

摘 要

五氧化二钒有着广泛的应用,市场前景很好。随着国际国内市场五氧化二钒价格的暴涨,各地纷纷上马提钒项目。但在提钒过程中,不仅钒回收率低,而且造成了严重的环境污染和资源浪费。本文研究了一种无污染焙烧高回收率的提钒新工艺。本实验针对河南省某公司的硅质岩钒矿,分别采用直接酸浸提钒与氧化焙烧-酸浸提钒、P204体系与 TOA 体系的萃取钒以及沉钒的工艺研究,提出了一种无污染的焙烧、高回收率的提钒新工艺。

氧化焙烧-酸浸试验研究表明:硅质岩钒矿不焙烧直接酸浸的浸出率比较低,不超过 25%,而通过氧化焙烧后矿样中钒的浸出率大大的提高。在硅质岩钒矿中添加质量比 6%苛化泥,在 850℃下,焙烧 3h,然后用质量浓度为 10%的 H_2SO_4 ,液固比为 2:1,在 70~80℃温度下,搅拌浸取 2~3h,钒的浸出率可以达到 75%以上。与传统的钠化焙烧相比,采用苛化泥作焙烧添加剂,既解决了生产中的废气污染问题,又能综合利用资源,具有成本低、无污染等优点,有良好的经济效益、环保效益和社会效益。

萃取试验研究表明:TOA体系比P204体系对萃取氧化焙烧-酸浸液中的钒具有更好的效果,并且可以简化工艺。采用TOA体系萃取时,浸出清液在萃取之前只要加入氨水将pH调到2.7~2.8之间,然后用配比 2.5%TOA+1.5%TBP+96%磺化煤油的萃取剂,在相比(O/A)=1:4;接触时间为2min,静置时间5min条件下进行1级萃取,萃取率高达95%。反萃取时,用0.5~0.7mol/L的 Na_2CO_3 在反萃相比(O/A)=2:1,进行2级反萃,反萃率可达98%以上,反萃液可直接用于沉钒。

沉钒试验研究表明:可以通过在反萃液中加入氯化铵直接沉淀出多钒酸铵,对于含钒在 18~21g/L 的溶液,使用铵盐在酸性条件下沉钒的最佳工艺条件是:pH=5, K(加铵系数)=2.5,温度为 90℃,时间 120min。沉钒率大于 97%,钒总回收率在 70%以上,煅烧后产品纯度大于 98%,达到国家标准(GB3283-87)。

关键词 硅质岩钒矿, 五氧化二钒, 焙烧, 萃取, 沉钒

ABSTRACT

Vanadium pentoxide is applied widely and has bright market prospect. With the price of vanadium pentoxide getting higher and higher, projects of vanadium extraction were carried out in all parts of nation. But in these processes, the recovery of vanadium is low and the environment is badly polluted and resources are wasted. The experiments were made by siliceous navajoite of a company in Henan. In these experiments, the extracting technology of acid-leaching and oxidizing roasting-acid leaching and vanadium extractation from system P204 and system TOA are used. And precipitation of vanadium are studied. A new non-pollution roasting and high recovery rate technology of extracting vanadium was researched.

The results of oxidizing roasting-acid leaching showed: if siliceous navajoite was not roasted, the leaching rate of vanadium was low($\leq 25\%$), but if it was roasted, the leaching rate were greatly improved. When percentage of lime mud is 6%, roasting temperature is 850°C and time is 3h, then under the condition of mass concentration of H_2SO_4 10%, the solid-liquid ratio 2:1, the temperature $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ and agitation time 2~3h, the leaching rate of vanadium will reach up to 75%. Compared with traditional roasting process using sodium chloride, using lime mud as roasting additives not only solve the problem of air pollution, but also synthesize to make use of resources. And this method has an advantage of lower cost and less pollution.

The extracting results showed: Compared with system P204, system TOA had better effect on extractation of vanadium in oxidizing roasting-acid leaching solution. And the technology can be simplified. When using system TOA to extract, the pH of the leaching clear solution should be adjusted to 2.7~2.8 by ammonia water. Then under the condition of extractant of 2.5%TOA+1.5%TBP+96%Kerosene, O/A=1:4, contact time 2min and staying time 5min, one stage extractation rate can reach 95%. When it was anti-extracted twice under the condition of $0.5\sim 0.7\text{mol/LNa}_2\text{CO}_3$ and O/A=2:1, the anti-extraction rate can be up to 98%. Anti-extraction solution can be directly used to precipitate

vanadium.

The precipitation of vanadium results showed: ammonium ployvanadate can be directly precipitated through adding ammonium chloride. In the 18~21 g/L of acid vanadium solution, the optimum technological condition of precipitating vanadium were determined to be: pH=5, the coefficient of ammonification $K=2.5$, temperature 90°C and time 120min. The precipitation rate of vanadium was over 97% and the retrieving rate was higher than 70%. After roasted, the purity rate of products was 98% and they were achieved national standard(GB3283-87).

KEY WORDS siliceous navajoite, vanadium pentoxide, roasting, extractation, precipitation of vanadium

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名： 江树强 日期： 2007 年 5 月 15 日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名： 江树强 导师签名： 江树强 日期： 2007 年 5 月 15 日

第一章 文献综述

1.1 钒的资源概况

1.1.1 世界钒资源状况

钒在地壳中的丰度为0.02%，比铬、镍、锌、铜等高^[1]，是世界上资源丰富、分布广泛的金属元素。但钒在自然界分布相当分散，一般都不会形成单独的矿床，总是与金属矿或炭质矿、磷矿共生。含钒矿物的种类很多，已发现的有70多种，其中绿硫钒矿、钒云母、钒铝锌矿等含 V_2O_5 高达8%~20%，钒钛磁铁矿含钒较低，一般含 V_2O_5 0.2%~1.4%，但其储量最多，是提钒的主要资源^[2]。目前，世界各国生产钒的原料主要是钒钛磁铁矿在冶炼过程中副产的钒渣，而石煤、硅质岩钒矿、沥青砂、废钒催化剂等低品位资源也逐渐受到重视^[3~7]。

钒矿主要集中在少数几个国家和地区，如俄罗斯、中国、南非等^[8]。此外，新西兰、澳大利亚、挪威、芬兰、美国、加拿大等国家也有少量钒钛磁铁矿^[9]。世界钒储量约15980万吨。其中南非占46%，独联体占23.6%，美国占13.1%，中国占11.6%，其它国家总和不足6%，见图1-1^[10]。按目前各国的开采量计算，全球钒资源还可开采150年^[11]。

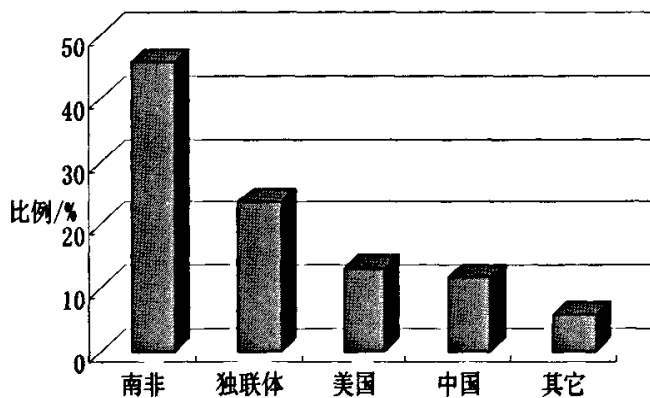


图 1-1 全球主要钒资源国家钒的储量比例

1.1.2 中国钒资源状况

我国钒资源极其丰富，是全球钒资源储量大国。全国 10 多个省市（区）都有钒矿物，但主要集中在四川，占全国的 62.2%，其次是湖南（占 14.4%）和甘肃（占 5%）等省市，其它地区储量较小。我国南方各省 V_2O_5 储量分布见表 1-1^[12]。

表 1-1 我国南方各省 V_2O_5 储量分布

省别	湖南	浙江	江西	安徽	湖北	陕西	贵州	合计
储量/万吨	4045.8	2277.6	2400	1894.7	605.3	562.4	11.2	11797

1.2 五氧化二钒提取工艺

我国从上世纪60年代开始研究从各种含钒物质中提钒^[13]，70年代开始在国际高钒价的影响下，我国南方各省一度兴建了近百家小钒厂，后来由于国际市场钒价下跌，绝大部分提钒厂先后关闭，70年代以来，在钒价波动影响下，我国从钒矿中提钒出现了几次大起大落。1984年以后才趋于稳定发展，产量逐年增加^[14]。但提钒生产工艺技术落后，基础理论研究薄弱。直到80年代末，国内的大多数提钒厂仍然采用的是平窑钠化焙烧—水提出—酸沉钒—碱溶解—沉淀偏钒酸铵工艺流程^[15]，如图1-2。

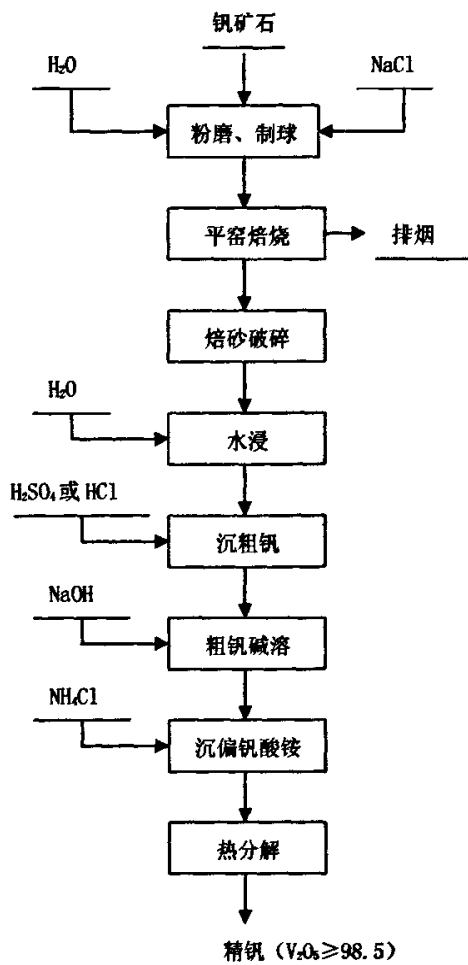
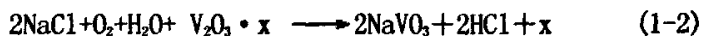
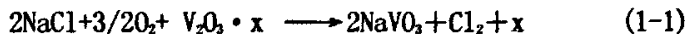


图 1-2 提钒的传统工艺流程

该流程工艺简单、技术成熟、适应性广，投资少，焙烧过程的反应为：



产生氯气和HCl污染环境，焙烧温度范围窄，操作过程难以控制，导致钠化焙烧后钒的水溶转浸率低（一般为40%~50%），资源浪费严重，生产成本低，环境污染严重^[16]。

随着国际钒价在2004~2005年的持续上升，国内再次掀起一股钒矿提钒的热潮。科研、生产部门为改变我国提钒工艺落后局面，也做了大量的试验研究工作，开发出了如氧化焙烧—碱浸^[17, 18]、钙化焙烧—碳铵浸出^[19~21]、钠化焙烧水浸渣再酸浸和酸浸^[22~23]等提钒工艺，取得了一些较好的结果。

1.2.1 沸腾炉钠化焙烧—水浸

罗彩英^[24]将经沸腾炉钠化焙烧后所得的焙砂料经水浸后,将水浸渣加水与酸(硫酸或盐酸)进行两段逆流浸出,对酸浸液进行分析后净化,将净化液与水浸液合并调整pH值,以满足离子交换的要求,随后进行树脂吸附。该工艺过程简单,钒的回收率可高达76.56%,比传统工艺提高25%,成本降低25%左右,并且该工艺首次尝试了使用901树脂提钒,工作吸附容量高达420mg/g(湿树脂),易洗脱再生,解析合格液 V_2O_5 平均浓度达100g/L,富集倍数达50左右,产品质量稳定,达国际99级,主要问题是钠化焙烧的空气污染问题仍然很严重,在目前的环保大环境下难以应用。

1.2.2 氧化焙烧—稀碱浸出

陆芝华等^[25]采用的石煤钒矿样特点是含硅高、碳低、钒低,且不含钙,具有工业回收价值的金属元素只有钒,钒在石煤中以低价氧化物 V_2O_3 和 V_2O_4 形态存在。石煤颗粒-60目的粗颗粒粉约占总量的37%, -200目的细粉仅占10%左右。将石煤矿样在空气中950℃下焙烧1h,焙烧后的石煤在95℃下,用2mol/L的NaOH溶液浸出2h,浸出液控制pH值为8除硅,然后水解沉钒。在此工艺条件下,钒的浸出率可达83.7%,除硅后水解沉钒直收率高达91.7%,整个工艺钒的总直收率达76.75%。试验所得粉末红钒含 V_2O_5 86.75%, Si 0.16%, Fe 0.19%。

该工艺钒总收率高,由于焙烧过程不添加钠盐,所以空气污染较小。但是碱液浸出后除硅以及沉钒过程需要大量酸进行中和,浸出废液无法回收,造成浪费,并且得到的产品纯度不高。

1.2.3 无盐焙烧—酸浸提钒

为解决焙烧污染的问题,自1991年来,一些企业尝试在焙烧时减少钠盐添加量,甚至不加钠盐,改进了整个生产工艺,被认为是一项有发展前途的清洁生产工艺^[26, 27]。邹晓勇等^[28]采用湖南省古丈县排口矿区石煤为原料进行试验,该石煤类型为泥炭质硅质石煤,属于高熔点、低热量的中等变质程度的劣质腐泥无烟煤,矿石经手选,发热量为3300~5800 kJ/kg,平均3800 kJ/kg。他们将矿石粉碎到50~100目,在800℃下直接焙烧1h,然后使用1.5%的硫酸溶液浸出1h,浸出液经过除杂后在温度98~100℃, pH值1.9~2.1的条件下沉钒,之后再煅烧制得 V_2O_5 产品。该工艺工业化生产的技术经济指标为:焙烧转化率57%,酸浸回收率90%,红钒沉淀率97%,偏钒酸铵沉淀率99%,煅烧回收率98%,考虑到两次沉淀过程母

液的循环利用, 总收率47%~50%。硫酸单耗3.2~3.5t, 氯化铵单耗1t, 烧碱单耗0.5t。

与现行工业生产应用的其它提钒工艺相比, 该工艺钒回收率高, 生产过程中产生的废气、废水、废渣稍加治理即可达标排放, 是一项清洁生产工艺。但是, 该工艺有以下几个缺点: 第一, 无盐焙烧时由于缺乏 Cl_2 及 O_2 提供的氧化性气氛, 使用平窖焙烧时钒的转化率不高, 需使用沸腾炉或转窖焙烧^[29]; 第二, 由于沉淀偏钒酸铵采用的是弱碱性铵盐沉淀法, 氯化铵消耗较高; 第三, 整个过程的热能综合利用率低。

1.2.4 直接酸浸提钒工艺

钠化焙烧提钒生产实践中存在有两个主要问题, 第一是钠化焙烧没有满意的焙烧炉, 目前使用最广泛的平炉, 不仅占地面积大、生产效率低, 而且焙烧温度很难控制, 导致转化率不高, 工厂总回收率只有40%~50%; 第二是生产过程中产生大量的 HCl 和 Cl_2 等有害气体以及废水中含有大量的盐分造成对环境的严重污染。李晓健^[30]设计了直接酸浸提钒工艺, 其原理为: 钒在粘土矿物中主要以 V(III) 类质同象形式置换六次配位的三价铝而存在于云母晶格中, 除可使之氧化后通过溶剂浸出外, 也可在一定的温度和酸度下, 直接通过酸来破坏其云母结构, 将钒释放出来氧化为四价后被酸溶解。其反应式为:



固液分离出来的浸出液经预处理后使用萃取剂萃取反萃, 之后将反萃液氧化沉钒。

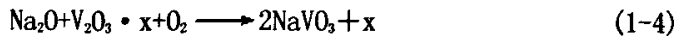
该工艺由于省去了焙烧过程, 所以空气污染较小。但是钒在粘土矿物中主要以 V(III) 类质同象形式置换六次配位的三价铝而存在于云母晶格中无法被硫酸浸出, 导致钒浸出率低下。

1.3 V_2O_5 提取的反应机理

1.3.1 氧化焙烧反应机理

焙烧工艺是钒冶炼的关键工艺。钒矿石的焙烧实质上是一个氧化过程, 即在高温下将矿石中的 V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V) 。为了破坏矿石结构, 帮助钒的氧化并使其转化为可溶性的盐, 必须加入添加剂。常用的添加剂是钠化添加剂。钠化添加剂在高温下分解为 Na_2O , 帮助钒的氧化。若矿石中的钒以 $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot x$ 表示, 则

