钒渣常压直接酸溶浸出实验

熊雨婷, 王玲, 刘建欣, 贾蓝波, 刘淑贤, 聂轶苗

(华北理工大学矿业工程学院河北省矿业开发与安全技术重点实验室,河北 唐山 063210)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。以河北承德某钢厂钒渣为研究对象,针对当前钒渣"钠化焙烧-水 浸提钒"生产工艺易产生有毒有害气体且钒回收率低、多种有价金属未能综合回收利用的现状,本文在 Fe-V-H₂O 系热力学研究基础上,对钒渣常压下直接硫酸溶解浸出过程中磨矿细度、反应温度、酸浓度、液固比、浸 出反应时间及搅拌速度等影响因素进行了实验研究。结果表明,浸出反应温度、硫酸浓度及液固比对钒浸出具 有显著影响,在粒度 D₉₅约 16 µm,反应温度 90 ℃、液固比 8:1、H₂SO₄ 浓度 4 mol/L、浸出反应时间 8 h、搅 拌速度 400 r/min 的条件下,钒浸出率为 86.33%;酸溶过程中产生的无定形 SiO₂ 可能覆盖在未溶解完全的矿物 颗粒表面而阻碍矿物的进一步酸溶反应。

关键词: 钒渣; 不焙烧; 常压酸浸; 钒浸出率; 冶金工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.006

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)03-0031-07

钒因熔点高、无磁性、韧性高等优异的物理 化学性能,且具有超强的晶粒细化和沉淀强化作 用,作为"金属维生素"添加到合金中会增加其拉 伸强度、硬度和耐疲劳性,在航空航天、电池等 领域应用广泛^[1]。正因如此,世界范围内钒的需求 陡然上升^[2]。

当前我国主要的提钒原料为钒钛磁铁矿经高 炉炼铁、转炉炼钢产生的钒渣,经钠化/钙化焙烧 后浸出提钒。由于焙烧过程会消耗大量能源,能 耗较高,且钠化焙烧产生的有害气体 Cl₂、HCl等 严重污染环境^[3]。近年来国内外学者对钒渣绿色高 效提钒进行了大量研究,提出无盐氧化焙烧-酸浸 提钒、无焙烧氧压酸浸提钒及钛白废酸加压酸浸 提钒等^[4-6]。现有研究基本为先将钒渣中钒氧化为 五价钒浸出再还原为低价钒萃取提钒,钒以五价形 态存在时对环境污染较大,在植物和动物生长过 程中有致癌和潜在诱变作用^[7]。因此若采用不焙烧 直接浸出的方法将钒以低价形式浸出,可避免钒 提取中先氧化再还原的过程,对简化工艺流程和 减少环境污染具有重要意义。

1 实 验

1.1 实验原料

钒渣样品采集自河北承德某钢厂,主要化学成分以硅、铁、钒、钛为主,含有少量的铝、 锰、钙、镁等(表1)。X射线衍射(XRD)结果 分析表明其主要矿物组成为钒铬尖晶石、铁橄榄 石、辉石、石英(图1)。在光学显微镜下可以看 出钒渣中还含有部分金属铁,且尖晶石晶粒细 小,形成过程中钒、铬的氧化物为结晶中心,周 围包覆硅酸盐矿物,二氧化硅和钒铬尖晶石互不 相溶。钒渣中主要的含钒物相为钒铬尖晶石^[8]。

1.2 酸溶实验

实验采用恒温数显磁力搅拌器加热搅拌,为

```
表1 钒渣主要化学组成/%
```

Table 1 Main chemical compositions of vanadium slag									
Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₂	V_2O_5	其他
30.60	20.04	2.73	1.44	1.18	3.47	4.40	9.37	11.33	0.44

收稿日期: 2021-08-18

基金项目:国家自然科学基金(52004091);河北省自然科学基金(E2019209494);唐山市科技计划项目 (19130216g, 19130218g)

