



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105400967 B

(45)授权公告日 2018.07.03

(21)申请号 201510763421.4

(22)申请日 2015.11.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105400967 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(73)专利权人 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

专利权人 河北钢铁股份有限公司承德分公司

(72)发明人 杜浩 郑诗礼 刘彪 王少娜
刘龙杰 张懿 王海旭 李兰杰
高明磊 陈东辉 白瑞国

(74)专利代理机构 北京方安思达知识产权代理有限公司 11472

代理人 王宇杨 李彪

(51)Int.Cl.
G22B 34/22(2006.01)
G22B 34/32(2006.01)

(56)对比文件
CN 204608111 U,2015.09.02,
CN 102531056 A,2012.07.04,
审查员 陈少东

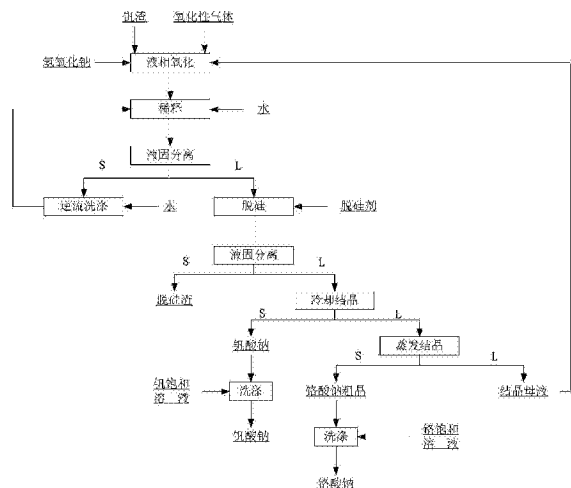
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法

(57)摘要

本发明涉及钒渣湿法冶金与钒化工领域,特别涉及一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法,该方法包括以下步骤:(1)配料:将钒渣与NaOH溶液混合,形成反应浆料;(2)反应:将氧化性气体通过微孔布置装置通入反应浆料中进行常压氧化浸出,反应后得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆;(3)固液分离;(4)除杂;(5)钒酸钠结晶;(6)铬酸钠结晶。该方法可实现钒铬高效共提,钒铬提取率均高于85%,更重要的是采用微孔布气方法后,氧气溶解性明显改善,反应温度和碱浓度较现有提钒方法显著降低,大幅提高操作安全性、降低反应能耗。



CN 105400967 B

1. 一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法,包括以下步骤:

(1) 配料:将钒渣与NaOH溶液混合,得到反应浆料,所述NaOH溶液中,NaOH的质量浓度为40%以上;

(2) 反应:钒渣在NaOH溶液中与氧化性气体进行氧化反应,所述氧化反应温度为100-160℃;氧化性气体通过孔径为0.5-50μm的微孔布置装置将氧化性气体通入常压反应釜中,反应后得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆;其中,所述微孔布气装置为钛、不锈钢、镍或镍合金材质烧结过滤滤芯或钛粉末冶金烧结曝气器;所述微孔布气装置通气压力为0.1MPa以上,所述微孔布气气体流速为,每处理1kg钒渣0.01-5L/min;所述微孔布气气体温度为70-150℃;

(3) 固液分离:将步骤(2)得到的混合料浆进行固液分离,分别得到富铁尾渣及含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶出液;

(4) 除杂:在步骤(3)所得到的溶出液中加入脱硅剂除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;

(5) 钒酸钠结晶:将步骤(4)所得到的除杂后液冷却结晶,得到钒酸钠晶体与钒酸钠结晶母液,固液分离得到钒酸钠晶体;

(6) 铬酸钠结晶:将步骤(5)所得的钒酸钠结晶母液蒸发结晶,得到铬酸钠晶体与铬酸钠结晶母液,固液分离,得到铬酸钠晶体。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,将步骤(2)得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆用稀释剂进行稀释,得到稀释后的固液混合料浆;步骤(3)对稀释后的固液混合料浆进行固液分离,分别得到富铁尾渣及含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶出液。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述NaOH与钒渣质量之比为1:1以上。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述氧化性气体为氧气、空气、富氧空气和臭氧中的一种或几种。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述微孔布气装置的形状为棒状、半球状、平板状或其他任意形状。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述所述氧化反应时间为0.3h以上。

7. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述稀释剂为水或浓度为400g/L以下的NaOH水溶液,或者对步骤(3)得到的富铁尾渣进行洗涤后得到的洗涤液;

所述稀释终点为料浆中氢氧化钠浓度为80-450g/L。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(4)中所述脱硅剂为Al₂O₃、Al(OH)₃、NaAlO₂、Na₂O·Al₂O₃·2.5H₂O、CaO和MgO中的1种或至少2种的组合;步骤(4)中所述脱硅剂的加入量为生成理论沉淀物所需量的1倍以上。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(5)中所述钒酸钠结晶的NaOH浓度为100-300g/L,所述冷却结晶终点温度为20-60℃。

10. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(6)中所述铬酸钠结晶终点NaOH浓度为40%以上,结晶母液直接返回步骤(1)进行配料。

一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钒渣湿法冶金与钒化工领域,特别涉及一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法。

背景技术

[0002] 钒渣是由含钒铁水在含氧气体存在下吹炼出的一种钒富集物料,钢铁工业中由钒钛磁铁矿生产的钒渣是提钒的主要原料。以钒钛磁铁矿为原料生产铁、钒产品的企业目前都采用传统的钒渣钠化焙烧工艺从钒渣中提钒,如我国的攀钢、承钢,南非海威尔德、新西兰钢铁公司等。钠化焙烧工艺的基本原理是以 Na_2CO_3 为添加剂,通过高温钠化焙烧(750-850 $^\circ\text{C}$)将低价态的钒转化为水溶性五价钒的钠盐,再对钠化焙烧产物直接水浸,得到含钒的浸取液,后加入铵盐制得多钒酸铵沉淀,经还原焙烧后获得钒的氧化物产品。钠化焙烧工艺钒回收率低,单次焙烧钒回收率为70%左右,经多次焙烧后钒的回收率也仅为80%;焙烧温度高(750-850 $^\circ\text{C}$),且需多次焙烧,能耗偏高;在焙烧过程中会产生有害的 HCl 、 Cl_2 等侵蚀性气体,污染环境。

[0003] 专利CN1884597A、CN86108218A等虽然对钠化焙烧工艺的添加剂及温度制度进行了不同改进,但基本原理相同,无法避免焙烧温度过高等传统工艺的问题。CN101161831A提出了一种钒渣钙化焙烧的方法,与钠化焙烧工艺相比,钙化焙烧时无需经过低温到高温逐步升温的过程,而是直接高温焙烧,使焙烧炉的温度更容易控制,并且缩短了焙烧时间,设备的产能也有所提高。但钙化焙烧的焙烧温度仍然很高(600-950 $^\circ\text{C}$)。

[0004] 为了提高资源利用率、降低反应能耗,钒渣湿法提钒逐渐发展成为一种清洁、节能的新方法。CN101812588A提出了一种氢氧化钾溶液常压分解钒渣的方法,在180-260 $^\circ\text{C}$ 反应,温度大大降低,并可实现钒铬共提,缺点是氢氧化钾介质成本较高,而且生成的钒酸钾不是工业产品,需进一步分离提纯。CN102127655A提出了一种 NaOH 溶液常压分解钒渣的方法,反应温度180-260 $^\circ\text{C}$,与焙烧工艺相比,提钒过程温度和能耗明显降低,提钒效率显著增加,但由于碱浓度高达80%,循环碱液蒸发能耗非常大,而且采用常规布气方法氧化溶出氧气溶解度低、扩散慢,无法实现钒铬共提;CN102534232A提出一种碱性溶液体系中碳介质强化钒渣氧化的方法,利用活性炭对氧气的吸附作用,可以通过加入活性炭强化氧气在高碱溶液中的扩散,在较低的碱浓度(75%以下)和较低的反应温度(200-225 $^\circ\text{C}$)下实现钒铬共提。该方法虽然采用碳介质强化钒渣氧化,钒和铬实现了同步提取,较传统钠化焙烧工艺反应能耗大幅降低,但反应温度和碱浓度依然比较高,铬酸钠结晶分离后母液仍需进行蒸发,高碱蒸发为该工艺能耗最高的工序,需进一步降低反应碱浓度和反应温度,减小蒸发能耗。

[0005] 降低反应碱浓度的根本措施是强化氧气的分布和扩散,使钒渣在低碱浓度下实现强化氧化。通过减小鼓入空气气泡尺寸可以增强氧气的溶解和扩散,采用微气泡法增强水溶液中的氧化性已在湿法冶金、污水处理等领域中得到广泛应用。CN101812585A提出了一种强化铜钴合金氧化酸溶的方法,通过喷射泵在溶解液中产生的大量富氧微气泡,微气泡吸附在合金颗粒表面,促进铜钴的氧化和溶解,大大加快铜钴合金的溶解速度。

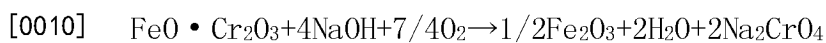
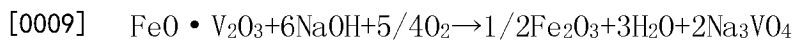
CN101812585A提出了一种臭氧曝气装置,可大幅增强污水中有机物的氧化降解速度,提高污水的处理效率。由于本发明方法碱浓度高,溶液粘度大,现有的曝气装置不适用高碱、高温体系。

[0006] 目前尚未有效的碱性溶液曝气方法。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种低温常压提取钒渣中钒和铬的方法。

