

综合利用 ·

含钒固废提钒技术及展望*

刘安华 李辽沙 余亮
(安徽工业大学)

摘 要 就国内外含钒固废提钒技术进行了综合评述。认为:由于现行含钒固废提钒工艺普遍成本高、污染大、回收率低并难以大宗量处理,所以应用一直受到限制,而已出现的一些“绿色分离”新技术,如选择性析出技术、微生物浸出技术、矿浆电解技术等,有可能应用于含钒固废提钒领域并带来突破性进展。

关键词 含钒固废 提钒技术 综合利用

Technology of Vanadium Extraction from V-bearing Solid Wastes and Its Prospect

Liu Anhua Li Liaosha Yu Liang
(Anhui University of Technology)

Abstract A comprehensive review is made of the vanadium extraction technology from V-bearing solid wastes both at home and abroad. It is considered that the application of the existing vanadium extraction technology from V-bearing solid wastes has been limited due to its high cost, serious pollution, low recovery and difficulty in large batch treatment. Some novel “green separation” techniques may bring a breakthrough advance in this field, such as selective precipitation, bacterial leaching and slurry electrolysis.

Keywords V-bearing solid wastes, Vanadium extraction technology, Comprehensive utilization

含钒固废主要有低钒钢渣、石煤、废钒催化剂等。其来源广、总量大,如将其中的钒合理提取利用,不仅对资源有效利用意义重大,且可带来可观的经济、环境与社会效益。

现行的各种固废提钒技术,往往由于高成本、高污染、长流程、低回收率,所以应用一直受到限制,而已出现的一些绿色分离新技术,如选择性析出技术、微生物浸出技术、矿浆电解技术等,有望在该领域获得成功应用。

1 含钒固废类型及特点

1.1 低钒钢渣

低钒钢渣产生于含钒铁水的炼钢过程,钒品位一般为2%~4%(以 V_2O_5 计,下同)^[1],余为铁、钙、镁、铝等的氧化物。其中钒全部弥散分布于多种矿物相中,难以直接选、冶分离。我国(四川攀枝花、河北承德、安徽马鞍山)每年总排量达数百万t,北欧、新西兰、澳大利亚等国每年也大量产生^[2]。

1.2 石煤

我国含钒石煤主要分布于南方诸省,总储量丰富,赋存的钒估计超过世界其它国家钒的总储量^[2]。此外,美国、俄罗斯等国也有一些同类资源。

含钒石煤中钒品位为0.3%~1.0%^[3],钒以变价形态赋存,其矿物组成复杂,分离和提取困难。

1.3 废钒催化剂

废钒催化剂来源于化学和石油工业。特点是来源广、数量大,钒品位为8%左右^[2],其中钒多以 V_2O_5 和 VO_2 的形态相对集中于一些特定相中^[4]。

2 现行含钒固废提钒技术及其评价

现行含钒固废提钒工艺较多,具有代表性的有以下几种。

2.1 酸浸碱溶提钒法

先利用酸使含钒固废中的钒以 VO_2^+ 、 VO^{2+} 的形态浸出,加碱中和,在弱碱性条件下用氧化剂使钒成为五价离子(如 VO_3^- 、 $[H_2VO_4]^-$)^[5],并使钒与铁的水合氧化物等杂质共同沉淀,再用碱浸制得粗钒,粗钒经碱溶生成五价钒的钠盐,并除去杂质硅,

* 教育部科研重点基金(教技司[2002]97号)、安徽省教育厅自然科学基金(2001kj029)资助项目
刘安华,安徽工业大学化工与环境学院,硕士研究生,243002 安徽省马鞍山湖东中路。

后用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵,经焙烧得到高纯 V_2O_5 。该工艺已应用于低钒钢渣提钒。

