

# 高碳石煤中钒的赋存状态与优先选煤

吴惠玲, 魏 昶, 樊 刚, 李 廷, 邓志敢, 葛怀文

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 利用电子探针、差热 - 热重、岩相分析等多种检测方法, 研究四川广旺含钒高碳石煤中钒的赋存状态, 并在此基础上研究了优先选煤的工艺过程. 通过石煤可浮性试验, 评定了该石煤的可浮性等级及工艺的可行性; 通过浮选参数试验, 系统研究了浮选时间、药剂用量和原料粒度对浮选过程的影响. 结果表明: 在本研究的工艺条件下, 该石煤浮选效果差, 用常规的浮选工艺很难达到有效分离钒的目的.

**关键词:** 高碳石煤; 电子探针; 岩相分析; 差热分析; 浮游选煤

**中图分类号:** TD913 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 855X(2008)06- 0017- 05

## Occurrence of Vanadium in High Carbon Stone- Coal and Priority of Preparation Process

WU Huiling, WEI Chang, FAN Gang, LIM Ting, DENG Zhigan, GE Huawen

(Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** Electronic probe, DTA - thermal facies analysis and other detection methods are adopted to examine the occurrence of vanadium in high carbon stone- coal of Guangwang of Sichuan, and then to study the priority of the coal preparation process. Through coal wash ability experiments, the degree of stone- coal wash ability and feasibility of this new method are evaluated. The influences of such parameters as flotation time, reagent dosage and grain size of material are also made clear. It is shown through the experimental results that this stone- coal has bad coal wash ability.

**Key words** high carbon stone- coal ore; electronic probe; facies analysis; DTA; coal flotation

### 0 引言

含钒石煤是我国特有的一种新型钒矿资源, 主要形成于早寒武纪地层<sup>[1]</sup>. 据煤炭科学研究总院西安分院的资料, 主要分布于浙江、安徽、江西、湖北、湖南、广西、贵州、陕西等 8 个省的石煤矿中, 蕴藏了 1118 亿 t 的钒, 为钒钛磁铁矿中钒总储量的 7 倍<sup>[2-3]</sup>. 目前, 石煤综合利用主要是在发电、提炼稀有金属、农肥和建筑材料等方面. 在充分利用石煤低热值能源的同时, 研究提取钒及其伴生元素, 不但可以提高石煤的利用价值, 而且可为我国国民经济建设提供更多急需的金属材料<sup>[4-6,10]</sup>.

四川广旺地区蕴藏有丰富的石煤资源. 初步调查表明, 该地区石煤主要矿层中  $V_2O_5$  的百分含量可高达 01% ~ 112%, 粗略估计储量在 2 000 万 t 以上, 具有很大的工业开发利用价值<sup>[7-8]</sup>. 本文针对该地含钒高碳石煤, 进行了选煤富集的探索性研究. 该石煤的传统处理方法是作为当地电厂的动力燃料燃烧, 煤灰经收集后提钒. 该工艺对可燃体利用率低, 燃烧系统负荷高, 环境污染大. 本研究试图使原料先经选别作业将煤和矸石分离, 得到质量较高的煤同时使钒得到富集, 有利于下一步的浸出, 实现含钒高碳石煤的综合利用.

**收稿日期:** 2008- 06- 20 **基金项目:** 国家高技术研究发展计划(863计划)资助(项目编号: 2006AA06Z130); 国家自然科学基金项目(项目编号: 50874053); 云南省科技厅支持项目(项目编号: 2007GA010).

**第一作者简介:** 吴惠玲(1981- ), 女, 硕士. 主要研究方向: 湿法冶金. E-mail: huiling\_310@163.com

## 1 矿物学分析

### 1.1 试验矿样的多元素化学分析

对来自广旺的石煤原矿经缩分取样后研磨至 01074mm 100%进行多元素化学分析,结果如表 1和表 2

表 1 试验矿样的多元素化学分析

Tab 1 The analysis results of main chemical components of material composition

成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	总碳
含量	1.01	32.50	7.71	0.64	0.13	0.12	0.17	0.029	38.51
%	FeO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	S	TiO <sub>2</sub>	Zn	固定碳	烧失量
	1.09	1.12	2.63	2.69	4.51	0.27	0.11	36.36	51.72

表 2 试验矿样有害元素化学分析

Tab 2 The analysis results of harmful chemical components of material composition

成分	Pb	Cd	Ni	TCr	Cr <sup>6+</sup>	As
含量/%	0.0004	0.048	0.11	0.14	痕量	0.061

该石煤含钒为 0157%,折合为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 110%,具有工业开采价值.固定碳含量 36136%,远高于石煤平均含碳量 8%~12%,属高碳石煤.原料中灰分含量高达 48128%,而国内选煤厂处理的原煤灰分含量一般都低于 30%,目前很少有对该类石煤的处理方法.

