

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.02.021

熔融态高钙高磷钒渣氧化钠化—水浸提钒

李 宏^{a,b}, 王艳南^{a,b}, 宋文臣^{a,b}

(北京科技大学 a.钢铁与冶金新技术国家重点实验室;b.冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要:采用 XRD 对钠化高钙高磷钒渣(11.48% V_2O_5 、13.71% CaO 、0.78% P_2O_5)熟料的物相组成进行了分析,并研究了钒渣熟料提钒的最佳实验参数。结果表明:在 Na_2CO_3 加入量相对较少时(35%),V 存在于 $Na_4V_2O_7$ 、 Na_3VO_4 、 $Na_{1.33}V_2O_5$ 和 $NaCaVO_4$ 中,随着 Na_2CO_3 加入量的增加, $Na_4V_2O_7$ 和 $NaCaVO_4$ 会进一步与 Na_2CO_3 反应转化为 Na_3VO_4 ;钒渣熟料中 P 存在于水溶性 Na_3PO_4 中;当实验条件如下: Na_2CO_3 加入量为 40%,液固比为 5:1 mL/g,浸出温度为 90℃,浸出时间为 4 min,搅拌速度为 150 r/min,高钙高磷钒渣熟料浸出率可超过 90%。可见,熔融态高钙高磷钒渣氧化钠化水浸提钒的方法可行。

关键词:熔融高钙高磷钒渣;氧化;碳酸钠;物相;浸出;提钒

中图分类号:TF 841.3

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)02-0138-05

Vanadium extraction from molten vanadium slag with high contents of Ca and P by direct oxidation and adding Na_2CO_3 and water leaching method

LI Hong^{a, b}, WANG Yannan^{a, b}, SONG Wenchen^{a, b}

(a. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy; b. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: The mineral phases of the clinker obtaining after oxidizing vanadium slag with high contents of Ca and P are analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the experimental parameters of vanadium extraction are also investigated in this paper. The results show that V exists in the form of $Na_4V_2O_7$, Na_3VO_4 , $Na_{1.33}V_2O_5$ and $NaCaVO_4$ when the amount of added Na_2CO_3 is relatively small (35%). But, with the added Na_2CO_3 amount increasing, $Na_4V_2O_7$ and $NaCaVO_4$ react with Na_2CO_3 , then change into Na_3VO_4 . P in the clinker exists in the form of Na_3PO_4 . The leaching rate of vanadium can reach above 90% under the conditions: added Na_2CO_3 amount of 40%, liquid to solid ratio of 5:1 mL/g, leaching temperature of 90℃, leaching time of 4 min, stirring rate of 150 r/min. Therefore, the method of extracting vanadium from molten vanadium slag with high contents of Ca and P by direct oxidation and adding Na_2CO_3 and water leaching is feasible.

Key words: molten vanadium slag with high Ca and P; oxidation; sodium carbonate; phase; leaching; vanadium extraction

含钒铁水吹炼过程中得到的钒渣是提钒的主要原料之一^[1],该钒渣是以 $FeO-SiO_2-MnO-TiO_2$ 为主要成分的偏酸性渣^[2],而提钒后所得半钢在炼钢过程中脱磷困难^[3]。针对目前含钒铁水提钒炼钢过程的不合

收稿日期:2014-12-11

基金项目:国家重点实验室资助项目(41603004)

Supported by key laboratory Foundation(41603004)

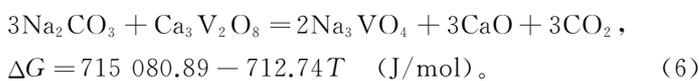
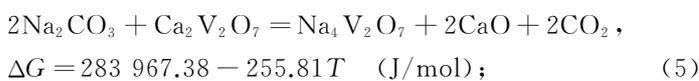
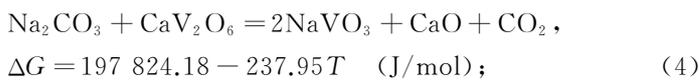
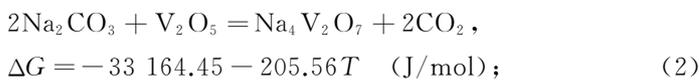
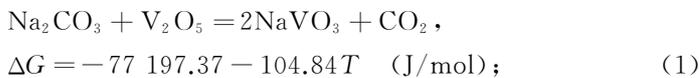
作者简介:王艳南(1988-),男,主要从事提钒炼钢研究,(E-mail)wynheut@163.com。

