



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114150165 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 08

(21) 申请号 202111550248.1 C22B 26/20 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.17 C01F 11/18 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所 B82Y 30/00 (2011.01)

地址 100190 北京市海淀区中关村北二街1号

申请人 承德信通首承科技有限责任公司 B82Y 40/00 (2011.01)

(72) 发明人 杜浩 陈庆恒 张函冠 吕页清  
王少娜 李秀雷 刘彪 高峰  
李成峰

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 陈小龙

(51) Int. Cl.  
C22B 34/22 (2006.01)  
C22B 7/04 (2006.01)

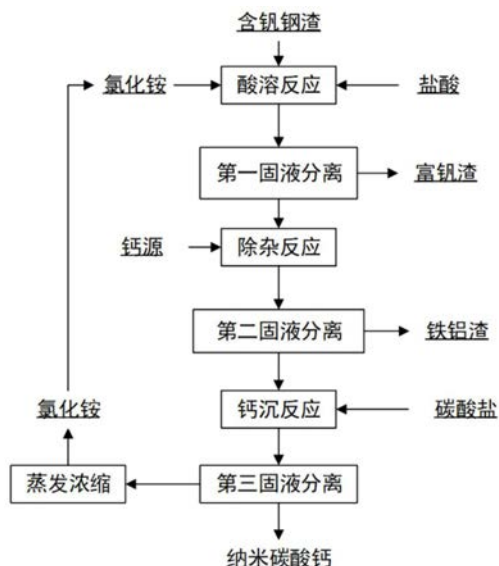
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法

(57) 摘要

本发明提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法通过酸溶反应实现了含钒钢渣中钒的富集和高效回收,杂质进入酸溶液;之后通过对酸溶液进行除杂反应和钙沉反应,得到了高附加值产品纳米碳酸钙;钙沉后液通过蒸发浓缩得到氯化铵,返回酸溶过程循环利用。该处理过程中无废水产生,是一种高效、清洁的含钒钢渣资源化利用方法,适用于大规模工业化生产,具有良好的应用前景。



1. 一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将氯化铵和盐酸的混合溶液与含钒钢渣混合,进行酸溶反应,经第一固液分离得到富钒渣和酸溶液;

(2) 混合步骤(1)所述酸溶液和钙源,进行除杂反应,经第二固液分离,得到铁铝渣和除杂液;

(3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸盐,进行钙沉反应,经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;

(4) 步骤(3)所述钙沉后液经蒸发浓缩得到氯化铵,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述混合溶液中氯化铵的浓度为3~5wt%;

优选地,所述混合溶液中盐酸的浓度为8~15wt%;

优选地,所述混合溶液的pH为1~2。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :1.5~2.5%, $CaO$ :30~50%, $SiO_2$ :20~30%, $TFe$ :1~5%, $Al_2O_3$ :10~20%;

优选地,所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的80%以上。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述酸溶反应的液固比为(3~5):1;

优选地,所述酸溶反应的温度为50~80℃。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述钙源包括氧化钙和/或氢氧化钙;

优选地,所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和钙源中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:(1.05~1.15)。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述除杂反应的温度为80~90℃;

优选地,所述除杂反应的时间为0.5~2h。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述碳酸盐包括碳酸铵和/或碳酸氢铵;

优选地,所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸盐中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:(1.05~1.15)。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述钙沉反应的搅拌速率为500~700r/min;

优选地,所述钙沉反应的温度为70~85℃;

优选地,所述钙沉反应的时间为1~2h;

优选地,所述碳酸盐在钙沉反应中连续加入。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述蒸发浓缩的温度为80~95℃;

优选地,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为40~55wt%。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将浓度为3~5wt%的氯化铵和浓度为8~15wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为(3~5):1混合,进行温度为50~80℃的酸溶反应,经第一固液分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1~2;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :1.5~2.5%,CaO:30~50%, $SiO_2$ :20~30%,TFe:1~5%, $Al_2O_3$ :10~20%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的80%以上;

(2) 混合步骤(1)所述酸溶液和钙源,进行温度为80~90℃的除杂反应0.5~2h,经第二固液分离,得到铁铝渣和除杂液;所述钙源包括氧化钙和/或氢氧化钙;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和钙源中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:(1.05~1.15);

