

石煤碱法提钒新工艺研究

林 盛¹, 李 杰², 刘 岩²

(1. 辽宁省产品质量监督检验院, 辽宁 沈阳 110032;

2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:研究了石煤矿经碳酸钠钠化焙烧-碱液浸出过程中钒的浸出条件. 探讨了焙烧温度、碳酸钠用量、焙烧时间等焙烧条件对钒浸出率的影响; 探讨了浸出过程的 NaOH 初始浓度、浸出时间、不同条件下的固液比、氧化剂用量等因素对钒浸出率的影响. 结果表明过高的焙烧温度、过多的碳酸钠用量以及过长的焙烧时间均不利于钒的浸出; 在浸出过程中使用氧化剂有利于钒的浸出, 钒的浸出率可以达到 95.0%.

关键词:石煤; 钒; 碱焙烧; 碱浸出; 次氯酸钠

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.05.012

中图分类号:TD989;TF111 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)05-0045-05

自然界中钒矿物有 70 多种,主要是和其他金属矿共生,至今没有发现独立的钒矿物,钒年产量的 88% 来自钒钛磁铁矿矿石. 我国的钒钛磁铁矿资源虽较丰富,含钒石煤也是我国另一大特色的钒矿资源. 已探明储量为 618.8 亿 t,其 V_2O_5 品位多在 0.3%~1.0% 之间,其中 V_2O_5 品位大于 0.5% 的石煤中 V_2O_5 储量为 7707.5 万 t,是我国钒钛磁铁矿中 V_2O_5 储量的 6.7 倍. 因此,从石煤中提钒成为了我国利用钒资源的一个重要发展方向^[1].

我国从上世纪 60 年代开始研究从各种含钒物质中提钒^[2],但提钒生产工艺技术落后,如食盐钠化焙烧法^[3-5],食盐焙烧-水浸渣再酸浸法^[6],食盐焙烧-酸浸法^[7]等工艺,由于利用氯化钠作为添加剂,不仅钒的回收率低,而且在生产过程中会产生大量 HCl 和 Cl_2 等有害气体及大量含盐废水,此类工艺已属于落后淘汰技术. 近年来发展的一些污染较小的石煤提钒新工艺,如无盐焙烧-酸浸-溶剂萃取工艺^[8]、流态化焙烧-酸浸-离子交换工艺^[8]、钙化焙烧-碳酸化浸出工艺^[9-11]、复合添加剂焙烧提钒工艺^[12-13]、酸浸提钒工艺^[14]、碱法提钒工艺^[15]等. 但石煤矿的组成随产地不同波动很大,这些改良工

艺对不同地区石煤矿的适应范围有限. 本研究采用碳酸钠焙烧-次氯酸钠碱液浸出法,不仅可以最大程度减少废气的排放,碱液将碳酸化分解工艺对钠盐进行回收,实现反应介质的内循环,避免了废液的产生. 同时,该工艺在钒的回收率以及对石煤矿的适应性方面均有提高.

1 试 验

1.1 试验原料

石煤矿的主要化学成分分析见表 1.

