

问题讨论

钒钛磁铁精矿先提钒工艺研究现状及产业化前景分析

付自碧

(攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

摘要:对钒钛磁铁精矿先提钒工艺的研究结果进行了分析,指出了工艺存在的不足之处,提出了问题的解决方法,并进行了试验验证。通过对改进后的先提钒工艺流程与高炉工艺流程技术经济指标的比较,认为钒钛磁铁精矿先提钒工艺流程具有较好的产业化前景。

关键词:钒钛磁铁精矿;先提钒;产业化

中图分类号:TF55 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)04-0045-05

世界上消耗的钒主要是从钒钛磁铁矿生产出来的。从钒钛磁铁矿提取五氧化二钒主要有两种工艺流程^[1]:(1)先提钒工艺流程,即直接用钒钛磁铁精矿配加钠盐进行氧化钠化焙烧,提取五氧化二钒;提钒后的铁精矿进一步铁、钛分离,该工艺可回收钒钛磁铁精矿中80%左右的钒,铁和钛也能得到充分回

收;不足之处是物料处理量大,大规模化生产困难。(2)高炉工艺流程,即通过高炉炼铁,使钒随同铁进入铁水,之后再吹炼成钒渣,从钒渣中提取五氧化二钒。该工艺优点是以炼铁为主,附带回收钒渣,五氧化二钒生产成本较低;不足之处是经过高炉还原一转炉提钒—钒渣钠化提钒处理后,钒总收率较低,仅

[7]黎非,陈昀. 玻璃陶粒及其轻型建材的开发与利用[J]. 江苏建材,2006(2):31~35.

[8]王萍,李国昌,等. 赤泥等工业废弃物制备陶粒的研究[J]. 中国矿业,2003,12(12):74~77.

[9]刘万超,杨家宽,等. 拜耳法赤泥中铁的提取及残渣制备建材[J]. 中国有色金属学报,2008,18(1):187~192.

[10]姜平国,王鸿振. 从赤泥中浸出钒的研究[J]. 中国有色冶金. 2008(2):52~54.

[11]卜天梅,李文华,等. 利用烧结法赤泥生产水泥的研究[J]. 水泥技术,2005(2):67~68.

[12]贺深阳,蒋述兴. 利用赤泥和石英砂制备高性能烧结砖的研究[J]. 砖瓦,2008(2):21~23.

[13]韩毅. 赤泥吸附材料的制备及应用研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.

[14]吴建峰,张明雷,等. 用烧结法赤泥制备多孔陶瓷滤球的研究[J]. 陶瓷学报,2007,28(4):276~281.

Preparation of Sintering – expanded Haydite with Red Mud from Bayer Process

ZHAO Jian-xin, WANG Lin-jiang, XIE Xiang-li

(Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: Sintering – expanded haydite has been prepared by using red mud with glasses, fly ash and a little of other additive. The results show that the content of red mud and firing temperature are main factors influencing the performances of haydite. The single grain compressive strength of haydite is 0.6kN, water absorption is 0.4% and apparent density is 1.31g/cm³ when the firing temperature is 1140℃ and the content of red mud is 50wt%. The haydite has very good glazy surface structure with closed pore structure. The main components of haydite are hematite, hibschite, anorthite, perovskite, nepheline and vitreous.

Key words: Red mud; Sintering – expanded haydite; Water absorption; Apparent density

收稿日期:2009-01-19

作者简介:付自碧(1980-),男,工程师,主要从事攀西地区钒钛资源综合利用和国内各种钒矿提钒工艺研究。

有 45% ~ 47%; 钛在高炉冶炼过程中进入高炉渣, 含二氧化钛 20% ~ 22% 的高炉渣暂未得到合理利用。目前, 大多数国家采用的是第二种工艺。

为了避免因焦炭质量变化给高炉工艺流程中提钒带来系列问题, 也为了更多无高炉和转炉设备的企业能够合理利用钒钛磁铁精矿, 充分回收钒钛磁铁精矿中的铁、钒和钛, 进行钒钛磁铁精矿先提钒工艺流程的研究显得至关重要。

国内科研工作人员曾在 1978 ~ 1982 年期间进行过两次链篦机 - 回转窑钠化球团焙烧 - 球团浸出一浸出球团回转窑还原工艺的先提钒工艺流程的工业试验, 基本打通了全流程。但由于环保要求日益严格, 原采用的先提钒工艺流程已暴露出很多不完善的地方, 需进一步改进。

