

钒钛分离与提取

含钒钢渣硫酸浸出提钒的热力学研究

张豪¹, 叶国华¹, 路璐², 左琪³, 陈子杨³, 谢禹¹

(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学公共安全与应急管理学院, 云南 昆明 650092; 3. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 热力学问题是含钒钢渣硫酸浸出反应的核心问题。针对含钒钢渣的矿物组成, 对含钒钢渣硫酸浸出体系进行了热力学的计算与分析, 结果表明: 室温下硅酸三钙酸溶反应的很小、平衡常数很大, 很容易与硫酸反应, 由于该组分含量很大, 势必造成大量的硫酸与之发生反应而被消耗; 当终酸浓度为 1×10^{-4} mol/L 时, FeO 理论上能全部被硫酸浸出, 而钒在此酸浓度条件下基本不被浸出, FeO 的浸出比钒具有更大的热力学趋势。依据这一结果, 可设计出“选择性分段酸浸”新方法, I 段预浸除杂、II 段浸出提钒, 在浸出阶段即可实现钒与主要杂质铁的分离。Eh-pH 图表明, 在酸性条件下钒的主要溶解相为 VO^{2+} 、 VO^{2+} 和 V^{3+} , 而 VO^{2+} 的稳定区在三个溶解相的中间, 且稳定范围较大, 浸出过程应尽量使钒处在 VO^{2+} 的稳定区域。

关键词: 钢渣; 提钒; 酸浸; 热力学分析

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)01-0001-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Thermodynamic Study on Sulfuric Acid Leaching for Vanadium Extraction from V-bearing Steel Slag

Zhang Hao¹, Ye Guohua¹, Lu Lu², Zuo Qi³, Chen Ziyang³, Xie Yu¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. Faculty of Public Security and Emergency Management, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650092, Yunnan, China; 3. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Thermodynamic problem is the core issue of the sulfuric acid leaching reactions of vanadium bearing steel slag. According to the mineral compositions in vanadium bearing steel slag, thermodynamic calculation and analysis of the steel slag leaching system were carried out in this paper. The results show that, tricalcium silicate can react with sulfuric acid easily as a result of low and high equilibrium constant of acid dissolution reactions of tricalcium silicate at room temperature. Therefore, much of sulfuric acid will certainly be consumed due to the high content of tricalcium silicate in the steel slag. FeO can be fully leached by sulfuric acid in theory while vanadium cannot be leached at the terminal acid concentration (leaching equilibrium acid concentration) of 10^{-4} mol/L, which indicates that the thermodynamic trend of FeO leaching is greater than that of vanadium leaching. Based on this result, a new leaching method of “selective stage leaching” can be designed, and a better selective leaching separation between vanadium and iron can be achieved significantly with pre-leaching of impurities in the first stage and leaching vanadium in the second stage. Eh-pH diagram shows that VO^{2+} , VO^{2+} , and V^{3+} are the main dissolved phases of vanadium in the acidic media, and the stable region of VO^{2+} is very large and just in the middle of the three dissolved phases. Thus in the leaching process, the vanadium should be controlled in the stable region of VO^{2+} .

Key words: steel slag, vanadium extraction, acid leaching, thermodynamic analysis

收稿日期: 2019-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964028, 51304090)资助。

作者简介: 张豪(1994—), 男, 新疆乌鲁木齐人, 硕士研究生。通讯作者: 叶国华, 博士, 副教授, 主要从事钒钛提取研究, E-mail: ghye581@163.com。

0 引言

反应速度快是含钒钢渣酸浸提钒的一大特点,在反应能够进行的前提下,通常 1~2 h 后,钒的浸出率即可达到最大值。因此,含钒钢渣酸浸反应的核心问题是热力学问题^[1-3]。

含钒钢渣的硫酸浸出反应为多组分的固液多相反应,酸浸过程中所涉及的化学反应比较复杂,首先查明主要反应进行的可能性或者说反应可能进行的程度是十分必要的^[3-5]。因此,为从理论上对含钒钢渣酸浸进行指导,笔者采用化学热力学原理对含钒钢渣的硫酸浸出体系进行了浸出热力学的计算、分析与讨论,从理论上分析浸出过程中主要物相——硅酸三钙、钙钛氧化物、铁镁相可能发生的化学反应及反应进行的程度,为揭示钢渣中钒浸出提供理论基础。

