

石煤, 钒, 提取, 综合利用

21-31

## 我国石煤提钒及综合利用综述

王永双

(中华人民共和国襄樊进出口商品检验局, 襄樊市 441000)

李国良

(成都科技大学化学系, 成都市 610065)

TF 84 | 3

**摘要** 本文综述了我国石煤提钒的近期研究情况。内容包括四个部分: 我国石煤资源概况, 石煤提钒理论研究, 石煤提钒工艺及其发展, 石煤提钒的三废治理及石煤的综合利用。供从事含钒石煤研究与开发的工作人员参考。

**关键词** 含钒石煤 钒的价态 焙烧相变 浸取 沉钒 精制 三废治理 综合利用

## 前言

石煤是钒资源之一, 在我国分布很广, 储量很大。除含钒外, 石煤中还含有铝、铀、镍、银、锌和稀土等多种伴生元素。从 60 年代至今, 各地对石煤提钒及综合利用进行了大量的研究和试验, 早期的研究文献<sup>[1]</sup>已作了介绍。本文分我国石煤资源概况、石煤提钒理论研究、石煤提钒工艺及其发展、“三废”治理及综合利用等四个部分对近期的工作作一综述。

## 第一部分 我国石煤资源概况

## 1 我国的石煤资源

含钒石煤遍布于我国的湘、鄂、川、黔、桂、浙、皖、赣、粤、陕、晋、豫等 20 余省<sup>[2]</sup>, 估计石煤中钒的总储量为我国钒钛磁铁矿中钒的总储量的 7 倍, 超过世界其它国家钒的总储量, 并且主要集中在南方各省<sup>[3]</sup>。湖南省石煤资源极为丰富, 远景储量达 560 亿 t, 发热量在 800kcal/kg 以上的约 200 亿 t<sup>[4]</sup>。浙江、皖南、赣西南、湖南至桂东北, 蕴藏着一条长约 1600 多公里的石煤伴生钒矿, 其 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 储量约 1 亿 t 以上。矿石分硅质炭泥石煤和泥炭质硅质石煤两大类, 其含碳量为 8~12%, 发热量为 800~1300kcal/kg<sup>[5]</sup>。湖北石煤主要分布于鄂西北、鄂东北和鄂西南, 已探明储

量为 160 亿 t<sup>[6]</sup>。河南栾川从地表到 100~200m 以上的石煤储量为 2.7 亿 t, 占全省石煤总储量的 61.81%<sup>[7]</sup>。川东的巫溪、巫山两地石煤的地质储量约 164.6 万 t, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 储量为 144 万 t。

石煤中钒的品位, 各地相差悬殊, 一般为 0.13~1.00%。就全国范围而言, 石煤平均品位低于 0.50% 的占 60%。在目前技术经济条件下, 品位达到 0.80~0.85% 以上时, 才具有工业开采价值。

石煤中赋存的金属和非金属元素多达五、六十种, 所以石煤既是一种含碳氢少、发热量低、灰分高的劣质煤, 又可认为是一种低品位的多金属矿石。按石煤中主要矿物的化学元素不同, 石煤可分为含钒、钒钼、钒镍、钒镓、钒铀、钒钼铀、镍钼、镍钼铀和铀钼等类型。

构成石煤的矿物成分中, 一般石英占了大部分, 其它是炭质和粘土矿物(高岭石、云母类矿物等), 还有黄铁矿、榴石类矿物和白云石等。其它少量或微量矿物种类繁多, 各地不一。例如四川某地石煤的主要矿物成分经显微镜下观察、薄片鉴定为: 炭质、粘土矿物(高岭土、水云母)、石墨、石英、玉髓、黄铁矿、硫钼矿; 其次有黄铜矿、褐铁矿、褐锰矿、石膏及微量分布的磷灰石、胶磷矿、重晶石、砷黝铜矿等。

表 1 我国部分地区石煤中钒的赋存状态概况

石煤产地	含 钒 矿 物	矿石中所含矿物重量 (%)	矿物中 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 (%)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 分配率 (%)	
湖北杨家堡	有机质 沥青 A		17.45	15	
	硅铝酸盐类矿物	伊利石		7.00	50
		含钒云母		1.98	1
	硅酸盐类矿物	铁钒石榴石		16.00	16~18
		钙钒石榴石		21.538	
	硫化物类矿物	砷硫钒铜矿		6.59	2
		锑石		9.37	
	水溶性盐类			2	
	吸附态	钒阳离子		2	
		钒络阴离子		10	
湖北广石崖	含钒水云母	12.55	3.97	89.29	
	炭质	53.02		6.70	
	石英	17.16	0.006	0.21	
	长石	2.13			
	霞长石、方解石、白云石	6.81	0.005	0.05	
	黄铁矿	3.33	0.003	0.02	
浙江诸暨	含钒云母	17.0	5.66	89.9	
	含钒高岭石	12	6.5	7.4	
	含钒石榴石	0.5	3.6	1.7	
浙江安仁	钒云母	1.0	12.85	16.4	
	粘土	20.4	3.23	83.6	
浙江塘坞	伊利石	41.2	3.34	100	
浙江鸬鸟	破碎风化粉状样	橙钒钙石	1	59.6	20.8
		钙钒榴石	0.5	24.86	4.5
		钒铁矿	2.9	49.5	50.3
		粘土	33.7	1.48	17.4
	块状石煤	钙钒榴石	2.1	24.86	57.7
		钒铁矿	1.0	33.66	37.1
		粘土	31.2	0.61	5.4
湖南岳阳	高岭石为主的硅铝酸盐			70	
	游离氧化物			10~20	
	碳质			少量	
甘肃方山口	含钒云母类矿物	10	5.5	79.6	
	含钒高岭石	2	2.79	10.9	
	含钒氧化铁矿物	6	0.48		
	含钒电气石	1	8.42	9.5	
江西版大	钒云母	0.78	37.50	83.91	
	含钒水白云母	8.53	4.41	43.52	
	含钒钡水云母	17.01	0.65	12.85	
	磷铝石	0.73	0.90	0.81	
	褐铁矿	5.21	0.26	1.62	
	石英	51.65	0.0075	0.46	
	炭质	5.22	0.65	3.94	
四川某地	粘土类矿物			52.38	
	炭质			27.62	
	硫化物			12.38	
	硅酸盐类矿物			7.62	

