

我国石煤钒矿提钒现状综述

刘景槐,谭爱华

(湖南有色金属研究院,湖南长沙 410015)

摘要:文章对我国目前石煤钒矿资源、提钒生产企业概况进行了综述,对进一步提高石煤提钒行业市场竞争力提出了建议,对我国石煤资源的综合利用具有一定的借鉴意义。

关键词:石煤钒矿;提钒工艺;综合利用

中图分类号: TF059 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2010)05-0011-04

我国是钒资源大国,也是钒的生产和消费大国。钒合金、五氧化二钒及钒化合物主要用于钢铁、玻璃与陶瓷工业、硫酸和石油化工生产行业。目前,提取五氧化二钒的矿产资源有两大类:一类是钒钛磁铁矿;二类是含钒的碳质页岩(俗称石煤、煤矸石)。我国石煤钒矿蕴藏量极其丰富,因此从含钒石煤中提取五氧化二钒具有很好的应用前景。

1 国内含钒石煤资源、生产企业、生产规模概况

我国含钒石煤分布十分广泛,主要分布在湖南、湖北、河南、陕西、甘肃等二十多个省市,石煤总储量618.8亿t,其中已探明工业储量39亿t, V_2O_5 含量大于0.5%的储量为7707.5万t^[1]。仅湘、鄂、赣等7省的石煤中五氧化二钒储量就达11797万t。

我国石煤提钒企业的分布、产量情况如下:

湖南:湖南的钒矿资源主要分布在雪峰山从南到北有靖县文溪、洪江的双溪、中方的新路河、沅陵、辰溪、桃源的理公港、安化的东坪、大福坪、娄底的双江乡、宁乡青山桥、益阳、衡南、吉首古丈、岳阳新开塘等地,大大小小的钒厂近30家(规模企业、日处理钒矿 ≥ 100 t)。2009年湖南五氧化二钒产量约6200t,规模较大的钒厂有:湖南省辰溪县宏大钒业有限责任公司、双溪煤矿钒厂(洪江振远钒电有限公司)、德坤钒厂、安化东坪钒厂、娄底科源矿业有限公司、益阳华太钒厂、宏基钒厂、湖南金大地新材料有

限公司等。

陕西:陕西钒矿资源主要分布在商洛、安康、汉中等地,山阳中村、杨洼、夏家台、商南千家坪、槐树坪、湘河、水沟、小娅子、余家台、安康白河、汉滨区、宁陕冷水沟、汉中南镇巴、斗安,已经生产的钒厂约10余家(规模企业、日处理钒矿 ≥ 100 t),有山阳五州矿业公司钒矿、厚拓矿业、银华矿业、陕西鼎兴矿业、山金矿业、华地矿业有限公司白河钒矿、旬阳金鑫矿业有限公司等,估计2009年五氧化二钒产量约3800t。

湖北:湖北的钒矿主要分布在丹江口水库区中上游丹江口、老河口、郧西、咸宁的崇阳、通城、通山、恩施翔凤、十堰等地。2009年五氧化二钒产量约4000t,规模以上的企业约10家:福瑞德丹江口矿业分公司、海天钒业、鑫源矿业、友进钒业、通城华夏建龙矿业科技有限公司、湖北中鼎矿业开发有限公司等。