[0008] 本发明的原理是,在NaOH浓度40%-70%、反应温度100-180℃的溶液中,钒渣与氧气相互作用发生反应,使钒渣中钒、铬被氧化为五价的钒酸钠和六价的铬酸钠,其中涉及的化学反应有:



[0011] 氧气钒渣氧化的氧化剂,反应体系中氧气的浓度对于反应速率至关重要。由于高碱液体系温度高、粘度大,氧气的溶解和扩散非常缓慢,而常规的通气管布气方式形成大的反应气泡,大气泡在介质中停留时间短、氧气扩散慢,难以实现氧气的有效分散和溶解。采用微孔布气装置,通过在体系中鼓入微米级气泡,可极大的增加氧气在碱液介质中的分散作用,提高碱液体系中氧气的溶解度,增加氧气与钒渣颗粒接触反应的机会,使钒渣在较低的碱浓度和反应温度下进行高效氧化分解,缩短反应时间,降低反应和碱液蒸发能耗。曝气过程中通过对鼓入的气体预热,可以加快氧气的溶解速度,防止高碱、高粘度溶液中曝气装置堵塞问题发生,使其成为一种适合高碱溶液的高效、清洁的钒铬提取装置。

[0012] 本发明所述钒渣加压浸出清洁生产钒酸钠铬酸钠的方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 配料:将钒渣与NaOH溶液混合,得到反应浆料;

[0014] (2) 反应:钒渣在NaOH溶液中与氧化性气体在常压反应釜内进行氧化反应,氧化性气体通过微孔布置装置强化气体分散,其中氧化性气体分压为0.1MPa以上,反应后得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆;

[0015] (3) 固液分离:将步骤(2)得到的混合料浆进行固液分离,分别得到富铁尾渣及含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶出液;

[0016] (4) 除杂:在步骤(3)所得到的溶出液中加入脱硅剂除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;

[0017] (5) 钒酸钠结晶:将步骤(4)所得到的除杂后液冷却结晶,得到钒酸钠晶体与钒酸钠结晶母液,固液分离,得到钒酸钠晶体;

[0018] (6) 铬酸钠结晶:将步骤(5)所得到的钒酸钠结晶母液蒸发结晶,得到铬酸钠晶体与铬酸钠结晶母液,固液分离,得到铬酸钠晶体。

[0019] 优选地,所述钒渣加压浸出清洁生产钒酸钠铬酸钠的方法,包括以下步骤:

[0020] (1) 配料:将钒渣与NaOH溶液混合,得到反应浆料;

[0021] (2) 反应:钒渣在NaOH溶液中与氧化性气体进行氧化反应,氧化性气体通过微孔布置装置强化气体分散,其中氧化性气体分压为0.1MPa以上,反应后得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆;

[0022] (2') 稀释:将步骤(2)得到混合料浆用稀释剂进行稀释,得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶液及富铁尾渣的固液混合料浆;

[0023] (3) 固液分离:将步骤(2')得到的混合料浆进行固液分离,分别得到富铁尾渣及含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄及水溶性杂质组分的溶出液;

[0024] (4) 除杂:在步骤(3)所得到的溶出液中加入脱硅剂除杂,固液分离后得到除杂后液和含硅渣;

[0025] (5) 钒酸钠结晶:将步骤(4)所得到的除杂后液冷却结晶,得到钒酸钠晶体与钒酸钠结晶母液,固液分离,得到钒酸钠晶体;

[0026] (6) 铬酸钠结晶:将步骤(5)所得的钒酸钠结晶母液蒸发结晶,得到铬酸钠晶体与铬酸钠结晶母液,固液分离,得到铬酸钠晶体。

[0027] 优选地,步骤(1)中所述钒渣为由钒钛磁铁矿经高炉或直接还原流程生产的含钒(铬)生铁(水)再在高温条件下以氧气或空气为氧化介质采用摇包提钒、铁水包提钒、及各种顶吹复吹转炉提钒等生产过程形成的钒渣。

[0028] 所述钒渣可经过或未经过预处理,所述预处理为所属领域公知技术,在此不再赘述。

[0029] 优选地,步骤(1)中所述NaOH与钒渣质量之比为1:1以上,例如3:2、4:1、5:1、10:1、12:1、15:1、20:1等,进一步优选为2:1-4:1,特别优选为2:1-3:1。

[0030] 优选地,步骤(1)中所述NaOH溶液中,NaOH的质量浓度为40%以上,例如:40%、45%、50%、56%、63%、65%、70%等,进一步优选为50%-70%,特别优选为50%-60%。

[0031] 优选地,步骤(2)所述反应在搅拌反应釜中进行。

[0032] 优选地,步骤(2)所述氧化性气体可以为氧气、空气、富氧空气和臭氧中的一种或两种以上的组合,所述组合典型但非限制性的实例有:氧气与空气的组合,氧气与臭氧的组合,氧气、富氧空气、臭氧三者的组合等,特别优选为氧气;所述富氧空气指的是氧气的体积分数大于空气中的平均氧气体积分数的空气。

