

低钙镁石煤钒矿熟化浸出工艺研究^①

万洪强, 李静, 张丽芬, 罗豪, 田子瑜

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 针对低钙镁钒矿碱度低、二氧化硅含量高的特点, 采用硫酸熟化-水浸出工艺处理石煤钒矿, 考察了矿物粒度、硫酸用量、熟化温度、熟化时间等参数对钒浸出的影响。结果表明, 在矿石粒度-0.15 mm、硫酸用量 20%、熟化温度 120 °C、熟化时间 8.5 h 的优化条件下, 所得熟料在液固比 2:1、室温下水搅拌浸出 2 h, 钒浸出率达到了 88.6%。熟化过程矿物中包裹钒的云母结构得到高效解离, 并释放可溶性钒, 浸出液中硅含量低(0.08 g/L), 比直接酸浸或焙烧酸浸工艺中硅含量大幅降低, 对后续萃取工序非常有利。

关键词: 低钙镁石煤; 钒矿; 硫酸熟化; 浸出; 水浸

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.021

文章编号: 0253-6099(2023)05-0089-03

Curing and Leaching Technique for Vanadium Extraction from Low Calcium and Low Magnesium Stone Coal

WAN Hongqiang, LI Jing, ZHANG Lifeng, LUO Hao, TIAN Ziyu

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: As for a kind of low-calcium and low-magnesium stone coal featuring low alkalinity and high content of silica, a process of sulfuric acid curing followed by water leaching was adopted in an experiment, and the effects of grain size, sulfuric acid dosing, curing temperature and curing time on vanadium leaching were investigated. The results show that the leaching rate of vanadium reaches 88.6% when the raw ore with grain size of -0.15 mm was cured at 120 °C for 8.5 h by adding sulfuric acid at 20%, and then water leaching at the room temperature for 2 h with liquid and solid at a ratio of 2:1. During the curing process, the mica structure with the locked vanadium therein is effectively dissociated and soluble vanadium is released. It is shown that the leaching solution has a lower content of silicon (0.08 g/L), significantly reduced compared to the process of direct acid leaching or the process of roasting plus acid leaching, which is beneficial to the subsequent extraction process.

Key words: low-calcium and low-magnesium stone coal; vanadium ore; sulfuric acid curing; leaching; water leaching

低钙镁钒矿(钙镁总含量不高于3%)作为钒矿资源的一种类型,约占全国钒矿资源储量的1/3;湖南岳阳、江西修水等地区绝大多数钒矿资源属于此类类型^[1-3]。低钙镁钒矿的特点在于矿物碱度低、二氧化硅含量高,大部分属于硅质或碳硅质钒矿,浸出过程中硅酸盐中的硅容易进入溶液^[4-6],给后续提钒处理带来困难。

针对低钙镁钒矿的特点,以及石煤提钒工艺研究现状^[7-9],本文采用硫酸熟化浸出工艺处理此类石煤钒矿,通过在特定条件下对原矿物料进行熟化处理,达到

破坏硅质或碳硅质石煤的目的,然后在常温低酸条件下浸出,实现低钙镁钒矿常温高效全湿法提钒。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用原料为我国南方某地石煤钒矿,其X射线荧光光谱分析结果见表1。由表1可知,矿石中主要矿物为硅酸盐矿物,二氧化硅含量为69.34%;主要有价元素为钒, V₂O₅品位为1.07%;其他有价金属元素含量较低。

① 收稿日期: 2023-04-02

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909700)

作者简介: 万洪强(1984—),男,江西南昌人,硕士,高级工程师,研究方向为有色金属冶金清洁工艺开发及设计。

表1 石煤钒矿荧光光谱分析结果(质量分数) %

Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	MgO
5.78	2.14	0.22	0.037	0.029	2.290	0.031	1.74	0.64
TiO ₂	Na ₂ O	NiO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅	C	
0.316	0.185	0.026	0.201	1.403	69.34	1.07	12.83	

石煤钒矿样品的 XRD 分析结果见图 1。样品主要组成成分为石英、高岭石、云母、方解石和重晶石。

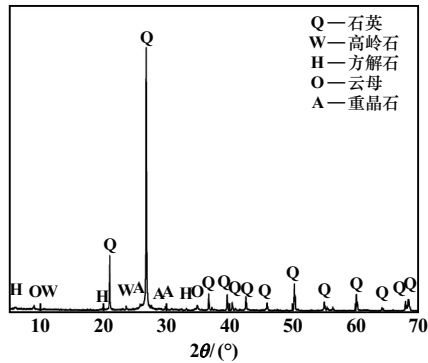


图1 原矿 XRD 衍射图谱

石煤钒矿样品钒物相分析结果见表 2。矿样中钒主要分布在铁铝石(氧化铁及黏土矿物)、含钒云母类矿物、石榴石 3 种物相中,其中前 2 种矿物中的钒占 91.59%。

