石煤钒矿低温硫酸熟化-水浸提钒工艺

曹欢, 靳建平, 赵笑益, 梁效, 宁新霞

(西安西北有色地质研究院有限公司,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:这是一篇冶金工程领域的论文。以陕西某地含钒矿物为绢云母、伊利石的石煤钒矿为研究对象, 采用低温硫酸熟化-水浸工艺提钒,考查了熟化温度、熟化时间、硫酸用量、氯化钠用量,浸出温度、浸出时间 及浸出液固比对钒浸出率的影响。结果表明:向石煤钒矿中加入 25%的硫酸、0.8%的氯化钠,在130℃下熟 化 8 h,熟化样品在浸出温度 55℃、液固比 1.5:1 的条件下浸出时间 2 h,钒浸出率可达 89%。这说明采用低温 (130℃)硫酸熟化-水浸工艺提取石煤型钒矿是可行的。

关键词: 冶金工程; 石煤钒矿; 硫酸熟化; 提钒; 水浸

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.012 中图分类号: TD982;TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0075-06

引用格式: 曹欢, 靳建平, 赵笑益, 等. 石煤钒矿低温硫酸熟化-水浸提钒工艺[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 75-80. CAO Huan, JIN Jianping, ZHAO Xiaoyi, et al. Low temperature sulfuric acid ripening-water leaching for vanadium extraction from stone coal vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 75-80.

钒是一种重要的战略性金属,广泛应用于钢铁、化工、医药和新能源等领域。目前最具开发价值的钒矿主要有钒钛磁铁矿、钾钒铀矿、石煤钒矿3种^[1]。其中,石煤是一种低含钒炭质页岩, 在我国的资源储量约 618 亿 t^[2-3],其钒总量占到我 国钒储量的 87%,因此从石煤钒矿中提取钒对我 国钒资源利用具有重要意义^[4-5]。

针对石煤钒矿的研究或应用主要分为两类: 一是通过钠化焙烧、钙化焙烧、空白焙烧、复合 添加剂焙烧等破坏铝硅酸盐结构提取钒^[6-9],二是 通过直接酸浸工艺提钒^[10-11],但这两类工艺多存在 焙烧烟气污染重、焙烧能耗高、直接酸浸回收率 低等问题。2008年王学文等首次提出低温硫酸化 焙烧提钒的工艺,其是将粒度-0.15 mm的石煤与 10%~40%的浓硫酸拌匀,并在150~330℃的低 温条件下进行焙烧,使得石煤中的钒有效分 解^[12]。该技术具有环境友好、能耗低、分解能力 强、回收率高的优点^[13-14],诸多专家学者已针对此 工艺进行了原料适应性的研究及工艺上的优化, 但熟化温度进一步降低对钒浸出效果的影响尚不 可知。基于此,本文采用较为简单的低温硫酸熟 化-水浸工艺从某石煤钒矿中提钒,考查了低温熟 化(<150℃)提钒工艺的可行性和技术指标,最 终取得了良好指标,希望对石煤提钒的行业发展 有所裨益。

1 实 验

1.1 实验原料

1.1.1 多元素分析

实验所用钒矿来自陕西某石煤钒矿,矿石中 主要非金属矿物是石英,其次是绢云母、伊利石 等,金属矿物主要是褐铁矿,其他成分较少。与 钒有关的矿物主要是绢云母、伊利石,其次为褐 铁矿、蒙脱石、高岭石和钒钛矿。原矿化学多元 素及钒价态分析结果见表 1、2,筛分结果见表 3。 由表 2 可知,原矿中的钒主要以 V³⁺的形式存

收稿日期: 2021-07-18 基金项目: 陕西省创新人才推进计划(2020KJXX-053) 作者简介: 曹欢(1992-), 女,硕士,工程师,主要研究方向为湿法冶金及资源综合利用。

矿产综合利用

表 1 原矿多元素分析结果/%													
Table 1Multi-element analysis results of the ore													
SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO ₂	SO_3	BaO	TFe	MnO	P_2O_3	V_2O_5	LOI
79.35	1.13	0.01	3.75	2.72	1.49	0.21	0.72	1.91	3.00	0.01	0.51	0.88	4.86

