

# 酸浸法提钒新工艺的研究

杨静翎 金鑫\*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 研究了用稀硫酸直接浸出—萃取—反萃—氨水沉钒—煅烧的提钒工艺。结果表明,采用稀硫酸直接浸出,原矿渣中总钒的一次浸取率可达95%以上;用萃取-反萃方式净化和浓缩浸出液,同时使用萃取促进剂处理酸浸液,使萃取效率比传统方法有明显提高,萃取级数大大减少;沉钒步骤摒弃了传统的铵盐沉钒工艺,使用氨水直接沉钒,提高了产品的纯度。钒的总回收率达86%以上,比传统提钒工艺效率提高了20%以上,同时由于避免了焙烧从而解决了传统提钒过程中因焙烧等产生的HCl、Cl<sub>2</sub>等污染问题。

**关键词:** 五氧化二钒; 酸浸; 萃取; 沉钒

**中图分类号:** TQ028.96

## 引言

钒是一种重要的有色金属,钒及其合金被广泛地用于冶金、石油化工、国防工业及超导体等新技术领域。目前钒的冶炼工艺大多采用钠盐焙烧-浸取-萃取-反萃-铵盐沉淀法提钒<sup>[1-5]</sup>。该法提取过程中,能耗高、效率低,在萃取过程往往需要6、7级萃取方能达到理想的萃取率<sup>[3,6-7]</sup>,且此工艺生产过程中排放出大量的HCl、Cl<sub>2</sub>气体及含高浓度氯化钠的废水,造成了严重的环境污染<sup>[1,3-7]</sup>。随着全球对环境保护和提高资源有效利用的重视,寻找新的低污染、高效率的提钒工艺已成为全球钒冶炼工业中一个亟待解决的问题。为解决焙烧污染问题,一些企业尝试采用直接酸浸法提钒,在工业上取得了应用,但沉钒过程产生的大量钠盐废水以及提高产品纯度等问题仍是提钒工艺的难以克服的瓶颈<sup>[3-4,8]</sup>。

本研究在前人工作的基础之上,提出硫酸直接浸出—萃取—反萃—氨水沉钒—煅烧的工艺。本工艺的的优点是无须焙烧,避免了产生HCl、Cl<sub>2</sub>等废气引起的大气污染;在不增加生产成本的基础上,产品总回收率比传统工艺提高25%以上。采用此酸浸法提钒,为大量开发利用我国钒矿资源,开拓了一条新的技术途径。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

矿土原料,钒铁矿炼铁钢渣(承德钢铁厂),其中钒含量为5.6%,主要杂质为钙、镁、硅、钠、锰、铁等杂质元素;硫酸、磷酸、高锰酸钾,分析纯,北京化工厂,硫酸亚铁铵,分析纯,北京化工厂;二-2-乙基己基磷酸(P204),磷酸三丁酯(TBP),260<sup>#</sup>溶剂油,工业级,洛阳市中达化工有限公司。

精密pH计,PHS-3C型,上海精密科学仪器有限公司;原子发射光谱仪,1020MPT型,南通列邦科学仪器有限公司。

### 1.2 钒的提取

原矿中的钒以V( )、V( )的形式存在,不溶于水但溶于稀酸。酸浸过程中,有Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>等离子也同时进入酸浸溶液中,因此必须先净化。浸出液含钒量较低,需浓缩富集才能沉钒。因此,以P204、TBP萃取剂进行萃取,再反萃,然后沉钒,干燥,灼烧,即可得到国标级钒。

### 1.3 测试方法

按照国标GB7315.1—87采用高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵还原滴定法分析钒的含量。采用原子发射光谱定性分析锰、硅、钠和铝等元素的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性浸出

在钒的化合物中,5价钒的钠盐溶于水,而5价钒的铁、锰、铝、钙等钒酸盐都不溶于水而易溶于酸,

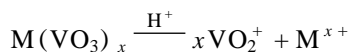
收稿日期: 2005-06-19

第一作者: 女,1970年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: jinxin@mail.buct.edu.cn

在酸性溶液中,生成钒氧基化合物。其反应式如下



本文采用硫酸直接浸出原矿中的钒。在矿石性质一定时,钒的浸取率主要与硫酸用量、浸出温度、浸出时间、浸出液固比及矿物的分散程度等因素有关。在固液的质量比为 1:1.5~1:2、硫酸浓度为 4 mol/L 时,浸出时间和浸出温度对  $V_2O_5$  浸出率的影响如图 1 所示。从图 1 可知,在 90℃ 连续浸取 8 h,钒的浸取率已经达到 95% 以上。此后再延长加热时间对浸出率提高影响不大,还可能导致浸出液大量挥发等不利因素,因此选用 90℃ 下连续浸取 8~10 h 进行酸浸提。

