

石煤空白焙烧过程热力学分析

何东升^{1,2}, 冯其明², 张国范², 欧乐明², 卢毅屏²

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:从热力学上对石煤空白焙烧过程中发生的相关氧化反应进行了分析. 有机碳、黄铁矿及钒的氧化反应, 在热力学上都可自发进行, 有机质和黄铁矿比钒更容易氧化. 有机碳和黄铁矿的存在, 对钒的氧化有阻碍作用, 若预先脱碳或脱除黄铁矿, 则有利于钒的氧化.

关键词:石煤; 钒; 热力学; 氧化

中图分类号: TF803.21

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.012

0 引言

石煤是一种低品位钒矿资源, 在我国储量巨大, 达 618.8 亿 t^[1-2]. 石煤提钒是石煤资源综合利用的一个重要方面, 我国从 20 世纪六七十年代起即开始从石煤中提钒实践^[3]. 石煤提钒最早的工艺为添加氯化钠焙烧工艺, 原则流程为氯化钠焙烧—水浸出—酸沉粗钒—碱溶—铵盐沉钒—热解脱氧制得精钒, 该工艺简单易行, 投资少, 缺点是钒回收率低, 焙烧过程产生 HCl、Cl₂ 和 SO₂ 烟气污染^[4]. 近年来, 研究人员开发出很多石煤提钒新工艺, 如空白焙烧提钒工艺^[5]、钙化焙烧提钒工艺^[6]、复合添加剂焙烧提钒工艺^[7]、直接酸浸工艺^[8]、空白焙烧碱浸工艺^[9]、高压氧酸浸工艺^[10]等. 石煤提钒工艺虽多, 但总体来说, 可分为两大类: 火法焙烧-湿法浸出工艺和湿法浸出工艺. 湿法浸出工艺是指, 矿石不焙烧直接浸出, 然后从浸出液中回收钒. 湿法浸出工艺减少了焙烧环节, 可避免产生烟气污染; 其主要缺点是设备要求高, 浸出过程需用强酸甚至添加特种助浸剂, 故生产成本较高. 因此, 石煤提钒仍是以火法焙烧-湿法浸出工艺为主. 对该类工艺来说, 焙烧和浸出是两个关键环节, 这两个环节决定了全流程钒总回收率的高低^[11], 也直接影响生产成本. 目前, 关于石煤提钒工艺的研究较多, 对于这两个关键环节的理论研究较少, 对焙烧和浸出过程中一些基本理论问题尚未认识清楚, 这在一定程度上制约了石煤提钒

技术的发展. 为此, 本文以石煤空白焙烧过程为研究对象, 对焙烧过程热力学进行了研究.

1 吉布斯自由能-温度关系式计算方法

采用捷姆金-许华兹曼速算式计算 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式^[12], 依据 绘制 Ellingham 图.

根据热力学第二定律, 在等温等压条件下

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus \quad (1)$$

已知

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2)$$

式(2)中 ΔC_p 为生成物与反应物的热容差, 即:

$$\Delta C_p = (\sum C_p)_{\text{生成物}} - (\sum C_p)_{\text{反应物}} = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2} \quad (3)$$

式(2)中

$$\Delta H_{298}^\ominus (\sum \Delta H_{298}^\ominus)_{\text{生成物}} - (\sum \Delta H_{298}^\ominus)_{\text{反应物}} \quad (4)$$

已知

$$\Delta S^\ominus T = \Delta S^\ominus_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (5)$$

将(2)、(5)代入到(1):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\ominus &= \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus + \left(\int_{298}^T \Delta C_p dT - \right. \\ &\quad \left. T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \right) = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - \\ &\quad T \left(-\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T -\frac{1}{T} \Delta C_p dT \right) \quad (6) \end{aligned}$$

收稿日期: 2010-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50974133)

作者简介: 何东升(1979-), 男, 湖北大悟人, 讲师, 博士. 研究方向: 化学选矿.

通讯作者: 冯其明, 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 有色金属矿选矿、资源综合利用.