(3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸盐,进行温度为70~85℃、搅拌速率为500~700r/min的钙沉反应1~2h,经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述碳酸盐包括碳酸铵和/或碳酸氢铵;所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸盐中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:(1.05~1.15);所述碳酸盐在钙沉反应中连续加入;

(4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为80~95℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为40~55wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

## 一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钒化工技术领域,尤其涉及一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法。

### 背景技术

[0002] 钒是一种重要的战略金属,由于其具有优良的物理化学性质,被广泛应用在冶金、化工等领。目前,钢铁行业通常利用冶炼钒钛磁铁矿所产生的含钒钢渣来作为提取钒的主要原料。含钒钢渣是冶炼钒钛磁铁矿的副产品,是含钒铁水炼钢所形成的含 $V_2O_5$ 在2~10%的钢渣(与钒渣相比其钙含量大),其产生过程有两种途径,一种是半钢中残存的钒经炼钢后氧化进入渣中,另一种是未经吹炼钒渣的铁水直接炼钢得到含钒钢渣。尽管含钒钢渣中钒品位较低,但仍是很有价值的钒资源,可作为提钒的重要原料。但是,含钒钢渣中,CaO和铁的含量非常高,而钒品位很低,且赋存形态复杂,弥散分布于多种矿物相中,难以直接选冶分离,因而含钒钢渣提钒难度相当大。目前,含钒钢渣提钒已成为当今的一个研究热点与难点。

[0003] 目前,含钒钢渣提钒主要有2种途径,一是含钒钢渣返回炼铁富集钒,炼出高含钒渣,再进一步提钒,即将含钒钢渣作为熔剂添加在烧结矿中进入高炉冶炼,钒溶于铁水中,经吹钒得到高品位钒渣,作为提钒或冶炼钒铁合金的原料。该工艺虽然能回收铁、锰等有价值元素,同时降低铁钢比的能耗,但易造成磷在铁水中循环富集,加重钢渣脱磷任务;且钢渣杂质多,有效CaO含量相对较低,会降低烧结矿品位,增加炼铁过程能耗,因此该方法未能得到推广。另一种含钒钢渣的处理方法是直接提钒法,有钠化焙烧、钙化焙烧、降钙焙烧和直接酸浸等工艺。其中,钠化焙烧是以食盐或苏打为添加剂,通过焙烧将低价钒氧化为5价钒的可溶性钠盐,采用水或碳酸化浸出。该工艺优点在于钢渣的处理量大,工艺技术成熟。但钠化焙烧一方面存在钠盐消耗较大,焙烧过程中若选择含氯离子的钠盐将会产生有害气体;另一方面该工艺对含钒钢渣中V和Ca品位有严格要求,不适宜 $V_2O_5$ 含量低、CaO含量高的钢渣。钙化焙烧是以石灰等作焙烧熔剂,采用碳酸化浸出等浸出钒。此法具有不产生有害气体、炉料不结块、粘料不结圈等优点;但钙化焙烧对物料具有一定的选择性,对于普通钢渣存在转化率低、成本高,此外由于除磷困难,钙化焙烧提钒不适用于高磷含钒钢渣。

[0004] Amiri提出了降钙焙烧—浸出提钒,在焙烧过程中添加磷酸盐和钠盐,促使钢渣中的CaO与磷酸盐结合生成微溶于水的磷酸钙,而钒氧化物则与钠盐结合生成水溶性的含钒钠盐,实现钢渣中CaO和钒氧化物的分离。降钙焙烧虽然可以减少酸浸过程中的酸耗,但是在焙烧过程中由于钢渣中CaO含量较高所需磷酸盐的配比较大,导致焙烧成本较高。

[0005] CN103131867A公开了一种含钒钢渣提钒的方法,所述方法包括选矿预处理、常温常压下不焙烧选择性分段酸浸、含钒酸浸液的净化与富集三大步骤。此方法加入了选矿操作,不需要高温焙烧,处理过程中有效杜绝了 $Cl_2$ 、HCl、 $SO_2$ 、粉尘等大气污染物,并降低了废水产生量和排放量。但是含钒钢渣渣系组成复杂,选矿不易显著分离,且常温常压浸取反应速度慢且耗酸较多,导致生产成本偏高,产品效益降低。

