

·冶 炼·

石煤提钒焙烧工艺及机理探讨

李 静, 李朝建, 吴雪文, 仲晓玲, 王海华, 刘素琴, 黄可龙

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要:文章考察了焙烧温度、焙烧时间、添加剂种类、添加剂与矿样配比及焙烧气氛对钒浸出率的影响。试验发现, 适合湖南石煤焙烧阶段的最佳工艺条件为: 焙烧温度 900 ℃、焙烧时间 3 h、 $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$, 钒的浸出率可达 83%。

关键词:石煤; 钒; 焙烧

中图分类号: TF841.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2007)06-0007-04

中国对石煤提钒工艺的研究始于 20 世纪 60 年代末, 其中影响石煤中钒浸出率的关键技术研究一直是石煤提钒综合利用的主要课题。传统的石煤提钒多为钠化焙烧, 工艺技术成熟、简单, 但由于使用了食盐作为钠化剂, 焙烧时产生大量 Cl_2 、 HCl 及 SO_2 等有毒气体, 对周围环境造成严重的破坏。许多研究单位和厂矿进行了大量新工艺的研究, 如低钠焙烧法、无盐氧化焙烧法^[1]、复合添加剂焙烧法^[2]及钙化焙烧法^[3,4]等, 特别是钙化焙烧法, 废气中不含 Cl_2 、 HCl 等有害气体, 焙烧后的浸出渣不含钠盐, 富含钙, 有利于综合利用。本文针对湖南石煤钒矿的特点对其进行无盐氧化焙烧和钙化焙烧, 探讨了石煤钒矿的焙烧工艺, 对于选择和制定合适的提钒工艺和提钒生产具有重要的指导作用。

1 试 验

1.1 矿 样

矿样为湖南石煤钒矿, 主要为以高岭石等粘土矿物与尘状有机碳质的混合物, 其次为原生石英碎屑及次生石英、白云母碎屑、次生绢云母、绿泥石、重晶石等矿物; 其中所含的金属矿物主要为黄铁矿, 其次为沉积期的少量硬锰矿, 以及热液期铜蓝、闪锌矿、硫钒铜矿等。试验用钒矿石的主要化学成分列于表 1。

表 1 钒矿粉样化学成分 %

成分	V_2O_5	SiO_2	S	C	Fe	MgO	Al_2O_3	CaO	Na_2O
含量	1.14	61.08	2.40	12.20	3.03	0.54	4.87	0.61	0.02

1.2 试验试剂、设备及分析方法

CaCO_3 和 H_2SO_4 为市售分析纯。

主要试验设备为 SX-5-12 型电阻炉、DF-101S 集热式量温加热磁力搅拌器、JHS-1 型电子恒速搅拌机、SHB-III 型循环水式多用真空泵。

1.3 试验方法

本试验采用无盐氧化焙烧和钙化焙烧两种工艺来探讨石煤中钒焙烧转化效果。试验过程如下: 将矿石用制样机粉碎, 然后过筛筛分使粒度符合要求, 其中钙化焙烧工艺需将 CaCO_3 按要求用量加入矿粉中并混合碾磨均匀, 再制成 $\Phi 8 \sim 10$ mm 的小球, 在 100 ℃ 烘干备用。取处理好的石煤试样 100 g 置于电阻炉中进行焙烧, 矿样入炉温度在 200 ℃ 以下, 焙烧温度为 700 ~ 950 ℃。到达预设温度后, 恒温 3 h, 然后切断电源, 自然降温至室温。焙烧采用单因素条件试验, 依次考察各因素对浸出结果的影响, 取最佳结果所对应的因素水平进行下一步试验。焙烧后熟料浸出过程采用 85 ℃ 恒温水浴, 氧化焙烧熟料用 10% H_2SO_4 浸出, 钙化焙烧熟料用 5% H_2SO_4 浸出以考察钒的焙烧转化效果。

