



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106978544 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201710210333.0

(22)申请日 2017.03.31

(71)申请人 江苏省冶金设计院有限公司

地址 210007 江苏省南京市大光路太阳沟
44号

(72)发明人 宋文臣 王静静 李红科 曹志成
汪勤亚 吴道洪

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 赵天月

(51)Int.Cl.

G22B 7/04(2006.01)

G22B 1/02(2006.01)

G22B 34/22(2006.01)

G22B 34/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

处理转炉钒铬渣的系统和方法

(57)摘要

本发明公开了一种处理转炉钒铬渣的系统和方法,该系统包括:直接还原装置,具有转炉钒铬渣入口、还原剂入口和还原焙砂出口;磨矿磁选装置,具有还原焙砂入口、铁粉出口和除铁钒铬渣出口;氧化钙化焙烧装置,具有除铁钒铬渣入口、钙盐入口、空气入口和高价钒酸钙熟料出口;碳酸浸出装置,具有高价钒酸钙熟料入口、碳酸溶液入口、铬渣出口和含钒浸出液出口;沉钒-煅烧装置,具有含钒浸出液入口、铵盐入口、酸度调节剂入口和五氧化二钒出口。该系统不仅可以实现转炉钒铬渣中钒、铬的高效分离,并回收钒铬渣中的铁元素,还能大幅提高回收得到的钒、铬、铁最终产品的品位。

1. 一种处理转炉钒铬渣的系统,其特征在于,包括:

直接还原装置,所述直接还原装置具有转炉钒铬渣入口、还原剂入口和还原焙砂出口;

磨矿磁选装置,所述磨矿磁选装置具有还原焙砂入口、铁粉出口和除铁钒铬渣出口,所述还原焙砂入口与所述还原焙砂出口相连;

氧化钙化焙烧装置,所述氧化钙化焙烧装置具有除铁钒铬渣入口、钙盐入口、空气入口和高价钒酸钙熟料出口,所述除铁钒铬渣入口与所述除铁钒铬渣出口相连;

碳酸浸出装置,所述碳酸浸出装置具有高价钒酸钙熟料入口、碳酸溶液入口、铬渣出口和含钒浸出液出口,所述高价钒酸钙熟料入口与所述高价钒酸钙熟料出口相连;

沉钒-煅烧装置,所述沉钒-煅烧装置具有含钒浸出液入口、铵盐入口、酸度调节剂入口和五氧化二钒出口,所述含钒浸出液入口与所述含钒浸出液出口相连。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述直接还原装置为转底炉或气基竖炉。

3. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述氧化钙化焙烧装置为转底炉、回转窑或多层焙烧炉,优选回转窑或多层焙烧炉。

4. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述沉钒-煅烧装置为沉钒设备和煅烧设备的联动装置。

5. 一种采用权利要求1-4中任一项所述的系统处理转炉钒铬渣的方法,其特征在于,包括:

(1) 将转炉钒铬渣和还原剂供给至所述直接还原装置中进行直接还原处理,以便得到还原焙砂;

(2) 将所述还原焙砂供给至所述磨矿磁选装置中进行磨矿和磁选处理,以便得到铁粉和除铁钒铬渣;

(3) 将所述除铁钒铬渣和钙盐、空气供给至所述氧化钙化焙烧装置中进行氧化-钙化焙烧处理,以便得到高价钒酸钙熟料;

(4) 将所述高价钒酸钙熟料和碳酸溶液供给至所述碳酸浸出装置中进行碳酸浸出处理,以便得到铬渣和含钒浸出液;

(5) 将所述含钒浸出液和铵盐、酸度调节剂供给至所述沉钒-煅烧装置中进行沉钒和煅烧处理,以便得到五氧化二钒。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述转炉钒铬渣中 Cr_2O_3 的含量为8~16重量%, V_2O_5 的含量为8~16重量%,Fe的含量为20~35重量%;

任选的,所述直接还原处理的温度为1100-1280摄氏度。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述除铁钒铬渣中铁质量分数不大于8%。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述除铁钒铬渣与所述钙盐按照100:(5~15)的质量比进行混合;

任选的,所述钙盐为选自碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙和氯化钙中的至少一种;

任选的,所述高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例不低于95重量%。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(4)中,所述碳酸溶液与所述高价钒酸钙熟料的液固比为(3~5):1;

任选的,所述碳酸溶液为碳酸钠溶液或碳酸氢钠溶液,并且所述碳酸溶液的浓度为10

~20重量%；

任选的,所述碳酸浸出处理的温度为85~95摄氏度,时间为30~120min。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤(5)中,所述沉钒和煅烧处理按照下列步骤进行:

调节所述含钒浸出液至酸性并加入铵盐进行沉淀,以便得到多聚钒酸铵;

将所述多聚钒酸铵进行煅烧处理,以便得到五氧化二钒。

处理转炉钒铬渣的系统和方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属提取领域,具体而言,本发明涉及处理转炉钒铬渣的系统和方法。

背景技术

[0002] 我国是一个贫铬的国家,97%的铬矿都依赖于进口。值得注意的是,攀枝花红格地区的高铬型钒钛磁铁矿中铬含量高达900万吨,铬与钒在原矿中的含量相当。国内对这种红格钒钛磁铁矿的处理方法为首先经过高炉冶炼成含钒铬铁水,然后在转炉中氧化吹炼出转炉钒铬渣(或简称钒铬渣)。转炉钒铬渣属钒铬相当或低钒高铬的高铬型钒渣,其铬含量(5%~13%)是普通钒渣的近10倍,具有较大的应用价值。现有技术对于该钒铬渣进行高温氧化钠化焙烧-水浸得到的低钒高铬溶液,含有较多的硅、铁、铝、磷等杂质,沉钒产品纯度不高,且得到的高铬溶液中含少量钒难以去除,目前条件下无法获得合格的铬产品。

