

钒酸盐形态分析研究

蒲宇文¹, 刘 羲¹, 唐 康¹, 徐宗源¹, 郑国灿², 陈 燕³, 刘作华¹,
杜 军¹, 彭 毅³, 陶长元¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 401331; 2. 重庆大学分析测试中心, 重庆 401331; 3. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:在钒渣钙化焙烧-酸浸工艺中,产生的浸出液含有较多的杂质,其含钒相的变化情况会直接影响钒的总体回收率。在不同条件下,测定钒相在浸出过程中的迁徙和转变是一个巨大的挑战,因此研究了不同条件对钒形态的影响和转化规律。采用软件 Visual MINTEQ 3.1 模拟计算多钒酸结构的变化情况,为不同 pH 下沉钒提供了理论基础。使用基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS) 检测钒存在形态。测试结果表明, pH 值较低时, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 是主要物质,随着 pH 值的增加, VO_3^- 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 的含量增加,成为主要物质之一;浓度导致相对含量发生了变化,浓度越低, VO_3^- 含量越少, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 含量越多;不同阴阳离子对钒形态影响不显著。此结果丰富了钒形态研究,为钒渣中钒元素的定向转化提供了理论基础,同时也为后续沉钒工艺提供了依据,提升转炉钒渣提钒效率。

关键词:提钒; 钒酸盐; 形态分析; 质谱仪; Visual MINTEQ 3.1 模拟

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)06-0017-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.003

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on speciation analysis of vanadate

Pu Yuwen¹, Liu Xi¹, Tang Kang¹, Xu Zongyuan¹, Zheng Guocan², Chen Yan³, Liu Zuohua¹,
Du Jun¹, Peng Yi³, Tao Changyuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China; 2. Analysis and Testing Center of Chongqing University, Chongqing 401331, China; 3. Pangang Group Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In the typical calcium calcination-acid leaching process of converter vanadium slag, the leaching solution contains many impurities, and the change of vanadium phase in this process will directly affect the overall recovery rate of vanadium. It is a great challenge to determine the migration and transformation of vanadium phase in the leaching process under different conditions. Therefore, the effects of different conditions on vanadium speciation and transformation rules were studied. The results show that the software Visual MINTEQ 3.1 simulates and calculates the structural change of polyvanadate, which provides a theoretical basis for the precipitation of vanadium at different pH. The matrix assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOF-MS) was used to detect the existing form of vanadium. The test results showed that when the pH value was low, $V_{10}O_{28}^{6-}$ was the main substance. With the increase of the pH value, the content of VO_3^- and $V_4O_{12}^{4-}$ increased and became one of the main substances. The concentration causes changes of the relative content, i.e., the lower the concentration, the less the VO_3^- content and the more the $V_{10}O_{28}^{6-}$ content, while different an-

收稿日期: 2023-04-04

作者简介: 蒲宇文, 1997 年出生, 女, 汉族, 硕士, 主要从事转炉钒渣钙钡复合焙烧及钒酸盐形态研究, E-mail: 2231394213@qq.com。

ions and cations have no significant effect on vanadium morphology. This result enriches the study of vanadium morphology, provides a theoretical basis for the directional conversion of vanadium elements in vanadium slag, and also provides a basis for the subsequent vanadium precipitation process to improve the vanadium extraction efficiency of converter vanadium slag.

Key words: vanadium extrantion, vanadate, morphological analysis, mass spectrometry, Visual MINTEQ 3.1 simulatio

0 引言

钒是一种重要的资源^[1-3], 由于具有延展性好、无磁性、质地坚硬等优点^[4-5], 被广泛应用于冶金、化工、航空等领域, 是经济发展和国家安全的重要保障^[6-9]。在提钒工艺中, 钒渣中钒元素存在钒尖晶石中^[10-12], 以 V(III) 价态存在, 通过焙烧低价钒氧化为高价钒, 生成可溶性钒酸盐, 进一步浸出得到含钒溶液^[13-14], 浸出液中钒的形态复杂, 对后续沉钒影响很大, 因此测定不同条件下钒的形态和钒的迁移转化规律是优化浸出环节的关键^[15-17]。

转炉钒渣中包括钒、铁、锰、铬、磷等, 并且这些元素的价态较多, 物相复杂^[18]。在钒渣酸性浸出时, 钒存在多种形态, 以多重聚集态进入到酸性浸出液中, 随着溶液钒浓度及 pH 值变化, 不同聚集态彼此之间可能相互转化, 使得体系变得更为复杂^[19-20]。同时酸浸液中的杂质元素会随钒富集于浸出液中, 硅、铬、磷等元素进入钒浸取液, 形成大量非化学计量多重态钒系多酸化合物^[21-23], 给酸性浸出液的净化带来了很大难度。从而引起沉钒产品中杂质含量增高, 严重影响沉钒产品的质量, 限制其产业化应用。

