

陕西某地石煤钒矿制备五氧化二钒产品工艺研究^①

吴天骄^{1,2}, 康敏^{1,2}, 梁效^{1,2}, 程倩^{1,2}, 李英^{1,2}, 宁新霞^{1,2}, 张圆明^{1,2}

(1.西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710055; 2.陕西省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用硫酸熟化-水浸工艺从石煤钒矿中提钒, 考察了熟化条件及浸出条件对钒浸出率的影响。结果表明, 适宜的熟化工艺条件为: 熟化温度 130 °C、熟化时间 8 h、H₂SO₄ 用量 25%。对熟化料进行水浸, 在浸出温度 90 °C、浸出时间 120 min、液固比 2:1 条件下, 钒浸出率为 90.79%。对含钒浸出液用 NaClO₃ 进行氧化, 采用 D202 吸附氧化后液中的钒, 再对树脂中钒进行解吸, 解吸液经沉钒煅烧后五氧化二钒产品纯度达 99.21%, 钒总回收率为 85.99%。

关键词: 硫酸熟化; 浸出; 离子交换; 五氧化二钒; 石煤钒矿; 提钒; 水浸

中图分类号: TD983; TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.027

文章编号: 0253-6099(2024)05-0133-04

Processing Technique for Preparing Vanadium Pentoxide with Vanadium-Containing Stone Coal from Shaanxi

WU Tianjiao^{1,2}, KANG Min^{1,2}, LIANG Xiao^{1,2}, CHENG Qian^{1,2}, LI Ying^{1,2}, NING Xinxia^{1,2}, ZHANG Yuanming^{1,2}
(1. Xi'an Northwest Institute of Nonferrous Geology Co., Ltd., Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Provincial Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: Vanadium was extracted from vanadium-containing stone coal by adopting a process of sulphuric acid curing and water leaching, and the effects of sulphuric acid curing and water leaching conditions on vanadium leaching rate were investigated. It is found that the vanadium-containing stone coal is firstly subjected to a sulphuric acid curing process at 130 °C for 8 h, with an addition of H₂SO₄ at an amount of 25%; and then the obtained product is leached by water at 90 °C for 120 min, with liquid-solid ratio of 2:1, resulting in the vanadium leaching rate of 90.79%. After the vanadium-containing leachate is oxidized with NaClO₃, the vanadium in the oxidized solution is adsorbed with D202, and then the vanadium in the resin is desorbed. The obtained solution after desorption is subjected to calcination, and vanadium pentoxide is produced with a purity up to 99.21%. It is shown that a total recovery rate of vanadium is 85.99%.

Key words: sulphuric acid curing; leaching; ion exchange; vanadium pentoxide; vanadium-containing stone coal; vanadium extraction; water leaching

钒用途广泛, 在工业生产中有至关重要的作用, 加入钢铁中可增加钢的强度、韧性和耐热性^[1-2], 在有色金属中可用作合金^[3], 也可用作催化剂与着色剂^[4], 在新能源方面可合成钒液流电池^[5]。我国石煤钒矿储量较大, 但大多数钒矿品位低, 多在 0.8% 以下, 钒大多以三、四价为主, 五价很少见^[6], 三价钒为主要的存在形式, 以类质同象形式存在于含钒云母、高岭土等铁铝矿物的硅氧四面体结构中, 很难直接酸浸, 提取较为困难^[7]。

石煤提钒多采用钠化焙烧-水浸工艺, 钠化焙烧会产生有害气体, 对环境污染较大, 较难处理, 此工艺也已被禁用^[8]。钙化焙烧对环境友好, 但对矿石选择性较强, 无法实现工业化生产^[9]。空白焙烧较为清洁, 但需大量酸进行浸出, 酸浸液中杂质较多^[10]。直接酸浸浸出效果好, 但酸耗量较大、反应时间长, 在工业化生产中易腐蚀设备^[11-12]。熟化技术^[13-14]是一种新型的提钒技术, 已取得可观的成果。本文在前期研究基础上, 采用熟化-水浸工艺从陕西某地石煤钒矿中提

