

低价钒溶液中铁(II)和钒(IV)、铬(III)的 分离及莫尔盐的制备

殷仁涛, 罗冬梅, 陈良, 翁定崧, 肖海兵, 梁斌, 王正豪

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 本文以钒渣提取低价钒过程中得到的含低价钒、铬和铁浸出液为研究对象, 将真空冷却法应用于钒铁分离, 铁从浸出液中以莫尔盐结晶析出, 实现了铁与低价态钒、铬的高效分离并制备了莫尔盐。探究了pH值、硫酸铵添加量、反应时间、结晶时间对钒铁结晶分离行为的影响。结果表明, 在真空度0.08 MPa, pH值为2.5, 硫酸铵添加量(以 $n(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/n(\text{FeSO}_4)$ 计)为1.2, 反应140 min, 结晶36 h的条件下, 铁的去除率达86.42%, 钒的损失率仅为0.52%, 铬的损失率为1.64%, 获得了纯度为99.23%的莫尔盐产品。

关键词: 钒渣; 低价钒; 结晶; 硫酸亚铁铵

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.010

中图分类号: TD951; TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0053-06

钒是重要的有色金属元素, 广泛应用于化工、冶金、材料、航天等领域。钒钛磁铁矿冶炼过程产生的钒渣是提钒的主要原料, 其中的钒通常与铁、铬一起赋存于尖晶石相当中^[1]。在研究组已经开展的钒渣直接制备低价钒研究中, 大量的 Fe^{2+} 伴随 VO^{2+} 和 Cr^{3+} 一同进入了溶液, 为制备纯度较高的钒产品, 溶液中铁必须去除^[2]。

已报道的从含钒酸性溶液分离钒、铁的方法中, 主要包括化学沉淀、溶剂萃取和离子交换等^[3]。其中溶剂萃取法最为广泛应用于钒、铁的分离, N235作为一种阴离子萃取剂能够选择性的从含钒酸浸液中萃取钒(V)而不萃取铁(III)^[4], 但需要严格控制溶液的pH值范围, 以防止钒(V)转化为 VO_2^+ 的形式。不同于阴离子萃取剂, P204、P507等有机磷酸类萃取剂对钒、铁的萃取顺序为: $\text{Fe}^{3+}>\text{VO}^{2+}>\text{VO}_2^+>\text{Fe}^{2+}$ ^[5]。为了防止铁(III)与钒被共萃, 常需要加入还原剂将铁(III)还原为铁(II), 或通过添加络合剂使铁(III)被络合成不易被萃取的大分子络合物, 虽然可以有效降低铁的萃取率, 但同时钒的损失也较大。

结晶是工业生产中常见的单元操作, 能够从多组分溶液中对某单一组分进行分离与提纯。以莫尔盐晶体或七水硫酸亚铁晶体的形式从溶液中结晶除铁已有过相关报道。硫酸亚铁结晶法主要应用于硫酸法生产钛白粉的过程中, 所得高纯度的硫酸亚铁可以用于生产电池级磷酸铁^[6]。邬建辉等人利用结晶法使铬铁合金浸出液中的铁、铬先后以莫尔盐、铬铵钒的形式分别结晶出来, 铬、铁分离效果较佳^[7]。由于溶解度的差异, 七水硫酸亚铁结晶除铁的效果相较于莫尔盐较差。莫尔盐又名硫酸亚铁铵, 化学式为 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 是一种浅绿色单斜晶体。其用途广泛, 常在化学分析中用作标准物质, 也是工业废水处理中常见的混凝剂, 在农业上可用于生产复合肥料施用于缺铁性土壤^[8-9]。

本文利用莫尔盐溶解度随温度降低而减小的特性, 将真空冷却法应用于莫尔盐结晶回收钒渣浸出液中的铁, 分离溶液中重金属杂质, 实现资源的有效回收与利用。主要考查了pH值、硫酸铵用量、反应时间、结晶时间等因素对莫尔盐结晶

收稿日期: 2022-02-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(NSFC51774205)

