

酸浸法从石煤中提钒的中间试验研究

漆明鉴

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:根据“从走马石煤中提钒工艺流程小型试验研究”中选定的工艺流程及参数,采用石煤脱碳焙烧—硫酸浸出—固液分离—清液萃取—铍盐沉钒工艺流程,进行了从走马石煤钒矿中提取 V_2O_5 的中间试验,试验在年产 5 t 精钒产品的生产车间进行。日处理规模为:脱碳氧化焙烧 2.2 t 石煤钒矿,硫酸浸出 1.2 t 焙烧灰,溶剂萃取 2.5 m³ 硫酸浸出液,连续运转 34 d。在石煤 V_2O_5 品位为 0.88% 时, V_2O_5 浸出率为 76.1%,总回收率可达 70.70%。精钒产品中, $w(V_2O_5)$ 为 99.24%,纯度与质量均达到或超过国家标准和国家出口标准。

此流程在 V_2O_5 的总回收率、生产成本、环境保护、流程简化、综合回收等方面显示出了明显的优点,为大量开发利用我国石煤钒矿开创了一条新的工艺途径。

关键词:石煤钒矿;氧化焙烧;硫酸浸出;清液萃取

中图分类号:TF803.2;TF841.3 文献标识码:A 文章编号:1009-2617(2000)02-0007-11

石煤作为一种能源,在我国南方各省已得到广泛利用,如烧制石灰和砖瓦,制水泥,沸腾锅炉燃烧直接发电,做渣肥等。许多石煤矿中含有稀有金属钒、铈、镍,其中以钒的质量分数较高,分布也十分广泛。石煤钒矿中, V_2O_5 的品位一般达 0.8%~1.2%,有的甚至更高。在利用石煤做燃料的同时,因地制宜地提取其中的钒是石煤综合利用的一个重要方面。

含钒石煤是我国一种新型的钒矿资源。从石煤中提取五氧化二钒,国外研究甚少,仅美国矿业局采用钠化焙烧—硫酸浸出—溶剂萃取—铍盐沉钒工艺流程,从内华达州的风化页岩(V_2O_5 的质量分数为 1%)中提取偏钒酸铍产品,钒回收率为 69.5%。

我国从石煤中提取钒主要采用钠化焙烧—水浸—酸沉钒工艺流程, V_2O_5 的总回收率

约 45%,有的甚至更低,产品中 $w(V_2O_5) \geq 98\%$ 。此工艺流程的缺点是:不仅 V_2O_5 的总回收率低,成本高,而且流程较复杂,工人操作条件差,劳动强度大;更为严重的是钠化焙烧过程中产生大量的氯化氢气体,严重污染周围环境。

近年来,国内一些科研、生产部门,为提高 V_2O_5 的总回收率、简化工艺流程、降低精钒生产成本、减少“三废”对环境的污染,做了大量的试验研究工作,提出了石煤氧化焙烧—碱浸,钙化焙烧—碳铵浸出,沸腾炉渣钠化焙烧—水浸,钠化焙烧—水浸渣再酸浸等提钒工艺,同时也研究了用溶剂萃取法或石灰碳铵法从含钒水浸液中回收精钒,取得了较好的结果,但均未有工业实践。

核工业北京化工冶金研究院对从走马石煤钒矿中提取五氧化二钒进行了小型试验研

究。小型试验结果表明:采用石煤脱碳氧化焙烧—硫酸浸出—逆流浓密洗涤—溶剂萃取—铵盐沉钒的工艺流程,在石煤 V_2O_5 品位为 1.55% 时, V_2O_5 总回收率达 82.8%; 当石煤品位降低到 1.22% 或 0.87% 时, V_2O_5 的总回收率分别为 79.3% 和 74.4%, 结果较为满意。

为了开发利用石煤钒矿,在小型试验所得结果基础上,核工业北京化工冶金研究院对从走马风向湾矿段采集的矿样又进行了中间试验研究,采用的流程与小型试验采用的流程相似。中间试验同样取得了较为满意的结果。