## 2 石煤中钒的赋存状况

研究表明,大部分地区石煤中的钒主要赋存在钒云母、水云母、黑云母、白云母和伊利石等云母类矿物中,其次是赋存于有机质和钙钒石榴石、铬钒石榴石、砷硫钒铜矿等其它类型的矿物中。表1列出了我国部分地区石煤中钒的赋存状态概况<sup>[8]</sup>

## 第二部分 石煤提钒理论研究

现代科技的发展表明,应用科学中基础理论研究应该走在生产的前列。针对我国石煤提钒生产技术水平还不高的情况下,各地对石煤提钒中的一些理论性问题进行了研究,其中对石煤中钒的价态研究最多,其次是提钒生产工艺中的有关反应机理,特别是焙烧相变机理等。

### 一 石煤中钒的价态研究概况

#### 1 钒的价态测定方法

石煤提钒过程中始终伴随着钒的价态变化,不掌握价态变化就难于提高焙烧转化率。我国石煤中钒的价态研究是在70年代石煤提钒生产发展过程中提出来的。

我国石煤中钒的价态测定大都采用电位滴定法。用 $\text{HF-H}_3\text{PO}_4$ 溶解矿样,在约 $10\text{mol/L H}_3\text{PO}_4$ 介质中,以铂电极作指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行滴定来测定石煤原样、焙烧物及其浸出液中的 $\text{V(III)}$ 、 $\text{V(IV)}$ 和 $\text{V(V)}$ <sup>[9~11]</sup>。

此外,有些单位还采用极谱法<sup>[12]</sup>、光电子能谱法和电子顺磁共振波谱法等<sup>[13]</sup>对石煤中钒的价态进行过研究。

#### 2 石煤氧化焙烧过程中钒的价态分布及主要影响因素

钒的价态分析进一步揭示了石煤中钒的赋存状态。各地研究结果表明,石煤原矿中一般只有 $\text{V(III)}$ 和 $\text{V(IV)}$ 存在。没有发现 $\text{V(II)}$ 和 $\text{V(V)}$ 。除个别地方石煤中 $\text{V(IV)}$ 高

于 $\text{V(II)}$ 外,绝大部分地区石煤中的钒都是以 $\text{V(III)}$ 为主存在。粘土矿物中的钒主要是 $\text{V(III)}$ ,以类质同像取代部分 $\text{Al(III)}$ ,存在于硅氧四面体层状结构中顶替氧离子和羟基离子所组成的八面体。粘土矿中也有少量 $\text{V(N)}$ 。有机质中钒价态除在吡啶中确定有 $\text{VO}^{2+}$ 存在外,其余的还不清楚<sup>[13]</sup>。

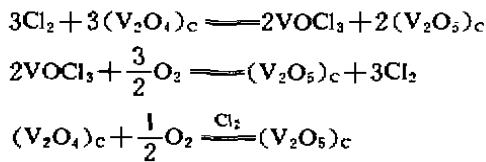
石煤的氧化焙烧中钒的价态经历了 $\text{V(III)} \rightarrow \text{V(N)} \rightarrow \text{V(V)}$ 的变化过程。影响钒价态的因素是多方面的,主要因素有还原性物质(有机质、黄铁矿等)、焙烧温度、时间和氧化气氛等。

把研究结果的钒的价态分为还原区、氧化还原区、氧化区和平衡区进行讨论,并通过价态分布确定最佳焙烧温度范围。

上述四个区的温度范围分别为:还原区 $< 250^\circ\text{C}$ 、氧化还原区 $250 \sim 470^\circ\text{C}$ 、氧化区 $470 \sim 700^\circ\text{C}$ 、平衡区 $> 700^\circ\text{C}$ 。在还原区大量还原性物质尚未发生氧化反应,炭质的存在抑制了 $\text{V(III)}$ 的氧化。在氧化还原区还原性物质急剧发生氧化反应,同时也加速了钒的氧化反应进程, $\text{V(III)}$ 氧化至 $\text{V(N)}$ ,但不能进一步氧化成 $\text{V(V)}$ 。在氧化区由于还原性物质大部分被氧化,钒的氧化不再受还原性物质所控制,主要受外因影响,温度成了决定价态的主要因素,钒进一步氧化为 $\text{V(V)}$ 。在 $700^\circ\text{C}$ 以上的平衡区,钒氧化缓慢,在 $800^\circ\text{C}$ 时 $\text{V(V)}$ 占84.5%,温度上升至 $900^\circ\text{C}$ 时 $\eta_{\text{V(V)}}$ 为85%,并趋于恒定,钒的氧化反应达到动态平衡。因此确定了该石煤的最佳焙烧温度为 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

