

某钒矿酸法提钒新工艺试验研究

曹耀华^{1,2}, 杨绍文^{1,2}, 高照国^{1,2}, 刘红召^{1,2}, 李琦^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;

2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要:针对某大型页岩钒矿现行提钒工艺存在问题及该资源特点,确定采用两段逆流硫酸溶液浸出-中和-还原-萃取-铵盐沉钒的工艺。试验结果表明:在原料粒度为-120目,浸出液固比为1,浸出温度为90℃时,V₂O₅浸出率大于75%;用于富集浸出液中钒的萃取体系为15% P204+10% TBP+75% 磺化煤油;该工艺提取V₂O₅总回收率大于70%,产品中V₂O₅含量大于99%。

关键词:钒矿;逆流浸出;萃取

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)05-0003-04

1 引言

我国某大型页岩钒矿的类型主要是炭质和硅质,钒几乎全部赋存于含钒云母和伊利石中,其次分散在少量褐铁矿中。主要造岩矿物为石英和胶状硅质物,且与钒云母、伊利石密切共生。由于钒与铝、钾、铁呈类质同象存在于矿物晶格里,因此给提取V₂O₅带来了极大的困难。多年来,该矿主要采用钠化焙烧,经水浸和稀酸浸出然后沉钒的工艺流程,但该工艺存在V₂O₅总回收率低(仅45%)、环境污染严重(已被停产整治)等问题^[1-2]。而采用直接酸

浸工艺,可提高V₂O₅回收率,避免HCl、Cl₂气体对环境的污染。为此,笔者采取逆流酸浸-中和-还原-萃取-铵盐沉钒技术路线对该石煤钒矿进行了提钒试验研究。结果表明:V₂O₅浸出率可达77.55%,中和、还原回收率为97.50%,萃取率为98.51%,反萃取率为99.69%,沉淀率为98.2%,煅烧收率为98.88%,产品总回收率达72.1%,产品纯度大于99%。

2 试验部分

2.1 试验原料

含钒石煤的主要化学成分见表1。

表1 含钒石煤化学成分分析结果/%

V ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Mo	C
1.35	74.65	4.67	7.50	1.22	0.62	1.40	0.35	0.01	0.26

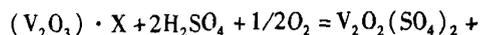
主要试剂有硫酸、碳酸氢铵、铁粉、P204、氯酸钠、氨水等。

2.2 试验原理

2.2.1 浸出

钒在粘土矿物中主要以V(Ⅲ)类质同象形式置换6次配位的三价铝而存在于云母晶格中,为使

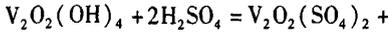
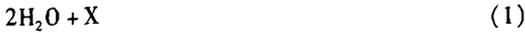
钒能从云母结构中浸出,必须破坏云母结构。本次试验直接采用硫酸进行浸出,其原理为:在一定的温度和酸度条件下,氢离子将进入云母结构置换Al³⁺,使离子半径发生变化,从而把钒释放出来氧化成四价等高价态后被酸溶解^[3]。其反应式如下:



收稿日期:2008-01-03; 改回日期:2008-02-26

基金项目:地质调查项目子课题之一(项目编号:1212010661201)

作者简介:曹耀华(1966-),女,研究员,主要从事有色金属提取工艺研究。



2.2.2 萃取-反萃取

萃取主要依据与水不相溶的萃取剂与含钒溶液相接触,将料液和萃取剂、稀释剂按相比混合,使钒最大限度地进入有机相中,达到与其他杂质分离的目的。

本次试验使用了对四价钒高选择性的 P204。P204 能萃取三价铁而不萃取二价铁,浸出液在萃取之前必须进行处理,使溶液中钒全部以四价态存在,并将三价铁还原成二价铁。反萃剂采用硫酸水溶液。

2.2.3 铵盐沉钒及红钒热解

反萃液中的钒是以四价态存在,在沉钒之前必须氧化成五价钒,然后采用铵盐沉淀法沉钒。沉淀的红钒经洗涤、烘干后在氧化气氛中于 500 ~ 550℃ 条件下热解,得到精制 V_2O_5 产品。

2.3 试验流程

从含钒石煤中提取 V_2O_5 工艺流程见图 1。

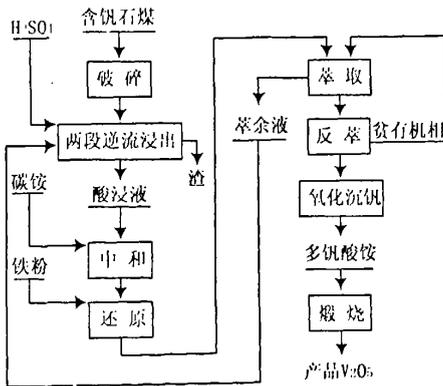


图 1 提取 V_2O_5 工艺流程

3 试验结果与讨论

3.1 浸出及中和

对影响钒浸出率的主要因素如原料粒度、硫酸用量、浸出时间进行了条件试验,硫酸直接浸出试验结果见图 2、3、4。

试验结果表明,硫酸用量对浸出率有较大影响。这是由于随硫酸用量增加,溶液中氢离子浓度也随之增加,有利于破坏云母结构,从而提高钒的浸出率。但在确定酸用量时,还要使浸出液中维持一定

