

钒渣中钒铬提取技术研究进展

李兰杰^{1,2}, 陈东辉¹, 白瑞国¹, 杜浩², 陈育红³, 郑诗礼², 王少娜², 张懿²

(1. 承德钢铁集团钒钛工程技术研究中心, 河北 承德 067102;

2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190;

3. 承德钢铁集团生产计划部, 河北 承德 067102)

摘要:钒钛磁铁矿中的有价伴生元素为钒、铬,在冶炼钒渣过程中,同时被氧化进入钒渣,得到含铬型钒渣。由于钒的提取价值较高,目前国内外钒化工产品生产工艺大多针对钒渣中的钒进行回收。针对钒渣多次焙烧钒回收率仍低于80%,且重要伴生重金属铬基本不能被提取的现状,中科院过程所与承钢联合开发的钒渣新型反应介质——亚熔盐高效非常规介质将传统的焙烧工艺中的气固传质过程转化为液固传质过程,从微观介质上改变了钒渣焙烧过程中氧传质的问题,使尖晶石相的氧化分解过程在液相中发生,避免了烧结包裹问题,钒铬可以实现同步清洁高效提取。反应温度为200~400℃时钒回收率由传统工艺的80%提高到95%以上,铬由基本不回收提高至回收率高于85%以上,且可以实现尾渣的综合利用。

关键词:钒渣;钒铬提取;湿法冶金;综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.02.003

中图分类号:TD982,TF841.3 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)02-0007-05

目前发现的含钒矿物有70多种,其中以钒钛磁铁矿最为典型,88%的钒来自钒钛磁铁矿^[1]。从钒钛磁铁矿回收钒的主体工艺是双联发含钒生铁提钒法^[2],其特点是提钒与钢铁生产结合在一起,钒钛磁铁矿在高炉或电炉冶炼成含钒生铁,在第一个转炉内钢水脱钒后得到碳素半钢,然后在第二个转炉内生产出设定碳含量的半钢。钒渣来自脱钒过程,具体工艺是在第一个转炉内加入氧化剂-冷却剂,然后用氧吹炼,吹炼过程中不断分批地加入氧化剂-冷却剂,吹炼结束即可得到碳素半钢和钒渣。

1 钒钛磁铁矿钒、铬元素的富集

钒、铬均是赋存在钒钛磁铁矿中的有价伴生元素,钒钛磁铁矿由钛铁矿和钛磁铁矿构成;钒、铬主要赋存于钛磁铁矿中,铬基本以类质同像赋存于钛磁铁矿-铬钛磁铁矿-钛铬铁矿系列的矿物中以及镁铁尖晶石-镁铁铬尖晶石矿物系列。矿石中三氧化二铬含量一般小于1%,但脉状样品中最高可达14%以上。在钒钛磁铁矿的深加工过程中,其中①

钒、铬在钒钛磁铁矿选矿的选铁流程中大部分进入到铁精矿中;②钒、铬在铁精矿后续的高炉流程及常规的直接还原流程中绝大部分被(共同)还原到金属铁(含钒铁水)中;③进入铁水中的钒、铬在含钒铁水提钒(钒渣生产)过程中又被重新(控温)氧化进入渣相,渣中钒、铬品位被富集提升了一个数量级以上,钒(铬)渣是现代工业提钒的主要原料。

尽管钒钛磁铁矿的冶炼(含钒铁水生产)是一个(碳)还原过程,而含钒铁水提钒(钒渣生产)是一个氧化过程,但这两个过程都要遵循金属元素的(ΔfG^*-T 热力学规律,从理论上讲上述两个过程是一个可逆过程。以铁水提钒为例,铁水提钒是氧气流与金属熔体表面相互作用的过程,是铁水中铁、钒、铬、碳、硅、锰、钛、磷、硫、等元素的氧化反应过程,反应能力的大小取决于铁水组分与氧的化学亲和力,通常称之为标准生成自由能。值越负,氧化反应越容易进行。提钒的原理就是向转炉内铁水中加入氧化性物质(主要是吹入氧气)使钒氧化成钒的氧化物进入炉渣,为了达到“脱钒保碳”的效果,

