

酸浸对钙化焙烧提钒工艺钒浸出率的影响

张菊花¹, 张伟¹, 张力¹, 顾松青²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中国铝业股份有限公司郑州研究院, 河南 郑州 450041)

摘 要: 采用稀硫酸浸出法提取钙化焙烧后钒渣中的钒, 考察了浸出参数: 物料粒度、体系 pH 值、浸出温度和时间、液固比(L/S)、搅拌速度对钒及杂质元素浸出率的影响. 结果表明: 物料粒度小于 75 μm 时对提高钒浸出率影响较小; 液固比从 2:1 增加到 7:1, 搅拌速度由 100 增加到 500 r/min 时, 钒浸出率增长幅度均低于 3%; 钒浸出率在浸出前 15 min 内迅速升高, 之后增长变缓; 浸出体系 pH 值对钒及杂质浸出率影响显著, pH 值为 2~3 时钒浸出率达 90%, 杂质元素 Ca, Mn, Mg, Al, Si, P 浸出率为 10%~30%; 在较佳浸出条件下: 粒度 96~75 μm , pH 值为 2.5, 温度 55 $^{\circ}\text{C}$, 时间 30 min, L/S 为 3, 搅拌速度 500 r/min, 钒浸出率超过 91%.

关 键 词: 钒; 钒渣; 酸浸; 钙化焙烧; 提钒; 钒浸出率

中图分类号: TF111.31

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)11-1574-05

Effect of Acid Leaching on the Vanadium Leaching Rate in Process of Vanadium Extraction Using Calcium Roasting

ZHANG Ju-hua¹, ZHANG Wei¹, ZHANG Li¹, GU Song-qing²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Zhenzhou Research Institute of China Aluminum Corporation, Zhenzhou 450041, China. Corresponding author: ZHANG Ju-hua, E-mail: Judyzjh@hotmail.com)

Abstract: Sulfuric acid leaching was used to recover vanadium from calcium roasting vanadium slag. The effects of particle size, pH, leaching temperature, time, ratio of liquid to solid (L/S), stirring speed on the leaching rate of vanadium and impurities were investigated. The results showed that the vanadium leaching rate increases slowly when the particle size is smaller than 75 μm , and it is improved by less than 3% with increasing L/S from 2:1 to 7:1 and the stirring speed from 100 to 500 r/min. The pH value has great effect on vanadium recovery. The leaching rate of vanadium reaches over 90%, and the leaching rate of impurities, like Ca, Mn, Mg, Al, Si, P, are 10%~30% in pH range from 2 to 3. Under the optimal conditions of particle size of 96.75 μm , pH of 2.5, temperature of 55 $^{\circ}\text{C}$, time of 30 min, L/S of 3 and stirring speed of 500 r/min, the vanadium leaching rate is over 91%.

Key words: vanadium; vanadium slag; acid leaching; calcium roasting; vanadium extraction; vanadium leaching rate

钒作为一种重要的战略资源,应用非常广泛,约有 85% 用于高强度低合金钢的生产,10% 用于航空航天,其余部分用于化工行业^[1-2]. 世界上主要的提钒原料为钒渣、石煤、低钒钢渣、石油焦和废催化剂. 其中,钒渣是钒钛磁铁矿冶炼过程中的一种副产品,在 2009 年,其占据了全世界钒生产原料的 38%^[3]. 我国攀西地区和河北承德蕴藏了丰富的钒钛磁铁矿,因而钒渣也是我国主要的提

钒原料.

目前工业上提钒采用钠化焙烧—水浸技术,但由于其采用 NaCl 和 Na₂SO₄ 作为焙烧添加剂,在焙烧过程中会排放出 HCl, Cl₂ 和 SO₂ 等有害气体,同时由于 VOCl₃ 的产生会导致钒损失^[4],提钒后残渣中含钠高,难以综合利用,且生产排放的废液中含有高浓度钠离子,大量排放会造成土壤盐碱化,影响植物生长,破坏生态环境. 除此之

外,钠化焙烧提钒技术对原料要求苛刻,对于高钙钒渣,由于钒酸盐 CaV_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的生成,使钒转浸率下降. 随着环保要求日益严格,无盐焙烧^[5]、碳酸盐焙烧^[6]、复合盐焙烧^[7]、直接酸浸^[8]、亚熔盐提钒^[9] 及钙化焙烧等技术成为提钒研究的热点. 其中无盐焙烧的钒转浸率较低,不能广泛应用,且目前仅见针对石煤提钒的研究;碳酸盐、复合盐焙烧提钒及亚熔盐提钒可减少焙烧有毒气体的排放量,但其尾渣和废水中仍含有大量钠、钾盐;钙化焙烧以石灰石或氧化钙为添加剂,取材方便,价格廉价,提钒后尾渣不含钠盐利于综合利用. 钙化焙烧提钒的实质是将钒渣中低价钒化合物转化为不溶于水但溶于酸的高价钒酸钙盐.

