

钠化焙烧钒渣时氯化挥发镓的实验研究

李 宏 王新华 周荣章

(北京科技大学)

本研究在200~1000℃范围内对单独添加NaCl以及同时添加Na₂CO₃和NaCl焙烧钒渣时镓的氯化挥发规律进行了探索。只添加NaCl与钒渣混合焙烧,镓挥发率(η_{Ga})随NaCl添加量增加而提高,但提高趋势不大,且钒转化为水溶性的比率很小。同时添加Na₂CO₃和NaCl与钒渣混合焙烧,在配料比 $W_{钒渣}/(W_{Na_2CO_3}+W_{NaCl})=8/2$, $W_{Na_2CO_3}/W_{NaCl}=2$ 时,800℃下焙烧1h,钒转化率为85%, $\eta_{Ga}=30\%$,效果较好; η_{Ga} 随焙烧温度升高而增加,但为保证钒转化率,焙烧温度应控制在800~900℃之间。

前 言

为了提取、利用攀钢钒渣中的镓(Ga),拟在焙烧钒渣时添加部分NaCl或同时添加Na₂CO₃和NaCl,在不影响渣中钒生成水溶性钒酸钠的同时,使Ga氯化挥发,作为副产品回收。本研究就上述两种方案进行了探索、比较。

1 实验装置及方法

焙烧在以SiC棒为发热体的卧式炉中进行,装置如图1所示。焙烧用钒渣粒度<100目,化学成分见表1。焙烧添加剂用市售化学试剂Na₂CO₃和NaCl。试样容器为开口约57mm×27mm、深约12mm的长方台形瓷方船。使用前先行灼烧,即在马弗炉内随炉升温至1200℃,保温1h断电,随炉冷却,累计有5h在800℃以上,以保证瓷方船在实验中不会再有重量变化。焙烧时,按选定比例称取钒渣、NaCl及Na₂CO₃共10g,再加1.5mL水(溶解一部分NaCl,使之与钒渣接触更好且不让试样过湿)一起混匀,放在事先称量过的瓷方船中,在设定温度下装入炉管内,迅速堵上管口。管内通入事先混匀的、比例为O₂:N₂=1:9的气体(模拟工业生产回转

窑尾气中的P_{O₂}=0.08~0.12),流量为1L/min,出气管插在水中与大气隔绝。焙烧时间为1h。试样取出后迅速放入干燥皿中冷却,而后连同瓷方船称重,再取出试样粉碎,进行化学分析。根据焙烧前后试样中Ga, V含量的变化,确定其挥发率。由于焙烧后试样重量相对焙烧前有变化,其范围是-5%~+4%,因此计算Ga, V的氯化挥发率(η_{Ga} , η_V)时均按比例扣除。

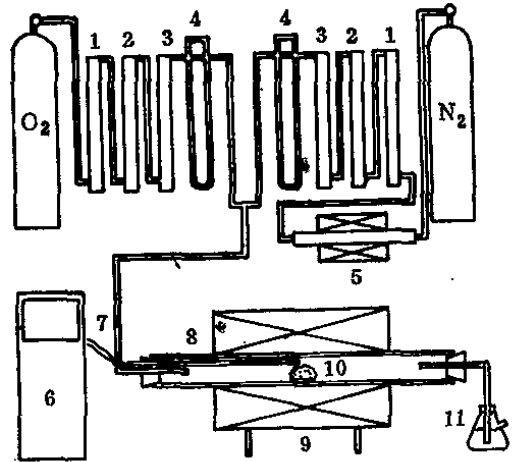


图1 实验装置

1—CaCl₂ 2—P₂O₅ 3—碱石灰 4—气体流量计 5—Mg脱氧炉 6—702精密温度控制仪
7—测温热电偶 8—石英炉管 9—卧式SiC棒炉 10—焙烧试样 11—水封瓶

焙烧用钒渣化学成分 (%)

