

用钛白废酸从提钒尾渣中提钒试验研究

李 军^{1,2}, 吴恩辉^{1,2}, 徐 众^{1,2}, 侯 静^{1,2}, 彭文静^{1,2}, 李 宏^{1,2}

(1. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000;
2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要:为实现固体和液体废弃物的高值化利用,研究了用钛白废酸从提钒尾渣中提取钒。通过正交试验考察了浸出温度、浸出时间、固液质量体积比、钛白废酸浓度等工艺参数对钒浸出率的影响,优化了浸出条件。为进一步提高钒浸出率,探讨了助浸剂(萤石)和氧化剂(双氧水)的适宜添加量。结果表明:各工艺参数对钒浸出率的影响顺序为浸出温度>浸出时间>固液质量体积比>钛白废酸浓度;在温度 80 °C、浸出时间 2 h、固液质量体积比 1:5、废酸浓度 5%优化试验条件下,钒浸出率为 53%左右;加入 7%萤石和 5%双氧水后,钒浸出率可提高至 71.09%。

关键词:钛白废酸;提钒尾渣;钒;浸出;萤石;双氧水

中图分类号:TF803.21;TF841.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0029-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.005

提钒尾渣是钒渣提钒后副产物。攀钢、承钢等企业年产提钒尾渣约 50 万 t^[1],大量提钒尾渣被堆存,长期占用场地,所含可溶性 Cr⁶⁺、V⁵⁺ 等若得不到妥善处理,将会对周边环境造成严重污染,同时也可能给人体健康带来危害。目前,综合回收提钒尾渣的方法主要分为火法、湿法和直接利用法。火法可实现铁、钒、铬、镓等有价值元素的综合回收,但能耗高,污染大^[2-4];湿法工艺包括直接酸浸法^[5]、氧压酸浸法^[6]、多种酸组合浸出法^[7]等,与火法相比,湿法工艺较简单,能耗更低,但耗酸量较大,成本较高,钒回收率也不十分理想;直接利用法是将提钒尾渣直接制成钒钛黑瓷等特定功能材料^[8-13],但元素综合回收效果欠佳,易造成资源浪费。因此,探寻一种从提钒尾渣中高效提取有价值金属元素的方法,对于综合回收利用此类资源具有重要意义。

目前,钛白粉的生产工艺主要以硫酸法为主,每生产 1 t 钛白粉会产生 6 t 左右浓度 20%的钛白废酸。为高值化利用钛白废酸和提钒尾渣,降低生产成本,提高经济效益,试验研究了用钛白废

酸浸出提钒尾渣中的钒,考察了各工艺参数对钒浸出率的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

提钒尾渣:攀枝花某企业采用钠化焙烧一水浸提钒后的残渣,主要化学成分见表 1,粒度分布见表 2。由表 1 看出:提钒尾渣中铁氧化物、TiO₂、SiO₂ 质量分数较高;V₂O₅、Cr₂O₃ 质量分数分别为 2.08%和 2.24%,二者相当,与其他工业含钒尾渣相比,钒、铬含量较高;此外还含少量 MnO、Na₂O、CaO 和 MgO 等氧化物。由表 2 看出:粒度稍大,200 目以上占 38.8%。

表 1 提钒尾渣的主要化学成分 %

ΣFe	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
32.80	12.90	2.08	7.84	14.40	3.20	2.50	3.57	2.24

表 2 提钒尾渣的粒度分布 %

+40 目	40~60 目	60~100 目	100~150 目	150~200 目	-200 目
7.8	6.0	20.6	25.2	1.6	38.8

收稿日期:2023-08-08

基金项目:四川省高等学校重点实验室项目(FQWLY-2021-Z-08);四川省高校重点实验室项目(2023JXY01)。

第一作者简介:李军(1986—),男,博士,副研究员,主要研究方向为钒钛资源综合利用。

提钒尾渣的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,可以看出,其主要物相为三氧化二铁、硅酸盐相。