氧化反应可表示为^[31]：



产生的 NaVO_3 溶于水，即可水浸后酸化沉淀出来。

1.3.2 钠化焙烧提钒机理研究的新进展

(1) 氧分压对钒价态的影响

氧化焙烧时为了保证钒最大限度地转化为水溶性钒酸钠，体系必须保持强氧化性气氛^[32]。人们经研究发现熔渣中钒的价态与氧化性气氛强弱(氧分压大小)之间存在对应关系。

熔渣中钒的价态与氧分压的关系研究主要是在纯 VO_x 熔渣中进行的。M. Rainer和S. Klaus研究得出：纯 VO_x 熔渣在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 高温下 $\text{VO}_{2.5-\delta}$ ($2.5 - \delta = x$) 中的参数 δ 与氧分压成双对数关系，如图1-3，图中直线斜率为 $-1/4$ 。

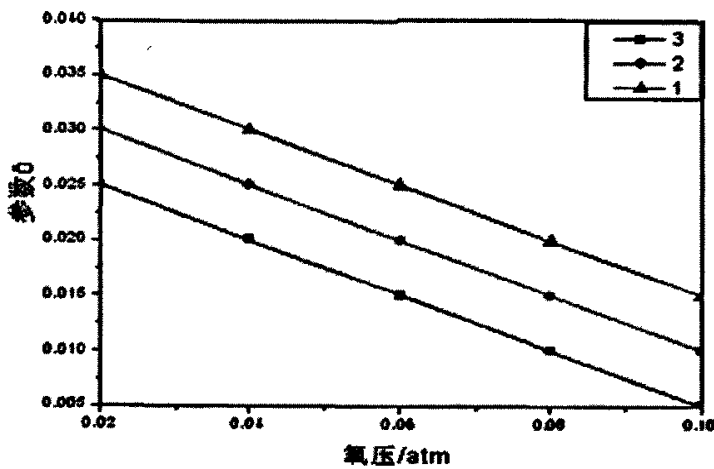
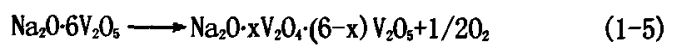


图1-3 纯 VO_x 渣中钒氧化态与氧压的关系
1-1000°C; 2-900°C; 3-808°C; 斜率 $-1/4$

对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{VO}_x$ 等二元系以及 $\text{Na}_2\text{O}-\text{VO}_x-\text{SiO}_2$ 三元系等复杂体系的研究比较少。但还是取得了一些令人满意的成果。M. Rainer和S. Klaus研究发现了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{VO}_x$ 系在 $1\% \sim 3\%$ (mol) Na_2O 区间内，氧分压通过影响液相温度而影响固相中钒的价态，即发生如下反应：



氧分压增加，固相中四价钒离子就减少。M. Rainer和S. Klaus还给出了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{VO}_x$ 系中 VO_x 的 x 值与氧分压的关系曲线(图1-4)，从图中可看出，当氧分压的对数大于 -3 时， x 接近 2.5 ，即钒呈五价氧化态；当氧分压的对数小于 -16 时 x 趋向

于1.5, 钒呈三价还原态。

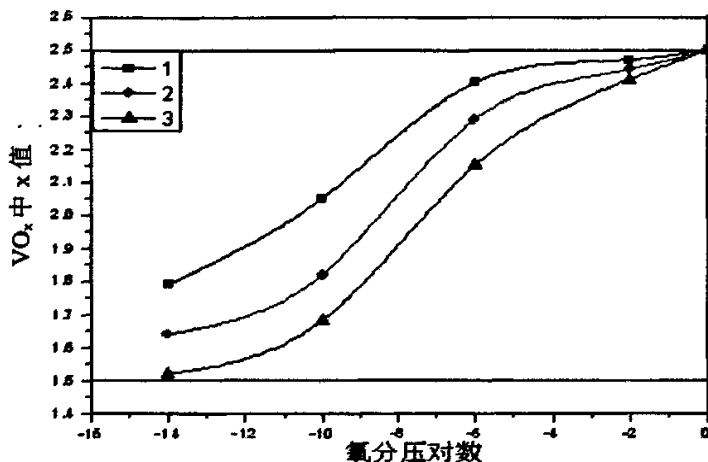


图1-4 1000℃ Na₂O-V₂O₅熔渣中钒氧化态与氧分压的关

(2) 界面氧位与氧化钠化共同作用机理

一般都认为在钒料焙烧中, 钠盐的作用仅是提供氧化钠使氧化了的钒转变成水溶性的钒酸钠。然而近来一些研究发现体系中的Na₂O量(或Na/V比)影响到钒的存在价态。M. Rainer和S. Klaus研究得出: 在Na₂O-V₂O₅系熔渣中, 在相同氧压下, Na₂O含量越高比越高(即Na/V), 钒存在的价态就越高。在1200℃下X_{Na₂O}/X_{SiO₂}达到1.5以上时, 钒主要呈正五价高氧化态。A. Foilev对Na₂CO₃与钒化合物的反应研究也得出了相同的结论。在低氧分压情况下, V₂O₅与Na₂CO₃同样能发生氧化还原反应生成Na₂VO₃(IV)、Na₂V₂O₅(IV)、Na₄V₂O₇。

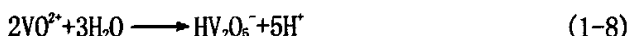
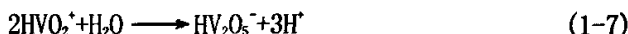
曹洪文^[33]等通过研究采用纯碱处理铁水脱磷、硫、钒获得了满意的结果, 制得了水溶性良好的钠化钒渣, 其中钒以高价态转入熔渣中, 其必要条件是有大量纯碱。许允元^[34]等经过对钠盐处理含钒铁水的界面氧位研究得出: 渣与铁水的界面氧位与处理后铁水中磷、硫、钒等元素含量及其脱除速率有很好的对应关系。界面氧位是表征界面状态的重要因子, 作为钠盐处理含钒铁水机理研究的基础参数, 不仅能反映出各元素氧化反应进行的地点、方向和程度, 而且能反映出各种添加剂的氧化性强弱。大量碳酸钠加入到铁水中, 显著提高了渣与铁水的界面氧位, 使钒能在界面氧化生成钒酸钠。

虽然含钒物料钠化焙烧是固-液反应, 不同于铁水中钒与Na₂CO₃的液-液反应, 但已有文献报道^[35]其总反应也是一个表面化学作用过程, 同样有一个反应界面。引用界面氧位观点可以认为: 焙烧工艺条件强氧化性气氛和大量的钠盐都是为了保证钒氧化的高界面氧位。

1.3.3 浸出反应机理

(1) 水溶液中钒化合物的主要平衡公式与电化学反应

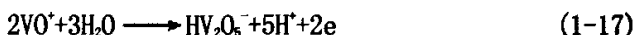
① 钒的氧化数为+4:



② 钒的氧化数为+5:



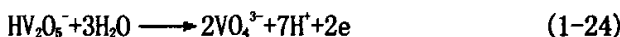
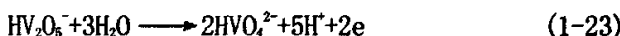
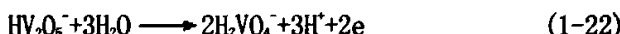
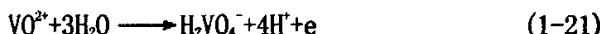
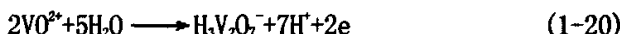
③ 钒的氧化数由+3 变为+4:



④ 钒的氧化数由+3 变为+5:



⑤ 钒的氧化数由+4 变为+5:



(2) 钒化合物转化的标准电极电位

表 1-2 钒氧化物转化标准电极电位

转变价态	标准电极电位/V
$\text{V}^{3+}/\text{VO}^{2+}$	-0.08
$\text{V}^{3+}/\text{VO}_2^+$	1.238
$\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$	0.958

(3) 电势—pH 图

氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关,而且与溶液的 pH 有关。即电极电势与浓度和酸度成函数关系,如果指定浓度,则电极电势仅与溶液的 pH 有关。由此可画出一系列的等温等浓度的电势—pH 线,如图 1-5 (这些线可以用热力学数据来计算)。从图中可知反应中各组生成的条件及组分稳定存在的范围。它在解决水溶液中发生的一系列反应以及平衡问题(例如元素的分离、湿法冶金、金属防腐等方面)时有广泛的应用。

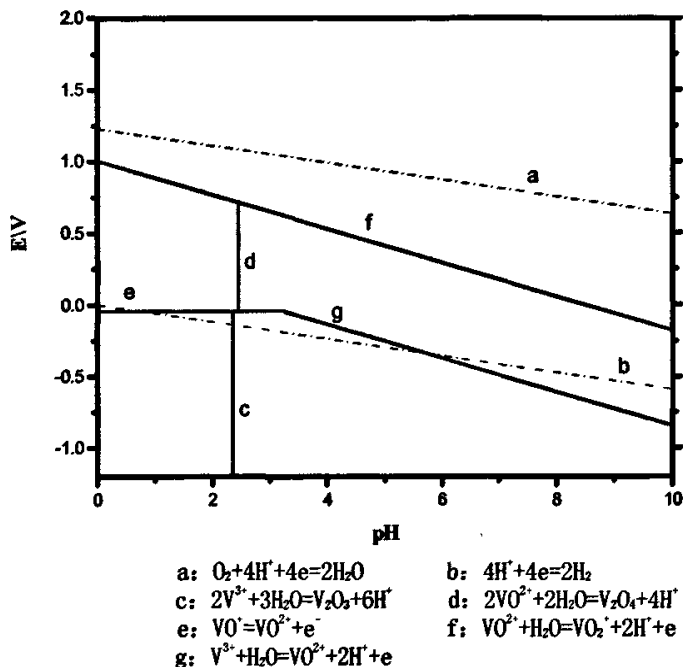


图 1-5 电势—pH 图

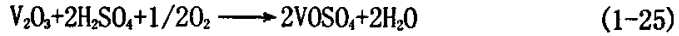
由图 1-5 可以看出, c 线为三价钒在水溶液中的平衡线, pH 低于 2.35, 三价钒以钒离子形式溶解, pH 高于 2.35, 三价钒形成 V_2O_5 , 所以要浸出硅质岩钒矿中的三价钒, 浸出液 pH 值必须保持在 2.35 以下; 同理可以看出欲将四价钒 (V_2O_4) 提取到溶液中, pH 应低于 2.45。由于 f 及 g 线均在 a 线以下, 所以氧气能够提供足够大的氧化电势将三价钒氧化为四价钒, 并可以将四价钒氧化为五价钒, 这是有利于钒的浸出。

(4) 浸出过程热力学^[36, 37]

浸出过程的热力学主要是研究在一定条件下浸出反应进行的可能性。进行的限度以及其所需的热力学条件, 并从热力学角度出发探索新的可能浸出方案, 为解决这些问题, 重要的方法就是求出反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G^\theta$, 给定条件下反应的吉布斯能变化 $\Delta_r G$ 及反应的平衡常数 K。

硫酸浸出三价钒的原理是：在一定的温度和酸度条件下， H^+ 进入云母晶格中置换 Al^{3+} ，使离子半径发生变化，晶格被破坏，从而将钒释放出来。钒在溶解的过程中被氧化为四价，生成硫酸钒酰。

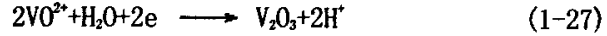
根据反应的标准电动势来求解平衡常数 K ，由于浸出时有氧的参与，发生氧化还原反应，其反应式为：



已知 25°C 时电极反应：



标准电极电势为 1.229V。



标准电极电势为 0.337V。

故 25°C 时，

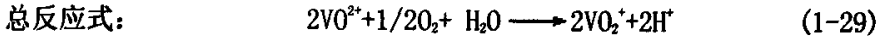
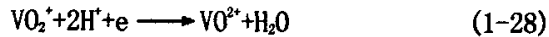
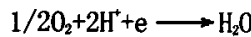
$$\begin{aligned} \ln K &= nEF/RT = (1.229 - 0.337) \times 2 \times 96500 \div (8.314 \times 298) \\ &= 0.892 \times 2 \times 96500 \div (8.314 \times 298) \\ &= 69.49 \end{aligned}$$

$$K = 1.5 \times 10^3$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = -8.314 \times 298 \times 69.49 = -1.72 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$$

由以上计算可见， $\Delta_r G^\ominus$ 具有较大的负值，说明反应可以自发进行，且进行趋势很大；在浸出过程中三价钒被氧化为四价钒的平衡常数很大，说明正向反应进行的限度很大，通过氧气可以将溶液中绝大部分的三价钒转化为四价钒。同时，在电势—pH 图中可以看出，氧气可以将四价钒氧化为五价钒，因此，针对这个问题再做计算如下：

电极反应为：



计算如下：

$$E_{\text{氧化}} = 1.229 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{(\frac{P_{O_2}}{P^\ominus})^{1/2} \cdot [H^+]^2}{1}$$

$$E_{\text{还原}} = 0.958 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[VO_2^+] \cdot [H^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

$$\Delta E = E_{\text{氧化}} - E_{\text{还原}} = 0.271 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^\theta}\right)^{1/2} \cdot [VO^{2+}]^2}{[VO_2^+]^2 \cdot [H^+]^2}$$

假设 $\frac{P_{O_2}}{P^\theta} = 1$ ，又因为在浸出时采用的 pH 为 0，所以， $[H^+] = 1$ 。

因为 $-\Delta G = nF \Delta E$ ，式 (1-29) 氧化还原过程若要自发进行，则必须 $\Delta G < 0$ ，即 $\Delta E > 0$ 。

$$\Delta E = \Delta E^\theta - 0.0592 \lg \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} = 0.271 - 0.0592 \lg \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$$

由经验公式得 $\Delta E^\theta > 0.2V$ ， $\Delta E > 0$ ，则该氧化反应能自发进行。

所以可以认为硫酸浸出钒时确有部分 V^{4+} 被氧气氧化为 V^{5+} ，但是通过焙烧将硅质岩钒矿中的 V(III) 氧化为 V(V)，且五价钒以偏钒酸盐的形式与四价的钒一同被稀硫酸浸出，可进一步提高硅质岩钒矿中钒的浸出率。

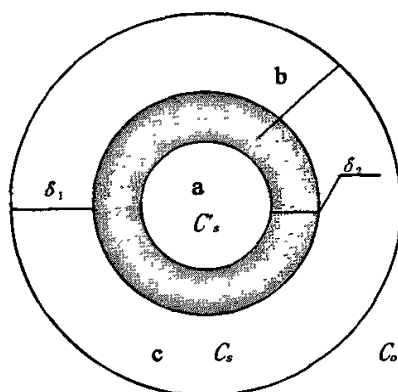
(5) 硅质岩钒矿浸出动力学模型

对于湿法冶金过程而言，重要的不仅是过程进行的方向和产物的最大可能产出量（假定产物不从反应体系中单独分离出去），这是属于经典热力学解决的问题；从生产实践的需要来看，过程进行的快慢显得更为重要，因为只有进行得足够快的那些过程才有实用价值。为此，湿法冶金工作者的一个很重要的任务就是借助于对过程动力学的研究来促使过程快速进行。

据文献报道^[37~39]，本实验硅质岩钒矿中钒的浸出反应过程属于固膜扩散控制，以此为例说明：



为液固相之间的反应。按照核收缩模型如图1-7。



a. 未反应的矿粒核; b. 反应生成的固体膜或浸出固残留物; c. 扩散层
 C_o : 浸出剂在水中的浓度; C_s : 浸出剂在固体表面处的浓度
 C' : 浸出剂在反应区的浓度; δ_1 : 浸出剂扩散层的有效厚度; δ_2 : 固体膜厚度
 图1-6 硅质岩钽矿颗粒的核收缩模型

浸出过程经历下列步骤:

- (1) 浸出剂 ($H_2SO_4 + O_2$) 通过扩散层向矿粒表面扩散 (外扩散);
- (2) 浸出剂进一步扩散通过固体膜 (内扩散);
- (3) 浸出剂与矿粒发生反应, 与此同时亦伴随有吸附或解吸过程;
- (4) 生成的不溶物硅酸盐类使固体膜增厚, 而生成的可溶性产物扩散通过固体
- (5) 生成的可溶性产物 VO_2SO_4 扩散到溶液中 (外扩散)。

