

钛冶金氯化收尘渣钒资源回收利用研究^①

金春容¹, 贺永东¹, 赵亿坤¹, 孙小涵², 杜玉峰³, 白万全⁴, 陈守俊⁵, 刘小龙⁶

(1.新疆大学物理科学与技术学院,新疆乌鲁木齐830046; 2.山东能源集团,山东济南250100; 3.新疆农六师铝业有限公司,新疆五家渠831300; 4.天山铝业有限公司,新疆石河子832000; 5.新疆盛安新材料股份有限公司,新疆哈密839000; 6.新疆天龙矿业股份有限公司,新疆阜康831500)

摘要: 对某钛冶金氯化收尘渣进行水洗无害化处理得到水洗渣;对水洗渣进行钙化焙烧,研究了焙烧温度和焙烧时间对水洗渣钒浸出率的影响。结果表明,氯化收尘渣中钒主要以低价钒形式存在;钒浸出率随焙烧温度升高而增加,焙烧温度850℃时,钒浸出率达88%;焙烧时间增加,不同产物进行二次反应,形成钒青铜等难溶化合物,出现不同价态钒酸盐相,导致在Na₂CO₃溶液中钒浸出率不同;适宜的焙烧温度为850℃,焙烧时间为120min。

关键词: 钒;氯化收尘渣;水洗渣;钙化焙烧;碱浸;提钒

中图分类号: TD853

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.020

文章编号: 0253-6099(2024)01-0089-06

Recovery and Utilization of Vanadium Resources in Dust from Chlorination Process for Recovering Titanium

JIN Chunrong¹, HE Yongdong¹, ZHAO Yikun¹, SUN Xiaohan², DU Yufeng³, BAI Wanquan⁴, CHEN Shoujun⁵, LIU Xiaolong⁶
(1.School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 2.Shandong Energy Group, Jinan 250100, Shandong, China; 3.Xinjiang Nongliushi Aluminum Co Ltd, Wujiagu 831300, Xinjiang, China; 4.Tianshan Aluminum Group Co Ltd, Shihezi 832000, Xinjiang, China; 5.Xinjiang Sheng'an New Materials Co Ltd, Hami 839000, Xinjiang, China; 6.Xinjiang Tianlong Mining Co Ltd, Fukang 831500, Xinjiang, China)

Abstract: The dust generated during chlorination process in recovering titanium by metallurgical process was washed with water. Then, the residue left after water-washing was subjected to calcification roasting process, and the effects of roasting temperature and roasting time on the leaching rate of vanadium from the residue were studied. The results indicate that vanadium in the dust from chlorination process mainly exists as low-valent vanadium, and the vanadium leaching rate increases with the rising temperature. The vanadium leaching rate reaches 88% with the roasting temperature of 850℃. As the roasting time increases, the previously obtained different products undergo a secondary reaction, forming insoluble compounds of vanadium bronze, and also vanadate with different valences, which results in different vanadium leaching rates in Na₂CO₃ solution. It is concluded that the roasting process should be optimally at temperature of 850℃ with a roasting time of 120 minutes.

Key words: vanadium; chlorinated dust collection residue; washable residue; calcification roasting; alkaline leaching; vanadium extraction

钒是重要的金属材料,主要来源于石煤、钒渣以及废催化剂^[1],广泛应用于航空航天、国防、化工和制药等领域^[2-3]。钛冶金工艺中,采用沸腾氯化法生产四氯

化钛时将产生氯化收尘渣^[4-5],渣中存在FeCl₂、MnCl₂、FeCl₃、MgCl₂等氯化物,钒以VOCl₃形式存在。氯化收尘渣中含有大量氯元素,受潮易水解,对环境造成极大

① 收稿日期: 2023-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(51861033);新疆维吾尔自治区科技厅重点研发专项项目(2020B02007)

作者简介: 金春容(1996—),女,贵州遵义人,硕士研究生,主要从事钛冶金钒渣无害化处理-钒资源赋存与回收利用研究。E-mail: 1473431751@qq.com

