



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104164569 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410285958. X

(22) 申请日 2014. 06. 24

(71) 申请人 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

(72) 发明人 徐红彬 董玉明 张红玲 刘园月
裴丽丽 田颖 段少勇 余开平
张炳烛 张懿

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.
C22B 7/04 (2006. 01)
C22B 34/22 (2006. 01)

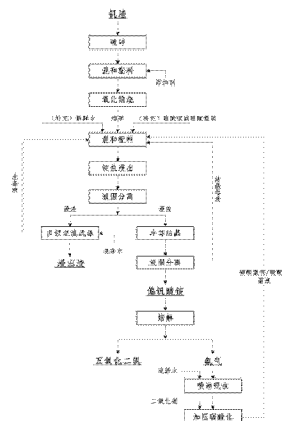
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法。包括如下步骤：(1) 将钒渣与添加剂混合配料，经焙烧得到焙砂；(2) 将步骤 (1) 所得焙砂用铵盐水溶液浸出，液固分离；(3) 将步骤 (2) 分离后的溶液冷却结晶并分离，得到偏钒酸铵晶体；(4) 将步骤 (3) 所得偏钒酸铵晶体烘干后焙解，即可得到五氧化二钒产品。本发明钒浸出率高，浸液杂质含量低，偏钒酸铵及五氧化二钒产品纯度高，不产生硫酸钠废水，简化了传统钠化焙烧工艺的后续净化、沉钒和废水处理等过程，具有钒回收率高、工艺成本低、流程短、过程清洁等优势。



1. 一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

- (1) 将钒渣与添加剂混合配料,经焙烧得到焙砂;
- (2) 将步骤(1)所得焙砂用铵盐水溶液浸出,液固分离;
- (3) 将步骤(2)分离后的溶液冷却结晶并分离,得到偏钒酸铵晶体;
- (4) 将步骤(3)所得偏钒酸铵晶体烘干后焙解,得到五氧化二钒产品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述的钒渣经破碎、球磨和筛分处理;优选地,所述筛分处理后的钒渣粒度小于 $74\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述添加剂为钙盐和/或镁盐,优选碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、碳酸镁、氧化镁或氢氧化镁中的一种或至少两种的混合物;

优选地,钒渣与添加剂形成的混合料中,钙盐和/或镁盐与 V_2O_5 的摩尔比为 $0.05\sim 3.5$,优选为 $0.05\sim 1.9$,更优选为 $0.5\sim 1.2$ 。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述的焙烧是在有氧条件下进行;

优选地,所述焙烧的温度为 $600\sim 1000^\circ\text{C}$,优选为 $700\sim 900^\circ\text{C}$,更优选为 800°C ;

优选地,所述焙烧的时间为 $0.5\sim 5\text{h}$,优选为 $1\sim 4\text{h}$,更优选为 $2\sim 3\text{h}$;

优选地,所述焙烧的气氛为空气、氧气或臭氧中的一种或至少两种的混合物。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述铵盐为碳酸氢铵和/或碳酸铵;

优选地,所述铵盐水溶液的浓度为 $30\sim 300\text{g/L}$,优选为 $40\sim 190\text{g/L}$,更优选为 $50\sim 150\text{g/L}$;

优选地,所述铵盐的加入为固体加入或配成溶液加入,优选为配成溶液加入;

优选地,所述钒渣与铵盐水溶液的质量体积比(t/m^3)为 $1:2\sim 10$,优选为 $1:3\sim 6$,更优选为 $1:4\sim 5$;

优选地,所述浸出的温度为 $60\sim 200^\circ\text{C}$,优选为 $80\sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $90\sim 150^\circ\text{C}$;

优选地,所述浸出的时间为 $0.5\sim 6\text{h}$,优选为 $1\sim 4\text{h}$,更优选为 $2\sim 3\text{h}$;

优选地,所述浸出是在密闭压力容器中进行。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述冷却结晶的温度为 $10\sim 100^\circ\text{C}$,优选为 $10\sim 90^\circ\text{C}$,更优选为 $20\sim 70^\circ\text{C}$;

优选地,所述冷却结晶的时间为 $0.1\sim 12\text{h}$,优选为 $0.5\sim 8\text{h}$,更优选为 $1\sim 5\text{h}$;

