

## 微波焙烧对石煤提钒的影响

欧阳国强, 张小云, 田学达, 李熠, 谢森

(湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

**摘要:** 通过微波焙烧与传统焙烧后的对比实验, 考察焙烧温度、焙烧时间和添加剂用量对石煤提钒的影响。结果表明, 微波焙烧温度为 700 °C、焙烧 60 min、添加剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )用量为矿样质量的 6%时,  $\text{V}_2\text{O}_5$  浸出率达到 64.1% 以上; 经微波 700 °C 焙烧 120 min, 矿样中小于 0.074 mm 粒级的含量提高 10.0% 左右。根据微波焙烧前后矿样粒度的变化, 提出了微波焙烧过程矿样裂解模型, 用此模型可以解释微波焙烧能够提高石煤中  $\text{V}_2\text{O}_5$  浸出率的原因。

**关键词:** 石煤; 五氧化二钒; 微波; 焙烧

中图分类号: TQ 522.59

文献标识码: A

## Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal

OU YANG Guo-qiang, ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da, LI Yi, XIE Sen

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Comparison tests of microwave roasting and conventional roasting for stone coal were carried out to investigate the effects of roasting temperature, roasting time and roasting additive dosage on vanadium extraction. The results show that  $\text{V}_2\text{O}_5$  leaching rate is more than 64.1% when the test sample is roasted by microwave at 700 °C for 60 min, with additive  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dosage of 6%. The size analysis indicates that the size fraction of  $<0.074$  mm particles increases more than 10.0% after the sample is roasted by microwave at 700 °C for 120 min. A disruption model of sample in microwave roasting process was suggested, by which the reason for the improvement of  $\text{V}_2\text{O}_5$  leaching rate can be explained.

**Key words:** stone coal; vanadium; microwave; roasting

我国含钒石煤中的钒主要分布在含钒云母中, 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,  $\text{V}_2\text{O}_5$  品位一般为 1.0% 左右<sup>[1]</sup>。石煤中的三价钒和四价钒以类质同相形式存在于粘土矿的硅氧四面体结构中, 只有在高温和添加剂的作用下, 才能转变为可溶性的五价钒<sup>[2-4]</sup>。我国从 20 世纪 60 年代开始对石煤提钒进行研究, 主要有钠化焙烧、钙化焙烧、湿法浸取等工艺<sup>[5-8]</sup>, 并对湿法工艺进行了相关基础理论的研究<sup>[9]</sup>。20 世纪 70 年代已开始石

煤提钒的工业生产<sup>[10]</sup>, 但生产水平比较落后。

微波是一种频率在 300~300 000 MHz 的电磁辐射, 该技术的应用起始于 20 世纪 20 年代, 当时主要用于军事方面<sup>[11]</sup>。作为一种发展前景良好的冶金方法, 微波处理在磨矿预处理、预还原、干燥、焙烧、金属提取和烟尘等废料的处理和利用等领域也受到了广泛重视<sup>[12-13]</sup>。用微波对矿石进行预处理时, 由于微波对矿物的选择性加热, 会使矿石中的某些矿物发生化学反应或物相转变<sup>[14-16]</sup>。但微波技术在石煤提钒预处理

基金项目: 湖南省科技厅科技计划重点资助项目(02ssy3038); 湘潭大学跨学科交叉研究计划资助项目(KL1554/Z15028)

收稿日期: 2007-08-26; 修订日期: 2007-11-06

通讯作者: 田学达, 教授, 博士; 电话: 0732-8292231; E-mail: snowy@xtu.edu.cn

阶段的应用研究较少,本文作者在前人的研究基础上,采用微波对石煤进行焙烧预处理,探讨微波焙烧对石煤提钒过程的影响。

## 1 实验

### 1.1 石煤矿样

矿样取自湖南某石煤矿,根据矿石分布,在5个矿点分别取样。石煤中主要含钒矿物为云母类、铁氧体、高岭土、电气石及石榴子石。矿样经物相分析,钒在各类矿石中的分布见表1。实验矿样为5个矿点的混合矿样,其化学成分见表2。