李宏通(联系人),男,教授,博士生导师,(E-mail)lihong@metall.ustb.edu.cn。

理性,北京科技大学提出了“一种节能减排的钒渣处理方法”^[4-9],该方法提出的目的之一,就是想在确立这一技术之后,使含钒铁水提钒和加入含 CaO 原料造碱性渣脱磷同时进行,从而解决过去提钒与炼钢的矛盾。前期实验结果表明,提钒时添加 CaO,得到的钒渣中 Ca、P 含量较高,其 CaO 和 P₂O₅ 含量分别为 9.0%~35.0%和 0.6%~1.3%,远高于普通钒渣中 CaO(<3.0%)和 P₂O₅(<0.2%)的含量。为便于讨论,定义这种钒渣为高钙高磷钒渣,并进行了熔融氧化钠化—水浸提钒的研究。

1 熔融态高钙高磷钒渣氧化钠化水浸提钒流程设想

熔融态高钙高磷钒渣氧化钠化水浸提钒流程设想如图 1 所示。在含钒铁水吹炼过程中加入含 CaO 的原料造碱性渣提钒同时脱磷,得到熔融态高钙高磷钒渣,加入 Na₂CO₃ 并吹氧,渣中的低价钒被氧化为高价钒,并与 Na₂CO₃ 反应生成水溶性钒酸钠。由于渣中 CaO 含量高,过程中部分高价钒氧化物可能会与 CaO 反应生成钒酸钙盐,但钒酸钙盐会进一步与 Na₂CO₃ 反应生成水溶性钒酸钠。上述反应如式(1)~(6)所示。所形成的水溶性钒酸钠即可通过现有成熟的湿法水浸工艺得到 V₂O₅。



2 实 验

实验所用钒渣是根据前期实验所得到的钒渣成分由普通钒渣和化学试剂 CaO、P₂O₅ 混合而成,其成分如表 1 所示。

实验所用加热装置为竖式高温炉,发热体为 Si-Mo 棒,炉管内设刚玉保护套管,以避免实验过程中坩埚内熔渣溅到炉管内壁上。控温热电偶套管顶端抵在刚玉坩埚底部,控温精度为±5℃,实验装置如图 2 所示。

浸出设备有 500 mL 烧杯,85-2A 恒温磁力搅拌器,磁性搅拌子(8 mm×50 mm)。

预实验发现,高钙高磷钒渣接近 1 400℃即熔化,因此取 1 400℃为吹氧开始温度。实验步骤:将装有 100 g 混合料的刚玉坩埚放入炉内,升温至 1 400℃保温 5 min,使其充分熔化后断电。加入 Na₂CO₃,然后用石英管(外径 8 mm,内径 4 mm)向熔融态钒渣表面吹氧,氧流量为 1.5 L/min,供氧时间为 30 min,吹氧结束后,钒渣熟料随炉冷却。

钒渣熟料粉碎至小于 0.074 mm,用 XRD 分析熟料的物相组成并进行水浸提钒,所得的滤液和滤渣用真空抽滤法分离,粘附在滤渣上的可溶性钒用蒸馏水多次冲洗,合并滤液。滤液中的钒含量采用高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法进行

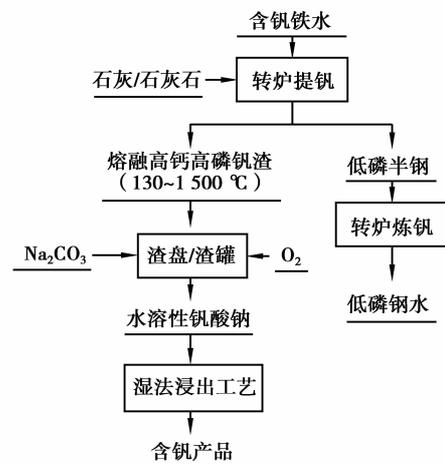


图 1 熔融态高钙高磷钒渣提钒的流程图
Fig.1 The flowsheet of extracting vanadium from molten vanadium slag with high content of Ca and P

