

熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究

宋文臣, 李宏

(钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 针对现行钒渣焙烧工艺中存在的钒渣高温物理热的浪费问题, 提出“熔融钒渣直接氧化钠化提钒”新工艺。在现行工艺基础上, 对新工艺进行了热力学和动力学的计算与分析, 最后进行了新工艺的实验室模拟试验。研究表明: 新工艺条件下, 钒渣在反应过程中热量充足会保持良好的熔融状态; 新工艺的动力学条件明显优越于现行工艺; 实验室试验结果验证了新工艺的可行性, 在供氧充足, Na_2CO_3 用量为 20% ~ 30% 的条件下, 钒渣氧化率约为 90%, 钒浸出率在 82% 以上。

关键词: 熔融钒渣; 直接钠化; 吹氧; 浸出

中图分类号: TF841.3, TF803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-7638(2012)06-0001-05

A New Process for Vanadium Extraction from Molten Vanadium Slag by Direct Oxidation and Sodium Activating Method

Song Wenchen, Li Hong

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To address the problem of heat waste of vanadium slag in the existing vanadium extraction process, a new process is proposed in this paper to extract vanadium from molten vanadium slag by direct oxidation and sodium activating method. On the basis of current vanadium extraction process, the new process was verified by thermodynamic and kinetic calculation and analysis, and then simulation tests were carried out in the laboratory. The results show that with enough heat, vanadium slag can be kept in molten state during the vanadium extraction process. The dynamic conditions of the new process are noticeably better than the existing process. The oxidization rate of vanadium slag is about 90% and vanadium leaching rate can reach 82% or above with enough oxygen and Na_2CO_3 content at 20% ~ 30% of vanadium slag' weight. Thus, the feasibility of the new process is confirmed by the results.

Key words: molten vanadium slag; sodium roasting; oxygen blowing; leaching

0 引言

钒钛磁铁矿冶炼过程中产生的钒渣是提钒的主要原料, 现行的钒渣提钒工艺是氧化焙烧法, 将钒渣冷却、破碎磨细、除铁后与钠化剂或钙化剂混合, 在

回转窑或多膛炉内进行钠化或钙化焙烧, 焙烧过程在氧化气氛条件下进行。该过程的目的是使钒氧化成高价并转变成钒酸盐。焙烧后的钒渣通过湿法浸出手段使钒进入溶液, 溶于水的钒酸盐可以直接水浸, 不溶于水的要进行酸浸或碱浸, 从而使钒与大部

分难溶固相杂质分离,然后采用沉淀法从含钒溶液中回收钒并制成产品,最后经熔化或煅烧得到 V_2O_5 ^[1-2]。目前焙烧方法以钠化焙烧为主,原因是钙化焙烧生成的钒酸钙不溶于水,需要采用特殊的浸出方法^[3],对浸出设备要求高,提钒率也不如钠化法高,所以该法没有被普遍采用。

钠化或钙化钒渣都避免不了对钒渣的氧化焙烧,即把高温钒渣冷却,与钠化剂或钙化剂混合后进行升温焙烧,在这一过程中本身就存在不合理性,一方面钒渣的物理热被白白浪费掉了,进入回转窑之后还要升温到900℃左右;另一方面钒渣由于渣铁混杂,破碎除铁过程也会损失一部分钒渣。为了解决这些问题,笔者提出“熔融钒渣直接氧化钠化提钒”新工艺设想,并从热力学与动力学的角度分析新工艺的合理性,最后通过试验验证新工艺的可行性。

1 熔融钒渣直接提钒新工艺体系

1.1 熔融钒渣直接提钒新工艺的提出

针对高温钒渣先冷却再升温的不合理性,笔者提出熔融钒渣直接氧化钠化提钒,即钒渣与铁水分离后进入盛渣器,利用钒渣的高温显热(约1300~1500℃),对其供氧并补充钠化剂,使钒渣中的低价钒氧化成5价态并生成水溶性的钒酸钠,终渣以液态排出,冷却后磨细,再利用现有的湿法浸出工艺得到钒产品,现行工艺和新工艺的钒渣提钒流程分别如图1所示。

