

石煤氯化钠焙烧水浸液纳滤提钒过程

王学文, 刘万里, 张贵清, 王明玉, 胡健

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用石煤氯化钠焙烧浸出液为原料, 研究了驱动压力、料液 pH 值及钒浓度对钒纳滤浓缩效果的影响, 并考察了 Cl^- 在纳滤过程中的行为. 结果表明, 在驱动压力 $10.0\sim 12.5 \text{ kg/cm}^2$ 和 pH 值 $5.16\sim 6.15$ 的优化条件下, 料液中的钒 (V_2O_5) 可纳滤浓缩到 35 g/L 以上. pH 值 6.15 时, 钒的截留率最高, 达 92% . 浓缩液按沉钒化学计量的 2.2 倍加入 NH_4Cl , 沉淀得到的 NH_4VO_3 经 500°C 煅烧 1 h 得到的 V_2O_5 产品纯度为 98.6% .

关键词: 钒; 石煤; 氯化钠; 焙烧; 纳滤

中图分类号: TF841.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)02-0289-04

1 前言

石煤是一种重要的钒矿物^[1], 广泛分布在湖南、湖北、浙江、江西、广东、广西、贵州、安徽、河南、陕西等省和自治区^[2]. 石煤提钒的传统工艺是氯化钠焙烧-水浸^[3]. 该工艺具有流程短、设备简单、投资少、生产成本低、钒回收率高、适合各类型含钒石煤等优点, 但石煤氯化钠焙烧产生 HCl , Cl_2 等有害气体, 直接排放对环境污染非常严重^[3-5]. 近年来许多地方都禁止使用氯化钠焙烧工艺提取石煤中的钒, 从而促使石煤钙化焙烧-酸浸^[6]、石煤直接酸浸^[7-9]、石煤氧化焙烧-碱浸^[10]等提钒工艺相继开发, 但真正在工业生产中得到应用的只有石煤直接酸浸. 然而, 石煤酸浸的工艺流程长、加工成本高, 同时也存在废水、废渣难处理等缺陷. 最近, 随着烟气净化新技术的开发^[11,12], 石煤氯化钠焙烧提钒工艺又在精钒行业重燃希望. 传统石煤氯化钠焙烧提钒工艺过程为氯化钠焙烧-水浸-离子交换-沉钒-热解. 离子交换后液体中含有大量 NaCl , 返回焙砂浸出会造成 Cl^- 积累, 影响离子交换树脂对 V 的交换性能, 直接排放对下游水质影响很大. 石煤氯化钠焙烧提钒废水的处理也是一个倍受关注的焦点.

采用图 1 所示的工艺提取石煤中的钒^[13]可以弥补传统石煤氯化钠焙烧提钒工艺的不足. 石煤氯化钠焙烧得到的焙砂经水浸泡后, NaVO_3 和未反应的 NaCl 进入溶液. 浸出液纳滤浓缩提钒是一个物理过程, 不需另加其他化学试剂. 提钒后液体再经电渗析, 浓水用于团矿焙烧, 淡水返回焙砂浸出, 整个工艺过程氯元素循环利用, 废水零排放. 本工作着重介绍石煤氯化钠焙烧浸出液纳滤提钒的研究结果.

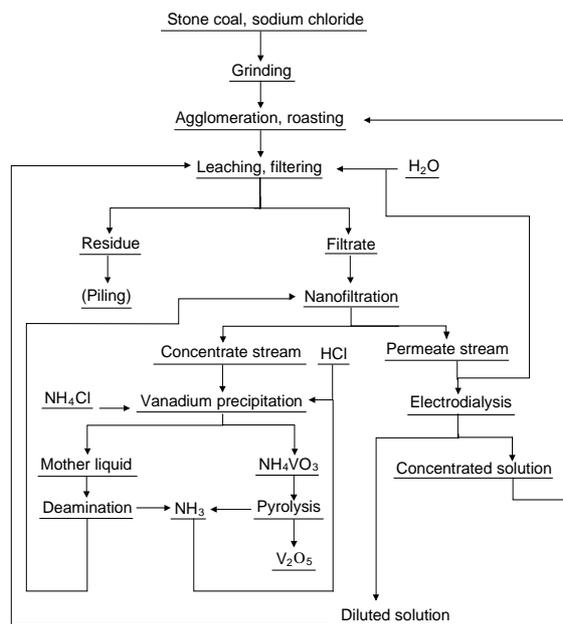


图 1 石煤氯化钠焙烧水浸提钒新工艺流程^[13]

