

Vanadium extraction from vanadium removal tailings of crude titanium tetrachloride organic refining

Zhaohui SUN^{1,2*}, Ming LI^{1,2}, Guanjin GAO^{1,2}, Liang LI^{1,2}

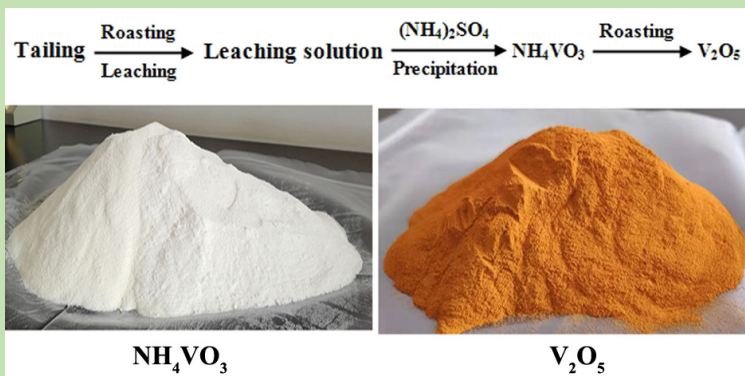
1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua, Sichuan 617000, China

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

Abstract: In the process of preparing titanium tetrachloride by chlorination technology, vanadium oxychloride and titanium tetrachloride will be extracted and condensed at the same time. Because of the close boiling point, aluminum powder or organic substance is used to remove vanadium oxychloride from titanium tetrachloride in order to prepare titanium products such as sponge titanium, titanium dioxide and so on. The tailing produced

by organic refining was a kind of high-quality raw material for vanadium extraction due to the high content of V_2O_5 (20wt%), and the impurity element is relatively few. In view of the extraction of vanadium from the tailing obtained by organic refining of titanium tetrachloride and the preparation of vanadium pentoxide product, the roasting temperature, the amount of leaching agent, the ratio of liquid to solid and the leaching temperature were studied. Furthermore, the effect of leaching time on the conversion rate and dissolution rate of vanadium in the tailing were studied respectively. The results showed that when calcination temperature was higher than 600 °C, carbon and chlorine could be removed efficiently (<0.1%). Vanadium mainly existed in the form of vanadium pentoxide in the slag after roasting. The roasted slag was leached with sodium carbonate aqueous solution, the ratio of liquid to solid was 6 mL/g, the leaching rate of vanadium was 85.5% at 80 °C for 60 min. The leaching solution contained only a small amount of Si, Al, Ti, P impurities, which was suitable to precipitate vanadium product directly. Ammonium metavanadate was prepared by addition of ammonium salt with $NH_4^+:V=2.5:1$ (molar ratio), and stirring at room temperature for 120 min, after filtering, washing, drying and calcining to obtain vanadium pentoxide. The chemical composition of vanadium pentoxide can fully meet the requirement of grade 99 powder vanadium. The vanadium yield of the whole process was 75%.

Key words: $TiCl_4$; refined vanadium removal; organic compound; V_2O_5



收稿: 2019-04-15, 修回: 2019-05-27, 网络发表: 2019-06-05, Received: 2019-04-15, Revised: 2019-05-27, Published online: 2019-06-05

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2018YFC1900500)

作者简介: 孙朝晖(1962-), 男, 江西省万安县人, 教授级高级工程师, 长期从事攀枝花钒钛资源综合利用研究工作, Tel: 0812-3380796, E-mail: zhsunn@163.com.

引用格式: 孙朝晖, 李明, 高官金, 等. 粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣提钒技术. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 93-98.

Sun Z H, Li M, Gao G J, et al. Vanadium extraction from vanadium removal tailings of crude titanium tetrachloride organic refining (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 93-98, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219195.

粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣提钒技术

孙朝晖^{1,2*}, 李明^{1,2}, 高官金^{1,2}, 李良^{1,2}

1. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000

2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000

摘要: 从四氯化钛有机物精制除钒尾渣中提钒并制备 V_2O_5 产品, 研究了精制除钒尾渣焙烧温度、浸出剂加入量、液固比、浸出温度、浸出时间对尾渣中钒转化和溶出率的影响。结果表明, 焙烧温度大于 600°C 时, 可高效脱除精制除钒尾渣中的碳和氯 ($<0.1\%$), 且低价钒被氧化为高价, 钒主要以 V_2O_5 形式存在。对焙烧后的尾渣以 Na_2CO_3 水溶液为浸出剂, 液固比 6 mL/g 及 80°C 下浸出 60 min , 钒浸出率为 85.5% , 浸出液仅含少量 Si , Al , Ti 杂质, 以 $\text{NH}_4^+:\text{V}=2.5:1$ (摩尔比) 直接加铵盐沉钒, 得到 NH_4VO_3 , 经干燥、煅烧制得 V_2O_5 产品, 可满足 99 级粉钒指标要求, 全流程钒收率为 75% 。

关键词: 四氯化钛; 精制除钒; 有机物; V_2O_5

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)S1-0093-06

1 前言

钒是重要的战略金属, 广泛用于生产冶金和化工产品, 如钒铁、钒铝等含钒合金和钒基功能材料、锂离子电池阴极、钒颜料、催化剂、传感器等^[1-3]。钒钛磁铁矿伴生有丰富的铁、钒、钛资源, 是最重要的钒资源来源, 钒钛磁铁矿经高炉-转炉流程生产的钒渣是最主要的提钒原料, 80% 以上的钒产品从钒渣中提取而得^[4,5]。此外, 钒钛磁铁矿中分选出的钛精矿中也含一定量的钒, 在生产四氯化钛过程中钒将以 VOCl_3 形式进入四氯化钛中。为获得合格的海绵钛或钛白粉产品, 需除去其中的钒, 获得精四氯化钛和精制除钒尾渣^[6-8]。四氯化钛除钒尾渣中 V_2O_5 的含量约为 $20\text{ wt}\%$, 具有较高的钒提取价值, 加以利用有较高的经济效益。

王学文等^[9]以粗 TiCl_4 铜丝除钒的泥浆为原料, 采用泥浆氧化、碱洗脱氯、酸浸、酸浸尾渣配 Na_2CO_3 焙烧、水浸、铵盐沉钒、煅烧得纯度为 98.61% 的 V_2O_5 。孙莹等^[10]将粗 TiCl_4 铜丝除钒残渣采用碱洗、酸浸、沉钒、

煅烧流程获得 V_2O_5 产品, 钒收率约为 78% 。刘邦煜等^[11]将粗 TiCl_4 铜丝除钒残渣经碱洗、酸浸、水解沉钒, 经煅烧流程获得达 99 级要求的 V_2O_5 产品。柳云龙等^[12]将粗 TiCl_4 经铝粉除钒的泥浆采用熟石灰中和、水洗、氧化焙烧、 Na_2CO_3 溶液浸出、铵盐沉钒、脱水流程得纯度大于 90% 的 V_2O_5 。

以粗四氯化钛有机物除钒尾渣为原料提取 V_2O_5 的研究尚较缺乏。本工作以粗四氯化钛有机物除钒尾渣为原料, 研究了焙烧温度、浸出剂加入量、浸出温度、浸出时间对提钒效率的影响, 并制备了 V_2O_5 产品。

2 实验

2.1 材料与试剂

所用粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣为攀枝花某厂四氯化钛精制车间提供的含钒尾渣, 主要成分见表 1。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 (化学纯) 均购自成都科龙化工试剂厂, 实验用水为去离子水。

表 1 四氯化钛精制除钒尾渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of the vanadium-containing slag prepared by purify TiCl_4									
Chemical component	C	V	Ti	Cl	Si	Fe	Al	Na	Ca, Mg, Cr
Content/wt%	19.5	15.4	14.3	4.7	<0.1	0.46	<0.1	0.02	<0.1
									Ni, Co, As
									<0.01

2.2 实验设备与分析仪器

SX2-16-13 型箱式马弗炉 (额定温度 1400°C , 天津市中环实验电炉有限公司), SHZ-D(III) 型循环水式真空泵 (郑州市亚荣仪器有限公司), 101 系列电热干燥箱 (上海和呈仪器制造有限公司), PHSJ-3F 酸度计 (上海雷磁仪器电科学仪器股份有限公司), H2010G 电动搅拌器 (上海化科实验器材有限公司), HH-2 数显恒温水浴锅 (金坛

