高铬钒渣浸出行为研究

彭 浩[1],吴 倩[1],王李连[1],李 港[1],周玉桔[1],成钦哲[1],刘作华[2],陶长元[2]

(1.长江师范学院化学化工学院,重庆 408100;2.重庆大学化学化工学院,重庆 400030)

摘 要: 高铬钒渣中钒和铬主要以尖晶石结构存在,难以直接溶出。试验以 CaF_2 和 MnO_2 作为助浸剂,对高铬钒渣的酸性湿法浸出过程进行强化。研究了 CaF_2 用量、MnO_2 用量和反应时间等反应参数对钒铬浸出率的影响。试验结果表明:在酸性条件下,低价钒和铬难以直接溶出,浸出率只有 38.47%和 14.72%。CaF_2 的加入可以破坏高铬钒渣表面的硅氧化合物结构,使得低价的钒和铬释放出来,与体系中的 MnO_2 反应被氧化溶出。适当延长反应时间,使各反应物充分接触,可以提高钒和铬的浸出率。在 CaF_2 和 MnO_2 的辅助浸出过程中,钒和铬的浸出率可以提高到 62.08%和 29.56%。

关键词: 高铬钒渣; 浸取; MnO_2; CaF_2; 钒; 铬; 浸出率

中图分类号: TF841.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2019)02-0008-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.02.002 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

听语音 聊科研 与作者互动

Leaching of Vanadium and Chromium from High Chromium Vanadium Slag

Peng Hao[1],Wu Qian[1],Wang Lilian[1],Li Gang[1],Zhou Yuju[1],Cheng Qinzhe[1],Liu Zuohua[2],Tao Changyuan[2]

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Yangtze Normal University,Chongqing 408100,China;2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Chongqing University,Chongqing 400030,China)

Abstract: Vanadium and chromium are hard to be leached out directly from the high chromium vanadium slag since they co-exist in spinel in the slag.CaF_2 and MnO_2 were applied to intensify the leaching process of vanadium and chromium from high chromium vanadium slag.The dosage of CaF_2,the dosage of MnO_2 and reaction time on the leaching efficiency of vanadium and chromium were investigated.The results indicate that the vanadium and chromium in low valence are hard to be leached out in acid condition,with the leaching efficiency of vanadium and chromium at 38.47% and 14.72%,respectively.The addition of CaF_2 could destroy the Si-O structure and the vanadium and chromium in low valence can be released out,and then oxidized by MnO_2.The leaching efficiency of vanadium and chromium increase with increase of the reaction time.The leaching efficiency of vanadium and chromium can be respectively increased to 62.08% and 29.56% with CaF_2 and MnO_2 intensifying the leaching process.

Key words: high chromium vanadium slag,leaching,MnO_2,CaF_2,vanadium,chromium

0 引言

钒、铬及其化合物作为重要的战略性资源,因为其优良的物理化学性质,被广泛应用于冶金、化工、航空航天、国防军事等核心领域[1-5]。钒在地壳中主要以+3 价和+4 价的形式存在,主要赋存在钒钛磁铁矿、钒云母和钒铅矿中,此外还有大量的钒赋存于铝土矿和某些沉积物如含碳质的石油、页岩、沥青