本文针对钒钛磁铁精矿先提钒工艺中的不足, 提出了解决问题的方法, 并进行了试验验证; 根据改进后的先提钒工艺流程与高炉工艺流程技术经济指标比较, 认为钒钛磁铁精矿先提钒工艺流程具有较好的产业化前景。

1 先提钒工艺研究现状及存在的问题

1.1 研究现状

钒钛磁铁精矿先提钒工艺是第一代以钒钛磁铁精矿为原料回收钒的工艺^[2]。国外以钒钛磁铁矿作原料生产钒的工厂主要有芬兰的奥坦梅基厂和莫斯塔瓦拉厂、南非的 Highveld Steel & Vanadium Corp Ltd 和美国的 Vametco Minerals Corp 等, 目前已有部分生产厂停产或改用钒渣生产。国内在 1978 ~ 1982 年期间, 国家组织了多家单位共同合作, 对攀西地区的钒钛磁铁精矿直接提钒工艺进行了实验室试验研究和在 3000t/a 的中试装置上进行了两次扩大试验^[3]。大量的生产数据和试验结果表明, 从钒钛磁铁精矿中直接提钒, 钒总收率可达 80% 左右。

国内扩大试验的主要技术参数和指标如下^[3]:

添加剂种类: 硫酸钠, 添加剂用量: 6% ~ 8%, 焙烧温度 1250 ~ 1280℃, 球团浸出温度: 95℃, 球团浸出时间: 3 ~ 5h, 回转窑还原温度: 1150℃, 回转窑还原时间: 4.5 ~ 7.5h, 焙烧钒转浸率: 85%, 浸出液 V_2O_5 浓度: 10g/L, 还原金属化率: 90% ~ 92%。

1.2 存在的问题

国内研究的钒钛磁铁精矿先提钒工艺除了湿法提钒过程中物料处理量大, 难于大规模生产的缺点

外, 其工艺本身还有一些不足之处, 具体表现在以下四点:

(1) 回转窑排放的尾气中含有大量 SO_2 有害气体。钒钛磁铁精矿在造球过程中, 添加了 6% ~ 8% 的无水硫酸钠; 钠化球团在高温焙烧过程中, 有 80% ~ 85% 的硫酸钠分解释放出 SO_2 气体随尾气排出; 依此计算, 以含 V_2O_5 0.72% 的白马钒钛磁铁精矿为原料, 每生产 1t V_2O_5 要排放 4 ~ 5.5 SO_2 气体。

(2) 球团浸出时间长, 能耗高。国内先提钒工艺的扩大试验浸出温度为 95℃, 浸出时间约为 5h; 芬兰的奥坦梅基厂和莫斯塔瓦拉厂浸出时间更长, 在 50 ~ 70℃ 左右的水中浸出 48h^[4]。长时间的高温浸出不仅能耗高, 也是该工艺不易大型化的主要原因之一。

(3) 用于沉钒的浸出液钒浓度较低, 仅 10g/L 左右, 该溶液直接用于沉钒, 会产生大量的沉钒废水污染环境。

(4) 浸出后的球团在回转窑还原过程中存在粉化结团问题。回转窑结团是由于球团还原过程中粉化、破碎造球的, 而球团粉化、破碎又是因还原时球团膨胀造成的。扩大试验虽然采取了措施, 但只是将回转窑结团时间延长至 40d 左右, 未从技术上彻底解决该问题。芬兰的奥坦梅基厂和莫斯塔瓦拉厂对浸出后的球团采取的是堆放和按 10% 的比例掺入烧结矿中。

2 先提钒工艺的改进

2.1 选择碳酸钠作钠化添加剂

国内钒钛磁铁精矿先提钒工艺采用硫酸钠作为添加剂, 主要原因是硫酸钠储量丰富, 价格便宜。但在目前的环保要求下, 使用硫酸钠作为添加剂, 焙烧产生含 SO_2 有害气体的尾气需要处理。这样, 使用硫酸钠作为添加剂的成本优势将得不到体现。为了避免 SO_2 有害气体的产生, 改进后的先提钒工艺采用碳酸钠作为添加剂。

