

文章编号:1673-9981(2021)03-0256-06

# 钒渣加 $Mg(OH)_2$ 焙烧提铬的研究

李娜, 沈少波, 张政, 顾金朗, 陈元国

北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083



**摘要:**从环保角度考虑,目前国家对传统钒渣提钒工艺提出改进建议,新工艺要求对钒渣中钒和铬充分提取,使得浸出渣中铬含量尽可能低。经热力学的计算发现,相同的条件下铬比钒更难提取,而且添加  $Mg(OH)_2$  的提铬效果要比添加  $MgO$  的更好。因此,采用将钒渣粉与碱性  $Mg(OH)_2$  粉末的混合样进行高温氧化焙烧,焙烧后再用硫酸酸浸的方法提取钒渣中铬。同时,研究了  $Mg(OH)_2$  含量、焙烧温度、焙烧时间及酸浸 pH 值对铬提取的影响。实验结果表明:铬的提取率随着碱渣比、焙烧温度、焙烧时间的增加而增加,随酸浸 pH 值的降低而增大;在焙烧温度为  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱渣比为 1.0、焙烧时间为 2 h、酸浸  $\text{pH}=0.1$  的条件下,铬的提取率为 63%

**关键词:**钒渣;提铬;酸浸; $Mg(OH)_2$

**中图分类号:**TF802.67

**文献标识码:**A

**引文格式:**李娜,沈少波,张政,等. 钒渣加  $Mg(OH)_2$  焙烧提铬的研究[J]. 材料研究与应用,2021,15(3):256-261.

LI Na, SHEN Shaobo, ZHANG Zheng, et al. Study on chromium extraction from vanadium slag and  $Mg(OH)_2$  roasting[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3): 256-261.

钢厂钒渣中通常含有 12%~15% 的  $V_2O_5$  和 2%~5% 的  $Cr_2O_3$ <sup>[1-2]</sup>。传统方法是 将  $Na_2CO_3$ - $NaCl$ - $Na_2SO_4$  混合物粉末添加到钒渣粉中<sup>[3]</sup>,在约  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下将粉样焙烧,然后用热水浸取焙烧产物,使固体中的钒转移到水溶液中,以提取钒渣中的钒<sup>[3,5-6]</sup>,这称之为钠化焙烧法。该方法的铬提取率不高于 5%,使得大量有毒致癌的铬元素留在水浸渣中,这些无法处理的含铬水浸渣堆放在环境中对环境带来了极大的潜在危害<sup>[4]</sup>。从环保角度考虑,目前国家对传统钒渣提钒工艺提出改进建议,要求新工艺对钒渣中钒和铬均要充分提取,使得浸出渣中的铬含量尽可能低。此外,传统钒渣提钒工艺的水浸渣中含有高含量的 Na 元素,这限制了铁含量高的水浸渣入高炉用作铁原料,使得大量水浸渣无法再用。

此外,由于钠化焙烧对炉衬腐蚀严重,人们还研究了钒渣加  $CaO$  高温焙烧,焙烧样再用硫酸浸取,以提取钒,称为钙化焙烧法<sup>[7]</sup>。钙化焙烧法的酸浸渣中含有大量硫酸根( $CaSO_4$  沉淀),这也使得铁含量高的酸浸渣也无法入高炉再用。采用钒渣加  $MgO$  高温焙烧,焙烧样再用硫酸浸取,以提取钒,这称为镁化焙烧法<sup>[8]</sup>。由于  $MgSO_4$  (溶解度为 540 g/L) 在水中溶解度比  $CaSO_4$  (溶解度为 2 g/L) 大得多,镁化焙烧法酸浸渣中硫元素含量极低,这使得此法酸浸渣入高炉再用成为可能。通过热力学计算发现,用  $Mg(OH)_2$  代替  $MgO$  进行钒渣焙烧,铬的提取率有可能更高。因此,研究了用钒渣加  $Mg(OH)_2$  进行镁化焙烧铬的提取。

收稿日期:2020-11-11

作者简介:李娜(1996-),女,河北省衡水市,硕士研究生,主要研究方向为钒铬提取

通讯作者:沈少波(1964-),男,教授,主要研究方向为稀贵金属湿法冶金、钢铁材料防锈和除锈及冶金材料物理化学

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用钒渣由国内某一钢厂提供. 钒渣经破碎、干燥、过筛后分粒度包装并储存于干燥器中, 供后续实验使用. 实验中钒渣样品的粒度为  $49\sim 74\ \mu\text{m}$ ,  $Mg(OH)_2$  固体粉末(分析纯 AR)为国药集团化学试剂, 硫酸液体为分析纯.