收稿日期: 2018-12-23

基金项目: 重庆市基础研究与前沿探索(一般)项目(cstc2018jcyjAX0018),长江师范学院人才引进项目(2017KYQD117)。

作者简介: 彭 浩(1990—),男,讲师,通讯作者,研究方向为化工过程强化,绿色资源化工。E-mail:cqupenghao@126.com。

和石煤中。

目前,钒化合物的生产工艺主要为焙烧—浸出(酸浸、水浸和碱浸)—沉淀—煅烧[6-7]。但在焙烧过程中存在着严重的三废问题,需要进行技术挖潜来减少污染,提高效率。攀钢集团研究了富氧焙烧,力图提高传质系数,但效果比较有限。中科院过程所张懿院士提出的亚熔盐法[8-10]避免了焙烧的问题,实现了钒的清洁提取,但条件较为苛刻。重庆大学[11-13]的研究发现,将软锰矿、硼钙石等加入焙烧料中,可促进氧的传输,提高钙化焙烧中低价钒的转化率,可将焙烧温度由 900 ℃降低至 800 ℃左右。笔者前期以电场和 H_2O_2 作为氧化方式对钒铬滤饼的湿法浸出工艺进行强化[14-18],发现碱性条件下,电场的引入可以强化钒的选择性浸出,而 H_2O_2 作为一种清洁的氧化剂,可以将低价的钒和铬同步氧化,实现钒和铬的同步高效浸出,但对于高铬钒渣的钒铬浸出尚缺少相关的研究。

笔者以 CaF_2 和 MnO_2 为助浸剂对高铬钒渣的酸性湿法浸出过程进行强化,系统地研究了 CaF_2 用量、MnO_2 用量和反应时间等反应参数对钒铬浸出率的影响,以期寻求一种高铬钒渣高效湿法浸出的新技术。

1　试验材料和方法

1.1　材料

高铬钒渣来源于攀钢集团,其主要成分和物相组成如表 1 和图 1 所示,其钒(以 V_2O_5 计)含量为 9.7%,铬(以 Cr_2O_3 计)含量为 10.2%,高铬钒渣中钒和铬主要以 $FeCr_2O_4$、Fe_2VO_4 尖晶石结构存在。硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、二氧化锰(MnO_2)、氟化钙(CaF_2)、硫酸亚铁铵、高锰酸钾等药品均为分析纯,购自重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂。试验用水为去离子水,电阻为 18 MΩ。

表 1　高钒铬渣的主要化学组成

Table 1　The chemical compositions of high chromium vanadium slag　　%

V_2O_5	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MnO	TiO_2
9.7	10.2	24.7	2.4	13.89	25.76	10.3	1.61	2.78

1.2　试验过程

将装有适宜浓度硫酸溶液的烧杯置于恒温水浴锅中,待烧杯温度达到试验设定值后,将称量好的高铬钒渣倒入该烧杯中。再一次加入适量的助浸剂,在恒定的转速下搅拌反应。当反应结束后,停止搅拌,采用循环水式多用真空泵进行抽滤得到滤渣和滤液。滤渣烘干后待用,量取滤液体积,并测量滤液中钒、铬离子浓度,并计算钒和铬的浸出率。

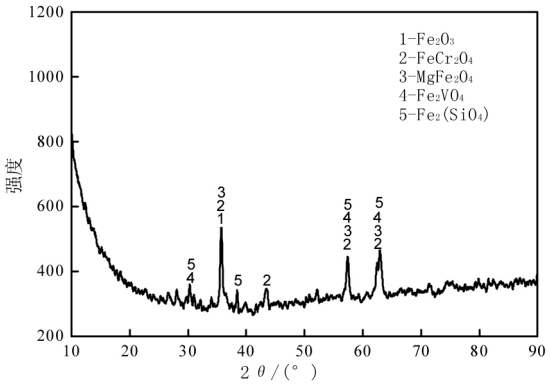

图 1　高铬钒渣的 XRD 谱

Fig.1　The XRD pattern of high chromium vanadium slag

1.3　分析测试仪器

电子微量天平(精度为 0.001 g),AL104,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;焦热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,成都市予华伟业仪器有限公司;循环水式多用真空泵,SHB-I11,郑州长城科工贸有限公司;X 射线荧光光谱仪,XRF-1800,Shimadzu,日本;X-射线衍射光谱仪,XRD-6000,Shimadzu,日本。