分别以碳酸钠和硫酸钠作添加剂, 以 V_2O_5 0.76%、 SiO_2 1.01% 的钒钛磁铁精矿为原料进行对比试验, 得到钒转浸率与焙烧温度的关系见图 1。从图 1 可以看出, 以硫酸钠为添加剂时, 钒转浸率随焙烧温度的升高而增大, 焙烧温度达到 1200℃ 以后, 钒转浸率增加幅度较小, 进一步提高焙烧温度至 1250℃, 钒转浸率达到最大, 为 88.40%。以碳酸钠

为添加剂,焙烧温度为 1150℃ 时,钒转浸率基本达到最大,为 88.40%。以碳酸钠为添加剂的钠化球团焙烧温度比以硫酸钠为添加剂的钠化球团低约 100℃。

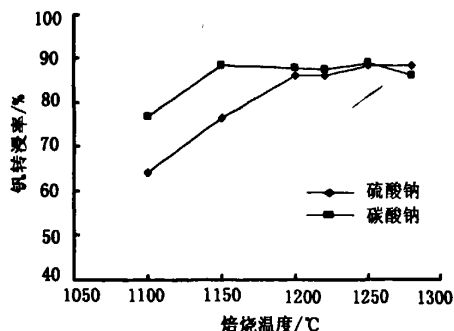


图1 钒转浸率与焙烧温度的关系

由此可见,以碳酸钠为添加剂,不仅可以避免产生大量含 SO_2 有害气体的尾气,还可以适当降低钠化球团的焙烧温度,从而降低生产成本。

2.2 采用熟料浸出—钒溶液富集工艺

国内先提钒工艺扩大试验采用球团浸出,浸出时间长;获得的浸出液 V_2O_5 浓度仅为 10g/L 左右,直接沉钒将产生大量的沉钒废水。改进后的先提钒工艺采用焙烧熟料湿球磨、粉料浸出的方式,可大大缩短浸出时间;浸出液通过离子交换或萃取的方式使钒浓度得到富集;离子交换或萃取后的余液返回湿球磨和洗涤工序循环使用;钠离子富集后采用结晶的方式处理后再循环,部分返回造球工序使用;富集后的钒溶液以沉淀钒酸钙的方式沉钒,这样,体系中的水得到充分循环,可避免大量废水的产生。

2.3 改进提钒残渣的处理方法

国内先提钒工艺扩大试验对浸出后的球团采用回转窑还原,只是将回转窑结圈时间延长至 40d 左右,未从技术上彻底解决该问题。为了避免浸出后的球团在还原过程中粉化结圈,改进后的先提钒工艺以浸出后的粉料(或进一步磨细)为原料,采用粉料直接还原的方式进行还原。

用白马钒钛磁铁精矿提钒后的粉料进行直接还原探索试验,结果表明,在还原温度为 900℃ 时,铁还原率达到 92%,且物料未出现粘结现象。采用直接还原法,在 700℃ 恒温 1min,小于 40 μm 的铁矿粉的还原率就可达到 90%。由此可以推断,用粉料直

接还原的方式还原浸出后的铁精矿可行。

2.4 控制钒钛磁铁精矿的 SiO_2 含量

先提钒工艺对钒钛磁铁精矿原料中 SiO_2 含量有一定的要求, SiO_2 含量过高,不仅使用的钠化添加剂比例会增加,相应形成的低熔点物质也会影响钒的浸出。有研究结果表明^[2],当钒钛磁铁精矿中的 SiO_2 含量大于 2.5% 时,随着焙烧时间的延长和焙烧温度的提高, SiO_2 将对钒转浸率产生明显影响。

在其他条件相同的情况下,对同一矿区不同 SiO_2 含量的钒钛磁铁精矿进行硫酸钠用量焙烧试验,其结果见图 2^[3];不同矿区的钒钛磁铁精矿钠化焙烧时碳酸钠用量与 SiO_2 含量的关系见图 3^[3-5]。