作者简介:熊雨婷(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为矿产资源综合利用。

通信作者:王玲(1977-),女,副教授,主要从事矿产资源综合利用及环境矿物学相关研究。



使反应体系受热均匀,实验过程中首先将盛有一 定量水的烧杯置于磁力搅拌器上,加热至一定温

度后将锥形瓶置于水中恒温水浴加热反应。钒渣 样品采用行星式球磨机粉磨,每次酸溶实验取粉 2.0 Fe-V-H₂O-System at 25.00 C



磨后的钒渣样品5g,与已知浓度的硫酸溶液按一 定液固比混合放入锥形瓶,固定温度水浴加热。 浸出结束后,采用真空抽滤机进行固液分离,抽 滤过程中用蒸馏水冲洗物料直至冲洗液呈中性, 固液分离完成。酸溶残渣烘干称重。

滤液中钒含量按照 GB/T 8704.5-2020 分析测 定计算钒浸出率,利用扫描电镜(SEM)对钒渣 样品浸出前后物相及表面形貌变化特征进行分析 与观察。

2 结果与讨论

2.1 Fe-V-H₂O 系 E-pH 图

本文利用热力学软件 HSC Chemistry 绘制了常 压下 Fe-V-H₂O 系 E-pH 图(图 2),首先从热力 学角度探究钒渣硫酸溶解反应的可能性,V、Fe 元素转入溶液的理论限度^[9],以及酸溶反应产物的 稳定存在形态等,从而初步确定浸出反应条件, 为不焙烧常压下钒渣硫酸溶解浸出提供理论指导^[10]。





图 2 中实线表示 pH-和 Eh-尺度上最稳定物种 的稳定区域临界线。蓝色虚线表示水的稳定区域 的上部和下部临界线。25 ℃ 时 Fe-V-H₂O 的 EpH 图(图 2a)显示,当 pH 值<1.2 时(绿色虚线 处),钒可以 V²⁺、V³⁺、VO²⁺和 VO₂⁺⁴ 种离子形 态存在;而在 H₂O 的稳定区内,则以 V³⁺、 VO₂^{+和} VO²⁺三种形态存在,低价态钒物种的优势 区域主要分布在低电势区域,高价态钒物种主要 分布在较高电势区域。在此稳定区内,低电势时 优势离子为 V³⁺和 VO²⁺,当电势高于 0.8 V 左右时 优势离子为 VO₂⁺、VO²⁺,说明强酸溶液中钒主要 以 V³⁺、VO₂^{+和} VO²⁺形态存在^[10]。而当 pH 值 <0.8 时(蓝色虚线处)铁主要以 Fe²⁺、Fe³⁺存在, 其中,低电势时以二价形态存在,高电势时以三 价形态存在。因此, 钒渣酸浸过程应将溶液控制 在强酸范围内。100 ℃的 Fe-V-H₂O 系 E-pH 图 (图 2b)显示, 升高温度, 钒渣浸出酸度有所降 低,当 pH 值 < 1.4 时 V 主要以前述四种形态存 在,且在水的稳定区域内,且 V³⁺、VO²⁺各离子的 优势区域变小,但缩小范围不大,在强酸性浸出 条件下此变化可忽略不计,这与周雪娇等^[11]的研 究结果一致。

2.2 磨矿细度对钒浸出率的影响

钒渣硫酸溶解浸出为固液反应,通常样品粒 度越细,反应速率将越快^[4]。本实验中对不同磨矿 细度的钒渣样品进行酸溶实验研究,考查磨矿细 度对钒浸出的影响。实验中磨矿细度以 D₉₅ 粒度 (钒渣磨矿产品中 95% 的物料小于的粒度)表 示,具体实验条件如下:初始硫酸浓度 3 mol/L, 酸溶反应时间 4 h、反应温度 90 ℃,搅拌速度 300 r/min,液固比 8:1,实验结果见图 3a。

