



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103276218 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201310219747. 1

护与利用》. 2012, (第3期), 38-41.

(22) 申请日 2013. 06. 05

审查员 王敏

(73) 专利权人 周长祥

地址 250100 山东省济南市历下区历山路
52号

(72) 发明人 周长祥 王卿 马晓东 彭庆吉
姜怀坤 吕学勤 舒磊 张春法

(51) Int. Cl.

C22B 7/04(2006. 01)

C22B 34/22(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102367520 A, 2012. 03. 07, 说明书第
11-15段.

CN 1673084 A, 2005. 09. 28, 权利要求 1.

CN 1824607 A, 2006. 08. 30, 全文.

周长祥等. 铝渣灰中氮氮的回收. 《矿产保

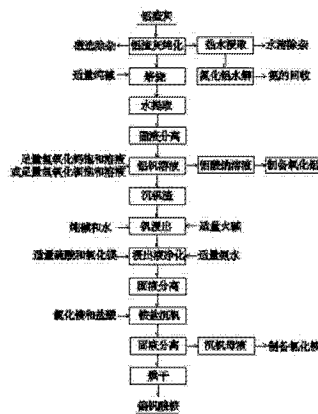
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法, 首先将铝渣灰进行纯化, 将其所含可溶盐及氮化铝进行去除或转化。然后将纯化后的铝渣灰和碳酸钠按一定比例混合均匀后在 900℃ 进行焙烧 60min 得熟料, 熟料在 80℃ 的热水中浸提, 用氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液一次沉钒; 富集了钒的沉钒渣在适量碳酸钠加少量氢氧化钠的热溶液中进行搅拌的情况下, 将钒转入溶液中, 分别用 20% 盐酸和氯化镁及氨水分步去除杂质硅、铝、磷后, 进一步用氯化铵将溶液中钒沉淀富集得偏钒酸铵。本发明较好的对铝渣灰进行了综合利用, 对含钒铝渣灰中钒的回收效果比较理想, 该工艺对环境较友好, 也具有一定的经济效益。



1. 一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 粉碎:将含钒铝渣灰用球磨机进行研磨;

2) 纯化:将磨好的铝渣灰去除磁性杂质和可溶盐,并将氯化铝中的氮以氨态氮形式进行回收;

3) 焙烧:在焙烧炉中通入空气的情况下,将碳酸钠与铝渣灰按质量比为 0.8 ~ 1.0 : 1 的比例混合均匀,然后在 850℃ ~ 950℃ 的情况下保温 40 ~ 60min;

4) 水浸提取:将焙烧后的铝渣灰与 75℃ 以上的热水按质量比 1 : 4 的比例搅拌浸提 50min,进行过滤,得到含钒的浸出液;

5) 浸液净化:将含钒浸出液加热至 80℃,用工业废稀硫酸调节浸出液的 pH 值至 10 ~ 9,搅拌反应 30min,自然冷却至 55℃ 后过滤,除去浸出液中的铝和硅;

6) 一次沉钒:将净化后的浸出液中加入氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液,在 70 ~ 90℃ 下搅拌反应 12 ~ 240min,过滤,得富集钒的沉钒渣;

7) 提钒:沉钒渣中加入过量的碳酸氢钠和氢氧化钠,按水与沉钒渣重量比 3.5 : 1 混合,在浸出温度为 80 ~ 100℃ 条件下、搅拌反应 35 ~ 55min,反应结束后,过滤,得到富含钒的浸出液;

8) 钒液净化:将含钒浸出液加热至 80℃,用盐酸调节浸出液 pH 值至 9 ~ 10,搅拌反应 30min,自然冷却至 60 ~ 70℃ 后,过滤,除去浸出液中的铝和硅;再在浸出液中加入 1.7 ~ 2g/L 氯化镁,用氨水调节浸出液 pH 值至 10 ~ 10.5,在温度 60 ~ 70℃ 下搅拌反应 60min,过滤后除去浸出液中的磷;