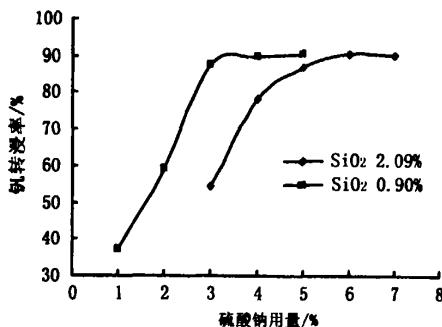


图2 钒转浸率与硫酸钠用量的关系

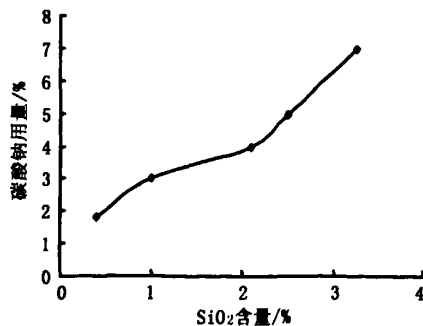


图3 碳酸钠用量与铁精矿 SiO_2 含量的关系

比较图 2 中的两条曲线可以看出,采用磁选的方式使钒钛磁铁精矿中的 SiO_2 含量从 2.09% 降低到 0.90% 时,在钒转浸率保持不变的情况下,硫酸钠添加剂的用量可由 5% 减少至 3%。

由图 3 可见,对不同矿区的钒钛磁铁精矿,碳酸钠用量随 SiO_2 含量的增高而增大;尤其是 SiO_2 含量超过 2.09% 以后,添加剂加入量随 SiO_2 含量的增

高而大幅增长。

综上所述,为了减少添加剂的用量,降低生产成本,应尽可能降低钒钛磁铁精矿中的 SiO_2 含量;另外,磁选有利于钒钛磁铁精矿中钒品位的提高。

3 先提钒工艺产业化前景分析

3.1 产品质量及收率

(1) 钒:产品质量可达 GB3283-87 标准的 98 以上牌号;若钒以钒酸钙形式沉淀,则钒酸钙可满足钒铁冶炼的要求。湿法提钒工业生产钒总收率可达 75%~80%。直接还原后的铁精矿用电炉对铁、钛分离并进一步还原后,有 10%~13% 的钒进入铁水。

(2) 钛:电炉熔分获得的钛渣(理论计算) TiO_2 49%、 FeO 10%、 MFe 4.5%、 V_2O_5 0.25%,可以与钛精矿按一定比例混合后作为硫酸法钛白原料使用。钛收率约 93%~95%。

(3) 铁:得到的铁水可直接用于炼钢;少部分含钒铁水可作为转炉提钒的冷却剂。铁回收率约 95%。

3.2 先提钒工艺环保状况

改进后的先提钒工艺流程中,废水在系统中循环,基本实现废水零排放或排放极少量离子交换树脂或萃取剂处理液;整个工艺得到铁水和钛渣,无废渣产生;废气主要是二氧化碳,该废气通过碱性循环液吸收后排空。综合评价,认为该工艺基本可以满足产业化环保要求。

3.3 与高炉工艺流程的技术经济指标比较

钒钛磁铁精矿先提钒工艺流程与高炉工艺流程的技术指标及特点对比见表 1。

表 1 先提钒工艺流程与高炉工艺流程的技术指标及特点

项目	先提钒工艺流程	高炉工艺流程
钒收率	75%~80% 另外有 10%~13% 进入铁水	45%~47%
钛收率	93%~95% 产品为 TiO_2 49% 的钛渣	钛进入高炉渣,暂未得到合理利用
特点	湿法提钒物料处理量大,生产成本低	钒渣提钒成本低;钛未得到利用

由表 1 可以看出,与高炉工艺流程相比,先提钒工艺流程钒、钛回收率高,钒钛磁铁精矿中的钒、钛可以得到充分利用。

在钛渣市场价格不变的情况下,钒钛磁铁精矿用先提钒工艺流程提钒、钛和高炉工艺流程提钒时的利润与五氧化二钒的市场价格关系见图 4。

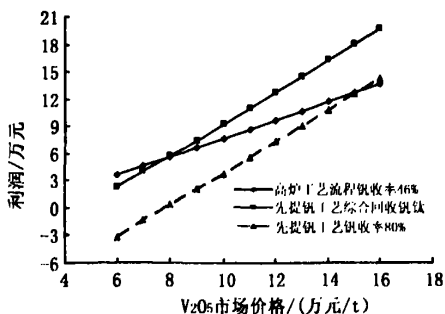


图 4 钒、钛回收利润与市场价格的关系

由图 4 可见,先提钒工艺流程钒收率按 80% 计, V_2O_5 市场价格在 8 万元/吨以上时,湿法提钒部分有利润; V_2O_5 市场价格在 15 万元/吨以上时,先提钒工艺流程湿法提钒产生的利润高于高炉工艺流程提钒产生的利润。与高炉工艺流程提钒产生的利润相比,只要 V_2O_5 市场价格在 8 万元/吨以上,先提钒工艺回收钒和钛产生的总利润就高于高炉工艺流程。