[0006] CN102071321A公开了一种用高碱度的氢氧化钾介质从含钒钢渣中提取钒、铬的方法,钢渣与水、氢氧化钾一道加入反应器,在常压条件下进行分解再将得到的反应浆料用稀释剂进行冷却稀释,得到含氢氧化钾、钒酸钾、硅酸钾、铬酸钾以及尾渣的混合浆料;控制混合浆料的氢氧化钾碱度 $\geq 100\text{g/L}$ ,在 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 对混合浆料进行保温过滤分离,得到尾渣和含钒、铬的水溶液。此方法不需要高温焙烧,反应温度为 $160\sim 240^\circ\text{C}$ ,湿法提钒铬,过程中有效杜绝了 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、粉尘等大气污染物,并降低了废水产生量和排放量;缺点是 $\text{KOH}$ 介质价格昂贵,而 $\text{KOH}$ 与钢渣的质量比为 $3:1\sim 5:1$ 、反应碱浓度为 $60\%\sim 90\%$ ,则损耗的 $\text{KOH}$ 介质较多,导致生产成本偏高,产品效益降低。

[0007] CN107090549A公开了一种含钒钢渣提钒的方法,采用低温钠化焙烧~加压酸浸的方法处理含钒钢渣。含钒钢渣在焙烧过程中添加助剂以实现低温钠化焙烧,焙烧产物采用加压酸浸代替传统的热热水浸出方式,提高钒浸出效率。该反应焙烧过程能耗低、浸出工序废水排放量小;缺点是需要添加助溶剂 $\text{CaF}_2$ 来参与反应,反应后固废对环境有害;且加压浸出生产成本低,且终渣中残余的V量较高。

[0008] 因此,开发一种生产成本低、从含钒钢渣中高效回收钒并且可以回收得到纳米级高纯碳酸钙的方法具有重要意义。

## 发明内容

[0009] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法通过酸溶反应实现了含钒钢渣中钒的富集和高效回收,之后通过对酸溶液进行除杂反应和钙沉反应,得到了高附加值产品纳米碳酸钙;而且处理过程中无废水产生,是一种清洁的含钒钢渣资源化利用方法。

[0010] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0011] 本发明提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

[0012] (1) 将氯化铵和盐酸的混合溶液与含钒钢渣混合,进行酸溶反应,经第一固液分离得到富钒渣和酸溶液;

[0013] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和钙源,进行除杂反应,经第二固液分离,得到铁铝渣和除杂液;

[0014] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸盐,进行钙沉反应,经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;

[0015] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经蒸发浓缩得到氯化铵,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0016] 本发明所述从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法利用氯化铵和盐酸形成氯化物体系的缓冲溶液,不仅可以保证含钒钢渣酸溶反应在稳定的pH条件下进行,而且铵根离子可以有效抑制含钒钢渣中钒的溶出,从而使其他杂质大部分溶解进入酸溶液,并得到富钒渣。本发明所述方法还包括将提钒后的酸溶液与钙源混合进行除杂反应,除去溶液中的铁铝等杂质,之后经钙沉反应,制备得到了高纯度纳米级碳酸钙;钙沉后液经过蒸发浓缩得到的氯化铵返回步骤(1)进行循环回用,整个处理过程中无废水排放,是一种清洁的含钒钢渣资源化利用方法。

[0017] 本发明步骤(4)钙沉后液经过蒸发浓缩得到的氯化铵产量较多时,除返回步骤(1)进行循环利用外,也可以分一部分作为产品外售。

[0018] 优选地,步骤(1)所述混合溶液中氯化铵的浓度为3~5wt%,例如可以是3wt%,3.1wt%、3.2wt%、3.6wt%、3.8wt%、4.0wt%、4.2wt%、4.5wt%、4.8wt%或5wt%,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0019] 优选地,所述混合溶液中盐酸的浓度为8~15wt%,例如可以是8wt%、8.1wt%、8.8wt%、9wt%、9.8wt%、10wt%、11.2wt%、13wt%、14.8wt%或15wt%,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0020] 优选地,所述混合溶液的pH为1~2,例如可以是1、1.1、1.2、1.5、1.7、1.8、1.9或2,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0021] 本发明优选氯化铵和盐酸的混合溶液的pH为1~2,属于弱酸范围,其中的铵根离子可以抑制含钒钢渣中钒的溶出,从而保证酸溶反应后富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量达到3%以上,从而具备工业化提钒的价值。当pH小于1,会导致钒的富集效果变差,钒回收率降低,进而导致后续钙沉反应得到的纳米碳酸钙的纯度降低;当pH大于2,会导致富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量降低,进而导致钒的回收率降低。