综上所述, 硅质岩钽矿提钽湿法浸出为固膜扩散控制, 故降低矿粒粒度, 提高浸出温度有利于提高浸出过程速度。

1.4 课题研究的目的是和意义

(1) 目的

提钽传统方法为氧化钠法焙烧法, 该工艺成熟, 设备简单, 主要通过高温焙烧破坏钽矿物的组织结构, 将低价钽 (三价或四价) 氧化为五价钽氧化物, 并使 V_2O_5 生成溶于水的钽酸钠 $xNa_2O \cdot yV_2O_5$ 。该工艺在焙烧过程中会产生大量 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 等有毒气体, 污染环境, 而且钽的回收率低 (约 45%)^[10]。后来又发展了氧化钙法焙烧法, 该方法不使用钠盐, 对环境污染小, 但钙化焙烧生成钽酸钙不溶于水, 需要采用特殊的浸出方法, 如酸化浸出、碱液加压浸出、离子交换树脂矿浆浸出法等, 对设备有一定要求。以上两种方法浸出率都随焙烧温度上升而增加, 但对于二氧化硅含量较高的硅质岩钽矿石来说, 在焙烧温度达到 850℃ 后钽酸盐会与硅酸盐或尖晶石发生反应, 生成玻璃状的硅钽酸盐, 钽进入玻璃质而成为不溶性化合物, 从而难以被浸出。而且随着近年来社会对环保要求的加强, 要求投

入大量资金对“三废”进行治理及对周边造成的经济损失进行赔偿，大大增加了产品的成本。所以，如何避免“三废”污染、提高钒的回收率和降低生产成本是提钒需要解决的关键问题^[40]。

(2) 意义

近两年来，随着国际国内市场五氧化二钒价格的暴涨（含量 98% 的粉状 V_2O_5 国际市场价格从 2003 年初的 3.3 美元/kg 涨至 2005 年 4 月最高的 66 美元/kg，国内市场价格也从 3.5 万元/t 涨至最高的 12 万元/t），各地纷纷上马提钒项目。但是由于国家环保政策要求日益严格，2005 年以来仅在湖南就关闭、整治了上百家炼钒厂，因此，寻求无污染或污染可控制、可治理的提钒新技术、新工艺就成了众多投资者的当务之急。本课题通过对河南省某硅质岩钒矿的研究表明，采用无污染焙烧—酸浸提钒的工艺流程，可以大大降低对环境的污染，同时浸出率高，设备要求简单。该方法为合理开发利用含钒矿石资源提供了一条有效途径。

第二章 焙烧—酸浸

硅质岩钒矿属于低品位难浸出的钒矿，只有通过氧化焙烧后再浸出，才能大大的提高浸出率。而传统的钠化焙烧法所采用的食盐和硫酸钠在焙烧过程中分解产生 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 、 H_2S 等废气严重污染环境，国家环保部门已明令禁止继续采用这种无相应“三废”治理措施的工艺。因此，寻求无污染或污染可控制、可治理的提钒新技术、新工艺就成了当务之急。

2.1 无污染焙烧—酸浸提钒工艺

(1) 原理

硅质岩钒矿中的钒大部分以三价形式存在，它在硅质岩钒矿中以类质同象形式置换三价铝而存在于水云母（伊利石）晶格中，分子式为： $\text{K}(\text{Al}, \text{V})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，四价或五价钒含量相对较少。三价钒不溶于水及硫酸溶液，只有通过氧化焙烧使矿石中的三价钒转化成四价钒或五价钒，才能使矿石中的钒被稀硫酸浸出。焙烧后矿石中的四价钒主要以 V_2O_4 的形式存在可以被硫酸溶解生成天蓝色的硫酸钒酰（ VOSO_4 ）溶液，且五价的钒以钒酸钠的形式进入到稀硫酸溶液中，从而大大的提高了钒的浸出率。将浸出液固液分离后，通过萃取—反萃取除去溶液中含有的其它杂质（如 Fe ， Al 等），最后调整 pH 值，加入铵盐得到多钒酸铵沉淀，焙烧后即可得到 V_2O_5 产品。

(2) 步骤

① 原矿的破碎、磨细及筛分

将大颗的矿样使用柱磨机破碎至 55 目左右，再使用万能粉碎机将其粉碎至 80~120 目不等。目的是使原料颗粒变细，便于化学处理。

② 氧化焙烧—酸浸

称取一定量磨细矿样于坩埚中，分别加入不同添加剂（ Na_2CO_3 、 CaO 、红泥、苛化泥），在 850°C 下焙烧 3h，焙烧熟料用质量浓度为 5%~10% 的 H_2SO_4 浸取（液固比为 2.5:1）于 80°C 下恒温搅拌 3h，冷却后抽滤得到含钒溶液。

③ 萃取—反萃取

将浸出液过滤后，调节 pH 值，使用皂化后的萃取剂萃取钒，再将饱和有机相反萃取得到含钒溶液。

④ 沉钒

将含钒溶液的 pH 调整后加入氯化铵, 得到多钒酸铵沉淀, 煅烧后得到 V_2O_5 产品。

(3) 工艺流程图

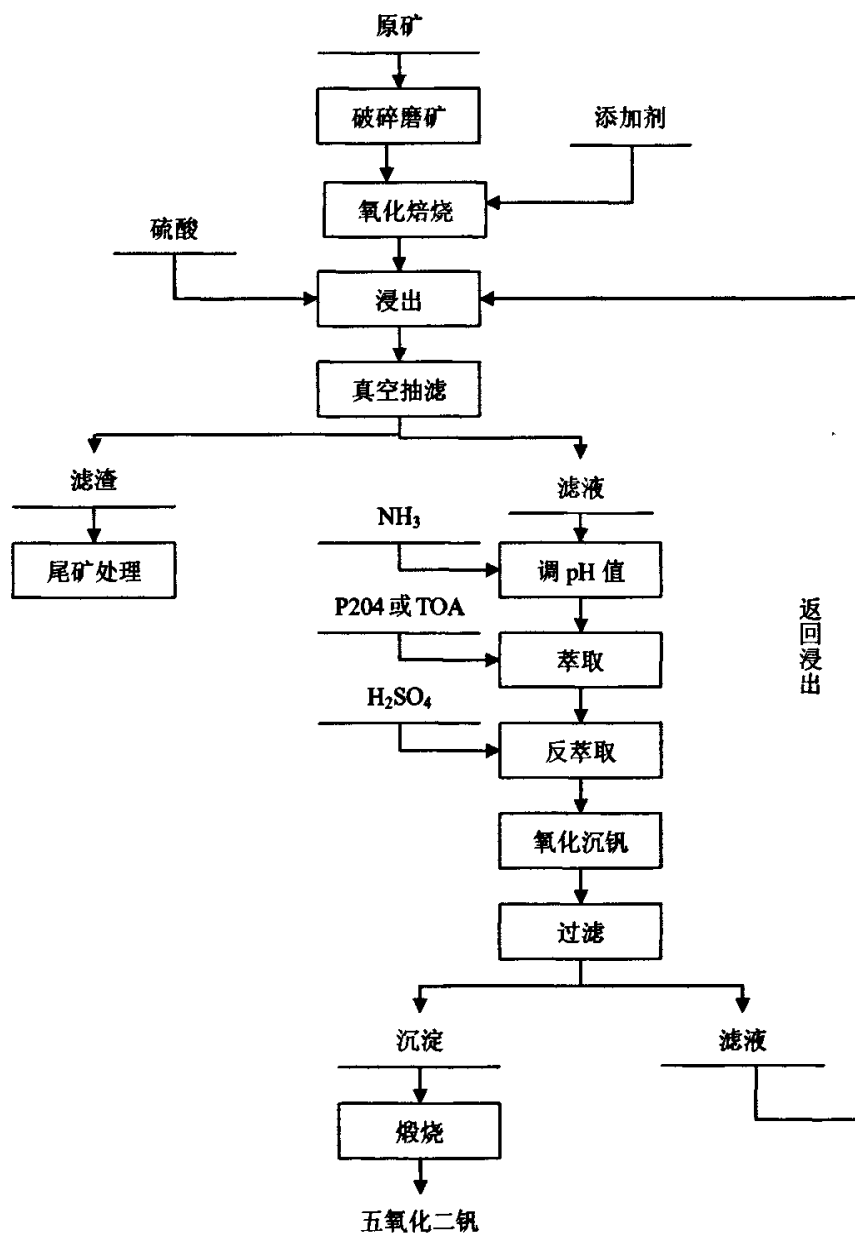


图 2-1 工艺流程图

2.2 实验原料、仪器与试剂

(1) 实验原料

本实验选用的矿样为河南某钒矿产的硅质岩型钒矿。其中富矿平均品位1.20%，贫矿品位0.87%。将富矿和贫矿混合配成品位在1%左右的矿石，配矿后缩分取样球磨到80~120目后进行化学分析和物相分析，分析结果见表2-1和2-2。

表 2-1 硅质岩钒矿的化学分析结果

元 素	V	Fe	Ag	Al	Ca	Co	Si	Ni
含量 (%)	1.02	3.83	0.50	3.17	4.03	0.3	58.38	0.5

表 2-2 矿样物相分析

相态	成份	矿样中 V 含量/%
铁铝氧化物	V ₂ O ₅	0.11
云母类矿物	V ₂ O ₅	1.18
难溶硅酸盐	V ₂ O ₅	0.02

由表 2-2 可以看出，该硅质岩钒矿中以云母类矿物中 V 含量为主，难溶硅酸盐含量较少，利于酸法提钒的进行。

(2) 实验主要仪器与试剂

表 2-3 实验所用的主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	AY220	SHIMADZU Corporation
马弗炉	SX-4-13	长城电炉厂
电炉温度控制器	KSY-60-16	长城电炉厂
电子万用炉	——	浙江上虞通州实验仪器厂
电热恒温水浴锅	DK-98-1	天津泰斯达仪器有限公司
电子恒速搅拌机	JHS-1/90	杭州仪表电机厂
循环水多用真空泵	SHB-3	郑州杜甫仪器厂
鼓风干燥箱	FN101-M	长沙仪器仪表厂

表 2-4 实验所用的主要试剂

试剂名称	级别	生产厂家
过氧化钠	AR	天津大沽化工有限责任公司
硫酸	AR	湖南株洲试剂厂

磷酸	AR	广东汕头西垅化工厂
盐酸	AR	株洲石英化玻璃有限公司
六水合硫酸亚铁铵	AR	长沙市国营延风化学试剂厂
高锰酸钾	AR	湖南邵阳化学试剂厂
脲(尿素)	AR	长沙市有机试剂厂
亚硝酸钠	AR	北京红星化工厂
二苯胺磺酸钠	CR	昆山化工试剂厂
N-苯基邻氨基苯甲酸	AR	湘中地质实验研究所
氢氧化钠	AR	天津市化学试剂三厂
无水碳酸钠	AR	天津市博迪化工有限公司
氧化钙	AR	浙江温州东升化工试剂厂
红泥	废料	贵州某铝厂
苛化泥	废料	湖南某烧碱厂

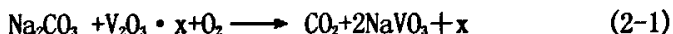
2.3 工艺步骤

2.3.1 氧化焙烧

为了解决氧化焙烧产生的污染问题,本试验分别采用了 Na_2CO_3 、 CaO 、红泥、苛化泥作为焙烧添加剂。

(1) Na_2CO_3 作焙烧添加剂

Na_2CO_3 熔点 850°C ,焙烧时分解出 Na_2O 也能将矿石中的钒氧化为 NaVO_3 :

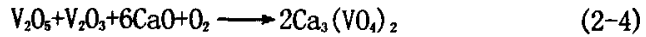


且副产物 CO_2 对环境的危害程度远比 HCl 和 Cl_2 小。大多数研究认为:由于 Na_2CO_3 有碱性,比芒硝和食盐更易破坏磁铁矿尖晶石结构,对钒铁磁铁矿钒焙烧氧化有特效。因此, Na_2CO_3 有可能作为较好的钒冶炼添加剂。

(2) CaO 作焙烧添加剂

钒矿中加入石灰高温加热焙烧,低价钒转化呈高价钒,高价钒再与氧化钙反应生成多钒酸钙盐,钙化焙烧反应式如下:

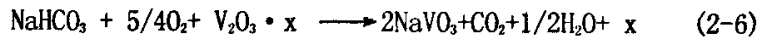
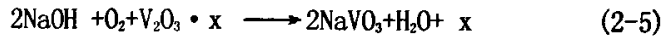




采用钙化焙烧法, 废气中不含 Cl_2 、 HCl 等有害成分, 焙烧后的浸渣不含钠而富含钙, 便于综合利用, 又无需制成“红饼”粗品, 而直接生产出纯度合格的五氧化二钒。

(3) 苛化泥作添加剂

苛化泥的主要成分为 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 以及 CaO , 用苛化泥作添加剂焙烧钒矿的主要反应方程式如下:



此外 Na_2CO_3 、 CaO 也参加了反应, 由此形成了一个多元的反应体系, 体系的低共熔点不仅降低了焙烧的温度, 且对硅质岩钒矿的尖晶石破坏力更强, 因此便于高价钒的浸出。

(4) 氧化焙烧步骤

称取一定量的矿样于坩埚中, 分别加入质量比不同的添加剂混匀, 放入马弗炉中焙烧, 在不同的温度下焙烧不同的时间。将焙烧后的熟料分别转至250mL密封锥形瓶中, 用质量浓度为10%的 H_2SO_4 浸取(液固比为2.5:1), 于70℃下恒温搅拌3h, 冷却后抽滤得到含钒溶液并计算钒浸出率。考察了焙烧添加剂种类、焙烧温度、焙烧时间、添加剂用量、入炉温度、焙烧气氛等因素对钒浸出率的影响。

2.3.2 钒的浸取

取定量加入添加剂效果最好的焙烧熟料转至250mL锥形瓶中, 放入恒温水浴中搅拌加热升温至所要求的温度, 到达温度后停止升温, 开始保温, 计时, 当达到要求的时间后, 停止搅拌, 趁热过滤, 分析溶液中的含钒量, 钒的浸出率根据式(2-8)计算。

$$\text{钒浸出率} = \frac{\text{浸出液的含钒总量}}{\text{矿石的钒含量}} \times 100\% \quad (2-7)$$

考察不同的浸出时间(1h、2h、3h、4h、5h)、浸出温度(60℃、70℃、80℃、90℃、95℃)、液固比(2:1、2.5:1、3:1、3.5:1)和酸度(5%、10%、15%、20%)对钒浸出率的影响。浸取实验装置如图2-2所示。

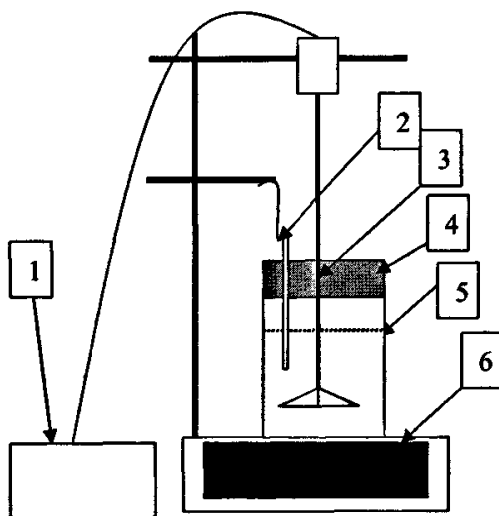


图 2-2 浸取实验装置示意图

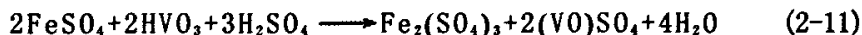
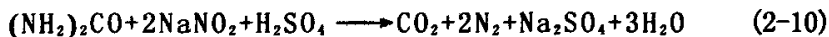
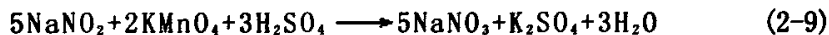
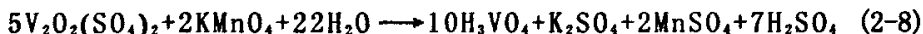
- 1、电动搅拌器控制器
2、温度计 3、搅拌桨 4、橡皮塞
5、烧瓶 6、恒温水浴锅

2.4 钒的分析

钒的测定有三种方法：硫酸亚铁铵滴定法、苯甲酰基苯胺光度法、PAR(Peak Average Rectified)光度法^[41]。本实验采取硫酸亚铁铵滴定法^[42]。

(1) 滴定原理

试样经硫—磷混酸溶解后，以硫酸亚铁溶液还原铬酸及其他氧化性物质，此时钒也同时被还原，用高锰酸钾溶液将钒氧化成高价，过量高锰酸钾用脲—亚硝酸钠还原除去，以苯代邻氨基苯甲酸作指示剂，硫酸亚铁铵标准溶液滴定。其反应式如下：



大量铀和钼的存在使测定结果偏高，低含量铀和钼对测定的干扰不显著。铈的影响可被磷酸络合而掩蔽。在不含磷酸的硫酸介质中氧化 V(IV) 时，Ce(III) 不干扰。如用高氯酸冒烟氧化 V(IV)，也只能氧化 V(IV) 而不氧化 Ce(III)。本法适用于五氧化二钒含量大于 0.05% 的样品的测定。