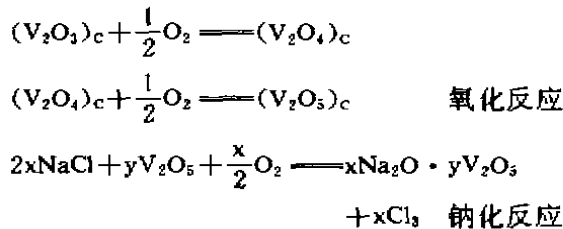
#### 3 氯化钠在石煤提钒中的作用

通过价态分析,认识到食盐不仅是一种添加剂,同时还是一种催化剂,它对低价钒氧化到高价钒起催化作用。食盐在石煤中的钒、铁、锰、铬、硅和铝等氧化物的作用下分解,产生活性氯作为催化剂与低价钒 $\text{V}_2\text{O}_3$ 氧化反应生成中间产物 $\text{VOCl}_2$ ,在高温及氧的存在下分解:



由于 NaCl 分解产物 Cl<sub>2</sub> 的催化作用,大大加速了低价钒的转化速度,从而提高了 V(V) 的价态转化率。

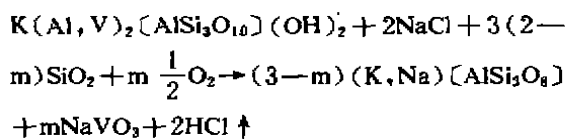
从价态分析角度,认为钠盐氧化焙烧包括了以下两个反应:



式中 x/y 比值随焙烧反应条件而变。

## 二 石煤焙烧相变机理研究

70 年代末,冶金部白银矿研究报道了方山口钒矿焙烧相变机理的研究结果<sup>[14]</sup>,认为焙烧过程的基本反应为氧化-复交换反应:



即由含钒云母类矿物等生成钾钠长石类矿物等。该研究还指出,食盐的添加量应以上述反应为依据,用矿石中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量作近似计算。

随后的研究表明,石煤氯化钠焙烧过程中存在着与上述相同或类似的反应。

地矿部矿产综合利用研究所除考查了湖北广石崖石煤钠化焙烧后生成的主要物相钠长石、辉石和钠钙硅酸盐外,还对硅酸盐玻璃相对提钒的影响、氯气气氛下焙烧等问题进行了探讨,指出玻璃相造成物料粘结,从而减缓甚至阻止低价钒的氧化;钠化焙烧过程中产生的氯气有抑制玻璃相生成,提高钒转浸率的作用<sup>[15]</sup>。

文献 [16] 对石煤中含钒有机质、含钒

云母、铬钒石榴石和含钒伊利石四种主要含钒矿物进行了空白氧化焙烧试验,指出伊利石矿物是空白氧化焙烧提钒中影响钒焙烧转化率最主要的成分。

北京铀矿选冶研究所研究了从崇阳石煤中提取的含钒伊利石在氧化焙烧和氯化钠焙烧过程中的结构变化、钒的转化和价态分布,也研究了氯化钠焙烧中相反应温度及其它与钒转化浸出率有关的因素<sup>[17]</sup>。

成都科技大学也用 TG、DTA、X 射线衍射等方法研究了四川某地石煤在无添加剂焙烧、氯化钠焙烧及浸出过程中的物相变化,并对氯化钠焙烧动力学进行了讨论,表明钠化焙烧过程是受相界面化学反应控制的。同时还发现焙烧过程中存在着二次反应,即焙烧水溶性钒的转化率有一个峰值,焙烧时间太长,生成的水溶性钒酸盐可能部分地转化为其它难溶性的钒化合物而使水溶钒转化率降低,所以焙烧过程中的时间控制也比较重要<sup>[18]</sup>。

总之,提钒理论的研究对我国的石煤提钒生产具有一定的指导作用,但总的说来研究方法还比较单一,研究结果并未取得实质性的突破。今后仍需大力加强这方面的工作。

## 第三部分 石煤提钒工艺及其发展

我国石煤提钒厂大多是小型厂,工艺较简单,设备也不复杂,发展起来比较迅速,但是对国际钒市场变化的承受力较差。70 年代在国际高钒价的影响下,我国南方几省曾一度出现石煤提钒热,用简单的方法生产粗钒和少量精钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 98%),曾有产品出口;80 年代初由于国际钒价下跌,绝大多数石煤提钒厂先后关闭。1986 年以来,国际钒价有所回升,各地又开始恢复和新建小型石煤提钒厂,有些地方还在积极筹建。目前利用石煤生产 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的年产量约 700t,占全国总产量的 18%<sup>[9]</sup>。

现在我国大多数石煤提钒厂都采用“钠化焙烧-水浸-酸沉粗钒-碱溶-偏钒酸铵沉钒”这一传统工艺流程，其流程图如图1所示。流程中的焙烧设备多为平窑，部分厂家用沸腾炉。

该流程的主要技术经济指标为：平窑的焙烧转化率 $<53\%$ ，沸腾炉的焙烧转化率 $<65\%$ ；水浸回收率 $88\sim93\%$ ；水解沉粗钒回收率 $92\sim96\%$ ；精制回收率 $90\sim93\%$ ；平窑冶炼总回收率 $<45\%$ ，沸腾炉冶炼总回收率 $<55\%$ 。

