

某钒矿石提钒工艺试验的比较研究

刘立平¹, 沙占魁², 张随成², 王群英²

(1. 湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 中国地质大学 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

[摘要]对某地钒矿石进行了成份分析、赋存状态的分析,证实了该矿石含20%以上的钒云母。为了提高该矿钒的浸出率,研究了盐酸浸取、硫酸浸取、未经焙烧样品的浸取、焙烧后样品的浸取、添加剂的用量对浸出的影响、焙烧温度及浸取时间等对浸出率的影响。建立了无盐焙烧、稀硫酸浸取,使浸出率达90%以上,为后续工业设计和生产提供了可靠的数据和依据。

[关键词]钒矿;钒云母;酸浸;焙烧;提钒

[中图分类号]TFO3⁺1 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2017)01-0045-05

钒是现代工业中的重要添加剂,特别是冶金行业。钒在钢铁工业中消耗量占其生产总量的85%。因此,钒产品的开发前景十分广阔。

钒在地壳中平均含量为0.015%,但其分布很分散,独立和集中的矿物不多,大部分分散在石煤、磁铁矿、沥青和硅铝酸盐中。尤其是钒分散在硅铝酸盐中,主要以三价形态存在,其离子半径与Al³⁺、Fe³⁺较为接近,因而它以类质同象部分取代Al³⁺、Fe³⁺,形成如钒云母一类的矿物。此类矿物结构紧密,难以分解,很难从此类矿中提取钒。对于该钒矿采用传统的氯化钠焙烧法直接酸浸取(鲁兆伶,2002;席增宏等,2005),污染环境严重,回收率低;而采用纯碱、烧碱焙烧水提取,该钒矿中硅、铝、铁较高,大量的氢氧化物沉淀吸附钒酸根,使分离带来困难。较为合理的方法是无盐焙烧、稀酸浸取(官智勇,2006;李小健,2011),这样方便后续的沉钒。

本文就某地开采的钒矿石(V₂O₅成份超过了3%)进行了成份分析、赋有状态分析,证实了该矿物含有难以提取的硅铝酸盐类矿物,并对该矿物的钒浸取做了较为详细的探讨,选择了合理的工艺流程,为提高该矿物的浸出率和降低成本进行了探索,使浸出率提高达到90%以上,为后续工业设计和生产提供了可靠的数据和依据。

1 矿石成份分析

1.1 矿石元素成份分析

该钒矿成份分析结果见表1,从表中可以看出,该矿物含SiO₂、Al₂O₃、V₂O₅比较高,其他元素成份一般,主要属于硅酸盐类矿物和少量硫化矿物或重晶石。

表1 钒矿石各元素分析结果

Table 1 Analytical results of each element in vanadium ore

成份	含量/%	成份	含量/%
SiO ₂	69.32	ZrO ₂	0.036
Al ₂ O ₃	8.78	CuO	0.72
Fe ₂ O ₃	3.85	MnO	0.096
CaO	0.54	V ₂ O ₅	4.10
MgO	1.16	Cr ₂ O ₃	0.70
K ₂ O	2.01	ZnO	0.037
Na ₂ O	未检出	NiO	0.043
TiO ₂	0.28	SrO	0.098
SO ₃	1.45	Sb ₂ O ₃	0.027
P ₂ O ₅	0.74	PbO	0.020
BaO	2.46	烧失量	4.16

备注:该结果由武汉理工大学测试中心 X-射线荧光光谱法测定。

1.2 矿物结构分析

中国地质大学国家重点实验室通过 XRD 物相分析,该矿石中含75%SiO₂,20%钒云母,5%高

岭土。表明该钒矿石中含有难提取的硅铝酸盐类矿物。

1.3 V₂O₅ 的各种分析测试结果对比

表2 V₂O₅ 测试结果对比
Table 2 Test results comparison of V₂O₅

测试单位	样品处理及测试方法	测试结果/%
原矿山提供结果	未知	3.92
武汉理工大学测试中心	X-荧光光谱法	4.10
中国地质大学(武汉)材化院	硫磷混酸分解,容量法	4.00
江西省永泰化工有限公司	硫磷混酸分解,容量法	4.07
湖南省地质测试研究院	高氯酸硫酸盐分解,容量法	4.12
湖南省地质测试研究院	硫磷混酸分解,容量法	4.00, 4.10
湖南省地质测试研究院	样品焙烧后硫磷混酸分解,容量法	4.83, 4.73, 4.95, 4.86, 4.71, 4.86
湖南省地质测试研究院	硫磷混酸加硝酸分解,容量法	4.51
湖南省地质测试研究院	加添加剂焙烧后硫磷混酸分解,容量法	5.01
湖南省地质测试研究院	过氧化钠分解,容量法	4.88