### 1.2 铬的提取

将钒渣固定为  $2.4\ \text{g}$ , 添加不同质量的  $Mg(OH)_2$ , 碱  $Mg(OH)_2$  与钒渣质量之比为碱渣比, 其比分别为  $0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  和  $1.0$ .

首先将碱与钒渣充分混匀后置于氧化铝坩锅中, 然后放入已预热到一定温度的马弗炉中进行焙烧, 到了预定时间后将坩锅取出, 再室温下冷却. 待焙烧后的样品冷却后取出称重, 如遇结块将其研磨. 经焙烧后的样品破碎至粒度小于  $49\ \mu\text{m}$ , 随后将其放入  $200\ \text{mL}$  的玻璃烧杯中, 加入  $90\ ^\circ\text{C}$  的去离子水, 液固比为  $30:1$ , 再放入电磁转子, 用薄膜包裹好烧杯, 并将其放在带有加热功能的电磁搅拌器上, 控制温度  $90\ ^\circ\text{C}$  及转速  $300\ \text{r/min}$ , 搅拌  $10\ \text{min}$  后向溶液中加入不同量的硫酸, 调节溶液 pH 值至预定值, 再搅拌  $120\ \text{min}$ . 等到浸出液冷却到室温后, 用孔径为  $0.4\ \mu\text{m}$  的 Whatman GF-A 滤膜过滤, 滤液定容到  $250\ \text{mL}$  容量瓶中. 将固体残渣和膜在干燥箱中干燥  $4\ \text{h}$ , 干燥完成后收集浸出残余物并称重保存. 测量滤液中铬的浓度用 ICP-AES (Spectro Arcos Eop, SPECTRO Analytical Instruments GmbH).

铬的提取率公式:  $\text{Cr 提取率} = ([\text{Cr}] \times V) / W_{\text{Cr}}$ , 其中  $W_{\text{Cr}}$  为样品中铬的质量,  $[\text{Cr}]$  为滤液中铬的浓度,  $V$  为滤液体积.

### 1.3 分析和表征

用经典熔矿化学分析法分析钒渣和酸浸渣的化学成分, 辅之以 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析 (ZSXPrimusII, 日本理学公司). 钒渣和酸浸渣用 X 射线衍射 (XRD) (D/MAX-RB, 日本理学公司) 仪分析其物相.

## 2 结果及分析

### 2.1 热力学分析

传统的钠化焙烧工艺的铬提取率很低, 不到  $5\%$ . 图 1 和图 2 分别为提铬反应标准 Gibbs 自由能随温度的变化图. 从图 1 和图 2 可见: 钒渣中添加  $Mg(OH)_2$  进行焙烧时, 铬的提取率比钒低, 因此从钒渣中提铬更加困难;  $Mg(OH)_2$  代替  $MgO$  进行钒渣焙烧, 铬的提取率有可能更高, 尤其是温度大于  $700\ ^\circ\text{C}$  时  $MgO$  的  $G^\circ$  值变为正值, 而  $Mg(OH)_2$  的自由能值在  $1000\ ^\circ\text{C}$  时仍为负值.

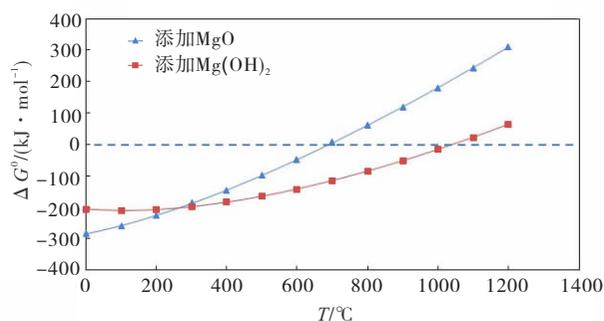


图 1 提铬反应标准 Gibbs 自由能随温度的变化

Fig. 1 The standard Gibbs free energy of Cr extraction reaction varies with temperature