① 收稿日期: 2024-04-09

作者简介: 吴天骄(1983—), 男, 贵州黔东南州人, 高级工程师, 主要从事钒矿石选冶及非金属矿产资源综合利用研究工作。E-mail: 77096499@qq.com
通信作者: 康敏(1995—), 女, 陕西西安人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为湿法冶金及资源综合利用。E-mail: 764573527@qq.com

钒,对工艺条件进行优化,并在现场进行验证,以保证工艺的准确性。

1 实验部分

1.1 实验原料、试剂及仪器

实验原料为陕西某地的石煤钒矿,其化学成分分析结果见表1,钒化学物相分析结果见表2。

表1 原矿主要化学成分分析结果(质量分数) %

SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
79.35	1.13	0.01	3.75	2.72	1.49	0.21
SO ₃	BaO	TFe	MnO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	烧失
0.72	1.91	3.00	0.01	0.51	0.90	4.86

表2 石煤钒矿物相分析结果

物相	钒品位/%	钒分布率/%
游离氧化物	0.02	26.04
铝硅酸盐	0.72	73.85
碳质	0.16	0.11

石煤钒矿主要由石英、绢云母/伊利石、蒙脱石和高岭石组成,并含少量钾长石、白云石;石煤钒矿中V₂O₅品位0.90%,极具开采价值;碳质中钒分布率较低,钒主要赋存于铝硅酸盐中;钒在铝硅酸盐中的赋存状态较为复杂,采用常规酸浸法不易提取,因此可通过熟化-水浸进行提钒。

主要试剂硫酸、NaClO₃、NaCl、NaOH、NH₄Cl均为分析纯,D202树脂为工业品。试验用水为自来水(浸出)、蒸馏水(氧化-离子交换-沉钒)。

主要仪器设备包括圆盘团球机(ZL5)、pH计(PHSJ-3F)、坩埚(250 mL)、鼓风电热恒温干燥箱(PTRX-24PT)、烧杯(500 mL)、磁力搅拌器(JJ-1)、抽滤瓶(GG-17 2 500 mL)、离子交换柱(Φ1.5 cm×30 cm)、马弗炉(SG-XL)等。

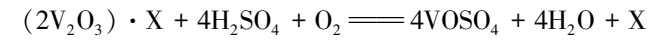
1.2 实验原理与方法

1.2.1 实验原理

硫酸熟化是将少量浓硫酸与石煤钒矿充分混匀,矿石表面被少量液体润湿,矿物表层被少许液体润湿,在矿物表层产生覆膜水,把矿物包裹起来,通过矿物表层的孔隙渗进矿物内,从而与矿物进行化学反应。石煤中大部分V³⁺赋存于硅酸盐矿物晶格中被包裹起来,要使钒氧化,必须破坏硅酸盐矿物结构,使钒裸露出来。熟化过程中,硫酸与石煤钒矿发生如下反应:

$$MSiO_3 + H_2SO_4 + H_2O = MSO_4 \cdot 2H_2O + SiO_2$$
其中M表示Ca、Mg、K、Na等。

石煤钒矿与酸反应后,硅酸盐矿物结构被破坏,裸露出来的三价钒极易被氧化成可溶性的四价钒,硅酸盐与硅酸分别转化为可溶性水合硫酸盐与难溶二氧化硅:



其中X为包裹钒的各种硅酸盐矿物。

1.2.2 实验方法

熟化实验:称取100 g原矿样品,配制一定量硫酸,采用团球机边加酸边团球,制得8~10 mm球体;将团好的球体置于坩埚中,坩埚放入鼓风电热恒温干燥箱进行熟化;熟化结束,将样品取出,称重,取样用于检测,剩余样品用于浸出实验。

浸出实验:取熟化后的样品50 g,加水进行水浸。水浸通过水浴加热并搅拌。浸出结束后过滤,并对浆料洗涤三次,得到含钒溶液和渣。渣烘干后制样,采用化学滴定法检测渣中钒含量,计算钒浸出率。