同时,在含钒钢渣酸浸过程中,组分的优先溶解以及钒以何种形式进入溶液,在溶液中的稳定性如何,也是浸出过程首先需要研究和解决的重要问题,这些问题的解决亦属于化学热力学的范畴。现代湿冶金理论研究中广泛使用 Eh-pH 图来分析浸出过程的热力学条件^[6-7]。

Eh-pH 图自问世以来受到了人们的高度重视,科技工作者根据已有的热力学数据绘制了各种反应的 Eh-pH 图,图形可直观地表明反应中各组分生成的条件、组分稳定存在的范围以及体系中各种化合物(或离子)相互平衡的情况,可为浸出、分离与富集等作业提供热力学数据^[8-9]。对于含钒钢渣提钒而言,绘制钒溶液体系的 Eh-pH 图同样重要。

1 试验原料

含钒钢渣由四川省川威集团提供,系含钒铁水直接在转炉内按一般碱性单渣法炼钢而排出的钢渣。该含钒钢渣经过选矿预处理(磁选除铁、重选脱钙)^[1,8,10]后作为浸出研究的原料。试料(浸出原料)中钒的价态分析结果见表 1。

由表 1 可以看出,含钒钢渣试料(浸出原料)中的钒以 V(IV) 为主体价态形式。众所周知,V(III) 难溶于水和酸,V(IV) 和 V(V) 则易溶于酸^[11-12]。因此,该含钒钢渣可不经高温焙烧处理而直接酸浸溶出提钒。

通过对浸出原料的扫描电镜矿相分析、电镜矿相能谱分析及 X-射线衍射分析确认,浸出原料主要由硅酸三钙、钙钛氧化物、铁镁相等矿相组成(见表 2)。

表 1 浸出原料中钒的价态

Table 1 Valence state of vanadium in the raw material for leaching

价态	含量/%	分布率/%
V ³⁺	0.191	10.16
V ⁴⁺	1.599	85.05
V ⁵⁺	0.090	4.79
合计	1.88	100

表 2 浸出原料中的矿相组成

Table 2 Mineral compositions of the raw material for leaching

物相	含量/%	w(V ₂ O ₅)/%	分布率/%
硅酸三钙	41.7	1.46	18.13
钙钛氧化物	27.4	9.81	80.03
铁镁相	30.9	0.20	1.84
总计	100	3.36	100

由表 2 可知,在矿相组成上,浸出原料相对于含钒钢渣原样要简单得多。由于经过选矿预处理,钢渣原样中的金属铁、f-CaO 被完全脱除,而其中的硅钒酸钙则由于矿物含量很小,很不稳定,在浸出原料中亦未检测到其存在。浸出原料中硅酸三钙含量最高,是主要的耗酸物质。尽管硅酸三钙含 V₂O₅ 较低,但由于该矿物在浸出原料中占的比例最大,仍有 18.13% 的 V₂O₅ 夹杂其中。钙钛氧化物中的 V₂O₅ 含量很高,钒量占试料中总钒量的 80%,是酸浸提钒的主要对象。铁镁相为 FeO、MgO、MnO 构成的固溶体系列,嵌布粒度较细,主要化学成分是 FeO,并含有 MgO、MnO,是浸出除杂的主要对象。

2 热力学研究

2.1 计算、分析与讨论

为从理论上对酸浸提钒进行指导,基于化学热力学原理对含钒钢渣的浸出体系进行了热力学计算、分析与讨论。

对于浸出化学反应,通常用自由能(G)状态函数来判断过程自发进行的方向和平衡状态^[13-14]。标准自由能变化的计算公式为:

$$\Delta G_r^\theta = \sum_i v_i G_i^\theta \quad (1)$$

式中 v_i —化学计量系数;

ΔG_r^θ —化学反应的标准摩尔 Gibbs 自由能;