2 结果与分析

含钒石煤在形成过程中是由外界的还原性环境导致的, 石煤中只有 V(III) 和 V(VI) 存在, 并且 V(III) 占了绝大部分^[5,6]。由于 V(III) 和 Al(III) 具有

大小相似的离子半径、电负性相近、配位数相同的化学性质,因此,V(III)为主取代部分 Al(III)进入六次配位的铝氧八面体结构中,呈类质同象存在,形成含钒水云母 $K(Al, V)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$,其结构式如图 1 所示^[7]。这是 V(III)的主要存在形式。

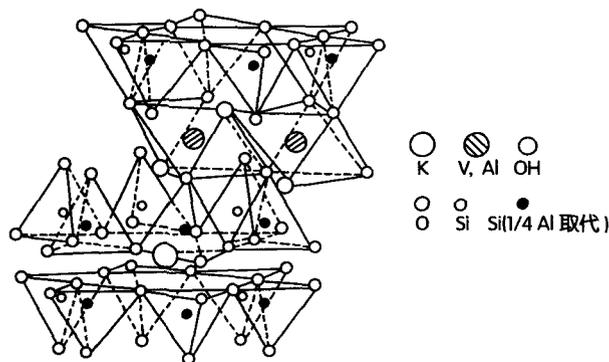


图 1 含钒水云母结构示意图

焙烧过程钒价态的变化是石煤提钒工艺的关键^[5],它直接影响石煤中 V(III)、V(IV)向 V(V)的价态转化率、V(V)进一步向钒盐的转化率及钒的浸出与沉淀。决定焙烧过程价态转化的因素除钒本身在石煤里的赋存状态外,主要是受焙烧的温度、时间、添加剂的种类及用量、焙烧气氛影响。

2.1 无盐氧化焙烧

图 2 所示为焙烧温度(700~900℃)对钒浸出率的影响。从图 2 曲线可看出,温度对钒浸出率的影响很大。当焙烧温度为 700℃时,熟料的钒浸出率很低,说明矿样中低价钒(V(III)和 V(IV))转化为高价钒(V(V))的量很少,这主要与钒在石煤中复杂的赋存状态有关。当温度为 850℃时,熟料的钒浸出率达到 74%。