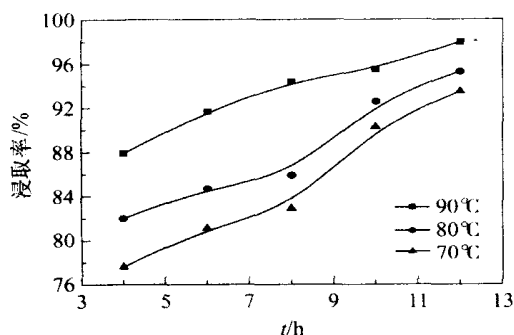


图 1 浸取率与时间和温度的关系

Fig. 1 Extraction yield of vanadium versus extraction time at different temperatures

## 2.2 萃取

提钒酸浸液经固液分离后含  $V_2O_5$  量约 15~20 g/L。在钒以离子形式进入溶液的同时,大量的杂质离子也同时进入溶液中。如果直接进行沉钒,其中的部分杂质离子也将沉淀下来,将严重影响产品的纯度。同时,浸出液的浓度也较低,使沉钒效率降低。因此,需要对浸出液进行纯化和浓缩处理,本文采用萃取-反萃的方法对浸出液进行净化和浓缩。

**2.2.1 不同稀释剂对萃取率的影响** 萃取剂的选择主要由被萃取离子性质决定。在酸性溶液中,通常采用二-2-乙基己基磷酸 ( $D_2EHPA$ , 即国产 P204) 以及  $D_2EHPA$  与磷酸三丁酯 (TBP) 的混合溶液为萃取剂。在同等条件下,本文用煤油、自制磺化煤油和 260# 溶剂油作为稀释剂,该有机相中 P204、TBP 和 260# 溶剂油的体积比为 10:5:85。萃取结果如图 2 所示。用自制磺化煤油为稀释剂的萃取率高于用煤油做稀释剂时的萃取率,而 3 种情况下,用 260# 溶剂油的萃取效果最好。

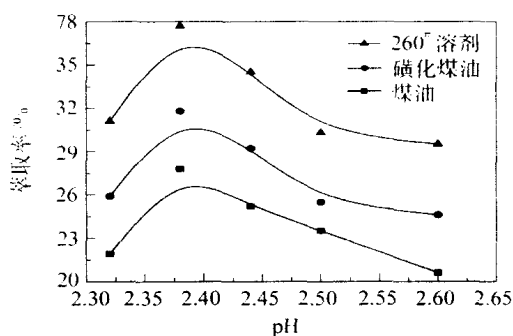


图 2 不同稀释剂对萃取率的影响

Fig. 2 The influence of different thinners on the leaching efficiency

**2.2.2 萃取促进剂对萃取率的影响** 由浸取所得的钒溶液中,钒以  $V(IV)$ 、 $V(V)$  的形式存在,使用磷酸类萃取剂 P204、TBP 等虽可以对钒进行萃取,但是直接萃取的效率不高,需进一步提高萃取效率。经研究,筛选出多羟基的丙三醇萃取促进剂。实验中发现它使萃取剂与钒的结合能力显著加强,从而可以大幅度提高钒的萃取率。用 260# 溶剂油做萃取稀释剂, P204、TBP 和 260# 溶剂油的体积比为 10:5:85 的条件进行萃取,在相同的条件下,添加质量分数为 2%~5% 的丙三醇水溶液后的萃取率比不使用时有了很大提高(如图 3 所示)。这可能由于多羟基萃取促进剂在溶液中与钒离子形成了络合物,此络合物更易于与有机相结合,从而提高萃取率。

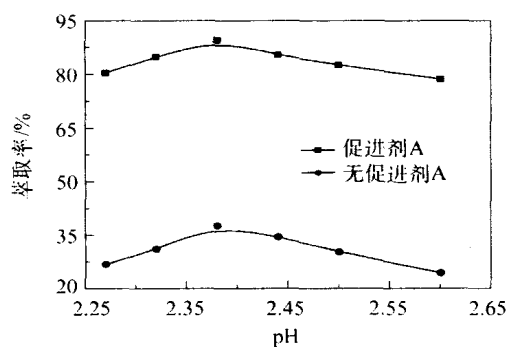


图 3 促进剂对萃取率的影响

Fig. 3 The influence of accelerant to the leaching efficiency

**2.2.3 萃取水相 pH 值对钒萃取率的影响** 室温条件下,水相和油相的体积比为 2:1,改变水相的 pH 值,进行一次萃取,结果如图 4 所示。由图 4 可知,钒的萃取率在 pH 为 2.38 左右最高,达到 89.6%。3 次萃取钒的萃取率能够达到 98% 以上,与文献中报道<sup>[6]</sup>的 6 级逆流萃取达到 98% 的萃取

