



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114231732 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 25

(21) 申请号 202111560029.1

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 攀枝花市阳润科技有限公司
地址 617000 四川省攀枝花市仁和区钒钛
高新技术开发区攀枝花市阳润科技有
限公司

(72) 发明人 舒贵鹏 陈荣庆

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通
合伙) 51124

代理人 罗贵飞

(51) Int. Cl.

C22B 1/02 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

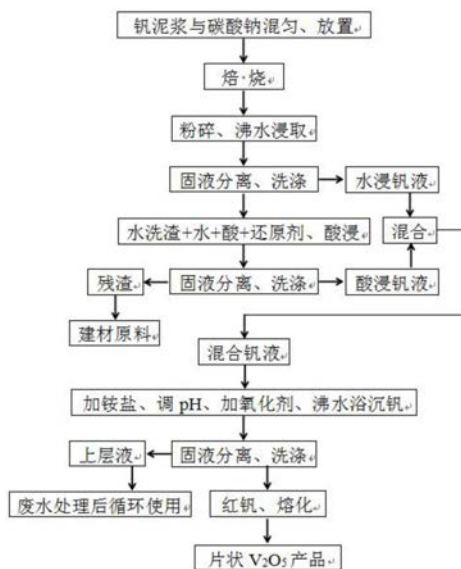
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

含钒泥浆深度提钒的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含钒泥浆深度提钒的方法,属于湿法冶金领域。含钒泥浆深度提钒的方法以碳酸钠与钒泥浆混匀、焙烧、水浸,再对水浸渣在酸性条件下,加还原剂助浸,将水浸钒液与酸浸钒液直接混合,加铵盐,补加少量硫酸调pH≈2.0,加入氧化剂,置于水浴至沸,加晶种,搅拌沉钒,红钒经熔化制得V₂O₅>98%的片状V₂O₅。本发明耗水量少、废水处理量小,产生的废渣和废液经过处理后都可以回收循环利用,降低了提钒成本;本发明的方法操作简便、成本低、钒收率高,可有效解决现有技术回收含钒泥浆回收率较低的问题。



1. 含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于包括如下步骤:
 - a. 将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-6.0的质量比混匀,充分反应后在790-810℃下焙烧2-3h,冷却后粉碎,得到熟料;
 - b. 将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-2g/ml的固液比混合,煮沸后搅浸,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗后得到水洗渣;
 - c. 按步骤b中熟料量:水=100:50-150g/ml、步骤b中熟料量:硫酸=100:5-7g/ml、水洗渣中V含量:还原剂=1:1.5-3.0mol的比例将步骤b得到的水洗渣与水、硫酸和还原剂混匀,在室温下搅浸,固液分离得到酸浸钒液和残渣;
 - d. 在搅拌状态下,将步骤b得到的水浸钒液和步骤c得到的酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中按混合液中V含量:硫酸铵=1:1.2-1.8g的比例加入硫酸铵,并调节pH至1.8-2.2,然后按步骤c中还原剂:氧化剂=1:1.2-2.0mol的比例加入氧化剂,水浴升温至沸腾后,按混合液中V含量:多钒酸铵=10:1-4g的比例加入多钒酸铵并充分搅拌,固液分离得到清液和红钒;
 - e. 将步骤d得到的红钒洗涤后,升温至熔化,冷却后得到片状五氧化二钒。
2. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤a中,将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-5.8的质量比混匀。
3. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤a中,使用灰分仪在800℃下焙烧2.5h,焙烧过程中翻料2-4次,使用振动粉碎机粉碎15-20s。
4. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤b中,将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-1.2g/ml的固液比混合,搅浸时间为4-10min,水洗2次。
5. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤c中,熟料:水=100:60-100g/ml,熟料:硫酸=100:6g/ml,水洗渣中V含量:还原剂=1:2mol,搅浸时间为2.5-4.0h。
6. 根据权利要求1或5所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:所述还原剂为焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、草酸中至少一种。
7. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤c中,将残渣用硫酸溶液洗2-4次后,作为建材原料使用。
8. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤d中,混合液中V含量:硫酸铵=1:1.3-1.5g,步骤c中还原剂:氧化剂=1:1.5mol,混合液中V含量:多钒酸铵=10:2-3g,搅拌时间为50-90min。
9. 根据权利要求1或8所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:所述氧化剂为氯酸钠、次氯酸钠、过硫酸铵中至少一种。
10. 根据权利要求1所述的含钒泥浆深度提钒的方法,其特征在于:步骤d中,将清液经废水处理循环使用。

