

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.12.009

石煤钒矿酸浸提钒及酸浸液中和还原研究

高丽霞¹, 陈晓东², 戴子林^{1,3,4}, 吴长永^{1,3,4}, 张魁芳^{1,3,4},
洪秋阳^{1,3,4}, 吴海鹰^{1,3,4}

- 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;
- 广东省科学院 工业分析检测中心, 广州 510650;
- 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;
- 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广州 510650

摘要:开展石煤钒矿酸浸液的还原与中和不同先后顺序对钒损失及钒的还原程度的影响, 及对钒离子和铁离子的价态变化规律影响的研究, 为建立制备合格萃钒原液提供方法和理论指导。结果表明, 与石煤钒矿酸浸液先还原后中和过程对比, 先中和后还原过程的钒损失率小($<4\%$), 还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量一样, 因此选择先中和后还原工艺。先以碳酸钙中和, 控制中和终点 $\text{pH}=2.2\sim 2.3$; 再以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原, 1 L 酸浸液用量为 15.0~20.0 g, 中和还原后溶液 $\text{pH}=2.9\sim 3.0$ 。由此制备出最佳萃钒原液。通过研究钒矿酸浸液中和还原过程中铁和钒的价态变化可知, 无论酸浸液中和与还原二者先后顺序如何, 均可判断出铁和钒的还原程度及钒的损失程度, 1 L 酸浸液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 最佳用量均为 15~20 g, 可作为研究钒矿酸浸液中和还原过程的辅助手段。

关键词:石煤钒矿; 钒; 铁; 酸浸液; 中和; 还原

中图分类号:TF841.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)12-0064-10

Study on Acid Leaching of Vanadium from Stone Coal Ore and Neutralization and Reduction of Acid Leaching Solution

GAO Lixia¹, CHEN Xiaodong², DAI Zilin^{1,3,4}, WU Changyong^{1,3,4},
ZHANG Kuifang^{1,3,4}, HONG Qiuyang^{1,3,4}, WU Haiying^{1,3,4}

- Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
- Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
- State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
- Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The effects of different sequences of reduction and neutralization of vanadium acid leaching solution of stone coal on vanadium loss and reduction degree, as well as the valence state changes of vanadium ion and iron ion were studied to provide methods and theoretical guidance for the preparation of qualified vanadium extraction solution. The results show that compared with the first reduction and then

收稿日期:2024-07-31

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909702);广东省科学院专项资金项目(2022GDASZH-2022010104)

作者简介:高丽霞(1976-),女,满族,博士,高级工程师;通信作者:陈晓东(1980-),男,硕士,高级工程师

neutralization process of vanadium acid-leaching solution of stone coal, the vanadium loss rate of the first neutralization and then reduction process is small ($<4\%$), and the amount of reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is the same, so the first neutralization and then reduction process was chosen. First, neutralize with calcium carbonate and control the neutralization endpoint pH value from 2.2 to 2.3, then reduced by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ with the amount of 15.0–20.0 g for one liter acid leaching solution, and the pH value of the solution after neutralization and reduction is from 2.9 to 3.0. Thus, the best vanadium extract was prepared. By studying the valence changes of iron and vanadium during the neutralization and reduction process of vanadium acid leaching solution, it can be seen that the reduction degree of iron and vanadium and the loss degree of vanadium can be judged regardless of the sequence of neutralization and reduction of vanadium acid leaching solution. The optimal dosage of one liter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is 15–20 g, which can be used as an auxiliary means to study the neutralization and reduction process of vanadium acid leaching.

Key words: stone coal vanadium ore; vanadium; iron; acid leaching solution; neutralization; reduction

钒是一种重要的战略资源,在国民经济中占有重要地位^[1]。我国是全球钒矿储量最大的国家,同时也是全球钒矿最大的生产、消费国^[2]。中国产钒的主要来源有钒钛磁铁矿和石煤。石煤是我国的特色原料,该资源形式在中国以外很少,石煤钒矿的含钒量与世界非石煤钒矿资源总储量相当^[3]。石煤可开采储量大于钒钛磁铁矿,因此,以石煤为原料生产钒制品在中国具有良好的发展前景。

目前国内研究石煤钒矿提钒的主要研究单位有:武汉科技大学^[4-7]、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所戴子林团队^[8-12]、长沙矿冶研究院有限责任公司^[13-14]、昆明理工大学^[15-17]、西北有色地质研究院有限公司^[18-20]等。

广东省科学院资源利用与稀土开发研究所戴子林团队(也就是本研究团队)在石煤钒矿全湿法清洁提钒方面取得了一系列创新性成果^[21-25],并实现了工业应用。本研究团队采用以硫酸为浸出剂,并加入少量助浸剂对石煤钒矿进行湿法浸出,取得了较高的钒浸出率。钒矿酸浸液经过还原中和后制备萃原液,再采用溶剂萃取法从中提取钒。但对于酸浸液还原中和的先后顺序对钒损失及钒的还原程度的影响以及制备合格萃钒原液的方法还无研究者报道;在酸浸液还原中和不同先后顺序过程中,钒离子和铁离子的价态变化规律也无研究者报道。因此,本文开展酸浸液的还原中和不同先后顺序对钒损失及钒还原程度的影响研究,建立制备合格萃钒原液的方法;研究石煤钒矿酸浸液还原中和不同先后顺序过程中,钒离子和铁离子的价态变化规律,为制备合格萃钒原液提供理论指导。

1 试验材料与方法

石煤钒矿:陕西某石煤钒矿。物相分析采用矿

物解离分析仪(FEI MLA650,美国 FEI)测定。

元素分析测试:总 V 浓度和总 Fe 浓度(ΣFe)采用 ULTIM A2 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 法国)测试。

不同价态铁的含量分析方法。 Fe^{2+} 浓度测定:取样品于三角瓶加 20 mL 硫磷混酸,加少量水,滴加指示剂 4~6 滴滴定至浅紫色为终点; Fe^{3+} 浓度= $\Sigma\text{Fe}-\text{Fe}^{2+}$ 浓度。

不同价态钒的含量分析方法。 V^{5+} 测定:取一定量的液体样品于锥形瓶中,以 N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂(V^{5+} 浓度小于 10 mg/L 的则使用二苯胺磺酸钠)为指示剂,以硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

钒浸出率=(浸出液中钒浓度×浸出液体积)/(矿物中钒含量×矿物投入量)

溶液中钒或铁回收率=(中和后溶液中钒或铁的浓度×中和后溶液体积)/(酸浸液中钒或铁的浓度×投入酸浸液的体积)