根据分部积分公式, (6) 可变换为:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\ominus &= \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - \\ T \left(\int_{298}^T \int_{298}^T \Delta C_p dT \frac{dT}{T^2} \right) &= \\ \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - T \left(\int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right) \end{aligned} \quad (7)$$

将(3)代入到(7):

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - T \left[\int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_{-2} T^{-2}) dT \right] \quad (8)$$

展开后得:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\ominus &= \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - T \left[\Delta a_0 \left(\ln \frac{T}{298} + \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{298}{T} - 1 \right) + \Delta a_1 \left(\frac{T}{a} + \frac{298^2}{2T} - 298 \right) + \right. \\ &\left. \Delta a_{-2} \left(\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} \right) + \Delta a_{-2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

式(9)中括号内各项仅与温度有关, 以 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_{-2} 代替, 可得:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2}) \quad (10)$$

式(10)中各反应物和生成物的 ΔH_{298}^\ominus 、 S_{298}^\ominus 、 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_{-2} 以及 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_{-2} 均可由热力学数据相关资料查到, 代入式(10)后, 即可求得 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式。 $\Delta G^\ominus = f(T)$ 的关系几乎是一条直线, 故可以用数理统计中的回归分析法求出 $\Delta G^\ominus - T$ 的二项式: $\Delta G^\ominus = A + BT$, A 、 B 为常数。

2 分析与讨论

石煤矿石中主要矿物为石英, 质量分数为 60% ~ 70%, 还含有有机质, 质量分数多在 10% ~ 18%, 除此外, 还常含有高岭石、伊利石、黄铁矿、方解石、重晶石等矿物。钒主要赋存在伊利石等铝硅酸盐矿物晶体结构中, 有部分钒与有机质伴生。在石煤焙烧过程中, 矿石构造会发生变化, 矿物晶体结构也会发生相应的变化, 还伴随物理化学反应的发生^[13]。石煤空白焙烧属氧化环境, 主要发生氧化反应, 如有机质的氧化、黄铁矿氧化和钒(三价钒和四价钒)的氧化等。石煤中钒主要以三价钒存在, 三价钒难以被浸出, 焙烧的目的之一就是要将石煤中三价钒和四价钒氧化为四价或五价钒, 以便于浸出。有机质和黄铁矿的氧化对钒氧化的影响如下。

2.1 有机质氧化

石煤中碳主要是有机质中碳(碳氢化合物中碳、非结合态碳)和碳酸盐中碳, 有些石煤中还含有石墨化碳。碳氢化合物中碳和非结合态碳在焙烧过程中均可被氧化, 主要反应及 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式如表 1。依据表 1 中各关系式, 作图, 得图 1。

由图 1 看出, 在室温到 2 000 K 温度范围内, 除碳的气化反应($C + CO_2 = 2CO$)外, 其他反应 $\Delta G^\ominus < 0$, 可见, 在反应物和生成物均处于标准状态时, 有机碳氧化反应是可自发进行的。从图中各反应对应曲线的位置可以推知, 在石煤焙烧过程中 ($< 1\ 100$ K), 有机碳氧化易生成 CO_2 ($C + O_2 = CO_2$)。

表 1 碳氧系主要反应及 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式

Table 1 Main reaction between carbon and oxygen in the roasting process

反应方程式	$\Delta G^\ominus - T$ 关系式
$2C_m H_n + mO_2 = 2mCO + nH_2$	- (11)
$H_2 + 2O_2 = 2H_2O$	$\Delta G^\ominus = -503921 + 117.36T, J$ (12)
$C + CO_2 = 2CO$	$\Delta G^\ominus = 170707 - 174047T, J$ (13)
$2CO + O_2 = 2CO_2$	$\Delta G^\ominus = -564840 + 173.64T, J$ (14)
$C + O_2 = CO_2$	$\Delta G^\ominus = -394133 - 0847T, J$ (15)
$2C + O_2 = 2CO$	$\Delta G^\ominus = -223426 - 175.31T, J$ (16)

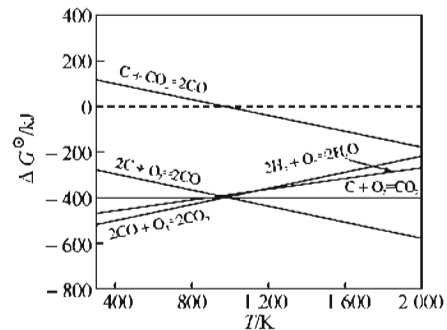


图 1 有机碳氧化反应吉布斯自由能图

Fig. 1 $\Delta G^\ominus - T$ for oxidation reaction of organic carbon

2.2 黄铁矿氧化

黄铁矿在焙烧过程中, 可能发生的反应见表 2, 为便于比较, 计算 ΔG^\ominus 时, 均以 1 mol O_2 参与反应来计算。依据表 2 的数据, 可得到图 2。图 2 中, 式(19)和式(20)曲线几乎重叠; 由图可以看出, 低温下 $FeSO_4$ 较稳定, 高温下 $Fe_2(SO_4)_3$ 较稳定, $FeSO_4$ 分解温度为 944 K。黄铁矿氧化反应在图中的温度范围内, $\Delta G^\ominus < 0$, 表明反应是可发生的。

