

钒渣无焙烧浸出液中钒铁萃取分离

张莹, 张延安, 吕国志, 刘卓林
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 利用本课题组提出的钛白废酸无焙烧加压浸出钒渣提钒的新技术, 以 P204 为萃取剂从废酸浸出钒渣的浸出液中进行了提钒研究. 实验结果表明: 采用亚硫酸钠为浸出液预处理还原剂, 将浸出液中三价铁还原成二价铁, 从而防止三价铁的共萃; 常温条件下, 当浸出液初始 pH = 2.5、水相与有机相体积比为 1:3, 震荡时间为 4 min 时, 采用有机相组成为 20% P204 及 10% TBP 协同萃取体系, 钒的萃取率可达 98.61% 以上, 钒铁的分离系数可达 135.3.

关 键 词: 转炉钒渣; 无焙烧; 钒萃取; 分离系数; 钛白废酸

中图分类号: TG 335.58

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)10-1445-04

Separation Between Vanadium and Iron in Acid Leaching Solution of Converter Vanadium Slag Without Calcination

ZHANG Ying, ZHANG Ting-an, LYU Guo-zhi, LIU Zhuo-lin

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LYU Guo-zhi, E-mail: lvgz@smm.neu.edu.cn)

Abstract: In view of a new process of leaching the converter vanadium slags with titanium dioxide waste acid under the pressure without calcination proposed by our research group, V extraction from the solution which using waste acid leaching vanadium slag was studied using P204 as the extraction agent. The results showed that the reduction of ferric iron into ferrous iron by Na_2SO_3 as a pretreatment reducing agent prevented ferric irons co-extracted into the leaching liquid. Under the optimal technological condition: at room temperature, leaching solution original pH of 2.5, the volume ratio of the aqueous phase to oil phase of 1:3 and the shaking time of 4 min, the extraction rate of V is more than 98.61%, and the separation factor between V and Fe is up to 135.3 using the 20% P204 with 10% TBP synergistic extraction system.

Key words: vanadium slag; without calcination; vanadium extraction; separation factor; titanium dioxide waste

近年来,随着钢铁工业的迅猛发展,钒的需求量也逐渐增多.在我国,以转炉钒渣为原料进行提钒的工艺所生产的钒,占钒生产总量的 70% 左右^[1-2].工业上传统的钒渣提钒方法有钠化焙烧提钒法和钙化焙烧提钒法^[3],其普遍存在钒回收率低、焙烧消耗大量能源及产生污染气体等缺点^[4].针对传统工艺的不足,结合攀西地区钛白生产企业产生的废酸污染严重、难于治理的现状,本课题组提出“钛白废酸无焙烧加压浸出钒渣提钒”的新技术^[5].此项技术中,钒渣中约有 90% 铁

将不可避免地随钒一起浸出,且钛白废酸中原本含 30 g/L 的 Fe^{2+} ,导致浸出液中铁的质量浓度高达 69.86 g/L,占金属总量的 73.9%.铁的大量存在将对后期净化沉钒造成不利影响,故需对废酸浸出液进行分离净化.考虑到针对以上杂质含量较高的浸出液,传统的化学沉淀和重结晶净化法已经不再适用.故本文选择 P204 协同 TBP 萃取体系,重点考察了浸出液初始 pH 值、水相与有机相体积比 (V_a/V_o), P204 用量、萃取时间等因素对无焙烧浸出液中钒铁分离效果的影响.

收稿日期: 2014-06-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA062303).

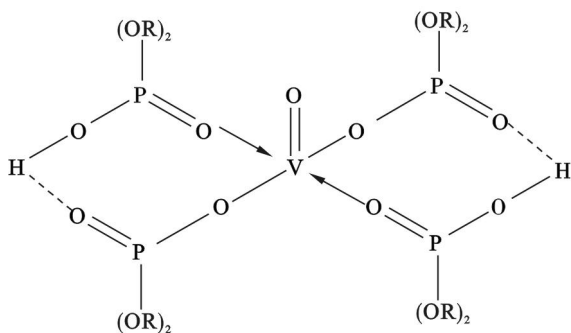
作者简介: 张莹(1991-),女,江西赣州人,东北大学博士研究生;张延安(1960-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师.