1 试验部分

1.1 矿样组成

走马石煤钒矿矿床产于寒武系下统牛蹄

塘组底部,属于浅海相沉积物。该石煤钒矿由硅质岩、含钒碳质页岩、含磷结核硅质岩及含碳砂质泥岩组成,为一中型钒矿床。

含钒矿石中的矿物绝大部分是含钒水云母,仅见少量的钒云母、硫钒铜矿。矿石中亦含石英、碳质成分及少量方解石、重晶石、胶磷矿、黄铁矿与碳酸盐等。伴生元素有镍、铅、铀及金、银等一些贵重、稀散元素。

石煤中的钒几乎全部赋存于含钒水云母类粘土矿物中,不以离子状态被粘土矿物或其他矿物吸收,而是与粘土矿物中的铝、钾、铁呈类质同象存在于水云母矿的晶格中。

湖北省第二地质大队于 1987 年 12 月在走马风向湾矿段 IV、V 矿层地质勘探探矿中采集石煤钒矿 40 多 t。该矿样化学组成分析结果见表 1。

表 1 石煤钒矿化学全分析结果

							%	
V_2O_5	U	Mo	Al	ΣFe	SiO_2	P	Mg	
0.88	0.004	0.030	1.16	1.98	70.85	0.77	0.46	
Ca	K	Na	Cu	Ni	Cd	Pb	Ag	
0.83	0.80	0.052	0.031	0.039	0.02	0.028	0.002	
Zn	Ga	Ge	Cr	ΣC	ΣS	H_2O	烧失量	
0.060	<0.001	<0.0005	0.17	8.75	1.60	1.12	11.94	

1.2 试验主要设备与试剂

试验所用的主要设备有:

颚式破碎机, PE-250×400 型, 1 台;
球磨机, $\Phi 900$ mm×1 800 mm, 1 台;
圆盘制球机, $\Phi 1 200$ mm, 1 台;
小球磨机, $\Phi 500$ mm×500 mm, 1 台;
小型立窑, 900 mm×1 000 mm×1 300 mm, 1 座;

抽滤缸, $\Phi 710$ mm×700 mm, 1 口;
搪瓷反应罐, K-1 000, 1 个;
水环式真空泵, S₂B-8 型, 1 台;
酸罐, $\Phi 2 300$ mm×6 000 mm, 1 个;

缓冲罐, $\Phi 450$ mm×1 100 mm, 1 个;

汽水分离器, $\Phi 300$ mm×500 mm, 1 台;

温度指示仪, XCT-101 型, 2 台;

计量槽, 50 L, 2 个;

搅拌槽, $\Phi 1 200$ mm×1 200 mm, 2 个;

陶瓷缸, $\Phi 900$ mm×1 000 mm, 8 口;

三足式离心机, SS-800 型, 1 台;

萃取槽, 七级, 1 个;

反萃取槽, 五级, 1 个;

陶瓷计量罐, $\Phi 600$ mm×1 000 mm, 1 个;

流量计, LZB-15 型, 4 台;

氟塑料磁力泵,CSB-7型,6台;
 氟塑料磁力泵,CSB-11型,7台;
 氟塑料磁力泵,CSB-13型,6台;
 高位槽, $\Phi 600\text{ mm} \times 715\text{ mm}$,9个;
 贮槽, $\Phi 1\ 200\text{ mm}$,6个;
 立式水管锅炉,LSG0.2-0.9型,1台;
 电热蒸馏水器,WS₂-226-77型,1台;
 搅拌槽, $\Phi 600\text{ mm} \times 700\text{ mm}$,1个;
 水泥槽,5~8 m³,2个;
 电热干燥箱,101-4型,1台;
 电炉,SRTX-4-B型,1只;
 手推车,2辆。
 试验所用主要试剂有:
 硫酸,工业级,湖北鹤峰县化工厂产品;
 氨水,工业级,湖北恩施市化肥厂产品;
 萃取剂,工业级,市售;
 煤油,工业级,湖北武汉市石油化学厂产品;
 氯酸钠,化学纯,上海营房化工厂产品;
 硫酸,化学纯,湖北武汉水果湖化工厂产品;
 氨水,化学纯,湖北武汉市制氨厂产品;
 蒸馏水,自制。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化焙烧

石煤脱碳氧化焙烧在耐火砖砌成的小型立窑中进行。脱碳氧化焙烧过程中,实际控制的参数有:

入窑原料粒径: $\Phi 10\sim 30\text{ mm}$ 约占 80% ($\Phi 30\sim 50\text{ mm}$ 和 $\Phi 5\sim 10\text{ mm}$ 约占 20%);

