



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114231759 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 25

(21) 申请号 202111562438.5

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 攀枝花市阳润科技有限公司
地址 617000 四川省攀枝花市仁和区钒钛
高新技术开发区攀枝花市阳润科技有
限公司

(72) 发明人 舒贵鹏 陈荣庆

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通
合伙) 51124

代理人 罗贵飞

(51) Int. Cl.
C22B 34/22 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

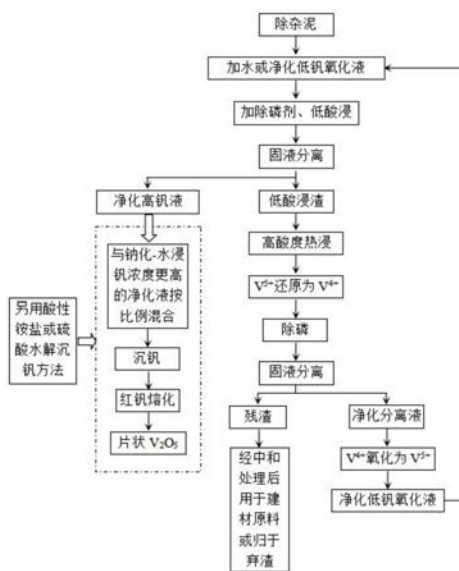
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

除杂泥资源化利用的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种除杂泥资源化利用的方法,属于湿法冶金领域。除杂泥资源化利用的方法为:将除杂泥和溶剂按比例混匀加入除磷剂后调节pH,反应后过滤得到净化高钒液和低酸浸渣;按比例将低酸浸渣、水和硫酸混匀后搅浸得到浆液;按比例用水稀释浆液,然后加入还原剂搅浸并调节pH,反应后过滤得到分离钒液和残渣;按比例向分离钒液中加入氧化剂,煮沸反应后得到净化低钒氧化液;将净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液按比例混合,再按酸性铵盐或硫酸水解法制备得到V₂O₅。本发明具有残渣钒含量低、分离磷效果好且钒损少、钒浸出收率高、成本低的特点,可有效解决现有技术回收利用除杂泥成本较高且收率较低的问题。



1. 除杂泥资源化利用的方法,其特征在于包括如下步骤:

a. 将除杂泥和溶剂按1:3-4g/ml的比例混匀后加入除磷剂,除杂泥中P含量:除磷剂中Fe含量=1:0.65-0.85mol,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到净化高钒液和低酸浸渣;

b. 按步骤a中除杂泥量:水=1:0.7-0.9g/ml、步骤a中除杂泥量:硫酸=100:0.05-0.07g/ml的比例将步骤a得到的低酸浸渣与水和硫酸混匀后搅浸,得到浆液;

c. 按步骤a中除杂泥量:浆液=1:1.3-1.7g/ml的比例用水稀释浆液,然后按步骤a中低酸浸渣中V含量:还原剂=1:1.2-1.5mol的比例向稀释后的浆液中加入还原剂搅浸,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到分离钒液和残渣;

d. 按氧化剂:步骤c中还原剂=1:1.3-1.6mol的比例向分离钒液中加入氧化剂,煮沸反应充分后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液按酸性铵盐或硫酸水解法制备得到 V_5O_2 。

2. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤a中,所述溶剂为水或步骤d得到的净化低钒氧化液;除磷剂为硫酸铁、氯化铁中至少一种。

3. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤b中,硫酸浓度为90-98%。

4. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤b中,所述搅浸为直接加热至微沸状态反应10-15min或水浴加热至80℃-沸腾反应30-40min。

5. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤c中,所述还原剂为硫酸亚铁、氯化亚铁、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、草酸中至少一种。

6. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤c中,搅浸时间为20-40min。

7. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤c中,使用pH为2.8-3.0的硫酸溶液洗涤残渣3-5次后,将洗涤后残渣用于建材原料或归于弃渣。

8. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤a和c中,使用碳酸钠溶液、浓硫酸或稀释1-2倍后的浓硫酸中任意一种调节pH,浓硫酸浓度为90-98%,调节pH之后的反应需要在搅拌状态下进行,搅拌速度为300-400r/min,反应时间为1-2h。

9. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤d中,煮沸后反应5-8min。

10. 根据权利要求1所述的除杂泥资源化利用的方法,其特征在于:步骤d中,所述酸性铵盐或硫酸水解法为将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

除杂泥资源化利用的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体涉及一种除杂泥资源化利用的方法。

背景技术

[0002] 对钠化焙烧-水浸液中加入钙盐、铝盐或铁盐等进行除磷、硅等杂质制备净化液时,会产生大量除杂泥,除杂泥中一般含钒3-5%,磷0.6-2.0%,水>40%,以及钙、硅、钠、铁、铝等杂质。多年来,对于除杂泥中回收钒的方法研究不断,现有技术中已经有较多处理方法,但现有技术的提钒流程及其效果、所用设备、药品材料消耗等均有较大差异,并存在一些问题。

[0003] 2019年1月22日CN109252050A公开了一种含钒副产品除磷泥再提钒的方法:将除磷泥与粗钒渣按比例混合;(2)混合后的粉体中加入碳酸钠进行提钒;(3)提钒后的浸出液中加入氯化钙得到的除磷泥回用于步骤(1)。该方法在钒渣中加入一定比例的除杂泥混合焙烧,浸出液再以氯化钙除磷,由此磷循环富集,导致除磷泥只增不减,钒损和成本越来越高。

[0004] 2008年5月21日CN101182037A公开了一种从除磷底流渣中回收氧化钒的方法;2012年2月1日CN102337409A公开了一种从除磷底流渣中回收钒的方法;这两种方法都采用弱酸性(pH2-6)和碱性(pH>7)盐溶液的钒浸出率较低,且残渣(弃渣)中V>1%,均存在不同程度钒资源浪费问题。

[0005] 现有技术还有部分方法存在提钒过程需特殊设备、使用剧毒气体、流程长、操作复杂等问题;存在酸碱量消耗较大、提钒产物磷含量偏高等问题。因此,亟需研究一种生产成本低且收率高的回收利用除杂泥的方法。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术回收利用除杂泥成本较高且收率较低的问题。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:除杂泥资源化利用的方法,包括如下步骤:

[0008] a.将除杂泥和溶剂按1:3-4g/ml的比例混匀后加入除磷剂,除杂泥中P含量:除磷剂中Fe含量=1:0.65-0.85mol,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0009] b.按步骤a中除杂泥量:水=1:0.7-0.9g/ml、步骤a中除杂泥量:硫酸=100:0.05-0.07g/ml的比例将步骤a得到的低酸浸渣与水和硫酸混匀后搅浸,得到浆液;

[0010] c.按步骤a中除杂泥量:浆液=1:1.3-1.7g/ml的比例用水稀释浆液,然后按步骤a中低酸浸渣中V含量:还原剂=1:1.2-1.5mol的比例向稀释后的浆液中加入还原剂搅浸,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到分离钒液和残渣;

[0011] d.按氧化剂:步骤c中还原剂=1:1.3-1.6mol的比例向分离钒液中加入氧化剂,煮

沸反应充分后得到净化低钒氧化液；将步骤a得到净化高钒液按酸性铵盐或硫酸水解法制备得到 V_5O_2 。

[0012] 上述步骤a中，所述除杂泥为对钠化焙烧-水浸液中加入钙盐、铝盐或铁盐等进行除磷、硅等杂质制备净化液时，产生的除杂泥；除杂泥中化学成分按质量百分比为：钒3-5%，磷0.6-2.0%，水>40%，其余为钙、硅、钠、铁、铝等杂质。

[0013] 上述步骤a中，所述溶剂为水或步骤d得到的净化低钒氧化液；除磷剂为硫酸铁、氯化铁中至少一种。

[0014] 进一步的是，步骤a中，当所述溶剂为步骤d得到的净化低钒氧化液时，可以不再添加除磷剂。

[0015] 上述步骤a中，加入除磷剂的方式为边搅拌边加入。

[0016] 上述步骤b中，硫酸浓度为90-98%。

[0017] 上述步骤b中，所述搅浸为直接加热至微沸状态反应10-15min或水浴加热至80℃-沸腾反应30-40min。

[0018] 进一步的是，上述直接加热为在调温电炉或可调温电热板上操作，水浴加热设备为具备调温和恒温功能的设备。

[0019] 上述步骤c中，所述还原剂为硫酸亚铁、氯化亚铁、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、草酸中至少一种。

