

钙对钒渣提钒的影响

王金超

(攀枝花钢铁研究院,四川 攀枝花 617000)

摘要:分析了攀钢钒渣的物理、化学性质,研究了钒渣焙烧、浸出过程的工艺参数对钒回收率的影响规律,优化工艺条件用于钒氧化物生产。

关键词:钒渣;焙烧;浸出;钒氧化物;回收

Effect of Calcium on Leaching of Vanadium from Vanadium slag

WANG Jin-chao

(Pan-zhi-hua Iron & Steel Research Institute, Pan-zhi-hua Sichuan 617000, China)

Abstract: The physical property and Chemical property of Vanadium slag were analyzed. The influences of roasting of vanadium slag and technological parameters of leaching process on recovery of vanadium have been researched in more detail. The technological conditions used in production process of vanadium oxides were optimized.

Key words: Vanadium slag; Roasting; Leaching; Vanadium oxide; Recovery

0 前言

世界上生产钒渣的国家有:俄罗斯、南非、新西兰和中国。国内生产钒渣有三家公司:攀钢、承钢和马钢(马钢已于1990年停产)^[1]。用钒渣生产钒化合物主要工艺过程是:原料破碎、球磨、配入添加剂混合、焙烧、浸出、沉淀和热处理。

为了提高钒渣产量,1995年攀钢由雾化提钒改为转炉提钒,通过近几年的生产,产量不断增加。但转炉钒渣中的CaO含量较雾化钒渣增加1.5%左右,而V₂O₅含量却减少1%左右。这样给下游工序,钒渣生产钒氧化物的提取带来了一定的影响;钒焙烧转化率降低、提钒尾渣含钒量增加等问题。文章针对上述问题进行了试验研究,分析钒渣物理化学组成及其影响,用于指导生产。

1 钒渣质量的影响

钒渣是生产钒氧化物的主要原料之一,其质量直接影响提取钒氧化物的工艺技术指标。

1.1 钒渣化学成分

国内外钒渣、攀钢钒渣化学成分比较列于表1。

文献^[2,3]认为:钒渣中CaO对焙烧转化率影响极大,因为在焙烧过程中易与V₂O₅生成不溶于水的钒酸钙CaO·V₂O₅或含钙的钒青铜CaV₁₂O₃₀,CaO的质量分数每增加1%就要带来4.7%~9.0%的V₂O₅损失。具体的影响程度与钒渣中的钒含量也有关系。V₂O₅/CaO比值越高,影响程度就越小,V₂O₅/CaO小于9时影响就比较明显。表1可见,攀钢转炉钒渣V₂O₅/CaO约在8.5左右,焙烧时对钒转化率存在着一定影响。

1.2 钒渣的物理组成

攀钢转炉钒渣和雾化钒渣的物相分布见表2。

表2的分析结果表明,攀钢转炉钒渣的物相特点是硅酸盐粘结相较多,有时出现辉石和独立的石英相。出现钛铁尖晶石,说明有攀钢高炉渣混入钒渣。

收稿日期:2004-03-17

作者简介:王金超,男,高级工程师,长期从事钒钛冶金工艺研究、纳米钒及钒化合物新产品的研制与开发。

表 1 钒渣成分比较 / %

钒渣来源	V ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	P	MgO	MnO	MFe	ΣFe
海威尔德公司	25	16	3		3	4	9~12	26~32
新西兰钢铁公司	18~22	20~22	1.0~1.5	0.02~0.05	-	-	6~9	25~54
下塔吉尔公司	15~22	17~18	1.2~1.5	0.03~0.04	-	9~20	9~12	26~32
丘索夫冶金公司	14~17	18~20	0.7~1.5	0.04	6~10	5~9	26~32	-
承 钢	10~12	18~20	0.7~0.8	0.03~0.07	1.10	2.64	20~22	32~36
攀钢雾化渣	17~19	16~18	0.3~1.1	0.06~0.09	1~5	8~10	20~30	35~45
攀钢转炉渣	16~18	15~17	1.5~2.5	0.13	3~5	8~10	10~20	32~40

