

含钒矿石提取钒的绿色工艺研究

杜娜, 陈坤, 胡传群, 陈燕, 汪义勇, 王四华

(湖北工业大学, 湖北 武汉 430068)

摘要:以钒矿石为原料, 加入自制添加剂 A, 经焙烧、一段水浸、二段过氧化氢浸出提取钒。结果表明, 该钒矿样混入 8% 添加剂 A 于 810 °C 焙烧 4 h、常温下水浸 8 h 后再用 1% 过氧化氢浸 24 h, 钒浸出率达 70% 以上。该方法得到较高浸出率的同时也大大减少了对环境的污染, 应用前景广阔。

关键词:提钒; 钒矿石; 焙烧; 添加剂

中图分类号: TF841.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2008)05-0017-03

我国南方特别是湘西地区拥有大型沉积钒矿床, 石煤储量也极为丰富。石煤中赋存大量的金属、非金属元素, 其中 V_2O_5 品位一般达到 0.8% ~ 1.8%, 有的甚至更高。早在 60 年代就开始了以石煤为原料提取 V_2O_5 的研究。由于传统工艺提钒会产生大量烟尘、氯气、氯化氢等有害气体, 严重污染了环境, 许多提钒工厂纷纷叫停^[1]。从社会效益和经济效益双重考虑, 如何合理开发利用这一丰富的资源成为众多研究人员的一大难题, 是机遇更是挑战。

目前, 大多数工厂仍采用传统的以氯化钠为焙烧添加剂的方法, 该工艺操作简单, 早期投入小, 但是 V_2O_5 的转化率和回收率较低(45% ~ 50%), 焙烧产生的 HCl、Cl₂ 等有毒气体严重污染环境, 由此环境治理的成本也很高^[2]。文章根据湘西地区含钒矿石的特点, 在传统工艺的基础上优化焙烧剂的组分以及加入量、焙烧温度、时间等因素, 取得了较好的试验结果。

1 原料

1.1 矿样

试验用矿样的主要化学成分如表 1 所示。

表 1 含钒矿石主要成分分析 %

元素	V_2O_5	C	SiO_2	Fe	P	Al_2O_3	S	H_2O
含量	2.04	1.02	55.34	3.25	0.62	4.36	0.37	0.22

作者简介: 杜娜(1984-), 女, 硕士研究生, 主要从事精细中间体研究工作。

1.2 试剂

添加剂 A; 30% 过氧化氢。

2 试验

2.1 试验原理

钒在云母晶格中是以 V^{3+} 类质同相的置换六次配位的 Al^{3+} , 必须破坏云母结构并将 V^{3+} 氧化才能转化为可溶性钒盐, 进而将其溶出。矿样与添加剂充分混合后高温氧化焙烧, 就是为破坏钒矿石的晶格结构, 将低价钒氧化为五价钒, 并与矿石本身分解出的氧化物或添加剂生成偏钒酸盐, 碱金属和镁的偏钒酸盐可溶于水, $Fe(VO_3)_2$ 、 $Fe(VO_3)_3$ 以及未完全氧化的四价钒化合物等不溶于水但溶于酸^[3]。

2.2 工艺流程

提钒工艺流程如图 1 所示。

2.3 试验方法

对矿样进行粉碎, 过 120 nm 筛, 与添加剂混合均匀后制粒, 用瓷舟装料放在马沸炉内进行焙烧。焙烧熟料第一段用水浸出, 偏钒酸盐溶于水; 二段用溶剂浸出, 不溶于水的钒酸盐以及四价钒化合物溶于该溶剂。