[0033] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气装置的材质为钛、不锈钢、镍或镍合金烧结过滤滤芯或钛粉末冶金烧结曝气器;

[0034] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气装置的形状为棒状、半球状、平板状或其他任意形状;

[0035] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气装置的微孔直径为0.5-100 μ m,例如:0.5 μ m、0.7 μ m、1.5 μ m、5 μ m、20 μ m、23 μ m、45 μ m、80 μ m、100 μ m,进一步优选为2-60 μ m,特别优选为10-50 μ m;

[0036] 优选地,步骤(2)中所述氧化性气体分压为0.1MPa以上,例如0.10MPa、0.15MPa、0.2MPa、0.35MPa、0.50MPa、0.57MPa、0.60MPa、0.80MPa、1.00MPa、1.20MPa等,进一步优选为0.2-1.2MPa,特别优选为0.4-0.8MPa。

[0037] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气气体流速为0.01-5L/min(处理1kg钒渣),例如:0.01L/min、0.1L/min、0.5L/min、1.3L/min、2.4L/min、3.3L/min、4.0L/min、4.3L/min、5.0L/min,进一步优选为0.2-2L/min,特别优选为0.3-1.0L/min。

[0038] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气气体温度为70-150 $^{\circ}$ C,例如70 $^{\circ}$ C、73 $^{\circ}$ C、85 $^{\circ}$ C、92 $^{\circ}$ C、105 $^{\circ}$ C、110 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C、145 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C,进一步优选为80-130 $^{\circ}$ C,特别优选为90-120 $^{\circ}$ C。

[0039] 优选地,步骤(2)中所述微孔布气气体加热方式为热风炉加热或管道外加热,优选

为热风炉加热。

[0040] 优选地,步骤(2)中所述氧化反应温度为100-160℃,例如:100℃、103℃、129℃、135℃、160℃等,进一步优选为120-140℃。

[0041] 优选地,步骤(2)中所述氧化反应时间为0.3h以上,例如:0.31h、0.35h、0.4h、0.51h、0.52h、0.55h、0.6h、1h、6h、6.9h、8h、9h、9.5h、9.9h、11h、15h等,进一步优选为0.5-10h,特别优选为4-7h。

[0042] 优选地,步骤(2')所述稀释剂为水或浓度为400g/L以下的NaOH水溶液,例如:NaOH浓度可以为399g/L、398g/L、395g/L、390g/L、350g/L、200g/L、299g/L、290g/L、250g/L、220g/L、210g/L、199g/L、195g/L、190g/L、100g/L、50g/L、10g/L、2g/L、1g/L、0.1g/L、0.01g/L等,进一步优选为水或浓度为1-350g/L的NaOH水溶液,特别优选为水或浓度为1-300g/L的NaOH水溶液;所述稀释剂还可以为对步骤(3)得到的富铁尾渣进行洗涤后得到的洗涤液。

[0043] 优选地,步骤(2')所述稀释终点为料浆中氢氧化钠浓度为80-450g/L以下,例如:449g/L、448g/L、445g/L、440g/L、430g/L、420g/L、400g/L、351g/L、349g/L、300g/L、101g/L、99g/L、82g/L、81g/L、80.5g/L、80.1g/L等,进一步优选100-350g/L,优选为200-280g/L。

[0044] 优选地,步骤(3)所述固液分离温度为70-200℃,例如70.1℃、70.2℃、70.5℃、71℃、72℃、149℃、151℃、160℃、180℃、190℃、198℃、199℃、199.5℃等,进一步优选为70-150℃,特别优选为80-130℃。

[0045] 优选地,步骤(3)得到的富铁尾渣可进行洗涤,特别优选所述洗涤为多级逆流洗涤,例如1级逆流洗涤、2级逆流洗涤、3级逆流洗涤、5级逆流洗涤、10级逆流洗涤等;优选地,所述洗涤采用水进行洗涤;优选地,所述洗涤液可用作步骤(2')所述稀释剂或并入步骤(3)得到的溶出液中。

[0046] 优选地,步骤(4)中所述脱硅剂可以为本领域技术人员公知的任何脱硅剂,例如,可以为 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 和 MgO 中的1种或至少2种的组合,所述组合典型但非限制性的实例有: Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的组合, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaAlO_2 的组合, NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 的组合, NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 和 MgO 的组合等,进一步优选为 NaAlO_2 或/和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。

[0047] 优选地,步骤(4)中所述脱硅剂的加入量为生成理论沉淀物所需量的1倍以上,例如1.01倍、1.05倍、1.1倍、1.2倍、1.5倍、1.9倍、1.91倍、1.95倍、1.99倍、2.1倍、2.2倍、3倍、5倍等,进一步优选为1-2倍,例如,为生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2$ 所需的 NaAlO_2 和/或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 量的1-2倍,特别优选为1.5倍。

