

KOH 亚熔盐中钒渣的溶出行为

刘挥彬^{1,2,3}, 杜浩¹, 刘彪^{1,2}, 王少娜¹, 郑诗礼¹, 张懿¹

- (1. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘 要: 对钒渣在 KOH 亚熔盐体系中的分解动力学进行研究, 考察反应温度、碱矿质量比、粒度、气流量等工艺参数对钒渣分解过程的影响, 获得最优工艺参数, 并对反应机理进行探讨。结果表明, 反应温度是最重要的影响因素; 钒渣最优浸出条件如下: 在反应温度为 180 °C, 碱矿比 4:1, KOH 碱浓度 75%, 搅拌速率 700 r/min, 反应时间 300 min, 常压通氧气流量为 1 L/min 的反应条件下, 最终钒、铬的浸出率分别达到 95%和 90%以上。钒渣在 KOH 亚熔盐介质中氧化分解遵循缩核模型, 并主要受内扩散控制, 钒和铬分解的表观活化能分别为 40.54 和 50.27 kJ/mol, 钒铬尖晶石的氧化以铁橄榄石、石英相的氧化分解为前提。

关键词: 钒渣; 氢氧化钾; 亚熔盐; 内扩散

中图分类号: TF 111.3

文献标志码: A

Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt

LIU Hui-bin^{1,2,3}, DU Hao¹, LIU Biao^{1,2}, WANG Shao-na¹, ZHENG Shi-li¹, ZHANG Yi¹

- (1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. China Enfi Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The dissolution behavior of vanadium slag was studied by decomposing the slag in KOH sub-molten salt. The effects of reaction temperature, KOH-to-ore mass ratio, particle size and gas flow were examined for obtaining the optimum process parameters. And the dissolution process mechanism was also investigated. The results show that reaction temperature is the most significant factor on vanadium and chromium extraction efficiency. Under the conditions of temperature of 180 °C, initial KOH-to-ore mass ratio of 4:1, KOH solution content of 75% (mass fraction), stirring speed of 700 r/min, and gas flow of 1 L/min, vanadium and chromium extraction rates obtained are greater than 95% and 90% after 300 min, respectively. The results show that decomposing process of vanadium slag in KOH sub-molten salt is well interpreted with the shrinking core model under internal diffusions control. The apparent activation energies of vanadium and chromium are 40.54 and 50.27 kJ/mol, respectively. Vanadium and chromium spinels are oxidized after the decomposition of fayalite and quartz phases.

Key words: vanadium slag; potassium hydroxide; sub-molten salt; internal diffusions

钒为重要的战略金属, 目前, 世界上约 85%~90% 的钒用于钢铁生产中^[1]。钒还用作硫酸工业和石化行

业的催化剂^[2], 也用于飞机发动机、宇航船舱骨架、舰船水翼和引进器、蒸汽轮机叶片和火箭发动机壳

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51274179); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2013CB632605); 国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2012BAF03B01); 国家自然科学基金重大项目(51090382)

收稿日期: 2011-05-12; **修订日期:** 2012-10-09

通信作者: 杜浩, 研究员, 博士; 电话: 010-82544857; E-mail: hdu@home.ipe.ac.cn

等钒钛合金以及锂钒高容量电池中^[3-5]。钒在医药中被用作抗糖尿病及改善心血管功能的药物,在陶瓷、太阳能工业也有广泛用途^[6]。世界钒年产量 88%来自钒钛磁铁矿,我国钒钛磁铁矿储量居世界第三,主要分布在四川攀枝花地区和河北承德地区^[7-10]。

钒钛磁铁矿冶炼过程中产生的钒渣是提钒的主要原料,而具有代表性的提钒工艺为钠化焙烧和钙化焙烧。钠化焙烧基本原理是以食盐或苏打为添加剂,通过焙烧将多价态的钒转化为水溶性的五价钒的钠盐,然后直接水浸,得到含钒及少量铝杂质的浸取液,后加入铵盐(酸性铵盐沉淀法)制得偏钒酸铵沉淀,经煅烧得到粗 V_2O_5 ,再经碱溶、除杂并用铵盐二次沉钒得到偏钒酸铵,焙烧后可得纯度高于 98%的 V_2O_5 ^[11-14]。但此工艺多次焙烧后钒回收率只有 80%,铬基本无法回收利用,而且此过程耗能高,会产生大量具有腐蚀性的气体(氯气、氯化氢)以及废水、废渣,严重污染环境^[15-16]。钙化焙烧的优点是无有害气体逸出,同时可避免焙烧时炉料结块、粘料结圈等问题,但是此法钒提取率低,能耗也比较高^[17-20]。

针对上述问题,本文作者利用 KOH 亚熔盐技术^[21-24]重点研究了反应温度、碱矿比、粒度等因素对钒铬浸出率的影响,得到钒渣分解的动力学模型及活化能,并探讨浸出机理,这对钒渣亚熔盐化工冶金清洁生产新工艺的优化具有重要的理论意义和实际意义。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验原料为分析纯 KOH(北京化工厂)、去离子水(电阻高于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,密理博中国有限公司生产)及承德钢铁集团的钒渣,钒渣粒度分布直方图如图 1 所示。由图 1 可知,粒径 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下的钒渣约占总量的 84.3%,粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下的钒渣占 66.8%。小颗粒钒渣的比表面积相对较大,表面活性较好,与亚熔盐

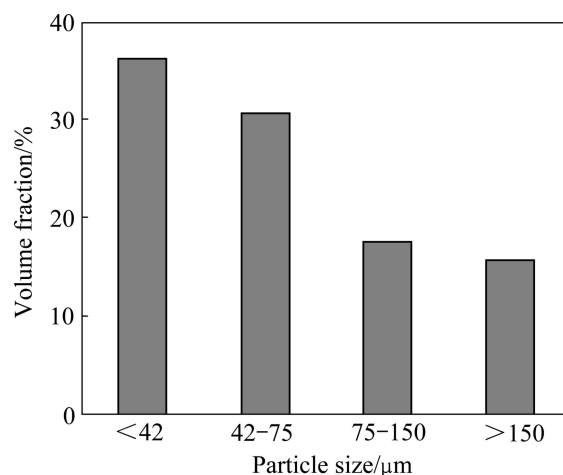


图 1 承德钢铁集团的钒渣粒度分布图

Fig. 1 Column diagram of particle size distribution of vanadium slag of Chengde Iron and Steel Group

介质接触越充分,越有利于钒、铬尖晶石的氧化分解。

不同粒度承钢钒渣的成分如表 1 所列。

从表 1 可以看出,当钒渣颗粒较大时(大于 $150\text{ }\mu\text{m}$),钒渣中铁化合物含量明显高于其他粒度区间钒渣中的铁含量,这是由于大颗粒的钒渣中含有较多的铁单质。在其他粒度范围内,随着钒渣粒度的减小,钒、铬、硅、钛元素的含量逐渐增高,而铁化合物的含量呈现逐渐降低的趋势,因此,可以推断尖晶石类矿物主要存在于粒度较小的钒渣中。

