多钒酸铵返溶的动力学研究

尹丹凤,孙朝晖,景　涵,杜光超,陈海军

(攀钢集团研究院有限公司,钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000)

摘　要: 多钒酸铵返溶是工业上生产高纯五氧化二钒的重要步骤。采用 pH 标定法测量多钒酸铵的返溶率,在氢氧化钠浓度为 0.5 mol/L,液固比为 20∶1 的现行生产工艺条件下对多钒酸铵返溶的动力学进行了研究。结果表明: 多钒酸铵的返溶率随温度和搅拌速度的增大而增大; 多钒酸铵返溶的动力学模型为液膜非稳态扩散模型,受液膜非稳态扩散控制,表观活化能为 6.15 kJ/mol; 适当增大搅拌速度、升高返溶温度都能提高多钒酸铵返溶的扩散速率。

关键词: 多钒酸铵; 返溶; 动力学; 活化能

中图分类号: TF841.3　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004-7638(2015)06-0013-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.003

Study on Kinetics of Ammonium Polyvanadate Re-dissolution

Yin Danfeng, Sun Zhaohui, Jing Han, Du Guangchao, Chen Haijun

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Ammonium polyvanadate re-dissolution is an important process for industrial production of high purity vanadium pentoxide. The pH calibration method was employed to measure the re-dissolution rate of ammonium polyvanadate. The re-dissolution kinetics of ammonium polyvanadate was studied under production process conditions of NaOH concentration 0.5 mol/L and liquid-solid ratio 20∶1. According to the kinetics experiments and calculations, the re-dissolution rate of ammonium polyvanadate was found to increase with increasing temperature and agitation speed. The kinetic model for re-dissolution of ammonium polyvanadate is unsteady-state diffusion of liquid film, with unsteady-state diffusion of liquid film as the control step and 6.15 kJ/mol of the calculated activation energy. Proper increase in agitation speed and re-dissolution temperature can enhance the diffusion rate for re-dissolution of ammonium polyvanadate.

Key words: ammonium polyvanadate, re-dissolution, kinetics, activation energy

0　引言

高纯五氧化二钒作为钒产品中附加值较高的一种基础原料,已被广泛地应用在航空、航天、电子工业、电化学工业及新兴能源工业,尤其是作为钒储能电池电解液的原材料,市场前景巨大[1]。目前,产业化生产高纯五氧化二钒的方法主要是将多钒酸铵用氢氧化钠或氨水返溶,调 pH 使金属杂质析出,加盐除磷、除硅后再加铵盐沉淀钒[2],工艺过程复杂,所以相关研究主要集中在工艺控制方面,而对于多钒酸铵返溶的动力学研究却未见报道,分析原因可能是多钒酸铵返溶速度较快而又没有设备能直接在线检测其溶解率造成的。笔者通过大量试验完成了 pH 标定法测量多钒酸铵返溶率的工作,并以此为依

收稿日期: 2015-07-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划"973"项目(2012CB724202)。

作者简介: 尹丹凤(1984—),女,工程师,硕士,主要从事钒及钒冶金研究。E-mail: danfengyin2013@163.com。

据对多钒酸铵返溶的动力学进行了研究，得到了溶出过程中的速度控制步骤，对高纯五氧化二钒的生产具有一定的指导意义。

1 试验条件与方法

1.1 试验原料

返溶试验的原料为攀钢钒业公司现场生产的多钒酸铵，其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 多钒酸铵的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of ammonium polyvanadate (mass fraction) %

V_2O_5	Si	Cr	Fe	K	Na	NH_4^+
88.46	0.1	0.075	0.015	0.07	0.35	5.96

1.2 试验设备

水浴锅：HH-S 数显恒温水浴锅；

电子天平：GR-120 分析天平；

搅拌器：JJ-1 160 W 数显搅拌器；

pH 计：S220 多参数测量仪；

扫描电镜：JSM-5600LV 扫描电镜。

1.3 试验方法

配置 NaOH 浓度为 0.5 mol/L 的碱液，每次量取 500 mL 放入恒温水浴锅中，待碱液温度与水浴锅的温度一致时再加入一定量的多钒酸铵进行返溶，采用数显搅拌器控制搅拌速度，使用多参数测量仪在线测量整个返溶过程的 pH 变化，以此完成多钒酸铵返溶率的 pH 标定和动力学试验。

