



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101845552 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 201010153362. 6

审查员 王怀东

(22) 申请日 2010. 04. 23

(73) 专利权人 河北钢铁股份有限公司承德分公司

地址 067102 河北省承德市双滦区滦河镇

(72) 发明人 刘晓华 陈东辉

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108

代理人 周晓萍 曹淑敏

(51) Int. Cl.

C22B 7/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101709388 A, 2010. 05. 19, 全文.

CN 1042383 A, 1990. 05. 23, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种钒渣梯度氯化回收有价元素的方法

(57) 摘要

一种钒渣梯度氯化回收有价元素的方法, 属化工技术领域, 用于解决高效回收钒渣中多种金属元素问题。特别之处是: 它包括原料配比、分馏四氯化钒和三氯氧钒、分馏三氯化铁、分馏四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅、分馏产物收集、氯化尾渣处理等步骤。本发明方法直接采用钒渣作原料, 一个过程实现了钒钛磁铁矿资源的高效与综合利用; 通过梯度氯化, 选择性分离、富集铁、钒、铬、硅、钛等有价元素, 提纯过程相对简单; 过程用氯气可实现闭路循环, 对环境无污染; 整个流程脱离了水相体系, 在节约了水资源的同时避免了传统流程对环境造成的污染。本发明方法具有流程短、元素收率高、无污染和效益高等优势。

1. 一种钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特征在于:它由下述步骤组成:
 - a. 原料配比:将钒渣、单质碳、固体盐按质量比 1 : 0.125-0.25 : 0.02-0.1 混合均匀后加入到反应容器中,所述的固体盐为氯化钾或氯化钠或上述二者的混合物;
 - b. 分馏四氯化钒、三氯氧钒:在惰性气体氮气或氩气的保护下升温至 300-400℃,按 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为四氯化钒、三氯氧钒;
 - c. 分馏三氯化铁:继续升温至 450-750℃,按 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为三氯化铁;
 - d. 分馏四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅:继续升温至 800-950℃,以 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅;
 - e. 分馏产物收集:将上述 b、c、d 三步氯化分馏产物分别收集,精馏分离、提纯;
 - f. 氯化尾渣处理:将经上述步骤氯化分馏尾渣冷却至 100℃以下收集。
2. 根据权利要求 1 所述的钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特征在于:所述钒渣为钒钛磁铁矿生产半钢后所得到的含钒冶金渣,钒渣粒度 0.05mm ~ 10.0mm,钒渣中 V₂O₅ 含量为 10% -25%。
3. 根据权利要求 2 所述的钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特征在于:所述单质碳为石墨、木炭、焦炭粉、石油焦、低灰份煤,上述物质灰分含量均≤ 5%。
4. 根据权利要求 3 所述的钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特征在于:所述氯气浓度大于 50%。
5. 根据权利要求 1、2、3 或 4 所述的钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特征在于:所述反应器为回转窑、流态化炉或竖炉。

一种钒渣梯度氯化回收有价元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钒渣回收方法,特别是梯度氯化回收冶金钒渣中有价元素的方法,属化工技术领域。

背景技术

[0002] 钒钛磁铁矿属于复合共生矿,其所含矿物成分比普通铁矿含量要复杂得多。矿中除了含有铁元素外还含有大量的钒、钛、铬等有价元素。这些元素随着钒钛磁铁矿冶炼富集到渣中。钒钛磁铁矿的冶炼过程包括高炉炼铁、转炉提钒炼钢、转炉炼钢、精炼等步骤。在冶炼过程中产生的钒渣为用氧气或者富氧空气等含氧气体从含钒铁水中吹炼出的一种富含铁、钒、钛、铬、硅的多元素富集物料。目前,钒渣基本上用做钒产品的生产原料加以利用。传统处理钒渣方法只单独利用了钒渣中 80% 左右的钒元素,其它有价伴生元素如铬、钛、铁和剩余的钒均未能得到资源化高效利用。以钠化焙烧为例,其生产工艺主要是将低价钒 V^{3+} 氧化、钠化成五价钒酸盐,并使之生成溶于水的钒酸钠,再用水浸出到溶液中使转化后的钒与固相分离,然后再从溶液中沉淀出钒酸盐,使钒与液相分离,最终将钒酸盐转化成五氧化二钒。已有的提钒方法无论是钠化、钙化焙烧还是酸法浸出都脱离不了水法提钒的范畴,在现有水法提钒过程中每吨钒产品都会产生 30-40m³ 的沉钒废水,该废水中含有大量的氨氮和钠盐,直接排放将严重污染环境,回收利用又耗费大量的能源。