原料中水的质量分数平均 12.5% (部分 >14%);

焙烧温度:预热层 700~800 ℃,燃烧层 800~900 ℃ (燃烧层最高温度有时达 1 000 ℃),冷却层 600~750 ℃;

停留时间:总停留时间 11 h (预热层 4 h, 燃烧层 4 h 40 min, 冷却层 2 h 20 min);

残碳质量分数:0.4%~0.8%;

溶重烧失量:15.1%;

生产能力:熟料约 1.9 t/m²·日。

石煤钒矿经焙烧后,熟料的颜色有灰色、棕红色、浅褐色或暗(深)褐色。粒径大于 30 mm 的有黑色包心,深褐色,呈烧结状,总量约占 5%~10%。焙烧灰的组成及粒级筛析结果分别见表 2 和表 3。

表 2 焙烧灰粒级筛析结果

焙烧灰质量 1 kg, $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.99\%$								
筛析粒级/mm	质量/g	累计质量/g	产率/%	累计产率/%	$w(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	累计 $w(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	V_2O_5 分配率/%	V_2O_5 累计 分配率/%
+0.45	1.21	1.21	1.21	1.21	0.73	0.73	0.87	0.87
-0.45~+0.36	68.9	81.0	6.89	8.10	0.84	0.82	5.04	5.91
-0.36~+0.18	274.0	355.0	27.4	35.5	0.98	0.94	26.53	32.44
-0.18	645.0	1000.0	64.5	100.0	1.02	0.99	67.56	100.0
焙烧灰质量 1 kg, $w(\text{V}_2\text{O}_5)=0.98\%$								
+0.45	3.0	3.0	0.30	0.30	0.57	0.57	0.17	0.17
-0.45~+0.36	18.0	21.0	1.80	2.10	0.71	0.69	1.29	1.46
-0.36~+0.18	504.0	525.0	50.40	52.50	1.01	1.00	51.22	52.68
-0.18	475.0	1000.0	47.50	100.0	0.99	0.99	47.32	100.0

表3 焙烧灰化学组成

%

V ₂ O ₅	U	SiO ₂	ΣFe	ΣS	P	Al	Mo
0.98	0.0045	76.59	2.25	0.67	0.50	1.20	0.039
Ca	Mg	Ni	K	Na	Cu	ΣC	烧失量
1.00	0.49	0.046	0.82	0.040	0.022	0.66	1.24

2.2 硫酸浸出

按小型试验结果,对走马石煤钒矿脱碳焙烧灰用硫酸浸出时,混合灰的粒度为0.36 mm,液固体积质量比(2~1.5):1,浸出时间1 h,浸出温度60℃。按此条件进行中间试验,以验证小型试验结果,考察设备的腐蚀和磨损情况。在中间试验之前,采用小型立窑的脱碳焙烧灰和当地生产的硫酸进行了不同硫酸用量对V₂O₅浸出率的影响的条件试验,其结果如图1所示。

图1表明:硫酸用量为15%时,V₂O₅的浸出率为76.5%,优于小型试验的结果,故中间试验将硫酸用量调整为15%。浸出在搪瓷反应罐里进行。采用间歇作业,共投料

29.65 t,消耗硫酸4.26 t,平均硫酸用量为14.37%。试验结果列于表4。

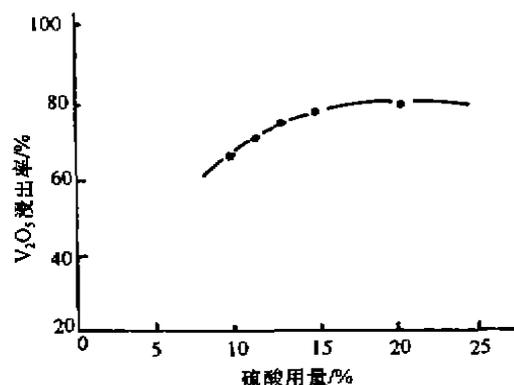
图1 硫酸用量对V₂O₅浸出率的影响

表4 石煤焙烧灰中间试验浸出结果

时 间	氧化焙烧灰中 w(V ₂ O ₅)/%	浸出液中 ρ _B /(g·L ⁻¹)		液计浸出率/%	备 注
		V ₂ O ₅	H ₂ SO ₄		
1988年11月9~12日	0.98	3.69	20.8	75.2	
1988年11月13~16日	1.02	3.85	19.1	75.5	
1988年11月17~20日	0.95	3.61	23.2	76.0	
1988年11月21~25日	0.98	3.73	25.0	75.8	50% 萃余水返回浸出
1988年11月26~29日	1.02	3.88	21.4	76.1	50% 萃余水返回浸出
1988年11月30日~12月3日	0.96	3.67	24.5	76.5	50% 萃余水返回浸出
	平均0.98	平均3.74	平均22.4	平均75.9	70% 萃余水返回浸出