含钒泥浆深度提钒的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体涉及一种含钒泥浆深度提钒的方法。

背景技术

[0002] 四氯化钛精制因除钒工艺的不同,所得含钒产物主要有含钒尾渣和含钒泥浆两种,其中含钒泥浆种含钒量(以 V_2O_5 计)在8%-14%之间,具有很高的回收利用价值。

[0003] 目前,关于钒泥浆提钒的现有技术的报道有以下几种:

[0004] 文献《四氯化钛精制车间氯化物泥浆提钒新工艺》(柳云龙,桂劲松.[C].攀枝花钒钛论坛-2012钛资源综合利用新技术交流论文集,2012,12-16)中,将钒泥浆加生石灰形成石灰饼→水洗滤掉大部分钙、氯离子→沉渣氧化焙烧→用碳酸钠溶液浸出→含钒浸出液以硫酸水解沉钒→脱水→粉状 V_2O_5 ,钒收率90%左右,粉状 V_2O_5 产品的 $V_2O_5\%$ >90%;该工艺的钒收率和粉钒纯度均较差。

[0005] 2015年5月13日的CN104609472A公开了一种用四氯化钛精制除钒泥浆生产五氧化二钒的方法,以盐酸与含钒泥浆的质量比为8:1或硫酸与含钒泥浆的质量比为6:1在70℃下浸取,用碱调pH值至2.5~3.3,每吨钒需1.5~3.5吨氧化剂,两次(铁、铝)氢氧化物沉淀分离;该方法中酸碱和氧化剂的消耗较大,成本较高,其制备过程容易导致钒损,致使钒浸出回收率仅为91.3%-92.6%,回收率较低。

[0006] 因此,研究一种新的回收利用四氯化钛精制除钒泥浆的工艺很有必要。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有技术回收含钒泥浆回收率较低的问题。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:含钒泥浆深度提钒的方法,包括如下步骤:

[0009] a.将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-6.0的质量比混匀,充分反应后在790-810℃下焙烧2-3h,冷却后粉碎,得到熟料;

[0010] b.将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-2g/ml的固液比混合,煮沸后搅浸,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗后得到水洗渣;

[0011] c.按步骤b中熟料量:水=100:50-150g/ml、步骤b中熟料量:硫酸=100:5-7g/ml、水洗渣中V含量:还原剂=1:1.5-3.0mol的比例将步骤b得到的水洗渣与水、硫酸和还原剂混匀,在室温下搅浸,固液分离得到酸浸钒液和残渣;

[0012] d.在搅拌状态下,将步骤b得到的水浸钒液和步骤c得到的酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中按混合液中V含量:硫酸铵=1:1.2-1.8g的比例加入硫酸铵,并调节pH至1.8-2.2,然后按步骤c中还原剂量:氧化剂=1:1.2-2.0mol的比例加入氧化剂,水浴升温至沸腾后,按混合液中V含量:多钒酸铵=10:1-4g的比例加入多钒酸铵并充分搅拌,固液分离得到清液和红钒;