表1

Ga	V ₂ O ₅	TFe	C	SiO ₂	TiO ₂	MnO	MgO	CaO
0.020	16.51	47.80	0.41	12.26	6.45	6.54	5.07	0.94

取焙烧后试样5g水浸，放在200mL烧杯里，兑沸水约75mL，置于恒温磁力搅拌器上进行搅拌，时间为10min，水温变化范围为90~75℃。按工业生产中水浸钒渣时pH值的控制标准，将pH值控制在7~9之间。水浸结束将渣滤出，然后烘干、称重，进行化学分析。根据水浸前后试样中钒含量的变化，计算其浸出率。由于水浸后试样失重约18%~33%，计算时扣除了这一影响，所得浸出率即钒转化率。

2 实验结果

2.1 NaCl添加量对η_{Ga}和η_V及钒转化率的影响

为考察氯化剂的作用，在钒渣中只配加NaCl进行焙烧。实验选择了两个焙烧温度，即400℃和800℃，分别相当于回转窑的预热区和烧成区的温度。图2给出了只配加NaCl焙烧时，试样中Ga、V氯化挥发的情况。由图2可见，添加NaCl焙烧，确有将渣中Ga氯化挥发的能力。800℃时η_{Ga}和η_V相对较高(但W_{钒渣}/W_{NaCl} = 9/1时的η_{Ga}可能有误差)。NaCl添加量多，则η_{Ga}和η_V高，符合物质作用定律。可见，只添加NaCl焙烧。若想得到较高的η_{Ga}，钒的挥发损失也增多；NaCl加入量少，η_V低时η_{Ga}也不高。实际上渣中V/Ga ≈ 463，即使η_V低于η_{Ga}10%，钒的氯化损失也是Ga挥发量的许多倍。焙烧后取试样进行水浸，结果表明钒转化率很低。因此只添加NaCl是不合适的。

2.2 同时添加Na₂CO₃和NaCl焙烧对η_{Ga}和η_V及钒转化率的影响

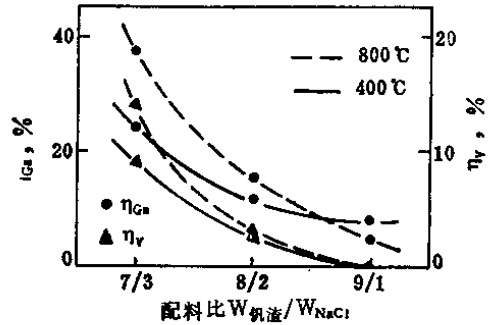


图2 NaCl的添加量对η_{Ga}和η_V的影响

Na₂CO₃比NaCl易于分解，可促进钒的转化。按W_{钒渣} / (W_{Na₂CO₃} + W_{NaCl}) = 8/2配料时，W_{Na₂CO₃} / W_{NaCl}对η_{Ga}和η_V的影响规律如图3所示。图中，800℃时η_{Ga}较高。当W_{Na₂CO₃} / W_{NaCl} = 1~2时η_{Ga}最高，约为30%。换算得W_{钒渣} / W_{NaCl}仅为8/1~12/1。可见，Na₂CO₃有效地提高了η_{Ga}和氯化剂的利用率。400℃时，在W_{Na₂CO₃} / W_{NaCl} = 2~3时η_{Ga}较高，约25%左右，而W_{钒渣} / W_{NaCl}仅为12/1~16/1。由这两个温度下的实验结果可以看出，η_{Ga}除与NaCl的添加量有关外，还与Na₂CO₃的添加量有关。另外将图3与图2对比可知，W_{钒渣} / W_{NaCl}相同时的η_V大致相当，并没有增加。

将焙烧后试样水浸，结果示于图4。由于400℃时焙烧钒的转化率很低，本文不予讨论。图中只给出800℃时焙烧的结果。与图3对比，当W_{Na₂CO₃} / W_{NaCl} = 2时，不仅η_{Ga}最高，钒转化率也达到了85%，与现行工业生产水平相当。再提高W_{Na₂CO₃} / W_{NaCl}，η_{Ga}呈下降趋势，而钒转化率提高不大。因而，在配料为W_{钒渣} / (W_{Na₂CO₃}

