

# 石煤提钒综合利用新工艺的研究

戴文灿\* 朱柒金 陈庆邦 刘如意 孙水裕

**摘要:**石煤中加入石灰和适量的添加剂,焙烧后用酸浸出,可制得纯度达到国标 99 级以上的五氧化二钒。本法与传统的钠化焙烧相比,在生产中解决了废气污染问题,并能综合利用资源,具有成本低、污染少等优点,有良好的经济效益、环境效益和社会效益。

**关键词:**石煤 钙化焙烧 添加剂

传统的石煤提钒多为钠化焙烧,该工艺技术成熟、操作简单,但由于使用了食盐作为钠化剂,焙烧时产生大量  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  及  $\text{SO}_2$  等有毒气体,对周围环境造成严重的破坏。随着社会对环保要求的加强,这种方法要求投入大量资金对“三废”进行治理及对周边造成的经济损失进行赔偿,大大增加了产品的成本价,加上近几年国际钒价急剧下跌,使这些企业纷纷停产倒闭。避免“三废”污染、提高钒的回收率和降低生产成本是石煤提钒赖以生存的关键。许多科研单位和厂矿进行了大量新工艺的研究,如酸浸-中间盐法、低钠盐焙烧法、钙化焙烧法等,特别是钙化焙烧法,废气中不含  $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  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,如用于建材行业等。但普通的钙化焙烧提钒工艺对矿石有一定的选择性,一般矿石焙烧存在转化率偏低、成本偏高等问题,不能用于实际生产中。我们对广西某矿的研究结果表明,在钙化焙烧时加入一定量的添加剂,其转化率有显著的提高,可得到国标 99 级五氧化二钒产品。该工艺为我国含钒石煤资源的开发利用提供了一种新的有效方法。

## 1 试验流程及方法

### 1.1 试验原料

提钒原矿主要化学成分分析结果见表 1。

表 1 提钒原矿化学成分分析结果 (%)

成分	$\text{V}_2\text{O}_5$	Ca	Fe	Si	挥发分	灰分	放射性
含量	1.47	10	10	0.5	2.5	97.5	23.5

### 1.2 试验试剂、设备及分析方法

试验试剂为氧化钙、SM - 1、石灰、硫酸、氨水、N - 263、氯化钠、氢氧化钠、氯化铵。

主要试验设备为 SMCQ 180mm × 200mm 瓷衬球磨机、造球机(自制)、马弗炉、恒温水浴搅拌器、SHB - B88 型循环水式真空泵、电热鼓风干燥箱、pHS - 25 型酸度计。

分析方法为  $\text{V}_2\text{O}_5$  用硫酸亚铁铵容量法。

### 1.3 试验设想与流程

石煤中低价钒在钙化焙烧过程中与氧化钙生成偏钒酸钙盐,偏钒酸钙盐虽不溶于水但溶于稀酸,当酸度极低时能生成水合五氧化二钒并进一步聚合成多酸根离子。酸浸过程中,有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  等离子进入酸性溶液中,因此必须先净化;浸出液含钒量较低,需富集才能沉钒,以 N - 263 为萃取剂进行萃取,再反萃,然后沉钒、干燥、灼烧,即可得到国标 99 级钒。试验流程见图 1。

\* 广东工业大学环境与资源工程系硕士研究生 广东广州 510090

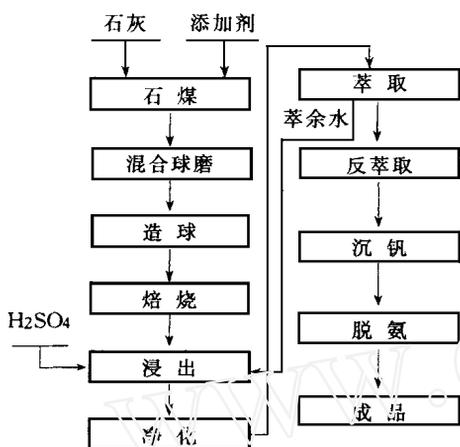


图1 钙化焙烧工艺流程

## 2 试验结果与分析

### 2.1 焙烧条件对转化率的影响

石煤中加入石灰高温加热焙烧,低价钒转化成高价钒,高价钒再与氧化钙反应生成多钒酸钙盐,钙化焙烧反应式如下:



#### 2.1.1 石灰添加量对转化率的影响

从广西某矿分析发现,石灰添加量对石煤的转化率及浸出率是一个关键因素,焙烧过程中由于石灰与粘土中的长石矾有很强的亲和力,容易使钒生成偏钒酸钙<sup>[1]</sup>,因此如果加入过多的钙盐,在浸出过程中多聚态多钒酸根离子易与钙离子形成难溶盐,降低了浸出率,而过少的石灰则不足以破坏长石矾结合力,试验表明,当矿量与石灰比为 100 16 左右时转化率最高,石灰的添加量与转化率的关系见图 2。

#### 2.1.2 SM-1 的添加量对转化率的影响

当没有加入添加剂时,转化率最高只有 60%。经过试验我们发现,往其中加入添加剂 SM-1 时,转化率显著提高,能达到 87.62% 以上。试验结果表明,SM-1 的添加量为原矿量的 1.3% 左右时效果最佳。