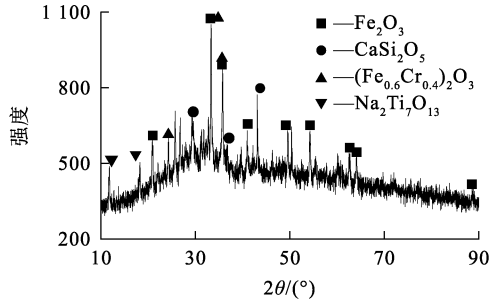
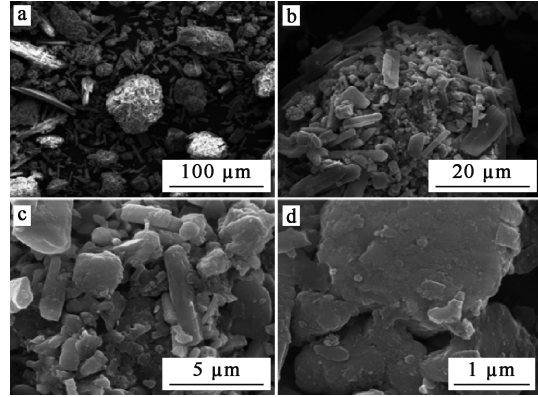


图 1 提钒尾渣的 X 射线衍射图谱

提钒尾渣物相组成在空间上的分布直接影响其物理化学性质,因此,有必要对提钒尾渣的空间结构和元素分布进行研究,图 2、3 为提钒尾渣的 SEM 分析结果、元素面扫及分布。可以看出:提钒尾渣呈聚合状和条状,聚合状颗粒较大,直径为 30~60 μm,条状颗粒尺寸较小,为 10 μm;白色尖

晶石被灰色硅酸盐相包裹,部分尖晶石呈分散状,另一部分尖晶石连结在一起,尖晶石颗粒大小一般为 2~10 μm;白色区域的尖晶石相主要含有 Ti、V、Cr 和 Fe 等元素;灰色区域的硅酸盐相主要含有 Ca、Si、Al 和 Fe 等元素;O 元素分布于所有区域。



a—放大 100 倍;b—放大 500 倍;
c—放大 2 000 倍;d—放大 10 000 倍。

图 2 提钒尾渣的 SEM 分析结果

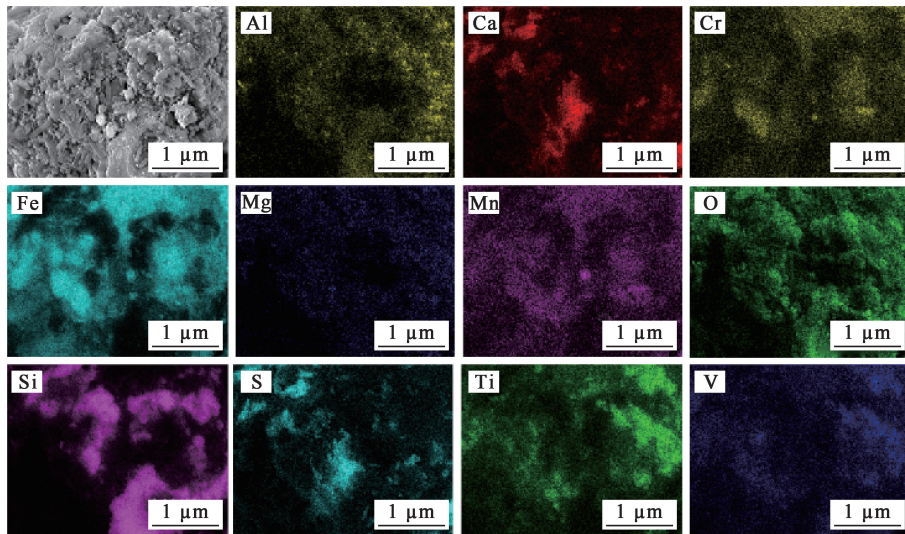


图 3 提钒尾渣的元素面扫及分布

钛白废酸:取自攀枝花海峰鑫有限公司,采用硫酸法钛白工艺产生的废酸,主要成分见表 3。其他试剂有氟化钙、5%双氧水、3%高锰酸钾,均为分析纯。

SZCL-3B 型磁力搅拌电热套,巩义市瑞力仪器设备有限公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空抽滤机,郑州市亚荣仪器有限公司。

表 3 钛白废酸的主要化学组成 %

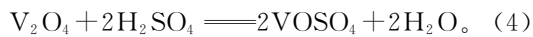
H ₂ SO ₄	FeSO ₄	TiOSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
18~22	5~8	1~2	2~3