[0013] e.将步骤d得到的红钒洗涤后,升温至熔化,冷却后得到片状五氧化二钒。

- [0014] 上述步骤a中,将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-5.8的质量比混匀,放置 ≥ 2 h。
- [0015] 上述步骤a中,使用灰分仪在800℃下焙烧2.5h,焙烧过程中翻料2-4次,使用振动粉碎机粉碎15-20s。
- [0016] 进一步的是,上述灰分仪为带有烟囱的马弗炉。
- [0017] 进一步的是,上述焙烧过程中翻料3次,使用振动粉碎机粉碎15-18s。
- [0018] 上述步骤b中,将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-1.2g/ml的固液比混合,搅浸时间为4-10min,水洗2次。
- [0019] 进一步的是,将步骤a得到的熟料和水按1:1g/ml的固液比混合,搅浸时间为5min。
- [0020] 上述步骤c中,熟料:水=100:60-100g/ml,熟料:硫酸=100:6g/ml,水洗渣中V含量:还原剂=1:2mol,搅浸时间为2.5-4.0h。
- [0021] 进一步的是,熟料:水=100:80g/ml,搅浸时间为3h。
- [0022] 上述还原剂为焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、草酸中至少一种。
- [0023] 进一步的是,还原剂为焦亚硫酸钠。
- [0024] 上述步骤c中,将残渣用硫酸溶液洗2-4次后,作为建材原料使用。
- [0025] 上述步骤d中,混合液中V含量:硫酸铵=1:1.3-1.5g,步骤c中还原剂量:氧化剂=1:1.5mol,混合液中V含量:多钒酸铵=10:2-3g,搅拌时间为50-90min。
- [0026] 进一步的是,搅拌时间为60min。
- [0027] 上述所述氧化剂为氯酸钠、次氯酸钠、过硫酸铵中至少一种。
- [0028] 进一步的是,氧化剂为氯酸钠。
- [0029] 上述步骤d中,将清液经废水处理循环使用。
- [0030] 本发明的有益效果是:本发明的含钒泥浆深度提钒的方法,利用含钒泥浆中高含量杂质成分较少的特点,通过焙烧-钠化并除去碳、氯后,使钛、铝生成水浸和酸浸难溶的氧化物并进入钒浸出液,省略了沉钒前对钒液除杂程序,简化了提钒工序,提高了效率;通过灰分仪焙烧,利用烟囱对空气的自然抽力功能,加大了空气进入炉内流量,加快了焙烧氧化速度;通过在酸浸水浸渣时,加入还原剂助浸,提高了钒的浸出率。
- [0031] 本发明分步浸取水浸钒液和酸浸钒液,通过将水浸钒液与酸浸钒液混合,利用酸浸钒液中的酸使混合液的酸度满足沉钒 $\text{pH} \approx 2.0$ 的条件,进一步降低了沉钒用酸量;同时,本发明在酸性冷钒溶液中加入氧化剂,在钒液升温至沸沉钒前,将钒液中少量 V^{4+} 氧化成 V^{5+} ,省略了单独对酸浸钒液中 V^{4+} 氧化成 V^{5+} 程序,简化了工序;本发明的含钒泥浆深度提钒的方法全流程仅有沉钒分离的上层液及洗液废液,耗水量少、废水处理量小,产生的废渣和废液经过处理后都可以回收循环利用,降低了提钒成本;本发明的方法操作简便、成本低、钒收率高。

附图说明

- [0032] 图1为本发明实施例的工艺流程示意图。

具体实施方式

- [0033] 本发明的技术方案,具体可以按照以下方式实施。
- [0034] 含钒泥浆深度提钒的方法,包括如下步骤:

[0035] a.将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-6.0的质量比混匀,充分反应后在790-810℃下焙烧2-3h,冷却后粉碎,得到熟料;

[0036] b.将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-2g/ml的固液比混合,煮沸后搅浸,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗后得到水洗渣;

[0037] c.按步骤b中熟料量:水=100:50-150g/ml、步骤b中熟料量:硫酸=100:5-7g/ml、水洗渣中V含量:还原剂=1:1.5-3.0mol的比例将步骤b得到的水洗渣与水、硫酸和还原剂混匀,在室温下搅浸,固液分离得到酸浸钒液和残渣;

[0038] d.在搅拌状态下,将步骤b得到的水浸钒液和步骤c得到的酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中按混合液中V含量:硫酸铵=1:1.2-1.8g的比例加入硫酸铵,并调节pH至1.8-2.2,然后按步骤c中还原剂量:氧化剂=1:1.2-2.0mol的比例加入氧化剂,水浴升温至沸腾后,按混合液中V含量:多钒酸铵=10:1-4g的比例加入多钒酸铵并充分搅拌,固液分离得到清液和红钒;

[0039] e.将步骤d得到的红钒洗涤后,升温至熔化,冷却后得到片状五氧化二钒。

[0040] 本发明通过焙烧-钠化除去碳、氯,为了保证反应完全,因此优选的是,上述步骤a中,将含钒泥浆和碳酸钠按100:5.5-5.8的质量比混匀,放置 ≥ 2 h;为了加快焙烧氧化速度,因此优选的是,上述步骤a中,使用灰分仪在800℃下焙烧2.5h,焙烧过程中翻料2-4次,使用振动粉碎机粉碎15-20s,更优选的是,上述灰分仪为带有烟囱的马弗炉,上述焙烧过程中翻料3次,使用振动粉碎机粉碎15-18s。