[0003] 钒铬的提取分离目前主要采用钠化焙烧-水浸-铵盐沉钒-废水还原沉淀铬的工艺,但该工艺目前仅适用于铬含量较低的低铬型钒渣。对于高铬型钒渣的钒铬分离,有先钙化焙烧提钒、再钠化焙烧提铬的分步提取工艺,但该方法经济性较差,且制得钒、铬产品纯度不高。不同来源的钒钛磁铁矿,得到钒铬含量不同的含铬钒渣,经不同的焙烧-浸出方法再得到不同的钒铬溶液体系,钒铬溶液的组分差异较大,这就加大了分离回收钒、铬的难度。针对传统的含铬钒渣,中科院过程所采用亚熔盐法分离回收钒、铬,钒和铬的浸出率可达95%和90%,但是高碱条件对反应器、管道、阀门、法兰等设备材质要求很高,实现工业化应用有一定难度。

[0004] 迄今为止,钒铬渣中钒、铬提取及分离尚未有工业化生产的工艺技术,其主要的技术难点在于钒、铬难于实现高效提取且分离困难,钒铬资源的高效、清洁利用更是一大难题。因此,目前对于钒铬渣的处理技术有待进一步改进。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种处理转炉钒铬渣的系统和方法。该系统不仅可以实现转炉钒铬渣中钒、铬的高效分离,并回收钒铬渣中的铁元素,还能大幅提高回收得到的钒、铬、铁最终产品的品位。

[0006] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种处理转炉钒铬渣的系统,根据本发明的实施例,该系统包括:

[0007] 直接还原装置,所述直接还原装置具有转炉钒铬渣入口、还原剂入口和还原焙砂出口;

[0008] 磨矿磁选装置,所述磨矿磁选装置具有还原焙砂入口、铁粉出口和除铁钒铬渣出口,所述还原焙砂入口与所述还原焙砂出口相连;

[0009] 氧化钙化焙烧装置,所述氧化钙化焙烧装置具有除铁钒铬渣入口、钙盐入口、空气入口和高价钒酸钙熟料出口,所述除铁钒铬渣入口与所述除铁钒铬渣出口相连;

[0010] 碳酸浸出装置,所述碳酸浸出装置具有高价钒酸钙熟料入口、碳酸溶液入口、铬渣出口和含钒浸出液出口,所述高价钒酸钙熟料入口与所述高价钒酸钙熟料出口相连;

[0011] 沉钒-煅烧装置,所述沉钒-煅烧装置具有含钒浸出液入口、铵盐入口、酸度调节剂入口和五氧化二钒出口,所述含钒浸出液入口与所述含钒浸出液出口相连。

[0012] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的系统,因转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,根据金属的活泼程度不同,在还原剂的作用下,铁优先被还原,经磨矿磁选后得到铁粉和除铁钒铬渣。通过将除铁钒铬渣进行氧化钙化焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,在碳酸浸出处理时,五价钒可转移到液相中,从而与铬渣分离开,得到铬渣和含钒浸出液,铬渣中的铬可单独作为提铬资源利用,如此,实现了钒与铬的分离和回收,含钒浸出液再经沉钒-煅烧处理,可得到五氧化二钒。整个工艺实现了铁、钒和铬的高效分离,且钒和铬的品位大幅提升,同时使得铁的回收率不小于85%,钒的回收率不小于88%,铬的回收率不小于86%,达到了铁、钒和铬资源综合回收利用的效果。

[0013] 另外,根据本发明上述实施例的处理转炉钒铬渣的系统,还可以具有如下附加的技术特征:

[0014] 在本发明的一些实施例中,所述直接还原装置为转底炉或气基竖炉。由此,有利于提高转炉钒铬渣的还原效率,从而实现铁的高效回收。

[0015] 在本发明的一些实施例中,所述氧化钙化焙烧装置为转底炉、回转窑或多层焙烧炉,优选回转窑或多层焙烧炉。由此,有利于提高除铁钒铬渣中钒的氧化效率。

[0016] 在本发明的一些实施例中,所述沉钒-煅烧装置为沉钒设备和煅烧设备的联动装置。由此,有利于实现钒的高效回收,同时提高钒的回收率。

[0017] 在本发明的再一个方面,本发明提出了一种采用上述处理转炉钒铬渣的系统处理转炉钒铬渣的方法,根据本发明的实施例,该方法包括:

[0018] (1) 将转炉钒铬渣和还原剂供给至所述直接还原装置中进行直接还原处理,以便得到还原焙砂;

[0019] (2) 将所述还原焙砂供给至所述磨矿磁选装置中进行磨矿和磁选处理,以便得到铁粉和除铁钒铬渣;

[0020] (3) 将所述除铁钒铬渣和钙盐、空气供给至所述氧化钙化焙烧装置中进行氧化-钙化焙烧处理,以便得到高价钒酸钙熟料;

[0021] (4) 将所述高价钒酸钙熟料和碳酸溶液供给至所述碳酸浸出装置中进行碳酸浸出处理,以便得到铬渣和含钒浸出液;

