$ 所需的 Al_2O_3 、CaO 理论量分别为 SiO_2 重量的 1 倍、0.93 倍。

[0012] 本发明优选的脱硅剂为 CaO 和 / 或 $NaAlO_2$;所述脱硅剂的加入量为溶出液为生成理论沉淀物所需量的 1.5 倍。

[0013] 本发明所述步骤(5)中的冷却结晶为:除杂后液由 80~130℃冷却到 30~50℃,养晶 0.5~3h;所述冷却过程中的搅拌速度为 100~400 转/分。

[0014] 本发明优选的冷却结晶为:除杂后液由 80~100℃冷却到 40℃,养晶 1h;所述冷却过程中的搅拌速度为 150~250 转/分。

[0015] 本发明所述步骤(6)中的结晶后液蒸发至 500~800g/L,70~100℃保温结晶 0.5~2h;所述蒸发、结晶后得到的结晶母液作为循环液加入到步骤(1)所述反应中。

[0016] 本发明优选的结晶后液蒸发至 500~600g/L。

[0017] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:(1)本发明从反应体系看,以低浓度的 NaOH 溶液为浸出液,浸出液成分简单,体系中未引入难分离相,在反应及浸出过程中生成的水溶性副产物为硅酸钠、磷酸钠,可通过加入脱硅剂一起除去,可实现产品分离及介质净化;具有易分离、工艺简单的特点。

[0018] (2)从反应体系的碱浓度看,本发明所用以 NaOH 溶液的质量浓度为 10%~60%,相比较高浓度体系,液相的流动性能得到改善;且反应中所需的溶质 NaOH 量要大大减少,这

就降低了原料成本;最重要的是,NaOH溶液作为循环介质反应时,低碱度较高碱度溶液所需要蒸发浓缩的水分要少,这降低了蒸发能耗。

[0019] (3)本发明的反应温度为180~350℃,与传统工艺相比,大大降低了反应温度;并且实现了钒铬的共提,不仅使有价元素得到了回收,同时降低了环境污染。

[0020] (4)本发明钒铬浸出率可达99%,终渣中含钒铬量小于0.1wt%(以 V_2O_5 、 Cr_2O_3 计),具有尾渣中含钒铬量低,钒铬提取效率高的特点。

[0021] (5)本发明可实现反应介质的循环利用,NaOH、水损耗量小,具有清洁、环保的特点。

附图说明

[0022] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0023] 图1是本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0024] 实施例1:图1所示,本从含钒铬渣中回收钒铬的方法采用下述工艺步骤。

[0025] (1)配料:在高压反应釜中,加入二次渣(钒渣经氢氧化钠焙烧后的一次水浸渣)和30wt%的NaOH溶液,其中二次渣含 V_2O_5 2.3wt%、 Cr_2O_3 4.41wt%,氢氧化钠溶液:含钒铬渣=4:1(质量);

(2)反应(即图1中的氧化溶出):将步骤(1)配制的物料加热到250℃,然后向其中通入氧气,并搅拌,使含二次渣与氧气充分接触,控制体系总压力为3MPa,保温反应3h,得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣的反应浆料;

(3)稀释:向反应浆料中加入稀释剂稀释至NaOH浓度250g/L,得到含富铁尾渣以及氢氧化钠、钒酸钠、铬酸钠等的混合浆料;稀释剂采用上次工艺过程步骤(3)得到洗涤液;

(4)过滤分离:将混合浆料在90℃过滤分离,得到富铁尾渣和含氢氧化钠、钒酸钠、铬酸钠及水溶性杂质组分的溶出液;所述的富铁尾渣用水进行多级逆流洗涤,得到的洗涤液,用于下一次工艺过程的稀释工艺;

(5)溶出液除杂:在溶出液中加入CaO除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;CaO的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的1.5倍;

(6)钒酸钠结晶:将除杂后液由90℃自然降温到40℃,冷却过程中的搅拌速度为200转/分;然后养晶1.5h,分离得到钒酸钠晶体和结晶后液;

(7)铬酸钠结晶:将结晶后液经过蒸发到NaOH浓度为550g/L,80℃保温结晶1.5h,分离得到铬酸钠晶体。经检测,二次渣钒铬的转化率分别为98.4%、94.0%,终渣中 V_2O_5 、 Cr_2O_3 分别降低到0.085wt%、0.1wt%。

[0026] (8)铬酸钠结晶后得到的结晶母液经过蒸发浓缩返回下一次循环反应,富铁尾渣进过三级逆流洗涤—脱硅后既可作为钢铁冶金原料。

[0027] 实施例2:本从含钒铬渣中回收钒铬的方法采用下述工艺步骤。

[0028] (1)配料:在高压反应釜中,加入钒渣焙烧熟料和20wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 11.3wt%、 Cr_2O_3 3.61wt%,氢氧化钠溶液:含钒铬渣=6:1(质量);

(2)反应:将步骤(1)配制的物料加热到280℃,然后向其中通入空气,并搅拌,使含钒

渣焙烧熟料与空气充分接触,控制体系总压力为 4MPa,保温反应 5h,得到反应浆料;

