



国家地质总局矿产综合利用研究所编

矿产综合利用

第一辑

地质出版社

V183.94
G269
:1

矿产综合利用

第一辑

国家地质总局矿产综合利用研究所编

地质出版社

《矿产综合利用》专辑出版说明

《矿产综合利用》专辑是受国家地质总局书刊编辑室委托及广大从事矿产综合利用研究和生产的同志们的要求创办的科技读物。读者对象是从事野外地质勘探工作、工厂选冶生产、矿产综合利用研究工作的领导干部、工人、技术人员以及大专院校师生。

《矿产综合利用》专辑以马列主义、毛泽东思想为指导，坚持党的基本路线，交流矿产综合利用的技术经验和科研成果，推动地质勘探工作的开展和矿山提前开发与综合利用，提高我国矿产综合利用技术水平，扩大矿产资源，为在本世纪内实现四个现代化做出贡献。

我们迫切希望广大领导干部、工人、技术人员及院校师生踊跃投稿，共同办好这一专辑。

来稿请寄四川峨眉国家地质总局矿产综合利用研究所《矿产综合利用》专辑编写组。

国家地质总局矿产综合利用研究所

矿产综合利用

第一辑

国家地质总局矿产综合利用研究所编

国家地质总局书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

1978年8月北京第一版·1978年8月北京第一次印刷

统一书号：15038·新323·定价0.60元

目 录

科学实验

- 用异羟肟酸浮选钛铁矿的试验研究……国家地质总局矿产综合利用研究所 820 队 (1)
- 某钢厂含钒钢渣水法提钒试验 (一) ——碳酸钠焙烧、碳酸化提钒条件试验
……峨眉铁合金厂四车间、成都工学院稀冶专业 308 教研组 (7)
- 某钢厂含钒钢渣水法提钒试验 (二) ——电热回转炉焙烧、碳酸化浸取试验
……峨眉铁合金厂四车间、成都工学院稀冶专业 308 教研组 (14)
- 含钒钢渣的物质成分及碳酸化提钒的相变
……葛书华、洪秉信、邹贻薪、刘秀清、高振昕 (20)
- 含钒碳质页岩提取五氧化二钒的半工业性试验
……湖北省地质局实验室钒矿半工业试验小组 (29)
- 某地含铈铌铅矿石的综合利用研究……陕西省地质局第六地质队地质科 (36)
- 某地宁乡式高磷鲕状赤铁矿碱性矿的综合利用
……国家地质总局矿产综合利用研究所选矿室 (41)
- 某地铁矿综合利用研究……广东省地质局第九实验室 (49)
- 氯化铵处理胶磷矿的研究……国家地质总局矿产综合利用研究所选矿室 (55)
- 正交试验设计法在选矿试验中的应用……刘汉钊、罗勤首、陈家跃 (60)

综合评述

- 大宝山式铁矿综合利用途径探讨……大宝山矿 尹登甫 (67)

技术革新

- 机械运动与时间的数控装置……河北省地质局实验室 修配组 (75)

试验简报

- 草炭腐植酸肥料水洗及吸氮制肥试验简报……北京市地质研究所实验室选矿组 (77)

小 统 计

- 1975 年美国浮选厂技术经济指标…… (79)

文 摘

- 选冶文摘…… (84)

用异羟肟酸浮选钛铁矿的试验研究

国家地质总局矿产综合利用研究所820队·

钛铁矿是生产重要的战略金属钛和制造钛白粉的原料。我国储量丰富的钒钛磁铁矿，除含大量铁外，还含有大量的钒、钛、钴、镍、铬及铂族元素。回收钒钛磁铁矿中的钛铁矿，是综合利用钒钛磁铁矿的一个重要方面，对于发展国民经济，具有重要的现实意义。

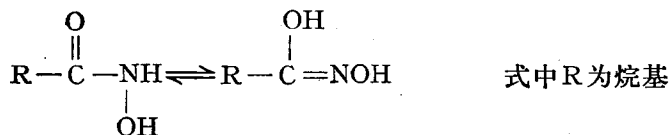
国内外钛铁矿浮选情况简述

国外（如芬兰、挪威、苏联、罗马尼亚、日本等），通常是使用脂肪酸类捕收剂（多数是混合使用塔尔油和燃料油），用硫酸和氟化物做调整剂浮选钛铁矿，获得的钛精矿的TiO₂品位一般为44—46%。

