



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115571913 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 06

(21) 申请号 202211100036.8

(22) 申请日 2022.09.09

(71) 申请人 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司

地址 617000 四川省攀枝花市东区桃源街90号

(72) 发明人 饶玉忠 付自碧 伍金树 蒋霖

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

专利代理师 刘小峰 陈黎明

(51) Int. Cl.

C01G 31/02 (2006.01)

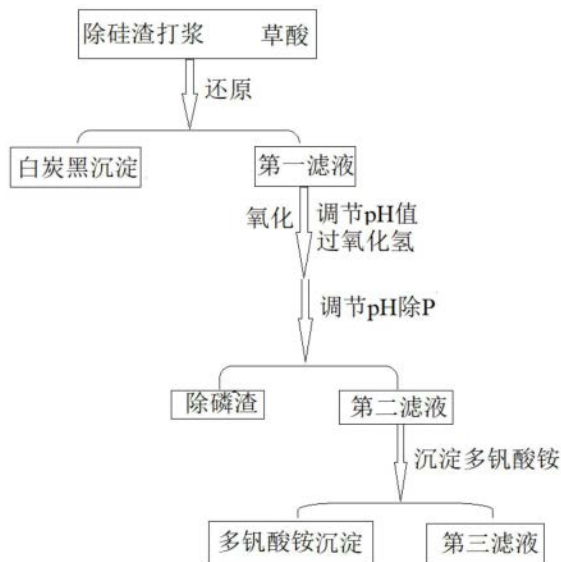
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 发明名称

一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,包括:将除硅渣打浆制成打浆液后加入草酸,在第一温度下将V5+还原为V4+,固液分离后得到白炭黑沉淀和第一滤液;向第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值,利用过氧化氢将V4+氧化成V5+,然后继续调节pH除P,固液分离后得到除磷渣和第二滤液;调节第二滤液的pH值和加铵量并加热反应沉淀多钒酸铵,得到多钒酸铵沉淀和第三滤液;将多钒酸铵沉淀煅烧得到五氧化二钒,调节第三滤液的pH值沉淀Al,得到铝沉淀和第四滤液,第四滤液可用作为钒渣熟料碳酸化浸出的浸出剂。该方法钒回收率高,副产物无污染,固废少,绿色环保。



1. 一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,包括:

步骤一 将除硅渣打浆制成打浆液后加入草酸,在第一温度下将 $V^{5+}$ 还原为 $V^{4+}$ ,固液分离后得到白炭黑沉淀和第一滤液;

步骤二 向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值,利用过氧化氢将 $V^{4+}$ 氧化成 $V^{5+}$ ,然后继续调节pH除P,固液分离后得到除磷渣和第二滤液;

步骤三 调节所述第二滤液的pH值和加铵量并加热反应沉淀多钒酸铵,得到多钒酸铵沉淀和第三滤液;

步骤四 将所述多钒酸铵沉淀煅烧得到五氧化二钒,调节所述第三滤液的pH值沉淀Al,得到铝沉淀和第四滤液。

2. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤一中,所述打浆液的固液比为0.5~1.5;以质量比计,草酸加入量为 $H_2C_2O_4/V=2\sim 3$ ;所述第一温度为 $100\sim 120^\circ C$ ;反应的pH值为 $0\sim 2$ ;还原反应时间为 $30\text{min}\sim 60\text{min}$ 。

3. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤一还包括:所述白炭黑用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

4. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤二中,向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值为 $2.8\sim 3.2$ ;以摩尔比计,过氧化氢加入量为 $H_2O_2/V=0.6\sim 1.2$ ;氧化反应温度为 $60\sim 80^\circ C$ ;氧化反应时间为 $30\text{min}\sim 60\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤二中,继续调节pH除P包括:采用碳酸氢铵调节溶液pH为 $3.5\sim 4$ 。

6. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤二还包括:所述除磷渣用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

7. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤三中,以摩尔比计,所述加铵量按照溶液中 $NH^+/V=1\sim 1.5$ 得到;调节所述第二滤液的pH值至 $1.4\sim 1.8$ ;加热反应的温度为 $90\sim 99^\circ C$ ;加热反应时间为 $60\text{min}\sim 90\text{min}$ 。

8. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤三还包括:所述多钒酸铵沉淀用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

9. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤四中,调节所述第三滤液的pH值至 $4\sim 5$ 。

10. 根据权利要求1所述的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其特征在于,步骤四还包括:所述铝沉淀用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

## 一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工生产技术领域,具体涉及一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法。

### 背景技术

[0002] 钒是一种非常稀有的金属元素,主要应用于钢铁行业,以改善钢材产品的强度、韧性等性能,钒在化工,储能,医药领域也有着广泛的应用,钒具有很高的经济价值。目前对于钒的提取多采用钠化提钒工艺和碳酸化提钒工艺,由于浸出液呈弱碱性的特性,使得浸出液中含有部分硅,为获得纯度较高的钒产品,需要针对浸出液进行除硅操作。除硅操作得到的除硅渣中钒含量较高,需要对除硅渣中的钒进行回收。

[0003] 现有技术中,针对除硅渣的处理方法一般是借鉴钒渣提钒的方法,该方法仍具有钒损较高,固废多,氨氮废水多等缺点。

[0004] 专利文献公开了一种从除硅渣中回收钒的方法,包括:将除硅渣与助溶剂混匀,并将混合物在1200℃以上的高温条件下进行有氧焙烧,得到含钒熟料,其中,按照重量百分比计,除硅渣包括 $Al_2O_3$ :15~30%、 $SiO_2$ :15~40%、TV:5~25%,助溶剂为可溶性的钠盐并且控制助溶剂中钠离子与除硅渣中钒元素的摩尔比为1~10;将含钒熟料破碎后置于水中进行浸出,过滤得到含钒溶液;调节含钒溶液的pH,然后加入可溶性铵盐进行沉钒,得到钒酸铵;煅烧分解钒酸铵,得到五氧化二钒。其能实现直接从高铝、高硅的除硅渣中回收钒,并且获得五氧化二钒含量达到99%以上的高纯度五氧化二钒,具有工艺简单易用、设备要求低、操作方便、适应性广、成本低等优点。然而,由于其采用了有氧焙烧以及采用钠盐作为助溶剂的方式,导致其能耗较高,成本很高,同时对环境不友好。

[0005] 基于此,现有技术仍然有待改进。

### 发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,以解决现有技术的除硅渣钒资源回收时的能耗高,成本高等技术问题。

[0007] 根据本发明的一些实施例,提出一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,包括:

[0008] 步骤一 将除硅渣打浆制成打浆液后加入草酸,在第一温度下将 $V^{5+}$ 还原为 $V^{4+}$ ,固液分离后得到白炭黑沉淀和第一滤液;

[0009] 步骤二 向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值,利用过氧化氢将 $V^{4+}$ 氧化成 $V^{5+}$ ,然后继续调节pH除P,固液分离后得到除磷渣和第二滤液;

[0010] 步骤三 调节所述第二滤液的pH值和加铵量并加热反应沉淀多钒酸铵,得到多钒酸铵沉淀和第三滤液;

[0011] 步骤四 将所述多钒酸铵沉淀煅烧得到五氧化二钒,调节所述第三滤液的pH值沉淀Al,得到铝沉淀和第四滤液。

[0012] 进一步地,步骤一中,所述打浆液的固液比为0.5~1.5;以质量比计,草酸加入量为 $H_2C_2O_4/V=2\sim 3$ ;所述第一温度为100~120℃;反应的pH值为0~2;还原反应时间为30min

~60min。

[0013] 进一步地,步骤一还包括:所述白炭黑用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0014] 进一步地,步骤二中,向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值为2.8~3.2;以摩尔比计,过氧化氢加入量为 $H_2O_2/V=0.6\sim 1.2$ ;氧化反应温度为60~80℃;氧化反应时间为30min~60min。