2 试验结果与讨论

2.1 pH 标定法测定多钒酸铵的返溶率

测量不同质量多钒酸铵返溶后的 pH 值，建立多钒酸铵返溶率的 pH 标定曲线，如图 1 所示。

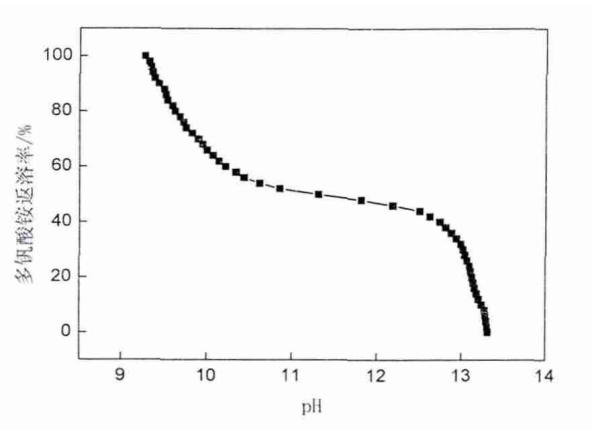


图 1 多钒酸铵返溶率的 pH 标定曲线

Fig. 1 pH calibration curve for re-dissolution rate of ammonium polyvanadate

2.2 搅拌速度对多钒酸铵返溶率的影响

在氢氧化钠浓度为 0.5 mol/L，液固比为 20∶1，温度为 25 ℃的条件下研究了搅拌速度对多钒酸铵返溶率的影响，试验结果如图 2 所示。

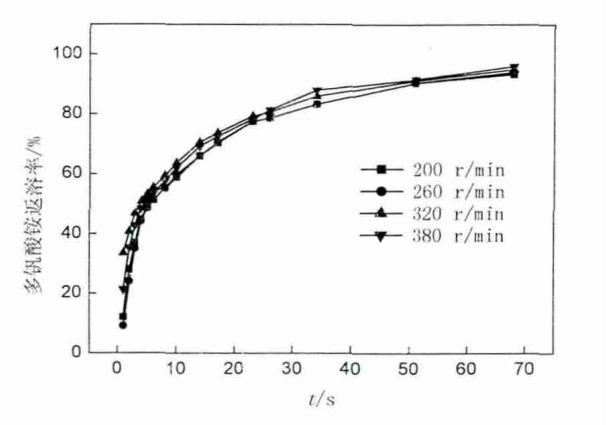


图 2 搅拌速度对多钒酸铵返溶率的影响

Fig. 2 Effect of agitation speed on re-dissolution of ammonium polyvanadate

从图 2 可以看出，随着搅拌速度的增加，多钒酸铵的返溶速度也在逐渐增加，但当搅拌速度大于 320 r/min 时，搅拌速度对于多钒酸铵返溶速度的影响就开始减弱，这主要是因为此时的搅拌强度已足以使液体的扩散边界层达到极限值，但这并不足以说明反应过程不受外扩散控制，因此还需要通过其他的动力学参数来确定反应的控制步骤[3]。

2.3 温度对多钒酸铵返溶率的影响

在氢氧化钠浓度为 0.5 mol/L，液固比为 20∶1，搅拌速度为 320 r/min 的条件下研究了温度对多钒酸铵返溶率的影响，试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，随着温度的升高，多钒酸铵的返溶速度增加明显，这主要是因为对于大多数的化学反应，升高温度都能够增大其化学反应速率常数[4]，而多钒酸铵的返溶显然也符合此规律，所以可以初步推断化学反应在多钒酸铵的返溶过程中起了比较重要的作用。

3 多钒酸铵返溶的动力学分析

3.1 模型的建立

多钒酸铵的返溶过程属液—固反应，对于液固多相反应的动力学模型，通常可采用“未反应收缩核模

型”[5]来描述。使用这一模型需满足以下条件: ①液体反应物或气体反应物的浓度在反应前后基本不变; ②反应的固体必须是单一粒度的、致密的球形颗粒; ③反应的固体颗粒必须具有各向异性[6]。

