石煤钒矿空白焙烧及酸浸提钒工艺研究①

马云聪[1], 罗豪[2], 王怡圣[1], 王炼[1]
(1.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 2.武汉大学, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 对石煤钒矿进行了空白焙烧-硫酸酸浸工艺研究。考察了矿样粒度、焙烧时间、焙烧温度以及硫酸浸出酸添加量、浸出时间、浸出温度对石煤钒矿提钒性能的影响。结果表明,优化工艺条件为:矿样粒度-0.15 mm、焙烧温度 900 ℃、焙烧时间 6 h,硫酸添加量 5%、液固比 2 mL/g、常温搅拌浸出 3 h;在此条件下适当扩大矿样投加量进行优化验证实验,钒浸出率 78.2%,浸出原液主要杂质含量 Fe 0.154 g/L、Al 0.578 g/L、Si 0.617 g/L。空白焙烧有效降低了硫酸添加量且浸出液杂质含量较低,可有效降低后续除杂工艺难度。

关键词: 石煤钒矿; 酸浸; 硫酸酸浸; 焙烧; 空白焙烧; 五氧化二钒; 提钒
中图分类号: TF111 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.028
文章编号: 0253-6099(2025)06-0157-05

Vanadium Extraction from Stone Coal by Blank Roasting and Leaching Process

MA Yuncong[1], LUO Hao[2], WANG Yisheng[1], WANG Lian[1]
(1.*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd.*, *Changsha* 410012, *Hunan*, *China*; 2.*Wuhan University*, *Wuhan* 430072, *Hubei*, *China*)

Abstract: A study was conducted on blank roasting and sulfuric acid leaching process for vanadium extraction from vanadium-bearing stone coal. Effects of ore sample particle size, roasting time, roasting temperature, sulfuric acid dosage, leaching time and leaching temperature on the vanadium extraction performance were investigated. Based on the optimized processing conditions, including sample with particle size of -0.15 mm, roasting temperature of 900 ℃, roasting time of 6 h, sulfuric acid dosage of 5%, liquid-solid ratio of 2 mL/g and stirring leaching at room temperature for 3 h, a scale-up verification experiment was conducted with increased ore sample feed. As a result, a vanadium leaching rate was 78.2%, and the main impurities and corresponding contents in the stock solution were found to be as follows: Fe 0.154 g/L, Al 0.578 g/L and Si 0.617 g/L. It is found that blank roasting effectively reduces sulfuric acid consumption and results in low impurity contents in the leaching solution, thus reducing difficulty in subsequent impurity removal process.

Key words: vanadium-bearing stone coal; acid leaching; sulfuric acid leaching; roasting; blank roasting; vanadium pentoxide; vanadium extraction

钒是一种质地坚硬、熔点高和韧性强的浅灰色金属,广泛应用于冶金、化工、航空等领域,特别是近年来新能源领域全钒液流电池电解液的兴起,使钒具有更良好的市场前景。世界上已探明的钒资源储量近98%共生于钒钛磁铁矿中[1-4]。

提取钒的主要原料有钒钛磁铁矿和石煤钒矿,其中石煤钒矿是我国特有的一种资源,其总储量巨大,因此石煤提钒成为我国利用钒资源的一个重要发展方向。石煤钒矿化学组成复杂且赋存状态呈多样性,钒品位以 V_2O_5 计一般在 0.5%~1.2%;钒以三价钒为主,部分为四价,五价钒较为少见。三价钒以类质同象取代铝存在于云母类矿物和铁铝氧化物中,给提钒带来一定困难。石煤钒矿作为重要资源,自 20 世纪 60 年代就已受到关注,目前主要的提钒方法有:直接浸出、拌酸熟化、空白焙烧、钠化焙烧、钙化焙烧、硫酸化焙烧以及复合添加剂焙烧等[5-10]。

① **收稿日期**: 2025-05-15
作者简介: 马云聪(1991—),男,湖南岳阳人,工程师,主要从事矿产资源湿法冶金资源回收利用研究。E-mail:1325918857@qq.com