(3) 稀释:向反应浆料中加入水稀释至 NaOH 浓度 220g/L,得到混合浆料;

(4) 过滤分离:将混合浆料在 100℃过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;

(5) 溶出液除杂:在溶出液中加入 NaAlO_2 除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;
 NaAlO_2 的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 1.0 倍;

(6) 钒酸钠结晶:将除杂后液由 100℃自然降温到 35℃,冷却过程中的搅拌速度为 250 转/分;然后养晶 1.0h,分离得到钒酸钠晶体和结晶后液;

(7) 铬酸钠结晶:将结晶后液经过蒸发到 NaOH 浓度为 600g/L,90℃保温结晶 2.0h,分离得到铬酸钠晶体。经检测,钒渣中钒铬的转化率分别为 90.5%、88.1%,终渣中 V_2O_5 、 Cr_2O_3 分别降低到 0.15wt%、0.20wt%。

[0029] (8) 铬酸钠结晶后得到的结晶母液经过蒸发浓缩返回下一次循环反应,富铁尾渣进过三级逆流洗涤—脱硅后既可用于钢铁冶金原料。

[0030] 实施例 3:本从含钒铬渣中回收钒铬的方法采用下述工艺步骤。

[0031] (1) 配料:在高压反应釜中,加入提钒尾渣和 40wt% 的 NaOH 溶液,其中钒渣含 V_2O_5 1.3wt%、 Cr_2O_3 3.51wt%,氢氧化钠溶液:含钒铬渣=5:1(质量);

(2) 反应:将步骤(1)配制的物料加热到 300℃,然后向其中通入富氧空气,并搅拌,使含钒渣焙烧熟料与富氧空气充分接触,控制体系总压力为 2MPa,保温反应 1h,得到反应浆料;

(3) 稀释:向反应浆料中加入水稀释至 NaOH 浓度 300g/L,得到混合浆料;

(4) 过滤分离:将混合浆料在 130℃过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;

(5) 溶出液除杂:在溶出液中加入 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 2.0 倍;

(6) 钒酸钠结晶:将除杂后液由 130℃自然降温到 45℃,冷却过程中的搅拌速度为 150 转/分;然后养晶 2.0h,分离得到钒酸钠晶体和结晶后液;

(7) 铬酸钠结晶:将结晶后液经过蒸发到 NaOH 浓度为 500g/L,85℃保温结晶 2.0h,分离得到铬酸钠晶体。经检测,钒渣中钒铬的转化率分别为 99.1%、97.3%,终渣中 V_2O_5 、 Cr_2O_3 分别降低到 0.09wt%、0.1wt%。

[0032] 实施例 4:本从含钒铬渣中回收钒铬的方法采用下述工艺步骤。

[0033] (1) 配料:在高压反应釜中,加入二次渣和 60wt% 的 NaOH 溶液,其中二次渣含 V_2O_5 2.6wt%、 Cr_2O_3 4.38wt%,氢氧化钠溶液:含钒铬渣=3:1(质量);

(2) 反应(即图 1 中的氧化溶出):将步骤(1)配制的物料加热到 350℃,然后向其中通入臭氧,并搅拌,使含二次渣与臭氧充分接触,控制体系总压力为 0.1MPa,保温反应 10h,最终得到反应浆料;

(3) 稀释:向反应浆料中加入稀释剂稀释至 NaOH 浓度 100g/L,得到混合浆料;稀释剂采用上次工艺过程步骤(3)得到洗涤液;

(4) 过滤分离:将混合浆料在 120℃过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;所述的富铁尾渣用水进行多级逆流洗涤,得到的洗涤液,用于下一次工艺过程的稀释工艺;

(5) 溶出液除杂:在溶出液中加入 CaO 和 NaAlO_2 (质量比 1:1) 除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;CaO 和 NaAlO_2 的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 1.5 倍;

(6) 钒酸钠结晶:将除杂后液由 120℃ 自然降温到 50℃,冷却过程中的搅拌速度为 100 转/分;然后养晶 3.0h,分离得到钒酸钠晶体和结晶后液;

(7) 铬酸钠结晶:将结晶后液经过蒸发到 NaOH 浓度为 800g/L,70℃ 保温结晶 1.5h,分离得到铬酸钠晶体。经检测,二次渣钒铬的转化率分别为 92.7%、89.3%,终渣中 V_2O_5 、 Cr_2O_3 分别降低到 0.089wt%、0.2wt%。

[0034] (8) 铬酸钠结晶后得到的结晶母液经过蒸发浓缩返回下一次循环反应,富铁尾渣进过三级逆流洗涤—脱硅后既可用于钢铁冶金原料。

[0035] 实施例 5:本从含钒铬渣中回收钒铬的方法采用下述工艺步骤。

[0036] (1) 配料:在高压反应釜中,加入提钒尾渣和 10wt% 的 NaOH 溶液,其中钒渣含 V_2O_5 1.3wt%、 Cr_2O_3 3.51wt%,氢氧化钠溶液:含钒铬渣=10:1(质量);