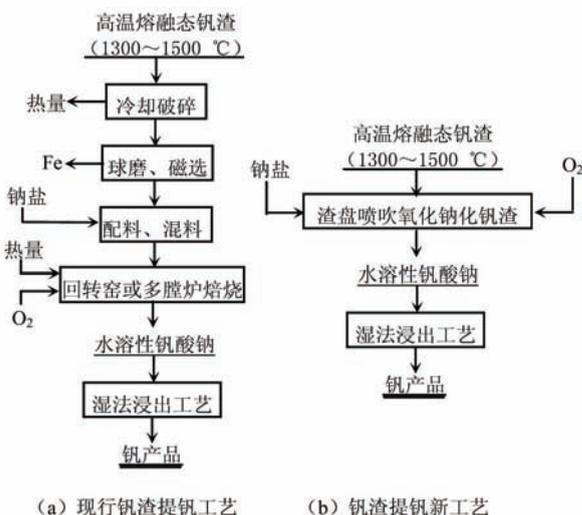
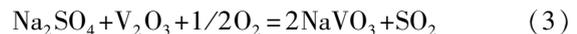
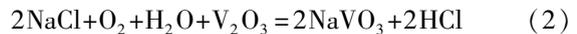


图1 现行工艺与新工艺的钒渣提钒流程

Fig. 1 The current and new process for vanadium extraction from vanadium slag

1.2 钠化剂及供氧手段的选择

现行焙烧工艺中常用的钠盐为 $NaCl$ 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 ,主要的提钒反应如式(1)~式(4)所示^[4],从反应式中可以看出选取 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 作为钠化剂时,会产生 HCl 、 Cl_2 、 SO_2 等有毒有害气体,如不加以处理不仅污染环境也会威胁操作人员安全。而 Na_2CO_3 作为钠化剂时,气体产物为 CO_2 ,虽然是一种温室气体但不会对操作人员的安全构成威胁,所以新工艺选择 Na_2CO_3 作为钠化添加剂。



钒渣的形成过程中,由于铁水中的 $[C]$ 含量比较高,由钒氧化物与碳的平衡关系可知钒渣中的钒多以 V^{3+} 、 V^{4+} 价态存在,为了形成 V^{5+} 的水溶性钒酸盐,新工艺中用水冷超音速或者亚音速氧枪向液态钒渣供氧,造成强氧化性气氛,同时能起到搅拌作用,促使钒渣中快速生成水溶性钒酸钠,为保证供氧量大于渣中各组分全部氧化成最高价氧化物所需的氧量,每吨钒渣至少供氧100kg。

1.3 新工艺与现行工艺对比的优势

1)利用高温钒渣所携带的物理热作为钒渣氧化生成水溶性钒酸钠反应过程所需的全部或部分热能,可以节省大量能源。

2)钠化合物加入液态的钒渣在流动中可以与各组分充分接触,因此不需要把冷却的钒渣磨细与钠化合物混合,省去了庞大的研磨、混匀设备。

3)用高压纯氧直接吹入液态钒渣进行氧化反应,更快速有效地使钒渣中低价态转化为高价,氧气带来的动能也能起到搅拌熔池的目的,促进渣中生成水溶性钒酸钠的速度加快,反应进行得更完全。

4)取消了回转窑或多膛炉焙烧,简化了工序,缩短了流程,节省了大量的设备投资、运行费低、排放污染物少,具有广阔的发展潜力。

2 新工艺的热力学分析及试验

2.1 新工艺条件下钒酸钠盐的存在形式

新工艺下 Na_2CO_3 与钒渣的成盐反应比现行工艺的反应温度要更高,所以成盐产物可能会有所变化。 Na_2CO_3 与 V_2O_5 的反应可以看成是 Na_2CO_3 分解产生的 Na_2O 与 V_2O_5 的反应。根据 $Na_2O-V_2O_5$ 的二元系相图^[5], $NaVO_3$ (偏钒酸钠)、 $Na_4V_2O_7$ (焦

钒酸钠)、 Na_3VO_4 (正钒酸钠)这三种钒酸盐是最常见也最重要,它们均易溶于水,它们的生成反应分别如式(5)~式(7)所示,三种钒酸钠盐的生成反应 $\Delta G^\theta-T$ 的关系示于图2。