收稿日期:2012-05-11

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(2009AA064003);国家自然科学基金重大项目资助(51090382);国家科技支撑计划基金资助项目(2012BAE06B00)

作者简介:李兰杰(1983-),男,博士研究生,冶金物理化学专业。

同时应适当加入各种冷却剂以控制熔池温度低于 C-V 转化温度(T 转), 实际吹钒温度控制在 1340 ~ 1400℃ 范围内, 得到合乎要求的钒渣和满足下一道工序炼钢的半钢。

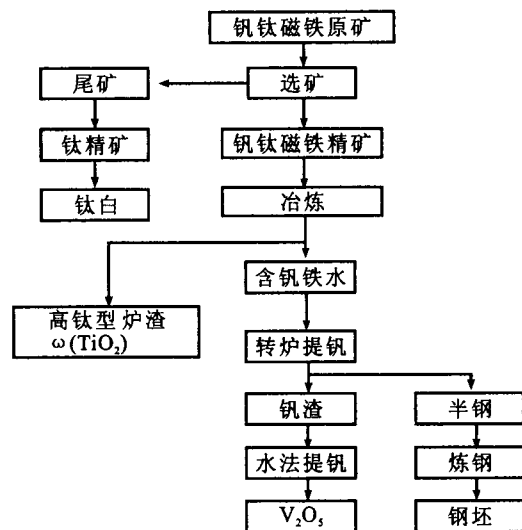


图1 钒钛磁铁矿深加工利用流程

Fig. 1 The deep processing and utilization of the vanadium-titanium magnetite

国内转炉吹炼得到的钒渣中 V_2O_5 含量为 12% ~ 16%^[3], 而俄罗斯乌拉尔黑色金属科学研究院发明的专利《钒渣的生产方法》通过双联发生产的钒渣其 V_2O_5 含量可达到 16% ~ 30%, 吹钒后铁水中的 V 含量可降低到 0.05% 以内^[4], 其主要的生产工艺是吹氧以前将添加剂 (0.5% ~ 6.0% 的含钒重质碳氢化合物、5% ~ 20% 的钒渣磁性部分、其余为轧制鳞片) 添加到铁水表面, 而后用气体氧化剂进行吹炼, 速率为 $1.5 \sim 3.0 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{min}^{-1}$ (按氧气计算), 当铁温度为 1180 ~ 1300℃ 时开始吹氧, 在铁温度为 1400 ~ 1650℃ 时停止吹氧, 熔池比表面积为 $0.13 \sim 0.30 \text{ m}^2/\text{t}$ 。

国外采用氧气顶吹转炉提钒的企业只有俄罗斯的下塔吉尔钢铁公司, 该企业自 1963 年进行工业试验以来, 一直采用含钒铁水—钒渣—钒产品的工艺路线, 经过四十多年的努力, 目前已形成年产 V_2O_5 2.4 万 t 的规模, 位居世界第一, 钒的氧化率在 90% 以上, 钒回收率达到 82% ~ 84%, 生产工艺指标处世界领先地位^[5]。下塔吉尔钢厂曾经在 100kg 转炉上进行顶底复吹试验, 钒的回收率得到进一步提高, 但是由于部分技术问题仍未解决, 目前依然处于试验阶段。

因铬、钒性质相近, 在钒钛磁铁矿冶炼钒渣过程中, 铬与钒同时被氧化进入钒渣, 得到含铬型钒渣。由于钒的提取价值较高, 目前国内外钒化工产品生产工艺大多针对钒渣中钒的回收, 主要采用高温钠化焙烧工艺。现行工艺虽然技术路线成熟, 但钒回收率低, 经多次焙烧仍低于 80%; 且重要有毒伴生黑色金属铬基本不能被提取, 未能利用的重金属组分废弃入渣, 极易造成水体、土壤及空气污染。