五氧化二钒产品制备:以NaClO₃氧化浸出液,然后采用离子交换法分离钒;含钒解析液经NH₄Cl沉钒再经煅烧后制备得到五氧化二钒产品。

实验流程见图1。

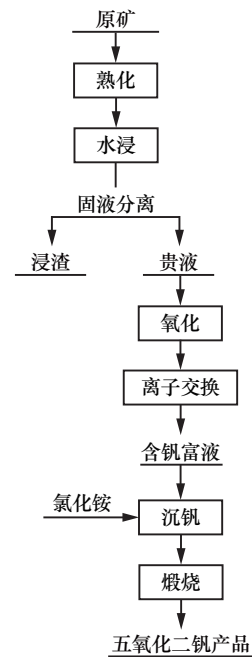


图1 实验流程

2 结果与讨论

2.1 熟化-浸出条件试验

2.1.1 熟化温度

硫酸用量25%(相对原料的质量分数),在不同温度下熟化8 h,所得熟化料在粒度小于0.1 mm、温度

90 ℃、液固比 2:1 条件下水浸 2 h, 熟化温度对钒浸出率的影响见图 2。由图 2 可知, 随着熟化温度升高, 钒浸出率先增大后减小, 在 130 ℃ 时达到峰值, 为 90.79%。主要是因为温度过高, 硫酸会挥发, 熟化效果不佳^[15]。综合考虑, 熟化温度选择 130 ℃。

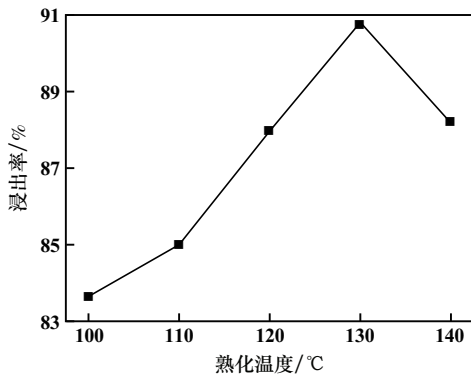


图 2 熟化温度对 V_2O_5 浸出率的影响

2.1.2 熟化时间

熟化温度 130 ℃ 下, 其他条件不变, 考察了熟化时间对钒浸出率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知: 熟化 4 h 时, 钒浸出率仅 78.35%; 熟化时间 4~8 h, 钒浸出率随着熟化时间延长而增加, 在熟化时间 8 h 时达到峰值 90.79%; 熟化时间超过 8 h 后, 钒浸出率不断降低。主要是因为过长的熟化时间不断消耗浓硫酸, 不利于熟化反应。熟化时间选择 8 h。

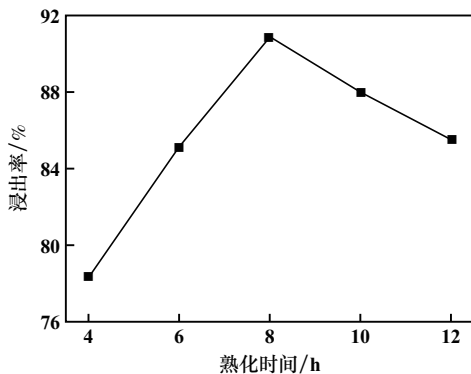


图 3 熟化时间对 V_2O_5 浸出率的影响

2.1.3 硫酸用量

熟化时间 8 h, 其他条件不变, 考察了硫酸用量对钒浸出率的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 增大硫酸用量, 钒浸出率增加, 硫酸用量 25% 时, 钒浸出率为 90.79%, 达到较高值。随着硫酸用量增加, 氢离子浓度增大, 使钒更容易从云母中分离出来^[11]。但硫酸用量过大会浸出更多的杂质到浸出液中, 不利于后续净化工序。硫酸用量选择 25%。