Fig.1 A principle process flow chart of vanadium recovery from the leaching solution of stone coal roasted with NaCl ^[13]

2 实验

2.1 原料及试剂

实验原料为贵州铜仁某钒厂石煤氯化钠焙烧水浸液, 该溶液的 pH 值为 6.15 , 呈浅黄色, 其主要化学成分列于表 1. 实验所用 HCl , NaOH , NH_4Cl 均为分析纯试剂, 水为去离子水.

表 1 料液主要化学成分

Table 1 Chemical composition of the feed solution

Component	Cl^-	V_2O_5	SO_4^{2-}	SiO_2	P	Ca^{2+}
Content (g/L)	14.04	6.00	1.17	0.102	0.425	0.0072

2.2 实验方法

钒回收采用图1所示的工艺,先用纳滤膜截留浓缩料液中的V,然后在截留浓缩液中加入 NH_4Cl 沉钒,沉淀析出的 NH_4VO_3 晶体再经热解得到 V_2O_5 产品.料液中V的截留浓缩在图2所示的纳滤装置上进行,所用的纳滤膜是Osmonics公司生产的 $\phi 125\text{ mm DL}$ 膜片.纳滤浓缩得到的含钒溶液 60°C 搅拌加入 NH_4Cl ,待 NH_4VO_3 晶体析出后,过滤、洗涤、烘干,将 NH_4VO_3 晶体放进马弗炉煅烧得 V_2O_5 .纳滤透过液返回用于焙砂浸出或经电渗析脱盐后再返回焙砂浸出,沉钒母液脱氨后经纳滤回收其中的V.

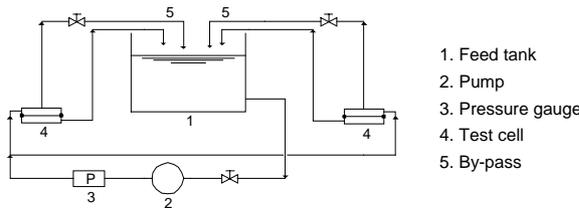


图2 纳滤实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental unit for nanofiltration

纳滤膜使用前在去离子水中浸泡10h,以保证膜表面清洁及膜孔内充满液体.膜片装入膜池后,用去离子水 20 kg/cm^2 预压,直到通量稳定.实验压力和流速由阀门调节,料液pH值用HCl或NaOH调节.实验考察了驱动压力对膜通量的影响、料液pH值对钒浓缩效果的影响及浓缩倍数对钒截留率的影响.

实验样品中的钒用硫酸亚铁铵法分析, V_2O_5 中的杂质用原子发射光谱检测,溶液pH值用pH计测定.料液纳滤浓缩过程的膜通量 $J[\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)]$ 及钒截留率 $\zeta_V(\%)$ 分别用以下公式计算:

$$J = V_p / (tA), \quad (1)$$

$$\zeta_V = 1 - V_p[V]_p / (V_f[V]_f), \quad (2)$$

其中, V_p 和 V_f 分别为透过液和料液的体积(L), $[V]_p$ 和 $[V]_f$ 分别为透过液和料液中钒的浓度(g/L), t 为收集一定体积透过液的时间(h), A 为膜的有效面积(m^2).

2.3 实验原理

纳滤膜是20世纪80年代后发展起来的一种新型压力驱动膜,其性能介于反渗透膜和超滤膜之间,能截留溶液中相对分子量在200以上的分子、离子及颗粒^[14].纳滤膜又是一种荷负电膜,除对不同分子量的粒子有选择透过性外,还对不同价态的离子具有选择透过性,能截留多价阴离子的盐而允许一价离子的盐透过.纳滤膜对阴、阳离子的截留能力顺序^[15]为 $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{M}^{3+}, \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{M}^{4-}$.