本文针对某高钙钒渣钙化焙烧后的酸浸环节进行了研究. 重点考察了物料粒度、体系 pH 值、液固比 L/S (mL/g)、温度、时间及搅拌速度对钒及杂质溶出率的影响,对于优化钙化提钒酸浸段工艺参数,提高钒渣中钒回收率具有一定指导意义.

1 实 验

1.1 实验原料

酸浸原料为钙化焙烧后的钒渣熟料,其化学组成(质量分数,%) 为 13.14 V_2O_5 , 34.81 Fe_2O_3 , 11.04 SiO_2 , 13.95 CaO , 8.32 MnO , 7.33 TiO_2 , 5.14 Cr_2O_3 , 3.31 MgO , 2.37 Al_2O_3 和 0.34 P_2O_5 , 焙烧熟料 XRD 分析见图 1.

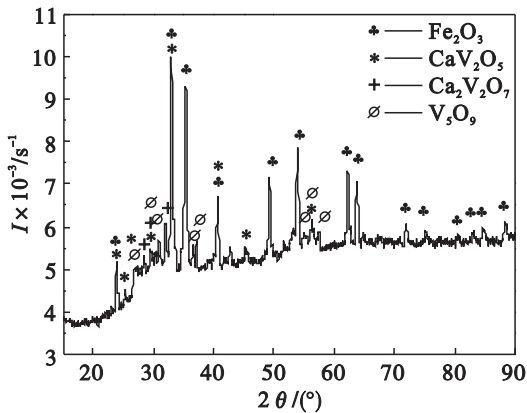


图 1 钙化焙烧钒渣熟料 XRD 图

Fig. 1 XRD of vanadium slag after calcium roasting

从图 1 知,经钙化焙烧后,原钒渣中的钒铁尖晶石 (FeV_2O_4) 和铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 已氧化分解,尖晶石中 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 和 V^{5+} , 主要以钒酸钙 (CaV_2O_5 和 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 形式存在, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 以 Fe_2O_3 形式存在,橄榄石氧化分解生成的

SiO_2 与 Ca , Al , Mg , Mn 等形成了硅酸盐基体相.

1.2 实验试剂及实验装置

试剂 H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 , $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, H_2NCONH_2 和 KMnO_4 均为分析纯,水为去离子水,浸出实验在恒温水浴中进行,装置见图 2.

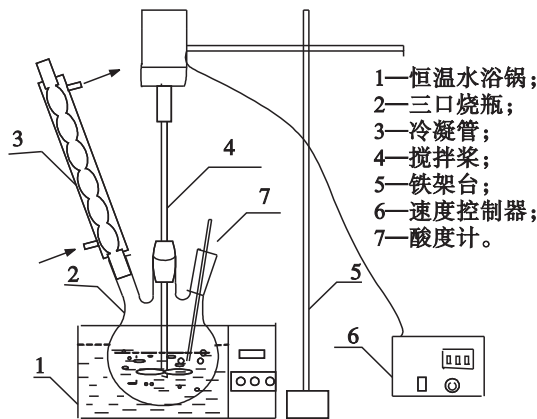


图 2 实验装置

Fig. 2 Apparatus for leaching experiment

1.3 实验方法

将盛有去离子水的三口烧瓶置于恒温水浴锅中,待温度达到设定温度后,将破碎到一定粒级的焙烧熟料按照一定液固比加入,搅拌,用体积分数 20% 的稀酸溶液调节体系 pH 值,用 pH 计实时监测,保证体系 pH 值恒定,反应结束后,过滤浆料,记录滤液体积和尾渣质量,测定钒浸出率和焙烧熟料中其他杂质元素的溶出率. 钒含量采用硫酸亚铁铵滴定法测定,浸出液中其他元素采用 ICP-OES (Optima 4300DV, 铂金埃尔默公司) 测定. 钒浸出率 η 计算公式为

$$\eta = \frac{m_0 w_0 - m_1 w_1}{m_0 w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为焙烧熟料质量; w_0 为焙烧熟料中钒含量; m_1 为尾渣质量; w_1 为尾渣中钒含量.