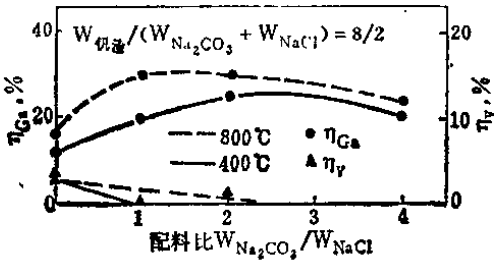


图3 配料比 $W_{Na_2CO_3}/W_{NaCl}$ 对 η_{Ga} 和 η_V 的影响

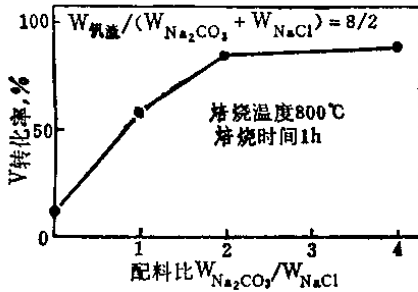


图4 配料比 $W_{Na_2CO_3}/W_{NaCl}$ 对钒转化率的影响
+ W_{NaCl}) = 8/2 的条件下, $W_{Na_2CO_3}/W_{NaCl}$ = 2 或稍过一点是比较理想的选择。

2.3 焙烧温度对 η_{Ga} , η_V 和钒转化率的影响

焙烧温度对 η_{Ga} 和 η_V 的影响如图5所示。配加 Na_2CO_3 的试验, η_{Ga} 较高, η_{Ga} 随温度的变化趋势比较符合热力学的结果(1)。而 η_V 在 400°C 以上即为0, 这可能是生成水溶性钒酸钠, 将钒稳定在渣中的缘故。只加 $NaCl$ 的试验, η_{Ga} 和 η_V 随着温度的升高变化都不大, 与热力学分析不符(1), 说明反应在动力学上有障碍。

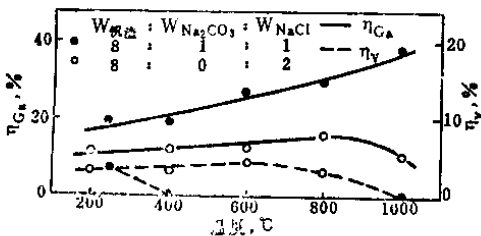


图5 焙烧温度对 η_{Ga} 和 η_V 的影响

图6是焙烧温度对钒转化率的影响。只添加 Na_2Cl 焙烧时钒的转化率都很低, 本文不作叙述。在图6所示配比条件下, 400°C 以上钒转化率提高很快, 高于800°C 后呈下降趋势, 1000°C 时尚不及600°C 时的水平。与图5对照, 虽然1000°C 时 η_{Ga} 高, 但钒转化率降低, 不合要求。对比图4, 若将 $W_{Na_2CO_3}/W_{NaCl}$ 提高至2, 钒转化率也随之提高。但焙烧温度至1000°C 时, 钒转化率和图6一样成下降趋势。工业生产中焙烧钒渣也是在800~900°C 之间进行, 因此, 氯化挥发镓应服从钒渣焙烧要求, 焙烧温度以800~900°C 为宜。

