

石煤钒矿无盐焙烧过程和设备的研究

32-34

邹晓勇¹, 欧阳玉祝¹, 章爱华², 田仁国²

1. 吉首大学化学系, 湖南吉首 416000; 2. 湖南省湘西建材化工总厂, 湖南吉首 416000

TF046.2
TQ135.11

摘要:研究了石煤钒矿不加钠盐直接通过空气进行高温氧化焙烧的工艺, 与加盐焙烧工艺比较, 基本上无废气污染。目前较为理想的焙烧设备是旋转窑。

关键词:石煤钒矿; 无盐焙烧; 旋转窑; 焙烧; 含钒量

中图分类号: TQ135.1¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2000)01-0032-03

我国湖南古丈、吉首的石煤中含钒量高达 1%~3% (以 V₂O₅ 计), 利用该原料生产五氧化二钒, 传统工艺是加盐 (NaCl、Na₂CO₃ 或 Na₂SO₄) 焙烧法^[1], 具有较高的转化率, 但焙烧过程中产生大量含 Cl₂、HCl 的废气, 虽然经石灰乳吸收塔处理, 但尾气中的 Cl₂ 含量仍然严重超过排放标准, 对环境造成严重的危害。某些企业对加盐焙烧工艺进行改进, 逐渐摸索出了减少加盐量甚至不加盐焙烧提取石煤中钒的工艺, 在生产上获得了应用, 基本消除了废气污染环境的问题。本文对该工艺的焙烧过程工艺参数进行了较为系统的研究, 并针对目前企业中普遍采用的平窑焙烧机械化程度低、劳动强度大、操作不稳定、占地面积大的缺点, 提出了焙烧采用转窑, 对设备进行了计算, 并已在工厂应用。

1 无盐焙烧过程的研究

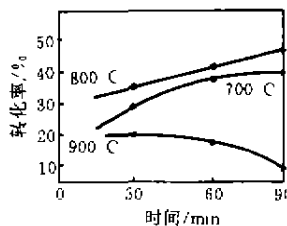
石煤中的钒是以三价形式存在, 化学性质稳定。对湖南省古丈县排口矿区的矿样进行分析, 其组成见表 1。

表 1 湖南古丈县排口矿区矿样组成

组成	V ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	发热量
	/kJ·kg ⁻¹								
含量 /%	1.52	77.2	4.51	4.80	1.13	0.594	0.70	0.10	2 090~2 300

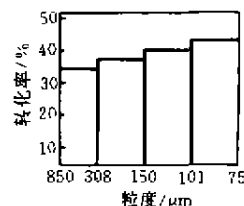
加盐焙烧工艺是在焙烧过程中加入矿石量约 8% 的 NaCl、Na₂CO₃ 或 Na₂SO₄, 使三价钒转化为五价以偏钒酸钠的形式存在, 然后用低浓度硫酸浸出得到含钒液体。无盐焙烧法是在焙烧过程中不添加钠盐, 在高温下通过空气中的氧直接将三价钒氧化为五价, 再用低浓度硫酸浸出得含钒溶液, 再进一步

加工为五氧化二钒。无盐焙烧过程的焙烧反应可表示为: V₂O₃ + O₂ → V₂O₅。对该反应进行热力学分析^[2], 标准反应自由焓 ΔS⁰ = 280 kJ/mol, 具有很高的理论转化率。无盐焙烧过程是典型的气固反应, 影响焙烧转化率的主要因素是温度、矿石粒度、焙烧时间、氧含量和气流速度。温度过高达到矿石的熔化温度后, 矿石表面将熔结, 严重阻碍氧气的扩散, 导致转化率下降; 而粒度过小将促使这种不利影响并使矿粒互相熔结成块, 这也将导致转化率和浸出率下降; 而延长焙烧时间, 增大空气过剩系数, 加大气流速度均有利于提高转化率, 当然也要综合考虑设备生产强度、能耗、尾气中含尘量等因素。实验中, 在空气大量过量的条件下主要对温度、粒度、时间 3 因素进行研究, 因不考虑采用流态化焙烧, 对气流速度的影响未作实验。实验结果见图 1、图 2。



