

石煤钒矿提钒工艺技术的研究进展

陈庆根

(厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要:介绍了国内外石煤钒矿的资源概况,阐述了石煤钒矿的钠化焙烧、无盐焙烧、钙化焙烧和酸(碱)浸出提取五氧化二钒的工艺,并讨论了各工艺的优缺点及存在的问题。

关键词:石煤钒矿;五氧化二钒;技术进展

中图分类号:TF841.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)02-0030-05

1 前言

石煤是一种碳质的页岩,主要赋存于中泥盆纪以前的古老地层中,形成石煤的物质除泥、硅、钙质等无机物成分外,有机质部分主要是藻菌类低级生物、海绵及一些分类尚不明确的原始动植物,是一种在还原环境条件下形成的黑色可燃有机岩,多数变质程度高的腐泥无烟煤,为浅海相沉积物。石煤的主要特性为灰分高、密度大、发热量低、结构致密、着火点高、不易燃烧和难以完全燃烧、较硬难磨。

我国石煤主要赋存于下寒武纪的底层中,钒以类质同相形式取代 Al^{3+} 存在于硅铝酸盐中及白云

石矿物中。石煤中富集了较多伴生元素,如钒、镍、钼、铀、硒、镓、银及贵金属等 60 余种。

国外含钒碳质页岩和含钒粘土矿主要产于美国、原苏联、澳大利亚和波兰等国家, V_2O_5 总量约 100 万 t。我国石煤储量相当丰富,据南方石煤资源综合考察报告称^[1-2]:湖南、湖北、浙江、江西、广西、贵州、安徽、河南、陕西等省、自治区石煤总储量为 618.8 亿 t,探明储量 39.0 亿 t,仅湖南、湖北、江西、浙江、安徽、贵州、陕西七省的石煤中含有 V_2O_5 就达 1.1797 亿 t,其中 $V_2O_5 \geq 0.5\%$ 的储量为 7707.5 万 t(见表 1),是我国钒钛磁铁矿中钒储量的 6.7 倍,约为世界各国钒储量的总和。

表 1 我国部分省、自治区石煤及 V_2O_5 储量分布

省份	湖南	湖北	广西	江西	浙江	安徽	贵州	河南	陕西	合计
石煤储量/亿 t	187.2	25.6	128.8	68.3	106.4	74.6	8.3	4.4	15.2	618.8
V_2O_5 储量/万 t	4045.8	605.3	—	2400.0	2277.6	1894.7	11.2	—	562.4	11797.0

石煤中钒的品位各地相差悬殊,一般为 0.13%~1.2%,小于边界品位 0.5% 的占 60%,在目前技术条件下,品位达到 0.8% 以上才有开采价值。

2 提钒技术研究进展

国外提钒一般采用直接酸浸或食盐钠化焙烧—酸浸—溶剂萃取工艺流程,如:美国矿业局对内华达州的风化页岩(V_2O_5 约 1.0%)采用的是钠盐焙

烧—溶剂萃取—铵盐沉淀工艺;德国曼斯菲尔德公司从炼铜炉渣中(V_2O_5 1.0%~1.5%)提钒采用的是在回转炉内于 850℃ 下加盐和硫酸焙烧—水浸—沉淀工艺;波兰从含钒石煤中回收钒采用的是在 250℃ 下硫酸化焙烧—水浸工艺。

