酸性铵盐沉钒制备高纯 V_2O_5 的试验研究

康兴东，张一敏，刘涛，刘建明，陆岷，王萍
（武汉科技大学，湖北 武汉 430081）

摘要：以石煤提钒水浸—离子交换所得富钒液为研究对象，分析了富钒液中钒及杂质含量，以及酸性铵盐沉钒pH值、温度、时间、铵盐类型和加铵系数等因素对制备高纯 V_2O_5 的影响。试验结果表明，采用酸性铵盐沉钒，在最佳工艺条件下可制备高纯度粉体 V_2O_5。

关键词：石煤；酸性铵盐沉钒；V_2O_5
中图分类号：TF111.34 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532(2008)04-0014-05

化学沉淀法沉钒是净化富集钒的一种方法，其目的主要是将杂质与目标元素钒分离，并使得分离后的钒以某种形式富集，以便进一步加工成所需钒产品。

2. 钛液经蒸发浓缩后，在 pH > 0.5 的加热条件下使钛离子水解成偏钛酸沉淀，经后续处理可得到 TiO_2 含量大于95%的富钛料。

参考文献：

[1]彭兵，易文质. 含钛高炉渣水解制取动力学研究[J]. 湖南大学学报，1997，24(2)：31～34.
[2]傅念新. 含钛高炉渣中钛组分选择性析出[D]. 沈阳：东北大学，1997.
[3]王晓丽，柳晓明，文书明. 攀枝花高钛渣综合利用现状[J]. 国外金属矿选矿，2000，37(3)：15～18.
[4]段成龙，米安康，张群燕. 攀西钛资源的利用[J]. 矿产综合利用，2000(2)：30～33.
[5]陈启福，张燕秋，方民宪. 攀钢高炉渣提取二氧化钛及三氧化二钪的研究[J]. 钢铁钒钛，1991，12(3)：30～35.
[6]刘晓华，隋智通. 含Ti高炉渣的加压酸解[J]. 中国有色金属学报，2002，12(6)：1281～1284.

Pressure Leaching of the Modified Ti-bearing Blast Furnace Slag by Hydrochloric Acid

CAO Hong-yang[1], FU Nian-xin[1], KANG Chang-bo[2], ZHANG Li[1], YANG Jun[3], SUI Zhi-tong[1], FENG Nai-xiang[1]
(1. Northeastern University Shenyang, Liaoning, China;
2. Shenyang Dongyu Fine Chemicals Co., Ltd, Shenyang, Liaoning, China;
3. Xichang New Steel Enterprise(Group) Ltd, Xichang, Sichuan, China)

Abstract: The modified Ti-bearing blast furnace slag through selective beneficiation is valuable resources in which the content of TiO_2 is about 32%. For this purpose, on experimental research on extracting Ti from modified titanium-bearing blast furnace slag by hydrochloric acid pressure leaching was performed. The influencing factors such as the concentration of hydrochloric acid, the time and temperature of reaction, the ratio of slag to hydrochloric acid and the granularity of raw materials, etc. on leaching rate are analyzed, and the suitable leaching conditions are determined. The results indicated that the leaching rate of TiO_2 can reach over 95% under optimal conditions, the TiO_2 content of titanium-rich material obtained by hydrolyzing Ti-containing pregnant is over 95%. It provided technological basis for separation of modified Ti-bearing blast furnace slag by pressure leaching.

Key words: Modified Ti-bearing blast furnace slag; Pressure leaching; Hydrochloric acid

收稿日期：2008-03-10
作者简介：康兴东(1980－)，男，矿物加工工程专业硕士研究生。

万方数据

通常，钙盐沉钒适用于低浓度弱碱性含钒溶液；铁盐沉钒适用于低浓度酸性含钒溶液；弱碱性铵盐沉钒常用于精制水解沉钒产品（红钒）的富集[1]，其铵耗比较大；弱酸性铵盐沉钒所得沉淀物为十钒酸盐，由于含有化学结合的钠，简单的水洗不能将它除去，常需要重溶于热水中，调 pH 再采用酸性铵盐沉钒实现精制，因此在工业上应用不多。而酸性铵盐沉钒，因其一系列突出优点而成为目前国内外应用最为广泛的沉钒方法。笔者针对试样的特点，以石煤提钒水浸－离子交换所得富钒液为研究对象，开展了酸性铵盐沉钒制备高纯 V_2O_5 的试验研究，目的是为实际生产提供技术参考。