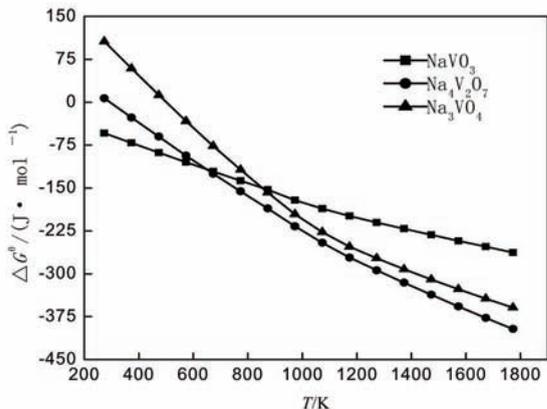
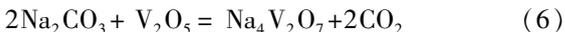


图2 NaVO_3 、 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 、 Na_3VO_4 生成反应的 $\Delta G^\theta-T$ 关系
Fig. 2 The $\Delta G^\theta-T$ relations of NaVO_3 、 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ and Na_3VO_4 formation reaction

由图2可见,低温段(约700 K以下), NaVO_3 的 ΔG^θ 最小,最容易生成;高温段(约700 K以上), $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 的 ΔG^θ 最小,最容易生成。说明,现行工艺条件下,钠化焙烧钒渣的主要钒酸钠为 NaVO_3 ,焙烧后期会有 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 形成。新工艺条件下,钠化焙烧钒渣的生成的钒酸钠主要为 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 。

2.2 整个提钒体系的热量平衡计算

为了使钒渣处于一个流动性较好的液态从而保证氧化钠化反应的充分进行,就必须对体系的热量有要求。供氧过程钒渣中低价氧化物会发生氧化反应放热,如果忽略钒渣与空气的热量交换,体系的热量支出主要为 Na_2CO_3 加入钒渣时的升温与分解吸热。实际上纯 Na_2CO_3 常压下分解温度约2000℃^[6],但钒渣中有 SiO_2 和 V_2O_5 等酸性物质存在会降低其分解温度,这一温度通过钒渣与 Na_2CO_3 的差示扫描量热试验可以估测,试验用钒渣成分如表1所示, Na_2CO_3 为分析纯,用量为钒渣质量的20%,结果如图3所示,吸热峰出现的同时伴随着失重,认为吸热峰对应的 $T=863^\circ\text{C}$ 为 Na_2CO_3 在钒渣体系下的分解比较剧烈的温度,热平衡计算也参考这一温度。

表1 转炉钒渣主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of vanadium slag in the converter %

CaO	SiO ₂	V ₂ O ₅	TFe	MFe	TiO ₂	MnO
3.67	16.12	12.5	28.6	2.5	6.73	8.3

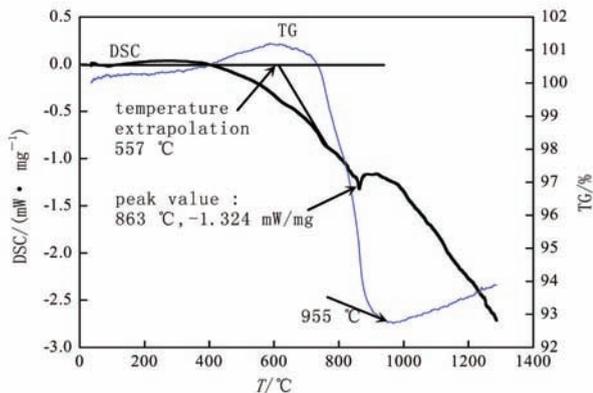


图3 钒渣与20% Na_2CO_3 反应的DSC与TG曲线
Fig. 3 The DSC and TG curve of reaction between vanadium slag and Na_2CO_3 at 20% of the slag

钒渣的温度影响它的流动性,从而影响整个提钒反应的进行。新工艺条件下进行热平衡计算的目的是了解氧化钠化提钒过程中,各种热效应对钒渣体系温度的影响,其中包括 Na_2CO_3 的升温与分解吸热使钒渣温度降低,钒渣的氧化反应会使钒渣温度升高。

取表1成分的钒渣100g进行计算, Na_2CO_3 的用量为钒渣质量的20%即20g,钒渣温度设定在1400℃,认为所有低价氧化物都氧化成最高价态或最稳定的高价态。忽略液态钒渣与空气的热量交换,氧气的利用效率为100%,即不考虑多余的氧气带走的热量。 Na_2CO_3 在钒渣体系中的分解温度为863℃。

本次计算的热力学数据来自HSC Chemistry 6.0,计算结果如表2所示,负号表示吸热,计算得到100g钒渣氧化钠化过程中热量是富余的,总的放热量为36.38kJ,钒渣的比热取钢渣比热的平均值1.248kJ/(kg·K)^[7],富余热量可以使钒渣升温约291.5℃。

