

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.009

铝酸钠溶液中钒酸盐的析出行为研究

康少杰, 齐利娟, 郑洁, 武国宝, 韦舒耀

(中铝郑州有色金属研究院有限公司, 郑州 450041)

摘要:以氧化铝生产流程中氢氧化铝的洗涤液为原料,研究了苛性碱浓度、反应温度及反应时间对溶液中钒酸盐析出情况的影响。结果表明,钒酸盐的析出率随苛性碱浓度的升高和反应时间的延长而增大,随反应温度的升高而减小。当铝酸钠溶液的苛性碱浓度为 200 g/L、反应温度为 30 ℃、反应时间为 72 h 时,溶液中的钒元素可减少 60% 以上。结晶析出的钒酸盐主要为钒酸钠和偏钒酸钠,其晶体结构为八面体。

关键词:氧化铝;钒酸钠;八面体;析出行为

中图分类号:TF821

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0045-05

Crystallization Behavior of Vanadate in Sodium Aluminate Solution

KANG Shao-jie, QI Li-juan, ZHENG Jie, WU Guo-bao, WEI Shu-yao

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Influence of caustic alkali concentration, reaction temperature and reaction time on precipitation of vanadate in aluminum hydroxide washing solution was studied applying washing liquid of aluminum hydroxide during alumina production as raw material. The results show that precipitation rate of vanadate rises with increase of caustic concentration and reaction time, but drops with increase of reaction temperature. When reaction temperature is 30 ℃, concentration of caustic soda in sodium aluminate solution is 200 g/L, and reaction time is 72 h, vanadium content in solution can be reduced by more than 60%. XRD and SEM analysis shows that vanadate precipitated in form of sodium vanadate and sodium metavanadate, and its crystal structure is octahedron.

Key words: alumina; sodium vanadate; octahedron; crystallization behavior

钒是钢铁和有色金属行业常用到的一种重要的合金添加剂,在提高合金材料的强度、韧性及耐磨性等方面发挥着至关重要的作用^[1]。目前钒元素的提取原料主要为含钒矿物冶炼过程产生的废渣、钒钛磁铁矿、石煤、含钒废催化剂^[2]及含钒石油渣等。铝土矿中钒元素的含量约为 0.1%^[3]。在拜耳法生产氧化铝流程中,25%~40%的钒随铝土矿的溶出过程进入到铝酸钠溶液,并随着溶液的循环使用不断

富集^[4-5]。当氧化铝生产流程中钒的浓度达到一定程度后,会阻碍分解过程氢氧化铝晶粒的长大。另外,当含钒物质进入氢氧化铝的晶格内部后,在焙烧时不但容易造成氧化铝产品细化,还会导致产品中杂质钒的含量增加,降低铝电解过程中的电流效率^[6-7]。因此,对氧化铝生产而言,杂质钒的存在会对生产过程造成一定程度的干扰,同时会使产品质量下降。

收稿日期:2020-11-25

基金项目:中国铝业股份有限公司重大专项(ZB2020001007)

作者简介:康少杰(1989-),男,河南平顶山人,硕士

基于上述原因,有研究者提出从铝酸钠溶液中脱除含钒杂质,并对含钒杂质进行纯化,最终实现铝酸钠溶液中钒的脱除及回收^[8-14]。但现有报导多倾向于对含钒结晶体的纯化技术研究,而对铝酸钠溶液中含钒结晶物质的析出行为研究较少。因此,本文对铝酸钠溶液中含钒物质的结晶析出行为进行研究。

1 试验

1.1 试验原料

铝酸钠溶液为拜耳法生产氧化铝流程中的强滤液(氢氧化铝平盘洗涤液),取自山西某氧化铝生产企业,其化学成分为(g/L): $\text{Na}_2\text{O}_\text{T}$ 98.86、 $\text{Na}_2\text{O}_\text{k}$ 92.40、 Al_2O_3 49.55、V 0.48。所用液碱(氢氧化钠溶液)的苛性碱($\text{Na}_2\text{O}_\text{k}$)浓度为 560 g/L。