1.2 试验原理及方法

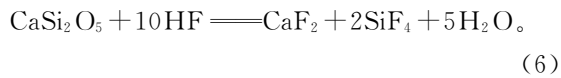
1.2.1 试验原理

提钒尾渣中的钒主要以+3 价和+4 价存在,

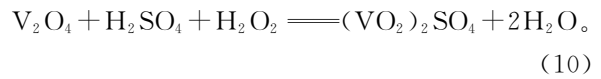
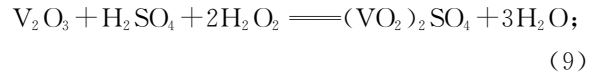
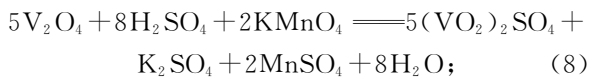
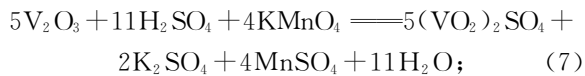
部分以+5价存在,其中+3价钒不与硫酸反应,在浸出过程中需将不溶性+3价钒尽量多地转化为可溶性的+4价或+5价钒,以提高钒回收率^[13]。提钒尾渣中各氧化物可与废酸中H₂SO₄发生反应,见式(1)~(4)。提钒尾渣中Ca与H₂SO₄反应生成CaSO₄沉淀,Fe、V与H₂SO₄反应后生成可溶于酸的FeSO₄、(VO₂)₂SO₄、VOSO₄。



提钒尾渣中钒分布在尖晶石结构中,尖晶石被硅酸盐包裹。为了破坏硅酸盐结构,促进钒浸出,加入助浸剂萤石(CaF₂)。CaF₂与废酸中H₂SO₄生成HF,可破坏提钒尾渣中的硅酸盐相,使硅酸盐包裹的含钒尖晶石相得以释放。发生的化学反应见式(5)~(6)。



硅酸盐相被破坏后,释放出的三价钒不与酸反应,通过加入高锰酸钾^[14]或双氧水^[15-16]等氧化剂,可将低价钒氧化成高价钒,高价钒可与酸反应被浸出。发生的化学反应见式(7)~(10)。



1.2.2 试验方法

称取一定质量提钒尾渣放入烧杯中,按照一定固液质量体积比加入钛白废酸,再加入一定量助浸剂萤石(CaF₂)和3%高锰酸钾或5%双氧水氧化剂,烧杯在磁力搅拌器加热套中搅拌加热,浸出反应一定时间后停止搅拌和加热,真空抽滤,滤渣称重,测定其中的钒含量,计算钒浸出率。

$$\eta = \left(1 - \frac{m_1 w_1}{m_0 w_0}\right) \times 100\%. \quad (11)$$

式中:η—钒浸出率,%;m₀—提钒尾渣质量,g;w₀—提钒尾渣中钒质量分数,%;m₁—滤渣质量,g;w₁—滤渣中钒质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 正交试验

影响提钒尾渣中钒浸出的主要因素有浸出温度、废酸浓度、浸出时间、固液质量体积比、粒度等。通过条件试验,提钒尾渣中的钒进入酸浸液中,可为后续沉淀钒提供原料。固定试验条件:提钒尾渣每次称取50g;搅拌速度200r/min,粒度—200目占40%左右。选择浸出温度、钛白废酸浓度、浸出时间、固液质量体积比4个因素,设计4因素3水平(L₉(3⁴))正交试验。正交试验因素、水平及结果见表4。

表4 正交试验因素、水平及结果

试验编号	A 浸出温度/℃	B 浸出时间/h	C 固液质量体积比	D 钛白废酸浓度/%	钒浸出率/%
1	25	3	1:7	20	37.98
2	25	2	1:3	10	38.17
3	25	1	1:5	5	36.92
4	60	3	1:3	5	45.47
5	60	2	1:5	20	45.92
6	60	1	1:7	10	33.41
7	80	3	1:5	10	53.95
8	80	2	1:7	5	53.55
9	80	1	1:3	20	45.41
k ₁	37.69	45.80	41.65	43.10	
k ₂	41.60	45.88	43.02	41.84	
k ₃	50.97	38.58	45.60	45.31	
极差	13.28	7.30	3.95	3.47	
极差占比/%	47.40	26.00	14.10	12.40	

由表 4 看出:在选定的试验条件范围内,各因素对钒浸出率的影响顺序为浸出温度>浸出时间>固液质量体积比>钛白废酸浓度;确定优化试验条件为温度 80 ℃,浸出时间 2 h,固液质量体积比 1:5,钛白废酸浓度 5%。

2.2 验证试验

为了验证提钒尾渣酸浸试验稳定性,在上述优化试验条件进行 3 组验证试验,结果见表 5。可以看出:在优化条件下,3 组试验结果相近,相差不大,钒平均浸出率为 53%左右,说明浸出结果较稳定。

