

30—33

7

石煤提钒的几种新工艺

蔡晋强 巴陵

(湖南省煤炭科学研究所)

TF8413

摘要 我国石煤资源丰富,钒是石煤中最具有商业意义的金属元素。本文介绍了沸腾钠化焙烧—酸浸—离子交换法、无盐焙烧—酸浸—溶剂萃取法、酸浸—中间盐法等几种石煤提钒新工艺,比传统的氧化钠化焙烧—浸出法优越。

关键词 石煤 提钒 沸腾钠化焙烧 酸浸 水浸 离子交换 溶剂萃取 氧化钠化焙烧

一、石煤中钒的赋存状态

石煤是一种存在于震旦系、寒武系、志留系等古老地层中的劣质腐泥无烟煤,系菌藻类低等生物死亡后,在浅海还原条件下形成。50年代末,我国在普查磷矿时意外发现了石煤中有钒,继而又发现了其中的铀、钼、镍等。石煤除含有可燃质外,赋存的金属、非金属元素有60余种,品位较高,具工业利用价值的有20多种,如钒、钼、银、钇、硒等,故石煤被认为是一种低品位多金属矿石。但就当前技术水平而言,石煤中的钒是最具有商业意义的金属元素。我国的石煤资源十分丰富,预计石煤中钒的总储量为我国钒钛磁铁矿中钒总储量的7倍,超过世界其它国家钒的总储量。石煤的含钒品位,各地相差悬殊,一般为0.13%~1.0%,低于0.50%的占60%。在目前技术经济条件下,石煤含钒品位达到0.80~0.85%以上时,才具有工业开采价值。表1为石煤的平均含钒品位。

表1 石煤含钒的平均品位(%)

V ₂ O ₅	<0.1	0.1~0.3	0.3~0.5	0.5~1.0	>1.0
占有%	3.1	23.7	33.6	36.8	2.8

含钒石煤的物质组成较复杂^[1-4],钒的赋存状态和赋存价态变化多样,分散细微,在同一矿体中,通常有三种以上钒矿物存在。石煤中的钒绝大部分以V(Ⅲ)形态存在于云母类及高岭石等粘土矿物中,部分取代硅氧四面体“复网层”和铝氧八面体“单网层”的Al(Ⅲ)。石煤中的钒还可形成钛钒石榴石、铬钒石榴石、砷硫钒铜矿等矿物;亦可以金属有机络合物和钒叶啉的形态存在;有时也以络阴离子呈吸附形态存在。甘肃方口山钒矿中钒在各矿物中的分配率为(%):含钒云母74.9、含钒高岭石8.2、针铁矿与赤铁矿4.1、其它1.3。湖北杨家堡含钒石煤中钒的赋存状态为:与有机质结合的钒约15%,与伊利石结合的钒约为50%、含钒云母及铬钒石榴石等中的钒约占20%、以可溶性含钒盐类及被吸附状态存在的钒约占15%。浙江安仁石煤中的钒主要分布在高岭石中,占83.6%,其余赋存于钒云母中。浙江鸬鸟块状石煤中钒在各矿物中的分布率为(%):钙钒榴石57.7、钒钛矿37.1、高岭石5.2。湖南岳阳石煤中的钒主要赋存在高岭石中(占70%),其余大部分以游离氧化物存在。

二、石煤提钒的传统工艺

我国从石煤中回收钒的试验研究工作是从60年代初开始的。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,用简单的方法生产粗钒和少量精钒。后来由于国际钒价下跌,绝大部分石煤提钒厂先后关闭。1986年以后,国际上钒的供销形势有了变化,各地又开始恢复和新建石煤提钒厂,目前全国的石煤提钒厂约有20多家,年生产能力约2800 t。近两年来又由于钒价下跌,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粘土矿物中,通过氧化钠焙烧易将其转化为可溶状态,用水浸出焙砂即可获得含钒溶液。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(图1)。

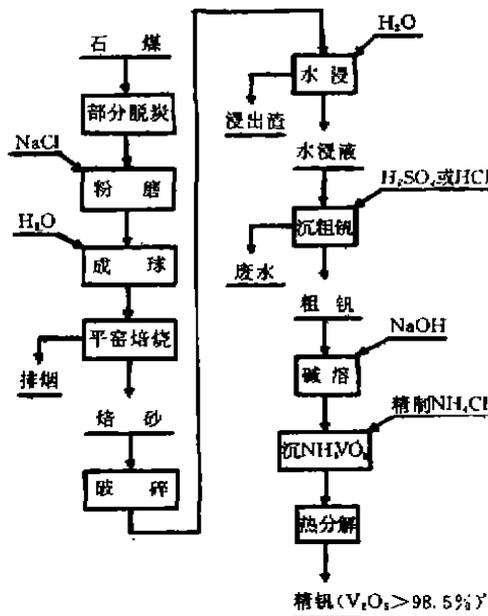


图1 石煤提钒的传统工艺流程

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 $92\% \sim 96\%$ ，精制回收率 $90\% \sim 93\%$ ，冶炼总回收率 $<45\%$ ，生产成本