(2) 反应:将步骤(1)配制的物料加热到 180℃,然后向其中通入空气和臭氧(体积比 1:1),并搅拌,使含钒渣焙烧熟料与空气和臭氧充分接触,控制体系总压力为 5MPa,保温反应 0.5h,得到反应浆料;

(3) 稀释:向反应浆料中加入水稀释至 NaOH 浓度 350g/L,得到混合浆料;

(4) 过滤分离:将混合浆料在 80℃ 过滤分离,得到富铁尾渣和溶出液;

(5) 溶出液除杂:在溶出液中加入 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 和 MgO (重量比 1:1:1)除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣; Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 和 MgO 的加入量为溶出液中 SiO_2 重量的 1.8 倍;

(6) 钒酸钠结晶:将除杂后液由 80℃ 自然降温到 30℃,冷却过程中的搅拌速度为 400 转/分;然后养晶 0.5h,分离得到钒酸钠晶体和结晶后液;

(7) 铬酸钠结晶:将结晶后液经过蒸发到 NaOH 浓度为 700g/L,100℃ 保温结晶 2.0h,分离得到铬酸钠晶体。经检测,钒渣中钒铬的转化率分别为 93.1%、91.6%,终渣中 V_2O_5 、 Cr_2O_3 分别降低到 0.12wt%、0.15wt%。

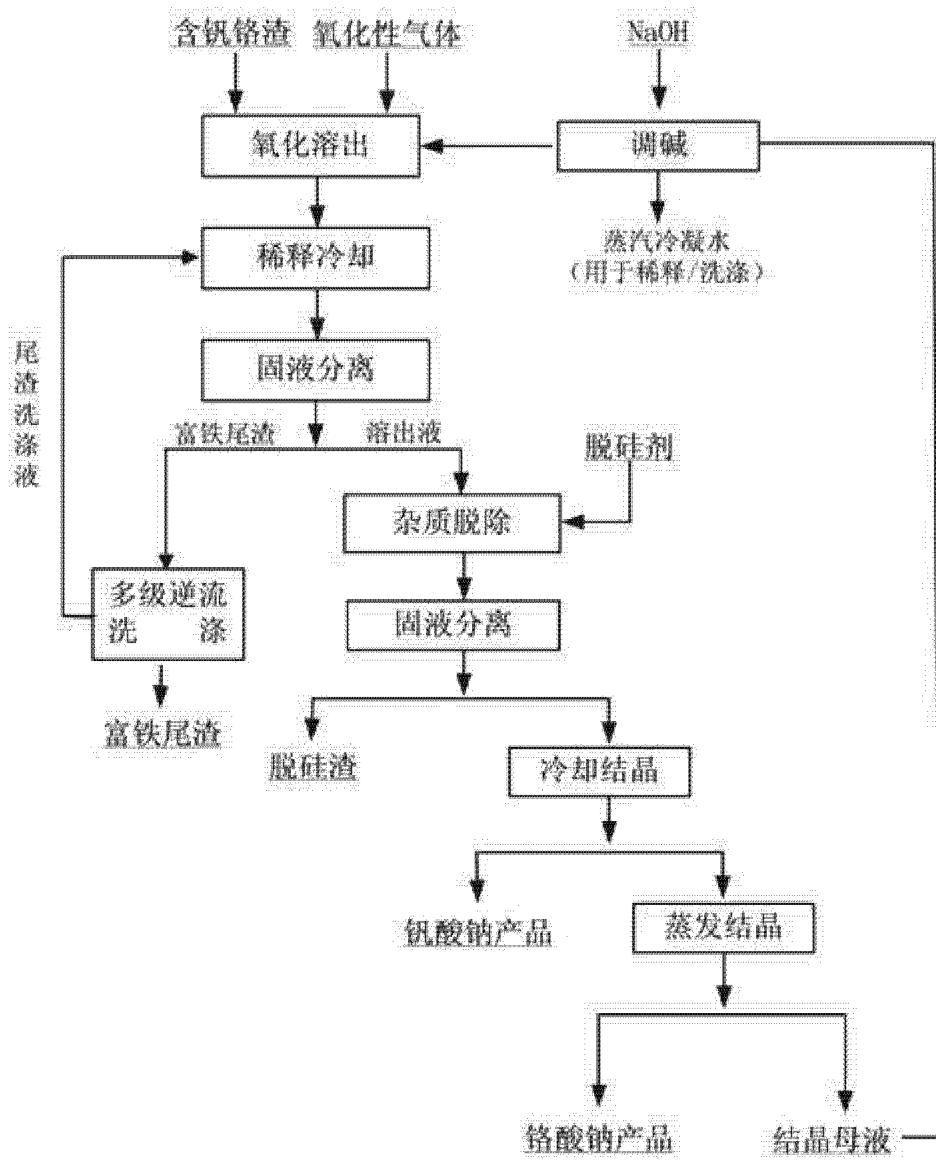


图 1