

方山口石煤提钒焙烧相变机理的研究*

林海玲 范必威

(成都理工学院应用化学系, 成都 610059)

摘要: 对石煤提钒焙烧过程相变机理的研究是在石煤提钒工业生产中的主要研究课题之一。借助 X 衍射分析手段, 详细研究了方山口石煤无添加剂焙烧和加添加剂氯化钠焙烧过程中, 矿样中主要物相随温度升高的变化。得出了方山口石煤氯化焙烧过程中主要物相变化的化学反应方程式。

关键词: 石煤 提钒 焙烧 机理

中图分类号: TF841.3 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2001)04-0273-05

含钒石煤在形成过程中外界的还原性环境导致石煤中只有 V(III) 和 V(V) 存在, 并且 V(III) 占了绝大部分。由于 V(III) 和 Al(III) 具有大小相似的离子半径, 电负性相近, 配位数相同的化学性质, 因此, V(III) 为主取代部分 Al(III), 进入六次配位的铝氧八面体结构中, 呈类质同象存在, 形成含钒水云母 $K(Al, V)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$, 其结构式如图 1 所示。这是 V(III) 的主要存在形式^[1-5]。

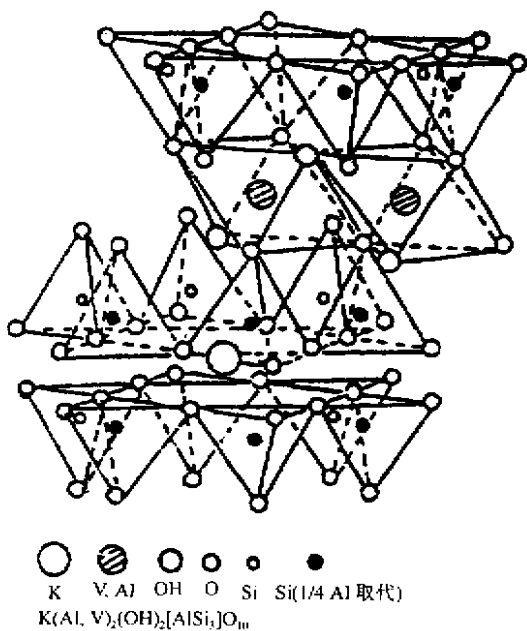


图 1 含钒水云母结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of alvalrilite

石煤中钒的赋存状态非常复杂, 影响可溶性钒化合物形成的因素也多种多样^[4, 7, 10]。多年来的生产和研究不断表明, 石煤中钒的回收率平均低于 50%。因此研究石煤焙烧过程中影响钒价态转变的因素以及矿物物相变化的焙烧机理, 提出合理的焙烧结论, 是在生产中不断提出来的主要研究课题之一。

方山口石煤矿石为含钒炭质粘板岩类, 有含钒千枚状板岩与含钒炭质千枚板岩两种, 其中以前者为主。有用矿物为含钒云母, 炭质及少量含钒电气石和黄钾铁钒。矿石中的钒主要分配在含钒云母中, 其次为含钒电气石、含钒高岭石。少量分布在针铁矿、赤铁矿、碳酸盐等矿物中。炭质和石英中则不含钒。钒在矿石中的分配情况见表 1。

表 1 钒在矿石中的分配

Table 1 Distribution of V₂O₅ in the ore

名称	矿石中	矿石中	矿物中	钒在各矿物中分配率 w/%
	矿物含量 w/%	V ₂ O ₅ 平均含量 w/%	V ₂ O ₅ 平均含量 w/%	
含钒云母	10	5.50	0.55	74.9
含钒电气石	1	8.42	0.084	11.5
含钒高岭石	2	2.79	0.06	8.2
针铁矿、赤铁矿	6	0.48	0.03	4.1
其它			0.01	1.3
合计			0.734	100

方山口石煤矿的多元素化学分析结果见表 2。

* 收稿日期 2000-07-11 林海玲, 女, 1972 年生, 硕士

表 2 方山口石煤矿多元素化学分析结果表 $w/\%$

Table 2 Component of Fanshankou bone coal

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	S	V ₂ O ₅
2.01	1.28	11.14	62.28	3.38	1.56	1.75	0.96	0.011	0.85