[0015] 进一步地,步骤二中,继续调节pH除P包括:采用碳酸氢铵调节溶液pH为3.5~4。

[0016] 进一步地,步骤二还包括:所述除磷渣用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0017] 进一步地,步骤三中,以摩尔比计,所述加铵量按照溶液中 $NH_4^+/V=1\sim 1.5$ 得到;调节所述第二滤液的pH值至1.4~1.8;加热反应的温度为90~99℃;加热反应时间为60min~90min。

[0018] 进一步地,步骤三还包括:所述多钒酸铵沉淀用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0019] 进一步地,步骤四中,调节所述第三滤液的pH值至4~5。

[0020] 进一步地,步骤四还包括:所述铝沉淀用清水洗一次,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0021] 进一步地,第四滤液可用作为钒渣熟料碳酸化浸出的浸出剂。

[0022] 采用上述技术方案,本发明至少具有如下有益效果:

[0023] 本发明提供的钒液除硅渣中钒资源回收的方法,除硅渣打浆后加入草酸在高温下还原V(+5)为V(+4),同时在低pH下沉淀白炭黑,然后用碳酸氢铵或碳酸铵调节溶液pH值,用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5),再用碳酸氢铵调节溶液pH除P,固液分离后液体调节pH和加铵量加热沉淀多钒酸铵,沉钒后液用碳酸氢钠调节pH值沉淀Al,沉Al后液中含有较高的钠,可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。该方法钒回收率高,副产物无污染,固废少,绿色环保。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1示出了本发明一些实施例所公开的钒液除硅渣中钒资源回收的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0026] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明实施例进一步详细说明。

[0027] 需要说明的是,本发明实施例中所有使用“第一”和“第二”的表述均是为了区分两个相同名称非相同的实体或者非相同的参量,可见“第一”“第二”仅为了表述的方便,不应理解为对本发明实施例的限定,后续实施例对此不再一一说明。

[0028] 如图1所示,本发明一些实施例公开了一种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,包括:

[0029] 步骤一 将除硅渣打浆制成打浆液后加入草酸,在第一温度下将 $V^{5+}$ 还原为 $V^{4+}$ ,固液分离后得到白炭黑沉淀和第一滤液;

[0030] 其中,所述打浆液的固液比为0.5~1.5(打浆溶液/除硅湿渣);以质量比计,草酸加入量为 $H_2C_2O_4/V=2\sim 3$ ;所述第一温度为 $100\sim 120^\circ C$ ;反应的pH值为0~2(可用草酸/碳酸氢铵调节);还原反应时间为30min~60min。

[0031] 其中,所述白炭黑可以用清水洗一次,洗水量可以为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0032] 步骤二 向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值,利用过氧化氢将 $V^{4+}$ 氧化成 $V^{5+}$ ,然后继续调节pH除P,固液分离后得到除磷渣和第二滤液;

[0033] 其中,向所述第一滤液中加入碳酸氢铵和/或碳酸铵调节溶液pH值为2.8~3.2;以摩尔比计,过氧化氢加入量为 $H_2O_2/V=0.6\sim 1.2$ ;氧化反应温度为 $60\sim 80^\circ C$ ;氧化反应时间为30min~60min。

[0034] 继续调节pH除P包括:采用碳酸氢铵调节溶液pH为3.5~4。

[0035] 其中,所述除磷渣可以用清水洗一次,洗水量为打浆液的10%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0036] 步骤三 调节所述第二滤液的pH值和加铵量并加热反应沉淀多钒酸铵,得到多钒酸铵沉淀和第三滤液;

[0037] 以摩尔比计,所述加铵量按照溶液中 $NH_4^+/V=1\sim 1.5$ 得到,即步骤一和步骤二中加入的铵也纳入计算;可用50%硝酸调节所述第二滤液的pH值至1.4~1.8;加热反应的温度为 $90\sim 99^\circ C$ ;加热反应时间为60min~90min。

