

石煤氧压酸浸提钒工艺优化

李存兄, 魏昶, 李旻廷, 樊刚, 邓志敢

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要: 研究石煤一段氧压酸浸过程中硫酸亚铁添加剂对钒浸出率的影响。结果表明: 在石煤氧压酸浸过程中加入适量添加剂, 钒浸出率可提高 8.5%左右。不同气体的压力酸浸实验表明, 工业生产过程中, 可完全用空气代替工业氧气。采用两段氧压酸浸工艺可有效控制一段浸出液的酸度, 并实现钒的选择性浸出, 最终一段浸出液的酸度可控制在 10 g/L 左右, 钒浸出率可提高 10%。

关键词: 石煤; 钒; 氧压酸浸; 硫酸亚铁; 浸出率

中图分类号: TF 841.3 文献标识码: A

Process optimization of vanadium extraction from black shale by acidic oxidizing pressure leaching

LI Cun-xiong, WEI Chang, LI Min-ting, FAN Gang, DENG Zhi-gan

(School of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: The effect of ferrous sulfate on the leaching rate of vanadium by one step leaching process was carried out. The results show that with proper amount of additive the leaching rate of vanadium can be improved by 8.5%. Different gaseous pressure acid leaching experiments show that industrial oxygen can be substituted for dry air in commercial production. The acid value of first step leaching liquors can be effectively controlled at 10 g/L by using two steps leaching process, and the leaching rate of vanadium can be improved by 10%.

Key words: black shale; vanadium; acid pressure leaching; ferrous sulfate; leaching rate

在我国可用于提取钒的资源主要有两种: 一钒钛磁铁矿和含钒石煤矿。目前, 我国生产五氧化二钒的主要资源是钒钛磁铁矿; 而含钒石煤矿在我国的储量极为丰富, 其特点是发热量低、灰分高, 往往伴生多种金属元素, 如钒、钼、银、钇、硒、钼和镍等。其中钒是最具有工业开采价值的金属元素, 因而成为提取五氧化二钒的一种重要资源。

含钒石煤的物质组成复杂, 钒的赋存状态及赋存价态变化多样, 分散细微, 在同一矿体中, 通常存在 5 种以上的钒矿物。石煤中的钒绝大部分以 V(III)形态

存在于云母类及高岭土等粘土矿物中, 钒含量为 0.1%~8.5%。钒的存在呈现复杂性、多样化、多变化等特点。因而, 这类矿物的分离和富集相当困难因而复杂。

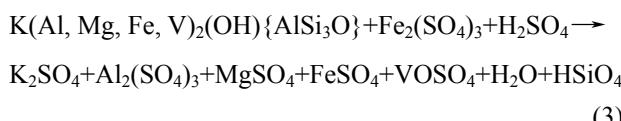
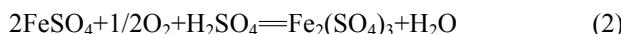
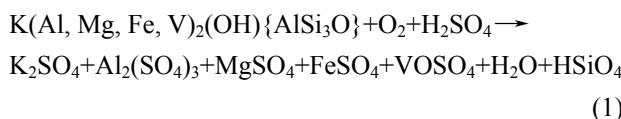
从石煤中浸取钒的传统工艺是石煤加盐高温焙烧-酸性浸钒。采用该工艺所得钒的浸出率一般只有 50%~60%, 石煤耗量大, 资源浪费严重, 特别是当选用食盐作为钠盐氧化焙烧时, 消耗大量食盐, 焙烧过程中产生大量 HCl 和 Cl₂ 等有害气体, 对周围环境污染严重。随着全球对环境保护和提高资源有效利用

