



分散剂强化细粒级含钒页岩的 钒浸出及作用机理

张占兵¹, 胡佩伟^{1,2}, 谢志诚¹, 胡超¹

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 武汉 430081;

2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 为了提高细粒级含钒页岩的钒浸出率, 研究了四种无机分散剂及其添加量对含钒页岩中钒浸出的影响。采用激光粒度分析、实时在线颗粒录像监测、矿浆黏度测定、Zeta 电位和红外图谱等手段进行表征。结果表明: 当硫酸浓度为 8.0%、液固比为 1.5:1 mL/g、浸出温度为 95 °C、浸出时间为 4 h 时, 添加 1.0%(质量分数)的三聚磷酸钠(STPP)可使细粒级含钒页岩的钒浸出率由无分散剂时的 62.0% 提高到 72.1%。微细粒含钒页岩的浸出反应速率受界面迁移和内扩散共同控制, 分散剂通过改变矿物表面 Zeta 电位使颗粒间黏滞力减小, 从而降低矿浆黏度来强化钒的浸出。加入 STPP 后, 矿浆黏度从 564 mPa·s 降至 294 mPa·s; 矿浆黏度降低和分散剂吸附是影响钒浸出率的主要因素, 添加适量分散剂有利于细粒级含钒页岩钒的浸出反应。

关键词: 细粒级; 含钒页岩; 分散剂; 强化浸出; 矿浆黏度

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2753-11

中图分类号: TD985

文献标志码: A

引文格式: 张占兵, 胡佩伟, 谢志诚, 等. 分散剂强化细粒级含钒页岩的钒浸出及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2753–2763. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42080

ZHANG Zhan-bing, HU Pei-wei, XIE Zhi-cheng, et al. Leaching of vanadium from fine-grained vanadium-bearing shale with dispersant and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2753–2763. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42080

钒被称为金属的“维生素”, 广泛用于钢铁冶金、钛合金、化工和储能等领域, 其中在钢铁领域的应用占比达 91%。随着钢铁产销和钒应用领域拓展, 世界钒需求以 2%~3% 的速度增长, 钒国际技术委员会公布的数据显示 2018 年全球钒产量达到 9.2 万 t。据美国地质勘探局统计, 全球钒金属储量超过 2000 万吨, 主要分布在中国、俄罗斯和南非, 中国以全球资源储量约 46.9% 的份额供应了 58.5% 的钒产品。我国钒资源的主要形态为钒钛磁

铁矿和含钒页岩, 其中含钒页岩作为我国特有的含钒资源被广泛关注, 利用含钒页岩开发清洁高效提钒技术一直是矿冶学科的研究热点^[1-5]。

目前, 含钒页岩提钒工艺原则上由矿石预处理、湿法浸出、浸出液净化富集和精钒制备四个环节组成, 浸出液净化富集-精钒制备已基本模式化, 技术创新较多的主要在矿石预处理和湿法浸出环节。为实现清洁高效提钒的目的, 近年来开发的先进工艺主要基于钙化焙烧-碱浸法、空白焙烧-酸浸

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究重点项目(D20191106); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810488021); 武汉科技大学大学生创新训练计划项目(20ZA076)

收稿日期: 2021-07-25; **修订日期:** 2021-08-31

通信作者: 胡佩伟, 副教授, 博士; 电话: 027-68862204; E-mail: pwhu@wust.edu.cn

法、直接酸浸法、低温硫酸化焙烧-水浸法等路线^[6-9]。在这些工艺中,为了实现提高钒浸出率、降低酸耗和缩短反应时间等目的,通过改变矿物形貌和结构而采取的选矿预富集、矿石细磨、机械活化等手段,均难以避免使细粒级页岩颗粒增多^[10-13]。细粒级颗粒增多导致的颗粒间易团聚、浸出时矿浆黏度增大、细颗粒表面吸附性强等问题,均不利于钒浸出,增大了钒损失^[14]。

分散剂作为表面活性剂的一种,具有亲水基和疏水基。它不仅可以改变浸出体系的流变性能和矿物的水润湿性,促进颗粒在溶液中的分散,而且还可以改善浸出液与矿物表面的作用能力。近年来已有分散剂用于强化矿物浸出的研究。吴爱祥等^[15]发现了十二烷基硫酸钠通过吸附在铜矿石表面来改变其润湿性,使铜的浸出率提高了近10%; YANG等^[16]报道了十二烷基硫酸钠的添加使转炉钒渣钒和铬的浸出率分别提高了33.46%和20.02%; ZHANG等^[17]通过对比5种不同的表面活性剂,发现硬脂酰三甲基氯化铵效果最好,浸出液表面张力和黏度变小,镍和铁浸出率大幅提高。目前针对预处理含钒页岩带来的细粒级矿物浸出难的问题,采用分散剂提高钒浸出率及其作用机理的研究还鲜有报道。本文在较低酸浓度浸出条件下,研究了无机分散剂及其添加量对细粒级含钒页岩钒浸出率的影响;通过考察分散剂对矿物粒度分布、颗粒实时分布状态、Zeta电位、矿浆黏度等的影响,对分散剂强化细粒级含钒页岩钒浸出的作用机理进行了讨论,为寻求含钒页岩预处理后的细颗粒问题与浸出经济环保性之间的平衡点提供参考。

1 实验

1.1 原料及化学试剂

实验用矿物原料含钒页岩取自江西某地,矿样采用球磨机细磨,经孔径37 μm的标准筛检查筛分后备用。含钒页岩的化学成分如表1所示,其中V₂O₅的质量分数为0.85%;通过XRD分析(见图1)可知,其主要矿物组成为石英、白云母和黄铁矿,钒主要存在于白云母中。

硫酸(H₂SO₄)、氟化钙(CaF₂)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)、硫酸亚铁铵(Fe(NH₄)₂·(SO₄)₂·6H₂O, 0.07 mol/L)均为化学纯, N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂

表1 含钒页岩的化学成分

Table 1 Chemical composition of vanadium-bearing shale (mass fraction, %)

V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
0.85	66.30	6.96	4.72	2.59
MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C	S
1.56	1.67	0.35	9.68	2.77