1 氧化焙烧过程中的物相变化

取 10 g 矿样若干份,控制实验条件为:焙烧时

间:2 h,氯化钠配比:20%(质量分数);入炉温度:室温。分别在不同温度下焙烧矿样,石煤原矿 X 射线衍射分析图谱如图 2 所示。

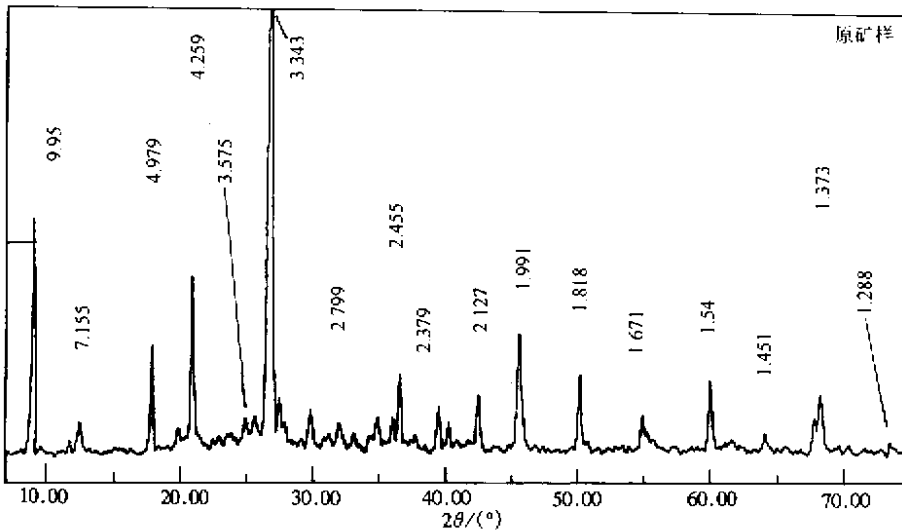


图 2 石煤原矿 X 射线衍射分析图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of primary bone coal mineral

图 2 表明,矿石中以晶质态存在并可通过 X 射线检出的主要矿物有:石英($d = 3.343$)伊利石($d = 9.950$)高岭石($d = 7.155$)方解石($d = 7.609$)和长石($d = 3.248, d = 3.202$)等。图谱中没有明显的石墨和黄铁矿衍射峰,说明矿石中石墨和黄铁矿的含量很低。

矿石不加添加剂直接氧化焙烧,不同温度下焙烧熟料 X 射线衍射图谱如图 3 所示。

图 3 表明,主要的含钒矿物伊利石在 500℃ 时特征衍射强度大大降低。说明此时伊利石矿物已经失去结晶水,矿物晶格结构破坏。当温度升高至 700℃ 和 800℃ 时,伊利石矿物结构被进一步破坏,X 射线衍射峰的强度大幅度下降。但在 850℃ 时,伊利石仍有明显的衍射峰。说明此时仍有一大部分伊利石没有被分解。石英的主要衍射峰变化较小,说明在伊利石晶格破坏时,不消耗 SiO₂。方解石和高岭石在 500℃ 时主要 X 射线衍射峰消失,并没有新峰生成。说明在 500℃ 以下时,方解石和高岭石已

分解完全。

不同温度下,矿样加添加剂氯化钠焙烧,熟料 X 射线衍射图谱如图 4 所示。

图 4 表明,500℃ 时伊利石矿物的特征衍射峰大大降低,说明矿物的大部分晶格结构已被破坏,同时有钾钠长石的生成峰($d = 1.628$ 和 $d = 1.410$)出现。700℃ 时,伊利石的主要衍射峰变化不大,到 850℃ 左右,伊利石的特征衍射峰完全消失,钾钠长石的特征衍射峰大大加强。说明伴着伊利石矿物的分解有大量的长石类矿物生成。500℃、700℃ 和 850℃ 时出现的 $d = 2.82$ 左右的衍射峰为 NaCl 的特征衍射峰,表明该配比下有相当一部分氯化钠在焙烧过程中没有发生分解及生成其它物质。同时也反应出焙烧过程中理论需盐量比实际加盐量小。石英的特征衍射峰随温度的升高而不断下降。说明氯化焙烧时,在伊利石等矿物转变的过程中要消耗一定的 SiO₂。晶质 SiO₂ 在高温下可与钠盐,包括氯化钠等其它物质反应生成水玻璃。玻璃相造成物料粘

