

酸性铵盐沉钒在钒铬溶液中的应用研究

蒋霖,付自碧,伍珍秀

(攀钢集团研究院有限公司,钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川攀枝花 617000)

摘要:以钒渣钠化焙烧工艺得到的碱性钒浸出液为原料,在除去主要杂质硅和磷后,通过添加硫酸钠和三氧化铬配制成一定组分的钒铬溶液,采用典型的酸性铵盐沉钒工艺,考察了溶液中钠、铬、钒含量以及加铵系数对沉钒率及最终 V_2O_5 中 Na_2O 含量的影响。结果表明:钒铬溶液在一定的浓度范围内可以采用酸性铵盐沉钒工艺,并取得较好效果。在满足高沉钒率及 V_2O_5 产品质量合格的前提下,溶液中钠的最大允许浓度为 $c(Na)/c(V) = 2.4$;在 $c(Na)/c(V) = 1.8$ 时,随着溶液钒浓度的增加,铬的最大允许浓度发生变化,表现为 $c(Cr)/c(V)$ 逐步减小;对 $c(V) = 25\text{ g/L}$, $c(Na) = 45\text{ g/L}$, $c(Cr) = 24\text{ g/L}$ 的溶液浓缩后进行沉钒,通过降低浸出液固比提高钒浓度,钒的最大允许浓度为 26 g/L ;当加铵系数在1.5以上时,获得的 V_2O_5 产品满足相关质量要求;溶液离子浓度及加铵系数对沉钒率的影响很小。

关键词:钒铬溶液;钒铬分离;酸性铵盐沉钒;溶液浓度

中图分类号:TF841.3 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2019)03-0021-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on Application of Acidic Precipitation of Vanadium with Ammonium Salt in the Solution Containing Vanadium and Chromium

Jiang Lin, Fu Zibi, Wu Zhenxiu

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The alkaline solution containing vanadium was used as the raw material, which was from the process of sodium roasting for vanadium slag. After the removal of silicon and phosphorus from the solution, sodium sulfate and chromic anhydride were added into the solution to prepare vanadium and chromium containing solution with a fixed composition. Then, the representative process for acidic precipitation of vanadium with ammonium salt was adopted to investigate the impacts of sodium, chromium and vanadium contents in the vanadium and chromium containing solution as well as the ammonium addition coefficient on the precipitation rate of vanadium and Na_2O content in the obtained V_2O_5 . The results show that it is feasible to apply the acidic precipitation of vanadium with ammonium salt to the solution containing vanadium and chromium in a certain concentration range, which can achieve desirable effects. On the precondition of satisfying the high vanadium deposition rate and qualified products, the maximum permissible concentration of sodium in the solution is determined at $c(Na)/c(V) = 2.4$ (the content ratio of sodium to vanadium). As the concentration of vanadium increases, the maximum permissible concentration of chromium in the solution changes with $c(Cr)/c(V)$ (content ratio of chromium to vanadium) gradually decreasing at $c(Na)/c(V) = 1.8$. The solution containing 25 g/L of vanadium, 24 g/L of chromium and 45 g/L of sodium was concentrated for vanadium precipitation, and the results indicate that a maximum 26 g/L of vanadium can be permitted for the increase of vanadium concentration via reducing the liquid to solid ratio in the leaching process. The obtained V_2O_5 meets the relevant quality requirements with ammonium addition coefficient of 1.5. Few influences of ions concentration and ammonium addition coefficient were found on the vanadium precipitation rate. This study can provide the guidance for vanadium precipitation in the solution containing vanadium and chromium.

Key words: solution containing vanadium and chromium; separation of vanadium and chromium; acidic precipitation of vanadium with ammonium salt; solution concentration

收稿日期: 2018-12-28

作者简介: 蒋霖(1988—),男,四川南充人,硕士研究生,主要从事钒铬分离相关研究工作, E-mail: pzhl@126.com。

0 引言

红格矿是我国目前探明储量最大的钒钛磁铁矿床,也是最大的铬资源矿床^[1-3],这种高铬型钒钛磁铁矿,经高炉炼铁、转炉提钒铬等工艺流程,得到高铬型钒渣,亦称为钒铬渣。钒铬渣经钠化焙烧、水浸,使钒铬同时进入溶液,钒铬溶液的沉钒工艺便成为了自溶液中分离钒铬的重要步骤。

