

提钒技术的研究现状和进展

姬云波 董雄 叶国华

(昆明理工大学,云南 昆明 650093)

摘要 介绍了钒的性质和应用,及近年来国内外提钒技术的研究进展。对各种提钒工艺进行了详细的分析与探讨,并对其发展的方向和趋势进行了展望。

关键词 钒渣 提钒 焙烧 浸出 萃取

概述

19世纪初,墨西哥矿物学家里奥首先发现钒,瑞典化学家塞弗斯托姆以女神凡娜迪斯的名字 Vanadis 命名为钒(Vanadium)^[1]。

金属钒(元素符号 V),呈银灰色,原子序数为 23,相对原子质量为 50.42,在元素周期表中属 VB 族,具有体心立方晶格。其密度为 6.11 g/cm³,熔点 1917℃,沸点 3400℃,属少数难熔金属之一。高纯度的钒具有延展性。钒的化学性质比较稳定,在常温下不被氧化,甚至在 300℃以下都能保持其光泽,对空气、盐水、稀酸和碱有较好的抗腐蚀性^[2]。

钒制品主要被用于钢铁工业中。目前,钒产品因具有许多特殊性能越来越广泛地被应用在化工、航空、航天等高科技领域中^[3]。

提钒的原料主要来自于钒矿、钢渣、石煤、废钒催化剂、石油和沥青废料等。提钒工艺也因其原料的种类、性质及钒的含量的差异而各不相同。国内外现行的各种提钒技术,往往由于高成本、高污染、流程长、回收率低,其应用一直受到限制。因此,如何根据原料的特点制定出一套成本低、无污染、回收率高的工艺始终是矿业技术工作者亟待解决的技术难题。

本文结合国内外的生产实际,对目前的各种提钒工艺进行了综述。

1 含钒钢渣提钒研究

提钒的主要原料之一是钒钛磁铁矿,从钒钛磁铁矿中回收钒,常用的方法是将钒钛磁铁矿在高炉中冶炼出含钒生铁,通过选择性氧化铁水,使钒氧化后进入炉渣,得到含量较高的含钒钢渣作为提钒的原料。

1.1 钒钢渣的主要生产工艺

目前钒渣的生产方式有两种:1)转炉法生产钒渣,将含钒生铁水置于转炉内吹炼数分钟,使钒氧化进入炉渣,实现钒与铁的分选;2)雾化法生产钒渣,是使用压缩空气将铁水雾化成细小的液滴,空气中的氧使铁液中的钒发生氧化;该法生产的钒渣存在的问题是渣中的铁含量过高,优点是处理能力较大。

攀钢针对现有工艺流程,提出了从含钒钢渣中提钒的新的技术思路和工艺,并对新工艺的关键环节——含钒钢渣冶炼和高钒铁水提钒进行了试验研究。结果表明,采用矿热炉冶炼含钒钢渣,生铁中钒的质量分数达 7.45%,对含钒生铁进行提钒,钒渣中 V₂O₅ 的质量分数达 35.06%^[4],实现了钒资源的有效提取和综合回收。

1.2 钒钢渣的物相结构

物相分析表明,钒渣是由 V₂O₅、CaO、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、MgO、Cr₂O₃ 等组分构成^[2],尽管各工厂的钒渣成分的差异很大,但是物相结构基本上是由钒钙氧化物、镁-方铁石、硅钒酸钙、铁、硅酸三钙等组成。而钒主要赋存于钒钙氧化物中。

1.3 提钒工艺

从钒渣中提钒一般都要经过湿法冶金过程,其主要的单元操作有:焙烧、浸出、溶液净化和沉钒等。目前有代表性的提钒工艺有以下几种。

1.3.1 酸浸-碱溶法

此法先用酸使含钒钢中的钒以 VO₂⁺、VO²⁺ 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^[5],并使其沉淀,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,后用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵,经煅烧得到高纯 V₂O₅。该工艺已应用于低钒钢渣提钒。

1.3.2 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,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,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 ^[6]。也可用硫酸浸出焙烧产物,该工艺已用于石煤和低钒钢渣提钒中^[7]。

