

钒钛铁精矿钛白废酸浸出提钒实验

吴恩辉, 李军, 侯静, 徐众, 黄平, 刘黔蜀, 吕松

(攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 为了提高钒钛铁精矿中 V_2O_5 的综合利用率, 采用正交实验法, 对其进行了钛白废酸直接浸出和焙烧-浸出实验。直接浸出实验结果表明, 对 V_2O_5 浸出率影响最大的因素是液固比, 影响最小的是废酸浓度; 在浸出温度为 90°C , 浸出时间 90 min, 液固比为 5 和废酸浓度为 20% 时, 钒钛铁精矿中 V_2O_5 的浸出率较高, 其值为 71.05%。焙烧-浸出实验结果表明, 对钒浸出率影响程度由大到小分别是焙烧温度、碳酸钾配比、碳酸钠配比和焙烧时间; 在焙烧温度为 1000°C , 焙烧时间 1 h, 碳酸钠配比为 5% 和碳酸钾配比为 10% 时, V_2O_5 的浸出率可达 84.48%。

关键词: 钒钛铁精矿; 钛白废酸; 浸出; 正交实验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0020-05

钒钛铁精矿是钒钛磁铁矿的重要选矿产品之一, 是我国提钒的重要原料^[1]。目前, 钒钛铁精矿主要采用高炉-转炉工艺得到钒渣, 再采用钠化焙烧-水浸或钙化焙烧酸浸工艺得到钒产品, 整个工艺过程流程长, 钒的回收率约为 50%^[2]。为了提高钒钛铁精矿中钒的回收率, 国内外研究人员直接以钒钛铁精矿为原料, 采用钠化焙烧-水浸^[3]、钙化焙烧-酸浸^[4]和预还原-酸浸^[5]等工艺提取其中的钒元素, 取得了较好的实验结果。钛白废酸是硫酸钛白工艺过程中的废弃物, 按照目前我国硫酸钛白产量估计, 年产量约为 2000 万 t^[6]。在工业上, 主要采用浓缩回收和石灰中和排放两种方法进行处理, 但是浓缩回收成本较高, 中和排放产生的钛石膏的回收利用也尚存难题^[7]。近年来, 为了更经济的利用钛白废酸, 国内外研究人员尝试利用钛白废酸作为浸出剂, 浸出硫酸渣^[8]、含钒钢

渣^[9]、污泥^[10]等冶金固废或低品位复合矿, 综合回收两者中有价元素, 取得了较好的研究结果。本研究以钒钛铁精矿为原料, 钛白废酸为浸出剂, 研究浸出工艺参数对钒浸出率的影响, 为钛白废酸的综合利用和提高钒钛磁铁矿钒回收率提供技术参考。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

钒钛铁精矿为攀枝花某大型选矿厂所产, 其化学成分和物相组成分别见表 1 和图 1。由表 1 和图 1 可以看出, 钒钛铁精矿中全铁约占 50%, 二氧化钛和五氧化二钒含量分别为 13.96% 和 0.87%; 钒钛铁精矿主要物相由磁铁矿 (Fe_3O_4) 和钛铁矿 (FeTiO_3) 组成。实验所用钛白废酸为攀枝花某硫酸法钛白厂所产, 硫酸的质量分数为 20%。

表 1 钒钛铁精矿的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of vanadium titanomagnetite concentrates

TFe	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO
49.96	13.96	0.87	0.45	1.12	1.04	3.00	7.36	0.45

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201811360001); 国家自然科学基金项目 (U1960101); 四川省科技厅项目 (2020YFH0195); 四川省科技计划项目 (2019ZYD026)