[0038] 其中,所述多钒酸铵沉淀可用清水洗一次,洗水量为打浆液的40%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0039] 步骤四 将所述多钒酸铵沉淀煅烧得到五氧化二钒,调节所述第三滤液的pH值至4~5沉淀Al,得到铝沉淀和第四滤液;

[0040] 其中,所述铝沉淀用清水洗一次,洗水量为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。

[0041] 本发明实施例中,提供给了—种钒液除硅渣中钒资源回收的方法,其中,钒液除硅渣(含水率为50%~90%),包括钠化钒液和碳酸化钒液的除硅渣,成分见下表1,除硅渣打浆后加入草酸在高温(高温酸性环境可增大草酸的还原性,还原的目的是生成白炭黑过程,避免高温低pH环境下水解沉钒)下将V(+5)还原为V(+4),同时在低pH下沉淀过滤获得白炭黑(SiO<sub>2</sub>含量≥95%),然后用碳酸氢铵或碳酸铵调节溶液pH值,利用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5),再用碳酸氢铵调节溶液pH除P,固液分离后液体调节pH和加铵量加热沉淀多钒酸铵,沉钒后液中钒<0.2g/L,多钒酸铵煅烧得到的五氧化二钒满足标准YB/T5304-2017,沉钒后液用碳酸氢钠调节pH值沉淀Al,沉Al后液中含有较高的钠,可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。

[0042] 表1除硅渣成分

[0043]

成分(%)	P	V	Al	Cr	Si	K	Na
-------	---	---	----	----	----	---	----

除硅渣	0.191	11.74	6.49	<0.1	7.98	0.221	18.8
-----	-------	-------	------	------	------	-------	------

[0044] 一些实施例中,用天平称量取100g含水率为75%的除硅渣,除硅渣按液固比0.5~1.5打浆后加入草酸,草酸加入系数为 $H_2C_2O_4/V=2\sim 3$ (质量比),然后在100℃~120℃温度下将V(+5)还原为V(+4),同时在pH为0~2下反应30min~60min沉淀过滤获得白炭黑,白炭黑用清水洗一次,洗水量为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。然后用碳酸氢铵或碳酸铵调节溶液pH值为2.8~3.2,利用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5),过氧化氢加入量为 $H_2O_2/V=0.6\sim 1.2$ ,反应温度为60℃~80℃,反应时间30min~60min。再用碳酸氢铵调节溶液pH3.5~4除P,除P渣用清水洗一次,洗水量为打浆液的10%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。钒溶液加入碳酸氢铵,加铵量 $NH^{4+}/V=1\sim 1.5$ ,用50%硝酸调节pH为1.4~1.8,在90℃~99℃温度下反应60min~90min沉淀多钒酸铵,多钒酸铵用清水洗一次,洗水量为打浆液的40%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉钒后液用碳酸氢钠调节pH为4~5沉淀A1,A1沉淀物用清水洗一次,洗水量为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉A1后液中含有较高的钠,可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。钒回收率高,副产物无污染,固废少,绿色环保。

#### [0045] 实施例1

[0046] 用天平称量取100g含水率为75%的除硅渣(干渣中V~12%,Si~10%,Al~9.75%,P~0.124%),除硅渣按液固比0.5打浆后加入草酸,草酸(7.5g)加入系数为 $H_2C_2O_4/V=2.5$ (质量比),然后在100℃温度下将V(+5)还原为V(+4),同时在pH为1下反应30min沉淀过滤获得白炭黑5.35g,白炭黑用清水洗一次,洗水量(12.5ml)为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。然后用碳酸氢铵(0.97g)调节溶液pH值为2.8,利用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5),过氧化氢(50% $H_2O_2$ 3.0ml)加入量为 $H_2O_2/V=0.7$ ,反应温度为80℃,反应时间30min。再用碳酸氢铵调节溶液pH为3.8除P,除P渣用清水洗一次,洗水量(5ml)为打浆液的10%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。再加入碳酸氢铵(3.65g),加铵量 $NH^{4+}/V=1.0$ ,用50%硝酸调节pH为1.4,在90℃温度下反应90min沉淀多钒酸铵,多钒酸铵(6.01g)用清水洗一次,洗水量(20ml)为打浆液的50%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉钒后液用碳酸氢钠调节pH为4~5沉淀A1和P,A1、P沉淀混合物用清水洗一次,洗水量(12.5ml)为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉A1后液中含有较高的钠,可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。