2 钒渣提钒技术背景

我国约 60% 的钒化合物以钒渣为原料生产^[6]。通过对钒渣进行 SEM 分析可知, 钒渣中的 V、Cr、Ti、Fe、Mn 以尖晶石相 ($(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{V}, \text{Cr})_2\text{O}_4$) 存, 而 Si 以铁橄榄石相 (Fe_2SiO_4) 及石英相 (SiO_2) 相存在。且钒渣颗粒结合比较致密, 尖晶石相和橄榄石相共生在一起, 难以通过物理方法实现矿物解离。

目前, 钒渣提钒主要有两种方法, 一种是酸浸—碱中和—净化—铵沉工艺, 另一种是焙烧—浸出—净化—沉钒工艺。第一种工艺过程步骤为, 先用硫酸或者硝酸等的酸化浸出剂浸出钒渣中的钒, 以 VO_2^+ 和 VO^{2+} 离子形式进入酸溶液, 后通过碱中和, 形成钒酸钠, 经过脱硅铵沉得到钒酸铵产品。后一种工艺过程按照添加剂不同分为钠化焙烧和钙化焙烧, 其中我国主要以钠化焙烧工艺为主, 即钒渣经回转窑或多膛炉钠化焙烧, 其中的低价钒氧化钠化为水溶性的钒酸盐, 经水浸除杂后, 铵沉得到钒酸铵, 在某些情况下, 焙烧过程中也添加一定量的石灰。目前, 国内外钒渣提钒的主体流程是钒渣钠化焙烧法提钒。

除了吹炼钒渣法还有吹炼含钒钢渣法, 即将含钒铁水在转炉内直接吹炼成钢, 得到钢水和含钒钢渣。钢水直接进行连铸连轧等, 含钒钢渣中 V_2O_5 含量约为 5% 左右, 作为提钒原料。该方法是一步法, 相对于钒渣法而言, 不仅节省了投资 (少用一个转炉), 而且回收了钒渣吹炼过程中损失的生铁, 但是由于含钒钢渣中 V_2O_5 品位较低, 目前仍未实现大规模工业生产, 是新的提钒方法。

3 钒渣提钒存在的技术瓶颈

钒渣焙烧时, 在亚铁氧化不足 (氧化率为 50% ~ 80%) 的条件下, 亚铁对钒的包裹比较严重, 使钒的氧化率升高较慢; 在亚铁氧化充分 (氧化率为 91% ~ 94%) 的条件下, 钒的氧化率升高较快。因

此,只有将绝大部分亚铁氧化之后再氧化钒才能使钒的氧化率升高较快,同时避免了钒和铁在高温区同时氧化大量放热造成钒渣烧结。因为,在 700 ~ 750℃ 区域内,亚铁的氧化率比其他温度段升高更快,因此,这一温度段的放热较迅速,就容易造成炉料的烧结,因而为了避免烧结,需要减缓氧化亚铁在这一温度段迅速氧化^[7]。

钒渣在焙烧时,在低温带首先相互作用形成钒青铜,其形成温度为 300 ~ 600℃^[8],然后才逐渐转化成钒酸盐。另外可溶性钒酸盐特别是偏钒酸盐在 562℃ 结晶时放出氧^[9],也可逆向形成钒青铜,冷却速度越慢,则钒青铜生产越多。多种钒青铜实际上不溶于水,水浸后滞留在残渣中,两种最主要的钒青铜分子式为 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (含一个 V^{4+}) 和 $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$ (含两个 V^{4+})。从它们的分子式就可看出,充分的氧化是避免钒青铜产生的必要条件,并且钒青铜向可溶性钒酸盐转化必须有足够的钠盐与之相结合。因此,“强化钠化”与“充分氧化”对消除钒青铜是十分必要的。