2 石煤钒矿工艺矿物学研究

2.1 钒物相分析结果

原矿多元素化学分析结果(质量分数,%): V_2O_5 0.91、Fe 1.53、 TiO_2 0.30、 SiO_2 71.77、 Na_2O 0.08、 K_2O 1.37、CaO 0.67、MgO 0.80、 Al_2O_3 5.90、C 10.80、S 0.72、P 0.21、固定碳 10.12。原矿钒物相分析结果(%):硅酸盐矿物中的钒 85.49、炭质中的钒 5.32、游离氧化物的钒 9.19。

2.2 原矿矿物组成

采用 MLA 矿物自动定量检测系统测定原矿矿物组成及含量,结果如表 1 所示。原矿中含钒矿物种类较多,包括钒云母、金云母、褐铁矿、金红石、蒙脱石、高岭石、电气石和黄钾铁矾;此外,石英及髓石

也含少量钒。

表1 原矿矿物定量检测结果

Table 1 The quantitative test results of stone coal vanadium ore /%

矿物	含量	矿物	含量	矿物	含量
钒云母	10.203	钠长石	0.252	磷灰石	0.601
含钒金云母	1.774	钡长石	0.008	绿铁矿	0.263
石英	55.758	钡冰长石	1.041	独居石	0.016
髓石	12.228	方解石	0.022	磷钇矿	0.014
含钒电气石	0.086	白云石	0.432	重晶石	0.605
含钒高岭石	0.900	菱锌矿	0.014	铅铁矾	0.024
含钒蒙脱石	1.401	铅矾	0.010	臭葱石	0.006
含钒褐铁矿	1.629	磁铁矿	0.027	菱砷铁矿	0.014
含钒金红石	0.101	白钛石	0.056	铝水钙石	0.003
含钒黄钾铁矾	0.119	楣石	0.021	一水软铝石	0.117
炭质	10.120	黄铁矿	1.158	纤磷钙铝石	0.017
符山石	0.039	孔雀石	0.012	锂硬锰矿	0.013
褐帘石	0.025	斑铜矿	0.009	其他	0.441
绿泥石	0.413	辉钼矿	0.007	合计	100.0

2.3 钒在矿石中的赋存状态

根据矿石矿物定量检测结果和各矿物含钒量(能谱检测结果),做出钒在矿石中的平衡分配见表2。由表2可知,矿石中的钒比较分散;钒云母是主要的载钒矿物,赋存于钒云母中的钒占原矿总钒的74.68%;赋存于金云母中的钒占原矿总钒的7.32%;赋存于黏土矿物(高岭石和蒙脱石)中的钒分别占原矿总钒的0.09%和1.05%,合计1.14%;赋存于褐铁矿和金红石中的钒分别占原矿总钒的2.00%和0.70%,合计2.70%;赋存于石英和髓石中的钒分别占原矿总钒的2.47%和10.95%,合计13.42%。

表2 钒在矿石中的平衡分配

Table 2 Balanced distribution of vanadium in the ore /%

矿物	含量	V ₂ O ₅	占有率
钒云母	10.203	6.62	74.68
金云母	1.774	3.73	7.32
高岭石	0.900	0.09	0.09
蒙脱石	1.401	0.68	1.05
电气石	0.086	7.03	0.67
褐铁矿	1.629	1.11	2.00
金红石	0.101	6.28	0.70
石英	55.758	0.04	2.47
髓石	12.228	0.81	10.95
黄钾铁矾	0.119	0.57	0.07
长石	1.301	—	—
炭质	10.120	—	—
黄铁矿/斑铜矿/辉钼矿	1.174	—	—
绿泥石	0.413	—	—
方解石	0.022	—	—
白云石	0.432	—	—
符山石	0.039	—	—
褐帘石	0.025	—	—
磷灰石	0.601	—	—
绿铁矿	0.263	—	—
重晶石	0.605	—	—
其他	0.806	—	—
合计	100.0	0.90	100.0

综合以上可知,该钒矿成矿岩石为炭质板岩,主要由微粒石英碎屑、次生石英、含钒云母胶结物和炭质等组成,金属硫化物数量较少,以黄铁矿为主,微量的斑铜矿和辉钼矿。钒和含钒矿物种类较多,包括钒云母、金云母、褐铁矿、金红石、蒙脱石、高岭石、电气石和黄钾铁矾;此外,石英及髓石都含少量钒。

3 石煤钒矿酸浸提钒研究

3.1 石煤钒矿酸浸提钒条件试验

图1(a)为硫酸用量(按照矿样的质量分数计,下同)对钒浸出影响的试验结果,试验条件:磨矿细度—0.074 mm占86.5%、含F助浸剂2%(按照矿样的质量分数计,下同)、氧化剂0.5%(按照矿样的质量分数计,下同)、浸出温度95℃、浸出时间8h、液固体积质量比1。由图1(a)可知,随着硫酸用量的增加,钒的浸出率迅速增加,当硫酸用量达到30%后,钒浸出率提高不多,因此确定硫酸用量为30%。由2.1节钒物相分析结果可知,该钒矿中CaO、MgO、Al₂O₃含量分别为0.67%、0.8%、5.9%,Ca、Mg、Al含量较高导致酸浸提钒过程耗酸较大。

图1(b)含氟助浸剂用量对钒浸出影响结果,试验条件:磨矿细度—0.074 mm占86.5%、硫酸用量30%、氧化剂0.5%、浸出温度95℃、浸出时间8h、液固体积质量比1。由图1(b)可知,含F助浸剂的助浸效果非常明显,当助浸剂的用量在0~2%时,钒的浸出率由55%直线升到81%,继续增加含F助浸剂的用量影响不大,确定含F助浸剂的用量为2%。由前面物相分析结果可知,钒以类质同像形式赋存于云母晶格中,较难浸出。而含氟助浸剂中的氟可有效破坏云母的晶体结构,将钒从云母中释放出来,生成可溶性盐进入到溶液中,从而大幅度提高钒的浸出率。

由图1(c)氧化剂用量对钒浸出影响结果,试验条件:磨矿细度—0.074 mm占86.5%、硫酸用量30%、含F助浸剂2%、浸出温度95℃、浸出时间8h、液固体积质量比1。由图1(c)可知,助剂氧化剂也有助于提高钒的浸出率,在添加氧化剂的条件下可明显提高钒的浸出率,当氧化剂的用量在0.3%以上时,就可以达到预期的浸出效果。考虑到保证钒的浸出率,又不至于浪费氧化剂,并由此使浸出矿浆的电位过高而引起后续还原成本的提高,确定氧化剂的用量为0.4%。