市岸头良友实验仪器厂), Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司), X'Pert PRO MPD 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD, Co 靶, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$, 荷兰 PANalytical 公司), 用 X'Pert Highscore 软件数据分析, 采用 CS-344 碳硫分析仪 (美国 LECO 公司)。

2.3 实验与分析方法

2.3.1 实验方法

取一定质量的粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣置于马弗炉中, 设定温度焙烧, 得脱氯脱碳后的尾渣。将其置于烧杯中, 加浸取剂和去离子水, 加热搅拌 1 h 后过滤得浸出液。加一定质量的硫酸铵, 室温下搅拌得 NH_4VO_3 沉淀, 过滤, 60°C 下干燥 4 h 后于马弗炉中 520°C 煅烧 2 h, 得 V_2O_5 产品。

2.3.2 分析方法

用化学分析和 ICP-OES 测定液相、固相元素含量, 用 XRD 分析固相组成, 以分光光度法检测原料、残渣和 V_2O_5 中氯元素含量, 用红外碳硫仪检测碳元素含量。

3 结果与讨论

3.1 粗四氯化钛精制除钒尾渣焙烧实验

表 2 焙烧温度对脱除精制尾渣中碳和氯的影响

Table 2 Effect of roasting temperature on residue of C and Cl in the slag

Temperature/ $^\circ\text{C}$	200	300	400	450	500	550	600	650	700
Residue carbon/wt%	1.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Residue chlorine/wt%	8.86	5.81	2.65	0.86	0.35	0.10	0.08	0.05	<0.05

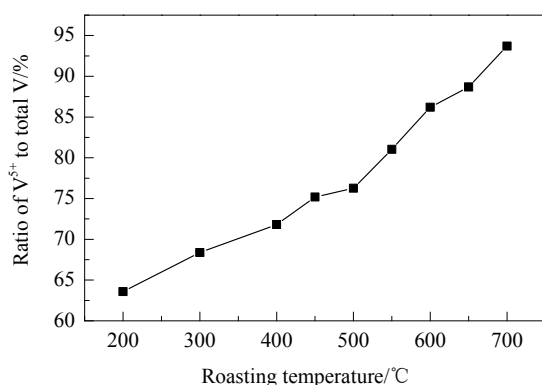


图 1 焙烧温度对精制尾渣中钒氧化的影响

Fig.1 Effect of roasting temperature on oxidation rate of vanadium in slag

由见图 1 可知, 随焙烧温度升高, 钒氧化率逐渐上升, 200°C 时钒氧化率仅为 63.58%, 650°C 时达 88.68%, 700°C 时进一步升至 93.71%。由于 V_2O_5 的熔点为 690°C , 继续升高焙烧温度会导致 V_2O_5 挥发, 造成钒损失^[13]。因此, 优选焙烧温度为 $650\sim 700^\circ\text{C}$, 该温度下可同时实现彻底脱碳、脱氯, 并获得约 90% 的钒氧化率。

3.1.2 焙烧后尾渣的 XRD 分析

对 650°C 下焙烧所得尾渣进行 XRD 检测, 分析其中钒的存在形式, 结果如图 2 所示。可见焙烧后尾渣主要由 V_2O_5 和 TiO_2 组成, 表明经氧化焙烧, 钒被氧化为 V_2O_5 , 钛脱氯后转变为 TiO_2 。综上, 精制除钒尾渣在通

3.1.1 焙烧温度实验

粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣中的钒均为低价 (+3, +4 价), 且碳、氯杂质含量较高, 通过氧化焙烧可将渣中的钒氧化为五价, 有效脱除碳和氯, 减少渣中杂质的种类及含量, 有利于后续制备钒产品。

取 20 g 精制尾渣于马弗炉中, $200\sim 700^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h 脱氯、脱碳, 焙烧过程持续通入空气以保证氧化气氛。分析渣中的 C, Cl, V 和 V^{5+} 含量, 以考察焙烧温度对脱碳、脱氯及钒氧化的影响, 实验结果见表 2 和图 1。焙烧温度 $\geq 300^\circ\text{C}$ 时, 尾渣中碳含量降至小于 0.05wt%, 表明碳已被彻底脱除。焙烧温度为 600°C 时, 尾渣中氯含量降至 0.08%, 进一步升高焙烧温度至 700°C , 可将尾渣中的残氯降至小于 0.05%, 表明脱氯温度需 $\geq 600^\circ\text{C}$ 。