优选地,所述冷却结晶后的母液返回步骤(2)循环利用。

7. 根据权利要求1至6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述偏钒酸铵晶体烘干的温度为 $20\sim 90^\circ\text{C}$,优选为 $30\sim 70^\circ\text{C}$,更优选为 $30\sim 60^\circ\text{C}$;

优选地,所述焙解的温度为 $350\sim 700^\circ\text{C}$,优选为 $400\sim 650^\circ\text{C}$,更优选为 $500\sim 600^\circ\text{C}$;

优选地,所述焙解的时间为 $0.1\sim 6\text{h}$,优选为 $0.5\sim 5\text{h}$,更优选为 $1\sim 4\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的方法,其特征在于,该方法还包括如下步骤:

(5) 将步骤(4)中偏钒酸铵晶体烘干后焙解产生的氨气经喷淋吸收、加压碳酸化再生得到铵盐水溶液;

优选地,步骤(5)得到的铵盐水溶液返回步骤(2)循环利用;

优选地,所述喷淋吸收的气液体积比为 0.1 ~ 1000,优选为 0.5 ~ 500,更优选为 1 ~ 300;

优选地,所述加压碳酸化的压力为 0.1 ~ 2.0MPa,优选为 0.2 ~ 1.0MPa,更优选为 0.3 ~ 0.6MPa。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的方法,其特征在于,该方法还包括如下步骤:

(6) 将步骤 (2) 分离出的浸渣经多级逆流洗涤得到浸出渣;

优选地,步骤 (6) 所述洗涤后的洗涤液返回步骤 (2) 循环利用;

优选地,所述浸出渣用于提取其他有价金属;

优选地,所述洗涤采用 2 ~ 10 级逆流洗涤,优选 2 ~ 6 级逆流洗涤,更优选为 3 ~ 4 级逆流洗涤;

优选地,所述洗涤用水与浸渣的体积质量比 (m^3/t) 为 2-10:1,优选为 2-8:1,更优选为 3-5:1;

优选地,所述洗涤的温度为 10 ~ 100℃,优选为 20 ~ 70℃,更优选为 30 ~ 50℃。

一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶金领域,具体涉及一种制备五氧化二钒的方法,尤其涉及一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法。

背景技术

[0002] 钒是一种有色金属,是“现代工业的味精”,是十分重要的战略资源。钒以其优良的合金性能和催化性能,被广泛地应用于冶金、化工、机械、电子、汽车、铁路及轻工等领域,85%的钒被钢铁行业消耗。

[0003] 钒钛磁铁矿是世界钒资源的主要矿物,世界上钒产量的88%是从钒钛磁铁矿中获得。我国钒钛磁铁矿资源储量丰富,主要分布在攀枝花、承德和马鞍山地区。钒钛磁铁矿中钒、钛、铬、铁等多金属共生,具有很高的资源利用价值。钒渣是由钒钛磁铁矿冶炼成铁水,再氧化吹炼得到的钒含量较高的炉渣,钒渣是我国目前提钒的主要原料。

[0004] 从钒渣中提钒的传统工艺为钠化焙烧—水浸法。其主要原理是以碳酸钠、氯化钠或者硫酸钠等钠盐作为添加剂,在700~900℃焙烧,过程中各种物相分解以及低价态组份氧化成高价态组份,其中钒被氧化成五价并与钠形成钒酸钠,水浸钒焙砂得到偏钒酸钠溶液,根据溶液杂质含量情况进行蒸发浓缩,加铵盐沉偏钒酸铵,或调整溶液pH至酸性水解沉钒以及沉多钒酸铵,再碱溶粗钒,得到高浓度钒溶液,加铵盐沉偏钒酸铵,最后煅烧偏钒酸铵,可制得高纯度五氧化二钒产品。钠化焙烧水浸提钒方法存在的主要问题是焙烧产生的氯气、二氧化硫等环境污染,而且后续工艺流程长,废水中有大量芒硝,废水处理能耗较大、成本高。