率的重视, 寻找新的低污染、高效率的提钒工艺已成为钒冶炼工业中一个亟待解决的问题^[1~5]。

在前期对含钒石煤加压酸浸实验研究的基础上^[6~9], 本文作者对该提钒技术进行了过程优化。

1 石煤加压氧化酸浸原理

钒主要赋存在石煤里的伊利石、钛钒石榴石、铬钒石榴石中, 这3种矿物属于铝硅酸盐类矿物和硅酸盐类矿物, 氧气和硫酸共同作用可分解硅酸盐类矿物, 破坏其结构, 使钒进入溶液。含钒矿物溶解过程中生成的 Fe^{2+} 在氧化性氛围中立即被氧化成 Fe^{3+} , 具有氧化溶解石煤矿中钒的能力, 所发生的反应如下:



利用铁的这种自催化能力, 在石煤氧压酸浸过程中, 加入适量硫酸亚铁添加剂, 以促进钒的溶解, 提高反应速度, 缩短浸出时间。

1.1 实验装置

实验主要装置如下: 2 L 实验 WHF-2T 小型永磁旋转搅拌高压釜, FDK 型高压釜控制器, 真空泵。浸出用氧化气体为瓶装工业氧气和空气, 浸出剂是浓度为 98% 的浓硫酸, 添加剂硫酸亚铁为分析纯。

1.2 实验原料

实验用石煤矿样的化学成分如表 1 所列。

表 2 石煤一段氧压酸浸试验条件及结果

Table 2 Experimental conditions and results of one-step acid leaching of stone-coal

Sample No.	Experimental condition				Result	
	Initial acid content/(g·L ⁻¹)	Time/h	p/MPa	Temperature/°C	Ultimate acid content/(g·L ⁻¹)	Vanadium leaching rate/%
1	125	5	1.4	150	33.21	73.56
2	170	4	1.2	120	43.63	75.12
3	210	4	1.5	150	67.85	79.43
4	250	4	1.0	120	112.74	80.89

表 1 石煤矿的主要成分分析

Table 1 Main chemical components of stone-coal (mass fraction, %)

V	C	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Mg	Na ₂ O	SiO ₂	S
1.84	6.93	16.14	0.685	3.59	0.886	0.56	52.88	0.871

2 实验结果

2.1 一段氧压酸浸实验

根据本文作者前期进行的含钒石煤一段浸出条件实验结果可知^[6~7]: 石煤氧压酸浸较为合理的工艺参数范围为: 浸出时间 3~4 h, 温度 150~180 °C, 搅拌速度 650 r/min, 硫酸用量 25%~30%, 液固比 1.2:1~1.5:1、原料粒度为 74~104 μm。在此工艺条件基础上, 通过实验研究确定了本文实验较为合理的釜内压力以及添加剂用量。

2.1.1 综合条件实验

根据较为合理的石煤氧压酸浸提钒工艺参数范围, 几组石煤一段氧压酸浸实验条件及结果如表 2 所列。实验固定条件为石煤矿粉粒度小于 104 μm, 搅拌速度 650 r/min, 液固比 1.2:1, 通入工业氧气以维持釜内压力。

由表 2 可知, 在无添加剂时, 要获得较高的钒浸出率必须加大始酸酸度, 而浸出液酸度过高将增大下一步浸出液萃取提钒工序的难度和投资成本, 同时造成酸的极大浪费。

2.1.2 添加剂用量对钒浸出率的影响

硫酸亚铁添加剂用量对钒浸出率的影响如图 1 所示。实验条件: 石煤矿粒度小于 104 μm、搅拌速度 650 r/min、浸出时间 4 h、温度 150 °C、实验开始时酸度 210 g/L、液固比 1.2:1、通入工业氧气维持釜内压力 1.5 MPa。