河南:河南的钒矿资源主要分布在南阳浙川毛堂、荆紫关、信阳。2008年生产五氧化二钒约1500t,生产企业约4家:南阳汉鼎钒业、浙川县王典化冶公司等。

贵州:贵州的钒矿主要分布在松桃、瓮安、黄平、镇远,规模提钒企业约6家。2008年产出五氧化二钒约750t,如贵州省松桃博琛矿业、荣发矿业、长城矿业、义信矿业等。

安徽省:安徽省钒矿资源主要分布在皖西南如石台、东至,规模企业约4家。2008年产五氧化二钒约800t,如安徽华阳投资有限公司、安徽五星投资有限公司等。

甘肃:甘肃省钒资源主要分布在敦煌方山口、肃

北、康县,规模提钒企业约 6 家。2009 年产五氧化二钒约 1 950 t,企业如西宁特钢肃北博伦矿业、西部矿业、汇宏矿业、金地钒业、敦煌钒业。

其他省市:广西上林、江西九江,修水、新疆乌什、四川绵阳等地含石煤资源,并有规模以上企业生产钒产品。

由于厂家众多、规模小、产能、产量不易统计,估计全国从石煤中提取的钒以金属钒计 2009 年 2.7 万 t(折合五氧化二钒总量 4.82 万 t)。

2 石煤钒矿提钒工艺简介

国内石煤提钒始于上世纪七十年代初,湖南冶金研究所(今湖南有色金属研究院)针对岳阳新开塘钒矿、益阳东坪钒矿采用平窑钠法焙烧—水浸出—酸沉钒—碱溶解—沉淀偏钒酸铵—煅烧成产品五氧化二钒工艺。该工艺逐步成熟,两步沉钒工艺后改为离子交换工艺,设备较简单、投资少、上马快,但该工艺钒的提取率低,仅 40%~55%。采用平窑焙烧生产效率低,一平方平窑每天只能处理 1.2~1.6 t 石煤钒矿,焙烧产生的气体含 HCl、Cl₂ 高,严重污染厂区周边环境^[2]。

进入新世纪以来,国家对环保要求越来越严格,强制关闭了数百家规模小、环保不符合要求的提钒厂,同时也迫使各企业和投资方重视新工艺新技术的开发,研究采用污染少的新工艺投入运营,因而国内采用钠法焙烧工艺基本上被污染少的工艺淘汰。目前国内已上马的新工艺及正在研究开发的提钒新工艺有以下 5 种。

2.1 石煤钒矿直接酸浸—萃取工艺

1996 年由长沙有色冶金设计院设计的采用石煤原矿直接酸浸—萃取提钒工艺流程在陕西省华成钒业公司(现陕西五洲矿业有限公司)建成投产,生产工艺为:原钒矿破碎—湿磨—硫酸浸出—液固分离滤渣洗涤—浸出液还原中和—P204 萃取—反萃—氧化氨水沉钒—红钒脱氨熔铸—产品五氧化二钒^[3],钒的浸出率 75%~78%,全流程钒总回收率 ≥68%。现日处理能力 1 000~1 200 t 钒矿,年产五氧化二钒产品 2 000~2 500 t。该工艺的特点是:(1)原矿不用焙烧,没有 HCl、Cl₂ 气体对大气环境的污染;(2)投资省,适应大规模工业化生产;(3)钒的浸出率高,总回收率 ≥68%,产品质量稳定可靠。但该工艺也存在以下问题:(1)浸出过程的酸耗高,为矿量的 16%~25%,浸出过程时间长,温度高;(2)采

用高酸浸出,设备防腐要求高;(3)废水、废渣不能直接排放,需经石灰中和处理后送尾矿坝;(4)生产成本低,目前的生产成本为 8.6~8.8 万元/t 产品五氧化二钒。目前在山阳中村钒矿周边还有多家钒厂采用该工艺生产。

2.2 钒矿空白制粒焙烧—低酸浸出工艺

上世纪九十年代,由湖南省煤科所研究针对怀化双溪煤矿含钒石煤(V₂O₅ 约 1%,发热值 4 200~6 300 kJ/kg)研究开发了“石煤钒矿破碎沸腾焙烧产生蒸汽—脱碳矿磨细制粒平窑焙烧—焙烧矿低酸浸出(H₂SO₄ 为焙烧矿量的 1%~2%)—树脂交换—沉钒—煅烧产品五氧化二钒”^[4]。采用该工艺的还有德坤钒厂、丹江口的福瑞德钒厂等。