注: 粒度均为 150~292 μm

图 1 不同温度下焙烧情况



注: 温度 800°C; 60 min

图 2 不同粒度下焙烧情况

当焙烧温度接近 900°C 时, 颗粒硬化出现熔结, 反应条件恶化, 转化率随时间延长显著降低, 700°C 左右反应速率较小, 适当的反应温度为 800°C, 反应时间为 60 min。矿石粒径减小转化率略为增大, 考虑矿石的粉碎成本和废气含尘率, 矿石粒度以 150~292 μm 比较适宜。从实验数据看, 转化率较加盐

作者简介: 邹晓勇, 30 岁, 讲师, 主要从事无机盐新工艺的研究和开发, 已发表论文 6 篇。

焙烧法(转化率为50%~65%)低,据分析认为是矿石中的一部分钒以尖晶石($V_2O_5 \cdot Fe_2O_3$)形态存在,难以氧化。在硫酸溶液中也难以浸出,但该工艺与加盐焙烧法比较,每生产1t五氧化二钒可节省钠盐添加剂12~14t,具有更好的经济效益,而且焙烧废气对环境的污染大幅度降低,浸出液不含 Na^+ ,制得的五氧化二钒含钠量低,进一步加工得到的钒铁质量也更好。综合分析,无盐焙烧工艺在技术和经济上都是可行的。

2 焙烧设备分析

根据实验中表现的转化率对温度变化敏感的反应特性和气固反应的自身规律,要求焙烧设备温度均匀,尤其是不出现局部高温以及传质状况好。在各类型焙烧设备中,沸腾炉能最大限度地满足以上要求,但存在以下不足之处:(1)设备能耗高,石煤发热量低难以维持自热平衡,而一般的中小型钒厂不具备废热回收的能力;(2)该焙烧过程反应速率小导致床径大,设计和操作难度都大,设备费也高;(3)废气含尘量高,气固分离任务重。尤其是上面的第(2)个原因,一般企业承担不了技术开发费用和技术风险,现阶段不宜选用沸腾炉。目前中小型钒厂广泛采用的是平窑,矿石粉碎后制成 $\phi(8\sim 15)$ mm的球再分批加入窑内焙烧,优点是操作弹性大,技术成熟。缺点是温度不均匀,物料层内部温度高而表面低,温度控制人为因素大,物料基本处于静止状态,传质效果差,生产强度为 $1.8\sim 2.2$ t/($m^2 \cdot a$)。年产100t的小厂,平窑实际长度为60~80m,占地面积很大,物料进出窑和温度控制基本为人工过程,劳动强度很大,生产过程不稳定。针对这种现状,结合焙烧过程特点,提出了采用旋转窑的设想,物料在转窑内处于翻动状态,温度较均匀,传质状况较平窑要好,进出料能方便地实现机械化,通过改变喷入的煤或重油的量实现对温度的准确控制,炉内气流虽较小使传质效果较沸腾炉差,但烟气中含尘量小。

现工厂已有一台原用于重晶石焙烧的转窑,规格为 $\phi 1500$ mm $\times 24000$ mm,有效内径为1150mm,倾斜度3%,无级调速。拟将该设备用于石煤钒矿无盐焙烧过程,对此进行了操作型计算。

2.1 生产能力

沿着物料在窑内的行进方向,可分为预热段、高温段和冷却段,其中高温段约为总长度的1/3。根据前述实验,物料在高温段的停留时间以1h为宜,则物料在窑内总停留时间为3h。

窑内容积充填系数一般为20%~30%,取

25%,则物料容积为 $0.25 \times 24 \times 1.15^2 \pi / 4 = 6.23$ m³。总停留时间为3h,则生产能力为 $6.23/3 = 2.08$ m³/h。据实测,物料表观密度为0.9t/m³,生产能力为 $2.08 \times 0.9 = 1.87$ t/h,可年处理矿石1.3万~1.5万t,年产五氧化二钒60~80t。