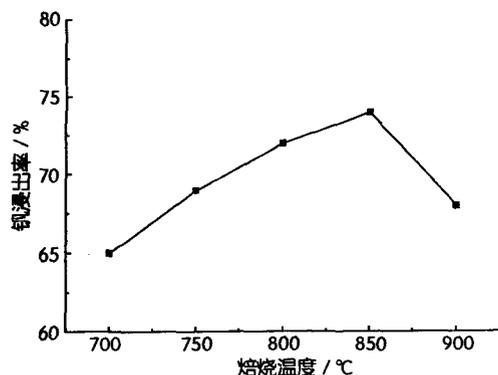


图 2 焙烧温度对石煤氧化焙烧矿样钒浸出率的影响

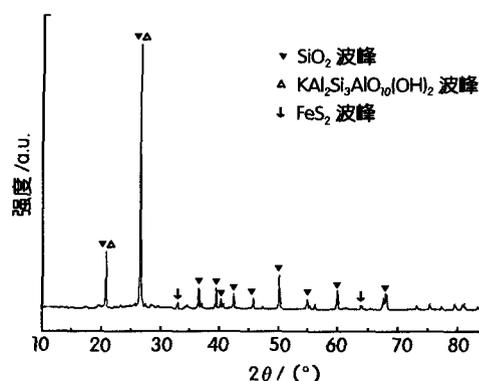


图 3 石煤的 XRD 图

图 3 所示为湖南石煤钒矿的 XRD 图。由图 3 可知,矿石中含有 SiO_2 、 FeS_2 和 $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ 等物质。 SiO_2 和有机质是构成石煤的主要物质^[8]。具有强还原性的有机质的存在抑制低价钒的氧化。另外,矿石中一些还原性物质,如黄铁矿等在低温时发生氧化还原反应所需的自由能远小于低价钒氧化为高价钒所需的自由能,因此,低温时主要是这些还原性物质的氧化反应。这些还原性物质的氧化反应抑制了低价钒氧化成高价钒的反应。随着焙烧温度逐渐升高,钒浸出率也逐渐升高。当温度升高至 850℃时,钒浸出率最高。这是因为,随着温度的升高,硅氧四面体坚固的晶格结构被破坏^[1],钒摆脱束缚,进入 V(III)→V(IV)→V(V)的氧化还原和氧化还原平衡阶段。大部分 V(III)和 V(IV)转化为 V(V)。但由于石煤的成分和结构复杂,因此,并不是温度越高越有利于低价钒向高价钒的转化。从图 2 中可以看出,当温度超过 850℃时,钒的转化率又开始降低。出现这种现象可能是因为随着温度的升高,组分之间相互反应更加复杂,尤其是 SiO_2 参加反应,形成难溶的硅酸盐的量增加^[6,8],使得部分钒被“硅氧”裹络,这些钒既不溶于水,也不溶于酸。另外,温度过高,一方面矿样中的钒部分与石煤中的铁、钙等元素生成钒酸铁($FeVO_4$)、钒酸钙钠($NaCaVO_4$)、钒酸钙($Ca(VO_4)_2$)等难溶性化合物^[8];另一方面,由于矿石熔化及钒挥发等现象的出现都逆向影响到钒的回收^[9]。因此,氧化焙烧的适宜温度为 850℃。

2.2 钙化焙烧

2.2.1 焙烧温度对钒转化率的影响

为了提高钒的转浸率,考虑加入一定量的添加剂促进焙烧过程中钒盐的生成。由于钙添加剂的无

污染性和经济因素,研究中选用 CaCO_3 作为焙烧添加剂。

图 4 所示为当 $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$ 时,焙烧温度(800~950 °C)对钒浸出率的影响。

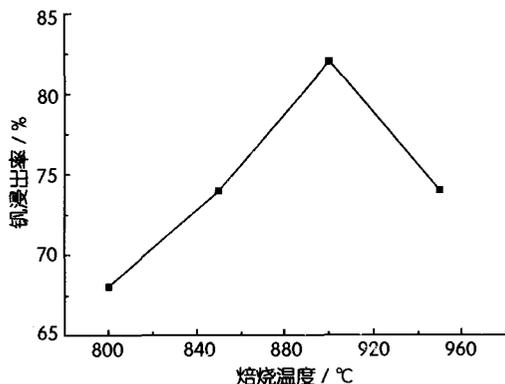


图 4 焙烧温度对石煤钙法焙烧矿样钒浸出率的影响

从图 4 曲线可见钒的浸出率随焙烧温度的增加而增加,当焙烧温度为 900°C 时钒浸出率达到最大值;进一步提高焙烧温度钒的浸出率反而下降。这可能是由于温度低反应速度小,钒的氧化和钙化反应不完全;而温度过高除了 2.1 中提及的钒“裹络”现象外,达到矿石的熔点后物料表面熔结阻碍氧气的扩散^[10],使得五价钒转化不完全,导致浸出率急剧降低,因此适宜的温度为 900 °C 左右。从图 4 还可明显看出用石灰石作为焙烧添加剂后钒的浸出率大大提高,这可能是因为炭质成分在焙烧过程中产生 CO_2 气体逸出,使焙烧矿样中的孔隙增多,有利于熔融的碳酸钙向矿样渗透,促进 $\text{V(III)} \rightarrow \text{V(IV)} \rightarrow \text{V(V)}$ 的转化。另外,随焙烧温度升高,碳酸钙在高温下进行分解放出二氧化碳,使得焙烧矿样进一步膨胀,加速了低价钒的氧化速度,从而进一步生成偏钒酸钙,钒的浸出率高于 80%。而在无添加剂情况下焙烧时,矿样中钒的最高浸出率为 74%。