1 实验研究

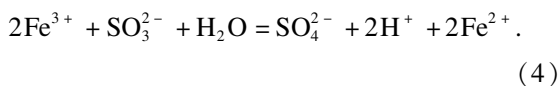
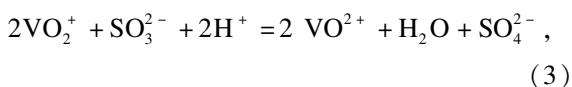
1.1 实验原料

钛白废酸浸出钒渣在初酸质量浓度为 200 g/L, 浸出温度为 130 °C, 浸出时间为 90 min, 搅拌速率为 500 r/m, 钒渣粒度为 $-0.075 \sim +0.055$ mm, 液固体积比为 10:1 的条件下^[6], 利用无焙烧加压浸出技术, 浸出液中各主要组分(质量浓度, g/L)为 V 7.06, Fe 69.86, Mn 8.75, Al 3.83, Mg 2.94, Cr 1.96, Ti 0.19.

由文献[7]知, 在 $\text{pH} < 2$ 的酸性条件下, 钒主要以 VO^{2+} 及 VO_2^+ 的形态与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 共同浸出.



许多研究发现, P204 在酸性介质中对 Fe^{3+} 有很强的萃取络合能力, 而 Fe^{2+} 难被 P204 萃取^[9]. 为实现钒、铁较好的分离和提高产品纯度, 萃取前需将浸出液中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 以防止三价铁进入有机相, 同时溶液中的 VO_2^+ 将被还原为 VO^{2+} . 本实验采用亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 为还原剂, 还原预处理反应为^[10]

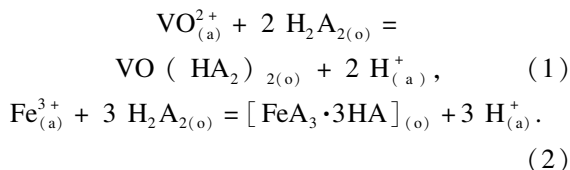


另外, 该萃取体系对钛、铬、锰等金属离子以及磷等杂质元素萃取能力较弱^[11], 能够达到较为彻底的净化提钒酸浸液的目的.

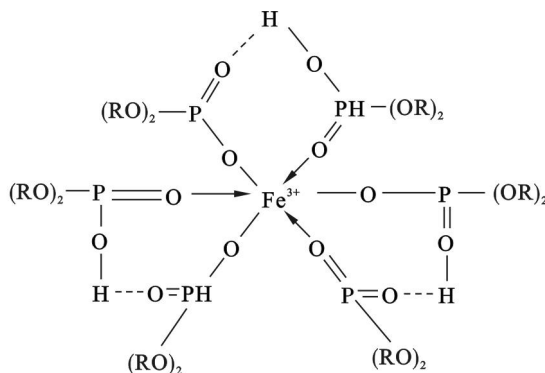
实验过程中, 浸出液经还原预处理, 氨水调节 pH 值之后按一定的相比与有机相共同加入 125 mL 的分液漏斗中, 在振荡器上震荡一定时间后分相. 考虑到高温不利于钒萃取反应的正向进行, 故实验均在室温下进行. 水相中钒、铁浓度由离子光谱发射仪(ICP)测得, 有机相中钒、铁浓度根据质量平衡求出. 其中钒与各元素的分离系数计算式为^[12]

1.2 实验方法

本实验采用二(2-乙基己基)磷酸(P204)协同磷酸三丁酯(TBP)萃取体系实现钒铁分离. 当水相 pH 值较低时, 萃取过程发生的反应为



式中: H_2A_2 为 P204; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$; 右下角(o)表示有机相; 右下角(a)表示水相. 其中 P204 萃取 VO^{2+} 及 Fe^{3+} 是以二聚体形式, 通过阳离子间置换和共价键生成, 形成稳定的络合物进入有机相^[8]. 其与钒和铁的萃合物结构分别为



$$D_A = \frac{c_{[\text{A}](\text{O})}}{c_{[\text{A}](\text{W})}}, \quad (5)$$

$$\beta_{(\text{A/B})} = \frac{D_A}{D_B}. \quad (6)$$

式中: $c_{[\text{A}](\text{O})}$ 为 A 物质在有机相中的浓度; $c_{[\text{A}](\text{W})}$ 为 A 物质在水相中的浓度; D_A 表示 A 物质在萃取体系中的分配比; $\beta_{(\text{A/B})}$ 表示 A 物质与 B 物质的分离系数.