1　实验部分

1.1　原料、试剂和仪器

实验原料：取自江西某地含钒石煤钠化焙烧－水浸－离子交换工艺所得富钒液，其主要化学成分见表1。

表1　富钒液化学成分/g·L^{-1}

V	Ca	Cr	Al	Si	S	P	Mo	Na
8.113	0.649	0.048	0.036	0.040	0.142	0.026	0.014	62.316

实验试剂：NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$、NaOH、NaCl，均为 AR 级；$CaCl_2$ 溶液，浓度 50g/L；40% H_2SO_4。

实验仪器：79－1 型磁力加热搅拌器、pHS－3C 型酸度计、SX2－10－13 型马弗炉等。

1.2　试验方法

取一定量富钒液，按要求加入适量铵盐，调节沉钒 pH 值，在 79－1 型磁力加热搅拌器上搅拌，反应至规定的沉钒时间，趁热过滤，测量溶液体积与 V_2O_5 浓度，计算沉钒率，沉淀产物 APV（多聚钒酸铵）经煅烧得 V_2O_5 产品。

2　实验结果与讨论

2.1　富钒液含钒浓度对沉钒的影响

钒在溶液中的存在状态除与溶液的 pH 有关外，还与溶液中钒的浓度和钒酸盐阳离子种类有关。钒在溶液中不存在简单的 V^{5+} 离子，而存在的是与氧结合稳定的钒酸根阴离子或钒氧基离子[2]。它能以多种聚集状态存在，使之形成组成各异的多种钒化合物。

在 pH＝1.8～2.3，选用氯化铵为沉淀剂，85～95℃下以相同反应时间沉钒，为减少杂质元素的影响，对原有富钒液净化除杂后，采用 4% NaOH＋10% NaCl 解吸剂对富钒液进行稀释，考察富钒液含钒浓度对沉钒的影响，试验结果见表2。

表2　含钒浓度对沉钒的影响

浓度/g·L^{-1}	1.1325	1.4348	1.9131	2.8696	5.7392	11.4794
沉钒率/%	4.23	4.71	96.68	97.58	99.29	99.79
沉钒现象	絮状红钒		偏红絮状 APV		橘黄或黄色 APV	

由表2可见，富钒液含钒浓度低时，沉钒时易发生水解而生成红钒，且水解所得红钒随富钒液含钒浓度的提高而由絮状逐渐变成颗粒状，红钒的沉钒率也随着富钒液含钒浓度的提高而逐渐增大。继续提高富钒液含钒浓度，逐渐沉淀出正常的 APV（多聚钒酸铵），沉钒速率也逐渐加快，且沉钒率逐渐大于99%。所以，用于沉钒的富钒液含钒浓度要求＞6g/L。

为了使目的组分沉淀完全，获得易沉淀、易过滤、易洗涤的较纯净的沉淀物，保证最终 V_2O_5 产品纯度＞99%，沉钒时应在适当浓度的溶液中进行，一般富钒液含钒浓度＜40g/L。此时均相成核作用小，共沉淀少，可在不断搅拌条件下缓慢均匀地加入沉淀剂，以避免局部过浓现象，在加热条件下沉淀制备较纯净的 APV。如果用于沉钒的富钒液含钒浓度过高，共沉淀现象明显，更多杂质将进入最终产品。所以，用于沉钒的富钒液含钒浓度在 6～40g/L 为宜。

2.2　杂质对沉钒的影响

磷的存在对酸性铵盐沉钒是相当有害的，它可能和钒生成十二磷钒酸及其盐 $[P(V_2O_5)_6]^{7-}$ 或十四磷钒酸及其盐 $[P(V_{14}O_{42}]^{9-}$[3]，严重阻碍钒的沉

万方数据

淀,不仅大大降低沉钒率,而且影响产品质量。如果溶液中还存在其他易于生成难溶性磷酸盐的阳离子,则这些难溶性磷酸盐会以沉淀形式进入 APV,影响产品纯度。因此,要控制富钒液中 P 的含量。

由于该富钒液中 P 含量为 0.026g/L,大于 0.020g/L,直接采用酸性铵盐沉钒易生成红钒。

另外,富钒液中还含有 Si、CO_3^{2-} 等杂质,Si 以硅酸盐胶体形式和 APV 一起沉淀,影响产品纯度;CO_3^{2-} 则在调富钒液 pH = 4 ~ 7 时以大量 CO_2 气体逸出,引起钒损失。所以,要保证正常酸性铵盐沉钒,就必须对富钒液进行净化处理。

