

含钒钢渣提钒利用研究

丁满堂

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 含钒钢渣提钒用途主要有火法、湿法两类。对各种提钒利用的优缺点进行了讨论分析。提出矿热炉碳热还原法、亚熔盐法、生产钒合金、钙化焙烧-酸浸、两步酸化提钒是未来的发展方向。

关键词: 含钒钢渣; 提钒利用; 碳热还原法; 亚熔盐法; 生产钒合金; 酸化提钒; 单渣返回法

doi:10.3963/j.issn.1000-6532.2020.06.012

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0069-04

钒钛磁铁矿经磁选变为钒钛磁铁精矿, 钒钛磁铁精矿经人工造块烧结、球团工艺、高炉冶炼或电炉还原熔分变为含钒铁水, 含钒铁水经炼钢流程, 钒进入钢渣中, 成为含钒钢渣。含钒钢渣主要成分见表1^[1]。

表1 含钒钢渣主要成分/%

Table 1 Main composition of steel slag bearing vanadium									
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	FeO	P	S	
40.48	11.27	8.32	4.52	2.72	3.94	21.06	0.546	0.244	

从表1可知, 含钒钢渣中有大量的氧化钙、二氧化硅、氧化钒等资源可二次利用。本文就含钒钢渣的提钒利用研究进行讨论分析。

1 提钒用途开发利用

1.1 火法利用

1.1.1 单渣返回法

单渣返回法也称为含钒钢渣高炉返回法提钒。是将含钒钢渣作为熔剂添加到烧结工艺过程中, 再送入高炉冶炼, 使钒富集到含钒铁水中。最后从含钒铁水中进行提钒的工艺过程。其工艺流程见图1。

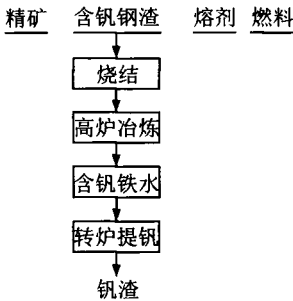


图1 单渣返回法工艺流程

Fig.1 Process of single slag return method

含钒钢渣中自由氧化钙含量高, 还原性好, 改善烧结矿质量, 改善烧结矿融化特性, 烧结矿合格率、一级品率等技术经济指标明显改善, 钒的回收率在80%以上。该法可同时回收含钒钢渣中的钙、钒、铁等有价值元素, 降低烧结、炼铁成本, 效果明显^[2-4]。目前已经工业化应用。

但该法缺点也明显存在, 当返回次数过多时, 会造成磷在铁水中的富集, 增加转炉脱磷造渣冶炼成本。

1.1.2 矿热炉碳热还原法

该法是采用矿热炉对含钒钢渣进行高温还原冶炼, 通过控制炉内还原气氛将含钒钢渣中的钒还原富集到铁水得到高钒生铁, 然后利用现有的

收稿日期: 2020-08-28

作者简介: 丁满堂 (1971-), 男, 副教授、高工, 主要从事钒钛磁铁矿利用冶金与教学。

转炉提钒、钒渣处理工艺提取生产钒产品,实现了钒资源的有效提取和综合回收。攀钢利用含 1.6% ~ 4% V_2O_5 的含钒钢渣,通过矿热炉熔炼后生产出含 V 3% ~ 10% 的高钒生铁。矿热炉熔炼出的还原渣,经成分调整等处理后,可作为白水泥或钢渣水泥熟料,也可作连铸保护渣使用,用途十分广泛。还原含钒铁水较常规含钒铁水钒含量提高 20 ~ 30 倍。使用还原高含钒铁水生产的钒渣 V_2O_5 品位平均可达 46%,是提钒的优质原料;而使用普通含钒铁水生产的钒渣 V_2O_5 品位只有 16% ~ 20%^[1, 5-6]。