在。钒的地球化学电价为 V²⁺、V³⁺、V⁴⁺和 V⁵⁺, 自然界中钒主要呈 V³⁺、V⁵⁺存在, V³⁺几乎不形成 本身的矿物, 而是以类质同象形式存在于铁和部 分铝的矿物中; V⁴⁺则形成独立矿物,通常与铀、 磷共生。硅酸盐矿物中 V³⁺以类质同象形式置换三 价铝存在于云母晶格中,必须破坏云母结构并氧 化才可以溶出。故后续含钒矿物的浸出和氧化是 溶出钒的关键。

表 2 原矿钒价态分析结果 Table 2 Analysis results of vanadium valence state in the ore

	2			
名称	价态	V^{4+}	V^{3+}	总钒
1### 日	含量/%	0.39	1.78	2.18
1 1十 日日	分布率/%	18.03	82.02	100.00
2##半 口	含量/%	0.23	0.88	1.11
2 作中 四	分布率/%	21.05	79.00	100
2##半 口	含量/%	0.02	0.09	0.11
5 1十 印	分布率/%	18.16	81.89	100

由表 3 可以看出,随着细度增加,钒品位越高,-0.1 mm 粒级钒品位可达 2.10%,后续原矿样均破碎至-1.5 mm 进行实验。

表 3 原矿样品筛析结果 Table 3 Sigue analysis results of the raw

Table 5	Sieve analysis results of the faw ofe					
样品粒级/mm	产率/%	V ₂ O ₅ 品位/%	分布率/%			
+6	13.69	0.230	3.54			
-6+3	16.28	0.270	4.94			
-3+1.5	16.28	0.330	6.04			
-1.5+0.9	5.92	0.410	2.73			
-0.9+0.5	8.51	0.470	4.49			
-0.5+0.1	8.88	0.650	6.49			
-0.1	30.42	2.100	71.78			
合计	100.00	0.890	100.00			

1.2 实验方法

称取 1000 g 原矿(原矿含水 9%,故后续熟化 过程中未补加水),添加一定量的浓硫酸,将硫 酸与原矿于烧杯中搅拌均匀,放置在鼓风干燥箱 内于一定的温度下熟化一段时间,熟化料称重。 熟化料在一定液固质量比条件下直接用水浸出, 将烧杯置于水浴锅中恒温浸出,浸出结束后进行 固液分离,并将浸出渣多次洗涤后测定其中钒的 质量浓度,计算钒浸出率。

1.3 实验设备与药剂

实验设备: DHG-9070A 型电热鼓风恒温干燥箱, HH-W420 型数显恒温水浴锅, 电子搅拌器, WT10002K 型电子天平, FEI 扫描电子显微镜, Edax, FEI 能谱分析仪。

实验试剂:浓硫酸、氯化钠、氟化氢 (40%)、氟化钙。其中,浓硫酸为优级纯,其余 均为分析纯。

2 实验结果与讨论

2.1 熟化条件实验

2.1.1 熟化温度实验

熟化硫酸用量 25%,熟化时间 6.5 h,氯化钠 用量 0.6%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃, 浸出时间 1 h,进行不同温度下的石煤钒矿熟化浸 出实验。实验结果见图 1。



由图 1 可知,随着熟化温度的升高,钒浸出 率逐渐增加。钒浸出率在低于 120 ℃时不足 85%,在熟化温度为 130 ℃时,钒浸出率明显上 升,达 86.52%,相比 120 ℃时提高约 4.31%,继 续升高熟化温度,钒浸出率增加不明显。故实验 确定 130 ℃ 为较佳熟化温度。

同时对比添加氯化钠熟化结果可知,添加氯 化钠后,熟化温度对钒浸出率的影响同未添加时 的变化趋势,但整体浸出率会提高约1%,因此后 续熟化过程中添加氯化钠。

2.1.2 熟化时间实验

保证熟化硫酸用量 25%,熟化温度 130 ℃, 氯化钠用量 0.6%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃,浸出时间 1 h,进行不同时间下的石煤钒矿 熟化浸出实验。实验结果见图 2。



由图 2 可知,随着熟化时间的延长,钒浸出 率逐渐增加。钒浸出率在熟化 5 h 时仅为 81.82%, 熟化 6.5 h 后,钒浸出率明显上升,在 8 h 时达到 极大值 87.82%,继续延长熟化时间,钒浸出率变 化不大,故实验确定 8 h 为较佳熟化时间。