9) 二次沉钒:向净化浸出液中加入 20g/L 氯化铵,并用盐酸调节浸出液 pH 值至 8 ~ 8.5,在室温下搅拌反应 2h,过滤后得到偏钒酸铵晶体;

10) 洗钒:将偏钒酸铵晶体在 110℃ 下烘干 30min,得到淡黄色偏钒酸铵晶体粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述步骤 1) 中研磨后的含钒铝渣灰的粒径在 50 目以上。

3. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述步骤 4) 中过滤温度为 50-70℃。

4. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中稀硫酸的体积百分比浓度为 33%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述步骤 6) 中加入的氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液过量。

6. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述步骤 8) 和步骤 9) 中盐酸的体积百分比浓度为 20%。

7. 根据权利要求 1 所述的一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,其特征在于:所述的偏钒酸铵晶体在烘干前使用离心机将水份分离,再在 110℃ 烘干 30min。

一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学选矿和二次资源利用领域,尤其是涉及一种电解铝厂电解生产原铝过程中所产生的副产物含钒铝渣灰中回收钒的金属氧化物的方法。

背景技术

[0002] 改革开放以来,中国铝工业取得了长足发展,已成为世界铝工业大国,形成了从铝土矿、氧化铝、电解铝、铝加工、铝合金研发为一体的比较完善的工业体系。目前我国已成为原铝第一大生产国,据国家统计局发布的《中华人民共和国 2011 年国民经济和社会发展统计公报》数据显示,2011 年中国电解铝产量 1767.7 万吨,为世界电解铝总产量的 40.68%,同时也是铝消费大国。从原铝生产到铝材加工的众多环节都将产生铝渣灰,而废铝回收产生的铝渣灰的比例最大。原铝生产中每生产 1000 吨就产生约 25 吨铝渣灰,就此一项 2011 年产生的铝渣灰约 44 万吨,再加上铝加工及废铝回收过程中产生的,总量约在 100 万吨左右,铝渣灰的量是相当可观的。铝渣灰的堆放带来了巨大的土地和环境压力,特别是铝渣灰中可溶盐类及氮化铝与水反应产生的氨以及重金属等,因此对铝渣灰的资源再利用是必须解决的问题。

[0003] 在电解铝生产过程中,易有氧化浮渣的产生,此种浮渣移除冷却后称为炼铝炉渣。炼铝除去铝渣的过程中,部分的金属铝会夹杂其中,故一般处理铝渣的方式乃是将其中之残留金属铝予以分选回收,分选剩余之物便将之抛弃,此被抛弃之物称之为铝渣灰。

[0004] 国内外许多科研人员对铝渣灰的利用进行了大量研究,近年来已有一些文献、专利陆续被报道出来。有的已投入应用。比如:成功地将其用作炼钢助剂;中国专利:CN 1233477C 是一种将炼铝炉渣分选回收金属铝后剩余的铝渣灰废弃物进行煅烧,支撑耐火材料原料,进一步加工成陶瓷滤料;中国专利:CN 1291919C 提供了一种将铝渣灰磁选除铁后经加入 Na_2CO_3 溶液制浆料后高温烧结,进一步制取氧化铝产品;中国专利:CN 101817580 A 是一种利用铝渣灰制备含硅铁聚合十三铝的方法;绝大部分专利是针对铝渣灰中的铝的再利用做文章。