此法优点是钒浸出率高,能耗相对低,投资少,缺点是钒、铁、钙分离较困难,流程长,总回收率不高^[1]。

2.2 钢渣返回提钒法

将低钒钢渣添加在烧结矿中作为熔剂进入高炉冶炼,钒在铁水中得以富集,后经转炉吹钒得到较高品位的钒渣,以此制取 V_2O_5 或钒铁合金。该法是攀枝花钢铁研究院与中国科学院于 20 世纪 70 年代末和 80 年代初提出,并曾在攀钢和马钢生产中应用^[6]。类似,也有研究者将含 V_2O_5 1.54% 的钢渣,以河沙和煤粉调整碱度,在矿热炉内直接还原得到含钒 2.59% ~ 3.99% 的高钒铁水,钒回收率可达 90% 以上^[2]。

该法优点是利用现有生产设备回收钒,同时也能回收铁、锰等元素,钢渣处理量大。缺点是易产生磷在铁水中的循环富集^[6],加重炼钢脱磷任务^[1];此外,钢渣杂质多,有效氧化钙含量相对低,会降低烧结矿品位,增加炼铁过程能耗。

2.3 钠化焙烧提钒法

钠化焙烧提钒是含钒原料提钒应用较多的工艺,研究也较为透彻,我国陈厚生教授对该工艺技术贡献较大。其基本原理是:以食盐或苏打为添加剂,通过焙烧将多价态的钒转化为水溶性五价钒的钠盐,如 $Na_2O \cdot yV_2O_5$ 、 $NaVO_3$,再对钠化焙烧产物直接水浸,可得到含钒及少量铝杂质的浸取液,后加入铵盐(酸性铵盐沉淀法)制得偏钒酸铵沉淀,经焙烧得到粗 V_2O_5 ,再经碱溶、除杂并用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵,焙烧后可得到纯度大于 98% 的 V_2O_5 ^[7]。也可用硫酸浸渍焙烧产物,此时发生反应: $2NaVO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + V_2O_5$,分离得到粗 V_2O_5 ,后经碱溶、除杂并用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵,经焙烧可得高纯 V_2O_5 。该工艺已用于石煤和低钒钢渣提钒^[1]。

该技术相对成熟、操作简单、早期投入小,焙烧转化率可达 50% 以上。但由于钠盐与燃料消耗大,用于低钒固废提钒成本较高。加之食盐钠化焙烧时产生大量 Cl_2 、 HCl 及 SO_2 等有毒气体^[8],污染环境,所以用于环境治理的成本也很高。

2.4 直接焙烧提钒法

一般包括焙烧、浸出、沉钒、制偏钒酸铵和煅烧几个步骤^[9]。焙烧时不加任何添加剂,靠空气中的

氧在高温下将低价钒直接转化为酸可溶的 V_2O_5 ^[10]。然后用硫酸将焙烧产物中的 V_2O_5 以五价钒离子形态浸出,再对浸出液净化,除去 Fe 等杂质,并用水解沉淀法或铵盐沉淀法沉淀红钒,再将红钒溶解于热的烧碱水溶液中,控制适当浓度和 pH 值,使溶液中的钒主要以 $VO_3(OH)^{2-}$ 形态存在,澄清后取上清液采用铵盐沉淀法制偏钒酸铵,再煅烧即得高纯 V_2O_5 。该法已用于含钒石煤的提钒。

此法优点是环境污染小,成本相对低。缺点是焙烧转化率较低,生产规模小,热利用效率低,偏钒酸铵沉淀过程中氯化铵的消耗过高^[9]。

2.5 钙化焙烧提钒法

将石灰、石灰石或其它含钙化合物作溶剂添加到含钒固废中造球、焙烧,使钒氧化成不溶于水的钒的钙盐^[11],如 $Ca(VO_3)_2$ 、 $Ca_3(VO_4)_4$ 、 $Ca_2V_2O_7$ ^[8,11],再用酸将其浸出,并控制合理的 pH 值,使之生成 VO_2^+ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 等离子,同时净化浸出液,除去 Fe 等杂质^[8]。后采用铵盐法^[10]沉钒、制偏钒酸铵并煅烧得高纯 V_2O_5 。钙化焙烧法已应用于石煤提钒中^[11]。

此法废气中不含 HCl 、 Cl_2 等有害气体,焙烧后的浸出渣不含钠盐,富含钙,有利于综合利用,如用于建材行业等。但钙化焙烧提钒工艺对焙烧物有一定的选择性,对一般矿石存在转化率偏低、成本偏高等问题,不适于大宗量生产^[8]。