[0048] 优选地,步骤(5)中,固液分离后,用饱和钒酸钠溶液洗涤钒酸钠晶体;进一步优选所述洗涤为淋洗。

[0049] 优选地,步骤(5)中,干燥钒酸钠晶体,得到合格的钒酸钠晶体。

[0050] 优选地,步骤(5)中所述钒酸钠结晶为由70-200℃冷却到20-60℃,进一步优选为80-130℃冷却到30-50℃,特别优选为由80-100℃冷却到40℃。

[0051] 优选地,步骤(5)中所述钒酸钠结晶,其养晶时间为0.2h以上,例如:0.21h、0.22h、0.25h、0.3h、0.4h、0.5h、1h、2h、2.9h、2.99h、3.1h、4h、5h、10h等,进一步优选为0.5-3h,特别优选为1h。

[0052] 优选地,步骤(5)中所述冷却结晶时进行搅拌;优选搅拌速度为50-500转/分,进一

步优选为100-400转/分,特别优选为150-250转/分。

[0053] 优选地,步骤(5)中所述结晶过程不添加晶种。

[0054] 优选地,步骤(6)中,固液分离后,用饱和铬酸钠溶液洗涤铬酸钠晶体;进一步优选所述洗涤为淋洗。

[0055] 优选地,步骤(6)中,干燥铬酸钠晶体,得到合格的铬酸钠晶体。

[0056] 优选地,步骤(6)中,将钒酸钠结晶母液蒸发至40%以上,例如:40%、42%、53%、56%、65%、68%、70%等,进一步优选为50%-70%,特别优选为50%-60%。

[0057] 优选地,将步骤(5)或步骤(6)得到的结晶母液作为循环液直接加入到步骤(1)所述溶液中,进行配料。

[0058] 优选地,在所有所述洗涤过程中,可以用上次生产过程的2次洗涤液,作为本次生产过程的1次洗涤液。

[0059] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0060] (1) 与传统钠化焙烧工艺相比,反应温度大幅降低、反应能耗明显减少,有利于工业化推广;

[0061] (2) 与现有碱液湿法提钒方法相比,反应温度降低50℃,NaOH浓度降低30%,真正实现了常压、低温、低碱浸出,对于整个工艺能耗的降低具有重要的意义;

[0062] (3) 该方法得到的尾渣中含钒铬量低,钒铬一次提取率高于95%,实现了钒渣中钒铬的高效共提,该工艺可实现反应介质的循环利用,NaOH、水损耗量小;

[0063] (4) 本发明不添加辅料,排渣量大大减少,且不会产生对人和环境有害的粉尘与废气;

[0064] (5) 微孔曝气装置的应用为湿法冶金中高温、高碱体系的强化氧化方法提供了新思路。

附图说明

[0065] 图1为本发明一个实施方案的工艺流程图。

具体实施方式

[0066] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0067] 实施例1

[0068] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和40wt%的NaOH溶液,其中钒渣含V₂O₅ 8.3wt%、Cr₂O₃ 33.41%,碱矿质量比为2:1;

[0069] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到120℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入空气。曝气头直径20mm,长100mm的棒状结构,由钛合金粉末烧制而成,平均微孔直径为20μm。微孔布气压力为0.3MPa,气体流速为0.4L/min,气体温度为80℃,采用热风炉加热。保温反应4h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、Na₃VO₄、Na₂CrO₄、Na₂SiO₄等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为89.4%、87.0%;

[0070] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入水稀释至NaOH浓度250g/L;

[0071] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在90℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0072] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1.5倍的 Al_2O_3 除杂;

[0073] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到40℃,搅拌结晶1.5h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $Na_3VO_4 \cdot 3H_2O$ 纯度达到99.64%;

[0074] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为50%,80℃结晶1.5h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.14%。结晶母液直接用于下一次循环反应配料,富铁尾渣进过三级逆流洗涤-脱硅后既可作为钢铁冶金原料。

[0075] 实施例2

[0076] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和50wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为2.5:1;

[0077] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到130℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入空气。曝气头为直径100mm、微孔直径30 μ m的半球状结构,由镍合金粉末烧制而成。微孔布气压力为0.8MPa,气体流速为0.6L/min,气体温度为120℃,采用热风炉加热。保温反应5h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为99.4%、96.0%;

[0078] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入1次洗涤液,稀释至NaOH浓度220g/L;

[0079] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在100℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0080] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1倍的 $NaAlO_2$ 除杂;

[0081] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到35℃,搅拌结晶2h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $Na_3VO_4 \cdot 3H_2O$ 纯度达到99.75%;

[0082] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为60%,90℃结晶2h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.04%。

[0083] 后续工艺同以上实施例。

[0084] 实施例3

[0085] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和60wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为2.5:1;

