

石煤灰渣酸浸提钒工艺中钒的浸出动力学

徐耀兵, 骆仲决, 王勤辉, 周劲松, 施正伦

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用液-固多相反应的缩芯模型研究了石煤灰渣中 V_2O_5 的浸出动力学, 考察了酸浸温度、硫酸浓度对 V_2O_5 浸出反应速率的影响。结果表明, 在实验温度范围内, V_2O_5 的浸出过程为固膜扩散控制, 浸出反应的表现活化能为 29.96 kJ/mol。当硫酸浓度小于 6 mol/L 时, 浸出属化学反应控制过程; 当硫酸浓度大于 6 mol/L 时, 浸出过程为固膜扩散控制, 其表现反应级数为 1.199。提高酸浸温度可提高 V_2O_5 的浸出率; 在硫酸浓度小于 6 mol/L 时提高硫酸浓度, 可提高 V_2O_5 的浸出率; 而高于该值提高硫酸浓度对 V_2O_5 浸出率的提高无明显作用。

关键词: 石煤灰渣; 硫酸浸出; V_2O_5 ; 动力学

中图分类号: TQ135.11

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2010)01-0060-05

1 前言

石煤是一种主要存在于震旦系、寒武系等古老地层中的碳质页岩^[1], 主要分布于我国南方各省, 如湖南、湖北、江西、浙江、安徽、贵州、广西等。石煤含碳量为 10%~20%, 热值较低(3000~5500 kJ/kg), 作为常规燃料利用十分困难。但石煤中大多富含 V_2O_5 , 据统计, 全国石煤中 V_2O_5 总储量达 1.12 亿 t, 约占全国 V_2O_5 资源总量的 87%。目前国内外市场上对钒产品的需求迅速上升^[2], 钒产品的供应量严重不足。在此情况下, 将石煤作为一种重要的钒矿资源进行开发具有重要的意义。

我国从石煤中提钒主要采用钠化焙烧-水浸-沉淀粗钒-粗钒碱溶-沉淀偏钒酸铵-偏钒酸铵热解工艺^[3], 该工艺环境污染严重, 钒总回收率低。许多研究者对传统的提钒工艺进行了优化和改进, 提出了无盐焙烧^[4]、复合焙烧剂焙烧、钙法焙烧、石煤直接酸浸^[5]、石煤碱浸^[6]、石煤氧压酸浸^[7]等工艺, V_2O_5 回收率有一定的提高。浙江大学提出了中间盐法石煤灰渣酸浸提钒工艺: 石煤在循环流化床锅炉中燃烧发电, 灰渣直接酸浸-酸浸液提取铵明矾-中间盐结晶法富集 V_2O_5 -溶剂萃取-氨法沉钒-热解脱氨, 提钒残渣生产建材。该工艺 V_2O_5 回收率高, 废水、废渣、废气排放量小, 环境效益良好。目前对提钒工艺的浸出机理研究较少。李浩然等^[8]对湿法浸出粘土矿中钒的动力学进行了研究, 认为酸浸温度对钒的浸出率有重要作用, 通过理论分析得出钒的浸出过程为固膜扩散控制过程。何东升等^[9]研究了钠化焙烧物料水浸过程中钒浸出的动力学, 认为钒的浸出属化学反应控制过程。对钒浸出过程的动力学研究尚无较为一

致的结果。因此, 本工作在酸浸工艺条件实验的基础上, 研究了灰渣中钒的浸出动力学, 从酸浸温度、硫酸浓度两个方面研究了钒浸出过程的控制步骤以便认识和了解浸出过程的反应速度控制因素, 对浸取理论进行重要补充, 为优化酸浸工艺、提高酸浸效率打下坚实的基础。

2 实验

2.1 实验材料

石煤在浙江大学自行研制的热功率为 1 MW 的大型循环流化床锅炉中燃烧, 得到实验所用灰渣, 粒度很细, 0.1 mm 以下颗粒占 75.44%, 呈粉末状, 灰渣含钒量为 1.26%。灰渣物相分析结果^[10]表明, 其中的主要矿物相为云母、石英和氧化铁。钒物相分析表明, 云母类矿物中的钒占总钒量的 78.46%。灰渣中钒价态分析见图 1。由图可知, 三价钒和四价钒占总钒量的 51.76%, 在灰渣中为 0.65%(w), 属典型的难浸出钒^[11]。因此,

