



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

石煤提钒焙烧与浸出 过程机理

ROASTING AND LEACHING MECHANISM
FROM STONE ORE

VANADIUM EXTRACTION

何东升 冯其明 著

He Dongsheng Feng Qiming



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

石煤提钒焙烧与浸出过程机理

ROASTING AND LEACHING MECHANISM IN PROCESS OF
VANADIUM EXTRACTION FROM STONE ORE

何东升 冯其明 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

内容简介

Introduction

含钒石煤是一种独特的钒矿资源,其合理开发利用越来越引起人们的重视。本书介绍了石煤资源的概况及石煤提钒的工艺发展历程,分析了石煤提钒研究中存在的薄弱环节。重点介绍了石煤中的主要含钒矿物——伊利石在焙烧过程中的晶体结构变化规律及其溶解行为,对石煤氧化焙烧过程热力学、钒价态变化规律进行了探讨,对石煤焙烧渣酸浸过程进行了热力学分析,并探讨了焙烧渣酸浸过程机理。

本书可以作为从事石煤提钒科技人员的参考书,也可以作为矿物加工工程、湿法冶金、应用化学等专业师生及厂矿企业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石煤提钒焙烧与浸出过程机理/何东升,冯其明著.

—长沙:中南大学出版社,2016.1

ISBN 978-7-5487-2308-0

I. 石... II. ①何... ②冯... III. ①石煤-提钒-焙烧②石煤-提钒-浸出 IV. TF841.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 129479 号

石煤提钒焙烧与浸出过程机理

SHIMEI TIFAN BEISHAO YU JINCHU GUOCHENG JILI

何东升 冯其明 著

□责任编辑 陈 澍

□责任印制 易红卫

□出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

□印 装 长沙超峰印刷有限公司

□开 本 720×1000 1/16 □印张 8.75 □字数 173 千字

□版 次 2016 年 1 月第 1 版 □印次 2016 年 1 月第 1 次印刷

□书 号 ISBN 978-7-5487-2308-0

□定 价 45.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

作者简介

About the Author

何东升，男，1980 年出生，副教授，硕士生导师，现任武汉工程大学资源与土木工程学院副院长。2009 年毕业于中南大学资源加工与生物工程学院矿物加工工程专业，获博士学位。主要从事矿物分选理论与工艺、石煤提钒、再生资源循环利用等方面的研究。在国内外发表学术论文 30 余篇，获授权发明专利 6 项，入选湖北省新世纪高层次人才工程第三层次人选。

冯其明 男，1962 年出生，中南大学教授、博士生导师，国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目首席科学家。主要研究方向：硫化矿浮选电化学、复杂细粒矿分选新技术、化学提取及矿物材料加工技术、环境工程。出版著作 3 部，发表论文 200 余篇，获授权发明专利 20 余项。获国家科技进步奖 2 项、省部级科技奖 10 项。获得“全国青年科技标兵”“中国青年科技奖”“新世纪百千万人才工程”等多项表彰。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速,产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

钒是一种重要的战略资源,广泛地应用于钢铁、有色及化工的原材料生产。加强钒资源高效开发利用,促进钒产业可持续发展,对我国工业发展和国防建设具有重要意义。我国钒资源主要有钒钛磁铁矿和含钒石煤。含钒石煤是一种低品位钒矿,其所含钒储量与其他钒矿资源总储量相当。随着钒电池行业的快速发展,钒产品消费需求大幅度增加,必然会促进石煤提钒行业的发展。

经过 50 余年的发展,石煤提钒技术得到很大发展。在广大科研人员的共同努力下,针对不同类型的含钒石煤,开发出多种高效提钒新工艺,解决了石煤提钒的一些难题。在工艺开发方面,越来越注重资源综合利用与环境保护,例如利用石煤的热值发电、提钒过程中回收铝和硅、浸出渣制砖等;也更加注重选冶技术联合,初步形成了一批选-冶结合的提钒工艺。在石煤提钒设备研发方面,研制出了专门的焙烧和浸出设备,提升了工艺指标。部分石煤提钒新技术已在生产现场获得应用,实现了我国石煤提钒技术的整体进步。