通信作者: 贺永东(1965—),男,湖北黄冈人,博士,教授,主要研究方向为有色金属。E-mail: hydongq@126.com

危害^[6-7];同时渣中存在可回收钒,如果随意堆置,将造成资源浪费。目前研究者主要从废催化剂、石煤等固废资源中进行钒资源的二次回收利用^[8-9],提钒过程包括湿法和火法工艺^[10-12]。火法工艺通过焙烧使低价钒氧化为高价钒,形成钒酸钙,物相变化复杂^[13-14],会直接影响钒浸出率。湿法工艺主要考察不同浸出温度、浸出时间、固液比对钒浸出率的影响。有关钛冶金氯化收尘渣化学及矿相组成,特别是水洗无害化处理后钒资源走向、焙烧制度对水洗渣中钒浸出率的影响,国内外尚缺少系统报道。本文对钛冶金氯化收尘渣进行无害化处理,过滤得到水洗渣,采用化学分析、MLA、XRD、SEM-EDS对氯化收尘渣和水洗渣化学组成、矿相、物相及形貌进行系统研究,探寻氯化收尘渣无害化处理后钒赋存状态及走向,讨论后续焙烧制度对提钒的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验原料为新疆哈密某工厂的钛冶金氯化收尘渣,其化学成分见表1。由表1可知,氯化收尘渣成分复杂,渣中含量最高的为沸腾氯化过程中未反应的碳,其次为Ti、O、Si、V含量为0.12%。

表1 氯化收尘渣化学成分(质量分数) %

游离C	Ti	O	Si	Fe	Cl	Mn	S
29.75	27.66	23.35	4.93	4.56	4.24	1.56	1.21
Al	Zr	Cr	V	Mg	Nb	Ca	
1.13	0.79	0.15	0.12	0.03	0.02	0.5	

氯化收尘渣 MLA 矿相分析结果见表2, XRD 物相分析结果见图1, 钒赋存状态见表3。氯化收尘渣主要由金红石和石英组成;原渣物相主要为 TiO₂、FeCl₃、CaMgSi₂O₆ 和 V₂O₃ 等;钒以低价钒形式存在于渣中,主要赋存于硫酸盐中,其次赋存于钛铁氧化物中。

表2 氯化收尘渣主要矿物含量(质量分数) %

金红石	石英	硅铝酸盐	钛铝氧化物	硫酸盐	钛铁氧化物	磷酸盐	其他
53.5	21.87	8.95	3.63	2.71	0.01	3.34	5.99

表4 氯化收尘渣微区 EDS 分析结果(原子分数) %

点位	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zr
a	42.23	0.79	2.29	—	8.84	20.23	12.89	2.28	0.56	—	1.63	5.84	2.41
b	48.64	0.89	2.19	2.15	0.26	11.01	5.49	21.79	—	0.36	1.15	3.73	2.33
c	21.80	0.45	2.22	1.23	0.62	24.09	17.84	8.33	0.75	—	4.14	14.04	4.49

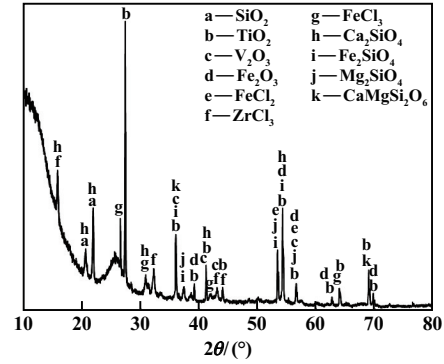
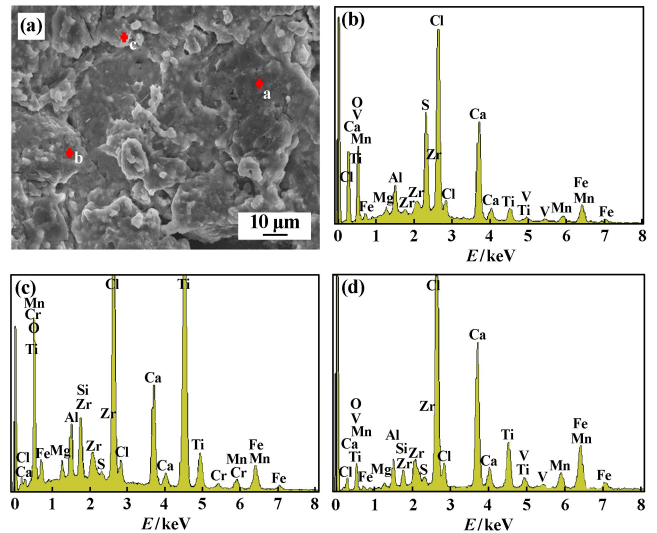