从上述各种分析方法的 V₂O₅ 结果可以看出:不同的方法测试结果相差较大,同一分析方法不同的测试单位测试结果吻合,硫磷酸分解能力较强,硫酸冒烟近 300℃,分析结果为 4.00%, Na₂O₂ 熔融分解矿物能力是最强的, V₂O₅ 达 4.88%,由此可见,该矿石由较易分解和很难分解的两类矿物组成。由 XRD 分析图谱表明难分解的矿物可能是钒云母,占总矿石的 20%,与化学分析结果吻合。将样品焙烧,破坏此类矿物的结构,使钒暴露出来,才能使酸分解。因此,样品经焙烧后硫磷混酸分解测试结果与 Na₂O₂ 分解测试的结果相近。

2 试验方法及结果讨论

稀酸分解矿石的能力有限,它只能溶解矿石中四价和五价钒,而酸用量又是生产成本的关键,酸的用量增加,后续用氨水或其他碱中和的用量增

加,生产成本飙升,稀酸无氧化能力,更不能分解钒云母中的三价钒,加入氧化剂助溶对分解钒云母有所帮助,但氧化剂的引入增加了成本,有些氧化剂如硝酸钠,硝酸、氯酸钠等产生的废气污染环境。所以最为切实可行的办法是无盐焙烧,利用空气的氧将低价钒氧化为高价钒。选择合适的焙烧温度和粒度,选择适当的酸度和用量,选择浸出时间和温度,寻找合适的助溶剂,是本研究的主要目的。

3 试验结果与讨论

3.1 盐酸浸取

称取经焙烧或未经焙烧的样品 50 克,粒度-0.106 mm(120 目),加盐酸,加热搅拌煮沸,冷后过滤洗涤,称取部分溶液(包括洗液),经硫磷混酸加热冒烟,赶走氯根,用硫酸亚铁铵容量法测定浸出液中 V₂O₅。

表3 盐酸浸取条件及浸出率
Table 3 Hydrochloric acid leaching conditions and leaching efficiency

焙烧温度/℃	盐酸用量/ml	水量/ml	浸出时间/min	浸出率/%
未焙烧	75	75	30	24.00
750-800	75	50	30	70.30
550	75	50	30	61.56
650	75	50	30	63.89
650	75	50	60	72.27
650	75	50	90	79.6
650	75	50	180	87.63
650	75	50	300	87.12
650	75 浸取两次	50	180	85.62+9.51=95.13

上述实验说明,样品不经焙烧,盐酸浸出率只有24%,浸出四价和五价钒。因为盐酸无氧化性,76%的钒浸不下来,可以认为它们的三价钒。而样品经焙烧后,浸出率大为提高,这充分说明,在焙烧过程中三价钒转为四价或五价。浸出时间增加,浸出率提高,但3小时后,浸出率不变。

3.2 硫酸浸取

在确定稀硫酸浸取的试验方法之前,先经过稀硫酸浸取少量样品(10~20 g)的探索性试验,试验证明,硫酸用量越大,浓度越高,浸出率越高;相同的酸量,加热时越长,温度越高,浸出率增加,

相同的酸量,液固比越小越好,加入氧化剂助溶能提高浸出率,样品经过焙烧对浸取有利,焙烧温度在650℃~950℃之间效果相近等等,根据这些条件,拟定了如下实验方法,取300克经过焙烧或者未经焙烧的样品,加等质量的水和70%质量比的工业硫酸,在低温电炉上搅拌加热,煮沸4~5小时,每隔约1小时补充水至原有体积,保持浸取温度在95℃左右,浸取完后,冷却,抽滤,水洗4~5次,合并滤液和洗液,测浸取液中 V_2O_5 的含量,计算浸出率,滤渣烘干,称重,测渣中剩余 V_2O_5 的含量。实验结果一律按硫磷混酸分解,容量法测定 V_2O_5 为4.00%计算浸出率。

3.2.1 未经焙烧样品的浸取

表4 未经焙烧样品 V_2O_5 的浸出率

Table 4 V_2O_5 leaching efficiency of unroasted samples

样品重量/g	粒度/mm	酸量/g	液固比	浸出时间/h	浸出率/%	残渣 V_2O_5 /%
300	0.106	210	2:1	5	84.30	0.99
300	0.106	210	1.7:1	6	83.00	0.88
300	0.106	210	1.7:1	7	84.52	0.71
300*	0.106	150	2.0:1	5	66.81	1.28
300	0.074	210	1.7:1	5	86.67	1.11