[0005] 从钒渣中提钒的方法还有全湿法提钒工艺。CN101967563A公开了一种酸浸提钒的工艺,将钒渣用硫酸浸取,浸出液预氧化后弱碱性阴离子交换树脂吸附钒,氢氧化钠解吸得到高浓度钒溶液,向解吸液中加入氯化铵进行沉钒,煅烧偏钒酸铵得到五氧化二钒。CN101412540A公开了一种硫酸浸取提钒的方法,浸出液用石灰乳和纯碱中和至适合萃取的pH,萃取剂 P_2O_4 进行萃取,硫酸反萃,含钒反萃溶液经过氧化、氨水沉淀、热解得到五氧化二钒。酸浸提钒缺点主要是浸液中各种金属杂质较多,后续酸性废水处理困难。离子交换法富集钒往往有耗水量大,流程长,对水质要求高,树脂容易中毒等问题。萃取法富集钒,一般也有萃取对硅等杂质敏感、萃取剂价格昂贵、萃余液中残留的萃取剂易造成环境污染等问题。CN102127655A利用亚熔盐工艺,高温高压强碱浸取提钒,浸出液蒸发冷却结晶得到正钒酸钠产品,优点是母液中的碱可以循环使用,然而,亚熔盐强碱浸出主要问题是硅、铝等杂质含量较高,钒酸钠产品纯度不高,且正钒酸钠只是中间产品。湿法提钒虽然避免了高温焙烧产生有毒气体,但依然存在沉钒废水和芒硝副产物产生量大等问题。

[0006] 为了解决这些问题,目前常见方法还有钙化焙烧—酸浸提钒方法,该方法是焙烧时加入钙源,生成钒酸钙,再利用硫酸钙的溶度积小于钒酸钙的原理,采用硫酸化浸出,浸出后续接萃取或离子交换富集钒,如CN103667710A,CN101412540A等,虽然钙化焙烧—酸浸提钒不会产生有毒气体和芒硝,但是酸浸时会产生大量硫酸钙,覆盖在焙砂表面,阻碍焙砂

中钒的扩散溶出,导致浸出率不高,还有酸性废水难处理,以及萃取剂和树脂本身存在的问题。加钙焙烧,碳酸盐浸出是另一种提钒方法,该方法是加钙焙烧生成钒酸钙,再利用碳酸钒的溶度积小于钒酸钙的原理,碳酸化浸出。CN102560086A 提供了一种碳酸铵浸出钒渣焙砂的提钒方法, $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的摩尔比为 2 ~ 3 的钒渣钙化焙烧,用浓度为 200 ~ 800g/L 碳酸铵溶液浸出,过滤得到含钒浸液。该方法存在的主要问题是 $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的摩尔比较大,钙盐用量大,铵盐浓度太高,且浸出不是在密封条件下进行氨气流失,造成浸出剂消耗大、成本高、工作环境较差,洗涤液加入浸出液会导致浸出液中钒浓度较低的问题,不利于沉钒。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种制备五氧化二钒的方法,特别是一种钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的方法。该方法具有钒回收率高,浸液杂质含量少,有效组份循环利用,产品纯度高,工艺成本低,流程短,过程清洁等特点。

[0008] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种钒渣铵盐浸取制备偏钒酸铵的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将钒渣与添加剂混合配料,经焙烧得到焙砂;

[0011] (2) 将步骤(1)所得焙砂用铵盐水溶液浸出,液固分离;

[0012] (3) 将步骤(2)分离后的溶液冷却结晶并分离,得到偏钒酸铵晶体;

[0013] (4) 将步骤(3)所得偏钒酸铵晶体烘干后焙解,得到五氧化二钒产品。

[0014] 该方法还可以包括以下步骤:

[0015] (5) 将步骤(4)中偏钒酸铵焙解产生的氨气经喷淋吸收、加压碳酸化再生得到铵盐溶液,并返回步骤(2)循环利用;

[0016] (6) 将步骤(2)分离出的浸渣经多级逆流洗涤得到浸出渣,洗涤液返回步骤(2)循环利用。

[0017] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(1)所述的钒渣经破碎、球磨和筛分处理。

[0018] 优选地,所述筛分处理后的钒渣粒度小于 $74\ \mu\text{m}$ 。

[0019] 优选地,步骤(1)所述添加剂为钙盐和/或镁盐,包括碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁中的一种或至少两种的混合物。

[0020] 优选地,钒渣与添加剂形成的混合料中,钙盐和/或镁盐与钒(以 V_2O_5 计)的摩尔比为 0.05 ~ 3.5,例如可以是 0.05、0.2、0.25、0.3、0.4、0.5、0.8、1.2、1.5、1.8、1.9、2.0、2.5、2.8、3、3.5;优选为 0.05 ~ 1.9,更优选为 0.5 ~ 1.2。