图1 氯化收尘渣 XRD 物相分析结果

表3 氯化收尘渣中钒赋存分布率 %

硫酸盐中钒	钛铁氧化物中钒	磷酸盐中钒	氯盐中钒
87.44	9.01	2.98	0.57

氯化收尘渣 SEM 分析结果见图2(a),其中对应点的 EDS 图谱见图2(b)~(d),微区元素分析结果见表4。在扫描电镜下观察,氯化收尘渣固体颗粒较少,大多为细小的碳质物,粒度在 5 μm 以下时无法被电镜识别。由图2和表4可知,氯化收尘渣主要呈黑色颗粒状和浅灰色块状;a点主要为 FeCl₃、CaMgSi₂O₆、TiO₂ 等物相组成的混合物,钒含量 0.56%;b点主要为 Fe₂SiO₄、V₂O₃、MgCl₂、MnCl₂、ZrCl₃ 等物相组成的混合物;



(a) SEM 图谱; (b) a 点 EDS 图谱;

(c) b 点 EDS 图谱; (d) c 点 EDS 图谱

图2 氯化收尘渣 SEM-EDS 分析结果

c 点主要为 Fe_2SiO_4 、 V_2O_5 、 CaSO_4 、 ZrCl_3 等物相组成的混合物, 钒含量 0.75%。SEM-EDS 分析结果表明, 氯化收尘渣中钒主要存在于黑色和白色区域, 灰色区域主要为渣质相。

1.2 实验方法

对氯化收尘渣进行水洗无害化处理, 过滤得到水洗渣和水洗液, 研究水洗状态下钒组分的走向; 无害化处理后, 钒主要赋存于水洗渣中, 采用钙化焙烧-碱性浸出进行提钒。焙烧添加剂 CaO 为分析纯试剂。实验流程如图 3 所示。



图 3 实验流程

2 结果与讨论

2.1 氯化收尘渣无害化处理

称取一定量氯化收尘渣在室温条件下水洗, 水洗条件为: 固液比 1:10, 搅拌速度 500 r/min, 水洗时间 30 min。无害化处理后, 采用分液瓶对料浆进行过滤, 得到水洗液和水洗渣。水洗渣干燥后进行化学成分分析, 结果见表 5; 水洗液主要成分分析结果见表 6。水洗后氯化物几乎全部溶于水中, 水洗渣中金属元素占比增加, 钒含量为 0.44%; 溶液中钒含量小于 0.01%, 表明钒主要赋存于水洗渣中, 后续主要对水洗渣进行研究。

表 5 水洗渣化学成分(质量分数) %

游离 C	Ti	O	Si	Fe	Cl	Mn	Al
25.18	28.21	25.39	5.27	5.38	0.27	2.07	2.01
S	Zr	Mg	Cr	V	Nb	Ca	
1.52	1.14	0.88	0.32	0.44	0.12	1.80	

表 6 水洗液主要成分(质量分数) %

Mn	Ca	Al	Mg	Zr	Nb	Cr	Si	S	V	Ti
0.16	0.10	0.06	0.06	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

2.2 水洗渣分析

水洗渣 XRD 物相分析结果见图 4, SEM-EDS 分析结果见图 5, 对应的 EDS 微区元素分析结果见表 7。

水洗渣主要由 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 V_2O_5 等物相组成, 此时金属元素以氧化物形式存在。扫描电镜下观察, 水洗渣中固体颗粒较少, 大多为泥质物形成的集合体。结合图 5 和表 7 可知, 水洗渣表面主要为颗粒