直接浸出是 H^+进入硅酸盐矿物晶格中置换铝,使离子半径发生变化从而释放 V^{3+},V^{3+}进一步氧化成 V^{4+}被浸出。尽管直接浸出工艺简单,但该工艺通常需在高温高酸条件下进行,还需添加氟类添加剂,对生产设备的耐蚀性要求高,且环保治理标准较为严格,不具备普适性。文献[11-12]在低品位石煤钒矿酸浸研究中加入助浸剂次氯酸钙和含氟剂,硫酸添加量 22%,钒浸出率 94.95%。文献[13-14]采用拌酸熟化工艺提钒,钒浸出率近 90%,但硫酸添加量均在 20%以上,硫酸消耗量高,浸出液中杂质含量多,后续净化除杂工艺难度大且成本高。添加剂焙烧是在焙烧过程中加入钠盐或者钙盐以及复合盐类,其中钠法焙烧主要添加剂是氯化钠,曾是广泛采用的一种石煤提钒工艺,但因焙烧过程会产生 HCl 和 Cl_2等有害气体,对设备腐蚀大。文献[15]采用碳酸钙、氧化钙、氯化钙作为钙法焙烧复合添加剂,钒浸出率 72%。钙化焙烧因加入耗酸物质钙盐,在浸出过程中酸耗和浸出液中 Si 含量高,不利于后续分离提纯工序。相较于上述提钒工艺,空白焙烧无需加入任何添加剂,在高温环境下直接利用空气中氧气将石煤中不溶性低价钒氧化成高价钒化合物,使钒生成酸可溶性或水可溶性的钒酸盐,不仅能降低生产成本,还可减少污染性气体的产生与排放;同时,空白焙烧的焙烧料可采用稀酸浸出,后续过程废酸处理量较小;空白焙烧能够有效利用石煤钒矿中的热值,因此该法具有良好的工业应用前景[16]。本文以国内某石煤钒矿为研究对象,采用空白焙烧-硫酸浸出工艺,进行石煤提钒。

1 实验

1.1 实验仪器及设备

实验主要仪器及设备包括 101-2 型电热鼓风干燥箱、JEA602 型电子天平、HWCL-5 恒温磁力水浴搅拌器、SHZ-D(Ⅲ)循环水真空泵、马弗炉 SX2-5-12、空压机 GA-B2Y 以及各类量筒、烧杯、耐高温刚玉方舟等。

1.2 实验原料

实验原料是国内某单位提供的石煤钒矿。石煤原矿化学多元素分析结果见表 1,石煤原矿中钒价态及钒化学物相分析结果分别见表 2 和表 3。由表 1~3 可以看出,石煤原矿中钒含量(质量分数,下同)为 0.488%,折算成 V_2O_5 含量为 0.87%。碳含量 16.85%,其他主要杂质元素为 Al、Fe、Si。石煤原矿中三价钒占比 64.55%,且存在于云母结构中的钒占比 60.25%。

原矿中碳含量为 16.85%,为防止在焙烧过程中氧化反应放热过多导致矿样内部温度过高而烧结,对石煤原矿进行预处理以降低物料热值。将原矿破碎至 3 mm 颗粒,在 750 ℃预处理 2 h 进行脱碳,脱碳后 V_2O_5 含量提升了 0.96%,碳含量为 3.29%,后续焙烧-酸浸工艺以脱碳预处理后的矿样为实验对象。

表 1 石煤原矿化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Multi-elemental analysis of stone coal %

V	C	Al	Fe	Si	Ca	Mg	Ba	P
0.488	16.85	4.62	4.47	25.49	3.7	0.89	3.8	1.16

表 2 石煤原矿钒价态分析结果

Table 2 Valence analysis of vanadium in stone coal

钒价态	原矿中含量/%	分布率/%
V^{3+}	0.315	64.55
V^{4+}	0.071	14.15
V^{5+}	0.102	20.90

表 3 石煤原矿钒化学物相分析结果

Table 3 Chemical phase analysis of vanadium in stone coal

钒物相	含量(质量分数)/%	分布率/%
铁氧化物及黏土矿中钒	0.131	26.84
电气石及石榴石中钒	0.063	12.91
云母中钒	0.294	60.25