由图1(d)浸出温度对钒浸出影响结果,试验条

件:磨矿细度—0.074 mm 占 86.5%、硫酸用量 30%、含 F 助浸剂 2%、氧化剂 0.5%、浸出时间 8 h、液固体积质量比 1。由图 1(d)可知,浸出温度对钒的浸出率影响很大,当温度达到 90 °C 以上时,浸出率显著提高,但考虑矿浆中水的沸点约 100 °C,所以只能选择浸出温度 ≥ 90 °C。同时发现,随着钒浸出率的提高,浸出后矿浆的酸度明显降低,硫酸得到充分的利用。

由图 1(e)浸出时间对钒浸出影响结果,试验条件:磨矿细度—0.074 mm 占 86.5%、硫酸用量 30%、

含 F 助浸剂 2%、氧化剂 0.5%、浸出温度 95 °C、液固体积质量比 1。由图 1(e)可知,延长浸出时间,钒浸出率提高,浸出时间从 8 h 延长到 16 h 浸出率提高明显,再延长到 24 h 浸出率也只提高 1 个百分点以上,考虑到连续化运行,确定浸出时间为 24 h。

综合以上条件试验结果分析可得出,本研究石煤钒矿酸浸提钒最佳条件为:磨矿细度—0.074 mm 占 86.5%、硫酸用量 30%、含 F 助浸剂 2%、氧化剂 0.4%、浸出温度 90~95 °C、浸出时间 24 h、液固体积质量比 1。在最佳条件下,钒的浸出率达到 86%。

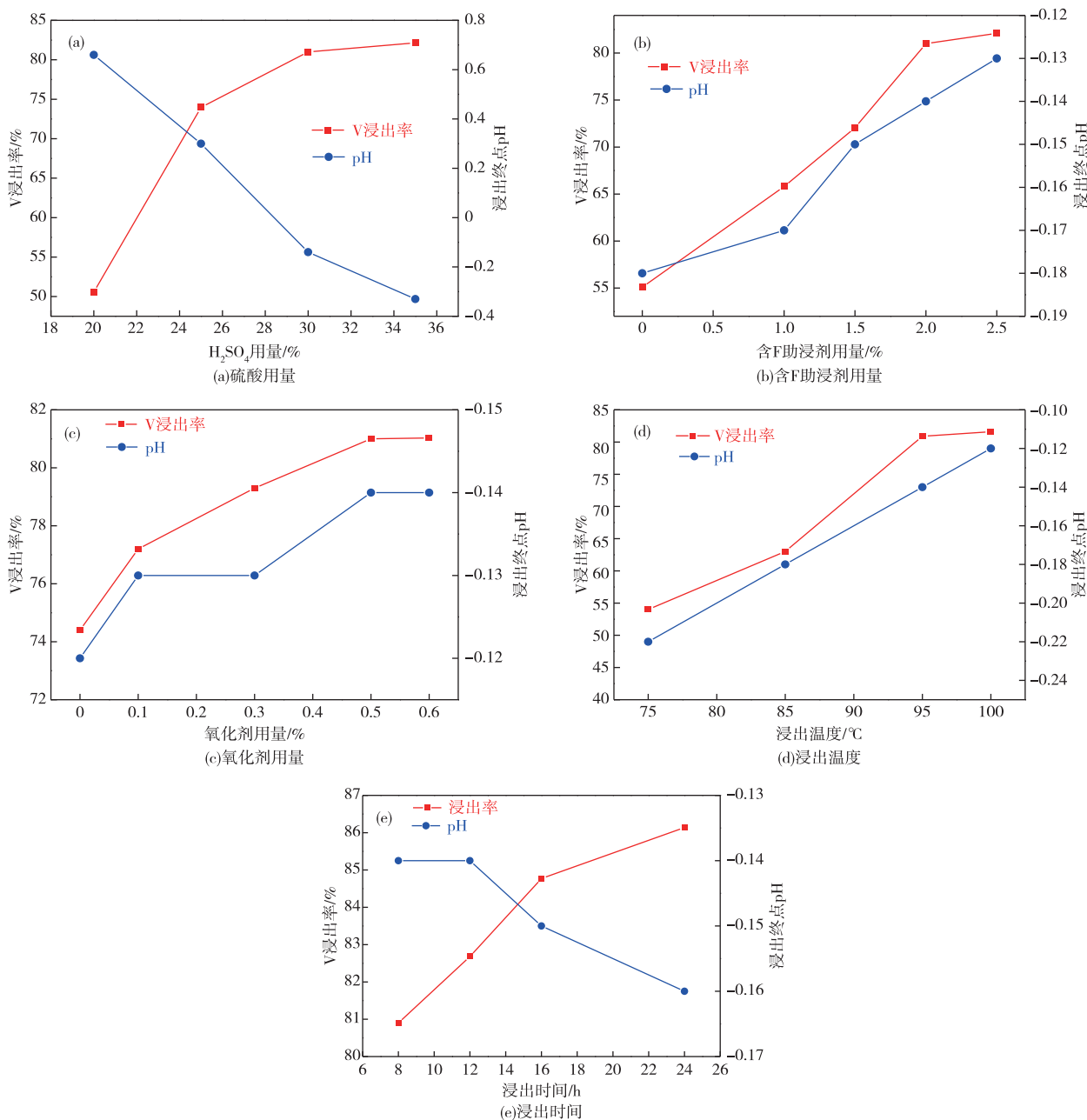


图 1 石煤钒矿酸浸提钒条件对钒浸出的影响

Fig. 1 Effects of stone coal vanadium mineral acid leaching conditions on vanadium leaching

3.2 石煤钒矿酸浸最佳条件扩大验证试验

按照小型试验最佳浸出条件,进行1 kg 级的扩大浸出条件验证试验。试验条件:磨矿细度-0.074 mm 占86.5%的矿样1 000 g、硫酸用量30%、含F助浸剂2%、氧化剂0.4%、浸出温度90~95 ℃、浸出时

间24 h、液固体积质量比1。进行两次平行试验。试验结果见表3。由表3可知,放大试验钒的浸出率比小型试验高,出现这种情况是因为:试验用料比较大,在操作过程中损失的物料比例小;更重要的是浸出过程中矿浆搅拌、摩擦效果好,浸出更充分。