[0021] 本发明采用上述钙盐和/或镁盐与钒(以 V_2O_5 计)的摩尔比,能够使钒渣焙烧过程中钒部分以偏钒酸钙和/或偏钒酸镁形式存在,这样有利于破坏钒渣晶体结构,使钒更容易氧化浸出。与现有技术相比,本发明的添加剂加入量较少,成本也低,且加入少量的钙盐镁盐即可达到破坏晶体结构的效果,钒的浸取率较高。现有技术中摩尔比较大,往往是加入过量的钙盐,当钙盐镁盐加入量较多时,不仅会造成资源浪费,而且会生成焦钒酸盐、正钒酸盐。本发明中选择的摩尔比有利于保证溶液中的钒以偏钒酸根形式存在,更容易形成偏钒酸铵结晶。

[0022] 优选地,步骤(1)所述的焙烧是在有氧条件下进行。

- [0023] 优选地,所述焙烧的温度为 600 ~ 1000℃,优选为 700 ~ 900℃,更优选为 800℃。
- [0024] 优选地,所述焙烧的时间为 0.5 ~ 5h,优选为 1 ~ 4h,更优选为 2 ~ 3h。
- [0025] 优选地,所述焙烧的气氛为空气、氧气或臭氧中的一种或至少两种的混合物。
- [0026] 本发明在氧化焙烧条件下,能够以较低的能耗,获得更好的预氧化效果,可以使尽可能多的低价钒被氧化成五价钒,从而在铵盐浸取过程中获得更高的浸出率。
- [0027] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(2)所述的铵盐为碳酸氢铵和/或碳酸铵。
- [0028] 本发明的方法选择铵盐作为浸出剂可以直接得到偏钒酸铵,焙解后即得到五氧化二钒产品,流程短,能耗低,成本低。
- [0029] 优选地,所述铵盐水溶液的浓度为 30 ~ 300g/L,例如可以是 30g/L、40g/L、50g/L、70g/L、80g/L、100g/L、130g/L、150g/L、190g/L、200g/L、250g/L、300g/L;优选为 40 ~ 190g/L,更优选为 50 ~ 150g/L。
- [0030] 本发明的方法选择的铵盐水溶液浓度,能够保证焙砂中钒与铵根结合所需铵盐用量,使钒有较高的浸取率;合适的铵盐水溶液浓度,既保证了偏钒酸铵结晶率,又可避免铵盐过量时偏钒酸铵结晶中夹带碳酸铵和/或碳酸氢铵晶体的缺点,从而同时保证了偏钒酸铵的结晶率和纯度。
- [0031] 优选地,所述铵盐的加入为固体加入或配成溶液加入,优选为配成溶液加入;即将铵盐以固体的方式加入循环液中配制到所需的浓度,或者将铵盐直接配成溶液再与循环液混合,优选配成溶液加入。
- [0032] 优选地,所述钒渣与铵盐水溶液的质量体积比 (t/m^3) 为 1:2-10,优选为 1:3-6,更优选为 1:4-5。
- [0033] 优选地,所述浸出的温度为 60 ~ 200℃,优选为 80 ~ 200℃,更优选为 90 ~ 150℃。
- [0034] 优选地,所述浸出的时间为 0.5 ~ 6h,优选为 1 ~ 4h,更优选为 2 ~ 3h。
- [0035] 本发明所限定的浸出剂的浓度、与钒渣的质量体积比、浸出温度、浸出时间,可以以比较低的物料和能源消耗获得比较高的浸出率。
- [0036] 优选地,所述浸出是在密闭压力容器中进行。
- [0037] 由于碳酸氢铵、碳酸铵等铵盐在浸出过程中会部分分解成氨气和二氧化碳,分解产生的氨气、二氧化碳和水蒸气提供了压力环境,使焙砂的结构更容易破坏,钒容易浸出。对比敞口浸出,本发明在较低的摩尔比和铵盐浓度的条件下有更好的浸出率,且回收利用氨气和二氧化碳以及创造清洁生产环境。故选择浸出在密闭反应器中进行。
- [0038] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(3)所述冷却结晶的温度为 10 ~ 100℃,优选为 10 ~ 90℃,更优选 20 ~ 70℃;所述冷却结晶时间为 0.1 ~ 12h,优选为 0.5 ~ 8h,更优选为 1 ~ 5h。
- [0039] 在本发明的冷却温度和冷却时间下可以以较低的能耗获得较高的偏钒酸铵晶体回收率。
- [0040] 优选地,所述冷却结晶后的母液返回步骤(2)循环利用。结晶母液返回浸出,可减少废水排放。
- [0041] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(4)所述偏钒酸铵晶体烘干的温度为 20 ~ 90℃,优选为 30 ~ 70℃,更优选为 30 ~ 60℃。