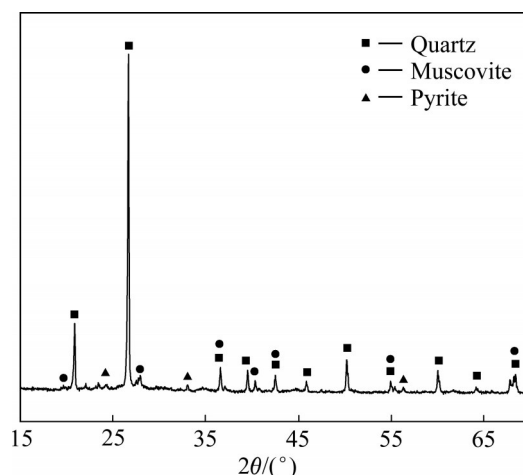


图1 含钒页岩的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of vanadium-bearing shale

(C₁₃H₁₁NO₂, 2 g/L)为分析纯;所用四种无机分散剂为硅酸钠(Na₂SiO₃, SS)、腐植酸钠(C₉H₈Na₂O₄, HAS)、六偏磷酸钠((NaPO₃)₆, SHMP)和三聚磷酸钠(Na₅P₃O₁₀, STPP),其分子结构如图2所示。

1.2 实验过程

称取100 g含钒页岩放入带有冷凝管的圆底烧瓶中,加入3 g CaF₂、150 mL硫酸(体积分数8.0%),以含钒页岩质量为基准,加入设定质量分数的分散剂量,将烧瓶置于95℃的恒温水浴锅中,搅拌速度为400 r/min,酸浸4 h后,进行固液分离、定容,使用硫酸亚铁铵滴定法测定浸出液中钒的浓度,并计算钒浸出率;为探究分散剂种类及其添加量对含钒页岩浸出钒的影响,对比了四种无机分散剂及其添加量(质量分数)为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0%的实验结果。

按照GB/T 8704.5—2020进行浸出液的钒滴定,再根据式(1)和(2)计算钒的浸出率:

$$\rho(V) = V_1 \cdot c_1 \cdot M / V_2 \quad (1)$$

$$\eta = c(V) \cdot V / (m \cdot w) \quad (2)$$

式中: $\rho(V)$ 为钒的浸出浓度(g/L); V_1 为滴定所消耗

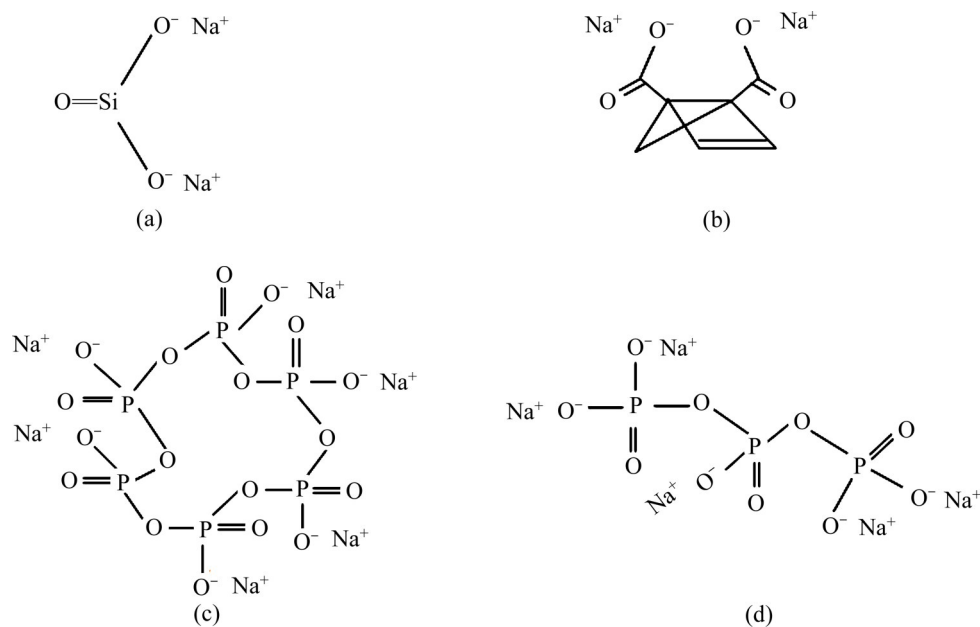


图2 分散剂的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of structure of dispersants: (a) SS; (b) HAS; (c) SHMP; (d) STPP

的硫酸亚铁铵的体积(L); V_2 为滴定所用浸出液的体积(L); c_1 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度(mol/L); M 为钒的摩尔质量(g/mol); V 为浸出液体积(L); w 为含钒页岩的钒含量(%); m 为实验所用含钒页岩的质量(g); η 为钒的浸出率(%)。

1.3 表征手段

采用马尔文 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测试矿物粒度分布; 采用美国 Mettler-Toledo V19 颗粒录像显微镜(PVM)观测矿物颗粒分散团聚实时变化; 采用 Brookfield AMETEK DVS 数显式旋转黏度计测定矿浆黏度变化; 采用美国 Colloidal Dynamics 公司 ZetaProbe 电位分析仪测定矿物表面 Zeta 电位; 采用美国 Nicolet 公司 NEXUS670 型傅里叶红外光谱仪检测样品表面基团情况。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对钒浸出率的影响

图3所示为分散剂种类和添加量对含钒页岩钒浸出率的影响。由图3(a)可知, 未加入分散剂时, 钒的浸出率为62.0%; 当加入1.0%的分散剂时, 发现在同样浸出条件下, HAS、SHMP和STPP使钒浸出率分别提高了5.0%、7.2%和10.1%, 其中以

STPP的效果最佳; 而加入SS后钒浸出率反而降低, 仅为61.3%。以STPP和SHMP为例, 进一步探究了分散剂添加量对钒浸出率的影响, 结果如图3(b)所示。随着STPP和SHMP添加量的增加, 钒浸出率先增加后减小; 当STPP添加量为1.0%时, 钒浸出率最高, 为72.1%; 而当SHMP添加量为3.0%时, 钒浸出率最高, 达到72.7%。结果表明, 分散剂的种类是影响细粒级钒矿物浸出效果的重要因素。分散剂的加入有利于含钒页岩的浸出反应, 提高钒浸出率, 但添加过量分散剂又会阻碍钒的浸出。