入空气条件下于 650°C 焙烧 2 h, 可将其中的碳和氯含量降至 0.05% 以下, 并将约 90% 的钒氧化为 V_2O_5 。

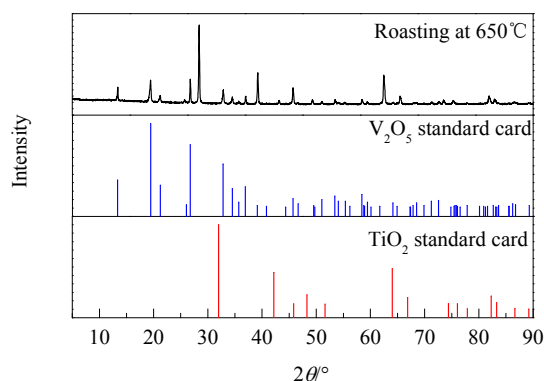
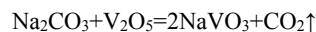


图 2 脱氯尾渣及 V_2O_5 和 TiO_2 的标准 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the slag after roasting and standard of V_2O_5 and TiO_2

3.2 精制除钒尾渣焙烧-浸出实验

精制除钒尾渣焙烧后渣中的钒主要为 V_2O_5 , 为偏酸性两性氧化物, 因此用碱为浸出剂有利于在较低的液固比下获得高浸出率。工业上常用的碱有 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 和氨水。综合考虑浸出效果和成本, 选择 Na_2CO_3 为浸出试剂, 其与 Na_2CO_3 的反应如下:



3.2.1 浸出剂加入量对钒浸出率的影响

在液固比(Na_2CO_3 溶液:焙烧后的精制尾渣) 6 mL/g 及 90 °C 下搅拌浸出 90 min, 考察 Na_2CO_3 不同加入量时钒的浸出率, 结果见图 3。结果表明, Na_2CO_3 加入量为 $\text{Na}:\text{V}$ (摩尔比)=1.2 时钒浸出率为 85.3%, 进一步提高 Na_2CO_3 加入量, 钒浸出率缓慢上升, 变化不明显, $\text{Na}:\text{V}=2$ 时钒的浸出率可达 86.2%。综合考虑钒浸出率和试剂成本, 优选 $\text{Na}:\text{V}=1.2$ 为 Na_2CO_3 浸出剂的加入量。

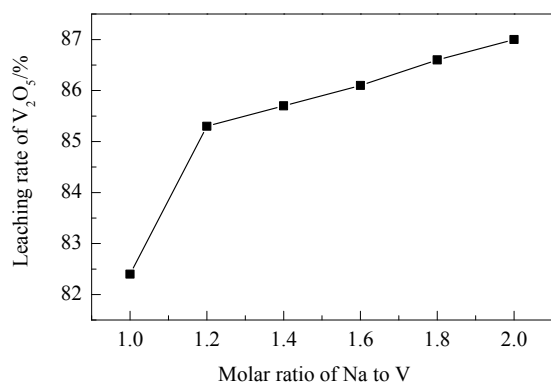


图 3 Na_2CO_3 加入量对钒浸出率的影响

Fig.3 Effect of Na_2CO_3 addition on leaching rate of vanadium

3.2.2 浸出液固比对钒浸出率的影响

为获得较高钒浓度的浸出液和高的钒浸出率, 在摩尔比 $\text{Na}:\text{V}=1.2:1$ 及 90 °C 下以不同液固比搅拌浸出 90 min, 实验结果见图 4。结果表明, 液固比为 2 mL/g 时, 钒浸出率为 83.7%; 液固比 6 mL/g 时, 钒浸出率为 85.3%, 进一步增加液固比对钒浸出率影响不明显(10 mL/g 时为 85.9%)。因此, 优选浸出液固比为 6 mL/g, 将钒浸出液中钒浓度控制在约 30 g/L, 以便后续沉钒。