[0086] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到125℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入富氧空气(氧气含量为40%)。曝气头为长、宽、高分别为50mm、25mm、15mm的方盒状结构,由镍合金粉末烧制而成。微孔布气压力为0.8MPa,气体流速为0.3L/min,气体温度为145℃,采用热风炉加热。保温反应3h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为96.4%、95.8%;

[0087] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入蒸汽冷凝水稀释至NaOH浓度300g/L;

[0088] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在130℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾

渣;

[0089] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量2倍的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 除杂;

[0090] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到 45°C ,搅拌结晶2h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.33%;

[0091] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为45%, 85°C 结晶2h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.05%。

[0092] 后续工艺同以上实施例。

[0093] 实施例4

[0094] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和45wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为2:1;

[0095] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到 110°C ,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过高压纯氧。曝气头为外直径100mm、微孔直径 $50\mu\text{m}$ 的半球状结构,由钛合金粉末烧制而成。微孔布气压力为1.2MPa,气体流速为3L/min,气体温度为 70°C ,采用管道外加热。保温反应8h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为95.7%、92.5%;

[0096] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入1g/L的NaOH溶液,稀释至NaOH浓度80g/L;

[0097] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在 70°C 过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0098] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1.5倍的 NaAlO_2 除杂;

[0099] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到 30°C ,搅拌结晶0.2h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.05%;

[0100] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为45wt%, 90°C 结晶3h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.13%。

[0101] 后续工艺同以上实施例。

[0102] 实施例5

[0103] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和70wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为3.5:1;

[0104] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到 150°C ,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过高压纯氧。曝气头为外直径100mm、微孔直径 $70\mu\text{m}$ 的平板状结构,由不锈钢粉末烧制而成。微孔布气压力为1.0MPa,气体流速为1L/min,气体温度为 110°C ,采用管道外加热。保温反应3h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为96.7%、95.0%;

[0105] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入400g/L的NaOH溶液,稀释至NaOH浓度450g/L;

[0106] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在 200°C 过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0107] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1.1倍的CaO除杂;

[0108] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到60℃,搅拌结晶3h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.25%;

[0109] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为70%,80℃结晶4h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.21%。

[0110] 后续工艺同以上实施例。

[0111] 实施例6

[0112] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和40wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为1:1;

[0113] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到120℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入空气。曝气头直径20mm,长100mm的棒状结构,由钛合金粉末烧制而成,平均微孔直径为0.5 μm 。微孔布气压力为0.1MPa,气体流速为0.02L/min,气体温度为70℃,采用热风炉加热。保温反应0.3h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为88%、86%;

[0114] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入水稀释至NaOH浓度80g/L;

[0115] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在70℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0116] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1倍的 Al_2O_3 除杂;

[0117] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到20℃,搅拌结晶0.2h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.0%;

[0118] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为40%,70℃结晶0.2h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.5%。结晶母液直接用于下一次循环反应配料,富铁尾渣进过三级逆流洗涤-脱硅后既可作为钢铁冶金原料。

[0119] 实施例7

[0120] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和70wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为4:1;

[0121] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到130℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入空气。曝气头为直径100mm、微孔直径100 μm 的半球状结构,由镍合金粉末烧制而成。微孔布气压力为1.2MPa,气体流速为10L/min,气体温度为150℃,采用热风炉加热。保温反应7h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为98.3%、97.9%;

[0122] (3) 稀释:向步骤(2)所得料浆加入1次洗涤液,稀释至NaOH浓度450g/L;

[0123] (4) 固液分离:将步骤(3)所得稀释料浆在200℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0124] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量2倍的 NaAlO_2 除杂;

[0125] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到60℃,搅拌结晶3h,分离得到

钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.5%;

[0126] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为70%,60℃结晶3h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.3%。

[0127] 后续工艺同以上实施例。

[0128] 实施例8

[0129] (1) 配料:在15L反应釜中,加入2kg钒渣和60wt%的NaOH溶液,其中钒渣含 V_2O_5 8.3wt%、 Cr_2O_3 33.41%,碱矿质量比为2.5:1;

[0130] (2) 反应:将步骤(1)配制的浆料搅拌加热到125℃,在常压反应釜底部放入微孔曝气头,曝气头与耐压金属软管连接,通过空气压缩机想釜内鼓入富氧空气(氧气含量为40%)。曝气头为长、宽、高分别为50mm、25mm、15mm的方盒状结构,由镍合金粉末烧制而成。微孔布气压力为0.8MPa,气体流速为0.3L/min,气体温度为145℃,采用热风炉加热。保温反应3h,使钒渣与氧气充分反应,最终得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 等的溶液及富铁尾渣,钒渣中钒、铬的转化率分别为96.4%、95.8%;

[0131] (3) 固液分离:将步骤(2)所得稀释料浆在130℃过滤分离,得到溶出液及富铁尾渣;

[0132] (4) 除杂:在步骤(3)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量2倍的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 除杂;

[0133] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到45℃,搅拌结晶2h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.3%;

[0134] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为45%,85℃结晶2h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.1%。