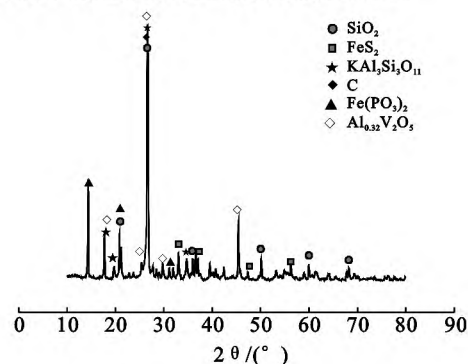


图 1 石煤矿的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the stone coal

收稿日期:2014-03-15

作者简介:管建红(1966-),男,高级工程师,主要从事选矿技术和管理工

表 1 石煤矿主要化学组成/%

Table 1 Major chemical composition of stone coal

SiO ₂	Al	Fe	SO ₃	K	C	V
24.4	1.25	12.1	4.13	3.05	20.0	1.26

从表 1 中可见,该石煤矿中碳含量高,故不适合直接酸浸工艺。

石煤矿的 X 衍射分析见图 1。从中可以看出主要物相有碳、二氧化硅、硅酸盐以及二硫化亚铁。

1.2 试验

称取一定质量的石煤矿,将其与一定比例的碳酸钠(质量比)充分混合;将该混合料在一定温度下焙烧一定时间后,自然冷却到室温;焙烧产物经研磨后按一定固液比加入一定浓度的氢氧化钠溶液中,并向其中加入一定体积的次氯酸钠溶液,在一定温度下搅拌浸出一定时间;过滤,向滤液中鼓入二氧化碳气体至溶液的 pH 值 5~6,过滤回收碳酸氢钠,其经过煅烧和苛化工艺后实现钠的循环使用;滤液碳酸铵进行沉钒,得到钒酸铵,其经煅烧得到 V₂O₅,工艺流程见图 2。

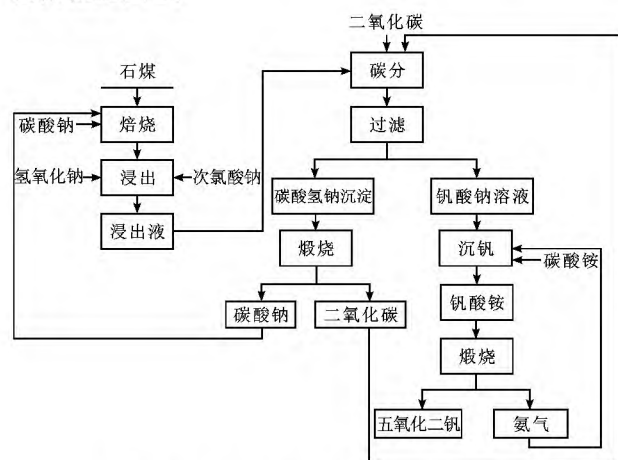


图 2 钠化焙烧-碱浸提钒工艺流程

Fig. 2 Flow sheet of the process of vanadium recovery from stone coal with alkaline roasting-alkali leaching method

2 结果与讨论

2.1 焙烧条件对钒浸出率的影响

2.1.1 焙烧温度对钒浸出率的影响

焙烧过程中碳酸钠加入量为原矿的 5%,焙烧时间为 8h,浸出过程选择的固液比为 1:4,浸出温度为 90℃,浸出时间为 6h,次氯酸钠的用量为

15%,氢氧化钠的浓度为 5%,考察了焙烧温度对钒浸出率的影响。结果见图 3。

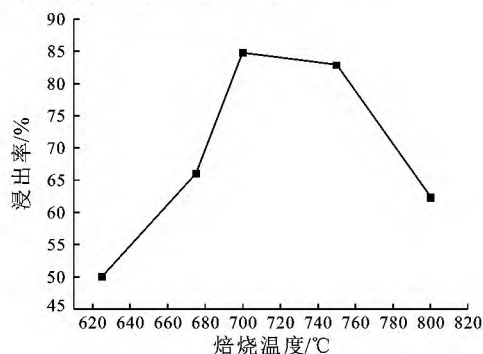


图 3 焙烧温度对钒浸出率的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on the extraction of V