表2 矿石中钒化学物相分析结果

钒物相	含量/%	占有率/%
铁铝相中钒	0.06	5.61
云母中钒	0.92	85.98
石榴石中钒	0.09	8.41
合计	1.07	100.00

原矿粒度分布如表 3 所示。矿物的粒度组成在制定磨矿工艺的过程中起着重要作用。由表 3 可知,47.90%的矿物处在 0.154~0.28 mm 粒级,该粒级 V₂O₅ 品位 1.04%;随着粒度减小,各粒级矿物产率总体呈下降趋势。通过矿石中钒和碳产率和占有率的对比分析,钒和碳在各个粒度级的品位差别不大,分布较为均匀,无法直接通过筛分的方式进行简单地富集分离。

表3 原矿粒度分布情况

粒径/mm	产率/%	V ₂ O ₅ /%		C/%	
		品位	占有率	品位	占有率
-0.28+0.154	47.90	1.04	46.60	12.10	45.19
-0.154+0.074	20.88	1.01	19.73	12.69	20.66
-0.074+0.05	9.22	1.09	9.40	13.67	9.83
-0.05+0.038	6.45	1.13	6.82	14.88	7.48
-0.038	15.55	1.20	17.46	13.89	16.84
合计	100.00	1.07	100.00	12.83	100.00

1.2 实验与试剂

实验主要试剂包括浓硫酸、磷酸、硫酸亚铁铵、高锰酸钾、碳酸钠、氢氧化钠、氯化铵,均为分析纯;实验用水为自制纯净水。

1.3 实验方法

每次称取石煤矿 200 g 放入烧杯中,加入 10% (质量分数) 纯净水和一定量浓硫酸,搅拌均匀后,倒入熟化装置中,加热,在设定温度下熟化一段时间,熟化后将熟料与一定量纯净水混合,于一定温度及转速下搅拌浸出,将浸出后的矿浆抽滤,得到含钒浸出液及滤渣。将滤渣烘干称量;采用硫酸亚铁铵法测定浸出液中钒含量,计算钒浸出率。

2 实验结果与讨论

2.1 矿物粒度对钒浸出率的影响

在一个浸出体系中,存在最佳的矿石粒度范围,粒度过粗,达不到要求的浸出率;粒度过细,增加破碎的能量消耗。为考察矿物粒度对钒浸出率的影响,通过控制碎矿与磨矿条件,选取 5 个样品进行熟化实验,原料粒度组成见表 4。设定硫酸用量(硫酸与矿物的质量比)20%、熟化温度 120 °C、熟化时间 8.5 h,熟料用水于室温下搅拌浸出 2 h、液固比 2:1,矿物粒度对钒浸出率的影响见图 2。

表4 样品粒度组成

粒径/mm	含量/%				
	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
+0.55	31.1	20.4	—	—	—
-0.55+0.25	13.8	12.5	13.1	—	—
-0.25+0.15	9.0	8.6	16.3	—	—
-0.15+0.1	18.4	23.4	40.5	34.3	—
-0.1	27.7	35.2	30.1	65.7	100.0

