

铵盐沉钒过程产物形貌控制技术研究

李千文

(攀钢集团钒钛资源股份有限公司攀枝花钒厂 四川 攀枝花 617000)

摘要: 采用酸性铵盐沉钒工艺沉淀多钒酸铵,研究了钒液浓度、沉淀 pH 值、铵盐加入量、沉淀时间、沉淀温度对沉淀产物多钒酸铵(APV)形貌的影响。结果表明:在沉钒 pH=2.2,加铵系数 $K=2.3$,70 °C 以上反应 30 min 即可获得球形的 APV 产品,且沉钒率>99%。稳定试验结果验证了沉钒条件的可靠性,通过 APV 产品形貌的控制,可获得高品质 APV 产品,且保持较高的钒收率。

关键词: 多钒酸铵;钒酸钠;酸性铵盐沉钒;形貌控制;球形产品;钒收率

中图分类号:TF841.3 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2019)04-0030-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Morphology Control for Ammonium Polyvanadate during Vanadium Precipitation Process by Ammonium Salt

Li Qianwen

(Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Ammonium polyvanadate was prepared via vanadium precipitation under acid condition using ammonium salt and the effects of pH value, addition amount of ammonium salt, reaction temperature and time for precipitation on the morphology of the obtained ammonium polyvanadate (APV) were investigated. The results show that the spherical APV products with vanadium precipitation rate more than 99% can be obtained by reaction at temperatures above 70 °C for 30 min, pH=2.2 and ammonium addition coefficient $K=2.3$. Stability test results verify the reliability of the vanadium precipitation conditions. By controlling the morphology, high quality of APV products coupled with high vanadium recovery rate can be gained.

Key words: ammonium polyvanadate, sodium vanadate, vanadium precipitation under acid condition, ammonium salt, morphology control, sphere products, vanadium yield

0 引言

钒是一种重要的战略金属,广泛用于冶金、航空航天、化工等领域^[1-3]。目前,钒主要是以氧化钒为原料,制备成钒铁、钒氮合金等再加以利用。氧化钒制备钒合金的过程中,高密度的氧化钒对产品质量、过程控制、减少扬尘等具有重要意义。氧化钒的生产则以钒渣等为原料,经过处理后,将钒渣中不溶性的氧化钒转化成可溶性的钒酸盐,获得含钒溶液,溶

液通过沉淀、分解等操作处理,制备成氧化钒产品^[4]。工业上常用的沉淀工艺有水解沉钒工艺^[5]、铵盐沉钒工艺等^[6]。铵盐沉钒工艺可获得偏钒酸铵、多钒酸铵等沉淀产物,包括弱碱性铵盐沉钒、弱酸性铵盐沉钒和酸性铵盐沉钒,其中酸性铵盐沉钒由于具有沉淀速度快、产品质量高、铵盐耗量少、沉钒率高等优点,成为工业应用最广的技术^[7]。

酸性铵盐沉钒工艺获得的沉淀产物是多钒酸铵(APV),为橘黄色固体。生产实践中发现,APV的外

观形貌呈针状、柱状、片状和球状等晶型,不同晶型的 APV 颗粒对产品的过滤速度、产品质量、收率均有重要的影响^[7]。经生产证实,晶型为球形的 APV 产品颗粒大,密度大,易过滤和洗涤,且产品中杂质元素含量低。同时,更为重要的是,在多钒酸铵分解制备成氧化钒的过程中,氧化钒的密度与 APV 的密度呈正相关关系,所以沉淀高密度的球形 APV 对制备高密度的氧化钒具有重要意义^[8-9]。尽管球形铵盐沉钒是一种从含钒浸出液中高效、高品质回收钒的先进技术。然而,对于球形铵盐沉钒的原理和 APV 粒径控制技术尚未见报道。笔者以钒渣钠化提钒制备的钒酸钠溶液为原料,采用酸性铵盐沉钒工艺制备多钒酸铵,系统研究了钒溶液钒浓度、沉钒 pH 值、铵盐加入量、沉钒温度和沉钒时间等主要因素对 APV 产品形貌的影响,并探讨了球形铵盐沉钒的原理。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用的含钒溶液取自攀枝花钒厂氧化钒车间生产的合格液,主要成分列于表 1。试验用硫酸、硫酸铵均为化学分析纯。