2.6 溶剂萃取提钒法

用焙烧、酸浸、碱浸等手段将含钒固废中的钒转变为水溶性或酸溶性的含钒离子团,如 $HV_{10}O_{28}^{5-}$ 、 $VO_3(OH)^{2-}$ 、 $V_2O_7^{4-}$ 、 $V_4O_{12}^{2-}$ 、 VO_3^- 、 VO_2^+ (溶液 pH 值不同,离子团也不同^[12]),后用萃取剂(如 N-263、7402)萃取,并发生阴或阳离子交换,如:采用 N-263 在 pH = 5 时萃取 $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$,发生反应: $[HV_{10}O_{28}]^{5-} + 5R_3N^+ CH_3Cl_{(O)} \rightarrow (R_3N^+ CH_3)_5 \cdot [HV_{10}O_{28}]_{(O)}^{5-} + 5Cl^-$ ((O)表示有机相),由于其它金属离子大都不能进入有机相中,从而实现了钒与金属杂质离子的分离^[12]。经萃取的有机溶液,再用反萃剂(如 NH_4Cl 、氨水)反萃,使钒再从有机相转入水相,后调整 pH 值^[5],使钒以多钒酸铵或偏钒酸铵的形态沉淀,再煅烧沉淀物即得高纯 V_2O_5 。

由于含钒离子、萃取剂及反萃剂的种类都很多,所以相应提钒工艺也多,但工艺路线大体相近,一般为:制含钒离子 萃取 反萃 沉钒 脱氨得

V_2O_5 。此法已成功应用于石煤、低钒钢渣、废钒催化剂提钒^[1,5,12]。

溶剂萃取法的优点在于钒的回收率高、萃取剂可回收利用^[1,5]、生产成本低、产品纯度可达99.9%^[5]。缺点是工艺路线长,萃取条件苛刻,操作不稳定。

2.7 离子交换提钒法

先采用焙烧、酸浸、碱浸等工艺将含钒固废中的钒转化成水溶性的含钒离子,如 VO_3^- 、 $V_4O_{12}^{4-}$ (因溶液pH值不同离子也不同^[13]),再根据物料的不同采用不同的离子交换剂(如717树脂),并调整溶液pH值,在离子交换柱上发生吸附反应,如采用717树脂对 VO_3^- 进行离子交换吸附时发生反应: $VO_3^- + R-N(CH_3)_3Cl \rightarrow R-N(CH_3)_3VO_3^- + Cl^-$ (R表示烷基)。此时由于 VO_3^- 对717树脂的亲合力大于杂质离子对树脂的亲合力,所以能除去磷、铁、铝、硅等杂质。上述吸附于离子交换柱上的钒可以用NaCl溶液洗脱,反应为: $R-N(CH_3)_3VO_3^- + Cl^- \rightarrow VO_3^- + R-N(CH_3)_3Cl$ ^[14]。经吸附,钒被固定于离子交换柱上,并实现了杂质分离。再经脱附,钒转入洗脱液中,后再用铵盐沉淀法^[10]沉钒、制偏钒酸铵,再煅烧得 V_2O_5 。

此法在国外起步较早,但直到1991年,加拿大Fort McMurray公司才建立离子交换厂提钒。我国20世纪70年代初进行了一系列离子交换提钒的试验,到90年代初,用717离子交换树脂法对石煤提钒工艺已在湖北通城、丹江口等地应用于生产^[13]。目前,离子交换法也成功地用于废钒催化剂的提钒^[13,14]。

该法优点是流程短、原材料消耗少、污染环境小、沉钒母液可循环利用、回收率可高达98%、产品的纯度高^[13]。缺点是离子交换树脂具有选择性,操作条件苛刻。

3 含钒固废提钒新技术前景及展望

现有含钒固废提钒工艺虽多,特点也不同,但基本都是由传统提钒工艺移植过来(除钢渣返回法外),针对性不强,很不适应含钒固废的资源特性(低品位、大宗量、成分杂)。应用时成本高、污染大、难以大宗量处理,以致推广一直受到限制。因此,寻求短流程、大规模、低成本、低污染的固废提钒与残渣综合利用的新工艺,是含钒固废提钒新技术未来的发展方向。