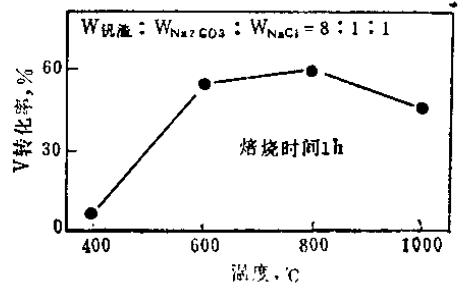


图6 焙烧温度对钒转化率的影响

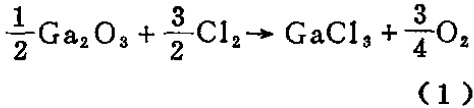
3 讨论

综上所述, 钠化焙烧钒渣时氯化挥发镓的实验, 已得出一些定量的结论。这里着重探讨有关Ga的氯化反应问题。

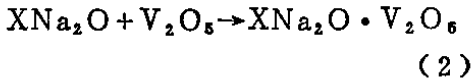
$GaCl_3$ 的沸点是201°C。很显然, 在本实验所有温度下, 只要 $GaCl_3$ 能够生成, 且挥发通道畅通, 它就可以挥发出来。但本实验Ga的最高挥发率仅接近40%, 因此, 必有阻碍 $GaCl_3$ 生成的因素存在。

首先考察动力学条件。实验中, $\leq 600^\circ C$ 焙烧时, 焙烧料没有烧结, 也没有液相出现; $\geq 800^\circ C$ 焙烧时, 虽然有烧结现象和液相出现, 但由于 $NaCl$ 的气化和 Na_2CO_3 分解出 CO_2 , 都必然自焙烧料

中不断逸出,因此不存在挥发通道被堵的可能。关于反应接触问题,低温时可能因渣颗粒大而导致Ga₂O₃分子与Cl₂接触少。但在高温条件下,钽的转化率已达85%左右,大部分渣颗粒结构均被破坏,而固+气→气的反应



比固+液→固的反应



的动力学条件要好得多,因此,也不是这方面的问题。

再看热力学条件。在没有XNa₂O·Ga₂O₃生成的条件下,GaCl₃的生成压(P_{GaCl₃})可由下式(1)计算:

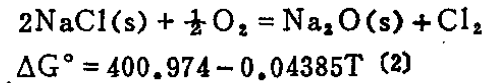
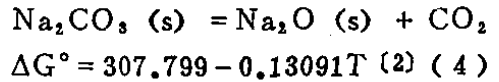
$$\log P_{GaCl_3} (Pa) = 12.19 - 5955/T + \frac{3}{2} \log (P_{Cl_2}/P_{O_2}^{1/2}) \quad (3)$$

在704℃以上时,P_{GaCl₃}高于10⁵Pa,反应势相当大。在本实验温度范围(200~1000℃)内,NaCl分解产生的Cl₂量充分满足Ga₂O₃→GaCl₃反应所需(由V的氯化挥发可以推断出来),η_{Ga}最高也不到40%,与(3)式的趋势似有出入。因此,尚无热力学数据可以计算XNa₂O·Ga₂O₃的生成,这可能是阻碍GaCl₃生成反应进行完全的关键因素,还有待于研究。

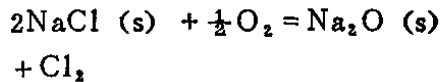
另外,根据(3)式计算,400℃时P_{GaCl₃}≈0.7Pa,800℃时P_{GaCl₃}≈3.7×10⁵Pa,二者差5个数量级。而实验中两个温度下焙烧1h的η_{Ga}相差并不多,据此推

断,在本研究范围内,影响GaCl₃生成的因素——XNa₂O·Ga₂O₃随温度升高而趋于稳定。

实验得到的一个重要结果,就是同时加入Na₂CO₃和NaCl焙烧,要比单独加NaCl焙烧时的η_{Ga}高。根据热力学计算,Na₂CO₃在焙烧分解时,将影响NaCl的分解,从而不利于Ga的氯化挥发:



$$(T < 1074K) \quad (5)$$



$$\Delta G^\circ = 334.734 + 0.01792T \quad (2)$$

$$(T > 1074K) \quad (6)$$

因此,对本实验结果合乎逻辑的解释是:由于渣中Ga含量很低,并不需要很多Cl₂,在添加Na₂CO₃焙烧时,Na₂CO₃分解出的CO₂不断逸出,将GaCl₃带出,P_{GaCl₃}降低,促使GaCl₃生成反应加快进行;另外,添加Na₂CO₃促进了水溶性钽酸钠等钠化反应的进行,致使渣颗粒结构破坏,Cl₂和Ga₂O₃分子接触率增加。当然,后者主要是在高温焙烧时产生。