钒渣在焙烧过程中需要经过从低温到高温不同反应区段(窑内停留时间平均在 4h 左右,有约一半时间停留在烧成带之外),在低熔点钠盐反应物未出现之前(<650℃)反应只限于气-固和固-固之间进行,先是渣中低价 Fe 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等被 O_2 氧化成高价,然后才是钒被氧化。已有研究表明,钠盐与钒原料之间的反应基本上是液固反应^[10-11]。在 650℃ 以下,钠盐对钒渣的氧化不直接起促进作用,即在此温度区间内,钒渣中的钒尖晶石先被氧化;之后,由于熔点低的钠盐组分逐渐形成,液相开始出现,碱金属开始对钒渣的氧化产生明显地促进作用,并在 750℃ 达到最大值。正是由于气-液-固三相反应的出现才使钒的氧化-钠化相互促进,使整体反应加快。

钒渣钠化焙烧钒提取率低的一个重要原因是硅酸盐相对钒的滞留影响。其作用原理主要由三部分组成:首先,以硅酸盐为主体成分的熔化玻璃体包裹在尖晶石周围,阻碍了氧的传质、扩散和钒酸盐的生成;其次,含钒尖晶石未能完全被氧化;再者,形成钒青铜。

由提钒尾渣的 SEM 分析可知,钒渣尖晶石相及钛铁矿相经 Na 化氧化焙烧后仍在一相中;而铁橄榄石相经过焙烧后氧化转化为锥辉石相,Na 和 Si 存在于一相中。相比钒渣提钒尾渣变的疏松多孔且

颗粒中出现粘结现象,说明钒渣在钠化焙烧过程中颗粒中出现熔融现象,这是由于钠化焙烧过程中,温度高于 670℃ 时开始形成熔点低的钠盐组分,开始出现液相,导致钒渣出现烧结粘结现象;而且碳酸钠在高温下会分解释放 CO_2 ,在融化的液相中产生气泡,导致尾渣中出现了孔隙。

由提钒尾渣 SEM 分析也可以得到另外一个结论,钒渣钠化焙烧提钒后,剩余的钒大部分存在于铁相中,即集中的存在于铁矿相(Fe_2O_3)和铁板钛矿相(Fe_2TiO_5)中;同时也有一部分赋存于含 Si 锥辉石相($\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$)中。所以,要高效率的回收提钒尾渣中的钒需要打破铁相的包裹相或连接相-锥辉石相,以便使溶出液可以有效地与含钒矿物接触反应。已有研究表明,提钒尾渣中含硅锥辉石相比较稳定,900℃ 焙烧及强酸性条件下不分解,仅在碱性介质中才会被分解^[12]。这就说明对于钒渣钠化焙烧提钒,单纯的水浸、酸浸或者碳酸化浸出很难回收其中全部钒。

经过以上分析可以看出,通过技术创新,开发清洁高效铬的资源化回收利用技术对于我国大宗特色钒钛磁铁矿的综合利用意义重大。

4 外场强化钒渣提钒

4.1 流场强化

传统的钠化焙烧提钒工艺主要为气-固反应,只有在高温段(>670℃)出现一部分气-液-固三相反应。高温区以硅酸盐为主体成分的熔化玻璃体包裹在尖晶石周围,阻碍了反应主体一气固反应的传质过程,降低了氧的传质、扩散和钒酸盐的生成;其次,含钒尖晶石未能完全被氧化;再者,形成钒青铜均会降低钒的转浸率。而且传统的钠化焙烧提钒工艺仅能回收钒,铬则残留在了尾渣中,其中的部分铬在焙烧后转化为 Cr^{6+} ,不仅带来潜在的环境危害,同时造成有价值元素的损失。

由中科院过程所与河北钢铁集团承钢公司联合开发的钒渣新型反应介质-亚熔盐高效非常规介质将传统的焙烧工艺中的气固传质过程转化为液固传质过程,从微观介质上改变了钒渣焙烧过程中氧传质的问题,使尖晶石相的氧化分解过程在液相中发生,避免了烧结包裹问题。并且亚熔盐非常规介质可以有效地分解硅酸盐相,在分解尖晶石相的同时,硅酸盐相也被破坏,实现钒铬的高效氧化、转化及溶解。亚熔盐清洁高效介质从源头解决了焙烧过程中