[0003] 现阶段氯化法已较成功的用于氯化高钛渣生产四氯化钛上。生产方法主要为直接氯化法、加碳氯化法、融盐氯化法以及高温碳化-低温氯化法。这些方法可以有效的提取渣中的钛元素,渣系中部分其它有价元素也被氯化并以杂质的方式除去,不仅后续提纯工艺复杂且造成了资源的浪费。目前,尚未有采用氯化综合提取钒渣中有价元素的方法。

发明内容

[0004] 本发明用于解决上述已有技术之缺陷而提供一种将多元素同期回收、且所有过程产物均得到资源化利用的钒渣梯度氯化回收有价元素的方法。

[0005] 本发明所称问题是通过以下技术方案解决的:

[0006] 一种钒渣梯度氯化回收有价元素的方法,其特别之处是,它由下述步骤组成:

[0007] a. 原料配比:将钒渣、单质碳、固体盐按质量比 1 : 0.125-0.25 : 0.02-0.1 混合均匀后加入到反应容器中;

[0008] b. 分馏四氯化钒、三氯氧钒:在惰性气体保护下升温至 300-400℃,按 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为四氯化钒、三氯氧钒;

[0009] c. 分馏三氯化铁:继续升温至 450-750℃,按 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为三氯化铁;

[0010] d. 分馏四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅:继续升温至 800-950℃,以 1500-2000m³/t 钒渣通入氯气,反应时间为 60-120min,氯化主体分馏产物为四氯化钛、三氯化铬和四氯

化硅；

[0011] e. 分馏产物收集：将上述 b、c、d 三步氯化分馏产物分别收集，精馏分离、提纯；

[0012] f. 氯化尾渣处理：将经上述步骤氯化分馏尾渣冷却至 100℃ 以下收集。

[0013] 上述钒渣梯度氯化回收有价元素的方法，所述钒渣为钒钛磁铁矿生产半钢后所得到的含钒冶金渣，钒渣粒度 0.05mm ~ 10.0mm，钒渣中 V_2O_5 含量为 10% -25%。

[0014] 上述钒渣梯度氯化回收有价元素的方法，所述的固体盐为氯化钾或氯化钠或上述二者的混合物；所述单质碳为石墨、木炭、焦炭粉、石油焦、低灰份煤，上述物质灰分含量均 $\leq 5\%$ 。

[0015] 上述钒渣梯度氯化回收有价元素的方法，所述的惰性气体为氮气或氩气，所述氯气浓度大于 50%。

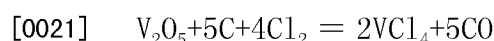
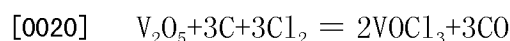
[0016] 上述钒渣梯度氯化回收有价元素的方法，所述反应器为回转窑、流态化炉或竖炉。

[0017] 本发明方法直接采用钒渣作原料，一个过程实现了钒钛磁铁矿资源的高效回收与综合利用；过程内通过梯度氯化，选择性分离、富集铁、钒、铬、硅、钛等有价元素，由于是各元素分步提取，成分较为单一，所以在提纯过程较综合提取相对简单；过程中所用氯气可实现闭路循环，对环境无污染；整个流程脱离了水相体系，在节约了水资源的同时避免了传统流程对环境造成的污染。采用本发明方法，铁、钒、铬、钛的氯化率分别为 $> 95\%$ 、 $> 90\%$ 、 $> 90\%$ 、 $> 85\%$ ，由于是多元素共同提取，在一定程度上节约了生产成本。本发明方法具有流程短、元素收率高、无污染和效益高等优势。

