

文章编号:1673-9981(2016)04-255-03

复合型助浸剂对钒浸出率的影响

梁泰然¹, 谭立新²

1. 广东省工业技术成果转化推广中心, 广东 广州 510650; 2. 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650

摘要:从难处理的云母类石煤中提钒,只使用硫酸浸出钒,浸出率较低.在酸浸液中添加助浸剂A或B有助于提高钒的浸出率;添加复合型助浸剂AB可大幅提高钒的浸出率,钒浸出率可达83.96%.这种高效浸钒新技术已在国内一些提钒企业得到应用,并获得良好的经济效益.

关键词:石煤;提钒;复合型助浸剂;浸出

中图分类号:TD954;TF841.3

文献标识码:A

钒是一种用途十分广泛的战略型稀有金属,被广泛应用于钢铁、化学和轻纺工业,及航空、航天、国防等领域^[1].我国石煤所含V₂O₅占我国V₂O₅总储量87%^[2],其中大部分钒是以低价态赋存于云母、石英、钙钒榴石等含钒硅铝酸盐矿物中,且以类质同象的形式取代矿物晶格中的Al³⁺和Fe³⁺而被包裹在矿物晶格中央,这类晶格结构非常稳定^[3].对于这类晶格结构型的含钒石煤,我国众多产钒企业一直都沿用传统的焙烧-酸浸工艺,其过程会产生大量有害气体、烟尘及废水,对环境污染很大.焙烧法提钒存在工艺流程长、生产效率低、能耗较高、钒回收率低、资源利用率低等缺点,严重地制约了企业的发展.目前,焙烧法提钒因污染严重而受到国家严格限

制.全湿法提钒因具有流程短、成本低、无污染、钒回收率高等优点,越来越受到重视及大力推广应用.此法的关键是如何以较低的代价最大限度地从石煤中浸出钒.为此,我们选择比较具代表性的陕西省某石煤钒矿为研究对象,探索这类晶格结构型石煤的钒浸出条件.

1 矿石性质

1.1 化学成分

试验用矿石取自陕西省某石煤钒矿,主要化学成分分析结果列于表1.

表1 原矿主要成分分析结果

Table 1 Analysis results of main elements in crude ore

成分	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe	C	S	Ba
含量 w/%	0.90	5.25	76.59	1.68	0.27	0.76	3.26	3.42	0.59	1.02

由表1可知,该石煤矿石V₂O₅品位为0.90%,品位较高,具有较高的开采应用价值.

1.2 矿物组成及钒定量检测

原矿中各矿物含量及钒的分布列于表2.由表2

可知,含钒矿物主要为钒云母、石英、含钒云母胶结物和钙钒榴石等,其中云母类含钒占68.71%,石英、含钒云母胶结物和钙钒榴石等矿物含钒占31.29%.钒云母中大部分钒是以类质同象分布于硅酸盐矿物中,含钒硅酸盐主要以微晶-隐晶结构与

收稿日期:2016-08-22

作者简介:梁泰然(1963-),男,广东新会人,高级工程师,本科.

微晶石英、碳质等相互胶结一起,其结构很难被破坏。

表 2 原矿矿物组成及钒的分布

Table 2 The mineral composition of the crude ore and distribution of vanadium

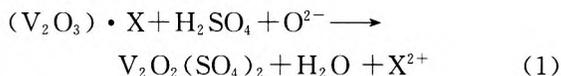
矿物	矿物含量 $w/\%$	V_2O_5 分配率/ $\%$
绢云母	33.76	45.87
含碳钒云母	8.92	7.72
水云母	3.82	7.30
白云母	2.61	7.82
碳质物	5.63	0.12
钙钒榴石	1.65	6.91
石英等	32.92	8.27
绿泥石	2.32	3.07
重晶石	1.12	2.54
含钒褐铁矿	3.45	2.24
钒钼铜矿	0.23	1.21
含钒云母胶结物	2.35	6.79
高岭石	1.22	0.14
原矿	100.00	100.00

2 试验部分

2.1 试验思路

所研究的石煤钒矿属典型的晶格结构型石煤,此类型的矿物结构与组成及钒的赋存状态与价态比较复杂.矿物中的钒大部分以 V^{3+} 赋存于云母类等含钒硅铝酸盐矿物中,钒云母的晶体结构基本为三层结构,即两个硅氧四面体层夹一层钒氧八面体层, V^{3+} 主要以类质同象的形式取代矿物晶格中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 而被包裹在矿物晶格中央^[3].这类铝硅酸盐矿物的晶格结构非常稳定,在常规的酸浸液体系中,钒基本不能被酸浸出^[4].因而,提高钒浸出率的关键就是有效地破坏钒云母的晶格结构,并使低价钒离子氧化成易于浸出的高价钒离子.为了提高此类钒云母矿物的钒浸出率,我们研发了一种复合型助浸剂 AB,在有效破坏矿物晶格结构的同时,还将不溶

于酸的低价钒离子氧化成易溶于酸的高价钒离子,使矿物中的钒能充分地被硫酸浸液浸出^[5],从而提高钒浸出率.反应机理如式(1):



2.2 试验方法

先将石煤钒矿磨至一定细度,再在一定条件下浸出.影响钒浸出率的因素较多,通常包括:给矿粒度、浸液与矿料的液固比、浸出温度、反应时间、反应压力及搅拌方式等.经试验研究确定石煤浸钒的工艺条件为:物料细度—0.180 mm、液固比 1:1、浸出温度 90 °C、浸出时间 8 h.在此条件下,研究助浸剂对钒浸出率的影响.钒浸出率的计算公式如式(2):

$$\text{钒浸出率} = \frac{\text{浸出液 } V_2O_5 \text{ 量}}{\text{浸出液 } V_2O_5 \text{ 量} + \text{浸渣 } V_2O_5 \text{ 量}} \times 100\% \quad (2)$$

3 试验结果与讨论

分别用不同浓度硫酸作酸浸液,在物料细度—0.180 mm、液固比 1:1、浸出温度 90 °C、浸出时间 8 h 的条件下,研究助浸剂 A,B,AB 对钒浸出率的影响.在不同酸度条件下,助浸剂 A,B,AB 的试验结果如图 1 所示.