目前, 国内外钒的分析主要在不同价态钒的分离和价态检测^[24-27], 关于钒的具体形态和转化迁移规律的研究较少, 然而, 研究钒的形态和转化具有重要意义。Murthy 等^[28]用溶剂萃取法 (LIE) 同时分离 V(V) 和 V(IV), 是在 pH=4 的液体环境中用 CHCl₃ 分离对羟基苯乙酮肟与 V(IV)/V(V) 的络合物, 这两种络合物紫外吸收最强峰为 350 nm 和 400 nm。但是这两种络合物的性质差距不大, 因此这种方法不能实现需要先分离两者再进行测定的情况。Al Rawahi 等^[29]用固相萃取技术 (SPE) 和电感耦合等离子质谱联用的方法检测钒形态: 先在 SAE-SPE 系统中让 EDTA-Na₂ 与 V(IV)、V(V) 形成络合物, 再分离 V(IV) 的络合物与 V(V) 的络合物。Jen J F 等^[30]用毛细管电泳法 (CE) 对 V(IV) 的络合物

与 V(V) 的络合物进行分离, 再通过 UV-Vis 检测, 达到了良好的效果。关于测定钒的具体形态的相关研究较少。

笔者利用 MALDI-TOF-MS 仪器, 在不同条件下, 如阴离子、不同价态阳离子和 pH 值下, 系统研究了钒的形态和转化迁移规律, 利用 Visual MINTEQ 3.1, 通过平衡常数、吉布斯自由能等热力学数据和质量作用表达式, 计算环境水化学体系中各种化学形态分布, 模拟离子的转移和变化, 为钒渣中钒元素的定向转化提供了理论基础, 提升了转炉钒渣提钒效率。

1 试验材料和方法原理

1.1 药品和分析测试仪器

硫酸 (H₂SO₄), 磷酸 (H₃PO₄), 氯化氢 (HCl), 正钒酸钠 (Na₃VO₄), 偏钒酸钠 (NaVO₃), 偏钒酸铵 (NH₄VO₃), 偏钒酸钾 (KVO₃) 药品均为分析纯, 购自成都市科龙化工试剂厂, 试验用水均为超纯水。

电子天平, AL104, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; X 射线衍射仪, XRD-6000, 日本岛津制作所; 基质辅助激光解吸电离飞行质谱仪, MALDI-7090, 日本岛津制作。

1.2 试验方法

将药品分别按 $n(\text{MgO})/n(\text{V}_2\text{O}_5)=1:1$ 、 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)=2:1$ 、 $n(\text{CaO})/n(\text{V}_2\text{O}_5)=1:1$ 的摩尔比均匀混合并放入刚玉坩埚中, 放置于马弗炉中, 以 10 °C/min 的升温速率升到 750 °C, 保温 2 h, 焙烧结束后, 自然冷却到室温取出, 研磨固体至 200 目 (74 μm) 以下, 得到的样品进行 XRD 测试, 结果如图 1 ~ 3 所示。

通过 XRD 谱可知, 分别制备得到 Mn₂V₂O₇, MgV₂O₆, CaV₂O₆。称量一定质量的钒酸盐, 溶于一定体积的水, 调节不同 pH 值, 使用 MALDI-TOF-MS 检测, 对产物的组成及形态进行表征测试, 从而确定产物的组成及形态。偏钒酸钾、偏钒酸铵、偏钒酸钠与正钒酸钠、焦钒酸锰、偏钒酸镁、偏钒酸钙同样操作。

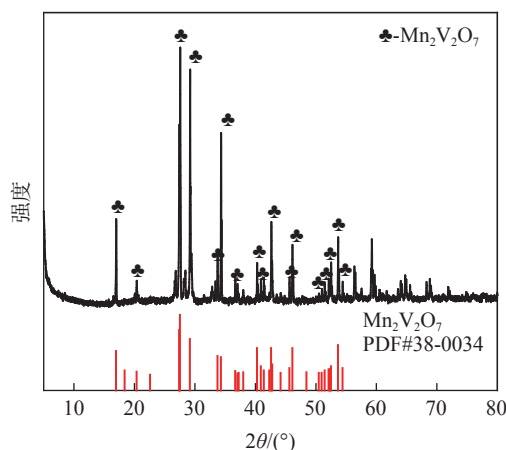


图1 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ XRD 谱
Fig. 1 XRD spectrum of $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

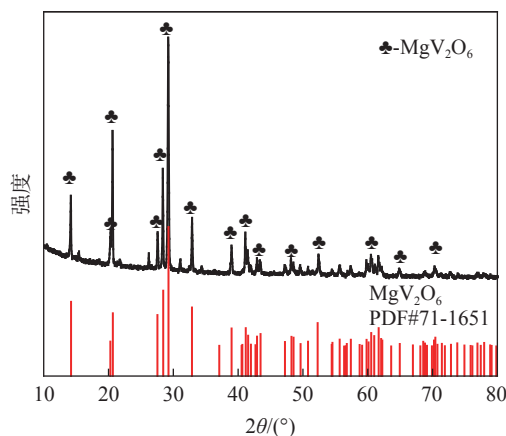


图2 MgV_2O_6 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectrum of MgV_2O_6