对钒渣进行了物相分析,其 XRD 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,承钢钒渣主要是由钒尖晶石(FeV_2O_4)、铬尖晶石(FeCr_2O_4)、铁橄榄石(Fe_2SiO_4)、石英(SiO_2)和钛铁矿($\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$)等构成的,其中某些组分通常是低价氧化物。研究^[24]表明,尖晶石相存在于硅酸盐基体之中,为使空气中的氧与其接触必须将硅酸盐相破坏掉。钒渣中 SiO_2 含量太高时会严重影响钒的浸出,同时较高的 SiO_2 含量会使最终含钒溶液的黏度增大,过滤和结晶变得困难。

表 1 不同粒度承德钢铁集团的钒渣成分

Table 1 Chemical composition of different particle sizes of vanadium slag of Chengde Iron and Steel Group

Particle size/ μm	Mass fraction/%									
	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	FeO	K_2O	MgO	MnO	SiO_2	TiO_2	V_2O_5
>150	0.7	0.86	1.9	64.08	0.43	1.36	3.08	11.6	5.71	6.31
75-150	2.5	1.2	3.64	45.89	0.3	1.55	4.96	18.66	10.93	9.32
42-75	1.35	1.35	3.8	41.96	0.56	2.06	4.42	20	11.4	10.6
<42	2.12	1.88	4.1	41.71	0.1	2.03	4.59	20.7	12.5	12.2

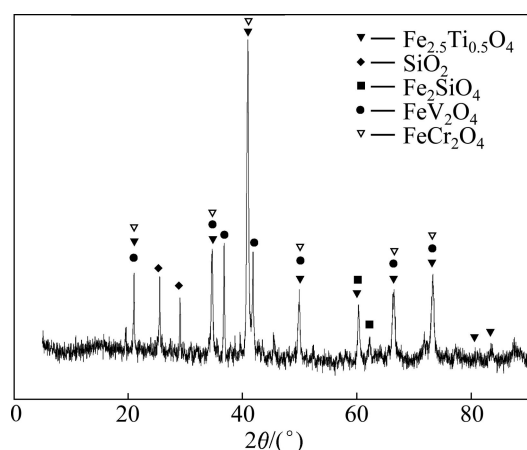


图 2 钒渣的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of vanadium slag

运用扫描电镜(SEM)对不同粒度的钒渣进行形貌分析,其 SEM 像如图 3 所示。由图 3 可以看出,当钒渣粒径大 $60\text{ }\mu\text{m}$ 时,粒径大小分布较均匀,质地较坚实。而粒径小于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 时,钒渣颗粒尺寸变化较大,粒径小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的钒渣颗粒含量较高。

运用能谱分析了不同粒度钒渣的成分,如图 4 所示。结果表明:不同粒度钒渣元素组成没有明显区别,主要是由 Fe、Si、Ti 和 V 组成。因为不同粒度钒渣矿相基本相同,所以难以通过物理选矿如浮选、重选的

方法富集钒铬。

1.2 实验装置与分析仪器

实验反应釜采用机械搅拌不锈钢镍衬反应釜(大连自动控制设备厂生产),容积为 500 mL 。采用电加热的方式,通过 CKW-III 型程序控温仪控温,镍铬-镍硅热电偶测温,控温精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。搅拌桨为不锈钢斜叶式桨叶,搅拌速率用 D-8401-WZ 型数控显速搅拌机控制。气体用气瓶通入,用转子流量计控制流量,实验装置如图 5 所示。

钒渣粒度分析采用 Hydro2000Mu 激光粒度分析仪(英国马尔文公司生产),微观形貌分析采用 JSM-6700 型冷场发射电子扫描显微镜(日本电子公司生产),物相分析采用 X'Pert PRO MPD 型多功能 X 射线仪(荷兰 Panalytical 公司生产),组成分析采用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Perkin-Elmer 公司生产)。

1.3 实验方法

称取一定量的 KOH 试剂放入反应釜,并加入少量去离子水,在低速搅拌作用下混合形成浆态物。等反应釜中二者混合均匀后,按照预先设定的温度加热升温。待温度稳定后,将搅拌速率调整到设定值下保持 10 min 左右,并注意保持恒温。

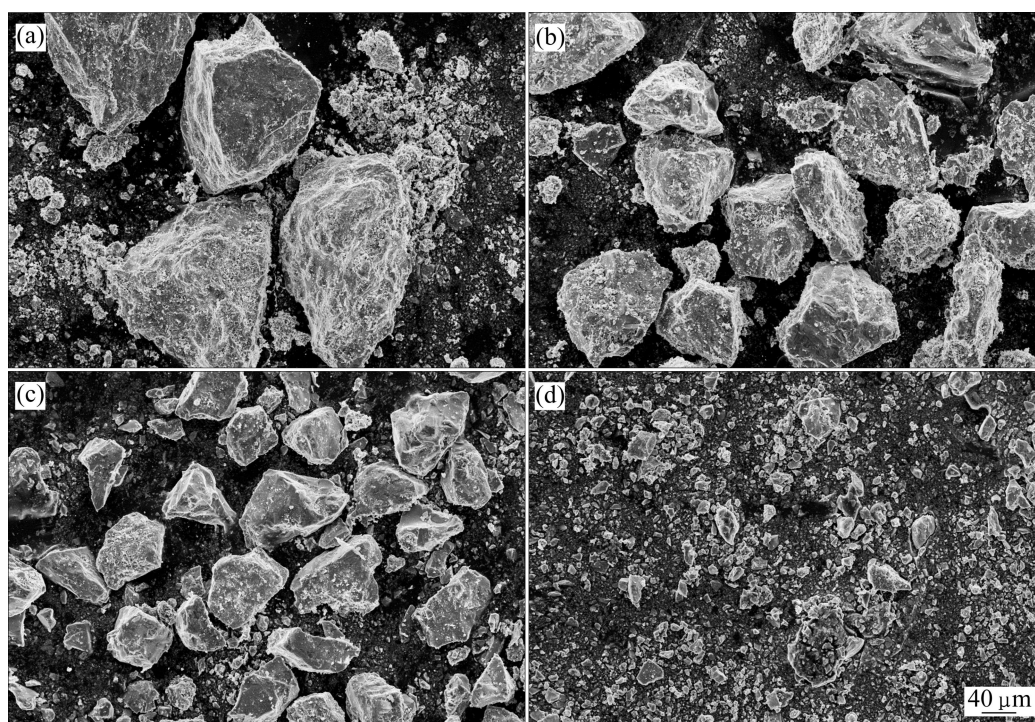


图 3 不同粒度钒渣的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of different particle sizes of vanadium slag: (a) $>150\text{ }\mu\text{m}$; (b) $96\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$; (c) $58\text{--}96\text{ }\mu\text{m}$; (d) $<58\text{ }\mu\text{m}$