[0022] (5) 将所述含钒浸出液和铵盐、酸度调节剂供给至所述沉钒-煅烧装置中进行沉钒和煅烧处理,以便得到五氧化二钒。

[0023] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的方法,因转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,根据金属的活泼程度不同,在还原剂的作用下,铁优先被还原,经磨矿磁选后得到铁粉和除铁钒铬渣。通过将除铁钒铬渣进行氧化钙化焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,在碳酸浸出处理时,五价钒可转移到液相中,从而

与铬渣分离开,得到铬渣和含钒浸出液,铬渣中的铬可单独作为提铬资源利用,如此,实现了钒与铬的分离和回收,含钒浸出液再经沉钒-煅烧处理,可得到五氧化二钒。整个工艺实现了铁、钒和铬的高效分离,且钒和铬的品位大幅提升,同时使得铁的回收率不小于85%,钒的回收率不小于88%,铬的回收率不小于86%,达到了铁、钒和铬资源综合回收利用的效果。

[0024] 另外,根据本发明上述实施例的处理转炉钒铬渣的方法,还可以具有如下附加的技术特征:

[0025] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述转炉钒铬渣中 Cr_2O_3 的含量为8~16重量%, V_2O_5 的含量为8~16重量%,Fe的含量为20~35重量%。由此,有利于提高铁、钒、铬最终产品的品位。

[0026] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述直接还原处理的温度为1100~1280摄氏度。由此,有利于提高铁的回收率及铁粉的品位。

[0027] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述除铁钒铬渣中铁质量分数不大于8%。由此,实现了铁的高效回收。

[0028] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述除铁钒铬渣与所述钙盐按照100:(5~15)的质量比进行混合。由此,可进一步提高除铁钒铬渣中的钒的转化率。

[0029] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述钙盐为选自碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙和氯化钙中的至少一种。由此,可进一步提高除铁钒铬渣中的钒的转化率。

[0030] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例不低于95重量%。由此,有利于实现钒的回收。

[0031] 在本发明的一些实施例中,在步骤(4)中,所述碳酸溶液与所述高价钒酸钙熟料的液固比为(3~5):1。由此,可进一步实现钒的高效回收,同时提高钒的回收率。

[0032] 在本发明的一些实施例中,在步骤(4)中,所述碳酸溶液为碳酸钠溶液或碳酸氢钠溶液,并且所述碳酸溶液的浓度为10~20重量%。由此,可进一步实现钒的高效回收。

[0033] 在本发明的一些实施例中,在步骤(4)中,所述碳酸浸出处理的温度为85~95摄氏度,时间为30~120min。由此,可进一步实现钒的高效回收,同时提高钒的回收率。

[0034] 在本发明的一些实施例中,在步骤(5)中,所述沉钒-煅烧处理按照下列步骤进行:(5-1)调节所述含钒浸出液至酸性并加入铵盐进行沉淀,以便得到多聚钒酸铵;(5-2)将所述多聚钒酸铵进行煅烧处理,以便得到五氧化二钒。由此,可进一步实现钒的高效回收,同时提高钒的回收率。

[0035] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0036] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0037] 图1是根据本发明一个实施例的处理转炉钒铬渣的系统结构示意图;

[0038] 图2是根据本发明一个实施例的处理转炉钒铬渣的方法流程示意图。

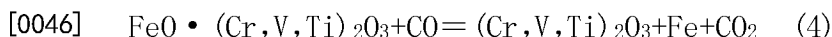
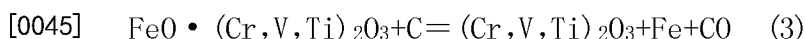
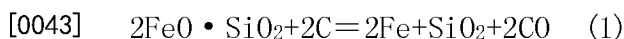
具体实施方式

[0039] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0040] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系,除非另有明确的限定。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0041] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种处理转炉钒铬渣的系统,根据本发明的实施例,参考图1,该系统包括:直接还原装置100、磨矿磁选装置200、氧化钙化焙烧装置300、碳酸浸出装置400和沉钒-煅烧装置500。

[0042] 根据本发明的实施例,直接还原装置100具有转炉钒铬渣入口101、还原剂入口102和还原焙砂出口103,且适于将转炉钒铬渣和还原剂进行直接还原处理,以便得到还原焙砂。发明人发现,转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,由此,可根据金属的活泼程度的不同,将铁优先还原出来。转炉钒铬渣与还原剂进行直接还原处理,转炉钒铬渣中的铁被还原,而钒和铬不被还原,得到铁金属化率不低于80%的还原焙砂。需要说明的是,直接还原处理并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为煤基直接还原或气基直接还原,相应的,还原剂可以为还原煤或还原气。直接还原处理过程中,发生的化学反应主要有:



[0047] 根据本发明的一个实施例,直接还原装置并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为转底炉或气基竖炉。由此,可显著提高直接还原处理的效率,提高还原焙砂的铁金属化率。

[0048] 根据本发明的再一个实施例,转炉钒铬渣中各组分的含量并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,转炉钒铬渣中 Cr_2O_3 的含量可以为8~16重量%, V_2O_5 的含量可以为8~16重量%,Fe的含量可以为20~35重量%。具体的,转炉钒铬渣(简称钒铬渣)是红格钒钛磁铁矿经高炉冶炼成含钒铬铁水,然后在转炉中氧化吹炼得到的。