1.4　分析测试方法

滤液中钒和铬的浓度采用高锰酸钾—硫酸亚铁铵氧化还原滴定法进行滴定,再根据公式(1)和(2)计算钒和铬的浸出率。

$$\eta_V = \frac{V \cdot C_V}{m\omega_V} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{Cr} = \frac{V \cdot C_{Cr}}{m\omega_{Cr}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,η_V、η_{Cr} 分别为钒和铬的浸出率,%;C_V 和 C_{Cr} 则分别为滤液中钒和铬的浓度,$g \cdot L^{-1}$;V 是滤液的体积,L;m 是试验用钒铬渣的质量,g;ω_V、ω_{Cr} 分别为钒铬渣中钒和铬的质量分数,%。

2　试验结果与讨论

2.1　硫酸直接浸出

试验研究了直接酸性浸出过程中钒和铬浸出率的变化规律,反应时其他条件分别设置为:反应液固比 5 $mL \cdot g^{-1}$,硫酸用量 40%,反应温度 90 ℃,高铬钒

渣颗粒尺寸保持在 200 目(74 μm)以下,搅拌转速 500 r/min。从图 2 可以看出随着时间的延长,钒和铬的浸出率呈现递增的趋势,在反应时间延长至 12 h 时,钒和铬的浸出率分别为 38.47%和14.72%。说明在直接酸性浸出过程中,钒和铬都较难浸出。

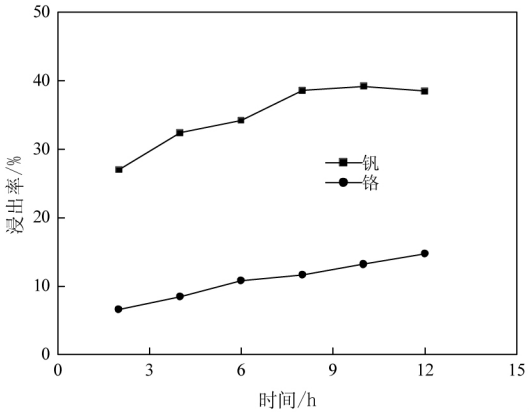

图 2 反应时间对钒铬浸出率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the leaching efficiency of vanadium and chromium

2.2 酸性强化浸出

2.2.1 MnO_2 氧化浸出

以 MnO_2 作为氧化助浸剂,对高铬钒渣的酸性湿法浸出过程进行强化。试验研究了 MnO_2 用量以及反应时间对钒和铬浸出率的影响。反应时其他试验条件保持不变,分别设置为:反应液固比 5 mL·g^{-1},高铬钒渣颗粒尺寸保持在 200 目(74 μm)以下,搅拌转速为 500 r/min,硫酸用量为 40%,反应温度为 90 ℃,10.0 g 高铬钒渣中 MnO_2 用量分别设置为 0、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 g,对应质量分数依次为 0、5%、7.5%、10%、12.5%、15%,反应时间分别设置为 2、4、5.5、8、12、14 h。试验结果如图 3 和图 4 所示。

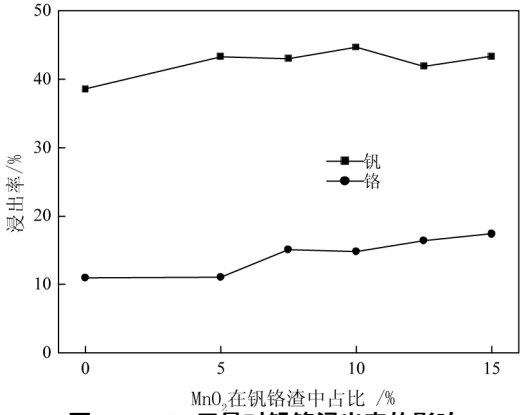

图 3 MnO_2 用量对钒铬浸出率的影响

Fig.3 Effect of dosage of MnO_2 on the leaching efficiency of vanadium and chromium