2 结果与讨论

2.1 粒度对钒浸出率的影响

将焙烧后的含钒熟料破碎到不同粒度,在浸出温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 浸出时间 60 min, 体系 pH 值为 2.5, L/S 为 4, 搅拌速度 500 r/min 的条件下考察焙烧熟料粒度对钒浸出率的影响,结果如图 3 所示.

由图 3 看出随着粒度的减小,钒浸出率增大. 物料粒度为 $96 \sim 75\text{ }\mu\text{m}$ 时钒浸出率比粒度为 $250 \sim 120\text{ }\mu\text{m}$ 时高 4%, 此后,随着粒度继续减小,钒浸出率增加不明显. 这是由于物料粒度越

细,比表面积越大,固液反应的界面越大,从而与稀硫酸接触的物料增多,反应的转化率就增大.但粒度太细,势必增加磨料时间和能耗,降低磨矿产能,同时会增加物料损失,且当物料粒度小于75 μm 后,对提高钒浸出率的贡献减弱.此外,浸出物料过细,浸出液澄清度会降低,不利于后续浸出液沉降和过滤工序顺利进行,所以本实验选择焙烧熟料的浸出粒度小于96 μm .

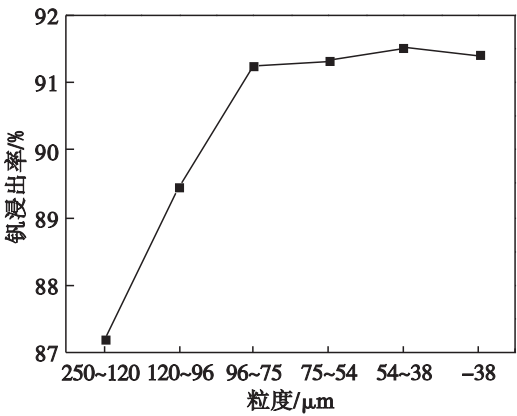


图3 焙烧熟料粒度对钒浸出率的影响
Fig. 3 Effect of particle size of roasted slag on vanadium leaching rate

2.2 体系 pH 值对钒浸出率及杂质元素溶出率的影响

在物料粒度 < 96 μm , 浸出温度 65 $^{\circ}\text{C}$, 浸出时间 60 min, L/S 为 4, 搅拌速度 500 r/min 的条件下体系 pH 值对钒浸出率和熟料中其他杂质元素溶出率的影响见图 4 和图 5.

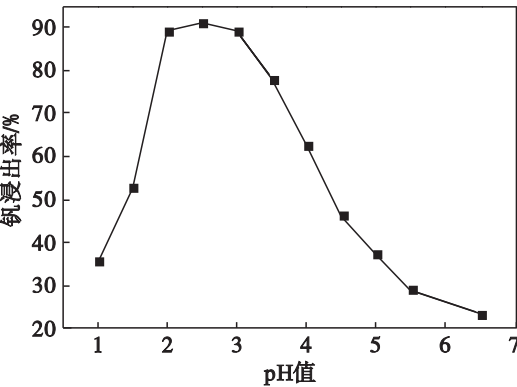


图4 pH 值对钒浸出率的影响
Fig. 4 Effect of pH values on the vanadium leaching rate

由图 4 看出, pH 值对钒浸出率影响显著, pH 值从 1.0 升高到 6.5, 钒的浸出率呈现先增大后减少的趋势, 在 pH 值为 2~3 时, 钒浸出率接近 90%, 达到理想水平. 这是因为溶液中 H^+ 浓度的增加, 有利于破坏钒酸盐及其他包裹相结构, 使钒

酸盐溶解. 但酸度太高时, 由于溶液中相应的 SO_4^{2-} 离子浓度升高, 短时间内与钒酸钙反应生成的 CaSO_4 不溶物急剧增加, 未反应颗粒表面包裹层变厚, 阻碍了浸出液与未反应核的进一步接触, 降低了反应速率, 在实验过程中则表现为反应后期浸出剂(稀硫酸)用量大大降低. 此外, 当钒浓度高于 0.1 mol/L, 在 pH 值低于 2 的水溶液中钒会转化为不溶性钒氧化物 V_2O_5 ^[10], 从而使浸出液中钒离子浓度降低.