由图 3a 可知,随着磨矿细度的减小,钒的浸 出率逐渐增大,至 D₉₅ 粒度减小至约 16 μm 后, 进一步减小钒渣粒度其浸出率变化较小。这是因 为前期随着磨矿时间延长钒渣粒度逐渐减小,比表 面积逐渐增大,后期继续延长磨矿时间,钒渣粒度





2.3 浸出温度对钒浸出率的影响

前述实验条件下,固定其他条件不变,改变浸 出反应温度,考查其对钒浸出的影响,结果见图 3b。 由图 3b可知,低温条件下(50 ℃以下时),提高反应温度钒渣中钒的浸出率提高不多,但当反应温度从 50 ℃提高到 90 ℃ 时钒的浸

的减小逐渐变缓,甚至不再变小,浸出率变化较小。

钒渣中钒铬尖晶石晶粒细小,为使尖晶石颗 粒充分解离,需要将钒渣磨得极细;但钒铬尖晶 石结构致密、硬度较大,且钒渣中含有部分金属 铁,较难磨,所需磨矿时间较长。磨矿过程能耗 极大,因此降低磨矿时间、减少能耗是钒渣湿法 浸出需要解决的问题之一。考虑能耗消耗,后续 实验选取磨矿细度 D₉₅ 约 16 μm。 出率显著提高。温度升高,物料颗粒积存的能量 增多,对矿物中化学键的破坏或削弱能力增强, 其动能等于或大于活化能的分子数目增多,单位 时间内浸出率得到显著提高^[12]。此外,提高浸出 温度可以促进溶液中离子的运动速度、增加氧的 溶解度等,进而可以加快浸出^[13]。虽然在 2.1 的 Fe-V-H₂O 系图中,温度升高,V²⁺、V³⁺、VO²⁺各 离子的优势区域变小,对酸浸过程起抑制作用, 但其抑制作用在强酸环境下非常小,可忽略不 计。因此温度对浸出过程的作用主要表现在扩散 系数增大上。实验过程采用常压水浴加热,后续 浸出实验反应温度均在 90 ℃下进行。

2.4 硫酸浓度对钒浸出率的影响

前述条件下,固定其他条件不变,改变初始 硫酸浓度,考查其对钒浸出的影响,结果见图 3c。

从图 3c 中可以看出,初始硫酸浓度小于 3 mol/L 时,随着酸浓度的增加,钒浸出率急剧上 升;当初始酸浓度超过 4 mol/L 后,继续增大初始 酸浓度钒的浸出率增加则变缓。钒渣硫酸溶解浸 出中,在 H⁺作用下,硅酸盐矿物、钒铬尖晶石等 矿物结构被逐渐破坏,钒溶解释放到溶液中^[14]。 提高硫酸初始浓度,酸溶体系 H⁺浓度增加,H⁺作 用增强,促进钒渣中难溶的钒铬尖晶石结构破坏。 这与 2.1 中 Fe-V-H₂O 系 E-pH 图所显示钒渣需在 强酸性条件下溶解浸出结果是一致的。当 H⁺浓度 达到一定程度后,继续增大硫酸浓度,钒浸出率 变化则趋于变缓。综合考虑酸耗及后续溶液中钒的 分离提纯,后续钒渣酸溶浸出酸浓度选取 4 mol/L。

2.5 液固比对钒浸出率的影响

前述实验条件下,固定其他条件不变,改变液 固比,考查其对钒渣中钒浸出的影响,结果见图 3d。

由图 3d 可见,同硫酸浓度实验结果相似,随着液固比的升高,钒的浸出率先显著升高后,然后呈缓慢增加的趋势。当液固比达到 8:1 后,继续增大液固比,钒浸出率仅有少量的增加。液固比提高,一方面增加酸溶体系 H⁺数量,另一方面,降低溶液粘稠度,有利于溶液体系的扩散与 传质。考虑酸耗,后续钒渣酸溶浸出实验选择液 固比为 8:1。