国内一些科研单位和生产现厂，也曾用类似的药剂制度浮选钛铁矿，所获得的钛精矿品位一般也维持在国外浮选同类矿石所达到的水平上。由于我国某地钒钛磁铁矿矿石中钛铁矿的钙、镁含量较高，因此，工业上要求钛铁矿精矿中TiO₂品位最好大于48%。用上述国内外通行的药剂制度浮选该地区的钛铁矿，不能保证在具有足够高的金属回收率的条件下，获得TiO₂品位大于48%的钛精矿。同时由于这种药剂制度需用氟化物，不仅用量大，而且有害工人健康，并造成环境污染。

用异羟肟酸浮选钛铁矿的试验研究

异羟肟酸又称氧肟酸或羟肟酸，具有互变异构的性质：



它是一种络合捕收剂，能同Cu、Co、Ni、Mo、Mn、Zr、Hg、Fe³⁺、Fe²⁺、Ti、Nb、Ta、Ce、La、Th、及Sr、Ca、TR等生成络合物。

烷基异羟肟酸是一种弱酸，其pK值约9.7。

* 该试验系与410厂共同完成。本文由唐德身同志执笔。

国外早在四十年代初期就开始研究用异羟肟酸的碱金属盐作捕收剂。近年来逐渐采用异羟肟酸及其碱金属盐浮选氧化铜矿石、钨、锡、铌、钽、稀土矿石和钙钛矿矿石。

国内近年来，用异羟肟酸或其盐浮选氧化铜矿石、混合铜矿石、稀土矿和钛铁矿等都取得了良好的效果。

我们自1973年起，用异羟肟酸作捕收剂，浮选我国西南某地区钒钛磁铁矿中的钛铁矿，取得了良好的效果。继大量的单矿物试验和单矿物混合物的浮选试验之后，又进行了两个矿区四种类型矿石的实验室小型浮选试验，初步肯定了用异羟肟酸作捕收剂获得高品位钛铁矿精矿的浮选工艺制度。这种工艺制度的优点是金属回收率高，钛精矿中 TiO_2 品位大于48%，不使用氟化物，保障了工人健康，并减少了环境污染。1976年在小型试验的基础上，又在410厂成功地进行了工业性试验，充分证明了这种浮选制度是行之有效的。

一、实验室小型浮选试验及结果

浮选原矿性质如表1所示，原则流程如图1所示，浮选结果如表2所示。

表1 小型浮选试验原矿性质

试样	化 学 成 分 %					粒 度 组 成 (毫米)							
	TFe	TiO_2	V_2O_5	Co	Ni	+0.4	-0.4 +0.2	-0.2 +0.15	-0.15 +0.1	-0.1 +0.074	-0.074 +0.03	-0.03 +0.02	-0.02
1	13.03	8.03	0.063	0.013	0.011	—	—	5.40	12.60	13.99	53.74	7.76	6.51
2	16.69	18.12	0.063	0.0141	0.006	2.82	11.95	14.86	8.23	35.38	23.53	0.92	2.31

试样	矿 物 成 分 含 量 %					
	钛 铁 矿	硫 化 物	脉 石	钛 磁 铁 矿	褐 铁 矿	赤 铁 矿
1	16.06	2.73	80.98	0.23	—	—
2	35.97	3.99	54.99	—	1.46	3.58

表2 小型浮选试验结果

产 品 名 称	产 率 %		品 位 (TiO_2 %)		回 收 率 (%)	
	试 样 1	试 样 2	试 样 1	试 样 2	试 样 1	试 样 2
硫化矿精矿	1.16	0.50	0.379(Co)	0.554(Co)	36.39(Co)	19.06(Co)
钛 精 矿	11.41	26.37	48.27	48.86	68.67	73.56
尾 矿	81.06	72.61	1.99	6.23	20.15	25.83
浮选原矿	100.00	100.00	8.02	17.51	100.00	100.00