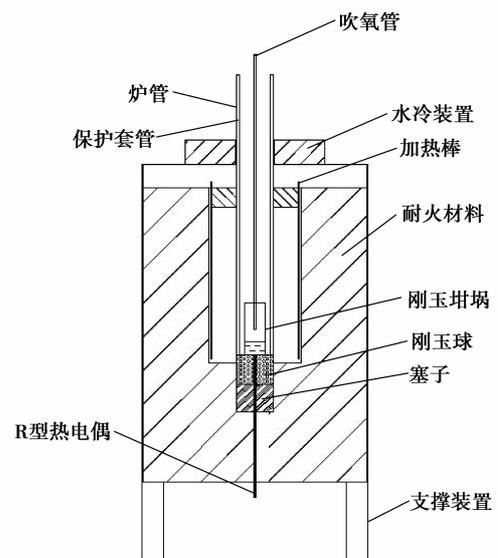


图 2 实验装置
Fig.2 The diagrammatic drawing of the experimental equipment

分析^[10], 钒浸出率用式(7)表示。

$$\eta_V = m_1/m \times 100, \quad (7)$$

式中 η_V 为钒浸出率, %; m_1 为浸出液中钒含量, g; m 为浸出样品中钒含量。

表 1 高钙高磷钒渣成分(质量分数/%)

Table 1 The composition of vanadium slag with high content of Ca and P (mass fraction/%)

V ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	FeO	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	其他
11.48	13.71	13.71	32.22	10.75	8.00	2.75	2.68	0.78	3.92

3 结果与讨论

3.1 高钙高磷钒渣熔融氧化钠化熟料的物相分析

如图 3 所示, 钠化钒渣熟料的物相主要有钛酸盐、铁酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐、钒酸盐和氧化铁等。在 Na₂CO₃ 加入量相对较少时(35%), V 存在于焦钒酸钠(Na₄V₂O₇)、正钒酸钠(Na₃VO₄)、钒青铜(Na_{1.33}V₂O₅)和钒酸钙钠(NaCaVO₄)中, 而 NaCaVO₄ 难溶于水, 它的存在会降低钒的浸出率。但是随着 Na₂CO₃ 加入量增加至 40%, Na₄V₂O₇ 和 NaCaVO₄ 会消失, 这是因为 Na₄V₂O₇ 和 NaCaVO₄ 会进一步与 Na₂CO₃ 反应转化为 Na₃VO₄; P 存在于水溶性 Na₃PO₄ 中, 在浸出过程中, P 会随 V 一同进入浸出液, 为后续净化处理带来不便。

3.2 实验条件对提钒的影响

3.2.1 Na₂CO₃ 加入量对 η_V 的影响

Na₂CO₃ 加入量对 η_V 的影响如图 4 所示, 随着 Na₂CO₃ 加入量的增加, η_V 呈上升趋势, 这是因为加入的 Na₂CO₃ 会不断与钒渣中的钒结合生成水溶性钒酸钠, 但当 Na₂CO₃ 加入量低于 35% 时, η_V 增加较缓慢, 原因是 Na₂CO₃ 含量不足时, 会有难溶于水的钒酸钙钠生成, 继续增加 Na₂CO₃ 至 40%, 钒酸钙钠会与过量的 Na₂CO₃ 反应转化为钒酸钠。如图 3 所示, Na₂CO₃ 加入量为 40% 时, 钒渣熟料中已检测不到钒酸钙钠。再继续增加 Na₂CO₃ 含量, η_V 基本不变, 因此 Na₂CO₃ 加入量为 40% 即可。

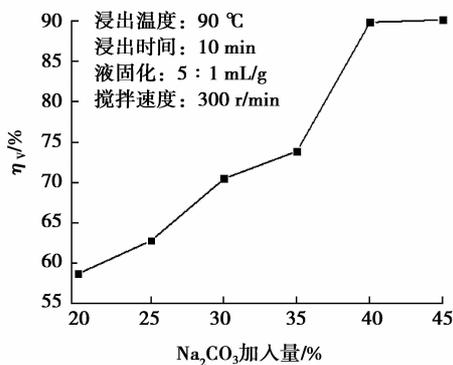
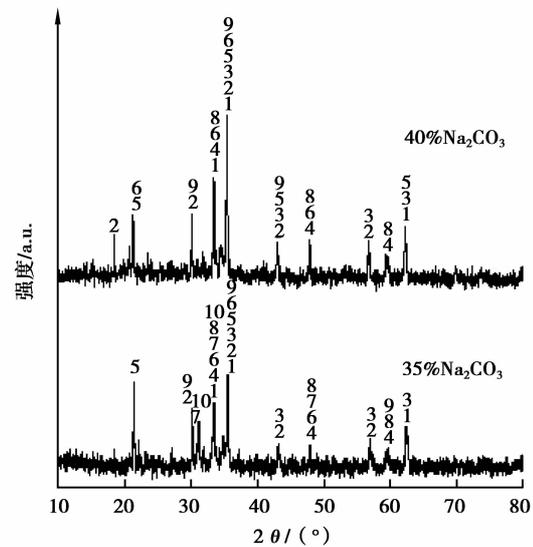