由表4结果可知:(1)硫酸用量为14.37%时,五氧化二钒的浸出率平均为75.9%,优于小试结果。(2)硫酸浸出设备为搪瓷反应罐,浸出过程中运转正常,未发现罐内有硫酸钙结疤现象及破损情况。

2.3 固液分离

按小型试验所提供的工艺流程,固液分

离采用的是四段逆流浓密洗涤。但因中间试验受场地、设备等条件限制,故临时将浸出矿浆放入水泥池内,加絮凝剂搅拌后澄清,对澄清渣定期采用抽滤缸过滤洗涤。澄清液中ρ(V₂O₅)=3.74 g/L,渣经二次逆流洗涤后,末段洗水中ρ(V₂O₅)=0.071 g/L,达到了中间试验的要求。具体操作条件为:

矿浆澄清:每 t 焙烧灰加絮凝剂 60 g,澄清时间 6~8 h;

过滤洗涤:真空度 5.3~6.0 kPa,洗涤

二次,液固体积质量比为 2:1,料层厚度 150 mm,抽滤缸内径 710 mm。

浸渣过滤洗涤结果列于表 5 和表 6。

表 5 浸出液、洗涤液组成

组 成	V ₂ O ₅	U	Mo	Al	SiO ₂	Fe	PO ₄ ³⁻	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	K	Cu	Ni
浸出液中 ρ _A /(g·L ⁻¹)	3.71	0.021	0.034	3.20	0.60	4.50	9.81	26.9	43.5	0.39	0.056	0.032
洗涤液中 ρ _B /(g·L ⁻¹)	0.95	0.006	0.017	0.78	0.27	1.45	1.31	6.34	15.6	0.07	0.024	0.016

表 6 洗涤后尾渣中 V₂O₅ 质量分数及渣计 V₂O₅ 浸出率

编 号	1	2	3	4	5	6	7	平均
混合灰中	0.98	1.02	0.95	0.98	1.02	0.96	0.98	0.98
尾渣中	0.30	0.30	0.28	0.29	0.29	0.28	0.28	0.29
渣计浸出率	75.0	75.9	75.8	75.7	76.7	76.1	76.6	76.1

脱碳混合灰硫酸浸出矿浆澄清过滤后,浸出渣用自来水二次洗涤,尾渣中 V₂O₅ 质量分数平均 0.29%,渣计浸出率达 76.1%,与液计浸出率一致。

2.4 钒的萃取

根据小型试验提供的工艺流程和工艺参数,选用 P204 和 TBP 的煤油溶液作萃取剂,从浸出液和洗涤液的合并液中萃取五氧化二钒。萃取设备采用箱式混合澄清器,其规格

为 2 190 mm×1 830 mm×490 mm。

2.4.1 萃原液制备

石煤氧化焙烧灰硫酸浸出后的矿浆,澄清后,取上清液和浸渣一次洗涤液,合并,然后用氨水调节 pH 值,并在室温下搅拌 1 h 左右,静置过滤。澄清过滤后,滤液直接用 P204 和 TBP 的煤油溶液进行溶剂萃取。萃原液的组成分析结果列于表 7。

表 7 萃原液组成

V ₂ O ₅	U	Mo	Al	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	PO ₄ ³⁻	Ni	Cu	K	Fe	pH
3.04	0.003	0.029	2.90	38.0	0.37	3.58	0.030	0.028	0.26	2.25	1.8~2.2