[0005] 铝渣灰的化学成分主要以氧化铝、氯化钠、二氧化硅、氮化铝、氯化钙、氯化镁及氧化铁等为主,另外还含有一定量的氟化物(冰晶石)。其各成分的比例随着各厂家的原料及操作条件不同而略有变化,典型的铝渣灰成分为:三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氯化钠(NaCl)、氮化铝(AlN)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、氯化镁(MgCl_2)、氯化钙(CaCl_2),有的还含有较好高含量的稀有元素 V、Ga 等。而铝渣灰颗粒大小亦随着各厂家筛选作业条件不同而异,通常在 20 目以下。通过对其成分分析和获知的资料及进行的试验来看,发现其中大量成分是可以利用的,是一种可再生的二次资源。在近两年的调研中发现,用铝土矿生产氧化铝的过程中,铝土矿中的钒约有三分之一进入拜尔法生产氧化铝的流程。用氧化铝电解生产原铝时产生了大量的铝渣灰,而氧化铝中的金属钒在铝渣灰中得到了富集,其含五氧化二钒的品位在 1.0% 以上的占有一定比例,比许多正在作为提取钒原料的石煤中的含量还要高,是一种新的金属钒的原料来源,其总量可满足一个世界级钒厂(年产

V₂O₅8000 吨以上) 的规模。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:为了克服现有技术中铝和钒不能高效分离的问题,提供一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法,是一种在保证铝和钒高效分离的基础上,制备出合格偏钒酸铵的方法。

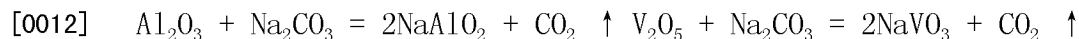
[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0008] 一种从含钒铝渣灰中回收钒的方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 粉碎:将含钒铝渣灰用球磨机进行研磨;

[0010] 2) 纯化:将磨好的铝渣灰去除磁性杂质和可溶盐,并将氯化铝中的氮以氨态氮形式进行回收,也可略去该步。将铝渣灰在尽可能高的温度的水中浸取(80~100℃)(固液比1:4),这时铝渣灰中的可溶盐进入溶液,同时灰中的氯化铝持续水解而产生氨气,对环境造成影响。由于氨的量较大,可对其进行回收(制取氨水或铵盐)而进一步增加经济效益和环境效益;

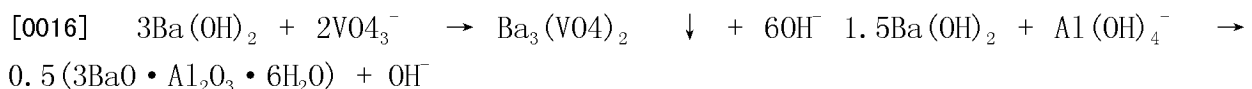
[0011] 3) 焙烧:在焙烧炉中通入空气的情况下,将碳酸钠与铝渣灰按质量比为0.8~1.0:1的比例混合均匀,然后在850℃~950℃的情况下保温40~60min;焙烧过程中保持有新鲜空气不断进入炉中,低价态的钒会氧化为五价态,然后再与碳酸钠反应生成溶解度较大的钒酸钠。氧化铝和钒的转化率均在95%以上。焙烧过程主要发生的反应如下:



[0013] 4) 水浸提取:将焙烧后的铝渣灰与75℃以上的热水按质量比1:4的比例搅拌浸提50min,进行过滤,得到含钒的浸出液;溶出过程中,铝酸钠和钒酸钠几乎全部转入液相,否则温度降低会有氢氧化铝沉淀析出,而影响过滤速度;

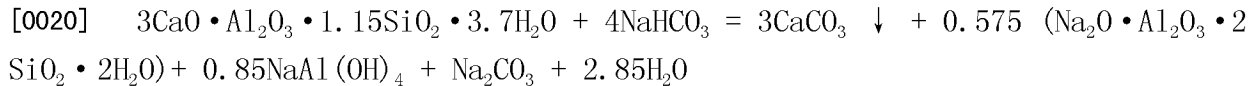
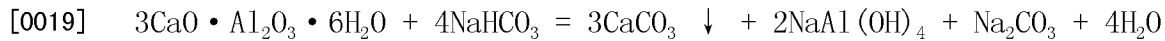
[0014] 5) 浸液净化:将含钒浸出液加热至80℃,用工业废稀硫酸调节浸出液的pH值至10~9,搅拌反应30min,自然冷却至55℃后过滤,除去浸出液中的铝和硅;