作者简介: 殷仁涛(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物资源绿色综合利用。

通信作者: 王正豪(1995-), 男, 博士, 主要从事资源回收和储能材料开发。

率以及钒、铬损失的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验中所用钒渣由攀枝花钢铁集团公司提供，经由钒渣提取低价态钒过程中得到的硫酸溶液主要含铁、钒、铬以及少量的钛，各元素浓度见表 1。由于浸出过程中没有强氧化剂的加入，浸出液中钒、铬和铁均为低价，分别以 VO^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 的形式存在。

表 1 浸出液中的主要元素及其含量/(g·t⁻¹)

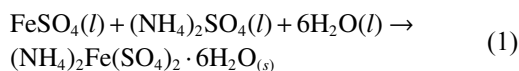
Table 1 Main chemical compositions in leaching solution

Cr	Fe	V	Ti
1.045	14.890	4.792	0.044

1.2 实验方法及原理

取适量钒渣浸出液于 100 mL 烧杯中，加入一定量的硫酸铵搅拌至完全溶解，此过程中用 2 M H_2SO_4 和浓氨水调节溶液 pH 值。随后，将浸出液转移至结晶皿中，于恒温水浴锅中静置反应。在预设温度下反应一段时间后，放入真空干燥箱内进行真空冷却，调整箱内真空度为 0.08 MPa。放置数小时后，结晶从溶液中析出，通过循环水真空泵抽滤、冰水洗涤后，得到晶体和结晶后液，最后对结晶后液和晶体进行分析与表征。

莫尔盐法除铁化学反应式：



1.3 分析与表征

使用 pH 计 (PHSJ-4F) 测量 pH 值，用硫酸亚铁铵滴定法测定钒的浓度，重铬酸钾滴定法测定铁的浓度，用 ICP-OES(ICAP7400) 分析铬的浓度。使用 X 射线衍射仪 (XRD6100) 测定晶体物相组成，热分析实验仪 (HTC-2) 对晶体进行热分析。

2 结果与讨论

2.1 结晶方式的影响

在结晶 pH 值为 2.5、硫酸铵与铁的摩尔比为 1.5、反应温度为 70℃、反应时间为 2.5 h、结晶时间为 24 h 的条件下探索了不同结晶方式对莫尔盐法除铁的影响，实验结果见图 1，对比真空结晶至室温 (25℃) 和自然冷却结晶至室温两种结晶方

式，铁的结晶率相差不大，但是真空结晶条件下钒、铬的损失更小，所得到的莫尔盐晶体夹带的杂质也更少。这是由于在自然冷却条件下降温速率快，晶体形成过快且出现聚结现象，易出现夹带杂质、包藏母液等情况^[10]。而真空条件下降温速率小，虽然晶体生长速度慢，结晶时间较长，但携带杂质少，所得晶体更纯，故后续结晶实验选择在真空条件下进行。另外，在室温真空结晶 12 h 后再于 5℃ 下低温强化 12 h 的方法中，先将浸出液在真空箱中结晶 12 h，待生长出晶粒后，再将结晶皿放置于 5℃ 的冰箱中继续静置 12 h。从图 1 中可知低温条件能有效强化结晶过程，铁的去除率可达 92.9%，但控制低温条件能耗高，后续结晶过程选择在室温下进行。