常见的沉钒工艺有水解沉钒、铵盐沉钒、钙盐沉钒和铁盐沉钒^[4-5]。其中水解沉钒的产物组成为 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{V}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$,需进一步通过纯化除去红饼中的Na,再经煅烧得到合格的 V_2O_5 ;钙盐沉钒和铁盐沉钒一般适用于低浓度溶液中钒的去除,常用于钒的富集;铵盐沉钒是国内外较为常用的沉钒方法,根据沉淀pH值得不同又分为弱碱性铵盐沉钒、弱酸性铵盐沉钒和酸性铵盐沉钒,其中酸性铵盐沉钒又以沉钒速度快、沉钒率高、产品质量高($\text{V}_2\text{O}_5 > 98\%$)、铵盐用量少(仅为弱碱性铵盐沉钒的1/3)等优点而得到普遍推广,已成为我国目前以钒渣为原料生产 V_2O_5 的主要方法^[6-8]。

钒铬溶液中V的浓度一般在25 g/L左右,还有较多的铬和钠,采用酸性铵盐沉钒工艺具有一定的限制条件。有研究表明^[9-10],溶液中铬浓度的增大能够显著降低沉钒率,对低浓度钒液的影响更显著;过多的 Na^+ 会部分取代 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 中的 NH_4^+ ,加速钒的水解,影响 V_2O_5 的纯度,但一般不会对沉钒率造成显著影响。关于钒铬溶液组成对于酸性铵盐沉钒效果的影响,即怎样的溶液体系适合采用酸性铵盐沉钒工艺,未见详细报道。笔者主要考察溶液中钒、铬、钠浓度及加铵系数等对沉钒效果的影响,以此对钒铬溶液的沉钒工艺提供一些参考依据。

1 试验

1.1 试验原料

取用攀枝花某钒厂的碱性钒浸出液,为消除杂质(主要是Si和P)对沉钒的影响,经过一道除杂工序,得到试验用钒净化液,其主要成分见表1。

表1 钒净化液主要成分
Table 1 The main compositions of purified vanadium solution $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

V	Cr	Si	P	Cl	Al	K	Na
29.87	1.95	<0.01	<0.01	0.005	0.019	0.08	25.4

其它:硫酸、硫酸钠、硫酸铵、三氧化铬,均为分析纯。

1.2 试验步骤

关于酸性铵盐沉钒工艺中沉钒pH值、沉钒温度、沉钒时间及加铵方式的研究已有诸多报道。王金超等^[11]研究了多聚钒酸铵的沉淀条件,得出以下结论:对于 V_2O_5 浓度30 g/L左右的溶液,采用常温下加酸、加铵,在pH值2.1~2.3, $K=0.6 \sim 0.7$, 80 ℃以上沉淀反应30 min,得到的产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$,沉钒率大于99%,产品合格率100%;康兴东等^[12]采用热态加铵、分两次加酸调pH值的方式,强化沉钒操作,在pH值1.8~2.3、温度85~95 ℃、时间20~30 min的情况下,酸性铵盐沉钒率大于99%;马蕾等^[13]提到,冷态下采用两次加酸一次加铵,加铵pH=5左右沉钒,不仅可以准确控制溶液pH,且较热态加药提高了过滤速率、减少了洗涤过程钒损失率,并保证 V_2O_5 纯度大于99%,加入沉淀APV质量1/200的晶种,沉钒时间可缩短25%;陈自清^[14]的研究表明:在含钒浸出液钒浓度为25~35 g/L,采用两次加酸工艺,沉淀终点温度95 ℃,沉淀反应时间约35 min,煅烧得到的 V_2O_5 中 K_2O 与 Na_2O 的总含量约0.8%,并提出了工业实际操作方法;付朝阳等^[15]研究了APV晶体类型随沉钒pH的变化关系,并得出了钒酸钠向钒酸铵开始转化的温度,即铵盐沉钒的最低允许温度,最佳的沉钒参数为:沉钒时间1 h、沉钒温度>70 ℃、沉钒pH=1.9~2.0,在此条件下可得到沉钒率>99%,并且沉钒产物APV纯度>98%,指标良好。