2.6 浸出反应时间对钒浸出率的影响

前述实验条件下,固定其他条件不变,改变 酸溶浸出反应时间,考查其对钒渣中钒浸出的影 响,结果见图 3e。

可以看出,随着酸溶浸出反应时间逐渐延长,钒浸出率随之逐渐增大。当浸出反应时间从2h 增加到8h,钒浸出率从61.46%增加到80.55%; 继续增加反应时间,浸出率变化则不大。不焙烧 常压条件下,钒渣中钒可硫酸溶解浸出,但反应 速率较慢,浸出反应时间较长,生产效率低。因 此,不焙烧常压条件下提高钒在硫酸溶液体系中 的浸出反应速率是关键。延长酸溶浸出时间,硫 酸中的 H⁺与尖晶石有效接触时间延长,有利于尖 晶石溶解浸出,但时间较长影响钒渣酸溶浸出生 产效率,后续实验选取浸出时间 8 h。

2.7 搅拌速度对钒浸出率的影响

其他条件不变,固定浸出反应时间8h,改变搅 拌速度,考查其对钒渣中钒浸出的影响,结果见图3f。

由图 3f 可知,当磁力搅拌器转速从 200 r/min 提高到 400 r/min 时, 钒的浸出率从 80.15% 缓慢 上升至 85.96%; 继续增加搅拌速度至 500 r/min, 钒的浸出率基本没有变化,且增加至 600 r/min 后 浸出率反而有所下降。湿法冶金中搅拌增加固液 体系流动性,利于固、液间有效接触,促进扩散 和传质。搅拌速度低于 500 r/min 时,随着搅拌速 度的提高,促进了H⁺与矿物之间的有效接触,从 而有利于钒的浸出, 钒渣酸溶浸出率有所增加; 继续增加搅拌速度对于 H⁺与矿物之间的有效接触 不再产生影响,反而造成实验样品在过快的搅拌 速度下由于离心力的作用沾至杯壁,不能与硫酸 完全反应而导致浸出率下降[15]。实验结果表明搅 拌速度对钒渣中钒的浸出影响较小,表明该实验 条件下钒渣常压硫酸溶解浸出过程中扩散控制可 能不是主导因素[16]。

2.8 浸出渣物相及形貌分析表征

对酸溶浸出时间 8 h、磨矿细度 D₉₅=16 μm、 硫酸浓度 4 mol/L、液固比 8:1、酸溶浸出温度 90 ℃、搅拌速度 400 r/min、钒浸出率为 85.96%的酸溶残渣进行物相和表面微形貌分析。



图 4 钒渣浸出前后 X 射线粉末衍射 Fig.4 XRD patterns of vanadium slag before and after leaching

全溶解。

对钒渣浸出前后的表面微形貌进行 SEM 观察,可以看出,相较于浸出前(图 5a)钒铬尖晶石规整的晶形和致密光滑的表面,浸出后的残渣



图 5 钒渣浸出前后微观形貌 Fig.5 Micromorphology of vanadium slag before and after leaching

(图 5b、c、d 和 e) 钒铬尖晶石基本没有规整的 晶形和尖锐的棱面,钒铬尖晶石以片层状溶解 (图 5f),并且在未完全溶解的尖晶石表面出现 较多溶蚀坑(图 5c 和 e),可以看出这些溶蚀坑 多位于矿粒边缘或沿着裂缝的位置。此外,可以 明显看出,浸出残渣中有较多絮状物或团聚在一 起,或覆盖于未溶解完全的矿粒表面,这应该是 酸溶产生的无定形 SiO₂。对未溶解完全的尖晶石 表面能谱(EDS)分析也表明其表面化学成分有较 多的 Si 和 O(图 5g 和 h),说明酸溶过程中产生 的无定形 SiO₂会覆盖在未反应完全的矿物颗粒表 面,而这会阻碍未溶解矿物颗粒的进一步溶解 反应。