[0020] 上述步骤c中，所述步骤a中低酸浸渣中V含量=步骤a中除杂泥中V含量-步骤a中得到的净化高钒液中V含量。

[0021] 上述步骤c中，搅浸时间为20-40min。

[0022] 上述步骤c中，使用pH为2.8-3.0的硫酸溶液洗涤残渣3-5次后，将残渣用于建材原料或归于弃渣。

[0023] 上述步骤a和c中，使用浓硫酸或稀释1-2倍后的浓硫酸调节pH，浓硫酸浓度为90-98%，调节pH之后的反应需要在搅拌状态下进行，搅拌速度为300-400r/min，反应时间为1-2h。

[0024] 进一步的是，调节pH为2.8-3.0后等待20min，溶液pH仍为2.8-3.0。

[0025] 上述步骤d中，煮沸后反应5-8min。

[0026] 上述步骤d中，所述酸性铵盐或硫酸水解法为将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒，固液分离得到红钒，红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0027] 本发明的有益效果是：本发明在不需要特殊设备、药品材料前提下，提供一种残渣钒含量低、分离磷效果好且钒损少、钒浸出收率高、消耗成本低的除杂泥资源化利用的方法。

[0028] 本发明通过2次酸浸，使残渣钒含量降低，提高钒浸出率。第一次酸浸使大部分钒进入净化液，再将少量钒的低酸浸渣经第二次酸浸并将 V^{5+} 还原为 V^{4+} ，以避免在除磷酸度下生成钒酸铁沉淀且减少了磷盐等沉淀对 V^{4+} 的包裹，避免钒损失，进一步提高了钒收率。同时，本发明采取小体积高酸浸方法，不仅能提高钒浸出率，还能降低酸耗和减少后续用碳酸钠调高pH值的用量；再以逆流酸浸方式，将净化低钒氧化液返回作为第一次酸浸除杂泥的浸取液，既减少水耗，又利用其中的酸而减少酸耗，还提高了第一次酸浸净化液的钒浓度。

[0029] 本发明以铁盐为除磷剂,在pH为2.8-3.0的条件下,搅拌1-2h,获得低磷含量的净化高钒液,然后按酸性铵盐或硫酸水解方法,将第一次酸浸净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液按比例混合为沉钒液进行沉钒,得到红钒后经熔化冷却为片状 V_5O_2 。本发明将除杂泥处理得到净化高钒液、净化低钒氧化液和残渣,净化高钒液最终制备得到片状 V_5O_2 ,净化低钒氧化液最终返回步骤1循环使用,残渣经处理后用于建材原料,本发明的方法成本低、收率高,高效地将除杂泥资源化利用。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0031] 本发明的技术方案,具体可以按照以下方式实施。

[0032] 除杂泥资源化利用的方法,包括如下步骤:

[0033] a. 将除杂泥和溶剂按1:3-4g/ml的比例混匀后加入除磷剂,除杂泥中P含量:除磷剂中Fe含量=1:0.65-0.85mol,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0034] b. 按步骤a中除杂泥量:水=1:0.7-0.9g/ml、步骤a中除杂泥量:硫酸=100:0.05-0.07g/ml的比例将步骤a得到的低酸浸渣与水 and 硫酸混匀后搅浸,得到浆液;

[0035] c. 按步骤a中除杂泥量:浆液=1:1.3-1.7g/ml的比例用水稀释浆液,然后按步骤a中低酸浸渣中V含量:还原剂=1:1.2-1.5mol的比例向稀释后的浆液中加入还原剂搅浸,然后调节其pH为2.8-3.0,充分反应后固液分离,得到分离钒液和残渣;

[0036] d. 按氧化剂:步骤c中还原剂=1:1.3-1.6mol的比例向分离钒液中加入氧化剂,煮沸反应充分后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液按酸性铵盐或硫酸水解法制备得到 V_5O_2 。