石煤氯化钠焙烧水浸液中的钒都是V(V),图3给出了V(V)在不同pH值水溶液中的存在形式^[16].料液中 V_2O_5 浓度为 6.0 g/L (表1),折合成V(V)浓度为 $6.6 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$.由图可看出,钒在料液中主要以 $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ 和 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 的形式存在,其相对分子量均在200以上,且都是高价阴离子,所以纳滤膜能将它们截留浓缩并与料液中的NaCl进行粗分离.

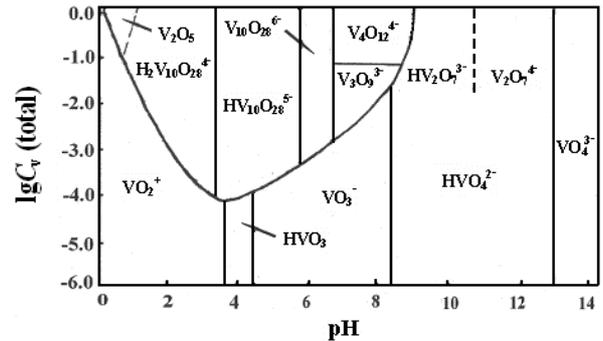


图3 V(V)在水溶液中的存在形态^[16]

Fig.3 Existing forms of V(V) in aqueous solution^[16]

3 结果与讨论

3.1 钒纳滤浓缩

图4是料液纳滤浓缩过程中驱动压力对膜通量及钒截留效果的影响.从图可以看出,驱动压力由 10 kg/cm^2 增大到 20 kg/cm^2 ,纳滤膜通量由 $70.12\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 提高到 $130.62\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,而钒在透过液中的浓度则由 0.48 g/L 增大到 0.52 g/L .纳滤膜的通量随驱动压力的增大而增大,但随驱动压力增大浓差极化也增大,膜的截留能力下降.此外,驱动压力过大,膜的使用寿命缩短.纳滤膜的使用压力一般控制在 $10\sim 15\text{ kg/cm}^2$ 之间^[15],实验选择 12.5 kg/cm^2 作为钒纳滤浓缩的驱动压力.

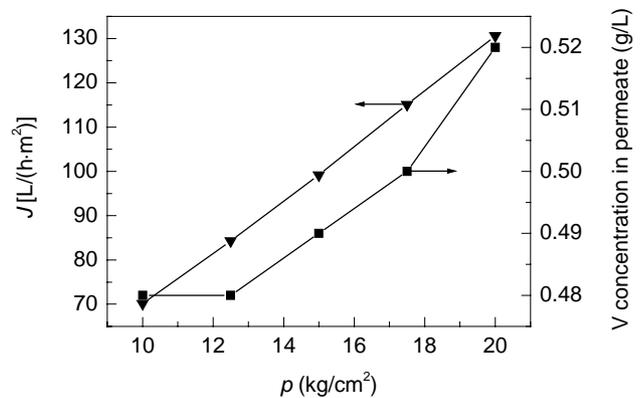


图4 驱动压力与渗透通量的关系

Fig.4 Relation between operation pressure and permeate flux

图3显示,V(V)的存在形态与溶液pH值关系密切.

为了考察 pH 值对钒纳滤浓缩的影响, 在料液中加入 HCl 或 NaOH 调节其 pH 值. 图 5 是驱动压力为 12.5 kg/cm² 时, 料液 pH 值与钒截留率的关系. 图 5 显示, 石煤氯化钠焙烧水浸液纳滤膜截留钒最合适的 pH 为 5.5~6.15; 料液 pH 值在 3.16~6.15 之间, 钒的截留率随 pH 值升高而增大; pH=6.15 时, 钒的截留率最高, 达 92%; pH>6.15 后, 钒的截留率随 pH 值升高急剧减小. V(V)浓度为 6.6×10⁻² mol/L(图 3), pH=6.15 时, 溶液中钒主要以 HV₁₀O₂₈⁵⁻和 V₁₀O₂₈⁶⁻形式存在; pH 值由 6.15 下降到 3.16, 钒的存在形式则由 V₁₀O₂₈⁶⁻转变为 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻, 含钒离子电荷减少, 钒截留率降低. 当溶液的 pH 值由 6.15 上升到 8.16, 钒的存在形式则由 HV₁₀O₂₈⁵⁻和 V₁₀O₂₈⁶⁻变为 V₃O₉³⁻和 HVO₄²⁻, 不仅含钒离子电荷减少, 其相对分子量也大幅减小, 从而导致钒截留率急剧下降. 此外, 实验过程发现, pH>8.5 后, 钒的截留效果很差.