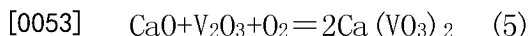
[0049] 根据本发明的又一个实施例,直接还原处理的温度并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,直接还原处理的温度可以为1100~1280摄氏度。由此,可以进一步提高铁的回收率。发明人发现,如果直接还原处理的温度过高,将会使转炉钒铬渣中的钒、铬与铁同时被还原,导致钒、铬无法与铁分离;而如果直接还原处理的温度过低,铁的还原反应不能进行或进行效率低下。由此,采用本发

明提出的直接还原处理温度可显著提高铁的还原效率同时提高后续所得铁粉的品位。

[0050] 根据本发明的实施例,磨矿磁选装置200具有还原焙砂入口201、铁粉出口202和除铁钒铬渣出口203,还原焙砂入口201与还原焙砂出口103相连,且适于将还原焙砂进行磨矿和磁选处理,以便得到铁粉和除铁钒铬渣。发明人发现,还原焙砂经磨矿后,铁与钒和铬分离开,再利用铁与钒和铬的物性不同,通过磁选可分别得到铁粉和除铁钒铬渣。铁粉可作为炼钢的优质原料,且所得的铁粉中铁的质量分数不小于85%,铁的回收率不小于85%。

[0051] 根据本发明的一个实施例,除铁钒铬渣中铁的质量分数不大于8%。由此,实现了铁与钒铬的分离,也即实现了铁的高效回收。

[0052] 根据本发明的实施例,氧化钙化焙烧装置300具有除铁钒铬渣入口301、钙盐入口302、空气入口303和高价钒酸钙熟料出口304,除铁钒铬渣入口301与除铁钒铬渣出口203相连,且适于将除铁钒铬渣和钙盐、空气进行氧化-钙化焙烧处理,以便得到高价钒酸钙熟料。发明人发现,通过将除铁钒铬渣进行氧化钙化焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,相关的化学反应式为:



[0054] 根据本发明的一个实施例,氧化钙化焙烧装置并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为转底炉、回转窑或多层焙烧炉,优选回转窑或多层焙烧炉。由此,可显著提高除铁钒铬渣的氧化钙化焙烧处理效率,使得除铁钒铬渣中的钒尽可能多的转化为五价钒酸钙。

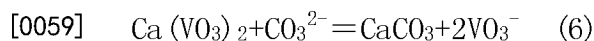
[0055] 根据本发明的再一个实施例,钙盐的具体类型并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,钙盐可以为选自碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙和氯化钙中的至少一种。发明人发现,采用本发明提出的钙盐相比于其他类型可显著提高除铁钒铬渣的氧化钙化焙烧效率,提高除铁钒铬渣中钒的转化率,使得除铁钒铬渣中的钒尽可能转化为五价钒酸钙,从而提高钒、铬的回收率及其最终产品的品位。

[0056] 根据本发明的又一个实施例,除铁钒铬渣与钙盐的混合质量比并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,除铁钒铬渣与钙盐可以按照100:(5~15)的质量比进行混合。发明人发现,采用本发明的除铁钒铬渣与钙盐的混合质量比可进一步提高除铁钒铬渣的氧化钙化焙烧效率,提高除铁钒铬渣中钒的转化率,使得除铁钒铬渣中的钒尽可能转化为五价钒酸钙,从而提高钒、铬的回收率及其最终产品的品位。

[0057] 根据本发明的又一个实施例,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例可以不低于95重量%。由此,可进一步提高钒、铬最终产品的品位。

[0058] 根据本发明的实施例,碳酸浸出装置400具有高价钒酸钙熟料入口401、碳酸溶液入口402、铬渣出口403和含钒浸出液出口404,高价钒酸钙熟料入口401与高价钒酸钙熟料出口304相连,且适于将高价钒酸钙熟料和碳酸溶液进行碳酸浸出处理,以便得到铬渣和含钒浸出液。发明人发现,因碳酸钙的浓度积小于钒酸钙,故高价钒酸钙中的五价钒酸钙在碳酸溶液的作用下可被浸出,钒转移到液相中与铬渣分离,得到含钒浸出液和铬渣,其中,铬

渣中的铬得到富集,铬渣中 Cr_2O_3 的质量分数不小于12%,铬的回收率不小于86%,可单独作为提铬资源利用。相关的化学反应式为:



[0060] 根据本发明的一个实施例,碳酸溶液的具体类型并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液可以为碳酸钠溶液或碳酸氢钠溶液。发明人发现,采用本发明上述碳酸溶液的类型可显著优于其他类型提高高价钒酸钙熟料的浸出效率,使得高价钒酸钙熟料中的钒尽可能被浸出,从而提高钒和铬的最终产品的品位和回收率。

[0061] 根据本发明的再一个实施例,碳酸溶液的浓度并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液的浓度可以为10~20重量%。发明人发现,碳酸溶液的浓度过低,钒的浸出效果不好;而碳酸溶液的浓度过高,并不能显著提高钒的浸出率,还会造成试剂浪费。由此,采用本发明提出的碳酸溶液的浓度可以进一步提高钒的浸出率,同时节约成本。

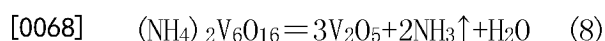
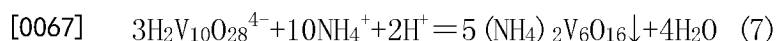
[0062] 根据本发明的又一个实施例,碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比可以为(3~5):1。发明人发现,若碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比过高会造成得到的含钒浸出液中钒浓度过低,为后续的沉钒带来不利影响;而若碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比过低,则矿浆浓度过高,会降低钒的浸出率。由此,采用本发明提出的碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比可进一步提高钒的浸出率,从而提高铬渣的品位及后续所得五氧化二钒的品位。