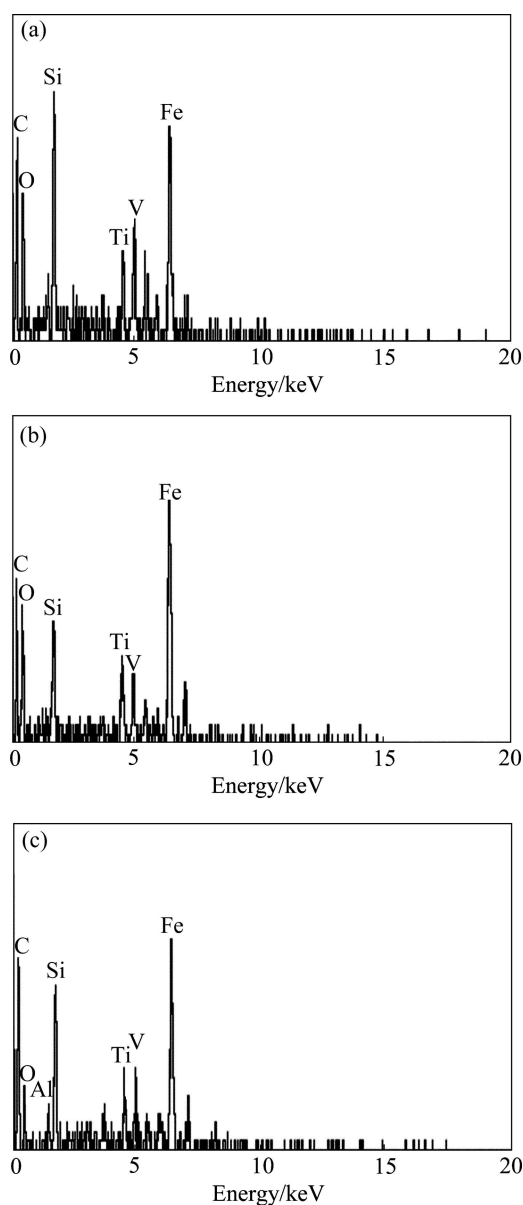


图4 不同粒度钒渣能谱分析

Fig. 4 EDAX images of vanadium slags with different particle sizes: (a) $>150\ \mu\text{m}$; (b) $58\text{--}96\ \mu\text{m}$; (c) $<58\ \mu\text{m}$

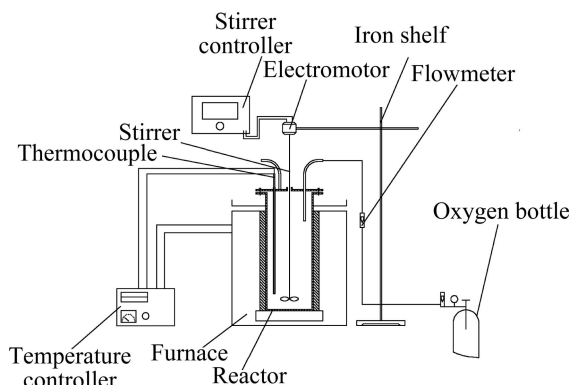


图5 实验装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus

然后按所需碱矿比(KOH与钒渣的质量比)加入钒渣,按一定流量通入氧气进行反应,开始计时。在反应过程中定时取样以测定钒、铬的浸出率。因为在KOH亚熔盐体系中钒渣分解反应速率快,所以在前1 h取样频次要高一些,之后每隔1 h取样一次。

反应结束后,将取出的样品经水浸、过滤、洗涤、干燥后得到分析用渣;称取一定量的样品进行溶解,然后定容,用ICP-AES测定渣中Cr、Fe和V等元素的含量。由于渣中Fe在反应过程中基本没有浸出,因而可以用渣中Fe含量为基准计算V和Cr的浸出率。以V为例其浸出率的计算公式如下:

$$X_V = \left(1 - \frac{m_{\text{Fe}} m'_V}{m'_V m_V} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_V 为钒渣中钒的含量,%; m'_V 为渣中钒的含量,%; m_{Fe} 为钒渣中铁的含量,%; m'_{Fe} 为渣中铁的含量,%; X_V 为钒的浸出率,%。

2 结果与讨论

钒渣成分复杂,钒渣在KOH亚熔盐介质中的氧化分解受多种因素的影响。前期探索试验表明,影响钒、铬浸出的主要因素有反应温度、碱矿比、碱浓度、反应时间、气体流量、钒渣粒度和搅拌速率等。以下将通过正交实验、单因素实验的方法考察反应过程中各因素对主元素钒、铬浸出率的影响。

2.1 正交实验

前期探索实验可知,影响钒铬浸出率的主要因素为反应温度(θ)、碱矿质量比(M)、碱质量分数(w)、反应时间(t)等。将上述4个条件作为考察对象,并用粒径 $75\ \mu\text{m}$ 的钒渣在纯氧气氛、气流量为 $1\ \text{L/min}$ 、搅拌速率为 $700\ \text{r/min}$ 的常压条件下开展实验,研究上述因素对主元素钒浸出率的影响。选取 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验,其因素和水平选取如表2所列。

表2 实验因素及水平

Table 2 Experimental factors and levels

Level No.	Factor			
	$\theta/^\circ\text{C}$	M	$w/\%$	t/min
1	150	3:1	65	120
2	165	4:1	75	240
3	180	5:1	85	360

实验结果分析及正交方差分析如表 3 和表 4 所列。通过分析正交实验结果可知, 4 个因素对钒提取率的影响由大到小的顺序为温度、碱矿比、反应时间、碱浓度, 其中影响最显著的是温度。因而单因素实验要着重考察温度和碱矿比这两个影响因素。表 3 和 4 中, R 为极差; $K_i/3$ 为某一水平下对应因素试验结果的平均数; f 为自由度; S 为各因素平方和; F 为两个均方的比值(效应项/误差项)。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

Table 3 Results of $L_9(3^4)$ orthogonal experiments

No.	Factor				Extraction rate/%
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	M	$w/\%$	t/min	
1	150	3:1	65	120	21.69
2	150	4:1	75	240	55.93
3	150	5:1	85	360	60.35
4	165	3:1	75	360	58.32
5	165	4:1	85	120	60.50
6	165	5:1	65	240	70.21
7	180	3:1	85	240	80.63
8	180	4:1	65	360	88.03
9	180	5:1	75	120	84.15
$K_1/3$	45.99	53.547	59.977	55.447	
$K_2/3$	63.01	68.153	66.133	68.923	
$K_3/3$	84.27	71.57	67.16	68.9	
R	38.28	18.023	7.183	13.476	$R_\theta > R_M > R_t > R_N$

表 4 正交实验方差分析

Table 4 Variance analysis of orthogonal experimental results

Factor	S	f	F	Prominence
θ	2 207.026	2	24.371	*
M	549.869	2	6.072	
w	90.559	2	1	
t	362.613	2	4.004	

*—Factor is prominent.