SM-1 添加量与转化率的关系见图 3。

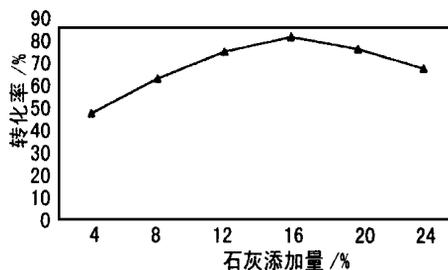


图2 转化率与石灰添加量的关系

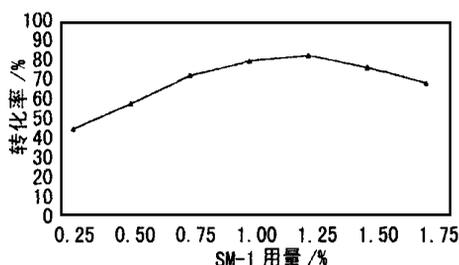


图3 转化率与添加剂用量的关系

#### 2.1.3 焙烧温度对转化率的影响

钙化焙烧时温度较钠化焙烧时高,温度过低不足以破坏矿石的结构,但温度过高使焙砂易结块,并导致五价钒挥发损失,且浸出液难以过滤。试验表明,焙烧温度以 950 左右转化率最高。转化率与焙烧温度的关系见图 4。

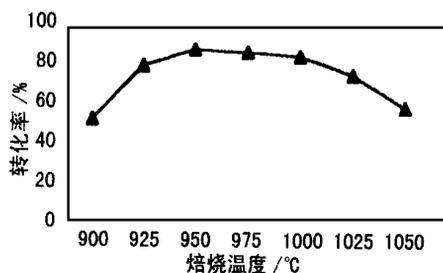


图4 转化率与焙烧温度的关系

#### 2.1.4 焙烧时间对转化率的影响

焙烧时间对转化率也有较大的影响,时间过短转化不完全,过长则易结块,五价钒挥发损失增加,且浸出液过滤困难,经试验发现焙烧时间以 3h 左右最佳。转化率与焙

烧时间的关系见图 5。

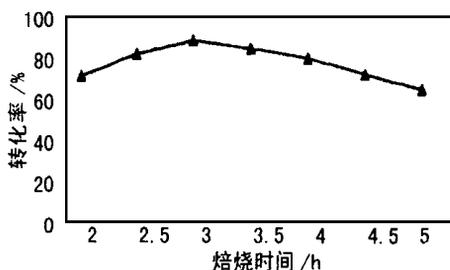
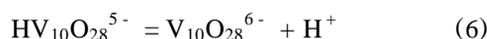
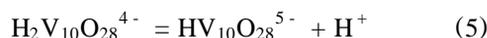
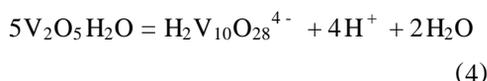
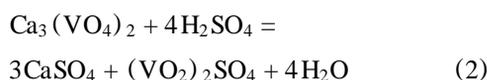
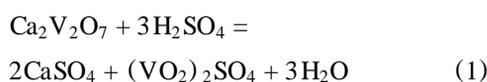


图 5 转化率与焙烧时间的关系

## 2.2 酸浸条件对浸出率的影响

酸浸反应如下:



### 2.2.1 酸度对浸出率的影响

酸浸过程中如果酸度过低,不利于(1)、(2)反应,使五价钒无法浸出;而酸度过高不利于(3)、(4)、(5)反应,使五价钒无法转化成可溶的多钒酸根而不能转移到滤液中去,且杂质过多。试验发现,当酸度为 4% 左右时,浸出效果最佳。

### 2.2.2 液固比对浸出率的影响

液固比对酸浸的浸出率起着很重要的作用,当液固比太低时浸出液易饱和,且难过滤,不能达到最佳浸出效果;太高则浸出液浓度太低,使富集过程难度加大,且浪费酸液。试验结果表明,当液固比为 3~4 1 时浸出效果最佳。

### 2.2.3 浸出温度对浸出率的影响

浸出温度对浸出效果有一定的影响,在 20 至 80 间,随温度的上升浸出率有一定的上升,但加热需一定的设备和能源消

耗,试验发现,常温条件下,静置浸出 12h,其浸出率可高达 85% 以上,因此,本试验采取常温、静置 12h 浸出。

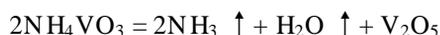
## 2.3 萃取与反萃取

浸出液不能直接用于沉钒,需先进行富集。我们采用 N-263 为萃取剂、仲辛醇为协萃剂、磺化煤油为萃溶剂<sup>[2]</sup>。萃取条件为 15% N-263 + 3% 仲辛醇 + 82% 磺化煤油,相比为 1 2~3,四级逆流,有机饱和相浓度可达 30g/L, pH 值在 2~9,温度在 5 至 45 萃取效果均良好,萃取率可达 99.55% 以上,萃余水浓度小于 0.0114g/L;也可用 N-235 在 pH 值 2.5 左右萃取,萃取率可达 99.62%,但 pH 值适用范围较窄。饱和的有机相用 1M NH<sub>4</sub>OH + 4M NaCl 为反萃剂,二级逆流反萃,从水溶液得到多钒酸钠盐,浓度可达到 30g/L 以上,反萃率达到 99.8% 以上。