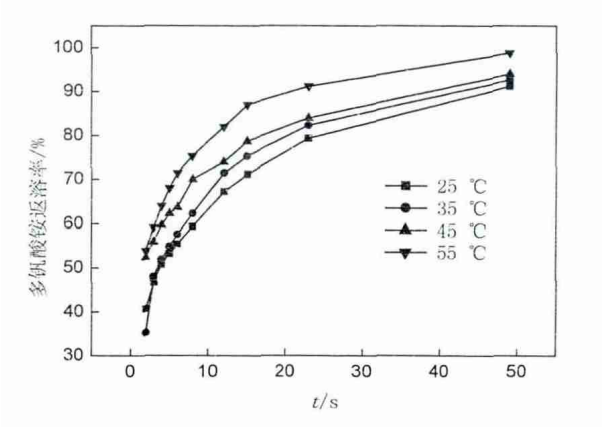


图 3　温度对多钒酸铵返溶率的影响

Fig. 3　Effect of temperature on re-dissolution of ammonium polyvanadate

本试验中的 NaOH 使用过量,所以可近似认为溶剂浓度不变。图 4 为多钒酸铵的扫描电镜照片,从图 4 可以看出,多钒酸铵是由片状晶交错而成的花朵状颗粒,内部存在很多孔洞,并不符合“未反应收缩核模型”对于单一粒度、实心致密颗粒的假定条件。

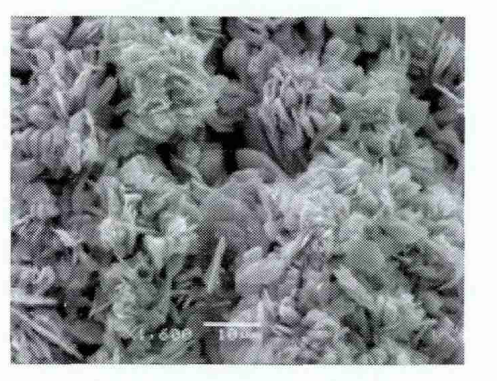


图 4　多钒酸铵的电镜照片

Fig. 4　SEM of ammonium polyvanadate

而“液膜非稳态扩散模型”与“未反应收缩核模型”的应用条件及原理有许多相似之处,这一模型假设多孔固体为均匀微粒的集合体,浸出试剂通过微粒之间的空隙向固体内部扩散,固体空隙间形成的液膜构成离子非稳态扩散的阻力层[7],与多钒酸铵返溶的情况十分相近,所以假设多钒酸铵的返溶过程遵循液膜非稳态扩散模型[8]:

$$4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]=K_D t^{1/2} \quad (1)$$

