



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102329964 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201110265111. 1

C22B 3/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 08

(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

申请人 攀钢集团攀枝花钢铁有限公司
攀钢集团研究院有限公司

(72) 发明人 张洋 徐红彬 张懿 杨立 但建

杨金成 洪俊辉 李千文 王念卫

张小飞 裴丽丽 庆朋辉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

C22B 7/04(2006. 01)

C22B 34/32(2006. 01)

C22B 34/22(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的方法。本方法的主要步骤为:经浆化洗涤脱除水溶性盐后,剩余的钒铬还原废渣在碱性溶液中氧化提钒,同时实现钒铬分离,浸出液经冷却结晶可得到正钒酸钠产品;将提钒后的钒铬还原废渣酸性浸出,经除杂及蒸发结晶后制备碱式硫酸铬产品。根据本方法制备的正钒酸钠产品纯度在 93% 以上,碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量可达到 24%, Fe 含量小于 0.1%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求。

1. 一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的工艺方法,其特征在于,所述工艺方法包括以下步骤:

(1) 用水洗涤钒铬,还原废渣中的水溶性盐,经过滤后分别得到滤饼(I)与洗涤液,洗涤液经蒸发结晶后析出水溶性盐晶体;

(2) 将步骤(1)得到的滤饼(I)置于碱性溶液中,并加入氧化剂进行钒的氧化浸出,浸出后得到的浆料经过滤后分别得到滤饼(II)及浸出液;

(3) 对步骤(2)得到的滤饼(II)用水进行洗涤,经过滤后分别得到含钒洗涤液及滤饼(III);

(4) 对步骤(3)得到的含钒洗涤液进行蒸发浓缩,得到浓缩溶液;

(5) 将步骤(2)得到的浸出液及步骤(4)得到的浓缩溶液合并,进行冷却结晶,析出的晶体为正钒酸钠晶体,经过滤分离后,结晶母液返回步骤(2)循环使用;

(6) 对步骤(3)得到的滤饼(III)在硫酸溶液中浸出以提取其中的铬,得到液固混合浆料;

(7) 向步骤(6)得到的浆料中加入氧化剂氧化其中的铁离子并调节pH值以沉淀铁等杂质,进行过滤分离,分别得到酸性浸出液及终渣;

(8) 对步骤(7)得到的酸性浸出液进行蒸发结晶,析出物为碱式硫酸铬,将碱式硫酸铬与母液分离后,母液到步骤(6)循环使用。

2. 如权利要求1所述的工艺方法,其特征在于,步骤(1)中,所述洗涤为逆流洗涤或错流洗涤,洗涤水与钒铬还原废渣的质量比为1:1~8:1,优选1:1~6:1,进一步优选1.5:1~4:1,更优选2:1~4:1;所述蒸发结晶后的二次蒸汽经冷凝后循环使用。

3. 如权利要求1或2所述的工艺方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的碱性溶液优选为氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液,碱性溶液的质量浓度范围为5%~50%,优选10%~40%,更优选10%~30%;所述碱溶液与滤饼(I)的体积质量比(L/kg)为2:1~10:1,优选2:1~8:1,更优选3:1~6:1;所述的浸出温度为20~150℃,优选常温~100℃,更优选常温~80℃;所述浸出时间为0.5~6h,优选0.5~4h,更优选1~2h;所述的氧化剂优选为空气、氧气、臭氧、过氧化钠等或其混合物。

4. 如权利要求1-3之一所述的工艺方法,其特征在于,步骤(4)中,所述蒸发浓缩后的二次蒸汽经冷凝后循环使用。

5. 如权利要求1-4之一所述的工艺方法,其特征在于,步骤(5)中,所述的冷却结晶初始温度为60~100℃,优选70~100℃,更优选70~90℃;终点温度为0~60℃,优选室温~60℃,更优选室温~50℃。

6. 如权利要求1-5之一所述的工艺方法,其特征在于,步骤(6)中,所述的硫酸质量浓度为5%~70%,优选10%~50%,更优选20%~40%;所述浸出温度为20~100℃,优选常温~100℃,更优选常温~80℃;所述浸出时间为0.5~6h,优选0.5~4h,更优选1~2h。

7. 如权利要求1-6之一所述的工艺方法,其特征在于,步骤(7)中,所述的氧化剂为空气、氧气、臭氧或双氧水等,或其混合物;所述的调节pH值所用的试剂为碳酸钠或氢氧化钠,调节后pH值范围为2.0~5.0,优选2.0~4.5,更优选2.5~4.0。