通过正交实验可以初步得到钒渣在 KOH 亚熔盐体系中最优的反应条件为: 反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 碱矿比为 4:1, 碱浓度为 75%, 通氧气流量 1 L/min, 常压反应 300 min。下一步以正交实验得到的最优条件为基准, 具体考察了碱矿比、粒度、气流量、搅拌速率和

反应温度等对反应的影响。

2.2 碱矿比的影响

在钒渣粒度为 75 μm , 反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 碱浓度为 75%, 氧气流量为 1 L/min, 搅拌速率为 700 r/min 的常压反应条件下, 选取碱矿比为 3:1, 4:1, 5:1, 研究了碱矿比对钒铬浸出率的影响, 结果如图 6 和图 7 所示。

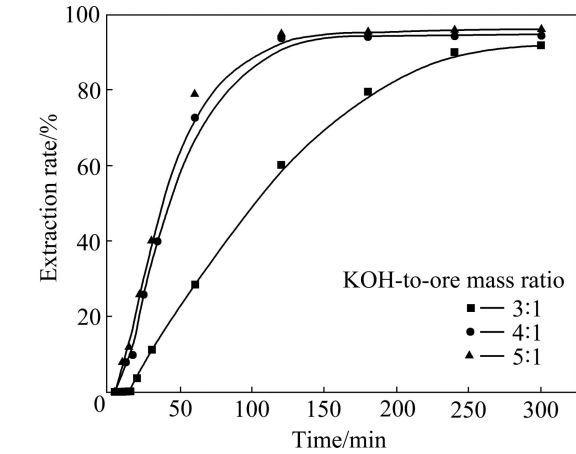


图 6 碱矿比对钒浸出率的影响

Fig. 6 Effect of KOH-to-ore mass ratio on vanadium extraction rate

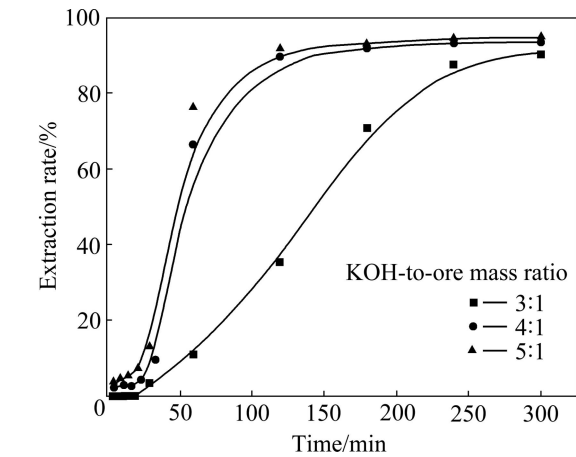


图 7 碱矿比对铬浸出率的影响

Fig. 7 Effect of KOH-to-ore mass ratio on chromium extraction rate

由图 6 可知, 3 种碱矿比条件下钒的浸出率在 4 h 后都在 90% 以上, 说明碱矿质量比对反应的影响小于温度的影响, 碱矿质量比不是影响浸出率的决定性因素。碱矿比大于 4:1 后, 碱矿比对反应的影响趋势减小, 2 h 后浸出率就达到 90% 以上, 5 h 后均达到 95%。这表明碱矿比主要在动力学上促进了钒的氧化浸出, 较高的碱矿比有利于缩短反应时间。

由图7可以看到, 铬的浸出率变化趋势大体与钒的变化趋势相似, 说明钒铬在此过程中实现了高效同步浸出。但是在反应前期约0.5 h内铬浸出十分缓慢, 表明铬比钒难以氧化。

2.3 粒度的影响

在温度 180 °C、碱矿比 4:1、碱浓度 75%、搅拌速率 700 r/min、通氧气流量为 1 L/min 的条件下, 分别选取粒径 >150、96~150、75~96、48~75 μm 及未筛钒渣, 研究粒度对钒、铬氧化浸出的影响, 结果如图8和图9所示。

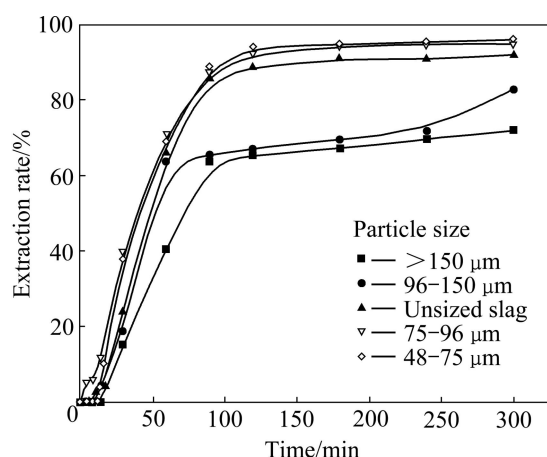


图8 钒渣粒度对钒浸出率的影响

Fig. 8 Effect of particle size on vanadium extraction rate

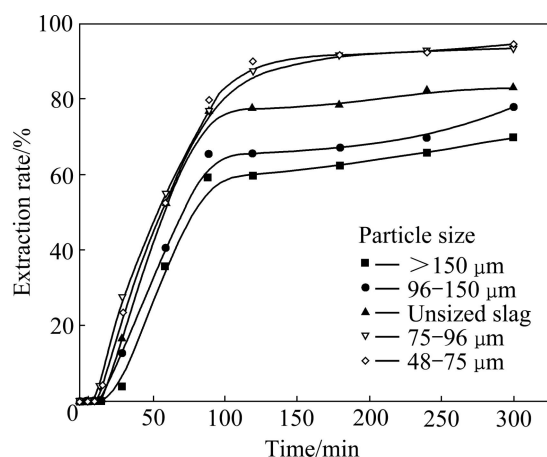


图9 钒渣粒度对铬浸出率的影响

Fig. 9 Effect of particle size on chromium extraction rate

由图8可知, 相对于钒的浸出, 粒径 96 μm 是一个分界线, 颗粒粒径小于 96 μm 反应效果比较好, 在 1 h 后钒的浸出率就达到了 85%, 而未筛钒渣、粒径 75~96 μm 、48~75 μm 钒渣的浸出曲线基本一致, 说明在一定粒度范围内粒径对钒渣的氧化浸出影响不大。由前面粒度分析(见图1)可知, 未筛钒渣中粒径 <96

μm 的占全部粒度的 69%左右, 所以未筛钒渣中钒的氧化浸出曲线与粒径 <96 μm 的曲线变化趋势接近。

图9所示为钒渣粒度对铬浸出率的影响曲线, 其与图8中曲线变化趋势大致相同, 在粒径 <96 μm 条件下铬的浸出率在 2 h 后就达到了 90%, 但是粒径大于 96 μm 钒渣的最终浸出率只有 70%左右。未筛钒渣中钒的浸出曲线和粒径 <96 μm 钒渣中钒的浸出曲线基本一致, 而未筛钒渣中铬的浸出率与粒径 <96 μm 钒渣中铬的浸出率差别较大, 且未筛钒渣中铬的最终浸出率仅为 84%。这是由于铬本身就比钒难以氧化, 粒度增大造成的介质流动性变差、氧气扩散传质减弱对铬的氧化浸出影响更加明显。

2.4 气流量的影响

同时, 研究了气流量对钒铬浸出的影响, 实验条件如下: 钒渣 75 μm , 温度 180 °C, 碱矿比 4:1, 碱浓度 75%, 搅拌速率 700 r/min, 常压, 氧气流量分别为 0.2、0.6、1.0、1.2 L/min。结果如图10和图11所示。

