

钒铬还原渣富氧焙烧-碱浸提钒工艺研究

蒋霖, 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: 利用富氧焙烧-碱浸提钒工艺分离回收钒铬还原渣中的钒、铬。探讨了焙烧与浸出条件对钒、铬浸出率的影响。结果表明: 在富氧气氛下, 适当提高焙烧温度和延长焙烧时间有利于低价钒的氧化, 从而提高钒的浸出率; 选用 NaOH 作为浸出介质, 有利于钒的浸出, 且铬的浸出很少; 适当提高碱液浓度和延长浸出时间效果更佳; 浸出温度对钒、铬的浸出影响较小。钒铬还原渣在 880℃ 下富氧焙烧 2 h 后经 3 mol/L NaOH 溶液在液固比为 4:1, 温度为 70℃ 下浸出 1 h, 钒的浸出率达 92.36%, 铬的浸出率小于 6%。含钒碱浸液经酸性铵盐沉钒方式回收其中的钒, 铬渣可另作他用。

关键词: 钒铬还原渣; 富氧焙烧; 碱浸

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0087-03

Extraction of vanadium from reduced vanadium-chromium precipitate by oxygen-enriched calcination and alkaline leaching

JIANG Lin, WU Zhen-xiu

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

Abstract: The separation and recovery of chromium and vanadium from the reduced vanadium-chromium precipitate are successfully implemented by oxygen-enriched calcination followed by alkaline leaching. The factors during calcination and leaching that affect the leaching rate of vanadium and chromium are investigated. The results indicate that it is beneficial to the oxidation of low valent vanadium to increase calcination temperature and time appropriately, and improve the leaching rate of V_2O_5 . As the leaching medium, NaOH is contributed to the leaching of V_2O_5 , while the leaching rate of Cr_2O_3 is very low. The improved leaching effect of V_2O_5 can be achieved by increasing NaOH concentration and leaching time, while the temperature has little effect on leaching of V_2O_5 and Cr_2O_3 . The leaching rate of V_2O_5 and Cr_2O_3 are 92.36% and less than 6%, respectively, under the following conditions: being roasted for 2 hours at 880℃, leaching in 3 mol/L NaOH for 1 hour at 70℃ and liquid-solid ratio of 4:1. Additionally, the vanadium in the filtrate can be precipitated by acidic ammonium salt and the slag containing chromium can be used for other purposes.

Key words: reduced vanadium-chromium precipitate; oxygen-enriched calcination; alkaline leaching

钒和铬都是重要的战略资源, 由于性质相似, 通常共生于钒钛磁铁矿中。钒钛磁铁矿经高炉冶炼、转炉提钒等工序得到含铬钒渣, 经氧化钠化焙烧-水浸, 部分铬以 Na_2CrO_4 的形式进入浸出液, 通过酸性铵盐沉钒后绝大部分铬进入沉钒废水中。废水的处理通常采用还原中和工艺得到钒铬还原渣(钒铬滤饼), 其中含 V 2% ~ 10%、 Cr_2O_3 15% ~ 25%, 同时含有一定量的硫酸钠与硫酸铵等物质^[1-3]。钒铬还原渣中的钒铬高效分离回收对提高钒铬的资源利用率具有重大意义。

多年来, 专家学者对钒铬还原渣的钒铬分离进行了大量的系统研究。如闻诗祖^[4]根据钒铬间的电位差, 选用 H_2O_2 作为选择性氧化剂, 将还原渣中的低价钒优先氧化成 V^{5+} , 并通过控制 H_2O_2 的量限制 Cr^{3+} 氧化, 然后用 NaOH 浸出得到含钒浸出液, 经酸化、除杂后进行铵盐沉钒, 沉钒率 > 96%, 实现了钒铬分离。吴慎初^[5]将钒铬还原渣经 800℃ 钠化

焙烧后水浸, 浸出液用氨水调整 pH 至 9 ~ 10, 加入 NH_4Cl 沉淀得到偏钒酸铵, 偏钒酸铵在 600℃ 下分解得到 V_2O_5 , 浸取残渣烘干后配加 Al 粒、 $KClO_3$ 、CaO 冶炼钒铬合金。笔者以攀钢钒业公司生产现场的钒铬还原渣为原料, 利用富氧焙烧将还原渣中的低价钒转化为 V^{5+} , 然后碱浸提钒, 铬渣可另作他用, 探讨了其最佳工艺条件, 对工业实践具有一定的指导作用。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