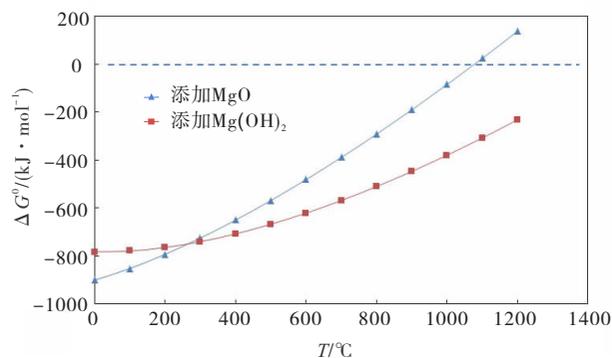


图 2 提钒反应标准 Gibbs 自由能随温度的变化

Fig. 2 The standard Gibbs free energy of V extraction reaction varies with temperature

## 2.2 钒渣化学组成及物相

实验所用的钒渣是用的国内某一钢厂,经过化学分析,该厂的钒渣化学组成列于表 1. 由表 1 可知:钒渣中 Cr 以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计算占总比例为 3.18%,V

以  $\text{V}_2\text{O}_5$  计算含量为 14.96%;除此之外,钒渣中还有大量的 Fe, Mn 和 Si, 其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高达 49.38%. 因此,酸浸渣洗涤除杂质后有可能作为入高炉的原料.

表 1 钒渣及酸浸渣主要化学成分

样品	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MnO	$\text{SiO}_2$	CaO
钒渣	14.96	3.18	49.38	12.06	8.56	7.49	1.23
酸浸渣	0.80	1.20	36.80	16.10	4.50	9.34	2.40

图 3 为攀钢钒渣的 X 射线衍射(XRD)图. 从图 3 可见,钒渣由  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{Si}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Si}_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$  和尖晶石相  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_4$  组成,钒和铬元素在尖晶石相中很稳定. 由于硅酸盐相是包裹在含钒尖晶石相的周围<sup>[9]</sup>, 这说明要想将尖晶石相中的铬提取出,必须先破坏外层的硅酸盐相,而破坏酸性物相的最佳物质就是碱性物质,因此选用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

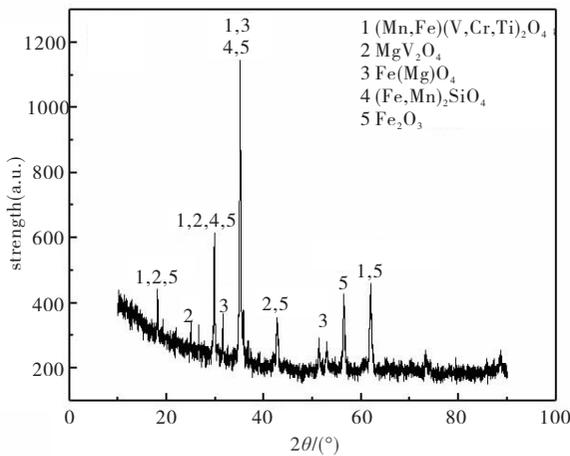


图 3 钒渣 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of vanadium slag

图 4 为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  与钒渣混匀焙烧后酸浸前的 XRD 图,其中碱渣比为 1.0、焙烧温度为  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 2 h. 从图 4 可以看出,焙烧渣中铬可能以  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  形式存在. 通过热力学计算,三价铬可被氧化成高价的  $\text{MgCrO}_4$  (图 3),但是高价的  $\text{MgCrO}_4$  有可能以非晶型形式存在, XRD 检测不到.

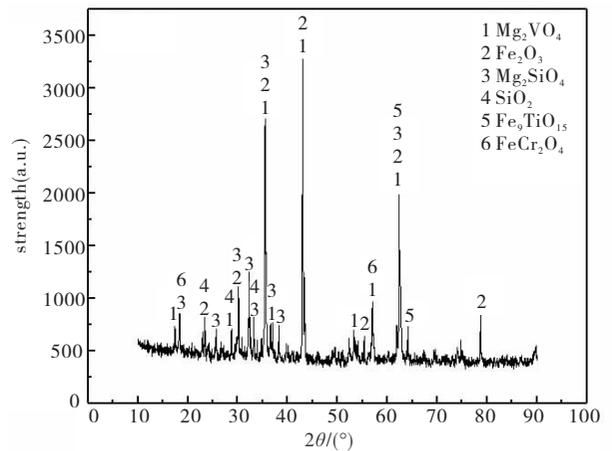


图 4 酸浸渣焙烧前 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of acid leaching slag before roasting