(2) 试剂配制

表 2-5 试剂的配制方法

试剂	配制方法
硫酸亚铁铵溶液	40g/L 称取 40g 硫酸亚铁铵溶于 1L5% (V/V) 硫酸中
苯代邻氨基苯甲酸溶液	称苯代邻氨基苯甲酸 2g 溶于 1L 水中
硫-磷混酸	在 500mL 水中, 加入 150mL 硫酸, 冷却后, 加入 150mL 磷酸混合, 以水稀释至 1L
重铬酸钾标准溶液	称取 0.1226g 重结晶并于 150℃ 烘干 2h 的重铬酸钾加少量水溶解后, 移入 1L 容量瓶中, 用水定容
硫酸亚铁铵标准溶液	称取 1g 硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L5% (V/V) 硫酸中

标定: 吸取 50.00mL 硫酸亚铁铵标准溶液于 250mL 锥形瓶中, 加 50mL 水, 加入 10mL 盐酸及 15mL 磷-硫混酸, 加入 3 滴 5g/L 二苯胺磺酸钠指示剂, 用 0.0025mol/L $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至微紫色, 即为终点。

计算:

$$f = \frac{c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_2}{V_1 \times 1000} \times 90.95 \quad (2-12)$$

式中 f ——与 1.00mL 硫酸亚铁铵标准溶液相当的以克表示的五氧化二钒的质量;

$c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——吸取硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;

V_2 ——标定时消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

90.95——五氧化二钒的摩尔质量, g/mol。

(3) 分析步骤

称取 0.5000g 试样, 置于预先盛有 4~5g 过氧化钠的刚玉坩埚中, 混匀, 在 700℃ 左右熔融 5~10min, 取出冷却。将坩埚放入盛有 100mL 热水的 400mL 烧杯中, 浸取熔融物。待作用完毕后, 用水和少量的硫酸(1+1)洗出坩埚, 加热煮沸 5~6min(可加几粒玻璃珠防溅)。取下冷却, 加 35mL 硫酸(1+1)煮沸片刻, 加 10mL 磷酸(1+1), 继续煮沸至体积 120mL 左右。取下冷却至 10~20℃, 加 5mL 50g/L 硫酸亚铁铵溶液, 放置 2min, 滴加 20g/L 高锰酸钾至溶液呈稳定红色并保持 5min, 加 10mL 100g/L 脲, 滴加 20g/L 亚硝酸钠至溶液红色消失, 再过量 1~2 滴, 放置 3~5min, 加入 2 滴苯代邻氨基苯甲酸指示剂。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈亮黄绿色, 即为终点。

计算:

$$V_2O_5(\%) = \frac{Vf}{m} \times 100 \quad (2-13)$$

式中 V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;

m ——称取试样量, g。

2.5 结果与讨论

2.5.1 直接酸浸实验

根据硅质岩钒矿的化学成分以及课题研究的目的,我们首先进行了直接酸浸提钒的探索性实验。本实验主要对硅质岩钒矿酸浸提钒工艺中硫酸浓度、液固比、浸出时间、浸出温度几个条件对钒浸出率的影响进行了研究。

2.5.1.1 H_2SO_4 浓度的影响

称取定量矿样于250mL锥形瓶中,用不同质量浓度的 H_2SO_4 (5%、9%、13%、17%、21%、25%)以液固比为3:1在70℃下恒温搅拌浸取3h。考察 H_2SO_4 浓度对钒浸出率的影响,结果如图2-3所示。

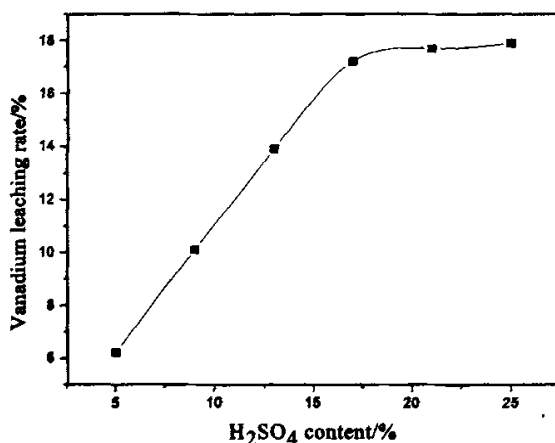


图 2-3 H_2SO_4 浓度对钒浸出率的影响

由图 2-3 可以看出随着 H_2SO_4 浓度增大,五氧化二钒的浸出率提高很快,但当 H_2SO_4 浓度提高到 17%以后,五氧化二钒的浸出率随 H_2SO_4 浓度增大,提高不多,当 H_2SO_4 浓度达到 25%时,钒浸出率仅达到 18%,不能符合工业上 40%的要求。

2.5.1.2 固液比的影响

称取定量矿样于250mL锥形瓶中,用质量浓度为25% H_2SO_4 以不同的液固比

(1.5:1、2.5:1、3:1、3.5:1) 在70℃下恒温搅拌浸取3h。考察固液比对钒浸出率的影响, 结果如图2-4所示。

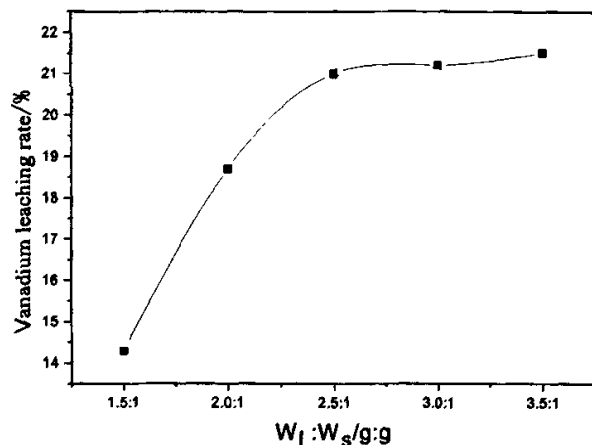


图 2-4 液固比对钒浸出率的影响

由图 2-4 可以看出随着液固比的增加, 钒的浸出率不断提高, 当液固比在 2.5:1 之后, 曲线变得平滑。直接酸浸时, 酸的作用是破坏晶体结构, 取代铝离子等, 高的液固比不但为化学反应提供足够的氢离子而且还保证了反应所需的动力, 但是由于此反应所需氢离子有限, 所以当液固比为 2.5:1 后, 反应趋于平衡。

2.5.1.3 浸出时间的影响

称取定量矿样于250mL锥形瓶中, 用质量浓度为25% H_2SO_4 以液固比为2.5:1在70℃下恒温搅拌浸取不同时间(2h、4h、6h、8h、10h)。考察浸出时间对钒浸出率的影响, 结果如图2-5所示。

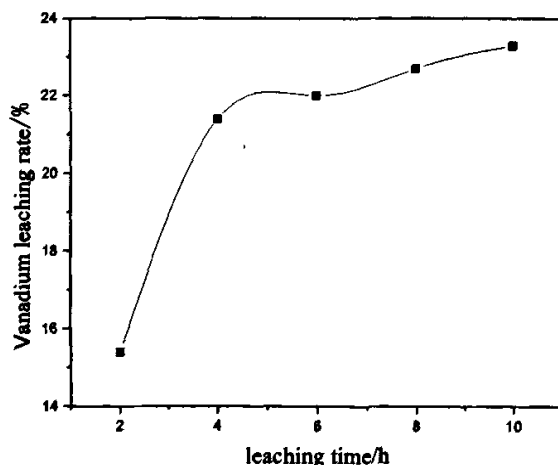


图 2-5 浸出时间对钒浸出率的影响

由图 2-5 可以看出浸出时间低于 4h, 曲线斜率较大, 4h 之后变得平缓, 在

8h 之后又有所提高。如果把原矿颗粒比作一个密度不均匀的球体, 球体表层密度较大, 氢离子很快取代铝离子反应趋于平衡, 球体内层和表层之间有一层密度很大的膜, 氢离子扩散过此层需要一定时间, 或者说氢离子破坏此层需要一定的时间, 这就是浸出时间在 8h 之后又有所提高的原因, 但是综合考虑各因素, 认为浸出时间为 4h 时比较合适。

2.5.1.4 浸出温度的影响

称取定量矿样于 250ml 锥形瓶中, 用量浓度为 25% H_2SO_4 以液固比为 2.5:1 在不同温度下 (75℃、80℃、85℃、90℃) 搅拌浸取 4h。考察浸出时间对钒浸出率的影响, 结果如图 2-6 所示。

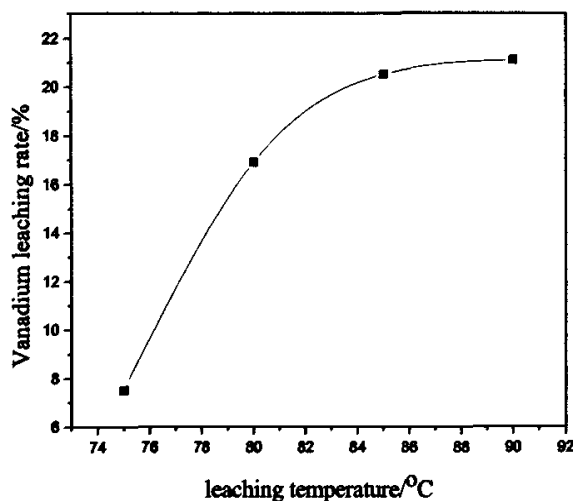


图 2-6 温度对钒浸出率的影响

由图 2-6 可以看出随着浸出温度的提高, 钒的浸出率是不断提升的, 但是, 在 85℃ 之后, 随着温度的提高, 钒浸出率的提高程度很小, 所以选用 85℃ 比较合适。

综上所述, 随着硫酸浓度、液固比、浸出时间、浸出温度增大, 五氧化二钒的浸出率随之提高, 但钒浸出率的提高程度不大。并且钒的浸出率不超过 25%。因此, 可知硅质岩钒矿不焙烧直接浸出的浸出率低下, 所以要选择焙烧—浸出工艺。但是从直接浸出条件的实验结果可以得出这四个条件对钒浸出率还是有较大的影响, 可供焙烧后酸浸条件选择作参考。

2.5.2 氧化焙烧

本节针对河南省某硅质岩钒矿, 研究了从硅质岩钒矿中提取钒的无污染焙烧

工艺,考察了焙烧添加剂种类、焙烧温度、焙烧时间、添加剂用量、入炉温度、焙烧气氛等因素对钒浸出率的影响。

2.5.2.1 添加不同添加剂时焙烧温度对钒浸出率的影响

称取矿样10g于坩埚中,按质量比分别加入10%的 Na_2CO_3 、CaO、红泥和苛化泥焙烧添加剂混匀。分别在以下焙烧温度:700℃、750℃、800℃、850℃、900℃下焙烧3h,然后以用质量浓度为10%的 H_2SO_4 (液固比为2.5:1),于70℃下恒温搅拌浸取3h。得到不同焙烧温度下钒的浸出率,从而选出最适宜的焙烧温度和效果最好的添加剂,结果如图2-7所示。

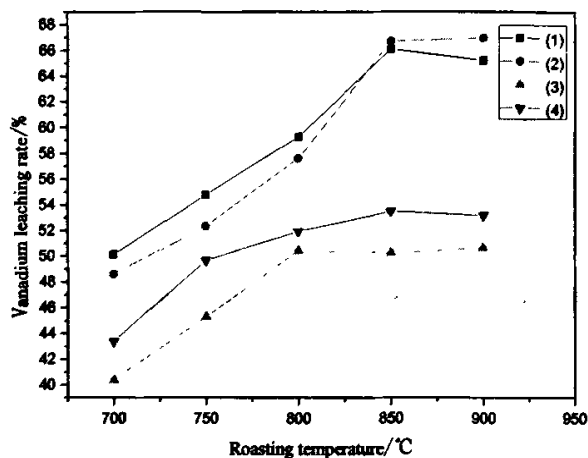


图 2-7 添加不同添加剂时焙烧温度对钒浸出率的影响
添加剂: (1) 碳酸钠; (2) 苛化泥; (3) 红泥; (4) 氧化钙

由图2-7可以看出,焙烧温度对钒浸出率的影响较大。当焙烧温度低于800℃时,钒的浸出率较低,说明矿样中低价钒(V(III)和V(IV))转化为高价钒(V(V))的量很少,这主要与钒在矿样中复杂的赋存状态有关。另外,矿样中一些还原性物质,如有机质、黄铁矿等在低温时发生氧化还原反应所需的自由能远小于低价钒氧化为高价钒所需的自由能。因此,低温时主要是一些还原性物质的氧化反应。这些还原性物质的氧化反应抑制了低价钒氧化成高价钒的反应。

随着焙烧温度逐渐升高,钒浸出率也逐渐升高。当温度升高至900℃,苛化泥作焙烧添加剂时,矿样的钒浸出率达66.72%。这是因为,随着温度的升高,硅氧四面体坚固的晶格结构被破坏,钒摆脱束缚,进入V(III)→V(IV)→V(V)的氧化还原平衡阶段。大部分V(III)和V(IV)转化为V(V)。但由于钒矿石的成分和结构复杂,因此,并不是温度越高越有利于低价钒向高价钒的转化。

从图2-7中可以看出,当温度超过850℃时,钒的浸出率变化不大。出现这种现象可能有两方面的原因。一方面是随着温度的升高,矿样中的钒进行二次反应

生成可溶性钒酸盐, 部分与矿样中的铁、钙等元素生成钒酸铁(FeVO_4)、钒青铜($\text{NaV}_6\text{O}_{15}$)、钒酸钙钠(NaCaVO_4)、钒酸钙($\text{Ca}(\text{VO}_4)_2$)等难溶性化合物。另一方面随着温度的升高, 组分之间相互反应, 尤其是 SiO_2 参加反应, 形成难溶的硅酸盐, 将部分钒裹入 其中, 产生“硅氧”裹络现象^[13], 即钒被“裹络”。这些钒既不溶于水, 也不溶于酸。另外, 温度过高时易发生烧结现象, 不利于低价钒向高价钒的转化。因此, 硅质岩钒矿适宜的焙烧温度为 850°C 。

从图2-7中还可以看出, 在所选添加剂中, 加苛化泥焙烧的钒矿的浸出率效果最好, 这是因为焙烧过程中由于苛化泥与粘土中的长石矾有很强的亲和力, 容易使钒生成偏钒酸钠易于浸取; 苛化泥为添加剂焙烧时无污染, 并且它是工厂废料可以得到综合利用价格经济。因此, 硅质岩钒矿适宜的添加剂为苛化泥。

2.5.2.2 焙烧时间对钒浸出率的影响

取矿样 10g, 按质量比加入 10% 苛化泥混匀, 在 850°C 下焙烧, 测定 1h、2h、3h、4h、5h 不同焙烧时间下钒的浸出率, 考察焙烧时间对钒浸出率的影响, 结果如图 2-8 所示。

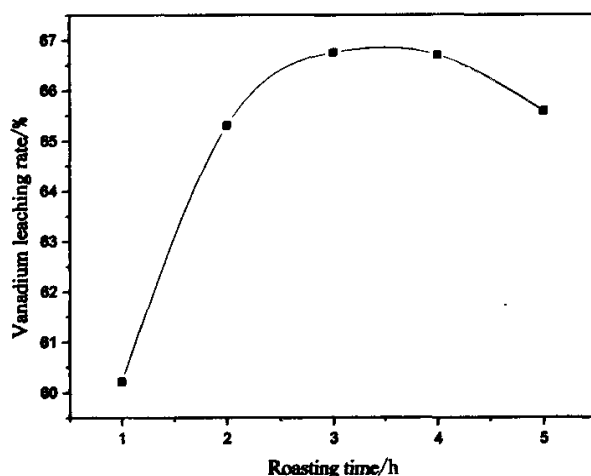


图2-8 焙烧时间对钒浸出率的影响

图2-8表明: 焙烧时间也是影响钒浸出率的一个重要因素, 矿样适宜的焙烧时间为3h。焙烧时间短, 高温区低价钒氧化为高价钒不充分; 焙烧时间太长, 矿样在高温区停留的时间随之延长, 导致矿样自身二次反应和硅氧“裹络”显著, 即容易发生烧结现象, 不利于低价钒的转化。

2.5.2.3 添加剂用量对钒浸出率的影响

称取矿样10g, 分别加入质量比为2%、4%、6%、8%、10%的苛化泥混匀, 在 850°C 下焙烧3h, 考察苛化泥添加量对钒的浸出率的影响, 结果如图2-9所示。