石煤钒矿经氧化焙烧、硫酸浸出后,其中大量的铝、钾和磷的矿物因结构被破坏而被浸出,在适当的酸度和有铵离子存在条件下,转变成颗粒状的白色沉淀物。这种沉淀物是

一种硫酸铝、硫酸钾及磷胺的混合物(见表 8),其产率平均为 9.6%。这种混合物通过再溶解、重结晶,即可分离回收氢氧化铝和氮磷钾混合肥料。

表 8 白色沉淀物的组成

%

V_2O_5	Al_2O_3	K_2O	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	SO_4^{2-}	N	U
0.78	5.54	1.95	24.8	0.64	16.3	38.5	11.3	0.017

2.4.2 钒的萃取

根据小型试验的结果,从石煤钒矿浸出液中萃取钒中间试验工艺参数确定如下:

萃取剂:P204 和 TBP 的煤油溶液;

萃取液中 V_2O_5 质量浓度(平均):2.97 g/L;

有机相与水相流比:1:2.5;

有机相流量:41.7 L/h;

水相流量:104.2 L/h;

萃取级数:七级。

具体试验结果列于表 9 和表 10。

表 9 萃取平衡后两相出口 V_2O_5 质量浓度

序 号	萃原液 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	饱和有机相 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	萃余水相 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	萃取率/%
1	3.00	7.48	0.049	98.4
2	3.13	7.80	0.057	98.2
3	2.98	7.68	0.060	98.0
4	3.02	7.52	0.060	98.0
5	3.12	7.88	0.050	98.4
6	2.93	7.54	0.047	98.4
7	2.82	7.48	0.032	98.9
8	2.94	7.50	0.032	98.9
9	2.98	7.49	0.041	98.6
10	2.90	7.48	0.062	97.9
11	2.95	7.51	0.054	98.4
12	2.91	7.48	0.048	98.4
13	2.94	7.48	0.037	98.7
14	3.04	7.70	0.045	98.5
15	2.83	6.97	0.051	98.0
16	3.00	7.48	0.068	97.7
17	2.92	7.49	0.057	98.0
18	2.91	7.21	0.032	98.9
19	2.98	7.48	0.041	98.6
20	3.03	7.70	0.045	98.5
21	2.96	7.50	0.038	98.2
22	3.02	7.56	0.052	98.3
23	3.01	7.52	0.046	98.5
平均	2.97	7.52	0.048	98.4

表 10 中试萃取过程中各级有机相、水相中 V_2O_5 的质量浓度

萃取级数	有机相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	萃余水相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$
1	7.68	1.74
2	5.81	1.11
3	4.71	0.72
4	2.70	0.45
5	1.43	0.26
6	0.72	0.14
7	0.26	0.05

萃原液中 V_2O_5 质量浓度为 3.04 g/L; 萃取率为 98.4%

2.5 硫酸反萃取

根据小型试验提供的反萃取流程及反萃取参数,用硫酸反萃取饱和有机相中的钒。在适当的酸度条件下,可以只反萃取钒而不反萃取铝、铁等其它杂质,能有效地达到分离的目的。

反萃取设备为箱式混合澄清器,主要规格为:1 630 mm×1 360 mm×385 mm。

反萃取条件:有机相与水相流比 6:1;有机相流量:57.1 L/h;反萃取水相流量:8.7 L/h;饱和有机相中的 V_2O_5 平均质量浓度 7.67 g/L;用硫酸作反萃取剂,以五级逆流方式反萃取。考虑到实际料液的具体情况,省去饱和有机相洗涤过程。反萃取试验结果列于表 11 和表 12。

表 11 反萃取平衡后两相出口 V_2O_5 质量浓度

序号	饱和有机相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	贫有机相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	反萃取水相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	反萃取率/%
1	7.74	0.040	46.11	99.5
2	7.92	0.040	47.20	99.5
3	7.62	0.050	45.35	99.4
4	7.62	0.046	45.69	99.4
5	7.68	0.050	45.00	99.4
6	7.56	0.050	43.38	99.3
7	8.00	0.039	47.5	99.6
平均	7.67	0.044	45.70	99.4

表 12 反萃取平衡后有机相、水相各级出口 V_2O_5 质量浓度

萃取级数	贫有机相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	反萃取水相中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$
1	3.12	7.9
2	1.96	35.5
3	0.86	25.4
4	0.15	5.16
5	0.028	0.85

饱和有机相中 V_2O_5 质量浓度 8.00 g/L;反萃取率为 99.7%

反萃取试验结果表明:(1)饱和有机相中 V_2O_5 质量浓度平均为 7.67 g/L, 五级反萃取后, 贫有机相中 V_2O_5 质量浓度平均为 0.044 g/L, 反萃取率达 99.4%。(2)反萃取操作平稳, 两相清亮, 分层快, 没有产生乳化现象。

