

用空白焙烧—酸浸工艺从石煤钒矿中提取钒

王 祥^{1,2}, 吴天娇^{1,2}

(1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054;
2. 陕西省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 陕西 西安 710054)

摘要:研究了采用空白焙烧—酸浸工艺从某石煤钒矿中提取钒,考察了磨矿细度、焙烧时间、焙烧温度、硫酸用量、助浸剂 CaF_2 用量、浸出温度、浸出时间和液固体积质量比对钒浸出率的影响。结果表明:适宜的空白焙烧条件为磨矿细度—74 μm 占 70%,焙烧温度 775 $^\circ\text{C}$ 和焙烧时间 5 h;适宜的酸浸条件为硫酸用量 10%、助浸剂 CaF_2 用量 3%,液固体积质量比 1.5 : 1,浸出温度 25 $^\circ\text{C}$ 和浸出时间 1.5 h;适宜条件下,钒浸出率可达 81.5%。

关键词:石煤钒矿;空白焙烧;酸浸;硫酸;钒

中图分类号:TF841.3;TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0224-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.002

钒是一种难熔稀有金属,因其具有优异的延展性、耐腐蚀性及价态多变等特点,在钢铁工业、钛合金、全钒液流电池、化工行业和医疗等领域的应用越来越广泛^[1-3]。特别是近些年随着全钒液流电池的兴起,使得钒需求量日益增加。石煤钒矿是我国除钒钛磁铁矿外的一种极其重要的钒产品原料来源,储量居世界前列,但因其成矿地质特征复杂,不同产地、同产地不同矿区的石煤钒矿性质差异较大,具有“一矿一工艺”的特点^[4-6]。目前行业内从石煤钒矿提取钒的方法主要分为“全湿法工艺”和“火法-湿法联合工艺”。其中,“全湿法工艺”主要有常压硫酸浸出工艺、高温拌酸熟化—水浸工艺和氧压硫酸浸出工艺;“火法-湿法联合工艺”根据焙烧添加剂不同主要分为空白焙烧—硫酸浸出工艺、钙化焙烧—碱浸工艺、复合盐焙烧—硫酸浸出工艺和钡盐焙烧—硫酸浸出工艺等。全湿法工艺硫酸消耗较高,作业时难免产生大量酸雾,从而导致现场环境较差,造成环保压力较大;另外,由于硫酸浓度较大会导致浸出钒的同时大量杂质离子也进入浸出液,增加后期净化与富集工序难度;同时以高浓度硫酸作浸出剂时,对相应设备的耐腐蚀性能要求也极高;添加钙、复合

盐、钡盐焙烧都会增加成本,同时增加三废治理难度。相对而言,空白焙烧—硫酸浸出工艺在焙烧时无需添加剂,三废处理相对容易,且具有环保优势,因此,在石煤钒矿中提取钒领域具有一定应用前景。

试验以某石煤钒矿为研究对象,研究了采用空白焙烧—硫酸浸出工艺从中提取钒,考察磨矿细度、焙烧时间、焙烧温度、硫酸用量、助浸剂 CaF_2 用量、浸出温度、浸出时间及液固体积质量比对钒浸出率的影响,以期该类石煤钒矿的进一步开发利用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

试验原料:取自某石煤钒矿,其中碳硅质板岩型、混合矿型和泥质板岩型分别占比 30%、54% 和 16%,以下简称混合料,其多元素分析结果见表 1, V_2O_5 质量分数为 1.14%。从表 2 中含钒物相分布可知,钒主要存在于钒云母中,占比 79.13%;其次存在于氧化铁及铝土矿物中,占比 18.21%;存在于电气石及石榴子石中的钒较少,占比 2.66%。

收稿日期:2024-03-22

第一作者简介:王祥(1974—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为矿物加工和湿法冶金。

表 1 混合料多元素分析结果

V ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ti	TFe	Ba	P
1.14	0.14	6.85	2.43	1.02	0.17	2.96	1.57	0.88
Cu	Pb	Zn	S	As	TC	SiO ₂	K ₂ O	LOI
0.004 5	0.011	0.042	0.58	0.056	3.22	66.75	1.18	6.60

表 2 混合料含钒物相分布

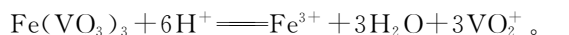
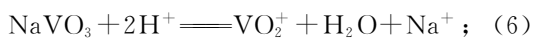
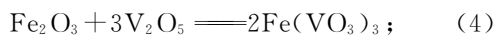
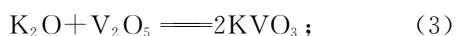
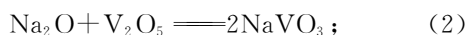
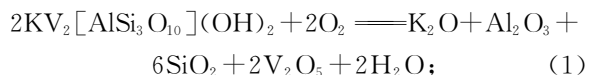
物相	占比
钒云母	79.13
氧化铁及铝土矿物	18.21
电气石及石榴子石	2.66