本研究采用氯化钙作净化剂对富钒液进行净化除杂,其主要化学反应为:

$$2Ca^{2+} + OH^- + PO_4^{3-} + xH_2O \longrightarrow Ca_2(OH)PO_4 \cdot xH_2O\downarrow \quad (1)$$

$$2Ca^{2+} + PO_4^{3-} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow \quad (2)$$

$$2Ca^{2+} + SiO_3^{2-} \longrightarrow CaSiO_3\downarrow \quad (3)$$

其中,少量 Ca^{2+} 会与富钒液中的 CO_3^{2-} 和 VO_4^{3-} 生成难溶性的碱式碳酸钙和微溶性的正钒酸钙,化学反应如下:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow \quad (4)$$

$$2Ca^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \longrightarrow Ca_2(OH)_2CO_3\downarrow \quad (5)$$

$$2Ca^{2+} + VO_4^{3-} \longrightarrow Ca_3(VO_4)_2\downarrow \quad (6)$$

由于 $CaCO_3$ 的溶解度远比 $Ca_3(VO_4)_2$ 小,且富钒液中含有过量的 CO_3^{2-},反应(6)发生可能性比较小,这就为强碱条件下加入氯化钙净化除杂提供了依据,但由于其他沉淀吸附、卷杂和包裹等作用,还是会引起一定量的钒损失。

氯化钙用量与钒损失的关系见表 3。由表 3 可知,氯化钙用量过少起不到净化除杂的作用;用量过大,过量的钙以 $Ca_3(VO_4)_2$ 形式沉淀,钒损失较大。针对本研究所用富钒液特点,选取氯化钙用量为 0.59g/L 富钒液。

表 3 氯化钙用量与钒损失率的关系

$CaCl_2$ 用量/g·L^{-1}	0.30	0.59	0.88	1.18	2.35	3.53
钒损失率/%	0.72	1.34	1.68	2.14	4.50	7.93

净化后的富钒液经检测,P 含量由 0.026g/L 降低到 0.014g/L,小于 0.020g/L,满足后续沉钒要求,同时 Si 和 CO_3^{2-} 等杂质含量也有所下降。有资料表明,当富钒液中 Si 含量比较高时,采用 $CaCl_2$ 除 Si,钒损失较大,因此常采用铝盐进行除 Si,直到满足最终 V_2O_5 产品纯度 > 99%。由于本石煤提钒所得富钒液含 Si0.040g/L,对最终产品 V_2O_5 纯度无明显影响,所以不需另外进行处理。

2.3 pH 对沉钒的影响

对富钒液净化除杂后,进行了不同 pH 下沉钒实验。pH 对沉钒有两方面的影响:一是影响沉钒率;二是影响钒沉淀的类型及状态。pH 对沉钒的影响见表 4。

从表 4 知,当 pH < 1.8,沉钒率随着 pH 值的减小呈先减小后增加的趋势,先减小是因为其沉淀产物仍为多聚钒酸铵 APV,APV 此时的溶解度随 pH 值的降低而增加,pH 值继续降低到 1.31 开始完全生成红钒,钒以钒酸钠、多聚钒酸铵以及多聚钒酸铵钠二元盐等形式开始水解沉淀,由于水解沉淀作用沉钒率反而增加,但红钒中杂质含量明显升高;当 pH > 2.3 时 APV 的溶解度也增加,从而相应的沉钒率开始降低,直到 pH = 6.94 无沉淀生成。所以,制备高纯 V_2O_5 最佳沉钒 pH = 1.8 ~ 2.3。

表 4 pH 对沉钒的影响

pH	1.31	1.41	1.52	1.81	1.90	2.13	2.30	2.40	3.00	6.07	6.94
沉钒现象	红	钒				正	常				无沉淀
沉钒率/%	99.3	98.1	98.5	99.3	99.5	99.7	99.8	98.0	73.0	57.7	—

由于钒在溶液中的存在状态与溶液的含钒浓度和 pH 值都有关系,沉钒时 pH 值的调节最好分次进行,再结合加入铵盐沉淀剂的控制方式,通常沉钒采用多次加酸,多次加氨的方法。为尽量简化操作,本文采用 2 次加酸,1 次加氨来进行沉钒,加铵 pH = 3 ~ 6。

2.4 温度对沉钒的影响

不同初始温度对沉钒的影响见表 5。由表 5 可知,溶液变浊至沉淀反应完全过程中温度对沉钒影响比较大。温度越高,沉钒速率越快。但温度接近沸点,水分挥发较大,影响作业环境。