主要原材料消耗指标(t/t  $V_2O_5$ )：食盐 $20\sim28$ ；氯化铵 $1.2\sim2$ ；烧碱 $1\sim1.5$ ；盐酸 $1.5\sim1.8$ （若用硫酸 $0.8\sim1.0$ ）。

可以看出传统工艺流程存在着金属回收率低、成本高、综合利用率低和环境污染严重等缺点。

针对上述问题，很多单位在改进工艺和设备等方面作了大量的工作，取得了一批成果，有的已在生产中应用。

### 一 添加剂的选择

在石煤或石煤灰渣中加入 $10\sim20\%$ 的食盐进行焙烧，是目前绝大多数石煤提钒厂采用的添加剂，目的是使石煤中不溶性钒尽可能多的转化为水溶性钒酸盐。石煤在加入添加剂前是否需要预脱碳，要根据各地石煤的特点而定<sup>〔18〕</sup>。

加食盐焙烧普遍存在的问题是焙烧转化率较低；排放尾液中盐分含量高；烟道气对环境污染严重等。因此，一些单位进行了低盐焙烧、空白焙烧或加入其它添加剂提钒的研究和试验。

文献〔19〕采用饱和食盐溶液加入石煤脱碳料中制球以增大钠化剂与矿粉接触，降低食盐消耗。焙烧熟料破碎后水浸，然后用精制石灰沉淀，碳铵溶浸制取五氧化二钒。食盐耗量为矿重的 $4\%$ ， $V_2O_5$ 直收率为 $63.33\%$ 。

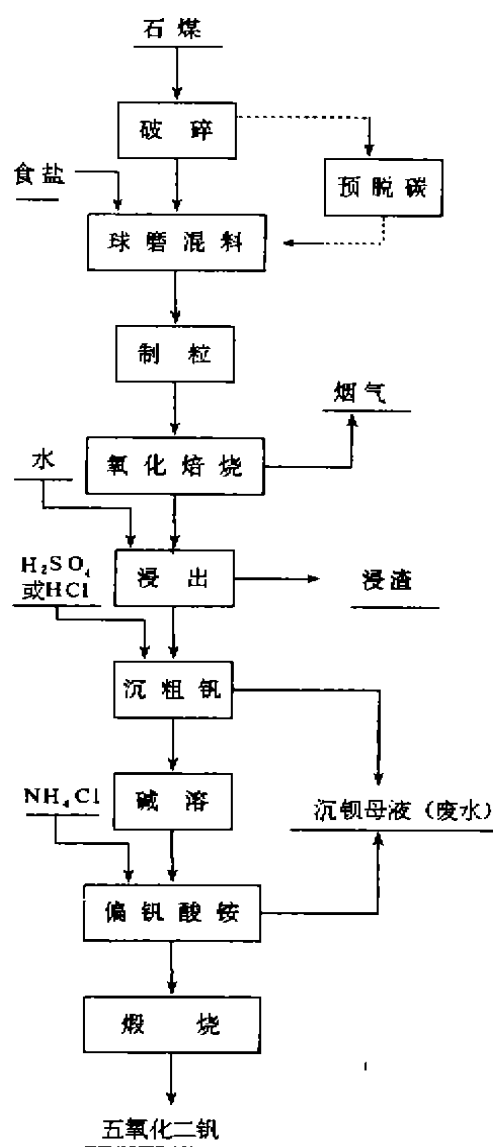


图1 石煤提钒的传统工艺流程

武汉地质学院等单位进行了空白焙烧碱浸出法的提钒试验，即石煤不加添加剂焙烧3h。然后用 $3\%Na_2CO_3$ 溶液浸出，钒的焙烧转化率一般在 $70\%$ 左右。浸出液用 $1:1HCl$ 中和除杂质，母液用 $NH_4Cl$ 饱和溶液沉淀，得偏钒酸铵，煅烧得五氧化二钒<sup>〔9〕</sup>。

有些单位进行了石煤灰渣的直接酸浸试验。如浙江化工研究所与建德县石煤综合利用

用公司合作,完成了石煤沸腾燃烧渣酸浸-中间盐法提钒的半工业试验,其 $V_2O_5$ 总回收率 $>80\%$ 。核工业部北京化工冶金研究院进行过“石煤灰渣-酸浸-溶剂萃取”提钒的试验等<sup>(3)</sup>。

空白焙烧碱浸出法和石煤灰渣直接酸浸法具有减少废气污染、能综合利用热能等优点,但其缺点是酸、碱消耗量大,进入浸出液中的杂质也较多。

高钙质石煤( $CaO>5\%$ )湿法提钒至今仍然是国内外尚待解决的技术课题。目前处理的方法一般是先脱钙或在焙烧过程中固钙。脱钙的方式有浮选、盐酸浸取等;固钙采用固钙试剂如硫酸、硫酸钠和黄铁矿等。此外,国外对高钙质含钒原料进行过先利用热能发电,灰渣用 $NaOH+Na_2CO_3$ 联合浸出的试验,结果比单独用 $NaOH$ 或 $Na_2CO_3$ 浸出效果好<sup>(20)</sup>。各地高钙质石煤提钒的研究情况见表2<sup>(6,20,21)</sup>。