8. 如权利要求 1-7 之一所述的工艺方法,其特征在于,步骤(8)中,所述蒸发结晶后的二次蒸汽经冷凝后循环使用;所述的蒸发结晶温度为 40 ~ 120℃,优选 60 ~ 120℃,更优选 80 ~ 100℃;操作压力为常压或降压操作,降压操作最大真空度为 0.08MPa。

一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿法冶金或固体废弃物处理方法,尤其涉及一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的方法。

背景技术

[0002] 钒和铬是重要的战略资源,广泛应用于国防、冶金、材料及化工等领域。但在钒和铬的生产、利用过程中,不可避免的要产生五价钒和六价铬。而众所周知,五价钒和六价铬作为重金属,其化合物具有强毒性,严重危害环境并对人体产生巨大损伤。

[0003] 如 2011 年 8 月,云南曲靖陆良化工实业有限公司 5000 多吨工业废料铬渣非法倾倒入及存储,导致污染水源,经媒体报道后,在国内引起巨大轰动,并引起附近居民对身体健康的担心。根据媒体报道,在重金属污染较重的区域,癌症发病率明显较高。

[0004] 基于环境危害及对人体健康以及重金属高附加值的考虑,五价钒和六价铬在存储、排放之前,必须要进行处理回收。由于钒和铬的性质极其相似,其在湿法冶金过程中的流向一般相同,因而如何实施钒铬分离是钒铬回收利用的关键。

[0005] 到目前为止,人们对于溶液中的钒铬分离技术进行了大量的研究,但是对于固体废弃物中钒铬的分离及回收技术却一直没有报道。

[0006] CN 101121962A 公开了一种从钒(V) 铬(VI) 混合液中完全回收钒和铬的工艺,主要步骤包括:首先用伯仲复合胺萃取剂,按逆流接触的方式,与含有钒(V) 铬(VI) 水溶液接触萃取,将水中绝大部分钒和少量铬萃取到有机相中,而大部分铬留在水相中;然后用酸调节萃余液(水相)的 pH,并加一定量的还原剂进行还原反应,再用氢氧化钠回调水溶液的 pH 值后过滤,得到的固体即为水合氧化铬,同时以碱液为反萃取剂,通过逆流接触方式将钒从富钒有机相中反萃到水中;再用铵盐沉淀法将钒从溶液中以偏钒酸铵的形式分离;最后采用高效精馏技术处理沉钒上清液,塔顶得浓氨水,塔釜得到脱氨水,直接返回到萃取过程。

[0007] CN 1073414A 公开了一种用化学法从含钒铬混合废水及含钒、含铬废水中分离回收钒和铬的方法,该化学法适用于处理冶金、化工、电镀废水中的钒和铬,其采用三氯化铁沉淀钒,再用化学法回收铬的方法从钒铬混合液中分离钒铬。

[0008] CN 1065494A 公开了一种从含钒溶液中提取五氧化二钒的方法,其采用含钒溶液和碱性淋洗液相隔地通过大孔径弱碱性阴离子交换树脂床,从而实现钒铬分离。

[0009] CN 101538652A 公开了一种含钒铬废料中钒铬分离回收的方法,包括以下依次步骤:1) 碱浸:将含钒铬肥料的 10-20%,按固液比 1 : 4-10 加水,再每次按水体积 6-10%和 4-6%加入氢氧化钠和氧化剂,氧化剂的加入次数为 2-4 次,每 0.5-1 小时加入 1 次,在常温或加温搅拌浸取 4-10 小时,浸取液经过滤,滤液 pH 调到 5-6;2) 碱浸液吸附:将上述过滤液流经 D201 树脂吸附铬钒至饱和;3) 酸浸:将含钒铬肥料的 80-90%,按固液比 1 : 4-10 加水,再按水的体积 5-15%加酸,常温或加温搅拌浸取,至含钒铬废料全部溶解,用碱性溶液调 pH 值至 2.5;4) 离子交换:将酸浸液上进下出流经步骤 2) 的 D201 树脂,至钒吸附饱和,

