

石煤提钒在湖南的发展

蔡晋强

(湖南省煤炭科学研究所, 湖南 长沙 410004)

摘 要: 回顾了湖南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: TF841.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0536(2001)01-0042-05

石煤系生成于震旦系、寒武系、志留系等古老地层中由菌藻类低等生物在浅海还原环境下形成的高变质程度的可燃矿产, 其多数为高灰分、低热值, 外观如黑石。我国在普查磷矿时意外地在石煤中发现了钒, 继而发现了钼、铀、镍等。石煤的含钒品位各地相差悬殊, 一般为 0.13% ~ 1.00%, 低于 0.50% 的占 60%。在目前技术条件下, V_2O_5 品位达到 1% 左右时才具有工业开采价值。石煤在湖南分布广泛, 但含钒品位较高的石煤主要分布于桃江、安化、辰溪、沅陵、溆浦、古丈、黔阳、岳阳等地。

研究石煤的物质组成表明, 含钒石煤的物质组成较复杂^[1]。钒的赋存状态及赋存价态变化多样, 分散细微。在同一矿体中, 通常有 3 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, 部分取代硅氧八面体“复网层”和铝氧八面体“单网层”中的 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 或 Fe^{3+} 等。此外, 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; 亦有以金属有机络合物如钒卟啉形态存在, 有时

也以络阴离子呈吸附形态存在。

1 石煤提钒传统工艺的形成

1958 年湖南省冶金勘探公司发现新开钒矿, 湖南冶金研究所随即开展富集石煤中钒的可选性试验, 结论为“不可选”。此后, 该所开展了直接从含钒石煤中提取钒的试验研究, 从 1961 年到 1964 年先后完成了小试和处理量为 133.57 t 干矿的工业回转窑半工业生产试验, 得 V_2O_5 590 kg (按 100% 计), V_2O_5 的含量为 73% ~ 83%, 钒总回收率为 44%。由于该工艺设备复杂, 技术要求高, 动力消耗大, 还需要煤气或重油作燃料, 建厂投资大, 工期长, 因此, 国内以此工艺建设的钒冶炼厂都迟迟不能建成投产^[2]。

70 年代初期, 以中南矿冶学院 (现中南大学) 为主, 会同有关单位开展了从安化烟竹石煤中提取 V_2O_5 的试验研究工作。先后完成了试验室试验、半工业试验和工业试验, 参加试验的安化厂家在立窑基础上首创了进行石煤自热钠化焙烧的平窑, 现仍在各钒厂使用。1975 年安化县资江化工厂建成小型土

收稿日期: 2000-08-30

作者简介: 蔡晋强 (1944 -), 男, 湖南省煤炭科学研究所教授级高级工程师。

法试验生产线,更名为安化县钒厂,为湖南第一个专业钒生产厂^[3]。

根据湖南省科委的安排,1976年3月湖南冶金研究所与岳阳新开公社合作进行石煤提钒的试验研究并建厂生产。经过1976年3月~6月的试验研究,实现石煤提钒的焙烧不用煤、浸出不用碱、沉钒不浓缩的技术进步^[2]。该厂焙烧设备选用安化钒厂的平窑,并对之进行了改进;增加了一个带烟气分布板的烟囱系统及收烟系统,明显地改善了劳动条件提高了钒的转化率。后来又对粗钒(红钒)精制工艺进行了试验研究,到1979年,石煤加盐氧化钠化焙烧→水浸→水解沉粗钒→粗钒精制→精钒的传统工艺流程已经形成。

石煤提钒的传统工艺具有投资设备不复杂、投资省、上马快、技术难度不大等优点,所以被广泛采用。70年代末,采用该工艺的石煤提钒厂家湖南省最多达59家,生产能力近1000 t/a。由于钒价的变化,到1982年底,全省只剩下4家。传统工艺的弊端也十分明显:工艺流程长、金属回收率低(<40%)、成本偏高、焙烧烟气及沉粗钒废水对环境的污染十分严重等。