1.2 试验方法

将强滤液和液碱按照一定比例混合,使强滤液的苛性碱达到一定浓度,然后将溶液在一定水浴温度下静置,每隔一定时间取溶液样,对溶液中钒元素的浓度进行测定;反应一定时间后,取出反应容器中析出的晶体,用无水乙醇对晶体进行洗涤、烘干,再对烘干后的晶体进行物相及形貌分析。铝酸钠溶液中钒元素浓度采用 iCAP7000 电感耦合等离子体光谱仪测定,晶体物相分析采用 X'per MPD Pro X 射线衍射仪进行,微观形貌采用 JSM-6360LV 扫描电镜进行考察,晶体的元素分析使用电镜自带的能谱分析仪进行。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对钒元素析出率的影响

将强滤液的苛性碱浓度调为 160 g/L,反应时间为 72 h,当反应温度分别为 30、40、50、60 °C 时,强滤液中钒元素的析出率分别为 34.48%、21.52%、11.63%、7.19%。可以看出,当溶液的苛性碱浓度为 160 g/L 时,随着反应温度的升高,强滤液中钒元素析出率逐渐下降。这是因为,随着反应温度的升高,溶液中含钒物质的溶解度增大,其过饱和度减小,从而限制了含钒物质的结晶析出。就整体而言,此时溶液中含钒物质的析出率并不高。

2.2 苛性碱浓度对钒元素析出率的影响

控制反应温度为 30 °C,反应时间为 72 h,当苛性碱浓度分别为 120、140、160、180、200、240、300 g/L 时,强滤液中钒元素的析出率分别为 11.35%、25.72%、36.50%、51.99%、60.53%、63.45%、

58.71%。可以看出,当溶液的苛性碱浓度小于 200 g/L 时,溶液中钒元素的析出率随苛性碱浓度的升高而逐渐增大。这是因为,随着苛性碱浓度的升高,溶液中含钒物质的溶解度减小,此时用液碱对强滤液的苛性碱浓度进行调配时,虽然液碱的加入对强滤液中的含钒物质进行了一定程度的稀释,但与液碱的稀释作用相比,苛性碱浓度的提高对含钒物质溶解度的影响更大一些。当溶液的苛性碱浓度大于 200 g/L 时,溶液中钒元素的析出率增长较为缓慢,甚至有降低的趋势。这是因为,当设定的苛性碱浓度过高时,需添加的液碱量较大,此时溶液中含钒元素物质的浓度进一步减小,此时稀释作用带来的影响更大一些。

2.3 反应时间对钒元素析出率的影响

控制反应温度为 30 °C,强滤液苛性碱浓度为 200 g/L,当反应时间分别为 0.5、1、2、3、4、5、10 d 时,强滤液中钒元素的析出率分别为 13.61%、27.22%、47.84%、60.53%、63.89%、64.17%、66.52%。结果表明,整体而言,溶液中钒元素的析出率随反应时间的延长而增大。具体来看,当反应时间小于 3 d 时,溶液中钒元素的析出率随反应时间的延长较快地增长。这是因为,在反应的早期溶液中含钒物质的浓度较高,过饱和度较大,因此含钒物质的析出速度较快;反应时间超过 3 d 后,虽然溶液中有早期析出的晶体为晶种,但此时溶液中含钒物质的浓度相对较低,因此钒元素的析出率增长较为缓慢。

2.4 溶液中析出含钒结晶体的微观分析

试验过程中,将反应容器中析出的晶体用无水乙醇洗涤后,在 105 °C 烘干,得到的晶体如图 1 所示,将白色晶体从混合晶体中单独分离,得到的晶体如图 1 右上角方框所示。对图 1 中晶体进行 XRD 和 SEM 分析,XRD 分析结果如图 2 所示,SEM 分析结果如图 3 所示。

从图 2 可以看出,溶液中析出的晶体有草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、碳酸钠(Na_2CO_3)、偏钒酸钠(NaVO_3)和钒酸钠(NaV_3O_8)。从图 3a 和图 3b 可以看出,强滤液中析出的晶体主要为针状晶体形成的球体和羽状薄片堆积成的八面体,两种晶体部分独立存在,部分在晶界处连接在一起。将溶液中析出的晶体磨碎,SEM 分析结果如图 3c~3f 所示,可以更加清晰地看到溶液中析出晶体为针状晶体和羽片状晶体组成的混合物。

