

# 高钙低品位石煤提取五氧化二钒新工艺

姚金江, 吴海国, 李 婕

(湖南有色金属研究院, 湖南 长沙 410015)

**摘 要:**文章对高钙低品位石煤提钒工艺进行了研究,提出了选矿冶炼联合提钒新工艺,并获得了理想的浸出效果。该工艺与传统工艺相比,可有效降低冶炼成本,提高钒的回收率,开辟了低品位石煤钒矿提取五氧化二钒新途径,提高了低品位钒矿的资源综合利用率。

**关键词:**高钙;低品位;石煤;五氧化二钒

**中图分类号:** TF841.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2009)06-0021-03

我国含钒石煤资源储量非常丰富,遍布于湘、鄂、川、黔、桂、浙、皖、赣、陕、甘、晋、豫等二十余省。全国已探明含钒石煤储量 618.8 亿 t,石煤中钒含量达 1.18 亿 t,占我国 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 总储量的 87%,超过世界其他国家和地区钒的总储量。石煤中钒的品位,因地域的不同,钒品位相差悬殊,一般多在 0.13% ~ 1.2%,小于边界品位 0.5% 的占 60%,而在目前的技术经济条件下,只有品位达到 0.8% 以上才具有工业开采价值。因此,开展低品位石煤型钒矿提钒研究显得尤为重要。

目前全国利用低品位石煤型钒矿提炼五氧化二钒的生产厂家,其生产工艺基本都未经过选矿富集,而将原矿直接冶炼。由于低品位钒矿(品位 0.8% 以

下)采用常规工艺生产基本无利可图,所以大多数厂家都采用平窑钠法生产,致使钒回收率低,资源浪费较大,环境污染严重。如何充分利用低品位钒矿资源,便成为炼钒行业十分关注的问题。本试验在已有的研究基础上,采取选冶联合提钒工艺对高钙低品位石煤钒矿提钒选冶新工艺的研究进行了初步探讨,并取得了十分满意的结果。

## 1 原料成分及赋存状态

### 1.1 原料成分

试验用石煤钒矿样采自湖北某地,其化学成分列于表 1。

表 1 石煤矿多元素化学分析结果

成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO <sub>2</sub>	TFe
含量	0.61	10.71	57.01	6.37	0.07	2.58	10.35	6.88	0.19	5.10

### 1.2 矿物组成

针对该石煤矿进行了岩矿分析,结果显示:试样中主要的矿物是石英、蛋白石、绿泥石、绢云母、白云母、方解石等。主要矿物及其相对含量列于表 2。

### 1.3 钒的赋存状态

矿石中主要的含钒矿物有绿泥石、绢云母、白云母以及电气石榴石。由岩矿鉴定可知,钒嵌布粒度极细,主要以类质同象存在于云母、绿泥石和电气石榴石中。钒的化学物相分析结果表明,钒主要嵌布于云母当中,约占总钒的 66.67%。钒的化学物相

分析结果列于表 3。

表 2 试样主要矿物组成、相对含量及分子式

矿物名称	含量/%	分子式
石英、蛋白石	25 ~ 35	SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
绿泥石	18 ~ 22	(Mg, Fe)5Al(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>
绢云母、白云母	15 ~ 20	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>
方解石	8 ~ 12	CaCO <sub>3</sub>
角闪石、透闪石	5 ~ 10	NaCa <sub>2</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>4</sub> (Al, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> ((Si·Al) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>
高岭石	3 ~ 5	Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>
蛇纹石	1 ~ 5	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>
炭质物	5 ~ 10	石煤、腐植酸
其它	5	石榴石、硅灰石、长石等

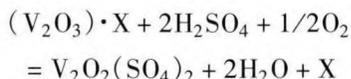
**作者简介:**姚金江(1983-),男,硕士,主要从事有色金属冶炼工艺研究工作。

表 3 钒的化学物相分析结果 %

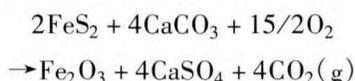
钒的相态	含量	分布
云母中的钒	0.40	66.67
铁铅中的钒	0.18	30.00
电气石榴石中的钒	0.02	3.33
总钒	0.60	100.00

