

石煤提钒新工艺研究

罗彩英

(长沙有色冶金设计研究院)

摘要 对石煤提钒进行了研究,提出了稀酸常温浸出,901树脂离子交换等新工艺流程,并对实验结果进行了分析讨论。该工艺与传统工艺相比,可有效地提高 V_2O_5 的回收率,降低产品生产成本25%左右,生产操作简单,产品质量稳定,并已在工业生产中推广应用。

关键词 钒 石煤 焙烧 酸浸 离子交换

1 前言

我国有丰富的钒钛磁铁矿和含钒石煤,后者在我国南方各省的储量大,层位稳定,含钒品位高,是近十多年来积极开发利用的一种新型钒矿资源。目前,国内从石煤中提钒大都采用传统工艺流程,即钠化焙烧→水浸出→酸沉粗钒→碱溶铵盐沉钒→热解脱氨制取精钒。该工艺复杂,操作条件差,原材料消耗大,钒的回收率低,生产成本低。因此提高钒的回收率,降低成本是发展石煤提钒的关键。

本研究采用的工艺为:沸腾炉钠化焙烧料→水浸出→渣稀酸浸出→酸浸液
↓
水浸出液→离子交换→铵盐沉钒→热解脱氨制取精钒。工艺过程简单,钒的回收率可达76.56%,比传统的沉钒工艺提高25%,成本降低25%左右,产品质量达国标99级。

2 实验方法

2.1 实验方法

焙砂料经水浸后,将水浸渣加水与酸(硫酸或盐酸)进行两段逆流浸出,对酸浸液进行分析后净化,将净化液与水浸液合并调

整pH值,以满足离子交换的要求,随后进行树脂吸附。

2.2 实验设备及原料

所用实验设备有:离子交换柱 $\phi 16\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 玻璃柱, $\phi 40\text{ mm} \times 1\ 000\text{ mm}$ 夹套有机玻璃柱, $\phi 100\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$ 有机玻璃柱;40 W电动搅拌机;HH·BZ1—4电热恒温水浴锅;pH—1型笔式pH计;SRTX—4—9型电阻炉;KSW—40—11型电阻炉温度控制器。

所用原料为某市冶炼厂提供的焙砂,其化学成分为,%: V_2O_5 1.19, SiO_2 78.70, CaO 1.43, MgO 1.53, Fe_2O_3 3.87, Al_2O_3 4.40, U 0.004 4,其余8.875 6。所用试剂为工业纯和分析纯。

3 实验结果

3.1 稀酸浸出

钠化焙烧试料中,五价钒的钠盐、钾盐都溶于水,而五价钒的钒、铝、钙等钒酸盐都不溶于水而易溶于酸,生成钒氧基化合物。对影响浸出率的主要因素(酸度、液固比、浸出时间和温度等)进行的比较试验表明,溶液的酸度对浸出率的影响较为明显。而其它因素对浸出率的影响均不明显。钒的浸出率

收稿日期 1995年2月24日

随酸度的增加而升高,当酸度增加至一定值时浸出率上升的幅度明显减缓,说明随着酸度的加大,浸出液中由于杂质的增多而消耗了部分酸。因此在保证浸出率的前提下,应

适当降低酸度,以尽量减少杂质进入溶液。稀酸浸出率比水浸出率高10%以上,试验结果见表1。

3.2 酸浸液的净化

表1 稀酸浸出试验结果

焙砂		水浸液			酸浸液			V ₂ O ₅ 总重/g	转浸率/%
质量/g	V ₂ O ₅ /g	体积/mL	V ₂ O ₅ /g·L ⁻¹	V ₂ O ₅ /g	体积/mL	V ₂ O ₅ /g·L ⁻¹	V ₂ O ₅ /g		
1 200	2.80	280	4.19	1.17	3.95	3.59	1.06	2.24	79.9
1 000	14.00	1 455	3.87	5.63	1 549	3.60	5.58	11.21	80.1
7 974	111.64	12 775	3.76	48.03	15 500	2.60	40.30	88.30	79.1

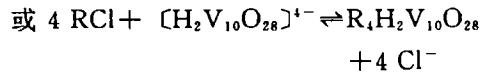
在酸浸过程中,由于铁、钙、硅、磷、砷等杂质进入酸浸液中,严重影响产品质量和交换效果,因此需对酸浸液进行净化处理。通过调节pH值和加入适量的絮凝剂,控制一定的温度,并控制沉淀时间≥4h,再过滤,滤液进入下道工序。试验结果表明,酸浸液经净化处理除去了大部分杂质,然后与水浸液合并,调节pH值后溶液能够满足离子交换的要求。净化过程中V₂O₅的损失率<1%。净化试验的结果见表2。