从图 3 看出,钒的浸出率随着焙烧温度的升高而先增加后降低。当焙烧温度为 650℃时,钒浸出率很低,说明在此焙烧温度下石煤中低价钒(V(Ⅲ)和 V(Ⅳ))转化为高价钒(V(V))的数量有限。这主要是因为矿石中一些还原性物质,如有机质、黄铁矿等,在此温度下开始被氧化,这些还原性物质的氧化反应抑制了低价钒向高价钒的转变。当焙烧温度升高至 700℃,钒浸出率最高。这是因为随着温度的升高,更有利于低价钒(V(Ⅲ)和 V(Ⅳ))转化为高价钒(V(V))。但继续升温至 750℃,钒的转化率开始降低。其原因有二:一是随着温度的升高,矿样中的钒发生了二次反应,即生成的可溶性钒酸钠与石煤中的铁、钙等元素生成钒酸铁(FeVO₄)、钒酸钙钠(NaCaVO₄)、钒酸钙(Ca(VO₄)₂)等难溶性化合物;二是随着温度的升高,碳酸钠与 SiO₂的参加增加,其与碳酸钠、钒酸钠等形成低熔点共熔物,形成的液相包覆在固体颗粒表面上,生成的玻璃相使许多颗粒都粘结在一起,阻碍 O₂对低价钒的氧化。因此,适宜的焙烧温度在 700℃。

2.1.2 添加剂用量对钒浸出率的影响

石煤混料在 700℃下焙烧时间为 8h,浸出过程选择的固液比为 1:4,浸出温度为 90℃,浸出时间为 6h,次氯酸钠的用量为 15%,氢氧化钠的浓度为 5%,考察了碳酸钠用量对钒浸出率的影响。结果见图 4。

钠盐一直作为一种添加剂而应用于各类钒矿提钒工艺。本试验采用的环境友好型的碳酸钠,而不

是氯化钠。碳酸钠在石煤提钒中的作用主要有两个方面:一是破坏含钒矿物的结构,使钒摆脱束缚而解脱出来,加速了钒的氧化,提高了 $V(V)$ 的转化率。二是碳酸钠反应生成可溶性钒的化合物,提高了钒焙烧的转化率。

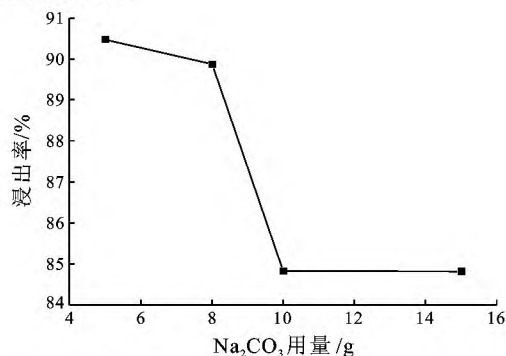


图4 Na_2CO_3 用量对钒浸出率的影响

Fig. 4 Effect of Na_2CO_3 dosage on the extraction of V

由图4可知,随着碳酸钠的加入量的增大,钒浸出率逐渐降低。这主要是因为当碳酸钠加入量增大时,增加了其与石煤矿中的硅、铝氧化物的反应几率。此类反应会生成二氧化碳气体,一方面会增大物料的孔隙率,影响到反应物之间的接触;另一方面,随着二氧化碳气体的增加,炉膛内氧气的浓度减少,因此不利于低价钒的氧化。同时,随着 Na_2CO_3 配比量增加,物料碱性增强,与 SiO_2 反应活性愈强,玻璃相生成量愈多,将部分钒裹入其中产生“硅氧”裹络现象,即钒被“裹络”。故钒的浸出率急剧下降。

2.1.3 焙烧时间对钒转化率的影响

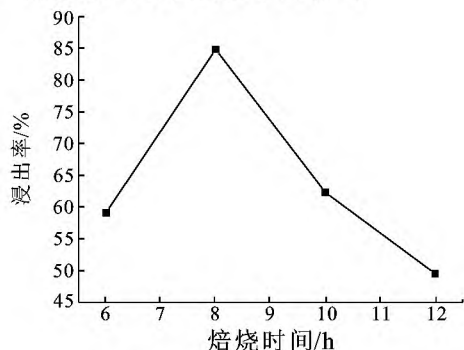


图5 焙烧时间对钒浸出率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on the extraction of V