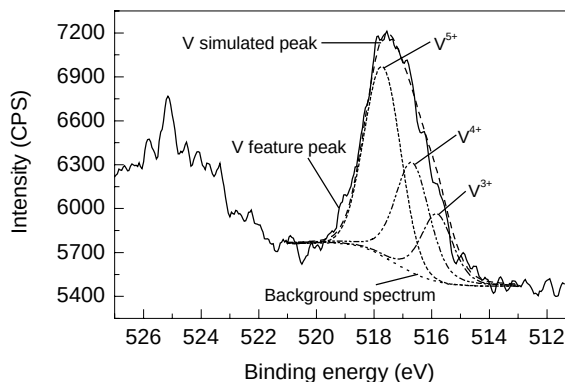


图 1 灰渣中钒的价态分析

Fig.1 Chemical valence state analysis of vanadium in ash

钒的浸出过程属于有固相残留的固-液反应过程. 灰渣的化学成分分析见表 1.

表 1 灰渣化学成分分析

Table 1 Chemical composition of ash

Component	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO
Content (% , ω)	1.26	16.80	6.82	67.04	4.59	1.64	1.85

实验所用试剂有分析纯浓硫酸和去离子水. 采用苯代邻氨基苯甲酸为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液分析溶液和固体样中的钒.

2.2 实验方法

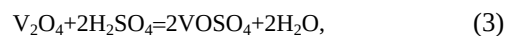
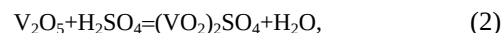
称取一定量的灰渣, 放入 1000 mL 的烧杯中, 加入一定浓度的硫酸溶液. 在确保达到较好浸出效果的情况下, 适当增大动力学实验过程中的液固比, 以保证浸出过程中硫酸浓度基本不变. 搅拌均匀后, 置于自控温电热器中加热升温, 达到设定温度后开始计时. 酸浸进行一段时间后, 过滤分离, 分析酸浸液、残渣化学成分, 利用下式计算 V₂O₅ 浸出率 η . 由酸浸条件实验可知, 酸浸过程合理的工艺条件为: 硫酸浓度 5~6 mol/L, 酸浸温度 115~120 °C, 酸浸时间 4 h 左右, 液固比(g/mL) 2.5:1~3:1.

$$\eta = \left(1 - \frac{\text{残渣质量} \times \text{残渣 V}_2\text{O}_5 \text{ 质量含量}}{\text{灰渣原样质量} \times \text{灰渣原样 V}_2\text{O}_5 \text{ 质量含量}} \right) \times 100\%. \quad (1)$$

3 结果与分析

灰渣酸浸过程中的主要反应是含钒物相与硫酸反应生成可溶性钒化合物, 云母晶格被破坏. 图 2 给出了酸浸残渣中钒的价态分析, 对比图 1 和 2 可知, 残渣含钒量较灰渣大幅下降, 在合理工况条件下, 实现了较高的酸浸效率. 残渣中三价钒和四价钒含量仅为 0.104%(ω), 四价钒和五价钒直接进入溶液中, 三价钒被氧化后进入溶液. 具体的反应方程式如式(2)~(4). 因

灰渣中矿物较为复杂, 所以式中用氧化物代替灰渣中的矿物相.



由表 1 可知, SiO₂ 是灰渣的主要组成成分, 含量达 67.04%(ω). 酸浸过程中 SiO₂ 不与硫酸发生反应而稳定存在, 因此, 灰渣颗粒中将形成大量的固体残留层, 从而使颗粒的外形和尺寸无明显变化.