表1 钒在5个矿点样品中的分布

Table 1 Distribution of  $V_2O_5$  in five samples

Sample No.	$w(V_2O_5)/\%$			
	Total	In mica	In ferrite and kaoline	In tourmalin and garnet
1	0.84	0.47	0.27	0.10
2	1.09	0.58	0.28	0.23
3	1.250	0.63	0.52	0.10
4	1.11	0.43	0.58	0.10
5	1.29	0.43	0.76	0.10

表2 实验矿样的化学成分

Table 2 Chemical composition of samples (mass fraction, %)

$SiO_2$	C	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	S	$K_2O$	$V_2O_5$
65.53	12.41	8.73	3.38	2.51	1.98	1.05

分析结果表明,钒主要存在于云母类矿石中,占总钒的43%至63%,且高价钒(V)只占10%左右,低价钒(III)和钒(IV)占80%左右。

### 1.2 微波设备

微波焙烧设备为湖南株洲工业微波设备有限公司的HW-18型工业微波炉,额定功率为18 kW。焙烧温度根据实验需要调节,温度测定采用MX4+便携式红外测温仪。

### 1.3 实验方法

矿石经破碎、磨矿,制成粒径小于0.074 mm占65%的矿粉,每次实验取矿粉1 000 g,按一定比例加入 $Na_2CO_3$ ,分别用微波炉和马沸炉进行焙烧。浸出实验在室温下进行,液固比为3:1,浸出时间为4 h,搅

拌速度为150 r/min。根据矿粉和浸出液中 $V_2O_5$ 的质量分数计算 $V_2O_5$ 的浸出率。

## 2 结果及讨论

### 2.1 微波焙烧对钒浸出率的影响

#### 2.1.1 焙烧温度的影响

焙烧温度是石煤预处理过程中的一个重要影响因素,常规焙烧时的最佳温度为800 °C左右。使用微波焙烧时,矿物晶格结构在较低的温度下就能被破坏,从而提高了钒的浸出率。当 $Na_2CO_3$ 用量为矿样质量的6%,并焙烧120 min时,微波焙烧与常规焙烧的温度与 $V_2O_5$ 浸出率的关系如图1所示。

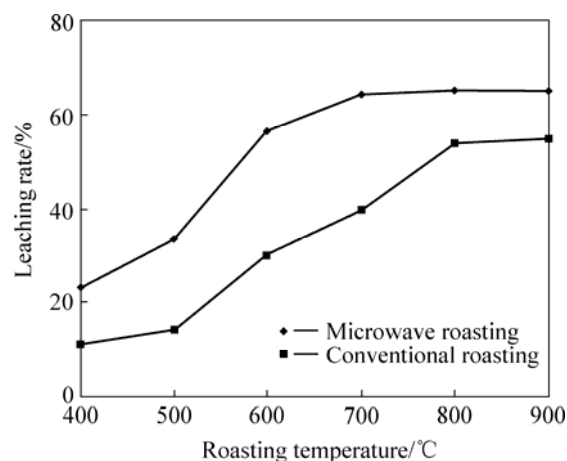


图1 焙烧温度对 $V_2O_5$ 浸出率的影响

Fig.1 Effects of roasting temperature on  $V_2O_5$  leaching rate

由图1可知,相同温度下,微波焙烧时 $V_2O_5$ 的浸出率比常规焙烧时的高;微波焙烧温度达到700 °C后,再升高温度, $V_2O_5$ 浸出率基本不变。而常规焙烧时,温度由700 °C升至900 °C时, $V_2O_5$ 浸出率有所上升,说明微波焙烧可以在较低的温度下得到较高的 $V_2O_5$ 浸出率,比常规焙烧要求的温度要低。

#### 2.1.2 焙烧时间的影响

石煤常规焙烧的时间一般为120 min,时间过短,对矿石的结构破坏不完全,且低价钒转化成高价钒的转化率较低;采用微波焙烧能快速加热且破坏晶体的晶格。当 $Na_2CO_3$ 用量为矿样质量的6%、焙烧温度为700 °C时,焙烧时间与 $V_2O_5$ 浸出率的关系如图2所示。