1.3 实验原理

石煤钒矿中 V^{3+}氧化成 V^{4+}和 V^{5+}才能被酸浸出。钒在空气中高温焙烧时,发生氧化反应,低价态钒被氧化成高价态钒;同时,高温会破坏云母晶体结构并释放钒。高价态钒会与矿石中 K_2O、Na_2O 等氧化物反应生成可溶于酸的含钒化合物。铁氧化物及黏土矿中的钒一般以吸附态形式存在,易被酸浸出。焙烧主要反应如下[17]:

$$2KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2O_2 = K_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2 + 2V_2O_5 + 2H_2O \quad (1)$$

$$Na_2O + V_2O_5 = 2NaVO_3 \quad (2)$$

$$K_2O + V_2O_5 = 2KVO_3 \quad (3)$$

1.4 实验方法

焙烧:称取 50 g 脱碳预处理样置于 90 mm×90 mm×50 mm的刚玉方舟,在马弗炉中静态焙烧。同时焙烧过程中以空压机持续鼓入适当流量空气辅助氧化反应。

浸出:焙烧样在计算烧失率后,按一定液固比,采用磁力搅拌器搅拌浸出,浸出渣用 pH=1.0 的硫酸溶液酸化,并少量多次淋洗,洗水和浸出原液取样送检。

2　实验结果与讨论

2.1　矿样粒度实验

脱碳预处理样混合均匀后,采用破碎机和球磨机分别将脱碳预处理样破磨至 0.30、0.15、0.10、0.075、0.053 和 0.045 mm。各粒度矿样在 900 ℃下静态焙烧 3 h、酸浸液固比 2 mL/g、硫酸添加量为矿样质量的 15%、室温下搅拌浸出 2 h,矿样粒度对钒浸出率的影响见图 1。由图 1 可知,钒浸出率随矿样粒度变小而呈上升趋势,考虑到磨矿成本,矿样粒度选择-0.15 mm。

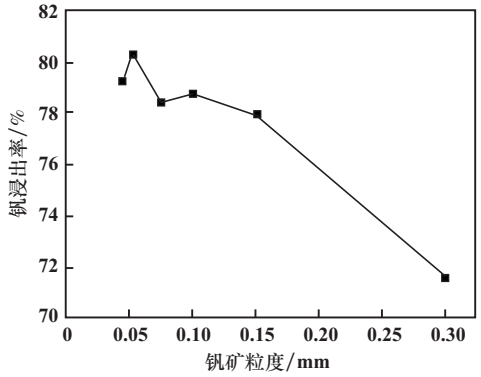


图 1　矿样粒度对钒浸出率的影响

Fig. 1　Effect of particle size on vanadium leaching rate

对-0.15 mm 预处理脱碳样进行粒度分析,结果见表 4。由表 4 可知,0.15 mm 预处理脱碳样大部分分布在 0.045~0.075 mm 区间,分布率为 65.26%。

表 4　0.15 mm 预处理脱碳样粒度分析结果

Table 4　Sieving results of 0.15 mm sample after pretreatment of decarbonization

粒度/mm	分布率/%
-0.045	22.24
0.045~0.075	65.26
0.075~0.15	12.50
+0.15	0

后续采用-0.15 mm 粒级矿样进行焙烧实验。

2.2　焙烧实验

2.2.1　焙烧温度实验

焙烧时间 3 h,浸出条件不变,探索焙烧温度对钒浸出率的影响,结果见图 2。由图 2 可知,钒浸出率随着焙烧温度升高先增大后减小。焙烧温度 900 ℃时钒浸出率达到峰值;焙烧温度 900~940 ℃时,钒浸出率变化较小;焙烧温度超过 940 ℃后,钒浸出率明显下降。依据实验现象,焙烧温度 940 ℃时,焙烧样开始变硬和粘连,文献[18]关于石煤钒矿焙烧-浸出过程理论研究中提到,石煤钒矿在 1 050 ℃焙烧时,有致密球团形成,从而造成矿物烧结。而本实验预处理矿样碳含量仍有 3.29%,焙烧过程中内部放热,可能导致物料发生板结,钒浸出率降低。适宜的焙烧温度为 900 ℃。