[0022] 优选地,步骤(1)所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :1.5~2.5%,CaO:30~50%, $SiO_2$ :20~30%,TFe:1~5%, $Al_2O_3$ :10~20%;其中 $V_2O_5$ :1.5~2.5%,例如可以是1.5%、1.6%、1.8%、1.9%、2%、2.2%、2.4%或2.5%;CaO:30~50%,例如可以是30%、32%、35%、37%、40%、45%、48%、49%或50%; $SiO_2$ :20~30%,例如可以是20%、21%、22%、24%、25%、27%、28%或30%;TFe:1~5%,例如可以是1%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%、4.5%或5%; $Al_2O_3$ :10~20%,例如可以是10%、11%、12%、14%、15%、17%、18%、19%或20%,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0023] 优选地,所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的80%以上,例如可以是80%、81%、82%、85%、88%、90%、92%、95%或98%。

[0024] 优选地,步骤(1)所述酸溶反应的液固比为(3~5):1,例如可以是3:1、3.1:1、3.5:1、4:1、4.5:1、4.8:1或5:1,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。本发明所述液固比的单位为ml/g。

[0025] 优选地,所述酸溶反应的温度为50~80℃,例如可以是50℃、52℃、55℃、60℃、66℃、72℃或80℃,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0026] 优选地,步骤(2)所述钙源包括氧化钙和/或氢氧化钙。

[0027] 优选地,所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和钙源中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:(1.05~1.15),例如可以是2:1.05、2:1.09、2:1.13、2:1.14或2:1.15,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0028] 本发明优选所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和钙源中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:(1.05~1.15)

[0029] 优选地,步骤(2)所述除杂反应的温度为80~90℃,例如可以是80℃、81℃、83℃、86℃、88℃、89℃或90℃,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0030] 优选地,所述除杂反应的时间为0.5~2h,例如可以是0.5h、0.6h、0.9h、1.2h、1.6h、1.9h或2h,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0031] 本发明对所述第一固液分离、第二固液分离和第三固液分离没有特殊限制,可以采用本领域公知的手段进行,例如可以是过滤、抽滤或离心等。

[0032] 优选地,步骤(3)所述碳酸盐包括碳酸铵和/或碳酸氢铵。

[0033] 优选地,所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸盐中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:(1.05~1.15),例如可以是1:1.05、1:1.09、1:1.13、1:1.14或1:1.15,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0034] 本发明优选所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸盐中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:(1.05~1.15),可以使除杂液中的钙离子完全反应,制备得到纳米碳酸钙。

[0035] 优选地,所述钙沉反应的搅拌速率为500~700r/min,例如可以是500r/min、550r/min、580r/min、600r/min、655r/min、670r/min、680r/min或700r/min,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0036] 本发明优选所述钙沉反应的搅拌速率为500~700r/min,搅拌速率太低,会导致形成的碳酸钙粒度加大;搅拌速率太高,则反应能耗较大。

[0037] 优选地,步骤(3)所述钙沉反应的温度为70~85℃,可以是70℃、75℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃或85℃,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0038] 优选地,所述钙沉反应的时间为1~2h,例如可以是1h、1.2h、1.3h、1.5h、1.7h、1.8h、1.9h或2h,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0039] 本发明优选所述钙沉反应的温度为70~85℃,钙沉反应的时间为1~2h,过高的反应温度和过长的反应时间均会导致形成的碳酸钙粒度较大,而过低的反应温度和过短的反应时间则无法形成纳米碳酸钙。