由图2可知,微波焙烧时间比常规焙烧缩短,在相同焙烧时间,微波焙烧得到的 $V_2O_5$ 浸出率比常规焙烧的高。微波焙烧温度为700 °C,焙烧60 min时, $V_2O_5$ 浸出率为64.1%,而此时常规焙烧所得到的 $V_2O_5$ 浸出

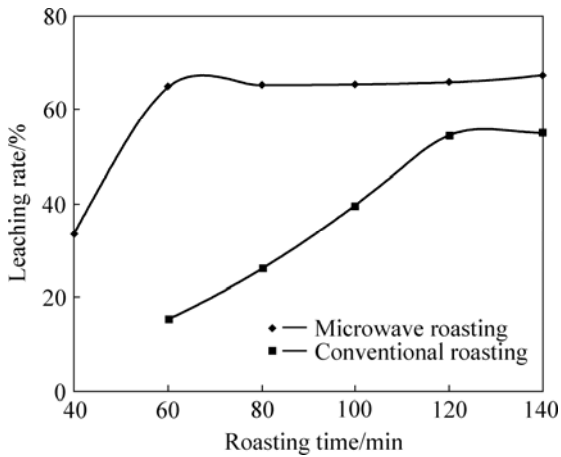


图2 焙烧时间对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率的影响

Fig.2 Effects of roasting time on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leaching rate

率不到 20%。常规焙烧温度为 800 °C、焙烧时间为 120 min 时, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率为 54.1%。

### 2.1.3 添加剂用量的影响

石煤焙烧所用添加剂有 NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 等。这里仅以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为添加剂, 考察微波焙烧对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率的影响。当焙烧温度为 700 °C, 焙烧时间为 120 min 时, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率的关系如图 3 所示。

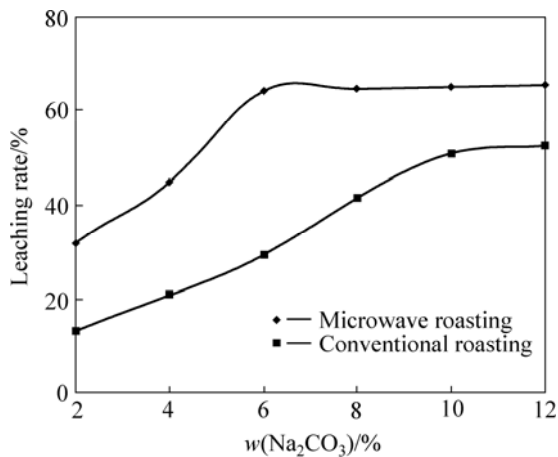


图3 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量对 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率的影响

Fig.3 Effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> amount on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leaching rate

由图 3 可以看出, 微波焙烧时, 当 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的用量为矿样质量的 6% 时, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的浸出率最高达到 64.1%。常规焙烧时, 要使 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸出率达到 50.0% 以上, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量则需要超过 10.0%。

## 2.2 微波焙烧改善石煤提钒的机理探讨

### 2.2.1 矿样粒度的变化

研究表明, 在微波场中, 半导体型的矿物和化合物比绝缘体型的更能有效地吸收微波; 过渡键型矿物和化合物吸收微波的能力大于纯共价键和纯离子键的矿物和化合物<sup>[17]</sup>。在微波辐照下, 单位体积介质能转化的能量, 即比例因子。由于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的比例因子为 0.71, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的为 1.23, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的为 0.21, 因此, 单位体积的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所能转化的能量比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多, 即在微波辐射下 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 升温比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 快。由于石煤矿样中的 SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等元素在微波场中升温很慢或基本上不升温, 而 C、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等升温速率较大, 所以矿物各组分在微波场中因热膨胀系数不同而在晶格间产生应力, 从而致使矿物颗粒的龟裂。

取 0.074~0.500 mm 粒级矿样 1 000 g, 将这种矿样分别用微波和常规加热焙烧。在 700 °C 下焙烧 120 min, 对焙烧熟料进行粒度变化与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分布变化的分析, 结果如表 3 和表 4 所列。