1.3.3 钙化焙烧提钒法

将钙化合物作熔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,如 $Ca(VO_3)_2$ 、 $Ca_3(VO_4)_4$ 、 $Ca_2V_2O_7$ ^[8],再用酸将其浸出,并控制合理的 pH 值,使之生成 VO_2^+ 、 $V_{10}O_{28}^-$ 等离子,同时净化浸出液,除去 Fe 等杂质。然后采用铵盐法沉钒,制偏钒酸铵并煅烧得高纯 V_2O_5 。此法废气中不含 HCl、Cl₂ 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,如可用于建材行业等。但钙化焙烧提钒工艺对焙烧物有一定的选择性。文献^[2]认为:钒渣中 CaO 对焙烧转化率的影响极大,因为在焙烧过程中易与 V_2O_5 生成不溶于水的钒酸钙 $CaO \cdot V_2O_5$ 或含钙的钒青钙, CaO 的质量分数每增加 1%,就要带来 4.7%~9.0% 的 V_2O_5 损失。

1.3.4 溶剂萃取法

国外从 1956 年开始已在工业上应用萃取法提钒。我国在这方面的研究亦颇多。钒的萃取剂很多,但能在工业上应用的多限于碱性萃取剂中的伯、仲、叔胺和季铵,中性磷酸中的磷酸三丁酯和含磷酸萃取剂二-(2-乙基己基)磷酸等。

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很多,但工艺路线大体相近,一般为制含钒离子—萃取—反萃—沉钒;在萃取的过程中,使用萃取剂(如 N263、N235、7402)萃取,并发生阴离子或阳离子交换,例如采用 N263 在 pH 5 时萃取 $HV_{10}O_{28}^-$,发生如下反应: $[HV_{10}O_{28}]^{5-} + 5R_3N^+CH_3Cl_{(有机相)} \rightarrow R_3N^+CH_3)_5 \cdot [HV_{10}O_{28}]_{(有机相)}^- + 5Cl^-$

由于其它金属离子大都不能进入有机相,从而实现了钒与金属杂质离子的分离^[9]。经萃取的有机溶液,用反萃剂(如氯化铵、氨水)反萃,使钒从有机相转入水相,调整 pH 值,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 。此法已成功应用于石煤、低钒钢渣、废钒催化剂提钒。

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

1.3.5 离子交换提钒法

此法在国外起步较早,通常采用焙烧、酸浸、碱浸等工艺将钒渣中的钒转化成水溶性含钒离子,例如 $V_4O_{12}^{2-}$ (因溶液 pH 值不同,离子也不同)^[6];再根据物料的不同采用不同的离子交换剂(例如 717 树脂),并调整溶液 pH 值,在离子交换柱上发生吸附反应,钒被固定于离子交换柱上,并实现了与杂质的分离;再经脱附,钒转入洗脱液中。

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;缺点是离子交换树脂有选择性、操作条件苛刻。

2 石煤提钒工艺

含钒石煤是我国的主要钒矿资源。我国石煤中五氧化二钒品位较高,一般为 0.8%~1.0%,有的高达 2%~4%^[9]。含钒石煤的物质组成较复杂,钒的赋存状态和赋存价态变化多样,分散细微。石煤中的钒绝大部分以 V(II)形态存在于云母类及高岭石等黏土矿物中,部分取代硅氧四面体复网层和铝氧八面体单网层中的 Al(III)。石煤中的钒还可形成钛钒石榴石、铬钒石榴石、碲硫钒铜矿等矿物,亦可以金属有机络合物和钒叶啉的形态存在,有时也以络合阴离子呈吸附形态存在。

2.1 从石煤中提钒的传统工艺

我国从石煤中回收钒的试验研究工作是从 20 世纪 60 年代初开始的。20 世纪 70 年代,在国际高钒价的影响下,南方几省曾一度兴起石煤提钒热,建了近百家小钒厂,到目前为止全国的石煤提钒厂约有 20 多家,年生产能力约 2800 t。近两年来由于钒价下跌,不少石煤提钒厂处于困难状态。

由于石煤中的钒主要赋存于黏土矿物中,通过氧化钠化焙烧易将其转化为可溶状态,用水浸出焙砂,便可获得含钒溶液。从含钒溶液中制得粗钒,粗钒精制获得精钒。大多数石煤钒厂都采用该工艺流程(见图 1)。

该流程的主要技术经济指标为:平窑焙烧转浸率 < 53%,水浸回收率约 90%,粗钒回收率 92%~96%,精制回收率 90%~93%,总回收率 < 45%;该工艺具有流程简单、投资少、易于土法上马等优点,但存在着污染严重、回收率低、劳动强度大、生产环境差等缺点。