[0015] 6) 一次沉钒:将净化后的浸出液中加入氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液,在70~90℃下搅拌反应12~240min,过滤,得富集钒的沉钒渣;由于钒酸钙(钒酸钡)在水溶液中为沉淀,且氢氧化钙(氢氧化钡)与VO₄³⁻反应的吉布斯自由能远远小于其与Al(OH)₄⁻反应的吉布斯自由能。因此,控制加入的氧化钙(氢氧化钡)量和其他条件,可将钒从铝酸钠溶液中分离出来。在70~90℃,氧化钙用量10~20g/L(氢氧化钡用量20~30g/L),反应120~240min后过滤,期间每个15min搅拌5min,可将溶液中95%左右的钒转入沉钒渣中。分离过程的主要反应如下:

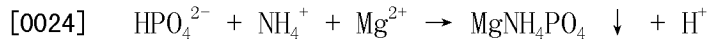
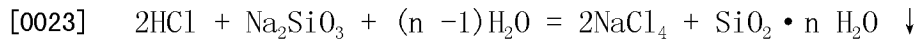
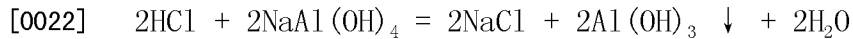


[0017] 7) 提钒:沉钒渣中加入过量的碳酸氢钠和氢氧化钠,按水与沉钒渣重量比3.5:1混合,在浸出温度为80~100℃条件下、搅拌反应35~55min,反应结束后,过滤,得到富含钒的浸出液;碳酸氢钠与沉钒渣中Ca₃(VO₄)₂的摩尔比12~14:1,按液体体积与沉钒渣固体重量比3.5:1加入水,在浸出温度为80~100℃条件下、搅拌反应35~55min,反应结束后固液分离,得到富含钒的浸出液,钒的浸出率在95%以上。浸出过程中发生的主要反应如下:

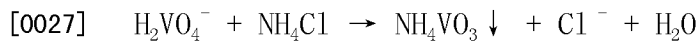
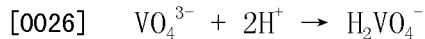




[0021] 8) 钒液净化:将含钒浸出液加热至 80℃,用盐酸调节浸出液 pH 值至 9~10,搅拌反应 30 min,自然冷却至 60~70℃后,过滤,除去浸出液中的铝和硅;再在浸出液中加入 1.7~2g/L 氯化镁,用氨水调节浸出液 pH 值至 10~10.5,在温度 60~70℃下搅拌反应 60 min,过滤后除去浸出液中的磷;浸出液净化过程发生的主要反应如下:



[0025] 9) 二次沉钒:向净化浸出液中加入 20g/L 氯化铵,并用盐酸调节浸出液 pH 值至 8~8.5,在室温下搅拌反应 2h,过滤后得到偏钒酸铵晶体;铵盐沉钒过程中,钒的沉淀率在 99% 以上。主要反应如下:



[0028] 10) 洗钒:将偏钒酸铵晶体在 110℃下烘干 30min,得到淡黄色偏钒酸铵晶体粉末。

[0029] 具体地,所述步骤 1) 中研磨后的含钒铝渣灰的粒径在 50 目以上。

[0030] 具体地,所述步骤 4) 中过滤温度为 50~70℃。

[0031] 具体地,所述步骤 5) 中稀硫酸的体积百分比浓度为 33%。

[0032] 具体地,所述步骤 6) 中加入的氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液过量。