- [0042] 本发明的偏钒酸铵烘干温度能保证偏钒酸铵不分解,颜色纯正。
- [0043] 优选地,所述焙解的温度为 350 ~ 700℃,优选为 400 ~ 650℃,更优选为 500 ~ 600℃。
- [0044] 优选地,所述焙解的时间为 0.1 ~ 6h,优选为 0.5 ~ 5h,更优选为 1 ~ 4h。
- [0045] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(4)中偏钒酸铵烘干后焙解产生的氨气经喷淋吸收、加压碳酸化再生得到的铵盐水溶液返回步骤(2)循环利用。
- [0046] 本发明的偏钒酸铵焙解产生的氨气再生铵盐水溶液,有效组份循环利用,生产清洁无污染,降低成本。
- [0047] 优选地,所述喷淋吸收的气液体积比为 0.1 ~ 1000,优选为 0.5 ~ 500,更优选为 1 ~ 300。
- [0048] 优选地,所述加压碳酸化压力为 0.1 ~ 2.0MPa,优选为 0.2 ~ 1.0MPa,更优选为 0.3 ~ 0.6MPa。
- [0049] 作为优选技术方案,本发明所述的方法,步骤(2)分离出的浸渣经多级逆流洗涤得到浸出渣,洗涤液返回步骤(2)循环利用。
- [0050] 原料的循环利用可节约成本、减少环境污染。
- [0051] 优选地,所述洗涤采用 2 ~ 10 级逆流洗涤,优选 2 ~ 6 级逆流洗涤,更优选 3 ~ 4 级逆流洗涤。
- [0052] 优选地,所述洗涤用水与浸渣的体积质量比 (m^3/t) 为 2-10:1,优选为 2-8:1,更优选为 3-5:1。
- [0053] 优选地,所述洗涤的温度为 10 ~ 100℃,优选为 20 ~ 70℃,更优选 30 ~ 50℃。
- [0054] 与已有技术方案相比,本发明具有以下有益效果:
- [0055] (1) 钒回收率高:钒回收率大于 95%,结晶母液及洗液液循环利用,避免了钒损失。
- [0056] (2) 产品纯度高:弱碱性铵盐浸出,浸液中杂质含量低,尤其是 Si 和 Al 等元素,制备的偏钒酸铵以及五氧化二钒纯度较高。
- [0057] (3) 氨气循环利用:偏钒酸铵结晶母液,偏钒酸铵焙解产生的氨气经过喷淋吸收、加压碳酸化再生得到的铵盐水溶液,以及浸出过程中产生的氨气均可以返回焙砂浸出过程,氨气得到有效回收和循环利用。
- [0058] (4) 简化提钒后续工作:由于浸液杂质较少,可简化净化过程,有利于制备高纯钒产品。废水少,母液中又没有钠盐,简化了废水处理过程。
- [0059] (5) 清洁无污染:氨气得到循环利用,废水量少,生产清洁无污染。
- [0060] 因此本工艺方法具有钒回收率高、产品纯度高、工艺成本低、流程短、过程清洁等特点。

附图说明

[0061] 图 1 为本发明的钒渣铵盐浸取制备五氧化二钒的工艺流程图。

具体实施方式

[0062] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说

明。但下述的实施例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0063] 实施例 1

[0064] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米,加入碳酸钙与钒渣混和配料,控制混合料中碳酸钙与 V_2O_5 的摩尔比为 0.8,在 800℃ 下氧化焙烧 90min,焙烧过程中炉门半开,保证钒渣与空气充分接触;

[0065] (2) 取 40g 钒焙砂,加入到 50g/L 碳酸氢铵溶液中,混合均匀,其中碳酸氢铵溶液体积为 200mL,在高压釜中浸出反应,控制反应温度 150℃,反应时间 3h;

[0066] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 41℃ 保温 2h,过滤得到偏钒酸铵晶体,偏钒酸铵 50℃ 烘干,结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0067] (4) 偏钒酸铵在 520℃ 下煅烧 2h,得到五氧化二钒和氨气;

