

酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用

李晓健

(长沙有色冶金设计研究院,湖南长沙 410011)

摘要:介绍酸浸-萃取工艺在一个日处理500 t钒矿石水冶厂的设计与应用情况。该矿五氧化二钒的原矿品位为1.1%,设计采用原矿直接硫酸浸出,浸出矿浆经固液分离,浸出液送萃取-反萃,反萃液经氧化沉淀得五氧化二钒产品。其浸出率为75%、总回收达到65%,比钠化焙烧工艺高出15%以下,产品质量达到国家标准。

关键词:钒;石煤提钒;酸浸;萃取

中图分类号:TF841.3

文献标识码:A

文章编号:1003-5540(2000)03-0021-03

五氧化二钒

TQ135.11

1 前言

国内目前从石煤中提取五氧化二钒的工厂,绝大多数采用钠化焙烧工艺流程,该工艺生产实践中暴露的主要问题有二:第一是钠化焙烧没有满意的焙烧炉,目前使用最广泛的平炉,不仅占地面积大,生产效率低,而且焙烧温度很难控制,导致转化率不高,工厂总回收率只有40%~50%,与小试的总回收相比下降20%~30%;第二是生产过程中产生大量的HCl和Cl₂等有害气体以及废水中含有大量的盐分造成对环境的严重污染。

1996年由长沙有色冶金设计研究院设计的我国首家采用石煤原矿酸浸-萃取提钒工艺流程,日处理原矿300 t,年产五氧化二钒600 t的水冶厂在陕西省华成钒业公司建成投产。1998年该厂又将规模扩建到日处理原矿500 t,年产五氧化二钒可达1000 t。经过3年多的生产实践证明,该工艺操作容易,浸出率75%,总回收率达到65%以上,为开发我国石煤型钒矿提供了一条有效途径。

2 原矿性质

该厂处理的钒矿石产于炭、硅质板岩中,属大型沉积矿床,矿体中有粉砂质炭页岩、粉砂质板状页岩、薄层状燧石灰质页岩和角砾化粉砂质页岩,矿体

中没有独立的钒矿物存在。钒主要以微细晶粒呈吸附状和类质同象状态赋存于不同的岩石中,按钒所赋存的岩石成份、结构、构造可分为硅质岩型钒矿石、炭质粘土岩型钒矿石和硅质炭质粘土岩型钒矿石三种。

2.1 矿石类型

1. 硅质岩型矿石。由硅质岩、粘土岩两部分组成,其成分主要为石英,占75%~95%;次为粘土矿物、水云母与高岭石紧密共生。石英多呈微粒状,粒径小于0.02 mm。高岭石呈针状,粒径小于0.03 mm。水云母粒径小于0.03 mm。这类矿石分布于矿体的上部靠近顶板,属贫矿,五氧化二钒的平均品位为0.68%。

2. 炭质粘土岩型矿石。由粘土矿物组成,占74%。主要为水云母、高岭石及炭质等。炭质以尘埃状分散于水云母、高岭石中。这类矿石含钒高低视粘土含量多少而定,靠近过度层为富矿,远离过度层为贫矿。五氧化二钒平均品位0.94%,分布于矿体的下部、靠近矿体底板。

3. 硅质、炭质粘土岩型矿石。为过度层,由硅质岩与炭粘土岩互层组成,兼有炭粘土岩型和硅质岩型矿石的特性。这类矿石分布于矿体的中部、属富矿石,五氧化钒平均品位1.25%。

2.2 钒的赋存状态

钒与岩性有关,以硅质岩为主的矿石含钒占24.8%,而以粘土岩为主的矿石含钒占75.2%。钒与粘土岩关系密切。炭质粘土岩型钒矿石以吸附状态

作者简介:李晓健(1965-),男,工程师兼总设计师,从事选矿设计研究。

存在于高岭石、水云母占 66.38%，以类质同象占 33.63%，硅质岩型矿石钒以吸附状态存在于高岭石、水云母者占 25.83%，以类质同象者占 4.17%。钒的富集与炭含量无明显关系，原矿多元素化学分析列于表 1。