表 1 攀枝花钒厂氧化钒车间含钒溶液的成分
Table 1 The chemical compositions of vanadium solution in Panzhihua vanadium factory g/L

| V | Si | Fe | P | Na |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 30~35 | 0.11~1.20 | 0.01~0.02 | 0.02~0.04 | 35~39 |

1.2 试验主要设备

沉钒温度控制用 KCJ-5 型可控磁力搅拌器,测定 pH 值用 pH S-3C 型酸度计,干燥用 DG-250 型电热恒温干燥箱,脱氨用 CHOY 二硅化钼炉。

1.3 试验方法

每次取 200 mL 的含钒溶液,置于烧杯中,按选定的沉钒工艺条件操作进行沉钒、过滤、洗涤、计量体积,并将沉淀产物干燥或煅烧成粉状五氧化二钒进行物理、化学分析。由分析结果判断各种沉钒操作条件下对沉钒率、产品质量和产物形貌的影响规律。

沉钒率的计算公式:

$$\eta\% = \frac{V_1 C_1 - V_2 C_2}{V_1 C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 V_1 —含钒液的体积, L;

V_2 —沉钒上层液的体积, L;

C_1 —含钒液的含钒浓度, g/L;

C_2 —沉钒上层液的含钒浓度, g/L。

加铵系数计算公式:

$$K_{NH_4} = \frac{(NH_4)_2SO_4 \text{ 加入量 (g)}}{\text{钒溶液含钒量 (g)}} \quad (2)$$

2 试验结果与讨论

2.1 铵盐沉钒原理分析

常温下溶液中钒酸根存在形态与酸度、钒浓度的对应关系见图 1。

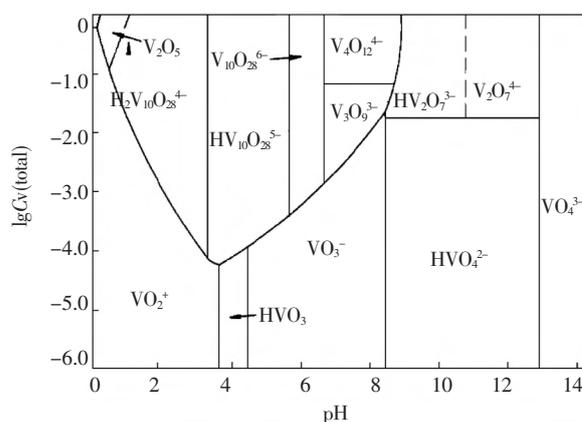
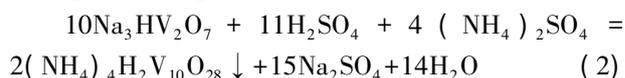
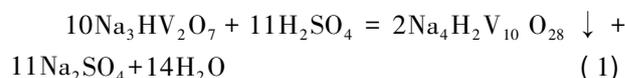
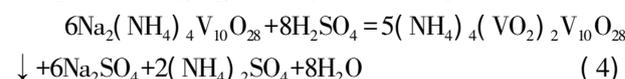
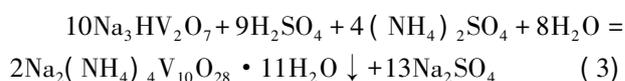


图 1 不同 pH 值与浓度下钒酸根的存在形态
Fig.1 The forms of vanadate at different pH values and concentrations