表2 黄铁矿在焙烧过程中可能反应及关系式
Table 2 Oxidation reaction of pyrite in the roasting process

反应方程式	$\Delta G^\ominus - T$ 关系式
$\frac{3}{8}\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \frac{1}{8}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{3}{4}\text{SO}_2$	$\Delta G^\ominus = -298078.63 + 20.48T, J$ (17)
$\frac{4}{11}\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \frac{2}{11}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{8}{11}\text{SO}_2$	$\Delta G^\ominus = -303575.82 + 27.92T, J$ (18)
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeSO}_4$	$\Delta G^\ominus = -877134 + 888.52T, J$ (19)
$\frac{2}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\Delta G^\ominus = -578238.349 + 349.50T, J$ (20)

注: FeSO_4 分解温度 $T_{\text{DP}} = 944 \text{ K}$.

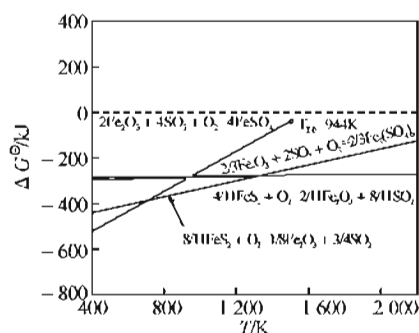


图2 黄铁矿氧化吉布斯自由能图

Fig. 2 $\Delta G^\ominus - T$ for oxidation reaction of pyrite

表3 钒氧化反应及 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式

Table 3 Oxidation reaction of vanadium in the roasting process

反应方程式	$\Delta G^\ominus - T$ 关系式
$2\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{VO}_{(s)}$	$\Delta G^\ominus = -861904 + 185.02T, J$ (21)
$\frac{4}{3}\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$	$\Delta G^\ominus = -817274.67 + 178.01T, J$ (22)
$\frac{4}{5}\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = \frac{2}{5}\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$	$\Delta G^\ominus = -623081.2 + 175.76T, J$ (23)
$4\text{VO}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_{3(s)}$	$\Delta G^\ominus = -728016 + 164.01T, J$ (24)
$2\text{V}_2\text{O}_{3(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$	$\Delta G^\ominus = -418400 + 195.81T, J$ (25)
$4\text{VO}_{2(s)} + \text{O}_2 = 2\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$	$\Delta G^\ominus = -245182 + 148.95T, J$ (26)

注: V_2O_5 熔点 $T_{\text{M}} = 943 \text{ K}$.

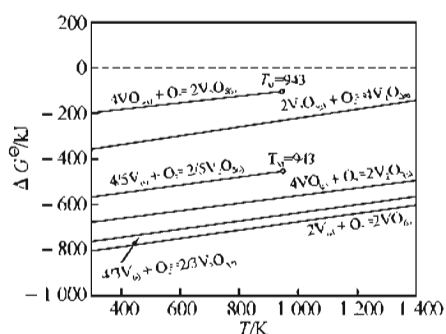


图3 钒氧化反应吉布斯自由能图

Fig. 3 $\Delta G^\ominus - T$ for oxidation reaction of vanadium

由上述分析可看出,在石煤焙烧过程中,涉及到有机质氧化、黄铁矿氧化和钒氧化,为考查氧化反

2.3 钒氧化

钒在石煤中多以三价或四价存在,在空气气氛下焙烧时,三价钒和四价钒会发生氧化反应.表3为钒相关氧化反应的方程式及 $\Delta G^\ominus - T$ 关系式,图3为依据表3绘制的吉布斯自由能图. V_2O_5 熔点为 943 K,图3中未画出 943 K 以后的曲线.

从图3可以看出,在小于 1 200 K 温度范围内,钒的氧化反应都是可自发进行的.依据曲线位置可看出,三价钒比四价钒更易被氧化.