表 2 攀钢钒渣物相分析

攀钢雾化钒渣	攀钢转炉钒渣
钒铁尖晶石	钒铁尖晶石
钒锰尖晶石	钒锰尖晶石
铁橄榄石	钛铁尖晶石
金属铁	金属铁
	钙辉石
	石英

表 3 钒渣化学成分 / %

成 分	V ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	P	MgO	MnO
钒 渣	17.56	2.33~2.75	14.54~18.01	0.050	2.53~3.82	10.11~10.25
尾 渣	2.14	—	—	—	—	—

焙烧添加剂为分析纯 Na₂CO₃、NaCl、Na₂SO₄ 浸出液澄清剂为 CaCl₂

2.2 试验方法

(1) 配料:按钒渣中 V₂O₅ 含量进行配碱,碱比 V₂O₅ 与钠盐重量比为 1 1.0、1 1.2、1 1.4、1 1.6;钒渣 尾渣 = 100 30。

(2) 钠盐种类及其配比:单一添加剂 (100 % Na₂CO₃);复合添加剂 1 (80 % Na₂CO₃ + 20 % NaCl);复合添加剂 2 (80 % Na₂CO₃ + 20 % Na₂SO₄)。

(3) 焙烧温度和时间:使用 DRZ-9 调节式测温控制器,控制 SX₂10-13 型箱式电阻炉,进行钒渣焙烧试验。配制好的焙烧物料 300 入炉、经 90min 均匀分别升温 770、800、830。设定的升温速率为:间隔 15min 分别升温 78、82~83、88~89。升至设定的温度后均保温 30min 出炉。