实验用钒铬还原渣取自于攀钢钒业公司, 化学分析结果如表 1 所示。

表 1 钒铬还原渣化学组成(干基) %

组成	V	Cr	Si	Fe	Al	P
质量分数	4.93	12.72	5.35	0.928	<0.50	—
组成	Mg	Ti	Ca	$(SO_4)^{2-}$	Na^+	$(NH_4)^+$
质量分数	<0.50	0.032	0.917	27.48	9.33	7.36

1.2 试验原理

钒铬还原渣中的 V(IV) 和 Cr(III) 分别以 $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式存在, 在富氧气氛下高温焙烧, 低价 V 被氧化成 V^{5+} , 以 V_2O_5 形式存在, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 失水变成 Cr_2O_3 。鉴于 Cr_2O_3 极稳定微溶于酸碱, 而 V_2O_5 具有两性可溶于酸碱, 酸浸容易浸出杂质而影响最终钒产品质量, 而碱对 V_2O_5 的浸出有选择性, 所以选用 NaOH 溶液浸出焙烧产物中的 V_2O_5 , Cr_2O_3 则留在浸取渣中, 从而实现钒铬分离。碱浸液经酸性铵盐沉钒、煅烧后以 V_2O_5 形式回收, 铬渣可用于冶炼铬铁或其他用途。

1.3 试验方法

称量 100 g 钒铬还原渣于瓷皿中, 放入已设定好温度程序的马弗炉中(氧气体积分数保持在 20% ~ 40%), 焙烧一定时间后, 取出样品冷却、磨细。称取 50 g 焙烧产物于 300 mL 烧杯中, 倒入 NaOH 溶液, 置于恒温水浴锅中搅拌一定时间, 搅拌结束后过滤分离, 滤液、滤渣(烘干后)进行化学成分分析。含钒碱浸液加浓 H_2SO_4 至 $\text{pH} = 6 \sim 7$, 然后加热到 95°C , 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($K = 4$), 再调节 pH 至 $1.8 \sim 2.2$, 持续反应 30 min 后过滤分离。APV 于马弗炉中 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到粉状 V_2O_5 。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧影响因素分析

焙烧试验时, 控制液固比为 4:1, NaOH 溶液浓度为 3 mol/L, 浸出温度为 70°C , 浸出时间为 1 h, 考察焙烧温度和焙烧时间对钒、铬浸出率的影响。

2.1.1 焙烧温度对钒、铬浸出率的影响

钒铬还原渣在不同温度下富氧焙烧 2 h 所得产物经 NaOH 浸出得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 浸出率如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在 780°C 时 V_2O_5 的浸出率为 54.68%, 随着焙烧温度的升高, V_2O_5 浸出率增加, 在 880°C 时达 92.36%, 继续升高温度, 变化不太

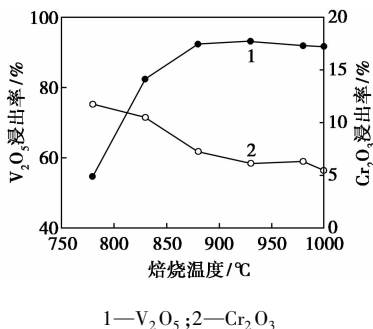


图 1 焙烧温度对钒、铬浸出率的影响

明显; Cr_2O_3 的浸出率随温度的升高而降低, 但总体上变化不大, 880°C 后其浸出率维持在 6% 以下, 说明 Cr^{3+} 很少被氧化。有文献表明^[6], 钒铬还原渣在 650°C 下焙烧时, 产物的主要物相为 CrVO_4 , 导致碱浸时 V_2O_5 的浸出率较低; 当温度上升至 850°C 和更高时, CrVO_4 分解为 Cr_2O_3 和 V_2O_5 , 致使绝大部分的 V_2O_5 进入碱浸液, 但仍有少量的 CrVO_4 未分解, 所以钒不能全部被浸出。