## 2.3 氢氧化镁含量对铬提取率的影响

不同碱渣比的焙烧样品如图 5 所示,其中焙烧时间 2 h, 温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . 从图 5 可见:当碱渣比为 0~0.6 时,焙烧后的样品均是黑色的,稍微结块,比较坚硬;当碱渣比为 0.8~1.0 时,焙烧后的样品不再结块,变成粉末且表面颜色变为棕褐色. 碱渣比为 0~0.6 的样品会发生结块,这不利于空气中的氧气进入,使得钒渣中低价铬难以被高温氧化. 碱渣比为 0.8~1.0 的粉样,有利于低价铬高温氧化.

图 6 为铬提取率随碱渣比的变化,其中焙烧时间 2 h, 温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . 从图 6 可见,随着碱渣比的提升,铬的提取率从 0.6% 上升到了 63%. 因此,优化的碱渣比为 1.0.

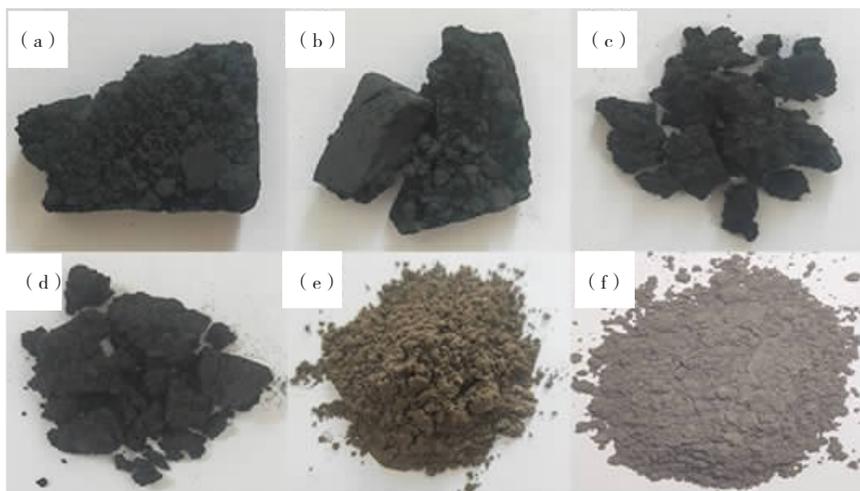


图 5 不同碱渣比试样

(a)碱渣比为 0;(b)碱渣比为 0.2;(c)碱渣比为 0.4;(d)碱渣比为 0.6;(e)碱渣比为 0.8;(f)碱渣比为 1.0

Fig. 5 Roasted powder samples with different alkali-slag ratio

(a) the alkali slag ratio is 0;(b) the alkali residue ratio is 0.2;(c) the alkali slag ratio is 0.4;  
(d) the alkali residue ratio is 0.6;(e) the alkali slag ratio is 0.8;(f) the alkali residue ratio is 1.0