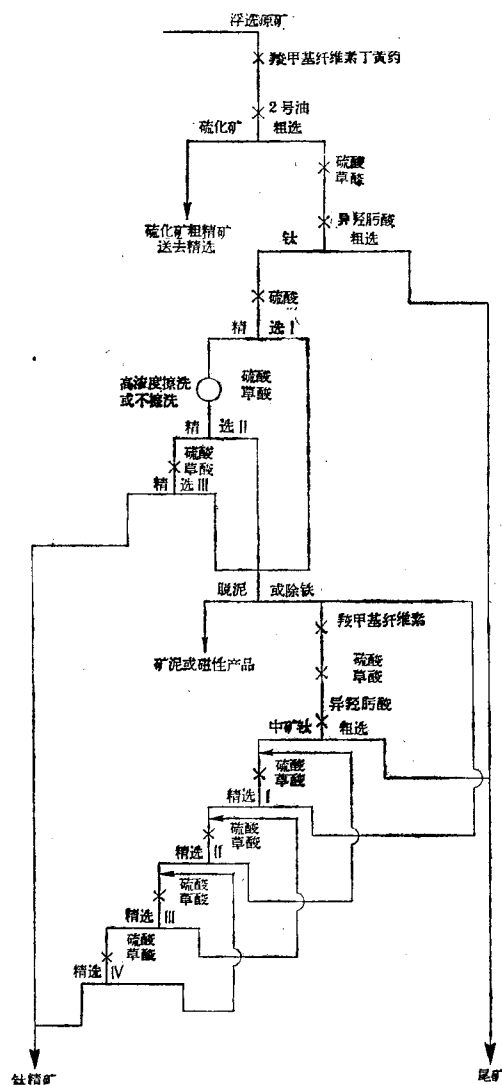


图 1 小型浮选试验原则流程

二、工业性浮选试验及结果

(一) 工业性浮选试验

原矿直接采于某矿的地表露头，风化程度较深，硫化矿物多数已氧化成为褐铁矿。其有用成分大致含量如下：

TFe 35.49%；TiO₂ 13.22%；V₂O₅ 0.332%；Co 0.018%；Ni 0.045%。

主要有用矿物为钛磁铁矿和钛铁矿，其次为磁赤铁矿、褐铁矿等。硫化矿物以黄铁矿和磁黄铁矿为主；脉石矿物以拉长石、钛辉石为主，其次为钛角闪石、钠长石、橄榄石、绢云母和蛇纹石等。

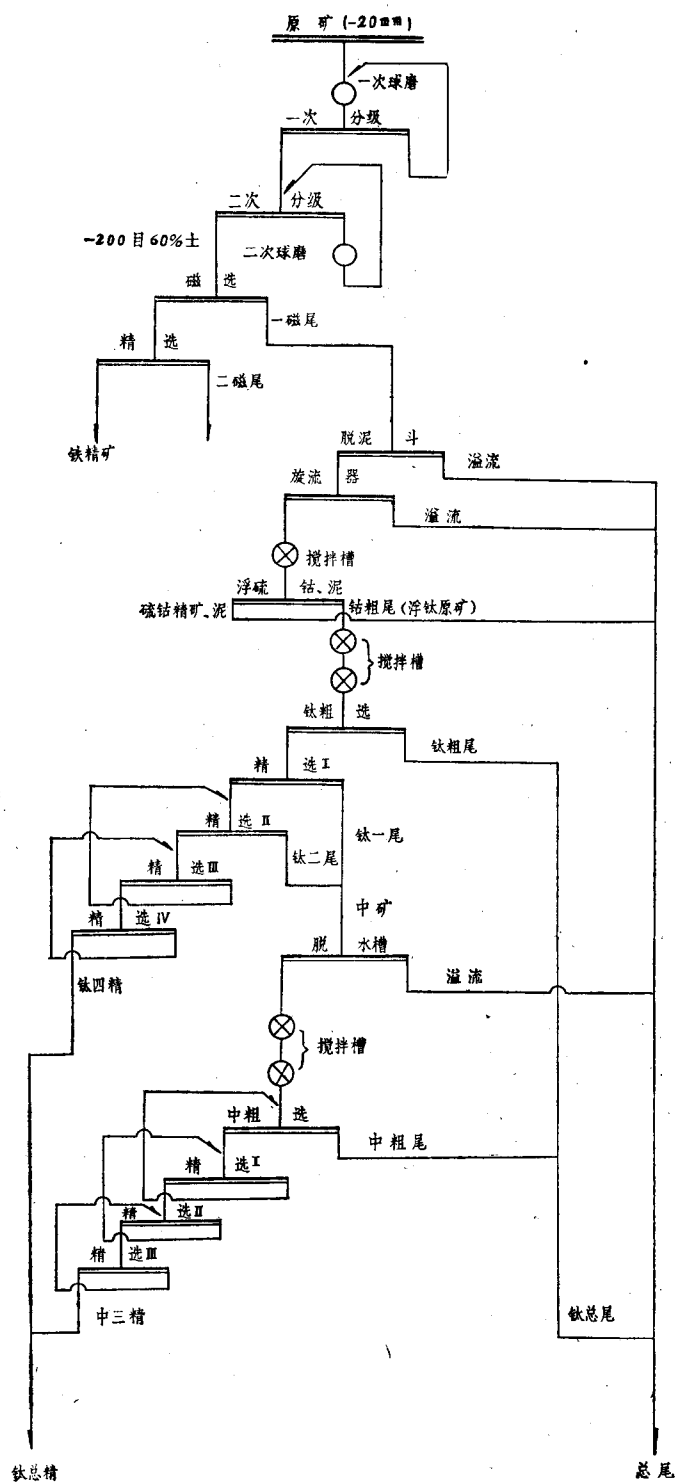


图 2 工业性试验流程图

(二) 工业性试验流程

工业性试验原则流程如图 2 所示。

(三) 工业性试验结果

平均处理为10.3吨/时的连续三个班试验数质量流程图如图 3 所示。其药剂用量见表 3。在此以前,曾进行了处理量为6.1吨/时的连续九个班的稳定运转,也获得了良好结果。当处理量为10.3吨/时时,生产一吨钛精矿的药剂费用大约为53.04元(未计药剂运输费)。