焙烧和浸出试验均采用单因素条件试验, 依次考察各因素对浸出结果的影响, 取最佳结果对所有因素水平进行下一步试验。

3 试验结果与讨论

3.1 焙烧试验

考察了添加剂 A 的加入量、焙烧时间、焙烧温度

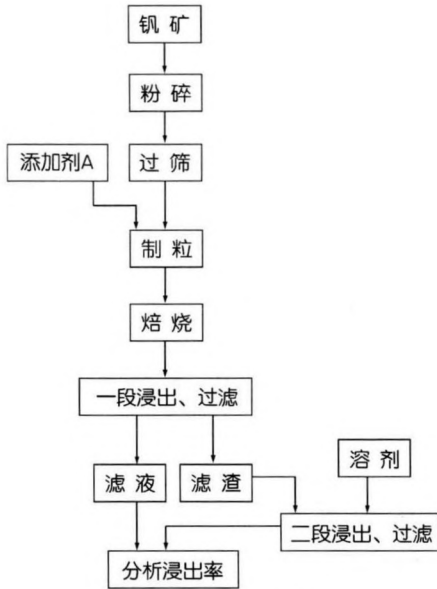


图 1 提钒工艺流程

对钒浸出率(该浸出率为常温下一段水浸 8 h 的浸出率)的影响。

3.1.1 添加剂 A 加入量试验

首先进行添加剂的量对钒浸出率影响的试验,每次取 20 g 矿样,焙烧时间 4 h、焙烧温度 810 °C。试验结果如图 2 所示。

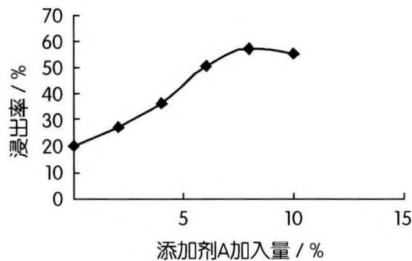


图 2 添加剂 A 加入量对钒浸出率的影响

由图 2 可见,钒浸出率随添加剂 A 的加入量稳步上升,添加剂量超过 8% 时有下降趋势。控制添加剂的加入量一方面可降低成本,另一方面对减少焙烧产生的废气也有帮助。添加剂 A 的加入量为矿量 8% 时浸出率最高,达到 57.21%,此时废气排放也完全符合环保要求。

3.1.2 焙烧时间试验

焙烧时间试验结果如图 3 所示(焙烧温度 810 °C、添加剂 A 加入量为矿样的 8%)。

由图 3 可以看出,焙烧时间在 3.5~4.0 h 浸出率最高。在 800 °C 左右,添加剂的缓慢分解促进反应进行,焙烧 4 h 添加剂分解完全并使浸出率达到

最大。

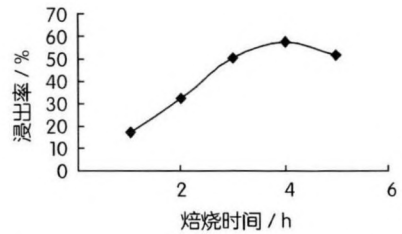


图 3 焙烧时间对钒浸出率的影响

3.1.3 焙烧温度试验

焙烧温度试验结果如图 4 所示(焙烧时间 4 h、添加剂 A 加入量为矿样的 8%)。

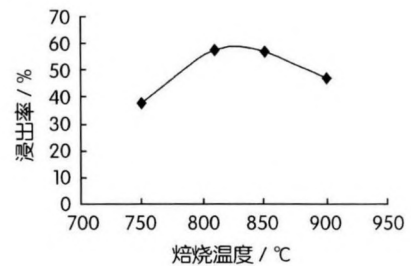


图 4 焙烧温度对钒浸出率的影响

由图 4 看出,当温度超过 830 °C 时浸出率明显降低,其重要原因在于矿样烧结,矿样空隙被添加剂或者矿石本身分解出的物质堵塞而使氧化性气体无法通过,造成氧化焙烧不完全,低价钒不能完全转化为五价的可溶性偏钒酸盐,因此浸出率较低。