图 4 Na₂CO₃ 加入量对 η_V 的影响

Fig.4 The effect of Na₂CO₃ addition amount on η_V



1-Fe₂O₃; 2-Mn_{0.43}Fe_{2.57}O₄; 3-Fe_{2.5}Ti_{0.5}O₄; 4-CaTiO₃;
5-NaAlSiO₄; 6-Na₃PO₄; 7-Na₄V₂O₇; 8-Na₃VO₄;
9-Na_{1.33}V₂O₅; 10-NaCaVO₄

图 3 钠化钒渣熟料物相分析

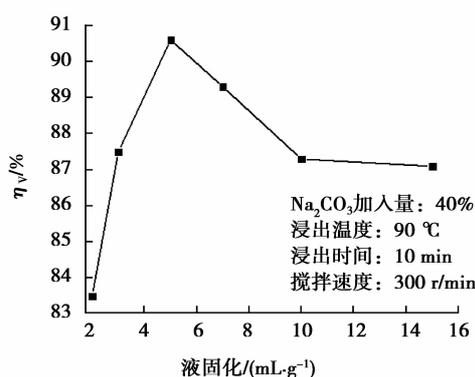
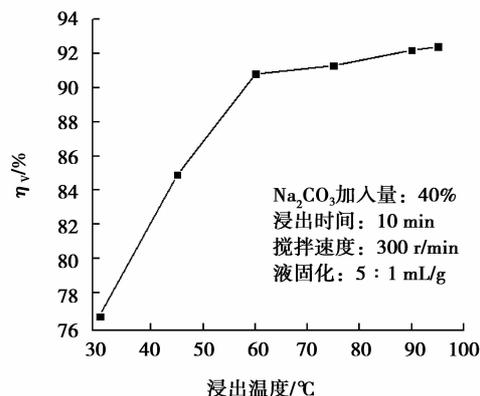
Fig.3 XRD patterns of the clinker

3.2.2 液固比对 η_V 的影响

由图 5 可知, 随着液固比的增大, η_V 呈现先增加后减小的趋势。因为钒(渣熟料在水溶液的浸出过程本质上是钒酸钠从固相转入液相的溶解过程, 受扩散控制。当液固比过低时, 钒的扩散阻力大, 不利于钒的浸出。但液固比过大溶液碱性降低时, 钒的溶解度和溶解速度降低, 且低价钒酸盐或钒青铜不能浸出。本实验条件下最佳液固比为 5 : 1 mL/g。

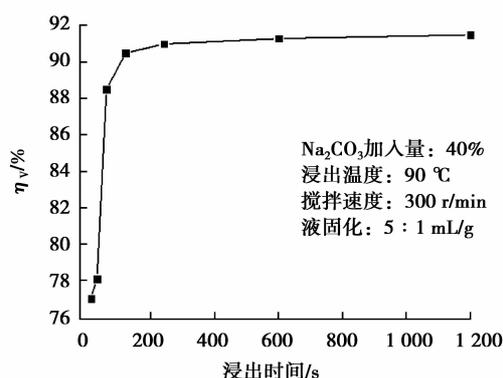
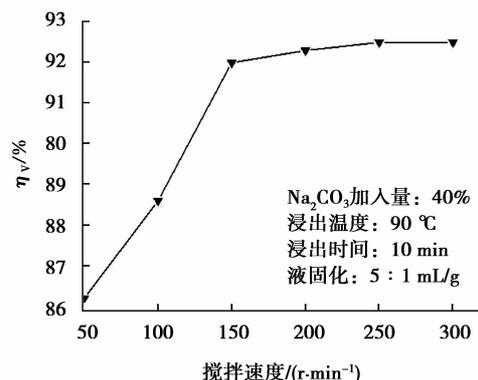
3.2.3 浸出温度对 η_V 的影响

由图 6 可知, 随着浸出温度的升高, η_V 逐渐升高。因为温度的升高有利于降低浸出液的粘度, 增大钒在浸出液中的扩散系数。理论上浸出温度越高越好, 但是当温度超过 90 °C 时, η_V 增加幅度不大, 并且水蒸发严重。因此浸出温度最高取 90 °C 即可。

图 5 液固比对 η_V 的影响Fig.5 The effect of liquid to solid ratio on η_V 图 6 浸出温度对 η_V 的影响Fig.6 The effect of leaching temperature on η_V