2.2 分散剂对矿物粒度分布的影响

为探究分散剂强化细粒级含钒页岩钒浸出的机理, 对添加分散剂后浸出矿浆体系的矿物粒度组成、颗粒实时分布状态、矿浆流变性能及颗粒表面基团情况进行了研究。

图4所示为添加不同分散剂对含钒页岩粒度分布的影响。由图4可知, 含钒页岩的粒度尺寸分布范围大, 小于10 μm 的细粒级颗粒较多; 加入分散剂后, 在10~40 μm 的粒度区间内, 粗粒级颗粒有不同程度的减少, 细粒级颗粒的体积分数增高, 其中STPP对10~40 μm 颗粒的分散效果比SHMP、SS、HAS好。图5所示为STPP添加量对页岩颗粒

粒度分布的影响。由图5可知,当STPP的添加量为1.0%时,粒径为10~40 μm 的颗粒的体积分数降

低,粒径为2 μm 左右的颗粒的体积分数增高,表明分散剂使部分粗颗粒分散成细颗粒;当STPP的添加量从1.0%增加到2.0%时,粒度分布无明显变化。粒度分析表明,分散剂种类和添加量对含钒页岩颗粒分布的影响不明显。

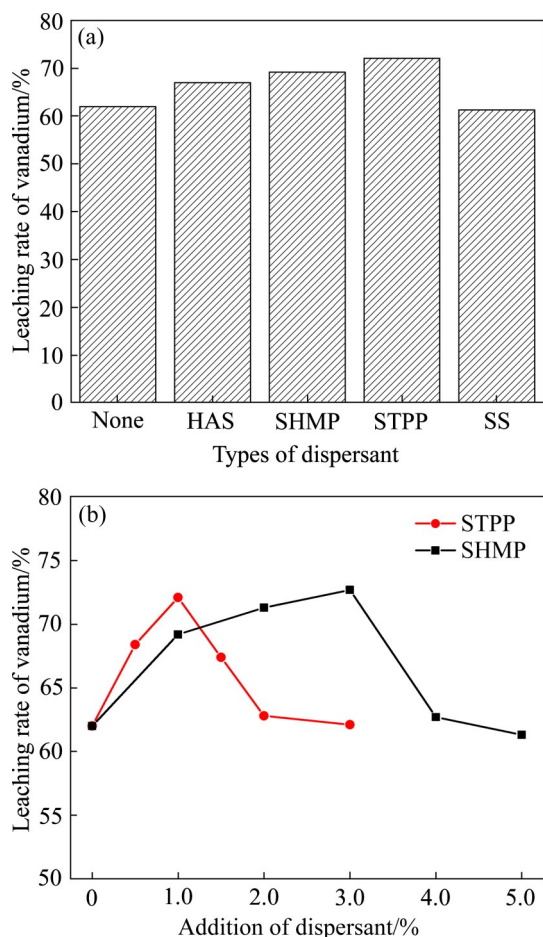


图3 不同分散剂和添加量对钒浸出率的影响

Fig. 3 Effects of different dispersants (a) and additions (b) on leaching rate of vanadium

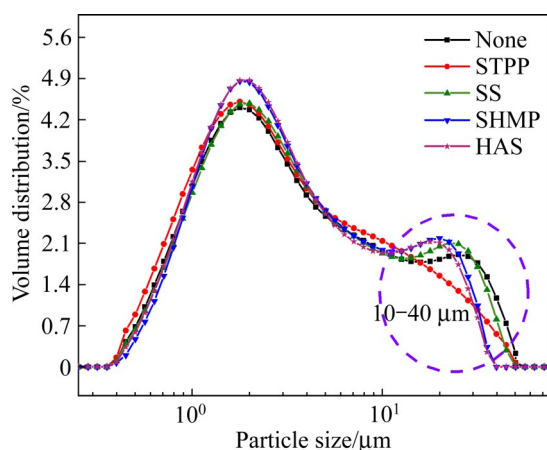


图4 添加不同分散剂对含钒页岩粒度分布的影响

Fig. 4 Effect of adding different dispersants on particle size distribution of vanadium-bearing shale

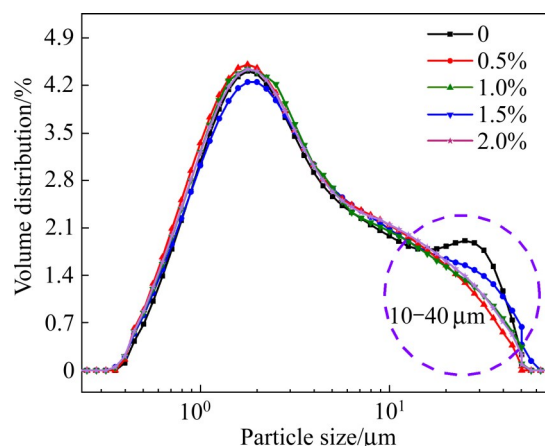


图5 STPP添加量对含钒页岩粒度分布的影响

Fig. 5 Effect of STPP addition on particle size distribution of vanadium-bearing shale

图6所示为加入STPP后的含钒页岩矿浆PVM图。如图6(a)所示,未加入分散剂时,部分细颗粒发生团聚现象,形成黑色大颗粒,尺寸达50 μm ;加入0.5%的STPP时(见图6(b)),团聚颗粒尺寸变小;将STPP添加量提高到1.0%(见图6(c)),发现团聚颗粒进一步发生解聚,细颗粒含量增加,团聚现象明显减轻;继续增大STPP的添加量至2.0%(见图6(e)),此时颗粒分散效果变化不大。这与上述颗粒粒度分布结果相符。加入分散剂后,分散剂吸附在颗粒的表面,使颗粒之间的作用力增大,相互排斥,减弱了颗粒之间的团聚程度;细粒级颗粒数增加,颗粒比表面积增大,使得矿物更好地分散在浸出液中,与浸出液接触更充分,从而提高了钒的浸出率。

2.3 分散剂对矿浆黏度的影响

图7所示为不同分散剂和STPP添加量对页岩矿浆黏度的影响。由图7(a)可知,未添加分散剂时,矿浆黏度为564 $\text{mPa}\cdot\text{s}$;当加入1.0%的分散剂时,发现SS对矿浆黏度改变不大,而SHMP、HAS和STPP使矿浆黏度都有不同程度降低;其中加入STPP的矿浆黏度最低,仅为294 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,此条件下