1.3 实验设备

本实验采用 KCFD2-10 型加压反应釜对转炉钒渣进行加压酸浸, 使用 SHA-C 型水浴振荡器对浸出液进行萃取, 使用全谱直读等离子光谱发射仪(ICP)检测萃取前后水相中元素含量进而计算相关元素萃取率.

2 结果与讨论

2.1 水相初始 pH 值对钒铁分离的影响

常温下, 还原剂 Na_2SO_3 用量为浸出液中铁物质质量的 0.2 倍(下文用 0.2Fe 表示), 有机相组成为 20% P204-10% TBP-70% 磺化煤油, V_a/V_o 为 1:1, 震荡 6 min, 考察不同的提钒酸浸液(水相)初始 pH 值对钒、铁等分离率的影响, 结果如

图 1 所示。

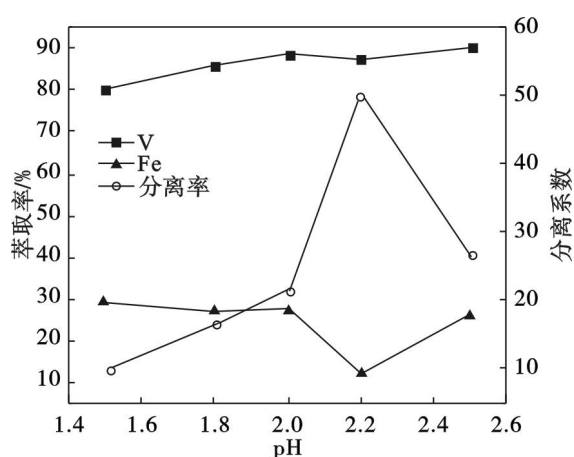


图 1 水相 pH 值对 V、Fe 分离率的影响

Fig. 1 Effects of initial pH value on separation rate between V and Fe

由图 1 可知, 钒的萃取率随水相初始 pH 值增大而增大, 铁的萃取率随水相初始 pH 值增大而减小. 这是由于 P204 萃取 V 为阳离子交换过程, 增大溶液 pH 值有利于萃取平衡向右移动, 促使钒进入有机相, 同时浸出液中 Fe^{3+} 将水解产生沉淀, 并停留在萃余液中. 当 pH 值在 2.2 左右时, 铁萃取率达最低, 钒铁分离率最大. pH 值增大到 2.5 之后, 水相中将有大量沉淀生成, 并吸附一定量的钒离子进入渣相, 导致钒的损失. 因此对于杂质元素含量较高的硫酸体系, 为达到较高的钒铁分离率并避免钒损失, 水相初始 pH 值不能过大, 应控制在 2.0 ~ 2.5 范围较合适.

2.2 反应时间对钒铁分离的影响

常温条件下, 还原剂 Na_2SO_3 用量 0.2Fe、有机相组成为 20% P204 - 10% TBP - 70% 磺化煤油, V_a/V_o 为 1:1, 水相初始 pH = 2.5, 萃取温度为常温, 考察反应时间对钒、铁分离率的影响, 如图 2

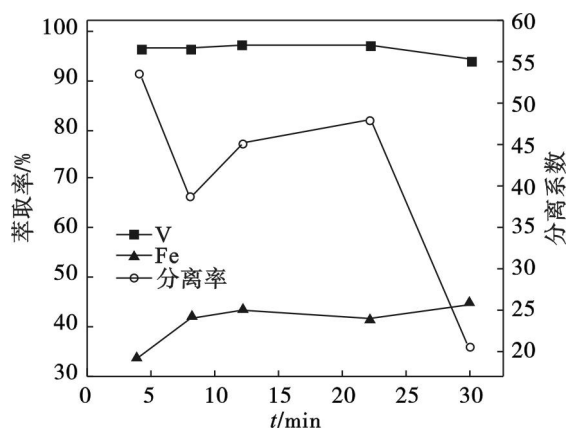


图 2 反应时间对 V、Fe 分离率的影响

Fig. 2 Effects of reaction time on separation rate between V and Fe

所示. 钒的萃取率随着反应时间的增加先缓慢增大, 12 min 后出现下降趋势, 而铁的萃取率随着反应时间的延长而明显增大. 可见水相中钒离子与萃取剂之间的萃取反应发生得相当迅速, 4 min 之内即达到平衡, 而铁的萃取率则主要受控于其与有机相间的反应速率, 反应时间越长^[13], 越多 Fe^{3+} 被萃进有机相. 所以萃取时间的延长将大大降低钒铁间的分离率, 故萃取过程中反应时间控制在 4 min 左右.