表 1 原矿多元素化学分析 %

名称	V ₂ O ₅	U	Fe	Al	SiO ₂	Ag
含量	1.26	0.004	1.88	1.92	73.4	<5g/t
名称	Mo	Zn	Ni	Cd	Mg	Cu
含量	0.006	0.36	0.072	0.0065	0.323	0.042
名称	Ca	Na	K	S	Au	灼烧损失
含量	0.05	3.6	1.275	1.77	<0.5g/t	10.5

* Ag, Au 的计量单位为 g/t。

3 试验工艺流程

3.1 试验流程

试验规模为小型试验和抬架试验，工艺流程见图 1。

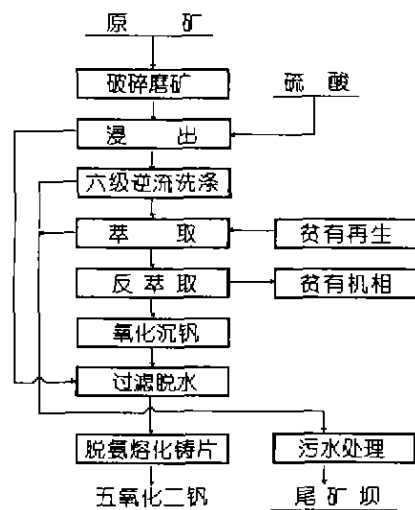


图 1 酸浸-萃取工艺流程图

3.2 工艺技术指标

试验指标为：浸出率 78.4%，洗涤率 98.4%，萃取率 98.2%，反萃取率 99.4%，沉钒率 98.6%，总回收率 72.8%。

4 设计工艺流程

设计工艺流程与试验流程基本相同。该工艺流程的主要作业可分为破碎筛分、磨矿、酸性浸出、固液分离、萃取、反萃取、氧化沉钒、过滤洗涤、脱氨熔化铸片等几个工序。

4.1 破碎筛分

破碎筛分采用常规的两段一闭路流程，粗碎用 PE400×600 颚式破碎机，细碎用反击式破机，筛分

为 SZZ21250×2500 振动筛。碎矿产品粒度为 15 mm。

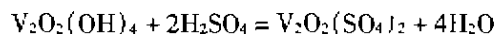
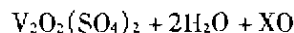
4.2 磨矿

磨矿作业为保证浸出浓度的要求，采用开路磨矿，磨矿产品粒度为 -0.246mm，液固比为 0.54。

4.3 酸性浸出

4.3.1 基本理论

钒在粘土矿物中主要以 V(III) 类质同象形式置换 6 次配位的三价铝而存在于云母晶格中，分子式为 $(Al, V) [SiO_{10}] (OH)_2$ 。为使钒能从云母结构中溶浸出来，必须破坏云母结构，并使之氧化才可能被溶剂浸出，故属难浸的钒。除了采用钠化焙烧打破云母结构并转化成可溶性的钒外，也可直接用酸来破坏它的云母结构，在一定的温度和酸度下，氢离子进入云母结构置换 Al，使离子半径发生变化，从而把钒释放出来氧化成四价后被酸溶解。其反应式为：



得到硫酸钒酰蓝色溶液。与类质同相相比，吸附状态的钒要易浸得多，只要钒不是三价态存在，就可被硫酸浸出。

4.3.2 工艺条件

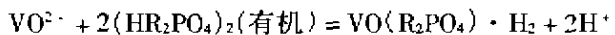
矿石性质一定，钒的转浸率主要与硫酸用量、浸出温度、时间、浸出液固比、磨矿粒度等有关。经生产调试，最后生产的浸出工艺流程为一段连续搅拌浸出，浸出设备为我院设计的 50 m³ 和 100 m³ 偏心搅拌槽。浸出温度 85℃、浸出时间 20 h、浸出液固比 1~1.2、矿石粒度 100% -0.246mm、硫酸用量为矿石量的 11%~12%，原矿品位 1.1% V₂O₅，浸出率为 75%~82%。

4.4 固液分离

浸出矿浆的固液分离采用六级逆流浓密洗涤，洗涤模数为 1.8~2，控制底流液固比 1~1.2，洗涤效率为 98%。

4.5 萃取-反萃

固液分离出来的浸出液含 V₂O₅ 为 3.5~4 g/L，经还原、中和、检测过滤等预处理后，送萃取。萃取和反萃均在混合澄清萃取箱中进行，萃取七级，反萃六级。萃取剂为 P₂₀₄ 和 TBP，稀释剂为磺化煤油，反萃剂为 3N 稀释酸溶液。萃取与反萃取的化学反应式：