G_i^θ —反应物和生成物的 Gibbs 自由能,部分可查表得到。

同时,对于浸出可逆反应,当化学反应达到平衡时,其标准自由能变化与平衡常数存在以下关系:

$$\Delta G_r^\theta = -RT \ln K_r^\theta \quad (2)$$

$$\text{也可表示为: } \ln K_r^\theta = \frac{-\Delta G_r^\theta}{RT} \quad (3)$$

式中 R —摩尔气体常数;

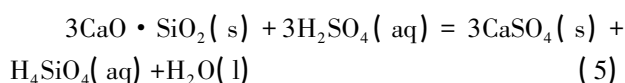
K_r^θ —化学反应在温度 T 时的标准平衡常数。

$$\text{当化学反应达到平衡时: } J_r = K_r^\theta \quad (4)$$

J_r 为温度 T 时化学反应的平衡比。

2.1.1 硅酸三钙的硫酸浸出反应

为了简化计算,统一将产物按照无水硫酸钙来进行计算:



由于钒是以固溶物形式存在于硅酸三钙中,因此,含钒硅酸三钙的热力学性质与硅酸三钙的热力学性质基本相似,含钒硅酸三钙遇酸分解的 ΔG_r^θ 及 K_r^θ 值与硅酸三钙分解的 ΔG_r^θ 及 K_r^θ 值相差很小,可等同视之。

从文献中查出室温下反应中各物质的 Gibbs 自由能,根据式(1)可计算出反应式(5)的 ΔG_r^θ ,过程为:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\theta(298\text{ K}) &= \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\theta + 3\Delta G_{\text{CaSO}_4}^\theta + \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^\theta - 6\Delta G_{\text{H}^+}^\theta - \\ &3\Delta G_{\text{SO}_4^{2-}}^\theta - \Delta G_{3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^\theta = 2 \times (-246.26) + 3 \times (-1465.92) + \\ &(-1515.65) - 6 \times (6.238) - 3 \times (-928.06) - \\ &(-2930.568) = -728.59 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

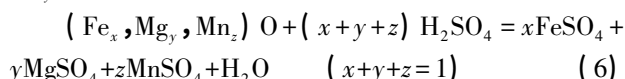
再根据式(3),可计算出该反应的 K_r^θ 为 4.17×10^{127} 。

计算结果表明,硅酸三钙与硫酸反应的 K_r^θ 很小,反应平衡常数(反应限度) K_r^θ 很大,由此可知,室温下含钒硅酸三钙遇酸分解的正反应趋势很大,从热力学角度看,反应可以进行。

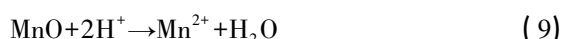
由于硅酸三钙在浸出原料中大量存在,且含钒较低,酸浸出过程中,势必造成大量的硫酸与之发生反应而被消耗,使得酸耗较高,仅有少量硫酸与钒化合物发生“有效化学反应”。

2.1.2 铁镁相的硫酸浸出反应

铁镁相为 Fe、Mg、Mn 等的复合矿物,以 FeO 为主,并含有 MgO、MnO 等,分子式可简写成 $(\text{Fe}_x, \text{Mg}_y, \text{Mn}_z)\text{O}$,在硫酸体系中可发生如下反应:



为便于热力学分析,反应式(6)可写成:



按相同方法可计算出反应式(7)、(8)、(9)的 ΔG_r^θ (298 K) 分别为 -81.3、-87.76 kJ/mol 和 -6.46 kJ/mol, K_r^θ (298 K) 分别为 1.74×10^{14} 、 5.75×10^{14} 和 6.46×10^5 。

化学反应达到平衡时,由式(4)知道, $J_r = K_r^\theta$,即:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2} &= 1.74 \times 10^{14}, \quad \frac{\frac{C_{\text{Mg}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2} = 5.75 \times 10^{14} \\ \frac{\frac{C_{\text{Mn}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2} &= 6.46 \times 10^5 \end{aligned}$$

式中 C —相关物质的体积摩尔浓度, mol/L;

C^θ —标准浓度, $C^\theta = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

若浸出体系中酸度降低至 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (pH = 4), 计算的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 理论浓度分别为:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2 \times 1.74 \times 10^{14} = 1.74 \times 10^6 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2 \times 5.75 \times 10^{14} = 5.75 \times 10^6 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Mn}^{2+}} = \left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^2 \times 6.46 \times 10^5 = 6.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