同时,人们围绕石煤提钒的关键技术问题,开展了深入的理论研究,形成了一批有重要价值的研究成果,拓展和完善了石煤提钒的基础理论。但是,与石煤提钒工艺发展相比,理论研究还远远落后。本书作者长期致力于石煤提钒领域的研究工作,在工作中积累经验,在总结同行工作成果的基础上,编写了本书。希望通过本书,介绍作者在此方面的相关研究工作,供同仁参考。

焙烧和浸出是石煤提钒的关键环节。全书介绍了石煤氧化焙烧、焙烧渣酸浸的相关理论,主要包括石煤中含钒矿物——伊利石在焙烧过程中的晶体结构变化规律及其溶解行为、石煤氧化焙

烧过程热力学、焙烧过程钒价态转化规律、焙烧渣酸浸过程机理等内容。

本书得到国家十二五科技支撑计划项目(2012BAB07B03)资助,由何东升、冯其明合著,并由何东升修改、审定。

本书引用了国内外相关文献资料,谨向有关作者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,本书缺点与不足在所难免,请读者批评指正。

作者

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钒资源现状	1
1.2.1 钒的性质	1
1.2.2 钒的应用	2
1.2.3 世界钒资源	3
1.2.4 我国钒资源	4
1.3 钒工业现状	5
1.3.1 世界钒工业概述	5
1.3.2 我国钒工业现状	7
1.3.3 我国钒工业的机遇与挑战	8
1.4 石煤提钒	8
1.4.1 石煤概述	8
1.4.2 钒在石煤中的赋存状态	10
1.4.3 石煤提钒工艺	11
1.4.4 石煤提钒技术关键问题	16
1.5 焙烧和浸出理论研究现状	18
1.5.1 钠化焙烧过程中钒价态变化	18
1.5.2 氯化钠在焙烧过程中的作用	18
1.5.3 钠化焙烧过程相变机理	19
1.5.4 浸出机理	19
1.6 本书研究的内容	20
第2章 焙烧对伊利石晶体结构及溶解行为的影响	21
2.1 引言	21
2.2 试验过程	21

2.2.1	伊利石试样	21
2.2.2	伊利石浸出	22
2.3	焙烧对伊利石晶体结构的影响	22
2.3.1	伊利石晶体结构	22
2.3.2	伊利石 TG - DSC 分析	23
2.3.3	伊利石焙烧样 FTIR 分析	24
2.3.4	伊利石焙烧样 XRD 分析	29
2.4	焙烧对伊利石在硫酸中溶解行为的影响	33
2.4.1	伊利石中 Al、K 和 Si 的溶出	34
2.4.2	伊利石焙烧样中 Al、K 和 Si 的溶出	35
2.4.3	焙烧对 Al、K 和 Si 溶出的影响	37
2.5	本章小结	39
第3章	石煤氧化焙烧过程研究	41
3.1	引言	41
3.2	石煤焙烧过程热力学分析	41
3.2.1	吉布斯自由能 - 温度关系式计算方法	41
3.2.2	热力学分析	43
3.3	石煤焙烧过程中物相与孔隙结构变化	48
3.3.1	TG - DSC 分析	49
3.3.2	焙烧渣 XRD 分析	50
3.3.3	焙烧渣 SEM 分析	55
3.3.4	焙烧过程孔结构变化	61
3.4	焙烧过程中钒价态的变化	71
3.4.1	钒在石煤中赋存价态	71
3.4.2	石煤中钒氧化动力学	71
3.4.3	焙烧温度对钒氧化的影响	72
3.4.4	焙烧时间对钒氧化的影响	74
3.4.5	钒氧化与钒浸出的关系	75
3.5	本章小结	77
第4章	焙烧渣酸浸过程热力学分析	78
4.1	引言	78
4.2	钒溶液化学性质	78
4.2.1	钒溶解度	78