率相比有了很大的提高。

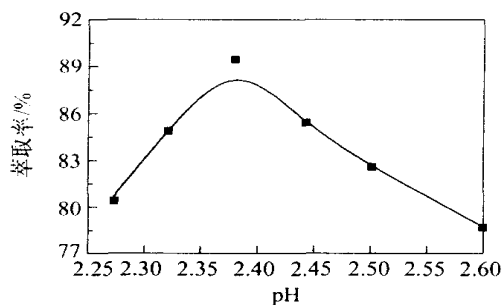


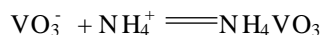
图4 钒液 pH 值与萃取率的关系

Fig. 4 The influence of pH on the leaching efficiency

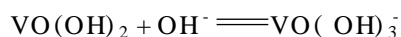
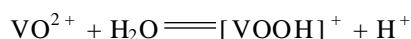
经检测,原浸出液中的杂质离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Si}(\ )$  等因不会和萃取剂形成配合物而留在萃余水相。而 Fe 等易于和萃取剂形成络合的离子,但在萃取的 pH 条件下不能与萃取剂形成稳定的配合物。因此,这些杂质中的大部分留在了萃余水相中。将有机相用 1.5 mol/L 的稀硫酸进行反萃,原溶液得到进一步提纯且  $\text{V}_2\text{O}_5$  含量达 35 ~ 40 g/L。

### 2.3 沉钒

钒主要以  $\text{V}(\ )$ 、 $\text{V}(\ )$  形式存在于酸性反萃液中,而溶液至近中性时钒酸铵的溶解度较小,所以沉钒过程通常是用铵盐作沉淀剂将  $\text{V}(\ )$  沉出。



在酸性溶液中,钒( )以蓝色的  $\text{VO}^{2+}$  离子的形式存在, $\text{VO}^{2+}$  离子在水溶液中存在以下平衡



即  $\text{VO}^{2+}$  离子是一种两性离子,pH 值过高过低都不能将其沉淀,欲将其沉淀下来,必须选择适当的 pH 值范围。

将反萃后的钒溶液用质量分数为 1% 的亚硫酸钠水溶液还原,使钒经还原后完全转化为  $\text{VO}^{2+}$  离子(添加少量的 N-苯基邻氨基苯甲酸即可指示  $\text{V}(\ )$ ,紫红色消失时为止,表示已完全转化为  $\text{V}(\ )$ )。用氨水将溶液的 pH 值调节到碱性范围,使之以沉淀形式析出。由于氨水的选择性沉钒功能<sup>[8]</sup>,以此法沉淀钒时溶液中存在的少量杂质离子不会沉淀下来,因而大大提高了产品的纯度。并且,由于没有采用传统的将钒氧化成  $\text{VO}_2^+$  后以铵盐进行沉钒的方法,也避免了使用氯酸盐氧化钒而产生大量的氯气。结果表明,在 pH 为 8.7 时,于 85 加

热搅拌 45 min,沉钒的回收率在 93% 以上。将上述的沉淀物洗涤,烘干,在马弗炉中煅烧,制得  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,纯度在 99% 以上。

### 2.4 废水处理

采用酸浸法从钒矿中提钒的工艺过程中所产生的工艺废水(如萃余液、有机相再生液、沉钒母液等)均可由返回浸出、浸渣洗涤、萃原液制备等工序循环使用。剩余的工业废水可经石灰中和处理净化。用石灰将废水中和到  $\text{pH} > 7$ ,铁、镁等杂质以氢氧化物形式沉淀,硫酸根则以硫酸钙形式沉淀。由于氢氧化铁、氢氧化镁都是很好的载带剂,在沉淀过程中还可载带铬等有害元素。所以水中的铬等有害元素也同时得到了净化。