式中,K_D 为表观扩散系数,x 为溶解率。

将不同搅拌速度下的多钒酸铵返溶数据利用方程(1)进行拟合,所得结果如图 5 所示。

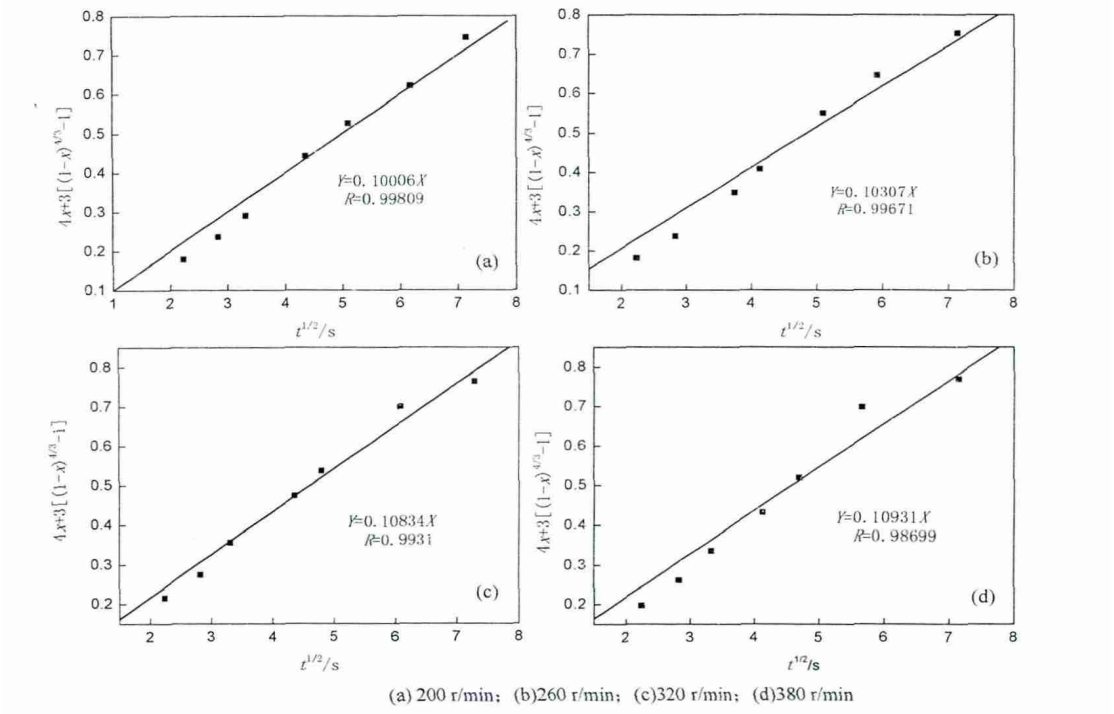


图 5　不同搅拌速度 $4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]$ 与 $t^{1/2}$ 的关系

Fig. 5　Relationship between $4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]$ and $t^{1/2}$ at different agitation speed

从图 5 可以看出，$4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]$ 与 $t^{1/2}$ 呈现较好的线性关系，拟合指数大于 0.9 则认为拟合较真实[9]，由此可判断，多钒酸铵返溶的模型确属液膜非稳态扩散模型。返溶的具体历程为：NaOH 溶液通过多钒酸铵颗粒内部的空隙向其固体内部扩散，固体空隙间形成的液膜构成离子非稳态扩散液膜阻力层。随着反应的进行，空隙不断增大，但并未增大到明显降低扩散阻力的作用，该液膜阻力就成为影响钒酸盐离子扩散速率的关键因素。适当增大搅拌速度，可增加液固两相的相对运动，同时液膜两侧的浓度差增大，可提高可溶钒从内部向溶液的扩散速率；适当提高反应温度，可以增加分子动能，加速分子运动，也可达到促进扩散的作用。