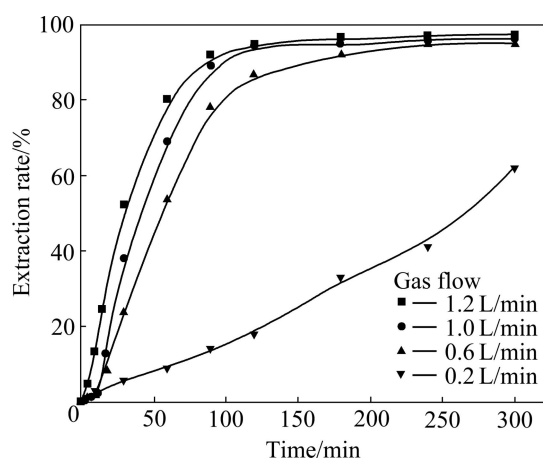


图10 气流量对钒浸出率的影响

Fig. 10 Effect of gas flow on vanadium extraction rate

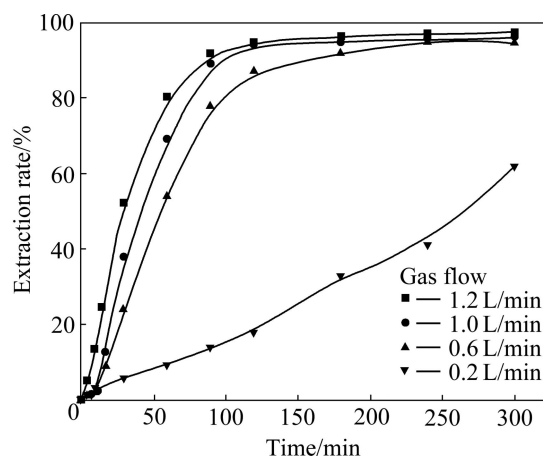


图11 气流量对铬浸出率的影响

Fig. 11 Effect of gas flow on chromium extraction rate

由图 10 可知, 气流量仅为 0.2 L/min 时, 钒浸出速度较慢, 且 5 h 后钒的浸出率为 62% 左右, 而当气流量大于 0.6 L/min 后钒才能实现高效的浸出, 3 h 后浸出率达到 92%。当气流量大于 1.0 L/min 时, 钒的浸出速度相对更快一些, 在 2 h 后就实现了理想的浸出, 此后继续增大气流量浸出率变化不是很大, 这是由于气流量达到一定值后, 介质中溶氧量及氧的扩散传质系数也达到了峰值, 导致浸出速率和浸出率难以继续提高。因此, 气体流量选择 1 L/min 比较合适。

由图 11 可知, 铬的浸出曲线与钒的大体相似, 只是较低的气流量对铬的浸出影响更加明显, 气流量 0.2 L/min 时最终铬浸出率仅为 43%, 进一步说明了铬的浸出对氧的依赖性比钒的要大。

2.5 搅拌速率的影响

进一步研究了搅拌速率对钒铬浸出的影响, 实验条件如下: 钒渣 75 μm , 温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 碱矿比 4:1, 碱浓度 75%, 氧气流量为 1 L/min, 常压, 搅拌速率分别为 100、300、500、700、900 r/min, 实验结果如图 12 和 13 所示。

由图 12 和图 13 可知, 搅拌速率较低时(100 和 300 r/min), 钒、铬浸出效果不理想。在搅拌速率为 100 r/min 时, 钒和铬的最终浸出率分别为 42.59% 和 30.19%; 当搅拌速率变为 300 r/min 时, 钒、铬的浸出率达到了 65.90% 和 50.27%。当搅拌速率大于 500 r/min 时, 钒铬在 3 h 后浸出率接近 90%, 而搅拌速率为 700 r/min 时 2 h 后就实现了理想的浸出, 再增大搅拌速率曲线变化趋势不大。

搅拌速率的增大改善了介质中氧气的扩散和传质, 增大了体系单位时间的溶氧量, 从而有利于钒、铬的高效浸出。在一定范围内适当的提高搅拌速率,

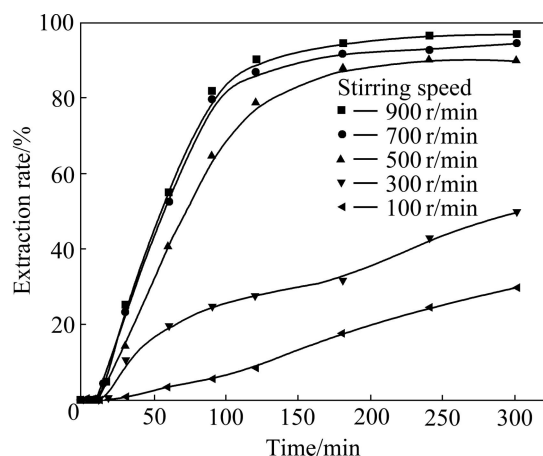


图 13 搅拌速率对铬浸出率的影响

Fig. 13 Effect of stirring speed on chromium extraction rate

可以缩短反应时间。当搅拌速率增大到一定程度之后, 介质体系的溶氧量、氧气扩散和传质状况已经达到平衡, 继续增强搅拌对钒、铬浸出影响不大。因此, 在本实验中, 搅拌速率选择为 700 r/min。

2.6 反应温度的影响

温度是影响钒铬浸出的重要因素, 在钒渣粒度 75 μm , 温度取 150、165、180 和 210 $^{\circ}\text{C}$, 碱矿比 4:1, 碱浓度 75%, 搅拌速率 700 r/min, 通氧气流量 1 L/min, 反应时间 6 h 的条件下, 开展了一系列的实验, 实验结果如图 14 和图 15 所示。

由图 14 可知, 在温度高于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 2 h 后钒的浸出率就达到了 90%, 而低于这个温度钒的浸出速率和最终浸出率都不是很理想。150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 5 h 后钒的最终浸出率仅有 76%, 且浸出速率很慢。分析图 15 可知, 铬与钒有相似的浸出规律, 温度高于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,