作者简介: 吴恩辉 (1984-), 男, 副教授, 博士, 主研方向为钒钛磁铁矿综合利用。

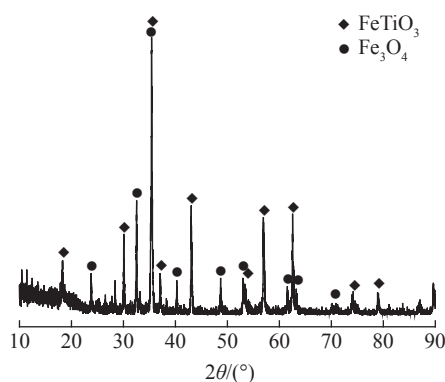


图1 钒钛铁精矿的物相组成

Fig.1 XRD patterns of vanadium titanomagnetite concentrates

1.2 实验方法

采用正交实验法设计实验过程。首先，研究浸出温度、浸出时间、液固比和废酸浓度对钒浸出率的影响，确定较优浸出条件；然后，固定浸出条件，探索焙烧温度、焙烧时间、碳酸钠配比和碳酸钾比对钒浸出率的影响，确定较优焙烧工艺参数。浸出过程实验步骤为：首先称取一定量的钒钛铁精矿加入 DF-1L 型玻璃反应釜，然后按照设定液固比加入钛白废酸溶液，同时开始升温 and 搅拌；当浸出温度达到设定值后开始计时，达到设定浸出时间后，立即取出浆液并使用 SHZ-D(III) 循环水式多用真空泵进行抽滤，得到浸出渣和浸出液，浸出渣使用 101-2EBS 型电热鼓风干燥箱在 120℃ 烘干 2 h，烘干后的浸出渣使用 FM-1 型制样粉碎机进行制样并取样分析其中 V_2O_5 含量。焙烧过程实验步骤为：按照实验方案，首先将碳酸钠、碳酸钾与钒钛铁精矿混合均匀，然后将混合料加入刚玉坩埚；待 SX2-9-14TP 高温电炉达到设定焙烧温度时，加入盛有混合料的刚玉坩埚并计时，当达到设定焙烧时间后，迅速取出坩埚并冷却；冷却后的焙烧熟料使用制样粉碎机进行制样并取样分析其中 V_2O_5 含量。

原料的物相组成采用 X 射线衍射法 (XRD) 进行分析，原料的化学成分采用荧光光谱法 (XRF) 进行分析，原料、焙烧熟料和浸出渣中的 V_2O_5 采用化学滴定法进行分析。 V_2O_5 的浸出率按式 (1) 进行计算。

$$\eta = \frac{m_1 x_1 - m_2 x_2}{m_1 x_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η — V_2O_5 浸出率，%； m_1 —原料质量，g； x_1 —原料中 V_2O_5 质量分数，%； m_2 —浸出渣质量，g； x_2 —浸出渣中 V_2O_5 质量分数，%。

2 结果与讨论

2.1 直接浸出实验

为了研究钛白废酸对钒钛铁精矿中 V_2O_5 浸出的影响，设定浸出温度、浸出时间、液固比和废酸浓度作为正交实验考查因素，以 V_2O_5 浸出率为评价标准，采用正交实验分析法分析各因素对钛白废酸直接浸出过程的影响，从而确定较优的浸出条件。正交实验因素水平见表 2，正交实验结果与分析见表 3。由表 3 可知，对钒浸出率影响较大的因素是液固比，其次是浸出时间和浸出温度，影响最小的是废酸浓度。对钛白废酸直接浸出钒钛铁精矿来说，较优工艺条件为浸出温度 60℃，浸出时间 90 min，液固比为 5，废酸浓度为 20%。此外，由表 2 还可看出，在浸出温度为 90℃，浸出时间 90 min，液固比为 5 和废酸浓度为 20% 时，钒钛铁精矿中 V_2O_5 的浸出率较高，其值为 71.05%。

表 2 正交实验因素水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素			
	浸出温度/℃	浸出时间/min	液固比	废酸浓度/%
1	30	30	3	20
2	60	60	5	10
3	90	90	7	5