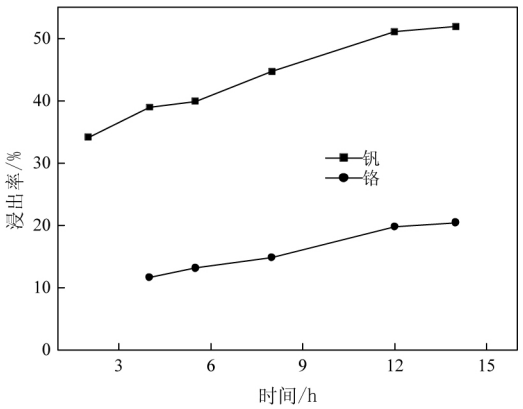

图 4 钒铬浸出率的变化规律

Fig.4 The change trend of the leaching efficiency of vanadium and chromium

从图 3 结果来看,MnO_2 的加入可以提高钒和铬的浸出率。在高铬钒渣中钒和铬主要以低价的形式存在,在酸性浸出过程中 MnO_2 作为氧化剂可以将低价的钒和铬氧化为高价,从而提高钒和铬的浸出率。在 MnO_2 用量为 10.0%时,钒和铬的浸出率为 44.68%和 14.83%,分别比未加 MnO_2 时提高了6.21 个百分点和 0.11 个百分点。因为铬的氧化电势比钒高,所以钒更容易被氧化[1]。

从图 4 结果可以知道随着反应时间的延长,钒和铬的浸出率呈现线性增加的趋势。适当延长反应时间,可以增加高铬钒渣和硫酸以及 MnO_2 的接触,强化低价钒和铬的氧化浸出。在反应时间由 2 h 增加到 12 h 时,钒和铬的浸出率分别增加到 51.09%和 20.47%,大大促进了钒和铬的浸出。

2.2.2 CaF_2 氧化浸出

从图 1 和表 1 中可以看出高铬钒渣中含有较多的硅化合物,阻碍了钒和铬的浸出。试验以 CaF_2 作为助浸剂,用于破坏高铬钒渣中的硅氧化合物结构,使钒和铬释放出来。研究了 CaF_2 用量对钒和铬浸出率的影响。反应时其他试验条件保持不变,分别设置为:反应液固比 5 mL·g^{-1},高铬钒渣颗粒尺寸保持在 200 目(74 μm)以下,搅拌转速为 500 r/min,硫酸用量为 40%,反应温度为 90 ℃,10.0 g 高铬钒渣中 CaF_2 用量分别设置为 0、0.50、1.00、1.50、2.00 g,对应质量分数依次为 0、5%、10%、15%、20%,结果如图 5 所示。

CaF_2 作为助浸剂,在酸性浸出过程中可以破坏高铬钒渣中的硅氧结构,使得被硅氧结构包裹的钒和铬释放出来,从而强化钒和铬的浸出。从图 5 可

知,CaF_2 的加入可以提高钒和铬的浸出率。钒的浸出率由未加 CaF_2 时的 38.55%增加到 15% CaF_2 的 50.03%,增加了 11.48 个百分点;铬的浸出率由未加 CaF_2 时的 11.62%增加到 20% CaF_2 的 22.56%,增加了近 11 个百分点。

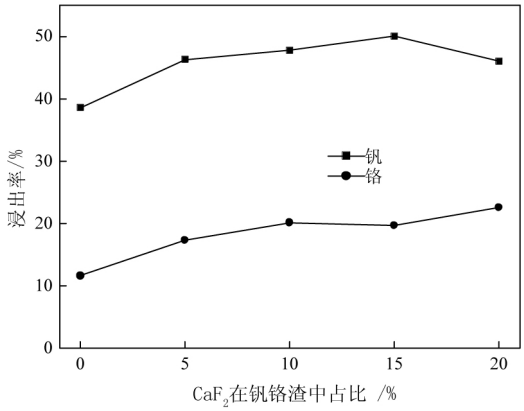

图 5　CaF_2 用量对钒铬浸出率的影响

Fig.5　Effect of dosage of CaF_2 on the leaching efficiency of vanadium and chromium