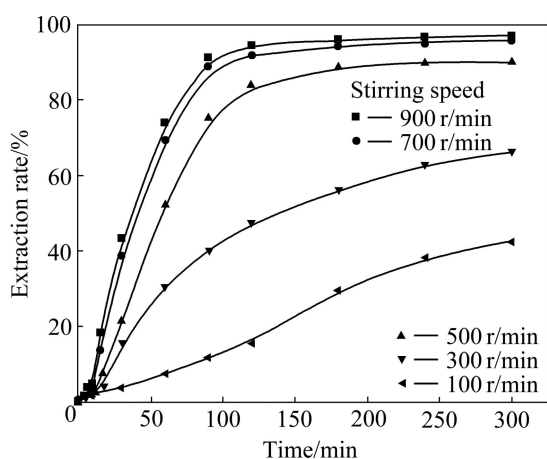


图 12 搅拌速率对钒浸出率的影响

Fig. 12 Effect of stirring speed on vanadium extraction rate

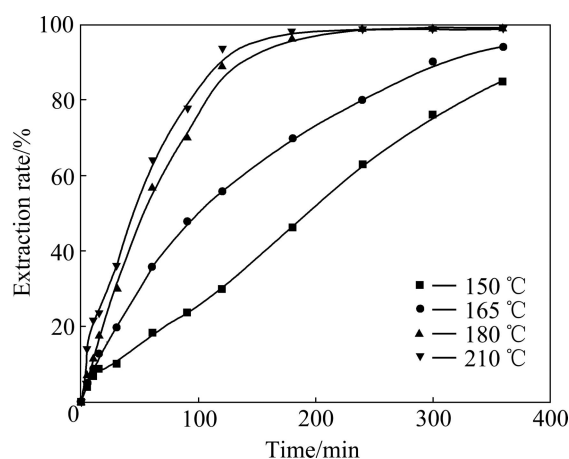


图 14 温度对钒浸出率的影响

Fig. 14 Effect of temperature on vanadium extraction rate

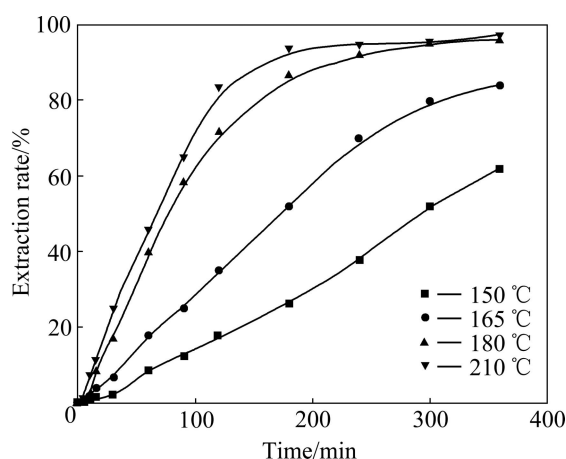


图 15 温度对铬浸出率的影响

Fig. 15 Effect of temperature on chromium extraction rate

4 h 后铬的浸出率也达到 90%，相比钒的浸出要慢一些。但是 150 °C 条件下，5 h 后铬的浸出率仅为 51%，与钒的浸出率 76% 差距较大。而且在前 0.5 h 内铬基本不浸出，表明铬的浸出相对较困难，其对温度更加依赖。温度高于 180 °C 后，钒铬的浸出速率和最终浸出率改变不是很大，本着节能的原则，浸出的温度选为 180 °C。

将图 14 中各温度下钒的浸出率数据用式(2)进行拟合：

$$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = kt \quad (2)$$

式中： X 为浸出率； k 为反应速率常数， min^{-1} 。由式(2)拟合的各温度下钒的浸出率结果如图 16 所示，可知线性关系非常好。式(2)是根据通过缩核模型的内扩散控制方式建立的^[25]，因此动力学方程表明，在 KOH 亚熔盐体系中钒的浸出受内扩散控制。

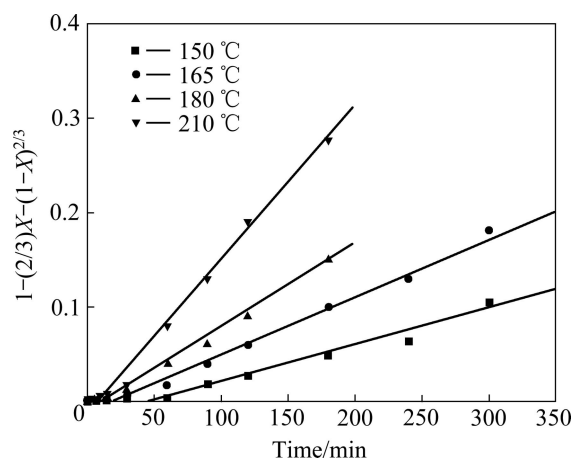


图 16 不同反应温度下钒的浸出动力学曲线

Fig. 16 Plots of leaching kinetics of vanadium under various reaction temperatures

反应速率常数和反应温度可通过阿伦尼乌斯方程关联：

$$\ln k = \ln A - E/(RT) \quad (3)$$

式中： A 为频率因子， min^{-1} ； E 为活化能， J/mol ； R 为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 。

根据图 16 中不同反应温度下的反应速率常数，应用式(3)进一步计算得到钒浸出过程的表观活化能为 40.54 kJ/mol ，该活化能值比较小，进一步验证了钒的浸出受内扩散控制。同时，得到了钒在该反应条件下的浸出动力学方程。

在温度为 150~210 °C、碱矿比为 4:1、碱浓度为 75%、钒渣粒度为 $75 \mu\text{m}$ 、搅拌速率为 700 r/min 、氧气流量为 1 L/min 、常压反应条件下，钒尖晶石在 KOH 亚熔盐体系中浸出动力学方程如下：

$$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = 40.95 \exp[-4875.95/(RT)] \quad (4)$$

同样对图 15 中各温度下铬的浸出率数据分别用式 $1 - (1 - X)^{1/3} = kt$ (界面化学反应控制) 和 $1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3} = kt$ (产物层内扩散控制) 进行拟合(上述方程是根据通过缩核模型的界面化学反应和内扩散控制方式建立的^[25])，结果均比较理想，但是前者线性相关系数最高，数值为 0.999，见图 17 所示。由于矿渣中钒和铬均存在于尖晶石结构中，前面分析表明钒的浸出过程受内扩散控制，因而铬的浸出同样受到内扩散的影响。然而造成在相同反应条件下铬的浸出速率和最终浸出率小于钒的原因在于铬本身比钒难以氧化，而反应物固有的化学性质直接影响表面反应过程，即铬的浸出受界面化学反应和内扩散的双重控制，但是前者作用更显著，因而铬的浸出宜用 $1 - (1 - X)^{1/3} = kt$ 进行描述。

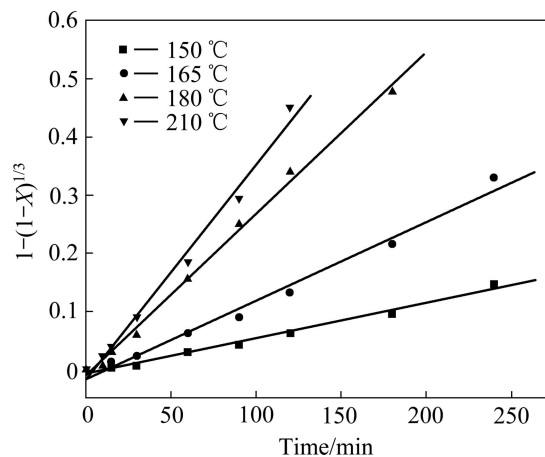


图 17 不同反应温度下铬的浸出动力学曲线

Fig. 17 Plots of leaching kinetics of chromium under various reaction temperatures

同理, 进一步应用阿伦尼乌斯方程计算得到铬浸出过程的表现活化能为 50.27 kJ/mol, 该活化能值也比较小, 充分说明铬的浸出受界面化学反应和内扩散的双重控制, 进而得到了铬在该反应条件下的浸出动力学方程。

在温度为 150~210 ℃、碱矿比为 4:1、碱浓度为 75%、钒渣粒度为 75 μm、搅拌速率为 700 r/min、氧气流量为 1 L/min、常压反应条件下, 铬尖晶石在 KOH 亚熔盐体系中浸出动力学方程如下:

$$1-(1-X)^{1/3}=2\,032.45\exp[-6\,046.17/(RT)]$$

(5)

2.7 机理分析

为了获得钒渣在 KOH 亚熔盐体系中的浸出机理, 结合前面动力学模型的确立, 进一步对不同反应时间点钒渣的物相、形貌及能谱进行了相应的研究, 以期对整个浸出过程获得更加直观、深入的分析。