本研究中钒溶液的 pH 为 9~11,则钒酸根主要以 $Na_3HV_2O_7$ 存在,在沉钒过程随溶液 pH 值逐渐降低至 ~2.2,钒酸根主要以 $Na_4H_2V_{10}O_{28}$ 存在;相应地在铵盐存在时发生如下沉淀反应,获得多钒酸铵 (APV) 沉淀,主要反应如下:



G.Z.纳索诺夫提出,将钒酸钠溶液的 pH 值调整为 4~6,在温度 20~30 °C 加入氯化铵或硫酸铵,沉淀出十钒酸铵钠 $Na_2(NH_4)_4V_{10}O_{28} \cdot 11H_2O$ 。再将十钒酸铵钠溶解于热水中,在 90~100 °C 下用无机酸调节 pH 值为 2~5.5,沉淀出多钒酸铵 $(NH_4)_4(VO_2)_2V_{10}O_{28}$,主要反应如下:



显然, $(\text{NH}_4)_4(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 整理后变成 $(\text{NH}_4)_4\text{V}_{12}\text{O}_{32}$, 简化后即是 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, 近年来甚至出现了 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 的报道。图 1 中只有 $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, 而没有 $(\text{NH}_4)_4(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 、 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, 显然说明了沉淀的复杂性, 这也导致铵盐沉钒时获得的沉淀产物呈现不同的形貌, 如针状、柱状、片状、球状等。因此, 通过控制沉钒条件参数, 可调控溶液中钒的聚合形态, 从而获得目标形貌的 APV 产品。

2.2 pH 值对 APV 晶体大小的影响

沉钒 pH 值是沉钒的重要条件之一, 不但对沉钒率和产品质量有影响, 而且对 APV 颗粒大小有影响^[10]。采用 200 mL 合格液, 加铵系数 $K = 2.5$, 在 100 °C 下搅拌 30 min, 考察 $\text{pH} = 1.8 \sim 2.7$ 时, 沉钒率和 APV 颗粒粒径的变化, 试验结果见图 2。

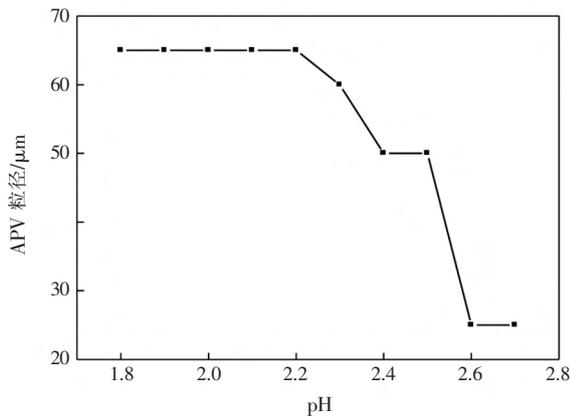


图 2 沉钒 pH 值对 APV 粒径的影响

Fig.2 The effect of pH value on particle size of APV

试验结果表明, 沉钒 pH 值在 1.8~2.2, 对 APV 颗粒尺寸影响不大, 当 $\text{pH} > 2.3$ 时, 晶体尺寸逐渐减小。溶液的 pH 值不同, 钒在溶液中的赋存状态不同(见图 1), 当 pH 值在 2.0~2.5 时, 主要沉钒产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$; 当 $\text{pH} > 2.5$ 时, 由于溶液酸度低, 沉钒产物以 $(\text{NH}_4)_3(\text{V}_3\text{O}_9)$ 形式的钒酸盐为主, 其钒酸根聚合度较低, 导致 APV 颗粒较细小。

2.3 铵盐加入量对 APV 颗粒大小的影响

采用 200 mL 合格液, 沉钒 $\text{pH} = 2.2$ 在 100 °C 下搅拌 30 min, 考察加铵系数 $K = 1.1 \sim 3.5$ 时, APV 颗粒粒径的变化, 试验结果见图 3。