2.1.2 焙烧时间对钒、铬浸出率的影响

880°C 下焙烧不同时间所得产物经 NaOH 浸出得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 浸出率如图 2 所示。在较高焙烧温度下, 延长焙烧时间, 有利于 CrVO_4 的分解, 焙烧产物主要为 V_2O_5 和 Cr_2O_3 , 从而提高 V_2O_5 的浸出率。焙烧时间超过 2 h 后, CrVO_4 的分解趋于完全, V_2O_5 和 Cr_2O_3 的浸出率趋于稳定, V_2O_5 的浸出率高于 92%, Cr_2O_3 的浸出率低于 6%。故焙烧时间以 2 h 为宜。

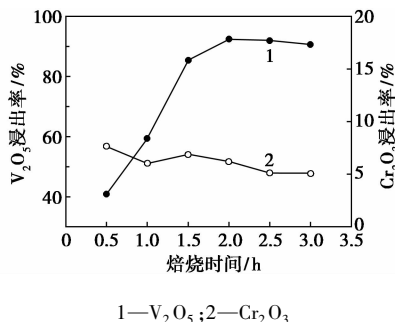


图 2 焙烧时间对钒、铬浸出率的影响

2.2 碱浸影响因素分析

浸出试验中, 富氧焙烧条件为温度 880°C 下焙烧 2 h, 考查浸出液固比、NaOH 溶液浓度、浸出温度、浸出时间对 V_2O_5 和 Cr_2O_3 浸出率的影响。

2.2.1 浸出液固比对钒、铬浸出率的影响

焙烧物料在不同液固比下经 3 mol/L NaOH 溶液在温度 70°C 下浸出 1 h 后所得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 浸出率如图 3 所示。由图 3 可以看出, 当浸

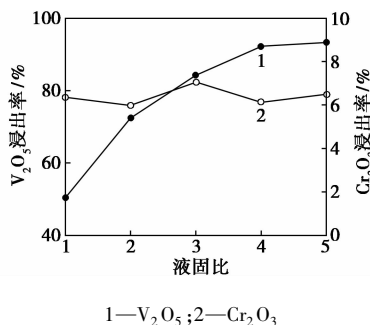


图 3 浸出液固比对钒、铬浸出率的影响

出液固比较小时,物料中的 V_2O_5 不能很好地溶解到 NaOH 溶液中,从而浸出率较低;在液固比为 4:1 时, V_2O_5 的浸出率增至 92.18%;继续增大液固比, V_2O_5 浸出率几乎不再增大,但会降低碱浸液的浓度,影响后续沉钒。 Cr_2O_3 的浸出率随液固比的增加变化不大。综上所述,浸出液固比选择 4:1 即可。

2.2.2 浸出介质浓度对钒、铬浸出率的影响

焙烧物料经不同浓度的 NaOH 溶液在液固比为 4:1,温度为 70℃ 下浸出 1 h 后所得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 浸出率如图 4 所示。由图 4 可以看出,水浸时, V_2O_5 的浸出率仅为 52.35%,随着 NaOH 溶液浓度的增大, V_2O_5 浸出率不断增加,在 NaOH 溶液浓度增至 3 mol/L 以后 V_2O_5 浸出率缓慢增长; Cr_2O_3 的浸出率与 NaOH 溶液浓度关系不大,一直维持在 6% 左右,但 NaOH 溶液浓度高于 3 mol/L 以后, Cr_2O_3 的浸出率开始增加,即 Cr 损增大。

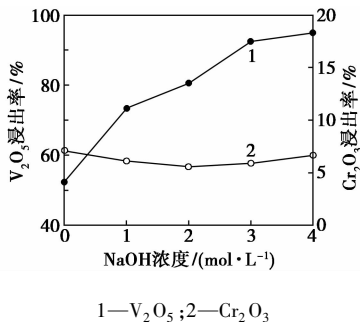


图 4 浸出介质浓度对钒、铬浸出率的影响

2.2.3 浸出温度对钒、铬浸出率的影响

焙烧物料在不同温度下经 3 mol/L NaOH 溶液浸出 1 h 后所得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 的浸出率如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着浸出温度的上升, V_2O_5 的浸出率有所增加,但增加幅度不是很大; Cr_2O_3 的浸出率随浸出温度的上升慢慢减小,但总体上变化不大。试验结果说明,温度升高有利于 V_2O_5 溶解于 NaOH 溶液,从而降低滤渣中残留的 V_2O_5 ,但浸出温度的升高并未大幅度提高 V_2O_5 的

