多聚钒酸铵沉淀条件的研究

王金超　陈厚生

（攀枝花钢铁研究院）

摘　要　针对多聚钒酸铵在沉钒过程中存在的问题，研究了在实验室条件下，沉钒操作条件对沉钒率，钒产品质量、晶粒成长等的影响规律，并提出了相应的改进措施。

关键词　五氧化二钒　沉淀　过滤

前　言

在V_2O_5生产工艺过程中，由澄清后的钒酸钠溶液沉淀出钒酸盐是重要的环节之一。

西德[1]、南非等国的钒生产厂家，采用酸性铵盐沉钒。前苏联的钒厂采用酸性水解沉钒[2]。我国各钒厂1980年以前均采用酸性水解沉钒法，1980年之后基本推行了酸性铵盐沉钒法。

攀钢V_2O_5车间沉钒工序采用酸性铵盐沉钒法。在生产多聚钒酸铵的过程中，存在沉钒率低、过滤不畅、钒产品质量不高等问题。为此在实验室条件下研究了沉钒操作条件对沉钒率、V_2O_5产品质量、晶粒成形等的影响规律，其目的是为进一步优化攀钢V_2O_5生产，提供更合适的工艺参数。

1　试验条件及研究方法

1.1　试验原料

试验用两种含钒液。一种取自攀钢V_2O_5车间(A,B)，其主要成分见表1。一种按V_2O_5：Na_2CO_3=1：1(mol比)用分析纯试剂配成不同浓度的钒酸钠溶液。H_2SO_4，HCl和$(NH_4)_2SO_4$均为分析纯。

1.2　试验研究方法

表1　攀钢V_2O_5车间含钒溶液成分(g/L)

编号	V_2O_5	P	Al_2O_3	Si	Ca	Fe^{2+}	pH
A	21.49	0.004	0.01	0.18	痕	痕	8.46
B	32.60						9.00

取一定浓度和体积的含钒液，置于水浴锅内的烧杯中加热，磁力搅拌。按选定的工艺操作条件进行沉淀、过滤，将滤饼洗涤、烘干、煅烧，对沉钒上清液和V_2O_5产品进行化学和物理分析。

$(NH_4)_2SO_4$加入量用加铵系数K表示：

$$K=\frac{(NH_4)_2SO_4\text{加入量(g)}}{\text{含钒母液中的}V_2O_5\text{量(g)}}$$

2　试验结果及分析

影响沉钒效果的因素有：溶液pH值、加铵系数、沉钒时间、温度、钒液浓度及酸的种类。此外，加酸、加铵时的温度对多钒酸铵晶粒成长也有影响。试验中考查了单一因素对沉钒的影响规律。

2.1　pH值的影响

固定条件：A号溶液300mL，常温下加酸、加铵(加铵系数K=0.65)，沉钒时间45min。变化条件：pH=1.5～1.7。试验结果见图1。

注：参加试验人员还有刘武汉、谢乾林、黄吉龙

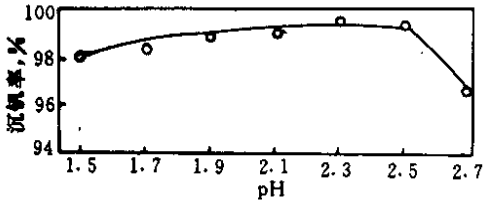


图 1 pH 值对沉钒率的影响

由图 1 可见：当 pH 值在 1.9～2.5 范围内，沉钒率均可达 99%以上，V_2O_5 品位达 99.75%～99.99%；当 pH＜1.9 时，易变成酸性水解沉钒，Na^+ 夹杂在产物中，使 V_2O_5 品位下降；pH＞2.5 后，多聚钒酸根的聚集状态产生变异，生成部分 $V_{10}O_{28}^{6-}$[3,4]。在酸性铵盐沉钒时，生成 $Na_2(NH_4)_4V_{10}O_{28}$[5]。此产物在最佳 pH 值范围内适宜低温沉淀，所以在本试验条件下，沉钒率呈下降趋势。故 pH 值取 2.1～2.3 为宜。

