

石煤提钒过程中钒氧化和转化 对钒浸出的影响

冯其明, 何东升, 张国范, 欧乐明, 卢毅屏

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 H_2SO_4 、 HF 浸出石煤原矿和石煤焙烧料中钒, 通过浸出对比实验, 考察了钒氧化和转化对钒浸出的影响。结果表明: 含钒矿物晶体结构未被破坏时, V(III) 无法浸出; 石煤原矿在 3.5 mol/L HF 中于 60°C 浸出 8 h 后, 含钒矿物的晶体结构完全被破坏, 钒浸出率可达到 97.91% ; 通过焙烧或在浸出过程中添加 NaClO_3 , 可使 V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V) 。

关键词: 石煤; 钒; 浸出; 氧化; 转化

中图分类号: TF 803.21

文献标识码: A

Effect of vanadium oxidation and conversion on vanadium leaching in extraction process of vanadium from stone coal

FENG Qi-ming, HE Dong-sheng, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping

(School of Minerals Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on experiments of leaching stone coal and calcined stone coal with H_2SO_4 and HF , the effects of vanadium oxidation and vanadium conversion on vanadium leaching were investigated. The results show that V(III) cannot be leached until the crystal structure of aluminosilicate contains vanadium is destroyed. When stone coal is leached in 3.5 mol/L HF at 60°C for 8 h , the crystal structure of aluminosilicate contains vanadium is completely destroyed and the leaching rate of vanadium reaches 97.91% . V(III) can be oxygenized into V(IV) or V(V) by roasting stone coal or adding oxidant in the leaching process.

Key words: stone coal; vanadium; leaching; oxidation; conversion

石煤是我国除钒钛磁铁矿外又一种重要的钒矿资源, 在我国储量巨大, 总钒量 $1.18 \times 10^8 \text{ t}$, 占我国 V_2O_5 总储量的 87% ^[1-3]。我国从 20 世纪 60 年代起开始研究从石煤中提取钒, 70 年代已开始石煤提钒的工业生产^[4], 但石煤提钒生产水平总体来说比较落后, 相关的基础理论研究也较薄弱。钒总回收率低是石煤提钒过程中存在的一个重要问题^[5], 而影响钒总回收率的关键步骤是浸出过程; 高浸出率是高回收率的前提, 只有在浸出过程中将钒最大限度地转入到溶液中, 并在后续工序中加以回收, 才能保证全流程有较高的钒回收率。林海玲等^[6]、郑祥明等^[7]研究了钒浸出率的影

响因素, 讨论了最优的焙烧和浸出条件。但对石煤浸出过程中钒氧化和转化与钒浸出行为之间的关系研究较少。本文作者在已有研究基础上, 从采用 HF 酸浸出这一新的角度, 对石煤浸出过程中的这一本质问题进行了探讨和研究。

1 实验

1.1 矿样

石煤原矿取自湖南某矿, V_2O_5 含量为 0.74% , 石

煤中主要矿物为石英, 其次为铝硅酸盐矿物和黄铁矿等, 含碳为 16% 左右。钒在石煤中主要存在于云母类的铝硅酸盐等矿物中, 这部分钒含量为 0.63%, 占全部钒的 85% 左右, 其余的钒分布在氧化铁及粘土矿物、石榴石及电气石中。石煤原矿化学成分如表 1 所列。

表 1 石煤原矿化学成分分析

Table 1 Chemical compositions of stone coal (mass fraction, %)

V ₂ O ₅	Mo	Ni	S
0.74	0.091	0.028	2.79
Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
4.10	68.50	3.89	1.08
MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig
0.69	1.10	0.078	17.59

1.2 实验原理

林海玲等^[8]的研究表明, 石煤原矿中钒主要以 V(III) 和 V(IV) 的形式存在, V(III) 主要以类质同象形式取代铝硅酸盐矿物晶格中的 Al(III), V(IV) 以氧化物 (VO₂)、氧钒离子 (VO²⁺) 或亚钒酸盐形式存在, VO₂ 也可存在于铝硅酸盐矿物的晶格中^[9]。这些含钒的铝硅酸盐矿物结构非常稳定, 难以被水、酸和碱溶解, 因此, 要浸出这部分钒必须先破坏这些含钒矿物的晶体结构, 使赋存在晶体结构中的钒释放出来, 再使其氧化和转化。焙烧能很好地破坏铝硅酸盐矿物晶体结构, 使钒释放出来; 除焙烧方法外, HF 酸也可破坏铝硅酸盐矿物的晶体结构^[10-11]。本实验采用 HF 酸浸出, 利用 HF 酸破坏含钒铝硅酸盐矿物的晶体结构。