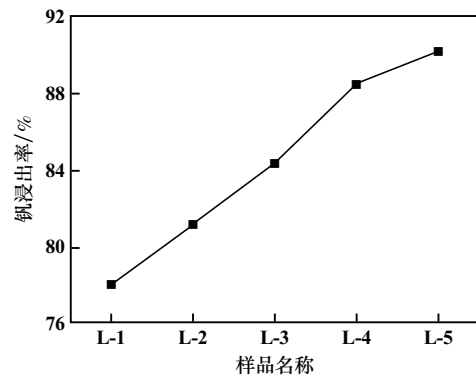


图2 矿物粒度对钒浸出率的影响

从图 2 可以看出,随着矿物粒度变细,钒浸出率不断升高,虽然 L-5 浸出率最高,达到了 90.2%,但其磨

矿时间过长,磨矿能耗大。综合考虑,L-4样品(即粒级-0.15 mm矿样)钒浸出率达到88.5%,且磨矿能耗适中,后续选择该粒度的样品进行实验。

2.2 硫酸用量对钒浸出率的影响

矿物粒度-0.15 mm,其他条件不变,硫酸用量对钒浸出率的影响见图3。

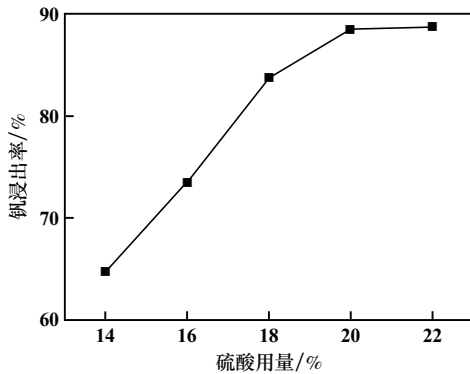


图3 硫酸用量对钒浸出率的影响

由图3可知,随着硫酸用量增加,钒浸出率不断提高,当硫酸用量达到20%时,钒浸出率达到88.5%,继续增加硫酸用量,钒浸出率不再上升,选择硫酸用量20%进行后续实验。硫酸用量是影响钒浸出率的重要因素,这是因为钒浸出率与石煤中云母的解离程度有关,熟化过程中硫酸用量增加,有利于破坏石煤中的云母结构,释放矿物中被晶格包围的钒,钒浸出率得到提高。

2.3 熟化时间对钒浸出率的影响

硫酸用量20%,其他条件不变,熟化时间对钒浸出率的影响如图4所示。

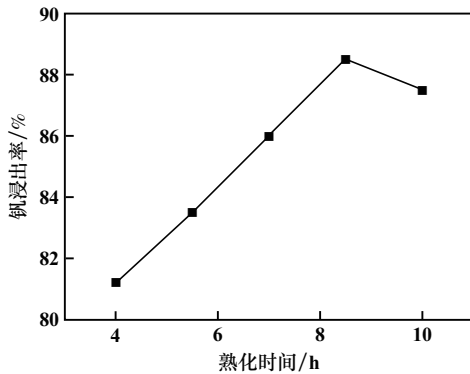


图4 熟化时间对钒浸出率的影响

由图4可知,首先钒浸出率随熟化时间增加而增加,当熟化时间达到8.5 h时,钒浸出率较高,继续延长熟化时间,钒浸出率反而下降,选择熟化时间8.5 h。

2.4 熟化温度对钒浸出率的影响

熟化时间8.5 h,其他条件不变,熟化温度对钒浸出率的影响如图5所示。

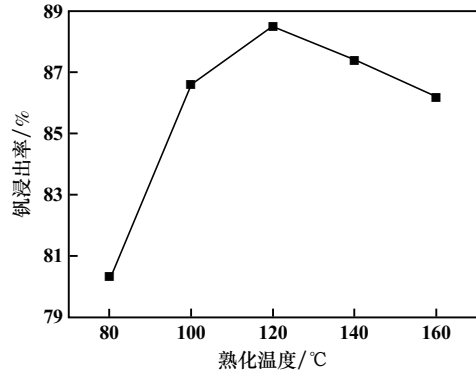


图5 熟化温度对钒浸出率的影响

石煤钒矿常温熟化时间较长,生产效率低,为了加快反应速度,需要在一定温度下进行熟化处理。从图5可知,随熟化温度升高,钒浸出率迅速提高,120 °C时,钒浸出率达到88.8%,而后钒浸出率随着温度升高逐渐下降,适宜的熟化温度为120 °C。

2.5 验证实验

单因素实验确定的适宜工艺条件为:原矿粒径-0.15 mm、浓硫酸用量20%、熟化温度120 °C、熟化时间8.5 h,熟料用水于室温下搅拌浸出2 h、液固比2:1,在此条件下进行验证实验,得到的浸出液主要成分如表5所示。

表5 浸出液成分							g/L
V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P
4.23	2.12	0.08	6.43	2.01	4.13	0.22	0.03

由表5可知,浸出液中V₂O₅浓度为4.23 g/L, SiO₂浓度为0.08 g/L。通过分析计算得出钒浸出率为88.6%。与直接酸浸或焙烧酸浸工艺相比,熟化浸出溶液中的硅含量大幅降低,硅的影响几乎可忽略不计,这使后续萃取工序难度大大降低。

3 结 论

1) 硫酸熟化-水浸出实验的优化工艺为:矿石粒度-0.15 mm、浓硫酸用量20%、熟化温度120 °C、熟化时间8.5 h,熟料用水于室温下搅拌浸出2 h、液固比2:1,此条件下钒浸出率达到了88.6%。