将实验结果进行回归得到η_{Ga}与W_{钽渣}/W_{NaCl}, W_{Na₂CO₃}/W_{NaCl}和温度t的关系式:

$$\log \eta_{Ga} = 0.5737 + 2.5891 (X_w + X_t) \quad (7)$$

其中:

$$X_w = \left(\frac{W_{\text{钽渣}}}{W_{NaCl}}\right)^{-1.5} + 0.25 \left(\frac{W_{Na_2CO_3}}{W_{NaCl}}\right)^{0.4} - 7.02 \times 10^{-3} \times \left(\frac{W_{\text{钽渣}}}{W_{NaCl}}\right)^{0.8} \times \left(\frac{W_{Na_2CO_3}}{W_{NaCl}}\right)^{0.8} \quad (8)$$

$$X_t = 5.75 \times 10^{-5} t^{1.1} \quad (9)$$

将其与实验结果计算得到的各点对比示于图7，可见吻合很好。

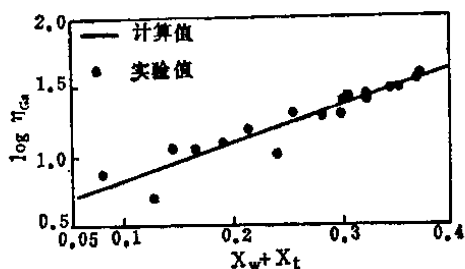


图7 实验结果与计算结果的对比

$$X_w = \left(\frac{W_{\text{钒渣}}}{W_{\text{NaCl}}}\right)^{-1.5} + 0.25 \left[0.25 \left(\frac{W_{\text{钒渣}}}{W_{\text{NaCl}}}\right) - 1 \right]^{0.4} - 7.02 \times 10^{-3} \left[0.25 \left(\frac{W_{\text{钒渣}}}{W_{\text{NaCl}}}\right)^2 - \left(\frac{W_{\text{钒渣}}}{W_{\text{NaCl}}}\right) \right]^{0.8} \quad (11)$$

其中第二项和第三项中的 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 必须 >4 ，因为按实验配比， $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} \leq 4$ 时 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}}$ 即为0。 X_w 随 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 的变化趋势示于图8。从数学上解析了 η_{Ga} 随配料不同时变化趋势。图8中 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} \leq 4$ 时的情况用点划线表示，实线表示 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} > 4$ ，即添加了 Na_2CO_3 时的情况。由图8可见，不添加 Na_2CO_3 的条件下， $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 由2→4， X_w 几乎是直线下降，最低为0.1250。添加 Na_2CO_3 后，虽然 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 继续增大，但 X_w 几乎是直线上升，然后逐渐趋缓达到顶点。这时的 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 和 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}}$ 分别为11和1.75。过了这个顶点，随 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 增大， X_w 下降。因此， $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} = 11$ 和 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}} = 1.75$ 是本实验范围内的最佳配比。前面已提到，对于钒的转化而言，配比中 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}} = 2$ ，或稍过点较为理想，但在稍小于2的范围内影响不会大。即使是 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}} = 2$ 即 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} = 12$ 时， X_w 仅比 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} = 11$ 时降低0.0006，对 η_{Ga}

X_w 表明配料比对 η_{Ga} 的影响。由(8)式可见，除 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 和 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}}$ 的影响外，它们的交互作用亦产生影响。本实验中， $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 与 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}}$ 有如下关系：

$$W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} = 4 + 4(W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}}) \quad (10)$$