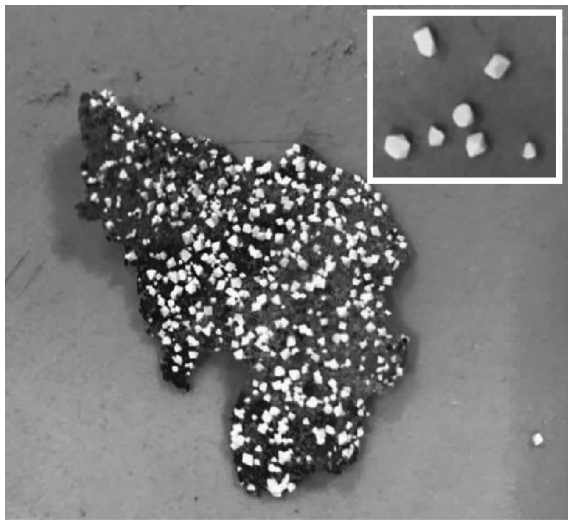


图 1 溶液中析出的晶体

Fig. 1 Crystals precipitated from solution

将溶液中析出的白色晶体颗粒单独分离开,进行微观形貌及能谱分析,结果如图 4 所示。可以看到,结晶完整的白色晶体颗粒宏观上呈八面体结构,晶体表面不同区域能谱分析显示,该晶体的组成元素为氧、钒和钠。

从铝酸钠溶液中析出晶体的 XRD 及 SEM 分析可以看出,通过调节溶液苛性碱浓度、反应温度及

反应时间对钒酸盐的结晶析出行为进行研究时,在一定条件下,铝酸钠溶液中草酸盐会与钒酸盐同时析出。这是因为,在氧化铝生产过程中从矿石中带入的有机物在循环过程中不断分解、富集,使铝酸钠溶液中草酸盐浓度处于较高水平,在提高溶液苛性碱浓度或降低溶液温度时,草酸盐也容易结晶析出。因此,对铝酸钠溶液中钒酸盐的结晶析出行为进行研究时,需要对试验技术路线进行进一步优化,以减小草酸盐对钒酸盐析出过程带来的影响。

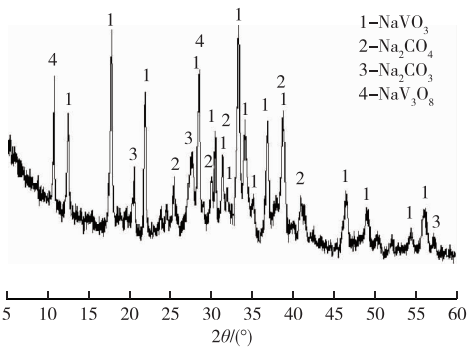


图 2 溶液中析出晶体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of crystals precipitated from solution