约4万元/t。

传统石煤提钒工艺的优点在于：工艺流程较简单，工艺条件不苛刻，设备不复杂，投资较少，基建时间较短等。但是，其明显缺点是：1. 金属回收率低，不到 45% ；2. 环境污染严重，平窑排出的大量含氯化氢、氯气和二氧化硫的烟气和沉粗钒后的废液都是重要的污染源；3. 平窑占地面积大，不宜大型化生产；4. 资源综合利用率低，只回收了部分钒，其它有价元素如银、硒等均未回收。

三、石煤提钒新工艺

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。

1. 石煤沸腾钠化焙烧—酸浸—离子交换法提钒工艺 湖南省煤炭科研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(图2)。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 $\geq 99\%$ ，淋洗解吸率 $\geq 99\%$ ，沉偏钒酸铵回收率 $\geq 99\%$ 。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 420mg/g (湿树脂)，淋洗液 V_2O_5 平均浓度约 100g/l 、产品质量符合GB3283—87中冶金99级要求。

半工业试验结果于1992年12月5日在长沙通过专家鉴定，鉴定意见认为：该工艺合理，技术先进。与传统工艺相比，钒的总回收率提高约25个百分点，吨钒成本下降约 $1/4$ ，利用麻石塔吸收焙烧烟气获得的废酸来浸出焙砂，明显改善了废气对环境的污染，该工艺有很大的优越性。

湖北某石煤提钒厂将于 1993 年在工艺生产中采用该工艺。

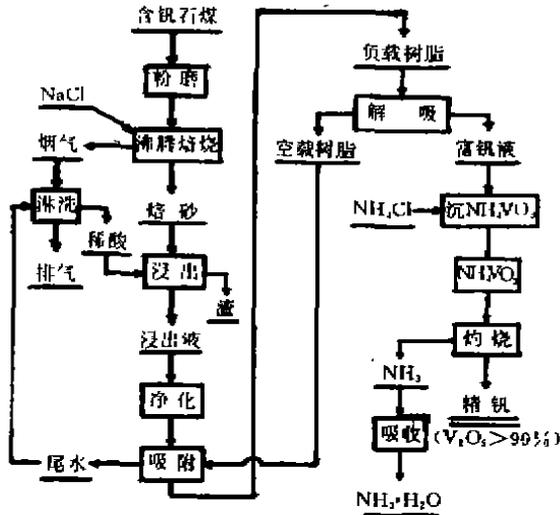


图 2 沸腾焙烧—酸浸—离子交换法提钒流程

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。其工艺流程如图 3。

萃取的技术条件为: 有机相 N263 15% + 仲辛醇 3% + 磺化煤油 82%, 萃取原液 pH 约为 7, 相比 O/A = 1/2, 混合时间 3 min, 级数为 1。

反萃取的技术条件为: 反萃水相 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$, 相比 O/A = 2, 混合时间 3 min, 级数为 1。

该工艺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。

由于在焙烧时不加任何外加剂, 使该工艺的生产成本较传统工艺降低 20%~25%。同时, 避免了老工艺中平窑含氯、氯化氢烟气对环境的污染, 含钒废水的排放量也大大减

少, 由于废渣不含盐, 有利于作建筑材料的原料。

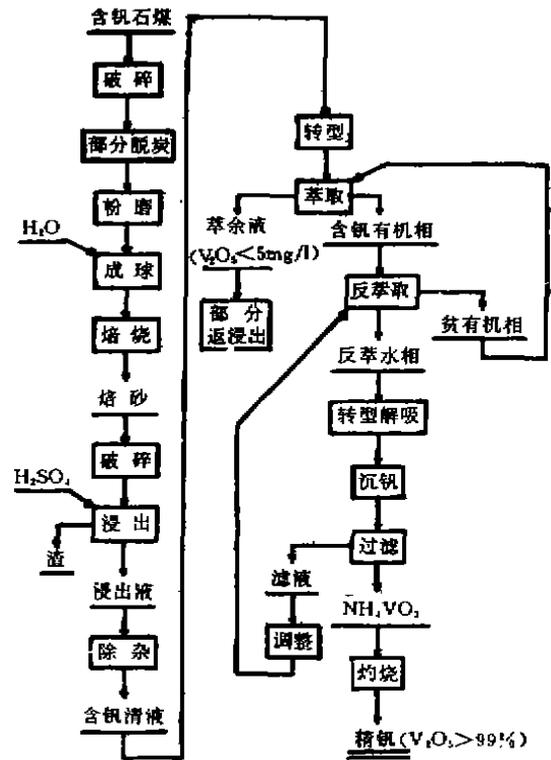


图 3 无盐焙烧—萃取法提钒工艺流程

3. 酸浸—中间盐法提钒工艺^[5] 浙江化工研究院通过几年试验研究, 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/a 中试生产线。1989 年 3 月开始运行, 1989 年 12 月通过专家鉴定, 其工艺流程如图 4。