在浸出过程中加入氧化剂氧化浸取对象是湿法浸出中常用的一种方法^[12-13], 为研究钒氧化对钒浸出的影响, 本文作者除采用焙烧氧化的方法外, 还采用在浸出过程中加入氧化剂氧化的方法。

1.3 实验方法

H₂SO₄ 浸出实验采用 250 mL 三口烧瓶作浸出容器, 机械搅拌, 水浴加热。HF 酸浸出实验采用塑料烧杯作浸出容器, 将烧杯加盖密封, 磁力搅拌, 水浴加热, 测定水浴温度为浸出温度, 两者相差 1~2 °C。

钒的浸出率(η)计算公式为

$$\eta = \left(1 - \frac{m_2 \gamma}{m_1 \alpha} \right) \times 100\%$$

式中 η 为钒的浸出率; m_1 为浸出试样质量; m_2 为浸出渣质量; α 为试样中钒 V₂O₅ 含量; γ 为浸出渣中 V₂O₅

含量。

2 结果与讨论

2.1 钒转化对钒浸出的影响

石煤提钒的本质是钒氧化和转化, 钒转化是指钒由不溶或难溶的形式变为可溶或易溶的形式。由于石煤原矿中钒主要赋存于铝硅酸盐矿物晶格中, 因而含钒矿物的晶体结构必然影响钒的浸出, 故钒转化的实质是含钒矿物晶体结构的变化, 为考察其影响, 对石煤原矿进行 H₂SO₄、HF 浸出对比实验。

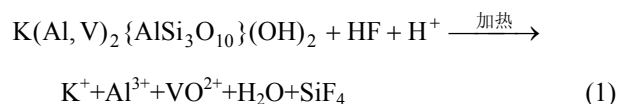
表 2 所列为石煤原矿用 H₂SO₄ 浸出的实验结果, H₂SO₄ 浓度范围为 0.5~4 mol/L, 浸出时间最长为 10 h。由表 2 可知, 钒浸出率很低 (<50%), 其原因可能是在此条件下, H₂SO₄ 不足以破坏含钒铝硅酸盐矿物晶体结构, 赋存于矿物晶体结构中钒没有释放出来因而无法被浸出, 浸出的钒主要为游离的钒和粘土矿物中的钒^[14]。

表 2 石煤原矿 H₂SO₄ 浸出结果

Table 2 Results of leaching vanadium from stone coal with H₂SO₄

Concentration of H ₂ SO ₄ / (mol/L)	Time/h	Temperature / °C	Liquid to solid ratio	Leaching rate/%
0.5	10	90	3	21.29
1.0	10	90	3	32.23
4.0	6	90	3	47.95

综上所述, 在含钒铝硅酸盐矿物晶体结构未被破坏时, 其中的钒无法被浸出。现采用 HF 浸出, 破坏含钒铝硅酸盐矿物晶体结构, 考察在含钒铝硅酸盐矿物晶体结构被破坏的条件下, 钒能否被浸出。HF 和石煤中含钒铝硅酸盐矿物发生的反应可以表示为



浸出条件: HF 浓度为 3.5 mol/L, 液固比为 3:1。

由于 HF 具有挥发性和毒性^[15], 浸出温度不宜过高, 选择最高浸出温度为 60 °C。不同温度下采用 HF 对矿物进行浸出, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在浸出温度为 30 °C 时, 随浸出时间的延长, 钒的浸出率基本没有变化, 其原因可能是在此温度下, HF 还没有与铝硅酸盐矿物发生反应或者反应速度很慢。在浸出温度为 40 °C 时, 浸出 2 h 后, 随浸出时间的延

长, 浸出率变化不大。在浸出温度为 50 ℃ 时, 随浸出时间的延长, 浸出率明显提高, 可能是此时含钒铝硅酸盐矿物晶体结构已得到一定程度的破坏。在浸出温度为 60 ℃ 时, 浸出率增长趋势更加明显, 浸出 8 h, 浸出率可达到 97.91%, 其原因可能是含钒铝硅酸盐矿物晶体结构已完全破坏, 钒已全部释放出来。