由图 1 可知, 在石煤氧压酸浸过程中当投入的硫酸亚铁添加剂量为石煤矿量的 3.5% 时, 同条件下的钒

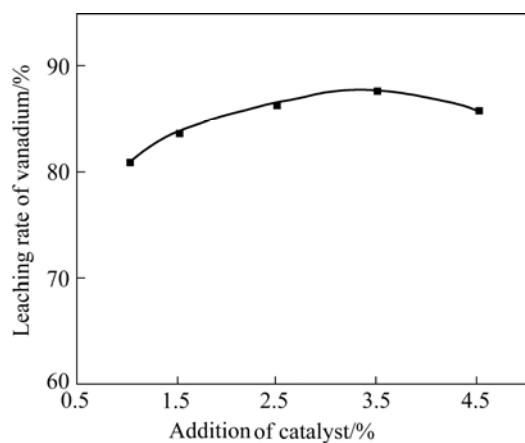


图 1 添加剂量对钒浸出率的影响

Fig.1 Effect of additive consumption on leaching rate of vanadium

浸出率可提高 8.56%，添加剂能加速钒的溶解，因此，在实际生产中加入适量硫酸亚铁能提高钒的浸出率，并缩短浸出时间。

2.1.3 压力对钒浸出率的影响

在研究釜内压力对钒浸出率的影响实验过程中，在相同实验条件下分别进行通入工业氧气和空气的实验。实验固定条件为：石煤矿粒度小于 104 μm、搅拌速度 650 r/min、浸出时间 4 h、温度 150 °C、始酸浓度 210 g/L、液固比 1.2:1、添加剂加入量 2.5%，实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知，在石煤氧压酸浸过程中，当通入空气或工业氧气时气压为 1.5 MPa 时，钒浸出率均约为 85%，随着压力的继续增大钒浸出率几乎不变。因此，在实际操作中完全可以用干燥空气替代工业氧气进行钒的浸出，从而降低生产成本。

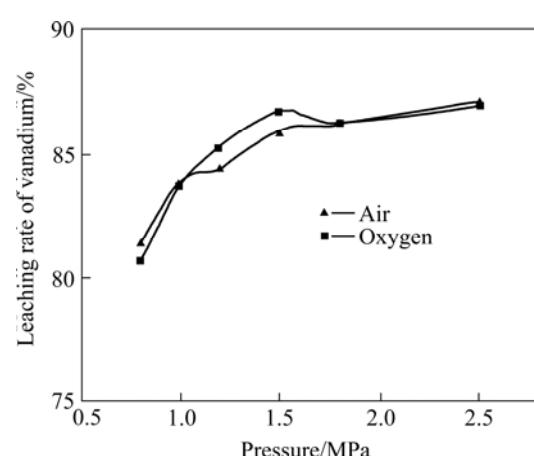


图 2 压力对钒浸出率的影响

Fig.2 Effect of pressure on leaching rate of vanadium

2.2 压酸浸实验

由于在石煤一段氧压酸浸实验过程中，为保证高的钒浸出率，必须加大硫酸的投入量(一般为矿量的 25%，始酸为 210 g/L)，所得浸出液含酸一般在 78 g/L 以上，这增大了萃取预处理工序中和酸用碱量，使浸出液净化处理工艺复杂化，从而使萃取工序成本提高，造成酸的极大浪费。采用两段浸出可有效避免这一问题，同时钒浸出率也明显提高。

实验条件固定为：每次入釜石煤矿样 150 g、硫酸亚铁添加剂 5.25 g、矿样粒度小于 104 μm、搅拌速度 650 r/min、液固比 1.2:1、温度约为 150 °C、压力 1.5 MPa；II 段浸出液返回 I 段浸出。其中，I 段浸出的硫酸量为 II 段浸出液中的游离酸量与补加硫酸量之和。经多次循环后，几组实验结果如表 3 所列。

由表 3 可知，采用两段氧压酸浸技术，可有效控

表 3 石煤两段氧压酸浸实验条件和结果

Table 3 Experimental conditions and results of two-step leaching of stone-coal

Sample No.	Step	Experimental condition		Time/h	Result	
		Initial acid concentration/(g·L ⁻¹)	Ultimate acid concentration/(g·L ⁻¹)		Vanadium leaching rate/%	
1	I	42	2.04	3	90.25	
	II	208	7.23			
2	I	67	11.87	3	91.66	
	II	183	10.79			
3	I	83	9.38	4	94.02	
	II	167	9.38			
4	I	83	10.79	4	95.48	
	II	167	10.79			
5	I	83	10.79	4	94.02	
	II	167	10.79			