2.2 铵盐加入量的影响

固定条件：pH＝2.2，其它条件同 pH 条件试验。变化条件：加铵系数 K 为 0.3～0.7，试验结果见图 2。

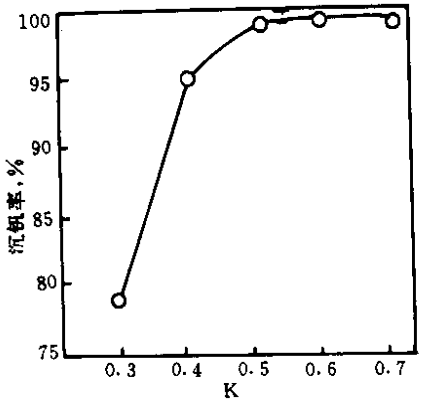


图 2 加铵量对沉钒率的影响

由图 2 可见：K 值大于 0.5，沉钒率大于 99%，V_2O_5 品位达 99.54%～99.77%；K 值小于 0.5，由于铵量不足，置换反应不完全，导致沉钒率下降，并影响产品纯度。以 K＝0.3 为例，沉钒率只有 78%，V_2O_5 品位仅 97.78%；K 大于 0.7 虽有助于反应进行，但铵耗增加。故选加铵系数 K 为 0.5～0.7 为宜。

2.3 沉钒时间的影响

固定条件：K＝0.65，其余条件同铵盐的影响试验。变化条件：沉钒时间 5～35min。试验结果示于图 3。

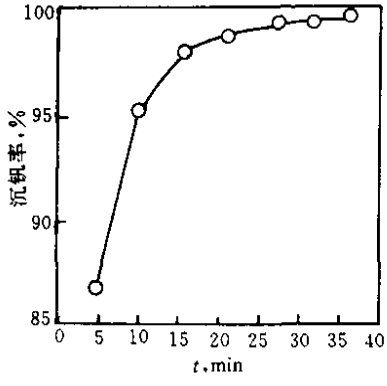


图 3 时间对沉钒率的影响

由图 3 可见，当沉钒时间大于 25min，沉钒率可达 99%，V_2O_5 品位大于 99%。为保证既有足够的反应时间，又不影响生产周期，沉钒时间控制在 35min 为宜。

2.4 温度的影响

固定条件：取自配钒溶液 100mL（含 V_2O_5 12.35g/L），K＝0.7，pH＝2.5，沉钒时间 50min。变化条件：沉钒温度 60～97℃。试验结果见图 4。

由图 4 可见，在上述试验条件下，温度大于 80℃，沉钒率可达 99%以上。若采用蒸汽煮沸沉钒，既利于反应又便于操作。

2.5 钒液浓度及酸种类的影响

取自配钒溶液 300mL，pH＝2.2，K＝0.65，沉钒时间 30min，其它条件同温度对沉钒的影响试验。变化条件：V_2O_5 含量 10.87～32.62g/L，分别用 H_2SO_4 和 HCl 调节 pH 值，结果见图 5。

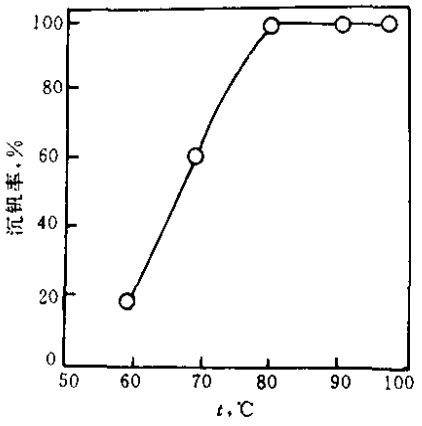


图 4　温度对沉钒率的影响

由图 5 可见，随钒液浓度增高，沉钒率略有提高。HCl 体系的沉钒率（即 Cl^- 的影响）比 H_2SO_4 体系的沉钒率略高，但随钒液浓度的增高其差别变小。钒液浓度为 20