2.6 铵盐沉钒

硫酸反萃取液中的钒, 先用氯酸钠完全氧化后, 采用强酸性铵盐沉淀法沉钒。因反萃取剂为硫酸, 沉钒时 pH 值调节剂用氨水, 故溶液中已有过量的硫酸铵存在, 所以不需外加硫酸铵。沉钒前的反萃取水相的组成列于表 13。

表 13 沉钒前反萃取相组成分析结果

					g/L
V_2O_5	U	Mo	Fe	SiO_2	PO_4^{3-}
43.38	<0.001	<0.003	0.100	0.039	0.120

沉钒试验在 $\Phi 600$ mm \times 700 mm 搅拌槽中进行。

将反萃取液用氯酸钠氧化, 在 60℃ 的温度下搅拌 1 h, 再用氨水在同样温度下调节

pH 值, 搅拌水解 1 h 后, 升温煮沸, 澄清过滤。沉淀母液中 V_2O_5 质量浓度为 0.52 g/L, 五氧化二钒的沉淀率达 98.8%。具体沉钒试验结果列于表 14。

表 14 反萃取水相沉钒试验结果

序号	反萃液中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	$w(\text{氯酸钠})/\%$	$w(\text{氨水})/\%$	母液中 $\rho(V_2O_5)/(g \cdot L^{-1})$	产品中 $w(V_2O_5)/\%$	沉钒率/ $\%$
1	43.38	0.16	0.37	0.55	99.14	98.73
2		0.16	0.46	0.48	99.34	98.89
平均	43.38	0.16	0.42	0.52	99.24	98.81

过滤后所得沉淀即为“红钒”。过滤时尽量将滤液滤干, 以防夹带母液使产品难于干燥及影响产品质量。红钒不经洗涤, 在 110℃ 下干燥 2 h, 然后在氧化气氛中, 于 500—

550℃ 下热解 4~6 h, 即得橙黄色(或棕红色)五氧化二钒粉末产品。最终精钒产品质量分析结果见表 15。

表 15 精钒产品质量分析结果

								%
V_2O_5	Si	As	P	Cl^-	Pb	Fe	ΣS	$Na_2O + K_2O$
99.24	0.10	0.01	0.02	0.02	0.01	0.12	0.01	0.13

中试结果表明:(1)铵盐沉钒结果与小试结果一致, 沉钒率达 98.81%。(2)精钒产品中 V_2O_5 的质量分数达 99.24%, 产品纯度及质量均达到或超过国家标准 (GB3283—82) 冶金 99 和国家出口标准的要求。

2.7 废水处理

采用硫酸法从石煤钒矿中提钒的工艺过程中所产生的工艺废水、萃余液、贫有机相再生液、沉钒母液等, 均可返回浸出、浸渣洗涤、萃原液制备等工序循环使用。多余的工业废水, 根据小型试验提出的流程和工艺参数, 可

采用石灰中和法处理。控制条件:石灰用量 5.5%(按焙烧灰计);室温;加料 0.5 h;搅拌

陈化 1.0~1.5 h, pH=8, 试验结果列于表 16。

表 16 废水处理试验结果

元素	V ₂ O ₅	U	As	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	F	SO ₄ ²⁻	Ni	Zn	Cu	Cl ⁻	有机磷	pH
处理前	95.0	5.0	3.5	4.1	0.40	0.66	15.2	18500	10.4	20.2	18.9	201.4	2.0	1.76
处理后	1.35	<0.05	0.029	0.085	0.23	0.12	6.4	15.9	0.57	0.60	0.58	170	0.38	8.2
国家排放标准 (BGJ4—74)	—	0.05	0.5	0.1	1.0	0.15	10.0	—	0.5*	5.0	1.0	200*	0.5	6—9

镍为北京市排放标准;氯根为农灌排放标准

尾渣比放射性强度:总 $\alpha \approx 3.5$ Bq/g, 总 $\beta \approx 0.6$ Bq/g。

从废水处理结果可知:工业废水处理前,各有害元素的质量浓度均超过国家规定的最大允许排放标准。经石灰中和处理净化后,废液清亮,透明,无色,有害元素质量浓度均降低,达到国家排放标准。尾渣比放射性强度符合国家放射性防护规定的要求。