表3 1 kg 石煤钒矿浸出放大试验结果

Table 3 Results of the leaching amplification test of one kilogram vanadium ore						
试验次数/次	产品名称	V ₂ O ₅ 含量	V ₂ O ₅ 质量/g	回收率/%	pH	电位/mV
1	浸出渣	0.1377%	1.289	13.38	-0.09	-423
	浸出液	3.984 g/L	8.347	86.62		
	给矿	0.963 6%	9.636	100.0		
2	浸出渣	0.112 0%	1.068 5	11.15	-0.09	-424
	浸出液	3.488 4 g/L	8.511 7	88.85		
	给矿	0.958%	9.58	100.0		

4 石煤钒矿提钒酸浸液中和还原试验研究

从酸性溶液中提取钒的方法普遍为溶剂萃取法,是以磺化煤油稀释的萃取剂作为萃取体系(在H₂SO₄介质中,常用萃取剂是酸性磷型萃取剂,如P204),因Fe³⁺易被酸性磷型萃取剂萃取和反萃,使得钒与Fe³⁺难以得到有效分离,但Fe²⁺在低pH下不易被萃到有机相中,因此,一般都是萃取前将酸性溶液中的Fe³⁺沉淀或还原为Fe²⁺,再进行萃取和反萃。硫酸溶液中的钒离子有V⁵⁺、V⁴⁺等,在中和过程中,V⁵⁺易发生沉淀,且不易被酸性磷类萃取剂萃取;而V⁴⁺不易被沉淀,且pH在2.5~3.0时容易被酸性磷类萃取剂萃取。所以在萃取之前需将溶液中的V⁵⁺还原成V⁴⁺,且保证萃钒原液pH在2.5~3.0。因此,需要研究钒矿酸浸液的中和还原处理过程以制备合格的萃钒原液,同时使硫酸溶液中的钒

损失降到最低。

4.1 浸出液先中和后还原试验

4.1.1 浸出液中和试验

浸出液中和使用的中和剂有石灰和碳酸钙两种。试验条件:浸出液的初始pH为0.26、溶液电位为-400 mV、室温、搅拌时间8 h,试验结果见图2。从图2可以看出,无论是以石灰还是以碳酸钙为中和剂,随着中和pH的升高,溶液电位绝对值不断变小,并且是对应关系。用碳酸钙中和,pH达到2.29时,溶液中钒的回收率为96.55%,此时溶液电位为-268 mV;而用石灰中和,pH达到2.31时,溶液中钒的回收率为91.24%,溶液电位为-262 mV;进一步提高中和电位,钒损失极为严重。

因此,采用传统的先中和到pH约2.5后还原的方法对该浸出液不合适,并且以碳酸钙中和,钒的损失较石灰中和钒的损失小很多。所以本试验采用碳酸钙中和到pH约2.2~2.3后再还原的办法。

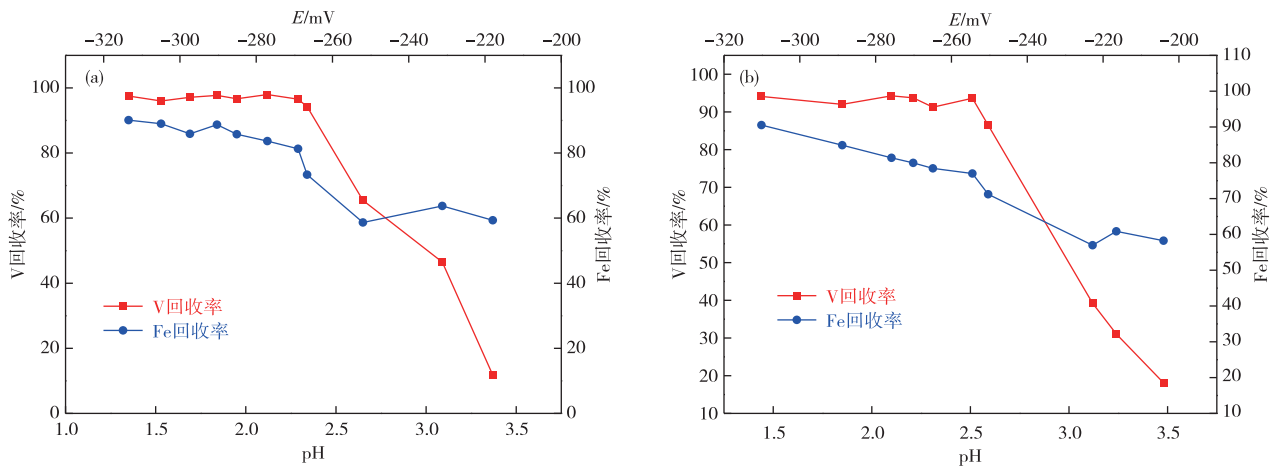


图2 CaCO₃中和(a)及CaO中和(b)对酸浸液中钒和铁沉降的影响

Fig. 2 Effects of CaCO₃ neutralization (a) and CaO neutralization (b) on vanadium and iron deposition in acid leaching solution

4.1.2 浸出液碳酸钙预中和再还原试验

试验条件:中和后液 pH=2.28、电位-262 mV、反应温度 29~35 °C、反应时间 2 h。控制碳酸钙中和后液 pH 为 2.2~2.3,此时溶液电位为-260~-270 mV,中和后液再还原试验结果见表 4。从表 4 可以看出,在 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量 15.0~50.0 g 还原后,溶液的电位基本保持在

-210~-220mV、pH 基本上保持在 3.0,变化不明显,但从溶液的颜色看,在硫代硫酸钠加入量为 15.0~20.0 g 时,还原后溶液为天蓝色,根据不同钒价态的颜色判定,已基本达到还原的要求,但用 20.0 g 硫代硫酸钠还原的溶液天蓝色更纯正,所以确定 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量为 15.0~20.0 g。

表 4 硫代硫酸钠还原试验结果

Table 4 Sodium thiosulfate reduction test results

1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量/g	还原终点电位/mV	还原终点 pH	颜色变化
50.0	-209	3.18	原料绿色→蓝色-绿色-墨绿
35.0	-217	3.05	原料绿色→蓝色-绿色
32.0	-216	3.07	原料绿色→蓝色-有点绿色
30.0	-216	3.07	原料绿色→蓝色-有点绿色
25.0	-218	3.04	原料绿色→蓝色-有一点点绿色
20.0	-218	3.03	原料绿色→蓝色
15.0	-219	3.01	原料绿色→蓝色
10.0	-234	2.78	原料绿色→绿色+蓝色