该工艺的特点是:(1)石煤钒矿一般含碳发热值在 3 360 kJ/kg 以上,充分利用发电或产生蒸汽,制粒焙烧过程不需外加燃料;(2)采用空白制粒焙烧,不产生对环境污染的气体 HCl、Cl₂;(3)低酸常温浸出,生产成本低,目前生产成本为 7.9~8.2 万元/t 产品五氧化二钒;(4)浸出液含有害元素少,经离子交换后,可以 100%循环利用或易于达标排放。该工艺的缺点是钒的回收率指标不稳定,采用平窑焙烧钒回收率只有 50%~58%,而回转窑焙烧钒的回收率可达 75%~80%,对焙烧温度比较敏感。

2.3 破碎钒矿焙烧—高酸浸出

2007 年由北京华夏建龙矿业科技有限公司委托长沙矿冶研究院对湖北省通城钒矿采用“破碎钒矿回转窑焙烧—焙烧矿磨细高酸浸出—溶剂萃取—氧化氨水沉钒”的工艺,钒矿破碎后(粒度 ≤8 mm)回转窑焙烧,焙烧矿磨细后高温高酸浸出,钒的浸出率可达 70%~75%,浸出液还原中和后用 P204 萃取,反萃液氧化后加氨水沉钒,煅烧得产品五氧化二钒,全流程回收率可达 65%~70%。该工艺的特点是:(1)采用大型回转窑焙烧,焙烧过程易于自动化控制,单台设备处理能力大,大大减少了操作工人;(2)钒的回收率高,产品质量好。该工艺的缺点是:采用焙烧高酸浸出,设备投资大,单位产品设备折旧费高,造成单位产品生产成本达到 12 万元/t 以上。

2.4 低钠钙化制粒焙烧—浸出提钒工艺

湖南安化东坪钒厂及湖南省辰溪县宏大钒业有限责任公司采用钒矿与石灰石(2%~3%)混磨后加树脂吸附尾液(含 NaCl)制粒平窑焙烧—焙烧矿低酸浸出工艺提取五氧化二钒。湖南省娄底市科源矿业有限公司采用含钒石煤循环流化床锅炉脱碳发

电,发电厂的烟灰(布袋尘,含 V_2O_5 1.5% ~ 1.8%)加石灰石混合制粒平窑焙烧-焙烧矿磨细低酸浸出工艺提取五氧化二钒。

该工艺的特点是:(1)焙烧过程产出的烟气含 HCl 、 Cl_2 低,可以直接排放,不会对厂区周边环境造成影响;(2)利用石煤钒矿中的碳发电,钒富集于电厂的烟灰中,有利于钒厂提钒;(3)吸附尾液返回制粒,可以做到废水 100% 循环回用。该工艺钒的回收率 55% ~ 60%,生产成本 7.6 ~ 8.2 万元/t 产品五氧化二钒。

2.5 钒矿空白制粒焙烧-碱浸工艺

受湖南金大地新材料有限公司委托,湖南有色金属研究院针对湖南怀化中方县新路河、岩门溪的钒矿(含 V_2O_5 1% ~ 1.2%)采用了“空白制粒焙烧-碱浸工艺”提取五氧化二钒,由中南大学冶金学院设计,已于 2008 年 10 月工业化投产。焙烧采用该公司生产水泥的废弃立窑,产出的焙烧矿湿磨后碱浸,碱的消耗为焙烧矿量的 4.5%,浸出率可达 80% ~ 90%,产出的浸出液经中和净化-D318 树脂吸附-NaOH 溶液解吸-铵盐沉钒-煅烧产出产品五氧化二钒^[5]。