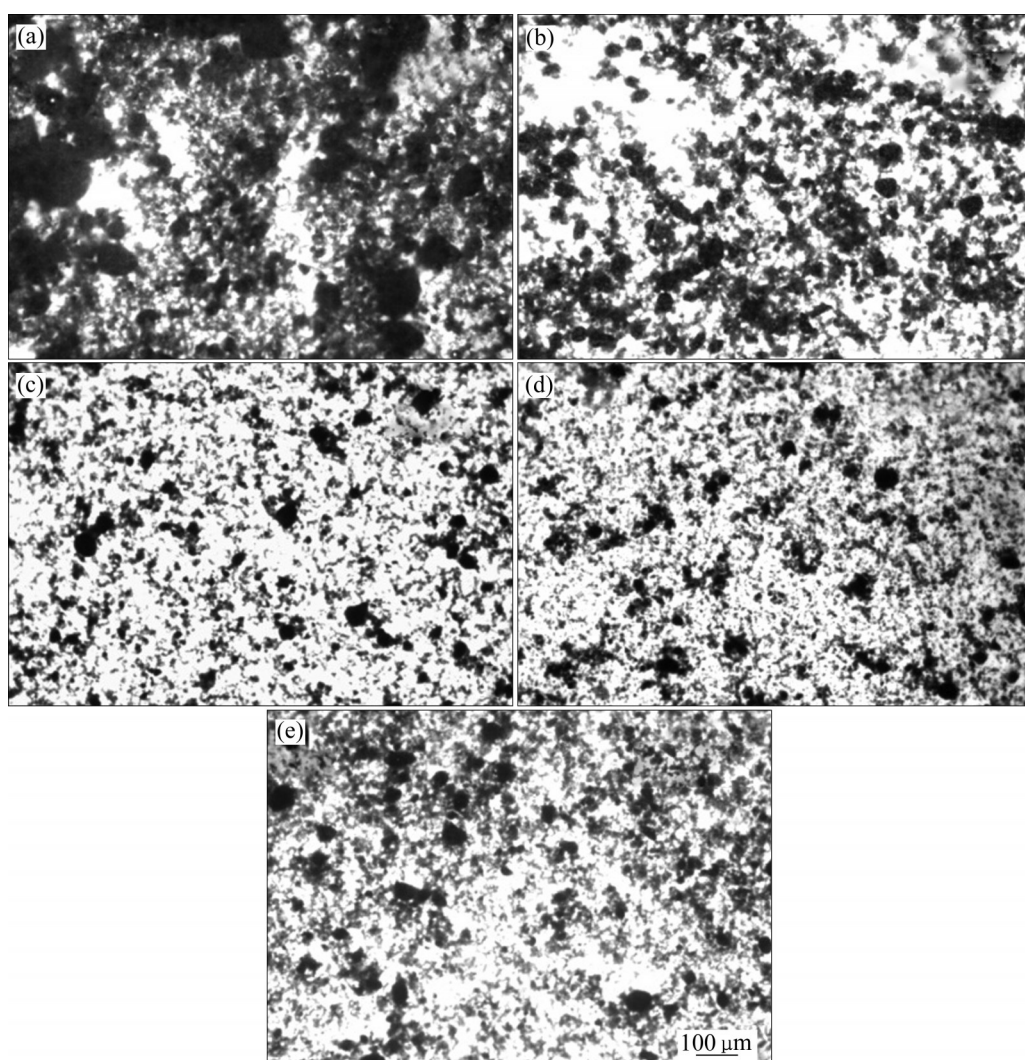


图 6 不同 STPP 添加量的页岩矿浆 PVM 图

Fig. 6 PVM images of mineral particles of shale ore pulp with different STPP additions: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.5%; (e) 2.0%

对应的钒浸出率最高。四种分散剂对减小矿浆黏度的作用由大到小依次是: STPP>SHMP>HAS>SS。STPP 添加量对矿浆黏度的影响如图 7(b)所示, 随着 STPP 添加量的增加, 矿浆黏度先减小后增大, 最后保持稳定。这正好与钒浸出率的变化规律相符合, 其原因是当 STPP 用量较少时, 电离出的阴离子吸附在颗粒表面, 静电斥力不足以克服范德华力, 颗粒易于附聚, 黏度较大; 当 STPP 用量合适时, 颗粒表面的静电斥力作用大于范德华力或至少相当, 颗粒间发生解聚, 黏滞力降低则矿浆黏度变小; 而当 STPP 用量过多时, 颗粒表面吸附达到饱和, 超过临界胶束状态, 合成胶团, 使形成的双电层破坏, 静电斥力下降, 从而导致黏度增大^[18]。

2.4 分散剂对矿物 Zeta 电位的影响

为了进一步明确分散剂对页岩矿浆流变性能的影响, 研究了 STPP 对页岩颗粒表面 Zeta 电位的影响, 如图 8 所示。当不添加 STPP 时, 含钒页岩颗粒表面 Zeta 电位变化与 pH 值呈负相关性, 随着 pH 值增大, Zeta 电位减小, 等电点在 pH=3.0 附近; 加入 STPP 后, 矿物表面的 Zeta 电位发生改变, 负电荷增多, 电位绝对值显著增大, 等电点明显向酸性方向偏移, 证明分散剂吸附到含钒页岩表面。STPP 属于一种阴离子分散剂, 具有特定的双分子结构, 在水溶液中会电离带负电的 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 而含钒页岩浸出时矿浆的 pH 值远小于 3.0, 因此负离子非常容易吸附在带正电的含钒页岩表面^[19-20]。

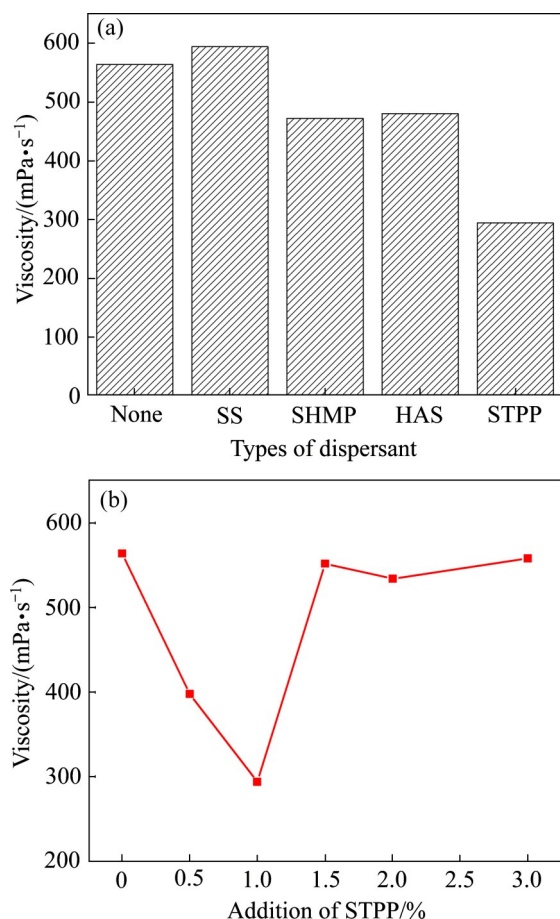


图7 不同分散剂和STPP添加量对页岩矿浆黏度的影响
Fig. 7 Effect of different dispersants (a) and STPP addition (b) on viscosity of shale ore pulp