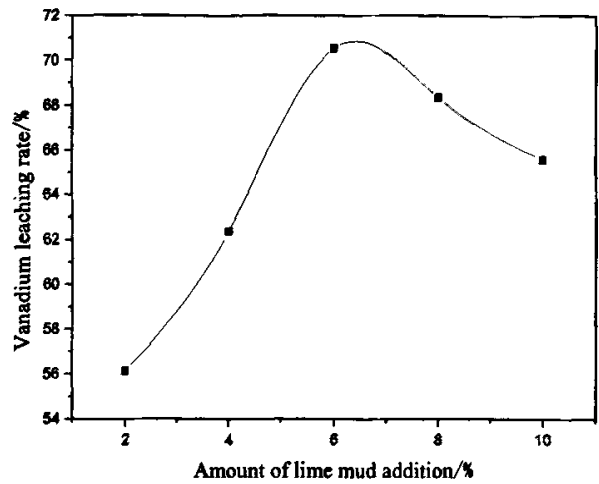


图 2-9 苛化泥添加量对钒浸出率的影响

图2-9表明，苛化泥添加量对钒浸出率的有较大的影响。焙烧过程中由于苛化泥与粘土中的长石矾有很强的亲和力，容易使钒生成偏钒酸钠，因此如果加入过多的钠盐，在浸出过程中多聚态多钒酸根离子易与钙离子形成难溶盐，降低了浸出率；而过少的苛化泥则不足以破坏长石矾结合力。实验结果表明，苛化泥最适宜的添加量为6%，此时硅质岩钒的浸出率高达70.53%。

2.5.2.4 入炉温度对钒浸出率的影响

称取200g矿样与6%苛化泥混匀，分别在100℃、200℃、300℃、400℃不同温度下入马弗炉焙烧，待温度升高到850℃开始计时焙烧3h，测定相应钒的浸出率，结果见表2-6所示。

表2-6 入炉温度对钒浸出率的影响

矿样质量/g	入炉温度/℃	浸出率/%
200	室温	70.21
200	100	70.39
200	200	69.85
200	300	63.97
200	400	58.05

表 2-6 表明，200 g 矿样在 100℃入炉时，钒的浸出率为 70.39%；400℃入炉时，钒的浸出率降低至 58.05%。这是因为温度高时易使矿样烧结；并且使炉内的氧气气氛减少。说明矿样入炉的温度宜低不宜高，尤其对大规模的工业生产来说，当连续作业时，必须控制入炉温度在 200℃以下。

2.5.2.5 焙烧气氛对钒浸出率的影响

焙烧过程中氧气和二氧化碳气体对钒价态的影响研究是近年来从钒矿石中提钒工艺研究较多的课题之一^[32]。由于钒在矿石中的赋存状态不同,氧气和二氧化碳气体对钒价态转变的影响亦不同,即焙烧气氛不同,钒转化率不同。本实验分3种情况进行:打开炉门焙烧、关闭炉门焙烧、在炉内加盖密封焙烧,测定相应钒的浸出率,结果见表2-7。

表2-7 焙烧气氛对钒浸出率的影响

序号	矿样位置	浸出率/%	备注
1	炉门	68.70	打开炉门
2	炉中	70.35	打开炉门
3	炉内	70.64	打开炉门
4	炉中	69.58	关闭炉门
5	大坩埚加盖	60.33	加盖密封
6	小坩埚加盖	59.75	加盖密封

从表2-7可以看出,打开炉门时,炉膛内氧气和二氧化碳的浓度分布如下:靠近炉门:氧气浓度大于二氧化碳浓度;炉膛中间:氧气浓度约等于二氧化碳浓度;炉内:氧气浓度小于二氧化碳浓度。随着氧气浓度逐渐降低,二氧化碳浓度逐渐升高,钒的浸出率由68.7%增加至70.64%,说明二氧化碳浓度大于氧气浓度的焙烧气氛有利于钒的转化。这与在焙烧过程中产生的CO₂气体逸出,使料样中的孔隙增多,有利于熔融的Na⁺向矿样渗透,促进V(III)→V(IV)→V(V)转化的试验结果吻合。

在盛装矿样的坩埚上再加一个坩埚盖,使矿样更好地与外界空气隔绝,保证矿样在纯二氧化碳气氛中进行反应,结果,高价钒的转化率仅有60%左右。说明,在焙烧过程中氧气是不可缺少的,它与二氧化碳一起对钒价态的转化起重要作用。

2.5.3 酸浸

动力学研究表明,硅质岩钒矿提钒湿法浸出为固膜扩散控制,故降低矿粒粒度,提高浸出温度有利于提高浸出过程速度。另外在无焙烧酸浸的探索实验中发现浸出酸度、液固比和浸出时间对钒浸出率的影响也比较大。因此,在焙烧试验中得出了硅质岩钒矿适宜的焙烧添加剂为苛化泥,适宜的焙烧温度为850℃,适宜的添加量为6%,适宜的焙烧时间为3h的条件下,研究了矿样粒度、浸出酸度、

液固比、浸出温度和浸出时间对钒浸出率的影响，并得出最佳浸出条件。

2.5.3.1 矿样粒度对钒浸出率的影响

取定量上述不同粒度（55 目、80 目、120 目）的焙烧熟料分别转至 250ml 密封锥形瓶中，用质量浓度为 10% 的 H_2SO_4 浸取（液固比为 2.5:1），于 70℃ 下恒温搅拌 3h，冷却后抽滤得到含钒溶液。测定相应钒的浸出率，考察不同矿样粒度对钒浸出率的影响结果见表 2-8。

表2-8 矿样粒度对钒浸出率的影响

粒度/目	浸出率/%
55	39.47
80	66.75
120	70.63

表 2-8 表明，适当磨细矿样有利于钒的转化，这与钒在矿物中的存在形式有关。矿样粒度越细，晶格中的钒与 H_2SO_4 接触的面积越大，捕获 H^+ 及能量的障碍越小，越有利于 H^+ 进入云母晶格中置换 Al^{3+} ，使离子半径发生变化，晶格被破坏，从而将钒释放出来。但矿样粒度太小，矿浆粘度增大，给浸出阶段的固液分离带来困难，所以，在应用中较适宜的矿样粒度为 80 目。

2.5.3.2 浸出酸度对钒浸出率的影响

由化学反应动力学可知，溶液中反应浓度越高，反应越容易进行。但只要反应物的量固定和其它条件不变时，此反应终能达到平衡即所需要的酸一定。用不同浓度的硫酸（5%、10%、15%、20%）与焙烧熟料以 $W_1:W_2=2.5:1$ 在 70℃ 下搅拌浸出 3h。考察酸度对浸出率的影响。实验结果如图 2-10 所示。

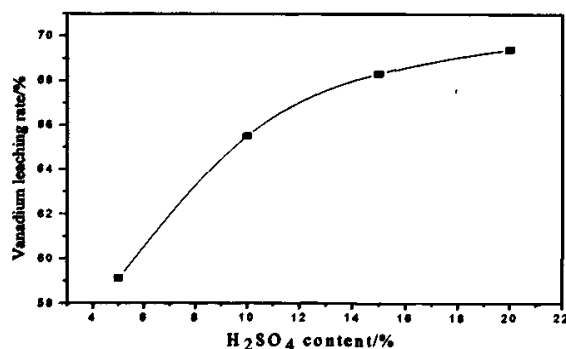


图 2-10 酸度对钒浸出率的影响

由图 2-10 可以看出随着酸度的提高，浸出率也不断提高。这是由于溶液中

H^+ 浓度增大有利于破坏水云母结构,增加钒的浸出率,另一方面,由 M. Pourbaix^[43]的研究可知,在 $0 < pH < 5$ 的条件下, VO_2^+ 的溶解度符合公式:

$$\lg C = 4.90 - 2pH \quad (2-15)$$

根据(2-15)式可知, pH 值越小, VO_2^+ 溶解度越大,所以提高硫酸含量能明显提升钒的浸出率。但加入过多的酸不仅会使大量杂质(如 Fe, Al 等)进入浸出液,而且会导致在其后的萃取步骤中需要加入大量的碱来调节 pH 值,增加了成本。所以使用 10% 左右的硫酸溶液浸出钒是比较合理的工艺条件。

2.5.3.3 液固比对钒浸出率的影响

取定量上述粒度为 80 目的焙烧熟料分别转至 250mL 密封锥形瓶中,在 70℃ 恒温下,按不同液固比(2:1、2.5:1、3:1、3.5:1)加入质量浓度为 10%的 H_2SO_4 搅拌浸取 3h,冷却后抽滤得到含钒溶液。测定相应钒的浸出率。考察液固比对钒浸出率的影响结果见表 2-9。

表 2-9 浸出液固比对钒浸出率的影响

液固比(g:g)	浸出率/%
2 : 1	68.10
2.5 : 1	68.12
3 : 1	68.20
3.5 : 1	68.32

由表 2-9 表明,当液固比为 2 时,浸出率为 68.10%,液固比 3.5 时,浸出率为 68.32%。可知液固比的变化对浸出率的影响很小。又因为随着液固比的增加酸的消耗增多,这不但加大开支,且会给后续工作带来负面影响,比如萃取时需要调节 pH 值,消耗液固比高就要消耗大量的碱,所以选择液固比为 2 比较合适。

2.5.3.4 浸出温度对钒浸出率的影响

取定量上述粒度为 80 目的焙烧熟料分别转至 250mL 密封锥形瓶中,在不同温度下,按固液比为 2:1 加入质量浓度为 10%的 H_2SO_4 搅拌浸取 2h,冷却后抽滤得到含钒溶液。测定相应钒的浸出率。考察浸出温度对钒浸出率的影响,结果见图 2-11。

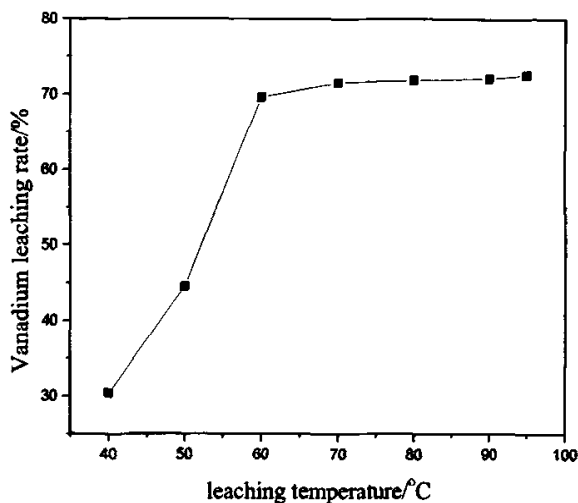


图 2-11 浸取温度对钒浸取率的影响

图 2-11 表明,随着浸出温度的提高,钒的浸出率不断提高。这是由于升温条件下分子热运动加剧,能使固液相充分接触,并活化浸出反应,使浸出更易进行;同时,在升温条件下水的粘度降低,10℃和 80℃的水的粘度约差三倍半左右,溶液粘度的降低,有利于提高分子的扩散速度,从而提高钒的溶解速度。但是,提升温度也不能过高,一方面高温下浸出液沸腾易造成冒槽,另一方面设备腐蚀加快,增加成本。当浸出温度超过 70℃时,曲线斜率变小。综合考虑,本试验在酸浸时选择浸出体系温度为 70~80℃。

2.5.3.5 浸出时间对钒浸出率的影响

取定量上述粒度为 80 目的焙烧熟料分别转至 250ml 密封锥形瓶中,在 70℃ 恒温下,按液固比 2:1 加入质量浓度为 10%的 H_2SO_4 搅拌浸取不同的时间 (1h、2h、3h、4h、5h),冷却后抽滤得到含钒溶液。测定相应钒的浸出率。考察不同浸出时间对钒浸出率的影响,结果见图 2-12。

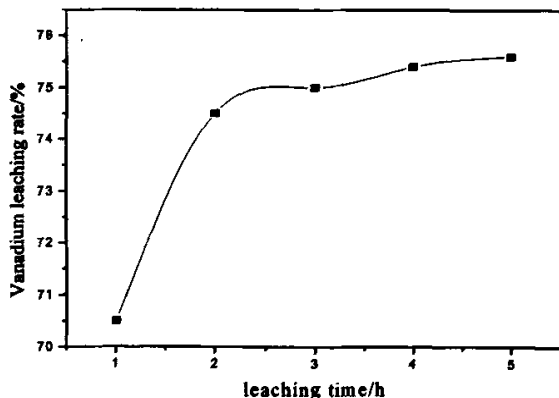


图 2-12 浸出时间对钒浸出率的影响

图 2-12 表明, 浸出时间在 2h 内浸出率迅速增加, 这可以认为是硅质岩钒矿颗粒表面吸附了 H_2SO_4 分子, 改变了活化位置表面浓度, 使得钒快速溶解, 浸出率上升很快; 在 2~3h 之间, 曲线趋于平缓浸出率增长速度明显下降, 这是因为大部分钒已溶解进入固液相界面, 浸出速度由固膜扩散控制, 此时强烈搅拌有利于提高浸出速度。从图中可以看出 3h 足够浸出反应所需的时间。结果说明, 2~3h 为最佳浸出时间。

2.6 小结

通过探索性硅质岩钒矿直接酸浸提钒试验和氧化焙烧-酸浸实验, 得出以下几点结论:

(1) 直接浸出条件实验结果可知硅质岩钒矿不焙烧直接浸出的浸出率比较低, 均不超过 25%, 而通过焙烧后的矿样大大的提高了钒的浸出率。

(2) 本实验中所用的硅质岩钒矿适宜的焙烧添加剂为苛化泥, 适宜的焙烧温度为 850°C , 适宜的添加量为 6%, 适宜的焙烧时间为 3h。矿样的入炉温度宜低不宜高, 尤其对大规模的工业生产来说, 当连续作业时, 应当控制入炉温度在 200°C 以下。采用苛化泥作焙烧添加剂, 既解决了生产中的废气污染问题, 又能综合利用资源, 具有成本低、无污染等优点, 有良好的经济效益、环保效益和社会效益。

(3) 焙烧后的熟料浸出的最佳条件: 用质量浓度为 10% 的 H_2SO_4 , 液固比为 2:1, 在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 温度下, 搅拌浸取 2~3 个小时, 钒的浸出率可以达到 75% 以上。

第三章 酸浸液中钒的萃取

前期试验研究表明,对焙烧熟料采用稀酸浸取时,钒的回收率比水浸增加20%以上。但采用稀酸浸出时,在 V_2O_5 回收率增大的同时,杂质含量也大大增加,如Fe、Mn、Ca、Mg和Si等纷纷进入溶液,给净化和沉钒带来了极大的麻烦。因此,如何从酸浸液中回收钒成为后续研究工作的关键,也是国内提钒厂不采用酸浸提钒的主要原因。

从酸性浸出液中回收钒,目前研究较多的是离子交换法和萃取法。两种方法从浸出液中回收钒时均能达到两个目的,一是使低浓度的钒得到富集,从每升几克富集到每升几十克,从而有利于沉钒,并使总回收率提高;二是使浸出液中的钒与杂质分离,并降低净化成本。两种方法各有优缺点,一般说来萃取法更适合于从酸性介质中回收过渡金属。液-液萃取法从浸出液中回收钒,国外的应用报道较多^[44],例如美国矿业局曾报道过关于用硫酸浸出白云岩后萃取钒^[45];还有利用0.075mol的联十三胺经三级萃取页岩酸浸液中的钒^[46],再用纯碱进行反萃;此外通用磨矿公司专利报道,可在pH=0.5的强酸性条件下从硫酸溶液中萃取钒^[47]。在国内,鲁兆伶^[48]采用P204、TBP和磺化煤油萃取酸浸液中的钒,然后用硫酸溶液反萃取,可得到较纯的五氧化钒溶液;张云^[49]等用三正辛胺从酸浸石煤液中萃取钒,萃取时宜用TBP作协萃剂,它具有萃取速度快、易反萃、回收率高等优点。虽还有一些萃取方面的研究报道^[50~54],但大多是在碱性条件下或从水浸液中萃取钒,但是很少关于这方面详细研究的报道。

本文分别采用磷酸二异辛基酯(P204)和三正辛胺(TOA)这两种萃取剂在酸性条件下对酸浸液进行钒的萃取研究,并通过权衡两种体系的利弊,来选择最佳的萃取体系。

3.1 实验仪器与试剂

(1) 实验仪器

表 3-1 实验所用的主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
pH计	PHS-3C	上海雷磁仪器厂
恒温磁力搅拌器	78HW-3	杭州仪表电机有限公司
气浴恒温振荡器	SHZ-85	江苏环保仪器厂

(2) 实验试剂

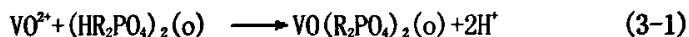
表 3-2 实验所用的主要试剂

试剂名称	级别	生产厂家
磺化煤油	AR	湖南邵阳化学试剂厂
P204	一级	长沙市北海化工实业有限公司
三正辛胺	一级	衢州明锋化工有限公司
氨水	AR	株洲开发区石英化玻有限公司
磷酸三丁酯 (TBP)	AR	长沙南方化工试剂厂
钒浸出液	钒含量 3~5 g/L	自制