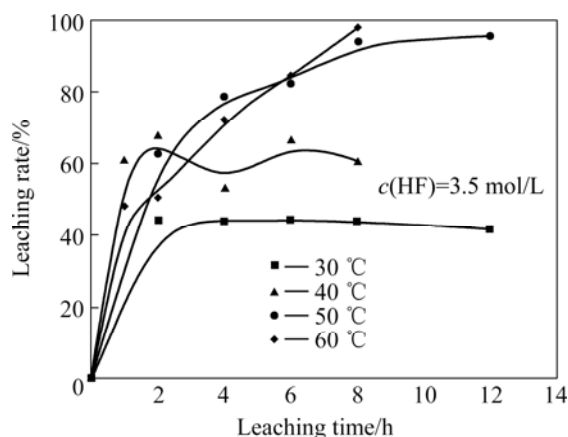


图 1 不同浸出温度下浸出时间与浸出率的关系

Fig.1 Relationship between leaching time and leaching rate at various temperatures

通过比较石煤原矿 H_2SO_4 浸出、 HF 酸浸出的实验结果可以看出, 要浸出存在于矿物晶体结构中的钒, 提高浸出率, 必须破坏含钒铝硅酸盐矿物的晶体结构。

2.2 钒氧化对钒浸出的影响

石煤形成于还原环境中, 原矿中钒主要以 V(III) 或者 V(IV) 存在, 很少以 V(V) 存在。在石煤提钒工艺中, 通常采用焙烧使 V(III) 或 V(IV) 氧化, 使其以溶解度更大的形式存在。为研究钒氧化对钒浸出的影响, 采用两种矿样, 均用 HF 浸出, 进行对比实验。两种矿样中一种是石煤原矿, 矿样中几乎没有 V(V) 存在; 另一种是石煤原矿在一定焙烧条件下得到的焙烧料, 焙烧料中没有 V(III) 存在。两种矿样中钒的价态分布见表 3。采用 HF 浸出, 以破坏含钒铝硅酸盐矿物的晶体结构, 消除其对钒浸出的干扰, 从而便于比较两种矿样的浸出效果, 考察钒氧化对浸出的影响。

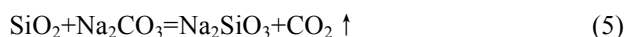
石煤的焙烧条件为: 加入 3% 的 Na_2CO_3 作为焙烧添加剂, 在 750 ℃ 温度下焙烧 3 h。在焙烧过程中, 发生的主要反应有^[16-17]:



表 3 石煤与石煤焙烧料中钒的价态分布

Table 3 Valence distribution of vanadium in stone coal and stone coal calcine

Sample	$(\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+})/\%$	$\text{V}^{5+}/\%$	Total V/%
Stone coal	0.72	0.02	0.74
Stone coal calcine	0.25(No V^{3+})	0.59	0.84



对焙烧料采用 XPS 进行价态分析(图 2), 证实石煤原矿焙烧后, 其中 V(III) 被氧化为 V(IV) 和 V(V) 。

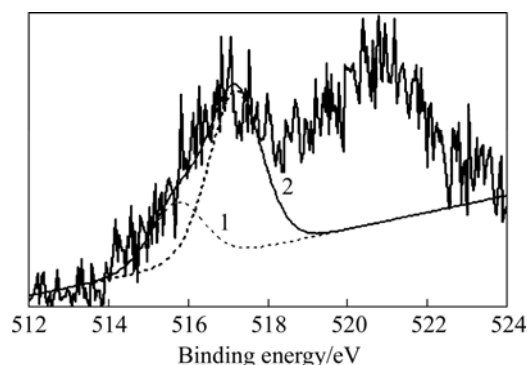


图 2 石煤焙烧料的 XPS 谱

Fig.2 XPS patterns of stone coal calcine: 1— V(IV) ; 2— V(V)

如图 2 所示, 线 1 的峰值对应的结合能为 515.8 eV, 和标准图谱 V(IV) 对应的结合能 516.0 eV 相近; 线 2 峰的值对应的结合能为 517.2 eV, 与标准图谱 V(V) 对应的结合能 517.5 eV 相近, 故可知焙烧料中钒以 V(IV) 和 V(V) 存在。

对比实验的浸出条件为: 浸出温度 60 ℃, 浸出时间 6 h, 液固比为 3:1, 浸出结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 对于石煤原矿(线 1), 随浸出剂 HF 浓度增大, 浸出率显著提高, 由 15.72% 提高到 80% 以上; 在 HF 浓度达 3.5 mol/L 以后, 随 HF 浓度增大, 浸出率变化不大, 此时浸出率为 84% 左右。对于石煤焙烧料(线 2), 随浸出剂 HF 浓度增大, 浸出率由 71.56% 提高到 90% 以上; 在 HF 浓度达 2.3 mol/L 以后, 随 HF 浓度增大, 浸出率变化不大。比较线 1 和线 2 可发现, 通过添加碳酸钠焙烧可将石煤原矿中的 V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V) , 有利于提高钒浸出性能, 使其更易被浸出。

