



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.08.79 (P. 217716)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 25.06.1985

CZYIELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C01G 31/02

Twórcy wynalazku: Krystyna Lasiewicz, Danuta Łojewska,
Stefan Zielński

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania pięciotlenku wanadu z rud żelaza

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pięciotlenku wanadu z rud żelaza oraz innych surowców naturalnych i odpadowych zawierających powyżej 0,5% V_2O_5 .

Znane są technologie roztwarzania tych surowców kwasami lub alkalicznie, a następnie wyodrębnianie z ekstraktów pięciotlenku wanadu.

W przypadku roztwarzania kwasami poszczególne metody różnią się rodzajem i stężeniem stosowanego kwasu, temperaturą procesu oraz przerobem powstałych półproduktów i odpadów. Wadą tych metod jest duże zużycie kwasów oraz otrzymanie odpadów trudnych do zagospodarowania.

Surowce zawierające małe ilości związków wanadu przerabia się także przez spiekanie ze związkami sodowymi, lub potasowymi oraz z różnymi dodatkami, ekstrakcję w postaci rozpuszczalnych wanadanów i wyodrębnienie z nich pięciotlenku wanadu. W przypadku stosowania siarczanki lub chlorków do spiekania niejedyną jest jednoczesna utylizacja gazów wylotowych. Efekty wyługowania związków wanadu ze spieków zależą w dużej mierze od zawartości alkaliów. Zwykle uzyskuje się roztwór wanadanów przez cyrkulację ekstraktów przez nowe partie spieków do osiągnięcia odpowiedniego stężenia wanadu. Roztwory takie obok wanadu zawierają także znaczne ilości alkaliów.

Bezpośrednie wyodrębnienie z nich V_2O_5 związane jest z dużymi stratami alkaliów, które przeprowadzone w siarczany stanowią odpad trudny do zagospodarowania.

2

W przypadku stosowania Na_2SO_4 do spiekania z surowcami wanadowymi można wykorzystać odpady po odpowiedniej obróbce termicznej. Poza tym pięciotlenek wanadu wytrącony w obecności dużej zawartości soli sodowych czy potasowych jest zalety i wymaga kosztownej rafinacji. Również niski jest wydajność procesu wyodrębniania związków wanadu zarówno w postaci V_2O_5 czy NH_4VO_3 lub innych wanadanów amoniu w przypadku dużych stężeń alkaliów.

Sposobem według wynalazku przedstawionym schematycznie na rysunku zmniejsza się zawartość sodu w ekstraktach przed wytrąceniem wanadu. Surowiec wanadowy zawierający najmniej 0,5% V_2O_5 spieka się z dodatkiem około 4% Na_2CO_3 z otrzymanego spieku ługuje się związki wanadu przez cyrkulację do otrzymania 30 do 45 kg V_2O_5 w m³. Można również wytrącać z roztworów o mniejszych stężeniach wanadu przy większych kosztach procesu. Optymalna zawartość wanadu wynosi 40 kg V_2O_5 w m³. Zawartość soli sodowych w ekstraktach spieków może wahnąć się w zakresie 60–150 g Na_2O w litrze.

W celu zmniejszenia zawartości Na_2O ekstrakty wysysa się dwutlenkiem węgla do uzyskania pH 8,5 i wytrąca wodowęglan sodu. Z zawiesziny oddziela się węglany sodowe od wanadanów sodu w których optymalny stosunek molowy Na_2O do V_2O_5 wynosi około 1 i może wkręcić maksymalnie do 3. Wytrącone węglany sodowe zwraca się do procesu spiekania.

W roztworach wanadanów sodowych o zmniejszonej

zawartości Na_2O przeprowadza się wytrącanie związków wanadu po sukcesywnym dodaniu kwasu siarkowego do pH 1,9—2,0. Osad $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Na}_2\text{O}$ sedymentuje, a roztwór nad osadem filtruje się. Osad przepływa się 1% roztworem siarczanu amonu przez repulpację w temperaturze 60—70°C w celu otrzymania związku $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z(\text{NH}_4)_2\text{O}$. Po wysuszeniu lub stopieniu otrzymuje się pięciotlenek wanadu o czystości powyżej 98%.