制一段浸出液的酸度, 当两段浸出总酸量为 250 g/L 时, 一段浸出液终酸酸度为 10 g/L 左右。同时两段浸出的钒浸出率也有所提高, 钒浸出率可达 95%左右。

3 结论

1) 石煤矿氧压酸浸过程中加入适量的硫酸亚铁添加剂可进一步强化钒的溶解过程, 缩短浸取时间, 钒浸出率可提高 8.56%左右。

2) 在石煤矿氧压酸浸过程中, 将通入工业氧气改为通入空气后, 钒浸出率几乎没发生变化。因此, 在实际生产中可通过向高压釜内不断鼓入干燥空气来维持釜内压力, 这有利于节约生产成本。

3) 在一段浸出的优化工艺条件基础上, 开展的两段浸出可将 I 段浸液酸度控制在 10 g/L 左右, 钒浸出率也被提高至 95%左右, 节约酸耗的同时可大大减少后续工序中和用碱的消耗。

REFERENCES

- [1] 肖松文, 梁经冬. 钠化焙烧提钒机理研究的新进展[J]. 矿冶工程, 1994, 14(2): 53–55.
XIAO Song-wen, LING Jing-dong. New development in mechanism study on vanadium extraction by sodium roasting [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1994, 14(2): 53–55.
- [2] 舒型武. 石煤提钒工艺及废物治理综述[J]. 钢铁技术, 2007, 1: 47–48.
SHU Xing-wu. Vanadium extraction technology from stone coal and waste treatment [J]. Iron Steel Technology, 2007, 1: 47–48.
- [3] 潘 勇, 于吉顺, 吴红丹. 石煤提钒的工艺评价[J]. 矿业快报, 2007, 456(4): 10–12.
PAN Yong, YU Ji-shun, WU Hong-dan. Process evaluation of vanadium extraction from stone coal[J]. Express Information of

Mining Industry, 2007, 456(4): 10–12.

- [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.
XI Ming-jian. The present status and forthcoming of vanadium extracting from stone coal [J]. Hydrometallurgy, 1999, 72(4): 1–10.
- [5] 浙江省煤炭工业局. 石煤的综合利用[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1980: 50–81.
Stone Industry Bureau in Zhejiang Province. Comprehensive utilization of stone coal [M]. Beijing: Stone Industry Publisher, 1980: 50–81.
- [6] 李曼廷, 魏 超, 樊 刚, 邓志敢. 石煤氧压酸浸提钒探索试验研究[J]. 稀有金属, 2007, 31: 28–31.
LI Min-ting, WEI Chang, FAN Gang, DENG Zhi-gan. Pathbreaking experimentation study on extracting vanadium fromstone coal by acid leaching with oxygen pressure[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31: 28–31.
- [7] 魏 超, 樊 刚, 李曼廷, 邓志敢. 含钒石煤氧压酸浸中影响钒浸出率的主要因素[J]. 稀有金属, 2007, 31: 98–101.
WEI Chang, FAN Gang, LI Min-ting, DENG Zhi-gan. Study on main factors effect of extracting vanadium from stone coalcontaining vanadium by acid leaching with oxygen pressure[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31: 98–101.
- [8] 邓志敢, 魏 超, 樊 刚, 李曼廷. 石煤提钒传统工艺与氧压酸浸新工艺对比[J]. 稀有金属, 2007, 31: 140–145.
DENG Zhi-gan, WEI Chang, FAN Gang, LI Min-ting. Contrast of extracting from stone coal between traditional craft and new craft of oxygen pressure acid leaching[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31: 140–145.
- [9] 魏 超, 樊 刚, 李曼廷, 张家涛. 在压力场下从石煤中氧化转化浸出钒的方法. 中国专利 1904092A [P]. 2007.
WEI Chang, FAN Gang, LI Min-ting, ZHANG Jia-tao. A method of oxidized leaching of vanadium from stone coal under pressure. CN1904092A [P]. 2007.

(编辑 龙怀中)