表 3 微波焙烧后矿样粒度变化与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的分布

Table 3 Analysis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in different size fraction of microwave roasted sample

Grain size/mm	Size fraction /%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grade/%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recovery/%
≥0.074	89.4	0.79	66.7
<0.074	10.6	3.32	33.3

表 4 常规焙烧后矿样粒度变化与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的分布

Table 4 Analysis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in different size fraction of conventional roasted sample

Grain size/mm	Size fraction /%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grade/%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> recovery /%
≥0.074	98.4	1.05	98.4
<0.074	1.6	1.06	1.6

由表 3 和表 4 可知, 传统的加热焙烧方法对矿样粒度基本无影响, 而微波焙烧后, 矿样中有 10% 左右的矿粒爆裂。根据小于 0.074 mm 粒级中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的品位和回收率可以看出, 能够产生爆裂的部分, 其中包括含钒的矿粒。这可以说明, 石煤矿样中的钒矿物在微波场中因吸收微波而温度迅速上升, 而钒矿物周边脉石在微波中升温较慢。因温度升高后的钒矿物体积膨胀, 致使矿粒产生龟裂, 由此提出微波焙烧过程石煤矿粒裂解模型, 如图 4 所示。

图 4 中的模型 1 为未经微波辐射的矿粒模型, 外层为硅酸盐、黏土等惰性脉石矿物, 中间核心为钒、铁

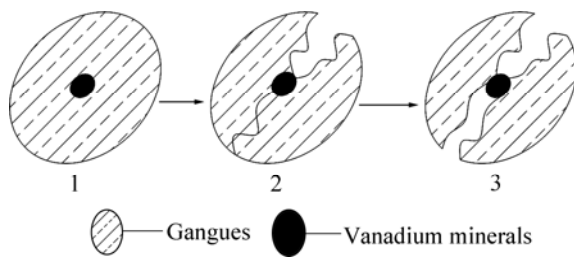


图4 微波焙烧过程石煤矿粒裂解模型

Fig.4 Disruption model of sample in microwave roasting process

等高活性矿物——微波吸收体。在微波场中, 惰性矿物不被微波加热, 而高活性矿物迅速被加热, 产生膨胀作用, 致使外层破裂, 如图4中的模型2。当核心部位的高活性矿物膨胀到一定的程度后, 就会出现图中模型3的变化, 外层惰性矿物完全裂解, 钒矿物暴露出来, 便于与添加剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应, 形成可溶性  $\text{NaVO}_3$ 。图4的模型虽然只是基于实验结果的一种推测, 但可以较好地解释微波焙烧比常规焙烧更有利于  $\text{V}_2\text{O}_5$  浸出的原因。

微波焙烧过程中, 影响石煤中钒浸出率的因素是多方面的, 其中焙烧温度、焙烧时间、添加剂与矿样比对钒浸出率影响较大; 经微波处理后, 矿物组分间热膨胀系数不同而致使矿样颗粒的龟裂, 增大了矿样的比表面积, 使  $\text{V}_2\text{O}_5$  与添加剂( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )反应, 形成可溶性  $\text{NaVO}_3$ 。

### 3 结论

1) 微波焙烧温度可以比传统焙烧低, 且焙烧时间比常规焙烧时间短, 焙烧温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 焙烧  $60\text{ min}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  浸出率能达到  $64.1\%$ 。

2) 利用微波对矿样辐射处理  $60\text{ min}$ , 小于  $0.074\text{ mm}$  粒级的比例明显增大, 提高了  $10.0\%$  左右; 钒矿物在吸收微波后膨胀, 能使矿物中的钒更充分地解离出来。

### REFERENCES

[1] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16–20.  
BIN Zhi-yong. Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of the  $\text{V}_2\text{O}_5$ [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(1): 16–20.

[2] 范必威, 林海玲. 方山口石煤提钒焙烧工艺研究[J]. 湿法冶

金, 2006, 20(6): 79–83.

FAN Bi-wei, LIN Hai-lin. Effects of roasting process on extraction of vanadium from stone coal at fangshankou[J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 20(6): 79–83.