表 3 正交实验结果与分析

Table 3 $L_9(3^4)$ orthogonal experimental results and statistical analysis

序号	浸出温度/℃	浸出时间/min	液固比	废酸浓度/%	浸出率/%
1	30	30	3	20	25.89
2	30	60	5	10	46.77
3	30	90	7	5	58.35
4	60	30	5	5	58.14
5	60	60	7	20	60.30
6	60	90	3	10	45.69
7	90	30	7	10	47.08
8	90	60	3	5	20.74
9	90	90	5	20	71.05
K1	43.67	43.71	30.77	52.41	
K2	54.71	42.60	58.65	46.51	
K3	46.29	58.36	55.24	45.74	
R	11.04	15.76	27.88	6.67	
较优方案	60	90	5	20	

浸出过程各因素对 V_2O_5 浸出率的影响见图 2。由图 2 可知，随着浸出温度的升高， V_2O_5 的浸出

率先升后降, 浸出温度为 60°C 较优; 随着浸出时间的延长, V_2O_5 的浸出率逐渐提高; 随着液固比的提高, V_2O_5 的浸出率先升高后略有下降; 随着废酸浓度的升高, V_2O_5 的浸出率逐渐提高。由此

可见, 对钒钛铁精矿钛白废酸浸出过程来说, 可以适当提高废酸浓度或延长浸出时间, 以促进 V_2O_5 浸出率的提高, 但是废酸浓度已经是较高浓度, 所以可以调整的仅剩浸出时间一个因素。

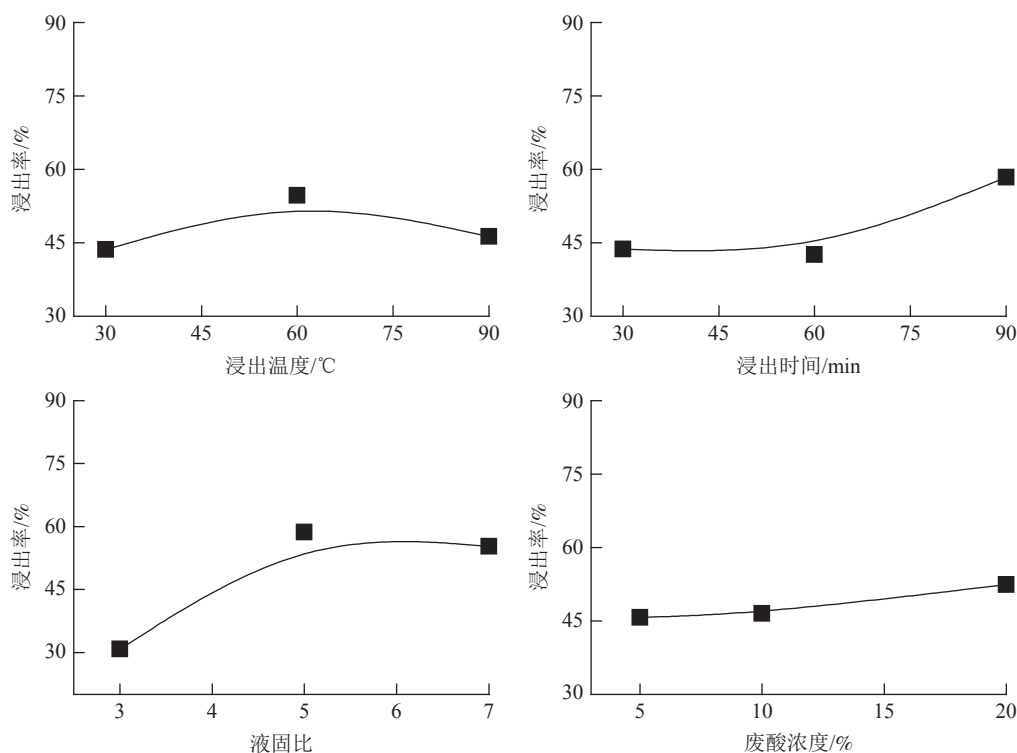


图 2 V_2O_5 浸出率随浸出各因素的变化曲线

Fig.2 Variation curve change of V_2O_5 leaching rate with leaching different factors