近30a,针对含有价组分的矿、冶二次资源的特性(低品位、大宗量),国内外出现一些绿色分离和资源有效利用新技术,其原理与方法都具普遍适用性,有的已用于含钒固废提钒工艺的研究。可以预见,随着这些技术的逐步完善,有望给含钒固废提钒工艺或方法带来突破性进展。

3.1 选择性析出技术

由东北大学隋智通教授提出,并已成功用于硼渣、钛渣体系。基本原理是:针对固废内有价元素品位低、且散布于各矿物相内的资源特点,创造适宜的物理化学条件,促进有价元素在化学位梯度的驱动下,选择性地转移于设计的矿物相内富集,同时合理控制相关因素,使富集相选择性长大,再经磨矿后分出富集相,分离后的残渣用于建筑材料等^[15]。该技术具有“短流程、低成本、大规模、小污染”的特点,目前已用于低钒钢渣提钒的研究。

3.2 微生物浸出技术

自上世纪70年代以来,国际上开始广泛将微生物用于冶金工业,现已能用微生物浸出低品位矿石中的铜、金、铀、铬、镍、银、钒、钼、锗等有价元素^[16]。其原理是:利用微生物自身的生理机能(如氧化特性)或代谢产物(如有机酸、无机酸和 Fe^{3+})的作用来氧化、溶浸矿物中的目的组分^[17],再采用络合、吸附等方法将浸出的目的组分富集、分离后提取。

该技术的优点是固定资产投资较低、效率高、成本低、污染少、能耗少,尤其适用于低品位矿物原料有价组分的提取。缺点主要是过程的反应速度慢^[16]和细菌对矿物有选择性。所以,如找到并培养出合适的钒细菌,将其用于含钒固废中钒的浸出,在技术上是可行的。

3.3 矿浆电解技术

矿浆电解技术是北京矿冶研究总院历经20余a的研究^[18],开发出的一种新的湿法冶金方法,目前已成功地从多金属复合矿石中回收铋、锑、铅、银等有价元素^[19]。基本原理为:将湿法冶金所包含的浸出、溶液净化、电积3个工序合而为一,利用电积过程的阳极氧化反应来浸出矿物,其实质是用矿石的浸出反应来取代电积的阳极反应,使通常电积过程阳极反应大量耗能转变为某种金属的有效浸出;同时槽电压降低,电解电能下降,整个流程大为简化。这样,在阳极区可利用矿物的电氧化顺序实现金属的选择性析出,在阴极区可利用析出电位的不同实现金属分离^[18]。

该工艺保留了传统湿法冶金的优点,其主要特点是:流程短、操作简便、生产成本低廉、综合回收和分离效率高、能同时提取多种低品位复杂难选的金属和元素^[18,19]。此法很适宜低品位、大宗量含钒固废中钒的提取。

4 结 语

含钒固废由于量大、钒品位低且赋存形态复杂,因而提钒困难。现行的固废提钒工艺虽多,但普遍存在成本高、污染大、回收率低和不能大宗量处理的缺点,推广受到限制。所以寻求短流程、大规模、低成本、低污染的普适性新工艺用于含钒固废中钒的提取与残渣的综合利用,是含钒固废提钒新技术未来的发展方向。目前,已出现的绿色分离和资源有效利用新技术,如选择性析出技术、微生物浸出技术、矿浆电解技术等,有望应用于含钒固废提钒并带来突破性进展。