2.2 能耗估算

目的是确定焙烧过程能否实现自热平衡,这是转窑与平窑对比的一个重要技术和经济指标。

根据转窑用于重晶石焙烧的操作情况,转窑出口废气温度取为350℃,出料温度为600℃,为了保证窑内充分的氧化气氛,废气中氧含量应 $\geq 5\%$,初设空气过剩系数为1.5,矿石中含 V_2O_5 为1.52%,发热量为2200kJ/kg,含水量5%,进料量为1.87t/h。

2.2.1 物料衡算

据实验测定,矿石经焙烧后质量减少12%,则出料量为 $1.87 \times (1 - 0.12) = 1.65$ t/h。

焙烧过程中耗氧包括钒的氧化耗氧和矿中碳燃烧耗氧,其中钒含量很低,消耗的氧略去。碳发热量为33650kJ/kg,则由矿石发热量折算的碳量为 $2200 \times 1.87 / 33650 = 0.122$ t/h,耗氧量为 $0.122 \times 32 / 12 = 0.325$ t/h,空气过剩系数已取1.5,则进窑氧气量为 $0.325 \times 1.5 = 0.488$ t/h,进窑空气量为 $0.488 / 0.2 = 2.44$ t/h。

出窑废气量等于进窑空气量减去矿燃烧耗氧量再加上矿石挥发的水分量和燃烧产生的 CO_2 量,结果为 $2.44 - 0.325 + 1.87 \times 0.05 + 0.122 \times 44 / 12 = 2.66$ t/h。

验算废气中氧含量为 $(0.488 - 0.325) / 2.66 = 6.1\%$,满足要求。

2.2.2 热量衡算(图3)

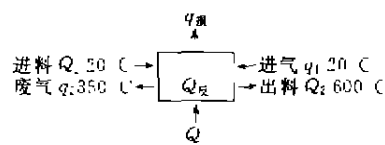


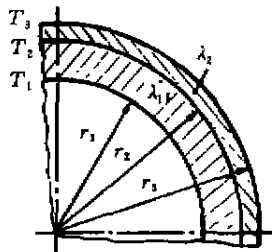
图3 热量衡算图

$$Q_1 + y_1 - Q_2 - Q = Q_2 + q_2 - q_{排}$$

式中 Q 为外加的热量。矿石比热取 1.2 kJ/($kg \cdot K$),空气比热取 1 kJ/($kg \cdot K$),温度基准为 0 ℃。 $Q_1 = 1870 \times 1.2 \times 20 = 4.49 \times 10^4$ kJ/h = 12.5 kW; $Q_2 = 1650 \times 1.2 \times 600 = 1.19 \times 10^6$ kJ/h = 331 kW; $q_1 = 2440 \times 1 \times 20 = 4.88 \times 10^4$ kJ/h = 13.6 kW; $q_2 = 2660 \times 1 \times 350 = 9.31 \times 10^5$ kJ/h =

259 kW; 钒因含量低, 在焙烧中放出的热可忽略, Q_{R} 主要指矿石具有的发热量, $Q_{\text{R}} = 2\ 200 \cdot 1\ 870 = 4.11 \cdot 10^5 \text{ kJ/h} = 1\ 140 \text{ kW}$ 。

窑体内层为耐火砖, 外层为钢板, 传热情况见图 4, 热损失 $q_{\text{热}}$ 计算^[1] 如下:



$$r_1 = 1.15/2 \text{ m}; r_2 = 1.47/2 \text{ m}; r_3 = 1.5/2 \text{ m};$$

$$\lambda_1 = 0.61 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}; \lambda_2 = 67.45 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}; \text{环境温度 } T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

图 4 炉体的传热

固体层热传导量

$$Q_{\text{S}} = (T_1 - T_2) / [\ln(r_2/r_1) / 2\pi\lambda_1 + \ln(r_3/r_2) / 2\pi\lambda_2]$$