3 结 论

(1) 钒渣中钒铬尖晶石结晶颗粒细小,硬度 较大; Fe-V-H₂O 系电势-pH 图显示, pH 值<1.2 时钒主要以 V²⁺、V³⁺、VO₂⁺和 VO²⁺几种形式存 在,且 H₂O 的稳定区主要以 VO²⁺离子为优势存在 区,则钒主要以 VO²⁺离子形式进入浸出液,钒渣 直接酸溶浸出应控制在强酸环境下。

(2) 钒渣不焙烧常压酸溶浸出实验表明,钒 渣中钒的酸溶浸出主要受反应温度、硫酸浓度和 液固比的影响较大;在浸出反应温度 90 ℃、磨矿 细度 D₉₅为 16 μm、液固比 8:1、硫酸浓度 4 mol/L、搅拌速度 400 r/min 时,反应浸出 8 h 后 钒的浸出率达可达 86.33%。

(3) 不焙烧常压条件下, 钒渣直接酸溶浸出 过程中硅酸盐矿物铁橄榄石、透辉石大部分可被 溶解, 酸溶过程中产生的无定形 SiO₂ 可能覆盖在 未溶解完全的矿物颗粒表面而阻碍矿物颗粒的进 一步酸溶反应。

参考文献:

[1] 赵备备, 李兰杰, 柳林, 等. 废钒触媒提钒工艺[J]. 矿产综 合利用, 2019(6):81-84.

ZHAO B B, LI L J, LIU L, et al. Study on the vanadium extraction process of spent vanadium catalyst[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):81-84.

[2] 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.

[3] 程倩, 王明, 宁新霞, 等. 从某低品位炭质钒矿石中酸浸-

萃取-氨沉淀提钒实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):17-21.

CHEN Q, WANG M, NING X X, et al. Process of vanadium extraction from a low-grade carbonaceous vanadium by acid leaching-extraction-ammonia precipitation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):17-21.

[4] 丁满堂. 含钒钢渣提钒利用研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):69-72.

DING M T. Research on utilization of vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):69-72.

[5] 张国权, 张廷安, 吕国志, 等. 转炉钒渣氧压酸浸提钒探索 实验[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(3):1-4.

ZHANG G Q, ZHANG T A, LV G Z, et al. Exploratory experiments on vanadium extraction from converter vanadium slag by oxygen pressure acid leaching[J]. Steel, Vanadium and Titanium, 2014, 35(3):1-4.

[6] 张国权, 张廷安, 吕国志, 等. 钛白废酸加压酸浸转炉钒渣 提钒的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(8):1894-1898.

ZHANG G Q, ZHANG T A, LV G Z, et al. Study on vanadium extraction from titanium white waste acid pressurized acid leaching converter slag[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015(8):1894-1898.

[7] Kong X, Chen J, Tang Y, et al. Enhanced removal of vanadium(V from groundwater by layered double hydroxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019.

[8] 王玲, 崔兆纯, 张羽熙, 等. 钒渣矿物学特征研究[J]. 钢铁 钒钛, 2018, 39(1):13-17.

WANG L, CUI Z C, ZHANG Y X, et al. Mineralogical characterization of vanadium slag[J]. Steel Vanadium and Titanium, 2018, 39(1):13-17.

[9] 古岩, 张廷安, 吕国志, 等. 硫化锌加压浸出过程的电位pH 图[J]. 材料与冶金学报, 2011, 10(2):112-119.

GU Y, ZHANG T A, LV G Z, et al. Potential-pH diagram of zinc sulfide pressurized leaching process[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2011, 10(2):112-119.

[10] 余彬, 孙朝晖, 张廷安, 等. 钒渣无焙烧加压酸浸过程研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(6):1134-1140.

YU B, SUN C H, ZHANG T A, et al. Study of unroasted pressurized acid leaching process of vanadium slag[J]. Rare Metals, 2014, 38(6):1134-1140.

[11] 周雪娇, 魏昶, 李旻廷, 等. 升温条件下 V-H_2O 系电位pH 图[J]. 矿冶, 2010, 19(4):34-40.