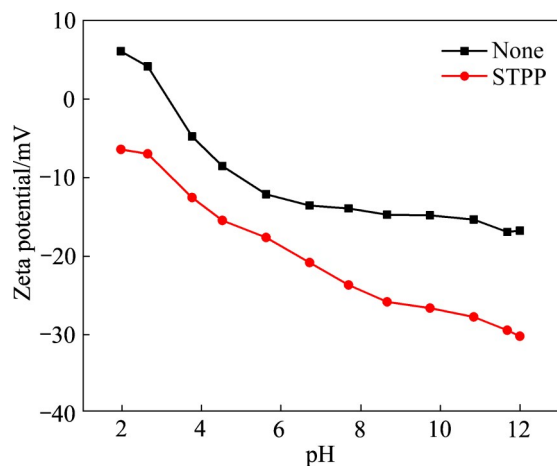


图8 添加STPP对含钒页岩Zeta电位的影响
Fig. 8 Effect of adding STPP on Zeta potentials of vanadium-bearing shale

2.5 分散剂强化细粒级含钒页岩钒浸出的作用机理讨论

不同物料的液固反应模型，其反应速度往往与

液固的接触面积、物料在液体中的扩散速度、反应生成物的扩散速度等紧密相关。含钒页岩酸浸提钒过程属于固液多相反应，浸出反应发生在两相界面上。在实验过程中，由于浸出过程采用400 r/min机械搅拌进行，液相扩散层的厚度减少，反应物和生成物在液相中的扩散将非常迅速，因此在浸出过程中生成的固相膜层是阻止物质扩散的主要因素^[21]。含钒页岩中的二氧化硅不与硫酸反应，并且反应过程有固体产物生成，形成固体残留层，随着反应进行，反应核减小，符合典型的核收缩模型^[22]。根据该模型，浸出反应有内扩散控制和化学反应控制两个控制步骤。此外，DICKINSON等^[23]还提出了一种受界面迁移和内扩散两者共同作用的控制步骤。动力学方程式(3)、(4)、(5)分别表示浸出过程受化学反应控制、受内扩散控制、受界面迁移和内扩散共同控制。

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = kt \quad (3)$$

$$1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3} = kt \quad (4)$$

$$(1 - \eta)^{-1/3} - 1 + [\ln(1 - \eta)]/3 = kt \quad (5)$$

式中： η 为钒的浸出率； k 为表观反应速率常数； t 为浸出时间。

为了确定含钒页岩钒浸出过程的动力学参数和控制步骤，将加入了STPP后所得的钒浸出率 η (见图9(a))对时间 t 分别按照式(3)、(4)、(5)进行线性拟合，拟合结果如图9(b)、(c)、(d)所示。结果显示，式(5)的线性相关系数最好， R^2 为0.9708，表明界面迁移和内扩散共同控制适合于钒浸出过程。

实验研究表明，分散剂在强化细粒级含钒页岩钒浸出过程中，对细颗粒的分散作用有限，不是强化钒浸出的主要因素。矿浆在搅拌过程中，颗粒之间相对运动产生大小相等、方向相反的一对力，为黏滞力；黏滞力分别作用在两个紧挨着但速度不同的颗粒上或者颗粒与溶剂之间，表现为黏性程度。分散剂在水溶液中电离出的离子吸附在矿物颗粒的表面，改变了矿物的表面电荷，且以定向方式把水分子吸附在矿物表面，使矿物表面由疏水性变为亲水性，减小了颗粒间的黏滞力，借水化膜将矿物颗粒隔开，从而降低了矿浆的黏度。

图10所示为STPP对含钒页岩表面电位影响及强化钒浸出的作用机理图。由图10并结合DLVO理论可知，未添加分散剂时，细粒级含钒页岩颗粒之间范德华力占主导作用，颗粒易团聚，此时颗粒