石煤混料在 $700^\circ C$ 下焙烧一定时间,固液比为 1

: 4, 浸出温度为 $90^\circ C$, 浸出时间为 6h, 次氯酸钠的用量为 15%, 氢氧化钠的浓度为 5%, 考察了焙烧时间对钒浸出率的影响, 结果见图 5。

从图 5 中可以看出, 随着焙烧时间的延长, 钒的浸出率先提高后降低。这是因为焙烧时间过长会导致矿样自身二次反应和硅氧“裹络”显著, 不利于钒的浸出。

2.2 浸出条件对钒浸出率的影响

2.2.1 氢氧化钠的初始浓度对钒浸出率的影响

将焙烧产物用固液比为 1 : 4、次氯酸钠的用量为 15% 的氢氧化钠溶液, 在 $90^\circ C$ 下浸出 6 h, 考察了氢氧化钠浓度对钒浸出率的影响。结果见图 6。

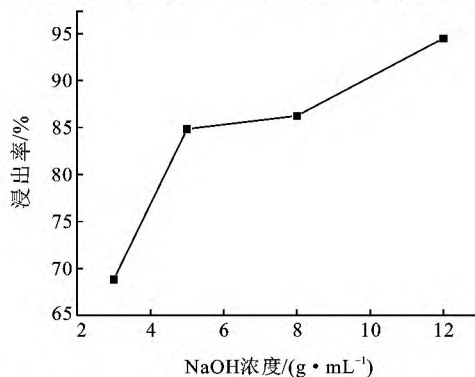


图6 氢氧化钠初始浓度对钒浸出率的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of NaOH on the extraction of V

从图 6 中可以看出, 钒的浸出率随氢氧化钠浓度的增加而增加。这是因为含钒石煤在形成过程中所处的还原性环境, 使钒只能以 $V(III)$ 和 $V(VI)$ 形式存在, 并且 $V(III)$ 占了绝大部分。由于 $V(III)$ 和 $Al(III)$ 具有大小相似的离子半径、电负性相近、配位数相同的化学性质, 因此, $V(III)$ 会取代 $Al(III)$ 进入六次配位的铝氧八面体结构中。高浓度的碱有助于破坏石煤矿的硅铝酸盐框架结构, 释放被束缚在硅酸铝酸盐结构中的钒。

2.2.2 浸出时间对钒浸出造成的影响

将焙烧产物用固液比为 1 : 4、次氯酸钠的用量 15% 的 8% 氢氧化钠溶液, 在 $90^\circ C$ 下浸出一定时间, 考察了浸出时间对钒浸出率的影响。结果见图 7。

由图 7 可知, 钒的浸出率随浸出时间的延长而增加, 但增加量仅为 1%。这表明采用碱焙烧-碱浸工艺钒的浸出速度比较迅速。

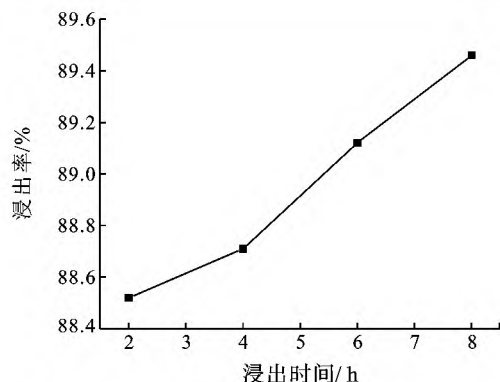


图7 浸出时间对钒的浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on the extraction of V

2.2.3 碱用量一定时固液比对钒浸出率的影响

将焙烧产物用次氯酸钠用量为 15% 的氢氧化钠溶液,在 90℃ 下浸出 2h,固定浸出所用碱的质量,考察了碱用量一定时固液比对钒浸出率的影响。结果见图 8。

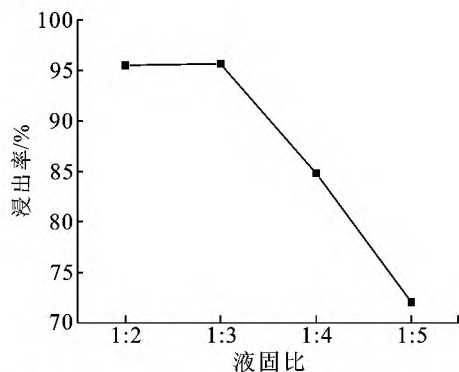


图8 碱用量一定时固液比对钒浸出率的影响

Fig. 8 Effect of ratio of solid to liquid at a fixed usage of NaOH on the extraction of V