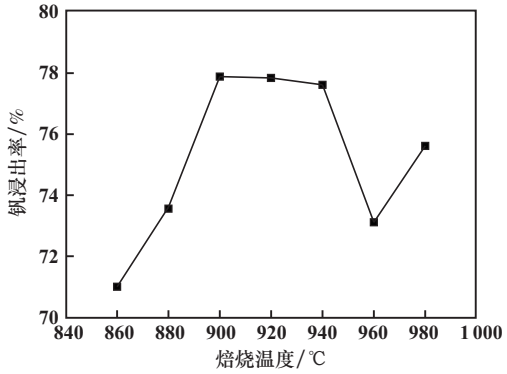


图 2　焙烧温度对钒浸出率的影响

Fig. 2　Effect of roasting temperature on vanadium leaching rate

2.2.2　焙烧时间实验

焙烧温度 900 ℃,其他条件不变,探索焙烧时间对钒浸出率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,随着焙烧时间延长,钒浸出率先增大后减小。焙烧时间 6 h 时,钒浸出率达到峰值,为 84.25%。在高温下长时间反应,表层矿样可能存在过烧现象;此外焙烧时间过长,能耗增加和生产效率变低。综合考虑,适宜的焙烧时间为 6 h。

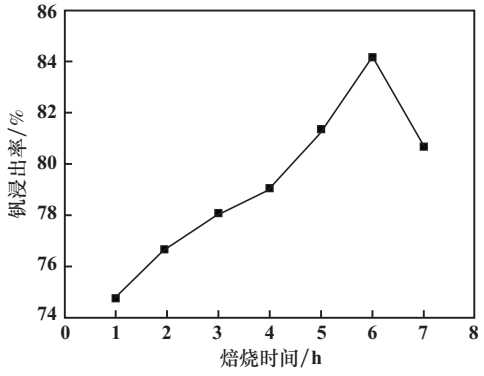


图 3　焙烧时间对钒浸出率的影响

Fig. 3　Effect of roasting time on vanadium leaching rate

2.3　浸出实验

-0.15 mm 矿样在焙烧温度 900 ℃下静态焙烧 6 h 得到的焙烧样用于浸出实验。

2.3.1　浸出时间实验

浸出液固比 2 mL/g,硫酸添加量为矿样质量的 15%,探索浸出时间对钒浸出率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,钒浸出率随着浸出时间延长而增大。浸出时间由 1 h 延长至 2 h,钒浸出率明显增大;浸出时

间由2 h延长至4 h,钒浸出率略有提升。浸出反应3 h基本完成,适宜的浸出时间为3 h。

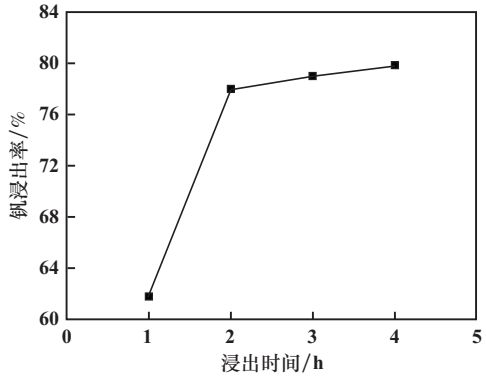


图4 浸出时间对钒浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching time on vanadium leaching rate

2.3.2 浸出温度实验

浸出时间3 h,其他条件不变,探索浸出温度对钒浸出率的影响,结果见表5。由表5可知,钒浸出率随着浸出温度升高而增大。虽然在90 ℃下浸出时钒浸出率比室温浸出高3.18百分点,但在工业生产中,高温反应能耗增加以及升温时间长,导致生产效率降低。此外,因涉及硫酸浸出,高温对设备要求增高以及高温导致大量水分蒸发,系统需要频繁补水,水耗量增加。综合考虑,推荐室温浸出。

表5 浸出温度对钒浸出率的影响

Table 5 Effect of leaching temperature on vanadium leaching rate

浸出温度/℃	钒浸出率/%
室温	77.88
60	78.95
90	81.06

2.3.3 硫酸添加量实验

浸出温度为室温,其他条件不变,探索硫酸添加量对钒浸出率的影响,结果见图5。由图5可知,硫酸添加量由5%增至20%时,钒浸出率略有波动。石煤钒矿焙烧过程中,云母中钒的解离度高,能有效降低硫酸消耗量。硫酸添加量为5%、10%、15%、20%时,浸出液中残余H^+浓度分别为0.09、0.18、0.29、0.49 mol/L,表明随着硫酸添加量增加,浸出液中残余硫酸较多,而浸出率无显著提升,造成硫酸浪费和后续处理工艺难度增大。综合考虑,适宜的硫酸添加量为5%。