基于以上研究,为保证较好的沉钒效果,试验沉钒pH值控制在1.9~2.0,沉钒温度大于90 ℃,沉钒时间30 min,采用两步调酸、一步加铵操作方式。

具体试验步骤为:量取200 mL试验用钒净化液,按 $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 及Cr浓度要求加入计量的硫酸钠、三氧化铬,得到配制溶液;溶液预热到50~60 ℃,然后采用 H_2SO_4 调节pH值至5.0~6.0,加入计量的硫酸铵,搅拌溶解后继续调节pH值至1.9~2.0,继续升温至90 ℃以上,搅拌反应30 min;反应结束,分析上层液中钒的含量,计算沉钒率,红饼经洗涤、煅烧后得到 V_2O_5 ,分析 K_2O 和 Na_2O 含量,作为主要参考依据,判定 V_2O_5 是否合格。

$$\text{沉钒率: } \eta = 1 - \frac{C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0} \times 100\%$$

$$\text{加铵系数: } K = \frac{m(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{C_0 \times V_0}$$

其中, V_0 为原溶液体积 L; V_1 为沉钒上层液体积 L; C_0 为原溶液钒浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_1 为沉钒上层液钒浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ 为硫酸铵质量 g。

1.3 分析方法

沉钒上层液中的 V 的测定采用过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵还原滴定法, V_2O_5 产品中 K_2O 与 Na_2O 含量采用 XRF 与 ICP 相结合的方法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 Na 浓度对沉钒效果的影响

与普通钒渣的钠化焙烧工艺相比, 钒铬渣的钠化工艺添加了更多的钠盐, 目的是使铬形成可溶性的铬酸钠, 提高铬的浸出率, 因此钒铬溶液中钠离子浓度也较普通钒液高很多。控制溶液中 $c(\text{V}) = 30 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Cr}) = 2 \text{ g/L}$, 考察 Na 浓度对沉钒结果的影响, 结果见图 1。

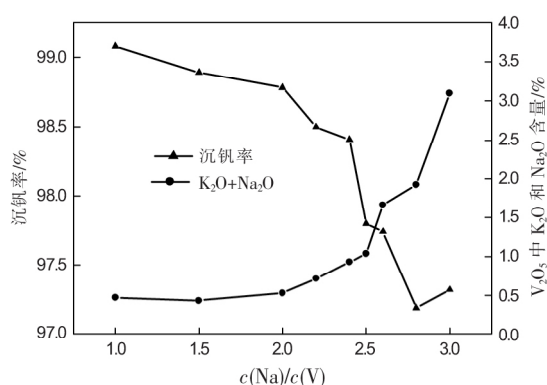


图 1 Na 浓度对沉钒效果的影响

Fig.1 Effect of sodium concentration in the solution on vanadium precipitation

从图 1 可以看出, 溶液中 Na 浓度对沉钒率的影响较小, 在 1.0~3.0 范围内, 随着 $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 的增大, 沉钒率略有降低, 且均在 97% 以上; $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 对 V_2O_5 中 K_2O 与 Na_2O 总含量(主要升高的是 Na_2O 含量, K_2O 含量一般不变)的影响较大, 在 1.0~3.0 范围内, 随着 $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 的增大, V_2O_5 中 K_2O 与 Na_2O 总含量逐步升高, 当 $c(\text{Na})/c(\text{V}) \geq 2.5$ 时, K_2O 与 Na_2O 的总和大于 1.0%, 不满足标准要求。在钒铬渣的钠化焙烧工艺中, 一般钒铬溶液中的 $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 往往达不到如此高的比值, 在保证钒、铬都具有较好焙烧浸出效果的前提下(钒、

铬的转浸率均大于 95%), 溶液中的 $c(\text{Na})/c(\text{V}) = 1.8$, 因此选择此比值作为后续试验值。

2.2 Cr 浓度对沉钒效果的影响

由于渣中钒、铬含量的不同, 导致溶液中钒、铬浓度的差异, $c(\text{Cr})/c(\text{V})$ 的比值也影响了沉钒工艺的选择。固定 $c(\text{Na})/c(\text{V}) = 1.8$, 考察溶液中 Cr 浓度对沉钒效果的影响, 结果见图 2、图 3。