计算结果表明,室温下,当浸出终了体系的 pH = 4 时,浸出体系中的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度可以分别达到 $1.74 \times 10^6 \text{ mol/L}$ 和 $5.75 \times 10^6 \text{ mol/L}$,即使含钒钢渣中的 FeO、MgO 全部被浸出,体系中的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 也不可能达到如此高的浓度。

这说明,即使在很弱的酸度条件下,也可用稀硫酸把钢渣中的 FeO、MgO 全部溶出。

2.1.3 钙钛氧化物的硫酸浸出反应

钢渣中的钒主要以 V(IV) 的形式部分取代晶格中的 Ti 而存在于钙钛氧化物的物相中,含钒化合物的分子式可简单地表示为 CaVO_3 。酸浸反应如下:



按相同方法可计算出反应式(10)的 ΔG_r^θ (298 K) = -81.76 kJ/mol, K_r^θ (298 K) = 2.1×10^{14} 。

计算结果表明,主要提钒对象钙钛氧化物的 ΔG_r^θ (298 K) 和 K_r^θ (298 K) 相对要小,因而,钙钛氧化物中钒的浸出需较高的酸度。

反应平衡比的计算如下:

$$\begin{aligned} J_r &= \frac{\frac{C_{\text{VO}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^4 \times \left[\frac{C_{\text{SO}_4^{2-}}}{C^\theta}\right]} \\ &= \frac{4 \times \frac{C_{\text{VO}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^5} \end{aligned}$$

又因为 $C_{\text{H}^+} = 4C_{\text{SO}_4^{2-}}$, 所以 $J_r = \frac{4 \times \frac{C_{\text{VO}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^5}$

当化学反应达到平衡时 $J_r = K_r^\theta$

$$\text{即: } J_r = \frac{4 \times \frac{C_{\text{VO}^{2+}}}{C^\theta}}{\left[\frac{C_{\text{H}^+}}{C^\theta}\right]^5} = 2.1 \times 10^{14}$$

若浸出体系中酸度降低至 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 4$), VO^{2+} 理论计算浓度为:

$$C_{\text{VO}^{2+}} = 1/4 \times [C_{\text{H}^+}]^5 = 2.1 \times 10^{14} = 5.25 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

这说明,在弱的酸度条件下,浸出液中 VO^{2+} 浓度非常低,也就是说,从理论上讲,当浸出終了体系的 $\text{pH} = 4$ 时,钒很难被浸出。

综合上述热力学计算结果可知,当终酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 4$) 时, FeO 、 MgO 理论上能全部被硫酸浸出,而钒在此酸浓度条件下基本不被浸出。这从理论上表明, FeO 和 MgO 的浸出比钒的浸出具有更大的热力学趋势。这说明,在适当条件下, MgO 、 FeO 等化学组分,可用稀酸优先于钒溶出。

钒、铁分离是含钒钢渣成功提钒的关键^[3]。依据以上理论计算与分析工作,可设计出一“选择性分段酸浸”新方法,即硫酸分段添加、浸出分两段进行,Ⅰ段预浸除杂(控制浸出终点 $\text{pH} = 4$ 左右)、Ⅱ段浸出提钒。Ⅰ段酸浸时,基于 FeO 的酸溶性优于钒的规律,先用一定量的硫酸将钢渣中 FeO 等杂质全部浸出,而此时钒基本不被浸出,仍留存于固相(Ⅰ段浸渣)中。Ⅰ段浸出的浸渣中可溶性杂质大大降低,再进入Ⅱ段浸出工序进行酸浸提钒,便可获得相对纯净的含钒浸出液。这样,在浸出阶段即可实现钒与主要杂质铁的分离,对含钒钢渣提钒具有重要的实用价值。

2.2 Eh-pH 图的绘制与分析

钒的价态很多,在水溶液中形态非常复杂,不同的 pH 值和不同的钒浓度,钒的形态各不相同。在一定的浓度下,钒在水溶液中随 pH 值的改变发生一系列平衡反应,主要反应及反应的 $E\text{-pH}$ 关系式见表 3。