结,从而减缓甚至阻止低价钒的氧化,也会减缓或减少水溶钒的浸出。本论文所用的2#矿样,氯化钠的分解是在与石英、伊利石反应的过程中进行的,它们反应生成水玻璃的速度远大于生成水玻璃的速度,所以,熟料仅有轻微的烧结现象,对高价钒的转化影响不大。

主要是温度、时间、试样粒度、焙烧气氛等。内因主要是石煤中的还原性矿物(如有机质、黄铁矿等)的影响^[6,11,12]。这些还原性物质的存在对V(III)→V(IV)→V(V)的氧化起抑制作用。低温下钒的逐级氧化自由能与温度的关系如图5。

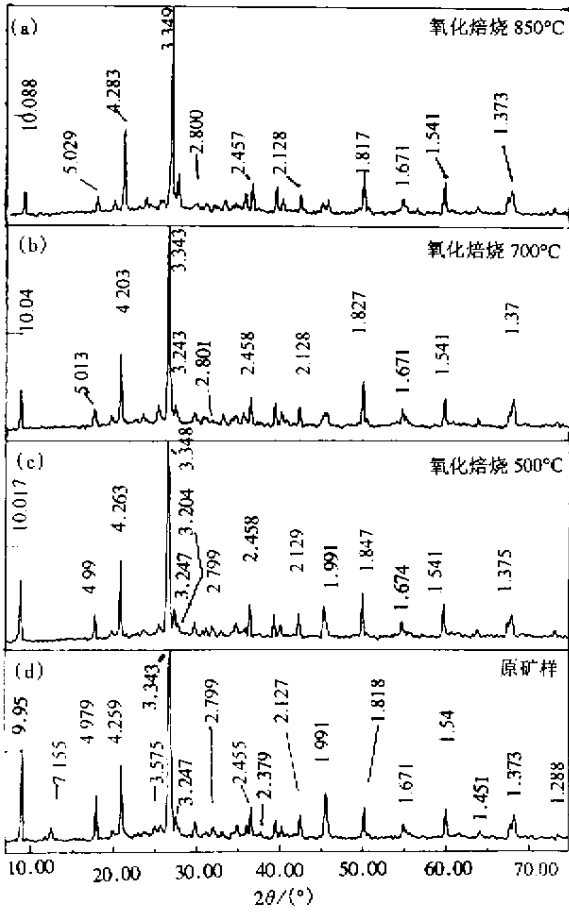


图3 不同温度下不加添加剂直接氧化焙烧熟料X射线衍射图谱

(a)氧化焙烧850℃(b)氧化焙烧700℃(c)氧化焙烧500℃(d)原矿样

Fig.3 X-ray diffraction patterns of roasted bone coal without additive

2 氧化、钠化焙烧反应机理初步探讨

由于外界还原环境的影响,石煤原矿中只有低价钒V(III)和V(IV)存在,没有V(V)。因此在石煤氧化、钠化焙烧的过程中总伴随着钒价态的变化。钒的氧化状态经历了V(III)→V(IV)→V(V)的演变过程。影响钒价态转变的因素是多方面的,外因