[0063] 根据本发明的又一个实施例,碳酸浸出处理的条件并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸浸出处理的温度可以为85~95摄氏度,时间可以为30~120min。发明人发现,碳酸浸出处理的温度过低、时间过短都会降低钒的浸出效率;而碳酸浸出处理的温度过高、时间过长并不能显著提高钒的浸出率,还会造成能量浪费。由此,采用本发明提出的碳酸浸出处理的条件可进一步提高钒的浸出效率,同时节约能耗。

[0064] 根据本发明的实施例,沉钒-煅烧装置500具有含钒浸出液入口501、铵盐入口502、酸度调节剂入口503和五氧化二钒出口504,含钒浸出液入口501与含钒浸出液出口404相连,且适于将含钒浸出液和铵盐、酸度调节剂进行沉钒和煅烧处理,以便得到五氧化二钒。由此,可实现钒的回收,使得钒的回收率不小于88%。

[0065] 根据本发明的一个实施例,沉钒-煅烧装置并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为沉钒设备和煅烧设备的联动装置。由此,可显著提高含钒浸出液的沉钒和煅烧处理效率,提高钒的回收率和五氧化二钒的品位。

[0066] 根据本发明的再一个实施例,沉钒-煅烧处理并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,沉钒-煅烧处理可以按照下列步骤进行:调节含钒浸出液至酸性并加入铵盐进行沉淀,以便得到多聚钒酸铵;将多聚钒酸铵进行煅烧处理,以便得到五氧化二钒。相关的化学反应式为:



[0069] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的系统,因转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,根据金属的活泼程度不同,在还原剂的作用下,铁优先被还原,经磨矿磁选后得到铁粉和除铁钒铬渣。通过将除铁钒铬渣进行氧化钙焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,在碳酸浸出处理时,五价钒可转移到液相中,从而与铬渣分离,得到铬渣和含钒浸出液,铬渣中的铬可单独作为提铬资源利用,如此,实现了钒与铬的分离和回收,含钒浸出液再经沉钒-煅烧处理,可得到五氧化二钒。整个工艺实现了铁、钒和铬的高效分离,且钒和铬的品位大幅提升,同时使得铁的回收率不小于85%,钒的回收率不小于88%,铬的回收率不小于86%,达到了铁、钒和铬资源综合回收利用的效果。

[0070] 如上所述,根据本发明的实施例的处理转炉钒铬渣的系统至少具有下列优点之一:

[0071] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的方法通过对转炉钒铬渣先进行直接还原提铁处理,再利用氧化钙焙烧-碳酸浸出提钒,得到铁粉、铬渣和含钒浸出液,最终实现了铁、铬与钒的分离;

[0072] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的方法除铁钒铬渣相对于转炉钒铬渣,钒和铬的品位大幅提升,有利于后续提钒和提铬;

[0073] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的方法,与现有技术相比,钒、铬的分离效率显著提高,同时也回收了铁元素,达到了资源综合利用的效果。

[0074] 在本发明的再一个方面,本发明提出了一种采用上述处理转炉钒铬渣的系统处理转炉钒铬渣的方法,根据本发明的实施例,参考图2,该方法包括:

[0075] S100:将转炉钒铬渣和还原剂供给至直接还原装置中进行直接还原处理

[0076] 该步骤中,将转炉钒铬渣和还原剂供给至直接还原装置中进行直接还原处理,以便得到还原焙砂。需要说明的是,直接还原装置并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为转底炉或气基竖炉。发明人发现,转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,由此,可根据金属的活泼程度的不同,将铁优先还原出来。转炉钒铬渣与还原剂进行直接还原处理,转炉钒铬渣中的铁被还原,而钒和铬不被还原,得到铁金属化率不低于80%的还原焙砂。需要说明的是,直接还原处理并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为煤基直接还原或气基直接还原,相应的,还原剂可以为还原煤或还原气。直接还原处理过程中,发生的化学反应主要有:

[0077] $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{C} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ (1)

[0078] $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ (2)

[0079] $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3 + \text{C} = (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{CO}$ (3)

[0080] $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3 + \text{CO} = (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{CO}_2$ (4)

[0081] 根据本发明的一个实施例,转炉钒铬渣中各组分的含量并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,转炉钒铬渣中 Cr_2O_3 的含量可以为8~16重量%, V_2O_5 的含量可以为8~16重量%,Fe的含量可以为20~35

重量%。具体的,转炉钒铬渣(简称钒铬渣)是红格钒钛磁铁矿经高炉冶炼成含钒铬铁水,然后在转炉中氧化吹炼得到的。

[0082] 根据本发明的再一个实施例,直接还原处理的温度并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,直接还原处理的温度可以为1100~1280摄氏度。由此,可以进一步提高铁的回收率。发明人发现,如果直接还原处理的温度过高,将会使转炉钒铬渣中的钒、铬与铁同时被还原,导致钒、铬无法与铁分离;而如果直接还原处理的温度过低,铁的还原反应不能进行或进行效率低下。由此,采用本发明提出的直接还原处理温度可显著提高铁的还原效率同时提高后续所得铁粉的品位。