2.3　MnO_2 和 CaF_2 辅助浸出

从前文可知,MnO_2 和 CaF_2 的单一使用皆可以强化钒和铬的浸出。在此研究了 MnO_2 和 CaF_2 混合使用时钒和铬的浸出规律。反应时其他试验条件保持不变,分别设置为: 反应液固比 5 mL·g^{-1},高铬钒渣颗粒尺寸保持在 200 目(74 μm) 以下,搅拌转速为 500 r/min,硫酸用量为 40%,反应温度为 90 ℃,10.0 g 高铬钒渣中 CaF_2 用量为 1.50 g(15.0%) ,MnO_2 用量为 1.00 g(10.0%) ,试验结果如图 6 所示。

从图 6 结果可知,MnO_2 和 CaF_2 的联合使用可以强化钒和铬的浸出,提高钒和铬的浸出率。在浸出过程中,高铬钒渣先与 CaF_2 接触,表面的硅氧化合物结构被破坏,部分低价的钒和铬被释放出来,与体系中的氧化介质 MnO_2 接触,被氧化溶出。另外,随着反应时间的延长,各反应物之间相互充分接触,使得浸出率大大提高,钒和铬的浸出率分别由反应 2 h 时的 44.11%和 13.82%提高到反应 12 h 时的 62.08%和 29.56%。

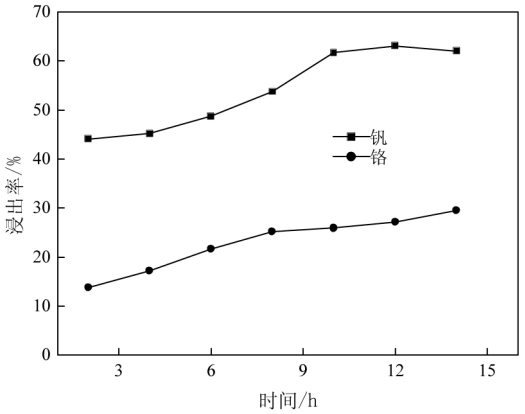

图 6　MnO_2 和 CaF_2 辅助浸出对钒铬浸出率的影响

Fig.6　Effect of dosage of MnO_2 and CaF_2 on the leaching efficiency of vanadium and chromium

3　结论

1) 高铬钒渣中钒和铬主要以低价态的尖晶石结构存在,较难直接溶出。在酸性条件下,引入 MnO_2 和 CaF_2 作为助浸剂,可以强化钒和铬的湿法浸出过程,提高钒和铬的浸出率,且钒更容易浸出。

2) 适当延长反应时间,使各反应物充分接触,可以提高钒和铬的浸出率。

参考文献

[1] Yang Qiwen,Xie Zhaoming,Peng Hao,*et al*.Leaching of vanadium and chromium from converter vanadium slag intensified with surface wettability [J] .Journal of Central South University,2018,25: 1317-1325.

[2] Yan Baijun,Wang Daya,Wu Liushun,*et al*.A novel approach for pre-concentrating vanadium from stone coal ore [J] .Minerals Engineering,2018,125: 231-238.

[3] Wen Jing,Jiang Tao,Xu Yingzhe,*et al*.Efficient separation and extraction of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by selective two-stage roasting - leaching [J] .Metallurgical and Materials Transactions B,2018,49: 1471-1481.

[4] Xiang Junyi,Huang Qingyun,Lv Xuewei,*et al*.Extraction of vanadium from converter slag by two-step sulfuric acid leaching process [J] .Journal of Cleaner Production,2018,170: 1089-1101.

[5] Wang Xuewen,Wang Huagang,Gao Daxiong,*et al*.A clean metallurgical process for separation and recovery of vanadium and chromium from V-Cr-bearing reducing slag [J] .Hydrometallurgy,2018,181: 1-6.

[6] Peng Hao,Guo Jing,Zheng Xiaogang,*et al*.Leaching kinetics of vanadium from calcification roasting converter vanadium slag in

acidic medium [J] .Journal of Environmental Chemical Engineering,2018,6: 5119-5124.