表 3 处理量为10.3吨/时连续三个班的平均药剂用量

名 称	主 流 程				中 矿 再 选				合 计 用 量			
	硫酸	草酸	羧甲基纤维素	异羟肟酸	硫酸	草酸	羧甲基纤维素	异羟肟酸	硫酸	草酸	羧甲基纤维素	异羟肟酸
用量(克/吨磁尾)	10.29	220.0	88.7	437.0	57.5	44.5	34.2	91.8	160.4	264.5	122.9	528.8

工业试验结果表明,用异羟肟酸做捕收剂,两酸(硫酸,草酸)一素(羧甲基纤维素)做为调整剂的浮选新药剂制度,可以获得 TiO_2 品位大于48%的钛精矿,浮选作业回收率为54—56%,对磁尾的回收率为41—43%。

应当指出,由于操作方面的原因,工业性试验结果还存在一些问题,钛精矿的回收率不够高。经改进操作之后,该流程钛精矿的回收率会有显著提高。

三、结 语

实验室小型浮选试验和工业性浮选试验结果表明,用异羟肟酸作捕收剂,两酸一素为调整剂的新药剂制度,是浮选我国某地区钒钛磁铁矿中钛铁矿的有效浮选制度。它具有捕收性能高,选择性好,药耗低,指标稳定,精矿品位高和不使用氟化物等优点。为我国某地钒钛磁铁矿中钛铁矿的综合利用提供了一条新的选矿途径。

该流程可以获得 TiO_2 品位高于48%的钛精矿,作业回收率为54—56。

某钢厂含钒钢渣水法提钒试验(一)

——碳酸钠焙烧、碳酸化提钒条件试验

峨眉铁合金厂四车间

成都工学院稀冶专业308教研组

某钢厂含钒钢渣的含钙量很高,以CaO计达45—60%。若用常量的碳酸钠焙烧时,一部分钒经钠化为钒酸钠,而另一部分钒则变为钒酸钙。当用水浸取焙烧后的熟料,溶液的pH—12。熟料中原有的钒酸钙不溶于水;在焙烧过程中生成的NaVO₃或V₂O₅溶解于碱性溶液后,遇到溶液中游离的钙离子,又可生成钒酸钙,可溶钒大为减少。

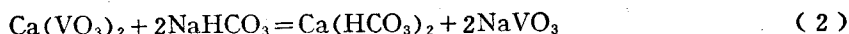
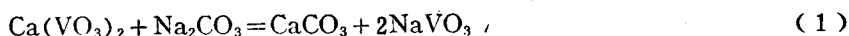
我们曾用试剂的V₂O₅及CaO制备出钒酸钙,然后用Na₂CO₃、NaHCO₃溶液浸取,或在水溶液中通CO₂,均可将钒酸钙中的钒几乎定量地转化为可溶钒。

按文献记载,钒酸钙有三种(表1)。

为了方便,钒酸钙的分子式均以Ca(VO₃)₂表示,它可被Na₂CO₃、NaHCO₃或通CO₂溶解。反应式如下:

表 1 各种钒酸钙的组成

组 成	熔 点 (°C)
CaO·V ₂ O ₅ 或CaV ₂ O ₈ ·Ca(VO ₃) ₂	778
2CaO·V ₂ O ₅ 或Ca ₂ V ₂ O ₇	1015
3CaO·V ₂ O ₅ 或Ca ₃ V ₂ O ₈	1380



上述反应式中VO₃⁻,实际上随溶液pH值而呈各相应之离子状态,当pH值较大时呈VO₄³⁻。

这样,经过上述的焙烧、浸取,钢渣中的钒便有相当部分进入溶液。滤去残渣,滤液经酸化处理,钒即以“红饼”的形式沉淀出来。下面分别论述各过程。

一 焙烧温度及纯碱的用量

实验结果见表2及图1。纯碱的质量较差,经分析其成分为Na₂CO₃ 52.28%, NaHCO₃ 27.01%,其余为水分及杂质。焙烧时,NaHCO₃分解为Na₂CO₃,则27.01%的NaHCO₃折合为17.04%的Na₂CO₃。共相当于含Na₂CO₃ 69.32%。为了便于对照,同时列出折合为工业二级品纯碱所需的量。