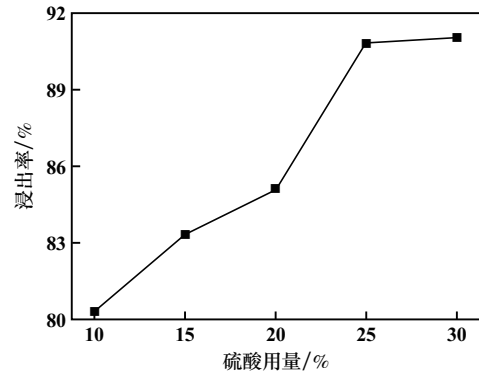


图 4 硫酸用量对 V_2O_5 浸出率的影响

2.1.4 水浸温度

适宜的硫酸熟化条件为: 原料粒度小于 0.1 mm, 硫酸用量 25% (相对原料的质量分数), 熟化温度 130 ℃, 熟化时间 8 h。对该条件下所得熟化料进行水浸, 在液固比 2:1、浸出时间 120 min 条件下, 考察了水浸温度对钒浸出率的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 浸出温度升高, 钒浸出率增大。这是由于熟化时生成了可溶性钒酸盐, 其溶解度与浸出温度呈正相关, 而浸出液黏度与温度呈负相关, 溶于酸的钒易于扩散到溶液中, 进而提升钒浸出率。水浸温度选择 90 ℃。

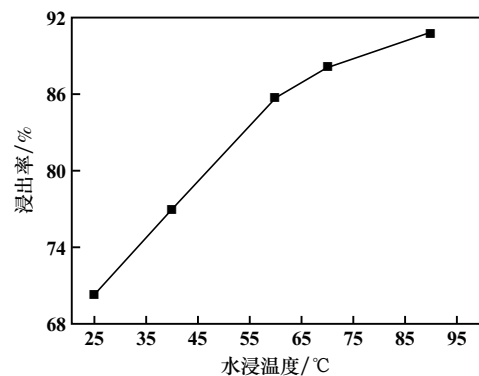


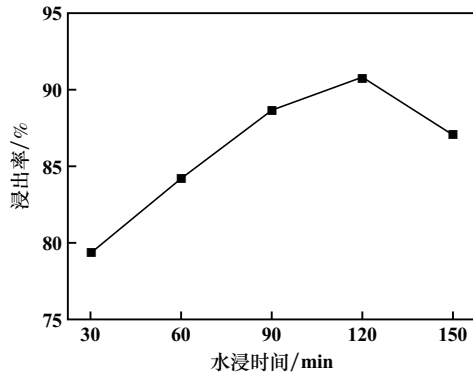
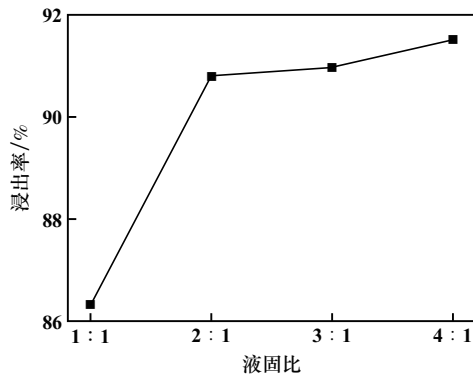
图 5 水浸温度对 V_2O_5 浸出率的影响

2.1.5 水浸时间

水浸温度 90 ℃, 其他条件不变, 考察了水浸时间对钒浸出率的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 随着水浸时间延长, 钒浸出率先增大后减小, 在 120 min 时达到峰值。水浸时间越长, 杂质离子就越容易被浸出, 造成钒分离困难等问题。水浸时间选择 120 min。

2.1.6 浸出液固比

水浸时间 120 min, 其他条件不变, 考察了液固比对钒浸出率的影响, 结果见图 7。由图 7 可知, 钒浸出率随着液固比增大而增大, 但液固比超过 2:1 后, 钒浸出率增幅减小。综合考虑, 液固比选择 2:1。