[0033] 具体地,所述步骤 8) 和步骤 9) 中盐酸的体积百分比浓度为 20%。

[0034] 具体地,所述步骤 8) 钒液净化:在浸出液中加入 1.7~2g/L 氯化镁,用氨水调节浸出液 pH 值至 10~10.5,在温度 60~70℃下搅拌反应 60 min,过滤后除去浸出液中的磷;将含钒浸出液加热至 80℃,用盐酸调节浸出液 pH 值至 9~10,搅拌反应 30 min,自然冷却至 60~70℃后,过滤,除去浸出液中的铝和硅。

[0035] 具体地,所述的偏钒酸铵晶体在烘干前使用离心机将水份分离,再在 110℃烘干 30min。

[0036] 本发明的有益效果是:

[0037] 1、本发明的一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法,可实现铝渣灰中有价金属钒的综合回收,钒的总回收率在 85% 以上,制备的偏钒酸铵产品达到企业产品质量要求。

[0038] 2、本发明的一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法,对铝渣灰中氧化铝的回收创造了条件:分离钒后的铝酸钠溶液可通过碳分或种分法制备较高品质的氧化铝产品;铝渣灰钠化焙烧-水溶过程中绝大部分氧化铝的溶出可通过水解沉淀法来回收。加之前边的氨的回收,因此,本方法可实现铝渣灰的较好的综合回收利用。

[0039] 3、本发明的一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法,对各种含钒铝渣灰的适应性强,适用于处理各电解铝厂家产生的副产物含钒铝渣灰。

[0040] 4、本发明的一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法,产生的废气和废固较少,有利于环保。钠化焙烧过程产生的二氧化碳可用于铝酸钠溶液碳分过程来制备氢氧化铝;碳酸氢钠浸钒过程生成的碳酸钙可用来制备二氧化碳和氧化钙,氧化钙又可返回铝酸钠溶液

沉钒过程；含钒浸出液净化过程产生的氢氧化铝可返回焙烧过程；偏钒酸铵毒性小于五氧化二钒，有利于铝渣灰的综合处理。

附图说明

[0041] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0042] 图 1 是本发明的一种从含钒电解铝渣灰中回收钒的方法工艺流程图。

具体实施方式

[0043] 下面结合具体实施例，进一步对本发明进行阐述，应理解，引用实施例仅用于说明本发明，而不适用于限制本发明的范围。

[0044] X- 荧光光谱分析及其他分析手段获得某铝渣灰中的主要组分含量见表 1。

[0045] 表 1 铝渣灰组分含量(%)

[0046]

组分	含量	组分	含量	组分	含量
F	3.49	Cl	22.3	NiO	0.0140
Na ₂ O	14.2	K ₂ O	2.73	ZnO	0.0105
MgO	0.151	CaO	2.48	Br	0.0147
Al ₂ O ₃	44.2	TiO ₂	1.21	Rb ₂ O	0.0018
SiO ₂	6.0	V ₂ O ₅	1.68	SrO	0.0111
P ₂ O ₅	0.0184	MnO	0.0459	ZrO ₂	0.136
SO ₃	1.88	Fe ₂ O ₃	1.87	Nb ₂ O ₅	0.0035
全碳	0.99	金属铝	8.0	全氮	4.6

[0047] 从表 1 可知，铝渣灰的物质组份比较复杂，除含一定量的氧化铝、金属铝及氮化铝、碳化铝外，还含有氯盐、硫酸盐、冰晶石及铁、钽的氧化物。由于铝渣灰中有一部分可溶盐，所以可先用热水洗掉这部分盐，另外由于其含较多的氮化铝，其与水反应后生成氢氧化铝和氨；而氨的生成阻止了本操作单元钒的流失，另外铝渣灰中的钒只有一部分是五价的。氧化铝为两性氧化物，钒氧化物亦是两性氧化物，其也可与熔融状态下的碱反应，即发生钠化焙烧反应。钠化焙烧后，铝、钒转化为溶解度较大的相应钠盐，通过水溶可使二者转入液相。通过溶液化学计算得知，钒和铝在碱性介质中的主要存在形式分别为 VO₄³⁻ 和 Al(OH)⁴⁻，且氢氧化钙(氢氧化钡)与 VO₄³⁻ 反应的吉布斯自由能远远小于其与 Al(OH)⁴⁻ 反应的吉布斯自由能。因此，氢氧化钙(氢氧化钡)加入含铝、钒的碱性介质中，它将优先与 VO₄³⁻ 发生反应，使铝和钒得到分离。对以钒酸钙(钒酸钡)为主要成分的沉钒渣，根据溶度积原理，采用含有碳酸根的化合物为浸出剂，生成溶解度更低的碳酸钙，促使钒转入液相。从含钒浸出液中制备钒化学品，则可采用已有的技术方案。