因为浸出过程中碱的用量不变,故随着浸出所用碱液体积的增加相当于浸出液中碱浓度在降低。从图 8 可知,碱总量一定时钒的浸出率随着固液比的增加而先增加后降低。这是因为固液比为 1:2 时,浸出体系中液体量较少,浸出体系黏度较大,不利于浸出过程的顺利进行;而随着浸出液用量的增加钒的浸出率降低明显,这是因为在此条件下浸出溶液中碱浓度降低。这也充分表明,钒的浸出过程需要在一定浓度的碱液下进行。

2.2.4 碱浓度一定时固液比对钒浸出率的影响

将焙烧产物用次氯酸钠用量为 15% 的氢氧化

钠溶液(碱浓度为 8%),在 90℃ 下浸出 2h,固定浸出所用碱的质量,考察了碱浓度一定时固液比对钒浸出率的影响。结果见图 9。

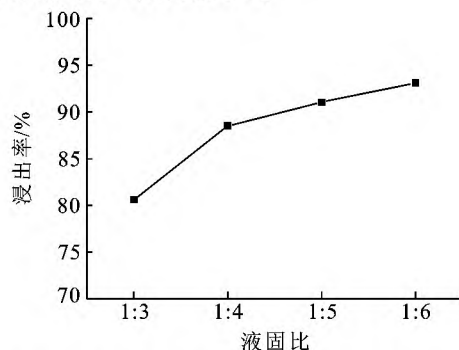


图9 碱浓度一定时固液比对钒浸出率的影响

Fig. 9 Effect of ratio of solid to liquid at a fixed initial concentration of NaOH on the extraction of V

由图 9 可知,因为浸出过程中碱的浓度不变,钒的浸出率随着固液比的增加而增加。这是因为随着浸出过程中液体比例的增加,原料溶解越完全,浸出率也越来越高,当固液比达到 5:1 后,钒浸出率增加变缓,是由于物料已基本反应完全之故。

2.2.5 氧化剂次氯酸钠对钒浸出的影响

将焙烧产物用 8% 的氢氧化钠溶液,固液比 1:2,在 90℃ 下浸出 2h,考察了次氯酸钠用量对钒浸出率的影响。结果见图 10。

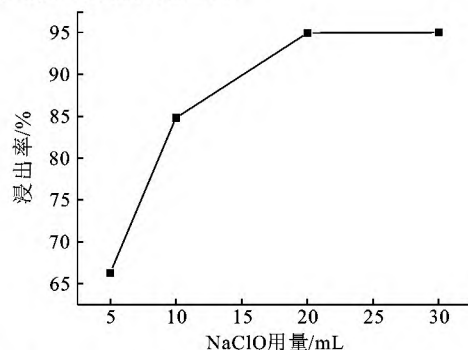


图10 次氯酸钠用量对钒浸出率的影响

Fig. 10 Effect of NaClO dosage on the extraction of V

由图 10 可见,浸出液中次氯酸钠的用量对钒浸出率的影响较大,随着其用量的增加钒的浸出率增加明显。当浸出过程中次氯酸钠在 100mL 溶液中加入量从 6mL 增加到 30mL 时,钒的浸出率从 66.3% 增加到 95.0%。这是因为石煤这种含还原性成分较多的矿石在氧化焙烧条件下也很难全部将低价