表 3 298 K 时 $\text{V-H}_2\text{O}$ 系中的平衡反应及其 $E\text{-pH}$ 关系式
Table 3 Reactions of $\text{V-H}_2\text{O}$ system and relationship equation between Eh and pH at 298 K

$E\text{-pH}$ 关系式	反应
$E = -0.255 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{V}^{2+}}}{a_{\text{V}^{3+}}}$	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$
$E = -0.16 - 0.0591 \lg a_{\text{V}^{2+}} - 0.118 \text{ pH}$	$\text{V}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{V}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
$E = -0.549 - 0.059 \lg \text{pH}$	$2\text{VO} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$
$E = -0.082 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{V}(\text{OH})^{2+}}}{a_{\text{V}^{2+}}} = 0.059 \lg \text{pH}$	$\text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + e$
$E = 0.337 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{VO}^{2+}}}{a_{\text{V}^{2+}}} - 0.118 \text{ pH}$	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e$
$E = 0.59 - 0.059 \lg a_{\text{V}^{2+}} - 0.24 \text{ pH}$	$\text{V}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 2\text{V}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$E = 0.08 - 0.059 \lg a_{\text{VO}^{2+}} - 0.051 \text{ pH}$	$\text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e$
$E = 0.210 - 0.059 \lg \text{pH}$	$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + e$
$E = 0.164 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{VO}^{2+}}}{a_{\text{V}(\text{OH})^{2+}}} - 0.059 \lg \text{pH}$	$\text{V}(\text{OH})^{2+} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e$
$E = 1.0 - 0.059 \lg \frac{a_{\text{VO}_2^+}}{a_{\text{VO}_2^+}} - 0.118 \text{ pH}$	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$E = 0.958 - 0.059 \lg a_{\text{VO}^{2+}} - 0.177 \text{ pH}$	$2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e$
$E = 0.708 - 0.059 \lg \text{pH}$	$\text{V}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e$
$E = 1.17 - 0.059 \lg a_{\text{VO}_3^-} - 0.12 \text{ pH}$	$2\text{VO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e = \text{V}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$E = 1.238 + 0.029 \lg a_{\text{VO}_3^-} - 0.147 \text{ pH}$	$\text{V}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{VO}_4^{3-} + 10\text{H}^+ + 4e$
$\text{pH} = 1.64 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{VO}_2^+}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ = 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$
$\text{pH} = 7.84 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{VO}_3^-}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{VO}_3^- + 2\text{H}^+$
$\text{pH} = 2.45 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{VO}_2^+}$	$\text{V}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{pH} = 2.35 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{V}^{3+}}$	$2\text{V}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{V}^{2+}}$	$\text{VO} + 2\text{H}^+ = \text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{pH} = 2.92 + \lg \frac{a_{\text{V}(\text{OH})^{2+}}}{a_{\text{V}^{3+}}}$	$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$
$\text{pH} = 2.065 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{V}(\text{OH})^{2+}}$	$2\text{V}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$

为了简单起见,表 3 中的计算没有考虑五价钒氧根聚合阴离子的存在,而是均以 VO^{3+} 替代,因而计算出的 V_2O_5 的稳定区域较实际大。如考虑钒氧根聚合离子的存在, V_2O_5 的稳定区域只在 $\text{pH} 2 \sim 2.5$,其余部分为钒氧聚合离子的稳定区域。总之,由于反应体系的复杂性,某些反应物质热力学数据不全或不甚可靠, $\text{V}-\text{H}_2\text{O}$ 系的 $E-\text{pH}$ 仍有待进一步发展和完善。

由上述计算结果并参考相关文献绘制的 $\text{V}-\text{H}_2\text{O}$ 系在 298 K 时的 $E-\text{pH}$ 图如图 1 所示。

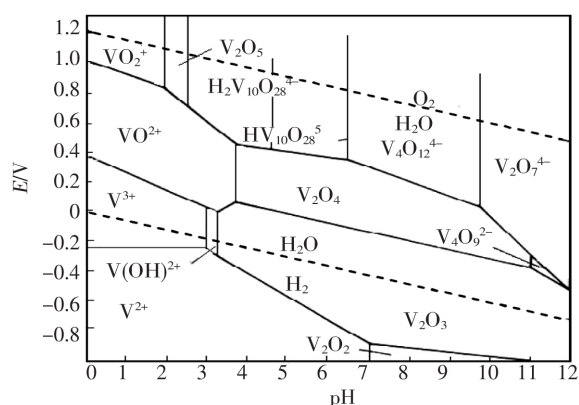
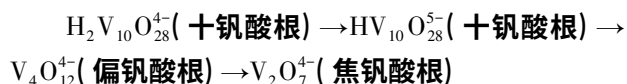