表2 净化试验结果

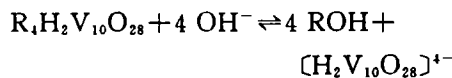
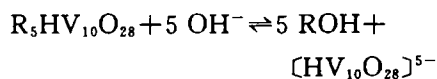
元素	酸浸液	酸浸净化液	杂质沉淀率/%
	g·L ⁻¹	g·L ⁻¹	
Si	0.316	0.030	89.9
P	0.366	0.027	92.7
As	0.050	0.015	70.0
Fe	0.009 4	0.000 7	92.6

3.3 离子交换

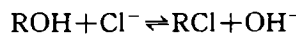
在离子交换过程中,钒以多聚钒酸根阴离子形态而被树脂所吸附,其吸附反应如下:
 $5\text{RCl} + [\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-} \rightleftharpoons \text{R}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28} + 5\text{Cl}^-$



淋洗反应:



树脂转型反应:



以上反应式中,R为树脂的极性基团。

在离子交换试验中,首先对多种树脂进行了选择对比试验。石煤提钒常用的离子交换树脂为强碱性季胺型阴离子树脂(商业名称为201X7树脂或717树脂),试验中主要对717树脂与901大孔型弱碱阴离子树脂进行了对比,吸附小试在装有湿树脂14g的φ16mm×400mm的玻璃柱中进行。扩大试验分别在装有200g湿树脂φ400mm×1000mm和装有2200g湿树脂φ100mm×1000mm的有机玻璃柱中进行,其试验结果见表3、表4及表5。

表3 吸附试验结果

树脂	穿透液体积/mL	穿透液V ₂ O ₅ 浓度/mg·L ⁻¹	平均吸附率/%	穿透吸附容量/mg·g ⁻¹	工作吸附容量/mg·g ⁻¹	吸附终点V ₂ O ₅ /g·L ⁻¹	吸附液总体积/mL	吸附穿透时间/h	吸附周期/h
901	1 065	12.5	99.6	232.0	343.5	2.46	1 890	19.0	36.5
	13 423	16.0	99.5	199.0	343.0	1.98	29 153	19.7	39.8
717	9 525	12.0	95.5	121.8	153.6	2.23	16 350	16.0	25.5
	10 990	19.4	99.3	140.0	160.7	2.21	15 540	31.0	44.0

表 4 解析试验结果

树脂	解析液总体积/mL	解析合格液			最高 V ₂ O ₅ 浓度/g·L ⁻¹	平均 V ₂ O ₅ 浓度/g·L ⁻¹	洗脱率/%	淋洗周期/h
		体积/mL	占总解液量/%	占洗脱 V ₂ O ₅ 量/%				
901	143.0	58.0	40.6	95.8	103.5	89.3	99.8	—
	33 345	9 145	27.4	96.1	137.5	99.49	99.8	5.05
717	215	101	47.0	93.2	38.61	19.25	99.0	—
	3170	1420	44.8	87.3	41.65	19.6	99.4	4.0

表 5 产品分析结果

项 目	V ₂ O ₅ 大于	Si	Fe	P	S	As	Na ₂ O+K ₂ O
		小		于			
国标 99 级	99.0	0.15	0.20	0.03	0.01	0.01	1.0
国标 98 级	98.0	0.25	0.30	0.05	0.03	0.02	1.5
717 小试产品	99.0	0.195	0	0.004 0	0	0.006 4	—
717 扩试产品	99.47	0.206	0.016	0.009 6	0	0.009 6	—
901 小试产品	99.8	微量	0.08	0.001 6	微量	0.004	—
901 扩试产品	99.6	0.02	0.03	0.001 6	0.005	0.008	—
某厂生产产品	99.1	0.05	0.15	0.02	0.01	0.01	1.0

上述结果表明, 901 树脂对 V₂O₅ 的穿透吸附容量、工作吸附容量、钒的富集倍数和解析率等指标都明显优于 717 树脂, 而且解析合格液浓度高, 另外树脂易于再生, 转成氯型后, 能完全恢复吸附能力, 无杂质积累, 因此, 研究选定 901 树脂。