4.2 浸出液先还原再碳酸钙中和试验

为了考察中和还原过程钒的损失以及试剂用量,开展了浸出液先还原后中和的试验。试验方法与先中和后还原类似。

4.2.1 浸出液预先还原试验

试验条件:酸浸液 pH=0.26、电位-400 mV、反应温度 29~35 °C(室温)、还原反应时间 2 h。浸

出液的预先还原试验结果见表 5。预先还原试验结果表明,1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量在 10.0~25.0 g 时,溶液的 pH 为 0.31~0.32、电位在-378~-379 mV,几乎不变,但溶液颜色的变化很明显,与先中和后还原后的溶液颜色变化类似,因此 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量在 15.0~20.0 g 比较合适。

表 5 浸出液预还原试验结果

Table 5 Pre-reduction test results of leaching solution

1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量/g	还原结束 pH	还原结束电位/mV	现象
10	0.31	-379	酸浸液本身蓝色带些绿色,加入还原剂后,绿色变浅,但还是有些绿色
15	0.31	-379	现象同上,绿色要比 1 L 酸浸液加入 10 g 还原剂的浅些
18	0.31	-378	加入还原剂后,溶液偏蓝色,几乎无绿色
20	0.31	-379	加入还原剂后,溶液偏蓝色,几乎无绿色
25	0.32	-378	加入还原剂后,溶液颜色变深,但未发黑
30	0.5	-367	加入还原剂后,酸浸液颜色瞬间变深,继而发黑

4.2.2 浸出液预先还原后中和试验

由于只能从颜色判定预先还原的效果,对钒的损失率没有确切的数据支持,所以对所有的还原液进行系统的碳酸钙中和试验,考察先还原后中和的实际效果。中和结果以适合后续萃取工艺要求的 pH=2.9~3.0 为目标。试验条件:酸浸液 pH=0.26、电位-400 mV、室温、还原时间 2 h、CaCO₃ 中和 8 h、中和终点 pH=3.0、电位-219 mV,中和试验结果见图 3 和表 6。

从表 6 可以看出,中和结束时,溶液的 pH=2.93~2.99、溶液电位-219~-223 mV,非常稳定。从图 3 可知,在 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量 10.0~25.0 g 时,钒的损失率变化很大,在 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量为 18.0~20.0 g 时钒的损失率最小,为 6.56%~5.94%,这个结果与先中和后还

原变化规律一致,但钒的损失率比先中和后还原的要高。

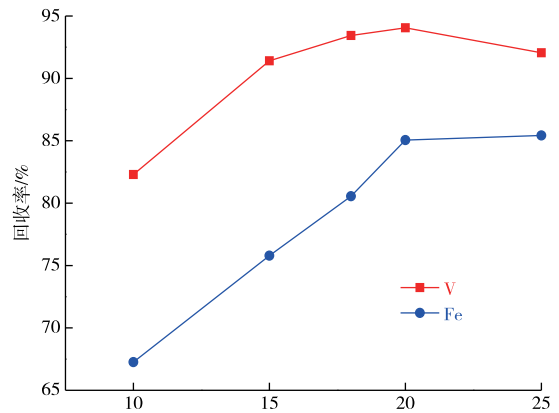


图 3 先还原后中和过程对酸浸液中钒和铁的影响
Fig. 3 Effects of first reduction and then neutralization process on vanadium and iron in acid leaching solution

表 6 先还原后中和过程酸浸液 pH 和电位的变化

Table 6 Changes in pH value and potential of acid-leaching solution during first reduction and then neutralization process

1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量/g	还原结束 pH	还原结束电位/mV	中和结束 pH	中和结束电位/mV
10.0	0.31	-379	2.93	-223
15.1	0.31	-379	2.95	-221
18.1	0.31	-378	2.96	-220
20.2	0.31	-379	2.99	-219
25.1	0.32	-378	2.95	-221

4.3 酸浸液中和还原过程中铁和钒的价态变化

4.3.1 先中和后还原过程中铁和钒的价态变化

图 4(a)为先中和后还原过程对酸浸液中铁价态的影响。由图 4(a)可知,1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量在 0~15 g 时,随着还原剂硫代硫酸钠用量增大,酸浸液 pH 逐渐增大,Fe³⁺ 浓度逐渐降低,Fe²⁺ 浓度逐渐增大,总铁离子浓度先降低后升高,说明减少的 Fe³⁺ 一部分被还原成 Fe²⁺,另一部分发生沉淀反应进入滤渣,导致总 Fe 浓度先降低后升高。当硫代硫酸钠用量 ≥ 15 g 时,总铁浓度开始保持恒定,酸浸液中 Fe³⁺ 浓度变为 0,Fe³⁺ 完全被还原成 Fe²⁺,不再发生沉淀反应,总铁离子不再发生损失。

图 4(b)为先中和后还原过程对酸浸液中钒价态的影响,图 5 为先中和后还原过程硫代硫酸钠用

量对终点 pH 的影响。由图 4(b)和图 5 可知,中和后酸浸液中 V⁵⁺ 浓度为 0.32 g/L,硫代硫酸钠用量在 0~15 g 时,随着硫代硫酸钠用量增加,pH 逐渐升高,溶液中 V⁵⁺ 浓度逐渐降低,总 V 浓度先降低再逐渐升高,说明 V⁵⁺ 一部分被还原成 V⁴⁺,另一部分发生沉淀反应进入滤渣,导致总 V 浓度先降低后升高。直到硫代硫酸钠用量达到 ≥ 18 g 时,pH 保持 3.0 不变,V⁵⁺ 彻底被还原,总 V 浓度保持不变。从表 4 可知,随着硫代硫酸钠用量增大,溶液颜色变化也可以判断出,当硫代硫酸钠加入量在 15~20 g,溶液颜色由蓝绿色变为蓝色,可见中和后酸浸液中 V⁵⁺ 被彻底还原为 V⁴⁺,而且还原剂加入量适中,未发生过还原反应。所以 1 L 酸浸液硫代硫酸钠最佳加入量为 15~20 g。为萃取 V 提供最佳萃原液。

