

# 高硅低钙钒矿的钙化焙烧过程

邹晓勇<sup>1</sup>, 彭清静<sup>1</sup>, 欧阳玉祝<sup>1</sup>, 田仁国<sup>2</sup>

(1. 吉首大学化工研究所, 湖南 吉首 416000; 2. 湖南省湘西建材化工总厂, 湖南 吉首 416000)

**摘要:** 研究了高硅低钙钒矿钙化焙烧钙化物的最佳添加量与矿石组成的关系, 首次提出了钙化焙烧的配料公式, 并对焙烧机理进行了探讨, 认为矿石中的钒经钙化焙烧后, 主要以硅钒酸钙的形式存在。

**关键词:** 硅质钒矿; 钙化焙烧; 硅钒酸钙; 五氧化二钒

中图分类号: TQ135.1<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)02-0189-04

## 1 前言

含钒页岩(俗称石煤)是我国特有的矿种, 探明储量为  $6.188 \times 10^{10}$  t, 其  $V_2O_5$  品位多在 0.3%~1.0% 之间, 总储量以  $V_2O_5$  计约为  $1.18 \times 10^8$  t, 占我国矿石中钒总储量的 87%, 是钒的重要资源<sup>[1]</sup>。含钒页岩大多属于高硅低钙钒矿, 我国自 70 年代开始用其提钒生产五氧化二钒的工业生产, 焙烧过程沿用钒钛磁铁矿提钒的钠化法<sup>[2,3]</sup>, 但三废污染严重, 因矿石中的钒含量很低, 每吨  $V_2O_5$  的工业氯化钠单耗为 10~28 t, 经济效益低下。90 年代以后, 一些企业采用了无盐氧化焙烧工艺, 焙烧时不加任何添加剂, 消除了废气污染, 但存在焙烧浸出率低(典型值为 45%)的缺陷<sup>[4]</sup>。钙化焙烧可消除空气污染, 生产成本可明显降低, 而且可以避免钠盐添加剂引起的沉钒过程起泡冒槽现象<sup>[5]</sup>, 但对焙烧过程的研究不够充分, 某些观点<sup>[6]</sup>值得商榷。本文针对高硅低钙钒矿的特点, 研究影响钙化焙烧的主要因素, 对钙化物的最佳添加量与矿石组成的关系进行了探讨, 首次提出了钙化焙烧的配料公式。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

实验用矿石采自湖南省古丈-吉首-凤凰矿带, 类型为泥炭质硅质石煤, 属于高熔点、低热量的中等变质程度的劣质腐泥无烟煤, 矿石经手选, 发热量为 3 300~5 800 kJ/kg, 平均 3 800 kJ/kg, No.1 矿样的组成见表 1, 其它矿样的钒钙含量见表 2。

表 1 钒矿(No.1)元素组成

Table 1 Chemical composition of vanadium ore No.1

Composition	$V_2O_5$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	Ca	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	Ba	Pb	Ti	Cu	Cr
Content (%)	1.73	77.2	4.51	4.80	1.20	0.594	0.70	0.10	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05

表 2 矿 No.2~5 的钒钙含量

Table 2 Vanadium and calcium content of ores No.2~5

Sample	No.2	No.3	No.4	No.5	Sample	No.2	No.3	No.4	No.5
$V_2O_5$ (%)	1.58	0.93	4.50	1.74	Ca (%)	0.80	0.45	3.20	1.60

### 2.2 实验方法

将矿石用制样机粉碎, 然后通过分样筛筛分使粒度符合要求, 将钒添加剂按要求用量加入矿粉中并混合碾磨均匀, 再用滚球法制成  $\phi 8\sim 10$  mm 的小球, 在 105°C 下烘干备用。焙烧过程在高温

箱式炉中进行,达到指定温度后加入物料,炉门开启一定程度以利空气进入,温度通过控温器控制.焙烧效果通过测定焙烧料总钒量和焙烧料在 $[H^+]=0.102\text{ mol/L}$ 的稀硫酸中的溶解钒量计算浸出率来表示,分析方法为硫酸亚铁铵氧化还原法.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 影响焙烧过程的因素