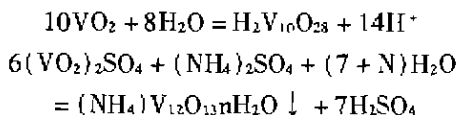


萃取流比 A/O 为 1.5~2，接触相比 A/O 为 1，

接触时间 7 min, 分层时间 20 min; 反萃流比 O/A 为 15~20, 接触相比 O/A 为 2, 接触时间 10 min, 分层时间 20 min; 温度为室温。反水 V_2O_5 浓度可达到 90~130 g/L, 萃余水含 V_2O_5 为 0.07 g/L。萃取率达到 97%~98%。

4.6 氧化沉钒

反萃液中的钒是以四价态存在, 必须首先氧化成五价钒, 尔后采用铵盐沉淀法沉钒。其反应式为:



由于反萃剂为硫酸溶液, 沉钒时用氨水调节 pH 值, 溶液中产生过量的硫酸铵, 故生产时仅调 pH 值, 不需外加硫酸铵。沉钒是在搅拌槽中进行的, 60℃ 温度下控制氧化还原电位 -900 mV, 搅拌 1 h, 使氧化过程完成, 用氨水将 pH 值调到 2.5, 搅拌 0.5 h, 而后加温到 90℃ 以上, 继续搅拌 3 h。将沉淀物过滤洗涤, 得红钒。

4.7 脱氨熔化铸片

红钒送重油反射炉进行干燥、脱氨、熔化温度控制在 850℃, 熔体上铸片机铸片, 产品符合国家 GB32283-82 标准 98 级。

5 主要技术经济指标

1. 生产规模 / t · d ⁻¹	500
2. 原矿品位 / %	1.1
3. 总回收率 / %	65
4. 生产成本 / 万元	4.02
5. 总投资额 / 万元	6000

6. 主要材料单耗 / kg · (t 原矿)⁻¹

硫酸(98%)	142
氨水(25%)	49.2
石灰	150
还原剂	8.3
氧化剂	2.1

7. 电耗 / kWh · (t 原矿)⁻¹ 70.3

8. 水用量 / m³ · (t 原矿)⁻¹ 4.69

6 结语

1. 酸浸-萃取工艺首先在该矿水处理厂设计应用, 经试车调试, 现已投入生产。通过生产实践该工艺在技术上可行, 工艺参数容易操作控制, 指标稳定, 钒的浸出率高, 总回收率达 65% 以上, 生产成本低, 为我国发展石煤型钒矿提钒工业提供了一条经济可行的道路。

2. 酸浸-萃取工艺因为采用原矿直接浸取, 比较传统的钠化焙烧工艺, 没有 HCl、Cl₂ 气体对大气环境的污染。生产中产生的污水和废渣经石灰乳中和处理后送尾渣坝, 澄清水达到排放标准可直接排放, 渣在坝中堆放, 不污染环境。

3. 酸浸-萃取工艺适用于含耗酸物(如碳酸盐、有机质等)较少、含铁少的石煤型钒矿, 不适宜于钒渣提钒。耗酸物含量高, 将消耗大量的酸, 增加成本; 铁含量高, 铁将被酸浸出进入溶液, 干扰萃取, 增加萃取剂再生工作量和再生成本。

4. 本工艺是酸法作业, 许多设备要求防腐, 因此比钠法总投资额要大 20%~30%。

收稿日期: 2000-02-24

Design and Application of Acid Leaching - Extraction Processing in Bone Coal Extracting Vanadium Industry

LI Xiao - jian

(Changsha Non - ferrous Metallurgical Engineering and Research Institute, Changsha 410011, China)

Abstract: This article introduced the design and application of acid leaching - extraction processing in the bone hydrometallurgy plant at a rate of 500 tons per day. Through sulfuric acid's leach directly, solid - liquid separation, extraction and reversal - extraction, oxidization and precipitation, the product V_2O_5 is achieved whose raw ore grade is 1.1%. The leaching rate is up to 75% and total recovery rate up to 65%, which is about 15% higher than roasting - sodium processing and the products quality fit for Chinese standard.

Key words: vanadium; bone coal extracting vanadium; acid leaching; extraction