

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.008

亚硫酸钠助浸剂提高硫酸体系中 钒铬废渣钒浸出率的研究

张倩^{1,2,3}, 刘涛^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 薛楠楠^{1,2,3}, 郑秋实^{1,2,3}

- (1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 武汉 430081;
2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 钒资源高效利用湖北省协同创新中心, 武汉 430081;
4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 武汉 430081)

摘要:通过在钒铬废渣硫酸直接酸浸工艺中添加亚硫酸钠助浸剂浸出钒钼,系统研究了亚硫酸钠用量、浸出温度、硫酸体积浓度、浸出时间对钒和钼浸出率的影响。结果表明,在亚硫酸钠用量 12%、温度 25℃、硫酸体积浓度 20%、浸出时间 2 h 的最佳条件下,钒浸出率为 94.55% (较未添加亚硫酸钠提高了 11.84 个百分点),钼浸出率为 90.46%,铬、铁等其他金属元素浸出率均在 5% 以下。通过 XRD、热力学分析可知,亚硫酸钠的添加显著降低了钒溶出反应的 ΔG ,促进钒酸钙还原浸出而提高钒浸出率,钼酸钙的酸溶液易溶性未发生改变,而三氧化二铬以及类质同象存在于其晶格的杂质元素铁因结构稳定,均难以溶出。

关键词:钒铬废渣;亚硫酸钠;还原浸出;钒;钼

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)04-0048-05

Study on Improving Vanadium Leaching Rate of V-Cr waste residue in Sulfuric Acid System Assisted with Sodium Sulfite

ZHANG Qian^{1,2,3}, LIU Tao^{1,2,3,4}, ZHANG Yi-min^{1,2,3,4}, XUE Nan-nan^{1,2,3}, ZHENG Qiu-shi^{1,2,3}

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources

Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Hubei Collaborative Innovation Center for High Efficient Utilization of Vanadium Resources, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High efficient Cleaning Utilization
for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: Vanadium and molybdenum in V-Cr waste residue were leached in sulfuric acid with addition of sodium sulfite. Effects of amount of sodium sulfite, leaching temperature, volume concentration of sulfuric acid, and leaching time on leaching rate of vanadium and molybdenum were systematically studied. The results show that vanadium leaching rate is 94.55% (11.84 percent point improvement compared with no addition of sodium sulfite), molybdenum leaching rate is 90.46%, meanwhile, and leaching rate of other metal elements such as chromium or iron are below 5% under the optimum conditions including sodium

收稿日期:2020-11-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900500);国家自然科学基金青年基金资助项目(51804226);湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T201802)

作者简介:张倩(1997-),女,土家族,湖北宜昌人,硕士研究生;通信作者:刘涛(1978-),男,河南潢川人,教授,博士生导师

sulfite dosage of 20%, leaching temperature of 25 °C, volume concentration of sulfuric acid of 12%, and leaching time of 2 h. According to XRD and thermodynamic analyses, addition of sodium sulfite significantly reduces ΔG of vanadium dissolution reaction, promotes reductive leaching of calcium vanadate and raises vanadium leaching rate. The easily dissolved properties of calcium molybdate in acid solution does not affected, while chromium trioxide and impurity element iron which exist in crystal lattice of chromium trioxide are difficult to dissolve due to stable structure.

Key words: V-Cr waste residue; sodium sulfite; reduction leaching; vanadium; molybdenum

钒和钼都属于国家战略金属,广泛应用于有色金属、航空航天、石油化工、微电子等领域^[1-3]。随着现代化工业高速发展,近年来人们对钒、钼金属的需求日益增加,回收利用含钒、钼二次资源得到广泛重视。中国钒钛磁铁矿冶炼提钒过程产生钒铬废渣量超过 50 万 t/a,其中钒含量为 5%~10%、钼含量为 3%~5%,是我国具有重要价值的含钒、钼二次资源,对其进行有价元素钒、钼的回收具有重大的经济和社会效益^[4-6]。