2.2.2 含钙添加剂添加量对钒浸出率的影响

图 5 所示为石灰石的添加量与钒浸出率的关系,焙烧温度为 900 °C。从图 5 曲线可见石灰石的添加量对钒的浸出率是一个关键因素。当 $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$ 时,钒的浸出率最高。

石煤中加入石灰高温加热焙烧,低价钒转化成高价钒,高价钒再与碳酸钙反应生成偏钒酸钙盐,钙化焙烧反应式如下^[3,4]:

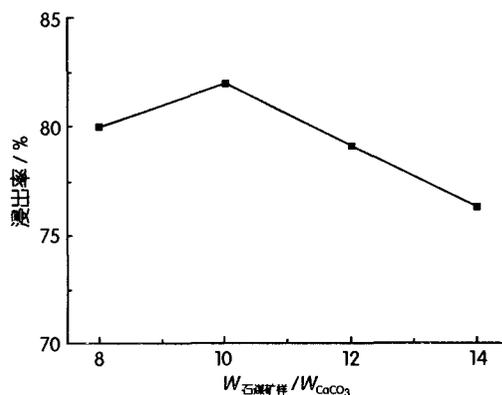
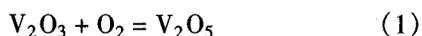
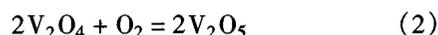


图 5 不同原矿与碳酸钙配比下的浸出率



实际上钒与钙的氧化物可生成多种化合物。在 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ 体系中主要有三种化合物^[11]:偏钒酸钙 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 焦钒酸钙 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和正钒酸钙 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 。其熔点分别为 748 °C、1 050 °C、1 350 °C。在氧化焙烧条件下, CaO 与焙烧熟料中含钒物相相互作用的主要相变过程如下:在 210 ~ 600 °C 时钒尖晶石(FeV_2O_4)首先氧化,600 °C 时与 CaCO_3 作用生成 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 650 °C 生成 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 800 °C 生成 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 。在整个焙烧过程中,伴随着生成少量的 Ca , Mn , Fe 复合钒酸盐,因此,用石灰石作为添加剂的钒渣,在氧化焙烧过程中,随 Ca/V 比值及焙烧温度不同可以生成不同的钒酸钙产物。

矿石在高温下还将产生硅酸三钙(Ca_3SiO_5)。硅酸三钙结晶较晚其形状受空间限制自形性差,一般呈不规则粒状填充于其它矿物格架之间,并包裹其它矿物。硅酸三钙在弱酸中的溶解性差导致钒的损失^[10]。随着钙过量系数的增大浸出率达到最大值后降低说明钙添加过多生成硅酸三钙包裹钒,导致在弱酸中的浸出率降低^[10]。因此钙的添加量应该适当避免反应末期生成硅酸三钙包裹钒导致钒的回收率降低。

2.2.3 焙烧时间对钒转化率的影响

图 6 所示为当 $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$ 、焙烧温度为 900 °C 时不同焙烧时间对钒转化率的影响。

图 6 曲线说明浸出率随着焙烧时间加长而增大,适宜的焙烧时间为 3 h。焙烧时间短,高温区低价钒氧化为高价钒不充分;焙烧时间太长,矿样在高温区停留的时间随之延长,导致矿样自身二次反应和硅氧“裹络”显著,不利于低价钒的转化。