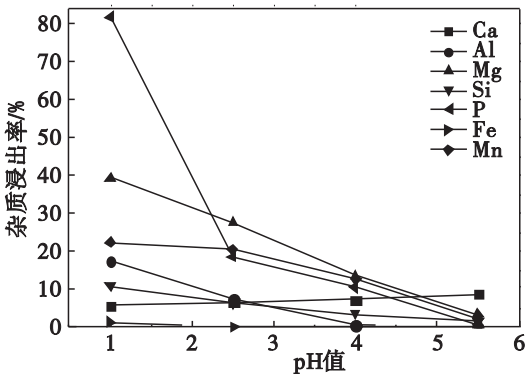


图5 pH 值对杂质元素浸出率的影响
Fig. 5 Effect of pH values on the leaching rate of impurities

由图 5 看出, 由于 SO_4^{2-} 离子浓度增加, Ca 浸出率随 pH 值降低而减小, 除此之外, 焙烧熟料中其他杂质(Fe, Mn, Mg, Al, Si, P)的浸出率均随 pH 值降低而增加. 其中 Fe 在整个试验 pH 值范围内的浸出率较低, 可以忽略, 这是由于焙烧熟料中的 Fe 主要以赤铁矿 Fe_2O_3 形式存在, 而氧化铁的溶解需要较高的酸度. 当 pH 值高于 3, Al 主要以沉淀的形式存在^[11].

结合图 4 和图 5 可知, 在 pH 值为 1.0 时, 除 P 外, 其他杂质元素的溶出率均低于 40%, 而此时钒浸出率也高达 35%, 因此, 不能采取两段浸出(浓酸浸出除杂—稀酸浸出提钒)降低钒浸出液的杂质含量. 试验选取酸浸较佳 pH 值为 2.50 ± 0.05 , 在此条件下, 所得浸出液中 V 质量浓度为 16.785 g/L, Ca 为 1.641 g/L, Al 为 0.232 g/L, Mg 为 1.370 g/L, Si 为 0.830 g/L, Mn 为 3.320 g/L, P 为 69 mg/L, Fe 离子浓度小于 1 mg/L. 相比于目前的钠化—水浸工艺, 钙化—酸浸提钒的选择性较差, 除 V 之外, 杂质离子如 Ca, Mn, Mg, Al, Si, P 等也进入浸出液中, 给后续的钒液净化和沉钒带来负担.

2.3 温度和时间对钒浸出率的影响

在物料粒度 < 96 μm , L/S = 4, 搅拌速度 500 r/min, 体系 pH 值为 2.5 的条件下, 反应温度和时间对钒浸出率的影响见图 6.

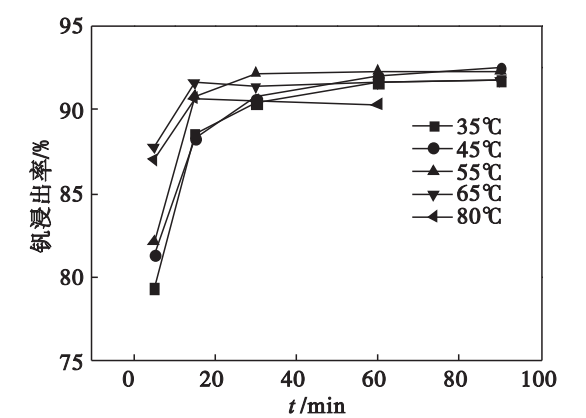


图 6 温度和时间对钒浸出率的影响
Fig. 6 Effect of temperature and time on the vanadium leaching rate

从图 6 可以看出,在反应初始阶段(小于 15 min),温度低于 65 ℃时,钒的浸出率随温度的升高而增加,15 min 时 65 ℃下的浸出率达到最大,为 91.56%,之后继续提高温度到 80 ℃,钒的浸出率略有下降. 延长反应时间(大于 15 min),65 ℃和 80 ℃下反应达到平衡,浸出率不再增加,35 ~ 55 ℃下的钒浸出率缓慢增加,60 min 后趋于水平. 这是由于钒渣熟料酸浸提钒的实质是钒酸钙在稀硫酸中的溶解过程,温度较高能增加离子的扩散速度,进而加快反应速率. 但反应速率过快, CaSO_4 不溶物生成量迅速增加,未反应颗粒表面包裹层短时间内增厚,生成物及浸出剂的扩散过程受到阻碍,反应速率降低. 低温下前期反应速率较慢,生成物层在搅拌作用下部分脱落,延长反应时间,钒浸出率缓慢增加. 综合考虑两者因素,实验选取浸出温度 55 ℃,浸出时间 30 min,此时钒浸出率可达 92.17%.