*用浸取过矿样的浸出液再补加矿样质量比50%硫酸浸取。

上述实验条件进行加热浸出,浸出率在85%左右,(按样品含量的4%计),如果按样品经 Na_2O_2 分解测试 V_2O_5 含量为4.88%计算,浸出率只有70%,用稀硫酸浸出的能力与分析测试 V_2O_5 中的硫磷混酸分解能力相比较,无论如何前者分解能力小于后者。也就是说,样品未经焙烧,稀酸分解要达到硫磷混酸分解的水平是很困难的,而硫磷混酸分解不了的矿物,稀酸分解更无能为力了。

力了。

3.2.2 焙烧后样品的浸取

3.2.2.1 水浴加热浸取

样品经焙烧800℃,2小时后,采用水浴加热4小时,其他同试验方法,浸出率73.5%,说明浸出的效果欠佳,因为水浴加热搅拌,温度只有95℃左右。

3.2.2.2 加热浸取

表5 样品焙烧 V_2O_5 的浸出率

Table 5 V_2O_5 leaching efficiency of roasted samples

样品重量/g	粒度/mm	焙烧温度/℃	酸量/克	浸出率/%	加添加剂
300	0.106	600	210	90.42	不加
300	0.106	950	210	75.20	不加
300	0.106	900	105	61.93	加
300*	0.074	800	210	97.00	加
300*	0.074	900	210	101.5	加

*样品焙烧后再研磨过0.074 mm(200目)。

上表数据说明:样品经焙烧后,浸出率提高,但焙烧后的样品,不经研磨,特别是焙烧温度较高,容易烧结,浸出率下降,只有经焙烧后再研磨过0.074 mm(200目)才能有较高的浸出率,加入

添加剂助溶,可获得较高的浸出率。但减低酸度为35%时,浸出率降低,原因是该样品含铝(8.78%)、铁(3.85%)较高,这样样品中的铝理论值就要消耗25.3%的酸,铁消耗7.1%,共要消

耗 32.4%，实际值还要大。所以酸度低对浸出
不利。

3.2.3 添加剂的用量对浸出的影响

3.2.3.1 加入添加剂和样品一起焙烧

表 6 加入某添加剂和样品一起焙烧对浸出率的影响

Table 6 Leaching efficiency influence of roasted samples with some additive

样品重量/g	添加剂用量/g	浸出酸用量/g	浸出率/%
300	30	210	90.50
300	60	210	97.00
300	90	210	99.43
300	120	210	99.55
300	120	150	81.50
300	不加	210	81.68、79.30

备注:样品加添加剂经 800℃ 焙烧后研磨过 0.074 mm (200 目)。

实验结果表明,加入添加剂助稀酸分解样品的效果比较明显,在加入 20% 的添加剂后,浸出率增加不多,其已经接近了硫磷混酸的分解未焙烧样品的能力。但减少酸量(用 50% 酸)浸取仍不能保持高的浸出率,也就是说,不管是否有添加剂助溶,浸取仍要维持 70% 的酸量,说明酸在浸取中起关键作用。

3.2.3.2 浸出前加添加剂助溶对浸取的影响

加入添加剂和样品一起焙烧,必须混合均匀,该工艺复杂;因此先焙烧,再加某添加剂后用酸浸取,其实验结果见表 7。

表 7 浸出前加添加剂助溶对浸出率的影响

Table 7 Leaching efficiency influence of additive before leaching

样品重量/g	添加剂用量/g	浸出酸用量/g	浸出率/%
50	5	35	95.95
50	10	35	88.48*
50	15	35	92.95*
50	20	35	91.51*
50	/	35	70.83*
50	/	35	78.57*

* 以 Na₂O₂ 分解,容量法测度结果计算浸出率。

上述实验结果说明,在浸取前加入添加剂助溶与加添加剂和样品一起焙烧的效果是一样的,而且加入 10% 即够,不加添加剂的样品浸出结果明显较低。

3.2.4 焙烧温度对浸出率的影响

称样 50 克,经不同温度焙烧后过 0.074 mm (200 目),浸出前加 10% 添加剂,70% 酸(35 克),加热浸取 4 小时,实验结果见表 8。

表 8 焙烧温度对浸出率的影响

Table 8 Influence of temperature to leaching efficiency

焙烧温度/℃	600	700	800	900
浸出率/%	98.5	96.6	98.2	72.1

焙烧温度在 900℃ 以下较好,温度过高,有烧结的可能。

3.2.5 两次浸取的效果

上述实验采用浸出的酸用量比较大,减少酸量浸出率明显下降,说明酸对浸出是关键,是非常重要的条件,它又是决定生产成本的命脉,硫酸用量多,后续萃取调节 pH 到 2 使用的碱就多,减低酸耗就成为了研究的重中之重,从样品所包含的金属元素分析,理论上消耗的酸为样品质量的 40%~50%,超过此酸的用量是理所当然的,超过越多,浸出的效果越好,溶解反应容易趋向完全。为了充分利用酸,采用两次浸取,将第一批矿浸出后的浸取液浸第二批矿,过滤洗涤后的渣再用新酸浸取,结果见表 9。