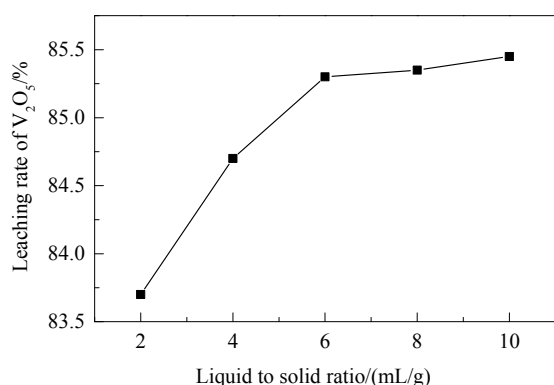


图 4 浸出液固比对钒浸出率的影响

Fig.4 Effect of ratio of liquid to solid on leaching rate of vanadium

3.2.3 浸出温度对钒浸出率的影响

考察了浸出温度对焙烧后尾渣中钒浸出率的影响,

在摩尔比 $\text{Na}:\text{V}=1.2$ 、液固比 6 mL/g、不同温度下搅拌浸出 90 min, 结果见图 5。结果表明, 随浸出温度升高, 钒浸出率增加, 60 °C 时钒浸出率为 83.4%, 浸出温度 ≥ 80 °C 时, 钒浸出率变化较小, 维持在 85%。因此, 后续实验优选浸出温度为 80 °C。

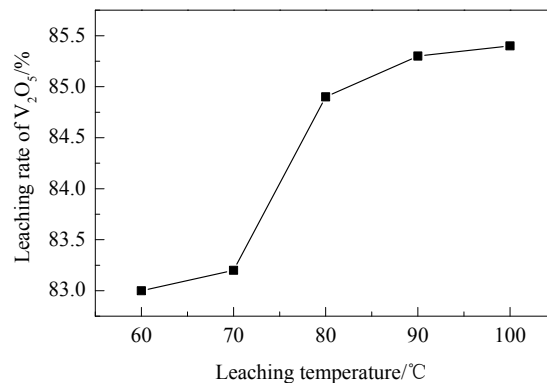


图 5 浸出温度对钒浸出率的影响

Fig.5 Effect of leaching temperature on leaching rate of vanadium

3.2.4 浸出时间对钒浸出率的影响

在摩尔比 $\text{Na}:\text{V}=1.2:1$ 、液固比 6 mL/g 及 80 °C 下搅拌浸出不同时间, 实验结果见图 6。结果表明, 随浸出时间增加, 钒浸出率缓慢上升, 浸出 30 min 时钒浸出率达 84.7%, $t \geq 60$ min 时钒浸出率变化不明显, 维持在 85.5%, 60 min 为最佳浸出时间。

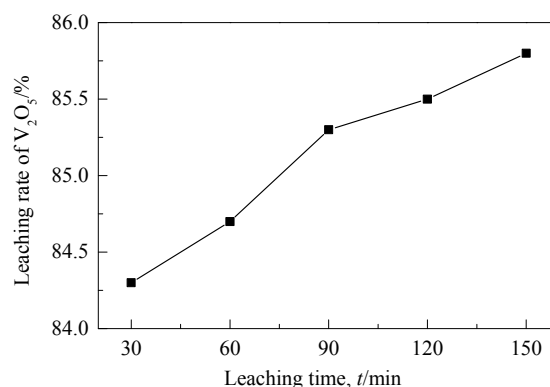


图 6 浸出时间对钒浸出率的影响

Fig.6 Effect of time on leaching rate of vanadium

通过上述实验条件研究, 精制除钒尾渣焙烧渣的最佳浸出提钒条件为摩尔比 $\text{Na}:\text{V}=1.2:1$ 、液固比 6 mL/g、于 80 °C 下搅拌浸出 60 min, 钒浸出率可达 85.5%。