氧扩散受阻、钒酸盐浸出率低的问题,使钒渣中钒铬的氧化-转化在液相中发生,过程效率大大提高,而且在钒溶出的过程中,铬也被氧化溶出,实现了钒铬的清洁高效共提。

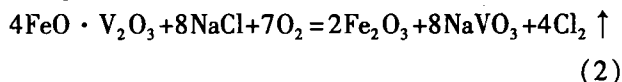
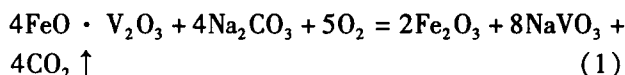
从钒渣亚熔盐清洁生产工艺中的液相流场矢量效果图中。可以看出,采用液相流场搅拌反应釜,搅拌釜的死区较少,反应体系流场分布均匀,有利于实现钒渣与碱性液相反应介质充分接触,钒渣与亚熔盐实现了充分的液固传质。钒渣中钒铬的氧化-转化过程在液相中实现,过程效率大大提高,解决了焙烧过程中硅酸盐相的烧结包裹、钒转浸率低的问题。

4.2 压力场强化

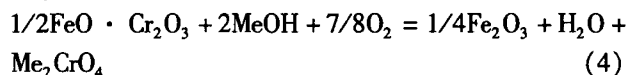
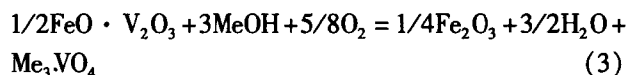
湿法冶金所用的加压浸出属于高温加压条件下的水热反应过程,它可加快反应过程和改善金属的提取。经过多年的发展,加压浸出技术已在工业上得到多方面的应用。近来发展的趋势是,加压浸出所处理的物料已从传统的矿石或精矿逐渐扩展到冶金或化工的各种中间产物,以及再生资源的综合利用方面,充分显示出其在技术上和环保方面的优越性^[13]。

压力场的作用可以降低液相粘度、提高氧气溶解度,某些情况下还能有效打破固相包裹层,消除内扩散的影响;而通过压力场和流场的协同强化,有望改变富氧碱性介质分解钒渣过程中扩散控制对浸出速度的制约,消除产物层对反应矿相的包裹而提高浸出速率,从而大大优化反应条件,提高钒、铬的分解效率,实现温和条件下钒渣中钒铬共提。通过吉布斯能方程式 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K_a$ 可知增加反应过程中的氧分压,可使钒铬氧化转化反应的温度降低,提高了反应的动力学条件,增加反应转化效率,大幅提高了钒铬的回收率。

传统焙烧过程:



外场强化过程:



5 结 论

多场强化富氧碱性介质分解钒渣的前期研究表

明,在反应温度不变的情况下,通过改变压力场与流场作用,可使碱性反应介质浓度由 80% 降低至 50%,通过深入研究场强化机理及多场协同作用规律的基础,有望实现富氧碱性介质分解钒渣实现钒铬共提反应条件的大幅降低,为工艺的产业化实施奠定坚实有力的基础。外场强化技术在反应温度为 200~400℃ 的条件下进行,使钒回收率由传统工艺的 80% 提高到 95% 以上,铬由基本不回收提高至回收率高于 85% 以上,实现尾渣的综合利用。新过程采用介质内循环,降低了原料消耗;由于反应温度降低,显著降低了能耗;过程中无废渣、废水和有毒窑气的产生,过程清洁。

参考文献:

- [1] P. S. 米歇尔. 世界钒的生产与使用[R]. 英国 Kent TN16 1AQ 国际钒技术委员会报告,1999. 1-5.
- [2] 世界卫生组织. 国际化学品安全方案[R]. 日内瓦世界卫生组织,1988. 142-152.
- [3] 李晓军. 钒渣尖晶石生长规律及钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 重庆:重庆大学,2011.
- [4] 莱奥尼德·安德里维奇·斯米诺夫,等. 钒渣的生产方法[P]. 中国专利:86106699,1988-04-20.
- [5] 潘树范. 国内外氧气顶吹转炉提钒现状及对攀钢转炉提钒的探讨[J]. 钢铁钒钛,1995,16(1):6-16.
- [6] Xin-Sheng Li, Bing Xie, Guang-en Wang, et al. Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of Na_2CO_3 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6):1860-1867.
- [7] 边悟,孙朝晖,彭毅,等. 利用钒渣生产五氧化二钒[P]. 中国专利:101215005A.
- [8] Ватолин Н. А. 等. 钒渣的氧化[M]. 北京:冶金工业出版社,1982. 87-97.
- [9] 陈厚生. 钒渣回转窑一次焙烧-水浸提钒试验研究[J]. 钢铁钒钛,1989(4):2-4.
- [10] 廖世明,柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1985. 124-152.
- [11] 陈东辉,岳庆丰. 从提钒废渣中再提钒的新技术研究[J]. 无机盐工业,1993(4):1-6.
- [12] 李兰杰,陈东辉,白瑞国,等. 含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J]. 过程工程学报,2011,11(5):86-92.
- [13] 柯家骏. 湿法冶金中加压浸出过程的进展[J]. 湿法冶金,1996,58(2):1-7.

Research Progress of Extraction Technology for Vanadium & Chromium from Vanadium Slags

LI Lan-jie^{1,2}, CHEN Dong-hui¹, BAI Rui-guo¹, DU Hao², CHEN Yu-hong³, ZHENG Shi-li²,
WANG Shao-na², ZHANG Yi²

(1. Research Center of Vanadium and Titanium Engineering Technology, Chengde Iron and Steel Group Co., Ltd., Chengde, Hebei, China;

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China;

3. Production Planning Department of Chengde Iron and Steel Group Co., Ltd., Chengde, Hebei, China)

Abstract: Vanadium and chromium, coexisted in vanadium-titanium magnetite, are valuable elements. In the process of smelting vanadium slag, V and Cr were oxidized, getting the vanadium slag containing Cr. Because the vanadium is more valuable than other elements in vanadium slag, most of the production technology for chemical products of vanadium is for the recovery of vanadium. However, the leaching rate of vanadium, after roasting-leaching several times, was less than 80%. Moreover, the chromium couldn't be extracted. Aiming at above problems, the novel reaction medium for vanadium slags is explored by IPE, ACS and Chengde Iron&Steel Group Co., Ltd.. The mass transfer process of gas-to-solid in roasting process was converted to mass transfer process of liquid-to-solid in the novel reaction medium. The mass transfer process of oxygen was improved excellently from micro medium. Thus, the oxidation and decomposition process of spinel phase was presented in liquid medium, which prevented the occurrence of sintering and parcel phenomenon. By this method, the Vanadium&Chromium can be simultaneously extracted with clean and efficiency. When the reaction temperature is between 200℃ and 400℃, the recovery rate of vanadium is increased from 85% to 95% comparing traditional process and the recovery rate of chromium is more than 85%. Besides, the tailings from this process can be utilized synthetically.

Key words: Vanadium slags; Vanadium and chromium extraction; Hydrometallurgy; Comprehensive utilization

~~~~~  
(上接2页)

## New Tasks of Comprehensive Utilization of Mineral Resources under the New Situation

LIU Ya-chuan

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** *Strategic Plan for Prospecting Breakthrough* that lists mineral resource conservation and multipurpose utilization as one of the three major tasks symbolizes that multi-purpose utilization of mineral resources has risen to be a national strategic task. As the rapid promotion of prospecting breakthrough strategic action, more dull resources need to be activated and the technology for reasonable utilization of newly-detected ore and deep ore needs to be studied, which strengthens of the requirement for conservation and efficient utilization of mineral resources. Under the new situation, we shall act according to the unified deployment by Ministry of Land and Resources and China Geological Survey, center around the nationally needy ores and strategic resources, take refractory iron ore, low-grade bauxite, non ferrous metal ore, rare metals and low-grade phosphorite as the key target, carry out work on key technologies and provide strong technological support for prospecting breakthrough strategic action with more and better innovative achievements.

**Key words:** Mineral resources; Comprehensive utilization; Prospecting breakthrough; Self-dependent innovation