2.4 液固比对钒浸出率的影响

当浸出温度 55 ℃,时间 30 min,物料粒度 < 96 μm,搅拌速度 500 r/min 时液固比对钒浸出率的影响如图 7 所示.

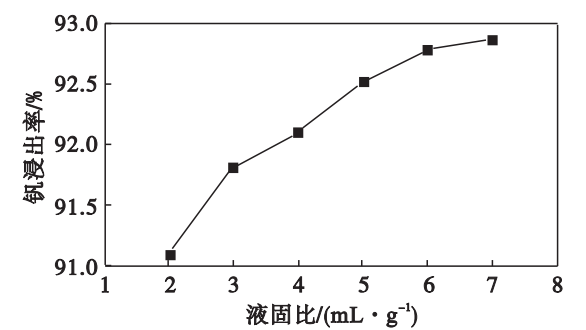


图 7 液固比对钒浸出率的影响
Fig. 7 Effect of ratio of liquid to solid on the vanadium leaching rate

钙化焙烧熟料酸浸提钒的实质是钒酸盐的溶解过程,液固比越大,固液反应界面的浓度梯度越大,溶解推动力就越大,有利于浸出反应进行. 从图 7 看出钒的浸出率随液固比增加而增加,但增加的幅度不大,L/S 从 2 增加到 7,钒浸出率仅提高了 2% 左右,且液固比过大,会使浸出液中钒浓度降低,从而降低了该工序及后续除杂、沉钒工序的产能. 同时,沉钒废水排放量增加会加重环境负担. 考虑到目前 V_2O_5 生产工业对钠化焙烧水浸液的浓度要求 ($C_v > 20 \text{ g/L}$),方便后期工业应用,L/S 取 3.

2.5 搅拌速度对钒浸出率的影响

在浸出参数 $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, 粒度 < 96 μm, L/S = 3 的条件下搅拌速度对钒浸出率的影响见图 8.

从图 8 看出,低转速时(100 ~ 300 r/min),钒的浸出率随转速增加变化幅度很小(< 0.75%),当转速高于 300 r/min,钒浸出率增大趋势明显,到 500 r/min 时,浸出率增长了 2%. 搅拌速度的加大,有利于反应体系传质过程进行,从而有利于浸出反应进行. 但是,随着搅拌速度的加快,能耗也必然增加,因此,保证固体物料与溶液之间充分接触的条件下,本实验选取搅拌速度为 500 r/min.

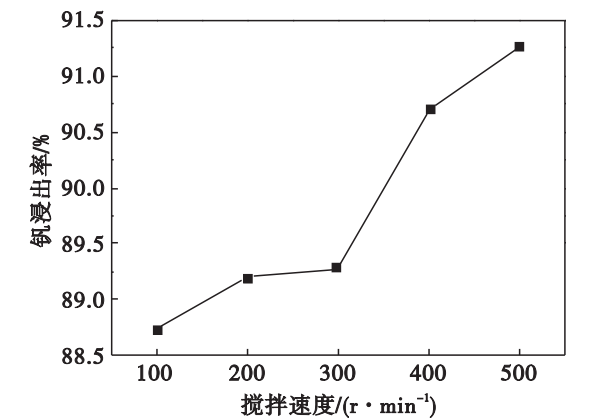


图 8 搅拌速度对钒浸出率的影响
Fig. 8 Effect of stirring speed on the vanadium leaching rate

3 结 论

- 1) 在实验选取各个因素的变化范围内,焙烧熟料粒度、液固比、搅拌速度对提高钒浸出率作用有限,钒浸出率提高幅度 < 5%.
- 2) 酸浸提钒选择性较差,在 pH 值为 2 ~ 3 范围内,钒浸出率最大,而此时杂质 Ca, Mn, Mg, Al, Si, P 的浸出率也达到 10% ~ 30%.
- 3) 实验获得的较佳酸浸条件为:物料粒度

96 ~ 75 μm, pH 值为 2. 50 ± 0. 05, 浸出温度 55 ℃, 浸出时间 30 min, L/S 为 3, 搅拌速度为 500 r/min, 在此条件下钒浸出率超过 91% .