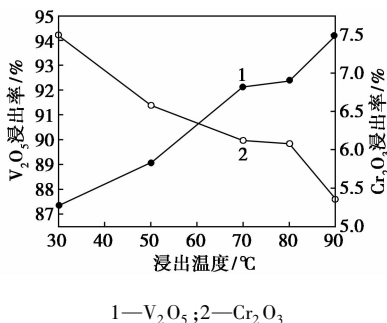


图 5 浸出温度对钒、铬浸出率的影响

浸出率。从降低能耗的角度考虑,选择在 70℃ 下进行碱浸。

2.2.4 浸出时间对浸出钒的影响

焙烧物料经 3 mol/L NaOH 溶液于 70℃ 下浸出不同时间后所得到的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 的浸出率如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着浸出时间的延长, V_2O_5 的浸出率不断增加, Cr_2O_3 的浸出率则变化不大,维持在 6% 左右。当浸出时间超过 1 h 后, V_2O_5 的浸出率增加缓慢,这是由于物料中的绝大部分 V_2O_5 已被浸出,剩余少量未分解的 $CrVO_4$ 留在滤渣中。因此,碱浸时间以 1 h 为宜。

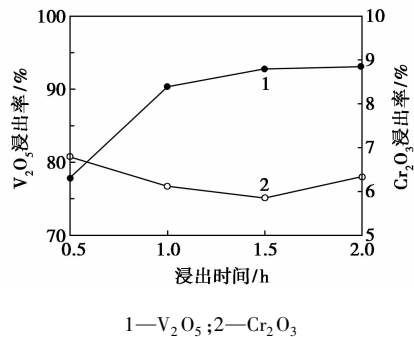


图 6 浸出时间对钒、铬浸出率的影响

2.3 碱浸液沉钒

将 100 g 钒铬还原渣在 880℃ 下富氧焙烧 2 h,焙烧后的物料经冷却、磨细后,经 3 mol/L NaOH 溶液在液固比为 4:1,温度为 70℃ 条件下浸出 1 h,所得碱浸液的化学成分如表 2 所示。由表 2 可以看出,钒铬还原渣中钒、铬的浸出率分别为 92.36% 和小于 6%。采用酸性铵盐沉钒,加铵系数 $K=4$,在温度 95℃ 下反应 30 min^[7],以多钒酸铵形式回收滤液中的钒,沉钒率达 96%。

表 2 碱浸液化学分析结果

成分	V	Cr	S	Na	Si
质量浓度 / (g·L ⁻¹)	10.98	0.32	0.74	6.92	0.17

3 结论

(1) 钒铬还原渣较优的富氧焙烧条件为:氧气体积分数为 20%~40%,温度为 880℃,时间为 2 h;富氧焙烧反应过程中,低价 V 被氧化成 V^{5+} ,以 V_2O_5 形式存在,而 Cr(III) 不发生氧化反应,以 Cr_2O_3 形式存在。

(2) 以 NaOH 为浸出介质,适当增加浸出液固比、NaOH 溶液浓度和延长浸出时间有利于提高

(下转第 91 页)

高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产。

试剂:1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl),兰州化物所生产;对氯苯乙烯(Aladdin,97%)、二乙烯基苯(Aladdin,55%二乙烯基苯,45%乙基苯乙烯)、聚乙二醇400、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯、聚乙烯醇、发烟硫酸(50%)、3,5-二硝基水杨酸(DNS)、重苯酚、酒石酸钾钠、微晶纤维素、氢氧化钠、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯)。

1.2 酸性阳离子交换树脂的合成

将10 g质量比为9:1的对氯苯乙烯和二乙烯基苯混合,用10%的NaOH溶液洗涤2次,脱去其中阻聚剂。然后加入10 g体积比为1:1的甲苯和聚乙二醇400及0.1 g BPO。向烧瓶中加入50 mL质量分数为1%的氯化钠水溶液,再加入0.5 g聚乙烯醇和0.25 g明胶作分散剂,在40℃高速搅拌。将混合单体加入反应瓶,调整搅拌速度使油珠粒度均匀且大小合适,依次升温至60℃保温2 h,80℃保温5 h,回流3 h,冷却后将固体过滤、洗涤、烘干。用丙酮提取10 h,烘干,筛分出0.3~0.8 mm的颗粒,即得交联度为10%的大孔聚合物微球。用此法还可制得交联度为15%的大孔微球和交联度为7%的凝胶型微球。