根据湿法冶金动力学原理^[12-15], 有固体残留或起始物种有不被浸出的物料层(惰性“灰壳”)时, 浸出过程符合典型的缩芯模型. 多相浸出过程一般经历以下 5 个阶段: (1)浸出剂通过灰渣颗粒表面的边界层从溶液向固体表面扩散; (2)浸出剂通过惰性“灰壳”从固体颗粒表面向待反应表面扩散; (3)浸出剂在反应物表面与固体颗粒中的活性物质发生反应; (4)生成的可溶性物质通过惰性“灰壳”, 从反应物表面向固体颗粒表层扩散; (5)生成的可溶性物质通过边界层从固体表面中向溶液扩散. 在此过程中, (1), (5)属液相传质控制过程, (2), (4)属固膜扩散控制过程, (3)属化学反应控制过程. 在高速搅拌条件下, 可以忽略液相传质过程对浸出反应速率的影响^[16,17], 故浸出反应速率取决于固膜扩散速度和(或)化学反应速度.

在高速搅拌条件下, 固液之间混合十分充分, 可忽略液相传质作用的阻力. 因此, 对于缩芯模型, 其反应动力学通式^[13]如下:

$$t = \frac{\rho_p}{bM_p C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0} \left\{ \frac{R_p}{k} [1 - (1 - \eta)^{1/3}] + \frac{R_p^2}{6D_c} [1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3}] \right\}, \quad (5)$$

式中, t 为浸出时间(s), ρ_p 为固体颗粒密度(g/cm³), b 为反应物的摩尔比, M_p 为反应物含钒矿物相的摩尔质量(g/mol), $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ 为浸出剂的初始浓度(mol/cm³), R_p 为固体颗粒初始半径(cm), k 为化学反应速度常数(cm/s), D_c 为固膜扩散系数(cm²/s). 式(5)清楚地反映出浸出率与浸取时间的关系.

如果浸出反应处于颗粒内扩散控制过程, 即化学反应速度常数 k 非常大, 式(5)可简化为

$$t = k_{\text{gm}} [1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3}], \quad (6)$$

其中, $k_{\text{gm}} = \rho_p R_p^2 / (bM_p C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 6D_c)$, 为固膜扩散控制过程反应速率常数.

如果浸出反应处于化学反应控制过程, 即固膜扩散系数 D_c 非常大, 式(5)简化为

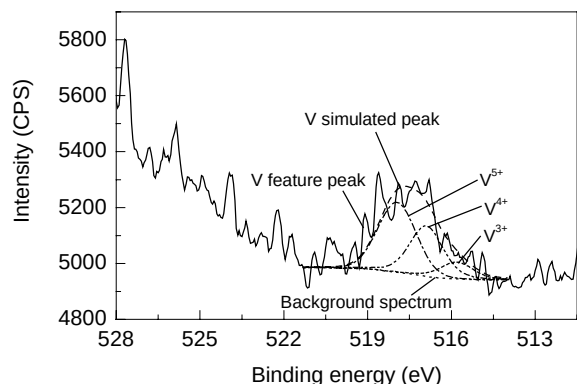


图 2 残渣中钒的价态分析

Fig.2 Chemical valence state analysis of vanadium in residue

$$t=k_{hx}[1-(1-\eta)^{1/3}], \quad (7)$$

其中, $k_{hx}=\rho_p R_p/(bM_p C_{H_2SO_4}^0 k)$, 为化学扩散控制过程反应速率常数。

在浸出实验中, 定时取样分析酸浸效率。若酸浸过程符合固膜扩散控制过程, $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ 应与时间 t 呈线性关系。若酸浸过程符合化学反应控制过程, $1-(1-\eta)^{1/3}$ 应与时间 t 呈线性关系。酸浸过程的控制因素确定后, 即可对酸浸工艺条件进行有针对性的优化, 实现较高的酸浸效率。

3.1 酸浸温度对反应速率的影响

实验条件为: H_2SO_4 浓度 6 mol/L, 灰渣 100 g, 硫酸 1000 mL, 浸取温度为 30, 60, 90, 115 $^{\circ}C$ 。实验中定时取样, 分析 V_2O_5 浸出率, 不同温度时的酸浸效率见表 2。其中 30, 60 $^{\circ}C$ 两组实验中, 酸浸时间达到 30 min 后, 钒浸出率基本保持稳定, 因此, 这两组实验仅对浸出过