[0040] 优选地,所述碳酸盐在钙沉反应中连续加入。

[0041] 本发明优选所述碳酸盐在钙沉反应中连续加入,而非一次性加入,这样可以保证形成的碳酸钙粒度小,得到纳米级碳酸钙。

[0042] 优选地,步骤(4)所述蒸发浓缩的温度为80~95℃,例如可以是80℃、81℃、83℃、90℃、93℃、94℃或95℃,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0043] 优选地,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为40~55wt%,例如可以是40wt%、41wt%、45wt%、48wt%、50wt%、51wt%、52wt%、53wt%或55wt%,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0044] 作为本发明优选的技术方案,所述方法包括如下步骤:

[0045] (1) 将浓度为3~5wt%的氯化铵和浓度为8~15wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为(3~5):1混合,进行温度为50~80℃的酸溶反应,经第一固液分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1~2;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $\text{V}_2\text{O}_5$ :1.5~2.5%, $\text{CaO}$ :30~50%, $\text{SiO}_2$ :20~30%, $\text{TFe}$ :1~5%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10~20%;所述含

钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的80%以上；

[0046] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和钙源,进行温度为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的除杂反应 $0.5\sim 2\text{h}$ ,经第二固液分离,得到铁铝渣和除杂液;所述钙源包括氧化钙和/或氢氧化钙;所述酸溶液中的 $\text{Cl}^{-}$ 和钙源中的 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为 $2:(1.05\sim 1.15)$ ;

[0047] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸盐,进行温度为 $70\sim 85^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速率为 $500\sim 700\text{r}/\text{min}$ 的钙沉反应 $1\sim 2\text{h}$ 经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述碳酸盐包括碳酸铵和/或碳酸氢铵;所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸盐中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为 $1:(1.05\sim 1.15)$ ;所述碳酸盐在钙沉反应中连续加入;

[0048] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为 $40\sim 55\text{wt}\%$ ,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0049] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0050] (1) 本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法实现了含钒钢渣中钒的高效富集回收,钒的回收率在95%以上;

[0051] (2) 本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法制得了纳米级高纯碳酸钙,产品附加值高;

[0052] (3) 本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法中蒸发浓缩得到的氯化铵可回用于酸溶反应,处理过程中无废水排放,是一种清洁的含钒钢渣资源化利用方法。

## 附图说明

[0053] 图1是本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0054] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0055] 本发明所述一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法的工艺流程图如图1所示,所述方法包括如下步骤:

[0056] (1) 将氯化铵和盐酸的混合溶液与含钒钢渣混合,进行酸溶反应,经第一固液分离得到富钒渣和酸溶液;

[0057] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和钙源,进行除杂反应,经第二固液分离,得到铁铝渣和除杂液;

[0058] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸盐,进行钙沉反应,经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;

[0059] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经蒸发浓缩得到氯化铵,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0060] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包



括如下步骤:

[0063] (1) 将浓度为3.5wt%的氯化铵和浓度为11wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为3.5:1混合,进行温度为60℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1.3;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :1.5%, $CaO$ :30%, $SiO_2$ :30%, $TFe$ :5%, $Al_2O_3$ :20%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的82%;

[0064] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氧化钙,进行温度为86℃的除杂反应1.2h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和氧化钙中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:1.11;

[0065] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸氢铵,进行温度为77℃、搅拌速率为580r/min的钙沉反应2h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸氢铵中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.12;所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入;

[0066] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为85℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为48wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0067] 实施例2

[0068] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0069] (1) 将浓度为4.1wt%的氯化铵和浓度为13.8wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为4.5:1混合,进行温度为75℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1.5;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :1.8%, $CaO$ :50%, $SiO_2$ :20%, $TFe$ :1%, $Al_2O_3$ :10%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的80%以上;

[0070] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氧化钙,进行温度为82℃的除杂反应1.8h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和氧化钙中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:1.08;

[0071] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸氢铵,进行温度为81℃、搅拌速率为600r/min的钙沉反应2h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸氢铵中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.08;所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入;

[0072] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为93℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为53wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0075] (1) 将浓度为3wt%的氯化铵和浓度为8wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为3:1混合,进行温度为50℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1.8;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :2.3%, $CaO$ :35%, $SiO_2$ :25%, $TFe$ :3.5%, $Al_2O_3$ :15%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的85%;