该工艺的最大特点是:(1)碱浸液净化过程产出化工产品白炭黑($SiO_2 \geq 92\%$),每吨产品五氧化二钒产出 4.5 ~ 5 t 白炭黑;(2)工艺过程采用碱浸,吸附尾液重金属杂质很低,可以循环利用,也可以直接排放;(3)由于工艺过程可以同时产出附产品白炭黑,该工艺产品产值比其它工艺高(1.5 ~ 2)万元/t 产品五氧化二钒,浸出渣用于制水泥;(4)由于采用碱浸,湿法部分设备防腐没有其它工艺要求高。该工艺的缺点是:采用碱浸碱耗为焙烧矿量的 4.5% ~ 4.8%,浸出液中和净化过程又要加入硫酸中和净化除硅,所以该工艺生产成本高(目前生产成本 9.2 ~ 9.5 万元/t 产品)。但由于产出附加产品白炭黑可以增加产值,抵消成本。

3 石煤钒矿提钒技术的进步

跨入 21 世纪后,我国石煤提钒工业进入一个高速发展时期。新技术和新设备的应用,生产规模有大的跨越,工艺过程钒的回收率大大提高,“三废”的综合利用,大大减轻了对环境的影响。钒的产品精深加工,大大提高了企业的经济效益。

3.1 新工艺新技术的不断涌现

1. 针对怀化中方县、贵州同仁、瓮安、黄平含钒

石煤矿研究开发了焙烧碱浸工艺,工艺全流程的回收率可达 75% ~ 80%,工艺过程产出的附产品白炭黑和浸出渣用于制水泥可增加产值抵消部分生产成本。

2. 针对低品位石煤钒矿($V_2O_5 \leq 0.7\%$)研究开发了选冶联合工艺,从选矿得到的高品位钒精矿($V_2O_5 \geq 1.5\%$)中提取五氧化二钒,降低了冶炼物料处理量及设备投资,单位产品冶炼成本大大降低,为我国低品位石煤钒矿的利用提供了新的技术手段。

3. 针对广西上林、怀化双溪、商南、山阳等地钒矿采用加入氟化盐添加剂(约 1%)高酸浸出,使钒的浸出率提高 10% ~ 15%。

4. 浸出液中回收钒采用 D314、D318 树脂吸附 V_2O_5 ,树脂吸附工作容量大,解吸与树脂再生一步完成。工艺过程没有 Cl^- ,废水处理容易,也可返回利用。

5. 石煤提钒新工艺,如高压氧浸出,生物(细菌浸出),拌酸熟化已见报导,有的正进行半工业试验,但离产业化尚远。

3.2 大型冶金设备的应用、产业规模的大型化

湖南怀化双溪煤矿钒厂原采用平窑空白制粒焙烧,生产规模年产五氧化二钒约 400 t,钒回收率约 50%,现在洪江百丈村新建厂房,利用发热值高的石煤发电,发电后的烧渣与低发热值的钒矿采用磨粉空白制粒回转窑($\Phi 4.5 \text{ m} \times 90 \text{ m}$)焙烧,日处理钒矿约 600 t,大大减少了操作工人成本。焙烧后的焙烧矿钒的浸出率 75% ~ 83%,年生产 V_2O_5 约 1 200 t。

3.3 资源的综合利用对环境污染大大减轻

新上马(或准备上马)的石煤提钒企业除规模大、采用环保型提钒工艺以外,都加强了资源的综合利用。

1. 高发热值的钒矿发电。湖南洪江振远钒电有限责任公司,娄底市科源矿业有限公司,大唐华银怀化化石煤发电厂其提钒石煤发热值都在 4 200 kJ/kg 以上,利用循环流化床锅炉脱碳产生蒸汽发电,然后从电厂的灰飞(V_2O_5 富集物)中提取五氧化二钒。

2. 提钒浸出渣综合利用。提钒浸出渣量大,造成企业的渣场投资大,厂区周边污染严重。现新上的有些企业对提钒渣进行综合利用,如怀化地区的提钒企业将提钒渣返水泥厂作为生产水泥的添加剂,娄底科源矿业有限公司将该渣送砖厂生产砖,达到了资源的综合利用。