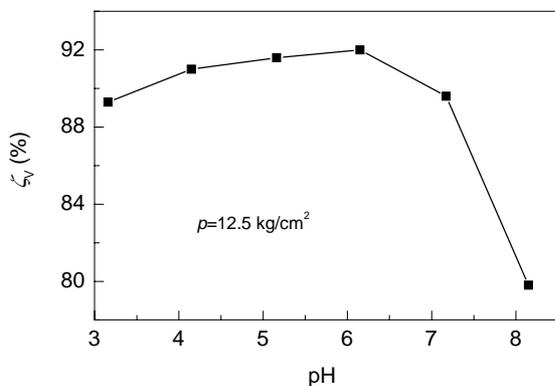


图 5 pH 值对钒截留率的影响
Fig.5 Influence of pH value on vanadium rejection rate

表 2 是料液在驱动压力为 12.5 kg/cm² 时纳滤浓缩得到的实验结果, 其中渗透液中 V₂O₅ 和 Cl⁻ 浓度分别是在收集时间段的终点浓度, 因此, 钒截留率 ζ_v 是由收集时间段 [V]_f 的起止平均值计算得到. 由表可看出, 随着钒浓缩倍数增加, 钒截留率 ζ_v 略有增加, 而膜通量 J 急剧下降, 透过液中 V₂O₅ 浓度显著增大. 当溶液中钒浓缩到起始浓度的 6 倍时, 膜通量由 84.53 L/(h·m²) 下降到 50.71 L/(h·m²), 降低了 40%; 透过液中 V₂O₅ 浓度由 0.49 g/L 上升到 2.22 g/L, 增大到 4.53 倍. 由此看出, 钒纳滤

表 2 料液中钒纳滤截留浓缩实验结果
Table 2 The results of vanadium concentrated from feed liquid by nanofiltration (p=12.5 kg/cm²)

Permeate		V ₂ O ₅ concentration (g/L)	J [L/(h·m ²)]	ζ _v (%)
V ₂ O ₅ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)			
0.49	14.12	6.19	84.53	91.96
0.81	14.54	14.26	80.42	92.08
1.35	14.87	20.25	75.63	92.17
1.85	15.16	27.40	61.48	92.23
2.22	15.42	35.80	50.71	92.97

浓缩倍数不宜过大.

3.2 钒的回收

虽然由表 2 计算得出的钒在浓缩液和透过液中的质量比只有 52.59:7.41, 即纳滤浓缩一次循环浸出液中钒的直收率只有 87.65%. 但采用图 1 所示的工艺流程, 一次循环透过液返回焙砂浸出后进行二次纳滤, 二次循环透过液返回焙砂浸出后进行三次纳滤, 如此可以不断循环. 由于石煤氯化钠焙烧浸出液纳滤浓缩是一个物理过程, 不产生废水和废渣, 因此钒在纳滤浓缩工序可以获得很高的回收率.

回收钒酸盐溶液中的钒通常采用氯化铵沉淀法, NH₄Cl 加入量一般按 NH₄Cl:V₂O₅=(1.3~1.5):1 的质量比加入^[17], 相当于沉钒化学计量的 2.2~2.5 倍. 在纳滤浓缩液中加入 NH₄Cl 后, 再加入氨水调节 pH 值至 8.0~8.2, 60℃ 搅拌 1 h 沉淀析出 NH₄VO₃ 晶体, 沉钒母液中 NH₄Cl 浓度与 V₂O₅ 浓度的关系见图 6. 从图可看出, 沉钒母液中钒浓度随 NH₄Cl 残留浓度减小而急剧增大. 由于浓缩液中钒(V₂O₅)浓度只有 35.8 g/L, 按化学计量的 2.2 倍加入 NH₄Cl, NH₄Cl 的残留浓度也只有 0.25 mol/L, 沉钒母液中 V₂O₅ 浓度高达 5.27 g/L, 沉钒率为 85.28%, 沉钒母液脱除氨后再经纳滤其中的钒可得到有效回收.