近20年来,针对石煤提钒传统工艺的缺点,湖南有关高校、科研院所的科技人员和钒厂技术人员进行了不断的技术创新,使湖南的石煤提钒水平上升到一个新台阶。

2 已在工业生产中应用的几种石煤提钒新工艺

近20年来,湖南石煤提钒技术的进步主要有以下几个方面。

2.1 焙烧添加剂多样化

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种~3种盐类为主,针对各地石煤的特性再进行优化组合。

2.2 优化平窑设计参数

我们对传统平窑的设计参数进行了优化,使之更适合于无食盐焙烧工艺的需要。采用改进后的平窑,不仅减少了占地面积,而且焙烧矿的酸溶钒转化率可达到试验室试验的水平。

2.3 改进焙烧矿的浸出工艺

浸出工艺的改进主要有:(1)用稀酸浸出代替水浸,使不加食盐焙烧矿的转浸率达到50%~55%的水平;(2)用池浸代替搅拌浸出。传统工艺水浸时需将焙烧球团破碎,在约90℃下机械搅拌浸出。该法能耗高、劳动条件差、机械设备故障多。采用池浸时,只要将焙烧矿倒入池中再按液固比加入稀硫酸浸泡数天,其间每隔一定时间将浸出液放入低位池中再用泵打入浸出池(打循环)。泡浸时间延长了,浸出池数量增多,但省去了机械搅拌及加热,操作方便,运行可靠。当池浸时间足够时,其浸出率与搅拌浸出相当。这就明显降低了能耗,改善了劳动条件。

2.4 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 约3 g/L的浸出液中沉淀粗钒,粗钒再经约碱溶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,缩短了工艺流程,降低了能耗,减少了含钒废液对环境的污染。具体介绍如下。

2.4.1 溶剂萃取法提钒

湖南省煤炭研究所1980年完成了用N-263从加食盐焙烧矿水浸液中提取钒的试验室试验。1984年与安化东坪钒厂合作完成了该课题的半工业试验。东坪钒厂在生产实践中不断对萃取剂进行优选,对萃取工艺进行改进完善,并一直在生产中应用。

2.4.2 离子交换法提钒

湖南省煤炭科研所与长沙有色冶金设计研究院合作完成了用阴离子交换树脂从加食盐焙烧矿水浸及酸浸液中获得富钒溶液的试验室试验,并于 1992 年在湖北某厂完成了半工业试验、工业试验。该工艺一直在生产中应用。与传统工艺相比,钒的总收率提高 25 个百分点,生产成本下降约 1/4,精钒质量达到 GB3283—87 中冶金 99 级质量要求。

2.4.3 酸浸液净化-酸性铵盐沉钒

1992 年黔城钒厂与中国地质大学合作,

研究成功焙烧矿酸浸液净化除杂-酸性铵盐沉钒工艺。该工艺一直在该厂及附近钒厂应用。据报道^[4],采用该工艺后,产品成本下降约 30%。

2.5 三种新型生产工艺流程

2.5.1 低盐焙烧-酸浸-溶剂萃取法提钒

该工艺以湖南省某厂为代表,其生产流程如图 1 所示。该厂的钒总收率约为 45%,产品纯度 > 98%,该厂的生产能力约为 300 t/a。

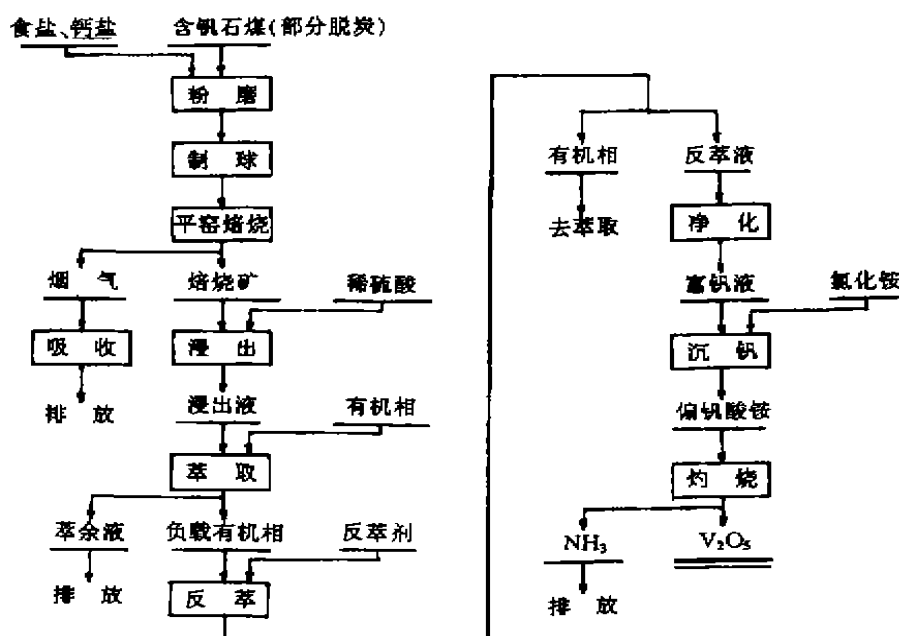


图 1 焙烧-酸浸-萃取法提钒原则工艺流程

2.5.2 无氯焙烧-酸浸-离子交换法提钒

该工艺以湖南某钒厂为代表,其特点是在焙烧时用多元无氯添加剂完全代替食盐,因而从根本上消除了焙烧烟气中氯化氢、氯气对环境的污染。同时,吸附尾气大部分(约 2/3)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 所示。