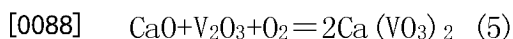
[0083] S200:将还原焙砂供给至磨矿磁选装置中进行磨矿和磁选处理

[0084] 该步骤中,将还原焙砂供给至磨矿磁选装置中进行磨矿和磁选处理,以便得到铁粉和除铁钒铬渣。发明人发现,还原焙砂经磨矿后,铁与钒和铬分离开,再利用铁与钒和铬的物性不同,通过磁选可分别得到铁粉和除铁钒铬渣。铁粉可作为炼钢的优质原料,且所得的铁粉中铁的质量分数不小于85%,铁的回收率不小于85%。

[0085] 根据本发明的一个实施例,除铁钒铬渣中铁的质量分数不大于8%。由此,实现了铁与钒铬的分离,也即实现了铁的高效回收。

[0086] S300:将除铁钒铬渣和钙盐、空气供给至氧化钙化焙烧装置中进行氧化-钙化焙烧处理

[0087] 该步骤中,将除铁钒铬渣和钙盐、空气供给至氧化钙化焙烧装置中进行氧化-钙化焙烧处理,以便得到高价钒酸钙熟料。需要说明的是,氧化钙化焙烧装置并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为转底炉、回转窑或多层焙烧炉,优选回转窑或多层焙烧炉。发明人发现,通过将除铁钒铬渣进行氧化钙化焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,相关的化学反应式为:



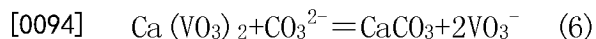
[0089] 根据本发明的一个实施例,钙盐的具体类型并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,钙盐可以为选自碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙和氯化钙中的至少一种。发明人发现,采用本发明提出的钙盐相比于其他类型可显著提高除铁钒铬渣的氧化钙化焙烧效率,提高除铁钒铬渣中钒的转化率,使得除铁钒铬渣中的钒尽可能转化为五价钒酸钙,从而提高钒、铬的回收率及其最终产品的品位。

[0090] 根据本发明的再一个实施例,除铁钒铬渣与钙盐的混合质量比并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,除铁钒铬渣与钙盐可以按照100:(5~15)的质量比进行混合。发明人发现,采用本发明的除铁钒铬渣与钙盐的混合质量比可进一步提高除铁钒铬渣的氧化钙化焙烧效率,提高除铁钒铬渣中钒的转化率,使得除铁钒铬渣中的钒尽可能转化为五价钒酸钙,从而提高钒、铬的回收率及其最终产品的品位。

[0091] 根据本发明的又一个实施例,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例可以不低于95重量%。由此,可进一步提高钒、铬最终产品的品位。

[0092] S400:将高价钒酸钙熟料和碳酸溶液供给至碳酸浸出装置中进行碳酸浸出处理

[0093] 该步骤中,将高价钒酸钙熟料和碳酸溶液供给至碳酸浸出装置中进行碳酸浸出处理,以便得到铬渣和含钒浸出液。发明人发现,因碳酸钙的浓度积小于钒酸钙,故高价钒酸钙中的五价钒酸钙在碳酸溶液的作用下可被浸出,钒转移到液相中与铬渣分离,得到含钒浸出液和铬渣,其中,铬渣中的铬得到富集,铬渣中 Cr_2O_3 的质量分数不小于12%,铬的回收率不小于86%,可单独作为提铬资源利用。相关的化学反应式为:



[0095] 根据本发明的一个实施例,碳酸溶液的具体类型并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液可以为碳酸钠溶液或碳酸氢钠溶液。发明人发现,采用本发明上述碳酸溶液的类型可显著优于其他类型提高高价钒酸钙熟料的浸出效率,使得高价钒酸钙熟料中的钒尽可能被浸出,从而提高钒和铬的最终产品的品位和回收率。

[0096] 根据本发明的再一个实施例,碳酸溶液的浓度并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液的浓度可以为10~20重量%。发明人发现,碳酸溶液的浓度过低,钒的浸出效果不好;而碳酸溶液的浓度过高,并不能显著提高钒的浸出率,还会造成试剂浪费。由此,采用本发明提出的碳酸溶液的浓度可以进一步提高钒的浸出率,同时节约成本。

[0097] 根据本发明的又一个实施例,碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比可以为(3~5):1。发明人发现,若碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比过高会造成得到的含钒浸出液中钒浓度过低,为后续的沉钒带来不利影响;而若碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比过低,则矿浆浓度过高,会降低钒的浸出率。由此,采用本发明提出的碳酸溶液与高价钒酸钙熟料的液固比可进一步提高钒的浸出率,从而提高铬渣的品位及后续所得五氧化二钒的品位。

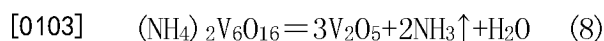
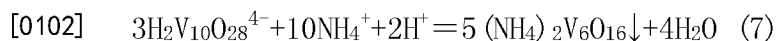
[0098] 根据本发明的又一个实施例,碳酸浸出处理的条件并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,碳酸浸出处理的温度可以为85~95摄氏度,时间可以为30~120min。发明人发现,碳酸浸出处理的温度过低、时间过短都会降低钒的浸出效率;而碳酸浸出处理的温度过高、时间过长并不能显著提高钒的浸出率,还会造成能量浪费。由此,采用本发明提出的碳酸浸出处理的条件可进一步提高钒的浸出效率,同时节约能耗。