焙烧在箱式炉中进行,均为2小时。由于没有找到一种测定焙烧转化率的可靠方法,只好固定浸取条件,以测定钒的转化浸取率。浸取条件为:溶液的温度保持在70±5℃,通

表 2 试 验 用 钢 渣 含 V_2O_5 5.88%

试 验 号	纯 碱 配 料 比 100:X		焙 烧 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	钒的转化浸取率
	现用的纯碱*	折算为工业品二级**		
9A1	14	9.9	950	46.8
2	18	12.8	950	56.7
3	22	15.5	950	61.6
4	26	18.4	950	64.3
5	30	21.2	950	70.2
6	0	—	1000	2.6
6	14	9.9	1000	49.52
7	18	12.8	1000	63.57
7'	18+	18.4	1000	76.68
8	22	15.5	1000	67.13
9	26	18.4	1000	78.63
10	30	12.2	1000	80.32
0'	0	—	1050	4.12
11	14	9.9	1050	34.83
12	18	12.8	1050	57.75
13	22	15.5	1050	68.57
14	26	18.4	1050	72.74
15	30	21.2	1050	75.32
16	14	9.9	1100	34.8
17	18	12.8	1100	43.5
18	22	15.5	1100	46.1
19	26	18.4	1100	58.8
20	30	21.2	1100	62.8

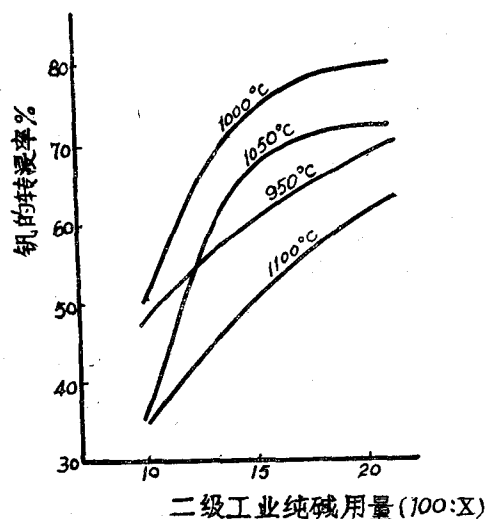
* 含 Na_2CO_3 52.28%, NaHCO_3 27.01%。共折合含 Na_2CO_3 69.32%。** 国家标准210 GB—63纯碱工业品二级含 Na_2CO_3 98%。+ 化学纯试剂含 Na_2CO_3 99.8%。

图 1 钒转浸取率与纯碱用量关系

 CO_2 至 $\text{pH}=8-9$ 。实验结果表明,焙烧温度以 1000°C 较佳。钒的转浸率随 Na_2CO_3 的用量增加而上升,但不是直线关系,当纯碱的用量(以工业二级品计)超过15%以后,上升缓慢。

根据物相鉴定,钢渣中的含钒物相为硅酸三钙、 $\text{Ca}_3(\text{Ti},\text{V})_2\text{O}_7$ 、镁-方铁矿、硅钒酸钙,与纯碱混匀焙烧后,产生了新生物: Na_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 FeO ……的混熔物。经浸取后,残渣中余钒的物相为 $\text{Ca}_3(\text{Ti},\text{V})_2\text{O}_7$,其他含钒矿物已分解转化,钒已转入溶液中,唯 $\text{Ca}_3(\text{Ti},\text{V})_2\text{O}_7$ 在焙烧过程中分解尚不完全,是造成钒的焙烧转化率不能进一步提高的主要原因。

二、浸 取

从钒酸钙浸取钒有多种方式。如碳酸钠溶液浸取；碳酸氢钠溶液浸取；碳酸氢钠溶液中同时通 CO_2 浸取；水溶液中通 CO_2 浸取。对此四种方式，我们进行了下述实验：

用碳酸钠溶液浸取。 Na_2CO_3 溶液的浓度为5%，固：液=1：5，煮沸15分钟。钒的转浸率与水溶液中通 CO_2 的结果相近。用碳酸钠溶液浸取，操作简便，可完全利用现有钒厂的生产设备，不需增加新的装置。但这种方法有缺陷：不仅碳酸钠的消耗量很大；还由于纯碱与钢渣焙烧后，水溶液本身的游离碱已较多，这时又加入大量的 Na_2CO_3 ，则溶液的含碱量更大，在下一步酸沉淀中，就要加入更多的酸来中和。既增加酸耗量；同时生成了过多的 Na_2SO_4 ，对 V_2O_5 的沉淀不利。据观察，用碳酸钠浸取后的溶液中杂质较多，这对于 V_2O_5 的沉淀率及红饼的纯度均有妨碍。