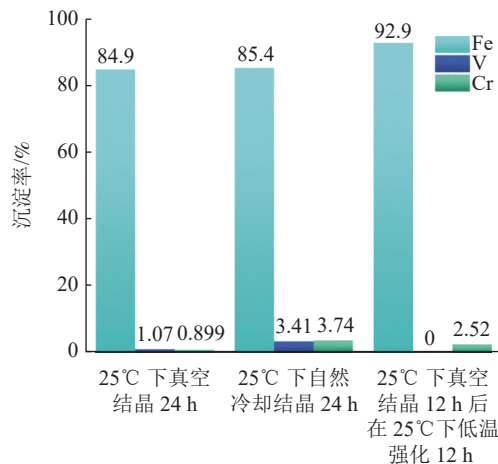


图 1 结晶方式的影响
Fig.1 Effect of crystallization methods

2.2 初始 pH 值的影响

在硫酸铵与铁的摩尔比为 1.0、反应温度为 70℃、反应时间为 120 min、结晶时间为 24 h 的条件下探索了浸出液初始 pH 值对莫尔盐结晶除铁的影响。从图 2(a) 中可以看出，随着浸出液初始 pH 值的升高，铁的结晶率上升。当初始 pH 值从 0.5 上升至 2.5 时，Fe 的结晶率由 54.23% 上升至 76.83%，钒、铬的损失率大幅降低。这是由于在低 pH 值环境中得到的莫尔盐晶体粒径小且易发生聚结，携带杂质多，造成钒、铬损失较多。用氨水调节 pH 值的过程中，随着 pH 值的上升，得到的莫尔盐晶体尺寸大且分布均匀。同时，铵根的同离子效应使得莫尔盐的溶解度降低，铁的结晶率上升。图 2(b) 中显示了不同初始 pH 值下结晶产物的 XRD 图谱，由 XRD 分析可知，结晶产物中

主要物相为 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，但在初始 pH 值分别为 0.5 和 1.0 时，均出现了较强的杂峰，表明在此条件下结晶效果较差，所得莫尔盐结晶杂质

含量较高。所以，结晶过程中初始 pH 值调节为 2.5 左右较为适宜。

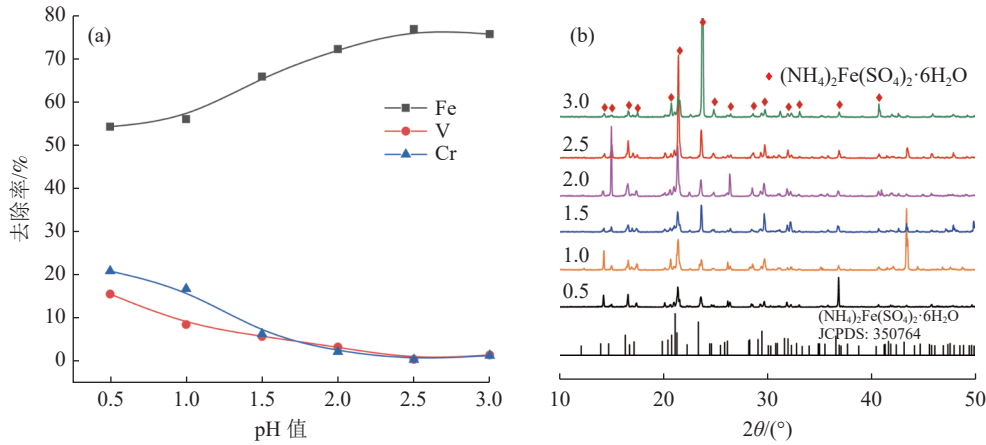


图2 (a) pH 值对莫尔盐结晶除铁的影响；(b) 不同 pH 值下结晶产物的 XRD
Fig.2 (a) Effect of pH value on iron removal by mohr's salt crystallization; (b) XRD patterns of crystallized products at different pH values

2.3 反应时间的影响

在 pH 值为 2.5、硫酸铵与铁的摩尔比为 1.0、反应温度为 70°C 、结晶时间为 24 h 的条件下探索了反应时间对莫尔盐结晶除铁的影响。由图 3(a) 可知，随着反应时间从 80 min 增加到 140 min，铁的去除率从 60% 上升至 81.46%，其余金属离子的浓度则没有明显的变化，损失率均维持在较低的水平。然而，继续延长反应时间至 160 min 时，虽然铁的去除率进一步上升，其余金属离子的损失率也进一步增加，此时钒、铬的损失率分别为 5.79% 和 14.37%。这是由于蒸发时间过长导致溶液过饱和度过高，提前形成大量晶核而造成钒、

铬被夹带而损失。图 3(b) 中显示了不同反应时间下结晶产物的 XRD 图谱，由 XRD 分析可知，在反应时间为 80~140 min 之间时，结晶产物均是 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物相，但随着反应时间增加，结晶产物的衍射峰强度有所增加。当反应时间为 160 min 时，其结晶产物的衍射峰明显向大角度方向发生偏移，可能是晶体中掺入了其他杂质离子所致。由此，后续结晶实验中选择 140 min 作为反应时间为宜。