总之,上述新工艺大多处于研究和试验阶段,离工业生产还有一定距离,钠化焙烧由于工艺简单,技术成熟,在解决好钒盐回收、废气处理等问题后,仍然是一种稳妥而可靠的提钒工艺。

## 二 焙烧设备和技术

焙烧是石煤提钒中一个重要的单元过程。目前石煤提钒厂的焙烧设备基本上都是平窑(如湖北崇阳、通化,湖南安化、宁乡、永顺等钒厂)和沸腾炉(如湖北丹江口、湖南益阳、浙江建德等钒厂)。

平窑设备简单、投资少、易于操作,在我国早期提钒厂中应用很普遍。但平窑存在占地面积大,不宜大型化生产,焙烧转化率较低,综合利用热能差等缺点,所以一些厂家改用沸腾炉。和平窑相比,沸腾炉焙烧具有焙烧转化率较高,操作劳动条件较好,可以连续生产,指标比较稳定,可综合利用热

能,烟道气易于集中处理等优点。不足之处是一次性投资较大,运行技术较复杂,电力消耗过高,所以适合于处理量较大的石煤提钒厂。

此外,有些单位进行过竖炉钠化焙烧<sup>(15)</sup>、竖炉脱碳平窑自热钠化焙烧、回转窑二段钠化焙烧等试验,表明竖炉的试验结果一般,回转窑不适合石煤钠化焙烧火作业。有些单位还用旋涡炉和烧红砖的转窑作过试验。

总之,选择合适的焙烧设备(包括添加剂)是可以提高金属焙烧转化率的,但若若要获得较好的经济效益还需考虑入炉石煤钒的品位问题,尽可能选择钒品位较高的石煤入炉。

## 三 浸取、沉钒和精制

用沉淀法从溶液中回收钒,可采用的方法有钙盐沉淀法、铁盐沉淀法、水解沉淀法、弱碱性铵盐沉淀法、弱酸性铵盐沉淀法和酸性铵盐沉淀法等<sup>(23)</sup>。国内绝大多数石煤提钒厂都是先用水解沉淀法沉粗钒,经碱溶后再用弱碱性铵盐沉淀法生成偏钒酸铵的二次沉淀工艺。其缺点是工艺流程长,试剂消耗量大,钒损失大,产品品位不够高,因此需要改进。国内的铁合金厂多采用酸性铵盐沉淀法从浸出液直接沉钒的工艺,既省掉了沉粗钒和碱溶工艺,又大大减少了试剂消耗,同时提高了产品质量。但这种工艺对钒浓度较低、杂质较多的石煤浸出液一般不适合。特别是在综合回收石煤浸出液中伴生的其它有价元素方面,沉淀法往往难于对多种元素进行分离和富集。文献〔24〕介绍了用“食盐焙烧-食盐溶液浸出-铁粉置换”流程从杨家堡石煤提钒的中间产物中提取银的试验。但绝大多数的研究都是采用溶剂萃取和离子交换法对石煤中的多种伴生有价元素进行分离和回收的。

表2 高钙质石煤提钒研究情况

矿区	矿石类型	有关组分含量 (%)			流程简介及研究单位	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 转浸率 (%)
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	CaO		
甘肃方山口	石煤	0.67	11.6	5.7	NaCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 焙烧-水浸 白银矿冶研究所	65
湖北广石崖	石煤	1.17	16.86	5.8	钠化焙烧-水浸+酸浸-离子交换 地矿部矿产综合利用研究所	64
湖北广石崖	石煤	1.32	0.14	11.25	硫酸固钙-钠化焙烧-水浸 湖北省地质实验研究所	69
湖北广石崖	石煤	1.03	0.21~3.93	8.89	盐酸除钙-钠化焙烧-硫酸浸出-溶剂萃取 湖北省地质实验研究所	75~78
湖北兴山白果	石煤	1.18	4.68	9.39	选矿除钙-钠化焙烧-水浸 湖北省地质实验研究所	77
陕西略阳	石煤	1.176	2.40	7.74	黄铁矿固钙-钠化焙烧-水浸+酸浸 核工业部西北地勘局 203 研究所	72
浙江建德	石煤			高钙	石煤+18%生石灰高温焙烧-15% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 浸出 浙江建德石煤厂	70
美国	石煤 灰渣			高钙	石煤灰渣-NaOH+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 浸出	>50
美国	白云质 页岩	0.80~1.28	<10	8.0~11.2	钠化焙烧-硫酸浸出-胺类萃取 美国内华达	65~73

#### 四 溶剂萃取和离子交换法的应用

##### 1 溶剂萃取法

溶剂萃取最关键的是萃取剂的选择。各地根据不同的石煤,研究和试验的萃取剂有 N-263、N-235、TOA、8701、7402、8501~8502、D<sub>2</sub>EHPA、TBP、P204、VDT 等,其中使用最多的是胺类萃取剂 N-263 和 N-235。协萃剂常用仲辛醇、癸醇、TBP 和煤油等。反萃剂一般用 NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NaCl+NaOH 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等。

作者曾采用 TOA 萃取剂对四川某地石

煤浸出液进行了同时萃取钒、钼的试验,水浸液中钒、钼的单级萃取率和反萃取率均在 99% 左右,酸浸液中钒、钼的单级萃取率和反萃率在 90% 左右<sup>[18]</sup>。