2.1.3 硫酸用量实验

保证熟化温度 130 ℃,熟化时间 8 h,氯化钠 用量 0.6%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃, 浸出时间 1 h,添加不同用量硫酸进行石煤钒矿熟 化浸出实验,实验结果见图 3。





由图3可知,随着硫酸用量的增加,钒浸出

率呈上升趋势。在硫酸浓度为 25% 时,钒浸出率 为 87.64%,随着硫酸用量继续增加,钒浸出率虽 有提升但不明显,反而会使其他杂质离子被溶 出,增大了后续氧化中和的药剂用量及钒的分离 难度。因此,实验确定硫酸的较佳用量为 25%。 2.1.4 氯化钠用量实验

保证熟化硫酸用量 25%,熟化温度 130 ℃, 熟化时间 8 h,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃, 浸出时间 1 h,添加不同用量氯化钠进行石煤钒矿 熟化浸出实验,实验结果见图 4。



Fig.4 Results of sodium chloride dosage test

由图 4 可知,随着氯化用量的增加,钒浸出 率呈上升趋势。在氯化钠浓度为 0.8% 时,钒浸出 率为 88.54%,随着氯化钠用量继续增加,钒浸出 率提升不明显。添加氯化钠可促进低价钒氧化为 易溶出的高价钒,因此可提高钒浸出率^[15],因 此,实验确定氯化钠的较佳用量为 0.8%。

2.1.5 熟化药剂添加

保证熟化硫酸用量 25%,熟化温度 130 ℃, 熟化时间 8 h,氯化钠用量 0.8%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃,浸出时间 1 h,在熟化阶 段添加不同药剂进行石煤钒矿熟化浸出实验,其 中 40%氟化氢用量 2%,氟化钙用量 3%,实验结 果见图 5。

从图 5 结果可以看出,熟化阶段加入氟化钙 或氢氟酸对浸出率没有明显的影响,熟化单加硫 酸即可得到较高的浸出率。

2.1.6 熟化分析

为了进一步确定硫酸熟化效果及熟化颗粒粒 度是否合适,将6mm大小的原矿样在硫酸用量 25%,氯化钠用量0.8%,熟化温度130℃的条件



Fig.5 Results of adding different curing agents

下,熟化8h后在干燥环境(防止硫酸流失)下磨 片制样,并采用扫描电镜进行扫面观察,结合能 谱分析S含量,结果见图6和表4。



图 6 (背散射)熟化颗粒中硫酸浸入深度 Fig.6 (Backscattering) Sulfuric acid immersion depth in matured particles

表	4 硫酸浸入不同程度能谱分析 S 结果/%
Table 4	S results of energy spectrum analysis of sulfuric acid
	immersed in different degrees

程度 浅 0.33 0.42 0.15 0.	1.13	
	0.43	

从观察结果可知,硫酸浸入深度约在 500~700 μm之间,因此有效的破碎粒级应为 -1.5 mm,说明熟化选择的粒度是合适的。且硫酸 完全浸入部位,其中未见含钒矿物绢云母/伊利 石,而未浸入部位或者浸入不完全部位,含钒矿 物的嵌布特征与原矿颗粒相同。从表中可知,硫 酸浸入部位的松散部分,S含量相对较高,致密部 位和硫酸未浸入部位,S含量相对较低,因此,要 把含钒矿物中的钒溶出,硫酸需要完全浸入颗粒 内部。

2.2 浸出条件实验

2.2.1 浸出温度实验

保证熟化硫酸用量 25%, 熟化温度 130 ℃, 熟化时间 8 h, 氯化钠用量 0.8%, 浸出液固比 1.5:1,浸出时间 1 h,进行不同浸出温度下的石煤 钒矿熟化浸出实验。实验结果见图 7。



由图 7 可知,随着温度逐渐升高,钒浸出率 呈上升趋势,温度升高至 55 ℃时,钒浸出率已 达 87.91%,较常温增加 1.51%,这是由于熟化样 品中的钒酸盐溶于水,且溶解度会随温度的升高 而增大,浸出液的粘度随温度的升高而减小,可 溶性钒扩散到溶液中的阻力也减小,使得浸出率 上升^[16]。在 55~90 ℃ 之间,钒浸出率变化不大, 但生产中会增加能耗。因此,实验确定浸出的较 佳温度为 55 ℃。