2.2 焙烧-浸出实验

为了进一步研究焙烧工艺参数对钛白废酸浸出钒钛铁精矿中 V_2O_5 的影响规律, 固定浸出条件为: 浸出温度 60°C , 浸出时间 180 min, 液固比为 5, 废酸浓度为 20%。设定焙烧温度、焙烧时间、碳酸钠配比和碳酸钾配比作为正交实验考查因素, 以 V_2O_5 浸出率为评价标准, 采用正交实验分析法分析焙烧工艺参数对 V_2O_5 浸出率的影响, 从而确定较优的焙烧工艺参数。正交实验因素水平见表 4, 正交实验结果与分析见表 5。由表 4 可知, 对钒浸出率影响程度由大到小分别是焙烧温度、碳酸钾配比、碳酸钠配比和焙烧时间。对焙烧过程来说, 较优工艺参数为焙烧温度 1000°C , 焙烧时间 2 h, 碳酸钠配比为 10%, 碳酸钾配比为 10%。此外, 由表 5 还可看出, 在焙烧温度为 1000°C , 焙烧时间 1 h, 碳酸钠配比为 5% 和碳酸钾配比为 10% 时, 钒钛铁精矿中 V_2O_5 的浸出率较高, 其值为 84.48%。

表 4 正交实验因素水平

Table 4 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素			
	焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	焙烧时间/min	碳酸钠配比/%	碳酸钾配比/%
1	800	60	0	0
2	1000	120	5	5
3	1200	180	10	10

焙烧过程各因素对 V_2O_5 浸出率的影响见图 3。由图 3 可知, 随着焙烧温度的升高和焙烧时间的延长, V_2O_5 的浸出率先升后降, 较为适宜的焙烧温度和焙烧时间分别为 1000°C 和 2 h; 随着碳酸钠配比和碳酸钾配比的增加, V_2O_5 的浸出率均逐渐提高。由此可见, 焙烧工艺参数对钒钛铁精矿钛白废酸浸出过程来说, 可以适当提高碳酸钠或碳酸钾的配比, 以促进 V_2O_5 浸出率的提高, 但是过量的钠盐或钾盐的添加, 一方面成本增加, 另一方面也生产较多的低熔点产物, 不利于焙烧过程的进行。

表 5 正交实验结果与分析
Table 5 Orthogonal experimental results and statistical analysis

序号	焙烧温度/℃	焙烧时间/h	碳酸钠配比/%	碳酸钾配比/%	浸出率/%
1	800	1	0	0	17.58
2	800	2	5	5	62.99
3	800	3	10	10	77.94
4	1000	1	5	10	84.48
5	1000	2	10	0	82.41
6	1000	3	0	5	73.23
7	1200	1	10	5	70.35
8	1200	2	0	10	76.61
9	1200	3	5	0	66.70
K ₁	52.84	57.47	55.81	55.56	
K ₂	80.04	74.00	71.39	68.86	
K ₃	71.22	72.62	76.90	79.68	
R	27.20	16.53	21.09	24.12	
较优方案	1000	2	10	10	