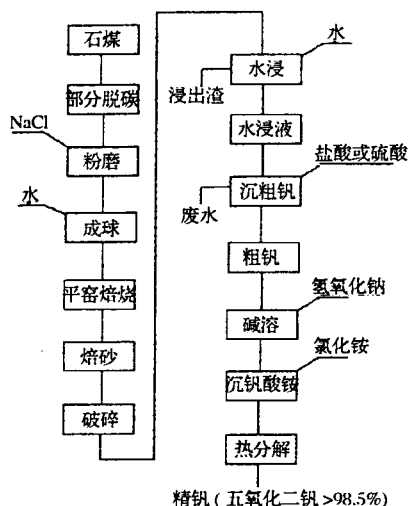


图1 石煤提钒工艺流程

2.2 石煤提钒新工艺^[10]

20世纪70年代以来,为了克服石煤提钒传统工艺的缺点,减少污染,提高回收率,降低精钒生产成本,广大从事石煤提钒的科技工作者进行了不懈的努力。近几年来,取得了长足的进步。

2.2.1 石煤沸腾钠化焙烧—酸浸—离子交换法提钒工艺

湖南省煤炭研究所与长沙有色冶金设计院共同研究出含钒石煤加食盐沸腾焙烧—酸浸—离子交换法提钒新工艺。该工艺已在湖北某石煤提钒厂完成了半工业试验。半工业试验获得的主要技术经济指标为:焙烧酸浸转化率 67.03%,酸浸回收率 > 98%,离子交换吸附率 ≥ 99%,淋洗解吸率 ≥ 99%,沉偏钒酸铵回收率 ≥ 99%。从原料到产品钒回收率约 65%。离子交换树脂的工作吸附容量高达 420 mg/g(湿树脂),淋洗液 V₂O₅ 平均浓度约 100 g/L,产品质量符合 B3283-87 中冶金 99 级要求。

2.2.2 石煤无盐焙烧—酸浸—溶剂萃取法提钒工艺

湖南省煤炭研究所与湘西双溪煤矿钒厂共同研究,开发出含钒石煤无盐焙烧—稀酸浸出—溶剂萃取法提钒新工艺,并已在该钒厂工业生产中应用。该工艺于 1991 年 10 月通过专家鉴定,获得的主要技术指标为:焙烧转浸率 > 55%,酸浸回收率约 98%,萃取率 ≥ 99%,反萃率约 95%,沉偏钒酸铵回收率约 99%,灼烧回收率约 98%,总回收率约 50%^[11]。

2.2.3 酸浸—中间盐法提钒工艺

浙江化工研究院通过试验研究,提出了石煤沸腾燃烧灰渣(或石煤)酸浸—中间盐法提钒新工艺,

1988 年在建德县建成 5 t/d 中试生产线,1989 年 3 月开始运行,1989 年 12 月通过专家鉴定,获得的主要技术经济指标为:五氧化二钒浸出率 93.69%,中间盐回收率 99.07%,萃取率 98.10%,反萃取率 98.16%,偏钒酸铵沉淀率 99.0%,五氧化二钒总回收率 > 80%^[12]。

3 废催化剂中提钒工艺^[13]

在石油精炼中,催化剂用于重油和轻油的精炼脱硫。在脱硫的过程中,原油中的钒以 V₃S₄ 形式沉积在催化剂上,钒逐渐累积达到高含量(5%~30%),因此,报废的催化剂变成了提取钒的工业原料。日本、德国、美国和俄罗斯都曾对废催化剂提钒进行过广泛的研究。

美国海湾化学公司的废催化剂提钒流程如下:废催化剂与碳酸钠于 650℃~850℃ 下在多膛炉中焙烧 2 h,焙烧在氧化气氛中进行,使钒与碳酸钠反应形成水溶性的钒酸钠,焙烧熟料用水淬灭、研磨和浸出,用氯化铵使钒以偏钒酸铵的形式沉淀,经煅烧、熔化和铸片得到五氧化二钒。

美国 AMAX 和 CRI 公司联合开发的提钒流程与海湾化学公司有所不同,采用 NaOH 压煮分解废催化剂钒,在第一次的压煮浸出液中回收。其流程如图 2。

日本住友金属工业公司处理重油脱硫废催化剂时又有所不同,其特点是经研磨后的废催化剂在 630℃ 煅烧 18 h 以脱除碳和硫,再在湿氮气中用氯化钠在 850℃ 下焙烧 2 h,用沸水浸出可溶解焙烧料中约 82% 钒和 82% 的钼。在沉淀偏钒酸铵回收钒后,用三正辛胺萃取回收钼,并从萃余液中回收部分钒。