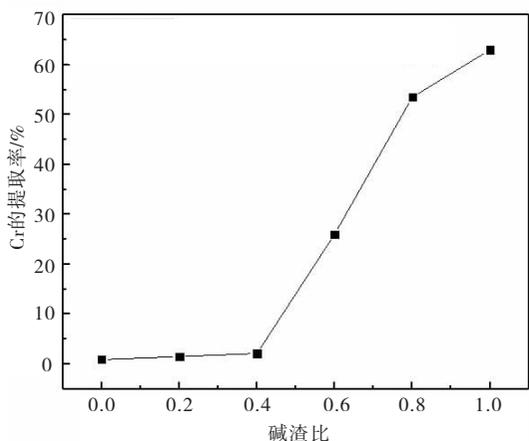


图 6 铬提取率随碱渣比的变化

Fig. 6 The chromium extraction rate varies with the alkali slag ratio

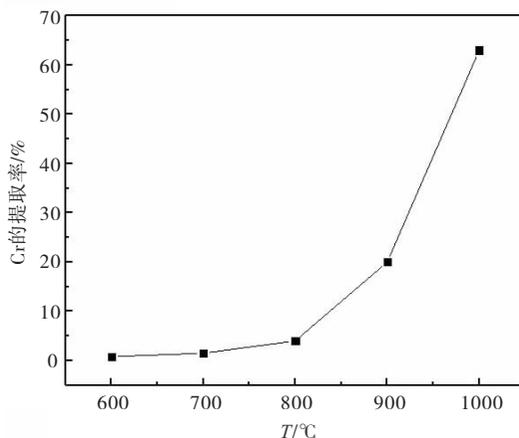


图 7 铬的提取率随焙烧时间的变化

Fig. 7 The extraction rate of chromium varies with the roasting time

### 2.4 焙烧温度对铬的提取率的影响

焙烧温度对铬提取率的影响如图 7 所示,其中焙烧时间 2 h,碱渣比 1.0.从图 7 可见,随着焙烧温度的提升,铬的提取率从 1%上升到了 63%,在焙烧温度为 1000 °C 时达到了最大值.从热力学方面来说,反应温度超过 1000 °C,反应标准 Gibbs 自由能为正,不利于反应进行.因此,优化的焙烧温度为 1000 °C.

### 2.5 焙烧时间对铬的提取率的影响

焙烧时间对铬提取率的影响如图 8 所示,其中焙烧温度 1000 °C,碱渣比为 1.0.从图 8 可见:随着焙烧时间的延长,铬的提取率从 1%上升到了 63%,在焙烧时间 2 h 时达到了最大值;当焙烧时间再延长至 2.5 h 时,铬的提取率基本不变.因此,从经济角度考虑,优化的焙烧时间为 2 h.

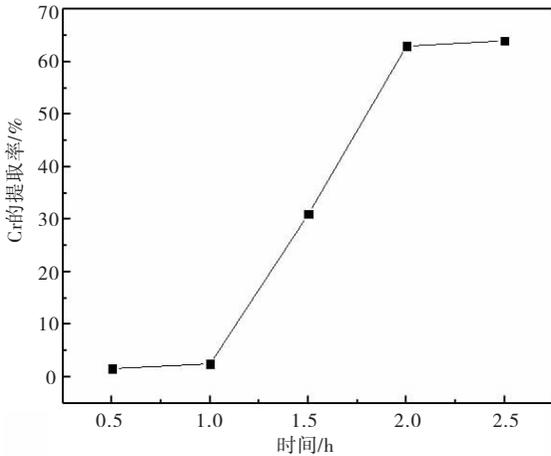


图8 铬的提取率随焙烧时间的变化

Fig. 8 The extraction rate of chromium varies with the roasting time

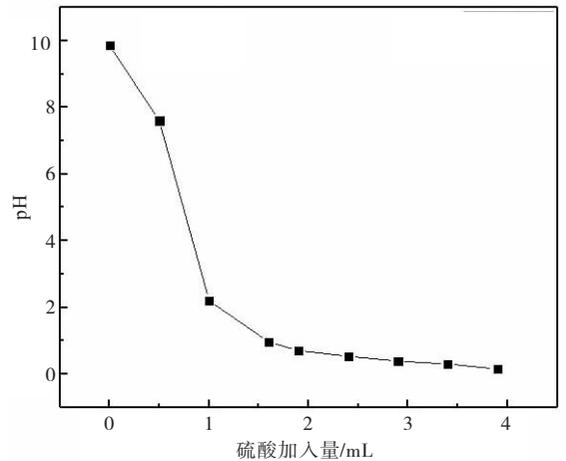


图10 硫酸滴定曲线

Fig. 10 Sulfuric acid titration curve

## 2.6 酸浸 pH 值对铬提取率的影响

图9为酸浸pH值对铬提取率影响,其中焙烧时间2h、焙烧温度1000℃、碱渣比1.0。从图9可见,当酸浸pH值分别为0.1,0.3,0.6,0.8和1.0时,铬的提取率分别为63%,30%,25%,5%和1%。由此可以看出,随着浸取液pH的降低,铬的提取率增加。因此,优化的酸浸pH值为0.1。