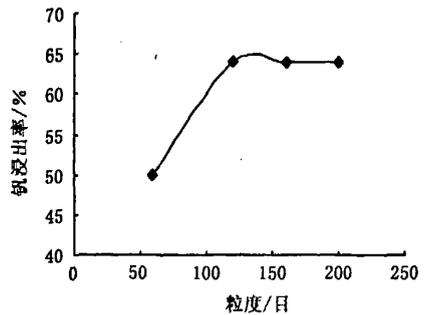


图 2 原料粒度与钒浸出率的关系
(硫酸用量 40%、温度 90℃、液固比 1、时间 6h)

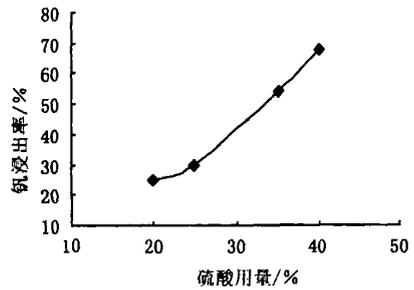


图 3 硫酸用量与钒浸出率的关系
(矿石粒度 - 120 目、温度 90℃、液固比 1、时间 6h)

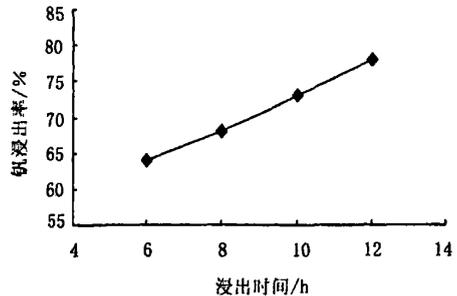


图 4 浸出时间与钒浸出率的关系
(硫酸用量 40%、矿石粒度 - 120 目、浸出温度 90℃、液固比 1)

的剩余酸度,以防止浸出后的钒再沉淀^[4]。

由图 2 ~ 4 可看出:采用直接酸浸工艺,硫酸用量较大,不仅会增加酸浸工序的试剂费用,而且会使下一工序的试剂用量增加,另外高酸度的运行也会给操作带来许多不便。为了充分利用余酸,进行了两段逆流浸出试验,其结果见表 2。

实验结果表明:两段逆流浸出平均硫酸用量为 32.5%, V_2O_5 浸出率为 77.55%,与直接浸出工艺相

表2 两段逆流浸出试验结果

序号	试验条件	V ₂ O ₅ 浸出率/%
1-1	硫酸用量 40%、12h	78.30
1-2	序号 1-1 浸液、硫酸用量 25%、14h	73.80
2-1	硫酸用量 40%、时间 12h	81.20
2-2	序号 2-1 浸液、硫酸用量 25%、14h	73.20
3-1	硫酸用量 40%、时间 12h	79.20
3-2	序号 3-1 浸液、硫酸用量 25%、14h	80.50

注：粒度 -120 目、温度 90℃、液固比 1.0。

比，降低了硫酸用量 7% 左右。

直接浸出硫酸用量为 40% 时，其溶液 pH 值为 0.3 ~ 0.4，而两段逆流浸出，溶液酸度则大大降低，逆流循环的浸出液进入中和前 pH 值约为 0.9 ~ 1.1，有利于降低后续工序中和剂用量。直接浸出和两段逆流浸出对中和工序的影响见表 3。

表3 中和工序试验结果比较

序号	硫酸用量/%	浸出方式	中和剂用量/(g/100g 矿)
1	40	直接	17.10
2		直接	17.00
3		逆流	9.30
4	32.5	逆流	9.20
5		逆流	9.20

表 3 结果表明：逆流浸出充分利用了余酸，不仅浸出的酸用量减少，同时由于料液酸度降低，因此较大幅度地降低了后续工序的试剂用量。

3.2 萃取—铵盐沉钒—煅烧

3.2.1 萃取及反萃取

萃原液主要成分为 V₂O₅ 3.95g/L、Fe 12g/L，pH 值 2.16。萃取体系为 15% P204 + 10% TBP + 75% 磺化煤油。

对影响萃取效果的因素如相比、萃取剂浓度、料液酸度、萃取速度等逐一进行了条件试验。逆流萃取试验结果见表 4、5。

表4 五级逆流萃取过程各级水相 V₂O₅ 浓度及萃取率

萃取级数	萃余液 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	萃取率/%
1	1.45	63.29
2	0.70	82.28
3	0.40	89.87
4	0.20	94.94
5	0.072	98.18

表5 逆流萃取试验结果

序号	萃原液 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	相比 (O/A)	负载有机相 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	萃余水相 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	萃取率 /%
1	3.35	1:1	3.34	0.0065	99.81
2	2.89	1:2	5.72	0.029	99.00
3	3.36	1:2.5	8.24	0.0665	98.02