该厂的钒总收率约 50%,产品纯度可达 99%。采用该工艺生产厂的生产能力约 100 t/a。

2.5.3 无添加剂氧化焙烧-酸浸-净化-沉钒

该工艺以湖南某钒厂为代表。因为该厂所处地区石煤中的钒主要以 4 价状态存在,因此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。由于没有加添加剂,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 V_2O_5 。其工艺流程如图 3 所示。

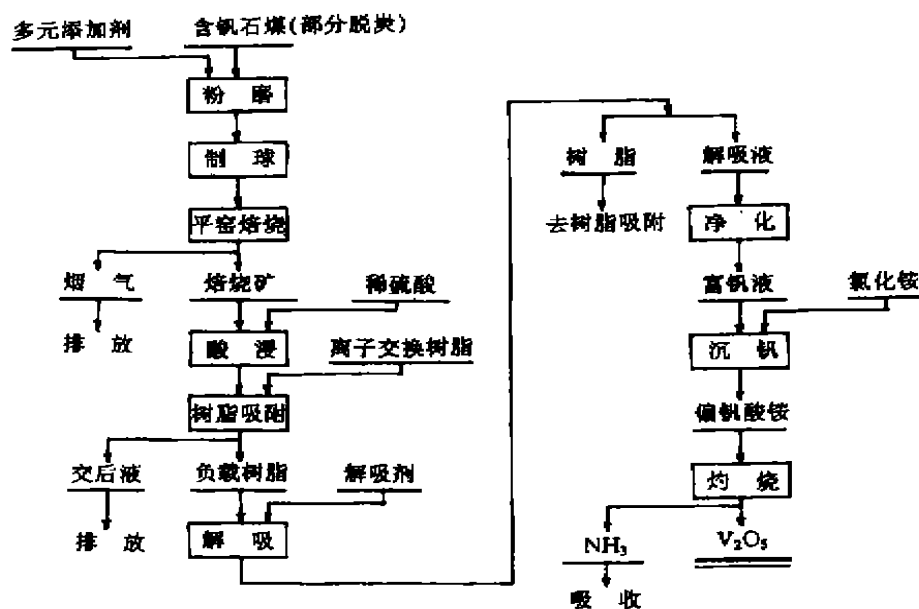


图 2 无氯焙烧-酸浸-离子交换法提钒原则工艺流程

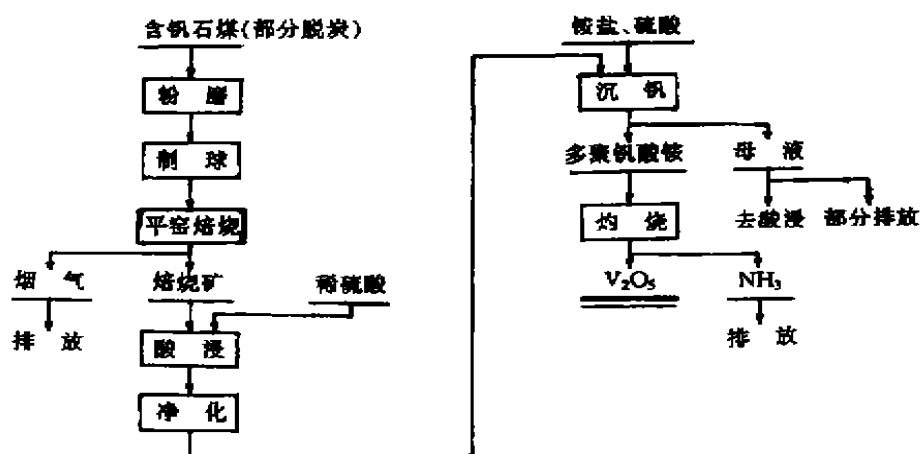


图 3 无添加剂氧化焙烧-酸浸-净化-沉钒原则工艺流程

该工艺钒的总回收率约 45%, V_2O_5 纯度 > 98%, 生产成本较传统工艺下降约 30%, 采用该工艺生产厂的生产能力约 500 t/a。

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 的总收率达到约 60% 的水平, 如湖北某厂。省内几家钒厂, V_2O_5 的总收率普遍只有 40% 多, 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,笔者在生产现场曾同时对焙烧矿的不同点进行取样分析,发现其酸溶钒转化率波动很大。估计除操作方面的原因外,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,摒弃完全凭经验操作的不科学作法,只要保证入平窑生料球的质量,再加上稳定操作,则其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,省内石煤提钒厂的生产能力总共也不超过 1 000 t/a,不到全世界钒生产能力的 1%。但这几家钒厂经常是几年欢乐几年愁。钒市场波动大当然与全世界钒生产能力过剩^[7]有关,也与钒市场偏狭、钒厂市场开拓不力有关。近来,氮肥厂普遍采用胶粒脱除原料气中的硫分,不用或少用 V_2O_5 ,对石煤提钒厂又是一个不小的冲击,开发钒制品新用途,开拓钒产品的市场,不只是石煤提钒厂家之事,更是广大科技人员之责任。

世界钒产品的约 85% 是用做炼钢的合金元素添加剂,因此钢铁工业的兴衰左右着钒行业的命运。据观察家预测,钢铁工业的发展将持续滞后于钒工业。如不开拓钒的新用途,扩大钒产品的市场,很难扭转钒市场大起大落的局面。从文献[5]、[6]等可知,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

学联合研究用浓钒电解液电池大规模蓄电的技术。1994 年已经研究成功容量为 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 3 000~数万 kW 的大容量二次电池。省内研究新型电池的单位有多家。中南大学冶化所在镍氢电池、锂离子电池研制方面取得重要成果,能否利用湖南的钒资源优势,在钒电池研制方面也作出自己的贡献?可以预计,在不远的将来,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董事长称,他对钒电池开发很感兴趣。该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年产 V_2O_5 达 7 173 t 的工厂,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在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[6]报道,钒制品可用于抑制发电厂废气中的 NO_x 生成,能否在汽车尾气净化剂中使用钒化合物?若能开发钒制品在汽车尾气净化剂中的应用,则这将又是一个潜在的在的大市场。环保产业是日益兴旺的新兴产业,它很可能是钒化合物的另一大市场。

参考文献:

- [1] 许国铨. 石煤中钒价态的研究意义及测定方法概述[J]. 煤研石石煤综合利用, 1981, (3): 33.