表 9 两次浸取后 V₂O₅ 的浸出率及残渣中的 V₂O₅ 含量

Table 9 V₂O₅ leaching efficiency of 2 times leaching and content in residue

批 次	第一批	第二批矿	
		第一次浸出	第二次浸出
浸出率/%	86.58	30.50	61.30
浸渣 V ₂ O ₅ /%	0.64	0.40	
渣质量/g	83.90	82.00	

备注:浸取时未加添加剂。

上述数据说明:两次平均浸出率达 89.19%,第二批样总浸出率达 91.80% (按样品 V₂O₅ 含量的 4% 计算),可见浸出率比较理想。从余渣含 V₂O₅ 量和余渣的质量分析,两次浸出的渣含 V₂O₅ 只有 0.4%,而渣的损失比第一批渣少 0.21 克,即大部分金属元素在第二次浸取时就被浸出,当第二次浸取时,加入的酸量大大超过了残余部份金属元素的含量,必然使浸出的效果大为改善。

取浸取了两次和一次的浸取液各 50 ml 用 50% 的 NaOH 中和,中和到 pH=3,即出现沉淀开始不溶解时,二者消耗的碱量是 1:3,即浸取两次

后剩余的酸比浸一次剩余的酸少得多,说明后续用碱调 pH=2 萃取时,消耗的碱也要少得多。两次没出减少了成本,提高了浸出率,但是也增加了工艺过程中的步骤。

再取一次浸取液 475 克(加入 H_2SO_4 105 克)用 NaOH 中和至 pH=2,耗碱 49.6 克,相当硫酸 60.76 克,折合加入 70% H_2SO_4 的 57.87%,也就是说,浸出液中还剩余了 57.87% 的 H_2SO_4 ,浸取过程中耗硫酸 42.13%,可见,利用残余的 H_2SO_4 再做第二次浸取是有利的。不仅为分利用了硫酸,还能提高浸出率。

3.2.6 浸取时间

在浸取过程中,维持一定的体积时,取不同时间的少量溶液进行 V_2O_5 的测定,为浸出时间做为参考依据。

表 10 浸取不同时间溶液中 V_2O_5 的浓度/%

Table 10 V_2O_5 concentration in different time of leaching

加酸量/%	浸取时间/h				浸出率/%
	1	2	3	4	
35	-	1.09	1.19	1.27	61.93
70	1.33	1.37	1.36	-	96.52

加热煮沸浸出的时间与浸出时所使用的酸量有关,酸量少,浸出时间要长,溶液中的 V_2O_5 浓

度随着时间的增长而慢慢增加,如酸量足够,浸出的时间大为缩短,浸取两个小时达最大值,在此情况下,一般浸取定为 4 h,酸量为矿样质量的 70%。

4 结论

通过上述大量的实验,证实了该钒土矿石中含有较难分解的钒云母,要提高此类矿石的浸出率,需要保证一定的酸度下。实验结果得表明:对于该矿样采用较高用量的酸-70%(质量比),用较小的液固比(1.1-1.4:1),液固比太小,不宜搅拌,加热温度控制在 95℃ 左右,并加 10% 添加剂,加热搅拌 4 h,过滤洗涤后,用浸出液浸第二批矿,再用新酸浸取,浸出率达 90% 以上,为进一步的生产实践提供了有效的数据和依据。

[参考文献]

- 官智勇. 2006. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁钒钛, 27(1): 21-26.
- 李小健. 2011. 某碳硅质钒矿提钒工艺的选取[J]. 稀有金属与硬质合金, 39(4): 1-3.
- 鲁兆伶. 2002. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 21(4): 175-183.
- 席增宏, 覃向民, 赵景富. 2005. 钠化焙烧钒渣提钒工艺中焙烧温度的控制[J]. 铁合金, (4): 19-20.

Comparative Study of Vanadium Extraction from the Vanadium Ore

LIU Li-ping¹, SHA Zhan-kui², ZHANG Sui-cheng², WANG Qun-ying²

(1. Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, Hunan, China;

2. Faculty of Materials and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

[Abstract] Vanadium ore for the component analysis, the analysis of the occurrence state, confirmed that the ore containing more than 20% of vanadium mica. In order to improve the leaching rate of vanadium, it was studied that hydrochloric acid leaching, sulfuric acid leaching, without calcination of samples soaking, roasting sample after leaching, the dosage of additives for leaching, roasting temperature and leaching time, the influence of the influence on the leaching rate. No salt roasting is established, dilute sulphuric acid leaching, the leaching rate above 90%, and for the follow-up industrial design and production provides the reliable data and basis.

[Key words] Vanadium ore; Vanadium mica; Acid leaching; Roasting; Vanadium extraction