[0068] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气,加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液,控制淋洗吸收的气液体积比为 25:1,加压碳酸化的压力为 0.5MPa,再生的碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0069] (6) 焙砂浸出反应结束后,滤渣采用三级逆流洗涤,洗涤过程中,洗涤水用量为 200mL,水温 25℃,洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0070] 经检测和计算钒的回收率为 96.42%,偏钒酸铵晶体纯度为 99.12%,五氧化二钒纯度为 98.71%。

[0071] 实施例 2

[0072] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米,加入碳酸镁与钒渣混和配料,控制混合料中碳酸镁与 V_2O_5 的摩尔比为 1.9,在 750℃ 下氧化焙烧 150min,焙烧过程中炉门半开,保证钒渣与空气充分接触;

[0073] (2) 取 40g 预氧化过的钒渣,加入到 40g/L 碳酸氢铵溶液中,混合均匀,其中碳酸氢铵溶液体积 180mL,在高压釜中浸出反应,控制反应温度为 100℃,反应时间 4h;

[0074] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 32℃ 保温 2h,过滤得到偏钒酸铵晶体,偏钒酸铵 55℃ 烘干,结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0075] (4) 偏钒酸铵在 500℃ 下煅烧 2h,得到五氧化二钒和氨气;

[0076] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气,加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液,控制淋洗吸收的气液体积比为 100:1,加压碳酸化的压力为 0.6MPa,再生的碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0077] (6) 焙砂浸出反应结束后,滤渣采用三级逆流洗涤,洗涤过程中,洗涤水用量为 200mL,水温 43℃,洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0078] 经检测和计算钒回收率为 97.25%,偏钒酸铵晶体纯度为 98.94%,五氧化二钒纯度为 98.63%。

[0079] 实施例 3

[0080] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米,加入氧化钙、氧化镁与钒渣混和配料,控制混合料中氧化钙与 V_2O_5 的摩尔比为 0.3 以及氧化镁与钒 (以 V_2O_5 计) 的摩尔比为 0.5,在 700℃ 下氧化焙烧 180min,焙烧过程中炉门半开,保证钒渣与空气充分接触;

[0081] (2) 取 40g 预氧化过的钒渣,加入到铵盐溶液中,混合均匀,其中碳酸氢铵浓度

80g/L, 碳酸铵浓度 50g/L, 溶液体积 200mL, 在高压釜中浸出反应, 控制反应为 110℃, 反应时间 2h;

[0082] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 45℃ 保温 3h, 过滤得到偏钒酸铵晶体, 偏钒酸铵 65℃ 烘干, 结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0083] (4) 偏钒酸铵在 550℃ 下煅烧 1h, 得到五氧化二钒和氨气;

[0084] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气, 加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液, 控制淋洗吸收的气液体积比为 3:1, 加压碳酸化的压力为 0.2MPa, 再生的碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0085] (6) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 35℃, 洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0086] 经检测和计算钒的回收率为 95.63%, 偏钒酸铵晶体纯度为 98.84%, 五氧化二钒纯度为 98.57%。

[0087] 实施例 4

[0088] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氢氧化钙、氧化镁与钒渣混和配料, 控制混合料中氢氧化钙与 V_2O_5 的摩尔比为 1.5 以及氧化镁与钒 (以 V_2O_5 计) 的摩尔比为 2, 在 650℃ 下氧化焙烧 200min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0089] (2) 取 40g 预氧化过的钒渣, 加入到 190g/L 碳酸氢铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 240mL, 在高压釜中浸出反应, 控制反应温度为 180℃, 反应时间 2h;

[0090] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 38℃ 保温 2h, 过滤得到偏钒酸铵晶体, 偏钒酸铵 45℃ 烘干, 结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0091] (4) 偏钒酸铵在 540℃ 下煅烧 1h, 得到五氧化二钒和氨气;

[0092] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气, 加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液, 控制淋洗吸收的气液体积比为 200:1, 加压碳酸化的压力为 0.6MPa, 再生的碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0093] (6) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 37℃, 洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0094] 经检测和计算钒的回收率为 96.72%, 偏钒酸铵晶体纯度为 98.81%, 五氧化二钒纯度为 98.32%。

[0095] 实施例 5

[0096] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氧化钙与钒渣混和配料, 控制混合料中氧化钙与 V_2O_5 的摩尔比为 0.04, 在 900℃ 下氧化焙烧 60min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0097] (2) 取 40g 预氧化过的钒渣, 加入到 140g/L 碳酸氢铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 200mL, 在高压釜中浸出反应, 控制反应温度为 100℃, 反应时间 4h;