应的先后顺序,将三类氧化反应吉布斯自由能图叠加,得到图4。由图4可以看出,VO氧化为 V_2O_3 的吉布斯自由能最低,表明该反应较容易发生;碳氧化反应($C + O_2 = CO_2$)与钒氧化反应($2V_2O_3 + O_2 = 4VO_2$ 、 $4VO_2 + O_2 = 2V_2O_5$)相比,前者吉布斯自由能低,故前者先氧化。比较黄铁矿氧化反应和钒氧化反应的吉布斯自由能,在小于700 K温度下, V_2O_3 氧化反应较低;在温度高于700 K时,黄铁矿氧化反应较低;黄铁矿氧化反应在图示温度范围内始终低于 VO_2 氧化反应。由此可知,在通常的焙烧温度下(750~850℃),黄铁矿比钒先氧化,换言之,石煤中黄铁矿存在时,不利于 V_2O_3 和 VO_2 氧化。

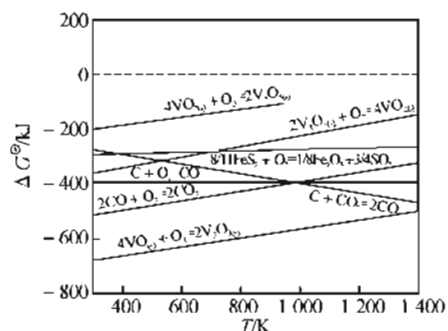


图4 碳、黄铁矿和钒氧化反应吉布斯自由能图

Fig. 4 $\Delta G^\ominus - T$ for oxidation reactions of carbon, pyrite and vanadium

3 结 语

a. 石煤中有机碳、黄铁矿及三价钒和四价钒的氧化反应,在热力学上都可以自发进行,且有机质、黄铁矿的氧化反应在热力学比三价钒和四价钒的氧化反应更易进行。

b. 由上述结果可以推知,石煤空白焙烧过程中,有机碳、黄铁矿的存在,不利于低价钒的氧化,若预先脱碳或脱除黄铁矿,则有利于钒的氧化,提高焙烧转化率。

Thermodynamic analysis on oxidizing roasting process

HE Dong-sheng^{1,2}, FENG Qi-ming², ZHANG Guo-fan², OU Le-ming²

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha

参考文献:

- [1] 宾智勇. 石煤提钒研究进展和五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16-20.
- [2] LIAN Yao-zhong, LIU Jin. Review of vanadium

and organic carbon, pyrite are more easily oxidized than vanadium. Existence of organic carbon or pyrite in stone coal is not conducive to the oxidation of vanadium. Pre-removal of organic carbon or pyrite is favorable to the oxidation of vanadium.

Key words: stone coal; vanadium; thermodynamics; oxidation

processing in China [J]. Engineer Sciences, 2005, 3 (3): 58-62.

- [3] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
- [4] 史玲, 谢建宏. 含钒石煤提钒工艺研究[J]. 有色金属, 2009, 61(2): 77-79.
- [5] 黄荣, 黎湘虹, 黎澄宇. 矿石空白焙烧提钒新工艺的环保设计与实践[J]. 采矿技术, 2009, 9(3): 77-78.
- [6] 马胜芳, 张光旭. 钙化焙烧粘土钒矿提钒过程的研究 I 焙烧工艺研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 813-817.
- [7] 胡杨甲, 张一敏, 刘涛, 等. 复合添加剂对石煤提钒焙烧过程影响的研究[J]. 金属矿山, 2009, (1): 166-168.
- [8] H E Dong-sheng, FENG Qi-min, ZHANG Guo-fan, et al. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12): 1184-1186.
- [9] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21-23.
- [10] 邓志敢, 魏昶, 李旻廷, 等. 石煤氧压酸浸液萃取提钒工艺研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 290-294.
- [11] 冯其明, 何东升, 张国范, 等. 石煤提钒过程中钒氧化和转化对钒浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1348-1352.
- [12] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 33-40.
- [13] 何东升, 冯其明, 张国范, 等. 含钒石煤氧化焙烧机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 195-200.

Abstract: Relevant oxidation reactions which took place in the roasting process of stone coal was studied by thermodynamic analysis. Oxidation of organic carbon, pyrite and vanadium is spontaneous reaction,

本文编辑: 龚晓宁