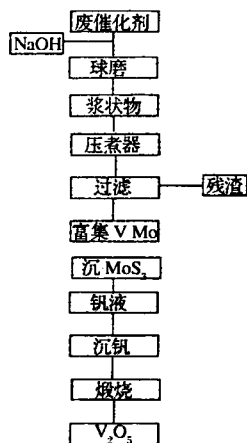


图2 美国 AMAX 和 CRI 公司提钒流程

4 其它含钒原料提钒工艺研究

4.1 钒铀矿的提钒研究

这种矿石的处理方法主要出现在美国,其主要的工艺过程是用热的氧化性酸浸出钒和铀,然后用离子交换或萃取法分离钒和铀,在实际应用中,如用酸同时浸出矿石中的钒和铀,则浸出条件要比单独浸出铀要剧烈的多,因此,要求在有氧化剂的存在下用硫酸浸出。在剧烈的酸浸条件下,浸出无选择性,矿石中的许多其它组分也被浸出。酸浸后再进行钒铀分离。

4.2 铝土矿提钒研究^[14]

铝土矿常含有少量的钒。拜耳法处理铝土矿时,在压煮器中苛性钠的作用下,约30%的钒也随铝进入浸出液中。当氢氧化铝从铝酸钠溶液中沉淀时,钒留在母液中,返回铝土矿的浸出作业,从而使钒在溶液中富集,但是钒在溶液中富集过多是有害的,所以必须用缓慢冷却或用通空气的方法使钒以淤泥形式沉淀除出。此淤泥含6%~20% V_2O_5 ,因此,此矿泥可看成是钒的原料。含钒淤泥用水溶解,过滤得到含钒溶液,用钒酸铁或钒酸钙沉淀法回收钒,此法工业应用很成功。

4.3 锅炉灰回收钒

发电站燃烧油和石油焦产生的锅炉灰中含4.4%~19.2%的钒,处理这种锅炉灰时有人采用先碱浸再酸浸的工艺,具体过程是将碾碎至-100目的锅炉灰用NaOH三次浸出,浸渣用盐酸浸出,使灰中的钒完全浸出。用NaOH从灰中浸出钒有很高的选择性。NaOH不溶解灰中的镍和铁,所以得到的钒溶液是非常纯净的,溶液中的金属总含量为99%的钒,不需要作任何溶液净化就可以直接沉钒。而盐酸是一种无选择性的浸出剂,酸浸出液需要用溶液萃取的方法加以净化。灰中钒回收率可达到94%^[15]。

5 提钒新技术前景和展望

针对含有价组分的矿产资源和二次资源的特性,国内外出现一些绿色分离和资源有效利用的新技术,其原理与方法都具有普遍的适用性,有的已用于提钒工艺的研究和应用。可以预见,随着这些技术的逐步完善,有望给提钒工艺或方法带来突破性的进展。

5.1 选择性析出技术

选择性析出技术是由东北大学隋智通提出,并

已成功用于硼渣、钛渣体系,其基本原理是: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,选择性地预先准备的矿物相内富集,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。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。

5.2 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、钨、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)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和细菌对矿物有选择性的氧化。所以,如找到并培养出合适的钒细菌,将其用于钒的浸出,在技术上应是可行的。

5.3 矿浆电解技术

矿浆电解技术是北京矿冶研究总院历经20余年的研究^[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]。其基本原理为:将湿法冶金所包含的浸出、溶液净化、电积三个工序合而为一,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取代电积的阳极反应,使通常大量耗能的电积过程阳极反应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,实现金属的分离^[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、大批量含钒固废中钒的提取。

我们通过选矿技术与冶金方法的巧妙结合,对四川某高钙、高铁、含钒钢渣,有效的消除了高钙的影响,实现了浸出液中高铁/钒比条件下钒/铁分离。

6 结束语

现有提钒工艺虽多,特点也不同,但基本上都是由
(下转第37页)