#### [0047] 实施例2

[0048] 用天平称量取100g含水率为60%的除硅渣(干渣中V~10%,Si~11%,Al~8.95%,P~0.144%),除硅渣按液固比1.0打浆后加入草酸,草酸(12g)加入系数为 $H_2C_2O_4/V=3.0$ (质量比),然后在100℃温度下将V(+5)还原为V(+4),同时在pH为2下反应60min沉淀过滤获得白炭黑9.42g,白炭黑用清水洗一次,洗水量(25ml)为打浆液的25%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。然后用碳酸氢铵调节溶液pH值为2.8,利用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5),过氧化氢(50% $H_2O_2$ )加入量为 $H_2O_2/V=1$ ,反应温度为60℃,反应时间60min。再用碳酸氢铵调节溶液pH为4除P,除P渣用清水洗一次,洗水量(10ml)为打浆液的10%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。再加入碳酸氢铵(8.55g),加铵量 $NH^{4+}/V=1.4$ ,用50%硝酸调节pH为1.8,在95℃温度下反应60min沉淀多钒酸铵,多钒酸铵(8.04g)用清水洗一次,洗水量(40ml)为打浆液的40%,洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉钒后液用碳酸氢钠调节pH为

4.5沉淀A1, A1沉淀混合物用清水洗一次, 洗水量(25ml)为打浆液的25%, 洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉A1后液中含有较高的钠, 可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。

[0049] 实施例3

[0050] 用天平称量取100g含水率为85%的除硅渣(干渣中V~14%, Si~13%, Al~9.95%, P~0.114%), 除硅渣按液固比1.0打浆后加入草酸, 草酸加入系数为 $H_2C_2O_4/V=2.5$ (质量比), 然后在100℃温度下将V(+5)还原为V(+4), 同时在pH为0下反应30min沉淀过滤获得白炭黑, 白炭黑用清水洗一次, 洗水量(25ml)为打浆液的25%, 洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。然后用碳酸氢铵调节溶液pH值为2.8, 利用过氧化氢将V(+4)氧化成V(+5), 过氧化氢(50% $H_2O_2$ )加入量为 $H_2O_2/V=1.2$ , 反应温度为80℃, 反应时间40min。再用碳酸氢铵调节溶液pH为3.8除P, 除P渣用清水洗一次, 洗水量(10ml)为打浆液的10%, 洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。再加入碳酸氢铵, 加铵量 $NH^{4+}/V=1.50$ , 用50%硝酸调节pH为1.6, 在95℃温度下反应90min沉淀多钒酸铵, 多钒酸铵用清水洗一次, 洗水量(40ml)为打浆液的40%, 洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉钒后液用碳酸氢钠调节pH为4.8沉淀A1, A1沉淀混合物用清水洗一次, 洗水量(25ml)为打浆液的25%, 洗涤滤液用作下一次打浆除硅渣。沉A1后液中含有较高的钠, 可用作碳酸化浸出钒的浸出剂。

[0051] 综上所述, 本发明实施例所公开的钒液除硅渣中钒资源回收的方法, 钒回收率高, 副产物无污染, 固废少; 废液可直接利用, 铵利用率高, 成本较低; 绿色环保。具有很好的市场应用前景。