[0099] S500:将含钒浸出液和铵盐、酸度调节剂供给至沉钒-煅烧装置中进行沉钒和煅烧处理

[0100] 该步骤中,将含钒浸出液和铵盐、酸度调节剂供给至沉钒-煅烧装置中进行沉钒和煅烧处理,以便得到五氧化二钒。由此,可实现钒的回收,使得钒的回收率不小于88%。需要说明的是,沉钒-煅烧装置并不受特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,例如可以为沉钒设备和煅烧设备的联动装置。

[0101] 根据本发明的一个实施例,沉钒-煅烧处理并不受特别限制,本领域的技术人员可以根据实际需要进行选择,根据本发明的一个具体实施例,沉钒-煅烧处理可以按照下列步骤进行:调节含钒浸出液至酸性并加入铵盐进行沉淀,以便得到多聚钒酸铵;将多聚钒酸铵

进行煅烧处理,以便得到五氧化二钒。相关的化学反应式为:



[0104] 根据本发明实施例的处理转炉钒铬渣的方法,因转炉钒铬渣的主要物相为 $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$,即钒、铬和部分铁主要以钒铁和铬铁尖晶石的形式存在,还有一部分铁以铁橄榄石的形式存在,根据金属的活泼程度不同,在还原剂的作用下,铁优先被还原,经磨矿磁选后得到铁粉和除铁钒铬渣。通过将除铁钒铬渣进行氧化钙化焙烧,可使得除铁钒铬渣中的钒尽可能氧化为五价钒,在碳酸浸出处理时,五价钒可转移到液相中,从而与铬渣分离开,得到铬渣和含钒浸出液,铬渣中的铬可单独作为提铬资源利用,如此,实现了钒与铬的分离和回收,含钒浸出液再经沉钒-煅烧处理,可得到五氧化二钒。整个工艺实现了铁、钒和铬的高效分离,且钒和铬的品位大幅提升,同时使得铁的回收率不小于85%,钒的回收率不小于88%,铬的回收率不小于86%,达到了铁、钒和铬资源综合回收利用的效果。

[0105] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0106] 实施例1

[0107] 将国内某公司的转炉钒铬渣(Cr_2O_3 的质量分数为8%, V_2O_5 的质量分数为8%,Fe的质量分数为20%) 在转底炉里1100摄氏度的温度下进行煤基直接还原处理,得到还原焙砂,铁金属化率为80%。将还原焙砂进行磨矿磁选处理得到除铁钒铬渣(Fe的质量分数为7.9%) 和铁粉(Fe的质量分数为88%),铁粉可以作为炼钢的优质原料。将除铁钒铬渣与氧化钙按质量比100:5混合后在回转窑内900摄氏度的温度下氧化钙化焙烧1h,得到高价钒酸钙熟料,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例为96%,将高价钒酸钙熟料进行碳酸浸出,碳酸浸出的条件为浸出剂为碳酸钠溶液,浸出剂质量浓度为10%,浸出温度为85摄氏度,浸出液固比为5:1,浸出时间为120min。浸出结束后得到含钒浸出液和铬渣(Cr_2O_3 的质量分数为12%),钒的浸出率为90%,再将含钒浸出液进行酸性铵盐沉淀处理得到多聚钒酸铵,多聚钒酸铵在煅烧炉内500摄氏度的温度下进行煅烧处理,得到五氧化二钒。整个工艺铁回收率为85%,钒回收率为88%,铬回收率为86%。

[0108] 实施例2

[0109] 将国内某公司的转炉钒铬渣(Cr_2O_3 的质量分数为10%, V_2O_5 的质量分数为10%,Fe的质量分数为24%) 在气基竖炉里1150摄氏度的温度下进行气基直接还原处理,得到还原焙砂,铁金属化率为83%。将还原焙砂进行磨矿磁选处理得到除铁钒铬渣(Fe的质量分数为7.5%) 和铁粉(Fe的质量分数为89%),铁粉可以作为炼钢的优质原料。将除铁钒铬渣与氧化钙按质量比100:10混合后在回转窑内1000摄氏度的温度下氧化钙化焙烧1.5h,得到高价钒酸钙熟料,高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例为96.5%,将高价钒酸钙熟料进行碳酸浸出,碳酸浸出的条件为浸出剂为碳酸氢钠溶液,浸出剂质量浓度为15%,浸出温度为90摄氏度,浸出液固比为4:1,浸出时间为90min。浸出结束后得到含钒浸出液和铬渣(Cr_2O_3 的质量分数为15%),钒的浸出率为92%,再将含钒浸出液进行酸性铵盐沉淀处理得到多聚钒酸铵,多聚钒酸铵在煅烧炉内500摄氏度的温度下进行煅烧处理,得到五氧化二钒。整个工艺铁回收率为87%,钒回收率为90%,铬回收率为87%。

[0110] 实施例3

[0111] 将国内某公司的转炉钒铬渣 (Cr_2O_3 的质量分数为12%, V_2O_5 的质量分数为12%, Fe 的质量分数为30%) 在转底炉里1200摄氏度的温度下进行煤基直接还原处理, 得到还原焙砂, 铁金属化率为85%。将还原焙砂进行磨矿磁选处理得到除铁钒铬渣 (Fe 的质量分数为6.9%) 和铁粉 (Fe 的质量分数为91%), 铁粉可以作为炼钢的优质原料。将除铁钒铬渣与氧化钙按质量比100:12混合后在回转窑内1050摄氏度的温度下氧化钙化焙烧2h, 得到高价钒酸钙熟料, 高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例为97%, 将高价钒酸钙熟料进行碳酸浸出, 碳酸浸出的条件为浸出剂为碳酸钠溶液, 浸出剂质量浓度为20%, 浸出温度为95摄氏度, 浸出液固比为3:1, 浸出时间为60min。浸出结束后得到含钒浸出液和铬渣 (Cr_2O_3 的质量分数为18%), 钒的浸出率为94%, 再将含钒浸出液进行酸性铵盐沉淀处理得到多聚钒酸铵, 多聚钒酸铵在煅烧炉内500摄氏度的温度下进行煅烧处理, 得到五氧化二钒。整个工艺铁回收率为88%, 钒回收率为94%, 铬回收率为90%。