3 动力学分析新工艺的合理性

现行钠化提钒工艺中,钒渣的焙烧反应是在气相的参与下固相之间进行的,严格来说反应前中期是固固反应,而后期是固液反应,其中钒渣是固相, Na_2CO_3 是液相(Na_2CO_3 熔点851℃)。无论是固固反应,还是固液反应,这些反应的速度与反应物间接接触面积的大小和接触机会的多少呈直线

关系,就这层意思来讲,新工艺的反应是气相参与下的液相钒渣与液相 Na_2CO_3 之间进行的液液反应,动力学条件明显优越于现行工艺,钒渣与碳酸钠的混合条件更好,钒酸钠的成盐反应进行的更充分。

表2 100 g 钒渣提钒过程中主要化学反应的热平衡计算
Table 2 Heat balance calculations of 100g vanadium slag in the new process of vanadium extraction

反应温度/K	反应方程式	焓变/kJ
1 673	$\text{Fe}+3/4\text{O}_2=1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-17.94
1 673	$\text{FeO}+1/4\text{O}_2=1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-63.82
1 673	$\text{V}_2\text{O}_3+\text{O}_2=\text{V}_2\text{O}_5$	-21.19
1 673	$\text{MnO}+1/4\text{O}_2=1/2\text{Mn}_2\text{O}_3$	-10.15
1 163	$\text{Na}_2\text{CO}_3=\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CO}_2$	51.68
298~1 163	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})=\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l})$	25.04
	总焓变	-36.38

4 实验室试验

4.1 试验装置与方法

试验在高温二硅化钼炉内进行,如图4所示,反应容器为 MgO 坩埚,直径 50 mm,高 100 mm,外套石墨坩埚保护,温度由 MTLQ-2 控温仪控制,误差为 $\pm 5^\circ\text{C}$,测温热电偶端点在石墨坩埚底部。试样组成为钒渣(成分见表1)、化学试剂 Na_2CO_3 (分析纯)。先将钒渣放入 MgO 坩埚中,整套坩埚 500°C 左右入炉,随炉升温至 $1\ 400^\circ\text{C}$,保温 20 min 使固体钒渣熔化为液态并保证内部温度分布均匀,然后断电,加 Na_2CO_3 、供氧。吹氧管选用双孔(直径为 1 mm)氧化铝管。试验做 3 次,其工况条件为:钒渣加入量为 200 g; Na_2CO_3 加入量为 40、50、60 g;供氧速率取 5 L/min;供氧时间为 4~7 min,处理后渣冷却、粉碎至小于 0.071 mm,再取样分析。

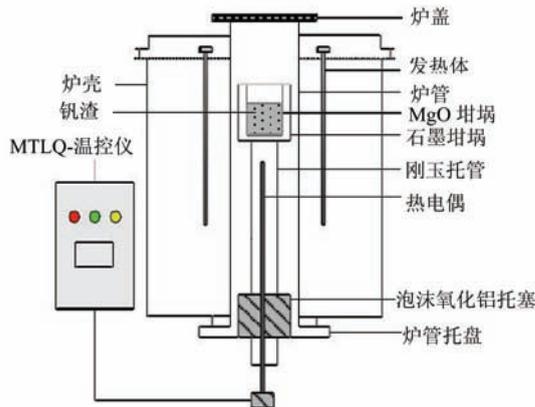


图4 高温二硅化钼炉原理

Fig. 4 Schematic of the MoSi_2 furnace

称取冷却、破碎后的渣样,用水中性浸取,液固比为 5:1,浸出渣经过滤、洗涤后,浸出液(包括洗涤液)立刻取样分析。钒浸出率 η_V 由浸出液分析结果按式(8)计算得到。