1.1.3 生产钒合金

采用竖炉对以含钒钢渣为主,配加部分钒钛磁铁矿的球团生球固化烘干后提供给矿热炉生产高含钒生铁,接着采用 AOD 精炼炉顶吹氧、底吹氩一步法工艺进行氧化提钒并得到含 V 0.3% ~ 0.8% 的低钒合金,生产的钒渣再用倾动电炉冶炼制得含 V 分别为 20% ~ 25%、25% ~ 30%、30% ~ 35% 的 $FeV_{25}Si_7$ 等硅钒合金^[7-8]。

1.2 水法提钒利用

1.2.1 钠化提钒

以食盐或苏打作为添加剂,先钠化焙烧,再进行水浸出或碳酸化提钒。该工艺钠盐耗量大、焙烧温度高、钒转浸率低、设备运行困难、焙烧过程污染环境,没能进行工业化应用^[6, 9]。浸出残渣含钠高无法综合利用。

1.2.2 钙化提钒

是以石灰等作为添加剂进行高温焙烧,采用碳酸化、硫酸化浸出提钒^[9]。浸出渣不含钠盐,有利于综合利用。水解沉钒产品含 V_2O_5 88% ~ 94%。由于除磷困难,钙化焙烧提钒不适用于高磷含钒钢渣。因此,对物料有一定的选择性,对一般钢渣存在转化率偏低、酸耗量较大、成本偏高等问题,现处于实验室研究阶段。

1.2.3 酸化提钒

将含钒钢渣直接用硫酸浸出,钒浸出率可达

94%^[10],用萃取或离子交换的办法将浸出液中钒与绝大多数杂质分离从而部分代替净化工序,萃取液或离子交换液再经沉钒焙烧进行提钒的工艺。该法常用的酸性萃取剂有 N235 和 TBP 的磺化煤油体系、P507、P204 等^[11-12]。该法酸用量大,废液无法处理。未能进行大规模使用,仅仅停留在试验阶段。

1.2.4 磷酸盐降钙钠化焙烧

为了解决含钒钢渣中 CaO 高造成钒难以浸出的问题。降钙焙烧是将钢渣与 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 混合高温焙烧, Na_3PO_4 与 CaO 结合形成 $Ca_3(PO_4)_2$,钒与钠生成水溶性的 Na_3VO_4 ,然后水浸即可溶出钒。该法只停留在实验室研究阶段,且磷酸盐的配比大,成本高^[13]。

1.2.5 酸化两步法提钒

酸化两步法提钒,先对原料进行预处理,再酸化除钙、降钙,降低钙钒比,最后酸浸出钒,钒的浸出率在 85% 左右^[14-15]。

1.2.6 亚熔盐法

亚熔盐法含钒钢渣提钒是采用 KOH 或 NaOH 亚熔盐处理含钒钢渣,使钒直接浸出到溶液的方法。该方法在温度 240℃,碱渣比为 4:1 时,钒的溶出率可达 90% 以上,为含钒钢渣提钒工艺开辟了一条新途径。但鉴于高碱度下低浓度含钒溶液分离难度较大,处理后的残渣含 $Ca(OH)_2$ 较高,含钾钠较高,处理较困难,且因含钒钢渣中钒含量较低,使得原料成本较高^[16-17]。

2 展望与建议

含钒钢渣的提钒和综合利用必须考虑到以下重要原则:(1) 钒的分离效率较高;(2) 不产生有害元素的循环富集;(3) 设备产能高,处理量大;(4) 尽量减少二次污染,符合环保和可持续发展要求;(4) 经济、总体合算。

从上面的分析可知(1) 单渣返回法可综合回

收利用含钒钢渣中的钒、氧化钙等资源,实现综合回收利用的目标。但返回次数过多,会造成磷富集,增加炼钢操作的难度与成本;因此返回次数不宜过多。(2)碳热还原法回收钒的效率较高,残渣还可生产水泥,对综合回收利用含钒钢渣较有利,但需解决能耗过高的问题。(3)采用矿热炉-AOD炉联合生产合金的方法,对回收钒有利,但经济性有待验证。火法回收利用含钒钢渣工艺总体可行,但需解决能耗过高问题。(4)湿法工艺包含焙烧、浸出、净化及沉钒等过程得到钒盐,其关键环节在于焙烧、浸出环节。在残液的处理上基本均存环境污染和氨氮废水处理难题,成本较高。(5)钠盐焙烧会造成环境污染,且单程回收率不高,已淘汰。(6)石灰焙烧-酸浸提钒工艺,具有钒收率高、成本低等优点。(7)亚熔盐法清洁提钒技术可实现低温下的钒铬高效溶出,钒回收率高、过程清洁,是一种处理含钒铬资源的新工艺,具有良好的发展前景,但进行大规模生产仍有待于进一步研究。(8)硫酸两步法直接浸出,先除钙,再提钒,可实现低温下钒铬高效浸出;可采用硫酸法钛白水解废酸进行浸出,实现变废为宝,既治理了废酸又获得了钒铬产品。