3.2.4 浸出时间对 η_V 的影响

如图 7 所示,在最初的几分钟内, η_V 随浸出时间的增加而提高。熟料中的钒主要是以溶解的方式转移到水溶液中,过程受扩散控制,延长浸出时间,有利于钒的充分扩散。实验结果表明,浸出时间为 3~4 min 即可,再延长浸出时间, η_V 提高不多。因此,选取浸出时间为 4 min。

图 7 浸出时间对 η_V 的影响Fig.7 The effect of leaching time on η_V 图 8 搅拌速度对 η_V 的影响Fig.8 The effect of stirring rate on η_V

3.2.5 搅拌速度对 η_V 的影响

由图 8 可知,增大搅拌速度有利于 η_V 的提高,搅拌速度为 150 r/min, η_V 已达到 92%,继续增加搅拌速度, η_V 增加不多。增大搅拌速度有利于浸出液中钒离子的传质,并且,搅拌速度的增加可以减少钒渣熟料颗粒表面的液体微元的停留时间,加快表面液体更新,从而提高 η_V ;但过大的搅拌速度对继续提高 η_V 无明显效果。所以本实验的搅拌速度取 150 r/min 即可。

综上所述,Na₂CO₃ 加入量为 40%,液固比为 5 : 1 mL/g,浸出温度为 90 °C,浸出时间为 4 min,搅拌速度为 150 r/min 时,高钙高磷钒渣熟料浸出率 η_V 可超过 90%。

4 结 论

1) 钠化高钙高磷钒渣熟料的物相主要有钛酸盐、铁酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐、钒酸盐和氧化铁等。Na₂CO₃ 加入量从 35% 增加到 40% 时,Na₄V₂O₇ 和 NaCaVO₄ 会转化为 Na₃VO₄; P 存在于水溶性 Na₃PO₄ 中,浸出时 P 会随 V 一同进入浸出液。

2) 本实验条件下,钒渣熟料提钒的最佳实验参数:Na₂CO₃ 加入量为 40%,液固比为 5 : 1 mL/g,浸出温度为 90 °C,浸出时间为 4 min,搅拌速度为 150 r/min,在此浸出条件下,高钙高磷钒渣熟料浸出率 η_V 可超过 90%。

3) 熔融态高钙高磷钒渣氧化钠化水浸提钒可行。

参考文献:

- [1] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium; a review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793-805.
- [2] Zhang Y L, Zhao F, Wang Y G. Effects of influencing factors on distribution behaviors of vanadium between hot metal and FeO-SiO₂-MgO (-TiO₂) slag system[J]. Steel Research International, 2011, 82(8): 940-950.
- [3] 佟溥翹. 我国转炉半钢炼钢工艺现状[J]. 炼钢, 1997(2): 62-64.
DONG Puqiao. Current situation of the converter semi-steel steel making technology in China[J]. Steel making, 1997(2): 62-64.
- [4] 李宏, 宋文臣, 牛四通, 等. 一种节能减排的钒渣处理方法: 中国, ZL201110044380. 5[P]. 2012-11-21.
- [5] 宋文臣, 李宏, 李昆, 等. 熔融钒渣直接提钒新工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(7): 35-37.
SONG Wenchen, LI Hong, LI Kun, et al. New process of vanadium extraction from molten vanadium slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(7): 35-37.
- [6] 郑权, 宋文臣, 李昆, 等. 钒渣熔融法与焙烧法提钒对比研究[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(2): 15-19.
ZHENG Quan, SONG Wenchen, LI Kun, et al. Comparative research on extracting vanadium from vanadium slag by molten method and roasting method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(2): 15-19.
- [7] Song W C, Li K, Zheng Q, Li H. A novel process of vanadium extraction from molten vanadium bearing slag[J]. Waste and Biomass Valorization, 2014(5): 327.
- [8] 宋文臣, 李宏. 熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(6): 1-5.
SONG Wenchen, LI Hong. A new process for vanadium extraction from molten vanadium slag by direct oxidation and sodium activating method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(6): 1-5.
- [9] 李昆, 宋文臣, 郑权, 等. 熔融态钒渣氧化钙化后酸浸研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(5): 15-18.
LI Kun, SONG Wenchen, ZHENG Quan, et al. Vanadium extraction by acid leaching after calcification of molten vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(5): 15-18.
- [10] YB/T 5328-2006. 高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法测定五氧化二钒含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

(编辑 侯 湘)