ZHOU X J, WEI C, LI M T, et al. Potential-pH diagram of V-H_2O system under elevated temperature conditions[J]. Mineralogy, 2010, 19(4):34-40.

[12] 叶国华, 谢禹, 胡艺博, 等. 低品位石煤钒矿低温硫酸化 焙烧-水浸提钒研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(7):753-761.

YE G H, XIE Y, HU Y B, et al. Low-grade rock coal vanadium ore low-temperature sulfation roasting-water leaching

vanadium extraction study[J]. Rare Metals, 2020, 44(7):753-761.

[13] Xin L, Pengfei X, Xinghong D, et al. Influencing factors and kinetics analysis on the leaching of iron from boron carbide waste-scrap with ultrasound-assisted method[J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2017.

[14] 杨静翎, 金鑫. 酸浸法提钒新工艺的研究[J]. 北京化工 大学学报 (自然科学版), 2007, 34(3):254-257.

YANG J L, JIN X. Research on the new process of vanadium extraction by acid leaching[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2007, 34(3):254-257.

[15] 向俊一.转炉钒渣钙化提钒工艺优化及提钒尾渣综合利用基础研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2018.

XIANG J Y. Basic research on the optimization of vanadium extraction process and comprehensive utilization of vanadium tailings from converter vanadium slag calcification [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.

[16] 叶国华, 何伟, 路璐, 等. 常温常压下含钒钢渣直接硫酸 浸钒的研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(5):807-813.

YE G H, HE W, LU L, et al. Study of direct sulfuric acid leaching of vanadium from vanadium-containing steel slag at room temperature and pressure[J]. Rare Metals, 2013, 37(5):807-813.

Investigation of Acid Leaching of Vanadium Slag under the Atmospheric Pressure

Xiong Yuting, Wang Ling, Liu Jianxin, Jia Lanbo, Liu Shuxian, Nie Yimiao

(Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. The vanadium slag of a steel plant in Chengde, Hebei Province was used as the object of study. In view of the production of toxic and harmful gases of the current process of "sodium roasting-vanadium extractionby water leaching" of vanadium slag, low recovery of vanadium and the failure of comprehensive utilization of valuable metals. Based on the thermodynamic study of Fe-V-H₂O system, the effects of grinding fineness, reaction temperature, sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, leaching reaction time and stirring speed on vanadium slag leaching were investigated under atmospheric condition. The results show that leaching temperature, sulfuric acid concentration and liquid-solid ratio have significant effects on vanadium slag leaching. Under the conditions of particle size of D_{95} for 16 µm, reaction temperature for 90 °C, liquid-solid ratio for 8:1, concentration of H₂SO₄ for 4 mol/L, leaching time for 8 h and stirring speed for 400 r·min⁻¹, vanadium leaching rate is 86.33%. The amorphous SiO₂ produced in the process of acid dissolution may cover the surface of incompletely dissolved mineral particles and hinder the further acid dissolution of them.

Keywords: Vanadium slag; Non-roasting; Acid leaching under atmospheric pressure; Vanadium leaching rate; Metallurgical engineering

(上接第30页)

Using butyl xanthate, A8 and MK305 for flotation recovery of copper in iron tailings, it is determined that the optimum flotation technical index is obtained when the A8:MK305 dosage ratio is 1:1 and the crude collector dosage is 45 g/t, $2^{\#}$ oil is 7.5 g/t, through single collector test, combined collector test, collector dosage test and $2^{\#}$ oil dosage test. The results of closed circuit test show that the coarse concentrate obtained after one coarse separation and one sweep of iron tailings is ground again to -0.074 mm content \geq 85%, and the copper concentrate of 18.94% grade can be obtained by adding quicklime 12 kg/t, coarse concentrate after one coarse separation, three cleaning and two sweep operation, and the recovery rate is 60.88%. In this experiment, the recovery and utilization of metal copper in iron tailings are realized.

Keywords: Tailings; Flotation; Copper minerals; Combined collector; Mineral processing engineering