D201 树脂中的重铬酸根被还原为三价铬离子并生成硫酸铬,进而解吸进入吸附尾水中,然后向尾水中加入纯碱或石灰中和至 pH7-8,过滤回收铬渣;5) 解吸脱钒:将步骤 4) 的 D201 树脂用清水冲洗干净,用沉钒母液配制 10-15wt% 氢氧化钠溶液脱钒,用沉钒母液作洗涤液,洗涤至钒含量低于 5g/L,得到解脱液;6) 沉钒:解脱液加氧化钙和明矾除杂,将上清液和沉渣经压滤机压滤调至沉钒池沉钒,再加入氯化铵在常温下沉钒得偏钒酸铵。

[0010] 上述现有技术的方法,均是自溶液中实施钒铬分离,虽有一定效果,但其面临的共同缺陷是钒铬分离效率低,流程太长,从而影响了其工业化生产。

[0011] 因此,如何提高钒铬还原废渣中钒和铬的分离回收效率,并简化流程以利于工业生产,是所属技术领域所面临的技术难题

发明内容

[0012] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的工艺。

[0013] 本发明所述的一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的工艺,包括以下步骤:

[0014] (1) 用水洗涤钒铬还原废渣中的水溶性盐,经过滤后分别得到滤饼(I)与洗涤液,洗涤液经蒸发结晶后析出水溶性盐晶体。

[0015] 作为优选,所述洗涤为逆流洗涤或错流洗涤,洗涤水与钒铬还原废渣的质量比为 1:1~8:1,优选 1:1~6:1,进一步优选 2:1~4:1。

[0016] 作为优选,所述蒸发结晶后的二次蒸汽经冷凝后循环使用。

[0017] (2) 将步骤(1)得到的滤饼(I)置于碱性溶液中,并加入氧化剂进行钒的氧化浸出,浸出后得到的浆料经过滤后分别得到滤饼(II)及浸出液。

[0018] 作为优选,所述的碱性溶液优选为氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液,碱性溶液的质量浓度范围为 5%~50%,优选 10%~40%,更优选 10%~30%。所述碱溶液与滤饼(I)的体积质量比(L/kg)为 2:1~10:1,优选 2:1~8:1,更优选 3:1~6:1;所述的浸出温度为 20~150℃,优选常温~100℃,更优选常温~80℃;所述浸出时间为 0.5~6h,优选 0.5~4h,更优选 1~2h;所述的氧化剂优选为空气、氧气、臭氧、过氧化钠等或其混合物。

[0019] (3) 对步骤(2)得到的滤饼(II)用水进行洗涤,经过滤后分别得到含钒洗涤液及滤饼(III)。

[0020] (4) 对步骤(3)得到的含钒洗涤液进行蒸发浓缩,得到浓缩溶液。

[0021] 作为优选,所述蒸发浓缩后的二次蒸汽经冷凝后循环使用。

[0022] (5) 将步骤(2)得到的浸出液及步骤(4)得到的浓缩溶液合并,进行冷却结晶,析出的晶体为正钒酸钠晶体,经过滤分离后,结晶母液返回步骤(2)循环使用。

[0023] 所述的冷却结晶初始温度为 60~100℃,优选 70~100℃,更优选 70~90℃;终点温度为 0~60℃,优选室温~60℃,更优选室温~50℃。

[0024] (6) 对步骤(3)得到的滤饼(III)在硫酸溶液中浸出以提取其中的铬,得到液固混合浆料。

[0025] 所述的硫酸质量浓度为 5%~70%,优选 10%~50%,更优选 20%~40%。

[0026] 所述浸出温度为 20~100℃,优选常温~100℃,更优选常温~80℃。

[0027] 所述浸出时间为 0.5 ~ 6h 优选 0.5 ~ 4h, 更优选 1 ~ 2h。

[0028] (7) 向步骤 (6) 得到的浆料中加入氧化剂氧化其中的铁离子并调节 pH 值以沉淀铁等杂质, 进行过滤分离, 分别得到酸性浸出液及终渣。

[0029] 所述的氧化剂为空气、氧气、臭氧或双氧水等, 或其混合物; 所述的调节 pH 值所用的试剂为碳酸钠或氢氧化钠, 调节后 pH 值范围为 2.0 ~ 5.0, 优选 2.0 ~ 4.5, 更优选 2.5 ~ 4.0。