[0098] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 50℃ 保温 4h, 过滤得到偏钒酸铵晶体, 偏钒酸铵 45℃ 烘干, 结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0099] (4) 偏钒酸铵在 550℃ 下煅烧 1h, 得到五氧化二钒和氨气;

[0100] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气, 加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液, 控制淋洗吸收的气液体积比为 400:1, 加压碳酸化的压力为 0.5MPa, 再生的碳酸

氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0101] (6) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 180mL, 水温 28℃, 洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0102] 经检测和计算钒的回收率为 91.26%, 偏钒酸铵晶体纯度为 98.77%, 五氧化二钒纯度为 98.23%。

[0103] 实施例 6

[0104] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氧化钙与钒渣混和配料, 控制混合料中钙盐与 V_2O_5 的摩尔比为 0.6, 在 850℃ 下氧化焙烧 70min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0105] (2) 取 40g 预氧化过的钒渣, 加入到 150g/L 碳酸氢铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 200mL, 在高压釜中浸出反应, 控制反应温度为 100℃, 反应时间 3h;

[0106] (3) 过滤得到的浸出液冷却到 40℃ 保温 6h, 过滤得到偏钒酸铵晶体, 偏钒酸铵 70℃ 烘干, 结晶母液补充碳酸氢铵和 / 或碳酸铵作为下一次浸出剂;

[0107] (4) 偏钒酸铵在 550℃ 下煅烧 1h, 得到五氧化二钒和氨气;

[0108] (5) 用水淋洗吸收偏钒酸铵焙解产生的氨气, 加压碳酸化再生碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液, 控制淋洗吸收的气液体积比为 200:1, 加压碳酸化的压力为 0.6MPa, 再生的碳酸氢铵和 / 或碳酸铵溶液替代部分碳酸氢铵和 / 或碳酸铵用于下一次焙砂浸出。

[0109] (6) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 36℃, 洗涤液补充到结晶母液中用于下一次焙砂浸出;

[0110] 经检测和计算钒的回收率为 96.26%, 偏钒酸铵晶体纯度为 98.94%, 五氧化二钒纯度为 98.59%。

[0111] 对比实施例 1 (按本发明所述采用较低摩尔比焙烧, 采用较低铵盐浓度, 密闭浸出)

[0112] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氧化钙与钒渣混和配料, 控制混合料中钙盐与 V_2O_5 摩尔比为 0.77, 在 850℃ 下氧化焙烧 120min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0113] (2) 取 20g 预氧化过的钒渣, 加入到 150g/L 碳酸铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 200mL, 在高压釜中浸出反应, 控制反应温度为 90℃, 反应时间 1h;

[0114] (3) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 30℃。

[0115] 经检测和计算钒的浸出率为 91.18%。

[0116] 对比实施例 2 (按照 CN102560086A 所述采用较大摩尔比焙烧, 采用较大铵盐浓度, 敞口浸出)

[0117] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氧化钙与钒渣混和配料, 控制混合料中钙盐与 V_2O_5 摩尔比为 2, 在 850℃ 下氧化焙烧 120min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0118] (2) 取 20g 预氧化过的钒渣, 加入到 600g/L 碳酸铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 200mL, 在锥形瓶中反应, 锥形瓶加塞子不塞紧, 控制反应温度为 90℃, 反应时间 1h;

[0119] (3) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 30℃。

[0120] 经检测和计算钒的浸出率为 69.92%。

[0121] 对比实施例 3 (按照 CN102560086A 所述采用较大摩尔比焙烧, 采用较大铵盐浓度, 敞口浸出)

[0122] (1) 将钒渣经破碎、磨细至粒度小于 74 微米, 加入氧化钙与钒渣混和配料, 控制混合料中钙盐与 V_2O_5 摩尔比为 3, 在 850℃ 下氧化焙烧 120min, 焙烧过程中炉门半开, 保证钒渣与空气充分接触;

[0123] (2) 取 20g 预氧化过的钒渣, 加入到 600g/L 碳酸铵溶液中, 混合均匀, 其中碳酸氢铵溶液体积 200mL, 在锥形瓶中反应, 锥形瓶加塞子不塞紧, 控制反应温度为 90℃, 反应时间 1h;