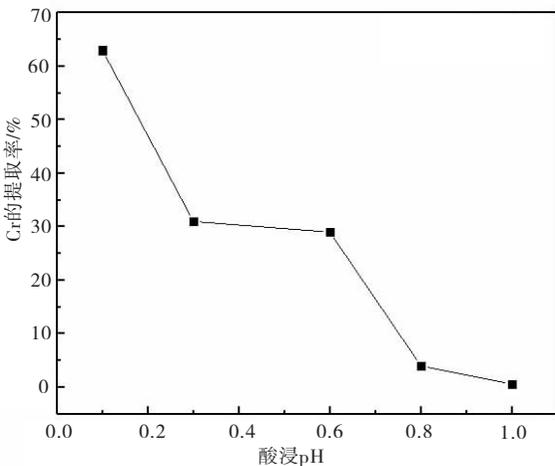


图9 铬的提取率随酸浸pH的变化

Fig. 9 The extraction rate of chromium varies with the acid leaching pH

为了确定使焙烧后的钒渣酸浸液达到预定的pH值所需加入的硫酸量,故做了钒渣焙烧样的硫酸滴定实验。图10为硫酸滴定曲线。

## 3 结论

(1)从热力学的角度分析和通过热力学计算发现,相同的实验条件下钒比铬更容易提取,而且添加 $Mg(OH)_2$ 的提铬效果要比 $MgO$ 的好。

(2)铬的提取率随着碱渣比的增加而增加,优化的碱渣比为1.0。

(3)铬的提取率随着焙烧温度的增加而增加,优化的焙烧温度为1000℃。

(4)铬的提取率随着焙烧时间的增加而增加,优化的焙烧时间为2h。

(5)铬的提取率随酸浸pH值的降低而增大,优化的酸浸pH值为0.1。

(6)在优化的条件下,铬的提取率可达63%。

### 参考文献:

- [1] 黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [2] 王学文, 王明玉, 付自碧, 等. 钒渣提钒工艺过程钒铬分离现状及展望[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6):1-5.
- [3] 陈厚生. 钒渣回转窑一次焙烧—水浸提钒实验研究[J]. 钢铁钒钛, 1989, 10(4):1-8.
- [4] 方孝红, 沈少波, 李娜, 等. 钒渣加 $NaOH-Na_2CO_3$ 造块焙烧条件对块样孔隙率和铬提取率影响[J]. 四川冶金, 2020, 42(1):11-16.
- [5] 刘继鑫, 李兰杰, 郑诗礼, 等. 钒渣焙烧—水热碱浸提钒[J]. 过程工程学报, 2014, 14(5):763-769.
- [6] 杨得军, 王少娜, 陈晓芳, 等. 铬盐无钙焙烧工艺铬酸

- 钠中性液铁盐除钒[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 279-285.
- [7] FU Z B. Experimental research on vanadium extraction by calcified roasting and acid leaching [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 35(1): 1-6.
- [8] LI H Y, WANG C J, YUAN Y H, et al. Magnesian roasting-acid leaching: A zero-discharge method for vanadium extraction from vanadium slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 260:121091.
- [9] JI Y L, SHEN S B, LIU J H, et al. Green and efficient process for extracting chromium from vanadium slag by an innovative three-phase roasting reaction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6008-6015.

## Study on chromium extraction from vanadium slag and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ roasting

LI Na, SHEN Shaobo, ZHANG Zheng, GU Jinlang, CHEN Yuanyuan

*School of Metallurgical and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China*

**Abstract:** From the perspective of environmental protection, the state puts forward suggestions for improving to the traditional vanadium slag extraction process. The new process requires full extraction of vanadium and chromium from the vanadium slag, so that the chromium content in the leaching residue is as low as possible. According to thermodynamic calculation, it is found that chromium is more difficult to extract than vanadium under the same conditions, and the effect of adding  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to extract chromium is better than that of adding  $\text{MgO}$ . Therefore, we studied the high-temperature oxidation roasting of vanadium slag powder and alkaline  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  powder, and then extracting chromium from vanadium slag by sulfuric acid leaching. At the same time, the effects of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  content, roasting temperature, roasting time and pH value of acid leaching on the extraction of chromium were studied. The extraction rate of chromium increases with the increase of alkali-slag ratio, the increase of roasting temperature, the increase of roasting time and the increases with the decrease of acid leaching pH. The results shows that the best extraction rate of chromium is 63% when the roasting temperature is 1000 °C, the ratio of alkali to slag is 1.0, the roasting time is 2 h, and the acid leaching pH is 0.1.

**Key words:** vanadium slag; chromium extraction; acid leaching;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$