[0112] 实施例4

[0113] 将国内某公司的转炉钒铬渣 (Cr_2O_3 的质量分数为16%, V_2O_5 的质量分数为16%, Fe 的质量分数为35%) 在气基竖炉里1280摄氏度的温度下进行气基直接还原处理, 得到还原焙砂, 铁金属化率为87%。将还原焙砂进行磨矿磁选处理得到除铁钒铬渣 (Fe 的质量分数为6.5%) 和铁粉 (Fe 的质量分数为93%), 铁粉可以作为炼钢的优质原料。将除铁钒铬渣与氧化钙按质量比100:15混合后在回转窑内1100摄氏度的温度下氧化钙化焙烧1.5h, 得到高价钒酸钙熟料, 高价钒酸钙熟料中五价钒占全钒的比例为98%, 将高价钒酸钙熟料进行碳酸浸出, 碳酸浸出的条件为浸出剂为碳酸氢钠溶液, 浸出剂质量浓度为20%, 浸出温度为95摄氏度, 浸出液固比为3:1, 浸出时间为30min。浸出结束后得到含钒浸出液和铬渣 (Cr_2O_3 的质量分数为20%), 钒的浸出率为97%, 再将含钒浸出液进行酸性铵盐沉淀处理得到多聚钒酸铵, 多聚钒酸铵在煅烧炉内500摄氏度的温度下进行煅烧处理, 得到五氧化二钒。整个工艺铁回收率为86%, 钒回收率为95%, 铬回收率为92%。

[0114] 在本说明书的描述中, 参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中, 对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且, 描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外, 在不相互矛盾的情况下, 本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0115] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例, 可以理解的是, 上述实施例是示例性的, 不能理解为对本发明的限制, 本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

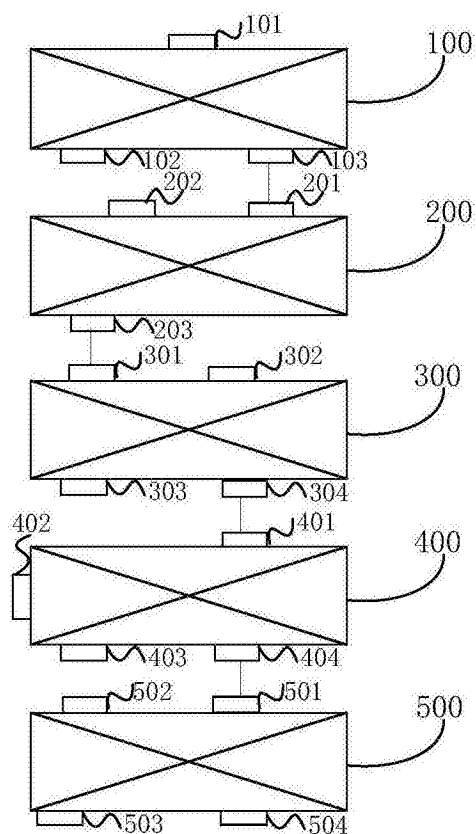


图1

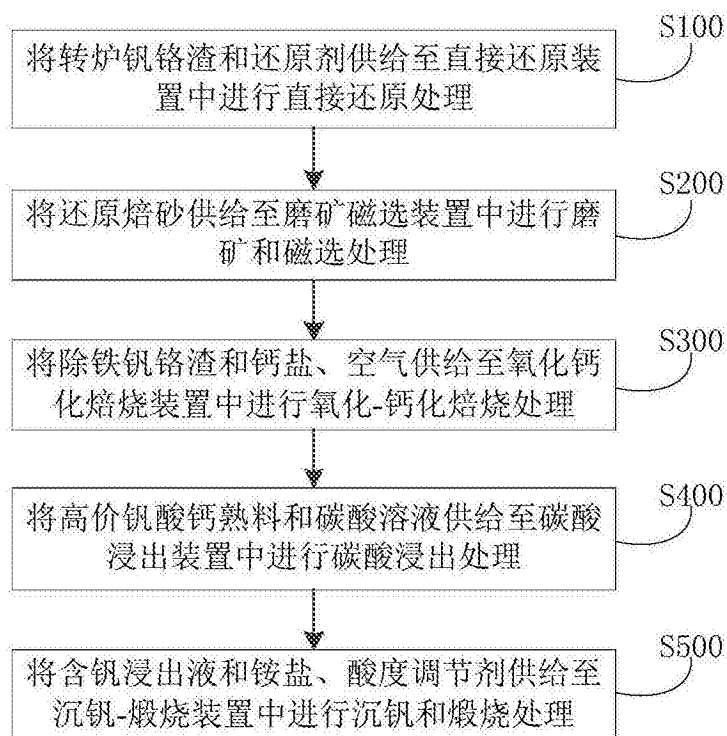


图2