湖北省地质实验研究所对某地石煤沸腾炉灰渣酸浸液中的钒、钼、铀采用 8701 萃取剂。在还原条件下共同萃取,而后用硫酸反萃钒,碳铵反萃钼、铀,硫化钠沉钼分离铀的萃取工艺,萃取率分别为:V99.19%、Mo69.54%、U99.92%;反萃取率分别为:V99.68%,Mo94.32%、U91.11%<sup>[25]</sup>。该单位还对 7402 萃取水浸液中的钒<sup>[26]</sup>,N-235 萃取提取钒、钼后的水浸渣中的铀进行了研

究<sup>[27]</sup>。

湖北省化工研究设计所曾用 20%TBP-煤油作萃取体系从石煤提钒尾渣中回收铀和钒<sup>[28]</sup>；江西省地质局中心实验室用 N-235 从钒钼褐铁矿浸出液中回收钒、钼等等<sup>[29]</sup>。

由于萃取剂一般价格较高，在萃取过程中有机相有所损失、再生效率降低、废水 COD 指标增高等原因，目前萃取法在我国石煤提钒中还处于半工业试验和间歇性试验阶段，还需要作进一步的研究。

## 2 离子交换法

我国对离子交换法回收石煤浸出液中的钒等有价值元素的研究和试验多采用 717 强碱性阴离子交换树脂。

70 年代末，大冶有色金属公司矿冶研究所采用 717 树脂对湖北某地石煤提钒酸浸液进行了铀、钒的分离和提取试验。张鸿源等也利用 717 树脂对湖北广石崖石煤提钒水浸液中的钒、钼、钾和酸浸液中的铀、钒进行了分离和提取试验。张鸿源等试验方法是：用 717 树脂使水浸液中的钒与钼、钾及其它杂质分离，用 6% HCl + 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 解吸载钒树脂，钒解脱液用氨水中和沉淀得 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>，焙烧得 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 产品。钒的吸附尾液以沸石提钾，吸钾尾液再用活性炭吸附钼。酸浸液是先中和除杂，然后离子交换吸附铀，再用 0.9N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0.1N HNO<sub>3</sub> 解脱铀。解脱液用氨水中和得重铀酸铵产品，交换铀后的含钒酸浸液用 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 调节 PH4~6 得含钒沉渣，进一步处理回收钒<sup>[30]</sup>。

成都科技大学用多种型号离子交换树脂对不同含钒浓度的溶液进行处理，并对各种分离和回收钒的流程进行过比较<sup>[31]</sup>。

目前，用 717 离子交换树脂对石煤提钒浸出液进行处理已在湖北通城、丹江口等钒厂生产中运用。

## 第四部分 “三废” 治理及综合利用

采用传统的钠化焙烧工艺从石煤中提钒都存在着“三废”污染严重的问题。如生产 1t V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，则要排出废渣 220~300t，废水数百立方米，含 Cl<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub> 等有害气体的烟道气排放量更大，所以烟道气在“三废”中对环境和工人劳动条件造成的影响也最大，有些地方直接影响着企业的生存和发展，必须加以治理。

### 1 废气处理

石煤提钒过程中的废气主要来源于破碎时的石煤粉尘、氯化钠化焙烧时的烟道气和脱氨时的氨气等。

由于石煤中含有硫，所以在钠化焙烧时要产生 HCl、Cl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等有害气体构成的烟气。若原矿中含氟较高，则烟气中有有害气体 HF 产生。此外，烟道气中还含有一定数量的含钒等物质的烟尘和烟气构成烟气-烟尘系统。

采用平窑生产的钒厂，由于烟气出口温度低（100℃左右）、流速较慢、烟尘较小，所以大部分厂家没有采用冷却设备和收尘设备，部分厂家主要从降低烟气中 Cl<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub> 等有害气体浓度的角度对烟气进行了处理。有的单位的试验表明，平窑尾气中未发现 Cl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 含量也很低，认为可能存在 SO<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O → 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HCl 的反应，所以处理时仅采用简单的麻石塔水喷淋吸收工艺。但这样处理后的烟气往往难以达到排放标准。还有部分小型平窑生产厂家甚至对烟气未加治理直接排空。

采用沸腾炉钠化焙烧生产的钒厂，由于生产规模大，产生的含尘废气量大、集中且含有钒，烟道气温度高，流速快，所以必须考虑降温、收尘、吸收有害气体、回收钒等措施。废气处理有干法和湿法两种流程，常采用干法-湿法联合流程。收尘设备主要有旋