3.3 含钒浸出液制备 V_2O_5 产品

精制除钒尾渣经焙烧、 Na_2CO_3 浸出的含钒浸出液中主要为 NaVO_3 及少量 Ti, Cl, Si, Al 和 Fe 离子, 浸出液成分见表 3。

由于浸出液杂质含量低、种类少,将浸出液直接铵盐沉钒制备 V_2O_5 产品^[14,15]。向浸出液中按摩尔比 $NH_4^+:V=2.5:1$ 加入 $(NH_4)_2SO_4$, 室温下搅拌, 逐渐有白色沉淀生成, 3 h 后抽滤, 用去离子水以液固比(洗水/偏钒酸铵沉淀)1 mL/g 洗涤 3 次, 得 NH_4VO_3 固体, 经 60℃干燥 4 h, 得黄白色粉末, 转入马弗炉中于 520℃下煅烧 2 h, 得黄色粉末, 即 V_2O_5 产品, 见图 7(a)。对

V_2O_5 产品进行 XRD 检测, 并与标准 V_2O_5 卡片对比, 见图 7(b), 可知产品中杂质含量较少, 产品中的钒及杂质元素的含量见表 4。

结果发现, 采用铵盐直接沉淀法制备的 V_2O_5 产品中杂质含量较低, V_2O_5 品位>99%, 达 99 级粉状 V_2O_5 标准要求, 全流程钒收率为 75%。

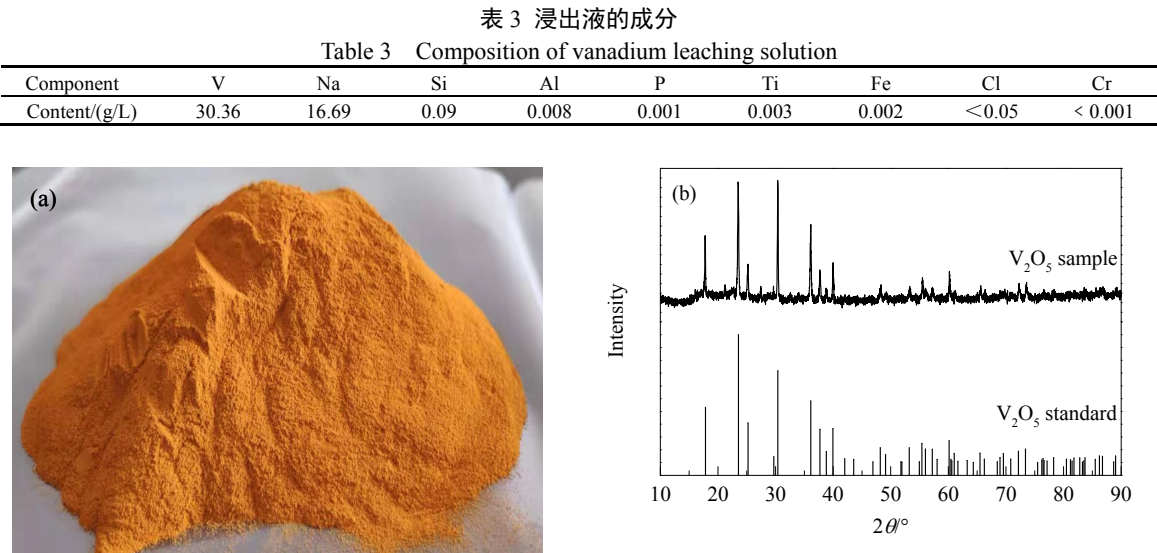


图 7 V_2O_5 产品及其 XRD 谱
Fig.7 The picture of V_2O_5 product and its XRD pattern

表 4 V_2O_5 产品成分

Table 4 Composition of V_2O_5 product

Sample	Component/wt%						
	V_2O_5	Si	Fe	P	S	As	Na_2O+K_2O
Standard	≥99.0	≤0.20	≤0.20	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤1.0
Product	99.1	0.02	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.05

4 结 论

研究了焙烧温度对粗四氯化钛有机物除钒尾渣中杂质元素迁移和钒形态变化的影响, 考察了浸出剂加入量、浸出液固比、浸出温度和浸出时间对除钒尾渣焙烧渣浸出提钒的影响, 通过铵盐沉钒获得了 V_2O_5 产品, 得到以下结论:

- (1) 粗四氯化钛精制除钒尾渣通过焙烧可彻底脱除碳和氯, 同时将低价钒氧化为 V_2O_5 , 利于高效提钒。
- (2) 以 Na_2CO_3 为浸出剂, 在 $Na:V=1.2$ 、液固比 6 mL/g 及 80℃下浸出 60 min, 钒浸出率可达 85%, 且浸出液杂质种类少、含量低, 有利于获得高品质 V_2O_5 产品。
- (3) 以含钒浸出液按摩尔比 $NH_4^+:V=2.5:1$ 直接加 $(NH_4)_2SO_4$ 沉钒, 所得 NH_4VO_3 经干燥、煅烧获得的 V_2O_5

产品满足 99 级粉钒指标要求。

参考文献

[1] Rajab V R. Vanadium market in the world [J]. Steel World, 2007, 13(2): 19–22.