[0135] 后续工艺同以上实施例。

[0136] 对比例1

[0137] 本对比例是CN 102534232 A公开的现有技术。

[0138] 本对比例使用的钒渣含 V_2O_5 7.3wt%、 Cr_2O_3 3.6wt%,是由钒钛磁铁矿经高炉流程生产的含钒(铬)生铁(水),再在高温条件下以空气为氧化介质采用摇包提钒过程形成的钒渣。

[0139] (1) 首先称取物料:按照氢氧化钠用量与钒渣的质量比为3:1,称取一定量的NaOH、钒渣;即称取NaOH 1500g,称取钒渣500g;

[0140] (2) 液相氧化反应:将步骤(1)称取好的NaOH置于常压反应釜中,加入水,配制成80%的NaOH溶液,将称好的钒渣加入到NaOH溶液中180度反应6h,采用常规的通气管(管内径150mm)在反应釜底部通入压缩空气,空气压力为0.5MPa,气体流速为0.1L/min。反应后得到反应浆料;

[0141] (3) 反应浆料稀释:将步骤(2)得到的反应浆料用水进行稀释,稀释终点为浆料氢氧化钠浓度为100g/L,得到含氢氧化钠、钒酸钠、铬酸钠、硅酸钠以及尾渣的混合浆料;

[0142] (4) 过滤分离:将步骤(3)得到的混合浆料在80℃进行过滤分离,得到尾渣和含有钒、铬的水溶液。尾渣进行洗涤;

[0143] (5) 除杂:在步骤(4)所得溶出液中,加入沉淀溶液中所含Si理论所需量1.1倍的CaO除杂;

[0144] (6) 钒酸钠结晶:将步骤(5)所得脱硅后液自然降温到60℃,搅拌结晶3h,分离得到钒酸钠粗晶,粗晶经过饱和钒酸钠溶液洗涤后, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到99.25%;

[0145] (7) 铬酸钠结晶:将步骤(6)所得结晶母液经过蒸发浓缩到NaOH浓度为50%,80℃结晶4h,分离得到铬酸钠粗晶,粗晶经过饱和铬酸钠溶液洗涤后,纯度达到99.21%。

[0146] (8) 将步骤(7)中得到的铬结晶母液进行蒸发浓缩,使碱浓度提高至80%,浓缩后的碱液循环用于下次反应配料。

[0147] 反应后尾渣测得的总钒量为0.88wt% (以 V_2O_5 计),含总铬量为4.2wt% (以 Cr_2O_3 计),钒和铬的转化率分别为91.2%和10%。

[0148] 将对比例1与实施例1-8进行对比,可发现,对比例中的反应温度和碱浓度较本发明更高,虽然钒的转化率较高(大于90%),但是铬的转化率非常低,而且铬结晶后的母液需从50%蒸发到80%才可实现碱液的循环利用,高碱蒸发能耗较本发明增加1倍。可见微孔布气对于强化氧气分布、提高反应体系氧化性、降低蒸发能耗具有重要的意义。

[0149] 对比例2

[0150] 本对比例是CN 101812588A公开的现有技术。

[0151] 本对比例使用钒渣含 V_2O_5 10.22%,含 Cr_2O_3 3.98%。

[0152] (1) 配料:将经搅拌磨湿磨半小时后的钒渣与水、KOH一道加入常压反应器,其中,KOH与钒渣的质量比为6:1,氢氧化钾溶液的质量浓度为65wt%;

[0153] (2) 反应:将步骤(1)配制的物料装入常压反应器内,通入空气和氧气的混合气体(空气和氧气体积比为1:1)进行氧化反应,其中,气体的流量控制在0.5L/min,控制反应温度为180℃,反应时间为6h,得到反应浆料;

[0154] (3) 稀释:当步骤(2)结束后,用水对反应器中的反应浆料进行稀释,稀释至浆料氢氧化钾浓度为200g/L,得到含氢氧化钾、钒酸钾、铬酸钾以及尾渣的混合浆料;

[0155] (4) 过滤分离:将步骤(3)得到的混合浆料在40℃进行过滤分离,得到尾渣和含钒铬的水溶液,将尾渣洗涤、干燥后测定其含总钒量为0.68wt% (以 V_2O_5 计),含总铬量为0.59wt% (以 Cr_2O_3 计)。

[0156] 将对比例2与实施例1-8进行比较,可以看出,本发明实施例与对比例2相比,钒、铬转化率相当,但对比例2反应温度更高,而且氢氧化钾成本高,不利于大规模工业化生产。

[0157] 对比例3

[0158] 本对比例是CN102531056A公开的现有技术。

[0159] 本对比例使用钒渣含 V_2O_5 10.22%,含 Cr_2O_3 3.98%。

[0160] (1) 配料:将钒渣与水、NaOH一道加入高压反应器,其中,NaOH与钒渣的质量比为6:1,NaOH浓度为40wt%;