表 5 验证试验结果

试验编号	滤渣质量/g	滤渣中 $\omega(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	钒浸出率/%
10	38.7	1.010	51.57
11	38.5	0.998	53.14
12	38.6	0.986	53.81
平均	38.6	0.998	52.84

2.3 助浸剂对钒浸出率的影响

在优化浸出条件下钒浸出率也仅为 53%左右,为进一步提高钒浸出率,考察助浸剂萤石对提钒尾渣酸浸过程中钒浸出率的影响规律。提钒尾渣 50 g,浸出时间 2 h,钛白废酸浓度 5%,固液质量体积比 1:5,温度 80 ℃,萤石加入量对钒浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

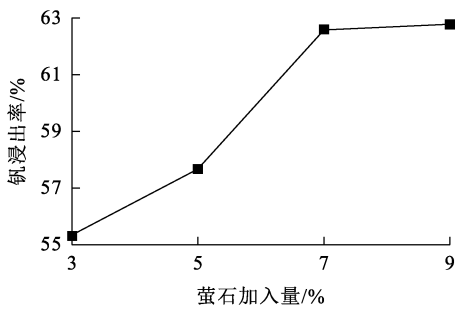


图 4 萤石加入量对钒浸出率的影响

由图 4 看出:随萤石加入量增加,钒浸出率不断升高;萤石加入量增至 7%时,钒浸出率达 62.58%;进一步增加萤石加入量,钒浸出率变化不大。这是因为萤石中的 F^- 离子能破坏包裹在尖晶石外面的硅酸盐结构中的 Si-O 键,疏通含钒矿物的孔洞,促进酸与钒尖晶石矿物发生反应,提高钒浸出率。

2.4 氧化剂对钒浸出率的影响

在提钒尾渣 50 g、温度 80 ℃、浸出时间 2 h、钛白废酸浓度 5%、固液质量体积比 1:5、萤石加入量 7%条件下,考察不同氧化剂对钒浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。可以看出:以 5%双氧水作为氧化剂从提钒尾渣中浸出钒,钒浸出率高于 3%高锰酸钾,说明双氧水的氧化效果更佳。

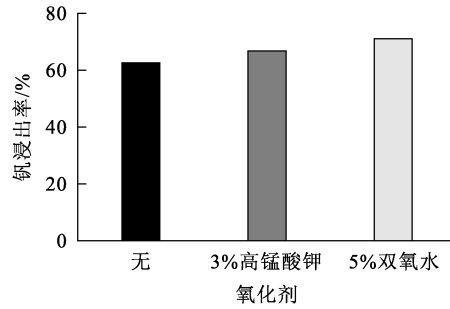


图 5 氧化剂对钒浸出率的影响

3 经济效益评估

以处理 1 t 含钒尾渣为计算基准,估算经济效益。人工费按原料成本 8%计算,折旧费按水电成本 10%计算,原料及产品价格是目前市场平均价格,该工艺经济效益估算结果见表 6。按上述提钒尾渣浸出率 70%、水解率 90%、综合回收率为 63%进行计算,1 t 提钒尾渣可以生产富钒料 24.25 kg,富钒料中 V_2O_5 质量分数为 54%,可得到 13.1 kg 五氧化二钒产品。根据目前富钒料售价 4 万元/t 计算,合计 844 元/t,扣除成本 385.28 元/t,每处理 1 t 含钒废渣产生经济效益 458.72 元,按照年处理含钒废渣 2 万 t 计算,每年可产生经济效益 917 万元,经济效益显著。

表 6 经济效益评估分析结果

项目	成本单价	耗量/t	费用/(元·t ⁻¹)
钛白废酸原料费	0 元/t	5	0
含钒尾渣原料费	100 元/t	1	100
水费	3.16 元/t	0.5	1.58
电费	0.37 元/(kW·h)	500	185
人工费			80
折旧费			18.7
合计			385.28

4 结论

以钛白废酸为浸出剂、萤石为助浸剂、双氧水为氧化剂能提高钒尾渣中钒浸出率。针对提钒尾渣 50 g,在温度 80 ℃、浸出时间 2 h、钛白废酸浓度 5%、固液质量体积比 1:5、萤石加入量 7%最佳试验条件下,钒浸出率为 62.58%,再加入 5%双氧水进行氧化,钒浸出率可提升至 71.09%。