4.2.2 钒在水溶液中的聚集状态	81
4.2.3 钒 - 水体系电位 - pH 图	82
4.3 石英溶解反应	85
4.3.1 石英溶解度	85
4.3.2 石英 - 水体系浓度对数图	85
4.4 伊利石溶解反应	87
4.4.1 铝 - 水体系浓度对数图	87
4.4.2 铝 - 水体系电位 - pH 图	88
4.4.3 伊利石 - 水体系浓度对数图	89
4.4.4 标准平衡常数计算	90
4.5 高岭石溶解反应	91
4.5.1 浓度对数图	91
4.5.2 标准平衡常数计算	91
4.6 赤铁矿溶解反应	92
4.6.1 电位 - pH 图	92
4.6.2 标准平衡常数计算	93
4.7 本章小结	94
第 5 章 焙烧渣酸浸机理研究	96
5.1 引言	96
5.2 影响钒浸出的因素	96
5.2.1 H_2SO_4 浓度的影响	96
5.2.2 浸出温度的影响	97
5.2.3 浸出时间的影响	97
5.2.4 搅拌速度的影响	98
5.2.5 液固比的影响	98
5.3 浸出反应宏观动力学	100
5.3.1 动力学模型	100
5.3.2 表观活化能计算	103
5.3.3 浸出反应控制步骤	106
5.4 铝、钒浸出行为相关性	107
5.5 浸出过程矿物物相变化	110
5.6 钒浸出过程	112
5.7 本章小结	114
参考文献	115

第 1 章 绪 论

1.1 引言

钒是一种重要的战略资源,广泛地应用于现代工业中,尤其是钢铁工业。钢铁工业中钒消耗量约占钒总消耗量的 85%。地球上钒资源丰富,分布广泛,但无单独可开采的富矿,多以低品位形式与其他矿物共生。目前,国外各国生产钒的主要原料是钒钛磁铁矿在冶炼过程中副产的钒渣,我国亦然。石煤是除钒钛磁铁矿外的另一种钒矿资源,在我国储量巨大。我国从 20 世纪 60 年代开始进行石煤提钒的相关研究和生产,经过 50 余年的发展,石煤提钒技术得到较大发展,但总体来说,技术上仍未取得关键性突破,资源综合利用率偏低。实现石煤资源中钒的高效提取,对于促进我国石煤资源的综合利用和我国钒工业的发展均具有重要意义。

1.2 钒资源现状

1.2.1 钒的性质

钒是一种过渡元素,位于第 4 周期第 V 副族(VB 族)。其原子序数为 23,原子量为 50.9415,熔点为 1887℃,沸点为 3377℃,密度为 6.11 g/cm³。纯钒呈现为闪亮的白色,质地坚硬,为体心立方结构,晶格系数为 0.3024 nm。钒熔点较高,与同一副族的铌和钽同属于稀有高熔点金属^[1]。

钒属于 d 区元素,钒原子的价电子结构为 3d³4s²,5 个价电子都可以参加成键。钒的化学性质主要由未充满的最外层和次外层电子结构所决定,依据失去电子数的不同,钒具有可变的氧化数,能生成 +2、+3、+4、+5 氧化态的化合物。其中最高氧化态为 +5 时相当于 d⁰的结构,故五价钒的化合物较稳定。五价钒的化合物具有氧化性,低价钒则具有还原性,且价态越低还原性越强^[2]。

钒可与氧形成多种氧化物,主要的氧化物有 VO、V₂O₃、V₂O₄和 V₂O₅,其中 VO、V₂O₃和 V₂O₄均可由 V₂O₅与 C、CO 或 SO₂等还原剂作用制得。VO 在空气中