## 2 试验理论基础

石煤钒主要以微细晶粒呈吸附和类质同象状态存在于不同的岩石中。以类质同象状态赋存于岩石中的钒属于较难浸的钒,此类钒以低价离子代替  $Al^{3+}$  存在于伊利石晶格中,其酸浸原理为:  $H^+$  进入伊利石晶格中,使离子半径发生变化,晶格破坏,从而使钒从伊利石中释放出来,钒被氧化成四价而被酸浸出来。



酸浸中石煤中的铁、铝、钙、镁等物质也与酸反应而溶出,由于该矿钙、镁、铁杂质含量较高,会对酸浸很不利。本文中所研究的石煤钒矿无论是直接浸出还是焙烧后浸出,酸耗都必然很高。考虑钒主要以类质同象存在于云母、绿泥石和电气石榴石中,钙主要存在于方解石中,容易实现浮选分离。因此考虑脱钙精矿通过加入适合的添加剂使精矿中钙等耗酸物质得以固化,焙烧气氛下,黄铁矿对钙的固化有着良好的效果,其基本反应如下:



黄铁矿的加入在一定程度上降低酸耗,起到降低冶炼工艺成本的作用。

## 3 常规提钒方案试验

目前,从石煤中提钒主要采用平窑钠化焙烧-水浸-酸沉钒工艺流程,虽有较好的经济效益,但存在设备简单、工艺落后、总回收率低、环境污染严重等问题。近年来我国钒冶炼研究人员在钒提取过程中开展深入研究,针对性地提出了很多无污染提钒方案,如湖南有色金属研究院提出了“空白制粒回转窑焙烧碱浸提钒工艺”、“空白制粒回转窑焙烧低酸浸出提钒工艺”等。本次试验前针对目前国内常规的提钒方案进行了原矿提钒的直接冶炼探索试验,试验结果列于表 4。

表 4 常规提钒方案试验结果

编号	试验条件	钒浸出率/%
1	不焙烧 30% $H_2SO_4$ 直接高温(95 °C)酸浸 24 h	6.5
2	不焙烧 50% $H_2SO_4$ 直接高温(95 °C)酸浸 24 h	16
3	加 10% NaCl 制粒焙烧水浸 4 h	23.7
4	加 10% NaCl 制粒焙烧 20% $H_2SO_4$ 高温(95 °C)酸浸 4 h	57.8
5	高温(950 °C)空白制粒焙烧 25% $H_2SO_4$ 高温(95 °C)浸出 4 h	58.1
6	5% CaO 制粒焙烧 30% $H_2SO_4$ 常温浸出 4 h	24.4
7	20% $H_2SO_4$ 熟化直接水浸 4 h	22.7
8	高温(950 °C)空白制粒焙烧 8% NaOH 高温(95 °C)浸出 4 h	20.4
9	高温(950 °C)空白制粒焙烧 30% $NH_4HCO_3$ 60 °C 浸出 4 h	12.3
10	高温(950 °C)空白制粒焙烧 10% $Na_2CO_3$ 高温(95 °C)浸出 4 h	11.7

由以上试验可以看出采用常规提钒工艺处理该钒矿很难达到有效的浸出效果。而目前高钙型的含钒原料提钒主要也只有四种工艺:(1)大剂量复合钠盐焙烧;(2)碱浸出和碳酸化浸出;(3)钙的固化;(4)酸化处理。其中钠化焙烧不仅浸出效果不理想,而且环境污染严重,目前已明令禁止;碱浸、碳酸化浸出、酸化处理都没有明显效果,而该矿钒品位较低,钙含量很高,故针对该钒矿提出:选矿脱钙富集钒→加添加剂焙烧深度固钙→硫酸浸出新工艺路线。

## 4 选冶联合提钒试验

### 4.1 选矿试验

本次试验所用钒矿碳酸盐含量较高,而钒品位较低,酸浸过程中酸消耗量很大,直接冶炼没有经济效益。鉴于石煤钒矿选矿富集在我国也早有研究报道,但工业应用未见报道,如果该石煤矿通过选矿品位能提高到 1.0% 以上,且在选矿的过程中脱除部分耗酸物质,然后精矿再送至冶炼,大大减少冶炼处理量,不仅能带来一定的经济效益,而且还能充分提高我国低品位钒矿资源利用率。石煤型钒矿选矿闭路流程图如图 1 所示。