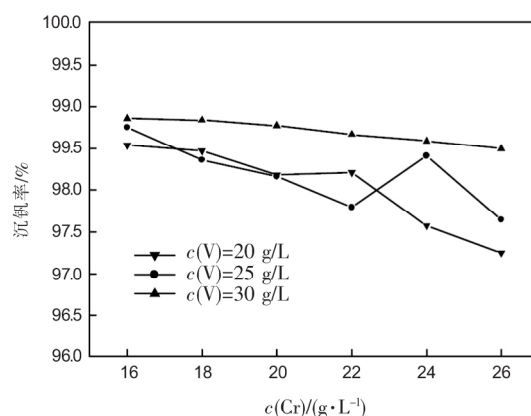


图 2 $c(\text{Cr})$ 对沉钒率的影响

Fig.2 Effect of Cr concentration in the solution on precipitation rate of V

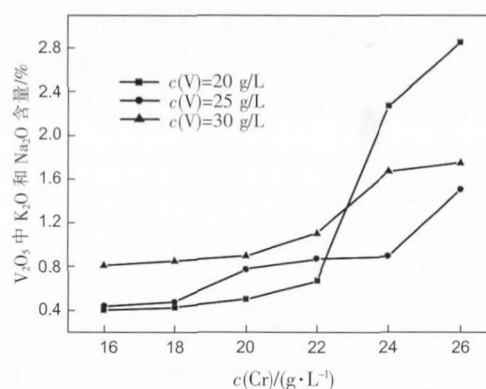


图 3 $c(\text{Cr})$ 对 V_2O_5 质量的影响

Fig.3 Effect of Cr concentration in the solution on the quality of V_2O_5

从图 2 可以看出, 在 $c(\text{Na})/c(\text{V}) = 1.8$, V 浓度分别为 20、25、30 g/L 时, 采用酸性铵盐沉钒工艺, 随着 Cr 浓度的增大, 沉钒率呈逐步降低的趋势, 但变化幅度很小, 且均在 97% 以上, 说明 Cr 浓度对沉钒率的影响很小。

从图 3 可以看出, 随着溶液中 Cr 浓度的增大, V_2O_5 中 Na_2O 含量逐步升高。当 $\text{V} = 20 \text{ g/L}$ 时, $c(\text{Cr})$ 的最大允许值为 22 g/L ($c(\text{Cr})/c(\text{V}) =$

1.1) 当 $c(\text{Cr}) > 22 \text{ g/L}$ 时, 获得的 V_2O_5 中 K_2O 与 Na_2O 总含量大于 1.0%; 当 $V = 25 \text{ g/L}$ 时 $\rho(\text{Cr})$ 的最大允许值为 24 g/L ($c(\text{Cr})/c(\text{V}) = 0.96$); 当 $V = 30 \text{ g/L}$ 时 $\rho(\text{Cr})$ 的最大允许值为 22 g/L ($c(\text{Cr})/c(\text{V}) = 0.73$)。很明显, 在溶液中 $c(\text{Na})/c(\text{V})$ 固定时, 随着 V 浓度的增加, $\rho(\text{Cr})/c(\text{V})$ 的最大允许比值呈逐步减小的趋势, 即在一定的 V 、 Cr 浓度范围内采用酸性铵盐沉钒工艺, 才能获得合格的 V_2O_5 产品。

2.3 V 浓度对沉钒效果的影响

在钒铬渣钠化工艺中, 钒铬溶液的 V 浓度一般控制在 25 g/L 左右, 因此对 $c(\text{V}) = 25 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Na}) = 45 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Cr}) = 24 \text{ g/L}$ 的溶液进行浓缩, 实际操作中可通过降低浸出液固比实现, 以得出钒铬溶液酸性铵盐沉钒允许的最大 V 浓度 ($c(\text{Na})/c(\text{V})$ 与 $c(\text{Cr})/c(\text{V})$ 不变), 即高浓度沉钒的最终效果。

从图 4 可看出, 随着溶液 V 浓度的增加, V_2O_5 中的 Na_2O 含量越来越高, V 的最大允许浓度为 26 g/L , 再提高 V 浓度, K_2O 与 Na_2O 总含量大于 1.0%。降低浸出液固比, 增大了溶液总的离子浓度, 在适当的 pH 值下, 会在短时间内快速水解, 形成大量絮状沉淀, 这些细小的颗粒相互聚集, 吸附较多的水和杂质, 从而不利于铵盐沉钒的进行。另外, 溶液浓度对沉钒率的影响却不明显, 沉钒率均在 98% 以上。