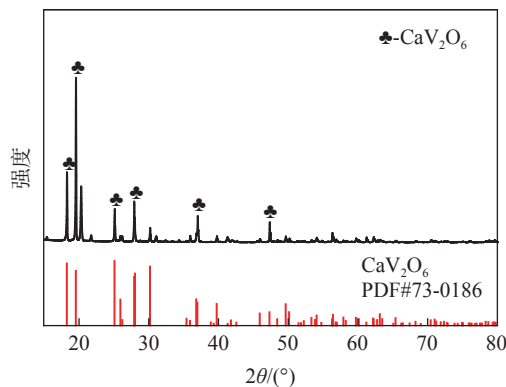


图3 CaV_2O_6 XRD 谱
Fig. 3 XRD spectrum of CaV_2O_6

1.3 分析测试原理

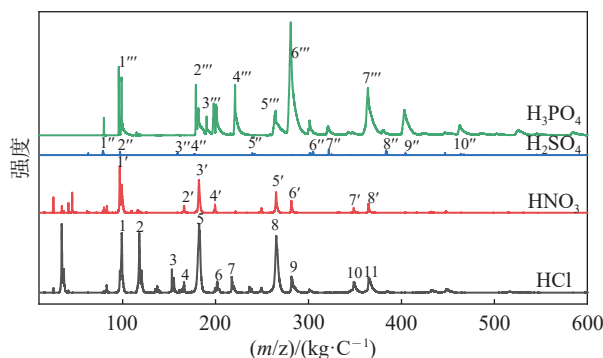
基质与样品共同置于钢靶上,形成共结晶薄膜;基质吸收激光能量,并将部分能量传递给样品,帮助样品离子化;样品离子在 TOF 管里飞行,飞行速度取决于样品离子的 m/z (质荷比,单位为 kg/C ,下同);检测器检测出每个样品离子的 m/z ;同一张图谱上

计算机输出样品离子的 m/z ,通过与理论数据库比对,从而鉴定样品结构。

2 试验结果和讨论

2.1 阴离子对钒形态影响

分别用 H_3PO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 调节钒浓度为 0.01 M 的 NaVO_3 溶液至 $\text{pH}=2$,进行 MALDI-TOF-MS 测试,结果如图 4 所示。溶液中钒的存在形态和主要含量是相同的。溶液中钒都是以 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态存在,还有少量的 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形态。在实际生产过程中, HCl 易挥发,容易腐蚀设备。 H_3PO_4 在含钒浸出液中存在形态复杂,以杂多酸的形式存在。 HNO_3 具有强氧化性,可以把未氧化的低价钒氧化成高价钒,但是会产生氮氧化物,污染空气。因此都使用硫酸来浸出。



1- VO_3^- ; 2- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Cl}\cdot \text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 5- $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}\cdot \text{Na}^+\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 6- $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot \text{Cl}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 7- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 8- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Na}^+\cdot \text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 9- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{H}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 10- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Na}^+\cdot \text{H}_2\text{O}$; 11- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot \text{H}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1'- VO_3^- ; 2'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Na}^+\cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot 2\text{NO}_3^- \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 2\text{H}^+\cdot \text{H}_2\text{O}$; 5'- $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 6'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{H}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 7'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Na}^+\cdot \text{H}_2\text{O}$; 8'- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot \text{H}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1''- $\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$; 2''- H_3PO_4 ; 3''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 5\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 5\text{H}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 5''- $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 6\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 6''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 5\text{Na}^+\cdot \text{PO}_4^{3-}\cdot 2\text{H}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 7''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 8\text{H}^+$; 8''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot \text{Na}^+\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 7\text{H}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 9''- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}\cdot 3\text{Na}^+\cdot \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}\cdot 5\text{H}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 10''- $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}\cdot 2\text{Na}^+\cdot \text{PO}_4^{3-}\cdot 4\text{H}^+\cdot \text{H}_2\text{O}$; 1'''- VO_3^- ; 2'''- $\text{NaV}_4\text{O}_{13}^{5-}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3'''- $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4'''- $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{13}^{4-}$; 5'''- $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 6'''- $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 7'''- $\text{NaH}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

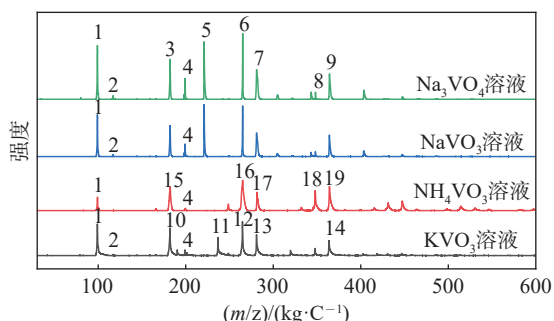
图4 不同酸调节溶液 $\text{pH}=2$ 质谱

Fig. 4 Mass spectra of different acid regulating solutions ($\text{pH}=2$)