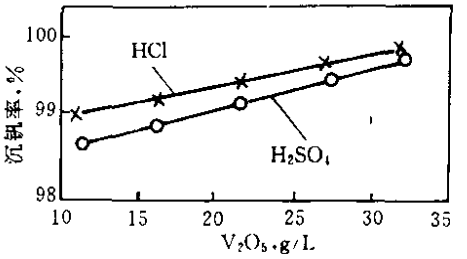


图 5　钒浓度及酸种类对沉钒率的影响

～30g/L 时，沉钒率均可达 99%以上，产品 V_2O_5 品位为 99.67%～99.99%。

2.6　加酸、加铵时的温度对沉钒晶粒的影响

试验时取 300mL A 溶液或 B 溶液，pH＝2.2，沉钒时间 30min，结果列于表 2。

由表 2 可见，加酸、铵时的温度对沉钒

表 2　加酸、铵时的温度对沉钒的影响

试验号	钒母液	加酸温度	加铵盐			沉钒上层液		沉钒率%	注
			pH	温度	K	V_2O_5，g/mL	mL		
W—1	A	煮沸	4～5	煮沸	0.5	82	255	99.68	
W—2	A	煮沸	4～5	煮沸	0.5	82	257	99.67	照片 1
W—3	A	常温	4～5	常温	0.5	82	248	99.68	照片 2
B—2	A	常温	4～5	常温	0.65	140	258	99.44	
C—5	B	常温	4～5	常温	0.65	91	249	99.78	
B—1	A	常温	2.2	煮沸	0.65	140	255	99.45	
C—3	B	常温	2.2	煮沸	0.65	91	234	99.84	
B—3	A	常温	2.2	常温	0.65	140	258	99.44	
C—4	B	常温	2.2	常温	0.65	63	239	99.85	
B—8	A	常温	4～5	煮沸	0.65	100	237	99.63	
C—6	B	常温	4～5	煮沸	0.65	180	249	99.57	

率无影响（均＞99%）。通过扫描电镜对多聚钒酸铵产品的晶粒大小及形状进行观测发现：热加酸、铵时晶粒小，多为针状及片状（见照片 1）；而冷加酸、铵（即常温）时晶粒较大，除针状、片状外还有柱状（见照片 2）。

由此可知：采用热加酸、铵沉钒，会出现大量钒酸铵晶核。因其晶核难以长大，将造成过滤困难及钒酸铵的穿滤损失。而采用冷加酸时成核数量少，易于晶粒长大。攀钢 V_2O_5 车间沉钒工序采用冷态加酸、铵后，沉淀工艺顺行，改善了过滤工序生产环境，减轻了过滤机的负荷，减少了因穿滤造成的钒损失。V_2O_5 产品一级品率大幅度提高，合格品率达 100%。沉淀产物多聚钒酸铵经扫描电镜观察，其热加酸、铵及冷加