用 NaHCO_3 溶液或同时通入 CO_2 浸取钒，同样要消耗大量的碳酸氢钠，而钒的转浸率并不很高。

往水溶液中通 CO_2 可以避免上述缺点，而且 CO_2 易于获得，成本较低。只是在生产过程中，需增加一套产生或处理 CO_2 的设备以及通 CO_2 使溶液碳酸化的装置。

碳酸化时的温度及碳酸化的程度，对钒的转浸率有很大的影响，弄清这些问题和反应机理，对稳定钒的转浸率，至关重要。

（一）温度的影响

取同一种焙烧熟料，在不同温度的水溶液中通入 CO_2 。未通 CO_2 前的 $\text{pH}=12$ ，随着 CO_2 通入， pH 值逐渐下降，实验结果如表3所示，可以大致看出一个趋势：温度过低时，钒的浸出率剧降；当温度 $>85^\circ\text{C}$ ，钒的浸出率也略为下降。溶液的温度为 $70\pm 5^\circ\text{C}$ ，钒的浸出率较高。本想控制溶液最终的 pH 为同一值，但实际上很难做到。因停止通气后， CO_2 逸出， pH 值要回升。

同时还发现，当温度较高时，尽管通入 CO_2 的流量较大，但 pH 值下降很慢， CO_2 的利用率显著下降，这可能是由于溶液的温度升高，气体溶解度小， CO_2 很快逸出之故；当溶液的温度过低，在同样条件下通入 CO_2 ， pH 值迅速下降，滤液略经静置，即出现严重的混浊，钒的浸出率较低。

表 3

溶液的温度 $^\circ\text{C}$	溶液最终的 pH	钒的转浸率%	溶液的温度 $^\circ\text{C}$	溶液最终的 pH	钒的转浸率%
11 (室温)	7.5	40.5	65—75	8.6	74.9
42—48	8.1	67.6	68—72	8.3	74.2
62—64	8.3	72.5	80—85	8.5	71.4

（二）碳酸化程度的影响

由于通入溶液的 CO_2 不能全部起反应，总会有相当部分排空。 CO_2 的反应率除受溶液温度影响外，还取决于 CO_2 与固、液相接触的状况（如 CO_2 气体喷嘴形式、搅拌情况等）等参数。所以不能单纯以通入 CO_2 的量来表示溶液碳酸化的程度。我们发现：随着碳酸化

的不断进行, 溶液pH逐渐下降; 与溶液起反应的 CO_2 愈多, 则溶液pH的下降愈显著。故可用溶液的pH值表征与溶液起反应的 CO_2 的数量。

为了弄清 CO_2 参予反应的量(以溶液的pH为标志)与钒转浸率的关系, 我们进行了一组实验: 取0.4公斤焙烧熟料溶于2.2升水中, 溶液的温度控制在 $60 \pm 5^\circ\text{C}$, 然后经湿式流量计通入 CO_2 , pH即逐渐下降。每5分钟用pH计测定溶液的酸度, 并抽取2毫升溶液测定其含钒浓度, 计算出钒的转浸率, 由于溶液的总体积为2.2升, 抽出2毫升, 对溶液总体积的影响可忽略不计。

实验结果见表4及图2。当 $\text{pH}=8-9$ 时, 钒的转浸率出现一峰值。当 $\text{pH}<8$, 钒的转浸率下降, 继续通入 CO_2 , 溶液的pH值及钒的转浸率几乎为一恒定值。

表 4

序 号	时间 (分)	通入的 CO_2 (升、累计)	溶液的pH值	溶液含钒浓度 V_2O_5 克/升	钒的转浸率%
1	0	0.0	11.80		
2	5	8.5	11.08	5.067	60.85
3	10	16.0	10.30	5.511	65.50
4	15	23.5	9.70	5.761	67.90
5	20	30.0	9.20	6.924	80.00
6	25	36.5	9.09	7.319	83.90
7	30	41.5	8.66	7.544	86.20
8	35	46.5	8.29	7.713	87.9
9	40	52.0	7.88	7.226	82.9
10	45	57.5	7.50	7.074	81.4
11	50	63.0	7.40	6.963	80.5
12	55	69.5	7.25	7.037	81.1
13	60	76.0	7.20	6.831	79.0
14	65	83.0	7.21	6.719	77.8
15	70	90.5	7.20	6.531	75.8
16	75	98.0	7.16	6.474	75.1

同时观察到 $\text{pH}<8$ 的滤液, 当停止通 CO_2 , 滤液略经放置, 即出现较严重的混浊和沉淀。此沉淀经分析为 CaCO_3 与 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 的混合物。很显然, 溶液中的钙含量对钒的浸出率有影响。