3.2 磷酸二异辛基酯 (P204) 萃取钒

3.2.1 P204 的萃取原理

萃取剂的萃取能力及选择性很大程度上决定于萃取剂的结构(包括原子的化合顺序及其空间排列,以及定量的组成)和分子的物理状态(原子和键的极性、极化度、溶解度和聚合性能等)。P204 为酸性含磷萃取剂,在苯或煤油等非极性溶剂中有强烈的二聚趋势,以二聚物 $(HR_2PO_4)_2$ 的形式存在,其主要靠试剂中 OH 上的氢离子与阳离子发生交换反应来进行,其萃取机理为:



式中, HR_2PO_4 为 P204, $R=C_8H_{17}$ 。

当体系 pH 值范围为 $2.3 \leq pH \leq 2.8$ 时,萃取速率 R_v 有如下关系^[56]:

$$R_v = K[VO^{2+}]_{\text{水}}[P204]_{\text{有机}}^{0.80}[H^+]_{\text{水}}^{-0.94} \quad (3-2)$$

式中,速率常数 $K=1.71 \times 10^{-4}$ /秒。

可见,用 P204 萃取一定浓度的钒原液,萃取剂浓度、pH 值等因素对其萃取速率影响较大,下面就主要针对这几个条件进行实验。

3.2.2 萃取步骤

3.2.2.1 酸浸液的处理

浸出清液在萃取之前必须进行处理。焙烧后的硅质岩钒矿中的钒浸出时有大部分以五价的形式进入到溶液中,由于 P204 对五价的钒萃取效果不好而对四价的钒萃取效果很好,且 P204 能萃取浸出液中三价铁而不萃取二价铁^[48],所以要在浸

出液中加入还原剂将五价钒和三价铁还原成四价钒和二价铁使之易于萃取分离。采用铁粉作还原剂不仅价廉,还能有效地将五价钒和三价铁还原。经过大量的实验表明,先调整pH值到2.4~2.5的范围内,再加入定量铁粉还原,钒的萃取率比先加铁粉再调pH的效果要好。为使V(V)、Fe(III)充分还原和防止萃取过程中二价铁的二次氧化,我们通过控制氧化还原电位来确定铁粉的加入量。

3.2.2.2 萃取和反萃

经还原处理的浸出液,按一定相比加入装有不同组份有机相的分液漏斗中匀速振荡萃取一段时间,澄清数分钟后取萃余液分析其中钒的含量,并计算萃取率;对含钒有机相,用不同浓度的硫酸反萃,并计算反萃率和总回收率;反萃后的有机相经处理后可循环使用。

3.2.3 结果与讨论

3.2.3.1 铁粉用量对萃取率的影响

取200mL浸出液于锥形瓶中,分别用氨水先将pH值调到2.5左右,在室温下加入不同质量的铁粉搅拌至铁粉溶解后,用配比为75%磺化煤油+25%P204的萃取剂进行一级萃取。萃取的条件为:相比($V_o:V_l$)为1:2;接触时间为3min;静置时间为6min。通过控制电位来确定铁粉的用量,考察钒的萃取率,从而选出最适宜铁粉用量,结果如表3-3所示。

表3-3 铁粉用量钒萃取率的影响

加 Fe 前 pH	加入铁粉的量 (g)	加入铁粉后的 pH	电位 (mV)	一级萃取率/%
2.53	0.0768	2.64	307	46.30
2.51	0.0896	2.68	305	46.32
2.46	0.1064	2.65	286	53.11
2.49	0.1216	2.69	287	61.33
2.52	0.1384	2.71	268	62.77
2.46	0.1528	2.61	310	52.58

表3-3表明,随着铁粉加入量的增加还原电位随之降低,而一级萃取率不断增大,当铁粉的加入量为0.1384g时,一级萃取率可达62.77%。但随着铁粉量的再增加,萃取率反而有所降低,这可能是因为过量的铁粉会使浸出液产生少量微小颗粒的沉淀,造成了溶液中钒的损失,而且铁量的增加会导致劳动强度增大,还原电位不稳定,所以工业应用时宜权衡利弊。因此,每升浸出液最适宜加入铁

粉 的量为0.6~0.7g左右。

3.2.3.2 不同配比的萃取剂对钒萃取率的影响

本实验采用的萃取剂为P204，稀释剂为磺化煤油。将通过上述还原处理后的浸出液用不同配比的萃取剂以相比（O/A）=1:2，在室温下萃取8min。得到不同配比条件下的萃取率，从而选出最适宜的配比，结果如表3-4所示。

表3-4 不同配比的萃取剂对钒萃取率的影响

萃取剂的配比（V _{煤油} :V _{P204} ）	一级萃取率/%
9:1	53.11
8.5:1.5	59.68
4:1	61.54
3:1	62.33
7:3	63.77
6.5:3.5	64.55

表3-4表明，在相比、接触时间和萃取温度等相同条件下，随着萃取剂配比的改变，钒萃取率也发生了变化。随着P204的含量增大钒萃取率随之提高，但当磺化煤油:P204=3:1以后钒萃取率的增长率并不是很大，可见萃取过程已基本达到平衡。而理论上认为P204含量增大会不断的提高钒萃取率，但当P204含量不断增大增加萃取剂的损耗。综合考虑，最适宜的萃取剂配比为75%磺化煤油+25%P204。

3.2.3.3 正交实验

经过探索试验，发现影响钒萃取率的主要因素为待萃液的pH值、相比、接触时间以及静置时间。为综合考察上述影响因素对钒萃取率的影响，采用L¹⁶(4⁵)的正交表设计了正交实验。每次取200mL经还原处理的浸出液，用75%磺化煤油+25%P204萃取剂进行萃取，结果如表3-5所示。

表3-5 正交实验结果

编号	pH	相比（O/A）	接触时间/min	静置时间/min	一级萃取率/%
1	2.1	1:2	3	2	59.76
2	2.1	1:3	7	4	36.63
3	2.1	1:4	11	6	50.52
4	2.1	1:5	15	8	33.66
5	2.3	1:2	11	8	48.55

6	2.3	1:3	15	6	53.24
7	2.3	1:4	3	4	54.72
8	2.3	1:5	7	2	43.39
9	2.5	1:2	15	4	56.56
10	2.5	1:3	11	2	61.64
11	2.5	1:4	7	8	59.95
12	2.5	1:5	3	6	54.54
13	2.7	1:2	3	2	75.25
14	2.7	1:3	11	8	69.01
15	2.7	1:4	15	4	58.73
16	2.7	1:5	7	6	57.00
I	180.57	235.12	239.27	235.04	
II	199.9	220.52	196.97	206.64	
III	232.69	223.92	229.72	215.3	
IV	254.99	188.59	202.19	211.17	
R	74.42	46.53	42.3	28.4	

由表3-5极差数据可知，各因素对钒萃取率影响由大到小的顺序为pH>相比>接触时间>静置时间，同时得到各因素最佳的条件为pH=2.7，相比（V₀: V₁）=1:2，接触时间=3min，静置时间=2min。

为了进一步证实实验结论的可靠性、重现性，按上述优化条件做了六组平行实验，结果如表 3-6 所示。由表 3-6 可知，当 pH、相比、接触时间、静置时间等条件不变时，钒的一级萃取率在 64%~66%之间，数值没有很大的波动。因此，该条件下的实验具有很高的可靠性和重现性。

表 3-6 最优条件重复实验结果

编号	pH	相比 (O/A)	接触时间/min	静置时间/min	一级萃取率/%
1	2.68	1:2	3	2	64.97
2	2.71	1:2	3	2	65.21
3	2.69	1:2	3	2	64.67
4	2.72	1:2	3	2	66.91
5	2.70	1:2	3	2	65.23
6	2.69	1:2	3	2	63.67

3.2.3.4 萃取级数对钒萃取率的影响

取200mL通过还原处理、pH约为2.7的含钒浓度为 $2.98\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浸出液，用配比为75%磺化煤油+25%P204的萃取剂进行多级萃取。萃取的条件为：相比（ $V_0 : V_1$ ）为1:2；接触时间为3min；静置时间为6min。考察萃取级数对钒浸出率的影响，结果如表3-7所示。

表3-7 萃取级数对钒萃取率的影响

萃取级数	钒萃取率/%	萃余液钒浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1	64.88	1.05
2	72.21	0.83
3	75.79	0.73
4	81.18	0.56
5	87.75	0.37
6	91.79	0.25
7	92.23	0.23
8	92.44	0.22

表3-7表明，随着萃取级数的增加，钒萃取率不断的提高，当萃取级数达到6时，钒萃取率可达到91.8%，尾液中钒浓度降为0.25g/L。而按萃取次数的公式^[56]：
$$n = \frac{\lg(100 - E_n) - 2}{\lg(100 - E_1) - 2}$$
（式中， E_1 为一次萃取率， E_n 为预达到的萃取率）计算当萃取级数为4时，萃取率达到92%与试验结果相差较大。这是由于P204是酸性磷类萃取剂，其对钒的萃取率随水相pH值增大而提高，但每级萃余液的pH值都有所降低导致了萃取级数的增多。只有采用多级萃取才能达到比较高的萃取率，但经第6次萃取后，到第8级萃取，钒萃取率增加不大，仅增加0.65%，尾液浓度降为0.22g/L。显然再通过增加级数来提高回收率的意义不大。因此，综合考虑到节省萃取剂的损耗和回收率将萃取的级数定为6级。

3.2.3.5 反萃

将采用上述工艺萃取得到的富有机相分别用1.0mol/L、1.5mol/L和2mol/L的稀硫酸进行反萃，反萃相比 $O:A=5:1$ ，接触时间为10min。考察反萃的酸度和级数对钒反萃率的影响，结果如表3-8所示。

表3-8 反萃级数对钒反萃取率的影响

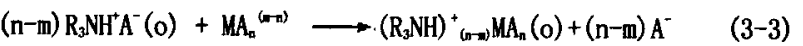
硫酸浓度 /mol/L	反萃率/%				反萃总回收率 /%
	一级	二级	三级	四级	
1.0	45.95	33.89	5.77	0.77	86.38
1.5	56.65	35.87	4.10	0.65	97.27
2	73.22	20.83	3.12	0.97	98.14

表3-8表明，随着反萃级数的增加，反萃总回收率不断增加。当第四级反萃率时，反萃率迅速下降，最低为0.65%，考虑萃取剂的消耗量以及简化工艺，将反萃定为三级反萃。表3-8又表明，随着硫酸浓度不断提高，一级反萃率不断增大，反萃总回收率也不断增大，但当用硫酸浓度为2mol/L反萃时，富集有机相中的部分杂质也会一起被反萃下来，使得钒的反萃液杂质含量增加。因此，为了降低反萃液的杂质，又使反萃液中钒的含量达到比较理想的浓度，采用1.5 mol/L硫酸进行反萃。该溶液氧化后可用于沉钒。

3.3 三正辛胺（TOA）萃取实验

3.3.1 TOA 的萃取原理

三正辛胺（TOA）是液体阴离子交换剂，它萃取钒的机理主要为阴离子交换。钒酸盐溶液中的钒的存在形式随溶液 pH 及含钒浓度不同而不同，当 pH<2.0 或 pH>3.2，主要呈阳离子状态，则难以被 TOA 萃取^[49]；当 pH 在 2.0~3.2 之间时钒主要以 VO_3^- 、 $V_2O_4^{2-}$ 、 HVO_4^{2-} 、 $H_2VO_4^-$ 、 V_4O^{12-} 、 $V_3O_9^{3-}$ 、 $V_{10}O^{28-}$ 、 $HV_{10}O^{28-}$ 、 $H_2V_{10}O^{28-}$ 等阴离子状态存在^[57, 58]，易被 TOA 萃取，萃取时发生了离子交换反应。TOA 萃取金属离子的一般化学反应式^[56]如：



式中，M为m价金属离子；n为金属离子配位数；A为一价阴离子。由反应式可见，钒离子转化为阴离子后可用胺类萃取。

3.3.2 萃取步骤

浸出清液在萃取之前必须进行处理，由于焙烧后的浸出液中的钒主要以五价形式存在，只要将pH调到2.0~3.2之间即可用于萃取。将处理后的浸出液按一定相比加入装有不同组份有机相的分液漏斗中匀速振荡一段时间，澄清数分钟后取

萃余液分析其中钒含量,并计算萃取率;对含钒有机相,用不同浓度的碱溶液反萃,并计算反萃率和总回收率;反萃后的有机相经处理后可循环使用。

3.3.3 结果与讨论

3.3.3.1 萃取剂组成对比对萃取率的影响

据文献^[49]报道萃取过程中,以 TOA 作主萃取剂, TBP 作协萃取剂,可增加 V (V) 在有机相中的容量。取定量浸出液将其 pH 调到 2.6,用不同体积配比的 TOA、TBP 和磺化煤油萃取剂,以相比 (O/A) 1:3 对其进行一级萃取。得到不同配比条件下的萃取率,结果如表 3-9。

表 3-9 萃取剂对比对萃取率的影响

萃取剂配比 (v:v) /%			萃取率/%	现象
煤油	TOA	TBP		
90	5	5	90.13	有大量小气泡及乳化沉淀产生,分层缓慢
95	2.5	2.5	91.28	乳化物减少,分层较快
96	2.5	1.5	94.56	有气泡产生,少量乳化物,分层迅速
98	1	1	91.72	有气泡产生,少量乳化物,分层迅速

表 3-9 表明,在相比、接触时间和萃取温度相同条件下,随着 TOA 的量的减少乳化物随之减少,分层迅速加快。由于 TOA 为胺类萃取剂能和水相中的 H_2SO_4 反应,形成难溶于水而易溶于有机溶剂的盐^[56],随着 TOA 的含量增大,生成的乳状物有机盐增多,导致了有机相和水相的分层缓慢。从表中还可看出,用 TOA 作萃取剂,钒的一级萃取率可达 90%以上。理论上,随着 TOA 的含量的增加,钒的萃取率本应增加^[49]。但由于产生了乳化现象,有机相和水相的分离不完全,在实际操作中部分含钒的有机相进入到水相,导致了分析时浸出率变低。另一方面,调整萃取剂配比使得 TOA 的用量减少,使生产成本降低。因此,确定萃取剂组成为 2.5%TOA、1.5%TBP 和 96%的煤油为较佳配比。

3.3.3.2 pH 值对萃取率的影响

取定量的浸出液,用体积比为 2.5%TOA、1.5%TBP 和 96%磺化煤油萃取剂,在相比 (O/A) =1:3 下,对浸出液振荡萃取 2min,澄清 5min。考察 pH 对钒萃取率的影响,实验结果如图 3-1。

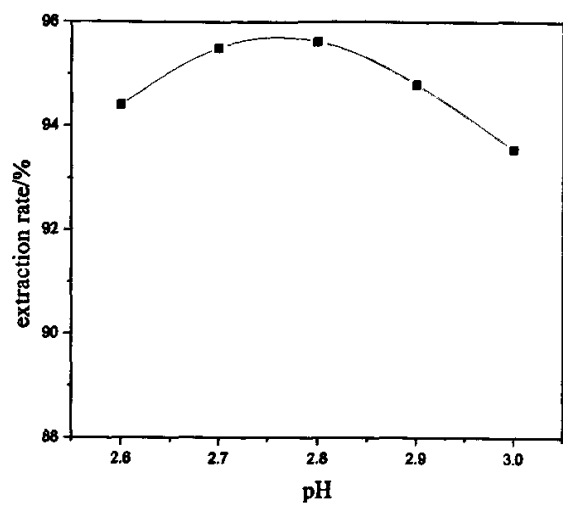


图 3-1 溶液 pH 值对萃取率的影响
现象：有少量乳化物，两相分层不快

图 3-1 表明，钒的萃取率先随着 pH 值增大而升高，因为 TOA 碱性萃取剂，随着水相的 H⁺浓度降低，TOA 与酸反应也随之减少，使得更多的 R₃N 基团去萃取钒，另一方面对 TOA 产生了一定的皂化作用，能使其与浸出液形成微乳液体系，增大萃取有效接触面积从而使提高萃取率。但当 pH 值达到 2.8 之后，萃取率随着 pH 值的增大而减小，这是因为浸出液杂质 Fe³⁺开始产生微量沉淀吸附了部分钒离子，造成钒的损失，导致钒浸出率的下降。因此，调节浸出液的 pH 值以 2.8 左右为最佳。

3.3.3.3 相比对萃取率的影响

取定量的浸出液将 pH 值调到 2.8，用 2.5%TOA、1.5%TBP 和 96%磺化煤油作萃取剂，对浸出液振荡萃取 2min，澄清 5min。考察相比对钒萃取率的影响，实验结果如表 3-10。