应用 X 射线衍射仪分析了反应温度为 180 ℃时, 不同反应段浸出渣的物相组成, 结果如图 18 所示。从 XRD 谱中可以看到, 反应初期含硅物相首先与 KOH 发生反应, 15 min 时即不存在石英(SiO₂)和铁橄榄石(Fe₂SiO₄)的峰, 而只能看到钒铬尖晶石[(Mn, Fe)(V, Cr)₂O₄]的峰。随着反应的进行, 尖晶石的峰逐渐减弱, 2 h 后只能观察到微弱的尖晶石峰, 4 h 时钒渣完全呈无定形态。物相分析表明, 钒铬的氧化以铁橄榄石和石英相的氧化分解为前提。不同反应时间点浸出渣的化学成分列于表 5, 结果表明: 随着反应的进行, 钒、铬不断浸出, 终渣中钒、铬的含量均降到了 0.7% 以下(以 V₂O₅ 和 Cr₂O₃ 表示), 而铁(以 Fe₂O₃ 表示)的含量逐渐增加, 最终尾渣富含无定形铁的氧化物。

表 5 不同反应时间后浸出渣的化学成分

Table 5 Chemical compositions of residues after reaction for different times

Time/min	Mass fraction/%								
	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅	SiO ₂	K ₂ O
0	4.078	52.83	2.44	1.52	11.16	7.39	12.02	22.3	1.02
10	3.58	49.97	2.79	0.79	9.60	6.03	8.99	9.74	2.47
30	2.99	45.40	2.40	0.64	8.65	5.27	5.82	8.97	1.83
60	1.16	46.57	2.44	0.58	8.49	5.21	3.35	9.73	2.68
120	0.66	49.05	2.63	0.53	9.00	5.60	2.05	9.02	3.05
180	0.58	48.02	2.24	0.40	8.67	5.39	0.91	9.44	4.44
240	0.58	46.21	1.81	0.46	8.36	4.63	0.89	8.90	5.02
300	0.54	54.04	2.06	0.43	9.79	4.51	0.61	10.20	6.44

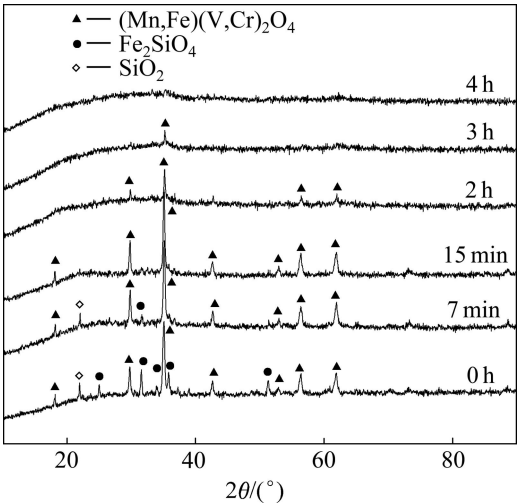


图 18 不同反应时间的浸出渣的 XRD 谱

Fig. 18 XRD patterns of residues after reaction for different times

采用扫描电镜研究了不同反应时间浸出渣的形貌变化, 如图 19 所示。从图 19 可以看出, 未反应前钒渣颗粒质地坚实、表面光滑, 随着反应的进行, 表面逐渐被 KOH 亚熔盐介质侵蚀, 变得疏松多孔, 最终变成富含铁的渣相。产生上述形貌特征的原因在于: 在钒渣的氧化分解过程中, 尖晶石结构中的钒铬经氧化后以可溶性钾盐(钒酸钾、铬酸钾)的形式进入浸出液, 而被氧化的铁则以氧化物的形式沉积到未反应的颗粒表面, 形成固体产物层。新生成的固体产物层又会直接影响氧气及 KOH 介质的内扩散, 从而对钒、铬高效浸出产生不利的影响, 所以需要采用相对较高的搅拌速率来减弱固体产物层在未反应颗粒上的沉积^[24]。形貌分析的结果进一步证明了以上结论: 钒、铬的浸出遵循缩核模型, 且受内扩散控制。

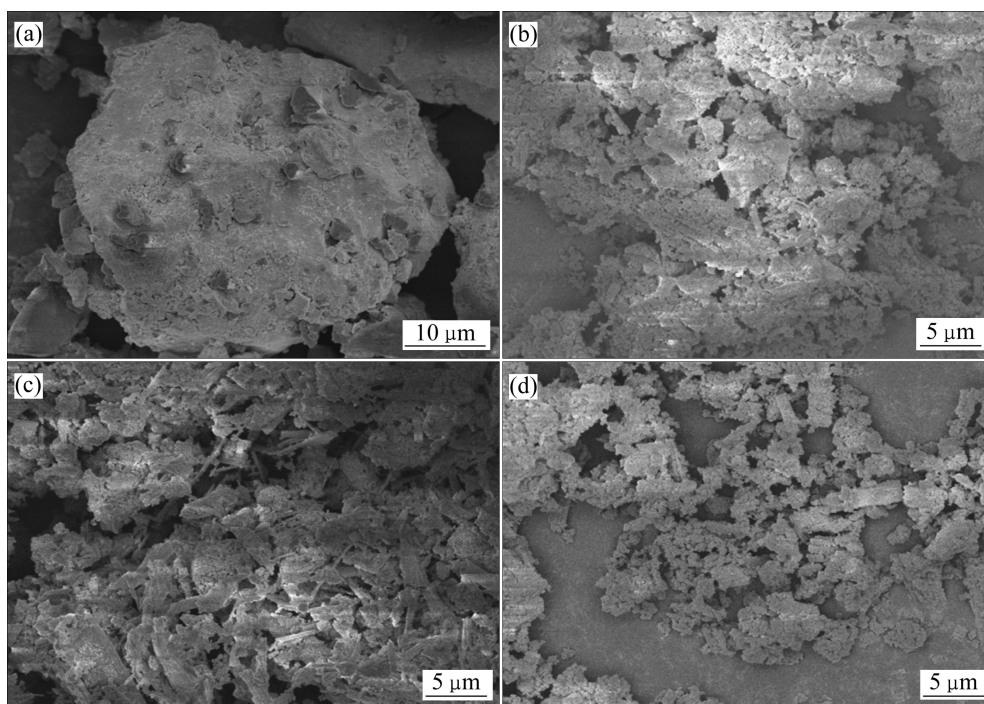


图 19 不同反应时间浸出渣的 SEM 像

Fig. 19 SEM images of residues after reaction for different times: (a) Original vanadium slag; (b) 1 h; (c) 3 h; (d) 5 h

3 结论

1) 正交实验可以得到,在氧气流量为 1 L/min 时,最优的反应条件为反应温度 180 °C,碱矿比为 4:1,碱浓度为 75%,反应时间为 300 min,最终钒的浸出率为 95%以上,铬的浸出率在 90%以上。

2) 单因素实验表明,较高的反应温度、碱矿比、氧气流量、搅拌速率、相对较小的钒渣粒径更有利于钒铬的高效氧化浸出。

3) 应用动力学分析钒、铬浸出过程,得到钒渣在 KOH 亚熔盐体系中氧化分解遵循缩核模型,并主要受内扩散控制,同时拟合得到了其各自的动力学方程,并计算了钒、铬分解的表观活化能分别为 40.54 和 50.27 kJ/mol。