### 1.2 试验矿样的镜下特征

对试验矿样进行了岩相分析,并对主要物相进行扫描电镜成分分析,其结果为:原矿以炭质为主,次为石英、硅铝酸盐相、硫化铁等构成.炭质以片状结构为主,次为粒状及丝状结构,其间被大量石英、硅铝酸盐相、硫化铁等填充.石英呈粒状,其颗粒大小悬殊较大,炭质密集区中的石英颗粒较细,一般粒径在 01005 mm左右,大者可达 0101 mm以上,从电镜分析表明该相不含 V.硅铝酸盐相呈不规则粒状,填充在石煤密集区中,其晶粒较细,一般粒径在 01005 mm以上,从电镜分析表明 V主要分布于此相中.硫化铁呈大小粒状,弥散分布为主,从扫描电镜成分分析可知:以 S为 39169%、Fe为 36170%等元素构成,但以 S为主.值得注意的是:大块样品硅铝酸盐相较小块样品多,则石英较少.样品特征见图 1、图 2

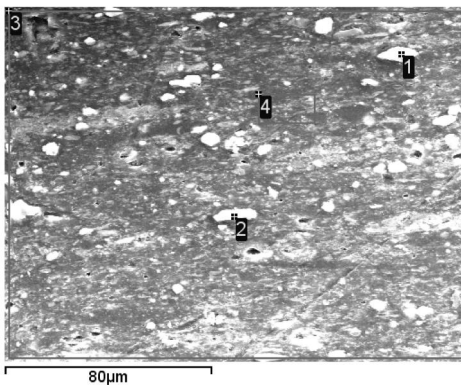


图1 小块

Fig.1 Small block

1-石英 2-石英  
3-面扫 4-硅铝酸盐

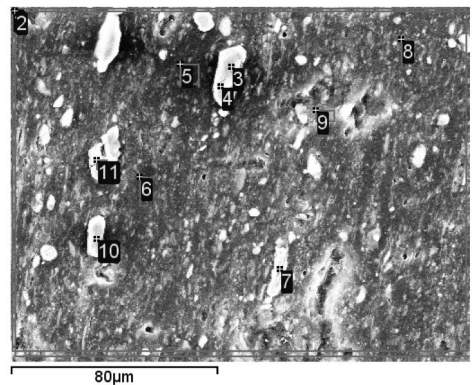


图2 大块

Fig.2 Big block

1-硅铝酸盐 2-面扫 3-石英 4-石英  
5-硅铝酸盐 6-硅铝酸盐 7-硅铝酸盐 8-硅铝酸盐  
9-硅铝酸盐 10-硅铝酸盐 11-石英

### 1.3 试验矿样中钒的价态及物相分析

试验矿样通过电子探针分析钒的价态及钒物相,分析结果如表 3、表 4 根据有关学者的研究,石煤中钒大多数是以三价的形式存在,少数以四价和五价的形式存在<sup>[4]</sup>.从表 3中可以看出钒主要是以三价的形式存在,其次是以四价和五价的形式存在.该地区中钒主要以三种形式存在:(1)钒呈 V(Ⅲ)类质同相取代粘

土矿物中的其他三价离子或以分散形式分布在粘土矿物里, 其中以伊利石最为常见, 是石煤中钒赋存的最主要矿物; (2)以单矿物形式存在, 但含钒单矿物在石煤中含量很少; (3)呈金属有机络合物形式存在<sup>[7]</sup>.

从表 4 可以看出钒主要存在于云母类矿物中, 其次为难溶硅酸盐中, 在氧化铁及粘土中含量较少. 钒在云母类矿物中以三价钒替代三价铝等进入硅酸盐矿物晶格中, 即类质同相置换; 在氧化铁和粘土中, 钒是一种混合物, 以吸附为主; 难溶硅酸盐主要为电气石类和石榴石类, 它们属于岛状硅酸盐矿物, 在岛状硅酸盐矿物中钒是以类质同相替代的形式存在且更加稳定.