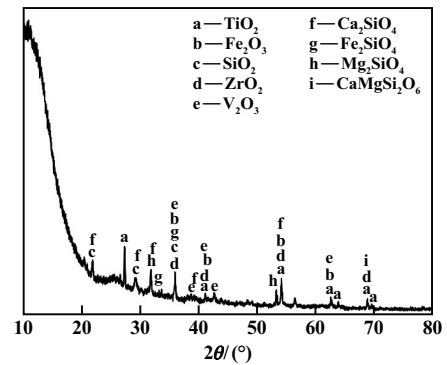
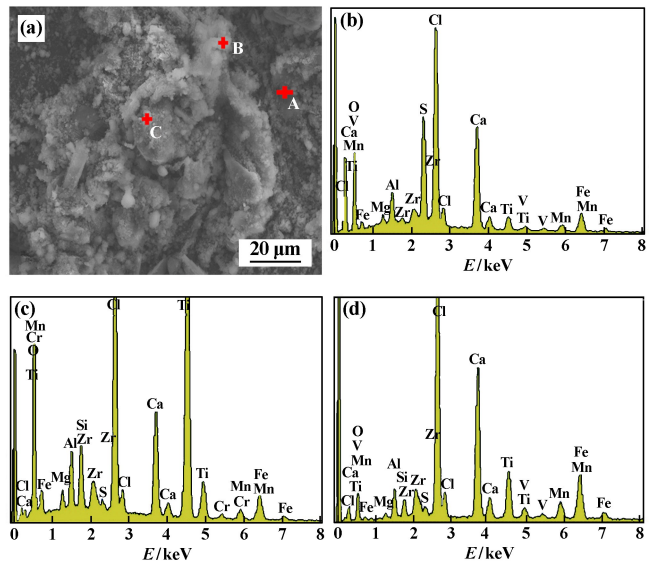


图 4 水洗渣 XRD 分析结果



(a) SEM 图谱; (b) A 点 EDS 图谱; (c) B 点 EDS 图谱; (d) C 点 EDS 图谱

图 5 水洗渣 SEM-EDS 分析结果

表 7 水洗渣微区 EDS 分析结果(原子分数) %

选区	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zr
A	37.20	1.06	5.21	1.18	6.40	8.04	7.50	3.75	—	1.43	3.24	13.91	11.07
B	34.74	1.13	3.38	22.29	1.15	6.15	4.98	3.69	0.83	0.86	3.24	12.37	5.19
C	58.14	1.75	4.97	1.81	1.34	6.09	3.98	2.93	0.56	0.61	2.38	8.15	7.29

和条状,并且明暗分明;选区 A 主要为 Fe_2O_3 、 CaO 等物相组成的混合物;选区 B 主要为 Ca_2SiO_4 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_2SiO_4 及少量 V_2O_5 等物相组成的混合物,其中钒含量 0.83%;选区 C 为 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 等物相组成的混合物,其中钒含量 0.56%。

2.3 水洗渣焙烧实验

2.3.1 焙烧温度的影响

氧化钙添加量 6%、水洗渣粒度小于 $74\ \mu\text{m}$ 、焙烧时间 120 min、升温速率 $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下,研究了焙烧温度对水洗渣钒浸出率的影响,结果如图 6 所示。焙烧在马弗炉内进行,整个焙烧过程马弗炉炉门半开,保持氧气充足;浸出条件为:固液比 1:10, Na_2CO_3 浓度 8%,浸出温度 $95\ ^\circ\text{C}$,浸出时间 150 min。由图 6 可知,焙烧温度对钒浸出率影响很大。焙烧温度从 $400\ ^\circ\text{C}$