自从 1912 年 Bleeker 发明用钠盐焙烧—水浸工艺提取钒矿中的钒开始,近百年来从石煤中提钒的基本方法没有变,仅在部分工艺上进行改动。近年

收稿日期:2008-10-30

作者简介:陈庆根(1979-),男,硕士,工程师,主要从事湿法冶金及环保工艺技术的研究。

来,出现用钙盐或石灰替代钠盐焙烧提钒,以解决钠盐焙烧时产生的氯气和氯化氢气体对环境的污染,以及美国专利 Gorhd H. chambers 的高温水蒸汽分解法、加压碱浸法和加压酸浸法等提钒工艺。根据文献的这些报道^[3],从石煤中提钒必须视矿石中钒的赋存状态和矿石的组成而定。石煤是在外界还原气氛下逐渐形成的,矿石中的钒基本以 V(Ⅲ) 价态存在,部分以 V(Ⅳ) 价态存在,只有在矿石的表层长期暴露在大气中风化,钒才缓慢氧化成 V(V) 价态。V(Ⅲ) 在酸碱性介质中均不易溶解,必须氧化成能溶解于酸性溶液中的 V(Ⅳ) 和易溶解于碱性溶液的 V(V)。V(Ⅳ) 为弱酸性,能溶于酸。V(V) 为两性,以酸性为主,易溶于碱或弱碱。石煤钒矿石中的钒并非以某种单体矿物存在,而是以极细的颗粒散布在云母、高岭石中。V(Ⅲ) 以类质同象取代 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子而散布整个矿物中。这些矿物一般为稳定的尖晶石型和石榴石型,必须要在高温、高酸等强氧化性气氛中破坏其结构将 V(Ⅲ) 转化为 V(Ⅳ) 或 V(V),并要严格控制焙烧条件,防止过烧造成钒裹夹在低溶物中,也要防止形成不易浸出的焦钒酸盐和正钒酸盐。从目前来看,从石煤钒矿石中提钒的技术方法可归纳如下:

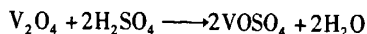
2.1 直接处理法^[4-6]

2.1.1 直接酸浸法

能够直接酸浸的含钒矿石,其中的钒一般为 V(Ⅳ) 价态,可在较低的酸度下直接浸出,硫酸消耗一般在矿石量的 20% 以内。由于矿石不需焙烧,省去了焙烧设备及焙烧添加剂,设备投资省,能耗较焙烧工艺低,即使钒的浸出率略低一点,提钒的最终成本仍较低。

当矿石中的钒为 V(Ⅲ) 低价态时,若直接酸浸,需要用高浓度硫酸长时间在 95℃ 以上的温度下反应。硫酸的耗量达到矿石的 40% 以上,高的可达 90%。

直接酸浸的一般工艺为:石煤—磨矿—酸浸—溶剂萃取—反萃—氧化—铵盐沉钒—热解—精 V₂O₅,其基本化学反应式如下:



北京化工研究院以西北某地石煤(含 V₂O₅ 1.26%)为原料,建成年产 660t 的生产厂。该厂采用原煤破碎后,加氧化剂两段直接酸浸,溶剂萃取—氨水沉钒—热解制取纯钒的工艺流程(不氧化焙烧)。

氧化剂氯酸钠的用量为 2% ~ 3%,浸出温度 85℃,不同石煤浸出的回收率为 63% ~ 74%。采用两段逆流浸出,可以不加氧化剂,一段液固比 1.4:1,第二段 1.25:1,矿石粒度为 60 目,硫酸用量 11%,浸出率达到 77%。

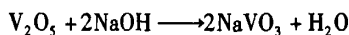
1996 年长沙有色冶金设计研究院在陕西华成钒业公司建成日处理原矿 300t、年产五氧化二钒 600t 的生产厂。该厂采用原矿直接酸浸—萃取提钒的工艺,1998 年扩大到年产 1000t 钒的规模,浸出率 75%,总回收率 65% 以上。

河北理工大学对某地石煤灰渣采用直接酸浸—萃取提钒工艺,该石煤灰渣含 V₂O₅ 1.26%,直接酸浸浸出率平均 84.83%,然后向浸出液中加入硫酸铵,得到硫酸铵铝沉淀,作为铵明矾产品。除铝后的溶液蒸发浓缩—冷却结晶得到含 5.92% V₂O₅ 的中间盐,将中间盐溶解后用铁粉还原钒,用 P204 和 TBP 加煤油组成的复合萃取剂进行萃取,钒萃取率达 99.72%,用 5mol/L 硫酸反萃,反萃率达 99.86%,然后用氯酸钠氧化反萃液,用氨水调节 pH 值沉淀多钒酸铵,煅烧后得到 V₂O₅ 98.86% 的钒产品,钒的总回收率为 82.87%。