2.2 一价金属阳离子对钒形态影响

配置钒浓度均为 0.01 M 的 NaVO_3 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 、 KVO_3 溶液,使用相同激光能量进行 MALDI-TOF-MS 测试。使用 pH 计测得 NaVO_3 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 、 KVO_3 溶液的 pH 值分别为 7.8、6.7、6.6、6.5,溶液都在中性附近。如图 5 所示, NaVO_3 溶液和 Na_3VO_4 溶液离子组成和离子含量相似,溶液中钒主要是以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形态存在,还有少量的 VO_3^- 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态; NH_4VO_3 溶液中钒主要是以 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态存在,还有 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形态; KVO_3 溶液中钒主要是以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形态存在,还有少量的 VO_3^- 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态。不同的钒酸盐溶液中,钒存在的离子形态和含量有差异,但是都含有 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 、

$V_{10}O_{28}^{6-}$ 三种离子形态, $NaVO_3$ 、 Na_3VO_4 、 KVO_3 溶液中钒主要存在形态是 $V_4O_{12}^{4-}$, NH_4VO_3 溶液中钒主要是以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 形态存在。

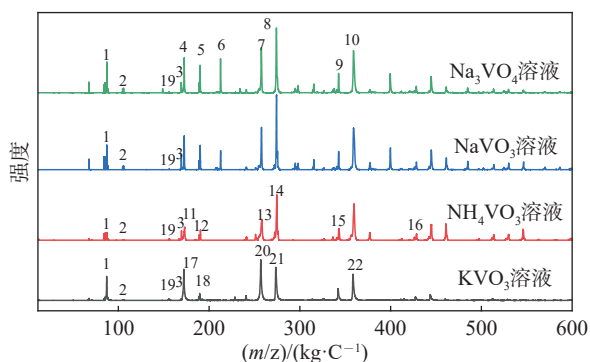


1- VO_3^- ; 2- $VO_3^- \cdot H_2O$; 3- $NaV_4O_{12}^{3-} \cdot 7H_2O$; 4- $H_2V_4O_{12}^{2-}$; 5- $Na_2V_4O_{12}^{2-}$; 6- $Na_2V_4O_{12}^{2-} \cdot 7H_2O$; 7- $NaHV_4O_{12}^{2-} \cdot 8H_2O$; 8- $Na_3V_{10}O_{28}^{3-}$; 9- $NaH_2V_{10}O_{28}^{3-} \cdot 6H_2O$; 10- $KV_4O_{12}^{3-} \cdot 6H_2O$; 11- $K_2V_4O_{12}^{2-}$; 12- $K_2V_4O_{12}^{2-} \cdot 3H_2O$; 13- $KHV_{10}O_{28}^{4-} \cdot 7H_2O$; 14- $K_2HV_{10}O_{28}^{3-} \cdot 3H_2O$; 15- $NH_4V_4O_{12}^{3-} \cdot 7H_2O$; 16- $(NH_4)_2V_{10}O_{28}^{4-} \cdot 4H_2O$; 17- $NH_4HV_{10}O_{28}^{4-} \cdot 8H_2O$; 18- $(NH_4)_3V_{10}O_{28}^{3-} \cdot 2H_2O$; 19- $(NH_4)_3V_{10}O_{28}^{3-} \cdot 4H_2O$

图 5 一价金属阳离子钒酸盐质谱

Fig. 5 Mass spectra of monovalent metal cation vanadate

配置钒浓度均为 0.01 M 的 $NaVO_3$ 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 、 KVO_3 溶液, 使用硫酸把各钒酸盐溶液调节 pH 值为 2, 使用相同激光能量进行 MALDI-TOF-MS 测定。如图 6 所示, $NaVO_3$ 溶液和 Na_3VO_4 溶液离子组成和离子含量相似, 溶液中钒都是以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 形态存在, 还有少量的 VO_3^- 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 形态。 NH_4VO_3 溶液中钒都是以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 形态存在, 还有少量的 VO_3^- 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 形态。 KVO_3 溶液中钒都是以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 形态存在, 还有少量的 VO_3^- 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 形态。 $NaVO_3$ 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 、 KVO_3 溶液在相同 pH=2 条件下, 溶液中钒的存在形态和主要含量是相同的。