[0052] 需要特别指出的是, 上述各个实施例中的各个组件或步骤均可以相互交叉、替换、增加、删减, 因此, 这些合理的排列组合变换形成的组合也应当属于本发明的保护范围, 并且不应将本发明的保护范围局限在所述实施例之上。

[0053] 以上是本发明公开的示例性实施例, 上述本发明实施例公开的顺序仅仅为了描述, 不代表实施例的优劣。但是应当注意, 以上任何实施例的讨论仅为示例性的, 并非旨在暗示本发明实施例公开的范围(包括权利要求)被限于这些例子, 在不背离权利要求限定的范围的前提下, 可以进行多种改变和修改。根据这里描述的公开实施例的方法权利要求的功能、步骤和/或动作不需以任何特定顺序执行。此外, 尽管本发明实施例公开的元素可以以个体形式描述或要求, 但除非明确限制为单数, 也可以理解为多个。

[0054] 所属领域的普通技术人员应当理解: 以上任何实施例的讨论仅为示例性的, 并非旨在暗示本发明实施例公开的范围(包括权利要求)被限于这些例子; 在本发明实施例的思路下, 以上实施例或者不同实施例中的技术特征之间也可以进行组合, 并存在如上所述的本发明实施例的不同方面的许多其它变化, 为了简明它们没有在细节中提供。因此, 凡在本发明实施例的精神和原则之内, 所做的任何省略、修改、等同替换、改进等, 均应包括在本发明实施例的保护范围之内。

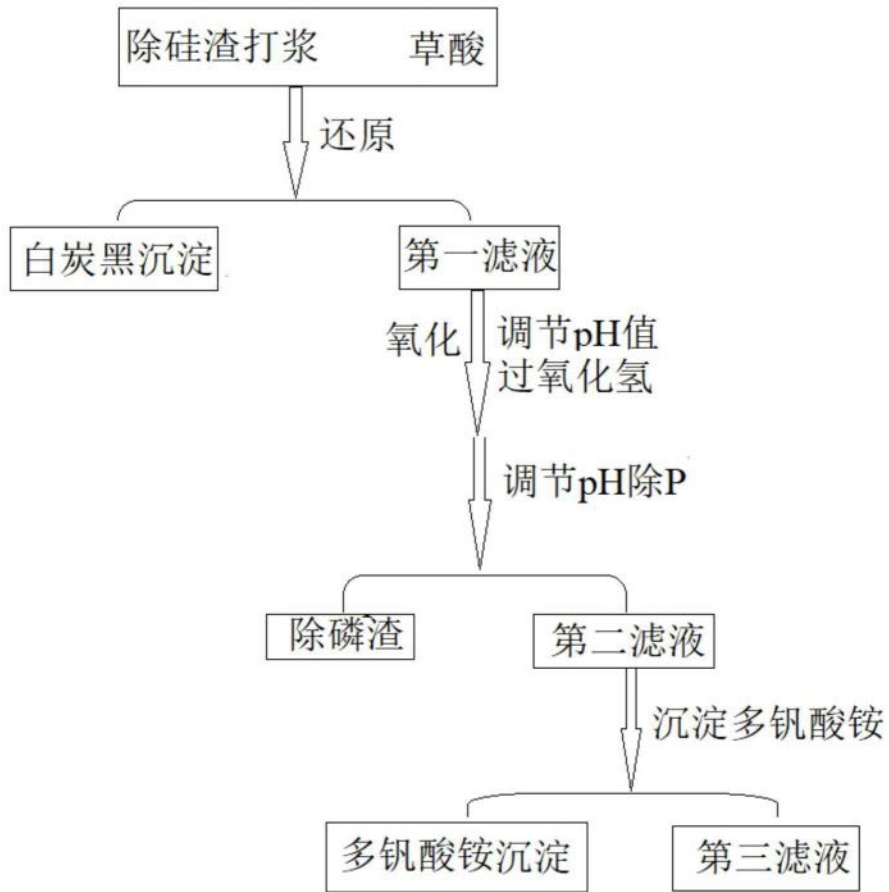


图1