[0076] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氢氧化钙,进行温度为80℃的除杂反应0.5h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和氢氧化钙中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:1.05;

[0077] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸铵,进行温度为70℃、搅拌速率为500r/min的

钙沉反应2h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸铵中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.05;所述碳酸铵在钙沉反应中连续加入;

[0078] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为80℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为40wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0081] (1) 将浓度为5wt%的氯化铵和浓度为15wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为5:1混合,进行温度为80℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1~2;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $\text{V}_2\text{O}_5$ :2%, $\text{CaO}$ :40%, $\text{SiO}_2$ :26%, $\text{TFe}$ :3%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :12%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的88%;

[0082] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氧化钙,进行温度为90℃的除杂反应2h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $\text{Cl}^-$ 和氧化钙中的 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为2:1.15;

[0083] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸氢铵,进行温度为85℃、搅拌速率为700r/min的钙沉反应1.5h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸氢铵中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.15;所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入;

[0084] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为95℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为55wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0085] 实施例5

[0086] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0087] (1) 将浓度为4wt%的氯化铵和浓度为10wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为4:1混合,进行温度为70℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1.1;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $\text{V}_2\text{O}_5$ :2.2%, $\text{CaO}$ :38%, $\text{SiO}_2$ :28%, $\text{TFe}$ :4%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :19%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的90%;

[0088] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氢氧化钙,进行温度为85℃的除杂反应1h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $\text{Cl}^-$ 和氢氧化钙中的 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为2:1.2;

[0089] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸氢铵,进行温度为80℃、搅拌速率为600r/min的钙沉反应1.6h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和碳酸氢铵中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.1;所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入;

[0090] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为90℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为50wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0091] 实施例6

[0092] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0093] (1) 将浓度为3.5wt%的氯化铵和浓度为9wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为3.3:1混合,进行温度为66℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述

混合溶液的pH为1.8;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :2.4%,CaO:43%, $SiO_2$ :24%,TFe:1.5%, $Al_2O_3$ :17%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的81%;

[0094] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氧化钙,进行温度为86℃的除杂反应0.8h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和氧化钙中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:1.09;

[0095] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸铵,进行温度为75℃、搅拌速率为550r/min的钙沉反应1.9h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸铵中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.07;所述碳酸铵在钙沉反应中连续加入;

[0096] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为88℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为48wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0097] 实施例7

[0098] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法包括如下步骤:

[0099] (1) 将浓度为4wt%的氯化铵和浓度为13wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣按照液固比为4:1混合,进行温度为77℃的酸溶反应,经过滤分离得到富钒渣和酸溶液;所述混合溶液的pH为1;所述含钒钢渣的主要成分及其质量百分含量分别为 $V_2O_5$ :2.5%,CaO:33%, $SiO_2$ :22%,TFe:4.5%, $Al_2O_3$ :18%;所述含钒钢渣中粒径 $\leq 150$ 目的含钒钢渣占含钒钢渣总质量的83.5%;

[0100] (2) 混合步骤(1)所述酸溶液和氢氧化钙,进行温度为87℃的除杂反应1.6h,经过滤分离,得到铁铝渣和除杂液;所述酸溶液中的 $Cl^-$ 和氢氧化钙中的 $Ca^{2+}$ 的摩尔比为2:1.13;

[0101] (3) 混合步骤(2)所述除杂液和碳酸氢铵,进行温度为82℃、搅拌速率为660r/min的钙沉反应2h经第三固液分离,得到纳米碳酸钙以及钙沉后液;所述除杂液中的 $Ca^{2+}$ 和碳酸氢铵中的 $CO_3^{2-}$ 的摩尔比为1:1.12;所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入;

[0102] (4) 步骤(3)所述钙沉后液经温度为92℃的蒸发浓缩得到氯化铵,所述蒸发浓缩的终点氯化铵的浓度为53wt%,所述氯化铵回用于步骤(1)所述酸溶反应。

[0103] 实施例8

[0104] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(1)所述混合溶液的“pH为1.1”替换为“pH为0.5”外,其余均与实施例5相同。

[0105] 实施例9

[0106] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(1)所述混合溶液的“pH为1.1”替换为“pH为2.5”外,其余均与实施例5相同。