主要试剂:水(普通自来水)、浓硫酸(工业级,南阳市信德化工有限公司)。

主要设备: SX2-2.5-12A 型马弗炉(河南恩格窑炉机械设备有限公司)、WB-4 型实验室电热数显恒温水浴锅(常德比克曼生物科技有限公司)、HKCL-951JJ-1 型实验室搅拌机(海斯迪克实验室用品公司)、GJ-A 型实验室振动磨矿机(江西伟铭机械设备有限公司)、M287067-101-0SB 型电热恒温鼓风干燥箱(北京海富达科技有限公司)、ZL-260 × 200 型实验室多功能电磁伐真空抽滤机(江西龙中机械设备有限公司)。

1.2 试验原理

石煤钒矿在空气中经长时间高温空白焙烧时,会破坏云母晶体结构,使得其中的钒释放出来,低价钒进一步被氧化成高价钒,高价钒会与矿石中 K₂O、Na₂O 等氧化物反应生成可溶于酸的含钒化合物。在氧化铁和铝土矿物中的钒一般以吸附态为主,易被酸浸出^[7-12]。因此,试验采用硫酸作浸出剂,使钒及部分杂质浸出。空白焙烧—酸浸过程涉及的主要化学反应如下:



1.3 试验方法

空白焙烧:将混合料用辊破碎机破碎至粒径—2 mm,再用磨矿机磨至一定细度(—74 μm 占比),加入一定量水将混合料造粒成直径 2~8 mm 的球团并置于陶瓷坩埚中,烘干后置于马弗炉中,升温至一定温度,焙烧一定时间后取出焙砂,测定其中 V₂O₅ 含量。

硫酸浸出:取一定量焙砂,在一定硫酸用量、助浸剂(CaF₂)用量、液固体积质量比、温度和浸出时间条件下进行浸出,浸出结束后固液分离,浸出渣经洗涤、烘干后称质量,测定 V₂O₅ 含量,按照式(8)计算 V₂O₅ 浸出率。

$$x = \frac{m_1w_1 - m_2w_2}{m_1w_1} \times 100\% \quad (8)$$

式中: x—V₂O₅ 浸出率,%; m₁—焙砂质量, g; w₁—焙砂中 V₂O₅ 质量分数,%; m₂—浸出渣质量, g; w₂—浸出渣中 V₂O₅ 质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧条件对 V₂O₅ 浸出率的影响

2.1.1 磨矿细度

在焙烧温度 800 °C、焙烧时间 5 h 条件下,磨矿细度对 V₂O₅ 浸出率的影响试验结果如图 1 所示。

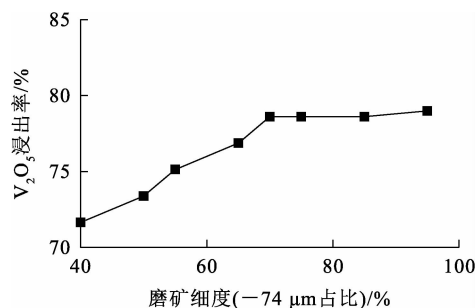


图 1 磨矿细度对 V₂O₅ 浸出率的影响

由图 1 看出:随磨矿细度减小,即—74 μm 占比增大,V₂O₅ 浸出率逐渐升高,这是因为矿石细度

越小,比表面积越大,越易被空气中的氧气氧化,有利于钒的浸出;磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占比超过70%后, V_2O_5 浸出率趋于稳定,基本不再变化。故确定适宜的混合料磨矿细度为 $-74\ \mu\text{m}$ 占比70%。

2.1.2 焙烧温度

在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占比70%、焙烧时间5 h条件下,焙烧温度对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图2所示。