2.4 硫酸铵用量的影响

在 pH 值为 2.5、反应时间为 140 min、反应温度为 70°C 、结晶时间为 24 h 的条件下探索了硫酸

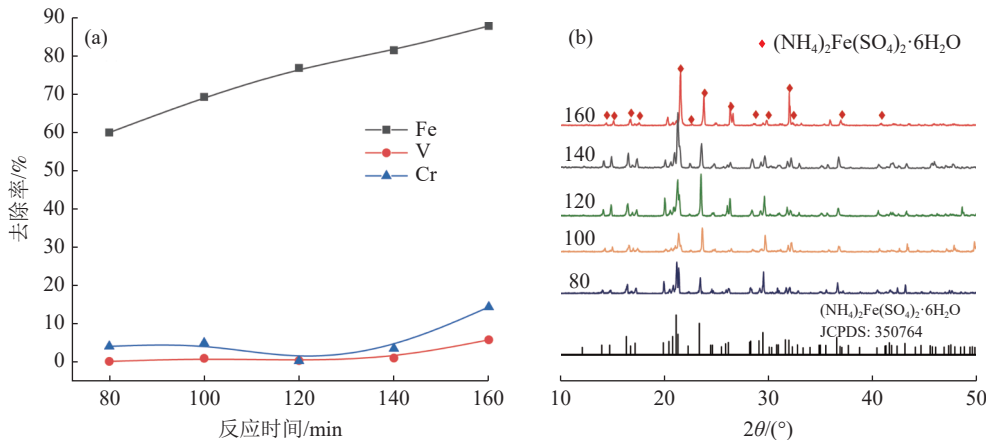


图3 (a) 反应时间对莫尔盐结晶除铁的影响；(b) 不同反应时间下结晶产物的 XRD
Fig.3 (a) Effect of reaction time on iron removal by mohr's salt crystallization; (b) XRD patterns of crystallized products at different reaction time

铵用量对莫尔盐结晶除铁的影响。由图 4(a) 可知, 当硫酸铵与铁的摩尔比从 1.0 上升至 1.2 时, 铁的结晶率从 76.83% 上升至 81.07%, 继续增加硫酸铵的用量, 铁的结晶率没有明显增加。在硫酸铵用量的研究范围内, 钒和铬的损失率均维持在很低的水平。由此, 后续结晶实验中控制硫酸铵

与铁的摩尔比为 1.2 为宜。图 4(b) 中显示了不同硫酸铵用量下结晶产物的 XRD, 由 XRD 分析可知, 不同硫酸铵用量下得到的结晶产物中, 其主要物相均是 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 且随着硫酸铵用量的增加, 晶体的衍射峰强度逐渐增强。

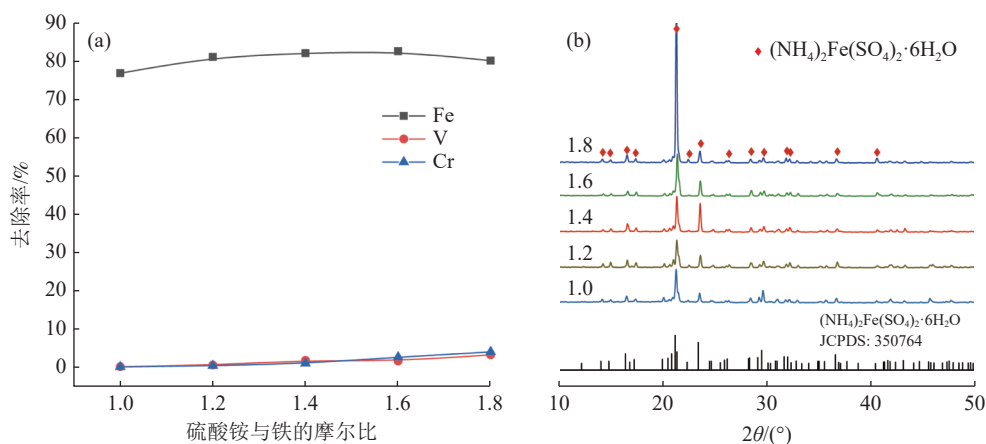


图 4 (a) 硫酸铵用量对莫尔盐结晶除铁的影响; (b) 不同硫酸铵用量下结晶产物的 XRD
Fig.4 (a) Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ amount on iron removal by Mohr's salt crystallization; (b) XRD patterns of crystallized products at different $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ amount