[0107] 实施例10

[0108] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(3)所述钙沉反应的“搅拌速率为600r/min”替换为“搅拌速率为200r/min”外,其余均与实施例5相同。

[0109] 实施例11

[0110] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(3)所述钙沉反应的“搅拌速率为600r/min”替换为“搅拌速率为800r/min”外,其余均与实施例5相同。

[0111] 实施例12

[0112] 本实施例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(3)“所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入”替换为“所述碳酸氢铵在钙沉反应中一次性加入”外,其余均与实施例5相同。

[0113] 对比例1

[0114] 本对比例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了步骤(1)的酸溶反应中仅加入9wt%的盐酸外,其余均与实施例6相同。

[0115] 对比例2

[0116] 本对比例提供一种从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法,所述方法除了将步骤(1)酸溶反应中的“3.5wt%的氯化铵”替换为“与3.5wt%的氯化铵相同的Cl<sup>-</sup>浓度的2.39wt%的盐酸”外,其余均与实施例6相同。

[0117] 以上实施例和对比例中富钒渣中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的质量百分含量、钒回收率以及得到的碳酸钙的平均粒径和纯度的结果如表1所示。

[0118] 表1

[0119]	富钒渣中 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的质量百分含量	钒的回收率	碳酸钙平均粒径	碳酸钙纯度	
	实施例 1	3.1%	97%	750nm	99.9%
	实施例 2	3%	99%	700nm	99.9%
	实施例 3	3.2%	98%	670nm	99.9%
	实施例 4	3%	97%	550nm	99.9%
	实施例 5	3.5%	96%	700nm	99.9%
	实施例 6	3.5%	97%	600nm	99.9%
	实施例 7	3.2%	97%	800nm	99.9%
[0120]	实施例 8	2.8%	86%	680nm	93.7%
	实施例 9	2.7%	82%	670nm	98.8%
	实施例 10	3.3%	97%	50μm	92.0%
	实施例 11	3.5%	96%	390nm	95.8%
	实施例 12	3.3%	96%	200μm	94.7%
	对比例 1	2.5%	69%	620nm	98.6%
	对比例 2	1.5%	41%	550nm	85.0%

[0121] 从表1可以看出：

[0122] (1) 综合实施例1~12可以看出，本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法实现了含钒钢渣中钒的高效富集回收，并制备得到了高纯纳米级碳酸钙，其中富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量可达2.7%以上，在较优的条件下，富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量可达3.5%以上，钒的回收率可达82%以上，在较优的条件下，钒的回收率可达95%以上，纳米碳酸钙的平均粒径可达800nm以下，在较优条件下可达390nm以下，纳米碳酸钙的纯度可达92.0%以上，在较优条件下可达99.9%以上；

[0123] (2) 综合实施例5与实施例8~9可以看出，实施例5步骤(1)所述混合溶液的pH为1.1，相较于实施例8~9步骤(1)所述混合溶液的pH分别为0.5和2.5而言，实施例5中富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量为3.5%，钒的回收率为96%，纳米碳酸钙的平均粒径为700nm，纳米碳酸钙的纯度为99.9%，而实施例8由于混合溶液的pH太低，钒的富集效果变差，富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量降低为2.8%，钒回收率降低为86%，进而导致后续得到的纳米碳酸钙的纯度降低为93.7%；实施例9中由于混合溶液的pH太高，影响到钒的富集效果，富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量降低为2.7%，钒回收率降低为82%，但并没有影响纳米碳酸钙的平均粒径和纯度；由此表明，本发明将步骤(1)所述混合溶液的pH限定在特定的范围，可以提高钒的富集回收效率并得到高纯纳米级碳酸钙；

[0124] (3) 综合实施例5与实施例10~11可以看出，实施例5步骤(3)所述钙沉反应的搅拌速率为600r/min，相较于实施例10~11步骤(3)所述钙沉反应的搅拌速率分别为200r/min和800r/min而言，实施例10由于搅拌速率太低，导致形成的碳酸钙粒度加大，不能得到纳米级碳酸钙；实施例11由于搅拌速率太高，虽然对钒的回收和纳米碳酸钙的制备没有影响，但反应能耗较大，处理成本高；由此表明，本发明将步骤(3)所述钙沉反应的搅拌速率限定在特定的范围，既实现高效富集回收钒并得到高纯纳米级碳酸钙，还能节约处理成本；