### 1.4 试验矿样的差热 - 热重分析

取原矿样 20mg(01074 mm100%), 在氮气保护气氛中进行差热 - 热重分析, 分析曲线见图 3

从图 3 看出, 在所测温度范围内, 该石煤矿的 TG 曲线呈不断下降的趋势, 有 5 个失重台阶. 前 3 个台阶的失重分别为 11.72%, 01.89%、21.30%, 这可以解释为在 600e 以前, 失重主要是脱出矿物表面和层间吸附水所致, 该层间吸附水包括层间自由水和层间结合水(或称层间结晶水); 而 600e 以后主要是结构水(OH<sup>-</sup>)的脱出. 整条 TG 曲线没有明显的失重台阶, 而与之对应的 DTA 曲线则是一条平滑的曲线, 没有出现明显的吸热谷和放热峰. 在 815e 左右, 有一微弱的吸热谷, 这是硅酸盐相开始分解吸热所致. 从 100 e 左右开始, 呈现一种逐渐放热的趋势, 脱水及时没有呈现吸热谷, 可能是被放热效应所掩盖, 从而整体上呈现放热趋势.

表 3 试验矿样钒价态分析

Tab 3 The analysis of valence of vanadium in material

项目	钒价态			总钒
	V <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	
钒含量 %	0.292	0.105	0.163	0.560
占有率 %	52.14	18.75	29.11	100.00

表 4 试验矿样钒物相分析

Tab 4 The analysis of phase of vanadium in material

项目	钒物相			总钒
	氧化铁及粘土中钒	云母类矿物中钒	难溶硅酸盐中钒	
钒含量 %	6.43	55	38.57	100.00
占有率 %	0.036	0.308	0.216	0.56

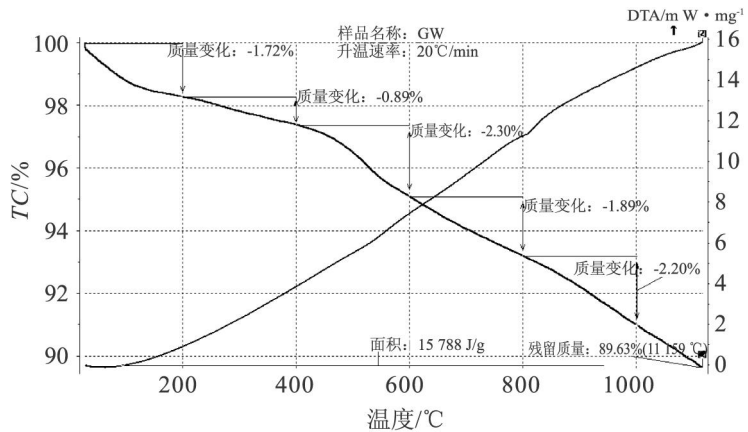


图3 试验矿样的TG和DTA曲线

Fig.3 The curved shape TG and DTA of components of material

## 2 优先选煤

### 2.1 试验药剂及装置

捕收剂: 0#柴油(化学纯); 起泡剂: 2#油(化学纯); 调整剂: 碳酸钠(分析纯); 分散剂: 硅酸钠(分析纯).

试验使用: XFD-0.5型单槽式浮选机; 微量注射器(容量: 1 mL, 分度值: 0102 mL).

### 2.2 试验原理及方法

浮选就是利用矿物表面化学性质上的差异, 并借助于浮选药剂的作用而将矿物分离. 固体矿物颗粒和水构成的矿浆首先在搅拌槽内用适当的浮选药剂进行调和, 必要时还要补加一些清水和其它工艺的返回水(如过滤液)调配矿浆浓度, 使之符合浮选要求. 用浮选药剂调和矿浆的主要目的是使欲浮的矿物表面增加疏水性(捕收剂和活化剂), 或使不易浮的矿物表面变得更加亲水, 抑制它们的上浮, 或促进起泡的形成和分散. 调好的矿浆被送往浮选槽, 矿浆和空气被旋转的叶轮同时吸入浮选槽内. 空气被矿浆的湍流运动粉碎为许多气泡. 起泡剂促进了微小气泡的形成和分散. 在矿浆中气泡与矿粒发生碰撞或接触, 并按表

面疏水性差异决定矿粒是否在气泡表面发生附着. 结果, 表面疏水性强的矿粒附着到气泡表面, 并被气泡携带上浮至矿浆液面形成泡沫层, 被刮出成为精矿; 而表面亲水性强的颗粒不和气泡发生粘附, 仍然留在矿浆中, 最后随矿浆流排出槽外成为尾矿.