近几年来,国内钒产品的市场价格一直较好。据资料统计,2005 年 1 月至 2008 年 8 月期间,国内五氧化二钒的市场价格一直在 11 万元/吨以上,且大部分时间处于更高的价位。

综合以上分析认为,钒钛磁铁精矿先提钒工艺流程经济上可行,产业化前景较好。但是,由于湿法提钒部分物料处理量大,能耗相对较高,因此不宜大规模化生产。该工艺可以作为无高炉和转炉的企业综合利用钒钛磁铁精矿的选择。

4 结 论

1. 钒钛磁铁精矿先提钒工艺可充分回收铁、钒和钛,钒收率为 75%~80%,另外有 10%~13% 进入铁水;钛收率为 93%~95%,远远高于高炉工艺流程的钒、钛收率。

2. 钒钛磁铁精矿先提钒工艺改进后,废水在系统中循环,可实现废水零排放或极少量水处理后达标排放;废气经碱性循环液吸收后排空,整个工艺可以满足产业化环保要求。

3. 改进后的先提钒工艺流程具有较好的产业化

欢迎订阅 2009 年《矿产综合利用》(双月刊)

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准,由中国地质科学院矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物,1980 年创刊,国内外公开发行,1992 年~2000 年连续三届入选全国中文核心期刊,1987 年至今长期入选中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊),2009 年入选 RCCSE 中国核心学术期刊。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展,矿产资源分析与地质评价,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

《矿产综合利用》融科研、技术、生产、管理为一体,内容丰富,实用性强。主要读者对象为从事矿产资源开发和利用的生产企业、科研、设计、管理部门的工程技术人员、管理人员及大专院校师生等。

征订办法:《矿产综合利用》全年 6 期,每期定价 5.00 元(含邮费),全年 30.00 元。邮汇订刊款请寄四川省成都市武侯区二环路南三段五号《矿产综合利用》编辑部(邮政编码 610041)。银行信汇:中国民生银行成都永丰支行,帐号:2003014400000040,户名:中国地质科学院矿产综合利用研究所。汇款请写明“订阅期刊款”。

联系电话:(028)85592322

E-mail:kczl@chinajournal.ent.cn

联系人:胡青华

前景,技术经济上可行。在目前原辅材料价格条件下,只要五氧化二钒市场价格不低于 8 万元/吨,先提钒工艺回收钒、钛的总利润高于高炉工艺流程回收钒的利润。

4. 先提钒工艺可以作为无高炉和转炉的企业综合利用钒钛磁铁矿的工艺。

参考文献:

[1]梁经冬,高仁万,邱良邦,等.回转窑钠化氧化焙烧承德铁钒精矿球团—水浸提钒的研究[J].矿冶研究,1983,3

(2):35~38.

[2]廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985.

[3]攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编第六卷(上册)[R].1985.

[4]张仁礼.芬兰钠化球团—湿法提钒[J].烧结球团,1979(3):55~66.

[5]曾尚林,曾维龙.攀枝花钒钛精矿钠化焙烧提钒新工艺研究[J].金属矿山,2008,5(5):60~62.

Present Situation of Technological Research on Preferential Extracting Vanadium from Vanadium - bearing Titanomagnetite Concentrate and Its Industrialization Prospects

FU Zi-bi

(Panzhuhua Iron and Steel Research Institute, Panzhuhua, Sichuan, China)

Abstract: The research results about the technology of preferential extracting vanadium from the vanadium - bearing titanomagnetite concentrate were analyzed, and some deficiencies were also pointed out. According to these circumstances, a solution was put forward and tested. Compared with the techno - economic indices of blast furnace flowsheet, it is believed that this improved technological flowsheet is superior to some conventional technologies and has good industrialization prospects.

Key words: Vanadium - bearing titanomagnetite concentrate; Preferential extracting vanadium; Industrialization