图 1 $\text{V}-\text{H}_2\text{O}$ 系电势-pH 图

Fig.1 $E-\text{pH}$ diagram of $\text{V}-\text{H}_2\text{O}$ solution

由图 1 可以看出,电位和 pH 对钒存在形态和价态存在影响。在强酸性条件下 ($\text{pH} < 1$) 时,依据电位的不同,钒分别以不同价态的阳离子形式存在,溶解相主要为 VO^{2+} 、 VO^{3+} 和 V^{3+} ,在碱性条件下的溶解相主要为各种钒氧根聚合阴离子。随着 pH 值增大到强碱性溶液,多钒酸盐在溶液中按下列顺序逐渐转化:



与五价钒 (V^{5+}) 相比,其它价态钒离子在溶液

中聚集状态相对简单些。四价钒离子 (V^{4+}) 在溶液中同样不能以 V^{4+} 形式存在,其稳定存在形式为钒氧离子 VO^{2+} 。

三价钒离子 (V^{3+}) 在没有氧化剂存在的溶液中是稳定的,如有氧化剂存在时,易被氧化。 V^{3+} 易发生水解,其在水溶液中主要以水合态离子形式存在,且和溶液中离子强度有密切关系。

二价钒离子 (V^{2+}) 在中性或酸性溶液中强烈吸收氧气,并能分解水。

在酸性条件下钒的主要溶解相为 VO^{2+} 、 VO^{2+} 和 V^{3+} ,而 VO^{2+} 的稳定区在三个溶解相的中间,且稳定范围较大,易于控制,因此,浸出过程应尽量使钒处在 VO^{2+} 的稳定区域。

3 结论

1) 含钒钢渣酸浸提钒的核心问题是热力学问题。浸出原料中的钒以 $\text{V}(\text{IV})$ 为主体价态形式,可不经高温焙烧处理而直接酸浸溶出提钒,浸出原料主要由硅酸三钙、钙钛氧化物、铁镁相组成。

2) 室温下硅酸三钙遇硫酸分解的正反应趋势很大,反应可以彻底进行。由于硅酸三钙在浸出原料中大量存在,将造成大量的硫酸与之发生反应而被消耗,使得酸耗很高。

当终酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, FeO 、 MgO 理论上能全部被硫酸浸出,而钒在此酸浓度条件下基本不被浸出。 FeO 的浸出比钒具有更大的热力学趋势。依据这一结果,可设计出“选择性分段酸浸”新方法,Ⅰ段预浸除杂、Ⅱ段浸出提钒,在浸出阶段即可实现钒与主要杂质铁的分。

3) 在酸性条件下钒的主要溶解相为 VO^{2+} 、 VO^{2+} 和 V^{3+} ,而 VO^{2+} 的稳定区在三个溶解相的中间,且稳定范围较大,浸出过程应尽量使钒处在 VO^{2+} 的稳定区域。

参考文献

- [1] Xie Yu, Ye Guohua, Zuo Qi, et al. New technology of vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(1): 69-77.
(谢禹, 叶国华, 左琪, 等. 含钒钢渣提钒新工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(1): 69-77.)
- [2] Zhu Guangjun, Qiu Huidong, Yang Zhili, et al. Chlorination leaching kinetics of extraction of vanadium from BOF slag [J]. Material Review, 2011, 25(s17): 258-260.
(朱光俊, 邱会东, 杨治立, 等. 钢渣氯化浸取提钒工艺的动力学研究 [J]. 材料导报, 2011, 25(s17): 258-260.)
- [3] Ye Guohua, Tong Xiong, Lu Lu. Resource characteristics of vanadium-bearing steel slag and progress in extraction vanadium from it [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(5): 769-775.