2.1.2 直接碱浸法

有些风化钒矿,部分钒以 V(V) 形式存在,可以采用稀碱溶液直接浸出。以四价钒形态存在的石煤钒矿,在经无盐氧化焙烧后,钒转化成五价,也可采用稀碱溶液直接浸出。碱浓度约 2mol/L,浸出温度 95℃,经过 3 次浸出后,总浸出率可达到 60% ~ 80%,再经除硅净化、水解沉钒、热解制精钒,钒的最终收率可达到 50% ~ 70%。

直接碱浸的工艺流程为:石煤—磨矿—稀碱浸出—AlCl₃ 净化除硅—水解沉钒—热解制精钒—精 V₂O₅。其基本化学反应式如下:

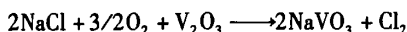


直接浸出法虽然工艺简单,但对矿石的适应能力较差,浸出试剂消耗大,另外五氧化二钒的浸出率也较低。

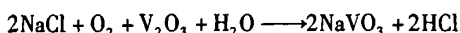
2.2 食盐钠化焙烧^[7,8]

这是沿用近百年的古老工艺,利用氯化钠在其熔点附近分解,产生 Cl₂ 和 Na₂O,在 Cl₂ 气氛下,经高温氧化形成的 V(V) 与 Na₂O 结合形成易溶于水的 NaVO₃,食盐加入量为矿石的 10% ~ 20%,焙烧温度 800 ~ 850℃,焙烧时间 2 ~ 3h,其工艺流程为:

石煤—磨矿—食盐焙烧—水浸—酸沉钒—碱溶—铍盐沉淀—偏钒酸铵热解—精 V_2O_5 。其基本化学反应式如下:



有水蒸汽参加反应时,则有 HCl 气体产生:



从反应式可知,食盐焙烧过程有氯气和氯化氢气体产生,对生产场地环境污染严重,同时,焙烧过程易产生水不溶的钒青铜,即与 Na_2O 形成低熔物包夹钒,造成钒的转浸率不高,最终收率仅约 50%。

食盐钠化焙烧不但钒收率低,生产成本低,而且严重污染环境,已被国家明令禁止。现在采用这种工艺的许多小钒厂都面临着被关闭的命运。

国外只有美国矿产局从含有 1% V_2O_5 的内华达州白云石页岩回收钒,采用钠化焙烧—硫酸浸出—溶剂萃取—铍盐沉钒,生产偏钒酸铵,回收率 69.5%。

2.3 无盐氯化焙烧^[9-11]

以四价态钒形式存在的石煤钒矿,可不加任何添加剂,通过在适当温度下焙烧,钒可氧化转化成五价,再以酸或稀碱溶液在 85~95℃ 浸出。酸浸所需酸度不高,酸用量约为矿石量的 5%~10%。后续工艺的选用随浸出液的杂质情况而定,或采用水解沉钒,或采用溶解萃取,或用离子交换,然后采用热解工艺精制钒。

北京化工冶金研究院利用走马石的石煤,于 1987 年小试,1988 年中试,首次在国内获得成功,钒总回收率约 74%,1989 年通过省部级鉴定。其工艺流程为:造球—焙烧—硫酸浸出—萃取—反萃—沉钒—热解— V_2O_5 。