3.2 表观活化能的确定

将不同温度下的多钒酸铵返溶数据利用方程(1)进行拟合，所得结果如图 6 所示。

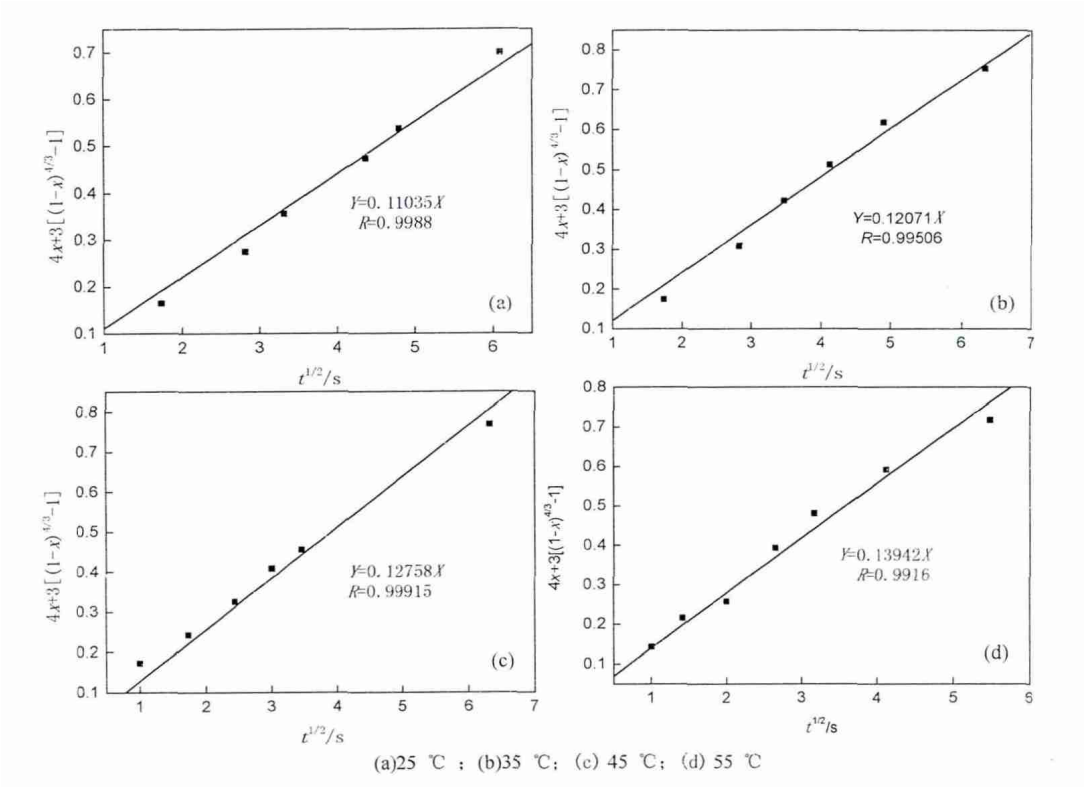


图 6 不同返溶温度 $4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]$ 与 $t^{1/2}$ 的关系

Fig. 6 Relationship between $4x+3\left[(1-x)^{4/3}-1\right]$ and $t^{1/2}$ at different re-dissolution temperature

图中各直线的斜率即为该温度下反应的表观速率常数 K，根据 Arrhenius 公式：$K=A\exp(-E_a/RT)$，将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图，结果如图 7 所示，为一条直线，由直线斜率即可求得在试验条件下，多钒酸铵返溶的反应表观活化能 E_a 为 6.15 kJ/mol，在扩散控制的表观活化能范围内(小于 13 kJ/mol)[10]。

4 结论

1) 利用 pH 标定法完成了多钒酸铵返溶率的测定。

2) 多钒酸铵的返溶受搅拌速度与温度的影响，适当增大搅拌速度、升高返溶温度能提高多钒酸铵返溶的扩散速率。

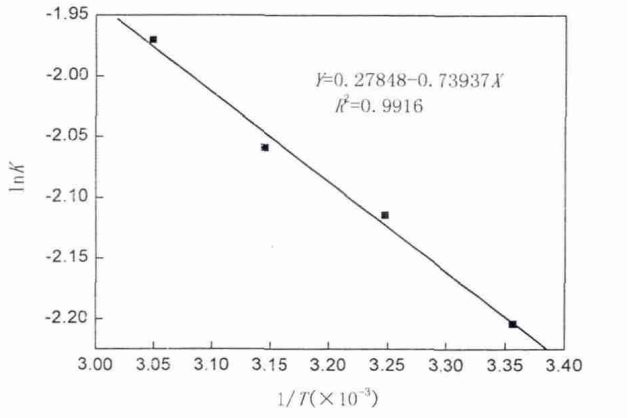


图 7 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\ln K$ and $1/T$

3) 在 NaOH 浓度为 0.5 mol/L,液固比为 20∶1 的现场生产工艺条件下,多钒酸铵返溶的动力学模型为液膜非稳态扩散模型,动力学方程为 $4x+3[1-(1-x)^{4/3}]=K_D t^{1/2}$,表观活化能为 6.15 kJ/mol。

参考文献

[1] Wei Qing,Dai Zilin,Wu Haiying,*et al*. High purity V_2O_5 preparation with vanadium-rich liquid extracted from stone coal [J]. Metal Mine,2013(12):66-69.
(危青,戴子林,吴海鹰,等. 石煤提钒富液直接制备高纯 V_2O_5 [J]. 金属矿山,2013(12):66-69.)

[2] Duan Ran,Li Qinggang. Removing phosphorus from sodium vanadate solution for production of high-purity V_2O_5 [J]. Rare Metals,2011,35(4):543-547.
(段冉,李青刚. 从钒酸钠溶液中深度除磷制备高纯 V_2O_5 的研究 [J]. 稀有金属,2011,35(4):543-547.)