焙烧试验最佳焙烧条件:添加剂 A 的加入量为矿样的 8%、焙烧时间 4 h、焙烧温度 810 °C 时,可得到比较好的钒浸出率。

3.2 浸出试验

采用一段水浸出,二段溶剂浸出^[4]的方法,在常温、液固比为 1.5 的条件下,考察了两段浸出时间、溶剂浓度对浸出率的影响。试验所用焙烧矿的焙烧条件为上述最佳焙烧条件,结果分别列于表 2~表 4。

表 2 一段水浸浸出时间试验结果

浸出时间/h	2	4	6	8	10
钒浸出率/%	14.22	21.43	42.36	57.21	58.65

表 3 H₂O₂ 浓度对钒浸出率的影响

过氧化氢浓度/%	0.2	0.6	1.0	1.4	2.0
总钒浸出率/%	63.58	65.91	70.45	70.16	70.30

注:二次浸出时间为 24 h,常温(约 33 °C)。

表 4 二段 1% H_2O_2 浸出的浸出时间试验结果

浸出时间/h	6	12	18	24	30
总钒浸出率/%	61.33	64.28	65.89	70.45	71.14

由表 2 可看出,常温下随浸泡时间的延长,水浸提钒的浸出率不断升高,到 8~10 h 浸出率趋于稳定,为尽量缩短整个过程的时间选择 8 h 为最佳一段浸泡时间,也便于后续溶剂的循环利用。采用 1% 的过氧化氢二段浸出能大幅提高钒浸出率,过氧化氢容易分解,再增大其浓度对钒浸出率影响并不大;同时延长浸泡时间,钒浸出率有了明显提高,最高可达 71.14%。在保证较高浸出率基础上,为了整个试验过程的顺利进行,充分合理地利用时间,选择二段浸出时间为 24 h。

4 结 论

1. 确定最佳试验条件为:(1)添加剂 A 的加入量为矿样的 8%;(2)焙烧时间:4 h;(3)焙烧温度:810 ℃;(4)一段水浸出的浸出时间:8 h;(5)二段过氧化氢浸出时间:24 h;(6)过氧化氢的浓度:1%。

2. 采用添加剂 A 与该矿混合焙烧,并使用过氧化氢对焙烧矿二段浸出,钒的总浸出率得到较大提高,可达 70% 以上。

3. 与现在工业生产中普遍采用的氯化钠焙烧工艺相比,本工艺排放少量废气是完全符合国家环保要求的。浸出率较钠化焙烧工艺高 15% 以上。用过氧化氢取代硫酸浸出,避免了废酸的污染。

4. 过氧化氢是常用的化学试剂,价廉易得,添加剂 A 的价格也不贵,该方法在节能减排的同时还降低了生产成本,粗略估计能使厂商收益提高约 30%。

参考文献:

- [1] 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,2005.9(33):4-9.
- [2] 邴桔,龚胜,龚竹青. 从石煤中提取五氧化二钒的工艺研究[J]. 稀有金属,2007.10:670-675.
- [3] 宾智勇. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁钒钛,2006.27(1):22.
- [4] Frederick N. Simultaneous oxidation and extraction of vanadium from wet-process phosphoric acid[P]. US:4341743,1982-06-27.

收稿日期:2008-08-05

Study on Extraction of Vanadium from Vanadium Ore by Pollution-free Technology

DU Na, CHEN Kun, HU Chuan-qun, CHEN Yan,
WANG Yi-yong, WANG Si-hua
(Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Vanadium ore was used as a raw material, and vanadium was extracted via roasting with additive which made by ourselves, then first leaching by water and second leaching by H_2O_2 . The experiment results showed that about 70% of the vanadium can be leached after roasted 4 h at 810 ℃ while mixing 8% additive. The water leaching experiment was carried out at normal temperature for 8 h, then 1% H_2O_2 leaching for 24 h. This method can achieve high recovery for vanadium and little pollution of environment, therefore it would have an extensive future.

Key words: extraction of vanadium; vanadium ore; roast; additive