## 3 结论

(1) 采用酸法提钒,可获得高品质的  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。钒的一次浸出率浸出率在 95% 以上,萃取率 98% 以上,沉钒率大于 93%, $\text{V}_2\text{O}_5$  的总回收率大于 86%,比传统提钒工艺效率提高了 20% 以上。产品纯度大于 99%。产品质量达到国家标准 GB3283—87 冶金 99 的要求。

(2) 此提钒工艺与传统的钠化焙烧—水浸—铵盐沉钒流程比较, $\text{V}_2\text{O}_5$  总回收率和品质皆有较大提高。同时避免了钠化焙烧过程中产生的大量氯气和氯化氢气体及沉钒过程中的高浓度氯化钠溶液对环境的污染。

(3) 生产中所产生的工业废水,经处理基本可返回流程循环使用,部分采用石灰中和处理。处理后的废水达到国家工业废水排放标准,尾渣可以堆放或做建材。

### 参考文献:

- [1] 漆明鉴. 酸浸法从石煤中提钒的中间试验研究[J]. 湿法冶金, 1999, 19(2): 7 - 17.
- [2] 范必威, 林海玲. 方山口石煤提钒焙烧工艺研究[J]. 湿法冶金, 2001, 20(2): 79 - 83.
- [3] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21 - 23.
- [4] 张云, 范必威, 林海玲, 等. 树脂从石煤酸浸液中吸附钒的工艺[J]. 矿物岩石, 2000, 20(4): 95 - 98.
- [5] 席歆, 姚谦, 胡克俊. 国外含钒石油渣提钒生产技术现状[J]. 世界有色金属, 2001(5): 36 - 40.
- [6] 刘安华, 李辽沙, 余亮. 含钒固废提钒技术及展望[J]. 金属矿山, 2003, 328: 61 - 64.

- [7] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 175 - 183.
- [8] MARIN S, VILLARREAL B I, KHARISOV L M, et al. Recovery of vanadium and molybdenum from spent petroleum catalyst of PEMEX[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 4624 - 4628.

## A new way of recovering vanadium from iron/ vanadium slag

YANG JingLing JIN Xin

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A process for recovery of vanadium from iron/ vanadium slag involving leaching with sulfuric acid, solvent extraction, precipitation of  $V_2O_5$  with ammonia, and roasting has been developed. Soaking the raw material in dilute sulfuric acid allows over 95 % of the vanadium to be directly extracted. Using an accelerant enhances the leaching efficiency compared with the conventional method. Ammonia was used to precipitate the vanadium, avoiding the high concentration of ammonium salts usually employed, leading to an increased purity of the product. The total recovery efficiency of vanadium was above 86 %, which is more than 20 % higher than that obtained in the conventional process. Furthermore, the new process does not cause air pollution since no HCl or  $Cl_2$ , are released by calcination of the raw material.

**Key words:** vanadium pentoxide; acid leaching; solvent extraction; precipitation of vanadium

(上接第 248 页)

## Numerical analyses of the conductive, convective and radiative heat transfer between a high-temperature fluidized bed and an immersed surface

WU Ping<sup>1</sup> WANG Li<sup>2</sup>

(1. School of Applied Science; 2. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The heat transfer between a high-temperature fluidized bed and an immersed surface has been simulated using a surface-particle-emulsion heat transfer model for five kinds of hollow spherical corundum particles with diameters 0.87 ~ 1.21 mm and bulk density 386 ~ 870 kg/m<sup>3</sup> at a bed temperature of 950 °C. The calculated results are compared with the experimental data. The calculations indicate that the temperature of the immersed surface has a significant influence on the instantaneous heat transfer coefficient. The instantaneous heat transfer coefficient with a surface temperature of 900 °C is about 1.6 times that at a surface temperature of 300 °C. The heat transfer coefficient increases with decreasing particle diameter and increasing bulk density. The particle diameter and the bulk density have a more marked effect on the conductive heat transfer coefficient than on the convective and radiative heat transfer coefficients. For the five kinds of hollow spherical corundum particles at a bed temperature of 950 °C and the fluidization number,  $U/U_{mf}$ , in the range 1.1 to 4.0, the contributions to the overall heat coefficient from the surface temperature-averaged conductive heat transfer coefficient, the radiative heat transfer coefficient and the convective heat transfer coefficient are 57 % ~ 43 %, 37 % ~ 51 % and 5 % ~ 3 %, respectively. The influence of  $U/U_{mf}$  on the radiative heat transfer between the surface and bubble phase and between the surface and emulsion phase is discussed in detail.

**Key words:** fluidized bed; immersed surface; heat transfer model