3 推荐的工艺流程

根据上述试验结果,建议采用如图 2 所示的工艺流程从石煤钒矿中提取 V₂O₅。

4 结论

1)本研究验证了小型试验提供的工艺流程和工艺参数。采用氧化焙烧—硫酸浸出—清液萃取—铵盐沉钒工艺流程从石煤钒矿中提钒的中间试验,在国内首次获得成功。

2)在选定的条件下,采用酸法提钒工艺流程,最终获得高品质五氧化二钒产品。其主要技术经济指标为:石煤中 V₂O₅ 品位 0.88%,五氧化二钒的浸出率 76.1%,洗涤效率 98.1%,萃取率 98.4%,铵盐沉钒率 98.8%,热解收率 $\geq 98.0\%$,五氧化二钒的总

回收率为 70.7%,精钒产品纯度 99.24%。产品质量达到国家标准 GB3283—82 冶金 99 和国家出口标准。

3)此提钒工艺流程与传统的钠化焙烧—水浸—酸沉钒流程比较,五氧化二钒总回收率提高 25% 以上;每生产 1 t 精钒,成本降低 23% 以上(采用钠化焙烧—水浸流程,生产 1 t 精钒的成本在 5.0 万元以上)。同时,避免了钠化焙烧过程中产生的大量氯化氢气体对环境的污染,省掉了庞大的烟气处理设施。有可能综合回收氮磷钾复合肥料。

4)采用溶剂萃取法从酸浸液中分离纯化五氧化二钒,萃取过程稳定,萃取剂损耗低,性能良好。两相溶液清亮,分层快,没有产生乳化现象。

5)生产中所产生的工业废水,尽量返回流程循环使用,部分采用石灰中和处理。处理后的废水达到国家工业废水排放标准,尾渣的比放射性强度达到国家放射性防护规定的要求,可以堆放或做建材。