2.3 P204 对钒铁分离的影响

常温条件下, 还原剂 Na_2SO_3 用量为 0.2Fe, 浸出液初始 pH = 2.5, V_a/V_o 为 1:1, 震荡 4 min, 考察萃取体系中 P204 对钒、铁分离率的影响, 如图 3 所示.

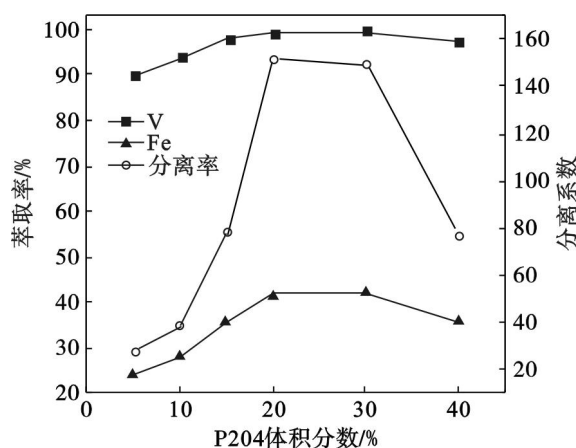


图 3 P204 对 V、Fe 分离率的影响

Fig. 3 Effects of P204 on separation rate between V and Fe

由图 3 可知, 当 P204 用量增加, 钒和铁的萃取率均增长明显, 钒铁分离率迅速上升. 随着 P204 用量继续增加, 钒、铁萃取率均呈下降趋势, 钒铁分离率也出现大幅下降. 且在实验过程中过大的 P204 用量将使有机相黏度增大^[14], 分层较慢, 同时加大萃取 Al、Mn 等杂质离子, 不利于反萃分离. 因此, 本实验中 P204 的体积分数控制为 20 % 较为适宜.

2.4 V_a/V_o 对钒铁分离的影响

常温条件下, 还原剂 Na_2SO_3 用量为 0.2Fe, 有机相组成为 20% P204 - 10% TBP - 70% 磺化煤油, 水相初始 pH = 2.5, 震荡 4 min, 考察 V_a/V_o 对钒、铁分离率的影响, 如图 4 所示. 随着 V_a/V_o 的降低钒的萃取率有所提高, 但增幅不大. 而 V_a/V_o 的降低却对铁的萃取率的影响较大, 使其出现了较大程度的波动. 当 V_a/V_o 为 1/3 时, 将达到最佳钒铁分离效果. 随着有机相体积继续增加, 钒的萃取率仍保持较高值, 铁的萃取率也将降低, 但

较高的相比会浪费大量有机萃取剂,因此 V_a/V_o 控制在 1:3 左右较为合适。

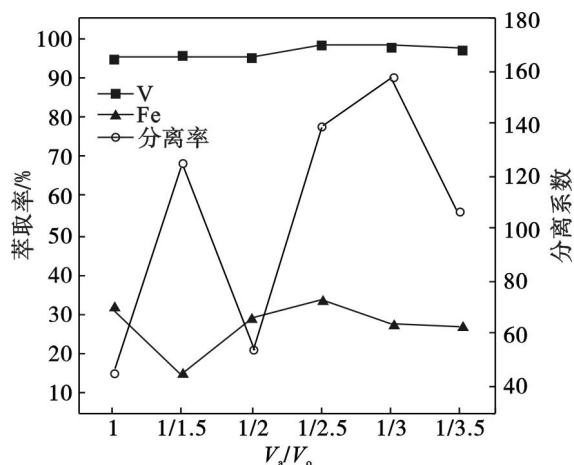


图 4 V_a/V_o 对 V, Fe 分离率的影响
Fig. 4 Effects of V_a/V_o on separation rate between V and Fe