Można również wytrącać związki wanadu bezpośrednio w obecności soli amonowych przy pH 2, a mieszaninę siarczanów sodowych i amonowych rozdzielić przez prażenie zawracając obydwie związki do procesu. Sposób taki jest korzystny w przypadku spiekania rud z siarczanem sodowym.

Natomiast w procesach spiekania koncentratów z węglanami sodu technologicznie uzasadnione jest pierwotne oddzielanie poliwanadanów ($x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Me}_2\text{O}$), co w znacznym stopniu ułatwia wykorzystanie ługów odpadowych. W roztworach wanadanów sodowych wysyconych dwutlenkiem węgla do pH 8,5 i oddzieleniu węglanów sodu można także wytrącić wanadan amonu przez dodatek węglanu amonu.

Podobne efekty wytrącania uzyskuje się stosując siarczan lub chlorek amonu. Proces wytrącania wanadanów amonu odbywa się w temperaturze poniżej 20°C z tym, że najkorzystniejsza jest temperatura 10°C. Po odfiltrowaniu i przemyciu osad praży się w temperaturze 400°C i otrzymuje sypki produkt V_2O_5 . Po stopieniu powyżej 690°C produkt jest płynny i może być granulowany.

Sposobem według wynalazku roztwory odpadowe po oddzieleniu wanadanów amonu w przypadku stosowania węglanów amonu poddaje się karbonizacji dwutlenkiem węgla w celu wytrącenia wodorowęglanu sodowego przy pH 8,5. Po odfiltrowaniu osad wykorzystuje się w procesie spiekania surowca w ilości równoważnej zawartości Na_2O . Przesącz zawierający węglany amonowe zużywa się do wytrącania wanadanów amonowych eliminując równoważną ilość $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Do wytrącania wanadanów amonu w innej wersji stosować można zamiast węglanu amonowego gazowy dwutlenek węgla i amoniak. Wówczas korzystny jest inny sposób utylizacji przesączy po oddzieleniu wanadanów amonu. Roztwory zawierające węglany amonu i sodu sposobem według wynalazku poddaje się destylacji frakcyjnej w celu oddzielenia CO_2 , NH_3 i H_2O w postaci gazowej. Fazy gazowe absorbuje się w roztworach wanadanów sodowych w procesie wytrącania wanadanów amonu. Pozostałość po destylacji zawierająca węglany sodu i wodorotlenek sodowy przekazuje się do procesu spiekania surowców wanadowych wykorzystując w ilościach równoważnych dodawanej sodzie.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt o wysokiej czystości zawierający powyżej 98% V_2O_5 z pełnym wykorzystaniem surowców i odpadów.

Przedstawiony sposób umożliwia jednoczesne wytwarzanie dwóch produktów wanadanu amonu i pięciotlenku wanadu.

Proces jest pozbawiony ścieków i odpadów z całkowitym wykorzystaniem soli sodowych w postaci pierwotnej. Szczególną zaletą jest wielokrotne obniżenie zużycia Na_2O na 1 tonę V_2O_5 przy jednoczesnym zabezpieczeniu dużego stężenia NaOH w czasie ekstrakcji

zapewniającego wysoki odzysk związków wanadu ze spieków.

Sposób według wynalazku umożliwia produkcję V_2O_5 bez konieczności budowy instalacji do oczyszczania gazów odlotowych.

Przykład I. 160 kg rudy żelaza zawierającej 0,7% V_2O_5 miesza się z 6,4 kg Na_2CO_3 i spieka w temperaturze powyżej 1200°C. Następnie dodaje się 25 kg wody i ługuje kolejne partie spieku przez cyrkulację roztworu do otrzymania zawartości 40 g V_2O_5 w litrze. Ekstrakt V-Na wysyca się dwutlenkiem węgla do pH 8,5. Z otrzymanego 27,5 kg roztworu z zawiesziną oddziela się 4 kg NaHCO_3 i zawraca do procesu spiekania. Do roztworu dodaje się kwasu siarkowego do pH 1,9—2,0. Po odsączeniu uzyskuje się 1,5 kg osadu V_2O_5 , który oczyszcza się przez repulpację w 1% roztworze siarczanu amonu. Pięciotlenek wanadu po filtracji, suszeniu i stopieniu zawiera 1 kg V_2O_5 .

