

石煤提钒生产新工艺

蔡晋强

(湖南省煤炭研究所, 长沙 410004)

摘要:回顾了石煤提钒传统工艺的形成过程,介绍了目前已在生产上应用的几种石煤提钒新工艺,对促进石煤提钒的进一步发展提出了建议。

关键词:石煤;石煤提钒;新工艺;钒电池

中图分类号:TQ135.1⁺1 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-4990(2001)05-0037-02

1 近20年来石煤提钒的技术进步

1.1 焙烧添加剂的多样化及平窑设计参数的优化

传统工艺以食盐为含钒石煤氧化钠化焙烧的添加剂,焙烧烟气中的氯化氢和氯气对周围环境造成严重污染。现在应用于生产上的焙烧添加剂有:(1)食盐、钙盐二元添加剂,食盐配比从10%以上下降到5%左右。(2)无添加剂氧化焙烧。(3)无氯多元添加剂。该多元添加剂以2~3种盐类为主,针对各地石煤的特性再进行优化组合。笔者对传统平窑的设计参数进行了优化,使之更适合于无氯焙烧工艺的需要,采用改进后的平窑进行焙烧,其焙烧矿的酸溶钒转化率可达到实验室实验的水平。

1.2 用酸浸代替水浸、用泡浸代替搅拌浸出

用5%左右的稀酸浸出代替水浸,使不加食盐焙烧矿的转浸率达到50%~55%的水平。传统工艺水浸时须将焙烧球团破碎,在90℃下机械搅拌浸出,能耗高、劳动条件差、机械设备故障多,采用泡浸时,只要将焙烧矿倒入池中再按液固比加入稀酸泡浸数天,期间每隔一定时间将浸出液放入低位槽中

再用泵打入浸出槽。泡浸延长了浸出时间,浸出池数量也增多,但省去了机械搅拌及加热。操作方便,运行可靠。当泡浸时间足够时,其浸出率与搅拌浸出相当。这明显降低了能耗,改善了劳动条件。

1.3 用先进工艺从含钒稀溶液中回收钒

传统工艺采用水解法从含 V_2O_5 3 g/L的浸出液中沉淀粗钒,粗钒再经过碱除杂后获得富钒溶液。将氯化铵加入富钒溶液中获得偏钒酸铵。新工艺均省去了沉粗钒工序,直接从含钒稀溶液获得富钒溶液或多聚钒酸铵。这样缩短了工艺流程,降低了能耗,减少了含钒废水对环境的污染。新工艺有:

(1)溶剂萃取法提钒;(2)离子交换法提钒;(3)酸浸液净化—酸性铵盐沉钒。

2 石煤提钒厂生产新工艺

2.1 低盐焙烧—酸浸—溶剂萃取法提钒工艺

其生产工艺流程如图1。该工艺钒的总收率为45%左右,产品质量>98%。萃取过程中出现的第三相的处理是一个尚待解决的问题。

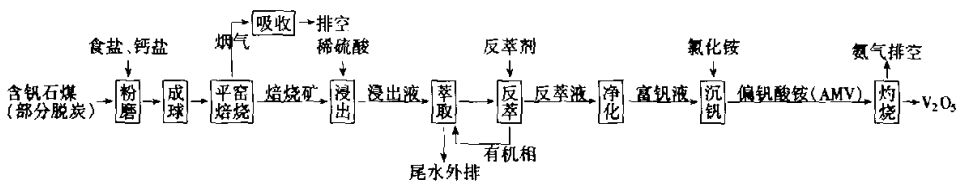


图1 低盐焙烧—萃取法提钒工艺流程

2.2 无氯焙烧—酸浸—离子交换法提钒工艺

该工艺特点是在焙烧时用多元无氯添加剂完全代替食盐,从而从根本上消除了焙烧烟气中氯化氢、

氯气对环境的污染。吸附尾气大部返回浸出,大大减少了含钒废水对周围水体的影响,其工艺流程如图2。

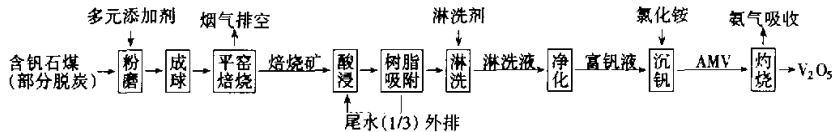


图2 无氯焙烧—离子交换法提钒工艺流程

该工艺钒的总收率为50%左右,产品质量可达到GB3283—87中的99级要求。

2.3 无添加剂氧化焙烧—酸浸—净化—沉钒工艺

有一地区石煤中的钒主要呈4价态存在,该种含钒石煤焙烧时不用加任何添加剂便可将大部分钒

氧化到5价。由于没有添加剂,该种焙烧矿酸浸液中的杂质相对较少,只需经过简单净化便可采用酸性铵盐沉淀法获得多聚钒酸铵。多聚钒酸铵经过热分解便可获得五氧化二钒。其工艺流程如图3所示。

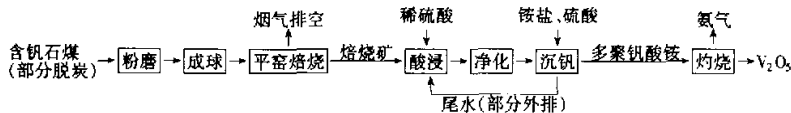


图3 无氯焙烧—酸浸—沉钒工艺流程

该工艺钒的总回收率为45%左右, V_2O_5 品位>98%,生产成本较传统工艺下降约30%。大量试验研究表明,该工艺仅适用于钒主要以4价态存在的钒矿的处理。

3 存在问题及建议

3.1 钒的回收率偏低

当采用沸腾炉进行加食盐氧化钠化焙烧—酸浸工艺时,有可能在工业生产中使 V_2O_5 的总收率达到60%的水平。采用平窑焙烧的厂家,无论采用何种工艺, V_2O_5 的总收率普遍只有40%,有时能达到50%。究其原因,主要是焙烧过程中钒的转化率低。要提高焙烧过程中钒的转化率,至少应进行下列工作:(1)加强对含钒石煤焙烧过程机理的研究。采用先进的测试仪器如高温显微镜、XRD、SEM、EDAX等来研究含钒石煤的焙烧过程,了解含钒石煤各组分在焙烧过程中的变化及变化过程,研究添加剂对这些过程的影响,从而指导焙烧添加剂的筛选。(2)完善工艺、加强检测、稳定操作以实现稳定生产条件、稳定技术指标。笔者曾对生产现场焙烧矿同时不同点采样分析其酸溶钒转化率,波动很大。除了操作方面的原因外,生料球质量(化学成分、热值及物理性质)波动大也是重要原因。在可能条件下应对生料粉进行均化,对生料球进行筛分,使其质量稳定。对平窑焙烧层的温度应用仪器测量,以指导平窑焙烧作业,只要保证入平窑生料球的质量,再加上稳定操作,技术指标不应有大的波动。

3.2 扩大钒制品用途,开拓钒产品市场

钒制品价格受国际市场影响很大。国内石煤提钒厂的生产能力总共也不过1000 t/a多,约为全世界钒生产能力的1%。钒市场波动大当然与全世界钒生产能力明显过剩^[1]有关,也与钒产品市场偏窄、钒厂市场开拓能力不强有关,而开发钒制品新用途,开拓钒产品市场,不只是石煤提钒厂家之事,更是广大科技人员之责任。

世界钒制品的85%是用做炼钢的合金添加剂,因此钢铁工业的兴衰左右着钒行业的命运。据预测,钢铁工业的发展将持续滞后于钒工业^[2],如不开拓钒制品的新用途,扩大钒产品的去向,很难扭转钒市场大起大落的局面。

从文献^[2,4,5]报道看,钒电池行业应是 V_2O_5 最具潜力的用户,日本三菱石化公司和鹿岛电力公司与新南威尔士大学联合研制开发了浓钒电解液电池大规模蓄电技术。1994年已研究成功容量为10 kW的装置,从1996年10月开始制造200 kW钒二次电池。三菱公司、关西电力公司与住友电工公司均把在2000年完成二次钒电池的实用化作为自己的目标。三菱公司拟开发3000 kW至数万千瓦的大容量二次电池。我国从事新型电池研究开发的单位不少,应充分利用国内丰富的钒资源,大力发展钒电池。可以预计,不久的将来,电池行业将成为除钢铁工业之外的最大钒用户。澳大利亚贵金属公司与瑞士格林科尔公司合资在西澳温迪穆拉地区新建一座