[0124] (3) 焙砂浸出反应结束后, 滤渣采用三级逆流洗涤, 洗涤过程中, 洗涤水用量为 200mL, 水温 30℃。

[0125] 经检测和计算钒的浸出率为 69.79%。

[0126] 从上述实施例可以看出, 本发明方法具有钒回收率高、产品纯度高、工艺成本低、流程短、过程清洁等特点。

[0127] 申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法, 但本发明并不局限于上述工艺步骤, 即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

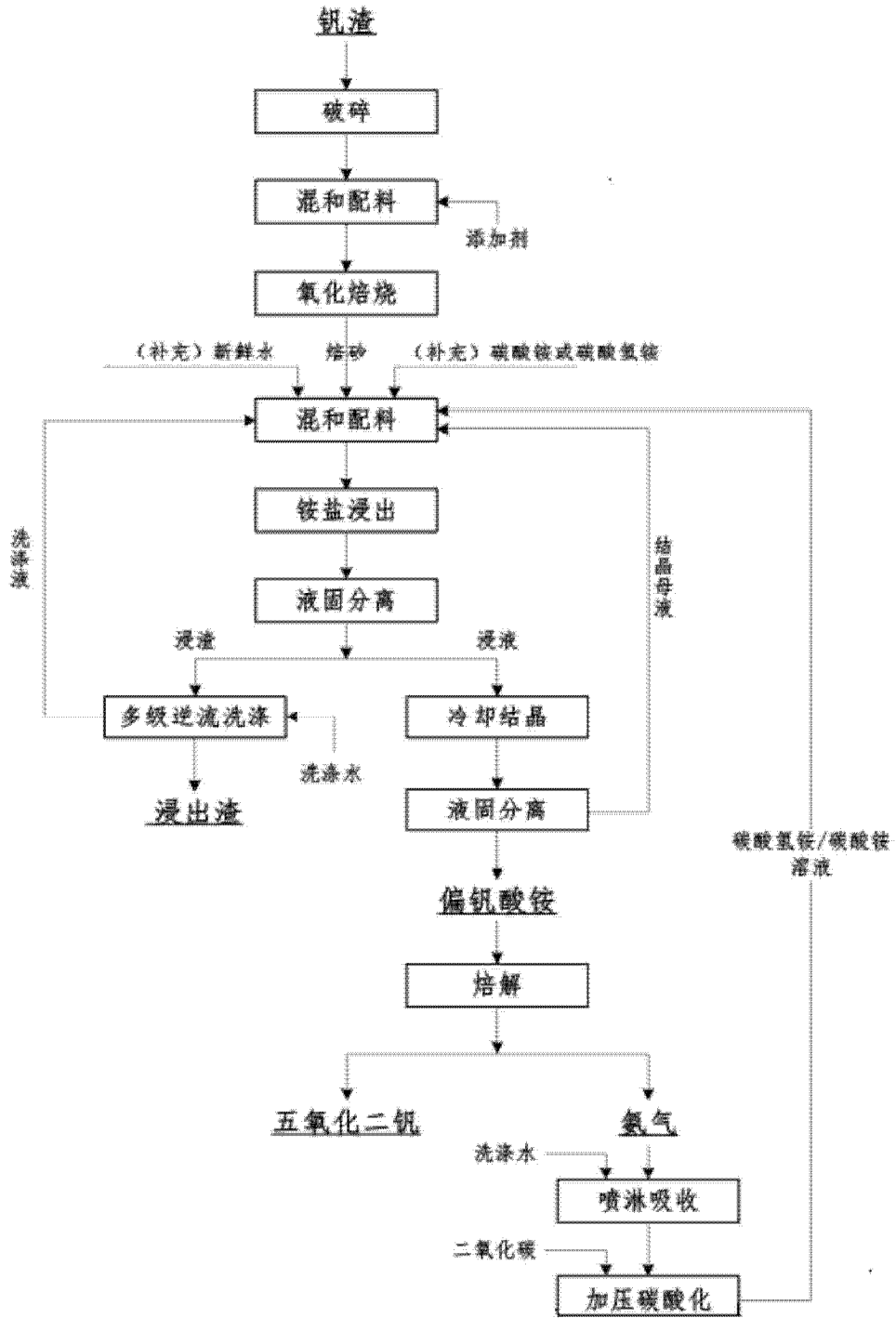


图 1