影响焙烧过程的因素是温度、矿石粒度、焙烧时间和钙化物的添加量,温度、矿石粒度和焙烧时间对焙烧过程的影响分别见图1,2和表3.图1说明温度低反应速度小,而温度过高达到矿石的熔点后,物料表面熔结,阻碍氧气的扩散,导致浸出率急剧降低,适宜的温度为 $900^\circ\text{C}$ 左右.图2说明浸出率随着焙烧时间加长而增大,适宜的时间为60 min.表3说明矿石粉碎粒度小有利于焙烧过程,这是因为小颗粒有利于扩散,而且能使添加的钙化物与矿石更充分地混合接触反应,但是这种影响随着粒度的减小而逐渐减弱,适宜的粒度为 $0.154\sim 0.180\text{ mm}$ (80~100目).这3个因素的影响规律与工业上目前普遍采用的钠化法和无盐氧化焙烧法类似<sup>[2-4]</sup>,钙化焙烧过程的主要问题是确定钙化物添加量.

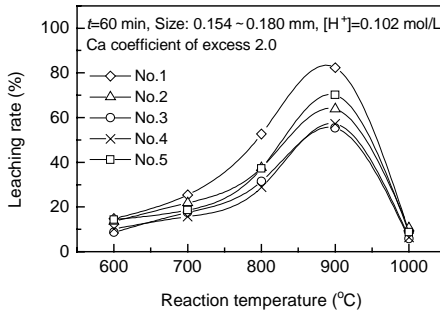


图1 焙烧温度对浸出率的影响  
Fig.1 Effect of temperature on roasted leaching rate

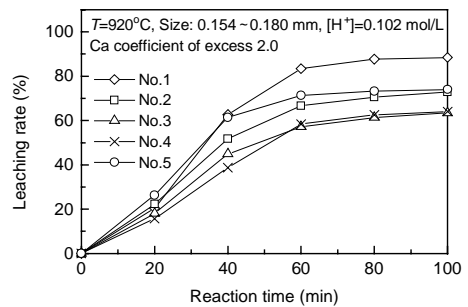


图2 焙烧时间对浸出率的影响  
Fig.2 Effect of reaction time on roasted leaching rate

表3 粒度对焙烧浸出率的影响  
Table 3 Effect of size on roasted leaching rate

Sample	Size of ore (mm)					
	2.00~0.90	0.900~0.355	0.355~0.180	0.180~0.154	0.154~0.125	0.125~0.100
No.1	0.613	0.721	0.805	0.834	0.862	0.859
No.2	0.428	0.546	0.623	0.666	0.675	0.694
No.3	0.424	0.479	0.535	0.572	0.577	0.590
No.4	0.387	0.462	0.551	0.584	0.587	0.603
No.5	0.506	0.610	0.676	0.714	0.728	0.726

Experimental conditions:  $T=920^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{ min}$ , Ca coefficient of excess 2.0.

#### 3.2 钒钙结合形态和钙的理论添加量的分析

含钒页岩中的钒焙烧后主要以硅钒酸钙和钙钛氧化物的形式存在,其中钒置换钙钛氧化物中的部分钛进入晶格中<sup>[1]</sup>,分子式为: $(\text{Ca}_{3.02},\text{Mn}_{0.01})_{3.03}(\text{Ti}_{1.36},\text{V}_{0.37},\text{Fe}_{0.23},\text{Cr}_{0.06},\text{Mg}_{0.01},\text{Si}_{0.09})_{2.12}\text{O}_7$ ,该矿物中 $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量为9.78%,钛含量很低(0.02%),据测算<sup>[1]</sup>,进入该矿物中的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为0.01%,占石煤中 $\text{V}_2\text{O}_5$ 总量的0.64%,不是提钒的主要对象.硅钒酸钙的分子式为: $(\text{Ca}_{5.97},\text{Fe}_{0.03},\text{Mg}_{0.02})_{6.02}[(\text{Si}_{1.02}\text{O}_4)|(\text{V}_{0.96},\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4)_2]$ ,该矿物的化学性质不稳定,在很弱的酸性介质中能迅速溶解. $\text{V}_2\text{O}_5$ 含量为31.99%,