外壁面向环境传递的热量 Q_{M} 等于辐射传热量 Q_{R} 与对流传热量 Q_{C} 之和。

$$Q_{\text{M}} = Q_{\text{R}} + Q_{\text{C}}$$

其中 $Q_{\text{R}} = \epsilon C_0 A [(T_2 - T_1) / 100]^4$;

$$Q_{\text{C}} = \alpha_c A (T_2 - T_1) ;$$

$$\alpha_c = C(\lambda/L)(G_r \cdot P_r) ;$$

$$A = 2\pi \cdot r_3 \cdot L = 1.5 \cdot 24\pi = 113 \text{ m}^2 ;$$

式中: ϵ 为外壁面黑度, 对已氧化钢板, $\epsilon = 0.8$; $C_0 = 5.67 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}^4)$, 黑体辐射系数; α_c 为对流传热系数, $\text{W/(m}^2 \cdot \text{K)}$; C, n 为系数, 决定于 $(G_r \cdot P_r)$; λ 为空气在定性温度下的导热系数, $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$; L 为转窑长度, 24 m; G_r 为格拉斯霍夫准数; P_r 为普兰特准数。

稳定传热时 $Q_{\text{S}} = Q_{\text{M}} = q_{\text{热}}$ 。在已知炉内壁面温度 T_1 和环境温度 T_2 的情况下, 经试差计算, 结果见表 2。

$q_{\text{热}}$ 取平均值为 $(177 + 242 + 98.5) / 3 = 173 \text{ kW}$ 。代入衡算式得 $Q = -403 \text{ kW}$, 说明焙烧过程不

但不需外加燃料而且有部分热量多余, 矿石发热量过剩 $403 / 1\ 140 = 35\%$ 。生产中可考虑在配料时配入发热量低的矿石和适当增大引风量使热量略为不足, 再喷入很少量的粉煤或重油以控制温度稳定, 总之能耗是很低的。

表 2 炉体热损失计算结果

$T_1 / ^\circ\text{C}$	600	800	350
$T_2 / ^\circ\text{C}$	127	153	87
$q_{\text{热}} / \text{kW}$	177	242	98.5

2.3 窑内平均气速

进出口气体平均流量为 $(2.44 + 2.66) / 2 = 2.55 \text{ t/h}$, 高温区至气体出口平均温度为 $(800 + 350) / 2 = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, 空气密度为 0.443 kg/m^3 , 窑内容积填充系数已取 25%, 则气体有效流通截面积为总截面积的 75%, 平均气速为 $[2.55 \cdot 1\ 000 / (3\ 600 \cdot 0.443)] \cdot [(4 / (\pi \cdot 1.15^2))] \cdot (1 / 0.75) = 2.05 \text{ m/s}$, 气速较理想, 既符合转窑操作的一般气速要求又有较好的传质传热效果。

在以上计算的基础上, 1998 年下半年在工厂进行了几次生产性焙烧试验, 基本达到了预期效果, 设备生产能力大, 能耗很低, 目前已转入工业性生产。

3 结论

无盐焙烧工艺最大的优点是基本消除了废气污染问题, 转化率虽较加盐焙烧工艺低, 但节约了钠盐添加剂费用, 具有更好的综合经济效益, 而转窑是目前最为理想的焙烧设备。

参考文献:

- [1] G Volkert (西德). 铁合金冶金学[M]. 上海科技出版社, 1977.
- [2] 姚允斌等. 物理化学手册[M]. 上海科技出版社, 1985.
- [3] 蒋维钧. 化工原理(上册)[M]. 清华大学出版社, 1993.

(收稿日期: 1999-08-03)

(上接第 29 页)

不透明度和裂断长均大幅度下降。

4 结论

以水玻璃和硫酸为原料, 以硫酸钠为阻凝剂, 滤饼经水洗、高速分散即可作为新闻纸轻量化助剂。经天津造纸研究所试验, 能够满足新闻纸轻量化要求。

参考文献:

- [1] 李添松. 活性白炭黑的研制[J]. 无机盐工业, 1994, (5).
- [2] GB 1416139, 1975.
- [3] 日本特许公报, 昭 59-141416, 1984.

(收稿日期: 1999-08-20)