- [3] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Processing of vanadium: a review[J]. Minerals Engineering, 2003(16): 793–805.
- [4] 刘公召, 隋智通. 焙烧HDS失活催化剂提取钒的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 1065–1068.  
LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong. Kinetics of roasting HDS spent catalyst for recovery vanadium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2002, 12(5): 1065–1068.
- [5] 龚荣洲, 岑况. 攀枝花钒钛磁铁矿主要成矿元素地球化学特征的能量因子[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 905–908.  
GONG Rong-zhou, CEN Kuang. Panzhihua vanadic titanomagnetite ore deposit and their geochemical characterization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2000, 10(6): 905–908.
- [6] 傅立, 苏鹏. 复合焙烧添加剂从石煤中提取钒的研究[J]. 广西民族学院学报, 2006, 12(2): 105–107.  
FU Yi, SU Peng. Research on extraction of vanadium from rock coal used composite additives baked[J]. Journal of Guangxi University for Nationalities, 2006, 12(2): 105–107.
- [7] 郑祥明, 田学达, 张小云, 石华, 邓益强. 湿法提取石煤中钒的新工艺研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2003, 25(1): 43–45.  
ZHENG Xiang-ming, TIAN Xue-da, ZHANG Xiao-yun, SHI Hua, DENG Yi-qiang. Extraction of vanadium pentoxide from stone coal with a wet chemical separation method[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2003, 25(1): 43–45.
- [8] 席增宏, 覃向民, 赵景富. 钠化焙烧钒渣提钒工艺中焙烧温度的控制[J]. 铁合金, 2005, 4: 19–20.  
XI Zeng-hong, TAN Xiang-min, ZHAO Jing-fu. The temperature control in the technology of roasting vanadium slag with sodium[J]. Ferro-alloys, 2005, 4: 19–20.
- [9] 张小云, 田学达. 石煤提钒湿法工艺的动力学研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2005, 27(2): 104–107.  
ZHANG Xiao-yun, TIAN Xue-da. Leaching kinetics of extraction of vanadium pentoxide from stone coal[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2005, 27(2): 104–107.
- [10] 漆明鉴. 从石煤提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1–10.  
QI Ming-jian. The status and prospects of vanadium leaching from stone coal[J]. Hydrometallurgy of China, 1999, 72(4): 1–10.
- [11] 佟志芳, 毕诗文, 杨毅宏. 微波加热在冶金领域中应用研究现状[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(2): 117–120.  
TONG Zhi-fang, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. Present situation of study on microwave heating application in metallurgy[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2004, 3(2): 117–120.

- [12] 彭金辉, 刘纯鹏. 微波场中矿物及其化合物的升温特性[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 50-51.  
PENG Jin-hui, LIU Chun-peng. Characteristics of temperature increase of minerals and compounds in microwave field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 1997, 7(3): 50-51.
- [13] 蔡卫权, 李会泉, 张 懿. 微波技术在冶金中的应用[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2): 228-232.  
CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Recent development of microwave radiation application in metallurgical processes[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(2): 228-232.
- [14] 郝金玉, 韩 伟, 邓 修. 新鲜银杏叶经微波辅助提取后微观结构的变化[J]. 中草药, 2002, 33(8): 739-781.  
Hao Jin-yu, Han Wei, Deng Xiu. Changes of ultrastructure of fresh leaves of Ginkgo biloba after microwave assisted ex-traction[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2002, 33(8): 739-781.
- [15] 魏 莉, 贾 微. 难浸金矿石预处理新工艺—微波焙烧[J]. 黄金, 2003, 12(24): 29-31.  
WEI Li, JIA Wei. A new pretreatment technology of refractory gold ore—microwave roast[J]. Gold, 2003, 12(24): 29-31.
- [16] 周 健, 程吉平, 袁润章, 等. 微波烧结WC-Co细晶硬质合金的工艺与性能[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 464-468.  
ZHOU Jian, CHENG Ji-ping, YUAN Run-hang, et al. Property and technology of WC-Co fine grain cemented carbide in microwave sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 1999, 9(3): 464-468.
- [17] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科技出版社, 1999.  
JIN Qin-han. Microwave chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1999.

(编辑 何学锋)