随着加铵系数 K 的增加, 沉钒液中铵离子增多, 此时溶质在溶液中的化学势大于在晶体中的化学势, 溶液中晶体长大的驱动力增大^[8]。试验结果

表明, 增大铵盐加入量, 有利于 APV 颗粒的长大。当 $K > 2.1$ 后, APV 颗粒大小变化不大, 生产中采用 $K = 2.3 \sim 2.5$ 可满足工艺的要求。

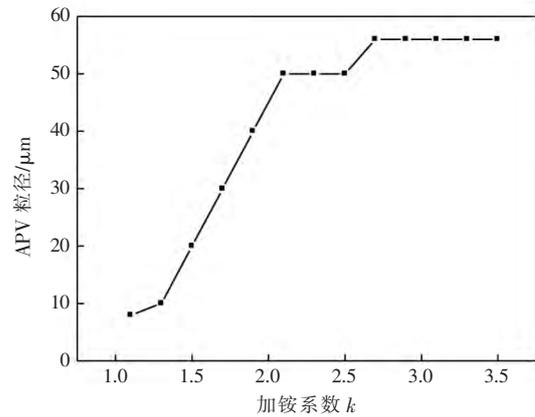


图 3 加铵系数对 APV 粒径的影响

Fig.3 The effect of ammonium addition coefficient K on particle size of APV

2.4 温度对 APV 产物形状的影响

采用 200 mL 合格液, 沉钒 $\text{pH} = 2.2$, 加铵系数 $K = 2.3$ 在 100 °C 下搅拌 30 min, 考察沉钒温度为 30~90 °C 时, APV 产物的变化, 试验结果见表 2。

表 2 温度对 APV 产物形状的影响
Table 2 The effect of temperature on shape of APV

| 编号 | 初始温度 / °C | APV 产物形状 |
|-----|-----------|---------------------|
| T-1 | 30 | 针状、片状等不规则颗粒 |
| T-2 | 50 | 主要为角状的椭圆形颗粒 |
| T-3 | 70 | 球状, 有 8% 左右的角状椭圆形颗粒 |
| T-4 | 90 | 球状, 有 8% 左右的角状椭圆形颗粒 |

颗粒球面是否具有稳定性有两个判据, 球形颗粒半径 R 与晶体成核半径 R^* 的关系为: $1.85R^* < R < 36R^*$ 时, 球形颗粒保持相对稳定性, 当 $R > 36R^*$ 时, 球形颗粒才失去相对稳定性, 从而转变为椭圆状、树枝状等方向性生长。根据电镜观察结果, APV 颗粒最小平均直径为 10 μm 。APV 颗粒直径在 $10 < R < 180 \mu\text{m}$ 时具有相对稳定性, 当 APV 颗粒直径大于 360 μm 时, 具有向椭圆或树枝状生长的可能性。