3.4 铵沉

解析下来的钒仍以多聚钒酸根的形式存在, 而铵沉需在弱碱性条件下进行。因此, 为满足铵沉的需要, 需调整解析合格液的 pH 值, 加热至 70~80 ℃, 使其转变为偏钒酸根, 再加入适量的 NH₄Cl 搅拌沉钒约 1 h, 静置时间 ≥ 8 h, 试验结果见表 6。表 6 表明铵沉的沉淀率可达 99.6% 以上。

表 6 铵沉试验结果

合格液体积 /mL	V ₂ O ₅ 浓度 /g·L ⁻¹	NH ₄ Cl 量/g	静置时间 /h	母液 V ₂ O ₅ 浓度 /g·L ⁻¹	沉淀率 /%
50	74.3	3.4	≥ 8.0	0.158	99.8
73	87.1	6.0	≥ 8.0	0.27	99.7
845.5	72.14	61.0	≥ 8.0	0.29	99.6
914.5	99.49	809.3	≥ 8.0	0.29	99.7

4 分析及讨论

4.1 影响吸附率的主要因素

4.1.1 酸度 (pH 值) 的影响 交换原液 pH 值对吸附容量有两个方面的影响: 一是影响

钒在溶液中的存在形式。钒在水溶液中的状态非常复杂, 随着 pH 值的不同而呈现各异的聚合形式, 聚合形式不同, 则价态和水合离子半径也不同, 因而影响扩散和吸附。二是影响多钒酸根阴离子和氯离子在树脂上的

交换反应。在 pH 值为 3~4 时,钒的吸附率高,而对硅的吸附率却很低,钒、硅的分离效果明显。pH 值 >4 时,钒的吸附率开始下降,硅的吸附率明显上升,钒、硅分离效果变差。综上所述,交换原液的 pH 值以在 3~4 时吸附效果为最佳,

4.1.2 浓度的影响 在离子交换中,溶液浓度的高低对树脂吸附容量有较大的影响,因为离子交换提钒是在焙砂的浸出液中进行的,在此过程中,钒以多聚钒酸根阴离子形态被树脂吸附,而钒在溶液中的状态非常复杂,除了同 pH 值密切相关外,溶液浓度的高低也影响钒的聚合状态。此外,离子交换的动力学也不同于一般的化学反应,在交换进行中,钒酸根离子和氯离子经过了膜扩散和等当量交换的过程,浓度的高低受到扩散速度和交换能力的制约。因此,溶液的浓度不宜过高。研究表明, V_2O_5 的浓度 >4 g/L 时,吸附率明显下降。浓度过高会出现穿透提前,使树脂的工作容量降低。

4.1.3 氯离子浓度的影响 树脂吸附钒酸根的过程实际上是钒酸根离子取代树脂极性基团上氯离子的过程。根据质量作用定律,随着氯离子浓度的增加,反应平衡向逆反应方向移动。研究表明,氯离子浓度大于 20 g/L 时,吸附率明显下降,因此吸附原液中氯离子浓度以 ≤ 20 g/L 为好。

4.1.4 流速对吸附率的影响 交换原液通过树脂层的线速度对工作容量有直接影响。流速过慢溶液呈滞流状态,影响交换。适当提高流速,离子扩散速度加快,增加了离子交换的可能性。但是,如果流速过快,当钒酸根离子的流动速度大于离子扩散速度和正反离子间交换速度时,则接触时间不够,影响交换反应,势必导致穿透提前,降低树脂的工作容量。当流速 ≥ 0.7 mL/min 时,吸附率随流速的增大而降低。在生产中,钒溶液通过树脂层的线速度一般以 4~6 m/h 为宜。

此外,温度对吸附也有一定的影响,在

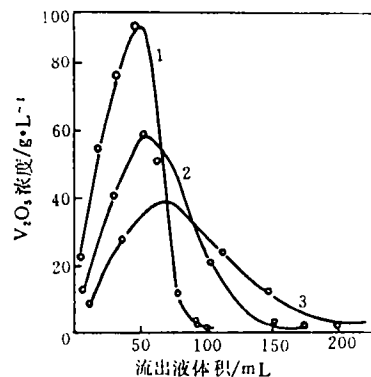
一定的温度范围内,温度升高,扩散加快,能促进吸附,提高吸附容量。在提钒实际生产中,吸附温度一般在 15~35 °C 比较合适,温度低于 15 °C 时,吸附率明显下降。