[0041] 为了保证浸出完全,因此优选的是,上述步骤b中,将步骤a得到的熟料和水按1:0.8-1.2g/ml的固液比混合,搅浸时间为4-10min,水洗2次,更优选的是,将步骤a得到的熟料和水按1:1g/ml的固液比混合,搅浸时间为5min;优选的是,上述步骤c中,熟料:水=100:60-100g/ml,熟料:硫酸=100:6g/ml,水洗渣中V含量:还原剂=1:2mol,搅浸时间为2.5-4.0h,更优选的是,熟料:水=100:80g/ml,搅浸时间为3h。

[0042] 优选的,上述还原剂为焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、草酸中至少一种;更优选的是,还原剂为焦亚硫酸钠。

[0043] 上述步骤c中,将残渣用硫酸溶液洗2-4次后,作为建材原料使用。

[0044] 为了进一步保证实验效果,因此优选的是,上述步骤d中,混合液中V含量:硫酸铵=1:1.3-1.5g,步骤c中还原剂量:氧化剂=1:1.5mol,混合液中V含量:多钒酸铵=10:2-3g,搅拌时间为50-90min,更优选的是,搅拌时间为60min。

[0045] 优选的,上述所述氧化剂为氯酸钠、次氯酸钠、过硫酸铵中至少一种;更优选的是,氧化剂为氯酸钠。

[0046] 上述步骤d中,将清液经废水处理循环使用。

[0047] 下面通过实际的例子对本发明的技术方案和效果做进一步的说明。

[0048] 实施例

[0049] 本发明提供4组采用本发明方法的实施例,具体工艺流程如图1所示。

[0050] 实施例1

[0051] a.将含钒泥浆275g和碳酸钠15g混匀,放置3h,充分反应后放入灰分仪,在800℃下焙烧2.5h,中间翻料3次,取出灰分仪后冷却,得到熟料109.18g,用振动粉碎机粉碎15s;

[0052] b.将步骤a得到的熟料和水100ml盛于烧杯中混合,煮沸后手工搅拌浸取5min,固

液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗2次后得到水洗渣;

[0053] c.按水洗渣盛于烧杯中,加水80ml、硫酸6ml、焦亚硫酸钠1.3g混匀,在室温下搅浸3h,固液分离得到酸浸钒液和残渣,用pH=2.5硫酸溶液洗残渣3次,将残渣返回用于建材原料;

[0054] d.在搅拌状态下,将水浸钒液和酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中加入硫酸铵16g,用近1ml浓硫酸调pH \approx 2.0,然后加氯酸钠0.75g,放入水浴升温至沸腾后,加3g多钒酸铵,继续搅拌(约180r/min)50min,过滤得到清液和红钒,清液经废水处理后返回生产线循环使用;

[0055] e.将步骤d得到的红钒用硫酸铵溶液(10g/L)洗红钒3次后,升温至熔化,取出倒出冷却后得到片状五氧化二钒。

[0056] 检验:

[0057] 1、另取同批预先混匀的钒泥浆,经600 $^{\circ}$ C烧1.5h,钒泥浆烧得率39.70%,粉碎15s制备为化验样,V%=11.18%;折算275g钒泥浆含V=12.21g。

[0058] 2、酸浸残渣V%=0.072%。

[0059] 3、水浸和酸浸混合液中V=11.69g,沉钒清液中V=0.057g,钒收率为95.27%。

[0060] 4、片状V₂O₅的V₂O₅%=98.78%。

[0061] 实施例2

[0062] a.将含钒泥浆280g和碳酸钠16g混匀,放置3h,充分反应后放入灰分仪,在800 $^{\circ}$ C下焙烧2.5h,中间翻料2次,取出灰分仪后冷却,得到熟料109.84g,用振动粉碎机粉碎15s;

[0063] b.将步骤a得到的熟料和水100ml盛于烧杯中混合,煮沸后手工搅拌浸取5min,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗2次后得到水洗渣;

[0064] c.按水洗渣盛于烧杯中,加水80ml、硫酸6ml、亚硫酸钠1.7g混匀,在室温下搅浸3h,固液分离得到酸浸钒液和残渣,用pH=2.5硫酸溶液洗残渣3次,将残渣返回用于建材原料;

[0065] d.在搅拌状态下,将水浸钒液和酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中加入硫酸铵16g,用近1ml浓硫酸调pH \approx 2.0,然后加氯酸钠0.70g,放入水浴升温至沸腾后,加4g多钒酸铵,继续搅拌(约180r/min)50min,过滤得到清液和红钒,清液经废水处理后返回生产线循环使用;