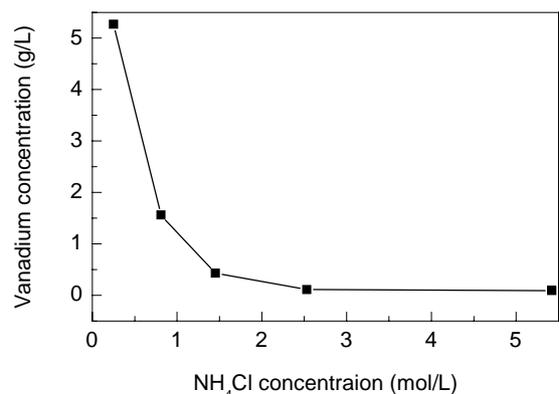


图 6 沉钒母液中 NH₄Cl 浓度与 V₂O₅ 浓度的关系
Fig.6 Concentration relation between NH₄Cl and V₂O₅ in the mother liquid

表 3 为浓缩液加入 NH₄Cl 沉淀析出的 NH₄VO₃ 经过滤、洗涤、烘干后, 放入马弗炉于 500℃ 煅烧 1 h 得到的 V₂O₅ 产品的化学成分, 显示可获得纯度为 98.6% 的 V₂O₅ 产品.

表 3 V₂O₅ 产品的化学成分

Table 3 Chemical composition of V ₂ O ₅ product					
Component	V ₂ O ₅	Si	Fe	As	P
Content (%)	98.6	0.1	0.003	<0.001	<0.01
Component	Na	Mo	Sn	Pb	Na
Content (%)	<0.01	<0.001	0.003	<0.001	<0.01

3.3 Cl⁻在纳滤过程中的行为

由表 2 可见, Cl⁻在透过液中的浓度大于其在料液中的浓度, 这是浓盐浓缩造成的. 因为纳滤浓缩过程膜两侧电解液的化学位应相等, 即 $\mu_p = \mu_c$, 而电解质的化学位可表示为其离子的化学位之和, 若钒在膜两侧电解液中的存在形式相同, 且可用 ΣV 表示, 忽略其他杂质离子的影响, 则 $\mu_p = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln(\alpha_{Na^+})_p + \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln(\alpha_{Cl^-})_p + \mu_{\Sigma V}^0 + RT \ln(\alpha_{\Sigma V})_p$, $\mu_c = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln(\alpha_{Na^+})_c + \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln(\alpha_{Cl^-})_c + \mu_{\Sigma V}^0 + RT \ln(\alpha_{\Sigma V})_c$, 故 $(\alpha_{Na^+})_p(\alpha_{Cl^-})_p(\alpha_{\Sigma V})_p = (\alpha_{Na^+})_c(\alpha_{Cl^-})_c(\alpha_{\Sigma V})_c$. 如各种离子在膜两侧电解液中各自的活度系数相差不大, 可用浓度代替活度, 则 $[Na^+]_p[Cl^-]_p[\Sigma V]_p = [Na^+]_c[Cl^-]_c[\Sigma V]_c$, 由于 $[\Sigma V]_p < [\Sigma V]_c$, 故 $[Na^+]_p[Cl^-]_p > [Na^+]_c[Cl^-]_c$.

因为膜两侧溶液呈电中性, 所以透过液中 NaCl 浓度大于浓缩液中 NaCl 浓度. 由此看出, 在石煤氯化钠焙烧水浸液纳滤浓缩过程中 NaCl 在纳滤膜面附近不会严重积累. 此外, 由于透过液在返回焙砂浸出之前还要经过电渗析脱盐(见图 1), 以确保氯元素在石煤氯化钠焙烧提钒工艺过程中的循环利用, 因此浸出液中的 NaCl 在循环过程中处于动态平衡, Cl⁻的存在不会对钒的纳滤浓缩产生太大影响.

4 结论

(1) 纳滤膜可以有效截留石煤氯化钠焙烧水浸液中的钒, 采用合适的操作条件, 钒截留率可达 92%, 浓缩液中钒(V₂O₅)浓度可达 35 g/L 以上, 透过液返回焙砂浸出循环使用, 钒在纳滤工序可以获得很高的回收率.