2.3.4 优化工艺验证实验

依据实验确定的优化条件为:焙烧温度900 ℃、焙烧时间6 h、浸出液固比2 mL/g,硫酸添加量为矿量的5%,常温下浸出3 h。在该条件下,称取-0.15 mm矿样500 g,在马弗炉中静态焙烧,对优化工艺参数进行验证。反应结束后过滤、洗涤。一次滤液690 mL,洗水2 175 mL,分别送样检测,其一次滤液分析结果见表6。

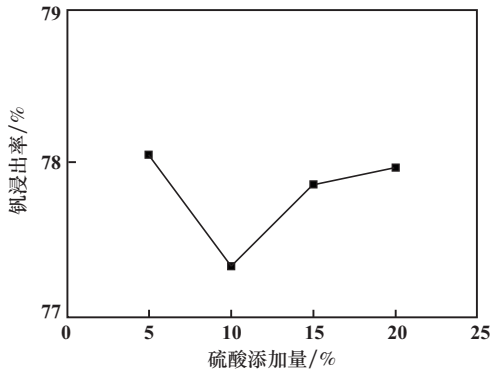


图5 硫酸添加量对钒浸出率的影响

Fig.5 Effect of sulfuric acid dosage on vanadium leaching rate

表6 浸出一次滤液综合分析结果

Table 6 Comprehensive analysis of stock solution of leaching

g/L

V_2O_5	Fe	Al	Si
3.426	0.154	0.578	0.617

由优化验证实验结果可知,一次滤液V_2O_5含量为3.426 g/L,洗水中的V_2O_5含量为638.35 mg/L,合计钒浸出率为78.2%,相较于50 g矿量条件下的钒浸出率为79.05%,钒浸出率基本相当,表明工艺稳定。同时一次过滤液pH=1.93,硫酸利用率较高,且外观为清晰的酒红色,相较于全湿法和添加剂焙烧法,减少了硫酸添加量,进而降低Fe、Al、Si等杂质含量,有效缓解后续除杂净化工艺负担,降低生产成本。

3 结论

1)通过石煤钒矿空白焙烧酸浸提钒工艺实验,确定最优工艺条件为矿样粒度-0.15 mm、空白焙烧温度900 ℃、焙烧时间6 h、酸浸液固比2 mg/L、硫酸添加量5%、常温搅拌浸出3 h,钒浸出率78.2%。

2)采用空白焙烧工艺能有效降低硫酸添加量,浸出液中主要杂质为Fe、Al、Si,其含量分别为0.154、0.578、0.617 g/L,有利于降低后续工艺难度。

3)空白焙烧能有效利用矿中的热值,且不会产生有毒有害的气体,使石煤钒矿资源得以综合利用。

参考文献(References):

[1] 郭拴全,牛芳银,郭梅,等. N235从高碳石煤脱碳渣酸浸液中萃取

钒的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2024,52(3):7-12.
GUO Shuanquan, NIU Fangyin, GUO Mei, et al. Technical study on vanadium extraction from acid leachate of decarbonized of high-carbon stone coal using N235[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2024,52(3):7-12.

[2] 王祥丁,刘军,黄翔,等. 含钒钛精矿冶炼过程中钒还原行为分析[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):121-124.
WANG Xiangding, LIU Jun, HUANG Xiang, et al. Analysis of vanadium reduction behavior in smelting process of vanadium-bearing titanium concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6):121-124.

[3] 关尹宁,高肖汉,张晓帆,等. 钒氧化物及金属钒酸盐在化学储能中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2024,40(4):1061-1071.
GUAN Yinning, GAO Xiaohan, ZHANG Xiaofan, et al. Application of vanadium oxide and metal vanadate in chemical energy storage[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2024,40(4): 1061-1071.

[4] 彭科波,高利坤,饶兵,等. 钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J]. 工程科学学报, 2021,43(5):603-611.
PENG Kebo, GAO Likun, RAO Bing, et al. Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(5):603-611.

[5] 赵笑益,程倩,王望泊,等. 离子交换法从低品位石煤钒矿浸出液提钒工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2022,42(3):69-74.
ZHAO Xiaoyi, CHENG Qian, WANG Wangbo, et al. Study on vanadium extraction from leachate of low grade vanadium ore by ion exchange method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022,42(3):69-74.