[0030] (8) 对步骤 (7) 得到的酸性浸出液进行蒸发结晶, 析出物为碱式硫酸铬, 将碱式硫酸铬与母液分离后, 母液到步骤 (6) 循环使用。

[0031] 作为优选, 所述蒸发结晶后的二次蒸汽经冷凝后循环使用。

[0032] 作为优选, 所述的蒸发结晶温度为 40 ~ 120℃, 优选 60 ~ 120℃, 更优选 80 ~ 100℃; 操作压力为常压或降压操作, 降压操作最大真空度为 0.08MPa。

[0033] 本发明所述的钒铬还原废渣, 主要指钠化焙烧提钒过程中产生的沉钒废水经还原及调碱之后产生的固体废弃物。钒铬还原废渣一般由水溶性盐类、钒的氢氧化物及铬的氢氧化物等组成。钒铬还原废渣中含有大量的钒和铬, 如能够实现钒铬的高效分离并有效利用, 可创造巨大的经济效益。而目前由于钒铬分离技术所限, 该渣以堆存为主。

[0034] 本发明所述的从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬新工艺, 其基本原理如下: 首先对钒铬还原废渣进行浆化水洗, 实现水溶性盐类的脱除; 脱除水溶性盐后的钒铬还原废渣进行碱性浸出, 提取废渣中的钒, 同时实现钒铬的分离, 浸出液经结晶可得到正钒酸钠产品; 将提钒后的钒铬还原废渣进行酸性浸出, 经除杂及蒸发结晶后制备碱式硫酸铬产品。本发明的关键是利用钒与铬在碱性体系中浸出能力的不同实现钒与铬的分离, 在一定碱浓度范围内, 仅钒被提取到碱液中, 而铬基本不浸出。

[0035] 本发明所述的从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬新工艺, 相较于现有技术, 本发明方法制备的正钒酸钠产品纯度在 93% 以上, 碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量可达到 24%, Fe 含量小于 0.1%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求, 且其工艺流程简单, 利于工业生产。

附图说明

[0036] 图 1 为一种从钒铬还原废渣中分离回收钒和铬的工艺流程

具体实施方式

[0037] 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, 所述实施例仅仅用于帮助理解本发明, 不应视为对本发明的具体限制。

[0038] 实施例 1

[0039] 将 1000g 钒铬还原废渣 (干基, SO_4^{2-} 含量 24%, V 含量 3.8%, Cr 含量 12%) 采用三级逆流洗涤的方法在液固比为 1 : 1 的条件下进行洗涤并过滤, 得到滤饼 (I) 与洗涤液, 洗涤后钒铬还原废渣中硫酸根浓度降为 1.0%; 将滤饼 (I) 与浓度为 5% 的 NaOH 液在液固比为 10 : 1, 氧化剂为过氧化钠, 温度为 20℃ 的条件下反应 6h, 钒浸出率 98%, 铬浸出率小于 0.5%。浸出后浆料经过滤分离, 得到滤饼 (II) 与浸出液, 滤饼 (II) 经洗涤后得到滤饼 (III), 对滤饼 (II) 的洗涤液进行蒸发浓缩后与浸出液合并进行冷却结晶, 冷却结晶的

初始温度 60℃, 终点温度为 0℃, 冷却结晶得到的晶体中正钒酸钠含量达到 95%。将滤饼 (III) 在 5% 的硫酸溶液中浸出以提取其中的铬, 浸出温度为 20℃, 浸出时间为 6h, 得到液固混合浆料; 向固液混合浆料中通入空气氧化其中的铁离子并用碳酸钠调节 pH 值至 2.5 以沉淀铁等杂质, 过滤分离后分别得到酸性浸出液及终渣; 将酸性浸出液在 40℃ 及 0.08MPa 的真空度下进行蒸发结晶, 析出的碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量 24%, Fe 含量 0.05%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求。