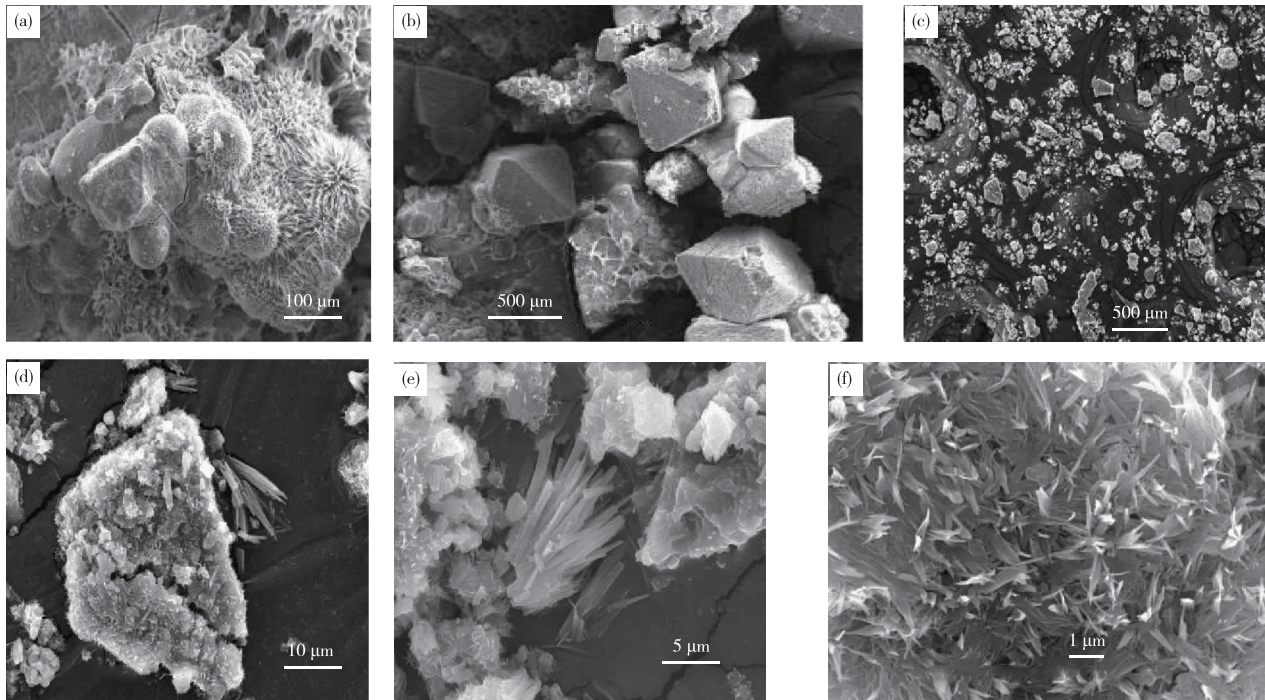


图 3 溶液中析出晶体的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of crystals precipitated from solution

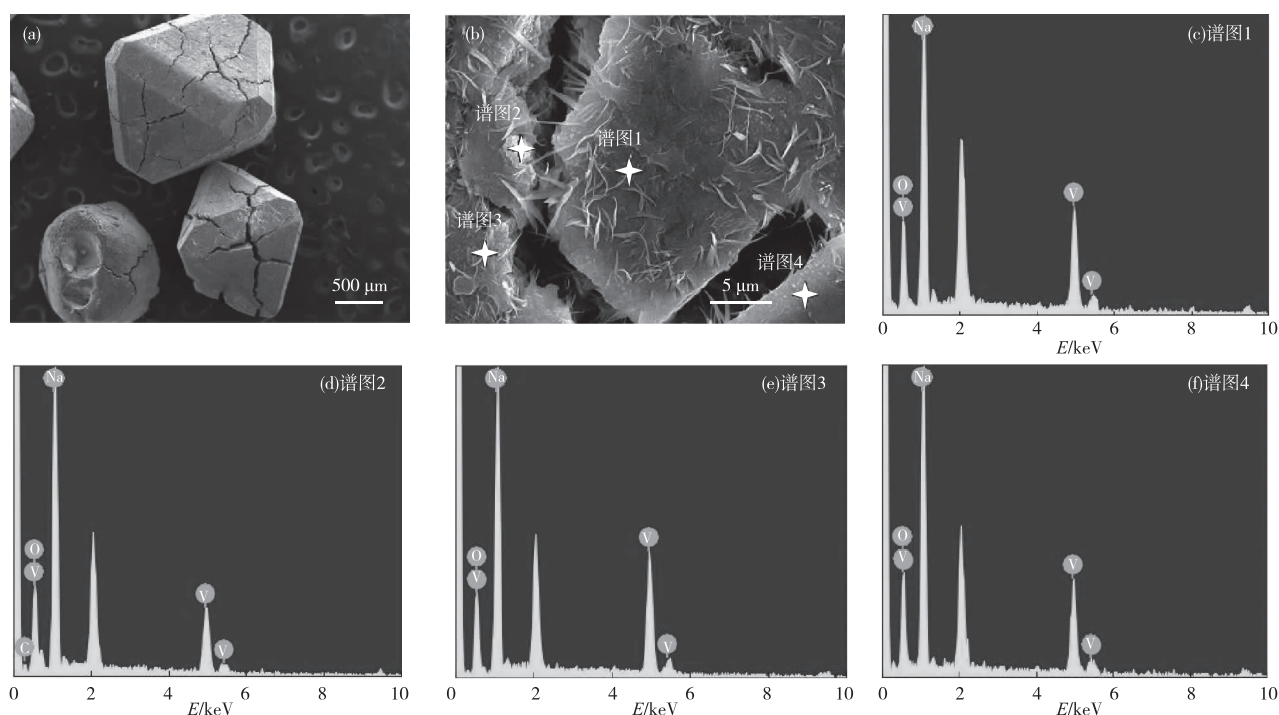


图4 溶液中析出白色晶体的SEM形貌及能谱分析结果

Fig. 4 SEM and EDS analysis results of white crystals precipitated from solution

3 结论

1) 铝酸钠溶液中含钒结晶体的析出率随反应温度的升高而显著降低;随反应时间的延长而增大,但当反应超过 72 h 后,液相中钒元素浓度降低速率明显减慢;当以液碱为铝酸钠溶液苛性碱调节剂时,当铝酸钠溶液的苛性碱浓度低于 200 g/L 时,含钒结晶体的析出率随苛性碱浓度的升高增长较快。