程的前 30 min 进行讨论。

表 2 不同温度下 V_2O_5 的酸浸效率

Table 2 Leaching efficiency of vanadium pentoxide at different temperatures

Time (min)	Leaching rate (%)			
	30 $^{\circ}C$	60 $^{\circ}C$	90 $^{\circ}C$	115 $^{\circ}C$
10	2.37	4.82		
12			12.35	18.38
20	6.88	9.13		
30	10.37	12.89	14.55	28.48
60			21.40	41.13
90			25.62	49.41
120			38.90	65.17
180			49.43	74.41
240			61.56	85.52

将酸浸效率数据用式(6), (7)进行处理, 各浸取温度条件下, $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ 与时间 t 呈较好的线性关系, 说明 V_2O_5 浸出过程符合固膜扩散控制规律, 实验结果如图 3 所示。

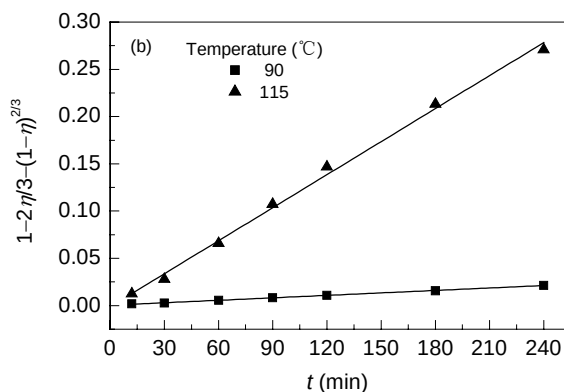
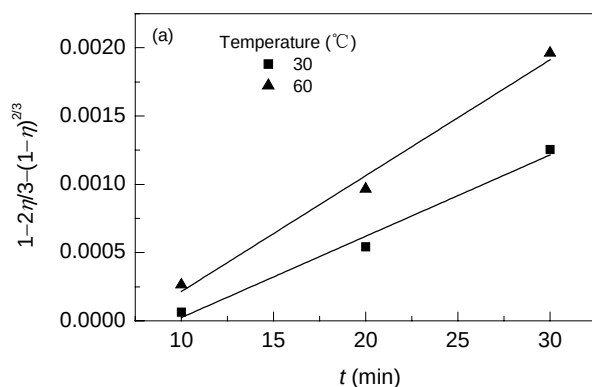


图 3 不同温度下 $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.3 $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ vs. time at different temperatures

利用线性回归可得不同温度下的反应速度常数 k_{gm} , 由 Arrhenius 方程推理得:

$$\ln k_{gm} = -E/(RT) + \ln A, \quad (8)$$

式中, E 为浸出反应活化能(J/mol), R 为理想气体常数 [J/(mol·K)], T 为绝对温度(K), A 为频率因子(s^{-1}). 以 $\ln k_{gm}$ 对 T^{-1} 作图, 如图 4 所示, 从直线方程求出 V_2O_5 浸出反应的表现活化能 $E=29.96$ kJ/mol. 由浸出理论可知, 当表现活化能小于 41.8 kJ/mol 时, 反应处在固膜扩散控制区, 反应活化能再次证明了 V_2O_5 的浸出过程为固膜控制过程。

灰渣中 SiO_2 含量为 67.04%, 是灰渣的主要成分。在酸浸过程中, SiO_2 不与硫酸发生反应, 因此, 在 V_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_3O_3 被大量浸出后, 灰渣中的 SiO_2 与其他惰性成分形成一层牢固的灰壳。 SiO_2 在灰渣中主要以石英矿