国内外研究者主要采用焙烧水浸法、碱浸法、直接酸浸法等对含钒、钼二次资源进行钒、钼回收研究。马致远等^[7]添加碳酸钠对含钒、钼的废催化剂在 700 ℃保温焙烧,再经 90 ℃水浸,钒、钼浸出率分别为 97.61%、97.33%,但能耗成本较高。杨合等^[8]将钒铬还原渣在 850 ℃煅烧后经 3 mol/L NaOH 在 90 ℃浸出,钒浸出率为 87.3%,碱浸渣需二次处理再回收钒。ROUT 等^[9]利用乙酸从工业钼、钒渣中浸出钒,钒浸出率为 90.3%,钼损失率为 1.4%,但浸出过程中大量杂质随钒浸出,沉钒前需进一步除杂。叶国华等^[10]选用硫酸作为浸出剂,在常温常压下对含钒钢渣直接酸浸提钒,最佳条件硫酸用量浓度 90%时,钒浸出率为 94.10%,但硫酸用量大,浸出液后续处理较难。相比焙烧水浸法和碱浸法,直接酸浸提钒工艺简单、操作易行、能耗较低,但该工艺酸耗较高,浸出过程中杂质离子的浸出会影响后续沉钒工艺^[11-12]。为解决此类问题,TAVAKOLI 等^[13]探究在硫酸浸出体系中添加亚硫酸盐为还原剂浸出钒,利用还原浸出来提高钒浸出率并降低酸耗,结果表明,加入亚硫酸盐后钒浸出率提高近 50%,硫酸用量减少约 15 g/L。

因此,本文针对钒铬废渣酸浸工艺过程中酸耗较高、杂质离子影响大的问题,将亚硫酸钠引入到钒铬废渣酸浸工艺中,以钒渣冶炼废水经络合沉淀处理后得到的钒铬废渣为研究对象,考察了硫酸浓度、浸出时间等工艺参数对钒、钼以及杂质离子铬、铁浸出率的影响,并对浸出机制进行了分析和讨论。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验用钒铬废渣来自攀钢集团有限公司钒钛磁铁矿冶炼废水处理生产线,经干法磨矿至粒径 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 占 $65\%\sim 85\%$,其化学组成(XRF测定)为(%) : V 16.25、Cr 10.42、Mo 3.83、Ca 12.78、Fe 4.05、Na 1.23、Mg 0.34、S 3.36、Si 5.92、P 0.15。XRD谱如图1所示。结合成分分析与图1可知,有价元素钒、铬、钼分别以钒酸钙(CaV_2O_6)、三氧化二铬(Cr_2O_3)和钼酸钙(CaMoO_4)形式独立存在,其他金属元素铁、镁等以类质同象存在于三氧化二铬晶格中^[14]。

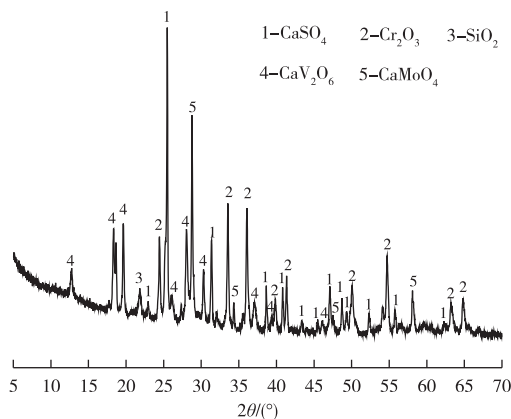


图 1 钒铬废渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of V-Cr waste residue

1.2 试验方法

称取 50 g 钒铬废渣于烧杯中,加入一定量的亚硫酸钠,再以 2 mL/g 的液固比加入一定体积浓度的硫酸溶液,进行搅拌浸出。浸出后料浆经固液分离得到浸出液和浸出渣。浸出液中的钒含量采用硫酸亚铁铵滴定法(GB/T 8704.5—2007),钼、铬和铁的含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定,最终钒、钼、铬、铁的浸出率通过 3 组平行试验取平均值得到。

2 结果与分析

2.1 亚硫酸钠用量对浸出率的影响

在硫酸体积浓度为 20%、常温(25 ℃)下浸出 2 h,考察亚硫酸钠添加量(质量百分数)对钒、钼、铁、铬浸出率的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,未添加亚硫酸钠,即硫酸直接浸出时,钒的浸出率只有 82.71%,钼的浸出率为 95.45%。加入亚硫酸钠后,钒的浸出率开始明显上升,而钼的浸出率随之缓慢下降,铬和铁的浸出率随着亚硫酸钠用量的增加开始时略微增加。亚硫酸钠用量为 12%时,钒的浸出率为 94.55%,钼浸出率为 90.46%,但当亚硫酸钠添加量超过 12%后,铁的浸出率由 4.45% 升高到 6.03%,钼浸出率迅速下降至 85.13%。为了抑制杂质元素的溶出并确保较高的钒、钼浸出率,确定助浸剂亚硫酸钠用量为 12%。