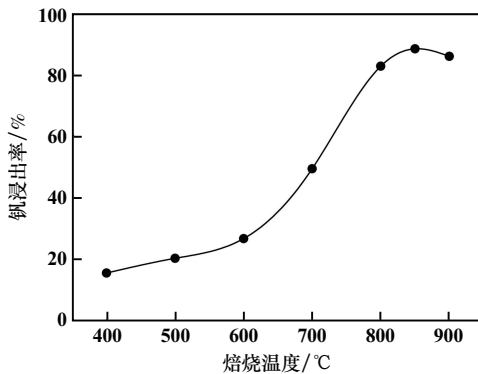


图 6 焙烧温度对钒浸出率的影响

升至 $600\ ^\circ\text{C}$ 时,钒浸出率增加缓慢,此时渣中仅有少量低价钒被氧化为高价钒;焙烧温度从 $600\ ^\circ\text{C}$ 升至 $850\ ^\circ\text{C}$ 时,钒浸出率明显提高,高温条件进一步促进 V_2O_3 氧化为 V_2O_5 ,高价钒(V_2O_5)与 CaO 反应生成易溶于碱性溶液的钒酸盐(CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$)。 $850\ ^\circ\text{C}$ 时钒浸出率达到峰值,再提高焙烧温度,钒浸出率反而降低。

不同焙烧温度水洗渣熟料 XRD 分析结果见图 7。 $400\ ^\circ\text{C}$ 时仅有少量低价钒氧化,橄榄石相并未分解,此时微量相 CaV_2O_5 、 CaV_2O_6 衍射峰出现; $500\ ^\circ\text{C}$ 时,大部分磁铁矿(Fe_3O_4)转化为赤铁矿(Fe_2O_3),同时橄榄石相分解为 Fe_2O_3 和 SiO_2 ; $600\ ^\circ\text{C}$ 时, Fe_3O_4 几乎全部氧化为 Fe_2O_3 ,峰强度随温度升高而增强; $700\ ^\circ\text{C}$ 时,低价钒氧化物和低价钒酸盐共存,使钒的氧化和钙化同时进行; $800\ ^\circ\text{C}$ 时,物相主要为钒的富集相,并且可以观察到由 Fe_2O_3 与 TiO_2 反应生成的铁板钛矿(Fe_2TiO_5)特征峰的出现; $850\ ^\circ\text{C}$ 时,渣中形成更多的 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$,此时仍可观察到辉石相。

2.3.2 焙烧时间的影响

焙烧温度 $850\ ^\circ\text{C}$,其他条件不变,焙烧时间对水洗渣钒浸出率的影响如图 8 所示。由图 8 可知,焙烧时间 30 min 时,钒浸出率 42.34%;随着焙烧时间增加,钒浸出率增加,120 min 时浸出率达到 88%;焙烧时间增至 150 min 时,钒回收率下降,为 84.53%。