[2] 孙朝晖. 钒新技术及钒产业发展前景分析 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 1–7.
Sun Z H. Analysis on new vanadium technologies and prospects of vanadium industry [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 1–7.

[3] 孙朝晖. 钒产业发展之我见 [J]. 矿产综合利用, 2008, (6): 40–44.
Sun Z H. Review on the development of vanadium industry [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource, 2008, (6): 40–44.

[4] Li H Y, Fang H X, Wang K, et al. Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting–water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 124–135.

[5] Mahdavian A, Shafyei A, Alamdari K A, et al. Recovery of vanadium from Esfahan Steel Company steel slag: optimizing of roasting and leaching parameters [J]. International Journal of ISSI,

- 2006, 3(2): 17–21.
- [6] 周丽. 高含钒粗四氯化钛有机物预处理除钒工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(4): 24–28.
Zhou L. Study on the organics pretreatment of crude titanium tetrachloride with high content of vanadium for vanadium removal [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(4): 24–28
- [7] 李良, 周丽, 李冬勤, 等. TiCl_4 精制尾渣的回收利用研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(5): 76–79.
Li L, Zhou L, Li D Q, et al. Study on the recycle technology of the slag from refin process of TiCl_4 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(5): 16–21.
- [8] 于静, 章平, 陈天祥, 等. 粗四氯化钛有机物除钒工艺研究 [J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2008, 37(2): 29–32.
Yu J, Zhang P, Chen T X, et al. Technical study of removing vanadium from raw titanium tetrachloride by organics [J]. Journal of Guizhou University of Technology (Edition of Natural Science), 2008, 37(2): 29–32.
- [9] 王学文, 张力萍, 肖连生, 等. 粗 TiCl_4 铜丝塔除钒废水沉淀泥浆综合回收工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 422–427.
Wang X W, Zhang L P, Xiao L S, et al. Comprehensive recovery of precipitate of wastewater in removing vanadium from raw TiCl_4 with copper-wire [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 422–427.
- [10] 孙莹, 王宁, 袁继维, 等. 海绵钛生产中铜丝除钒废弃物的回收实验与分析 [J]. 矿物学报, 2009, 29(1): 124–128.
Sun Y, Wang N, Yuan J W, et al. Recycle experiment and analysis of the waste brought in the process of removing vanadium by copper wires in titanium sponge's production [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(1): 124–128.
- [11] 刘邦煜, 王宁, 袁继维, 等. 四氯化钛精制除钒废弃物的综合利用 [J]. 化工环保, 2009, 29(1): 58–61.
Liu B Y, Wang N, Yuan J W, et al. Comprehensive utilization of waste in titanium tetrachloride refining [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(1): 58–61.
- [12] 柳云龙, 桂劲松. 四氯化钛精制车间氯化物泥浆提钒新工艺 [J]. 钛工业进展, 2013, 30(3): 36–39.
Liu Y L, Gui J S. A new technology of vanadium extraction from chloride mud in the TiCl_4 refining workshop [J]. Titanium Industry Progress, 2013, 30(3): 36–39.
- [13] Aarabi-Karasgani M, Rashchi F, Mostoufi N, et al. Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/4): 14–21.
- [14] He D S, Feng Q M, Zhang G F, et al. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12): 1184–1186.
- [15] 刘新运, 戴子林, 郝文彬, 等. 红钒碱溶法制备高纯 V_2O_5 的研究 [J]. 中国质量与标准导报, 2014, 4(8): 65–67.
Liu X Y, Dai Z L, Hao W B, et al. Preparation of high purity V_2O_5 by alkali dissolution of red cake [J]. China Quality and Standards Review, 2014, 4(8): 65–67.