是石煤高温焙烧后钒的主要存在形式，也是最有利于钒提取的矿物存在形式。根据硅钒酸钙的化学组成，各元素的质量比为 $V_2O_5:Ca:Si:Fe:Mg:Ti=1:1.37:0.163:0.00958:0.00278:0.0219$ 。与表1比较，钙含量严重不足，这也是低钙钒矿无盐焙烧转化率过低的根本原因。矿石的含钙量不同，所需加入的钙应该不同，根据 $V_2O_5:Ca=1:1.37$ (质量比)的理论要求，减去矿石本身含有的钙，得到应该添加的Ca的理论值。矿石在高温下还将产生硅酸三钙( $Ca_3SiO_5$ )，硅酸三钙结晶较晚，其形状受空间限制，自形性差，一般呈不规则粒状填充于其它矿物格架之间，并包裹其它矿物，在弱酸中的溶解性差，导致钒的损失。因此钙的添加量应该适当，避免反应末期生成硅酸三钙包裹钒，导致钒的回收率降低。

### 3.3 含钙添加剂添加量与浸出率的关系

考虑钙添加剂的无污染性和经济因素，研究中选用石灰( $CaO$ )，石灰的化学活性较石灰石强，有一定的溶解性，有利于在滚球喷入水的作用下在矿物中扩散迁移。根据Ca的理论添加值，再按不同的过量系数添加石灰，研究浸出率的变化情况，实验结果见图3。

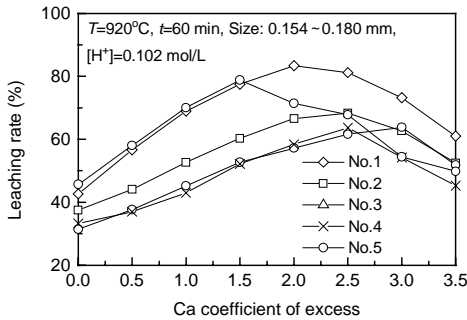


图3 钙添加量与焙烧浸出率的关系  
Fig.3 Effect of Ca coefficient of excess on roasted leaching rate

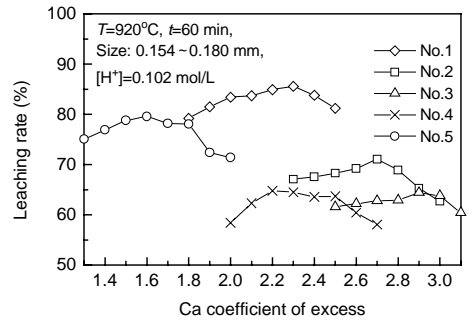


图4 钙过量系数对焙烧浸出率的影响  
Fig.4 Effect of Ca coefficient of excess on roasted leaching rate

随着过量系数的增大，浸出率达到最大值，之后浸出率降低，这与前面的分析吻合，说明钒添加过多，生成硅酸三钙包裹钒，导致在弱酸中的浸出率降低。焙烧料在 $[H^+]=0.102\text{ mol/L}$ 的稀酸中能够浸出，证实了钒在高温焙烧后主要是以硅钒酸钙形式存在，说明文献<sup>[6]</sup>提出的钒是以难溶的偏钒酸钙 $[Ca(VO_3)_2]$ 的形式存在和只能采用碳酸化浸出的观点是不严谨的。图3还说明不同矿点的矿样添加钙的最佳过量系数不同，为得到最佳数据，以图3为基础，进一步作了实验，矿样No.1~5的最佳钙过量系数分别为2.3, 2.7, 2.9, 2.2和1.6，实验结果见图4。