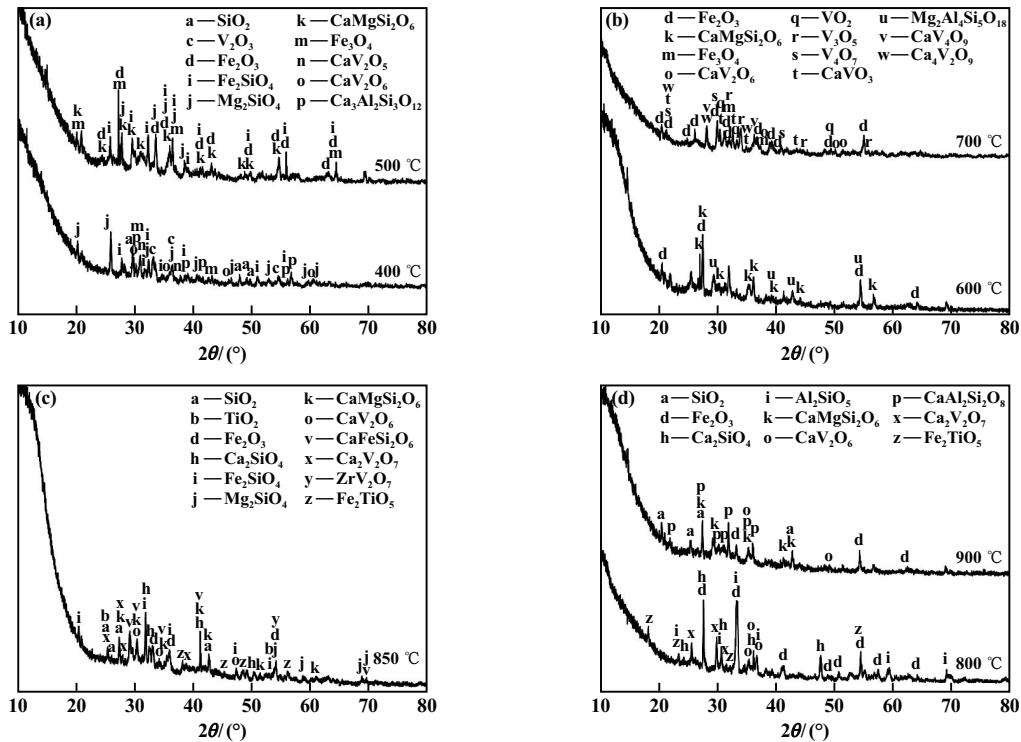


图 7 不同焙烧温度下水洗渣熟料 XRD 分析结果

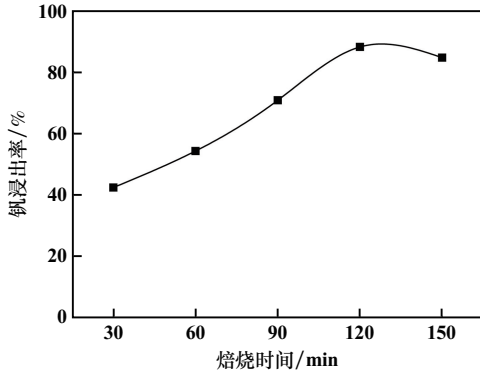


图 8 焙烧时间对钒浸出率的影响

不同焙烧时间下水洗渣熟料 XRD 分析结果见图 9。焙烧时间较短时,仅有微量相钒酸盐形成,并且渣中存在辉石相($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)和 SiO_2 。 SiO_2 一是来源于水洗渣本身,二是由橄榄石相分解产生。 CaO 与高价钒反应生成钒酸盐,钒酸盐与 SiO_2 反应生成硅酸钙,同时辉石相分解会产生硅酸钙。焙烧时间超过 120 min 后,不同焙烧产物间发生二次反应,形成钒青铜等难溶化合物;且高价钒与氧化钙形成 CaV_2O_5 、 $\text{Ca}_{0.6}\text{V}_{1.9478}\text{O}_5$ 、 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 等钒酸盐,钒酸盐产物不同导致钒浸出率不一样。