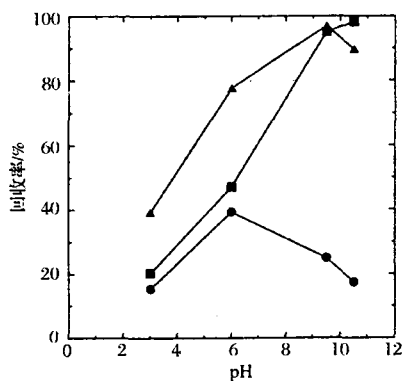


图6 磁载体分选试验中矿物的回收率
■—石英;●—钠长石;▲—微斜长石

酸性 pH 值下,回收率较低是因为悬浮液的不稳定所致,这可能是由于磁铁矿在酸性条件下发生了溶解。

在碱性 pH 值下,即使磁铁矿与石英的表面电荷相同,石英的回收率也较高,这是因为矿物表面的疏水性比表面电荷更为重要,也就是说疏水作用力决定了磁铁矿在矿物表面上的附着,而不是静电

引力起作用。曾经有人通过测量两个疏水表面间的作用力,研究了疏水作用力的强度。研究发现,当两个疏水组分靠近时,在重叠的溶剂化区域氢键会重新排列,因此,疏水作用力是相当大的。

3 结论

在没有捕收剂的情况下,轻微的搅动都会使磁铁矿从硅酸盐矿物表面上脱落,由此可知,静电吸引本身是不足以使磁铁矿牢固地覆盖在矿物表面上。

为了使磁铁矿牢固的附着在矿物表面上,捕收剂在硅酸盐矿物和磁铁矿表面上的吸附是必要的。硅酸盐矿物表面能否成功地被磁铁矿所附着是决定于疏水作用力,而不是静电作用力。

煤油的加入不仅可以提高矿物回收率,还可以降低捕收剂用量。

在 pH 值为 9.5 时,可以从石英和微斜长石中分离出钠长石。在 pH 值为 6 时,部分石英可以与微斜长石分离。改变捕收剂的用量,可以提高分选效果。

(李成秀;李长根)
(070508)

(上接第 13 页)

传统提钒工艺移植过来的,针对性不强,很难适应现有的钒资源特性(低品位、大批量、成分复杂);应用时成本高、污染大,以致推广一直受到限制。因此,寻求短流程、大规模、低成本、无污染的清洁提钒新工艺,是未来提钒新技术的发展方向。

参考文献

- 黄道鑫,主编.提钒炼钢[M].北京:冶金工业出版社,2000,50—51,62—63
- 有色金属提取冶金手册[M].北京:冶金工业出版社,2002,276—281
- 文友.钒的资源、应用、开发与展望[J].稀有金属与硬质合金,1996,43:52—53
- 杨素波.含钒转炉钢渣中钒的提取与回收[J].钢铁,2005,(4):40
- 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[J].硫酸工业,1996,(2):32—36
- 刘公召,隋智通.从 HDS 废催化剂中提取钒和钼的研究[J].矿产综合利用,2002,(2):39—41
- 戴文灿,等.石煤提钒综合利用新工艺的研究[J].有色金属(选矿部分),2000,(3):14—17
- 张中豪,王彦恒.硅质钒矿氧化钙焙烧提钒新工艺[J].化学世界,2000,(6):290—292
- 王永双.用溶剂萃取法从炭质页岩中回收钒钼[J].稀有金属,1995,(4):9—16
- 郑彭年.离子交换用于石煤提钒的探讨[J].工程设计与研究,1992,(6):35—38
- 刘伟.石煤提钒工艺浅析[J].工程设计与研究,1993,(3):79
- 蔡晋强.石煤提钒的几种新工艺[J].矿产保护与利用,1993,(5):30—33
- Hilliard HH. Vanadium[M]. in: Minerals Yearbook 1986, Vol. 1, Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, 1986, 981
- Pattnaik SP, et al. Metall. Trans B, 14B(1983), 133
- 王喜庆.钒钛磁铁矿高炉冶炼[M].北京:冶金工业出版社,1991,5,6
- 李浩然,冯雅丽.微生物冶金的新进展[J].冶金信息导刊,1999,(3):29—33
- 龚文琪,魏鹏,雷绍民.微生物技术与 21 世纪矿产资源开发[J].中国非金属矿工业导刊,2000,5:25—28
- 邱定蕃.清洁高效的提取冶金——矿浆电解[J].中国工程科学,1999,(1):67—72
- 邱定蕃.矿浆电解的特点和研究背景[J].矿冶,1998,(4):40—45

(070502)