[6] 张帅,袁致涛,林子钦,等. 某风化低品位石煤钒矿超导磁选预富集试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):46-50.
ZHANG Shuai, YUAN Zhitao, LIN Ziqin, et al. Application of superconducting magnetic separation in pre-enrichment of weathered low-grade vanadium-bearing stone coal ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5):46-50.

[7] 田宗平,彭君,王干珍,等. 石煤钒矿成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2021,40(1):111-120.
TIAN Zongping, PENG Jun, WANG Ganzhen, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(1):111-120.

[8] 赵明辉,成宝海. 石煤钒矿浸出过程研究与动力学分析[J]. 湖南有色金属, 2022,38(2):35-37.
ZHAO Minghui, CHENG Baohai. Research and dynamic analysis of the leaching process of stone coal vanadium ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2022,38(2):35-37.

[9] 高丽霞,陈晓东,戴子林,等. 石煤钒矿酸浸提钒及酸浸液中和还原研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(12):64-73.
GAO Lixia, CHEN Xiaodong, DAI Zilin, et al. Study on acid leaching of vanadium from stone coal ore and neutralization and reduction of acid leaching solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(12):64-73.

[10] 宋昌溆,叶国华,亢选雄,等. 石煤钒矿焙烧提钒的研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2023,44(4):33-40.
SONG Changxu, YE Guohua, KANG Xuanxiong, et al. Research progress in vanadium extraction from stone coal vanadium ore by roasting[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023,44(4):33-40.

[11] 牛芳银,程倩,梁效,等. 低品位石煤钒矿两段逆流酸浸提钒的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2024,52(1):44-50.
NIU Fangyin, CHENG Qian, LIANG Xiao, et al. Study on two-stage countercurrent acid leaching of low-grade stone coal vanadium ore for vanadium extraction[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2024,52(1):44-50.

[12] 王振文,尹飞,邹维,等. 石煤硫酸浸出过程中含钒矿物的浸出行为[J]. 有色金属工程, 2023,13(4):45-54.
WANG Zhenwen, YIN Fei, ZOU Wei, et al. Leaching behavior of vanadium-bearing minerals during sulfuric acid leaching of stone coal[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023,13(4):45-54.

[13] 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.
WAN Hongqiang, LI Jing, ZHANG Lifen, et al. Curing and leaching technique for vanadium extraction from low calcium and low magnesium stone coal[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(5):89-91.

[14] 吴天骄,康敏,梁效,等. 陕西某地石煤钒矿制备五氧化二钒产品工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):133-136.
WU Tianjiao, KANG Min, LIANG Xiao, et al. Processing technique for preparing vanadium pentoxide with vanadium-containing stone coal from Shaanxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(5):133-136.

[15] 曾广军,李培佑,贾秀敏,等. 某炭质页岩型石煤钒矿焙烧浸出试验研究[J]. 铀矿冶, 2022,41(3):232-237.
ZENG Guangjun, LI Peiyou, JIA Xiumin, et al. Study on roasting and leaching of a carbonaceous shale-type stone coal vanadium ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2022,41(3):232-237.

[16] 刘月菊,孟昭阳,阎成友. 无盐焙烧-稀酸浸出提钒工艺研究[J]. 化工管理, 2022(5):138-140.
LIU Yueju, MENG Zhaoyang, YAN Chengyou. Study on the vanadium extraction process of salt-free roasting-dilute acid extraction[J]. Chemical Management, 2022(5):138-140.

[17] 王祥,吴天娇. 用空白焙烧-酸浸工艺从石煤钒矿中提取钒[J]. 湿法冶金, 2024,43(3):224-229.
WANG Xiang, WU Tianjiao. Leaching of vanadium from stone coal vanadium ore by blank roasting-acid leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(3):224-229.

[18] 何东升. 石煤型钒矿焙烧-浸出过程的理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
HE Dongsheng. Theoretical investigation of roasting and leaching processes of stone coal-type vanadium ore[D]. Changsha: Central South University, 2009.

引用本文:马云聪,罗豪,王怡圣,等. 石煤钒矿空白焙烧及酸浸提钒工艺研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):157-161.
MA Yuncong, LUO Hao, WANG Yisheng, et al. Vanadium extraction from stone coal by blank roasting and leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):157-161.