### 3.4 钙钒比与添加钙的最佳过量系数的关系

不同矿样的添加钙的最佳过量系数的范围较大(1.6~2.9)，这与矿石的组成有直接的关系，通过对数据进行分析发现，矿石的钙钒比( $Ca:V_2O_5=$

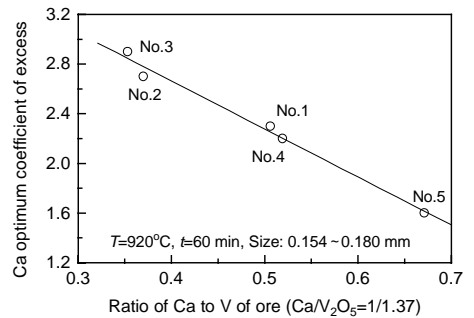


图5 钙钒比与添加钙最佳过量系数的关系  
Fig.5 Relationship of ratio of Ca to V of ore vs. Ca optimum coefficient of excess

1:1.37, 质量比)与添加钙的最佳过量系数呈直线关系，结果见图5，该直线的数学式为

$$f = 4.2 - 3.84k,$$

式中  $f$  为添加钙(Ca)的最佳过量系数,  $k$  为矿石中的钙钒质量比. 直线的相关系数为 0.994. 该式说明矿石中的钙含量相对越低, 所需添加的钙的过量系数越大, 这种变化是很显著的.

### 3.5 钙化焙烧的配料式

根据矿石的钒钙含量, 由上式可确定添加石灰的最佳过量系数, 再进一步确定石灰的添加量, 每吨钒矿中所需添加的石灰量(吨)为

$$1.37(v - c/1.37)(4.2 - 3.84k)56/40,$$

而  $k = c/1.37v$ , 则上式为

$$3.92c^2/v - 11.3c + 8.06v,$$

式中  $v$  为矿石中的  $V_2O_5$  含量(%),  $c$  矿石中的 Ca 含量(%).

## 4 结论

石灰添加剂在焙烧过程中不产生污染性气体, 消除了氯化钠焙烧工艺的含氯废气污染问题, 转化率较无盐焙烧大幅度提高, 该技术具有较好的技术指标和环境效益. 矿石中的钒经钙化焙烧后, 主要以硅钒酸钙的形式存在, 有利于钒的弱酸浸出, 本文中提出的配料公式对工业生产具有一定的指导意义, 适宜的焙烧温度为 900~920°C, 时间为 60 min, 矿石粉碎粒度为 0.154~0.18 mm.

### 参考文献:

- [1] 《有色金属提取冶金手册》编委会. 有色金属提取冶金手册·稀有高熔点金属(下) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 326-331.
- [2] 符迈群. 石煤提钒 [J]. 钒钛, 1992, (5): 12-14.
- [3] 贺洛夫. 从石煤提取五氧化二钒 [J]. 无机盐工业, 1994, 26(6): 39-40.
- [4] 邹晓勇, 欧阳玉祝, 章爱华, 等. 石煤钒矿无盐焙烧过程和设备的研究 [J]. 无机盐工业, 2000, 32(1): 32-34.
- [5] 王金超, 管英富, 曾志勇. 沉钒液泡沫的消除 [J]. 化工冶金, 2000, 21(2): 171-175.
- [6] 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化焙烧提钒新工艺 [J]. 化学世界, 2000, 41(6): 290-292.

## Research on the Roasting Process with Calcium Compounds for Silica Based Vanadium Ore

ZOU Xiao-yong<sup>1</sup>, PENG Qing-jing<sup>1</sup>, OUYANG Yu-zhu<sup>1</sup>, TIAN Ren-guo<sup>2</sup>

(1. Inst. Chem. Eng. Res., Jishou Univ.;

2. Hunan Xiangxi Construction Material And Chem. Industry Main Works, Jishou, Hunan 416000, China)

**Abstract:** The relation of the optimum amount of additive with the composition of silica based vanadium ore roasted with calcium compounds for was studied. A calculating formula for the roasting load was proposed. The roasting mechanism was explored and it is believed that vanadium exists in the calcifying roasted ore mainly in form of calcium silicon vanadate.

**Key words:** silica based vanadium ore; roasting with calcium compounds; calcium silicon vanadate; vanadium pentoxide