[0040] 实施例 2

[0041] 将 1000g 钒铬还原废渣 (干基, SO_4^{2-} 含量 24%, V 含量 3.8%, Cr 含量 12%) 采用三级逆流洗涤的方法在液固比为 4 : 1 的条件下进行洗涤并过滤, 得到滤饼 (I) 与洗涤液, 洗涤后钒铬还原废渣中硫酸根浓度降为 0.4%; 将滤饼 (I) 与浓度为 30% 的 NaOH 液在液固比为 5 : 1, 氧化剂为氧气, 温度为 70℃ 的条件下反应 3h, 钒浸出率 98.5%, 铬浸出率小于 0.5%。浸出后浆料经过滤分离, 得到滤饼 (II) 与浸出液, 滤饼 (II) 经洗涤后得到滤饼 (III), 对滤饼 (II) 的洗涤液进行蒸发浓缩后与浸出液合并进行冷却结晶, 冷却结晶的初始温度 80℃, 终点温度为 30℃, 冷却结晶得到的晶体中正钒酸钠含量达到 94%。将滤饼 (III) 在 40% 的硫酸溶液中浸出以提取其中的铬, 浸出温度为 60℃, 浸出时间为 3h, 得到液固混合浆料; 向固液混合浆料中通入氧气氧化其中的铁离子并用氢氧化钠调节 pH 值至 4.0 以沉淀铁等杂质, 过滤分离后分别得到酸性浸出液及终渣; 将酸性浸出液在 80℃ 及 0.04MPa 的真空度下进行蒸发结晶, 析出的碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量 24%, Fe 含量 0.02%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求。

[0042] 实施例 3

[0043] 将 1000g 钒铬还原废渣 (干基, SO_4^{2-} 含量 24%, V 含量 3.8%, Cr 含量 12%) 采用三级逆流洗涤的方法在液固比为 8 : 1 的条件下进行洗涤并过滤, 得到滤饼 (I) 与洗涤液, 洗涤后钒铬还原废渣中硫酸根浓度降为 0.05%; 将滤饼 (I) 与浓度为 50% 的 NaOH 液在液固比为 2 : 1, 氧化剂为空气, 温度为 90℃ 的条件下反应 0.5h, 钒浸出率 99.5%, 铬浸出率小于 0.8%。浸出后浆料经过滤分离, 得到滤饼 (II) 与浸出液, 滤饼 (II) 经洗涤后得到滤饼 (III), 对滤饼 (II) 的洗涤液进行蒸发浓缩后与浸出液合并进行冷却结晶, 冷却结晶的初始温度 100℃, 终点温度为 60℃, 冷却结晶得到的晶体中正钒酸钠含量达到 93.5%。将滤饼 (III) 在 70% 的硫酸溶液中浸出以提取其中的铬, 浸出温度为 100℃, 浸出时间为 0.5h, 得到液固混合浆料; 向固液混合浆料中通入臭氧氧化其中的铁离子并用氢氧化钠调节 pH 值至 5.0 以沉淀铁等杂质, 过滤分离后分别得到酸性浸出液及终渣; 将酸性浸出液在 120℃ 及 0.04MPa 的真空度下进行蒸发结晶, 析出的碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量 24%, Fe 含量 0.04%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求。

[0044] 实施例 4

[0045] 将 1000g 钒铬还原废渣 (干基, Cl^- 含量 15%, V 含量 4.0%, Cr 含量 11%) 采用三级逆流洗涤的方法在液固比为 8 : 1 的条件下进行洗涤并过滤, 得到滤饼 (I) 与洗涤液, 洗涤后钒铬还原废渣中氯离子浓度降为 0.1%; 将滤饼 (I) 与浓度为 50% 的 Na_2CO_3 溶液在液固比为 5 : 1, 氧化剂为臭氧, 温度为 150℃ 的条件下反应 6h, 钒浸出率 98.5%, 铬浸出率小于 0.1%。浸出后浆料经过滤分离, 得到滤饼 (II) 与浸出液, 滤饼 (II) 经洗涤后得到滤饼 (III), 对滤饼 (II) 的洗涤液进行蒸发浓缩后与浸出液合并进行冷却结晶, 冷却

结晶的初始温度 100℃, 终点温度为 60℃, 冷却结晶得到的晶体中正钒酸钠含量达到 95%。将滤饼 (III) 在 70% 的硫酸溶液中浸出以提取其中的铬, 浸出温度为 100℃, 浸出时间为 0.5h, 得到液固混合浆料; 向固液混合浆料中通入双氧水氧化其中的铁离子并用氢氧化钠调节 pH 值至 5.0 以沉淀铁等杂质, 过滤分离后分别得到酸性浸出液及终渣; 将酸性浸出液在 120℃ 及 0.04MPa 的真空度下进行蒸发结晶, 析出的碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 含量 24%, Fe 含量 0.04%, 符合 HG/T 2678-2007 中对于碱式硫酸铬 I 类产品的要求。

[0046] 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条件和工艺流程, 但本发明并不局限于上述详细工艺条件和工艺流程, 即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺条件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。