万方数据

表5　不同初始温度对沉钒的影响

温度/℃	15	40	60	80	85	100
变浊时间/min	25	22	20	10	6	2
沉钒时间/min	20	20	20	20	20	20
沉钒率/%	99.80	99.79	99.74	99.81	99.73	99.78

温度不仅对钒沉淀的速率有影响，而且对 APV 的杂质含量有很大影响。温度过低，反应速度过慢，尚未形成晶核，且低温下沉钒时间长，夹带杂质多，过滤困难，最终产品 V_2O_5 纯度低。钒沉淀时的初始温度也不宜过高，温度太高，沉淀速率加快，前期体现为晶核产生速率加快，晶核长大不完善，后期体现为晶体长大速率加快，晶粒较大，比表面积较小，吸附杂质的能力小。实事上，沉淀晶核生成后的长大速率过快将导致 APV 晶体结构不完整，容易卷带、夹杂和包裹其他杂质，影响产品纯度，但这一影响与低温沉钒相比影响甚微。当温度高过体系沸点后，必须采用加压设备，此时的反应机理有所改变。

所以，沉钒温度控制在 85～95℃为最佳。

2.5　搅拌强度对沉钒的影响

沉钒时搅拌的主要作用在于保持溶液处在一个均相体系，即：使整个体系温度均匀；驱动晶种扩散，使反应均匀；加快铵离子和溶液中钒酸根离子的接触，加速沉淀反应完全；同时也减少沉淀对杂质的吸附。

搅拌强度低，反应体系处在一个不均匀相：一方面，沉淀会大量粘附在反应器壁上，很难收集；另一方面，沉淀由于自重的不同而在溶液中自上而下分布不均，很容易沉积在反应器底部，造成反应不均匀，沉淀物晶体长大不完全，晶体结构不完整，杂质沉淀物更容易污染 APV 沉淀。搅拌强度过高，已形成的沉淀由于较强的搅拌剪切力破坏，沉淀颗粒变小，比表面积增大，导致吸附水的能力增强，同时由于颗粒粒度减小，其返溶速度增大，沉淀率略微下降。当搅拌强度足够高时，出现离心现象，使得沉淀颗粒和液体整体移动或附壁旋转，致使沉淀表面的液体得不到更新，沉淀晶核长大受阻，沉淀颗粒较小，沉淀反应受阻，沉钒率下降。

考虑到体系的均匀性，使大部分钒酸根离子在最易于形成 APV 的 pH 条件下沉淀，以得到杂质含量较少的 APV，在加酸期间最好保持足够搅拌强度，以免局部 pH 值过低，形成杂质含量较高的多钒酸钠、多钒酸铵钠二元盐等沉淀，影响最终产品纯度。

适宜的搅拌强度应根据搅拌方式以及所用容器和溶液的量等因素，由具体情况决定。

2.6　反应时间对沉钒的影响

沉钒的过程是沉淀晶核形成、长大的过程，需要一定的孕育和反应陈化时间。在 pH＝1.8～2.3，沉钒温度控制在 85～95℃条件下，反应时间对沉钒的影响见表6。从表6可知：随反应时间的增加，沉钒率上升明显；当沉钒时间大于20min 以后，再延长沉淀时间，沉钒率增加不明显。而随反应时间增加，滤饼含水量缓慢减少，沉淀颗粒比表面积随反应的进行而逐渐减小，沉淀颗粒逐渐长大。

表6　反应时间对沉钒的影响

沉钒时间/min	15	20	30	60	70	120
沉钒率/%	88.45	99.56	99.48	99.51	99.53	99.47

沉淀反应时晶核产生阶段时间较短（＜10min），通常以溶液变浊后 10min 内为晶核大量形成长大阶段，此后 10min 为沉淀晶核长大陈化阶段，陈化结束即沉淀反应完全，此后继续加热反应，沉钒率无变化。实际上，沉淀反应时间到陈化结束时间少于30min。但延长陈化时间，水分的大量蒸发会使溶液中的大量 Na^+ 和 SO_4^{2-} 结晶析出，与 APV 沉淀混杂在一起，严重影响最终产品纯度。

考虑到实际能耗和处理能力，选择沉钒时间 20～30min 为最佳。

2.7　铵盐类型及加铵系数 K 对沉钒的影响

铵盐的选择主要考虑两点：(1)尽量不引入新的杂质；(2)引入的杂质容易处理。据此，常见可用于酸性铵盐沉钒的铵盐有硫酸铵、氯化铵、碳酸铵和碳酸氢铵。由于碳酸铵或碳酸氢铵用于沉钒时，在调 pH 过程中会有大量 CO_2 气体产生，而引起钒损失，所以实际工业中未有应用。