## 2.4 沉钒与脱氨

经富集后的溶液加入氯化铵即可得到偏钒酸铵沉淀:  $\text{VO}_3^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4\text{VO}_3 \downarrow$  当溶液中 NH<sub>4</sub>Cl 达到饱和时, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 的溶解度急剧下降,使偏钒酸铵沉淀下来。为了减少 NH<sub>4</sub>Cl 的用量,在沉钒时加入少量的 NaCl 可使 NH<sub>4</sub>Cl 的溶解度急剧下降,达到同样的效果。

沉钒在常温下进行,为了便于 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 的结晶,沉钒后先搅拌 2~3h 后,静置 12h 以上,真空脱水、干燥后,在 520 至 550 灼烧脱氨即可得到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 成品。



## 3 结语

本试验加入一定量的 SM-1 为添加剂,焙烧温度为 950,焙烧时间为 3h,转化率可达到 86% 以上;用液固比为 4 1 的 4% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 常温浸出 12h,其浸出率达到

(下转第 14 页)

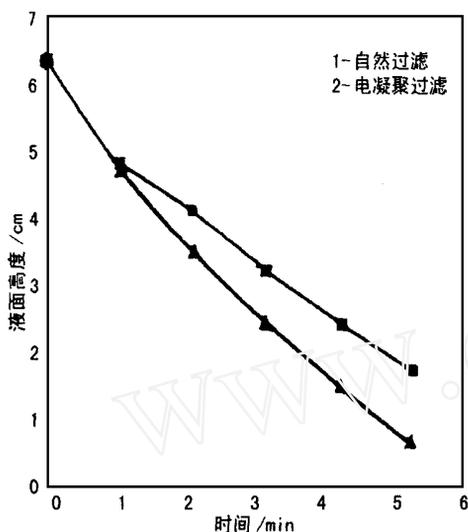


图5 凡口混合精矿电凝聚过滤与自然过滤液面下降与时间的关系

我们将图5的过滤数据用回归方法处理后,得出过滤方程:

$$\begin{aligned} \text{自然过滤} \quad (q+0.0530)^2 \\ = 0.00002356(t+119.23) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{电凝聚过滤} \quad (q+0.0636)^2 \\ = 0.00004076(t+99.24) \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $q$  是通过单位面积的滤液量(即图5中液面的下降高度),  $m$ ;  $t$  是过滤时间,  $sec$ 。通过过滤方程可以求出电凝聚过滤比自然过滤的过滤速度提高32%以上。

电极材料和电极结构对电凝聚脱水的效果都有影响。试验中我们用了4种不同的材料,其中铝和铁的效果比铜和不锈钢的效果好。板极有多孔板与平板之分,多孔板效果稍好一些。

使用不同频率的交流电源,电凝聚脱水的效果也有差别,频率越低,效果越好。同时,电极组可采用串联接法和并联接法,试验表明,串联接法比并联接法既节能又安全。

### 3 结论

1. 电凝聚脱水对微细粒矿浆的浓缩和过滤有明显的效果,可降低精矿浓缩时溢流的损失和过滤滤饼的水分。

2. 电极材料和结构都对电凝聚脱水的效果有影响,不同的矿浆应采用不同的电极材料和结构。

3. 在矿浆不易被堵塞的前提下,电凝聚装置采用小极距和串联接法是降低电耗的有效途径之一。

4. 电凝聚过滤时,有一个最佳能耗值。在最佳能耗的条件下,滤饼水分最低。

#### 参考文献

- 1 张芳西等. 含酚废水的处理与应用,北京:化学工业出版社,1980
- 2 Wakeman RJ, Tarleton ES. Chemical Engineering Science, 142 (4):1987

(上接第17页)

85%以上;以N-263为萃取剂,1MNH<sub>4</sub>OH+4MNaCl为反萃液,其萃取率与反萃率均达到99.5%以上;经沉钒、灼烧可得到国标99级V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,总回收率超过65%。

在生产中解决污染不搞末端治理是环境保护中一个新的方向和发展趋势,本试验着重于综合利用矿产资源,在生产中有效地对“三废”加以治理,而不是生产后再治理,克服了过去钙化焙烧转化率低、经济效益差

等不足,解决了钒矿生产中最严重的废气问题,并将萃余水净化后循环使用,废渣用于建筑行业,最大限度地避免了对环境的污染,做到环境保护与资源综合利用、经济效益与社会效益的统一。

#### 参考文献

1. 蒋馥华. 钙化焙烧法从石煤中提取五氧化二钒. 湖北化工,1992(1):20~22
2. 冯光照. N-263对钒的萃取性. 稀有金属,1982(2):1~5