2.5 结晶时间的影响

结晶时间对于结晶过程而言是一个至关重要的因素。理论上, 延长结晶时间, 溶液体系逐渐趋于结晶-溶解平衡, 析出晶体越多, 目标金属离子的结晶率也越高, 但时间成本的增加不利于大规模的批量生产。在 pH 值为 2.5、硫酸铵与铁的摩尔比为 1.2、70°C 下反应 140 min 的条件下探索了结晶时间对莫尔盐结晶除铁的影响。由图 5(a) 可知, 当结晶时间从 6 h 上升至 24 h 时, 铁的结晶率从 50.15% 上升至 81.07%, 在此过程中钒、铬

的损失率均维持在一个较低的水平。继续延长结晶时间至 36 h, 铁的结晶率上升至 87.42%, 此时钒、铬的损失只有轻微上升。图 5(b) 中显示了不同结晶时间下结晶产物的 XRD 图谱, 由 XRD 分析可知, 得到的结晶产物中, 其主要物相均是 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 随着结晶时间的延长, 出现了 $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰, 且实验中观察到有紫色晶体析出, 对结晶 48 h 后析出的紫色晶体进行 XRD 分析 (图 6), 除了 $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰之外并无其他杂峰, 表明紫色晶

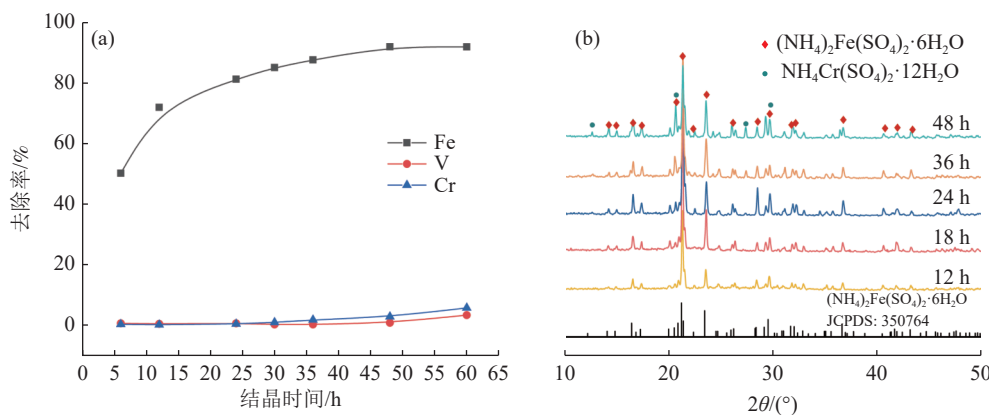


图 5 (a) 结晶时间对莫尔盐结晶除铁的影响; (b) 不同结晶时间下结晶产物的 XRD
Fig.5 (a) Effect of crystallization time on iron removal by Mohr's salt crystallization; (b) XRD patterns of crystallized products at different crystallization time

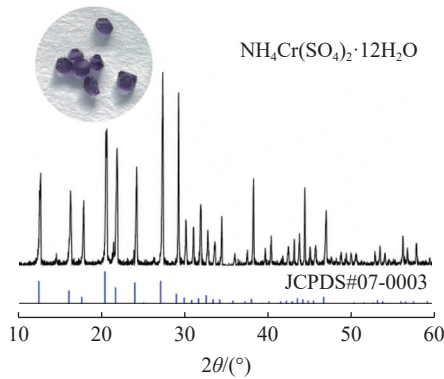


图6 结晶48 h下紫色结晶的XRD
Fig.6 XRD pattern of purple crystals at 48 h of crystallization time

体为铬铵矾晶体。相较于莫尔盐，铬铵矾析晶过程长，在结晶超过36 h后才会有少量铬铵矾晶体析出。因此，增加结晶时间后铁的结晶率虽有所上升，同时铬也以结晶的形式从溶液中析出并长