试验方法按照 GB4757- 845选煤实验室单元浮选试验方法 6分别进行石煤可浮性试验和石煤浮选参数试验. 通过可浮性试验, 了解原生石煤的可浮性等级; 通过浮选试验, 分析浮选时间、浮选入料粒度和浮选药剂用量对于浮选结果的影响.

表 5 粒度实验方案

Tab 5 The programme of granular experiments

样品	0601	0602	0603	0604	0605	0606	0607	0608
粒度/mm	01 057~	01 074	01 044~	01 057	01 038~	01 044	01 038	
浮选时间/s	60	120	60	120	60	120	60	120

### 2 3 试验结果与讨论

#### 2 3 1 粒度的影响

按照表 5 中方案进行粒度试验, 结果分析如图 4 图 5

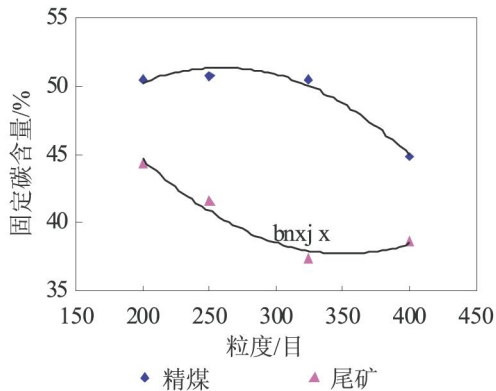


图4 精煤和尾矿中固定碳含量随粒度变化特征

Fig.4 The fixed carbon content in cleaned coal and tail with the characteristics of change particle size

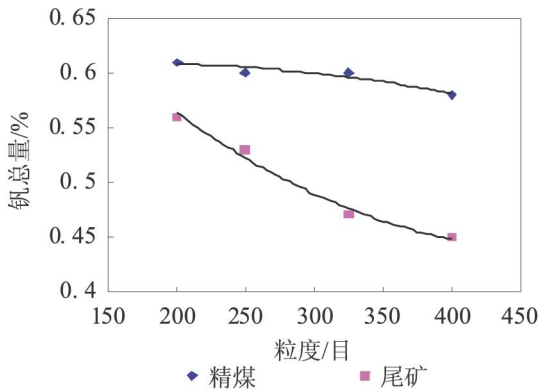


图5 精煤和尾矿中钒含量随粒度变化特征

Fig.5 The vanadium content in clean coal and tail with the characteristics of change particle size

图 4、图 5 均反映了随着粒度减小, 精煤中固定碳含量较尾矿中变化大, 固定碳和钒的分离效果相对较好. 但由于细粒矿泥的影响, 浮选效果未能得到充分体现.

#### 2 3 2 时间的影响

取一定量的原料, 在粒度 01 147 mm 100%、煤浆浓度 100 g/L、捕收剂 3 000 g/t、干煤、起泡剂 700 g/t、干煤、叶轮转速 2 500 r/min 的条件下, 变动浮选时间 90、105、120、135、150、165 s 进行实验, 实验结果如图 6

由图 6 可以看出, 随着浮选时间的延长, 精煤产率增加并逐渐趋于定值, 主要是因为可浮性煤质含量一定, 浮选一定时间后绝大部分可浮性煤质浮起. 当精煤产率达到最高的 72.10% 时, 精煤中固定碳的分布也达到了最大的 77.19%, 但仍然有 22.18% 分布在尾矿中, 说明在该试验条件下, 有一部分碳被亲水性物质包裹, 使其整体表现出亲水性, 也有可能是有机碳颗粒表面被氧化以及表面物理化学性质改变<sup>[11-12]</sup>, 表现出了亲水性, 很难浮起.