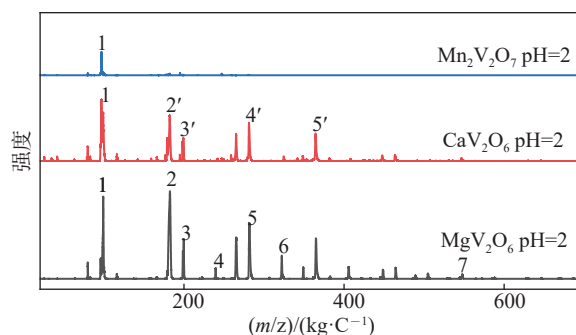
1- VO_3^- ; 2- $VO_3^- \cdot H_2O$; 3- $VO_2(SO_4)$; 4- $NaV_4O_{12}^{3-} \cdot 7H_2O$; 5- $NaV_{10}O_{28}^{5-} \cdot H_2O$; 6- $NaV_{10}O_{28}^{5-} \cdot 7H_2O$; 7- $Na_2V_4O_{12}^{2-} \cdot 5H_2O$; 8- $NaHV_{10}O_{28}^{4-} \cdot 8H_2O$; 9- $Na_3V_{10}O_{28}^{3-} \cdot H_2O$; 10- $NaHV_{10}O_{28}^{3-} \cdot 5H_2O$; 11- $HV_4O_{12}^{3-} \cdot 8H_2O$; 12- $HV_{10}O_{28}^{6-} \cdot 2H_2O$; 13- $(NH_4)_2V_{10}O_{28}^{4-} \cdot 4H_2O$; 14- $H_2V_{10}O_{28}^{4-} \cdot 9H_2O$; 15- $(NH_4)_3V_{10}O_{28}^{3-} \cdot 2H_2O$; 16- $(NH_4)_2HV_4O_{12}$; 17- $KV_4O_{12}^{3-} \cdot 6H_2O$; 18- $HV_{10}O_{28}^{5-}$; 19- $HV_{10}O_{28}^{5-} \cdot 2H_2O$; 20- $K_2V_4O_{12}^{2-} \cdot 3H_2O$; 21- $K_2V_{10}O_{28}^{4-} \cdot 5H_2O$; 22- $K_2HV_{10}O_{28}^{3-} \cdot 3H_2O$

图 6 pH=2 一价金属阳离子钒酸盐质谱

Fig. 6 Mass spectra of monovalent metal cation vanadate with pH=2

2.3 二价金属离子对钒形态影响

把钒浓度为 0.01 M 的钒酸盐溶液用硫酸调节 pH 值分别为 2, 在相同激光能量下进行 MALDI-TOF-MS 测试, 结果如图 7、8 所示。钒酸锰的溶解度较低, 得到的信号较弱。三种盐溶液都是以 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 的形态存在, 还存在 VO_3^- 。



1- VO_3^- ; 2- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Mg^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot H_2O$; 3- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot 2Mg^{2+} \cdot 2SO_4^{2-}$; 4- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot 2Mg^{2+} \cdot 2SO_4^{2-} \cdot H^+ \cdot 6H_2O$; 5- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Mg^{2+} \cdot 8H_2O$; 6- $V_4O_{12}^{4-} \cdot Mg^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot 2H^+ \cdot 7H_2O$; 7- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot 2Mg^{2+}$; 2'- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Ca^{2+} \cdot SO_4^{2-}$; 3'- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Ca^{2+} \cdot 2SO_4^{2-} \cdot 2H^+$; 4'- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Ca^{2+}$; 5'- $V_{10}O_{28}^{6-} \cdot Ca^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H^+$

图 7 二价金属阳离子钒酸盐质谱

Fig. 7 Mass spectra of bivalent metal cation vanadate

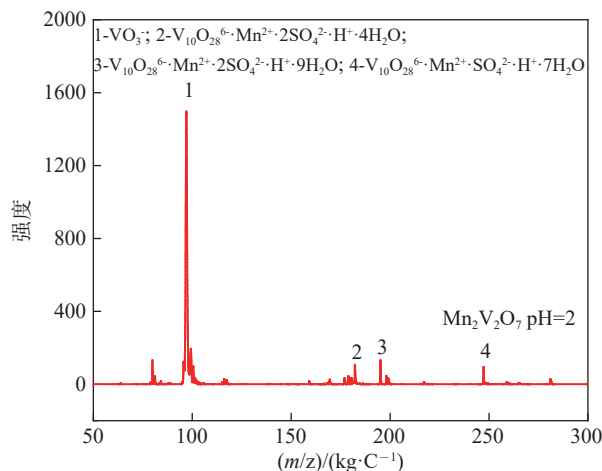


图 8 钒酸锰质谱

Fig. 8 Mass spectra of manganese vanadate

2.4 不同 pH 对钒形态影响

2.4.1 $NaVO_3$ 溶液

把 2 g/L 的 $NaVO_3$ 溶液用硫酸调节 pH 值分别为 1、1.5、2、2.5、3、4、5、6、7, 使用相同激光能量进行 MALDI-TOF-MS 测定。结果如图 9 所示, 随着 pH 值的增大, VO_3^- 的含量增加, 成为主要物质之一。在 pH=1~5 时, $V_4O_{12}^{4-}$ 含量较少, pH=6、7 时, $V_4O_{12}^{4-}$ 含量增加, 成为主要物质之一。pH 值较低时, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 是主要物质, 含量最高, 随着 pH 值的增加, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 的含量在减少。pH 值较低时, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 是主

要物质, 随着 pH 值的增加, VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 的含量增加, 成为主要物质之一。