(4) 浸出:浸出时间 30min、液 固 = 4 1、温度 95、CaCl₂1.5g/L。

2.3 试验结果

2.3.1 焙烧条件

在不同种类的钠盐碱比条件下,焙烧温度 770 的试验结果见图 1、焙烧温度 800 的试验结果见图 2、焙烧温度 830 的试验结果见图 3、

2 试验结果及分析

2.1 试验原料

试验所用精钒渣和尾渣为攀宏公司生产用料,化学成分见表 3。

焙烧温度 800,碱比 1.4 (80 % Na₂CO₃ + 20 % NaCl) 条件下,不同焙烧时间试验结果见图 4。

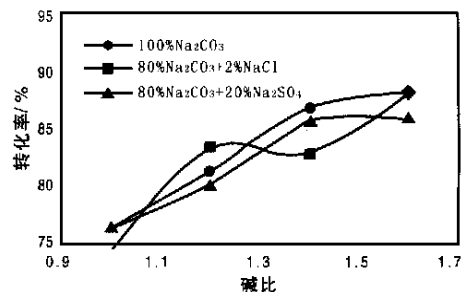


图 1 770 焙烧试验结果

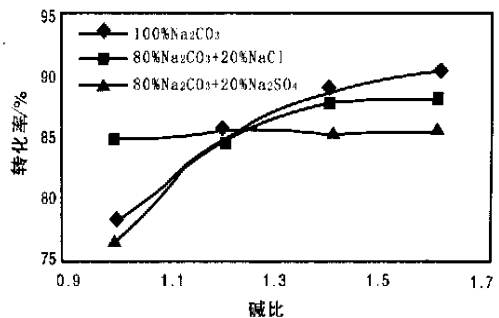


图 2 800 焙烧试验结果

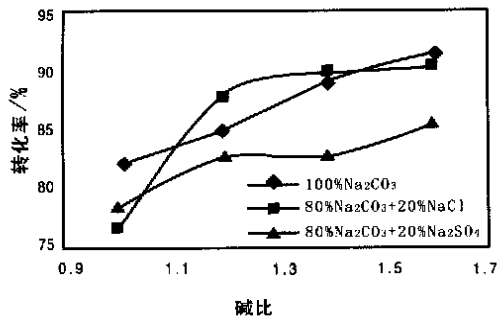


图3 830 °C 焙烧试验结果

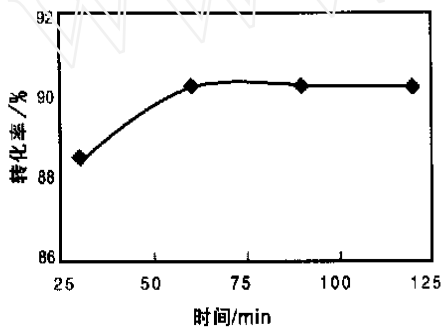


图4 焙烧时间试验结果

由图1、2、3的试验结果可见,三种钠盐添加剂随着碱比的增加和温度的升高,焙烧转化率均有所提高,效果较好的是100% Na₂CO₃和80% Na₂CO₃+20% NaCl。碱比1.6、温度800、使用上述两种添加剂,焙烧转化率>90%。虽然在设定的条件下,增大碱比或提高温度,生成的钒酸钠相对增多,同时低熔点的产物也在增加。会使炉料发粘,将造成炉料粘结而使生产不能顺行。碱比1.4、温度800,使用上述两种添加剂,焙烧转化率在87.92~88.82%之间波动,能够保证生产正常进行,是比较合适的焙烧操作条件。

焙烧时间是指钒渣中的钒与钠盐生成可溶性钒酸钠所经过的时间。图4试验结果表明,在设定的操作条件下焙烧30~60min,焙烧转化率在88~90%之间,继续延长时间转化率增加不明显。高温段的焙烧时间控制在30~60min为宜。

2.3.2 浸出条件

三种类型钠盐添加剂,碱比为1.0、1.2、1.4、1.6,按照设定的焙烧条件,800保温1h进行焙烧操作,得到的熟料作为浸出物料,浸出试验结果

见表4。

由表4可见,复合添加剂碱比在1.0~1.4时,单一添加剂碱比在1.0~1.2时,浸出液pH值在8~9之间,复合添加剂要比单一添加剂浸出液的pH值低1.0左右,复合添加剂1要比单一添加剂和复合添加剂2浸出液的SiO₂含量低0.14~0.25g/L、尾渣含钒量0.8~1.04g/L。三种类型钠盐添加剂的浸出率差别不大。钒浸出液较佳的pH值应控制在8~9,当pH>9时,加入溶液中的净化剂CaCl₂水解生成Ca(OH)₂沉淀,失去了净化作用^[4,5]。随着pH值的增加,浸出液的净化澄清受到一定程度的影响。采用碱比为1.4、80% Na₂CO₃+20% NaCl复合添加剂的焙烧熟料作为浸出原料,浸出液pH值为8~9、浸出率为98~99%、溶液清澈且易于过滤,是比较合适的浸出原料。

表4 浸出条件试验结果

添加剂种类	碱比	SiO ₂ /g L ⁻¹	pH	浸出率/%	备注
单一	1.0	0.69	8.5	98.81	
	1.2	0.80	9.0	99.00	
	1.4	0.89	9.5	97.27	
	1.6	0.96	11	97.42	溶液浑浊
复合1	1.0	0.54	8.0	99.00	
	1.2	0.54	8.0	97.72	
	1.4	0.73	9.0	98.79	
	1.6	0.71	9.5	99.03	
复合2	1.0	0.78	8.0	99.00	
	1.2	0.57	8.0	97.00	
	1.4	0.81	9.0	97.00	
	1.6	0.80	9.5	97.44	溶液浑浊

3 结论

本工作较全面地分析了攀钢转炉钒渣的物理化学性质,在选定的条件下研究了钒渣的焙烧和浸出条件及其影响规律,可用于指导生产。

选定操作工艺参数:碱比1.4添加剂为80% Na₂CO₃+20% NaCl;高温段的焙烧温度为800、高温段的保温时间为30~60min。保证浸出时间30min、液固=4:1、温度95、CaCl₂1.5g/L。按上述操作条件,可使焙烧转化率90%、浸出率98~99%、浸出液中杂质较少且容易澄清和过滤,尾渣含钒0.80~1.04g/L。

(下转第42页)