- [2] 湖南冶金研究所有色室. 钒冶炼工艺的改革试验[J]. 湖南冶金, 1977, (1): 24.
- [3] 湖南省志第 9 卷 工业矿产志煤炭工业[M]. 1990 - 10: 431.
- [4] 肖和等. 湖南推出石煤提钒新工艺[J]. 煤矿资源开发与利用, 1992, (10): 19.
- [5] 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.
- [6] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, (2): 60.
- [7] 三井物产(株)制钢原料部. ベナジウム[J]. 工业レアメタル, 1999, (115): 101.

(下转第 49 页)

串柱解吸二段液中主要杂质浓度比单柱解吸要低,有效地保证了 APT 的产品质量。

4.4 利于正常生产

串柱解吸的三段液尾巴比单柱解吸要短,避免了解吸剂 II 的循环过剩问题,更有利于交换的正常生产。

5 结 语

生产实践证明,串柱解吸的综合生产效果明显优于单柱解吸,是一种切实可行的较好工艺。

参考文献:

- [1] 马荣骏. 湿法冶金新研究[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1999.
- [2] 张启修,等. 一步离子交换法生产 APT 新工艺的沿革与现状[J]. 中国铝业,2000,15(1):23.

Improvement and Practice of Ion Exchange Stripping

JIANG Ping, Xu Ying-chun

(Nanchang Cemented Carbide Works, Nanchang 330013,

Nanchang Branch of South Metallurgical College, Nanchang 330013)

Abstract: Description is made of the new stripping in serial column for ion exchange W extraction. Comparison is made between the new process and the traditional single-column stripping. Practice showed that the stripping in serial columns is much more superior to single-column stripping in respect of operating efficiency, economic benefits and product quality.

Key words: ion exchange; stripping in serial columns; single-column stripping

(上接第 46 页)

- [8] 瓦托林 恩 阿,等 钒渣的氧化[M]. 北京:冶金工业出版社,1982.

Development of Vanadium Extraction from Coal Stone

CAI Jin-qiang

(Hunan Provincial Coal Research Institute, Changsha 410004, China)

Abstract: The formation of traditional V extraction from coal stone is reviewed in Hunan Province. The paper described several currently applied new processes for V extraction from coal stone. Suggestions are put forward for further development of V extraction from the coal stone.

Key words: coal stone; V extraction from coal stone; new process; V battery;