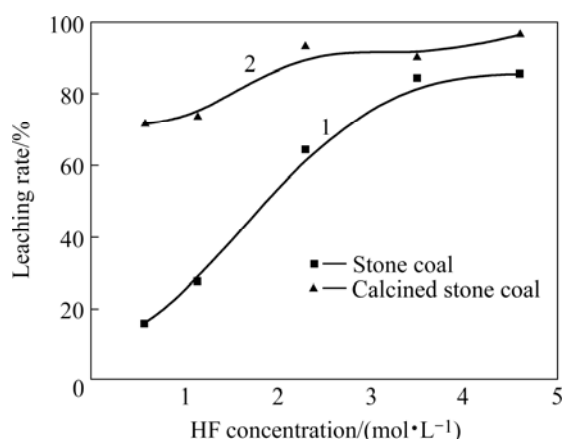
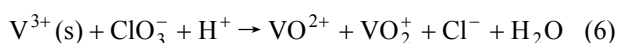


图 3 石煤原矿和焙烧料 HF 浸出结果比较

Fig.3 Comparison of HF leaching results of stone coal and stone coal calcine

2.3 钒转化和氧化对钒浸出的共同影响

对石煤原矿采用 HF 浸出, 破坏石煤原矿中含钒铝硅酸盐矿物的晶体结构, 并在浸出过程中加入氧化剂 NaClO_3 氧化 V(III), 考察在此条件下钒的浸出行为。 NaClO_3 氧化 V(III) 发生的相关反应可以表示为



浸出条件: HF 浓度为 2.3 mol/L, 浸出温度为 60 °C, 浸出时间为 4 h, 液固比为 3:1, 添加 NaClO_3 作氧化剂, 添加量为其对矿样的质量比。 NaClO_3 对浸出的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 在不加 NaClO_3 时, 浸出率为 62.55%, 加入 NaClO_3 后, 浸出率明显提高; 在 NaClO_3 用量为 6% 时浸出率达到峰值, 由 62.55% 提高到 89.25%, 此时 V(III) 全部氧化为 V(IV) 或 V(V)。 NaClO_3 用量大于 6% 时, 浸出率有下降趋势, 其原因尚不明确, 可能是发生某类复杂反应。

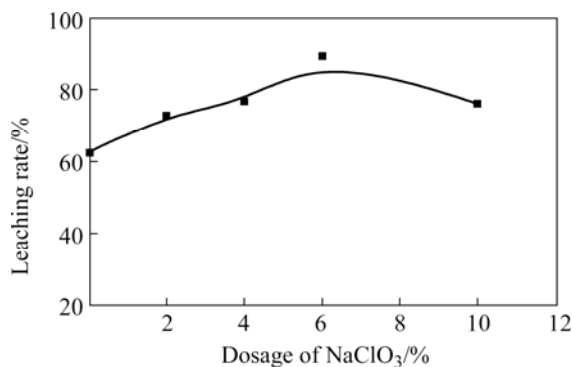
图 4 NaClO_3 对钒浸出的影响

Fig.4 Effect of NaClO_3 on vanadium leaching

由此可知, 在满足含钒铝硅酸盐矿物的晶体结构被破坏、V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V) 的条件下, 即可浸出石煤中的钒。

3 结论

- 1) 要浸出石煤原矿中存在于铝硅酸盐矿物晶格中的 V(III), 必须破坏含钒矿物的晶体结构。
- 2) 石煤原矿在 3.5 mol/L HF 中于 60 °C 浸出 8 h 后, 含钒矿物的晶体结构完全被破坏, 钒浸出率可达到 97.91%。
- 3) 通过焙烧石煤原矿可破坏含钒矿物的晶体结构, 并可将 V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V), 有利于钒浸出。
- 4) 在浸出过程中加入 NaClO_3 可将 V(III) 氧化为 V(IV) 或 V(V), 从而提高浸出率, NaClO_3 添加量以 6% 左右为宜。