通过浮选闭路试验研究,钒在精矿中得到有效的富集,且钙的含量达到了预期的脱除效果,选矿闭路试验结果列于表 5,钒精矿 1 与钒精矿 2 混合后进行冶炼提钒试验。由表 5 可知:钒精矿 1 中  $V_2O_5$  品位为 0.89%,钒精矿 2 中  $V_2O_5$  品位为 1.28%,钒精矿 1 与钒精矿 2 综合品位为 1.22%,选矿综合回收率为 84.76%。

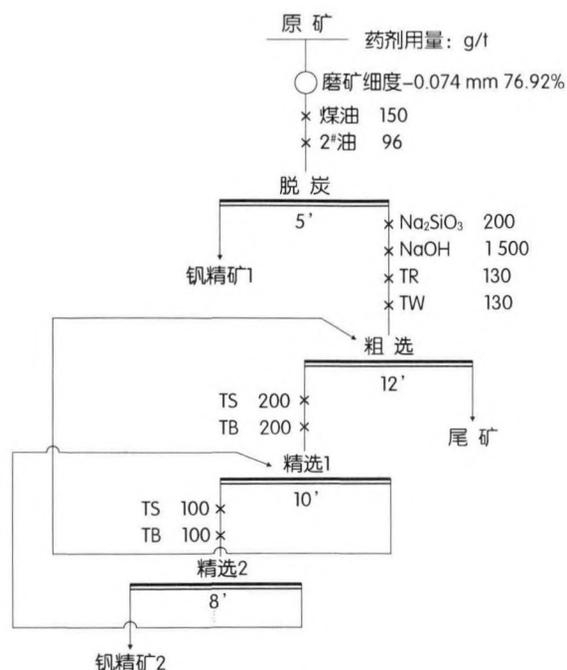


图 1 石煤钒矿选矿闭路试验流程图

表 5 石煤矿浮选闭路试验结果 %

产品名称	产率	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率	CaO含量	MgO含量
钒精矿 1	6.95	0.89	10.14	4.9	2.86
钒精矿 2	35.56	1.28	74.62	3.2	2.42
尾矿	57.49	0.16	15.24	15.43	10.12
给矿	100.00	0.61	100.00	10.35	6.88

### 4.2 冶炼试验与结果

1. 配料:混合精矿 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 1.22%) 添加 10% 添加剂 HN 混匀后圆盘制粒机制粒,烘干后入马弗炉焙烧。

2. 焙烧条件:650 °C 入炉→升温至 750 °C 计时停留 0.5 h→800 °C 停留 0.5 h→850 °C 停留 0.5 h→900 °C 停留 0.5 h→930 °C 停留 2.0 h→900 °C 停留 0.5 h→850 °C 停留 0.5 h→冷却至 750 °C 出炉,共计 5.0 h。

3. 浸出条件:焙烧矿磨细至 -0.074 mm 80%, 每次取 100 g 进行酸浸。进行三段常温循环酸浸试验,每次浸出液和洗水控制在 350 ~ 400 mL,二段所用溶剂为一段浸出液 150 mL,三段浸出所用溶剂为二段浸出液 150 mL。控制液固比 1.5:1,浸出时间 4.0 h。

混合钒精矿加入添加剂 HN 焙烧后,HN 中黄铁矿在焙烧气氛中能进一步固钙,使 CaO 转化为 CaSO<sub>4</sub>,而 CaSO<sub>4</sub> 在浸出过程中不参与反应,故能进一步降低冶炼过程中酸耗,达到降低生产成本的目的。

表 6 添加剂制粒焙烧循环酸浸试验结果

项目	一段浸出	二段浸出	三段浸出
焙烧矿产率/%	—	91.00	—
焙烧矿含 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /%	—	1.24	—
加入 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /%	8	8	8
加入	H <sub>2</sub> O	一段浸出液	二段浸出液
试剂/mL	150	150	150
浸出条件			
L/S	1.5:1	1.5:1	1.5:1
温度	常温	常温	常温
浸出时间/h	4.0	4.0	4.0
浸出液+洗水/mL	380	365	380
pH	~ 2.0	~ 2.0	1.5 ~ 2.0
浸出结果			
浸出渣/g	94.4	91.3	92.6
浸出液 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /g·L <sup>-1</sup>	2.61	3.83	4.26
浸出渣 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /%	0.28	0.27	0.25
浸出液计	79.98	81.16	84.21
率/% 渣计	78.68	80.12	81.33