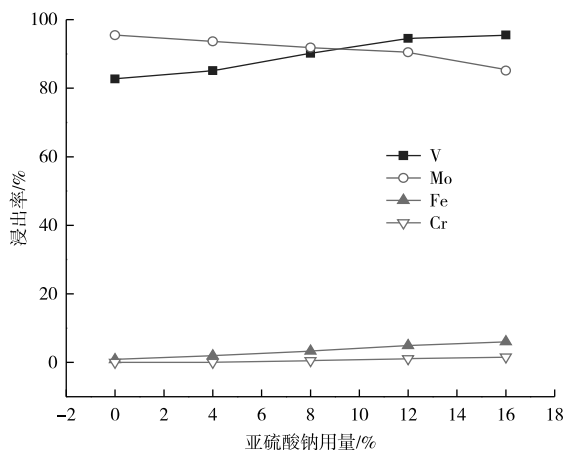


图 2 亚硫酸钠用量对 V、Mo、Fe 和 Cr 浸出率的影响

Fig. 2 Effects of dosage of sodium sulfite on leaching rate of V, Mo, Fe and Cr

2.2 浸出温度对浸出率的影响

在亚硫酸钠用量为 12%、硫酸体积浓度为 20% 时浸出 2 h,考察浸出温度对钒、钼、铁、铬浸出率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,浸出过程中随着浸出温度的升高,钒的浸出率大幅下降,钼的浸出率上升缓慢,铬和铁的浸出率稍微降低。浸出温度为 25 ℃时,钒的浸出率为 94.55%,钼的浸出率为 90.46%,铬和铁的浸出率分别为 1.05%、4.92%。浸出温度为 60 ℃时,钒的浸出率下降至 54.18%,钼的浸出率为 93.27%,铬和铁的浸出率分别为 0.50%、1.44%。由于温度升高后钒浸出率变差,试验确定浸出温度为 25 ℃。

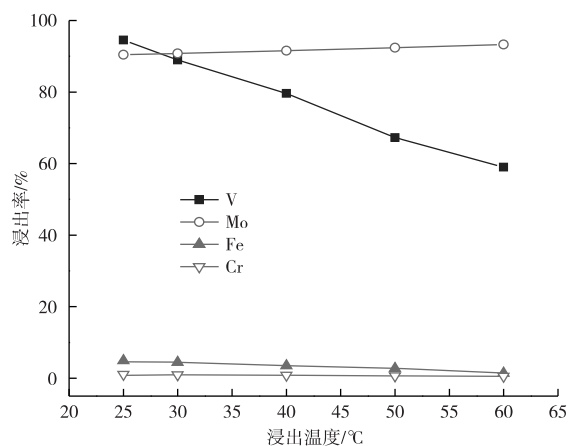


图 3 浸出温度对 V、Mo、Fe 和 Cr 浸出率的影响

Fig. 3 Effects of leaching temperature on leaching rate of V, Mo, Fe and Cr

2.3 硫酸体积浓度对浸出率的影响

在亚硫酸钠用量为 12%、浸出时间为 2 h 的条件下,对比常温下不同硫酸体积浓度对钒、钼、铁、铬浸出率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,浸出过程中随着硫酸体积浓度的增加,钒和钼的浸出率上升迅速,铬和铁的浸出率上升缓慢。加入硫酸体积浓度为 20% 时,钒的浸出率为 94.55%,钼的浸出率为 90.46%,铬和铁的浸出率分别为 1.05%、4.92%。加入硫酸体积浓度为 25% 时,钒的浸出率为 95.26%,钼的浸出率为 92.04%,此时钒和钼浸出率的上升减缓。而且过高硫酸浓度不仅会增加硫酸耗量,还会增大浸出液后续处理难度,因此,试验确定硫酸体积浓度为 20%。