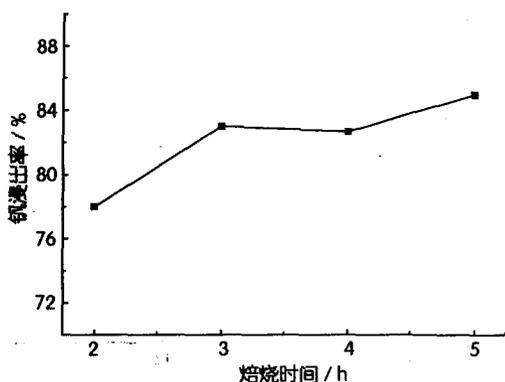


图 6 焙烧时间对石煤钙法焙烧矿样钒浸出率的影响

2.2.4 焙烧气氛对钒转化率的影响

由于钒在石煤矿石中的赋存状态不同, O_2 和 CO_2 对钒价态转变的影响亦不同, 即焙烧气氛不同, 钒转化率不同。当 $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$ 、焙烧温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在打开炉门焙烧的情况下考虑炉内、炉中和炉口三个不同的焙烧位置对钒转化率的影响, 其钒浸出率列于表 2。

表 2 焙烧位置对钒浸出率的影响

矿样位置	钒浸出率/%	气氛浓度
炉内	83	$CO_2 > O_2$
炉中	79	$CO_2 = O_2$
炉口	70	$CO_2 < O_2$

试验发现石煤矿置于炉内焙烧浸出率最高, 置于炉中部焙烧浸出率次之, 而置于炉口焙烧钒浸出率最低, 仅达 70%。造成浸出率变化主要有以下两个原因, 其一可能是由于炉门处打开状态使得炉口的温度不足 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 因此置于炉口焙烧的石煤中低价钒没有完全氧化成高价, 因此造成钒浸出率低; 其二可能是由于焙烧气氛所造成的: 随着 O_2 浓度逐渐降低, CO_2 浓度逐渐升高, 钒的浸出率增加。在打开炉门时, 炉膛内 O_2 和 CO_2 的浓度分布如下: 靠近炉门, O_2 浓度大于 CO_2 浓度; 炉膛中间, O_2 浓度约等于 CO_2 浓度; 炉内, O_2 浓度小于 CO_2 浓度。

钒酸钙在水中溶解度极小。正钒酸钙与焦钒酸钙溶解度值相近, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时在水中溶解度分别为 0.0022 mol/L 和 0.00352 mol/L ; 偏钒酸钙相对高些, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时在水中溶解度为 0.012 mol/L ^[11]。 $CaCO_3$ 的溶度积为 0.99×10^{-8} ($15\text{ }^\circ\text{C}$), 小于钒酸钙的溶解度。因此, 当 CO_2 浓度高于 O_2 的浓度时, 有可能使生成的钒酸钙在 CO_2 的作用下再转化为

$CaCO_3$, 而钒又转变为水溶态^[12], 因此在低酸浓度及短时间的浸出条件下, 处于炉内焙烧的石煤的钒浸出率最高, 这说明 CO_2 浓度大于 O_2 浓度的焙烧气氛有利于钒从低价向高价的转化。

3 结 论

石煤在氧化、钙化焙烧的过程中总伴随着钒价态的变化。钒的氧化状态经历了 $V(III) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(V)$ 的演变过程。影响钒价态转变的因素是多方面的, 外因主要是温度、时间、添加剂、焙烧气氛等; 内因主要是石煤中的还原性矿物(如有机质、黄铁矿等)的影响。这些还原性物质的存在对 $V(III) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(V)$ 的氧化起抑制作用。

焙烧过程中, 影响石煤中钒浸出率的因素是多方面的, 其中焙烧温度、焙烧时间、添加剂种类、添加剂与矿样配比及焙烧气氛对钒浸出率影响最大。适合湖南石煤焙烧阶段的最佳工艺条件为: 焙烧温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 3 h, $W_{\text{石煤矿样}}/W_{\text{CaCO}_3} = 100/10$ 。