不稳定,容易氧化为 V_2O_3 ; V_2O_3 和 V_2O_4 均可在空气中被氧化。 VO 不溶于水,可溶于稀酸形成钒盐溶液; V_2O_3 不溶于水和碱,但可溶于酸生成钒盐; V_2O_4 亦不溶于水,但可溶于酸和碱,溶于酸生成钒氧基离子 VO^{2+} ,溶于碱则生成亚钒酸盐。 V_2O_5 为两性化合物,以酸性为主,微溶于水,易溶于强碱溶液中生成钒酸盐。

1.2.2 钒的应用

钒以金属钒、钒化合物和钒合金的形式被广泛地应用于经济生产建设的各个领域。

1. 在钢铁工业中的应用

自 20 世纪 60 年代以来,钒在钢铁工业中的应用急剧增加,到 1988 年已占钒消耗量的 85%。钒在钢铁方面的消耗比例为:碳素钢占 20%,高强度低合金钢占 25%,合金钢占 20%,工具钢占 15%^[3]。钒加入钢中,可使钢具有特殊的属性,可改善钢的强度、韧性、耐磨性和耐蚀性等性能,由此可获得各种高性能的钢材。具有特殊性能的钒钢可广泛应用于输油(气)管道、建筑、桥梁、钢轨和压力容器等工程建设中^[4]。

2. 在合金中的应用

钒在合金中的应用主要体现在钛基合金上,譬如生产 $Ti-6Al-4V$ 、 $Ti-6Al-6V-2Sn$ 和 $Ti-8Al-1V-Mo$ 等合金。 $Ti-6Al-4V$ 合金是用于制造飞机和火箭的优良高温结构材料,该种合金产量占有所有钛基钒合金产量的 50% 以上。另外,钒可用于磁性材料、硬质合金、超导材料及核反应堆等领域^[5]。

3. 在化工中的应用

在化工中主要应用的钒制品有深加工产品 V_2O_5 (98% ~ 99.99%)、 NH_4VO_3 、 $NaVO_3$ 及 KVO_3 等。它们可用作催化剂、陶瓷着色剂、显影剂、干燥剂及生产高纯氧化钒或钒铁的原料^[6]。 V_2O_5 催化剂具有特殊的活性,其他元素难以代替,其使用寿命和催化活性都超过贵金属铂催化剂,并且对多数毒物具有稳定的性能,而且效率高、价格低廉,因此被广泛用作硫化铁矿生产硫酸的转化过程、有机合成工业、合成氨、石油裂化等的催化剂^[7]。

4. 在电池行业中的应用

钒在电池行业中,主要是用于钒电池的电解液中,钒在电解液中以全钒离子形式存在。钒电池与传统的固相蓄电池相比,具有浓差极化小、电池容量大且容易调整、寿命长、能耐受大电流充放、活性溶液可再生循环使用且不会产生污染环境的废弃物等优势^[8]。所以自问世以来在国内外受到广泛关注并得到快速发展。日本从 1985 年起开发研究用于电站调峰储能的钒电池系统,美国和澳大利亚经过多年的研究已实现了钒电池的工业化应用。

5. 其他应用

钒的氧化物可用于制造吸收紫外线和热射线的玻璃,这种玻璃具有防紫外线功能。钒可在陶瓷行业用作颜料,称作陶瓷颜料^[9]。钒的化合物可用于制药,长春医药集团曾开发一种含钒的新药,用于治疗糖尿病,该药优于常用的降糖药。钒可清除天然气中有毒的硫化氢和矿物燃料发电厂废水中有毒的氧化氮,也可用于处理汽车尾气中的氧化氮。

1.2.3 世界钒资源

钒在地壳中的丰度虽达到 $135 \mu\text{g/g}$,但钒在自然界分布相当分散,除极个别矿床(秘鲁的米纳拉格拉矿)外,一般都不会形成单独的矿床。钒主要是同铁、钛、铀、钼、铜、铅、锌、铝等金属矿共生,或与碳质矿、磷矿共生。在开采与加工这些矿石时,钒作为共生产品或副产品予以回收。

据美国 USGS 统计^[10],2015 年全球钒资源量已超 6300 万 t,全球钒储量约 1500 万 t,主要分布在中国、俄罗斯和南非,具体储量见表 1-1。