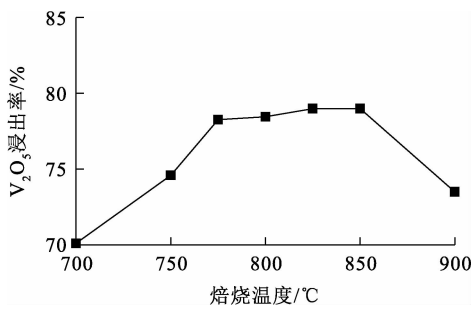


图2 焙烧温度对 V_2O_5 浸出率的影响

由图2看出,温度对 V_2O_5 浸出率的影响较为明显:随焙烧温度升高,增幅在 $700\sim 775\ ^\circ\text{C}$ 区间较大,而在 $775\sim 850\ ^\circ\text{C}$ 区间很小;温度超过 $850\ ^\circ\text{C}$ 后, V_2O_5 浸出率反而下降。这是因为升高温度可加快反应速率,有利于低价钒的氧化,从而促进钒的浸出;但温度达 $900\ ^\circ\text{C}$ 时,焙烧后球团坚硬,且和坩埚部分“粘连”,发生烧结,使得部分钒被烧结形成的“玻璃体”所包裹,对钒的浸出极为不利^[12]。故确定适宜的焙烧温度为 $775\ ^\circ\text{C}$ 。

2.1.3 焙烧时间

在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占比70%、焙烧温度 $775\ ^\circ\text{C}$ 条件下,焙烧时间对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图3所示。

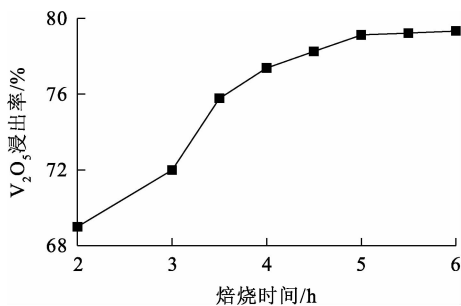


图3 焙烧时间对 V_2O_5 浸出率的影响

由图3看出:随焙烧时间延长, $2\sim 3.5\ \text{h}$ 区间内 V_2O_5 浸出率增幅较大, $3.5\sim 5\ \text{h}$ 区间内 V_2O_5 浸出率增幅变小,当焙烧时间 $> 5\ \text{h}$ 后, V_2O_5 浸出率趋于稳定。这是因为混合料中钒主要以钒云母形式存在,需要一定的反应时间破坏钒云母结构使得钒被“暴露”出来并氧化,另外高温破坏钒云母结构的能力有限,焙烧5 h时被释放出来的钒已基本完全氧化,继续延长反应时间, V_2O_5 浸出率提高幅度不大。故确定适宜的焙烧时间为5 h。

2.2 浸出条件对 V_2O_5 浸出率的影响

混合料在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占比70%、焙烧温度 $775\ ^\circ\text{C}$ 和焙烧5 h条件下焙烧所得到的焙砂进行浸出试验,研究不同浸出条件对 V_2O_5 浸出率的影响。

2.2.1 硫酸用量

在浸出温度 $60\ ^\circ\text{C}$ 、液固体积质量比 $2:1$ 、浸出时间2 h条件下,硫酸用量对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图4所示。

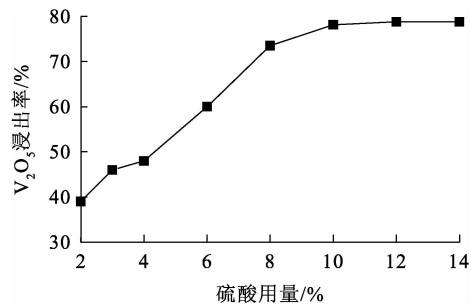


图4 硫酸用量对 V_2O_5 浸出率的影响

由图4看出,硫酸用量对 V_2O_5 浸出率的影响较明显:随硫酸用量增大,在 $2\%\sim 10\%$ 区间内, V_2O_5 浸出率几乎呈线性升高;硫酸用量 $> 10\%$ 时, V_2O_5 浸出率趋于稳定,几乎无变化。这是因为硫酸用量越大,与焙砂反应的 H^+ 越多,反应式(6)和(7)正向反应推动力越大,有利于钒的浸出;另外,硫酸用量过大时,料浆黏度大、流动性差,使外扩散阻力增大,恶化反应动力学条件,从而影响钒的浸出^[13];考虑到增加硫酸用量会导致浸出的Fe、Mg等杂质越多,造成后续净化困难,确定适宜的硫酸用量为 10% 。

2.2.2 助浸剂 CaF_2

在硫酸用量 10% 、液固体积质量比 $2:1$ 、浸

出温度 60 ℃、浸出时间 2 h 条件下,助浸剂 CaF_2 用量对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图 5 所示。