[0037] 上述步骤a中,所述除杂泥为对钠化焙烧-水浸液中加入钙盐、铝盐或铁盐等进行除磷、硅等杂质制备净化液时,产生的除杂泥;除杂泥中化学成分按质量百分比为:钒3-5%,磷0.6-2.0%,水>40%,其余为钙、硅、钠、铁、铝等杂质。

[0038] 优选的是,上述步骤a中,所述溶剂为水或步骤d得到的净化低钒氧化液;除磷剂为硫酸铁、氯化铁中至少一种;为了减少成本,更优选的是,步骤a中,当所述溶剂为步骤d得到的净化低钒氧化液时,可以不再添加除磷剂,利用净化低钒氧化液中的除磷剂除磷。

[0039] 为了进一步的使反应充分进行,提高钒收率,因此优选的是,上述步骤a中,加入除磷剂的方式为边搅拌边加入;硫酸浓度为90-98%。

[0040] 为了使反应更加充分,因此优选的是,上述步骤b中,所述搅浸为直接加热至微沸状态反应10-15min或水浴加热至80℃-沸腾反应30-40min;更有选的是,上述直接加热为在调温电炉或可调温电热板上操作,水浴加热设备为具备调温和恒温功能的设备。

[0041] 上述步骤c中,所述还原剂为硫酸亚铁、氯化亚铁、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、草酸中至少一种;所述步骤a中低酸浸渣中V含量=步骤a中除杂泥中V含量-步骤a中得到的净化高钒液中V含量。

[0042] 为了使反应更加彻底,更高效的资源化利用除杂泥,因此优选的是,上述步骤c中,

搅浸时间为20-40min; ,使用pH为2.8-3.0的硫酸溶液洗涤残渣3-5次后,将残渣用于建材原料或归于弃渣。

[0043] 为了保证实验顺利进行,更好的保证实验效果,因此优选的是,上述步骤a和c中,使用浓硫酸或稀释1-2倍后的浓硫酸调节pH,浓硫酸浓度为90-98%,调节pH之后的反应需要在搅拌状态下进行,搅拌速度为300-400r/min,反应时间为1-2h;更优选的是,调节pH为2.8-3.0后等待20min,溶液pH仍为2.8-3.0。

[0044] 为了保证实验效果,因此优选的是,上述步骤d中,煮沸后反应5-8min。

[0045] 上述步骤d中,所述酸性铵盐或硫酸水解法为将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0046] 下面通过实际的例子对本发明的技术方案和效果做进一步的说明。

[0047] 实施例

[0048] 本发明提供4组采用本发明方法资源化利用除杂泥的实施例,其工艺流程图如图1所示。

[0049] 实施例1

[0050] 除杂泥资源化利用的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0051] a. 将除杂泥100g ($V\%=3.61\%$, $P\%=0.818\%$) 和水300mL在500mL烧杯中混匀后,在搅拌状态下加入硫酸铁4.5g,然后调节其pH为2.8-3.0,再搅拌1.5h (搅拌速度为350r/min),固液分离得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0052] b. 将步骤a得到低酸浸渣置于500ml烧杯中,加入水80ml和硫酸6ml混匀后加热至微沸12min,得到浆液;

[0053] c. 按浆液稀释至150ml,加入硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 5.0g搅浸0.5h,然后用碳酸钠溶液 (150g/L) 调节其pH为2.8-3.0,再搅拌1h后固液分离,得到分离钒液和残渣,用 $pH=2.9 \pm 0.1$ 硫酸溶液洗涤残渣4次后将残渣返回用于建材原料;

[0054] d. 在分离钒液的烧杯中,加入氯酸钠0.45g,煮沸7min后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0055] 结果检验:净化高钒液中V含量为8.25g/L、P含量为18.0mg/L;净化低钒氧化液中V含量为1.82g/L、P含量为22.4mg/L;残渣中V含量为0.295%;最终钒浸出收率为96.63%,净化高钒液中磷浸出率为0.77%。