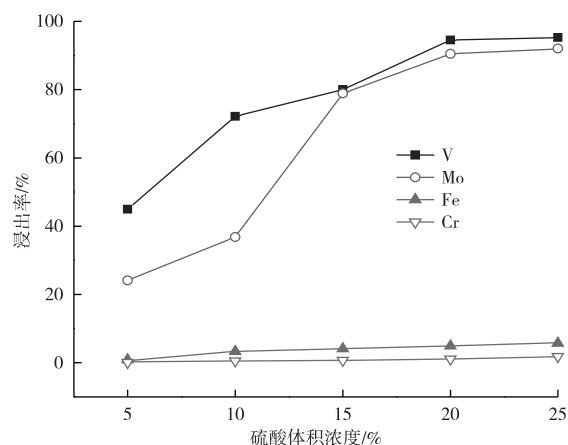


图 4 硫酸体积浓度对 V、Mo、Fe 和 Cr 浸出率的影响

Fig. 4 Effects of sulfuric acid volume concentration on leaching rate of V, Mo, Fe and Cr

2.4 浸出时间对浸出率的影响

在亚硫酸钠用量为 12%、硫酸体积浓度为 20% 的条件下,对比常温下不同浸出时间对钒、钼、铁、铬浸出率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,浸出过程中随着浸出时间的延长,钒和钼的浸出率先上升后保持不变,铬和铁的浸出率上升缓慢。浸出时间为 2 h 时,钒的浸出率为 94.55%,钼的浸出率为 90.46%,铬和铁的浸出率分别为 1.05%、4.92%。当浸出时间超过 2 h 后,钒和钼的浸出率变化不明显,试验确定浸出时间为 2 h。

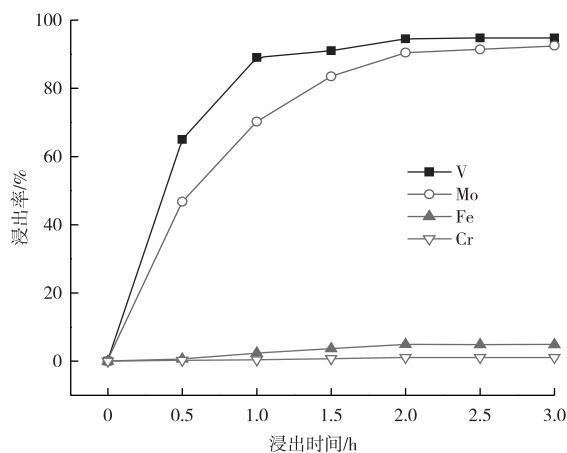


图 5 浸出时间对 V、Mo、Fe 和 Cr 浸出率的影响

Fig. 5 Effects of leaching time on leaching rate of V, Mo, Fe and Cr

2.5 钒铬废渣和浸出渣物相分析

对在助浸剂亚硫酸钠用量为 12%、硫酸体积浓度为 20%、常温浸出 2 h 最佳浸出条件下得到的浸出渣进行 XRD 分析,并与钒铬废渣对比,结果如图 6 所示。由图 6 可知,钒铬废渣中硫酸钙、三氧化二铬、钒酸钙和钼酸钙的衍射峰强度大,稳定存在于废渣中。添加亚硫酸钠助浸后,钒酸钙和钼酸钙的晶面衍射峰减小或消失,产生二水硫酸钙的衍射峰,但是三氧化二铬的各晶面衍射峰仍然存在,且衍射强度变化不大。说明钒铬废渣中的钒酸钙和钼酸钙遭受溶解破坏,钒和钼浸出到溶液中,而三氧化二铬未溶解,仍留在浸出渣中。

2.6 浸出过程热力学

采用 HSC 软件对浸出过程中含钒钼废渣溶解反应(式 1~3)和亚硫酸钠分解反应(式 4)进行热力学分析,结果见图 7。

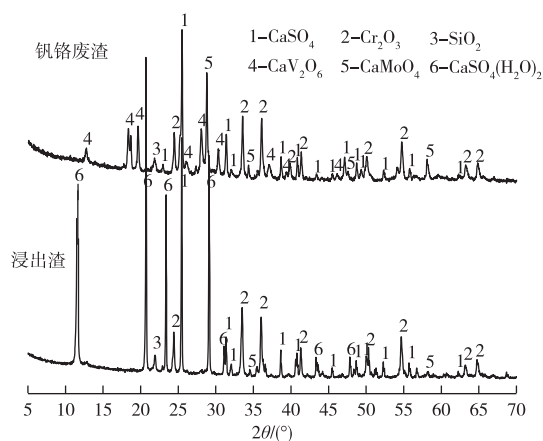
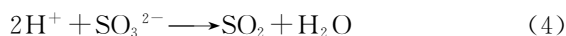
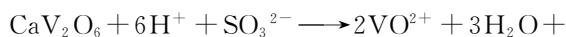
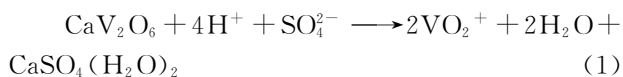