[7] Wen Jing,Jiang Tao,Zhou Mi,*et al*.Roasting and leaching behaviors of vanadium and chromium in calcification roasting - acid leaching of high-chromium vanadium slag [J] .International Journal of Minerals,Metallurgy and Materials,2018,58: 515-526.

[8] Wang Zhonghang,Zheng Shili,Wang Shaona,*et al*.Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution [J] .Hydrometallurgy,2015,151: 51-55.

[9] Xue Yudong,Zheng Shili,Du Hao,*et al*.Cr(III) -induced electrochemical advanced oxidation processes for the V_2O_3 dissolution in alkaline media [J] .Chemical Engineering Journal,2017,307: 518-525.

[10] Xue Yudong,Zheng Shili,Sun Zhi,*et al*.Alkaline electrochemical advanced oxidation process for chromium oxidation at graphitized multi-walled carbon nanotubes [J] .Chemosphere,2017,183: 156-163.

[11] Liu Zuohua,Nueraihemaiti Ayinuer,Chen Manli,*et al*.Hydrometallurgical leaching process intensified by an electric field for converter vanadium slag [J] .Hydrometallurgy,2015,155: 56-60.

[12] Tao Changyuan,Yu Yongbo,Liu Zuohua,*et al*.Vanadium slag calcium roasting process enhanced by borocalcite [J] .Iron Steel Vanadium Titanium,2014,35(4) : 6-13.
(陶长元,于永波,刘作华,等.硼钙石强化转炉钒渣氧化焙烧的研究 [J] .钢铁钒钛,2014,35(4) : 6-13.)

[13] Liu Zuohua,Nueraihemaiti Ayinuer,Lian Xin,*et al*.Air strengthening of hydrometallurgy process for leaching vanadium from converter slag [J] .CIESC,2014,65(9) : 3464-3469.
(刘作华,阿依努尔·努尔艾合买提,连欣,等.空气强化转炉钒渣湿法浸出行为 [J] .化工学报,2014,65(9) : 3464-3469.)

[14] Peng Hao,Liu Zuohua,Tao Changyuan.A green method to leach vanadium and chromium from residue using NaOH-H_2O_2 [J] .Scientific Reports,2018,8: 426.

[15] Peng Hao,Liu Zuohua,Tao Changyuan.Leaching kinetics of vanadium with electro-oxidation and H_2O_2 in alkaline medium [J] .Energy & Fuels,2016,30: 7802-7807.

[16] Peng Hao,Liu Zuohua,Tao Changyuan.Selective leaching of vanadium from chromium residue intensified by electric field [J] .Journal of Environmental Chemical Engineering,2015(3) : 1252-1257.

[17] Peng Hao,Guo Jing,Li Gang,*et al*.Leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium residue intensified with H_2O_2 [J] .Iron Steel Vanadium Titanium,2018,39(4) : 24-29.
(彭浩,郭静,李港,等.H_2O_2 强化钒铬还原渣中钒和铬的浸出 [J] .钢铁钒钛,2018,39(4) : 24-29.)

[18] Chen Bianfang,Huang Sheng,Liu Biao,*et al*.Separation and recovery of vanadium and chromium from acidic leach solution of V-Cr-bearing reducing slag [J] .Journal of Environmental Chemical Engineering,2017,5: 4702-4706.

编辑 杨冬梅

美国对海绵钛进口启动国家安全调查 或成美日新痛点

美国已针对进口海绵钛可能对国家安全构成的威胁展开调查,海绵钛是一种广泛应用于航空航天领域的产品,美国主要从日本购买。

美国商务部 3 月 4 号晚宣布了这一举措,这可能会成为美国与日本之间一个新的痛点。两国正准备就一份潜在的贸易协定展开正式谈判。

摘自 http://www.c-nin.com/news/view.asp? autoid=11400&data_table=HangYeDongTai