表 3-10 相比对萃取的影响				
编号	相比 (O/A)	萃余液钒浓 度/g·L ⁻¹	萃取率/%	现象
1	1:1	0.08	97.4	乳化严重，两相分层较慢
2	1:2	0.11	96.6	混合液部分乳化，两相分层较慢
3	1:3	0.13	95.8	混合液部分乳化，两相分层较快
4	1:4	0.16	95.0	少量乳化，两相分层迅速
5	1:5	0.18	94.2	少量乳化，两相分层迅速

表 3-10 表明，相比对萃取率的影响不是很大，只要在有机相容量范围内的

萃取率均较高,但相比队乳化及两相分层有影响,当相比增大时乳化程度和分层都得到了改善。应用时宜采用较大相比,有效利用萃取剂的容量,从而降低萃取剂损失。因此,将萃取相比定为 1:4。

3.3.3.4 萃取级数对萃取率的影响

用 2.5%TOA、1.5%TBP 和 96%磺化煤油作萃取剂,在相比 (O/A)=1:4, pH=2.8 下对浸出液进行多级萃取,测定其最大萃取率。结果如表 3-11。

表 3-11 萃取级数对钒萃取率的影响

萃取级数	萃余液钒浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	总萃取率/%
1	0.16	95.0
2	0.12	96.5
3	0.07	97.8

表 3-11 表明,第一次萃取时钒的回收率即达到 95%,尾液浓度降至 0.16g/L,但经第二次、三次萃取后,回收率增加不大,仅增加 2.8%,尾液浓度降为 0.07g/L。显然通过增加级数来提高回收率的意义不大。

3.3.3.5 反萃

以 Na_2CO_3 和 NaOH 溶液为反萃剂,在相比 (O/A) 2:1, pH>12 的碱性条件下分别对最优萃取条件下所得的萃取液进行反萃,结果如表 3-12 所示。(萃取最优条件: pH=2.80 , O/A=1:4 , 萃取剂配比 2.5%TOA、1.5%TBP 和 96%煤油)

表 3-12 反萃剂的组成及浓度对反萃率的影响

反萃剂组成		一级反萃率/%	二级反萃率/%	总反萃率/%
种类	浓度/ mol/L			
Na_2CO_3	0.1	62.5	24.7	87.2
	0.3	87.6	9.5	97.1
	0.5	95.4	2.9	98.3
	0.7	97.3	2.4	99.7
NaOH	0.25	92.8	4.1	96.9
	0.5	92.4	4.5	96.9
	1	92.4	5.0	97.4

表 3-12 表明,碱性条件下通过两级反萃时, Na_2CO_3 和 NaOH 的反萃效果均较好,但试验中发现 NaOH 反萃时有机相分层情况不如使用 Na_2CO_3 理想。经多次实验发现,其反萃始终不彻底,且影响萃取剂循环使用效果,若进行多段反萃又

增加了操作成本。因此宜用 $0.5\sim 0.7\text{mol/L}$ 的 Na_2CO_3 进行反萃, 所得反萃液可直接用于沉钒。

3.4 小结

(1) 采用P204体系萃取时, 浸出清液在萃取之前必须先用NaOH先将pH值调到2.5左右, 然后加入适量铁粉搅拌使得 $\text{pH}=2.7$, 浸出液中的五价钒和三价铁还原成四价钒和二价铁使之易被萃取分离。然后用配比为75%磺化煤油+25%P204的萃取剂, 在相比 $(\text{O}/\text{A})=1:2$; 接触时间为3min; 静置时间为6min条件下进行6级萃取, 萃取率高达91.79%。反萃时, 用 1.5mol/L 硫酸在反萃相比 $(\text{O}/\text{A})=5:1$ 、接触时间15min条件下, 进行3级反萃, 反萃率可达97.27%, 使得钒溶液从 3.87g/L 富集到 30.49g/L 且分离了大多数杂质, 反萃液氧化后可用于沉钒。

(2) 采用TOA体系萃取时, 浸出清液在萃取之前只要加入氨水将pH调到2.7~2.8之间, 然后用配比2.5%TOA+1.5%TBP+96%的煤油的萃取剂, 在相比 $(\text{O}/\text{A})=1:4$; 接触时间为2min, 静置时间5min条件下进行1级萃取, 萃取率高达95%。反萃取时, 用 $0.5\sim 0.7\text{mol/L}$ 的 Na_2CO_3 在反萃相比 $(\text{O}/\text{A})=2:1$, 进行2级反萃, 反萃率可达98%以上, 反萃液可直接用于沉钒。

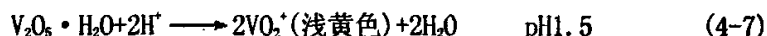
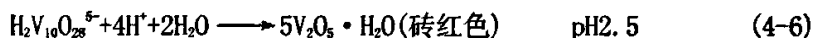
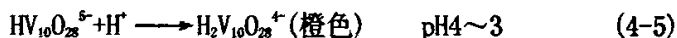
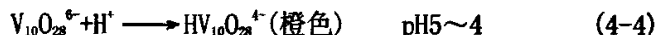
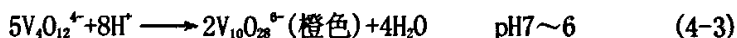
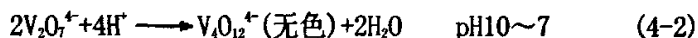
(3) 研究表明, TOA-TBP-磺化煤油体系比 P204-磺化煤油体系在萃取氧化焙烧-酸浸液中钒时具有更好的效果, 并且可以简化工艺。唯一不足的是采用TOA体系萃取时有轻微的乳化现象。

第四章 沉 钒

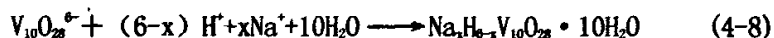
4.1 沉钒原理

通过三正辛胺 (TOA) 体系萃取-反萃后, 钒在反萃液中主要以 V^{5+} 的形式存在。沉钒就是在含钒反萃液中, 调节溶液 pH 值, 在加热和不断搅拌的条件下加入氨盐使其生成溶解度很小的钒酸铵而析出钒的沉淀物的过程。

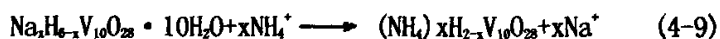
钒在溶液中的存在形式随溶液 pH 值以及钒的浓度不同而不同, 主要存在以下平衡反应^[59]:



可以看出, 当 $2 < \text{pH} < 3$ 时, 钒主要以五氧化二钒 ($V_2O_5 \cdot H_2O$) 的形式存在, 此 pH 值范围内钒会自动以 $V_2O_5 \cdot H_2O$ 形式沉淀, 但由于存在水解平衡, 钒的沉淀率较低。当 $3 < \text{pH} < 7$ 时, 钒主要以多钒酸根 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 的形式存在, 弱酸性条件下水解沉钒时, 钒将以十钒酸盐形式沉淀。十钒酸盐生成碱金属盐对阳离子的选择顺序为: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ ^[59], 由于钠离子与十钒酸根离子的结合能力大于氢离子, 故从反萃液中水解沉淀的红饼常含有钠离子, 沉淀形式可表示为 $Na_xH_{6-x}V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$, 式中 x 随沉钒条件的不同而变化, 一般 $0 < x < 2$ 。沉淀过程所发生的反应可表示为:



由于沉淀产物十钒酸盐含有化学结合的钠, 它会影响最终产品 V_2O_5 的纯度, 所以须将沉淀产物所含的钠除去^[60]。所以, 通过往溶液中加入铵盐, 在有铵离子存在时, 由于铵离子与十钒酸根结合力大于钠离子, 可以将钠离子替换下来生成多钒酸铵:



所以, 选择以多钒酸铵形式沉钒在保证产品质量方面具有很大的优势。以下试验主要考察初始钒含量、pH 值、 NH_4Cl 加入量、沉淀时间以及温度对钒沉淀率

的影响。

4.2 沉钒的结果及分析

4.2.1 NH_4Cl 加入量对沉钒率的影响

在 $\text{pH}=2.5$ ，初始钒含量为 20g/L ，温度为 90°C ，搅拌沉钒 2h ，考察 NH_4Cl 加入量对沉淀率的影响。 NH_4Cl 加入量用加铵系数 $K^{[61]}$ 表示：

$$K = \frac{\text{NH}_4\text{Cl加入量(g)}}{\text{沉钒液中V}_2\text{O}_5\text{量(g)}} \quad (4-10)$$

实验结果如图 4-1 所示。

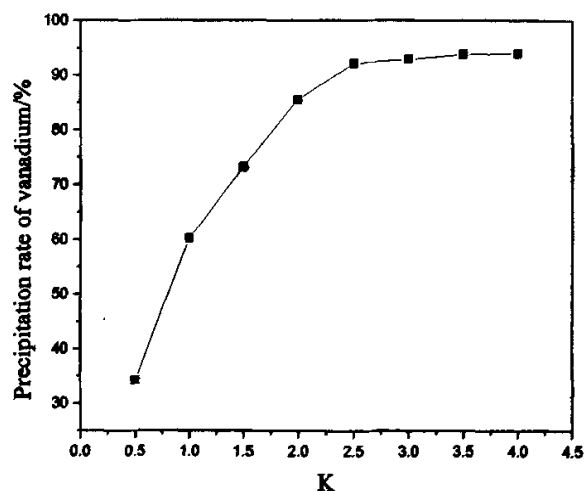


图 4-1 加铵系数对沉淀率的影响

图 4-1 表明，沉淀率随 NH_4Cl 加入量增大而提高。在 K 值较低的情况下，沉淀率提升比较明显，当 K 达到 2.5 时沉淀率为 90.2% ，之后再增加铵盐用量，虽然沉淀率仍有提升，但是效果不明显。由图还可以看出，在 K 值在 1.5 以下时，沉淀率很低，这与许多文献^[49, 60, 61]报道的水浸液沉钒时的 $K=0.7\sim 1.0$ 有很大的差异。这是由于文献中的是酸性反萃液体系，使用了氨水调节 pH ，可以减少 NH_4Cl 的用量，而 TOA 的反萃液是碱性的，无需加氨水调节 pH ，所以 NH_4Cl 的用量增大。因此，选择 $K=2.5$ 为最佳的加铵系数。

4.2.2 pH 值对沉钒率的影响

在初始钒含量为 20g/L ，温度为 90°C ，加铵系数为 2.5 的条件下，搅拌沉钒

2h, 考察沉钒液的 pH 对沉淀率的影响, 结果如图 4-2。

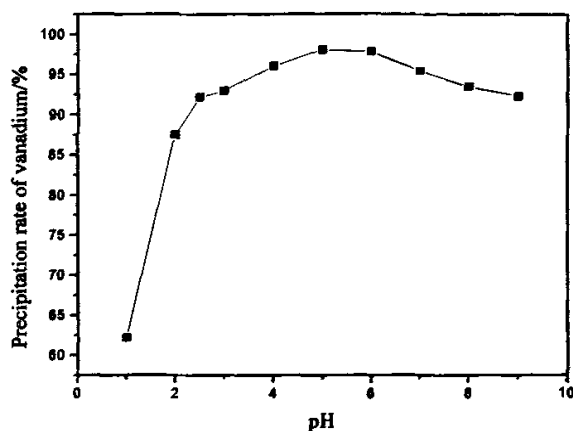


图 4-2 pH 值对沉淀率的影响

图 4-2 表明, pH 值对沉淀率影响很大, 在 $\text{pH}=1.5$ 时沉淀率仅为 60% 左右, 这是因为在溶液 $\text{pH}=1.5$ 左右, 钒在溶液中主要以 VO_2^+ 离子形式存在, 在水解平衡下沉淀产物有可能会重新溶解进入溶液导致沉淀率降低。当 $2 < \text{pH} < 4$ 之间, 沉淀率随着 pH 值的上升急剧增大, 这是因为溶液中的离子平衡由式 (4-7) 所示转变为式 (4-5), 钒转化为多钒酸形式, 易于沉淀。当 $\text{pH}=5 \sim 6$ 时沉淀率达到最高 (98%), 而且基本无变化, 沉淀产物稳定的以多钒酸盐形式析出, 当 pH 值大于 7 时沉淀率开始下降, 当 $\text{pH}=9$ 时沉淀率为 92.3%。并且低 pH 沉淀产物为砖红色粉末, 主要为五氧化二钒; $\text{pH}=5 \sim 7$ 时沉淀为金黄色, 是多钒酸铵; pH 大于 7 时生成的产物为白色, 是偏钒酸铵的颜色。可见 pH 值在沉钒时不仅影响沉钒率的大小, 而且由于溶液中各种离子的平衡关系, 导致不同 pH 值下钒的沉淀形式有明显的不同^[57]。低 pH 下沉淀率不高, 高 pH 下沉淀偏钒酸铵虽然沉淀率较高, 但是铵在偏钒酸铵中含量比在多钒酸铵中铵的含量大, 使得加铵系数 K 增大, 升高成本。因此, 选择 $\text{pH}=5$ 为最佳的沉钒 pH 值。

4.2.3 初始钒含量

在 $\text{pH}=5$, 温度为 90°C , 加铵系数为 2.5 的条件下, 搅拌沉钒 2 小时, 考察初始沉钒液的钒含量对沉淀率的影响, 结果如图 4-3。

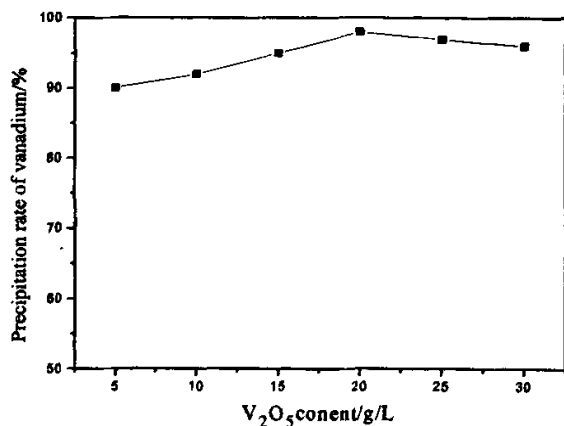


图 4-3 初始沉钒液钒含量对沉淀率的影响

图 4-3 表明, 总体来说, 钒含量对沉淀率影响不大。钒含量较低时, 沉淀率随钒含量的增加上升, 钒含量达到 15g/L 以上后沉淀率变化不大, 钒含量在 20g/L 左右时沉淀率达到最大为 98%, 之后略有下降。根据晶体学观点^[38], 含钒溶液中钒的浓度越高, 钒沉淀时晶核生成速度越快, 沉淀初期反应速度也越快。由于沉淀晶核的生成速度快导致晶体结构不完整, 使红饼的颗粒不紧密, 包含的水份和杂质较多。反之, 如果溶液钒含量太低, 红饼中五氧化二钒含量会提高, 但是沉淀速度慢, 时间长, 从经济效益上讲不合算, 所以, 选择 15~20g/L 的钒含量的含钒溶液进行沉钒是比较合适的工艺条件。

4.2.4 沉淀时间

在 pH=5, 初始钒含量为 20g/L, 温度为 90℃, 加铵系数为 2.5 的条件下搅拌沉钒, 考察沉钒时间对沉淀率的影响, 结果如图 4-4。

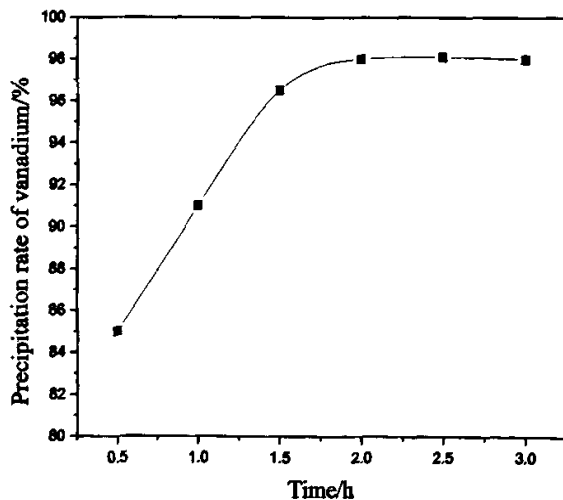


图 4-4 沉淀时间对沉淀率的影响

由图 4-4 可见, 该沉淀反应速度很快, 沉淀 1h 已经达到 90% 以上的沉淀率, 这是由于选择的含钒液浓度较高, 导致反应较快的缘故。在 1.5h 以前, 随时间增加, 沉淀率上升明显, 1.5h 以后沉淀率上升缓慢, 2h 时沉淀率达到 98%。之后沉淀率随时间变化不大。由此可知, 在所设反应条件下, 沉淀反应的晶核产生阶段较短 ($<30\text{min}$), 在 1.5h 内, 是反应的基本稳定阶段 (大量产生晶核)^[62]。因此, 将沉钒时间定为 2h。