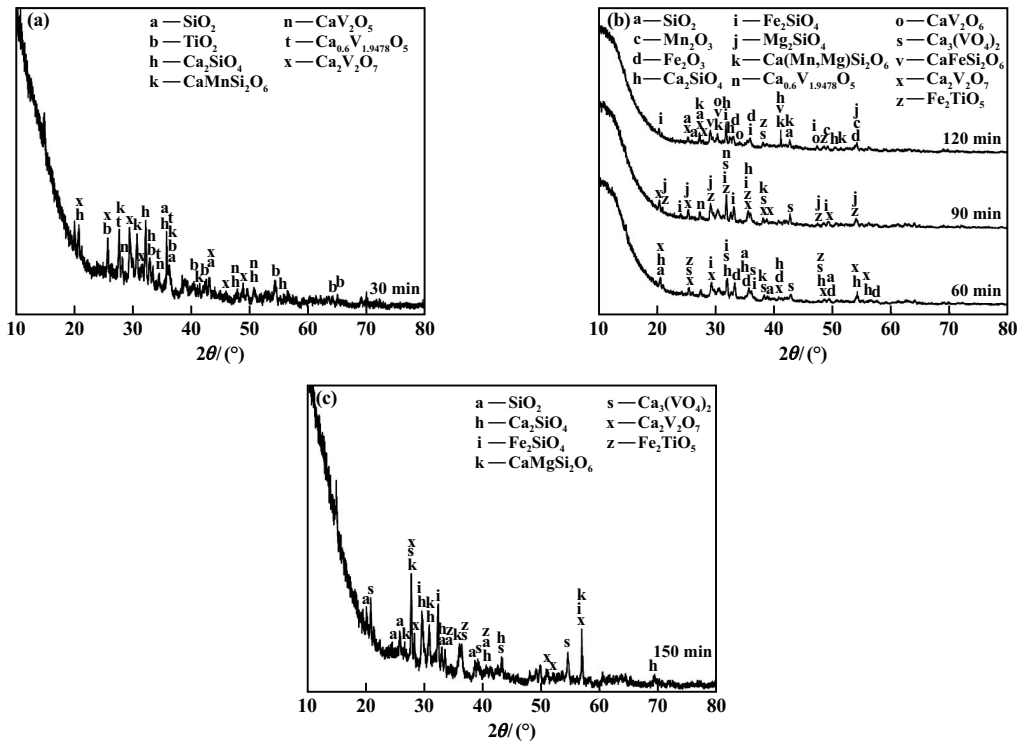


图 9 不同焙烧时间下水洗渣熟料 XRD 分析结果

2.3.3 焙烧-碱浸过程及浸出渣分析

水洗渣在 850 °C 下焙烧时间 120 min 所得焙烧熟料在固液比 1:10、 Na_2CO_3 浓度 8%、浸出温度 95 °C、浸出时间 150 min 条件下碱浸,所得浸出渣 XRD 分析结果见图 10。熟料中钒酸钙几乎全部溶于碳酸钠溶液,形成钒酸钠;Fe、Ti 等其他金属元素存在于渣相中,Ti、Fe 以氧化物和 Fe_2TiO_5 形式存在,浸出渣中仍存在橄榄石相。

对焙烧熟料及浸出渣进行了 SEM-EDS 面扫描分析,结果见图 11。焙烧熟料中 V 与 Ca 大部分富集区域重合,Fe、O 和 Ti 富集区域重合,表明在高温条件下, Fe_2O_3 与 TiO_2 反应生成 Fe_2TiO_5 ;Si、O、Ca 在 850 °C 富集区域重合,表明辉石相在焙烧过程中仍存在。浸出

结束后,浸出渣中 Si 元素分布区域与其他元素分布区域重合较少,证明此时 Si 仍以 SiO_2 形式存在,少量以橄榄石相存在。Ti、Fe 元素分布区域部分重合,表明

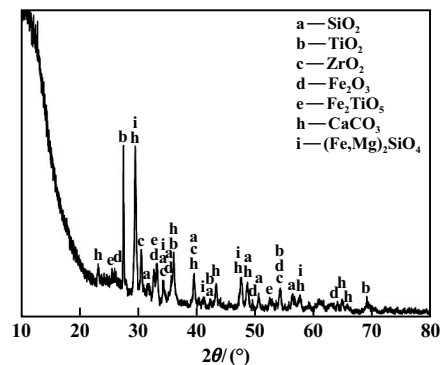
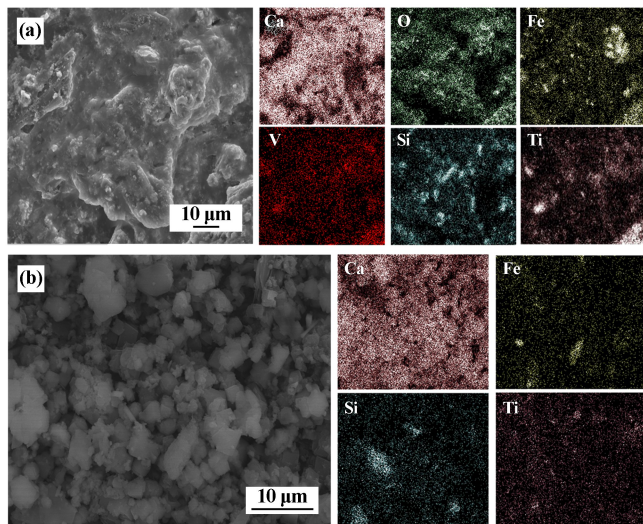