[0161] (2) 反应:将步骤(1)配制的物料装入高压反应器内,通入空气和氧气的混合气体(空气和氧气体积比为1:1)进行氧化反应,其中,气体的流量控制在0.5L/min,控制反应温度为250℃,反应釜压力2MPa,反应时间为4h,得到反应浆料;

[0162] (3) 稀释:当步骤(2)结束后,用水对反应器中的反应浆料进行稀释,稀释至浆料NaOH浓度为200g/L,得到含NaOH、 Na_3VO_4 、 Na_2CrO_4 、 Na_2SiO_4 的混合浆料;

[0163] (4) 过滤分离:将步骤(3)得到的混合浆料在80℃进行过滤分离,得到尾渣和含钒铬的水溶液,将尾渣洗涤、干燥后测定其含总钒量为0.68wt% (以 V_2O_5 计),含总铬量为

0.59wt% (以 Cr_2O_3 计)。

[0164] 将对比例3与实施例1-8进行比较,可以看出,本发明实施例与对比例2相比,钒、铬转化率相当,但对比例3所采用的浸出方法为加压浸出法,反应压力高达2MPa,反应温度高达200℃,工业化生产实施难度大。

[0165] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各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。

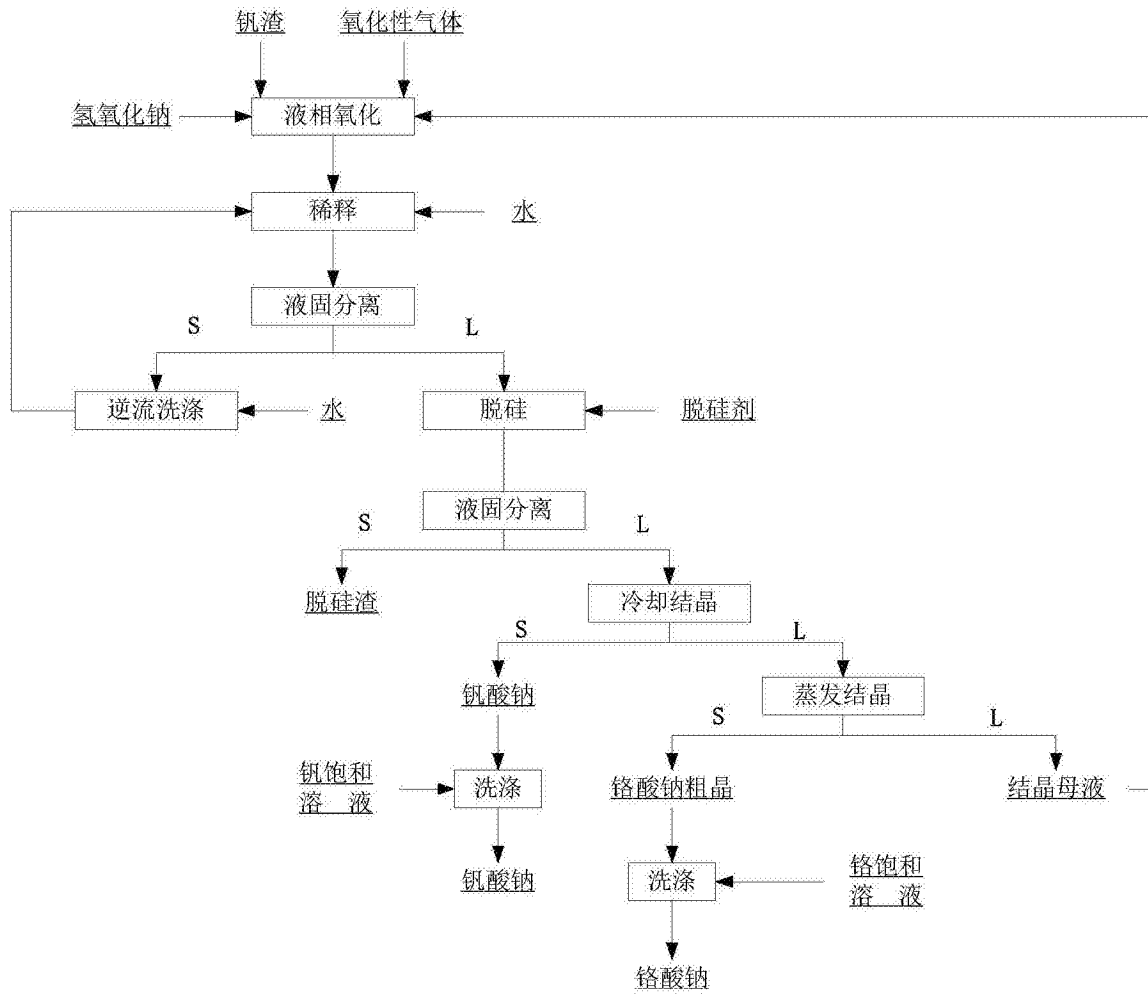


图1