将合格液加热到 70 °C 后沉钒操作, APV 主要呈球形晶体, 实际生产中沉钒通过一次换热器, 溶液温度达到 70 °C 后进行沉钒, 可满足要求。

2.5 沉钒时间对沉钒率的影响

采用 200 mL 合格液, 沉钒 $\text{pH} = 2.2$, 加铵系数 K

= 2.3 沉钒温度为 95 °C ,考察沉钒时间为 5~40 min 时沉钒率的变化 ,试验结果见图 4。

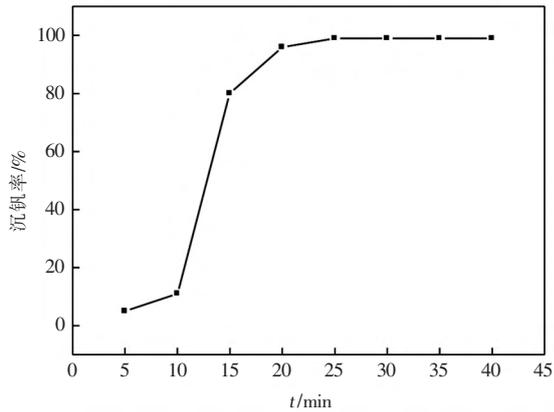


图 4 沉钒时间对沉钒率的影响

Fig.4 The effect of reaction time on precipitation ratio of vanadium

由钒酸根在溶液中的存在形态可知 pH 值调节到

5~6 时 钒在溶液中是呈 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 状态存在。沉钒反应为: 加入铵盐后调节 pH 值到 2~2.5 开始计时 5 min 后有 APV 颗粒出现 随着时间延长 APV 颗粒增多并开始长大 30 min 后 沉淀反应趋于完成 沉钒率达到 99% 以上 沉钒时间继续增长 沉钒率上升不明显, 沉钒上层液含钒浓度在 0.056~0.100 g/L。

2.6 稳定试验

为了验证沉钒条件的可靠性 ,用钒浓度为 35.54 g/L 的合格液 按照上述沉钒条件 ,pH 值控制在 2.2 左右 $K=2.3$ 时间 30 min ,试验结果见表 3。

由表 3 试验结果可计算出沉钒率均大于 99% , APV 沉淀均为球形 平均尺寸在 240 μm 左右 ,比较稳定 ,说明选择的沉钒条件重现性较好 ,达到了球形铵盐沉钒的试验目标。

从图 5 可进一步证实 按照优选的工艺参数 ,获得的 APV 为球形 ,XRD 分析结果表明 ,其具有较高的纯度 ,主要组成为 $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{O}_8$ 。

表 3 球形铵盐沉钒稳定试验 Table 3 The stabilization experiments for precipitation of sphere APV

| 编号 | 上层液 | | APV | | 编号 | 上层液 | | APV | |
|-----|------|----------------------------|------|-------------------|-----|------|----------------------------|------|-------------------|
| | pH | [V]/(g · L ⁻¹) | 颗粒形状 | 尺寸/ μm | | pH | [V]/(g · L ⁻¹) | 颗粒形状 | 尺寸/ μm |
| X-1 | 2.12 | 0.097 | 球形 | 80~350 250 | X-4 | 2.42 | 0.15 | 球形 | 70~300 240 |
| X-2 | 2.41 | 0.16 | 球形 | 70~350 240 | X-5 | 2.31 | 0.16 | 球形 | 70~300 240 |
| X-3 | 2.01 | 0.07 | 球形 | 70~300 240 | X-6 | 2.20 | 0.08 | 球形 | 70~300 240 |

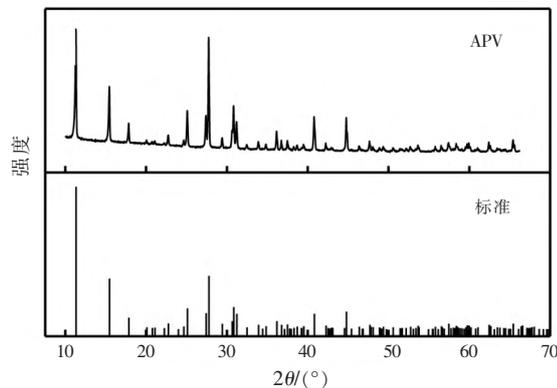
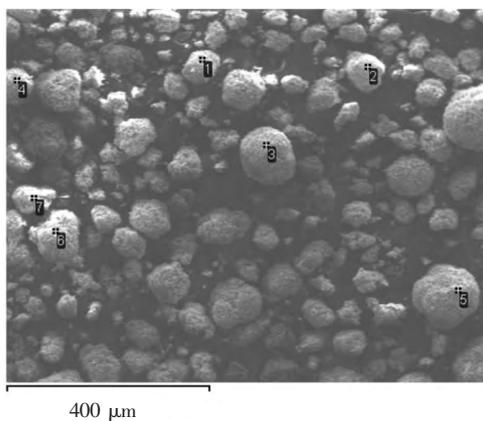