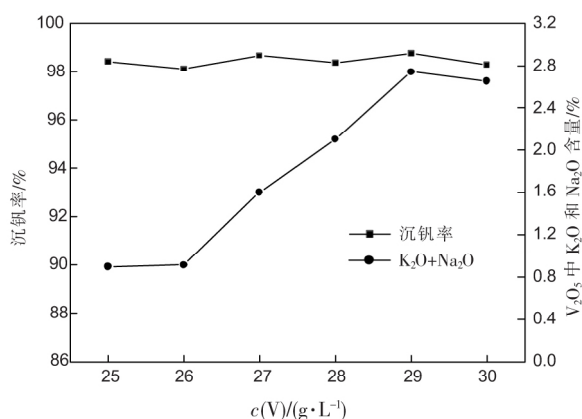


图 4 $c(\text{V})$ 对 V_2O_5 质量的影响

Fig.4 Effect of V concentration in the solution on vanadium precipitation and quality of V_2O_5

2.4 加铵系数对沉钒效果的影响

以 $c(\text{V}) = 25 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Na}) = 45 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Cr}) = 24 \text{ g/L}$ 的溶液进行试验, 考察酸性铵盐沉钒加铵系数对沉钒效果的影响。

从图 5 可看出, 在 $K = 1.0 \sim 1.6$ 范围内, 加铵系

数对沉钒率的影响较小, 沉钒率均在 98% 以上; 另一方面, 随着加铵系数的增加, 足够的 NH_4^+ 开始取代 NaV_3O_8 、 $(\text{Na})_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 中的 Na^+ , 获得的 V_2O_5 中的 Na_2O 含量越来越低, 在 $K \geq 1.5$ 时, K_2O 与 Na_2O 总含量小于 1.0%。图 6 为沉淀产物的 XRD 图, 钒酸铵的主要存在形式为 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

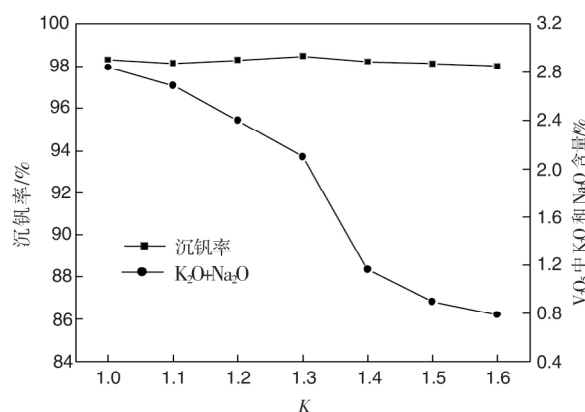


图 5 加铵系数对沉钒效果的影响

Fig.5 Effect of ammonium addition coefficient on vanadium precipitation

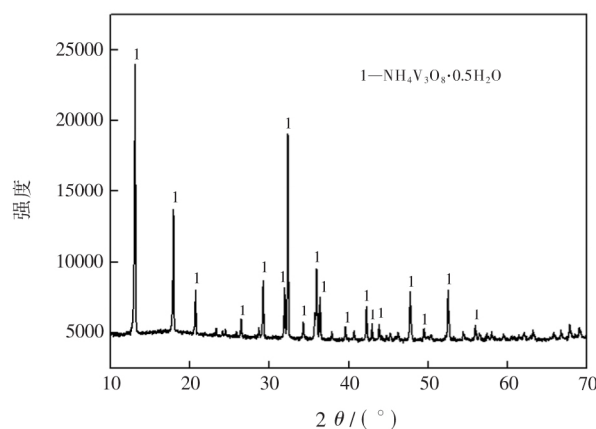


图 6 沉淀产物 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of product for vanadium precipitation

3 结论

1) 钒铬溶液采用酸性铵盐沉钒工艺进行沉钒, 在一定的浓度组成范围内, 可获得较高的沉钒率和合格的 V_2O_5 产品。

2) 在溶液中 $c(\text{Na})/c(\text{V}) = 1.8$ 时, 溶液中 Cr 的最大允许浓度随 V 浓度的变化而发生变化, V 浓度越高 $\rho(\text{Cr})/c(\text{V})$ 的最大允许比值越小。

3) 对 $c(\text{V}) = 25 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Na}) = 45 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Cr}) = 24 \text{ g/L}$