综合分析,对未来发展展望与建议如下:(1)在含钒钢渣火法利用中,应重点发展单渣返回法、碳热还原法、合金生产法,但应降低还原温度、降低还原能耗,以提高经济性。(2)在含钒钢渣湿法利用中,应优先发展石灰焙烧-酸浸法、硫酸两部浸出法、亚熔盐法,但应提高钒回收率,降低废液处理成本,降低环境污染。

3 结 论

(1)含钒钢渣返回法利用可实现含钒钢渣的综合利用的目的,但应限制返回的次数,防止磷富集。

(2)在含钒钢渣矿热炉碳热还原法、生产合

金法利用过程中,可实现综合利用的目的,但应降低能耗,提高经济性。

(3)在含钒钢渣湿法利用中,石灰焙烧-酸浸法、硫酸两步浸出法、亚熔盐法可达到回收提钒的目的;但不能全部回收利用含钒钢渣中全部资源,应提高钒回收率,降低废液处理成本,降低环境污染。

参考文献:

- [1] 杨素波,罗泽中,文永才,等.含钒转炉钢渣中钒的提取与回收[J].钢铁,2005,40(5):72-75.
- [2] Yang S B, Luo Z Zh, Wen Y C, et al. Extraction and recovery of vanadium from converter slag containing vanadium [J]. steel,2005,40 (5):72-75.
- [3] 史大均.高炉富集钒的生产实践[J].钢铁,1989,24(10):6-10.
- [4] Shi D J. Production practice of vanadium enrichment in blast furnace [J]. Steel,1989,24(10):6-10.
- [5] 倪宝中.含钒钢渣返回28M3高炉冶炼高钒生铁[J].钢铁钒钛,1983(2):45-49.
- [6] Ni B Zh. Return of vanadium containing steel slag to 28M3 blast furnace for smelting high vanadium pig iron [J]. Steel Vanadium titanium,1983(2):45-49.
- [7] 罗宗林.含钒钢渣返回烧结生产高钒烧结矿[J].钢铁钒钛,1983(1):43-47.
- [8] Luo Z L. Return of vanadium containing steel slag to sinter production of high vanadium sinter [J]. Iron and steel vanadium titanium,1983(1):43-47.
- [9] 赵昌明,李博洋,蔡永红,等.碳热还原含钒钢渣磷与钒的分离研究[J].矿产综合利用,2018(6):106-110.
- [10] Zhao Ch M, Li B Y, Cai Y H, et al. Studies on the Separation of Vanadium and Phosphorus from vanadium in carbon reduction steel slag [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources,2018(6):106-110.
- [11] 付自碧.钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势[J].中国冶金,2011(6):29-33.
- [12] Fu Z B. Development process and Trend of Vanadium-Titanium magnetite vanadium extraction process [J]. Chinese Metallurgy,2011(6):29-33.
- [13] 吕韬,蒋宗耀,李秦灿,等.转炉含钒钢渣生产全产业链钒系合金工艺探索[J].工业炉,2019,41(5):62-64.
- [14] Lv T, Jiang Z Y, Li Q C, et al. Research on the vanadium alloy

process of the whole industrial chain for the production of converter containing vanadium steel slag [J]. Industrial Furnace, 2019,41 (5):62-64.

[8] 吕韬, 李秦灿, 宁晓宇. 转炉含钒钢渣冶炼钒系合金新流程工艺思路 [J]. 铁合金, 2019 (5):8-10.