[0125] (4) 综合实施例5与实施例12可以看出，实施例5步骤(3)所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入，相较于实施例12所述碳酸氢铵在钙沉反应中一次性加入而言，实施例5得到的碳酸钙平均粒径为700nm，远小于实施例12中碳酸钙平均粒径200 $\mu$ m；由此表明，本发明进一步限定步骤(3)所述碳酸氢铵在钙沉反应中连续加入，可以制备得到平均粒径较小的纳米级碳酸钙产品；

[0126] (5) 综合实施例6与对比例1~2可以看出，实施例6步骤(1)采用浓度为3.5wt%的氯化铵和浓度为9wt%的盐酸的混合溶液与含钒钢渣进行混合，相较于对比例1步骤(1)的酸溶反应中仅加入9wt%的盐酸，对比例2将3.5wt%的氯化铵替换为与其相同的 $Cl^-$ 浓度的2.39wt%的盐酸而言，由于对比例1的盐酸溶液不能形成氯化物体系的缓冲溶液，进而导致含钒钢渣中的钒无法富集，富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量仅为2.5%，钒回收率仅为69%；由于对比例2中的混合溶液中没有铵根离子，不能有效抑制含钒钢渣中钒的溶出，导致富钒渣中 $V_2O_5$ 的质量百分含量仅为1.5%，钒回收率仅为41%，而且还影响到碳酸钙的纯度；由此表明，本发明采用氯化铵和盐酸形成氯化物体系的缓冲溶液，不仅可以保证含钒钢渣酸溶反应在稳定的pH条件下进行，而且铵根离子可以抑制含钒钢渣中钒的溶出，进而实现了钒的高效富集回收，且制备得到高纯纳米级碳酸钙。

[0127] 综上所述，本发明提供的从含钒钢渣中富集钒同时制备纳米碳酸钙的方法钒的回收率在95%以上，纳米碳酸钙的平均粒径可达800nm以下，纳米碳酸钙的纯度可达99.9%以

上,制备纳米碳酸钙的方法中蒸发浓缩得到的氯化铵可回用于酸溶反应,处理过程中无废水排放,是一种清洁的含钒钢渣资源化利用方法。

[0128] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

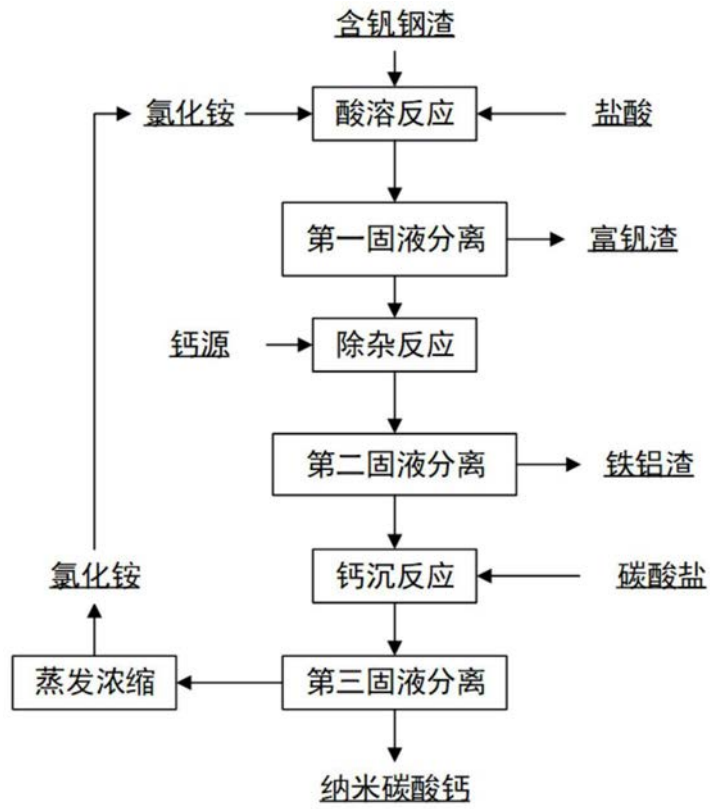


图1