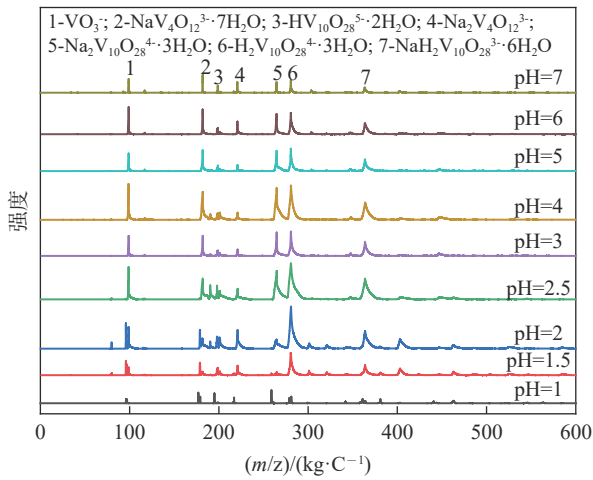


图 9 不同 pH 条件下 NaVO_3 溶液质谱

Fig. 9 Mass spectra of NaVO_3 solution at different pH

2.4.2 KVO_3 溶液

把 2 g/L 的 KVO_3 溶液用硫酸调节 pH 值分别为 1、1.5、2、2.5、3、4、6、7, 进行 MALDI-TOF-MS 测试。结果如图 10 所示, 随着 pH 值的增大, VO_3^- 的含量增加, 成为主要物质之一。在 pH=1~5 时, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 含量较少, pH=6、7 时, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 含量增加, 成为主要物质之一。pH 值较低时, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 是主要物质, 含量最高, 随着 pH 值的增加, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 的含量减少。

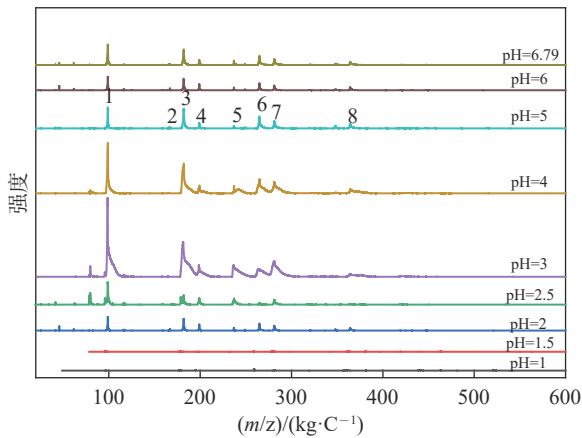


图 10 不同 pH 条件下 KVO_3 溶液质谱

Fig. 10 Mass spectra of KVO_3 solution at different pH

2.4.3 NH_4VO_3 溶液

把 2 g/L 的 NH_4VO_3 溶液用硫酸调节 pH 值分别为 1、1.5、2、2.5、3、4、6、7, 进行 MALDI-TOF-MS 测试。结果如图 11 所示, 随着 pH 值的增大,

VO_3^- 的含量增加, 成为主要物质之一。在 pH=1~5 时, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 含量较少, pH=6、7 时, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 含量增加, 成为主要物质之一。pH 值较低时, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 是主要物质。随着 pH 值的增加, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 的含量减少, VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 的含量增加, 成为主要物质之一。

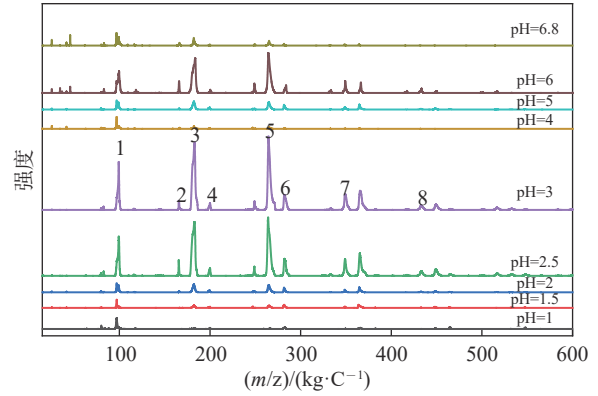


图 11 不同 pH 条件下 NH_4VO_3 溶液质谱

Fig. 11 Mass spectra of NH_4VO_3 solution at different pH

2.5 不同浓度对钒形态的影响

把浓度分别为 0.1、0.01、0.001 M 的 NaVO_3 溶液进行 MALDI-TOF-MS 测定, 使用相同激光能量, 结果如图 12 所示。pH 计测得溶液的 pH 值都在中性附近。整体来看, 检测到的信号越强烈, 溶液中含有的离子浓度越高。溶液中钒主要以 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 的形态存在, 还存在少量 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态。