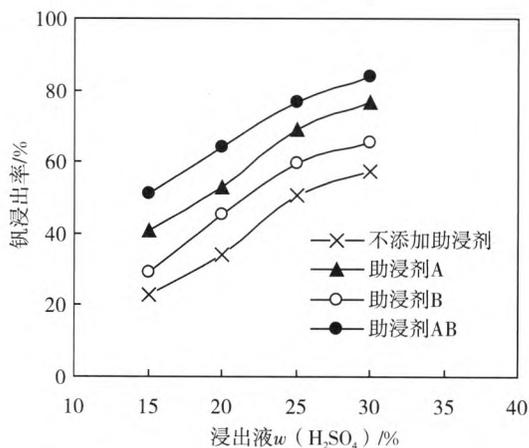


图 1 不同硫酸用量下各助浸剂的钒浸出率对比

Fig. 1 Comparison of vanadium leaching rate of the extractratio under different dosage of sulfuric acid

由图 1 可知,钒的浸出率随硫酸用量的增加而

升高.原因是有一部分钒是以 V^{4+} 赋存于矿物中,即以钒氧化物(VO_2)、氧钒离子(VO^{2+})或亚钒酸盐的形式游离吸附在矿物结构较浅处,通常不会嵌入矿石结构中,易被硫酸溶解.直接用硫酸液浸出钒,只有浸出液的硫酸浓度足够高时,浸液中游离的 H^+ 才有机会进入部分矿物晶格的内部取代晶格结构中的 Si^{3+} 或 Al^{3+} ,造成晶格的半径缩小,从而浸出部分矿物晶格中的钒.硫酸用量越大,浸液中游离的 H^+ 浓度越高, H^+ 参与破坏矿物晶格结构的反应的机会越大,钒浸出率也就越高.

图 1 显示,在不同硫酸用量的浸液中,用助浸剂 AB 获得的钒浸出率最高,用助浸剂 A 或助浸剂 B 获得的钒浸出率次之,不添加助浸剂只用硫酸溶液浸钒获得的浸出率最低.原因可能是:硫酸与助浸剂 A 反应产生的物质能有效破坏矿物晶格结构,使晶格中的 V^{4+} 离子被硫酸有效浸出,从而使浸出率大幅提高.助浸剂 B 的介入,使矿物中存在于晶格结构外难被浸出的部分低价钒离子被氧化为易溶于硫酸的高价钒离子而被硫酸有效浸出.因而,使浸出率大幅提高.

三种助浸剂中,助浸剂 AB 的钒浸出率最高.在硫酸用量为质量分数 30% 的条件下,钒浸出率可达 83.96%.究其原因,只添加助浸剂 A 时,矿物晶格中部分低价钒不易被浸出,其大部分钒仍存留在矿物中.助浸剂 AB 同时具有助浸剂 A 与助浸剂 B 的助浸特性,在有效破坏矿物晶格结构的同时,还将不

溶于酸的低价钒离子氧化成易溶于酸的高价钒离子,从而使矿物中的钒离子被硫酸充分溶解.在浸出液的酸度相同时,添加助浸剂 AB 比单独添加助浸剂 A 或助浸剂 B 更能有效地提高钒浸出率.

4 结 论

从难处理的云母类石煤中提钒,只使用硫酸浸出钒的浸出率较低.在酸浸液中添加助浸剂 A 或 B 有助于提高钒的浸出率,添加复合型助浸剂 AB 可大幅提高钒的浸出率,钒浸出率可达 83.96%.这种高效浸钒新技术已在一些提钒企业得到应用,并取得了良好的经济效益和社会效益.这一高效浸钒新技术对石煤提钒的积极作用将日益彰显.

参考文献:

- [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.
- [2] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
- [3] 向小艳, 王明玉, 肖连生, 等. 石煤酸浸提钒工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(3): 10-13.
- [4] 冯其明, 何东升, 张国范, 等. 石煤提钒过程中钒氧化和转化对钒浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1348-1352.
- [5] 许国镇. 石煤中的钒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.

The influence of compound leaching aid agent on the leaching rate of vanadium

LIANG Tairan¹, TAN Lixin²

1. Guangdong Transformation and Promotion Center for Industrial Technology Achievement, Guangzhou 510650, China; 2. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China

Abstract: From refractory the mica type of stone coal in the extracting vanadium, only using sulfuric acid leaching of vanadium leaching rate is low. In the acid immersion added leaching aid agent A or B to improve the leaching rate of vanadium. Adding compound leaching aid agent AB can significantly improve the leaching rate of vanadium, the leaching rate of vanadium can be achieved 83.96%. This kind of highly effective new technology of leaching vanadium has been applied in some domestic enterprises, and gain good economic benefits.

Key words: stone coal; vanadium extracting; compound leaching aid agent; leaching