Lv T, Li Q C, Ning X Y. New Process Idea of Vanadium Alloy smelting by converter Containing Vanadium steel slag [J]. Ferroalloy, 2019 (5):8-10.

[9] 常福增, 赵具备, 李兰杰, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状与展望 [J]. 钢铁钒钛, 2018,39(5):71-78.

Chang F Z, Zhao B B, Li L J, et al. Research Status and Prospect of Vanadium-Titanium magnetite extraction Technology [J]. Vanadium-Titanium steel, 2018,39(5):71-78.

[10] 叶国华, 何伟, 路璐, 等. 常温常压下含钒钢渣直接硫酸浸钒的研究 [J]. 稀有金属, 2013,37(5):807-813.

Ye G H, He W, Lu L, et al. Study on direct Sulfuric acid leaching of Vanadium from steel slag containing Vanadium under normal temperature and pressure [J]. Rare Metals, 2013,37(5):807-813.

[11] 薛丽华. 从含钒钢渣酸浸液中萃取钒的试验研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.

Xue L H. Experimental study on vanadium extraction from acid leaching Solution of steel slag containing vanadium [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.

[12] 高明磊, 周欣, 王海旭, 等. 含钒钢渣选择性预处理及提钒工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2019,29(11):2635-2644.

Gao M L, Zhou X, Wang H X, et al. Selective Pretreatment and Vanadium Extraction of steel slag containing vanadium [J].

Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019,29(11):2635-2644.

[13] Amiri M C. Recovery of vanadium as sodium vanadate from converter slag generated at Isfahan steel plant, Iran Transinsten [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions, 1999,108: 113-114.

[14] 张豪, 叶国华, 路璐, 等. 含钒钢渣硫酸浸出提钒的热力学研究 [J]. 钢铁钒钛, 2020,41(1):1-6.

Zhang H, Ye G H, Lu L, et al. Thermodynamic study on the extraction of vanadium from steel slag containing vanadium by sulfuric acid [J]. Vanadium and Titanium of Steel, 2020,41(1):1-6.

[15] 谢禹, 叶国华, 左琪, 等. 含钒钢渣提钒新工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019,40(1):69-77.

Xie Y, Ye G H, Zuo Q, et al. Research on new technology of vanadium extraction from steel slag containing vanadium [J]. Vanadium and Titanium of Steel, 2019,40(1):69-77.

[16] 高明磊, 陈东辉, 李兰杰, 等. 含钒钢渣中钒在 KOH 亚熔盐介质中溶出行为 [J]. 过程工程学报, 2011,11(5):761-766.

Gao M L, Chen D H, Li L J, et al. Dissolution behavior of Vanadium in KOH Subfused salt Medium from vanadium bearing steel slag [J]. Journal of process engineering, 2011,11(5):761-766.

[17] 高明磊, 陈东辉, 李兰杰, 等. 含钒钢渣亚熔盐法浸出提钒过程与机理 [J]. 过程工程学报, 2013,13(6):984-986.

Gao M L, Chen D H, Li L J, et al. Process and mechanism of vanadium extraction from steel slag containing vanadium by submolten salt [J]. Journal of Process Engineering, 2013,13(6):984-986.

Research on Utilization of Vanadium Extraction from Vanadium-bearing Steel Slag

Ding Mantang

(School of Vanadium and Titanium, Pan Zhi Hua University, Panzhuhua, Sichuan, china)

Abstract: Vanadium extraction from vanadium-containing steel slag mainly includes fire method and wet method. The advantages and disadvantages of various ways of vanadium extraction from vanadium-containing steel slag are discussed and analyzed. The prospects and suggestions for future development were put forward to. It is proposed that the submerged arc furnace carbothermal reduction method, the sub-molten salt method, the production of vanadium alloys, calcification roasting-acid leaching, and two-part acidification to extract vanadium are the future development directions.

Keywords: Vanadium-bearing steel slag; Utilization of vanadium extraction; Carbothermal reduction method; Sub-molten salt method; Production of vanadium alloys; Vanadium extraction by acidification; Single slag return method