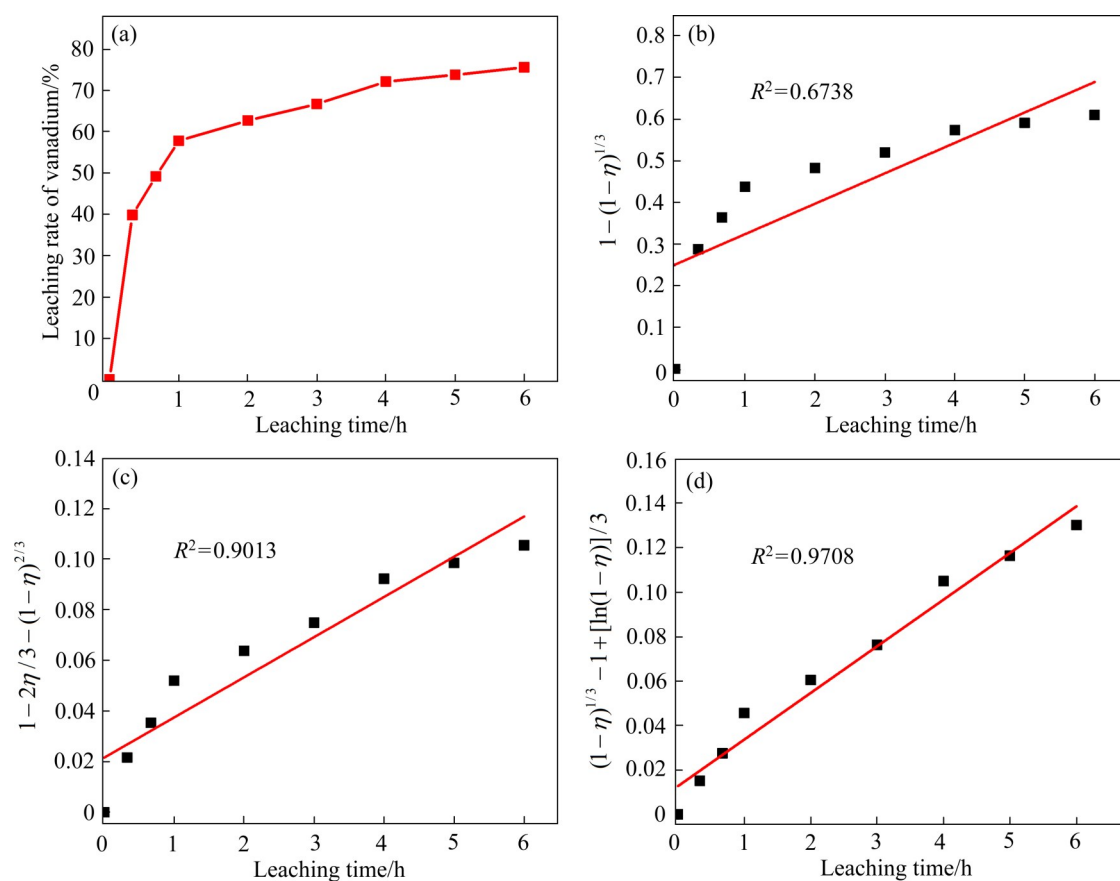


图9 不同浸出时间下的钒浸出率和浸出时间分别与 $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ 、 $1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3}$ 和 $(1 - \eta)^{1/3} - 1 + [\ln(1 - \eta)]/3$ 的关系

Fig. 9 Vanadium leaching rate under different leaching time (a), and relationships between leaching time and $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ (b), $1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3}$ (c) and $(1 - \eta)^{1/3} - 1 + [\ln(1 - \eta)]/3$ (d)

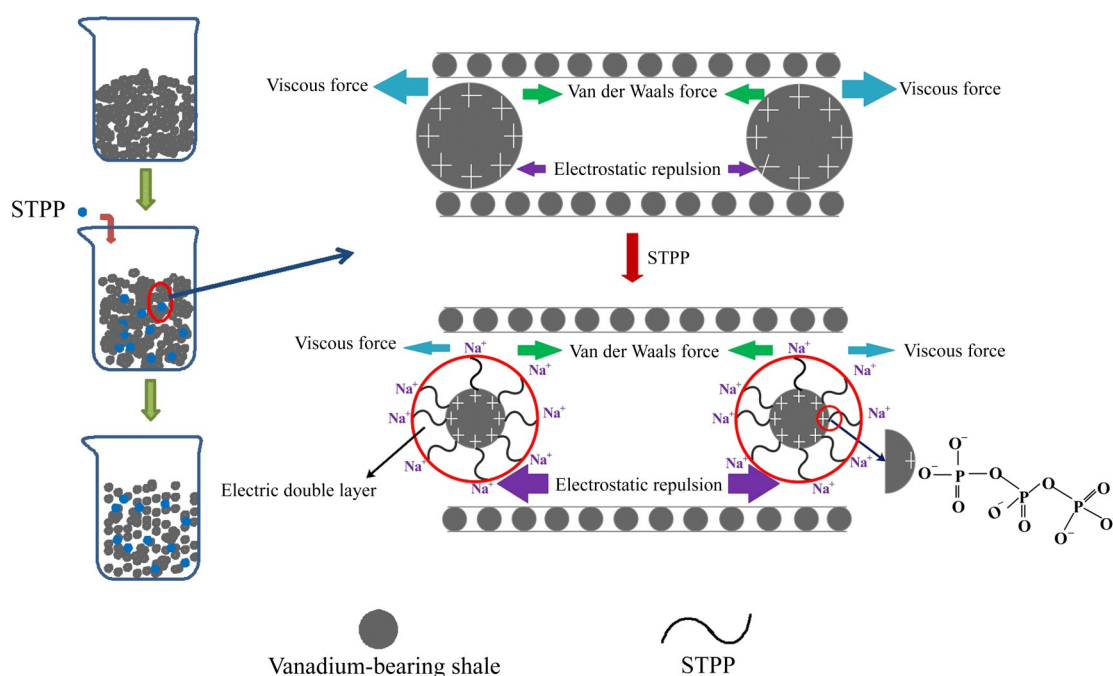


图10 STPP强化细粒级含钒页岩钒浸出的作用机理

Fig. 10 Schematic diagram of mechanism of STPP strengthening vanadium leaching from fine-grained vanadium-bearing shale

层与颗粒层、颗粒与颗粒、颗粒与溶剂之间发生相对运动时,黏滞力较大,从而使得矿浆黏度较大,不利于浸出液和矿物间的传质,阻碍反应物和生成物之间的离子扩散,阻碍了钒的浸出。加入STPP后,带负电的 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 易吸附在含钒页岩表面,形成双电层,增大了颗粒之间的静电斥力;由于静电斥力作用大于范德华力,颗粒发生解聚,黏滞力降低,从而使矿浆黏度减小。此外,颗粒与水的润湿性越好,矿石表面的液膜厚度就越小,溶液渗透作用越强。这些均是分散剂强化钒浸出的有利条件。

结合分散剂种类对矿浆黏度和添加量对钒浸出的实验结果,可进一步证明上述强化机理。由于SS在强酸溶液中存在形式主要是未电解的硅酸,一定时间后硅酸会发生聚合,因此SS不能改变矿物表面特性,导致分散性能较差,且矿浆黏度增大至594 mPa·s。HAS是阴离子分散剂,在水溶液中电离出腐殖酸根和 Na^+ ,腐殖酸根吸附在颗粒表面,改变润湿性,使矿浆黏度降低至480 mPa·s,但HAS本身也有增黏性和絮凝效果,导致矿浆黏度降低有限。SHMP和STPP都属于多聚磷酸钠盐^[24],电离出多聚磷酸根吸附在矿物颗粒表面,增大矿物颗粒表面的润湿性和荷电性,降低了矿浆黏度。通过计算可得1 g SHMP和STPP的阳离子的量分别为0.0016 mol、0.0027 mol,阳离子个数为 9.63×10^{20} 、 1.62×10^{21} 。因此,当矿浆中加入相同添加量的上述两种分散剂,根据正负电荷数相等原理可知,STPP的阴离子数比SHMP的阴离子数多,其减小矿浆黏度的作用要大。进一步增大SHMP添加量时,钒浸出率也能达到与添加STPP相当的水平。这也印证了图3(b)所示的结果,即当SHMP添加量增至3.0%时,钒浸出率与添加1.0% STPP时的钒浸出率相同。