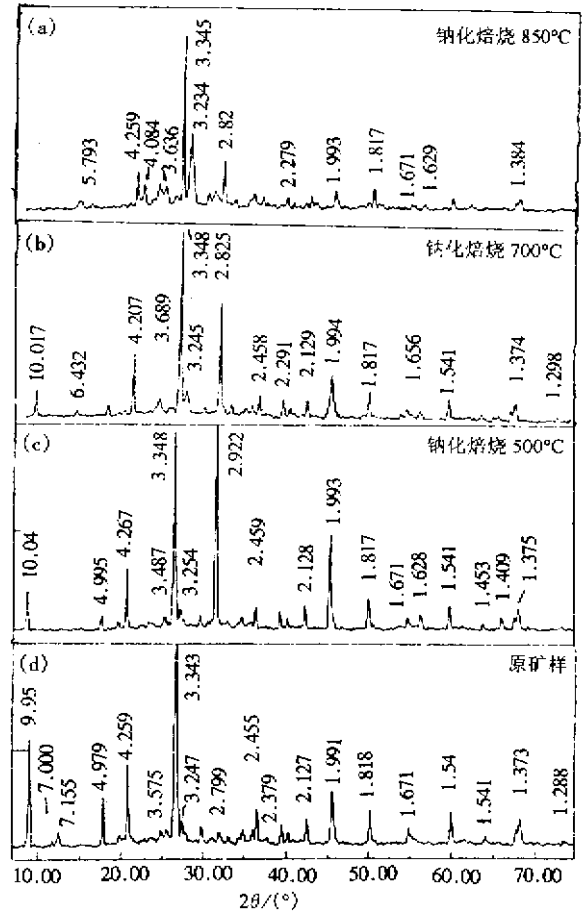


图4 不同温度下矿样加添加剂氯化钠焙烧熟料X射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of roasted bore coal mixed NaCl additive

由图5可以看出,在较低的温度下炭质氧化反应的自由能比V(III)氧化反应的自由能更负,所以,炭质等还原性物质先氧化。因此,低温时还原性物质的存在对V(III)→V(IV)→V(V)的氧化起抑制作用。随着还原性物质的氧化,V(III)开始向V(IV)转化。当温度进一步提高,石煤中还原性物质已基本氧化完全,V(III)也差不多全部转化为V(IV)。随着V(IV)进一步氧化为V(V),水云母也相应转化成其它物质。作者曾就矿样直接焙烧和加添加剂氯化钠焙烧进行过对比研究,另见报道^[13]。

结果表明,加添加剂焙烧时水溶钒的转化率较无添加剂空白焙烧大大提高。这说明氯化钠在加速低价钒转化为高价钒,提高钒转化率方面起重要作用。

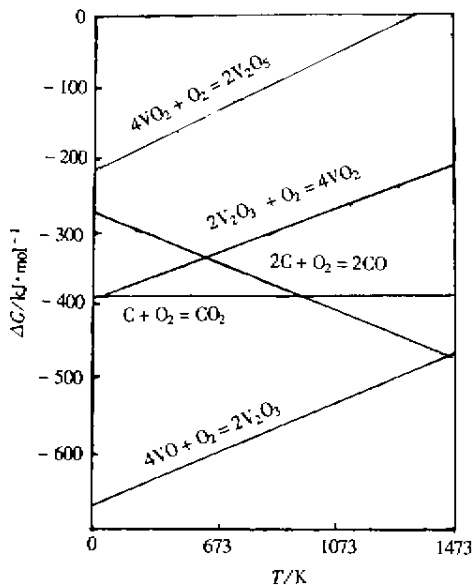
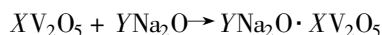
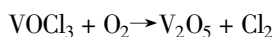
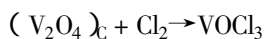
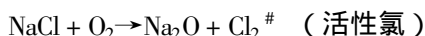
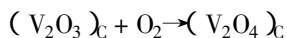


图5 钒氧化物自由能与温度的关系

Fig.5 Relation of ΔG and temperature

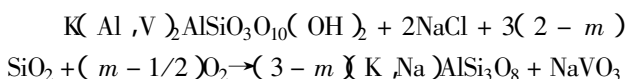
氯化钠在通常情况下是稳定的,即使加热至高温也不分解,但在石煤中钒、铁、锰、铬等氧化物的存在能促进其分解,产生活化氯,并与低价钒的氧化物生成中间产物 VOCl_3 。在高温并有氧存在下, VOCl_3 发生分解。所以钠化焙烧过程中可能的反应机理可以表达如下:



其中 X/Y 比值随焙烧反应条件的改变而改变。

当 $X/Y = 1$ 时,即生成偏钒酸钠;当 $X/Y \neq 1$ 时,可形成正钒酸盐 (VO_4^-) 和焦钒酸盐 ($\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$) 等。一般以偏钒酸盐 (VO_3^-) 为主。

从前面的分析已经知道,在含钒水云母类矿物被破坏的同时,要消耗部分石英生成钾钠长石类矿物等。这样就可以把焙烧过程主要的相变反应以下式表示:



其中 m 为水云母八面体中的钒离子取代铝离子数。

3 结论

1. 氧化、钠化焙烧相变反应的结果是含钒水云母转变为钒酸钠盐和钾钠长石类矿物等,相变机理与氯化钠的分解产物的多相催化作用有关。

2. 氧化焙烧反应模型系由气-固化学反应控制的未收缩核反应模型结构。

参考文献

- 王永双,李国良.钒钛,1993(4):21
- 汪会生.矿冶工程,1994,14(2):49
- 王含渊,孟凡中.化工冶金,1993,13(4):338
- 许国镇,张秀荣.现代地质,1993,7(1):109
- 符迈群.钒钛,1992(5):12
- 许国镇,陈波珍.矿产与地质,1992,6(5):399
- 许国镇,陈波珍.现代地质,1990,4(4):97
- 蔡世民.矿产综合利用,1998(4):44
- 张中豪.稀有金属,1987,11(2):22
- 许国镇.矿冶工程,1988,8(4):44
- 李中军,庞锡涛.稀有金属,1985(5):328
- 钱定福.矿产综合利用,1982,6(3):8
- 范必威,林海玲.湿法冶金,2001(2)(待发表)

Study on Mechanism of Phase Transformation During Roasting and Extracting Vanadium from Fangshankou Bone Coal

Lin Hailing and Fan Biwei

(Department of Applied Chemistry , Chengdu Technology University , Chengdu 610059 , China)

Abstract : By means of X-ray diffraction analysis , the change of transformation of phase with the temperature increasing , during the roasting of Fangshankou bone coal was researched , both with and without NaCl as additive . The major reaction about phase transformation during the bone coal roasting added NaCl was obtained .

Key Words : Bone coal , Extracting vanadium , Roast mechanism

快速、局部金属增强陶瓷部件

德国汉堡工业大学先进陶瓷系最近发明了一项快铸技术用于铝部件的局部增强。此项称作“反应压力铸造”的技术实际上是综合了传统的挤压或模压铸造和研究人员自己的反应渗透工艺，是增强经历极限条件（如高温和磨损）部件上特殊、轮廓分明区域的理想技术。

增强体本身是铝和热力学不稳定的氧化物通过反应形成的氧化铝（陶瓷部分）和金属间铝化物（金属部分）的复合物。例如，要制备 $Al_2O_3/TiAl_3$ ，将原料 TiO_2 和 Al_2O_3 进行混合，然后干燥并筛分，形成细小粉末。将粉末压缩并部分烧结到理论密度的 50% ~ 60%。将这些称作预型件的压制品加热至 600℃，放入挤压铸模或模压铸模模具中的一局部位置。将熔融铝合金浇入铸模中，合金和预型件经受 30 ~ 200 MPa 的压力，使铝渗透到预型件中。通过多孔的预型件中使用合适的反应性氧化物/氧化铝比以及控制特定的反应氧化物的表面积，在这一局部位置可能发生完全的原位反应。

汉堡的研究人员认为这项技术可以改善模压和挤压铸造铝部件的性能，因此可用于新的应用中，如铝轴承盖中的耐磨损轴承。这项技术在其它系统中也有潜在应用价值，包括高温合金和氧化铝复合材料。

与传统烧结或热等静压技术相反，在这种方法中可使用便宜的原材料（甚至矿物），而且生产出的复合材料在低温（对铝合金低至 580 ~ 600℃）下具有很高的热稳定性（高于 1000℃）。最终的增强部件耐高温，可用于制动装置系统和其它应用。

此项技术已经满足工业标准，而且反应铸造工艺连同用此工艺制备的材料已获专利，可以进行合作和生产。