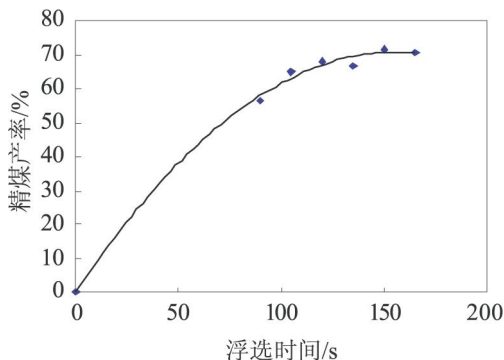


图6 精煤产率随浮选时间变化特征

Fig.6 Yield with the change of flotation time

#### 2 3 3 药剂用量的影响

取一定量的原料, 在粒度 01 147 mm 100%、煤浆浓度 100 g/L、叶轮转速 2 500 r/min 条件下, 改变起泡

剂和捕收剂用量及浮选时间, 分析结果如图 7

在图 7 中, 曲线 1 药剂用量为起泡剂 200 g/t- 干料, 捕收剂 1000 g/t- 干料; 曲线 2 药剂用量为起泡剂 360 g/t- 干料, 捕收剂 2300g/t- 干料; 曲线 3 药剂用量为起泡剂 360 g/t- 干料, 捕收剂 3 300 g/t- 干料. 从图中可以看出随着药剂用量增大, 精煤产率逐渐增加的特征; 精煤中固定碳含量总体上随药剂用量的加大而提高, 尾矿中固定碳含量则随药剂用量增加而降低, 说明增加药剂用量对碳质成分在精煤中的富集是有益的.

2 3 4 煤泥可浮性

参照 5 煤炭可浮性评定标准 6 (MT/T259- 1991), 对该石煤可浮性等级评定, 结果如表 6

如表中所示, 精煤中灰分控制在 43.18% 时, 可燃体回收率为 38.18%, 低于 40%, 精煤中灰分控制在 43.13% 时, 可燃体回收率为 30.17%, 该石煤属极难选煤.

3 结 论

通过石煤可浮性试验及浮选参数试验, 得到了如下结论:

- (1) 从价态分析和物相分析可以看出, 四川广旺含钒高碳石煤中钒主要以三价形式赋存于云母类矿物和难溶硅酸盐中.
- (2) 本试验处理石煤属极难浮煤. 在本研究的工艺条件下, 该石煤浮选效果差, 用常规浮选工艺很难达到有效分离碳的目的.
- (3) 碳和钒均能够在精煤中富集, 但富集比很低. 矽石同样以很低的富集比在尾矿中富集. 碳、钒以及矽石三者的分离比较困难.

参考文献:

[1] 许国镇, 陈波珍, 等. 黄石石煤中钒价态及提钒技术研究 [J]. 有色金属冶炼部分, 1994, (1): 32- 35, 41

[2] 唐修义, 黄文辉, 等. 煤中微量元素 [M]. 北京: 商务印书馆, 2004

[3] 林海玲, 范必威, 庾化龙, 等. 石煤中影响钒转浸率的主要因素研究 [J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(3): 317- 320

[4] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景 [J]. 湿法冶金, 1999, (4): 1- 10

[5] 王永双, 李国良. 我国石煤提钒及综合利用综述 [J]. 钒钛, 1993, (4): 21- 31

[6] 顾坚. 石煤的综合利用和石煤提钒 [J]. 能源政策研究通讯, 1989, (3): 32- 36

[7] 彭声歆, 侯兰杰, 刘福生. 四川广旺石煤提钒焙烧过程中钒价态的变化 [J]. 中国矿业, 1999, 8(1): 69- 72

[8] 蔡世民, 彭声歆, 侯兰杰. 四川广旺地区石煤资源开发利用研究 [J]. 矿产综合利用, 1998, (4): 44- 47.

[9] 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, (5): 5- 8

[10] 肖文丁. 广西上林石煤的矿物学和湿法提钒研究 [J]. 有色金属, 2007, 8(3): 85- 90

[11] 蔡璋. 浮游选煤与选矿 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1991.

[12] 吴大为. 浮游选煤技术 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004

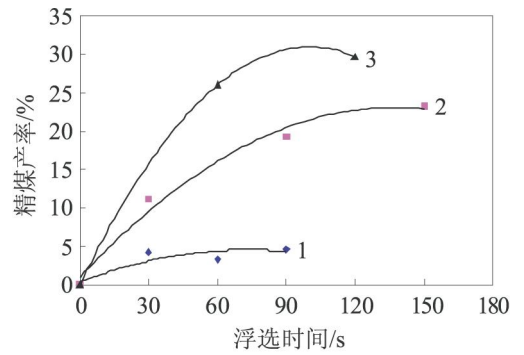


图 7 在不同药剂使用量下精煤产率随浮选时间变化特征  
Fig.7 Different coal yield of different doses with the change of flotation time

表 6 精煤可燃体回收率 (单位: %)

Tab 6 The recovery ratio of clean combustib le (unit % )

样品	入料灰分	精煤灰分	精煤产率	可燃体回收率
1	48.71	43.36	27.32	30.17
2	48.71	43.80	35.45	38.84