[0048] 基于以上对铝渣灰的认识及试验过程，本发明通过将铝渣灰先进行纯化，去除磁性杂质、可溶盐，同时将氮化铝、碳化铝转化为氢氧化铝，可有效减少碳酸钠的用量。纯化后的铝渣灰与碳酸钠在熔融状态下发生钠化焙烧反应，焙烧产物热水溶出后，已部分发生转化的氧化铝和绝大部分钒转入液相。在含钒的铝酸钠溶液中加入氧化钙乳浊液(氢氧化钡溶液)，将钒从铝酸钠溶液中通过化学沉淀分离出来。再通过碳酸氢钠和少量氢氧化钠与以钒酸钙(钒酸钡)为主的沉钒渣进行反应，将钒浸出而转入浸出液中。含钒浸出液除杂净化后再加入铵盐来沉钒，制备出合格的钒化学品。该方法主要回收铝渣灰中的金属钒，同时分

离钒后的铝酸钠溶液可通过碳分或种分法制备氧化铝产品。

[0049] 实施例 1

[0050] 1、某铝渣灰,其各主要组分含量见表 1,将该铝渣灰称取适量加入圆底烧瓶中,加入 1:4 的水,摇匀后在控温电炉上加热,由于氮化铝和碳化铝的水解而释放出大量的氨气和甲烷,氨气可以用 33% 稀硫酸吸收,制备硫酸铵或用水吸收制取氨水。铝灰渣中的可溶盐溶于热水中,待氮化铝和碳化铝的水解完成后过滤,固体为纯化后的铝渣灰。

[0051] 2、纯化后的铝渣灰中配入一定量的碳酸钠,碳酸钠与废催化剂中($Al_2O_3+V_2O_5$)的质量比为 0.8:1,将两者混合均匀后在马弗炉中进行高温焙烧,温度为 900℃,时间为 40min;

[0052] 3、将焙烧后的熟料在 80℃ 的热水中搅拌溶出,焙烧熟料与热水的质量体积比为 1:4,时间为 30 min,搅拌速度 400 γ / min,溶出结束后立即进行固液分离,固体样品烘干、称重、取样、分析,液体样品取样进行化验分析,氧化铝、钒的提取率分别为 91.78% 和 93.56%。

[0053] 4、在含钒的铝酸钠溶液中加入氧化钙乳浊液或氢氧化钡溶液,将溶液温度控制在 85℃,氧化钙用量约为 15g/L (氢氧化钡用量为 35g/L),反应 180 min 后过滤,可将溶液中 95.95% 的钒转入沉钒渣中,沉钒渣的铝在沉钒渣中的损失为 11.66%。

[0054] 5、沉钒渣(V 4.23%, Al_2O_3 24.87%) 中配入一定量的碳酸氢钠,两者反应后生成溶解度更低的碳酸钙而使钒转入液相,碳酸氢钠与沉钒渣中 $Ca_3(VO_4)_2$ 的摩尔比 11:1,按液体体积与沉钒渣固体重量比 4:1 加入水,在浸出温度为 80℃、800 转 / 分下搅拌反应 45 min。反应结束后固液分离,固体样品烘干、称重、取样、分析,液体样品取样进行化验分析;钒的浸出率为 97.45%,浸出液中五氧化二钒浓度在 20g/L 以上,浸出渣中钒含量低于 0.1%。