图 6 钒铬废渣及其浸出渣的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of V-Cr waste residue and its leaching residue

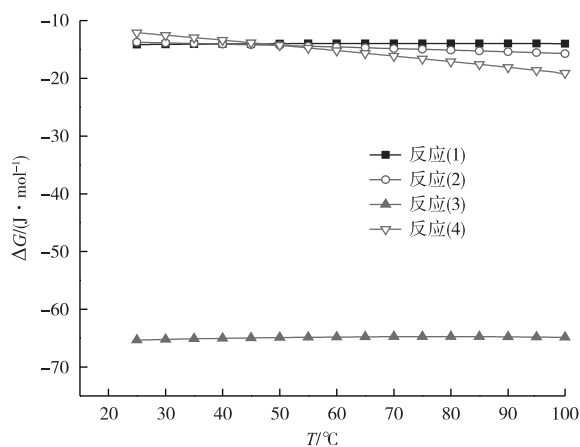


图 7 反应(1)~(4)的 ΔG 曲线

Fig. 7 Curves of ΔG for reactions(1) - (4)

从图 7 可见,反应 1 和 2 的 ΔG 值都小于 0,反应可自发进行,说明在未加亚硫酸钠的硫酸体系中钼酸钙和钒酸钙都能溶解,而亚硫酸钠参与反应 3 的 ΔG 值显著降低,说明加入亚硫酸钠后钒酸钙溶解反应更易进行,这主要是因为亚硫酸根离子能有效降低溶液电极电位,随着氧化还原电位的降低,溶液中的钒先后以 VO_2^+ 、 VO^{2+} 的形式存在^[15],溶解度相对较低的 VO_2^+ 被亚硫酸根离子还原成更易溶解的 VO^{2+} 。虽然图 7 显示浸出温度对钒酸钙溶解反应的 ΔG 影响不显著,但是在实际浸出过程中发现,浸出温度越高,钒的浸出率反而降低,这主要是

因为,较高的温度会加速亚硫酸钠分解为 SO_2 而逸出(如反应 4),不利于钒酸钙的还原溶解反应。钼酸钙因易溶于低 pH 酸性溶液而容易浸出^[16],所以钼浸出率可达 90% 以上。

钒铬废渣中的三氧化二铬以低价态形式存在,难溶于酸,且 Fe(III) 由于与 Cr(III) 类质同象存在于晶格中,在硫酸体系中 Fe(III) 也较难溶出。此外,加入亚硫酸钠后,溶液的氧化还原电位将显著降低,不利于三氧化二铬的氧化溶解。因此,铬、铁溶解较弱,能够稳定存在于浸出渣中。

综上可知,钒铬废渣中的钒酸钙和钼酸钙在亚硫酸钠参与过程中均得到高效溶解破坏,而三氧化二铬可以稳定存在浸出渣中,由此实现钒和钼的选择性浸出。

3 结论

1) 亚硫酸钠在硫酸体系选择性还原浸出钒铬废渣中钒和钼的最佳条件为:助浸剂亚硫酸钠添加量 12%、浸出温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、硫酸体积浓度 20%、浸出时间 2 h,钒、钼的浸出率分别为 94.55% 和 90.46%,铬和铁的浸出率分别为 1.05% 与 4.92%。对比未添加助浸剂亚硫酸钠,钒的浸出率提高了 11.84 个百分点。

2) 钒铬废渣中钼酸钙易溶于酸性溶液,浸出效果明显。钒酸钙在酸性溶液中的溶解性略差,加入亚硫酸钠助浸后显著降低钒溶出反应的 ΔG ,同时降低溶液氧化还原电位,促进还原溶解反应,钒酸钙结构更容易被破坏,钒浸出率相比直接酸浸法显著提升。铬、铁等杂质元素类质同象存在于三氧化二铬晶格中,难以被溶出。因此,常温下亚硫酸钠在硫酸体系还原浸出可实现钒铬废渣中钒、钼的高效选择性回收。