大。综合考虑，后续结晶实验中选择结晶时间为36 h为宜。

综上所述，最佳的结晶条件为pH值为2.5、反应温度为70℃、反应时间为140 min、结晶时间为36 h。在此条件下，进行了三组稳定实验，实验结果重现性较佳，此时铁的去除率达86.42%，钒的损失率仅为0.52%，铬的损失率为1.64%。

2.6 结晶产物的表征

对在较佳结晶条件下得到结晶产物进行XRD、热重分析，分析结果见图7。从图7(a)中XRD的分析谱图可以看出，除了 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的峰之外几乎没有其他杂峰，说明所得结晶产物物相单一。通过对结晶产物中的铁含量进行测定，所得结晶产物的纯度为99.23%。对结晶产物形貌进行观察(图7(b))，发现结晶颗粒尺寸较大，多为六方晶型，但形貌、大小并不均一。

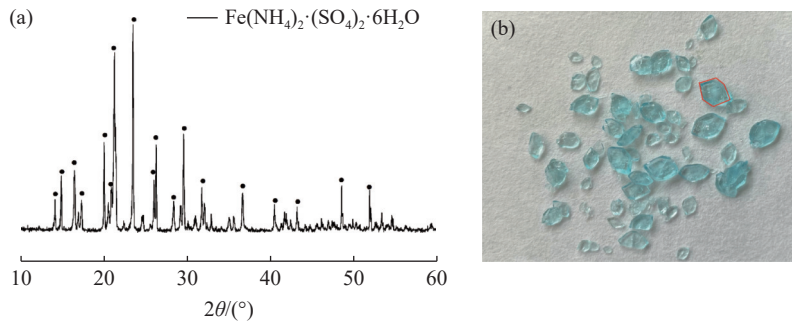


图7 (a) 结晶产物XRD; (b) 结晶产物形貌
Fig.7 (a) XRD pattern of crystallized product; (b) Image of crystallized product

在氮气气氛下、升温速率为10℃/min的条件下研究了结晶产物和纯莫尔盐的热分解过程，图8(a)和图8(b)分别为结晶产物和纯莫尔盐的TG-DTA曲线，从图8(a)中可以看出，DTA曲线

在123℃处有一个强吸热峰，对应TG曲线的失重率为27.67%，与失去6个结晶水的理论值27.56%吻合，表明其失水过程是一步完成的^[11]。在250~500℃之间DTA曲线有4个吸热峰，对应TG曲

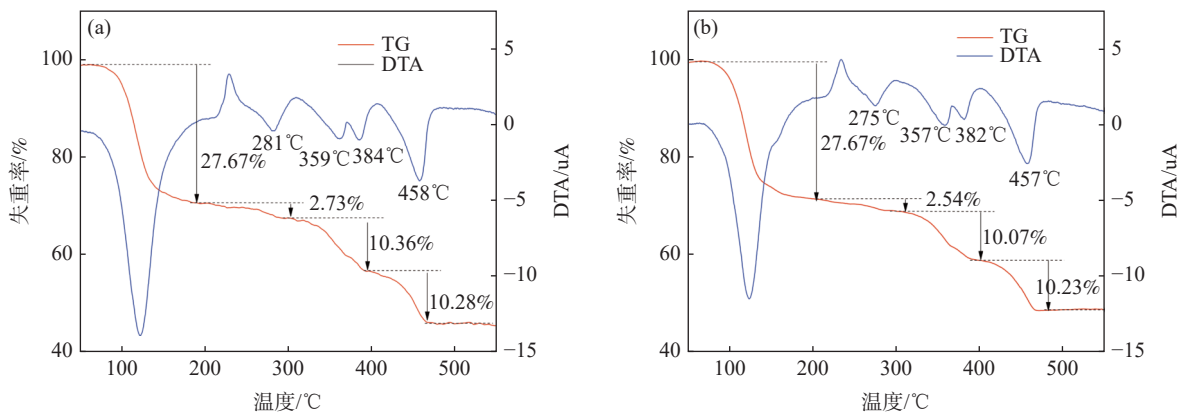


图8 (a) 结晶产物TG-DTA; (b) 纯莫尔盐TG-DTA
Fig.8 (a) TG-DTA diagram of crystallized product; (b) Pure Mohr's salt TG-DTA