2.6 FTIR 分析

对STPP、含钒页岩和添加STPP后得到的浸出渣进行红外光谱分析,如图11所示。由图11可知,在含钒页岩红外光谱上,586 cm^{-1} 和649 cm^{-1} 两处属于石英 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动峰^[25-26];通过比较发现,浸出渣红外光谱中的石英 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 两处振动峰分别偏移至601 cm^{-1} 和658 cm^{-1} 处,峰的形状也发生了改变。这是STPP中归属于 $-\text{PO}_4$ 对称弯曲振动的572 cm^{-1} 、608 cm^{-1} 和663 cm^{-1} 三处特

征吸收峰与含钒页岩的吸收峰叠加所致^[27-28]。同时,浸出渣的FTIR谱中1149 cm^{-1} 处出现的 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰^[27],进一步说明STPP吸附在含钒页岩表面。分散剂的吸附改变了含钒页岩表面的电荷分布,增加了颗粒表面的静电斥力,使得矿浆黏度减小,更易流动,增加含钒页岩与硫酸的接触面积,从而强化了钒浸出。

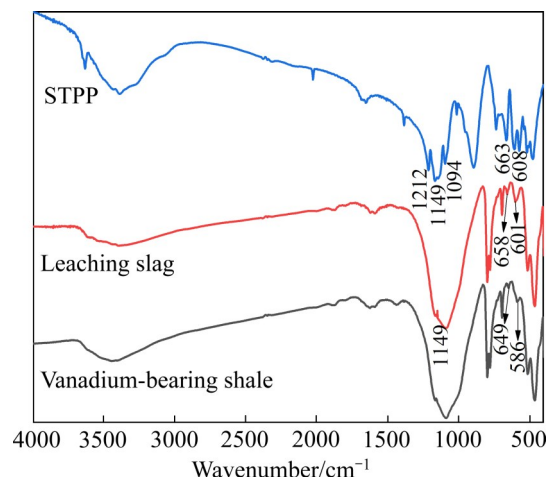


图11 STPP、含钒页岩和浸出渣的FTIR谱

Fig. 11 FTIR spectra of STPP, vanadium-bearing shale and leaching residue

3 结论

1) 无机分散剂种类是影响细粒级含钒页岩钒浸出效果的重要因素,STPP、SHMP、HAS在适宜添加量下均可提高页岩中的钒浸出率,其中STPP作用效果最优。当STPP添加量为1.0%时,钒浸出率从未添加分散剂时的62.0%提高到72.1%。

2) 分散剂减弱细粒级页岩颗粒团聚的作用有限,钒浸出率与浸出矿浆黏度呈负相关性。分散剂改变了矿物表面的Zeta电位,加入STPP后,矿浆黏度从564 mPa·s降至294 mPa·s,分散剂吸附和矿浆黏度变化对钒浸出的强化效应大于颗粒分散带来的阻碍效应。动力学分析表明,钒浸出过程反应速率受界面迁移和内扩散共同控制。

3) 通过调节分散剂的添加量可调控矿浆黏度从而实现钒浸出率提升。阴离子型STPP吸附在页岩颗粒表面,使颗粒间静电斥力大于范德华力,矿浆黏度减小,流动性增加。分散剂减小含钒页岩矿浆黏度的作用依次为:STPP>SHMP>HAS>SS。

REFERENCES

- [1] WANG Ming-yu, HUANG Sheng, CHEN Bian-fang, et al. A review of processing technologies for vanadium extraction from stone coal[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2020, 129(3/4): 290–298.
- [2] CHEN De-sheng, ZHAO Hong-xin, HU Guo-ping, et al. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294(30): 35–40.
- [3] LI Wang, MA Chen, GONG Wen-hui, et al. Clean production technology for effective recovery of vanadium from shale: Interaction between activators and vanadium-loaded minerals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128170.
- [4] 彭科波, 高利坤, 饶兵, 等. 钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(5): 603–611.
- PENG Ke-bo, GAO Li-kun, RAO Bing, et al. Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(5): 603–611.
- [5] MA Yi-qian, WANG Xue-wen, STOPIC S, et al. Preparation of vanadium oxides from a vanadium(IV) strip liquor extracted from vanadium-bearing shale using an eco-friendly method[J]. *Metals*, 2018, 8(12): 994.
- [6] 胡艺博, 叶国华, 王恒, 等. 钒市场分析与石煤提钒工艺进展[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(2): 31–40.
- HU Yi-bo, YE Guo-hua, WANG Heng, et al. Market analysis of vanadium and progress on technologies of vanadium extraction from stone coal[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(2): 31–40.
- [7] HU Peng-cheng, ZHANG Yi-min, HUANG Jing, et al. Eco-friendly leaching and separation of vanadium over iron impurity from vanadium-bearing shale using oxalic acid as a leachant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1900–1908.
- [8] 包申旭, 陈波, 张一敏. 我国钒页岩提钒技术研究现状及前景[J]. *金属矿山*, 2020(10): 20–33.
- BAO Shen-xu, CHEN Bo, ZHANG Yi-min. Research status and prospect of vanadium extraction technology for vanadium-bearing shale in China[J]. *Metal Mine*, 2020(10): 20–33.
- [9] CHEN Bo, BAO Shen-xu, ZHANG Yi-min, et al. A high-efficiency and sustainable leaching process of vanadium from shale in sulfuric acid systems enhanced by ultrasound[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116624.
- [10] CHEN Xue-xin, WANG Hui, YAN Bai-jun. Sulfuric acid leaching and recovery of vanadium from a spinel concentrate beneficiated from stone coal ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105239.
- [11] 黄青云, 向俊一, 裴贵尚, 等. 机械活化强化钒渣钙化提钒工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(4): 858–865.
- HUANG Qing-yun, XIANG Jun-yi, PEI Gui-shang, et al. Mechanical activation on extraction of vanadium from vanadium slag by calcification roasting-acid leaching process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(4): 858–865.
- [12] WANG Li, SUN Wei, LIU Runqing, et al. Flotation recovery of vanadium from low-grade stone coal[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1145–1151.
- [13] 刘娟, 张一敏, 黄晶, 等. 机械活化对石煤物化性质及提钒浸出的影响[J]. *稀有金属*, 2014, 38(1): 115–122.
- LIU Juan, ZHANG Yi-min, HUANG Jing, et al. Influence of mechanical activation on mineral properties and process of acid leaching from stone coal[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(1): 115–122.
- [14] 高明磊, 周欣, 王海旭, 等. 含钒钢渣选择性预处理及提钒工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2635–2644.
- GAO Ming-lei, ZHOU Xin, WANG Hai-xu, et al. Selective pretreatment and vanadium extraction of vanadium-bearing steel slag[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(11): 2635–2644.
- [15] 吴爱祥, 艾纯明, 王贻明, 等. 表面活性剂强化铜矿石浸出[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(6): 709–713.
- WU Ai-xiang, AI Chun-ming, WANG Yi-ming, et al. Surfactant accelerating leaching of copper ores[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(6): 709–713.
- [16] YANG Qi-wen, XIE Zhao-ming, PENG Hao, et al. Leaching of vanadium and chromium from converter vanadium slag intensified with surface wettability[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(6): 1317–1325.
- [17] ZHANG Pei-yu, SUN Lin-quan, WANG Hai-rui, et al. Surfactant-assisted atmospheric acid leaching of laterite ore for the improvement of leaching efficiency of nickel and cobalt[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 1–7.
- [18] 杨易邦, 李海艳, 杨振, 等. 聚丙烯酸钠在氯化法钛白粉砂磨分散中的工艺研究[J]. *功能材料*, 2017, 48(10): 1–7.