[0056] 实施例2

[0057] 除杂泥资源化利用的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0058] a. 将除杂泥100g ($V\%=3.61\%$, $P\%=0.818\%$) 和实施例1所得的净化低钒氧化液323mL在500mL烧杯中混匀后,用浓硫酸调节其pH为2.8-3.0,再搅拌2h (搅拌速度为350r/min),固液分离得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0059] b. 将步骤a得到低酸浸渣置于500ml烧杯中,加入水80ml和硫酸6ml混匀后置于水浴90℃热浸30min,得到浆液;

[0060] c. 按浆液稀释至150ml,加入焦亚硫酸钠1.2g搅浸40min,然后用碳酸钠溶液 (150g/L) 调节其pH为2.8-3.0,再搅拌1.5h后固液分离,得到分离钒液和残渣,用 $pH=2.9 \pm$

0.1硫酸溶液洗涤残渣4次后将残渣返回用于建材原料；

[0061] d.在分离钒液的烧杯中,加入过硫酸铵4.5g,煮沸8min后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0062] 结果检验:净化高钒液中V含量为9.06g/L、P含量为23.8mg/L;净化低钒氧化液中V含量为2.13g/L、P含量为20.9mg/L;残渣中V含量为0.324%;最终钒浸出收率为96.74%,净化高钒液中磷浸出率为1.08%。

[0063] 实施例3

[0064] 除杂泥资源化利用的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0065] a.将除杂泥100g (V%=3.89%,P%=1.67%) 和实施例2所得的净化低钒氧化液333mL在500mL烧杯中混匀后,在搅拌状态下加入硫酸铁8.5g,然后调节其pH为2.8-3.0,再搅拌2h(搅拌速度为350r/min),固液分离得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0066] b.将步骤a得到低酸浸渣置于500ml烧杯中,加入水90ml和浓硫酸7ml混匀后加热至微沸12min,得到浆液;

[0067] c.按浆液稀释至150ml,加入亚硫酸钠1.4g搅浸0.5h,然后用碳酸钠溶液(150g/L)调节其pH为2.8-3.0,再搅拌1.5h后固液分离,得到分离钒液和残渣,用pH=2.9±0.1硫酸溶液洗涤残渣4次后将残渣返回用于建材原料;

[0068] d.在分离钒液的烧杯中,加入氯酸钠0.55g,煮沸7min后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0069] 结果检验:净化高钒液中V含量为10.15g/L、P含量为22.4mg/L;净化低钒氧化液中V含量为1.66g/L、P含量为25.3mg/L;残渣中V含量为0.266%;最终钒浸出收率为95.46%,净化高钒液中磷浸出率为0.51%。

[0070] 实施例4

[0071] 除杂泥资源化利用的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0072] a.将除杂泥100g (V%=4.09%,P%=1.49%) 和实施例3所得的净化低钒氧化液333mL在500mL烧杯中混匀后,在搅拌状态下加入硫酸铁7.5g,然后调节其pH为2.8-3.0,再搅拌2h(搅拌速度为350r/min),固液分离得到净化高钒液和低酸浸渣;

[0073] b.将步骤a得到低酸浸渣置于500ml烧杯中,加入水80ml和浓硫酸6ml混匀后加热至微沸12min,得到浆液;

[0074] c.按浆液稀释至150ml,加入焦亚硫酸钠1.4g搅浸40min,然后用碳酸钠溶液(150g/L)调节其pH为2.8-3.0,再搅拌1.5h后固液分离,得到分离钒液和残渣,用pH=2.9±0.1硫酸溶液洗涤残渣4次后将残渣返回用于建材原料;

[0075] d.在分离钒液的烧杯中,加入氯酸钠0.70g,煮沸8min后得到净化低钒氧化液;将步骤a得到净化高钒液与钒浓度更高的钠化焙烧-水浸净化液混合后沉钒,固液分离得到红钒,红钒经熔化冷却后得到片状 V_5O_2 。

[0076] 结果检验:净化高钒液中V含量为9.32g/L、P含量为20.9mg/L;净化低钒氧化液中V含量为2.53g/L、P含量为23.8mg/L;残渣中V含量为0.365%;最终钒浸出收率为97.07%,净化高钒液中磷浸出率为0.55%。