$$\eta_V = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (8)$$

式中, η_V 为钒的浸出率,%; m 为钒渣中的全钒质量, g; m_1 为浸出的 V_2O_5 质量, g。

4.2 试验结果

液态钒渣氧化钠化过程中,钒渣流动性良好,渣液温度点测最高达 $1\ 500^\circ\text{C}$ 以上,钒渣氧化率及水浸试验结果如表3所示。表3中钒渣氧化率根据钒渣与 Na_2CO_3 混合体系质量变化计算得到,水浸试验原料中的 V 含量是根据氧化钠化钒渣前后 V 质量守恒计算得到,浸出液中 V 含量采用高锰酸钾氧化—硫酸亚铁铵滴定法测得^[8], V 的转浸率由式(8)计算得到。由表3的试验结果可以看出,液态钒渣直接供氧可以达到氧化钒渣的目的,钒渣氧化率在 90% 左右,说明低价钒大部分都被氧化成了高价态,吹氧结束后部分高价氧化物可能存在分解。V 的转浸率随着 Na_2CO_3 量的增加有一个升高的趋势,3 次试验结果转浸率在 82%~86%,说明钒渣中的钒大部分生成了水溶性的钒酸钠,试验结果验证了新工艺中对高温液态钒渣直接氧化钠化的可行性。

表3 钒渣水浸试验结果

Table 3 Water leaching results of vanadium slag

编号	Na_2CO_3 用量/%	钒渣氧化率/%	浸出液中钒含量/(g·L ⁻¹)	浸出率/%
1	20	90	10.98	82
2	25	92	11.50	85
3	30	89	11.45	86

5 结论

1) 针对现行钒渣氧化焙烧工艺存在的高温钒渣物理热的能量浪费问题,提出“熔融钒渣直接氧化钠化提钒”新工艺设想。新工艺条件下,选择 Na_2CO_3 作为钠化剂,供氧方式选择氧枪供氧。

2) 热力学分析表明:新工艺条件下,生成的钒酸钠盐的主要形式为焦钒酸钠($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$),热量平衡计算结果表明液态钒渣的氧化钠化过程热量充足,钒渣在反应中会保持流动性较好的状态。

3) 动力学分析表明:新工艺条件下的液液反应的动力学条件优于现行工艺的固固反应或固液反

应,动力学上更有利于水溶性钒酸钠生成。

Na_2CO_3 加入量为钒渣质量 20% ~ 30%, 供氧充足的条件下,

4) 实验室试验结果验证了新工艺的的可行性, 钒渣氧化率达到 90%, 渣中钒转浸率在 82% 以上。

参考文献

- [1] Liao Shiming, Bai Tanlun. Foreign vanadium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 121.
(廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 121.)
- [2] Cao Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 30-34.
(曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1): 30-34.)
- [3] Li Lanjie, Zhang Li, Zheng Shili, et al. Acid Leaching of calcined vanadium titanomagnetite with calcium compounds for extraction of vanadium[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(4): 573-578.
(李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 573-578.)
- [4] Yang Zhensheng, Huang Kaihua, Cai Bo. The extraction of vanadium from fired titanovanadium-bearing magnetite pellets with sodium sulphate addition[J]. Central Iron and Steel Research Institute Technical Bulletin, 1983, 3(4): 521.
(杨振声, 黄开华, 蔡博. 钒钛磁铁矿钠化氧化提钒的研究[J]. 钢铁研究总院学报, 1983, 3(4): 521.)
- [5] Vatolin B A. The oxidation of vanadium slag[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 116.
(恩阿瓦托林. 钒渣的氧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 116.)
- [6] Yang Shaoli. Vanadium-titanium materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 99.
(杨绍利. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 99.)
- [7] Feng Juhe. Steelmaking design principle[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 22.
(冯聚和. 炼钢设计原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 22.)
- [8] YB/T 5328-2006. The potassium permanganate oxidation-ammonium ferrous sulfate titrimetric method for the determination of vanadium pentoxide content[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
(YB/T 5328-2006. 高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定五氧化二钒含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.)

编辑 余文华

四川钒钛资源开发有限公司公布钒战略计划

宏达集团子公司四川钒钛资源开发有限公司近期公布了其钒产业的战略开发计划(见表1), 此项计划已经获得地方政府的批准。根据该计划, 该公司将重点开发氯化法钛白、钛金属及合金、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 及其它产品, 预计投资 183 亿元。目前宏达集团正等待政府批准其开发红格南矿区的申请, 据推测, 该矿区的钒钛磁铁矿储量约占攀枝花总储量的 30%。

表1 四川钒钛资源开发有限公司的生产计划

产品	年产能/t
氯化法钛白	100 000
金属钛及合金	50 000
V_2O_5	10 000
Cr_2O_3	9 100
电解钴	200
硫酸镍	240
金属镓	7.76
硫酸铜	1 850
其它金属铸件	

(沈小小 供稿)