REFERENCES

- [1] 宾智勇. 石煤提钒研究进展和五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16–20.
BIN Zhi-yong. Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of the V_2O_5 [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(1): 16–20.
- [2] LAN Yao-zhong, LIU Jin. Review of vanadium processing in China[J]. Engineer Sciences, 2005, 3(3): 58–62.
- [3] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793–805.
- [4] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1–10.
QI Ming-jian. The status and prospects of vanadium leaching from stone coal[J]. Hydrometallurgy of China, 1999, 72(4): 1–10.
- [5] 邹晓勇, 欧阳玉祝, 彭清静, 田仁国. 含钒石煤无盐焙烧酸浸生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 化学世界, 2001, 3: 117–119.
ZOU Xiao-yong, OUYANG Yu-zhu, PENG Qing-jing, TIAN Ren-guo. Study on the process of producing vanadium pentoxide from bone coal vanadium mine by no-salt-roasting and acid leaching[J]. Chemistry World, 2001, 3: 117–119.
- [6] 林海玲, 范必威, 庾化龙, 张云. 石煤中影响钒转浸率的主要因素研究[J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(3): 317–320.
LIN Hai-ling, FAN Bi-wei, YU Hua-long, ZHANG Yun. Main factors affecting the extract ratio of vanadium from bone coal[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1999, 26(3): 317–320.

- [7] 郑祥明, 田学达, 张小云, 石 华, 邓益强. 湿法提取石煤中钒的新工艺研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2003, 25(1): 43-45.
- ZHENG Xiang-ming, TIAN Xue-da, ZHANG Xiao-yun, SHI Hua, DENG Yi-qiang. Extraction of vanadium pentoxide from stone coal with a wet chemical separation method[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2003, 25(1): 43-45.
- [8] 林海玲, 范必威. 方口山石煤提钒焙烧相变机理的研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(4): 273-277.
- LIN Hai-ling, FAN Bi-wei. Study on mechanism of phase transformation during roasting and extracting vanadium from Fangkoushan bone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(4): 273-277.
- [9] 许国镇. 石煤中钒的价态及物质组成对提钒工艺的指导作用[J]. 煤炭加工与综合利用, 1985, 5: 5-8.
- XU Guo-zhen. The guidance of vanadium valence and composition to vanadium leaching techniques[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 1985, 5: 5-8.
- [10] 黄和明, 赵立奎. 高硅含锗物料中锗的提取工艺探讨[J]. 江苏冶金, 2002, 30(2): 57-58.
- HUANG He-ming, ZHAO Li-kui. Study on extraction technology of germanium in high silicon materail containing germanium[J]. Jiangsu Metallurgy, 2002, 30(2): 57-58.
- [11] Karen M S. The production of ultra clean coal by sequential leaching with HF followed by HNO_3 [J]. Fuel, 2003, 82(15/17): 1917-1920.
- [12] 朱书全, 张正红. 氯酸钠氧化法从废氧化铝-铂催化剂中提取铂[J]. 贵金属, 2006, 27(1): 6-9.
- ZHU Shu-quan, ZHANG Zheng-hong. Extraction of platinum from waste $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with NaClO_3 oxidation[J]. Precious Metals, 2006, 27(1): 6-9.
- [13] Babu M N, Sahu K K, Pandey B D. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64(2): 119-129.
- [14] 鲍 超. 石煤发电烟尘沸腾钠化焙烧提钒过程的分析[J]. 矿冶工程, 1990, 10(3): 39-41.
- BAO Chao. A study of vanadium extraction from the power plant dusts using a fluized bed roasting process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1990, 10(3): 39-40.
- [15] 苏 英, 周永恒, 黄 武, 顾真安. 石英玻璃与 HF 酸反应动力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 287-293.
- SU Ying, ZHOU Yong-heng, HUANG Wu, GU Zhen-an. Study on reaction kinetics between silica glasses and hydrofluoric acid[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(3): 287-293.
- [16] 郭宇峰, 肖春梅, 姜 涛, 邱冠周, 黄柱成, 董海刚. 活化焙烧-酸浸法富集中低品位富钛料[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1446-1451.
- GUO Yu-feng, XIAO Chun-mei, JIANG Tao, QIU Guan-zhou, HUANG Zhu-cheng, DONG Hai-gang. Enrichment of moderate and low grade titanium feedstock by activated roasting-acidic leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1446-1451.
- [17] 许国镇, 司徒安力, 陈 农, 王跃培, 谢 朗. 湖北杨家堡石煤中钒的价态研究[J]. 地球化学, 1984, 4: 379-389.
- XU Guo-zhen, SITU An-li, CHEN Nong, WANG Yue-pei, XIE Lang. Studies on the oxidation states of vanadium in Yangjiapu stone coal[J]. Geochimica, 1984, 4: 379-389.

(编辑 龙怀中)