2) 铝酸钠溶液中析出的晶体主要为草酸盐和钒酸盐,其中草酸盐以针状晶体析出并团聚为球状;含钒结晶体为羽片状结构形成的八面体。

3) 当铝酸钠溶液中草酸盐浓度处于过饱和状态时,草酸盐的结晶析出会对含钒结晶体析出造成影响。单纯从铝酸钠溶液提钒角度来看,需要对含钒结晶体的析出过程进行工艺优化。另外,为加快含钒结晶体的析出速度,可考虑适当引入钒酸盐作为晶种。

参考文献

- [1] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Processing of vanadium: A review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9):793-805.
- [2] CHEN Y, FENG Q M, SHAO Y H, et al. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 79(1):42-48.
- [3] 陈肖虎,陈颖,甘蔓,等. 沉淀法从拜耳法铝酸钠溶液中分离钒[J]. 过程工程学报, 2010, 10(增刊 1):142-145. CHEN X H, CHEN Y, GAN M, et al. Separation of vanadium from Bayer process sodium aluminate solution by precipitation method [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10 (S1): 142-145.
- [4] 赵卓,赵清杰,李小斌. 离子交换法提取拜耳法种分母液中 V_2O_5 试验研究[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(专辑 1): 895-899. ZHAO Z, ZHAO Q J, LI X B. Experimental study on extraction of V_2O_5 from Bayer spent liquor after precipitation by ion exchange method[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth Society, 2008, 26(Z1): 895-899.
- [5] 陈金清,林凯,熊家任,等. 改性季铵盐从高碱度溶液中萃取钒的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(2): 21-26. CHEN J Q, LIN K, XIONG J R, et al. Study on extraction of vanadium from high basicity solution by modified quaternary ammonium salt [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(2):21-26.
- [6] MUKHERJEE T K, CHAKRABORTY S P, BIDAYE A C, et al. Recovery of pure vanadium oxide from

- Bayer sludge[J]. Minerals Engineering, 1990, 3(3/4): 345-353.
- [7] 陈颖. 拜耳法氧化铝生产流程中金属钒的回收技术研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2010.
- CHEN Y. Study on recovery technology of vanadium in alumina production process by Bayer process [D]. Guiyang: Guizhou University, 2010.
- [8] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 325-326.
- YANG C Y. Alumina Production Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 325-326.
- [9] 甘国耀, 王晔. 从氧化铝生产流程中综合回收钒[J]. 轻金属, 1984(8): 15-17.
- GAN G Y, WANG Y. Comprehensive recovery of vanadium from alumina production process[J]. Light Metals, 1984(8): 15-17.
- [10] MUKHERJEE T K, GUPTA C K. Extraction of vanadium from an industrial waste [J]. High Temperature Materials Processes, 1993, 11(1/2/3/4): 189-205.
- [11] 白万全, 杨巧芳, 尹中林. 一种拜耳法种分母液回收五氧化二钒的方法: CN1887725A[P]. 2007-01-03.
- BAI W Q, YANG Q F, YIN Z L. A method for recovering vanadium pentoxide from Bayer process: CN1887725A[P]. 2007-01-03.
- [12] 李文成, 王晓锋, 史立达, 等. 从拜耳法氧化铝生产流程中提取钒的方法: CN1884724[P]. 2007-01-03.
- LI W C, WANG X F, SHI L D, et al. Extraction of vanadium from alumina production process by Bayer process: CN1884724[P]. 2007-01-03.
- [13] 全喆, 田野, 何景光. 一种从拜耳法生产氧化铝流程的蒸发母液中提取五氧化二钒的方法: CN103159259A[P]. 2013-06-19.
- QUAN Z, TIAN Y, HE J G. A method of extracting vanadium pentoxide from evaporation mother liquor of alumina production process by Bayer process: CN103159259A[P]. 2013-06-19.
- [14] 陈金清, 肖承玉, 熊家任, 等. 从氧化铝生产流程中提取钒的方法: CN103290239A[P]. 2013-09-11.
- CHEN J Q, XIAO C Y, XIONG J R, et al. Extraction of vanadium from alumina production process: CN103290239A[P]. 2013-09-11.