L的溶液体系进一步浓缩提高离子浓度后采用酸性铵盐沉钒工艺,V的最大允许浓度可以提至26 g/L。

4) 钒铬溶液采用酸性铵盐沉钒工艺,溶液中V、

Cr、Na的浓度对沉钒率的影响很小,加铵系数需在1.5以上,此时获得的 V_2O_5 产品满足相关质量要求,沉钒率约98%。

参考文献

- [1] He Guizhen. Comprehensive recycling of V、Cr in Hongge ore [D]. Shenyang: Northeastern University 2014.
(何桂珍.红格矿中钒、铬的综合回收利用[D].沈阳:东北大学 2014.)
- [2] Zhang Jianting. The occurrence, distribution and recovery technologies of chromium in Hongge iron ore [J]. Sichuan Nonferrous Metals 2005 (1): 1-4.
(张建廷.红格铁矿铬的赋存、分布与回收利用[J].四川有色金属 2005 (1): 1-4.)
- [3] Chen Jian, He Jinqu, Lin Jing *et al.* Vanadium and vanadium metallurgy [M]. Publication of the office of the leading group on the comprehensive utilization of resources in Panzhihua, 1983: 1-5.
(陈鉴,何晋秋,林京等.钒及钒冶金[M].攀枝花资源综合利用领导小组办公室出版,1983: 1-5.)
- [4] Liao Shiming, Bai Tanlun. Foreign vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 20-35.
(廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985: 20-35.)
- [5] Mao Linqiang. Separation and recovery of chromium and vanadium from high-chromium vanadium slag [D]. Shenyang: Northeastern University 2013.
(毛林强.从高铬型钒渣中分离提取钒铬[D].沈阳:东北大学 2013.)
- [6] Li Dabiao. Experiment of acidic precipitation of vanadate-leaching solution [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, 3(1): 53-56.
(李大标.酸性铵盐沉钒条件实验研究[J].过程工程学报 2003, 3(1): 53-56.)
- [7] Wang X W, Wang H G, Gao D X *et al.* A clean technology to separate and recover vanadium and chromium from chromate solutions [J]. Hydrometallurgy 2018 (177): 94-99.
- [8] Chen Liang. Effects of pH and temperature on acidic ammonium salt precipitation of vanadate leaching solution [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2010, 34(6): 924-929.
(陈亮.pH值和温度对酸性铵盐沉钒影响研究[J].稀有金属 2010, 34(6): 924-929.)
- [9] Wang Jinchao, Chen Housheng. Effect of impurities on precipitation of ammonium poly-vanadate [J]. Vanadium Titanium, 1995 (5, 6): 1-7.
(王金超,陈厚生.杂质对沉淀多钒酸铵的影响[J].钒钛, 1995 (5, 6): 1-7.)
- [10] Yang He, Mao Linqiang, Xue Xiangxin *et al.* Effects of impurities on ammonium polyvanadate precipitating [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2013, 34(3): 13-18.
(杨合,毛林强,薛向欣等.杂质离子对沉淀多钒酸铵的影响[J].钢铁钒钛 2013, 34(3): 13-18.)
- [11] Wang Jinchao, Chen Housheng. Study on precipitation conditions of ammonium poly-vanadate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1993, 14(2): 28-32.
(王金超,陈厚生.多聚钒酸铵沉淀条件研究[J].钢铁钒钛, 1993, 14(2): 28-32.)
- [12] Kang Xingdong, Zhang Yimin, Liu Tao *et al.* Experimental study on preparation of high-purity V_2O_5 with acidic ammonium salt precipitation of vanadium-rich liquor [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource 2008 (4): 14-18.
(康兴东,张一敏,刘涛等.酸性铵盐沉钒制备高纯 V_2O_5 的试验研究[J].矿产资源综合利用 2008 (4): 14-18.)
- [13] Ma Lei, Zhang Yimin, Liu Tao *et al.* Enhancing effect of precipitating vanadium in acid ammonium salt [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2009, 33(6): 936-939.
(马蕾,张一敏,刘涛等.提高酸性铵盐沉钒效果的研究[J].稀有金属 2009, 33(6): 936-939.)
- [14] Chen Ziqing. Study on quality improvement of vanadium precipitation with $(NH_4)_2SO_4$ [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(3): 11-15.
(陈自清.提高酸性铵盐沉钒质量的探讨[J].钢铁钒钛 2012, 33(3): 11-15.)
- [15] Fu Zhaoyang, Zhang Yimin, Liu Tao *et al.* Vanadium precipitation with acidic ammonium salt of stripping solution from one-step vanadium extraction of stone coal [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2015, 39(5): 462-467.
(付朝阳,张一敏,刘涛等.一步法石煤提钒反萃液酸性铵盐沉钒试验研究[J].稀有金属 2015, 39(5): 462-467.)