采用硫酸法从石煤中提钒,从总回收率、生产成本、环境保护、流程简化等方面都显示了明显的优点,为大量开发利用我国石煤资源,开拓了一条新的技术途径。

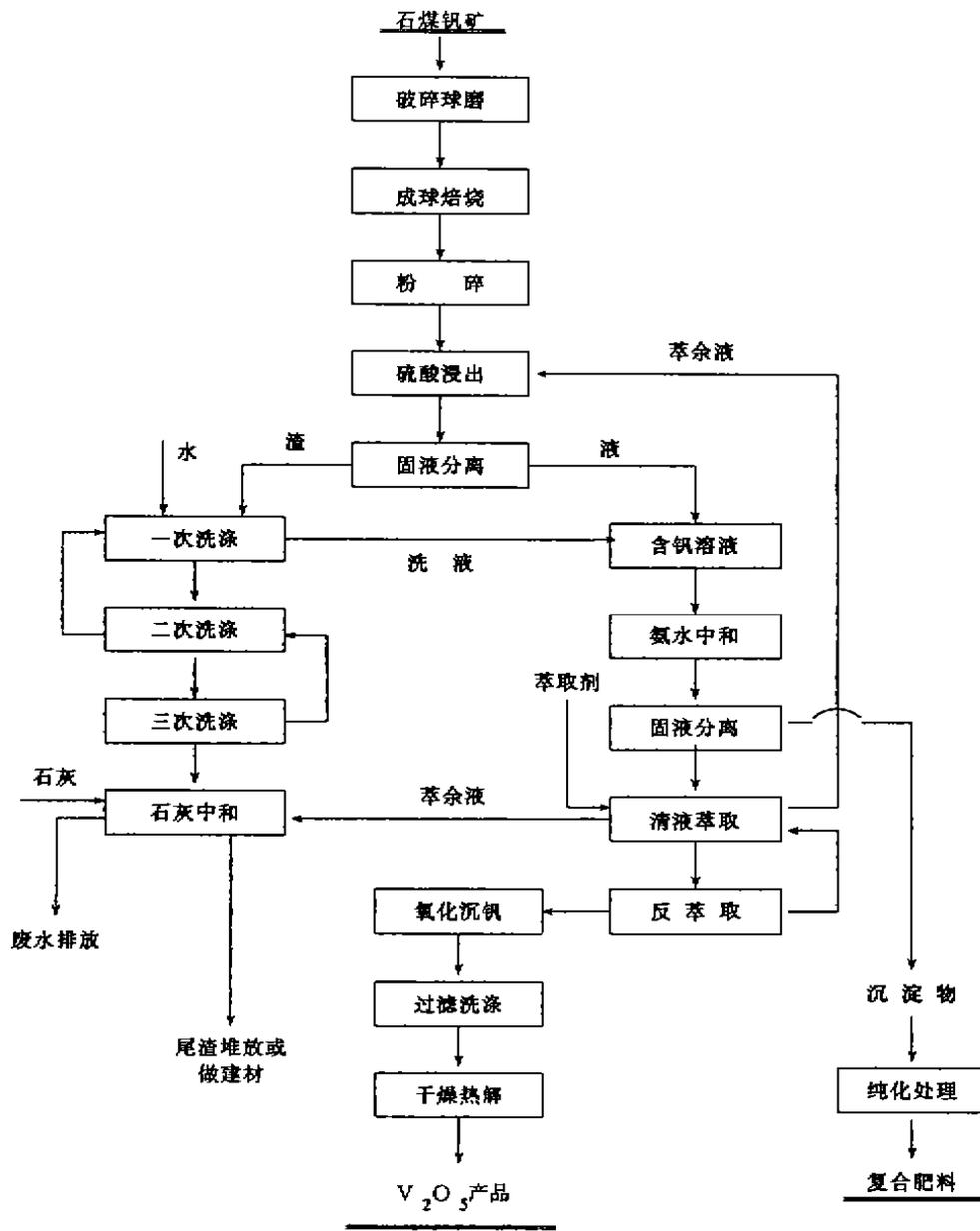


图2 从走马石煤钒矿中提钒工艺流程

Pilot-scale Experiment for Recovering V_2O_5 from Stone Coal by Acid Leaching

QI Ming-jian

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: The pilot-scale experiment for recovering V_2O_5 from stone coal vanadium ore in Zouma was carried out based on the process and parameters obtained from laboratory-scale experiments. The process was consisted of decarbonizing and roasting in air, sulfuric acid leaching, solid/solution separation, solvent extraction and precipitating V_2O_5 with ammonium salt. The experiment was carried out in a workshop in which 5 t of V_2O_5 would be produced every year, and continued 34 d. Everyday, 2.2 t of stone coal was decarbonized and roasted in air, 1.2 t of residue was leached with sulfuric acid, and 2.5 m³ sulfuric leaching solution was cured by solvent extraction. The results showed that the process and parameters obtained from laboratory-scale experiments were available. When mass fraction of V_2O_5 in stone coal was 0.88%, 76.1% of V_2O_5 was leached out, and total recovery of V_2O_5 reached 70.70%. The production, $w(V_2O_5)$ was 99.24%, purity and quality reached national standards and national export standards.

Key words: stone coal vanadium ore; roasting in air; sulfuric acid leaching; solvent extraction; V_2O_5

电池反应对泡沫浮选过程中游离金和 难处理金的行为的影响

属铁与游离金及包裹在难处理硫化铁矿物,如黄铁矿、磁黄铁矿中的金之间的电池反应。磨矿时,往陶瓷磨机中添加不同剂量的金属铁粉,并模拟软钢环境下的磨矿过程;浮选时,采用三种不同的捕集方法,结果表明,无论是采用烷基黄原酸钾作捕收剂,还是采用三硫化砷酸盐作捕收剂,或者是二者联合作捕收剂,金的总回收率均随矿石中金属铁粉加入量的增加而提高。当用黄原酸钾作捕收剂,或两种捕收剂联合使用时,在磨矿之前添加更大剂量的金属铁粉,将使磁黄铁矿的静电位降低,浮选回收率提高。磁黄铁矿静电位的降低意味着矿物表面氧气的降低和氢氧化物膜的形成,这一般可抑制铜的产生和磁黄铁矿的浮选。大多数情况下,磨矿之前,矿石中加入 5 kg/t 金属铁,可提高泡沫的稳定性,此时矿化矿物的回收率最高。发现,由于泡沫稳定性的提高,有更多的水和固体被夹带,游离金的回收率最大。

[张丽霞 译自《Int. J. Miner. Process.》1999,57(3):243]