2.2.2 浸出时间实验

保证熟化硫酸用量 25%,熟化温度 130 ℃, 熟化时间 8 h,氯化钠用量 0.8%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃,进行不同浸出时间下的石 煤钒矿熟化浸出实验,实验结果见图 8。

由图 8 可知,浸出时间在 1~2 h,钒浸出率 上升明显,浸出时间在 2 h时,浸出率为 89.21%,说明水可迅速将熟化样品中的钒酸盐溶 出;浸出时间从 2 h 延长至 4 h时,钒浸出率增加 不明显。考虑到过长的浸出时间会增加其他杂质 离子的浸出^[17],对后续钒的分离造成影响,实验 确定浸出的适宜时间为 2 h。

2.2.3 浸出液固比实验

保证熟化硫酸用量 25%, 熟化温度 130 ℃,



熟化时间8h,氯化钠用量0.8%,浸出温度55℃,浸出时间2h,进行不同浸出液固比的石煤钒矿熟 化浸出实验,实验结果见图9。



Fig.9 Results of liquid-solid ratio test

由图 9 可知,浸出液固比为 1 时,钒浸出率 不高,浸出液固比为 1.5 时,浸出率为 89.34%, 浸出液固比继续增加至 2、2.5 时,钒浸出率增加 不明显。考虑到过大的浸出液固比会降低浸出贵 液中钒的浓度,不利于后续钒的分离,实验确定 浸出的适宜液固比为 1.5。

3 结 论

含钒矿物为绢云母、伊利石的石煤钒矿适用 于低温硫酸熟化—水浸工艺。确定的较佳工艺条 件为:熟化硫酸用量 25%,熟化温度 130 ℃,熟 化时间 8 h,氯化钠用量 0.8%,浸出液固比 1.5:1,浸出温度 55 ℃,浸出时间 2 h,钒浸出率 可达 89%以上,浸出效果较好,钒回收率高。

参考文献:

[1] 严伟平, 曾小波. 攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平 评估方法研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):79-83.

YAN W P, ZENG X B. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium magnetite mine in Panxi district[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):79-83.

[2] 史政良, 严海军, 周玉娟. 甘肃某石煤钒矿焙烧灰渣综合利用工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):158-163.

SHI Z L, YAN H J, ZHOU Y J. Study on comprehensive utilization technology of sulphate roasting ash and slag of vanadium ore from stone coal in Gansu Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):158-163.

[3] 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,2020,29(3):62-67.

WANG M, CHENG Q, QI J Y, et al. Sulfuric acid lowtemperature maturation of stone coal vanadium ore-column leaching vanadium extraction process[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(3):62-67.

[4] 赵玉卿, 王守敬, 田滔, 等. MLA 在青海某石煤钒矿钒的 赋存状态研究中的应用[J]. 矿产综合利用, 2020(1):89-93.

ZHAO Y Q, WANG S J, TIAN T, et al. Application of MLA in the study of the occurrence state of vanadium in a rock coal vanadium ore in Qinghai[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):89-93.

[5] ZHANG Y M, BAO S X, LIU T, et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(1/2):116-124.

[6] 邢学永. 石煤钒矿低温碱性焙烧—水浸钒试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(4):275-278.

XING X Y. Low-temperature alkaline roasting of stone coal vanadium ore —experimental research on water leaching vanadium[J]. Hydrometallurgy, 2015, 34(4):275-278.

[7] 贾秀敏,李培佑,黄永,等.陕西某钒矿石钙化焙烧-酸浸 工艺研究[J].湿法冶金,2015,34(3):182-185+196.

JIA X M, LI P Y, HUANG Y, et al. Study on the calcification roasting-acid leaching process of a vanadium ore in Shaanxi[J]. Hydrometallurgy, 2015, 34(3):182-185+196.

[8] 成宝海, 张廷安. 高温高压石煤提钒实验研究[J]. 长春师 范大学学报, 2018, 37(12):73-74+96.

CHENG B H, ZHANG T A. Experimental study on extracting vanadium from stone coal at high temperature and high

pressure[J]. Journal of Changchun Normal University, 2018, 37(12):73-74+96.

[9] 张成强, 孙传尧, 印万忠, 等. 以氟化钙为助浸剂的某伊利 石型含钒石煤提钒工艺[J]. 矿产综合利用, 2019(5):42-47.