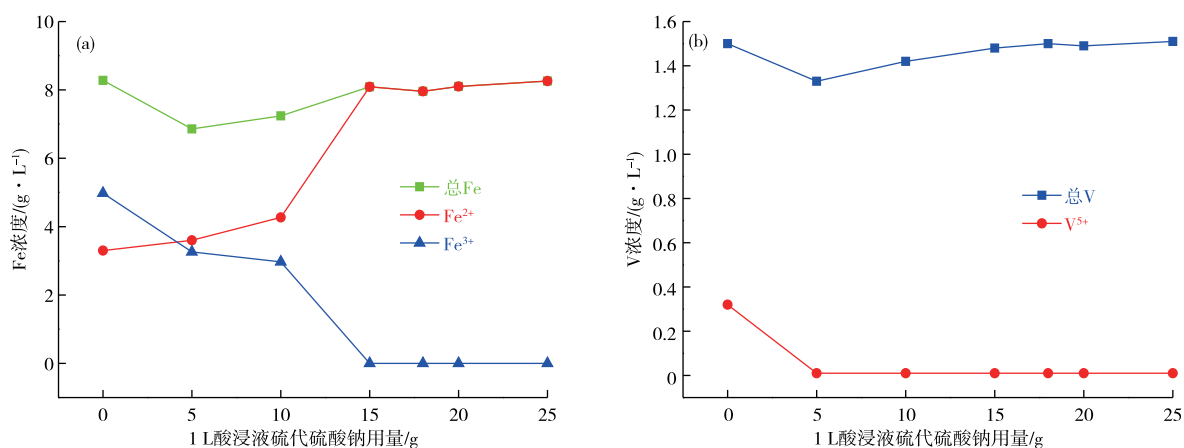


图 4 先中和后还原过程对酸浸液中铁价态(a)和钒价态(b)的影响

Fig. 4 Effects of first neutralization and then reduction process on valence states of iron (a) and vanadium (b) in acid leaching solution

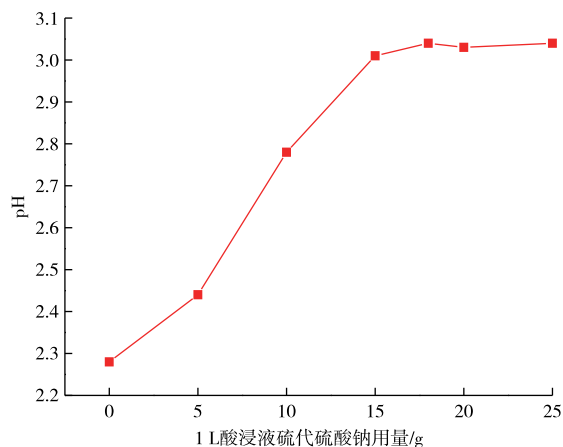


图 5 先中和后还原过程硫代硫酸钠用量对酸浸液终点 pH 影响

Fig. 5 Effect of sodium thiosulfate dosage on endpoint pH value of acid leaching during first neutralization and then reduction process

4.3.2 先还原后中和过程中铁和钒的价态变化

图 6(a)为先还原后中和过程对酸浸液中铁价态的影响,酸浸液经先还原后中和过程,pH 终点均达到 2.93~2.99。从图 6(a)可知,在 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量为 10 g 时,Fe²⁺ 质量浓度由 3.52 g/L

陡增至 6.71 g/L,而总 Fe 浓度由 9.98 g/L 骤减至 6.71 g/L,说明在先还原阶段,硫代硫酸钠把一部分 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺,在后中和阶段,未被还原的 Fe³⁺ 发生沉淀反应,导致 Fe²⁺ 浓度升高,总 Fe 浓度降低。随着硫代硫酸钠加入量增大,Fe³⁺ 被还原量稍微加大,Fe²⁺ 浓度逐渐增加,Fe³⁺ 沉淀量下降,总 Fe 浓度逐渐升高。

图 6(b)为先还原后中和过程对酸浸液中钒价态的影响。由图 6(b)可知,酸浸液经过先还原后中和过程,在 1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量为 10 g 时,总 V 浓度由酸浸液的 1.53 g/L 降至 1.26 g/L,而 V⁵⁺ 浓度由 0.46 g/L 降至 <0.01 g/L,总 V 浓度减少量为 0.27 g/L < V⁵⁺ 减少量 0.46 g/L,说明在先还原阶段,因硫代硫酸钠加入量少,只是将少量的 V⁵⁺ 还原成 V⁴⁺,在后中和阶段,大部分 V⁵⁺ 发生沉淀反应而导致其含量大幅度减少。随着硫代硫酸钠加入量增大,V⁵⁺ 被还原量稍微加大,V⁵⁺ 离子沉淀率下降,总 V 浓度逐渐增加。由表 5 可知,在先还原过程中,1 L 酸浸液硫代硫酸钠用量为 18~20 g 时,酸浸液呈现蓝色,说明 V⁵⁺ 被还原彻底,在中和结束后,此时总 V 浓度损失也最小,也证明了 V⁵⁺ 被还原彻底。

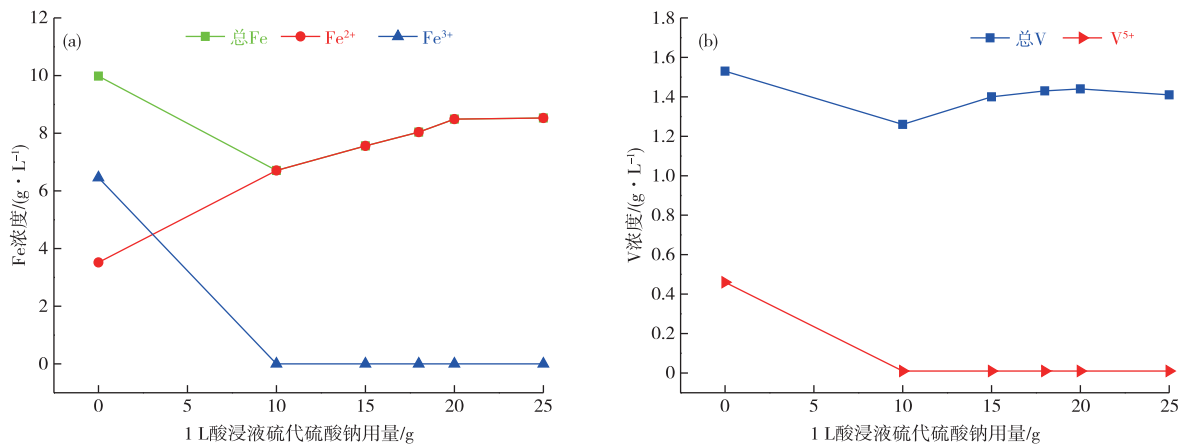


图6 先还原后中和过程对酸浸液中铁价态(a)和钒价态(b)的影响

Fig. 6 Effects of first reduction and then neutralization process on valence states of iron (a) and vanadium (b) in acid leaching solution