图6 水浸时间对 V_2O_5 浸出率的影响图7 液固比对 V_2O_5 浸出率的影响

2.2 五氧化二钒产品制备

石煤钒矿经熟化-浸出后,收集浸出液,加入 V_2O_5 质量 0.2 倍的 $NaClO_3$,将四价钒氧化成五价钒,钒直收率为 98%。

氧化液中加入 D202 树脂开展离子交换实验,钒吸附率可达 99.83%,采用 6% $NaOH$ +2% $NaCl$ 解析剂进行解析试验,解析率达 99.80%。解析后的含钒富集液加入 V_2O_5 质量 2 倍的 NH_4Cl 进行沉钒试验,得到偏钒酸铵,直收率达 97%。偏钒酸铵在 400 °C 下煅烧 3 h 制备得到五氧化二钒产品,其杂质分析结果如表 3 所示。由表 3 可知,采用此工艺制备所得五氧化二钒产品品位达 99.21%,满足牌号 V_2O_5 99 标准,钒总回收率达 85.99%。

表3 五氧化二钒产品杂质分析结果(质量分数) %

产品名称	V_2O_5	Si	Fe	P	S	As	Na_2O+K_2O
牌号 V_2O_5 99	99.00	0.150	0.20	0.030	0.010	0.010	1.00
牌号 V_2O_5 98	98.00	0.250	0.30	0.050	0.030	0.020	1.50
实验产品	99.21	0.089	0.06	0.019	0.003	0.002	0.04

3 结 论

1) 采用硫酸熟化-水浸工艺,在原矿粒度小于 0.1 mm、硫酸用量 25% (相对原料的质量分数)、熟化时间 8 h、熟化温度 130 °C、水浸温度 90 °C、水浸时间 120 min、浸出液固比 2:1 条件下,钒浸出率为 90.79%。

2) 浸出液氧化时钒直收率为 98%,采用 D202 树脂吸附钒,钒吸附率可达 99.83%,采用 6% $NaOH$ +2% $NaCl$ 解吸树脂中的钒,解吸率达 99.80%,沉钒时,钒直收率达 97%。

3) 硫酸熟化-水浸-氧化-离子交换-沉钒工艺制备所得五氧化二钒品位为 99.21%,钒总回收率达 85.99%。

参考文献:

- [1] 崔文婧. 我国钒矿资源开发利用现状及建议[J]. 合作经济与科技, 2019(11):54-56.
- [2] 张成强,孙传尧,印万忠,等. 以氟化钙为助浸剂的某伊利石型含钒石煤酸浸提钒工艺[J]. 矿产综合利用, 2019(5):42-47.
- [3] 河钢集团定制研发硬质地矿机械用钒基合金新材料[J]. 钢铁钒钛, 2022,43(5):89.
- [4] 杨萍,李淑珍,孙飞. 钒钴蓝色料的研制[J]. 佛山陶瓷, 2002(5):11-14.
- [5] 周冰晶,李兰杰,祁健,等. 钒的应用研究[J]. 山西冶金, 2022,45(9):58-59.
- [6] 杨康. 石煤湿法提钒新工艺与机理研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2010.
- [7] ZHAO Y L, ZHANG Y M, LIU T, et al. Pre-concentration of vanadium from stone coal by gravity separation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013,121:1-5.
- [8] 史玲,王娟,谢建宏. 钠化法提钒工艺条件的研究[J]. 矿冶工程, 2008,28(1):58-61.
- [9] 余唐霞,曹婧,温婧,等. 钒渣钙化焙烧添加剂选择及工艺优化[J]. 材料与冶金学报, 2020,19(3):176-184.
- [10] 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.
- [11] 张云,叶国华,梁雪崑,等. 页岩钒矿直接酸浸提钒的强化与活化研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2023,44(2):1-8.
- [12] 戴子林,张恩普. 从石煤钒矿中浸钒技术的研究现状[J]. 矿冶工程, 2015,35(6):85-88.
- [13] 王明,程倩,齐建云,等. 石煤钒矿硫酸低温熟化-柱浸提钒工艺[J]. 矿冶工程, 2020,29(3):62-67.
- [14] 赵笑益,王望泊,程倩,等. 石煤高温熟化-柱浸提钒工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022,50(4):1-6.
- [15] 董玉明. 石煤钒矿全湿法硫酸常压浸取清洁提钒工艺研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.

引用本文: 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.