(三) 溶液中钙含量的影响

取同一熟料通入 CO_2 使溶液达到不同的pH值, 然后测定滤液中的钙含量(以 CaO 表示)及钒的转浸率。结果如表5及图3所示。从图3可见, 当溶液的 $\text{pH}=8-9$, 钒的转浸率出现峰值; 而溶液中的钙含量恰好相反, 显示一低谷, 峰与谷相对应。溶液中的钙含量愈低, 则钒的转浸率愈高; 其逆亦真。

(四) 反应机理的探讨

含钒钢渣系工艺岩石, 成分复杂, 我们仅探讨通 CO_2 时与提钒紧密有关的反应。

根据物相鉴定, 钢渣与纯碱焙烧后, 产生了新生物, 即 Na_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 FeO ……的混合物。可能由于隐晶玻璃质的掩蔽, 未观察到单独的 NaVO_3 、 Na_3VO_4 、 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 晶体存在, 但从焙烧后的熟料, 若仅用水直接浸取, 可溶钒仍可达20—30%,

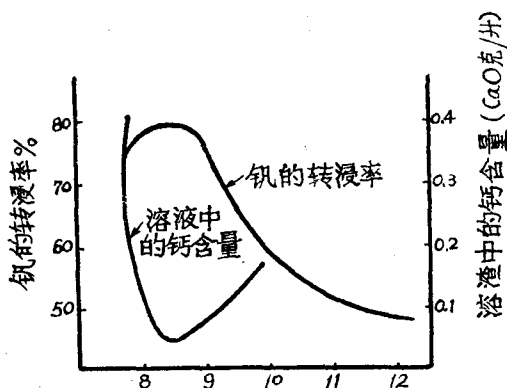


图 2 钒的转浸率与时间的关系

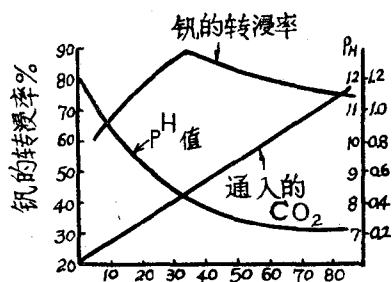


图 3 钒的转浸率与pH的关系

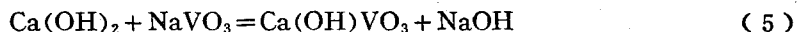
表 5

溶液的pH	溶液中的含钙量 (以CaO克/升表示)	钒的转浸率%	溶液的pH	溶液中的含钙量 (以CaO克/升表示)	钒的转浸率%
>12		48.29	8.4	0.0408	80.48
10.1		59.17	8.2	0.0305	63.65
9.6	0.1327	59.84	8.2	0.0977	77.32
9.1	0.0687	75.56	8.0	0.0977	78.09
9.0	0.0766	74.06	7.8	0.4110	73.64
8.6	0.0758	80.04			

说明在焙烧熟料中有钒酸钠或 V_2O_5 存在。前者溶于水，后者与游离碱生成钒酸钠。

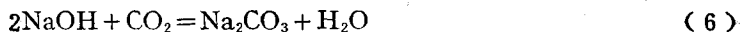


在水溶液中另一部分钒生成难溶的 $Ca(OH)VO_3$ 。

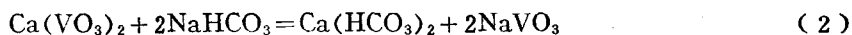
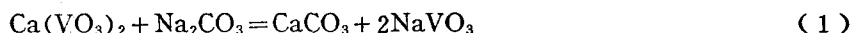
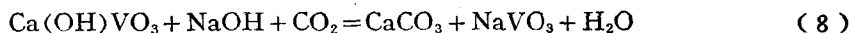


根据焙烧熟料水浸残渣的物相鉴定表明，残渣中除有未分解的 $Ca_3(V, Ti)_2O_7$ 外，还有 $Ca(OH)VO_3$ ，同时从 CaO 与钒结合的特点考虑，在焙烧熟料中很可能有 $Ca(VO_3)_2$ 存在， $Ca(OH)VO_3$ 与 $Ca(VO_3)_2$ 的存在可能是通 CO_2 后可溶钒剧增的根本原因。

当焙烧熟料与水掺和，并通入 CO_2 ，即发生一系列反应，首先是 CO_2 与 $NaOH$ 中和



故刚开始通 CO_2 时，溶液的 pH 剧降（图 2），同时生成了大量的 Na_2CO_3 与 $NaHCO_3$ ，随之将钒酸钙等中的钒浸取出来，钒的转浸率上升，逐渐达到峰值。