[0055] 6、将含钒浸出液加热至 80℃,用体积百分比浓度为 30% 的硫酸调节浸出液 pH 值至 9.5,搅拌反应 30 min,自然冷却至 60℃ 后过滤,浸出液中铝和硅的脱除率分别为 99.28% 和 97.10%;再在浸出液中加入 5g/L 硝酸镁,用氨水调节浸出液 pH 值至 10~10.5,在温度 60℃ 下搅拌反应 60 min,过滤后除去浸出液中的磷和砷,两者的脱除率分别为 93.75% 和 95.0%。净化过程中浸出液中钒的损失率为 4.13%。

[0056] 7、向净化浸出液中加入 50g/L 硝酸铵,并用 30% 硫酸调节浸出液 pH 值至 8~8.2,在室温下搅拌反应 120 min,固液分离后得到偏钒酸铵晶体。对沉钒前后浸出液中钒浓度进行化验分析,得出铵盐沉钒过程中钒的沉淀率为 99.8%。

[0057] 8、将偏钒酸铵晶体在 120℃ 下烘干 30 min,得到淡黄色结晶粉末,经分析,偏钒酸铵产品纯度为 99.54%,达到企业产品质量要求。

[0058] 9、钒回收工艺流程中,铝渣灰中钒的综合回收率为 85.57%。

[0059] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

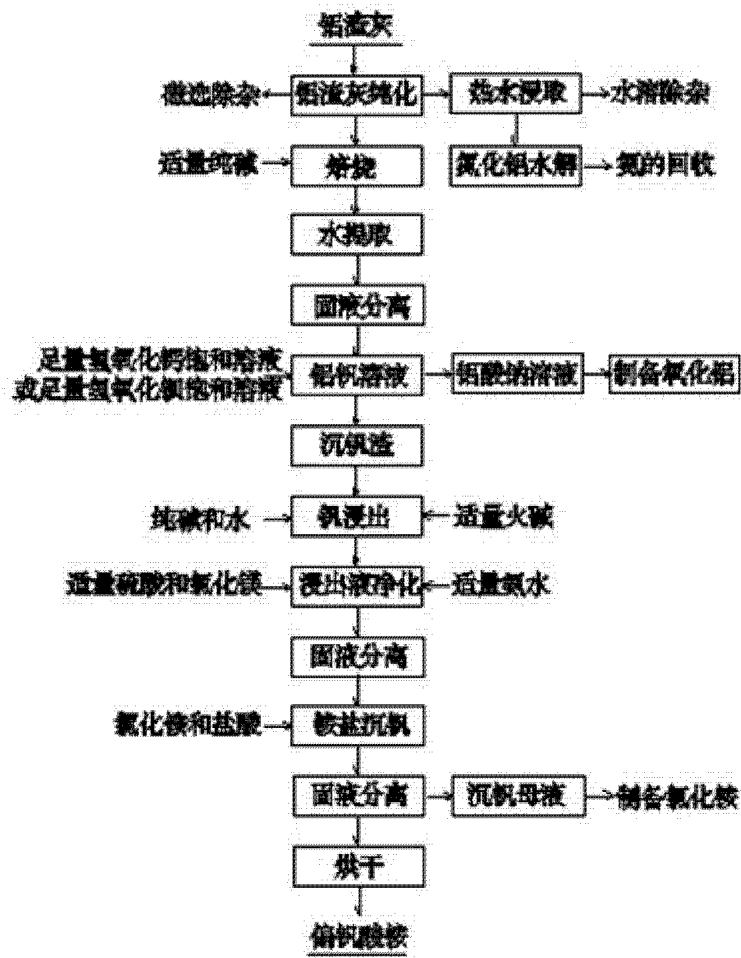


图 1