线上四个连续阶段的失重过程,表明硫酸亚铁铵的分解是一个多步的过程。对比结晶产物和纯莫尔盐的 TG-DTA 曲线,各阶段变化基本一致,进一步说明结晶产物纯度很高。

3 结 论

用真空莫尔盐法从钒渣浸出液中除铁,获得了高纯度的莫尔盐产品,且除铁过程中钒、铬的损失率极低。在较佳条件为:真空度 0.08 MPa, pH 值 2.5、反应时间 140 min、反应温度 70℃、结晶时间 36 h 时,铁的去除率达 86.42%,钒的损失率仅为 0.52%,铬的损失率为 1.64%。该工艺可以实现低价钒浸出液中铁资源的有效利用。

参考文献:

- [1] 程倩,王明,宁新霞,等.从某低品位炭质钒矿石中酸浸-萃取-氨沉淀提钒实验研究[J].矿产综合利用,2021(3):17-21.
- CHENG Q, WANG M, NING X X, et al. Process of vanadium extraction from a Low-grade carbonaceous vanadium by acid leaching-extraction-ammonia precipitation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):17-21.
- [2] 叶国华,唐悦,左琪,等.叔胺 TOA 从含钒钢渣直接酸浸液中萃取除铁的研究[J].矿产保护与利用,2021,41(3):17-24.
- YE G H, TANG Y, ZUO Q, et al. Extracting vanadium over iron from direct acid leaching solution of V-bearing steel slag by solvent extraction with tertiary amine TOA[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3):17-24.
- [3] 胡艺博,叶国华,左琪,等.石煤钒矿酸浸液中萃取提钒的研究进展与前景[J].矿产综合利用,2020(1):10-15.
- HU Y B, YE G H, ZUO Q, et al. Research progress and prospect of extractants for vanadium from acid leaching solution of stone coal vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):10-15.
- [4] 孙颖,张廷安,吕国志,等.含钒酸性溶液阴离子萃取分离钒铁的研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(4):41-47.
- SUN Y, ZHANG T A, LV G Z, et al. Separation of vanadium

and iron from vanadium-bearing acidic solution by anion extraction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(4):41-47.

[5] 李丹,陈德胜,张国之,等.用萃取剂 P507 从盐酸浸出液中萃取分离钒与铁[J].过程工程学报,2017,17(6):1182-1187.

LI D, CHEN D S, ZHANG G Z, et al. Separation of vanadium(IV) from iron(II) in hydrochloric acid solution by solvent extraction with P507[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(6):1182-1187.

[6] 孟素芬.利用钛白副产物硫酸亚铁制备电池级磷酸铁的工艺研究[D].武汉:武汉工程大学,2019.

MENG S F. The Study on preparation of battery grade iron phosphate with titanium dioxide byproduct ferrous sulfate[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.

[7] 邬建辉,阳伦庄,湛菁,等.铬铁合金中的铬、铁分离研究[J].湿法冶金,2011,30(1):51-56.

WU J H, YANG L Z, ZHAN J, et al. Research on separation of chromium and iron in waste ferrochromium alloy[J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(1):51-56.

[8] 徐敏.硫酸亚铁铵制备实验的改进[J].当代化工,2015,44(1):37-38.

XU M. Improvement of preparation experiment of ammonium ferrous sulfate[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(1):37-38.

[9] 张兆麟,刘伟.钛白废酸和副产绿矾生产硫酸亚铁铵[J].环境保护,1993(6):39.

ZHANG Z L, LIU W. Production of ferrous ammonium sulfate from waste titanium dioxide and by-product green vitriol[J]. Environmental Protection, 1993(6):39.

[10] 丁绪淮,谈遵.工业结晶[M].北京:化学工业出版社,1985.

DING X H, TAN Q. Industrial crystallization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985.

[11] 钟国清,吴治先,白进伟.硫酸亚铁铵的绿色化制备与表征[J].实验室研究与探索,2015,34(2):4.

ZHONG G Q, WU Z X, BAI J W. Greening preparation and characterization of ammonium ferrous sulfate[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2015, 34(2):4.

(下转第 70 页)