- (叶国华,童雄,路璐.含钒钢渣资源特性及其提钒的研究进展[J].稀有金属,2010,34(5):769-775.)
- [4] Gao Minglei, Chen Donghui, Li Lanjie, *et al.* Dissolution behavior of vanadium from vanadium-bearing steel slag in KOH sub-molten salt [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 761-766.
- (高明磊,陈东辉,李兰杰,等.含钒钢渣中钒在 KOH 亚熔盐介质中溶出行为[J].过程工程学报,2011,11(5):761-766.)
- [5] Aarabi-Karasgani M, Rashchi F, Mostoufi N, *et al.* Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2010, 102: 14-21.
- [6] Mu W Z, Zhang T A, Dou Z H, *et al.* ϕ -pH diagram of V-Ti-H₂O system during pressure acid leaching of converter slag containing vanadium and titanium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 2078-2086.
- [7] Qiu Huidong, Yang Zhili, Tian Xianli, *et al.* Vanadium recovery from BOF slag containing low-vanadium oxide [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(7): 1198-1201.
- (邱会东,杨治立,田仙丽,等.低钒转炉渣提钒湿法工艺的动力学研究[J].稀有金属材料与工程,2011,40(7):1198-1201.)
- [8] Ye Guohua, He Wei, Lu Lu, *et al.* Direct leaching vanadium from V-bearing steel slag with sulfuric acid under normal temperature and pressure [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 807-812.
- (叶国华,何伟,路璐,等.常温常压下含钒钢渣直接硫酸浸钒的研究[J].稀有金属,2013,37(5):807-812.)
- [9] Wang Chen. Research on calcium and vanadium recycling from vanadium bearing steel slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- (王晨.含钒钢渣中钙与钒的回收利用研究[D].沈阳:东北大学,2012.)
- [10] Ye Guohua, Tong Xiong, Lu Lu. Pretreatment for V-bearing steelmaking slag by beneficiation methods and its effect on followed leaching procedure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11): 2233-2238.
- (叶国华,童雄,路璐.含钒钢渣的选矿预处理及其对后续浸出的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(11):2233-2238.)
- [11] Wang M Y, Xiang X Y, Zhang L P, *et al.* Effect of vanadium occurrence state on the choice of extracting vanadium technology from stone coal [J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 112-115.
- [12] Zhang Y M, Bao S X, Liu T, *et al.* The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 116-124.
- [13] Fu Zibi, Peng Yi, Zhang Lin, *et al.* Experimental research on leaching steel slag by spent acid of dioxide production [J]. Titanium Industry Progress, 2009, 26(5): 33-37.
- (付自碧,彭毅,张林,等.钛白废酸浸出钢渣提钒试验研究[J].钛工业进展,2009,26(5):33-37.)
- [14] Xiao Q G, Chen Y, Gao Y Y, *et al.* Leaching of silica from vanadium-bearing steel slag in sodium hydroxide solution [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104: 216-221.
- [15] Ye G H, Hu Y B, Tong X, *et al.* Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235 [J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 27-33.

编辑 杨冬梅

攀钢研究院联合申报的国家自然科学基金重点项目成功获批

(2019年12月27日消息)近日,攀钢研究院与重庆大学联合申报的“基于攀西钛资源的Ti₄O₇纳米材料的可控制备及其燃料电池高值应用研究”项目获得国家自然科学基金委资助,资助类别为联合基金项目的重点支持项目,这是攀钢研究院联合申报成功获批的第四个国家自然科学基金项目。

该项目由攀钢研究院和重庆大学共同承担,项目总经费为247万元,执行期为四年。该项目拟解决现有生产工艺难以获得高纯度Ti₄O₇产品的技术难题,采用特殊新型工艺,获得高纯相Ti₄O₇产品,从而实现商业燃料电池催化剂中贵金属的部分替代和Ti₄O₇材料的高值应用。该项目的成功实施将为攀西钛资源的高值利用以及氢能源技术的发展提供宝贵的实践经验与理论指导。

据悉,联合基金旨在发挥国家自然科学基金的导向作用,引导与整合社会资源投入基础研究,促进有关部门、企业、地区与高等学校和科学研究机构的合作,培养科学与技术人才,推动我国相关领域、行业、区域自主创新能力的提升。

(弓丽霞 供稿)