即可以将 X_w 表达为如下形式：

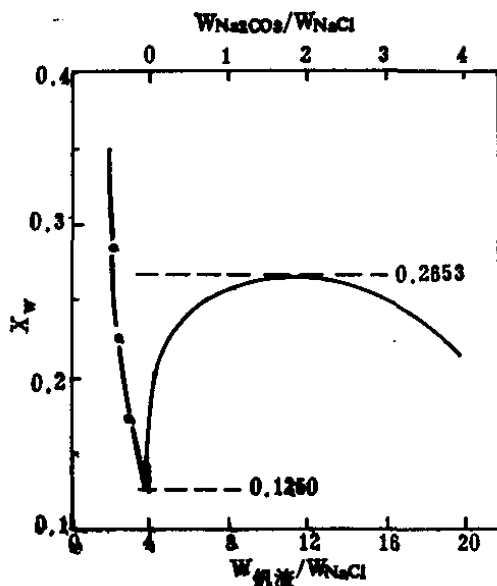


图8 X_w 随 $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}}$ 变化的趋势

的影响也不大。因此， $W_{\text{钒渣}}/W_{\text{NaCl}} = 11 \sim 12$ ，即 $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}} = 1.75 \sim 2$ 是适宜的。

X_t 表达了温度对 η_{Ga} 的影响。 η_{Ga} 随 $t^{1.1}$ 变化，但此项系数太小，表明温度影响不大。将图8中所示的加 Na_2CO_3 后的最大 X_w 值0.2653代入(7)式，求得 η_{Ga} 与 t 的

关系，示于图9。其 η_{G_a} 随温度的变化趋势与图5中 $W_{\text{钒渣}}:W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}:W_{\text{NaCl}} = 8:1:1$ 者大体上相同。根据计算，从200℃升温至1000℃， η_{G_a} 由20.47%增至36.11%，只增加不到一倍。800℃时 $\eta_{G_a} = 31.16\%$ ，与本实验结果相当。现在钠化焙烧钒渣温度一般不超过900℃，而900℃时的 η_{G_a} 为33.51%。因此，焙烧钒渣1hGa的氯化挥发率不会高于35%。若延长时问，或许结果会好些，但根据钒转化率已达85%

来看， η_{G_a} 不会高出太多。

结 论

(1) 只添加NaCl与钒渣混合焙烧， η_{G_a} 和 η_V 都随NaCl添加量的增加而增加，但 η_{G_a} 增加趋势不大，且钒转化率低，不能达到本实验所要求的目的。

(2) 同时添加 Na_2CO_3 和NaCl与钒渣混合焙烧，可在保证渣中钒转化率的基础上，得到较之添加同样量的NaCl时更高的 η_{G_a} 。本实验最好的配比及结果是： $W_{\text{钒渣}}/(W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + W_{\text{NaCl}}) = 8/2$ ， $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/W_{\text{NaCl}} = 2$ ；在800℃下焙烧1h，钒转化率为85%， η_{G_a} 为约30%。根据推算，按这一配比在900℃下焙烧， η_{G_a} 约为33%。

(3) 只添加NaCl与钒渣混合焙烧，温度升高， η_{G_a} 变化不大。同时添加 Na_2CO_3 和NaCl与钒渣混合焙烧， η_{G_a} 随温度的升高而增大，但增加趋势不大。从保证钒的转化率着眼，焙烧温度宜控制在800~900℃之间。

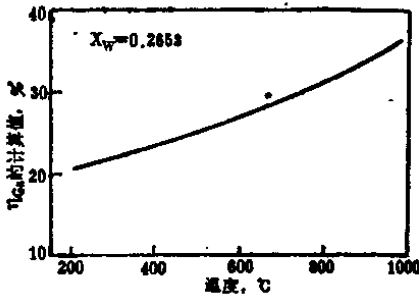


图9 η_{G_a} 计算值与温度的关系

参 考 文 献

- (1) 李 宏等，钠化焙烧钒渣时氯化挥发物的热力学分析，〈钢铁钒钛〉，1992，13 (2)，1~4
- (2) Barin I, Knacke O, 〈Thermochemical Properties of Inorganic Substances〉, Berlin, Springer-Verlag press, 1973, Supplement, 1977