酸性铵盐沉钒多用硫酸铵和氯化铵两种，氯化铵的沉钒效果略优于硫酸铵。沉钒使用铵盐作沉淀剂，其加入方式有冷态加氨和热态加氨之分[4]。热态加氨一般是在 50～70℃加入铵盐，以利于加速铵盐溶解分散，很快均匀地分散于溶液体系。铵盐加入量由加铵系数 K 来确定。以 NH_4Cl 为例：

$$K=\frac{NH_4Cl\text{ 加入量(g)}}{\text{富钒液中 }V_2O_5\text{(g)}}$$

万方数据

本试验按氨氮与钒的物质的量之比 = 4∶1 来计,则

$$K = \frac{4}{1} \times \frac{53.5}{181.8/2} = 2.354$$

其中:53.5 为 NH_4Cl 分子量,181.8 为 V_2O_5 分子量。所以 $m_{NH_4Cl} = 2.354 m_{V_2O_5}$

NH_4Cl 作沉淀剂时,加铵系数 K 对沉钒的影响见表 7。

表 7 加铵系数 K 对沉钒的影响

K	0.589	1.177	1.766	2.354	4.708
沉钒现象	粘壁,絮状沉淀物,偏红	沉淀颗粒较细	正常		
变浊温度/℃	100	93	87	85	84
沉钒率/%	99.20	99.60	99.73	99.80	99.82

可见,铵量不够,容易生成钒酸钠或钒酸铵钠二元盐,且伴随有它们的水解反应一同发生而生成红钒。铵量越大,NH_4^+ 的交换势远大于 Na^+ 的交换势,钒酸钠或钒酸铵钠二元盐中 Na^+ 被 NH_4^+ 取代,生成多聚钒酸铵的沉淀反应越快,沉淀反应所需要的温度也略微降低,沉钒率均在 99% 以上。富钒液含钒浓度越高,加铵系数 K 则可适当减小,K 的取值由实际试验决定。考虑到沉钒后沉钒母液中氨的处理问题,铵量不宜过大,本实验选择加铵系数 K = 2.354。

3 结 论

1. 强化含钒浸出液净化富集措施,减少富钒液中杂质含量,尽量提高富钒液含钒浓度,使其沉钒时含钒浓度在 6 ~ 40g/L。

2. 采用酸性铵盐沉钒,富钒液应预先采用 $CaCl_2$ 溶液进行净化除杂,并严格控制富钒液中 P 含量 < 0.020g/L。

3. 采用热态加铵、分 2 次加酸调 pH 值的方式,强化沉钒操作。最佳加铵温度为 50 ~ 70℃,pH = 3 ~ 6,铵盐以 NH_4Cl 为佳,加铵系数 K = 2.354,最佳沉钒 pH = 1.8 ~ 2.3。

4. 采用搅拌方式沉钒,最佳沉钒温度为 85 ~ 95℃,沉钒时间为 20 ~ 30min,其沉钒率 > 99%。

参考文献:

[1]陈家镛. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.

[2]张传武. 离子交换净化沉钒废水[J]. 钢铁钒钛,1984(1):81 ~ 86.

[3]何则强,张平民,高孝恢,等. 钒的多酸化学[J]. 化学世界,2001(4):206 ~ 209.

[4]王金超,陈厚生. 多聚钒酸铵沉淀条件的研究[J]. 钢铁钒钛,1993,14(2):28 ~ 32.

Experimental Study on Preparation of High-purity V_2O_5 with Acidic Ammonium Salt Precipitation of Vanadium -rich Liquor

KANG Xing-dong, ZHANG Yi-min, LIU Tao, LIU Jian-peng, LU Min, WANG Ping

(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Taking vanadium-rich liquor produced by water leaching of stone-coal and ion exchange process as an object of the study, an experimental research on preparation of high-purity V_2O_5 from vanadium-rich liquor is carried out. The contents of vanadium and impurities in the liquor are analyzed, and the effects of some factors, such as pH, temperature, time, the type of ammonium salts and ammonium coefficient on preparation of high-purity V_2O_5 are examined. The experimental results indicated that under optimal technological conditions, using acidic ammonium salt for precipitating vanadium, the high-purity V_2O_5 powder can prepared.

Key words: Stone-coal; Precipitation of vanadium by acidic ammonium salt; V_2O_5

万方数据