添加剂制粒焙烧循环酸浸试验结果列于表 6,从试验结果看出,经三段循环浸出后,钒的浸出率液计达 84%。循环次数增加,部分浸出液及树脂吸附后液可返回浸出,能够在一定程度上降低酸耗,从而降低生产成本。产出浸出液经净化、树脂吸附、负载树脂解吸、沉钒、煅烧得产品五氧化二钒,产品纯度大于 98%,其它杂质含量达 YB/T5304 - 2006 质量标准,冶炼综合回收率达 80%。在低品位钒矿直接冶炼的前提条件下,与常规提钒工艺相比,该类矿石采用选冶联合提钒工艺效果显著,从而充分地利用了该类低品位钒资源。

### 5 结论

1. 高钙低品位石煤矿经选矿处理后,钒在精矿中得以有效的富集,同时钙镁等耗酸物质得到有效脱除,大大降低了冶炼酸浸过程中的酸耗量,从而降低冶炼过程生产成本。

2. 焙烧过程中添加剂 HN 的加入,可明显提高浸出率。

3. 经选矿处理后,钒在精矿中富集,大大减小了冶炼处理量,降低了冶炼过程投资。

4. 建议工艺参数:经选矿处理后精矿添加 10% 添加剂 HN 930 °C 焙烧 2.0 h,常温浸出,硫酸用量为矿量的 8%,L/S = 1.5,浸出时间 4.0 h。产出浸出液经常规工艺净化、树脂吸附、负载树脂解吸、沉钒、煅烧得产品五氧化二钒。

(下转第 61 页)

## Nine Impurity Elements' Determination in the Metallic Cobalt Powders by ICP-AES Method

JIAN Yu-mei, WANG Pei

(Zigong Cemented Carbide Co., Ltd, Zigong 643011, China)

**Abstract:** It uses iCAP 6300 ICP spectroscope to determine some elements. The metallic cobalt powders are dissolved by nitric acid(1+1), and matched with cobalt matrix. Selecting suitable background correction method and optimum wavelength of every elements, under this condition, the content of Mg, Al, Cu, Zn, Fe, Pb, Si, Mn, Ni in the metallic cobalt powders are determined by Axially Viewed. The detection limit( $\mu\text{g/g}$ ) of these elements above respectively are 0.17, 0.21, 0.18, 0.19, 0.24, 0.16, 0.14, 0.29. The relative standard deviation is within 5%. Reclaimable rate is within 92% ~ 104%. This method is fast and convenient with high accuracy. It can be applied to production analysis.

**Key words:** iCAP 6300 ICP spectroscope; metallic cobalt powders; Mg, Al, Cu, Zn, Fe, Pb, Si, Mn, Ni

(上接第23页)

### 参考文献:

- [1] 梁建龙, 刘惠娟, 史文革, 等. 湿法冶金提钒浸出新工艺[J]. 中国矿业, 2006, (7): 15-17.
- [2] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16-20.
- [3] 漆明鉴, 从石煤中提钒现状及研究前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
- [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, (4): 20-26.
- [5] 屈启龙, 斜建宏, 王冠甫. 高碳钒矿综合回收石墨实验研究[J]. 中国矿业, 2006, (4): 12-15.
- [6] 常娜. 石煤提钒浸出工艺研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(7): 57-59.
- [7] 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.

收稿日期: 2009-11-03

## A New Technology of Extracting Vanadium from High Calcium Low-grade Stone-coal

YAO Jin-jiang, WU Hai-guo, LI Jie

(Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410015, China)

**Abstract:** This paper has studied the process of extracting vanadium from high calcium low-grade stone coal. It has proposed a new technology of extracting vanadium by dressing-smelting, and obtained satisfactory leaching results. Compared with the traditional process, this process can effectively reduce smelting costs and increase the recovery of vanadium. It has developed a new ways of extracting vanadium from stone-coal, and increased the low-grade mineral resources comprehensive utilization of vanadium.

**Key words:** high calcium; low-grade; stone-coal; vanadium