2) 熟化浸出溶液中SiO₂浓度为0.08 g/L,比传统酸浸工艺中硅含量大幅降低,大大降低了后续萃取工序难度。

3) 硫酸熟化-水浸出工艺避免了高能耗的焙烧过程,工艺流程简单、清洁环保,是一种开发利用低钙镁钒矿常温高效的石煤提钒新技术。

- 2281-2286.
- [10] 黄 蕾, 黄雨佳, 刘朋辉, 等. 区域综合环境风险评价方法体系研究[J]. 中国环境科学, 2020, 40(12): 5468-5474.
- [11] CHENG B, CHANG R, YIN Q, et al. A PSR-AHP-GE model for evaluating environmental impacts of spoil disposal areas in high-speed railway engineering[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 388: 135970.
- [12] CHEN X, LI M, LIANG Z, et al. An AHP-based evaluation system applied for phytoremediation method selection in heavy metal contaminated farmland[J]. Journal of Hazardous Materials Advances, 2022(7): 100138.
- [13] 彭丽梅, 赵 理, 周 悟, 等. 基于层次分析法的耕地土壤重金属污染风险区域划分[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2020, 39(5): 61-67.
- [14] 葛 峰, 徐珂珂, 云晶晶, 等. 我国土壤环境基准优先污染物的筛选及清单研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4228-4235.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [16] 彭 驰, 刘 旭, 周子若, 等. 铜冶炼场地周边土壤重金属污染特征与风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(1): 367-375.
- [17] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发重点行业企业用地调查系列技术文件的通知[EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201708/t20170818_420021.htm.
- [18] CHEN X, LI F, ZHANG J, et al. Status, fuzzy integrated risk assessment, and hierarchical risk management of soil heavy metals across China: A systematic review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147180.
- [19] 卢 彬. 重金属污染物在土壤中迁移规律及修复技术研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(9): 109-112.
- [20] 肖 凯, 任学昌, 陈仁华, 等. 典型西北钢铁城市冬季大气颗粒物重金属来源解析及健康风险评价——以嘉峪关为例[J]. 环境化学, 2022, 41(5): 1649-1660.
- [21] QIAO P, WANG S, LI J, et al. Process, influencing factors, and simulation of the lateral transport of heavy metals in surface runoff in a mining area driven by rainfall: A review[J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159119.
- [22] ZENG J, Tabelin C B, GAO W, et al. Heterogeneous distributions of heavy metals in the soil-groundwater system empowers the knowledge of the pollution migration at a smelting site[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140307.
- [23] Won J, Wirth X, Burns S E. An experimental study of cotransport of heavy metals with kaolinite colloids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 476-482.
- [24] Nabuyanda M M, Kelderman P, Sankura M G, et al. Investigating the effect of Eh and pH on binding forms of Co, Cu, and Pb in wetland sediments from Zambia[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 319: 115543.
- [25] 王小燕, 肖细元, 郭朝晖, 等. 模拟酸雨淋溶条件下锌冶炼挥发窑渣重金属释放特征[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 127-132.

引用本文: 安亚男, 万 勇, 郭朝晖, 等. 金属矿区/冶炼场地环境风险扩散途径及其关键因子识别研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(5): 92-97.

(上接第91页)

参考文献:

- [1] 吴海鹰, 戴子林, 谷利君, 等. 含氟助浸剂对钒矿的硫酸浸出和萃钒的影响研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 83-85.
- [2] 石美莲, 华 骏, 颜文斌, 等. 蔡俊含钒黏土矿直接酸浸提钒及其动力学研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 94-97.
- [3] 居中军, 王成彦, 尹 飞, 等. 石煤钒矿硫酸活化常压浸出提钒工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2061-2068.
- [4] 马致远, 刘 勇, 吕建芳, 等. 废石化催化剂碱浸液中钒的分离提取研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 133-138.
- [5] 朱晓波, 张一敏, 刘 涛. 石煤活化焙烧提钒试验及机制研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 283-288.
- [6] 惠学德, 王永新, 吴振祥. 石煤提钒工艺的研究应用现状[J]. 中国有色冶金, 2011, 4(2): 10-16.
- [7] 王明玉, 王学文. 石煤提钒浸出过程研究现状与展望[J]. 稀有金属, 2010, 34(1): 90-94.
- [8] 刘景槐, 谭爱华. 我国石煤钒矿提钒现状综述[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(5): 11-14.
- [9] 杨莉花, 郭秋松, 王长宏, 等. Cyanex272 从沉钒尾液中萃取提钒的研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 100-103.

引用本文: 万洪强, 李 静, 张丽芬, 等. 低钙镁石煤钒矿熟化浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(5): 89-91.