分别将上述3种树脂骨架用二氯乙烷溶胀,加入质量为树脂5倍的发烟硫酸,回流6 h后,滴加蒸馏水稀释浓硫酸。树脂用蒸馏水洗涤至中性,即得强酸性阳离子交换树脂A(大孔型,交联度为10%)、强酸性阳离子交换树脂B(大孔型,交联度为15%)、强酸性阳离子交换树脂C(凝胶型,交联度为7%)。

1.3 纤维素降解反应

取0.1 g微晶纤维素(MCC)加入到2 g离子液体[Amim]Cl中,在单模微波合成仪中于100℃加热

5 min,使微晶纤维素充分溶解于离子液体中,再加入催化剂和适量水,在微波合成仪中进行降解反应。反应结束后,反应液加水稀释,过滤,滤液采用DNS法进行总还原糖收率(TRS)分析^[12];析出的纤维素固体充分洗涤、干燥后称重,测定转化率。

纤维素降解后组分通过配备紫外检测器的液相色谱(HPLC)进行分析。实验所用色谱柱型号为Bio-Rad Aminex HPX-87H Ion exclusion(300 mm × 7.8 mm)色谱柱,控制柱温为65℃,以5 mmol/L的H₂SO₄溶液为流动相,控制流速为0.6 mL/min,每次进样量为20 μL,通过标准曲线计算反应生成的葡萄糖、5-HMF和甲酸等产物。

2 结果与讨论

纤维素降解过程是通过向C—O—C糖苷键部分插入一分子水,从而实现糖苷键的断裂。因此,在纤维素降解体系中加入一定量的水有利于降解反应的进行。此外,催化剂用量、反应时间、温度等条件对反应均具有影响。

2.1 不同阳离子交换树脂催化剂的催化效果

以离子液体[Amim]Cl为溶剂,分别以3种阳离子交换树脂作催化剂,比较不同催化剂对纤维素降解反应的影响,结果如表1所示。总体而言,3种离子交换树脂对纤维素降解均具有一定的降解效果,但催化效果也明显存在差异,其降解活性顺序为A>B>C。李华明等^[5]研究了影响酸性树脂催化活性的因素,结果表明,除酸性外,树脂的孔径及交联度对其催化活性均具有影响。A和B树脂属于大孔径磺酸树脂,C树脂属于凝胶树脂,具有大孔径的A和B树脂能够使纤维素聚合物分子较容易地进入孔道发生催化反应;同时,B树脂由于交联程度较高,分子结构较为致密而导致有效的催化活性位较少,故活性不及A树脂。

(上接第89页)

V₂O₅的浸出率,浸出温度对V₂O₅的浸出率影响较小;焙烧后的钒铬还原渣经3 mol/L NaOH在液固比为4:1,温度为70℃条件下浸出1 h,V₂O₅的浸出率大于92%,Cr₂O₃的浸出率小于6%。经酸性铵盐沉钒,回收钒铬还原渣中的钒,铬渣可另作他用。

参考文献

[1] 葛秉礼. 钒铬中和渣碱浸提钒及残渣冶炼铬钒合金工艺研究[J]. 铁合金,1990,6:39-43.

[2] Zeng L, Li Q G, Xiao L S. Extraction of vanadium from the leaching solution of stone coal using ion exchange resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1): 194-197.

[3] 朱寿川. 还原一中和+蒸发浓缩工艺处理沉钒废水的工程应用[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 84-87.

[4] 闻诗祖, 杨明亮. 从钒铬还原渣中提取钒[J]. 上海金属(有色分册), 1988, 9(2): 38-43.

[5] 吴慎初. 从沉钒上层液中回收钒和铬[J]. 铁合金, 1990, 2: 35-39.

[6] 杨合, 毛林强, 薛向欣. 煅烧-碱浸法从钒铬还原渣中分离回收钒铬[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 948-953.

[7] 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. ■