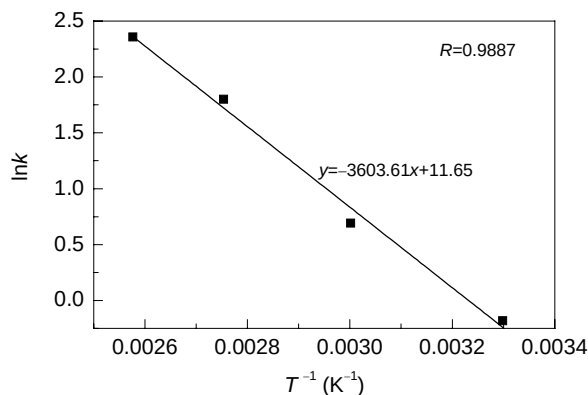


图 4 V_2O_5 浸出时的 Arrhenius 图

Fig.4 Plot of Arrhenius equation for vanadium pentoxide leaching

物相存在, 石英结构致密, 所以灰壳中空隙率较小, 浸出剂通过惰性“灰壳”从固体颗粒表面面向反应表面扩散、生成的可溶性物质通过惰性“灰壳”从反应表面向

固体颗粒表层扩散成为控制浸出反应的主要步骤。

在固膜控制条件下的酸浸过程中, 提高酸浸效率的主要手段有提高反应温度和减小固膜厚度. 因此, 提高反应温度是提高酸浸效率的有效手段. 实验结果表明, 115℃条件下酸浸效率最高.

3.2 硫酸浓度对反应速率的影响

在浸出温度 115℃、灰渣 100 g、硫酸 1000 mL 条件下, 选择硫酸浓度 3, 4.5, 6 mol/L 进行实验. 定时取样, 分析 V_2O_5 酸浸效率, 不同硫酸浓度时的酸浸效率见表 3.

表 3 不同硫酸浓度条件下 V_2O_5 的酸浸效率
Table 3 Leaching efficiency of vanadium pentoxide at different sulfuric acid concentrations (%)

Time (min)	Sulfuric acid concentration (mol/L)		
	3	4.5	6
12	10.97	11.81	18.38
30	13.31	19.38	28.48
60	16.50	23.95	41.13
90	20.23	29.20	49.41
120	33.95	39.44	65.17
180	43.44	51.01	74.41
240	48.73	72.62	85.52

将酸浸效率数据用式(6), (7)进行处理, 当硫酸浓度为 3 和 4.5 mol/L 时, $1-(1-\eta)^{1/3}$ 与时间 t 有良好的线性关系, 如图 5 所示, 表明此时 V_2O_5 的浸出属化学反应控制, 灰渣中的活性组分与硫酸的反应速率对浸出反应速率起主要作用.

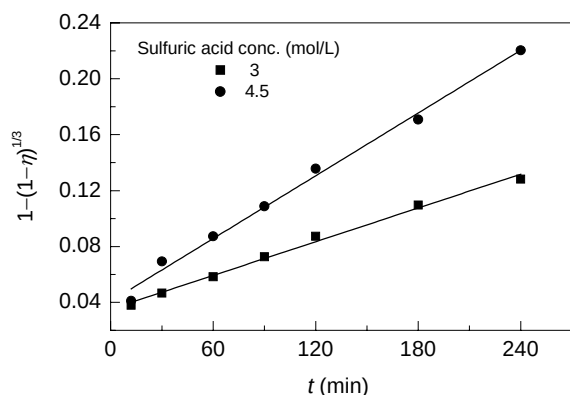


图 5 不同硫酸浓度下 $1-(1-\eta)^{1/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.5 $1-(1-\eta)^{1/3}$ vs. time under different sulfuric acid concentrations

当硫酸浓度为 6 mol/L 时, $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ 与时间 t 有很好的线性关系, 如图 6 所示, 表明 V_2O_5 的浸出反应属固膜扩散控制, 浸出剂及生成物在颗粒表面的惰性残留层中的扩散速度对浸出反应速率起主要作用. 随硫酸浓度升高, V_2O_5 浸出过程的控制步骤从化学反应控制向内扩散控制转变. 浸出动力学表明, V_2O_5 浸出反应的

表观反应级数大于 1.