- 10178–10182.
- YANG Yi-bang, LI Hai-yan, YANG Zhen, et al. Study on the technology of sodium polyacrylate in the sanding dispersion of chlorination process titanium dioxide[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(10): 10178–10182.
- [19] 卢毅屏, 丁 鹏, 冯其明, 等. 不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(12): 3599–3604.
- LU Yi-ping, DING Peng, FENG Qi-ming, et al. Dispersion effect of different structural phosphates on serpentine[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(12): 3599–3604.
- [20] 杨喜云, 龚竹青. 分散剂对 Fe_3O_4 表面化学特性的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(2): 243–247.
- YANG Xi-yun, GONG Zhu-qing. Effect of dispersants on surface chemical properties of magnetite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005, 36(2): 243–247.
- [21] 田庆华, 王 浩, 王恒利, 等. 盐酸体系中辉锑矿的臭氧协同氧化浸出动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1242–1249.
- TIAN Qing-hua, WANG Hao, WANG Heng-li, et al. Ozonation synergistic leaching kinetics of stibnite in system of hydrochloric acid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1242–1249.
- [22] PENG Hao, GUO Jing, ZHENG Xiao-gang, et al. Leaching kinetics of vanadium from calcification roasting converter vanadium slag in acidic medium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 5119–5124.
- [23] DICKINSON C F, HEAL G R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 340/341: 89–103.
- [24] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 六偏磷酸钠的作用机理研究[J]. *东北工学院学报*, 1993, 14(3): 231–235.
- LIU Ya-chuan, GONG Huan-gao, ZHANG Ke-ren. Mechanism of the function of sodium hexametaphosphate[J]. *Journal of Northeast University of Technology*, 1993, 14(3): 231–235.
- [25] HU Peng-cheng, ZHANG Yi-min, LIU Tao, et al. Highly selective separation of vanadium over iron from stone coal by oxalic acid leaching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 241–247.
- [26] DONG Ying-bo, LIU Yue, LIN Hai, et al. Improving vanadium extraction from stone coal via combination of blank roasting and bioleaching by ARTP-mutated *Bacillus mucilaginosus*[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(4): 849–858.
- [27] BEDI AKO J K, REDDY D H K, SONG M H, et al. Preparation, characterization and lead adsorption study of tripolyphosphate-modified waste Lyocell fibers[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 412–421.
- [28] YAO Jin, YANG Bin, CHEN Ke-qiang, et al. Sodium tripolyphosphate as a selective depressant for separating magnesite from dolomite and its depression mechanism[J]. *Powder Technology*, 2021, 382: 244–253.

Leaching of vanadium from fine-grained vanadium-bearing shale with dispersant and its mechanism

ZHANG Zhan-bing¹, HU Pei-wei^{1,2}, XIE Zhi-cheng¹, HU Chao¹

(1. College of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to improve the vanadium leaching rate of fine-grained vanadium-bearing shale, the effects of four inorganic dispersants and their additions on the vanadium leaching from vanadium-bearing shale were studied. The samples were characterized by laser particle size analysis, real-time online particle video monitoring (PVM), ore pulp viscosity measurement, Zeta potential and Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR). The results show that, when the sulfuric acid concentration is 8.0% (volume fraction), the liquid-to-solid ratio is 1.5:1 mL/g, the leaching temperature is 95°C and the leaching time is 4 h, adding 1.0% (mass fraction) of sodium tripolyphosphate (STPP) can increase the vanadium leaching rate of fine-grained vanadium-bearing shale from 62.0% that without adding STPP to 72.1%. The leaching reaction rate is controlled by the interface transfer and internal diffusion across the product layer. By changing the Zeta potential of the mineral surface, the dispersant reduces the viscous force between particles and the viscosity of ore pulp to strengthen the vanadium leaching. The viscosity of ore pulp decreases from 564 mPa·s to 294 mPa·s after adding STPP. The decrease of viscosity of ore pulp and dispersant adsorption are the main factors affecting the vanadium leaching rate, and a proper amount of dispersant is beneficial to the leaching reaction of fine-grained vanadium-bearing shale.

Key words: fine-grained; vanadium-bearing shale; dispersant; enhanced leaching; ore pulp viscosity

Foundation item: Project(D20191106) supported by the Key Project of Scientific Research Plan of Hubei Provincial Department of Education, China; Project(201810488021) supported by the National Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates, China; Project (20ZA076) supported by the Key Research Project of Science and Technology Innovation Fund for College Students of Wuhan University of Science and Technology, China

Received date: 2021-07-25; **Accepted date:** 2021-08-31

Corresponding author: HU Pei-wei; Tel: +86-27-68862204; E-mail: pwhu@wust.edu.cn

(编辑 何学锋)