图 5 多钒酸铵扫描电镜(左)及 X-射线衍射分析(右)

Fig.5 SEM (left) and XRD (right) of APV

3 结论

1) 钒酸根在溶液中的不同存在形态导致铵盐

沉钒时获得了不同形状的多钒酸铵产品 ,其中球形铵盐沉钒具有产品杂质少、易过滤和洗涤、钒收率高的特点。

2) 采用 $\text{pH}=2.2$ 、加铵系数 $K=2.3$ 在沉钒温度 $>70\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 30 min 即可获得品质较高的球形 APV 产品。

3) 稳定试验和电镜分析进一步证实采用沉钒工艺控制,可获得球形的 APV 产品,且具有较高的纯度。

参考文献

- [1] Sun Zhaohui. Review on the development of vanadium industry [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2008, 29(6): 40-44.
(孙朝晖. 钒产业发展之我见 [J]. 钢铁钒钛, 2008, 29(6): 40-44.)
- [2] Hu Pengcheng, Zhang Yimin, Huang Jing *et al.* Eco-friendly leaching and separation of vanadium over iron impurity from vanadium-bearing shale using oxalic acid as a leachant [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6: 1900-1908.
- [3] Aarabi-Karagani M, Rashchi F, Mostou N *et al.* Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2010, 102: 14-21.
- [4] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Fu Zibi *et al.* Present status and prospects of vanadium and chromium separation vanadium extraction from vanadium-chromium slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(6): 1-5.
(王学文, 王明玉, 付自碧, 等. 钒渣提钒工艺过程钒铬分离现状及展望 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6): 1-5.)
- [5] Tang Xianqing, Li Ke. Study on efficient-low consumption green vanadium precipitation technology [J]. Ferro-alloy, 2014(6): 25-29.
(唐先庆, 李科. 高效低耗绿色沉钒技术试验研究 [J]. 铁合金, 2014(6): 25-29.)
- [6] 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: 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: 936-939.)
- [7] 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.)
- [8] Wang Jinchao, Zeng Zhiyong, Li Guisheng *et al.* Reasons and countermeasures for APV loss after vanadium precipitation [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1999, 20(2): 37.
(王金超, 曾志勇, 李瑰生, 等. 沉钒后 APV 损失原因及对策 [J]. 钢铁钒钛, 1999, 20(2): 37.)
- [9] Peng Yi. Improvement of APV recovery in the V_2O_5 shop Panzhihua Iron and Steel Co. [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1995, 16(3): 68-72.
(彭毅. 提高攀钢五氧化二钒车间多钒酸铵回收率 [J]. 钢铁钒钛, 1995, 16(3): 68-72.)
- [10] Wang Jinchao, Chen Housheng. Study on ammonium polyvanadate precipitating [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1993, 14(2): 28-35.
(王金超, 陈厚生. 多钒酸铵沉淀条件的研究 [J]. 钢铁钒钛, 1993, 14(2): 28-35.)

编辑 杨冬梅

攀钢研究院与北京科技大学工程技术研究院开展交流

7月26日上午,攀钢集团研究院有限公司材料院、特钢所、钛金属所、北京分院等相关人员到北京科技大学工程技术研究院进行交流。

双方针对攀钢特钢、金属钛材的发展现状及面临的主要技术难题,以及北京分院未来3~5年建设等情况,探讨了合作方向,明确了下一步拟共同策划的具体联合攻关项目,争取形成一批领先的科技成果并转移转化,共同孵化一批高科技企业。

下一步,双方将加强对接,搭建长效合作机制,在人才培养、技术研发、成果转化、工程技术服务、学术交流、创新平台共建共享等方面建立紧密的合作关系,充分发挥各自优势和特色,相互尊重,诚信合作,促进优势互补、共同发展。

(<http://www.panyan.cn/morenews.aspx?tag=1>)