3. 回收氯化铵。洗脱液沉钒后,产出的废水含

氨氮高(一般都在 25 ~ 40 g/L),以前大部分没有利用,直接排放(国家工业废水排放标准为 ≤ 15 mg/L),娄底科源矿业有限公司现采用沉钒尾液加酸吸收,吸收液浓缩结晶生产氯化铵返回工艺沉钒。

4. 生产副产品。采用碱浸工艺的提钒厂,浸出液中和净化过程产出的净化渣大都生产白炭黑化工产品,提高了企业的产品产值,降低了生产成本。

3.4 钒产品精深加工逐步增多

新产品三氧化二钒、钒氮合金、高纯金属钒、钒催化剂、含钒涂料、钒电池(硫酸氧钒)、钒铝钛合金等不断涌现。德坤钒业公司在洪江百丈新建钒厂,准备将钒产品深加工成氮化钒,年产氮化钒 1 000 t。大唐华银怀化石煤发电厂开发钒电池产品(硫酸氧钒)。北京金能燃料电池有限公司已于 2007 年在国内成功了开发了钒电池,并已实际应用。随着我国大型飞机项目的启动,对钒铝钛合金的需要增加,大连银河金属材料有限公司准备与美国雷丁公司在花园口合资建立航空级钒铝钛合金生产线。航空用钒铝钛合金在国内应是一个潜在的大市场。

4 结 语

综上所述,对进一步提高我国石煤提钒行业市场竞争力,提出以下几点建议:

1. 提高工艺过程钒的回收率,减少原辅材料消耗,降低生产成本。

2. 环境保护,减少“三废”的排放,如浸出渣、净化渣的利用生产砖,做水泥添加料,沉钒尾液回收氨后返回工艺。

3. 石煤钒矿资源的综合利用,特别是含 $V_2O_5 \leq 0.6\%$ 的石煤钒矿资源的利用。有的石煤钒矿中含有钼、镍、银、铀,应加强这些资源的综合回收。

4. 新技术、新工艺的开发,特别要拓展钒产品的应用领域和钒的市场容量。

5. 加强行业协作,规范各企业的市场竞争行为,避免恶性竞争。

参考文献:

- [1] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 58(2): 58 - 61.
- [2] 宾智勇. 钒矿石无盐培烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁钒钛, 2006, 27(1): 21 - 26.
- [3] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21 - 23.
- [4] 《有色金属提取冶金手册》编委会. 有色金属提取冶金手册·稀有高熔点金属(下)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [5] 谭爱华. 某石煤钒矿空白焙烧-碱浸提钒工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(1): 24 - 26.

收稿日期: 2010 - 08 - 10

Status Review on Technologies of Extracting Vanadium from Stone Coal Vanadium Ore

LIU Jing-huai, TAN Ai-hua

(Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410015, China)

Abstract: The article summarizes the stone coal vanadium resources and production profile of vanadium extraction enterprises of our country at present, then brings forward proposals to further enhance the market competitive forces of vanadium profession, which has a certain reference for the utilization of stone coal vanadium resources.

Key words: stone coal vanadium ore; technologies of extracting vanadium; utilization

2011 年《湖南有色金属》正在热订中……

《湖南有色金属》(双月刊)由湖南省有色金属工业总公司、湖南省有色金属学会主办,面向国内外公开发行人。《湖南有色金属》现为《中国学术期刊(光盘版)》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中文科技期刊数据库》、《CEPS 中文电子期刊》全文收录期刊,是综合性科技期刊,现正在热订之中,真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

《湖南有色金属》每期定价 8.00 元,全年合计 60.00 元(包括邮寄费)。

地址:湖南省长沙市芙蓉南路 281 号《湖南有色金属》编辑部 邮编:410015

电话:(0731)85239504 传真:(0731)85239502 E-mail:hmbjb@263.net 联系人:陈明 李亚平