风除尘器、湿式淋洗器、布袋除尘器和静电除尘器等。图2为益阳石煤发电综合试验厂采用的废气处理流程<sup>(1)</sup>。

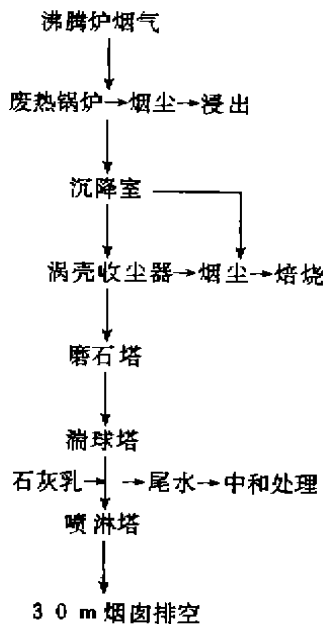


图2 益阳沸腾炉焙烧烟气处理流程

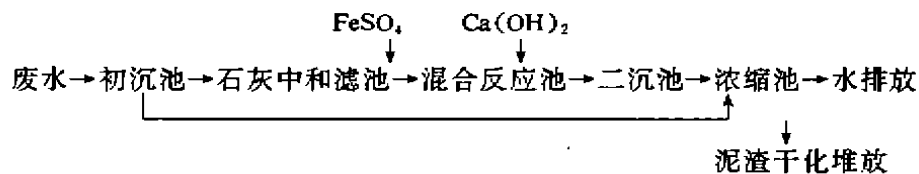
有些单位为了进一步降低废气中有害物的含量，还将脱氨炉产生的含氯废气，直接引入沸腾炉烟气的收尘系统，使废气中的 $\text{NH}_3$ 与 $\text{HCl}$ 作用生成 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，可进一步考虑生产农肥。有的单位用沉钒母液、离子交换废水淋洗烟气，既可减少 $\text{SO}_2$ 等废气的外排，又可达到以“废”治“废”的目的。

经上述流程处理的烟气，一般都可达到国家排放标准。存在的问题是工艺较复杂，一次投资大，部分设备易腐蚀等。

## 2 废水处理

石煤提钒厂的废水中， $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等离子的浓度高，酸性较强，且含有 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 等多种有害元素，必须经处理后才能排放。

目前我国石煤提钒厂大都采用金属还原-石灰中和法处理提钒废水，如亚铁-石灰法和钢屑-石灰法。其原理是用 $\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Fe}$ 将 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 等离子还原为 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{V}^{3+}$ 等离子，然后与石灰乳生成氢氧化物沉淀而除去。亚铁还原-中和法的一般流程可表示为：



该流程工艺简单，酸碱度和大部分有害元素基本上符合排放要求。但也存在明显的缺点：净水剂（主要是 $\text{FeSO}_4$ ）消耗高；废水中钒、铬等有效成分不能回收；生成的废渣对环境造成二次污染等。

石煤钠化焙烧时食盐利用率低，提钒尾液中钠盐浓度高，必须加以回收利用。文献〔22〕采用三次蒸发的方法进行了钠钾的分离和回收，食盐回收率为75%，含氯化钠96.55%。文献〔31〕采用单效蒸发浓缩结晶工艺回收 $\text{NaCl}$ ，氯化钠浓缩率为77%，结晶

率40.27%。

总之，我国石煤提钒厂的废水处理工艺是比较落后的，应借鉴国内处的一些先进方法加以改进。

处理水法提钒厂废水除金属还原-中和法外，还有气体还原-碱沉淀-蒸发法；离子交换-蒸发法；吸附-共沉淀法；电渗析法；反渗透法；溶剂萃取法等。

西德纽伦堡电冶金公司采用 $\text{SO}_2$ 还原-碱沉淀-蒸发法处理沉钒废水，既回收了硫酸钠，又避免了铬污染和钒损失〔32〕。锦州铁合

金厂在上述工艺基础上,加CaO与碱沉上层液中 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 进行复分解反应,大部分碱性液返回生产工艺,并对铬、钒共沉渣进行了处理回收<sup>[33,34]</sup>。

80年代初,科学工作者开始采用高效活性剂,用吸附-共沉淀法处理废水中的微量元素。该方法操作简单、试剂价廉、成本低,且能同时处理共存于体系中的多种元素,若能作到闭路循环,无二次污染。文献[35、36]分别采用活性氢氧化铁、聚合硫酸铁等高效活性剂处理含铬、钒、铅、镉等多种元素的废水,证明良好。文献[37、38]分别采用717树脂和D202大孔型树脂对沉钒废水进行了处理。证明D202具有较强的抗氧化性和抗污染性,更适合处理沉钒废水。

### 3 废渣处理

石煤钒品位低,所以处理废渣的问题也很突出。废渣的主要成分是铝硅构成的粘土,所以许多单位研究和试验了用废渣生产建筑材料如水泥、砖等。

湖南某地按废渣:CaO:CaSO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O=50:25:7:18配料,经混合-陈化-搅拌-加压成型-蒸汽养护制取蒸汽沸渣砖。湖南益阳石煤综合发电厂利用石煤渣生产无熟料水泥、砌筑水泥、硅酸盐水泥,解决自己生产水泥的熟料,并生产平瓦和预制构件<sup>[9]</sup>。

此外,有些地方针对石煤和石煤渣中含有钾、钙、磷、镁、硅、钼、铁等多种元素的特点,探索制取无机复合肥,为农业开辟了新的肥源。

总之,一般的石煤提钒厂配套建小型的水泥制品厂、砖瓦厂或复合肥厂是可行的,又解决了大量废渣占地和污染环境问题,又为废渣的综合利用找到了出路。

### 4 石煤资源的综合利用

各地对石煤资源的综合利用可概括为:提钒;回收其它伴生有价元素;生产建筑材料和农肥;热能利用等几个方面。前几个方面

已分别在前面讨论过,所以这里只谈一下热能利用问题。

石煤很早就作为一种劣质燃料在民间使用,但热能利用率很低。随着沸腾焙烧锅炉和掏管式锅炉技术的发展,开拓了石煤热能的利用。现在石煤热能利用以热能发电为主,已显示出良好的技术经济效益。

湖南益阳石煤发电综合厂用沸腾锅炉燃烧石煤发电,发电装机容量为6000kW,通过5000h以上的运转试验,效果较好,平均发电功率为装机容量的85~90%<sup>[11]</sup>。此外,湖南常德电厂、浙江义乌电厂等不少单位进行过石煤发电试验。