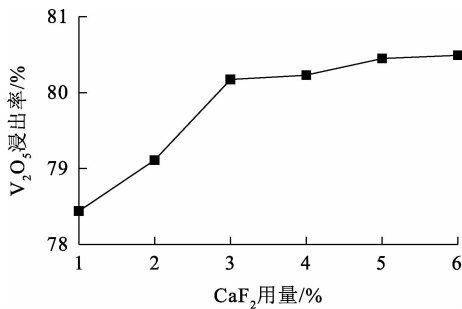


图 5 CaF_2 用量对 V_2O_5 浸出率的影响

由图 5 看出:随助浸剂 CaF_2 用量增大, V_2O_5 浸出率逐渐升高; CaF_2 用量 $>3\%$ 后, V_2O_5 浸出率趋于稳定。这是因为添加 CaF_2 有助于破坏钒云母结构,使钒暴露出来,促进钒的浸出;但增大 CaF_2 用量会提高生产成本。综合考虑,确定适宜的 CaF_2 用量为 3% 。

2.2.3 液固体积质量比

其他条件相同,液固体积质量比较小时,料浆黏稠,硫酸向焙砂表面扩散的阻力较大,不利于钒的浸出,而且浸出结束后固液分离时间较长;液固体积质量比较大时,料浆流动性好,有利于钒的浸出,但不利于钒的富集。在硫酸用量 10% 、浸出温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、助浸剂 CaF_2 用量 3% 、浸出时间 2 h 条件下,液固体积质量比对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图 6 所示。

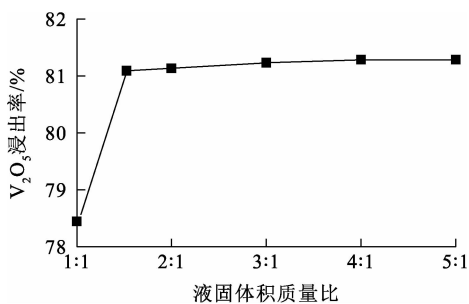


图 6 液固体积质量比对 V_2O_5 浸出率的影响

由图 6 看出:随液固体积质量比增大, V_2O_5 浸出率逐渐升高,当液固体积质量比 $>1.5:1$ 时, V_2O_5 浸出率趋于稳定。因此,确定适宜的液

固体积质量比为 $1.5:1$ 。

2.2.4 浸出温度

在硫酸用量 10% 、液固体积质量比 $2:1$ 、助浸剂 CaF_2 用量 3% 和浸出时间 2 h 条件下,浸出温度对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图 7 所示。

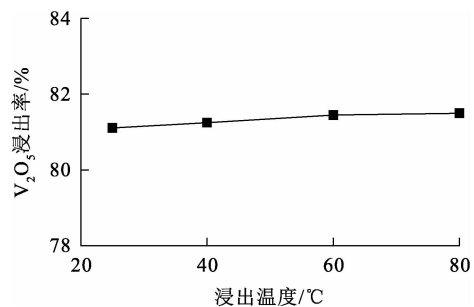


图 7 浸出温度对 V_2O_5 浸出率的影响

由图 7 看出:随浸出温度升高, V_2O_5 浸出率升高幅度很小,没有明显变化。考虑到温度升高会导致能耗增加,确定适宜的浸出温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2.5 浸出时间

在硫酸用量 10% 、浸出温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、液固体积质量比 $2:1$ 、助浸剂 CaF_2 用量 3% 条件下,浸出时间对 V_2O_5 浸出率的影响试验结果如图 8 所示。

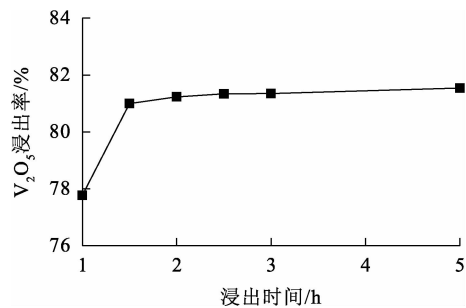


图 8 浸出时间对 V_2O_5 浸出率的影响

由图 8 看出:浸出时间在 $1\sim1.5\text{ h}$ 区间时,随浸出时间延长, V_2O_5 浸出率升高幅度较大;浸出时间超过 1.5 h 后, V_2O_5 浸出率趋于稳定,说明浸出 1.5 h 时,硫酸与钒已基本反应完全,继续延长反应时间,钒浸出率变化不大,且会增加耗能。综合考虑,确定适宜的浸出时间为 1.5 h 。