表 1-1 2015 年世界钒储量

国家	储量/万 t
中国	510
俄罗斯	500
南非	350
澳大利亚	180
美国	4.5
其他国家	—
合计	1544.5

由于钒的成矿条件非常复杂,所以含钒的矿物种类繁多,但具有工业开采价值的矿物却极少。依据储量大小和目前的技术水平,可用来生产钒的主要原料有:

1. 钒钛磁铁矿

钒钛磁铁矿是目前生产钒的主要资源,世界上钒产量的 88% 是从钒钛磁铁矿中获得的^[1]。该类矿在世界储量巨大,达 400 亿 t 以上,集中于俄罗斯、中国、美国、南非等国家。此外,芬兰、澳大利亚、挪威、加拿大等国家也有少量的钒钛磁铁矿^[11]。

2. 钒铀矿

美国科罗拉多高原钾钒铀矿是世界上主要的钒矿之一,分布在科罗拉多州、犹他州、亚利桑那州和新墨西哥州,钒铀矿是美国主要的钒生产来源。矿石中 UO_3 平均含量约为 0.2%, V_2O_5 含量为 0.7% ~ 1.5%。除美国外,澳大利亚和意大利亦有少量的钒铀矿^[12]。

3. 钒酸盐矿

南非、赞比亚、美国、墨西哥和阿根廷等国,均有钒酸盐矿分布,钒酸盐矿床主要与铅、铜、锌的硫化物共生,这类矿床规模较小,钒品位也较低。

4. 铝土矿

钒在铝土矿中含量较低,一般为 0.01% ~ 0.07%^[13]。铝土矿中的钒在用拜耳法生产氧化铝过程中进入铝酸钠溶液,因此可从溶液中回收钒。

5. 其他

这类原料主要有原油、油页岩、煤及沥青石等。钒在此类原料中含量较低,但经过燃烧后,钒在燃烧后的灰烬中得到富集,含量可大幅度提高,最高可达 40% 左右(以 V_2O_5 计)^[1]。此外,含钒的废催化剂也是宝贵的钒二次资源^[14]。

1.2.4 我国钒资源

我国是世界上钒资源储量最丰富的国家之一。关于钒储量的具体数据,由于统计方法和统计时间不同,相关报道在数据上虽有所差异,但经过换算后差异不大。我国的钒资源主要有两大类,一是钒钛磁铁矿,一是石煤。我国 V_2O_5 总储量约为 1.35 亿 t,石煤中的储量约为 1.18 亿 t,占总储量的 87%,其余分布在钒钛磁铁矿中^[1]。

1. 钒钛磁铁矿

我国的钒钛磁铁矿主要分布在四川攀枝花西昌地区、河北承德地区、陕西汉中地区、湖北郧阳、襄阳地区、广东兴宁及山西代县等地区。四川攀枝花西昌地区目前已探明的钒钛磁铁矿近 100 亿 t,远景储量达 300 亿 t。攀枝花钒钛磁铁矿中钒储量按 V_2O_5 计算近 1570 万 t,占全国钒钛磁铁矿中钒储量的 60% 以上,占世界的 11% 左右。河北承德钒钛磁铁矿探明储量亦达到近 80 亿 t,居国内第二位。我国钒钛磁铁矿中钒品位较低,攀枝花的钒钛磁铁矿的平均品位为 0.26% 左右^[15],承德低品位钒钛磁铁矿中 V_2O_5 品位为 0.15% ~ 0.25%^[16]。

2. 石煤

从岩石学角度看,石煤是一种黑色含碳的页岩。它是一种存在于震旦系、寒武系、志留系等古老地层中的一种晚元古代和早古生代煤,由低等菌藻类生物死亡后,在还原条件下堆积而成^[17]。石煤的主要特点是碳氢含量低、发热量低、灰分高、结构致密、比重大、着火点高,不易燃烧或难以完全燃烧、较硬、难磨。石煤中