(下转第42页)

出风温度控制在 73~78℃,其成品水分一定是在 4%~8%标准范围内。

2 闪蒸干燥技术应用现状

我公司白炭黑生产干燥工序自从改造成闪蒸干燥器后,该设备现已运行 2 年多,运行结果与过去采用喷雾干燥对比如表 1 所示。

改用闪蒸干燥器后,全年煤气消耗节省 $1.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 、电耗节省 $9.5 \times 10^5 \text{ kW}\cdot\text{h}$,成品水分波动范围缩小,取得良好的使用效果。

3 结论

综上所述,闪蒸干燥技术在白炭黑生产中的应用具有很好的节能效果,运行稳定,工艺适应性强,

操作简便,投资少,维修与运行费用低。闪蒸干燥技术是白炭黑生产中干燥设备更新换代的理想产品。

表 1 闪蒸干燥与喷雾干燥运行对比

项 目	闪蒸干燥	喷雾干燥
产量/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$	5 000	5 000
滤饼含固率/%	23	18
进风温度/℃	620	710
出风温度/℃	75	110
风机风量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	20 000	20 000
产品煤气耗量/ $\text{m}^3\cdot\text{t}^{-1}$	2 000	2 300
产品干燥电耗/ $\text{kw}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$	115	245
成品水分/%	4~5	4~8

(收稿日期:2001-04-21)

(上接第 34 页)

市农药厂丁草胺车间的废磷酸和废碱液来生产一级品磷酸氢二钠是可行的,其产品的纯度和氯化物含量均达到了标准要求(HG-7B-70),经某厂协同应用厂家作为染料的增重剂使用,其效果与该厂产品完全相同。

表 2 实验品与市售产品的比较

	磷酸氢二钠含量/%	氯化物含量/%	硫酸盐含量/%	水不溶物/%	pH 值
对照品(1级)	96.22	0.05	0.8	—	9.0
实验品	96.10	0.04	0.5	—	9.0

3 结束语

(上接第 38 页)

年产 V_2O_5 达 7 173 t 的厂,以便以比市价低的价格为钒电池提供 V_2O_5 。

钒作为催化剂的主要有效组分已以硫酸工业得到广泛应用。钒催化剂在石油化工中的应用研究也在抓紧进行。文献[3]报道,钒制品可用于抑制发电厂及发动机废气中 NO_x 的生成。若能开发钒制品在汽车尾气净化剂中的应用,这将又是一个潜在大市场。环保产业是日益兴旺的朝阳产业,它很可能

目前国内生产丁草胺和乙草胺的厂家较多,且产量较大,仅吉林市农药厂废磷酸的产量就达 800 t/a,废碱产量 1 900 t/a。磷酸氢二钠的用途广泛,故利用其废酸和废碱制备磷酸氢二钠产品用来代替碳酸钠和磷酸中和法是非常有意义的。这不仅为除草剂乙草胺、丁草胺的生产工艺解决了环保问题,实现清洁生产,而且又利用了废物,降低了生产成本,节约了有用的资源,为环境也为经济发展提供了新路。

参考文献:

- [1] 张福胜等.丁草胺生产中节碱工艺研究[J].吉林化工学院学报,1997,14(1):29~32.

(收稿日期:2001-04-11)

成为钒化合物的另一大市场。

参考文献:

- [1] 工业レアメタル,1999,115.
- [2] 付炳星.钒产品开发利用有新进展[J].煤矿资源开发与利用,1993,(3):19.
- [3] 李京萍.钒[J].有色与稀有金属国外动态,1998,(12):10.
- [4] New Technology Japan,1994,(9):34.
- [5] 刘世友.钒的应用与展望[J].稀有金属与硬质合金,2000,(2):60.

(收稿日期:2001-04-12)

致读者:

尊敬的各界朋友,邮局征订工作将于 11 月份开始进行,欢迎大家踊跃订阅本刊。《无机盐工业》邮发代号 6-23,定价全年 36 元,如直接与本编辑部联系订阅,定价 45 元/年(含邮费)。另外本刊现开始办理 2002 年广告业务,也可刊出技术成果及技术服务项目,价格优惠,请速来函联系。

(本刊编辑部)