4) 不同反应时间浸出渣的物相及形貌分析结果表明,钒、铬尖晶石的氧化分解以铁橄榄石和石英相的氧化分解为前提。

REFERENCES

- [1] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 9(5): 58-61.
- [2] 云正宽. 冶金工程设计[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 36-45.
- [3] YUN Zheng-kuan. Metallurgy engineering design[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 36-45.
- [4] MONSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Processing of vanadium: A review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 793-805.
- [5] 姬云波, 童 雄, 叶国华. 提钒技术的研究现状和进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44(5): 10-13.
- [6] JI Yun-bo, TONG Xiong, YE Guo-hua. Research and progress of vanadium extraction technology[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007, 44(5): 10-13.
- [7] 史 玲, 王 娟, 谢建宏. 钠化焙烧提钒工艺条件的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 58-61.
- [8] SHI Ling, WANG Juan, XIE Jian-hong. Technology on vanadium extraction from bone coal by adding sodium chloride[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(1): 58-61.
- [9] 程 亮. 五氧化二钒生产工艺的进展[J]. 甘肃冶金, 2007, 29(4): 52-53.
- [10] CHENG Liang. Progress on productive technology of vanadium pentoxide[J]. Gansu Metallurgy, 2007, 29(4): 52-53.
- [11] 张 燕. 钒酸钠结晶及其转化工艺研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2011: 1-4.
- [12] ZHANG Yan. Sodium vanadate crystallization and its transformation process research[D]. Beijing: University of

- Science and Technology Beijing, 2011: 1-4.
- [8] LIU Hui-bin, LIU Biao, LI Lan-jie, ZHENG Shi-li, DU Hao, WANG Shao-na, CHEN Dong-hui, QI Jian, ZHANG Yi. Novel methods to extract vanadium from vanadium slag by liquid oxidation technology[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 396/398: 1786-1793.
- [9] 李兰杰, 张 力, 郑诗礼, 姜太平, 张 懿, 陈东辉, 张 燕. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(4): 573-578.
- LI Lan-jie, ZHANG Li, ZHENG Shi-li, LOU Tai-ping, ZHANG Yi, CHEN Dong-hui, ZHANG Yan. Acid leaching of calcined vanadium titanomagnetite with calcium compounds for extraction of vanadium[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(4): 573-578.
- [10] 田茂明, 唐大均, 张 奇, 邱会东, 杨治立, 朱光俊. 含钒钨渣提钒工艺及其主要技术[J]. *重庆科技学院学报: 自然科学版*, 2009, 11(2): 59-60.
- TIAN Mao-ming, TANG Da-jun, ZHANG Qi, QIU Hui-dong, YANG Zhi-li, ZHU Guang-jun. The technique of extracting the vanadium from vanadium slag and its main technology[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2009, 11(2): 59-60.
- [11] 刘公召, 隋智通. 从 HDS 废催化剂中提取钒和钼的研究[J]. *矿产综合利用*, 2002(2): 32-36.
- LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong. Study on recovery of vanadium and molybdenum from spent HDS catalyst[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2002(2): 32-36.
- [12] 肖松文, 梁经东. 钠化焙烧提钒机理研究的新进展[J]. *矿冶工程*, 1994, 14(2): 53-55.
- XIAO Song-wen, LIANG Jing-dong. The advances in the vanadium extraction by roasting in the presence of sodium salts[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1994, 14(2): 53-55.
- [13] XIAO Qing-gui, CHEN Yin, GAO Yi-ying, XU Hong-bin, ZHANG Yi. Leaching of silica from vanadium-bearing steel slag in sodium hydroxide solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 216-221.
- [14] HUKKANEN E, WALDEN H. The production of vanadium and steel from titano-magnetites [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1985, 15(1/2): 89-102.
- [15] 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): 7-10.
- HAO Jian-zhang, LIU An-qiang. Utilization of wastes produced in the production process of vanadium[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2009, 27(10): 7-10.
- [16] LAN Y Z, LIU J. Review of vanadium processing in China[J]. *Engineering Sciences*, 2005, 3(3): 58-62.
- [17] 张 萍, 蒋馥华, 何其荣. 低品位钒矿钙化焙烧提钒的可行性[J]. *钢铁钒钛*, 1993, 14(2): 18-20.
- ZHANG Ping, JIANG Fu-hua, HE Qi-rong. The feasibility of calcified roast picking-up vanadium from low grade vanadium slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1993, 14(2): 18-20.
- [18] 邹晓勇, 彭清静, 欧阳玉祝, 田仁国. 高硅低钙钒矿的钙化焙烧过程[J]. *过程工程学报*, 2001, 1(2): 189-192.
- ZOU Xiao-yong, PENG Qing-jing, OUYANG Yu-zhu, TIAN Ren-guo. Research on the roasting process with calcium compounds for silica based vanadium ore[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2001, 1(2): 189-192.
- [19] 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化钙化焙烧提钒新工艺[J]. *化学世界*, 2000(6): 290-292.
- ZHANG Zhong-hao, WANG Yan-heng. A new process of vanadium extraction from silica based vanadium ore by oxidation roasting with calcium compounds[J]. *Chemical World*, 2000(6): 290-292.
- [20] 张蕴华. 五氧化二钒生产工艺及其污染治理[J]. *广东化工*, 2006, 33(4): 77-79.
- ZHANG Yun-hua. Production technology and pollution harness of vanadous oxide[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2006, 33(4): 77-79.
- [21] LI Lan-jie, ZHENG Shi-li, CHEN Dong-hui, WANG Shao-na, DU Hao, GAO Ming-lei, ZHANG Yi. A novel method of leaching vanadium from extracted vanadium residue using sodium sub-molten salt medium[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 402: 253-260.
- [22] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 郑诗礼, 杜 浩, 王少娜, 张 懿. 含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(5): 747-754.
- LI Lan-jie, CHEN Dong-hui, BAI Rui-guo, ZHENG Shi-li, DU Hao, WANG Shao-na, ZHANG Yi. Leaching of vanadium from vanadium-containing residue by NaOH sub-molten salt[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(5): 747-754.
- [23] 高明磊, 陈东辉, 李兰杰, 杜 浩, 郑诗礼. 含钒钢渣中钒在 KOH 亚熔盐介质中溶出行为[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(5): 761-766.
- GAO Ming-lei, CHEN Dong-hui, LI Lan-jie, DU Hao, ZHENG Shi-li. Dissolution behavior of vanadium from vanadium-bearing steel slag in KOH sub-molten salt[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(5): 761-766.
- [24] LIU Biao, DU Hao, WANG Shao-na, LI Lan-jie, CHEN Dong-hui, ZHANG Yi, ZHENG Shi-li. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH-NaNO₃ binary system[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(2): 541-552.
- [25] 毛在砂, 陈家镛. 化学反应工程学基础[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 121-127.
- MAO Zai-sha, CHEN Jia-yong. Theoretical research of chemical reaction engineering[M]. Beijing: Science Press, 2004: 121-127.

(编辑 龙怀中)