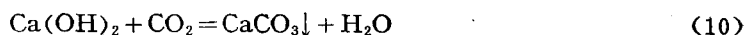
这样，对钒酸钙的浸取实际上包括了前述从钒酸钙提钒的四种形式。

从表 5 可知，溶液中钙离子增多时，对提钒不利。钙离子的主要来源有二：钒酸钙溶

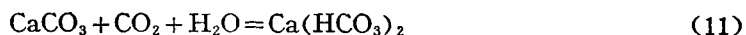
解时要生成 Ca^{2+} (式2—3); 熟料中含有游离的氧化钙, 与水接触后, 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



这些 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 生成 CaCO_3 沉淀:



若继续通入 CO_2 , 则 CaCO_3 又溶解:



这样, 溶液中的 Ca^{2+} 大增, 与刚溶浸出来的 VO_3^- 结合为 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 沉淀。



于是钒的转浸率开始下降。但新生成的 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 又可被 CO_2 、 NaHCO_3 等转化为 VO_3^- 。 VO_3^- 的生成和钒酸钙沉淀之间达到动态平衡, 故钒的转浸率趋于恒定 (图2)。

为了提高钒的浸出率, 应尽量抑制溶液中 Ca^{2+} 的浓度。

1. 溶液中的 Ca^{2+} 主要由 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 解离而来, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 在水溶液中的溶解度较大。在低温时稳定, 当温度升高或近沸时, 式(11)向逆方向进行, 又分解为 CaCO_3 , 故 Ca^{2+} 浓度大为降低。这也就解释了为什么溶液的温度过低时, 钒的转浸率要下降 (表3); 但溶液的温度过高, CO_2 的反应率要下降。根据实验, 温度以 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 为宜。

2. 通 CO_2 要适可而止, 如通得过多, 最易使 CaCO_3 溶解—沉淀—溶解, 如此反复循环, 无效地消耗 CO_2 。根据实验, 通 CO_2 至溶液的 $\text{pH}=8-9$ 为度。

三、 V_2O_5 的 沉 淀

现采用酸化浸出液, 沉淀出 V_2O_5 。影响沉淀的因素有溶液的 pH 值、温度、含钒浓度、杂质含量、沉淀的时间、搅拌情况、酸化剂等。参照现行生产的成熟经验, 并尽量与现有工艺设备和操作条件相近。我们着重研究了 pH 的影响。

溶液的温度控制在 $90-95^\circ\text{C}$ (在水浴锅内加热); 沉淀时间4小时; 间断人工搅拌, 为避免溶液蒸发, 在容器上覆盖表皿; 溶液的用量为0.25升, 含 V_2O_5 12.8克/升, 酸化剂用1:1 H_2SO_4 , 测定酸度用PHS—29A型 pH 计。实验结果见表6, 以 $\text{pH}=1.8-2.3$ 时较佳。

通 CO_2 浸取时, 溶液的 $\text{pH}=8-9$, 这正是除硅、铅的理想酸度。经分析: 经两次循环

表 6

溶 液 的 pH 值		上 清 液 的 含 钒 量 V_2O_5 克/升	钒 的 沉 淀 率 %
沉 淀 前	沉 淀 后		
1.18	1.15	3.135	75.50
1.55	1.50	2.120	83.44
1.70	1.64	1.360	89.36
1.96	2.00	0.990	92.27
2.23	2.30	0.859	93.30
2.45	2.60	1.175	90.82
3.05	4.20	2.855	77.55

浸取的溶液中仅含 SiO_2 0.52克/升； CaO 0.011克/升，又由于浸取时溶液中含有相当量的 Ca^{2+} ，最宜除磷（将磷酸根沉淀为磷酸钙），因此溶液中含磷量亦低，故不再作除杂质处理，红饼中含 $\text{V}_2\text{O}_5 > 80\%$ 。

四、结 论

某钢厂含钒钢渣与 Na_2CO_3 焙烧、碳酸化浸取提钒的最佳条件如下：

焙烧 钢渣与纯碱（二级工业品，含 Na_2CO_3 98%）的配料比为 100:15，焙烧温度约 1000°C ，焙烧时间 2 小时。

浸取 固:水=1:5，温度 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 通 CO_2 至 $\text{pH}=8-9$ 。

沉淀 溶液的温度 $90-95^\circ\text{C}$ ，用 H_2SO_4 酸化至 $\text{pH}=1.8-2.3$ ，保温、过滤，红饼的纯度 $> 80\%$ ，钒的总回收率可达 70%。

据物相鉴定，浸出渣中余钒的物相为 $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{V})_2\text{O}_7$ ，为了提高钒的回收率，可考虑在焙烧前将钢渣粉碎得更细。