[0066] e.将步骤d得到的红钒用硫酸铵溶液(10g/L)洗红钒3次后,升温至熔化,取出倒出冷却后得到片状五氧化二钒。

[0067] 检验:

[0068] 1、另取同批预先混匀的钒泥浆,经600 $^{\circ}$ C烧1.5h,钒泥浆烧得率39.23%,粉碎15s制备为化验样,V%=9.86%;折算280g钒泥浆含V=10.83g。

[0069] 2、酸浸残渣V%=0.067%。

[0070] 3、水浸和酸浸混合液中V=10.38g,沉钒清液中V=0.048g,钒收率为95.40%。

[0071] 4、片状V₂O₅的V₂O₅%=99.18%。

[0072] 实施例3

[0073] a.将含钒泥浆270g和碳酸钠15g混匀,放置3h,充分反应后放入灰分仪,在800 $^{\circ}$ C下焙烧2.5h,中间翻料2次,取出灰分仪后冷却,得到熟料104.81g,用振动粉碎机粉碎15s;

[0074] b. 将步骤a得到的熟料和水100ml盛于烧杯中混合,煮沸后手工搅拌浸取5min,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗2次后得到水洗渣;

[0075] c. 按水洗渣盛于烧杯中,加水80ml、硫酸6ml、焦亚硫酸钠1.3g混匀,在室温下搅浸3h,固液分离得到酸浸钒液和残渣,用pH=2.5硫酸溶液洗残渣3次,将残渣返回用于建材原料;

[0076] d. 在搅拌状态下,将水浸钒液和酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中加硫酸铵16g,用近1ml浓硫酸调pH \approx 2.0,然后加过硫酸铵3.5g,放入水浴升温至沸腾后,加3g多钒酸铵,继续搅拌(约180r/min)50min,过滤得到清液和红钒,清液经废水处理后返回生产线循环使用;

[0077] e. 将步骤d得到的红钒用硫酸铵溶液(10g/L)洗红钒3次后,升温至熔化,取出倒出冷却后得到片状五氧化二钒。

[0078] 检验:

[0079] 1、另取同批预先混匀的钒泥浆,经600 $^{\circ}$ C烧1.5h,钒泥浆烧得率38.82%,粉碎15s制备为化验样,V%=10.87%;折算270g钒泥浆含V=11.39g。

[0080] 2、酸浸残渣V%=0.070%。

[0081] 3、水浸和酸浸混合液中V=10.90g,沉钒清液中V=0.043g,钒收率为95.32%。

[0082] 4、片状V₂O₅的V₂O₅%=99.94%。

[0083] 实施例4:

[0084] a. 将含钒泥浆259g和碳酸钠15g混匀,放置3h,充分反应后放入灰分仪,在800 $^{\circ}$ C下焙烧2.5h,中间翻料2次,取出灰分仪后冷却,得到熟料104.17g,用振动粉碎机粉碎15s;

[0085] b. 将步骤a得到的熟料和水100ml盛于烧杯中混合,煮沸后手工搅拌浸取5min,固液分离得到水浸钒液和滤渣,将滤渣水洗2次后得到水洗渣;

[0086] c. 按水洗渣盛于烧杯中,加水80ml、硫酸6ml、草酸1.4g混匀,在室温下搅浸3h,固液分离得到酸浸钒液和残渣,用pH=2.5硫酸溶液洗残渣3次,将残渣返回用于建材原料;

[0087] d. 在搅拌状态下,将水浸钒液和酸浸钒液混合得到混合液,向混合液中加硫酸铵18g,用近1ml浓硫酸调pH \approx 2.0,然后加次氯酸钠1.8g,放入水浴升温至沸腾后,加2g多钒酸铵,继续搅拌(约180r/min)50min,过滤得到清液和红钒,清液经废水处理后返回生产线循环使用;

[0088] e. 将步骤d得到的红钒用硫酸铵溶液(10g/L)洗红钒3次后,升温至熔化,取出倒出冷却后得到片状五氧化二钒。

[0089] 检验:

[0090] 1、另取同批预先混匀的钒泥浆,经600 $^{\circ}$ C烧1.5h,钒泥浆烧得率40.22%,粉碎15s制备为化验样,V%=12.27%;折算259g钒泥浆含V=12.78g。