综合以上单因素实验可知, P204 萃取体系中实现钒铁分离净化的最佳萃取条件: 常温条件下, 还原剂用量为 0.2Fe, 浸出液 pH = 2.5, 有机相组成为 20% P204 - 10% TBP - 70% 磺化煤油, $V_a/V_o = 1:3$, 震荡 4 min, 此条件下钒的萃取率可达 98.61%, 铁萃取率仅为 13%。同时, 萃取体系中钒和各元素的分离系数可由式(5)、式(6)求得, 分别为 $\beta_{(V/Fe)} = 135.30$, $\beta_{(V/Mn)} = 1151.5$, $\beta_{(V/Al)} = 329$, $\beta_{(V/Mg)} = 255.89$, $\beta_{(V/Fe, Mn, Al, Mg)} = 65.76$ 。可以看出, 在最佳萃取条件下, 钒与铁及其他杂质元素得到了较好的分离, 几乎未进入有机相, 达到了较为理想的钒铁分离效果。

3 结 论

1) 钒渣钛白废酸浸出液中 V 主要与 VO^{2+} , VO_2^+ 等的形式与 Fe^{2+} , Fe^{3+} 等离子共同稳定存在, 在萃取前通过还原预处理防止铁进入有机相, 萃取分离过程中 P204 通过阳离子交换与 VO^{2+} 形成稳定萃合物进入有机相。

2) 常温条件下, 还原剂用量为 0.2Fe, 浸出液 pH = 2.5, 有机相组成 20% P204 - 10% TBP - 70% 磺化煤油, $V_a/V_o = 1:3$, 震荡时间 4 min, 此条件下钒的萃取率可达 98.61% 以上, 铁萃取率仅为 13%, 钒铁分离系数 $\beta(V/Fe)$ 可达 135.3, 同时杂质元素几乎未进入有机相, 取得较佳的萃取分离效果。

参考文献:

[1] 《有色金属提取冶金手册》编辑委员会. 稀有高熔点金属

[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 276 - 350.

(Non-ferrous Metals Extraction Technique Manual Editorial Board. Rare high melting point metal [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 276 - 350.)

[2] 陈家谦. 湿法冶金手册: 钒、铬的湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 935 - 999.

(Chen Jia-lian. Hydrometallurgy manual: vanadium and chromium hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 935 - 999.)

[3] 杨守志. 钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 22 - 42.

(Yang Shou-zhi. Vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 22 - 42.)

[4] Moskalyk R R, Alfanzazi A M. Processing of vanadium: a review[J]. *Mineral Engineering*, 2003, 16(9): 793 - 805.

[5] 张延安, 牟望重, 豆志河, 等. 一种利用含钒钛转炉渣的湿法提钒方法: 中国, CN201010514573.8 [P]. 2011 - 02 - 09.

(Zhang Ting-an, Mu Wang-zhong, Dou Zhi-he, et al. A wet extraction method of vanadium used vanadium titanium slag: China, CN201010514573.8 [P]. 2011 - 02 - 09.)

[6] Zhang G Q, Zhang T A, Lyu G Z, et al. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(1): 21 - 26.

[7] Feng Q M, He D S, Zhang G F, et al. Effect of vanadium oxidation and conversion on vanadium leaching in extraction of vanadium from stone coal [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(8): 1348 - 1352.

[8] Wang L, Zhang Y M, Liu T, et al. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131/132(2): 1 - 7.

[9] Li M T, Wei C, Fan G, et al. Extraction of vanadium from black shale using pressure acid leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(9): 308 - 313.

[10] Bal Y, Bal K E, Cote G, et al. Characterization of the solid third phase that precipitate from the organic solutions of Aliquat 336 after extraction of molybdenum (VI) and vanadium(V) [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 75(11): 123 - 134.

[11] Chen L, Liu F Q, Li D B. Precipitation of crystallized hydrated iron (III) vanadate from industrial vanadium leaching solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105(2): 229 - 233

[12] Angelidis T N, Tourasanidis E, Marinou E, et al. Selective dissolution of critical metals from diesel and naphtha spent hydrodesulphurization catalysts [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1995, 13: 269 - 282.

[13] Lozano L J, Godinez C. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336 [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 291 - 294.

[14] Wei C, Deng Z G, Li M T, et al. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105: 359 - 363.