[3] Qiu Shuang,Wei Chang,Li Minting,*et al*. Non-isothermal dissolution kinetics of vanadium trioxide at high pressure in sodium hydroxide solution [J]. Rare Metals,2011,35(2):269-274.
(邱爽,魏昶,李旻廷,等. 三氧化二钒的非等温氧压碱溶动力学研究 [J]. 稀有金属,2011,35(2):269-274.)

[4] Hua Yixin. Kinetics introduction on metallurgical process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2004: 6-10.
(华一新. 冶金过程动力学导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社,2004: 6-10.)

[5] Li Honggui. Science of hydro-metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press,2002: 69-94.
(李洪桂. 湿法冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社,2002: 69-94.)

[6] Sun Zhaoming,Zhao Zhongwei. Considerations to be given in the study of metallurgical reaction kinetics [J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2001,146(9):27-29.
(孙召明,赵中伟. 冶金化学动力学研究中应注意的几个问题 [J]. 稀有金属与硬质合金,2001,146(9):27-29.)

[7] Pang Siming,Tao Dongping,Yang Xianwan,*et al*. Apparent kinetics of leaching iron oxides in diasparic bauxite by hyrochloric acid [J]. Nonferrous Metals,1999,51(3):49-53.
(庞思明,陶东平,杨显万,等. 一水硬铝石型铝土矿盐酸浸出脱铁过程表观动力学 [J]. 有色金属,1999,51(3):49-53.)

[8] Tao Dongping,Li Zhenjia. Mathematical model of the reduction kinetics of lead oxide by recucing gases [J]. Chemical Metallurgy,1985,6(4):50-57.
(陶东平,李振家. 气体还原氧化铅的动力学数学模型 [J]. 化工冶金,1985,6(4):50-57.)

[9] Liu Jianpeng,Zhang Yimin,Chen Tiejun,*et al*. Study on leaching kinetics of extracting vanadium by water from stone coal [J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2008(4):15-17.
(刘建朋,张一敏,陈铁军,等. 石煤提钒水浸过程的动力学研究 [J]. 有色金属(选矿部分),2008(4):15-17.)

[10] Jiang Hanying. Hydrometallurgy process of physical chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1984: 71-88.
(蒋汉瀛. 湿法冶金过程物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1984: 71-88.)

编辑　杨冬梅

(上接第 12 页)

[7] Mo Wei, Deng Guozu. Titanium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1998: 135,437.
(莫畏,邓国珠. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1998: 135,437.)

[8] Fu Zibi. Problems and analyses of high temperature processing titanium slag under fluidzation state [J]. Titanium Industry Progress,2005,22(5):49-52.
(付自碧. 流态化高温处理钛渣存在的问题分析 [J]. 钛工业进展,2005,22(5):49-52.)

[9] Gueguin. Method of preparing a synthetic rutile from a titaniferous slag containing magnesium values [P]. US4923153,1990-06-12.

[10] Yang Xiaoqin,Sun Zhaohui. Study on preparation the high quality titanium material for titanium white by chloride process [J]. Conversation and Utilizaton of Mineral Resources,2007(5):38-42.
(杨小琴,孙朝晖. 适于氯化法钛白的高品质钛原料的制备研究 [J]. 矿产保护与利用,2007(5):38-42.)

[11] Deng Guozhu,Wang Xuefei. Method of preparing high grade titania feedstock from Panzhihua titanium concentrate [J]. Iron Steel Vandium Titanium,2002,23(4):14-15.
(邓国珠,王雪飞. 用攀枝花钛精矿制取高品位富钛料的途径 [J]. 钢铁钒钛,2002,23(4):14-15.)

[12] Yu Wei. Industrial test on swelting titania slag by using of Panzhihua and Yunnan titaniferous ores [J]. Titanium Industry Progress,2005, 22(1):41-44.
(余伟. 用攀枝花钛矿和云南钛矿冶炼钛渣工业试验研究 [J]. 钛工业进展,2005,22(1):41-44.)

编辑　余文华