吉首大学化工研究所与湘西建材化工总厂合作,对湖南古文县排口矿区含钒 1.57%、粒度 50~100 目的石煤,首先 800℃ 焙烧 1h,然后用 1.5% 浓度的硫酸于 60℃ 浸出,酸浸率为 90%。酸浸溶液 pH 值为 1.5~2.0,加入氯酸钠氧化,再加入碳酸铵使 pH 值接近中性,加入液碱使 pH 值为 7~8,使铁、铝以氢氧化物沉淀,同时加入氯化钙,除磷。净化后的溶液加酸调节 pH 值 1.9~2.1 沉钒,沉淀率大于 97%。再将红钒溶解在热碱溶液中,控制溶液 V_2O_5 的浓度为 120~140g/L, pH 值 8~9,加入氯化铵沉钒,每吨五氧化二钒理论用氯化铵 0.77t,但实际消耗略高,其沉淀率为 99%。煅烧温度 450~

600℃,回收率 98%,产品品位大于 99%,总回收率 47%~50%。

成都理工大学应用化学系用 3%~5% 的稀酸浸出焙烧过的石煤,得到 3~6g/L 的酸性钒液,净化除硅后作为萃取原液。萃取用三正辛胺 (TOA) 萃取剂,用 TBP 作协萃剂的煤油溶液。在 pH 值 2.6 左右,单级萃取回收率 94%,三级萃取回收率 96.5%。碱性条件下用 0.5~0.7mol/L 苏打溶液作为反萃剂,回收率 99.9%。反萃溶液 pH 值 11~13,含 V_2O_5 16~20g/L,然后进行了氯化铵沉钒试验。在 pH 值=4 时,沉淀率为 97.6%,pH 值=8 时为 91.6%,pH 值在 2.5 时为 92.5%。最后选定 pH 值为 4,沉淀温度为 80℃ 以上,时间 60~90min 为最佳条件。

上海大学用粒度为 +60 目占 37% 的含 V_2O_5 0.84% 的石煤,在 950℃ 氧化焙烧 10h,浸出用 1.3mol/L NaOH,液固比 4:1,95℃,浸出 2.0h,三次浸出,浸出液含 V>4g/L,浸出率达到 87.3%。在 pH8 除硅后,用酸解沉淀,水解回收率 91.7%,总回收率达到 76.75%,产品品位 86.75%。

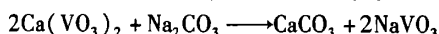
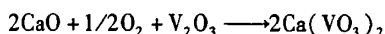
厦门紫金矿冶技术有限公司、紫金矿冶设计研究院与中南大学化工学院对国内某钒矿采用一段焙烧—高酸浸出,试验结果表明,在 850℃ 焙烧 2h,焙砂在硫酸浓度 15%、温度 95℃ 浸出 12h,渣计五氧化二钒浸出率约 75%,浸出液溶剂萃取,反萃液沉钒,五氧化二钒综合收率超过 65%。该工艺具有五氧化二钒回收率高的特点,但由于采用高酸浸出,不仅要消耗大量的硫酸,而且后续中和过程中要消耗大量的中和试剂,试剂成本较大,尤其在五氧化二钒价格低迷的条件下缺乏竞争力。

厦门紫金矿冶技术有限公司针对焙烧—高酸浸出过程中的缺点,通过对焙烧制度的调整,使低价钒氧化为五价钒,焙砂低酸常温浸出,浸出液直接溶剂萃取,反萃液沉钒,最终五氧化二钒综合回收率超过 60%。该工艺尽管五氧化二钒回收率有所降低,但可操作性强,易于工业化,具有较强的市场竞争能力。

无盐焙烧法具有工艺简单、五氧化二钒的浸出率高等特点,逐渐受到科研工作者的重视。不同研发机构的工艺各具特点,厦门紫金矿冶技术有限公司的无盐焙烧—低酸浸出工艺在石煤钒矿提取五氧化二钒的应用中将具有广泛的应用前景。

2.4 钙化焙烧^[12-15]