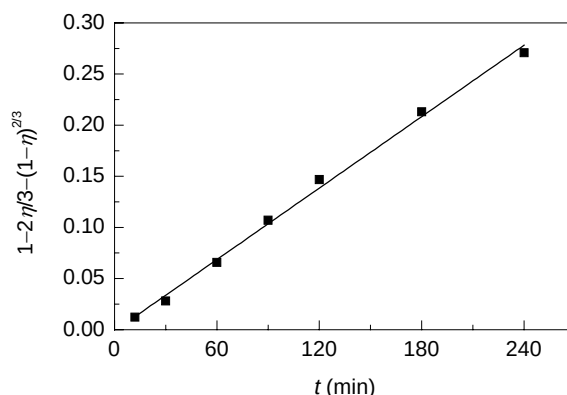


图 6 硫酸浓度为 6 mol/L 时 $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.6 $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}$ vs. time at sulfuric acid concentration of 6 mol/L

通过线性回归可得到不同硫酸浓度 C_0 下的反应速率常数 k_{hx} , 以 $\ln k_{hx}$ 对 $\ln C_0$ 作图, 可得到一条直线, 如图 7 所示, 斜率即为表观反应级数 n , 由图可知, $n=1.199$.

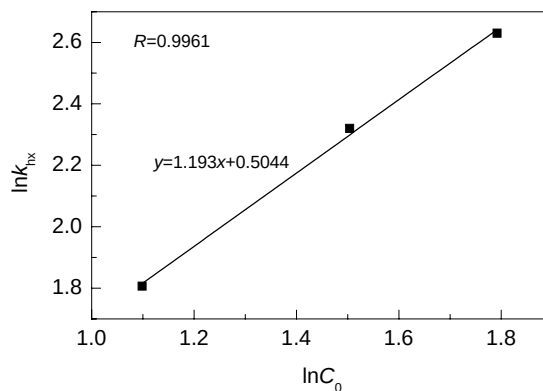


图 7 钒浸出过程中 $\ln k_{hx}$ 与 $\ln C_0$ 的关系
Fig.7 $\ln k_{hx}$ vs. $\ln C_0$

由表 1 可知, 灰渣中碱性氧化物 Al_2O_3 , Fe_2O_3 的含量都很高, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 等几种钒的氧化物也都是两性氧化物, 灰渣中的钒浸出需要消耗大量硫酸. 当浸出剂(H_2SO_4)浓度较小时, 单位时间内扩散至反应表面的硫酸量有限, 灰渣中大量的耗酸成分将消耗大量硫酸, 用来浸出 V_2O_5 的硫酸量更小, 造成反应物不足, 化学反应速率低, 进而导致浸出反应速率低. 因此, 此时控制浸出反应的主要因素为化学反应.

当硫酸浓度达到 6 mol/L 以上时, 单位时间内扩散至反应表面的硫酸量增加, 与 V_2O_5 反应的硫酸量也增加, 化学反应速度常数 k 很高, 此时, 欲使浸出反应速率进一步提高, 需及时补充反应表面的硫酸量, 控制浸出反应的主要因素转化为固膜扩散.

继续提高硫酸浓度, 对提高浸出率没有明显作用. 将硫酸浓度提高至 7.5 mol/L, V_2O_5 酸浸效率为 84.5%, 继续提高至 9 mol/L, 酸浸效率为 87.67%. 与硫酸浓度为 6 mol/L 时并无明显提高. 因此, 在确定合理的浸取条件时, 选择硫酸浓度 6 mol/L 较合理, 既保证有足够高的浸出率, 同时节约硫酸的投入.

4 结论

通过对灰渣中 V_2O_5 浸出过程的动力学实验研究, 可得到如下结论:

(1) 对于实验所用石煤灰渣, 硫酸浸出 V_2O_5 的过程符合缩芯反应模型. 硫酸浓度为 6 mol/L 时, 不同温度下, 浸出反应属于固膜扩散控制过程, 浸出剂与生成物在固膜中的扩散速度是控制整个浸出反应的主要因素. 浸出反应表观活化能为 29.96 kJ/mol.

(2) 硫酸浓度对浸出反应速率有重要影响, 浸出温度为 105 °C、硫酸浓度大于 6 mol/L 时, 浸出反应由化学反应控制转化为固膜扩散控制, 浸出反应表观反应级数为 1.199.