(2) 石煤氯化钠焙烧浸出液纳滤膜截留浓缩钒最合适的 pH 为 5.5~6.15. 料液 pH 值在 3.16~6.15 之间, 钒截留率随 pH 值升高而增大; pH 值为 6.15 时, 钒的截留率最高, 达 92%; 料液 pH>6.15 后, 钒截留率随 pH 值升高急剧减小.

(3) 石煤氯化钠焙烧浸出液纳滤浓缩液后, 加入 NH₄Cl 沉淀析出的 NH₄VO₃ 经 500 °C 煅烧可以得到纯度为 98.6% 的 V₂O₅ 产品.

参考文献:

- [1] 段炼, 田庆华, 郭学益. 我国钒资源的生产及应用研究进展 [J]. 湖南有色金属, 2006, 22(6): 17-20.
- [2] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景 [J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
- [3] 张中豪. 原生钒矿轮窑钠化焙烧生产工艺的研究 [J]. 金属矿山, 1999, (9): 34-38
- [4] 张云, 范必威, 林海玲. 含钒云母矿的钠化焙烧工艺及机理探讨 [J]. 矿产综合利用, 2000, (4): 13-17.
- [5] 钱强. 石煤钒矿提取五氧化二钒的技术现状 [J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(3): 13-14.
- [6] 邹晓勇, 彭清静, 欧阳玉祝, 等. 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.
- [7] 向小艳, 王明玉, 肖连生, 等. 石煤酸浸提钒工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(3): 10-13.
- [8] 魏昶, 李存兄, 樊刚, 等. 石煤湿法强化提钒新工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): 80-83.
- [9] 王学文, 王明玉, 李青刚, 等. 一种石煤提钒矿石分解方法 [P]. 中国专利: 200810031050.0, 2008-04-11.
- [10] 谭爱华. 某石煤钒矿空白焙烧-碱浸提钒工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2008, 24(1): 24-26.
- [11] 王学文, 张贵清, 王明玉. 一种含钒石煤钠化焙烧烟气净化方法 [P]. 中国专利: CN101069807, 2007-11-14.
- [12] 王学文, 王明玉, 肖连生. 一种高温烟气净化方法 [P]. 中国专利: CN101234288, 2008-08-06.
- [13] 王学文, 张贵清, 王明玉, 等. 一种石煤钠化焙烧提钒方法 [P]. 中国专利: CN101215636, 2008-07-09.
- [14] 王晓琳, 丁宁. 反渗透和纳滤膜技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 23-32.
- [15] 张启修. 冶金分离科学与工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 229-230.
- [16] Hu J, Wang X W, Xiao L S, et al. Removal of Vanadium from Molybdate Solution by Ion Exchange [J]. Hydrometallurgy, 2008, 95: 203-206.
- [17] 邹晓勇, 田仁国. 工业废钒两步溶解法回收处理 [J]. 无机盐工业, 2000, 32(3): 45.

Recovery of Vanadium by Nanofiltration from the Leaching Solution of Stone Coal Roasted with Sodium Chloride

WANG Xue-wen, LIU Wan-li, ZHANG Gui-qing, WANG Ming-yu, HU Jian

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The leaching solution of stone coal roasted with sodium chloride was used to study the effects of pH value, operation pressure and vanadium concentration on vanadium recovery with nanofiltration, and the behavior of Cl⁻ in nanofiltration process was also examined. The results show that for the nanofiltration, under the optimal condition of operation pressure at 10.0~12.5 kg/cm² and pH value at 5.16~6.15, the concentration of vanadium measured as V₂O₅ in the solution can be concentrated to above 35 g/L. The rejection rate of vanadium increases with pH from 3.16 to 6.15, and the peak rate of 92% is reached at pH 6.15. NH₄VO₃ was precipitated in the rejected solution by adding NH₄Cl in the stoichiometric proportion of 2.2. The product V₂O₅ with purity 98.6% was obtained by thermal decomposition of the precipitated NH₄VO₃ at 500 °C for 1 h.

Key words: vanadium; stone coal; sodium chloride; roasting; nanofiltration