钒氧化为高价钒,但在碳酸钠为添加剂,可以有效的破坏硅铝酸盐结构;而在浸出过程中存在氧化剂,将使被释放出来的低价钒氧化为高价钒,从而有利于钒浸出率的提高。因此在浸出过程中加入适当的氧化剂有利于钒的浸出。

3 结 论

(1)使用碱焙烧-碱浸工艺实现了石煤矿中钒的浸出。

(2)在使用碳酸钠的焙烧过程中,碳酸钠焙烧有利于破坏含钒矿物的结构,使钒摆脱束缚而解脱出来,加速了钒的氧化,提高了钒(V)的转化率以及反应生成可溶性钒的化合物,提高了钒焙烧的转化率。但研究结果也表明过高的焙烧温度、过多的碳酸钠用量以及过长焙烧时间均易造成钒的“裹络”,从而影响钒的浸出率。

(3)在浸出过程中,碱液有助于破坏石煤矿的硅铝酸盐框架结构,释放被束缚在硅酸铝酸盐结构中的钒,加入适当的氧化剂亦有利于钒的浸出,钒的浸出率可以达到 95.0%。

参考文献:

- [1] 漆明鉴. 石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
- [2] 陈镇源. 世界钒工业的发展现状及前景[J]. 稀有金属, 1991, 15(2): 128-131.
- [3] 汪会生. 石煤提钒钠化焙烧技术分析[J]. 矿冶工程, 1994, 14(2): 49-52.
- [4] Zhang Yimin, Bao Shenxu, Liu Tao, et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects [J]. Hydrometallurgy, 2011 (109): 116-124.
- [5] Zhang Yimin, Hu Yangjia, Bao Shenxu. Vanadium emission during roasting of vanadium-bearing stone coal in chlorine [J]. Minerals Engineering, 2012(30): 95-98.
- [6] 申小清, 杨林莎, 许闽, 等. 从含钒酸浸液中回收钒的工艺研究[J]. 河南化工, 1999(1): 16-18.
- [7] 贺洛夫. 从石煤中提取五氧化二钒[J]. 无机盐工业, 1987(3): 47-53.
- [8] 《有色金属提取冶金手册》编辑委员会. 有色金属提取冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 277-278.
- [9] 戴文灿, 朱柒金, 陈庆邦, 等. 石煤提钒综合利用新工艺的研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2000(3): 15-19.
- [10] 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化钙化焙烧提钒新工艺[J]. 化学世界, 2000, 41(6): 290-292.
- [11] 张中豪. 钙化焙烧冶炼 V_2O_5 新工艺研究[J]. 新技术新工艺, 1999(3): 23-24.
- [12] 傅立, 苏鹏. 复合焙烧添加剂从石煤中提取钒的研究[J]. 广西民族学院学报: 自然科学版, 2006, 12(2): 105-107.
- [13] 邹晓勇, 田仁国. 含钒石煤复合添加剂焙烧法生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 湖南冶金, 2005, 33(5): 3-4, 9.
- [14] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 175-183.
- [15] 付利攀. 碳酸盐法焙烧石煤提钒工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2012.

Study on Novel Technology of Vanadium Extraction from Stone Coal Using Alkali Method

Lin Sheng¹, Li Jie², Liu Yan²

(1. Liaoning Institute of Product Quality Supervision Inspection, Shenyang, Liaoning, China;
2. College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Leaching conditions of vanadium in stone coal ore by roasting with sodium carbonate - leaching in alkali solution was studied. The effects of roasting temperature, usage of sodium carbonate, roasting time on the extraction of V as well as the effects of the initial concentration of NaOH, leaching time, ratio of solid to liquid at different conditions and the usage of oxidizing agent, were investigated. The results show that it is disadvantageous to the extraction of V to use too high temperature and excessive dosage of sodium carbonate to roast too long time. And the extraction of V can reach 95.0% when a certain amount of oxidizing agent was used.

Keywords: Stone coal; Vanadium; Alkali roasting; Alkali leaching; Sodium hypochlorite