掏管式锅炉是一种烧块状石煤的小型锅炉,蒸发量为0.1~10t/h。大部分小型提钒厂采用这种锅炉烧取蒸汽。

此外,由于我国南方各省煤炭资源不足,充分开发和利用南方丰富的石煤热能资源,对减少北煤南运,发展经济都具有重要而现实的意义。

### 参 考 文 献

- 1 潘茂昌. 浙江冶金, 1977. (2): 56~77
- 2 陈鉴等. 钒及钒冶金·攀枝花资源综合利用领导小组办公室, 1983
- 3 蔡晋强等. 稀有金属与硬质合金, 1990. (3): 32~34
- 4 王自明. 矿产综合利用, 1983. (4): 67~72
- 5 王子文. 有色金属(冶炼部分), 1988. (4): 43~45
- 6 刘仲红. 矿产保护与利用, 1991. (4): 20
- 7 张文献. 矿产保护与利用, 1991 (6): 20
- 8 许国镇. 矿产综合利用, 1984. (3): 23~24
- 9 许国镇等. 化工冶金, 1984. (3): 37
- 10 许国镇等. 湿法冶金, 1988. (4): 34
- 11 郁桂莲等. 钨矿冶, 1987. (3): 67
- 12 谭清云, 曾纪林. 湖南冶金, 1980. (2): 66
- 13 石煤中钒的价态研究专辑. 煤研石石煤综合利用(增刊), 1984
- 14 冶金部白银矿冶研究所. 方山口钒矿焙烧相变

31-39

## 钒渣化学形成理论研究

陈东辉

(承德钢铁公司科技处, 承德市067002)

TF-841.301

**摘要** 本文在确定铁水吹钒氧化特征的基础上, 以热力学计算为依据, 从理论上证实了钒渣中各组份的形成机制, 并首次阐述了钒在钒渣中的应有价态, 为钒渣的生产控制提供了可靠的理论依据。

**关键词** 钒渣 氧化 热力学 化学理论

## 序言

尽管国内外有关钒渣吹炼的各种研究、试验已经进行的相当深入、广泛, 但至今为止, 对钒渣在形成过程中的化学理论并未见到系统揭示与报导, 对诸如钒渣化学组份的化学成因, 如游离  $\text{SiO}_2$  的形成, 及渣中钒氧化物的存在价态等, 均未从理论上予以证实和阐述。本文在总结、吸取以往工作成果的基础上, 依据反应热力学数据, 系统提出了自己的理论观点, 并较好地解释了钒渣的化学成因。

## 1 钒渣的物相与化学构成简介

钒渣的物相分析<sup>[1~5]</sup>表明, 无论是雾化

钒渣还是转炉钒渣, 其物相构成一般分为如下四种: (1) 含钒尖晶石相; (2) 硅酸盐相; (3) 金属铁; (4) 游离石英。含钒尖晶石为固溶态的复杂尖晶石  $(\text{Fe}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Mg}^{2+})(\text{Cl}^{3+}\text{V}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ , 粒度一般为  $20\sim 60\mu\text{m}$ , 以高度分散的状态分布于由硅酸盐组成的粘结相之中。硅酸盐相以铁橄榄石  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  为主体成分, 当渣中  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  含量较高时, 则析出部分偏硅酸盐, 如透辉石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  等。钒渣中的游离石英主要是鳞石英, 鳞石英在大多数情况下伸长入橄榄石相中。钒渣中的金属铁也以分散态存在, 但粒度相差悬殊, 大于90%的  $\text{MFe}$  存在于大于100目的渣中<sup>[2]</sup>。

机理的研究(资料), 1979

15 钱定福, 矿产综合利用, 1982, (3): 8

16 伍三民, 铀矿冶, 1988, 7 (2): 23

17 王永双, 硕士学位论文, 成都科技大学, 1992

18 王云龙, 张爱云, 矿产综合利用, 1983 (2): 12

19 王子文, 云南冶金(科技版), 1988, (5): 38

20 美国专利, No4640823

21 宋瑞炎, 矿产综合利用, 1988, (3): 67

22 朱一平, 矿产综合利用, 1983, (1): 16

23 李国良, 陈鉴, 国外钒钛, 1982, (2): 51

24 许国镇等, 地球科学, 1982, (1): 207

25 范才贵, 矿产综合利用, 1990, (2): 4

26 宋瑞炎, 浙江冶金, 1985, (4): 7

27 宋瑞炎, 矿产综合利用, 1981, (2~3): 7

28 余宪虎, 无机盐工业, 1985, (5): 39

29 周克华, 陈基禄, 矿产综合利用, 1981, (2~3): 8

30 张鸿源等, 矿产综合利用, 1981, (4): 8

31 张中豪, 程正东, 稀有金属, 1987, (2): 105

32 符迈群, 工业水处理, 1987, 7 (6): 12

33 吴慎初, 钢铁钒钛, 1987, (1): 44

34 吴慎初, 环境工程, 1990, 8 (3): 25

35 何晋秋, 李国良, 成都科技大学学报, 1989, (3): 39

36 李国良, 肖作顺, 成都科技大学学报, 1991 (6): 1

37 符迈群, 离子交换法回收沉钒废水中钒、铬(资料), 1982

38 符迈群等, 水处理技术, 1984, 10 (30): 50

(责任编辑 言文)