2.3 优化条件试验

在优化条件,即磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占70%、焙烧温度 $775\ ^\circ\text{C}$ 、焙烧时间5 h、硫酸用量10%、助浸剂 CaF_2 用量3%、液固体积质量比1.5:1、浸出温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 、浸出时间1.5 h下进行3次试验,优化试验结果见表3。可以看出:优化条件下, V_2O_5 平均浸出率为81.58%,试验结果较好。所得浸出液的化学成分分析结果见表4,可以看出,浸出液 V_2O_5 质量浓度为 $7.26\ \text{g/L}$,

杂质P、 SiO_2 含量较高,后期须进一步净化与富集。

表3 优化试验结果

试验序号	V_2O_5 浸出率/%
1	81.56
2	81.68
3	81.51
平均	81.58

表4 浸出液主要成分

								g/L
V_2O_5	P	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2	TFe	Al_2O_3
7.26	1.98	0.78	0.95	0.42	0.06	2.37	0.13	1.34

3 结论

采用空白焙烧—酸浸工艺从石煤钒矿中提钒是可行的。最佳空白焙烧—酸浸工艺条件(磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 占70%、焙烧温度 $775\ ^\circ\text{C}$ 、焙烧时间5 h、硫酸用量10%、助浸剂 CaF_2 用量3%、液固体积质量比1.5:1、浸出温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 和浸出时间1.5 h)下,钒浸出率可达81.58%。所得浸出液 V_2O_5 质量浓度为 $7.26\ \text{g/L}$,杂质P、 SiO_2 含量较高,后续须进一步净化与富集。

参考文献:

[1] 侯帅,田颖,李运刚. 金属钒制备方法的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2022,50(6):22-26.
 [2] 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,2019,610(11):54-56.
 [3] 孙颖,张延安,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.
 [4] 刘勇,刘牡丹,刘珍珍,等. 难处理钒矿高效利用技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(1):37-41.
 [5] 黄云生,齐建云,王明,等. 从钒钛磁铁矿中湿法回收钒铁钛试验研究[J]. 湿法冶金,2021,40(1):10-15.

[6] 李胜,张一敏,袁益忠,等. 微波强化含钒页岩磨矿-浸出试验研究[J]. 中国有色冶金,2023,52(5):25-33.
 [7] 郭拴全,牛芳银,康敏,等. 钒盐焙烧—酸浸某高碳页岩钒矿脱碳渣工艺研究[J]. 湿法冶金,2023,42(6):568-573.
 [8] WANG M Y, XIANG X Y, ZHANG L P, et al. Effect of vanadium occurrence state on the choice of extracting vanadium technology from stone coal[J]. Rare Metals,2008,27(2):112-115.
 [9] HU Y J, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Effects of themineral phase and valence of vanadium on vanadium extraction from stone coal[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,2012,19(10):893-898.
 [10] ZHU Y G, ZHANG G F, FENG Q M, et al. Acid leaching of vanadium from roasted residue of stone coal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010,20(Sup. 1):107-111.
 [11] HE D S, FENG Q M, ZHANG G F, et al. Study on leaching vanadium from roasting residue of stone coal[J]. Minerals and Metallurgical Processing,2008,25(4):181-184.
 [12] 何东升,冯其明,张国范,等. 含钒石煤的氧化焙烧机理[J]. 中国有色金属学报,2009,19(1):195-200.
 [13] 李龙涛,曾伟强,施正伦,等. 高碳石煤循环流化床焙烧灰渣酸浸提钒试验研究[J]. 稀有金属,2014,38(1):123-129.

Leaching of Vanadium from Stone Coal Vanadium Ore by Blank Roasting—Acid Leaching Process

WANG Xiang^{1,2}, WU Tianjiao^{1,2}

(1. Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
2. Shaanxi Engineering and Technology Research Center for Comprehensive Utilization of
Mineral Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract: Leaching of vanadium from stone coal vanadium ore by blank roasting—acid leaching process was studied. The effects of grinding fineness, roasting time, roasting temperature, sulfuric acid addition dosage, leaching aid CaF_2 addition dosage, leaching temperature, leaching time and liquid volume to solid mass ratio on vanadium leaching rate were investigated. The results show that the optimum blank roasting conditions are grinding fineness 70% of $-74 \mu\text{m}$, roasting temperature of $775 \text{ }^\circ\text{C}$ and roasting time of 5 h. The optimum acid leaching conditions are sulfuric acid addition dosage of 10%, leaching aid CaF_2 addition dosage of 3%, liquid volume to solid mass ratio of 1.5 : 1, leaching temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and leaching time of 1.5 h. Under suitable conditions vanadium leaching rate can reach 81.5%.

Key words: stone coal vanadium ore; blank roasting; acid leaching; sulfuric acid; vanadium