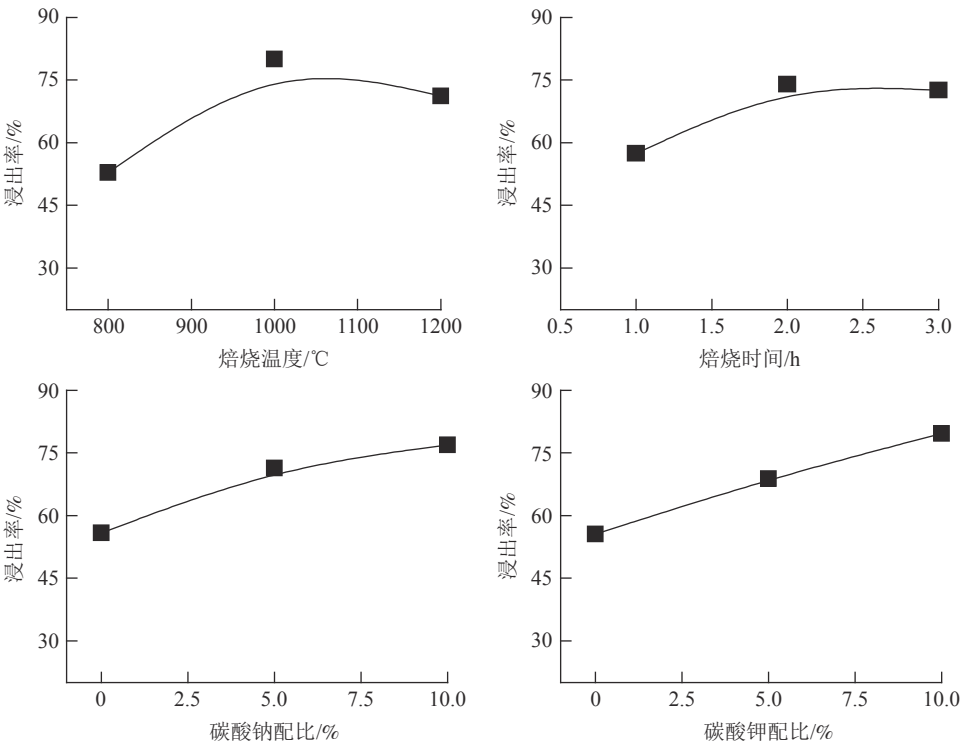


图 3 V_2O_5 浸出率随焙烧各因素的变化曲线
Fig.3 Variation curve change of V_2O_5 leaching rate with different roasting factors

3 结 论

(1) 钒钛铁精矿钛白废酸直接浸出正交实验结果表明，随着浸出温度和液固比的升高， V_2O_5 的浸出率先升后降，适宜的浸出温度和液固比分别为 60℃ 和 5；随着浸出时间的延长和钛白废酸浓度的提高， V_2O_5 的浸出率逐渐提高。在浸出温度为 90℃，浸出时间 90 min，液固比为 5 和废酸浓度为 20% 时， V_2O_5 的浸出率为 71.05%。

(2) 钒钛铁精矿焙烧-酸浸正交实验结果表

明，随着焙烧温度的升高和焙烧时间的延长， V_2O_5 的浸出率先升后降，较为适宜的焙烧温度和焙烧时间分别为 1000℃ 和 2 h；随着碳酸钠配比和碳酸钾配比的增加， V_2O_5 的浸出率均逐渐提高。在焙烧温度为 1000℃，焙烧时间 1 h，碳酸钠配比为 5% 和碳酸钾配比为 10% 时， V_2O_5 的浸出率可达 84.48%。

(3) 焙烧过程虽然可以促进钒钛铁精矿中 V_2O_5 的浸出，但是也会大幅度增加成本和浸出渣

中铁和钛的综合利用难度, 因此两种工艺相比较, 采用钛白废酸直接浸出更为经济。

参考文献:

- [1] 徐丽君, 李亮, 陈六限, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿综合回收利用现状及发展方向[J]. *四川有色金属*, 2011(1):1-5.
XU L J, LI L, CHEN L X, et al. Current situation and development direction of comprehensive recovery and utilization of vanadium-titanium magnetite in Panxi area[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2011(1):1-5.
- [2] LV X, LUN Z, YIN J, et al. Carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite by microwave irradiation and smelting behavior[J]. *ISIJ International*, 2013, 53(7):1115-1119.
- [3] 张成强, 孙传尧, 印万忠, 等. 以氟化钙为助浸剂的某伊利石型含钒石煤提钒工艺[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):42-47.
ZHANG C Q, SUN C Y, YIN W Z, et al. Acid leaching of vanadium from an illite-type vanadium-containing stone using calcium fluoride as aid-leaching reagent[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):42-47.
- [4] 李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(4):573-578.
LI L J, ZHANG L, ZHENG S L, et al. Vanadium-titanium magnetite calcification roasting and acid leaching of vanadium[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(4):573-578.
- [5] 肖万海, 赵宏欣, 宋宁, 等. 盐酸与硫酸浸出预还原钒钛磁铁矿混合精矿中的 Fe, V 及 Ti[J]. *过程工程学报*, 2016, 16(5):737-743.
XIAO W H, ZHAO H X, SONG N, et al. Hydrochloric acid

- and sulfuric acid leaching pre-reduced Fe, V and Ti in mixed concentrate of vanadium-titanium magnetite[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2016, 16(5):737-743.
- [6] Jie Zhou, Qing Yu, Yu Huang, et al. Recovery of scandium from white waste acid generated from the titanium sulphate process using solvent extraction with TRPO[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 195:105398.
- [7] 胡艺博, 叶国华, 左琪, 等. 从石煤钒矿酸浸液中萃取提钒的研究进展与前景[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):10-15.
HU Y B, YE G H, ZUO Q, et al. The research progress and prospect of extractants for vanadium from acid leaching solution of stone coal vanadium ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):10-15.
- [8] 王吉华, 高建明. 用钛白废酸和硫酸渣制备铁精粉[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(3):237-240.
WANG J H, GAO J M. Preparation of fine iron powder from titanium dioxide waste acid and sulfuric acid slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 39(3):237-240.
- [9] 李军, 吴恩辉, 侯静, 等. 利用新硫酸和钛白废酸直接酸浸含钒钢渣实验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(3):16-22.
LI J, WU E H, HOU J, et al. Experimental study on direct acid leaching of vanadium-containing steel slag with new sulfuric acid and waste acid from titanium dioxide[J]. *Steel Vanadium and Titanium*, 2020, 41(3):16-22.
- [10] 李航, 张太亮, 吕利平, 等. 钛白废酸活化制备污泥活性炭的改性及应用[J]. *现代化工*, 2019, 39(4):131-136.
LI H, ZHANG T L, LV L P, et al. Modification and application of activated carbon from sludge prepared by activation of waste acid from titanium dioxide[J]. *Modern Engineering*, 2019, 39(4):131-136.

Extraction of Vanadium from Vanadium Titanomagnetite Concentrates by Leaching Process with Titanium White Waste Acid

Wu Enhui, Li Jun, Hou Jing, Xu Zhong, Huang Ping, Liu Qianshu, Lv Song
(Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: In order to improve the comprehensive utilization rate of V_2O_5 form vanadium titanomagnetite concentrates, the direct leaching and the roasting-leaching tests were carried out using titanium white waste acid by orthogonal experiment method. The results of direct leaching experiment show that the liquid-solid ratio is the most important factor affecting the leaching rate of V_2O_5 , and the concentration of titanium white waste acid is the least. The 71.05% vanadium can be leached under the experimental condition of 20% of titanium white waste acid, 90℃ for 90 min with a liquid-to-solid ratio of 5. The results of roasting-leaching experiment show that the effects of roasting temperature, K_2CO_3 ratio, Na_2CO_3 ratio and roasting time on the leaching rate of V_2O_5 are from large to small. When the conditions of roasting time of 2 h, roasting temperature of 1000℃, Na_2CO_3 ratio of 10%, and K_2CO_3 ratio of 10%, and the leaching rate of V_2O_5 can reach 84.48%.

Keywords: Vanadium titanomagnetite concentrates; Titanium white waste acid; Leaching; Orthogonal test