逆流萃取结果表明，该萃取体系对钒的萃取指标较好，相比对萃取率的影响不是很大，当有机相与水相之比在 1:1 ~ 2.5 时萃取率均大于 98%，因此选择相比为 1:1。

以 1.5mol/L 硫酸溶液为反萃取剂，在单级反萃取基础上，选择了五级逆流反萃取，逆流反萃取试验结果见表 6。

表6 逆流反萃取试验结果

序号	饱和有机相 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	反萃取相比 (O/A)	反萃水相 V ₂ O ₅ /g · L ⁻¹	反萃取率 /%
1	3.34	10	33.48	100.00
2	5.72	8	45.33	99.06
3	8.24	6	51.15	100.00

由表 6 看出，负载有机相与水相之比在 6 ~ 10:1 时，反萃取率均大于 99%。

萃取剂经处理后可以循环使用，萃取后的负载有机相进入反萃取系统与反萃取剂接触，最终获得经纯化并富集的反萃水相。

3.2.2 产品 V₂O₅ 的制取

采用铵盐沉淀法沉钒，反萃取液中的钒呈四价，在沉钒之前必须将其氧化成五价。氧化剂质量浓度为 200g/L，60℃ 下搅拌 1h，并控制适宜的氧化还原电位。反萃取液为硫酸介质，用氨水调 pH 值时产生 (NH₄)₂SO₄，沉淀条件为 92℃ 搅拌 3h，其沉淀率为 98.2%，母液中 ρ(V₂O₅) = 0.26 ~ 0.36g/L。沉淀的红钒洗涤烘干后在氧化气氛中于 500 ~ 550℃ 条件下热解 2h，煅烧收率为 98.88%，产品为棕黄色，其主要化学成分分析结果见表 7。由表 7 可知，该产品达到了 GB3283 - 87 冶金 99 级标准。

萃余液经处理后含 Cd、As 分别为 0.06mg/L 和 0.011mg/L，达到行业允许排放标准，其他指标也符

表7 产品质量

V ₂ O ₅	Si	Fe	As	P	S	Na ₂ O + K ₂ O
>99	0.063	0.14	0.0078	0.012	0.0074	0.023

合排放要求。其水质清亮, pH 值为 8.5~9, 部分返回系统使用, 其余外排。

4 结 语

1. 以某大型页岩钒矿为原料, 经两段逆流浸出、中和、还原、萃取、铵盐沉钒和干燥、煅烧等工序最终可得到 V_2O_5 产品, 其工艺技术指标为: V_2O_5 浸出率 77.55%, 中和、还原回收率 97.50%, 萃取率 98.51%, 反萃取率 99.69%, 沉淀率 98.2%, 煅烧收率 98.88%, 产品总回收率 72.1%, 产品纯度大于 99%。

2. 在保证 V_2O_5 浸出率达 75% 以上的条件下,

Experimental Research on the New Technology for Extracting Vanadium from a Vanadium Mineral by Acid Leach Process

CAO Yao-hua^{1,2}, YANG Shao-wen^{1,2}, GAO Zhao-guo^{1,2}, LIU Hong-zhao^{1,2}, LI Qi^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou, Henan, China;

2. National Research Center of Multipurpose Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: Directed toward the problems existing in current technologies for extracting vanadium and the characteristics of the mineral resources, a new technology of two-stage countercurrent leaching by sulfuric acid-neutralization-reduction-extraction and precipitating vanadium by ammonium salt was developed. Test results showed that under the conditions of particle size of raw material is less than $125\mu\text{m}$, the ratio of liquid to solid is 1, the leaching temperature is 90°C , the leaching rate of vanadium is higher than 75%. The extraction system used for enriching vanadium in the leach liquor is composed of 15% P204 + 10% TBP + 75% sulfonated kerosene. The total recovery of V_2O_5 is higher 70% and the content of V_2O_5 in the product is more than 99%.

Key words: Vanadium mineral; Countercurrent leaching; Extraction

欢迎订阅 2009 年《矿产综合利用》(双月刊)

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准, 由中国地质科学院矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物, 1980 年创刊, 国内外公开发行, 1992 年~2000 年连续三届入选全国中文核心期刊, 1987 年至今长期入选中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展, 矿产资源分析与地质评价, 二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

《矿产综合利用》融科研、技术、生产、管理为一体, 内容丰富, 实用性强。主要读者对象为从事矿产资源开发和利用的生产企业、科研、设计、管理部门的工程技术人员、管理人员及大专院校师生等。

征订办法:《矿产综合利用》全年 6 期, 每期定价 5.00 元(含邮费), 全年 30.00 元。邮汇订刊款请寄四川省成都市武侯区二环路南三段五号《矿产综合利用》编辑部(邮政编码 610041)。银行信汇:四川省成都市市商行跳伞塔管理处, 帐号:4402248009024909735, 户名:中国地质科学院矿产综合利用研究所。汇款请写明“订阅期刊款”。

联系电话:(028)85592322 E-mail:kczi@chinajournal.net.cn 联系人:胡青华