钛白废酸与提钒尾渣为原料生产富钒料,可降低钛白废酸酸度,使含钒废渣中的钒资源得到回收,实现主要固体和液体废弃物的高值化利用。该工艺生产成本低,具有一定的经济效益。

参考文献:

- [1] 孟利鹏,赵楚,王少娜,等. 国内提钒尾渣再提钒技术研究进展[J]. 钢铁钒钛,2015,36(3):49-56.
- [2] 吴恩辉,杨绍利,侯静,等. 提钒尾渣内配碳球团压力成型及其强度性能研究[J]. 烧结球团,2013,38(5):36-40.
- [3] 李佳双,李金贵,吴昊天,等. 从钒渣中提取钒的工艺研究进展[J]. 湿法冶金,2023,42(5):437-442.
- [4] 吴恩辉,朱荣,杨绍利,等. 提钒尾渣含碳球团电炉熔融还原热力学分析与试验[J]. 钢铁钒钛,2015,36(5):40-46.
- [5] 李秀敏,张一敏,黄晶,等. 助浸剂对攀钢钒尾渣酸浸提钒的影响[J]. 金属矿山,2012,41(7):158-160.
- [6] 郭拴全,牛芳银,康敏,等. 钒盐焙烧—酸浸某高碳页岩钒矿脱碳渣工艺研究[J]. 湿法冶金,2023,42(6):568-573.
- [7] 邓志敢,魏昶,李兴彬,等. 钒钛磁铁矿提钒尾渣浸取钒[J]. 中国有色金属学报,2012,22(6):1770-1777.
- [8] 修大鹏,曹树梁,许建华,等. 黑瓷复合陶瓷太阳能集热系统的应用研究[J]. 山东科学,2013,26(2):72-77.
- [9] 修大鹏,王启春,杨玉国,等. 钒钛黑瓷的制造工艺及其在现代工业中的应用[J]. 中国陶瓷,2008,44(4):41-43.
- [10] 孙启正,许建华. 陶瓷太阳能与锚桩结构陶瓷太阳能屋顶[J]. 上海建材,2012(6):19-20.
- [11] 郝建璋,刘安强,马明龙. 提钒尾渣远红外涂料性能研究[J]. 涂料工业,2009,39(9):13-15.
- [12] 郝建璋,刘安强. 钒产品生产废渣的综合利用[J]. 中国资源综合利用,2009,27(10):7-9.
- [13] 郝建璋. 提钒尾渣防脱碳涂料性能研究[J]. 攀枝花科技与信息,2013,38(3):19-21.
- [14] 樊刚,魏昶,葛怀文,等. 提钒尾渣常压酸浸提钒[J]. 有色金属,2010,62(4):65-68.
- [15] E ILLÉS, PATRA S G, MARKS V, et al. The Fe(II) (citrate) Fenton reaction under physiological conditions [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2020, 206. DOI: 10.1016/j.jinorgbio. 2020.111018.
- [16] XU X, ZENG Z, CHEN J, et al. Tumor-targeted supramolecular catalytic nanoreactor for synergistic chemodynamic therapy via oxidative stress amplification and cascaded fenton reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390. DOI:10.1016/j.cej. 2020.124628.

Extraction of Vanadium from Vanadium Tailing Slag with Titanium Dioxide Waste Acid

LI Jun^{1,2}, WU Enhui^{1,2}, XU Zhong^{1,2}, HOU Jing^{1,2}, PENG Wenjing^{1,2}, LI Hong^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In order to realize the high value utilization of solid and liquid wastes, extraction of vanadium from vanadium tailings with titanium dioxide waste acid was studied. The effects of leaching temperature, leaching time, solid mass to liquid volume ratio, waste acid concentration and other technological parameters on vanadium leaching rate were investigated by orthogonal experiments, and the optimal leaching conditions were determined. In order to further improve the vanadium leaching rate, the appropriate amount of leaching aid (fluorite) and oxidant (hydrogen peroxide) was discussed. The results show that the order of influence of the process parameters on vanadium leaching rate is leaching temperature > leaching time > solid mass to liquid volume ratio > titanium dioxide waste acid concentration. Under the optimum conditions of temperature of 80 ℃, leaching time of 2 h, solid mass to liquid volume ratio of 1:5 and waste acid concentration of 5%, the vanadium leaching rate is about 53%. After adding 7% fluorite and 5% hydrogen peroxide, the vanadium leaching rate can be increased to 71.09%.

Key words: titanium dioxide waste acid; vanadium tailings; vanadium; leaching; fluorite; hydrogen peroxide