Mo () (29), Sn⁴⁺ (18), Sb () (6), Ce (), Ga³⁺ (3), Ir³⁺, Fe²⁺ (1), Os () (0.8) 酒石酸根 (220), 柠檬酸根 (194)。常见的 SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ 等离子不干扰测定。Fe³⁺ 干扰较严重, 用 2mL 1% 抗坏血酸可掩蔽 0.8mg 铁。实验表明, 试剂的选择性良好。

2.8 工作曲线及灵敏度

于一系列 25mL 容量瓶中, 依次加入一定量的钼工作液, 按照试验方法显色测定。钼含量在 0~15μg/25mL 范围内符合比尔定律, 线性回归方程为:

$$A = 0.06540C(\mu\text{g}/25\text{mL}) + 0.0081$$

$$\text{线性相关系数 } r = 0.9998$$

在拟定的试验条件下, 测得体系的表观摩尔吸光系数 = $1.74 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 样品分析

3.1 钼催化剂中微量钼的测定

称取适量钼催化剂, 加 80mL 王水溶解并蒸至近干, 加 60mL 浓盐酸蒸干, 重复三次以驱赶硝酸。用 50mL 2mol/L 盐酸溶解残渣并转入 50mL 容量瓶中, 以水定溶, 摇匀, 按实验方法测定钼的含量, 结果见表 2。

3.2 矿样中微量钼的测定

称取 0.2000g 钼矿样, 加入 50mL 10mol/L 浓盐酸和 10mL H₂O₂, 加热, 使其溶解, 加入盐酸溶解残渣, 并煮去多余的 H₂O₂, 以水定溶于 100mL 容量瓶中, 摇匀, 按实验方法测定钼的含量, 结果见表 2。

表 2 样品分析结果及回收率 / %

试样	测定值	平均值	RSD	推荐值*	加入 Pd 量	回收率
催化剂	5.234, 5.223, 5.330 5.235, 5.237, 5.190	5.242	2.59	5.25	5	103.8
矿样	1.765, 1.760, 1.772 1.773, 1.778, 1.762	1.769	0.61	1.785	5	102.7

*原子吸收分光光度法测定值。

参考文献

- 【1】朱有瑜, 刘金华, 刘波, 等. 新显色剂 2-[2-(6-甲基苯并噻唑)偶氮]5-二甲氨基苯磺酸与钼()的分光光度研究及其应用[J]. 分析化学, 1994, 22(2): 133.
- 【2】赵建为, 徐其亨. 8-氨基喹啉类有机分析试剂研究进展[J]. 化学试剂, 1992, 14(6): 346.
- 【3】潘教麦, 谭秀芬. 对氯苯酚偶氮若丹宁光度法测定钼[J]. 冶金分析, 1998, 18(2): 4.
- 【4】陈金媛, 汤福隆. 2-羟基苯叉罗丹宁合成及用作钼的光度试剂[J]. 分析科学学报, 1997, 13(4): 286.
- 【5】何晓玲, 王永秋. 新试剂 4-苯基-2-(对羧基苯基重氮氨基)噻唑与钼显色反应的研究. 淮北煤师学报, 2002, 23(1): 45.
- 【6】李俊, 张华山. meso-四(3-氟-4-磺基苯)卟啉分光光度法测痕量钼的研究. 分析实验室[J], 1995, 14(6): 11.
- 【7】周发莲, 邓湘. 铬()-二溴茜素紫-乳化剂 OP 体系显色反应研究及应用. 华东地质学院学报, 1997, 20(4): 373.
- 【8】刘常增, 杨秋玲. 钼催化过氧化氢二溴茜素紫反应动力学及其应用. 冶金分析 2001, 21(4): 31-33.

(上接第 29 页)

参考文献

- 【1】王金超, 等. 攀钢转炉钒渣生产 V₂O₅ 工艺研究. 钢铁钒钛, 1998, 19(4): 41-45.
- 【2】黄道鑫, 陈厚生, 等. 提钒炼钢. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 50-51, 62-63.

- 【3】[苏]恩阿·瓦托林, 等. 钒渣的氧化. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 115-120.
- 【4】王金超. pH 值对含钒浸出液的影响. 攀钢技术, 1999, (5): 9-11.
- 【5】廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 85-90.