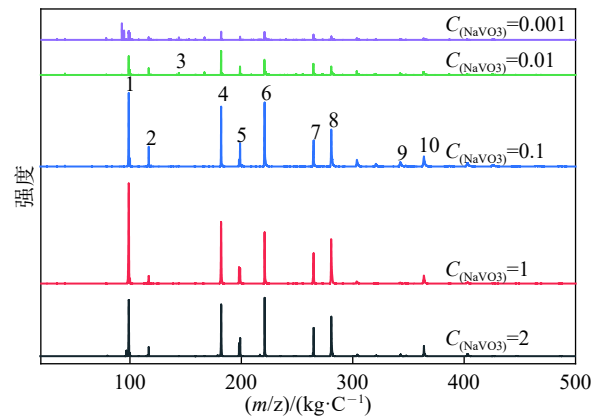


图 12 不同浓度 NaVO_3 溶液质谱

Fig. 12 Mass spectra of NaVO_3 solution of different concentrations

把不同浓度的 NaVO_3 溶液用硫酸调 pH=3, 当 NaVO_3 溶液浓度分别为 1 M 和 2 M 时, 溶液出现红

色絮状物,因此,我们把浓度分别为 0.1、0.01、0.001 M 的 NaVO_3 溶液用硫酸调节 $\text{pH}=3$,使用相同激光能量进行 MALDI-TOF-MS 测定。如图 13 所示,整体来看,检测到的信号越强烈,离子浓度越大,溶液中含有的离子浓度越高。 NaVO_3 溶液中的钒除了以 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 形态存在之外,还发现了 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 的形态。 NaVO_3 溶液浓度为 0.1 M 时,含量最多的是 VO_3^- 。随着浓度的降低, VO_3^- 含量减少, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 含量增加。当 NaVO_3 溶液浓度为 0.001 M 时,含量最多的是 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 。

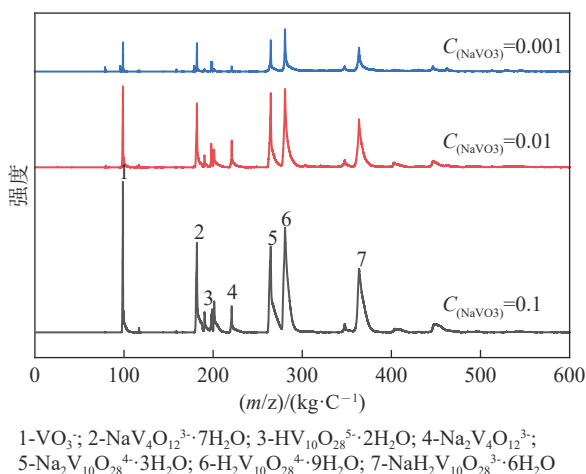


图 13 $\text{pH}=3$ 时,不同浓度 NaVO_3 溶液质谱

Fig. 13 Mass spectra of NaVO_3 solution of different concentrations ($\text{pH}=3$)

当 $\text{pH}=3$ 时,不同浓度的偏钒酸钠溶液都存在 VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 三种离子形态,但是相对含量发生了变化,浓度越低, VO_3^- 含量越少, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 含量越多。

2.6 模拟钒酸根离子存在形态与 pH 值的关系

软件 Visual MINTEQ 3.1 模拟结果如图 14 所示。

当溶液处于强酸性条件下,溶液中钒主要以 VO_2^+ 的形态存在;当溶液 $\text{pH}=1 \sim 6$ 时,溶液中钒发生聚合,主要以十聚钒酸根的形态存在,且随着 pH 值的增加,十聚钒酸根所携带的质子越少;当

pH 值 $=7 \sim 9$ 时,发生解聚,溶液中钒主要以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 和 $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ 的形态存在;当 $\text{pH}=10$ 左右时,继续解聚转变成 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$;当 pH 值大于 11 时,溶液中钒转变成 VO_4^{3-} 离子。

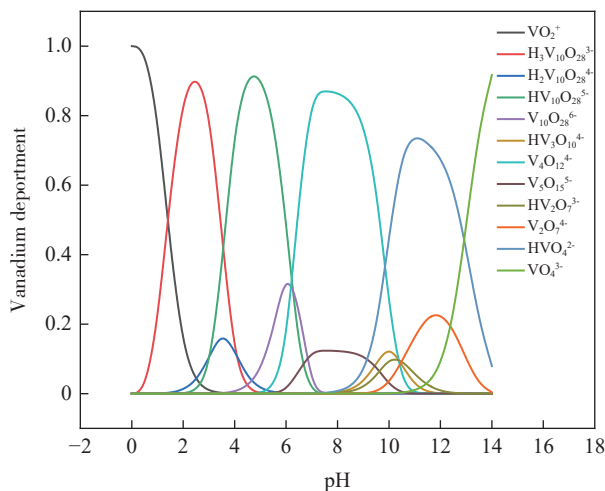


图 14 $C_V=1$ M 时钒形态分布模拟

Fig. 14 Simulation diagrams of vanadium speciation distribution at $C_V=1$ M

3 结论

1) 使用基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS) 检测钒存在形态,丰富了检测钒形态的方法。采用软件 Visual MINTEQ 3.1 模拟计算多钒酸结构的变化情况,为在不同 pH 下沉钒提供了理论基础,提供了检测钒形态的又一方法。

2) pH 值对钒形态和含量的影响最大: pH 值较低时, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 是主要物质,随着 pH 值的增加, VO_3^- 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 的含量增加,成为主要物质之一。浓度也是影响钒形态和含量的因素之一,钒离子种类不变,但相对含量发生了变化,浓度越低, VO_3^- 含量越少, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 含量越多。阴阳离子对钒形态和含量影响都不大。