[0091] 2、酸浸残渣V%=0.087%。

[0092] 3、水浸和酸浸混合液中V=12.15g,沉钒清液中V=0.053g,钒收率为94.65%。

[0093] 4、片状V₂O₅的V₂O₅%=98.84%。

[0094] 由实施例1-4可知,本发明方法的实施例中残渣V%为0.067-0.087%,钒收率为94.65-95.40%、片状V₂O₅中V₂O₅%为98.78-99.18%;采用本发明的方法提钒,钒总浸出率和钒收率较高,片状V₂O₅的V₂O₅%符合产品标准。

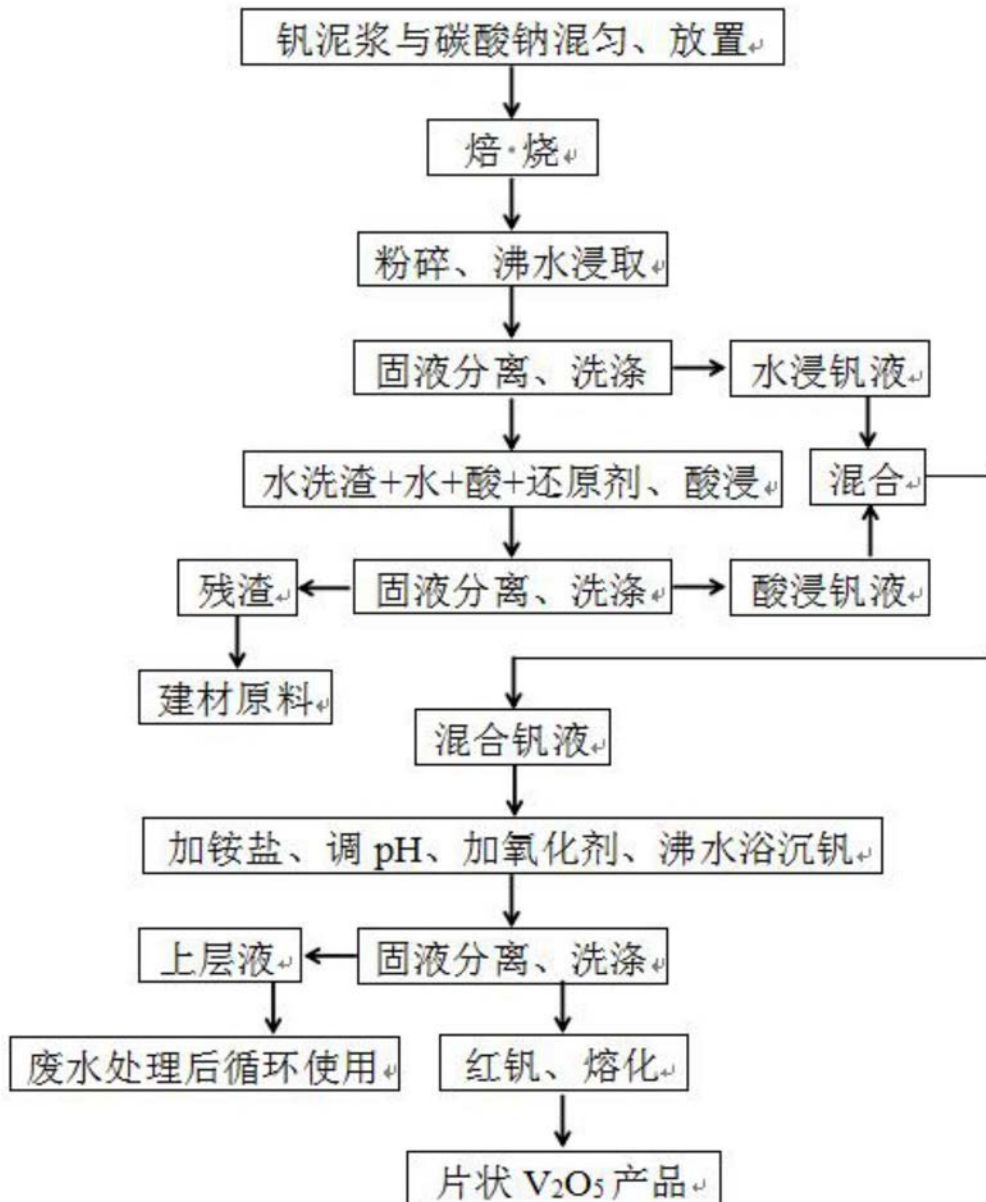


图1