(3) 酸浸过程动力学实验结果表明, 提高酸浸温度, 酸浸效率升高; 硫酸浓度小于 6 mol/L 时, 提高硫酸浓度, 酸浸效率升高, 但硫酸浓度大于 6 mol/L 后, 继续提高硫酸浓度, 对酸浸效率的提高无明显作用.

参考文献:

- [1] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of Vanadium: A Review [J]. Miner. Eng., 2003, 56(16): 793–805.
- [2] Fathi H. A Short History of Hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy,

2005, 65(9): 15–22.

- [3] 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.
- [4] 邹晓勇, 欧阳玉祝, 彭清静, 等. 含钒石煤无盐焙烧酸浸生产五氧化二钒工艺的研究 [J]. 化学世界, 2001, 20(3): 117–120.
- [5] 向小艳, 王明玉, 肖连生. 石煤酸浸提钒工艺研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(3): 10–13.
- [6] 何东升, 冯其明, 张国范. 碱法从石煤中浸出钒实验研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2007, 26(4): 15–17.
- [7] 邓志敢, 魏昶. 石煤提钒传统工艺与氧压酸浸新工艺对比 [J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 140–143.
- [8] 李浩然, 冯雅丽, 罗小兵. 湿法浸出粘土矿中钒的动力学 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(6): 1181–1184.
- [9] 何东升, 冯其明, 张国范, 等. 石煤钠化焙烧料酸浸动力学 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(9): 977–980.
- [10] 徐耀兵, 王勤辉, 施正伦, 等. 含钒灰渣酸浸液结晶铵明矾的工艺条件 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(5): 927–931.
- [11] 许国镇. 石煤中钒的价态及物质组成对提钒工艺的指导作用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1989, 22(5): 5–8.
- [12] 李洪桂, 郑清远, 张启修, 等. 湿法冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 65–67.
- [13] Abdel L E A, Rashad M M. Kinetic Study on the Leaching of Spent Nickel Oxide Catalyst with Sulfuric Acid [J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(2): 189–194.
- [14] 张荣良, 唐淑贞, 余媛媛, 等. HCl–NaCl 浸出铅铋合金氧化吹炼渣过程中铋的浸出动力学 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 544–547.
- [15] AL-Saleh H M. A Kinetic Study of Leaching Process of Raney Silver Catalyst [J]. Chem. Eng. J., 1999, 72(2): 229–233.
- [16] Jeffrey M I. Kinetic Aspects of Gold and Silver Leaching in Ammonia–Thiosulfate Solutions [J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(1): 7–16.
- [17] 胡天觉, 曾光明, 袁兴中. 湿法炼锌废渣中硫脲浸出银的动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 933–937.

Leaching Kinetics of Vanadium Pentoxide from Ash of Stone Coal by Sulfuric Acid

XU Yao-bing, LUO Zhong-yang, WANG Qin-hui, ZHOU Jin-song, SHI Zheng-lun

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract: The leaching kinetics of vanadium pentoxide from ash of stone coal by sulfuric acid was approached using the shrinking unreacted core model for the reaction between liquid and solid. The influences of temperature and sulfuric acid concentration on the reaction rate of vanadium pentoxide were investigated. The results show that the diffusion through the solid film was the rate limiting step in the leaching process of vanadium pentoxide within the selected temperature range from 30 to 115 °C, and the apparent activation energy was calculated to be 29.96 kJ/mol. In the selected sulfuric acid concentration range from 3.0 to 6.0 mol/L, the rate limiting step changed from chemical reaction to diffusion through solid film when sulfuric acid concentration was over 6 mol/L. The apparent reaction progression was 1.199. The leaching rate was increased by enhancing the temperature. When sulfuric acid concentration was less than 6 mol/L, the leaching rate was remarkably increased by enhancing the sulfuric acid concentration. But the leaching rate was little affected as the sulfuric acid concentration was over 6 mol/L.

Key words: ash of stone coal; leaching by sulfuric acid; vanadium pentoxide; kinetics