3) 丰富了钒形态研究,为钒渣中钒元素的定向转化提供理论基础,同时也为后续沉钒提供了依据,提升了转炉钒渣提钒效率。

参考文献

- [1] Li H Y, Wang C J, Yuan Y H, et al. Magnesiation roasting-acid leaching: A zero-discharge method for vanadium extraction from vanadium slag[J]. *J Clean Prod*, 2020, 260: 121091.
- [2] Zhu X B, Li W, Zhang C X. Extraction and removal of vanadium by adsorption with resin 201*7 from vanadium waste liquid[J]. *Environ Res*, 2020, 180: 108865.
- [3] Teng A J, Xue X X. A novel roasting process to extract vanadium and chromium from high chromium vanadium slag using a

- NaOH-NaNO₃ binary system[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 379: 120805.
- [4] Xu Zhengzhen, Liang Jinglong, Li Hui, *et al.* Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. *Multipurpose Util Miner Resour*, 2020, (3): 8–13.
(徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020, (3): 8–13.)
- [5] Wu Enhui, Hou Jing, Li Jun. Experimental study on vanadium extraction from vanadium and chromium slag by oxidizing and calcifying roasting and acid leaching[J]. *Rare Metals and Cemented Carbide*, 2017, 45(6): 8–13.
(吴恩辉, 侯静, 李军. 钒铬渣氧化钙化焙烧-酸浸提钒实验研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(6): 8–13.)
- [6] Xiao Xiudi, Zhang Hua, Chai Guanqi, *et al.* A cost-effective process to prepare VO₂ (M) powder and films with superior thermochromic properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 51: 6–12.
- [7] Johann Nathan Nicholas, Gabriel Da Silva, Sandra Kentish, *et al.* Use of vanadium (V) oxide as a catalyst for CO₂ hydration in potassium carbonate systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 3029–3039.
- [8] Wu Gao, Pan Peng, Fan Helin, *et al.* Research status and development trend of vanadium extraction from vanadium slag[J]. *Jiangxi Metallurgy*, 2020, 40(4): 19–27.
(吴浩, 潘鹏, 范鹤林, 等. 钒渣提钒研究现状及发展趋势[J]. *江西冶金*, 2020, 40(4): 19–27.)
- [9] Hong Ying, Guo Shuanghua, Li Yu, *et al.* Progress in vanadium extraction technology[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(17): 23–25.
(洪颖, 郭双华, 李雨, 等. 提钒技术研究进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(17): 23–25.)
- [10] Xie Yu, Ye Guohua, Zuo Qi, *et al.* Study on the new process 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.)
- [11] Chen Dongli, Tang Cheng. Research on the influence of vanadium precipitation conditions on vanadium precipitation rate[J]. *Equipment Manufacturing Technology*, 2016, (1): 260–262.
(陈冬丽, 唐铖. 沉钒条件对沉钒率的影响研究[J]. *装备制造技术*, 2016, (1): 260–262.)
- [12] Zhang Juhua, Yan Zhefeng, Zhang Li. Influencing factors and kinetics of vanadium precipitation from calcified vanadium extraction solution[J]. *Journal of Process Engineering*, 2018, 18(1): 111–117.
(张菊花, 严哲锋, 张力. 钙化提钒溶液沉钒的影响因素及沉钒动力学[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(1): 111–117.)
- [13] Zhang J H, Zhang W, Zhang L, *et al.* Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 138: 20–29.
- [14] Zhang J H, Zhang W, Xue Z L. Oxidation kinetics of vanadium slag roasting in the presence of calcium oxide[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38(5): 265–273.
- [15] Liu H B, Du H, Wang D W, *et al.* Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1489–1500.
- [16] Zhang G Q, Zhang T A, Li G Z, *et al.* Extraction of vanadium from LD converter slag by pressure leaching process with titanium white waste acid[J]. *Rare Metal Materials Engineering*, 2015, 44(8): 1894–1898.
- [17] Liu Z H, Li Y, Chen M L, *et al.* Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by eletro-oxidation[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 1–5.
- [18] Yu Tangxia, Wen Jing, Sun Hongyan, *et al.* Effect of phase structure of vanadium slag with different calcium content on vanadium extraction by calcification[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(5): 18–23.
(余唐霞, 温婧, 孙红艳, 等. 不同钙含量钒渣的物相结构对钙化提钒的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(5): 18–23.)
- [19] Tao Changyuan, Yu Qiang, Liu Zuohua, *et al.* Directional conversion and removal of complex phosphorus compounds from acidic leaching solution containing vanadium[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101–131.
- [20] Liu Hong, Zhang Yimin, Huang Jing. N235 supported liquid membrane separation of vanadium extraction from shale and mass transfer mechanism[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2216–2223.
(刘红, 张一敏, 黄晶. N235支撑液膜分离页岩提钒酸浸液及传质机理[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2216–2223.)
- [21] Selling A, Andersson I, Pettersson L, *et al.* Multicomponent polyanions. 47. The aqueous vanadophosphate system[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 33(14): 3141–3150.
- [22] Zhang Weiguang, Zhang Ting'an, Lü Guozhi, *et al.* Thermodynamic study on the V(V)-P(V)-H₂O system in acidic leaching solution of vanadium-bearing converter slag[J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 218: 164–172.