$CaCO_3$ 作为一种添加剂在石煤提钒焙烧过程中是不可缺少的, 其钒浸出率较无盐氧化焙烧大幅度提高, 该技术具有较好的技术指标和环境效益, 对湖南石煤提钒工艺的改进和生产效率的进一步提高有着重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 蔡晋强, 巴陵. 石煤提钒的几种新工艺[J]. 矿产保护与利用, 1993, (5): 30-33.
- [2] 邹晓勇, 田仁国. 含钒石煤复合添加剂焙烧法生产五氧化二钒工艺的研究[J]. 湖南冶金, 2005, 33(5): 3-5.
- [3] 张中豪. 钙化焙烧冶炼 V_2O_5 新工艺研究新技术新工艺[J]. 新技术新工艺, 1999, (3): 23-24.
- [4] 戴文灿, 朱柒金, 陈庆邦, 等. 石煤提钒综合利用新工艺的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2000, (3): 15-17.
- [5] 彭声谦, 侯兰杰, 刘福生. 四川广旺石煤提钒焙烧过程中钒价态的变化[J]. 中国矿业, 1999, (1): 69-72.
- [6] 林海玲, 范必威, 庚化龙, 等. 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.
- [7] 林海玲, 范必威. 方山口石煤提钒焙烧相变机理的研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(4): 32-35.
- [8] 范必威, 林海玲. 方山口石煤提钒焙烧工艺研究[J]. 湿法冶金, 2001, 20(2): 79-83.
- [9] Sandra Vitolo, Maurizia Seggiani, Francesco Falaschi. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash [J]. Hydrometallurgy, 2001, 62: 145-150.
- [10] 彭清静, 欧阳玉祝, 田仁国. 高硫低钙钒矿的钙化焙烧过程[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 189-192. (下转第 68 页)

场经济规律指导、扶持和帮助有色金属民营企业,及时协调解决有关问题,促进全省有色金属工业全面持续的又好又快向前发展。

5 结 语

湖南有色金属工业民营企业在湖南省的国民经济中占有重要的地位。近年来,随着多种经济成分

的非国有企业的蓬勃发展,湖南有色金属民营企业呈现良好的发展态势,同时亦出现了一些亟待解决的问题。本文以湖南有色金属“十一五”发展规划为指南,在详细分析湖南有色金属民营企业现状的基础上,为湖南有色金属循环经济可持续性发展提出了自己的想法与思路。

收稿日期:2007-11-08

Discussion on Development of Hunan Nonferrous Metals Private Enterprises

DAI Min-sheng, ZHANG Liao-yuan

(Hunan Nonferrous Metals Industry Corporation, Changsha 410017, China)

Abstract: The article has analyzed profoundly the status and features of the private enterprises in Hunan nonferrous metals industry, and pointed out the problems affecting the sustainable development of them at present. Combing with the “11th Five-Year” development strategic objectives, it also brought forward the measures to ensure their sustainable development, and indicated the direction for benign development of Hunan nonferrous metals circulation economy.

Key words: nonferrous metal; private enterprise; sustainable development; circulation economy

(上接第 10 页)

[11] 陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V_2O_5 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(6): 1-9.

[12] 邹晓勇. 含钒石煤烧渣的稳定化试验研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(2): 44-47.

收稿日期:2007-09-12

Technology of Roasting Process on Extraction of Vanadium from Stone Coal and Mechanism Discussion

LI Jing, LI Zhao-jian, WU Xue-wen, ZHONG Xiao-ling,

WANG Hai-hua, LIU Su-qin, HUANG Ke-long

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Some influence factors, such as roasting temperature, time, proportion of calcium carbonate which is contained in the mineral and atmosphere on leaching rate of Vanadium, are investigated. Experiment results show that the best roast conditions for Stone Coal at Hunan are as follows: the roast temperature is about 900 °C, the roast time is about 3 h and the proportion of calcium carbonate which is contained in the mineral is 10 to 100. The leaching rate can be reached to 83%.

Key words: Stone Coal; Vanadium; roasting