参考文献:

[1] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 4 – 19.
(Liao Shi-ming, Bai Tan-lun. Foreign vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 4 – 19.)

[2] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16 (9) : 793 – 805.

[3] Polyak D E. U S 2009 minerals yearbook-vanadium[M]. Reston: Geological Survey, 2011: 1 – 10.

[4] Zhang Y M, Hu Y J, Bao S X. Vanadium emission during roasting of vanadium-bearing stone coal in chloride[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 30: 95 – 98.

[5] Du J, Wang N, Tao C Y, *et al.* Microwave-aided roasting for extraction of vanadium from stone coal[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29 (sup1) : 494 – 497.

[6] Li X S, Xie B, Wang G E. Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of Na₂CO₃ [J]. *Transitions*

Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21 (8) : 1860 – 1867.

[7] Chen T J, Zhang Y M, Song S X. Improved extraction of vanadium from a Chinese vanadium-bearing stone coal using a modified roast-leaching process[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5: 778 – 784.

[8] Wang F, Zhang Y M, Liu T, *et al.* Comparison of direct acid leaching process and blank roasting acid leaching process in extracting vanadium from stone coal [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 128: 40 – 47.

[9] Liu B, Du H, Wang S N. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH-NaNO₃ binary system[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59 (2) : 541 – 552.

[10] Rakib M, Durand G. Study of complex formation of vanadium (V) with sulphate ions using a solvent extraction method[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 43 (1/2/3) : 355 – 366.

[11] 张菊花. 改性高钛渣中金红石相的分离研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
(Zhang Ju-hua. Separation of rutile phase in the modified high titanium slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.)

(上接第 1573 页)

3 结 论

- 1) 澄清室的分散相厚度随着时间的增大而减小, 并且澄清室有搅拌比无搅拌能有效缩短分散相厚度到达稳态的时间.
- 2) 澄清室出口的相夹带随时间的增大而减小, 并且澄清室有搅拌与澄清室无搅拌时油相出口的水相夹带区别不大, 水相出口的油相夹带明显较小.
- 3) 数值模拟得到的速度场与 PIV 实测得到的速度场保持一致. 澄清室有搅拌时比无搅拌时更有效地抑制回流, 能加速油、水两相分离.

参考文献:

[1] 黄桂文. 我国稀土萃取分离的现状与发展趋势[J]. 江西冶金, 2003, 23 (6) : 62 – 68.
(Huang Gui-wen. Present status and future prospect of extraction separation of rare earth in China [J]. *Jiangxi Metallurgy*, 2003, 23 (6) : 62 – 68.)

[2] 赵秋月, 张延安, 刘燕, 等. 搅拌对箱式混合澄清槽流动性能的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2012, 33 (4) : 559 – 562.
(Zhao Qiu-yue, Zhang Ting-an, Liu Yan, *et al.* Effects of stirrer on fluid flow characteristics of box mixer-settlers[J].

Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33 (4) : 559 – 562.)

[3] Guida A, Nienow A W, Barigou M. The effects of the azimuthal position of the measurement plane on the flow parameters determined by PIV within a stirred vessel[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65 (8) : 2454 – 2463.

[4] Zhao J, Gao Z M, Bao Y Y. Effects of the blade shape on the trailing vortices in liquid flow generated by disc turbines[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19 (2) : 232 – 242.

[5] Li Z P, Bao Y Y, Gao Z M. PIV experiments and large eddy simulations of single-loop flow fields in rushton turbine stirred tanks[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66 (6) : 1219 – 1231.

[6] Chao Z X, Wang Y F, Jakobsen J P, *et al.* Derivation and validation of a binary multi-fluid Eulerian model for fluidized beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66 (16) : 3605 – 3616.

[7] Mori S A, Alexander A J. An investigation of par-ticle trajectories in two-phase flow systems[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1972, 55 (2) : 193 – 208.

[8] Luo J V, Gosman A D, Issa R I, *et al.* Full flow field computation of mixing in baffled stirred reactors [J]. *Transactions of the Institution of Chemical Engrineers*, 1993, 71: 342 – 344.

[9] El-Amin M, Sun S, Heidemann W, *et al.* Analysis of a turbulent buoyant confined jet modeled using realizable k-ε model[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2010, 46 (8) : 943 – 947.