半工业试验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%。产品质量符合冶金 98 级要求, 每吨产品耗硫酸 30.46 t, P_{204} 7.5 kg, TBP 60 kg, 煤油 60 kg, 氨水 9.09 t, 蒸汽 20 t, 电 8000 kWh, 付产铵明矾 48 t。生产成本 ~3 万元/t。

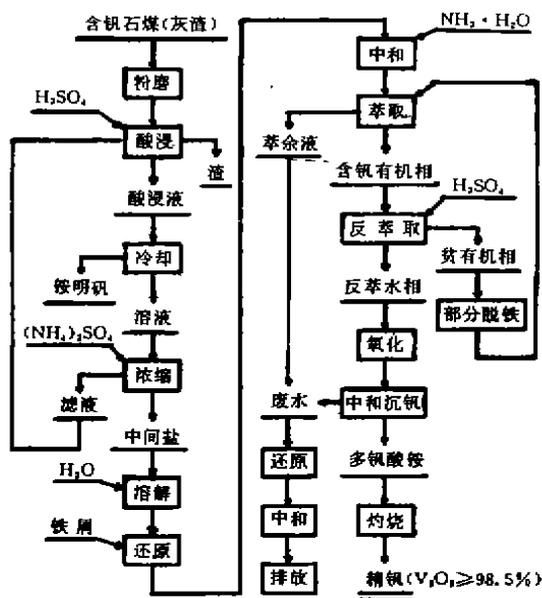


图4 酸浸—中间盐法提钒工艺流程

四、石煤提钒技术的其它试验研究

除了采用平窑及沸腾炉进行含钒石煤的氧化钠化焙烧外,还进行过在竖炉和回转窑中进行石煤加盐焙烧的试验,试验所获得的技术指标与平窑相似。但用竖炉焙烧时,操作条件不易控制,转化率不稳定,劳动条件也较差,故未在生产中应用。回转窑广泛用于钒渣的钠化焙烧。由于石煤含二氧化硅较高,在焙烧过程中易生产熔体,形成“硅束缚”,影响钒的转化,也给操作带来困难,故回转窑也不适于作为石煤加盐焙烧的设备。

河南淅川县化肥厂与河南煤研所等单位合作,进行过在侧燃式隧道窑中进行含钒石煤氧化钠化焙烧的试验研究并建成了年产20 t V_2O_5 的试生产装置^[6],焙烧转浸率达65% (用回收的稀酸浸出),五氧化二钒的总回收率约55%。

在提钒工艺方面,还进行过钙法焙烧—碱浸—萃取法提钒试验^[7],空白焙烧—碱浸

提钒试验^[8],硫酸法焙烧—水浸—萃取法提钒试验^[9]及从水浸液中用石灰—碳铵法生产精钒的试验^[10]等。上述试验研究,个别也进行过现场试验,但大多数仅限于试验室工作,故不在此赘述。

参考资料

- [1] 牛红兵等,煤炭加工利用,1987(3):51
- [2] 冶金部白银矿冶研究所,方口山钒矿提钒试验,1979
- [3] 许国镇,矿产综合利用,1984(3):22
- [4] 浙江大学热能教研室,石煤沸腾自热钠化焙烧提取 V_2O_5 的热工试验,1978
- [5] 董文彬,浙江煤炭,1991(4):5
- [6] 袁家源,煤矿资源开发与利用,1990(7):9
- [7] 浙江省煤炭研究所,石煤钙法焙烧碱浸有机萃取提钒工艺的研究,1983.10
- [8] 武汉地院北京研究生部情报室,杨家堡含钒石煤空白氧化焙烧提钒试验,1980.3
- [9] 罗直培等,煤研石石煤综合利用,1987(3):47
- [10] 谷平,煤研石石煤综合利用,1983.(3):25

(收稿日期:1993年6月11日)

海绿石砂岩的酸浸

为了从海绿石砂岩中提取钾,作为一种可能的方法,已进行了酸浸的实验室研究。研究用硫酸、盐酸和硝酸浸出的效率和温度、浓度和酸的种类,搅拌速度和浸出的时间对钾的溶出的影响。结果表明,用5M H_2SO_4 、HCl和 HNO_3 分别可回收87.5%、93%和85%的钾。在硫酸浸出过程初始阶段,速度控制步骤是矿物表面的化学反应,而在后阶段,通过产物薄层的扩散是速度控制步骤。总过程遵循混合控制模型,包括化学反应和扩散两个步骤,发现钾的扩散活化能在25.79~106 kJ $mole^{-1}$ 范围内。

许孙曲摘译自 Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C; Mineral Process. Extr. Metall), 101, Sept. — Dec. 1992. P. 165—170