参考文献

- [1] 张一敏,包申旭,刘涛,等.我国石煤提钒研究现状及发展[J].有色金属(冶炼部分),2015(2):24-30.
ZHANG Y M,BAO S X,LIU T,et al. Research status and prospect of vanadium extraction from stone coal in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2015(2):24-30.
- [2] ZHANG Y M,BAO S X,LIU T,et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects [J]. Hydrometallurgy,2011,109(1/2):116-124.
- [3] 冯萧.含钼废水处理的研究进展[J].辽宁化工,2018,47(11):1156-1158.
- FENG X. Research progress in treatment of molybdenum-containing wastewater [J]. Liaoning Chemical Industry, 2018,47(11):1156-1158.
- [4] 瞿金为,张延安,牛丽萍,等.钒铬还原渣综合利用技术进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):79-83.
QU J W,ZHANG T A,NIU L P,et al. Technology progress in comprehensive utilization of vanadium-chromium reducing slag[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(1):79-83.
- [5] LI H Y,WANG C J,LIN M M,et al. Green one-step roasting method for efficient extraction of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag [J]. Powder Technology,2020,360:503-508.
- [6] 曹宏斌,林晓,宁朋歌,等.含铬钒渣的资源化综合利用研究[J].钢铁钒钛,2012,33(1):35-39.
CAO H B,LIN X,NING P G,et al. Comprehensive utilization of chromium-bearing vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2012,33(1):35-39.
- [7] 马致远,刘勇,周吉奎,等.碱式焙烧—水浸法回收废催化剂中钒钼的试验研究[J].矿冶,2019,28(2):82-86.
MA Z Y,LIU Y,ZHOU J K,et al. Recovery of vanadium and molybdenum from spent catalyst by alkaline roasting and water leaching [J]. Mining & Metallurgy,2019,28(2):82-86.
- [8] 杨合,毛林强,薛向欣.煅烧—碱浸法从钒铬还原渣中分离回收钒铬[J].化工学报,2014,65(3):948-953.
YANG H,MAO L Q,XUE X X. Separation and recovery of chromium and vanadium from reduced vanadium-chromium precipitate by calcinations-alkaline leaching[J]. CIESC Journal,2014,65(3):948-953.
- [9] ROUT P C,MISHRA G K,MOHAPATRA D,et al. Selective leaching and recovery of V as iron vanadate from industrially generated Mo-V residue [J]. Industrial Water Treatment,2018,288:2368-2374.
- [10] 叶国华,何伟,路璐,等.常温常压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. Direct leaching of vanadium from V-bearing steel slag with sulfuric acid under normal temperature and pressure [J]. Chinese Journal of Rare Metals,2013,37(5):807-813.
- [11] 李军,吴恩辉,侯静,等.利用新硫酸和钛白废酸直接酸浸含钒钢渣试验研究[J].钢铁钒钛,2020,41(3):16-22.
LI J,WU E H,HOU J,et al. Experimental study on direct acid leaching of vanadium-containing steel slag using new sulfuric acid and titanium white waste acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2020,41(3):16-22.

- of Physical Chemistry, 1984, 88(12): 2614-2621.
- [14] GADZURIC S, VRANES M, DOZIC S. Electrical conductivity and density of ammonium nitrate + formamide mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(6): 2914-2918.
- [15] 王喜然, 华一新, 赵秋凝, 等. AlCl_3 -BMIC 离子液体的电导率[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2138-2141.
- WANG X R, HUA Y X, ZHAO Q N, et al. Electrical conductivity of AlCl_3 -BMIC room temperature ionic liquids[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2138-2141.

(上接第 52 页)

- [12] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 8-13.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 8-13.
- [13] TAVAKOLI M R, DORNIAN S, DREISINGER D B. The leaching of vanadium pentoxide using sulfuric acid and sulfite as a reducing agent[J]. Hydrometallurgy, 2014, 288: 59-66.
- [14] 董晓敏. 含铬尖晶石的制备及其性能的研究[D]. 安徽马鞍山: 安徽工业大学, 2017.
- DONG X M. Research on the preparations and properties of chromium-containing spinel [D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2017.
- [15] 张一敏. 石煤提钒[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 13-16.
- ZHANG Y M. Vanadium Extraction from Stone Coal[M]. Beijing: Science Press, 2015: 13-16.
- [16] 肖超, 曾理, 肖连生. 钼酸钙酸分解热力学分析及其应用[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(2): 14-18.
- XIAO C, ZENG L, XIAO L S. Thermodynamic study on acid decomposition of calcium molybdate and its application[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(2): 14-18.