5 结论

1)本研究的石煤钒矿成矿岩石为炭质板岩,主要由微粒石英碎屑、次生石英、含钒云母胶结物和炭质等组成,金属硫化矿物数量较少,以黄铁矿为主,微量的斑铜矿和辉钼矿。钒和含钒矿物种类较多,包括钒云母、金云母、褐铁矿、金红石、蒙脱石、高岭石、电气石和黄钾铁矾;此外,石英及髓石都含少量钒。

2)该石煤钒矿酸浸提钒最佳条件为:磨矿细度 -0.074 mm 占86.5%、硫酸用量30%、含F助浸剂2%、氧化剂0.4%、浸出温度 $90\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间24 h、液固体积质量比1。在最佳条件下,钒的浸出率达到86%。

3)与钒矿酸浸液先还原后中和过程对比,先中和后还原过程的钒损失率很小($<4\%$),且高成本的还原剂硫代硫酸钠用量一样,所以推荐如下先中和后还原工艺:先以碳酸钙中和,严格控制中和终点 $\text{pH}=2.2\sim 2.3$;再以硫代硫酸钠还原,1 L酸浸液硫代硫酸钠用量为 $15.0\sim 20.0\text{ g}$,中和还原后溶液的 $\text{pH}=2.9\sim 3.0$ (电位约 -220 mV)。钒矿酸浸液经过上述处理可制备出最佳萃钒原液。

4)通过研究钒矿酸浸液中和还原过程中铁和钒的价态变化可知,无论中和与还原二者先后顺序如何,均可判断出铁和钒的还原程度及钒的损失程度,1 L酸浸液硫代硫酸钠用量为 $15.0\sim 20.0\text{ g}$,可作为研究钒矿酸浸液中和还原过程的辅助手段。

参考文献

[1] 战略性关键金属科普平台. 金属维生素: 钒[EB/OL]. [2024-06-26]. [https://baijiahao. baidu. com/s? id =](https://baijiahao.baidu.com/s?id=)

1736929962600900497&.wfr=spider&.for=pc.

Strategic Key Metal Science Popularization Platform. Metal vitamin: vanadium [EB/OL]. [2024-06-26]. [https://baijiahao. baidu. com/s? id=1736929962600900497&.wfr=spider&.for=pc](https://baijiahao.baidu.com/s?id=1736929962600900497&.wfr=spider&.for=pc).

[2] 华经情报网. 2023年中国钒矿储量、产量及重点企业分析[EB/OL]. [2024-06-26]. [https://baijiahao. baidu. com/s? id=1764136541412440322&.wfr=spider&.for=pc](https://baijiahao.baidu.com/s?id=1764136541412440322&.wfr=spider&.for=pc). China Economic Information Network. Analysis of vanadium ore reserves, output and key enterprises in China in 2023[EB/OL]. [2024-06-26]. [https://baijiahao. baidu. com/s? id=1764136541412440322&.wfr=spider&.for=pc](https://baijiahao.baidu.com/s?id=1764136541412440322&.wfr=spider&.for=pc).

[3] 朱军,刘欢,马莹,等. 石煤资源综合利用技术及发展[C]//中国有色金属学会第九届学术年会. 北京, 2013:61-65.

ZHU J, LIU H, MA Y, et al. Comprehensive utilization technology and development of stone coal resources[C]// The 9th Annual Conference of the Chinese Society of Non-Ferrous Metals, Beijing, 2013:61-65.

[4] 张一敏,薛楠楠,刘涛,等. 钒页岩全湿法绿色提取技术[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3):520-531.

ZHANG Y M, XUE N N, LIU T, et al. Green extraction technology of vanadium-bearing shale via whole hydrometallurgical process[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 520-531.

[5] 郑秋实,张一敏,薛楠楠,等. 钒页岩晶格特性及钒迁移配位转化机理研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 18-24.

ZHENG Q S, ZHANG Y M, XUE N N, et al. Mechanism study on lattice properties of vanadium-