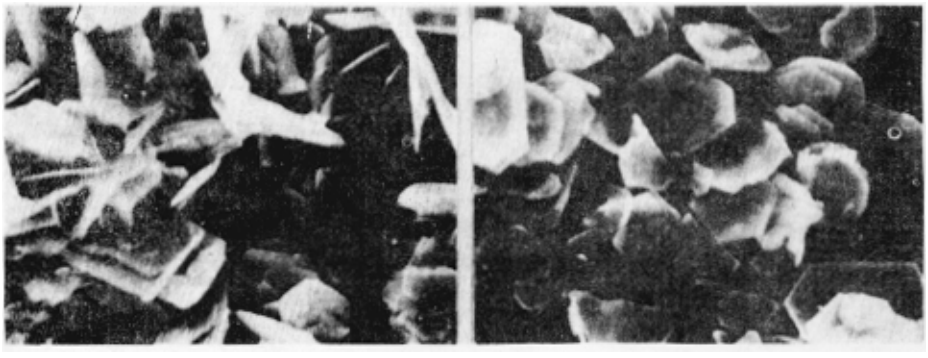
照片 1　热加酸、铵时多聚钒酸铵晶体　×1000

照片 2　冷加酸、铵时多聚钒酸铵晶体　×1000

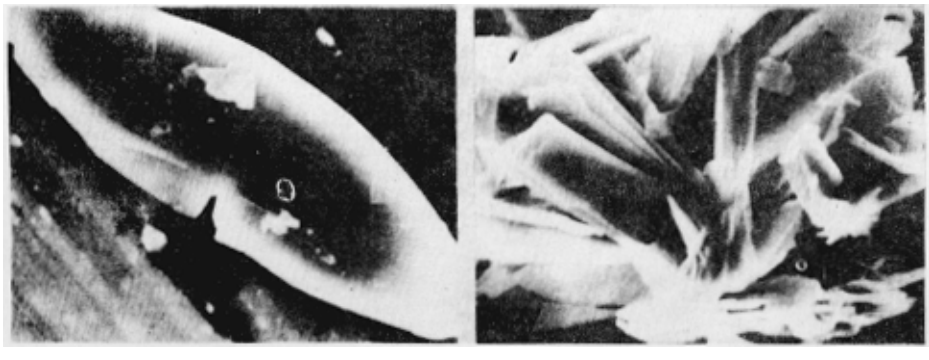
酸、铵沉钒时的晶粒变化情况见照片 3、4。

照片 3 中多为针状及片状结晶颗粒。最大尺寸 15μm，平均尺寸 10～12μm。

照片 4 中有柱状、锥状、片状、树枝状等，最大柱状体长达 80μm，树枝状体达 100μm，平均尺寸 30μm。生产实践证明，冷加酸、铵对多聚钒酸铵晶粒长大、减少钒损失是有利的。



照片 3　热加酸、铵时多聚钒酸铵晶粒　×1000



照片 4　冷加酸、铵时多聚钒酸铵晶粒　×1000

3　结论

(1)酸性铵盐沉钒的最佳条件为：pH 值 2.1～2.3；时间 30min；$K_{NH_4^+}$ 0.6～0.7；温度＞80℃；钒溶液 V_2O_5 浓度 30g/L 左右；常温下加酸、铵盐。

(2)本试验条件下获得的沉淀产物为 $(NH_4)_2V_6O_{16}$ 六聚钒酸铵。

(3)将单因素条件对沉钒影响的试验结果，用于攀钢 V_2O_5 车间生产实践，取得了良好的沉钒效果，对改善和优化沉钒操作工艺作用明显。

参 考 文 献

1　王铁汉. 西德电冶金公司纽伦堡厂考察报告. 国外钒钛，1982(1)：40～43

2　Сыпрюв Л А и др. производство и использование ванадиевых шлаков. Мет. издат，1985. 68～70

3　Taniguchi M et al. J chem. Canada，1964，42(11)：2467

4　Ивакин А А и др. химия и технология ванадиевых соединений. пермское книжное издательство，1974. 355～365

5　廖世明，柏谈论. 国外钒冶金. 冶金工业出版社，1985. 157

(上接第 27 页)

气回收。

参 考 文 献

1　冶金工业部. 氧气顶吹转炉热平衡测定与计算方法暂行规定. 1983，6

2　冶金部氧气顶吹转炉热平衡测定小组. 首钢 30t 氧气顶吹转炉物料和热平衡测定报告，1983，2

3　R. D 佩尔克等著. 邵象华等译. 氧气顶吹转炉炼钢. 北京：冶金工业出版社，1982，4

4　攀钢提钒炼钢厂，攀枝花钢铁研究院. 转炉炉壳表面温度测定报告(攀枝花钢铁研究院)，1991，7

5　武汉钢铁公司钢研所等. 武钢 50t 转炉复吹和顶吹物料及热平衡测试总结报告. 炼钢，1985(1)：29～39

6　古隆建. 攀钢 120t 转炉顶底复吹工业试验总结. 炼钢，1990(1)：1～11