ZHANG C Q, SUN C Y, YIN W Z, et al. Acid leaching of vanadium from an illite-type vanadium- containing stone using calcium fluoride as aid-leaching reagent[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):42-47.

[10] 伍永国, 颜文斌, 蔡俊, 等. 复合添加剂对石煤中钒浸出率的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5):84-86+91.

WU Y G, YAN W B, CAI J, et al. The effect of compound additives on the leaching rate of vanadium in stone coal[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5):84-86+91.

[11] 李丽洁, 石美莲, 华骏, 等. 二氧化锰氧化浸出石煤钒矿 动力学研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(6):24-29.

LI L J, SHI M L, HUA J, et al. Study on the kinetics of manganese dioxide oxidation leaching stone coal Vanadium ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(6):24-29. [12] 王学文, 王明玉, 李青刚, 等. 一种石煤提钒矿石分解方 法[P]. 中国: ZL 200810031050. 0, 2009.

WANG X W, WANG M Y, LI Q G et al. A method for decomposing vanadium ore from stone coal[P]. China: ZL 200810031050. 0, 2009.

[13] 杨德芹,梁晓峰,郭学,等.含钒石煤硫酸化焙烧-超声浸 出试验[J].金属矿山,2014(7):101-105. YANG D Q, LIANG X F, GUO X , et al. Sulfated roasting of vanadium-bearing stone coal-ultrasonic leaching test[J]. Metal Mine, 2014(7): 101-105.

[14] 叶国华, 谢禹, 胡艺博, 等. 低品位石煤钒矿低温硫酸化 焙烧-水浸提钒研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(7):753-761.

YE G H, XIE Y, HU Y B, et al. Study on Low-temperature Sulfated Roasting-Water Leaching Vanadium Extraction from Low-grade Stone Coal Vanadium Ore[J]. Rare Metals, 2020, 44(7):753-761.

[15] 杨鑫龙, 冯雅丽, 李浩然. Na₂CO₃ 促进某硅质页岩中低 价钒的钠化氧化作用研究[J]. 金属矿山, 2019(3):105-110.

YANG X L, FENG Y L, LI H R. Research on Na_2CO_3 promoting sodium oxidation of low valence vanadium in a siliceous shale[J]. Metal Mine, 2019(3):105-110.

[16] 朱军, 康敏, 李维亮, 等. 粘土钒矿钡盐焙烧-酸浸提钒工 艺研究[J]. 材料导报, 2020, 34(24):24061-24067.

ZHU J, KANG M, LI W L et al. Study on the technology of extracting vanadium from clay vanadium ore by roasting and acid leaching[J]. Materials Review, 2020, 34(24):24061-24067. [17] 吕昌晓, 张廷安, 张莹, 等. 从钙化焙烧-酸浸尾渣中综合 回收钒的研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(11):1208-1214.

LYU C X, ZHANG T A, ZHANG Y, et al. Comprehensive recovery of vanadium from calcification roasting-acid leaching tailings[J]. Rare Metals, 2020, 44(11):1208-1214.

Low Temperature Sulfuric Acid Ripening-water Leaching for Vanadium Extraction from Stone Coal Vanadium Ore

CAO Huan, JIN Jianping, ZHAO Xiaoyi, LIANG Xiao, NING Xinxia

(Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., Ltd., Engineering & Technology Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resource of Shaanxi Province, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. The vanadium ore with vanadium containing sericite and illite in Shaanxi province was taken as the research object, low-temperature sulfuric acid ripening-water leaching process was used to extract vanadium. The effects of ripening temperature, ripening time, sulfuric acid dosage, sodium chloride dosage, leaching temperature, leaching time and liquid-solid ratio on vanadium leaching rate were investigated. The results show when 25% sulfuric acid and 0.8% sodium chloride are added to the stone coal vanadium ore, the sample is aged at 130 °C for 8 h, and the sample is leached at 55 °C for 2 h under the conditions of liquid-solid ratio of 1.5:1, the vanadium leaching rate can reach more than 89%. This indicates that it is feasible to adopt low temperature sulfuric acid ripening and water leaching process to extract stone coal type vanadium ore.

Keywords: Metallurgical engineering; Stone coal vanadium ore; Sulfuric acid ripening; Extracting vanadium; Water leaching