4.2 解析条件

4.2.1 解析剂的确定 钒的解析是吸附过程的逆反应,解析完全程度取决于解析剂的组成和解析条件。对解析剂的要求是用量少,解析快等。先后试验了 NaOH、NaCl、NaCl + NH_4Cl 溶液等钒解析剂,经比较,除 NaOH 外,其它效果都不理想,例如以 NaCl + NH_4Cl 溶液作钒的解析剂时,在常温条件下操作困难,在解析过程中容易发生结晶,堵塞树脂,严重影响解析的效果。因此,最终确定以常用的 NaOH 溶液作为钒解析剂。

4.2.2 NaOH 溶液浓度对解析的影响

NaOH 溶液的浓度对解析的影响很明显(见附图)。从附图可以看出,NaOH 溶液的浓度为 0.9 mol/L 时,解析效果好,这时解析液体积小,解析合格液浓度达 100 g/L 左右,洗脱率在 99% 以上。



附图 解析曲线

1、2、3—NaOH 浓度分别为 0.9、0.7 和 0.5 mol/L

5 结 语

(1) 常温稀酸浸出,不仅避免了浓酸高温浸出难以克服的缺点,而且节能降耗,大幅度的提高 V_2O_5 的回收率,该新工艺利用

(下转第 39 页)

低上下功夫。通过增加自有流动资金，盘活资金，加快资金周转等方式降低吨钢负担的财务费用。如果吨钢负担的财务费用和管理费用降到苏南地区钢厂 80 元/t 的水平，对上述 3 个厂来说，就有 4 000 多万元的效益，相当于每吨电炉钢降低成本 100 元左右。

(4) 必须加强生产组织，实现满负荷生产。三厂很多设施（如煤气、制氧、变电、连铸等）都是为两炉或多炉同时生产而配置的，如果不能满负荷生产，则会造成这些配套设施设备能力的浪费，导致炼钢成本大幅度上升。因此，要在开拓市场的前提下，组织满负荷生产。注意防止设备和操作事故发生，这样，既可节约修理费，又可以降低吨钢分摊的固定费用。因市场制约不能满负荷组织生产时，也最好做到多炉同时生产一段时间，再停产一段时间，以减少损失，降低成本（在停产期间，可以按有关政策少提或不提相应的折旧，以真实地反映炼钢制造成本）。

(5) 必须继续加快技术改造、技术进步。改善电炉炼钢的技术经济指标，增加品种，提

高质量都离不开技术进步和技术改造。如涟钢、衡钢的偏心炉底出钢，涟钢的大电炉改为直流电弧炉，对于降低电耗和电极消耗、增加产量都有重要作用。电炉炼钢的竞争，不仅是与平炉炼钢、转炉炼钢竞争，还在于各企业电炉之间的竞争。因此，对新技术、新工艺要敏感，既要保持技改的高起点，更要注意加快技改步伐，使湖南省的电炉炼钢，特别是大电炉炼钢在技术进步方面走在前面，以提高市场的竞争力。

(6) 必须采取综合措施，全面降低电炉炼钢成本。降低电炉炼钢成本不仅是炼钢厂（车间）的任务，也需要从供应到销售全过程的全面配合。要加强大宗原材料、机物料的采购，做到质优价廉，为降低炼钢成本打好基础；在销售方面，要注意市场动向，及时反馈信息，发挥电炉在品种生产方面的优势。同时，在质量稳定提高的前提下，不失时机地使价格达到市场平均水平，减轻因降价销售对电炉炼钢成本而带来的压力。

（上接第 8 页）

钠化焙烧烟气制取 HCl 作浸出剂，从而减少了酸性废水的排放，并降低了生产成本。

(2) 首次利用 901 树脂提钒，工作吸附容量高达 420 mg/g（湿树脂），易洗脱再生，解析合格液 V_2O_5 平均浓度达 100 g/L，富集倍数达 50 左右。离子交换操作简便，工作环境好，易于实现自动化控制。

(3) 利用 901 树脂从石煤中提取 V_2O_5

的工艺，产品质量稳定，达国标 99 级，钒的回收率达 76.5%，比传统工艺提高 25% 以上，吨钒成本降低 25% 左右。

(4) 用 901 树脂离子交换生产的产品质量除在试验中优于 GB3283—87 冶金级 V_2O_5 标准外，在某市钒冶炼厂生产的 V_2O_5 产品质量稳定，同样优于 GB3283—87 冶金级 V_2O_5 标准。