- bearing shale and vanadium migration and coordination transformation [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023,52(5):18-24.
- [6] 吴国良,倪红卫,方庆,等.含钒页岩浸出槽搅拌速度优化的数值模拟[J].*有色金属(冶炼部分)*,2022(1):56-66.
WU G L, NI H W, FANG Q, et al. Numerical simulation on optimization of stirring speed in vanadium shale leaching tank [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(1):56-66.
- [7] 李胜,张一敏,袁益忠,等.搅拌方式对多级钒页岩浸出槽内多相流行为的影响[J].*有色金属(冶炼部分)*,2023(3):102-110.
LI S, ZHANG Y M, YUAN Y Z, et al. Effect of stirring mode on multiphase flow behaviors in multistage vanadium shale leaching tank[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(3):102-110.
- [8] 危青,李桂英,戴子林,等.陕西五洲矿业石煤提钒降耗减排工艺研究[J].*金属矿山*,2014,43(8):69-73.
WEI Q, LI G Y, DAI Z L, et al. Vanadium extraction & consumption and emission reduction process of stone coal in Shaanxi Wuzhou Mining Co., Ltd [J]. *Metal Mine*, 2014,43(8):69-73.
- [9] 吴海鹰,戴子林,危青,等.石煤钒矿全湿法提钒技术中沉钒工艺研究[J].*矿冶工程*,2012,32(5):90-93.
WU H Y, DAI Z L, WEI Q, et al. Study on vanadium precipitating process of wet extraction technology for vanadium from stone coal[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012,32(5):90-93.
- [10] 危青,戴子林,李桂英,等.湖北某石煤湿法浸钒试验[J].*金属矿山*,2012,41(9):87-89,102.
WEI Q, DAI Z L, LI G Y, et al. Test on hydrometallurgical leaching of vanadium from a stone coal in Hubei [J]. *Metal Mine*, 2012,41(9):87-89,102.
- [11] 戴子林,邱显扬,刘旭娃,等.提高石煤钒矿中钒浸出率的研究[J].*有色金属(选矿部分)*,2010(4):29-31.
DAI Z L, QIU X Y, LIU X W, et al. Research on improving vanadium extraction rate from vanadium containing stone-coal [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2010(4):29-31.
- [12] 吴海鹰,戴子林,谷利君,等.含氟助浸剂对钒矿的硫酸浸出和萃钒的影响研究[J].*矿冶工程*,2010,30(2):83-84,88.
WU H Y, DAI Z L, GU L J, et al. Effect of F-containing leaching agent on sulphuric acid leaching and vanadium extraction of vanadium mine [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010,30(2):83-84,88.
- [13] 万洪强,李静,张丽芬,等.低钙镁石煤钒矿熟化浸出工艺研究[J].*矿冶工程*,2023,43(5):89-97.
WAN H Q, LI J, ZHANG L F, et al. Curing and leaching technique for vanadium extraction from low calcium and low magnesium stone coal [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023,43(5):89-97.
- [14] 万洪强,张丽芬,王奉刚,等.石煤沸腾焙烧料提取五氧化二钒工艺研究[J].*稀有金属与硬质合金*,2023,51(4):18-23.
WAN H Q, ZHANG L F, WANG F G, et al. Study on the process of extracting vanadium pentoxide from stone coal boiling roasting material [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2023,51(4):18-23.
- [15] 亢选雄,叶国华,朱思琴,等.从含钒页岩中提取五氧化二钒的研究进展[J].*钢铁钒钛*,2022,43(2):25-34.
KANG X X, YE G H, ZHU S Q, et al. Research progress on V_2O_5 extraction from vanadium-bearing shale [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022,43(2):25-34.
- [16] 秦瑞君,贺国良.钒资源现状与石煤钒矿提钒新工艺进展[J/OL].*矿产综合利用*:1-8 [2024-06-26]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231102.1142.008>.
QIN R J, HE G L. Current situation of vanadium resources and new process progress of vanadium extraction from stone coal vanadium ore [J/OL]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*: 1-8 [2024-06-26]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231102.1142.008>.
- [17] 叶国华,谢禹,胡艺博,等.低品位石煤钒矿低温硫酸化焙烧-水浸提钒研究[J].*稀有金属*,2020,44(7):753-761.
YE G H, XIE Y, HU Y B, et al. Vanadium extraction from low-grade stone coal vanadium ore by low-temperature sulphating roasting-water leaching [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020,44(7):753-761.
- [18] 程倩,赵笑益,王望泊,等.用D201树脂从石煤钒矿酸浸液中提钒[J].*有色金属(冶炼部分)*,2022(5):38-44.
CHENG Q, ZHAO X Y, WANG W B, et al. Extraction of vanadium from acid leaching solution of vanadium ore with D201 resin [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(5):38-44.
- [19] 曹欢,靳建平,赵笑益,等.石煤钒矿低温硫酸熟化-水浸提钒工艺[J].*矿产综合利用*,2024,45(3):75-80.
CAO H, JIN J P, ZHAO X Y, et al. Low temperature sulfuric acid ripening-water leaching for vanadium extraction from stone coal vanadium ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024,45(3):75-80.

- current status of surface water radioactive and heavy metal pollution in a uranium mining and metallurgical territory in South China[C]//Chinese Nuclear Society. China Nuclear Science and Technology Progress Report (Volume 5):Proceedings of the 2017 Annual Academic Conference of the Chinese Nuclear Society, Volume 5 (Nuclear Materials Subvolume, Radiation Protection Subvolume). Weihai, Beijing: China Atomic Energy Press,2017:7.
- [30] WANG N,LUO Y H,LIU Z, et al. Spatial distribution characteristics and evaluation of soil pollution in coal mine areas in Loess Plateau of northern Shaanxi[J]. Scientific Reports,2022,12(1):16440.
- [31] TOWFIQUL M R A I, MEMET V, AHOSAN M H, et al. Risk assessment and source apportionment for metals in sediments of Kaptai Lake in Bangladesh using individual and synergistic indices and a receptor model[J]. Marine Pollution Bulletin,2023,190:114845.
- [32] 李卫平,王非,杨文焕,等. 包头市南海湿地土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 生态环境学报,2017,26(11):1977-1984.
- LI W P, WANG F, YANG W H, et al. Evaluation of soil heavy metal pollution and source analysis in Nanhai wetland of Baotou city[J]. Journal of Ecology and Environment,2017,26(11):1977-1984.
- [33] 施宸皓,梁婕,曾光明,等. 某废弃铀矿周边农田土壤重金属和放射性元素的风险分析和修复措施[J]. 环境工程学报,2018,12(1):213-219.
- SHI C H, LIANG J, ZENG G M, et al. Risk analysis and remediation measures of heavy metals and radioactive elements in farmland soil around an abandoned uranium mine[J]. Journal of Environmental Engineering,2018,12(1):213-219.
- [34] YE H, ZANG S, XIAO H, et al. Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China[J]. International Journal of Environmental Science and Technology,2015,12:115-124.

(上接第73页)

- [20] 王祥,吴天娇. 用空白焙烧—酸浸工艺从石煤钒矿中提取钒[J]. 湿法冶金,2024,43(3):224-229.
- WANG X, WU T J. Leaching of vanadium from stone coal vanadium ore by blank roasting-acid leaching process[J]. Hydrometallurgy of China,2024,43(3):224-229.
- [21] 谷利君,戴子林,张世贵,等. 石灰乳中和法酸浸萃取提钒工艺:CN200810018235.8[P]. 2008-05-16.
- GU L J, DAI Z L, ZHANG S G, et al. Vanadium extraction process of acid leach and extraction by lime slurry neutralization method;CN200810018235.8[P]. 2008-05-16.
- [22] 戴子林. 一种含钒石煤中钒的湿法浸出方法:CN201010109457.8[P]. 2010-02-05.
- DAI Z L. A wet leaching method for vanadium in vanadium-containing stone coal;CN201010109457.8[P]. 2010-02-05.
- [23] 戴子林,谷利君. 一种含钒石煤中钒的浸出方法:CN20101011171.6[P]. 2010-02-22.
- DAI Z L, GU L J. A method of leaching of vanadium in vanadium-containing stone coal;CN20101011171.6[P]. 2010-02-22.
- [24] 谷利君,戴子林,孙会昌,等. 一种高纯五氧化二钒的制备方法:CN201310125862.2[P]. 2013-04-11.
- GU L J, DAI Z L, SUN H C, et al. A preparation method for high-purity vanadium pentoxide;CN201310125862.2[P]. 2013-04-11.
- [25] 戴子林,高丽霞,区菊花,等. 一种石煤钒矿的湿法提钒工艺:CN201910126621.7[P]. 2019-02-20.
- DAI Z L, GAO L X, OU J H, et al. A process of wet vanadium extraction;CN201910126621.7[P]. 2019-02-20.