4.2.5 沉淀温度

钒的沉淀反应需要在加热下进行。文献指出^[48], 在无其他杂质离子存在的含钒溶液中, 一定的钒浓度及酸度下, 温度每增加 10°C , 钒水解沉淀速度可提高 1.6~2 倍。在常压, 加铵系数为 2.5, 沉钒时间 2h, $\text{pH}=5$ 的条件下, 对初始钒含量为 20g/L 进行沉钒。考察温度对沉淀率的影响, 结果如图 4-5。

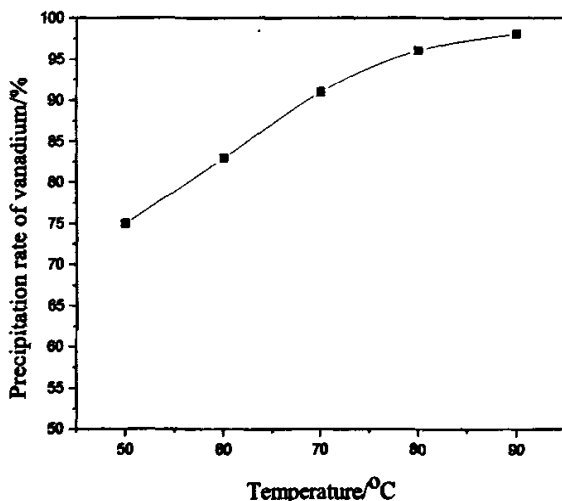


图 4-5 温度对沉淀率的影响

由图 4-5 可以看出, 在实验的温度区间内, 随温度上升, 沉淀率增大, 在 80°C 后, 沉淀率增长有所减缓。应当说明, 在温度过低时 (如 50°C), 反应速度较慢, 2h 的沉钒时间也许不能保证该沉淀率即为该条件下最终的沉淀率; 温度较高时, 反应很快, 沉淀物在短时间内形成大量晶核, 一方面推动反应进行, 另一方面以吸附溶液形式带走一部分钒, 使得检测的沉淀率提高, 同时可以明确的是, 随着沉淀对溶液的夹带, 杂质量也会增大。所以, 考虑到反应速度以及设备, 沉钒温度在 80°C 以上即可。

4.2.6 产品检验

在 pH=5, K (加铵系数)=2.5, 温度为 90℃ 条件下沉钒 120min, 将得到的多钒酸铵洗涤, 烘干, 并在马弗炉中 500℃ 煅烧, 得到五氧化二钒粉末, 产品采用 ICP 检测结果如下表, 质量达到国家标准。

表 4-1 产品质量与国家标准对比							
元素	V ₂ O ₅	Fe	P	S	As	Si	Na+K
分析结果/%	98.5	0.06	0.023	0.04	0.01	0.1	0.5
国家标准 (GB3283-87)/%	98	0.3	0.05	0.03	0.02	0.25	1.0

4.2.7 该工艺的适用性和经济性分析

采用该工艺提钒可制得纯度达98.5%的五氧化二钒。提取过程中, 采用苛化泥作焙烧添加剂, 既集废为宝, 又解决了环境污染问题, 实现了钒冶炼过程的绿色化学; 采用TOA体系作萃取剂, 萃取率高工艺简单, 且消耗少又可以回收利用这是一种新型环保的提钒工艺。采用该工艺从硅质岩钒矿中提取五氧化二钒的成本构成见表4-2。

表4-2 成本构成 (按1tV ₂ O ₅ 计)							
项目	消耗/t	t/元	金额/元	项目	消耗	单价/元	金额/元
钒矿	125	11	1375	电	700/kW·h	0.66	4620
苛化泥	16	40	640	环保			2000
H ₂ SO ₄	1	400	400	工资			3000
氨水	0.6	400	240	劳保			2000
TBP	0.015	15800	237	易耗品			4000
TOA	0.025	32500	812	折旧			3000
NH ₄ Cl	4	1180	4720	其他			6000
煤	21	150	3150	合计			36194

目前, GB3283-87 化工牌号的五氧化二钒售价达 10~12 万元/t, 而生产每吨五氧化二钒费用在 4 万左右, 其经济效益十分显著。因此, 无论是从适用性还是经济性上来考虑, 采用该工艺从硅质岩钒矿中提取五氧化二钒都是非常有意义和价值的。

4.2 小结

(1) 硅质岩钒矿酸浸液经过萃取—反萃取流程后,可以通过加入铵盐直接沉淀出多钒酸铵,对于含钒在 18~21g/L 的溶液,沉钒率大于 97%,产品纯度达到国家标准。

(2) 使用铵盐在酸性条件下沉钒的最佳工艺条件是: pH=5, K (加铵系数) =2.5, 温度为 90℃, 时间 120min。

(3) 本实验可以看作是硫酸铵与氯化铵共同作用沉淀多钒酸铵,在硫酸根与盐酸根共同作用下的沉钒机理还需进一步探讨。

第五章 总结及硅质岩钒矿提钒发展建议

5.1 总结

1、通过对硅质岩钒矿的直接酸浸和氧化焙烧—酸浸对比实验表明,对于河南某钒业有限公司的硅质岩钒矿,采用直接酸浸提钒方法并不适用。在改变了多种工艺条件的情况下,钒的浸出率始终达不到25%。不能满足提钒工业中所要求的浸出率至少在40%以上的要求。而采用氧化焙烧—酸浸工艺大大的提高了钒的浸出率。氧化焙烧的最优条件为:焙烧添加剂为苛化泥、添加量为6%、焙烧温度为850℃、焙烧时间为3h,钒的浸出率高达65%以上。

2、采用苛化泥作焙烧添加剂,既解决了生产中的废气污染问题,又能综合利用资源,具有成本低、无污染等优点,有良好的经济效益、环保效益和社会效益。

3、硅质岩钒矿酸浸结果显示,钒的浸出率随浸出液中硫酸用量提高而增加,高温对浸出率有利,浸出率在一段时间后达到最大值,最佳浸出工艺条件为:矿样粒度 80 目,在 80℃温度下用质量浓度为 10%的 H_2SO_4 ,液固比为 2:1,搅拌浸取 3h,钒的浸出率可以达到 75%以上。

4、酸浸液中钒的萃取试验表明:TOA—TBP—磺化煤油体系比 P204—磺化煤油体系在萃取硅质岩钒矿氧化焙烧—酸浸液中的钒具有更好的效果,并且可以简化工艺。采用 TOA 体系萃取时,浸出清液在萃取之前只要加入氨水将 pH 调到 2.7~2.8 之间,然后用配比 2.5%TOA+1.5%TBP+96%的煤油的萃取剂,在相比(O/A)=1:4;接触时间为 2min,静置时间 5min 条件下进行 1 级萃取,萃取率高达 95%。反萃取时,用 0.5~0.7mol/L 的 Na_2CO_3 在反萃相比 (O/A)=2:1,进行 2 级反萃,反萃率可达 98%以上,反萃液可直接用于沉钒。

5、硅质岩钒矿酸浸液经过萃取—反萃取流程后,可以通过加入铵盐直接沉淀出多钒酸铵,对于含钒在 18~21g/L 的溶液,沉钒率大于 97%,产品纯度大于 98%,达到国家标准(GB3283-87)。使用铵盐在酸性条件下沉钒的最佳工艺条件是: pH=5, K (加铵系数)=2.5, 温度为 90℃, 时间 120min。

5.2 硅质岩钒矿提钒发展建议

1、提高钒矿的钒品位

提高钒矿的钒品位是提高转化率、增加产量、降低成本的主要途径。初步推算:年生产能力500t的钒厂,矿石钒品位提高0.1%,则生产量提高100t,吨

钒生产成本降低1 000元。选择 V_2O_5 含量较高($\geq 1\%$)的硅质岩钒矿是进行酸浸提钒的首要条件。

2、新工艺流程研究

在我国,硅质岩钒矿中的钒几乎全部赋存在水云母(伊利石)、高岭石等粘土矿物中,与铝、钾、铁呈类质同象存在于矿物晶格里,给提钒工艺带来了极大的困难。因此,开展新的提钒工艺流程研究,适应硅质岩钒矿提钒工艺发展需要是十分必要的。

3、钒厂生产工艺改造

目前,国内小钒厂采用平窑钠化焙烧—水浸提钒工艺流程,钒总回收率只有45%,而且对环境污染严重。因此,在现有的设备基础上对钒厂的工艺进行合理的改造,提高生产效率,降低成本,减少对环境的污染。

参考文献

- [1] 孙智勇. 浙江石煤钒赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16:99-100
- [2] 谭若斌. 国内外钒资源的开发利用[J]. 钒钛, 1994, 25 (5) :4-11
- [3] 蔡晋强. 石煤提钒在湖南的发展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 144 (6) :42-49
- [4] 蒋馥华, 张萍. 从废钒催化剂中回收 V_2O_5 [J]. 环境保护, 1994, 7:41-44
- [5] 孙德功, 任知忠等. 废钒催化剂中五氧化二钒回收新工艺[J]. 河南大学学报(自然科学版), 1994, 24 (4) :1-5
- [6] 许碧琼. 从废钒触媒中回收钒氧化物[J]. 化工进展, 2002, 21 (3) :200-202
- [7] 许菱, 许孙曲. 从软沥青燃料灰中回收钒与镍[J]. 稀有金属快报, 2000, 3:11-12
- [8] 任学佑. 金属钒的应用现状及市场前景[J]. 世界有色金属, 2004, 2:34-36
- [9] R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi. Processing of vanadium: a review[J]. Minerals Engineer, 2003 (16) :793-805
- [10] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 4(16):1-10.
- [11] 任学佑. 稀有金属钒的应用现状及市场前景[J]. 稀有金属, 2003, 27 (6) :809-812
- [12] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 6 (141) :58-61
- [13] 赵天从著. 有色金属提取冶金手册[M], 稀有高熔点金属. 北京:冶金工业出版社, 1999
- [14] 陈镇源. 世界钒工业的发展现状及前景[J]. 稀有金属, 1991, 15(2) :128-131
- [15] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22 (1) :16-20
- [16] 汪会生. 石煤提钒钠化焙烧技术分析[J]. 矿业工程, 1994, 14 (2) :49-52
- [17] 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
- [18] 刘波, 童庆云, 李国良. 氧化焙烧法回收废钒触媒中的钒[J]. 四川大

学学报, 2002, 3(2):113-117

[19] 贺洛夫. 从石煤中提取五氧化二钒[J]. 无机盐工业, 1996, (6):39-40

[20] 杨芝兰, 董建华, 冯继燕. 石煤钒矿提精五氧化二钒的研究[J]. 西安冶金建设学院学报, 1993, 25 (1) :105-110

[21] 张中豪. 钙化焙烧冶炼 V_2O_5 新工艺研究[J]. 新技术新工艺, 1999, 3 (3) :23-28

[22] 陈中军, 申小清, 庞锡涛. 浙川钒矿钠化焙烧工艺条件研究[J]. 无机盐工业, 1998, 24 (6) :15-18

[23] 张中豪. 原生钒矿轮窑钠化焙烧生产工艺的研究[J]. 金属矿山, 1999, 279: 34-38

[24] 罗彩英. 石煤提钒新工艺研究[J]. 湖南冶金, 1997, 39 (4) :5-8

[25] 陆芝华, 周邦娜. 石煤氧化焙烧—稀碱溶液浸出提钒工艺研究[J]. 稀有金属, 1994, 18 (5) :321-327

[26] 宾智勇. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁钒钛, 2006, 27(1) :21-26

[27] 邹晓勇, 田仁国. 含钒石煤复合添加剂焙烧法生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 湖南冶金, 2005, 33(5) :2-5

[28] 邹晓勇, 欧阳玉祝. 含钒石煤无盐焙烧酸浸生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 化学世界, 2001, 141 (3) :117-119

[29] 邹晓勇, 欧阳玉祝. 石煤钒矿无盐焙烧过程和设备的研究[J]. 无机盐工业, 2000, 32 (1) :32-35

[30] 李晓健. 酸浸—萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3) :21-23

[31] 易健民, 阎建辉, 高迪群, 等. 钒冶炼焙烧添加剂选择研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1994, (116) :5-9

[32] 肖松文, 梁经东. 钠化焙烧提钒机理研究的新进展[J]. 矿冶工程, 1994, 14 (2) :53-55

[33] 曹洪文, 刘纯厚, 张寿涛. 碱处理铁水的研究[J]. 化工冶金, 1995, 6 (1) :1-7

[34] 许允元. 钠盐处理含钒铁水界面氧位的研究[J]. 冶金学报, 1999, 12 (8) :17-21

[35] M.Tikkanen. Extractive Metallurgy of Refractory Metals[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2002, 24 (9) :125-129

[36] 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(下册)[M]. 北京:人民教育出版社, 1980

- [37] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992
- [38] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998
- [39] 张小云, 田学达. 石煤提钒湿法工艺的动力学研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2005, 27 (2) :104-107
- [40] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 141:58-61
- [41] R. F. Gur'eva, S. B. Savvin. Selective Sorption-Spectrometric Determination of Nanogram Amounts of Vanadium(IV) and Vanadium(V) [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2001, 56(10): 1032-1036
- [42] 孙淑媛, 孙龄高, 殷齐西, 等著. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998
- [43] M. Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Oxford Pergamon Press, 1966
- [44] G. M. 里特瑟, A. W. 阿什鲁布克著. 溶剂萃取原理和在冶金工艺中的应用[M]. 北京:原子能出版社, 1979
- [45] P. T. Brooks, I. L. Nichols, G. M. Potter. Vanadium Recovery from Dolomitic Nevada Shale. Paper presented at Annual AIME Meeting, New York, Feb. 1971, Paper No. A71-51
- [46] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985
- [47] D. W. Agers. U. S. Patent 3, 415, 616(1968)
- [48] 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) :175-181
- [49] 张云, 范必威, 彭达平, 等. 从石煤酸浸液中萃取钒的工艺研究[J]. 成都理工学院学报, 2001, 28(1) :107-110
- [50] 范才贵. 从石煤沸腾炉渣酸浸液中溶剂萃取钒、铈、铀试验研究[J]. 矿产综合利用, 1990, (2) :4-8
- [51] 宋瑞炎. 从高钙质煤灰渣中综合回收钒、铈、铀的工艺探索[J]. 矿产综合利用, 1981, (2) :1-7
- [52] 周克华, 陈基禄. 某地含钒、铈、褐铁矿石综合利用[J]. 矿产综合利用, 1983, (4) :8-11
- [53] 刘波, 冯光照, 黄祥玉, 等. 用N263从钒溶液中回收钒[J]. 化学研究与应用. 2003, 15(1) :54-57
- [54] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3) :21-25
- [55] M. A. Hughes, K. Lpinmoroti. 用 D2EHPA 从酸性硫酸盐介质中萃取钒

(IV) 的动力学[A]. 《湿法冶金》编辑部, ISEC' 83 国际溶剂萃取会议译文集, 北京, 《湿法冶金》编辑部, 1986, 126-130

[56] 胡之德, 关祖京著. 分析化学中的溶剂萃取[M]. 北京: 科学出版社, 2001

[57] R. J. H. CLARK, Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 13, P. 519, Pergamon Press, 1973

[58] 陈厚生. 化工百科全书[M], 第四卷: 钒化合物. 北京: 化学工业出版社

[59] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985

[60] 李中军, 庞锡涛. 弱酸性铵盐沉钒工艺条件研究[J]. 郑州大学学报 (自然科学版), 1994, 26 (3): 83-86

[61] 张云, 范必威, 彭达平. 从酸浸石煤的萃取液中沉淀多聚钒酸铵[J]. 稀有金属, 2001, 25 (2): 157-160

[62] 李大标. 酸性铵盐沉钒条件实验研究[J]. 过程工程学报, 2003, 3 (1): 53-56

致 谢

本文是在导师古映莹教授的悉心指导下完成的，导师严谨的治学精神、高尚的品格深深地影响了我，使我掌握了科学的研究方法，她的精心指导和耐心教导，我才得以完成我的学业。在此，我向辛勤的导师表示衷心的感谢。

在攻读学位期间，本人得到周建良副教授和钟世安副教授的无私帮助和细心的教导，在此一并表示感谢。同时，我还要感谢实验室的宋丰轩、彭穗、冯圣生、秦利平、李娟等同学给予我的帮助和支持。

最后，我要感谢我的家人，是他们在背后默默地支持我，在精神上和物质上给予我极大的支持和鼓励，在此，表示由衷的感谢。

攻读学位期间主要研究成果

- [1]古映莹, 庄树新, 钟世安, 等. 硅质岩钒矿中提取钒的无污染焙烧工艺[J], 稀有金属, 2007, 31(1) :102—106