参 考 文 献

- 1 陈林竣. 含钒钢渣的全分解和综合利用. 马钢科研, 1990(2): 36~38
- 2 黄道鑫. 提钒炼钢. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 3 邹晓勇, 彭清静, 欧阳玉祝, 等. 高硅低钒钒矿的钙化焙烧过程. 过程工程学报, 2001, 1(2): 189~192
- 4 陆腾甲. 从废钒触媒中提取五氧化二钒的研究. 湿法冶金, 1992(1): 11~15
- 5 蒋馥华, 张 萍. 用溶剂萃取法从废钒催化剂制备高纯五氧化二钒. 硫酸工业, 1996(2): 32~36
- 6 吉隆建. 我国火法提钒技术的进展及现状. 钒钛, 1992(3): 29~37
- 7 刘公召, 隋智通. 从 HDS 废催化剂中提取钒和钼的研究. 矿产综合利用, 2002(2): 39~41
- 8 戴文灿, 朱柒金, 陈庆邦, 等. 石煤提钒综合利用新工艺的研究. 有色金属(选矿部分), 2000(3): 14~17
- 9 邹晓勇, 欧阳玉祝, 彭清静, 等. 含钒石煤无盐焙烧酸浸生产五氧化二钒工艺的研究. 化学世界, 2001, 42(3): 117~141
- 10 陆芝华, 周邦娜, 余仲兴, 等. 石煤氧化焙烧—稀碱溶液浸出提钒工艺研究. 稀有金属, 1994, 18(5): 321~327
- 11 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化钙化焙烧提钒新工艺. 化学世界, 2000, 41(6): 290~292
- 12 王永双, 李国良, 重庆云. 用溶剂萃取法从炭质页岩中回收钒钼. 稀有金属, 1995(4): 9~16
- 13 郑彭年. 离子交换用于石煤提钒的探讨. 工程设计与研究, 1992(6): 35~38
- 14 张 萍, 蒋馥华. 苛化泥为焙烧添加剂从石煤提取五氧化二钒. 稀有金属, 2000, 24(2): 115~118
- 15 Li Liaosha, Yang Junhe, Lou Taiping, et al. Study on The Oxidation of Ti-Bearing Slag. Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes, and Sults, in Stockholm Helsinki Jun 12~16, 2000 (Electronic Press)
- 16 李浩然, 冯雅丽. 微生物冶金的新进展. 冶金信息导刊, 1999(3): 29~33
- 17 龚文琪, 魏 鹏, 雷绍民. 微生物技术与 21 世纪矿产资源开发. 中国非金属矿工业导刊, 2000(5): 25~28
- 18 邱定蕃. 清洁高效的提取冶金——矿浆电解. 中国工程科学, 1999(1): 67~72
- 19 邱定蕃. 矿浆电解的特点和研究背景. 矿冶, 1998(4): 40~45

(收稿日期 2003-06-25)

(上接第 57 页)

越大。对厚层粘性土来说,这一点尤为明显。由图 3 灵敏度曲线图可看出,对于厚度小于 0.5 m 的粘性土来说,排水板对固结速度的影响已经很小了。原因在于本次工程打排水板间距为 1 m,所以水平方向的排水路径大约在 0.5 m 左右,这与厚度小于 0.5 m 的薄层土的竖向排水路径基本相同。对于厚度越大的土层来说,其竖向排水路径通常较大,插入

排水板之后,排水路径大大缩短,从而成倍地减少其固结时间。灵敏度曲线图与各沉降时间曲线基本吻合,且影响因子与厚度基本上呈线性关系变化。

参 考 文 献

- 1 钱家欢, 殷宗泽. 土工原理与计算. 北京: 水利电力出版社, 1993
- 2 刘家豪. 塑料板排水法加固软基工程实例集. 北京: 人民交通出版社, 1999

(收稿日期 2003-06-25)

信息苑

2004 年《金属矿山》杂志将增加论文页码

由于《金属矿山》杂志的影响不断扩大,处于行业期刊领先地位,《金属矿山》杂志的投稿数量直线上升,近年的投稿量均接近 600 篇,而每年只能刊登论文 230 篇左右。为增加论文的录用率,满足广大科技工作者和工程技术人员发表论文的要求,使更

多优秀科技成果能够得到交流,《金属矿山》杂志决定向主管部门申请,从 2004 年起,将论文页码由目前的 64 页增加到 72 页(增加 12.5%),这样每年可多发表论文近 40 篇。《金属矿山》将视投稿量和论文数量情况继续研究进一步增加页码的事宜。