Przykład II. Otrzymuje się 27,5 kg roztworu wanadanów sodu wysyconego dwutlenkiem węgla jak w przykładzie 1. Po oddzieleniu wodorowęglanu sodu dodaje się 5,2 kg węglanu amonu w postaci stałej lub gazowej. Po filtracji otrzymuje się 1,5 kg wanadanu amonu. Osad praży się w temperaturze 400°C w celu otrzymania pylistego V_2O_5 . Powyżej temperatury 690°C można pięciotlenek stopić i granulować. Produkt zawiera powyżej 99% V_2O_5 . Przesącze odpadowe w ilości 28,9 kg poddaje się destylacji frakcyjnej otrzymując 23,2 kg wody, 2,4 kg CO_2 , 0,87 kg NH_3 oraz 2,4 kg Na_2CO_3 .

Dwutlenek węgla wykorzystuje się do karbonizacji, amoniak do wytrącania wanadanów amonu a wodę zawraca się do procesu ekstrakcji i przemycania. Węglany sodowe wykorzystuje się w procesie spiekania surowca.

Przykład III. 100 kg rudy żelaza zawierającej 0,8% V_2O_5 miesza się z 5 kg Na_2SO_4 i spieka w temperaturze powyżej 1300°C. Następnie ługuje się spiek wodą i po cyrkulacji otrzymuje się roztwór zawierający 30 g V_2O_5 w litrze. Ekstrakt wysyca się dwutlenkiem węgla do pH 8,5. Po odfiltrowaniu osadu do przesączu dodaje się 0,6 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i kwasu siarkowego do pH 2. Po wytrąceniu związków wanadu, odfiltrowany osad suszy się i praży otrzymując produkt o czystości powyżej 98% V_2O_5 . Przesącz zawierający siarczany sodu i amonu podgrzewa się i gazy skierowuje się do procesów wytrącania, a pozostałość do spiekania z rudą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pięciotlenku wanadu z rud żelaza przez spiekanie z węglanem sodu lub innymi alkaliamentami, ekstrakcję wodą, **znamienny tym**, że alkaliczne roztwory podczas ługowania spieku cyrkuluje się do uzyskania 30 do 45 g V_2O_5 w litrze, a następnie wysyca się dwutlenkiem węgla do uzyskania pH 8,5 i po karbonizacji odfiltrowany wodorowęglan sodu, zwraca się do procesu spiekania, a w filtracie wytrąca się wanadany amonu przez dodatek węglanów amonu lub gazowego NH_3 i CO_2 lub innych soli amonowych i odfiltrowany osad praży się utylizując amoniak w procesie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwory po oddzieleniu wanadanów amonu zawierające sole sodowe i amonowe rozdziela się drogą termiczną

przez destylację frakcyjną, zwraca do procesów wytrącania wanadanów amonu i spiekania z rudą.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworów po karbonizacji i odfiltrowaniu osadu zamiast węglanu amonu dodaje się siarczanu amonu, kwasu siarkowego do pH 2, otrzymany osad praży się do uzyskania V_2O_5 , a przesącz rozdziela się termicznie skierowując fazę gazową do procesu wytrącania, a pozostałość do procesu spiekania.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roztworach po karbonizacji w przypadku wytrącania związków wanadu przy pH 2 w przesączu po ich odfiltrowaniu przeprowadza się siarczanu sodowego i amonowego przez podgęszczenie, wysycanie dwutlenkiem węgla i amoniakiem w wodorowęglan sodowy i siarczan amonowy, które wykorzystuje się w procesie wytrącania i spiekania.