图 10 浸出渣 XRD 分析结果



(a) 焙烧熟料; (b) 浸出渣

图 11 SEM-EDS 面扫描结果

Ti 和 Fe 反应生成的铁板钛矿并未进入溶液中, Fe 在滤渣中以 Fe_2O_3 和 Fe_2TiO_5 形式存在。结果表明, 碱浸后钒酸钙与钠反应生成钒酸钠并进入溶液, 因此浸出渣中不存在钒酸钙。

3 结 论

1) 某氯化收尘渣主要由金红石和石英组成, 其中钒赋存于硫酸盐、磷酸盐和钛铁氧化物中; 渣中钒含量 0.12%, 钒以 V_2O_5 形式存在。氯化收尘渣水洗无害化处理后, 水洗液中钒含量低于 0.01%, 水洗渣中钒含量 0.44%。

2) 水洗渣中钒以 V^{3+} 形式存在。钙化焙烧的适宜参数为: 焙烧温度 850 °C、焙烧时间 120 min。焙烧后渣中 V^{3+} 被氧化为 V^{5+} , 与造渣剂 CaO 反应生成可溶于碱性溶液的偏钒酸钙 (CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$), 通过碱性浸出, 钒浸出率达 88%。

3) 对氯化收尘渣进行水洗无害化处理, 钒主要赋存于水洗渣中。采用钙化焙烧-碱浸提钒工艺可以实现水洗渣中钒资源的有效提取, 解决了氯化收尘渣堆积占地面积大、危害环境等问题, 且渣中有价金属得到二次利用, 可缓解我国钒储量不足的问题。

参考文献:

- [1] ZHANG J, ZHANG W, ZHANG L, et al. Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138:20-29.
- [2] ZHANG J, ZHANG W, XUE Z. An environment-friendly process featuring calcified roasting and precipitation purification to prepare vanadium pentoxide from the converter vanadium slag[J]. Metals, 2018, 9(1):21.
- [3] LI H Y, WANG K, HUA W H, et al. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160:18-25.
- [4] ZHU F, MA S, MA Z, et al. Preparation of TiCl_4 from panzhihua ilmenite concentrate by boiling chlorination[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23:2703-2718.
- [5] DU G, LI Z, ZHANG J, et al. Chlorination behaviors for green and efficient vanadium recovery from tailing of refining crude titanium tetrachloride[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420:126501.
- [6] 田 键, 张 祥, 黄季宇, 等. 沸腾氯化生产 TiCl_4 工艺分析及氯化废料的综合利用[J]. 钛工业进展, 2018, 35(3):6-10.
- [7] 王海北, 邹小平, 谢 铿, 等. 典型固废资源化与无害化处置技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9):1-8.
- [8] 郝峰焱, 祝 星, 祁先进, 等. 钢渣改性对污酸除砷的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 256(7):1703-1714.
- [9] 李学鹏, 王 娟, 常 军, 等. 砷铁渣中砷和铁的资源化利用研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(2):105-108.
- [10] XIANG J Y, WANG X, PEI G S, et al. Recovery of vanadium from vanadium slag by composite roasting with CaO/MgO and leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11):3114-3123.
- [11] SONG W C, LI H, ZHU F X, et al. Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8):2687-2694.
- [12] 王少娜, 吕页清, 刘 彪, 等. 钒渣亚熔盐法钒铬共提工艺清洁生产评价[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3):736-747.
- [13] LI M, LIU S, ZHANG Z. Dual guided loss for ground-based cloud classification in weather station networks[J]. IEEE Access, 2019, 7:63081-63088.
- [14] ZHANG G, WANG K, LUO M. Mechanism on the separation of vanadium and titanium from vanadium slag by roasting with ammonium sulfate[J]. Separations, 2022, 9(8):196.

引用本文: 金春容, 贺永东, 赵亿坤, 等. 钛冶金氯化收尘渣钒资源回收利用研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1):89-94.