具体实施方式

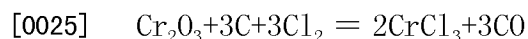
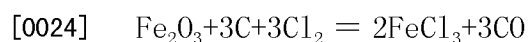
[0018] 本发明是一种将多元素同期回收且所有过程产物均得到资源化利用的钒渣处理方法。所述方法将钒钛磁铁矿生产半钢后所得到的钒渣、单质碳、固体盐按照质量比 1 : 0.125-0.25 : 0.02-0.1 混合均匀后加入到反应容器中，在惰性气体保护（流量控制在 1000M³/t 钒渣）的条件下梯度回收，其过程如下：

[0019] 第一步升温至 300-400℃，以 1500-2000m³/t 钒渣的量通入氯气，反应时间为 60-120min，此步骤主体反应为：



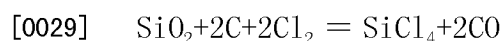
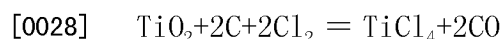
[0022] 该步骤氯化主体分馏产物为三氯氧钒和四氯化钒。

[0023] 第二步停止通入氯气，继续升温，将温度控制在 450-750℃ 时以 1500-2000m³/t 钒渣的量通入氯气，反应时间为 60-120min，此步骤主体反应为：



[0026] 该步骤氯化主体分馏产物为 $FeCl_3$ 。

[0027] 第三步停止通入氯气，继续升温，将温度控制在 800-950℃ 时以 1500-2000m³/t 钒渣的量通入氯气，反应时间为 60-120min，此步骤主体氯化反应为：



[0030] 该步骤氯化主体分馏产物为三氯化铬、四氯化钛和四氯化硅。

[0031] 将以上三步氯化产物分别收集,待精馏分离、提纯,并使用专用容器妥善保存。第三步氯化尾渣冷却到小于 100℃收集,用做制备水处理用絮凝剂的合成原料。上述过程氯气可以循环使用,但需保持氯气浓度大于 50%,氧气浓度小于 5%。上述三个步骤可以在一个反应器中连续完成,也可以在不同的反应器中分别完成。

[0032] 以下给出本发明的几个具体实施例:

[0033] 实施例 1:

[0034] 将含 V_2O_5 为 10% 的钒渣粉、石墨粉、氯化钾按质量比为 1 : 0.125 : 0.02 混合均匀后加入到碳质回转窑中,以 $1000m^3/t$ 钒渣的量通入氮气,通过外加热方式使炉内高温段温度达到 400℃后保温,按 $1500m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入窑内,炉料在 400℃温度下停留 60min,这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。停止通入氯气,继续通过外加热方式将窑内升温至 750℃后保温,按 $1500m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入窑内,炉料在 750℃温度下停留时间 60min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、大部分汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。停止通入氯气,继续升温至 950℃后保温,按 $1500m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入窑内,炉料在 950℃温度下停留时间 60min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出窑收集。铁的氯化率 97.74%,钒的氯化率 96.14%,铬的氯化率 91.68%,钛的氯化率 86.47%。

[0035] 实施例 2:

[0036] 将含 V_2O_5 为 12.85% 的钒渣粉、木炭粉、氯化钠按质量比为 1 : 0.15 : 0.025 混合均匀后加入到竖炉中,以 $1000m^3/t$ 钒渣的量通入氮气,通过外加热方式使炉内高温段温度达到 350℃后保温,按 $2000m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 350℃温度下停留 70min,这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。停止通入氯气,继续通过外加热方式将炉内升温至 700℃后保温,按 $2000m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 700℃温度下停留时间 70min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、大部分汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。停止通入氯气,继续升温至 900℃后保温,按 $2000m^3/t$ 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 900℃温度下停留时间 70min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出炉收集。铁的氯化率 95.47%,钒的氯化率 94.17%,铬的氯化率 92.%,钛的氯化率 85.88%。

[0037] 实施例 3:

[0038] 将含 V_2O_5 为 15.38% 的钒渣粉、焦炭粉、氯化钠和氯化钾按质量比为 1 : 0.175 : 0.03 : 0.03 混合均匀后从流态化炉炉管上部连续加入到流态化炉中,以 $1000m^3/t$ 钒渣的量将氮气通入炉内,通过外加热方式使炉内高温段温度达到 300℃后保温,按 $1800m^3/t$ 钒渣 的量将氯气通入炉内,炉料在 300℃温度下停留 80min。这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。停止通入氯气,继续通过加热方式使炉内升温至 450℃后保温,按 $1800m^3/t$ 钒渣的量

将氯气通入炉内,炉料在 450℃温度停留时间 80min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、大部分汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。停止通入氯气,继续升温至 800℃后保温,按 1800m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 800℃温度下停留时间 80min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出炉收集。铁的氯化率 96.83%,钒的氯化率 97.03%,铬的氯化率 95.75%,钛的氯化率 86.18%。

[0039] 实施例 4:

[0040] 将含 V₂O₅ 为 18.44% 的钒渣粉、石油焦粉、氯化钾和氯化钠按质量比为 1 : 0.2 : 0.04 : 0.04 混合均匀后加入到流态化炉炉管上部连续加入到流态化炉中,以 1000m³/t 的流量通入氮气,通过外加热方式使炉内高温段温度达到 400℃后保温,按 1700m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 400℃温度下停留 90min,这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。停止通入氯气,继续通过外加热方式将炉内升温至 600℃后保温,按 1700m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 600℃温度段停留时间 90min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、大部分汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。停止通入氯气,继续升温至 930℃后保温,按 1700m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 930℃温度下停留时间 90min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出炉收集。铁的氯化率 95.66%,钒的氯化率 97.00%,铬的氯化率 93.48%,钛的氯化率 86.48%。

[0041] 实施例 5:

[0042] 将含 V₂O₅ 为 21.69% 的钒渣粉、低灰分煤粉、氯化钠按质量比为 1 : 0.25 : 0.1 混合均匀后加入到竖炉中,以 1000m³/t 钒渣的流速通入氯气,通过外加热方式使炉内高温段温度达到 370℃后保温,按 1600m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 370℃温度段停留 100min,这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。停止通入氯气,继续通过外加热方式将窑内升温至 500℃后保温,按 1900m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 500℃温度下停留时间 100min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。停止通入氯气,继续升温至 880℃后保温,按 1600m³/t 钒渣的量将氯气通入炉内,炉料在 880℃温度下停留时间 100min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出炉收集。铁的氯化率 96.90%,钒的氯化率 95.71%,铬的氯化率 95.35%,钛的氯化率 86.17%。

[0043] 实施例 6:

[0044] 将 200Kg 含 V₂O₅ 为 25% 的钒渣粉与 45Kg 石墨粉及 10Kg 的氯化钠、10Kg 的氯化钾混合均匀后全部加入到碳质回转窑内,以 1000m³/t 的流速将氯气通入窑内,通过外加热方式使窑内高温段温度达到 320℃后保温,将工业氯气以 1500m³/t 钒渣的流量通入窑内,炉料在 300℃温度下停留 120min。这一过程中,钒渣中的钒以氯化物的形式生成、汽化并与原渣

分离,此段氯化主体馏分为四氯化钒、三氯氧钒。继续通过外加热方式使窑体升温至 480℃后保温,将工业氯气以 1500m³/t 钒渣的量通入窑内,炉料在 480℃温度停留时间 120min,钒渣中的铁基本上以氯化物的形式生成、大部分汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为三氯化铁。继续升温至 800℃后保温,将工业氯气以 1500m³/t 钒渣的量通入窑内,炉料在 800℃温度下停留时间 120min,钒渣中的钛、铬、硅(大部分)以氯化物的形式生成、汽化并与原渣分离,此段氯化主体馏分为四氯化钛、三氯化铬和四氯化硅。以上所有馏分均需经冷凝后收集,待精馏提纯。在惰性气体保护下将氯化残渣冷却到 100℃以下出炉收集。铁的氯化率 97.02%,钒的氯化率 97.44%,铬的氯化率 95.20%,钛的氯化率 86.49%。