[0077] 上述实施例1-4中,以净化高钒液钒量与净化低钒氧化液中钒量之和占所取除杂泥中钒量的百分比作为钒浸出收率;由此可见,本发明方法的实施例钒浸出收率为95.46-97.07%、残渣钒含量为0.266-0.365%、净化高钒液的磷浓度为18.0-23.8mg/L、净化高钒液磷浸出率为0.51-1.08%。

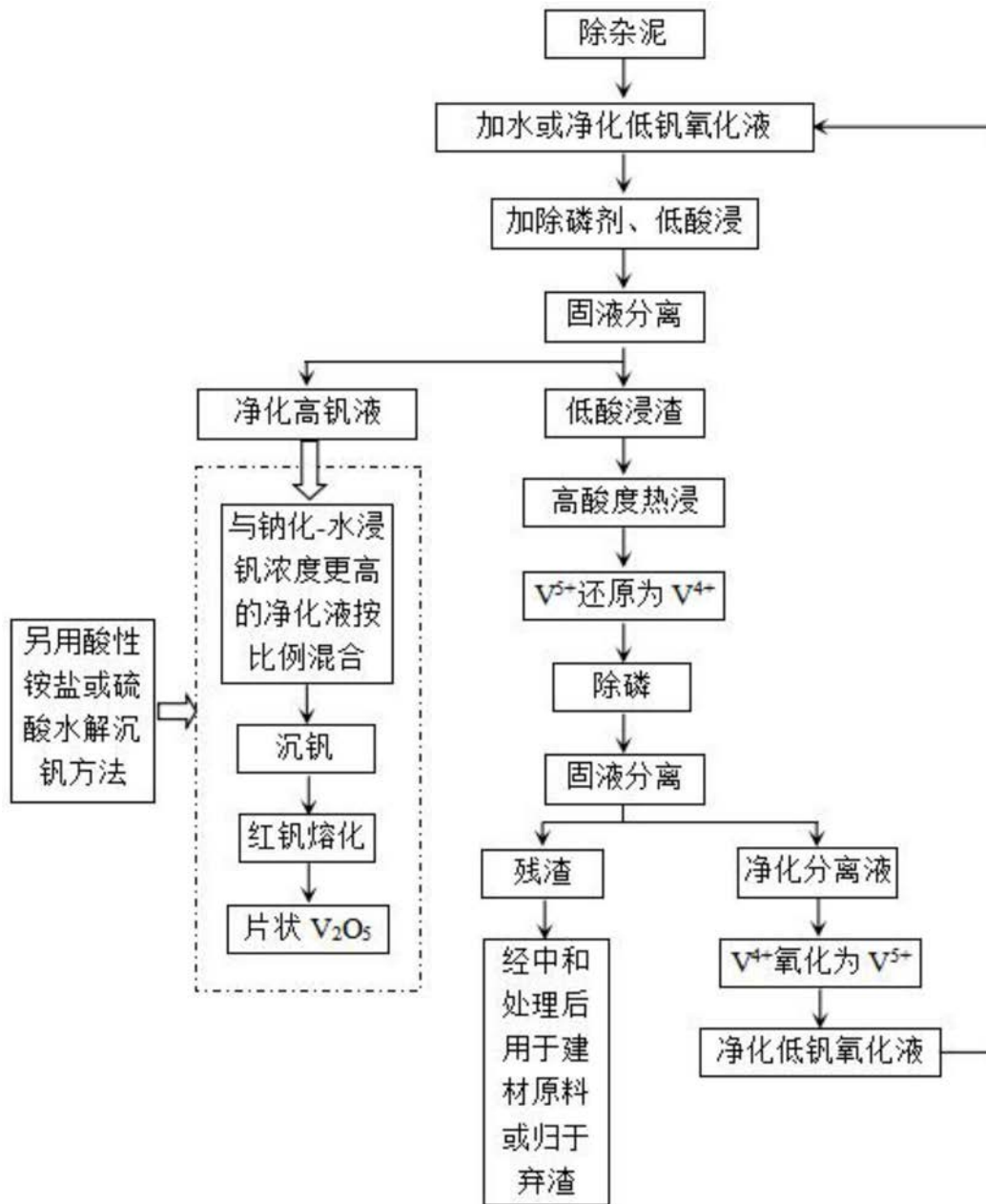


图1