近年来,开展了替代食盐添加剂的大量研究,其中以石灰作为焙烧添加剂的研究与应用最多,该种工艺即称为钙化焙烧工艺。石灰的加量为矿量的4%~20%,与石煤矿石一起磨碎造粒,在900~1000℃下焙烧,焙烧时间与焙烧所用设备紧密相关,一般为2~12h。熟球用4%~8%的碳酸钠或碳酸氢氨在浸泡池中长时间静态逆流常温浸泡,可浸出其中约98%的已氧化转化的钒,也可向浸出槽中通入CO₂气体浸出,浸出液再以强碱性阴离子交换树脂吸附,以15%NaCl溶液在弱碱性条件下洗脱,洗脱液直接加固体氯化铵沉钒,所得偏钒酸铵在500~600℃下热解,即制得精V₂O₅。其工艺流程为:石煤—添加石灰磨矿—造球—焙烧—碱浸—离子交换—脱附—铵盐沉淀—偏钒酸铵热解—精V₂O₅。基本化学反应式如下:



钙化焙烧由于形成不易溶于水的偏钒酸钙,若焙烧条件控制不当,还会形成难溶于水及酸碱的焦钒酸钙与正钒酸钙。焙烧后矿石的钒转浸率不高,大约60%,最终收率约50%。为了提高钒的最终收率,业界进行了广泛的研究,采用石灰与一些能帮助促进钒转化和浸出的试剂协同作用,即采用复合添加剂。这些研究与技术虽有文献报道,并有企业使用,但具体技术均严格保密。据文献报道,采用此种工艺提取石煤矿石中的钒,当原矿含五氧化二钒为1%时,其转化浸出率可达到80%以上,最终钒的总回收率达到70%~75%。同时钙化焙烧浸出渣结果稳定,稍稍调整渣的酸碱度即能够用作建材。焙烧不产生有害气体,整个工艺对环境非常友好,但一般情况下,此种高钒收率工艺试剂消耗量大,生产成本非常高。

北京钢铁研究院用-200目石煤与一定量的石灰石一起球磨,950℃焙烧2~3h,熟料在6%~8%的碳酸盐溶液中按液固比(2~3):1进行碳酸化浸出,钒的转浸率达到80%,溶液含钒约4.0g/L,然后溶液在pH2左右水解沉淀2h,得到粗钒后用碱溶解,溶液含V₂O₅30g/L,在pH8条件下加入氯化铵(与V₂O₅质量比为2:1),室温沉淀12h,沉淀率98%,偏钒酸铵550℃煅烧,得到99%品位的产品,其总回收率65%~70%。

广东工业大学用广西某石煤矿配入16%石灰,同时加入SM-1添加剂1.3%,950℃氧化焙烧3h,转化率达到87.62%。酸浸用4%浓度的硫酸,液固比3~4:1,常温下静置浸出12h,浸出率达到85%以上。用N-263萃取剂,仲辛醇为协萃剂,磺化煤油为萃溶剂,具有浓度为15%N-263+3%仲辛醇+82%磺化煤油,相比为1:2~3,四级逆流,有机相和相浓度达到30g/L,pH值为2~9,萃取率达到99.62%,萃余液浓度小于0.0114g/L。饱和有机相用NH₄OH+NaCl进行二级逆流反萃,得到多钒酸钠,浓度达到30g/L以上,反萃率达到99.8%。反萃液加入氯化铵得到偏钒酸铵,为减少氯化铵用量,沉淀时加入少量的氯化钠,可达到同样效果。沉钒在常温下进行,搅拌2~3h,静置12h,真空脱水,干燥后在520~550℃煅烧得到99.5%以上纯度的产品,总回收率达到65%。

3 结 语

随着科学技术的发展,更加完善的提钒技术也会应运而生,如逐步发展起来的细菌浸出、堆浸,矿物基因芯片工程等,将有助于更加经济、对环境更友好的从石煤中提钒。

参考文献:

- [1] 张大德,张玉东. 攀钢转炉提钒工艺的回顾与展望[J]. 钢铁钒钛,2001,22(1):30~33.
- [2] 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):15~16.
- [3] 陈铁军,等. 石煤提钒焙烧过程中钒的价态变化及氧化动力学[J]. 矿冶工程,2008(3):62~66.
- [4] 钱强. 石煤钒矿提取五氧化二钒的技术现状[J]. 中国资源综合利用,2008(3):13~15.
- [5] 李晓健. 酸浸—萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属,2000,16(3):21.
- [6] 漆明鉴. 酸浸法从石煤中提钒的中间试验研究[J]. 湿法冶金,2000,19(2):7.
- [7] 席增宏. 钠化焙烧钒渣提钒工艺中焙烧温度的控制[J]. 铁合金,2005(4):19~20.
- [8] 游先军,等. 从湘西黑色页岩中提取五氧化二钒的工艺研究[J]. 湿法冶金,2008(1):31~34.
- [9] 宾智勇. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁钒钛,2006,27(1):22.
- [10] 边梧. 高硅低钒钒渣提取五氧化二钒的研究[J]. 铁合金,2008(3):5~8.
- [11] 欧阳国强,等. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. 中国有

浅析钢铁工业二次资源的综合利用途径

屈平¹, 代星宇², 于克旭²

(1. 鞍钢集团房建公司, 辽宁 鞍山 114002; 2. 鞍钢集团矿业公司设计研究院, 辽宁 鞍山 114002)

摘要:钢铁工业在生产加工过程中会产生一定量的废料、废渣, 这些废料、废渣可作为二次资源进行综合回收利用。本文介绍了钢铁企业采场废石、选矿厂尾矿、冶金钢铁渣和热电厂渣的综合利用途径, 阐明了钢铁工业二次资源的可利用性和必要性。

关键词:钢铁工业; 二次资源; 综合利用

中图分类号:X757 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)02-0034-04

1 前言

钢铁工业是国民经济的基础产业, 是实现我国全面建设小康社会宏伟目标和经济社会可持续发展的重要物质保障。目前, 能源紧张和环境恶化已成为全球关注的热点, 我国经济建设在取得巨大成就的同时, 经济发展和资源环境的矛盾也日益突出。因此, 研究新工艺、新技术, 提高资源利用率, 降低生产成本已势在必行。不同工业部门可持续发展可能具有不同的内容, 但对所有工业部门包括矿业在内,

都要求最大限度实现零排放和零废料。所以, 建立副产品协同作用理念, 使一个工业部门的废料成为另一个工业部门的原料, 然后通过综合利用途径, 可达到节约资源、保护资源的目的。

2 钢铁工业二次资源的综合利用途径

钢铁工业二次资源是指从原料开采到选矿、冶金、加工过程中所排出的一切废料、废渣。其中, 排出量比较大的是采场废石、选矿厂的尾矿、冶金钢铁渣和热电厂渣。

色金属学报, 2008(4): 750 ~ 753.

[12] 王金超. 钙对钒渣提钒的影响[J]. 四川有色金属, 2004(4): 27 ~ 29.

[13] 钱强. 从废弃钒渣中提取五氧化二钒[J]. 湿法冶金, 2008(2): 101 ~ 103.

[14] 亮江龙, 等. 酸浸法从粘土钒矿中提钒[J]. 有色金属, 2008(1): 80 ~ 82.

[15] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 175.

The Research Progress in Extracting Technologies of Vanadium from Stone Coal Vanadium Ore

CHEN Qing-gen

(Zijin Mining(Group) Company, Xiamen, Fujian, China)

Abstract: The general situation of the stone coal vanadium ore resources is introduced at home and abroad. Several conventional technologies for extracting vanadium by the sodium salt roasting, the non-salt oxidizing, calcification roasting of stone coal vanadium ores and leaching of vanadium pentoxide (V_2O_5) from roasting residues were expounded in more detail. The advantages and existing problems of various technologies were discussed and the applied prospect of new technique for extracting vanadium from stone coal was looked forward.

Key words: Stone coal; Vanadium ore; Vanadium pentoxide

收稿日期: 2008-10-31

作者简介: 屈平(1972-), 女, 工程师, 主要从事技术管理工作。