钠盐处理含钒铁水及钠化钒渣水浸提钒

曹洪文　刘纯厚　孔繁芬　张玉清

（中国科学院化冶所）

本研究采用钠盐处理含钒铁水的方法，实现了同时脱磷、脱硫和回收钒。钠盐处理后可直接得到水溶性的钠化钒渣。这种钒渣不经钠化焙烧即可直接进行水浸提钒，所得纯净铁水由于含磷、硫极低，可实现无渣炼钢。实验是在15公斤及100公斤规模上采用两种方法进行的，一为搅拌法，一为吹氧法。实验结果表明，两种方法平均脱钒率可达80—90%；平均脱磷率大于75%，平均脱硫率大于70%。钠化钒渣的钒浸出率为95—99%。对钒渣浸出液采用电渗析脱钠，除硅净化，伯胺萃取提钒，最后可得到纯度大于99%的五氧化二钒产品。

一、前　　言

在高炉冶炼过程中，钒钛磁铁矿中80%左右的钒进入铁水。这种含钒生铁是回收钒的主要原料。目前，国内外普遍采用转炉或雾化炉对含钒生铁进行火法提钒，将所得到的钒渣在回转窑中进行钠化焙烧，使渣中钒转化为水溶性钒酸钠，以供下一步水浸提钒之用。吹钒时，生铁中硅钛等元素均被烧尽，碳和锰也降低较多，而磷和硫仍全部留在半钢中，需要在炼钢过程中造高碱性渣加以去除。显然，采用这种脱钒后的半钢作为炼钢原料，会给炼钢操作带来极大困难。而对这种脱钒后的半钢再一次用予处理的方法降低其中磷和硫，工艺上既不十分合理，技术上又会出现新的困难。

在国外，近年来对铁水予处理的研究和应用取得了极大的进展和普及。其中，以钠盐作为熔剂处理普通铁水，以实现同时脱磷脱硫的研究已从实验室进入到半工业规模[1—10]。在这里，钠盐对铁水中杂质既起氧化作用，又起固定剂的作用。如果采用钠盐处理含钒铁水，在脱磷脱硫的同时钒也被氧化并固定在渣中，那么就有可能直接获得水溶性钠化钒渣。本研究的目的就是探讨用钠盐对含钒铁水进行炉外精炼时；同时实现脱磷、脱硫和脱钒的可能性及其工艺条件，并且对所得到的钠化钒渣直接进行水浸提钒和回收钠盐的初步探讨。

二、钠盐处理含钒铁水

采用了两种方法并以两种规模（15公斤级及100公斤级）对含钒铁水进行了钠盐处理的实验。

（一）搅拌法

钠盐处理时，采用单杆或双杆搅拌铁水。在搅拌过程中，向铁水面上加入钠盐。用搅拌法分别进行了15公斤及100公斤规模的实验，实验分别在40千瓦及100千瓦中频感应炉上进行。采用不同比例的

Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 混合物作为处理熔剂。钠盐用量为铁水量的4.5—6%。处理温度在1200～1300℃之间。处理时间为20～25分钟。

用搅拌法钠盐处理15公斤含钒铁水的实验表明，不仅去除了铁水中的磷、硫等杂质，而且其中80～90%以上的钒和几乎全部钛也都转入渣中，而碳的变化不大。钠盐处理后可得到低磷低硫的纯净铁水和含 V_2O_5 10% 左右的钠化钒渣。一些典型炉次的钒渣成份列于表1。

钠化钒渣成分　　表1

炉号	钒渣成分，%								
	Na_2O	V_2O_5	TFe	TiO_2	SiO_2	P_2O_5	MgO	MnO	S
NV—10	41.2	13.10	9.63	6.95	10.84	0.83	1.85	2.41	8.24
NV—28	45.4	12.10	3.92	8.99	8.00	2.20	4.45	4.12	6.83
NV—58	40.6	12.95	3.30	5.63	6.00		21.50	2.94	6.15
DV—26	43.1	10.36	5.80	5.85	9.43	2.06	12.00	2.51	

实验采用 Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 0，2 : 1，1 : 1，1 : 2 和 0 : 1 五种配比的钠盐作为熔剂。图1是 Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 2 : 1时一个典型炉次的铁水中各元素的氧化特征。由图可见，钛氧化最快，硅和锰次之，钒最慢。在熔剂混合物中 Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 的比例不同时，处理过程中钒与磷的行为是相近的（图2和图3），而碳和硫的变化有明显的差异。用全 Na_2CO_3 处理时碳的变化小，脱硫效果也好。Na_2CO_3 : Na_2SO_4 < 1 : 1 时铁水开始有增硫的趋势。随着熔剂混合物中 Na_2SO_4 比例增加，铁水增硫越来越显著（图4）。用全 Na_2SO_4 处理时铁水增硫最为严重，碳的下降也较多。

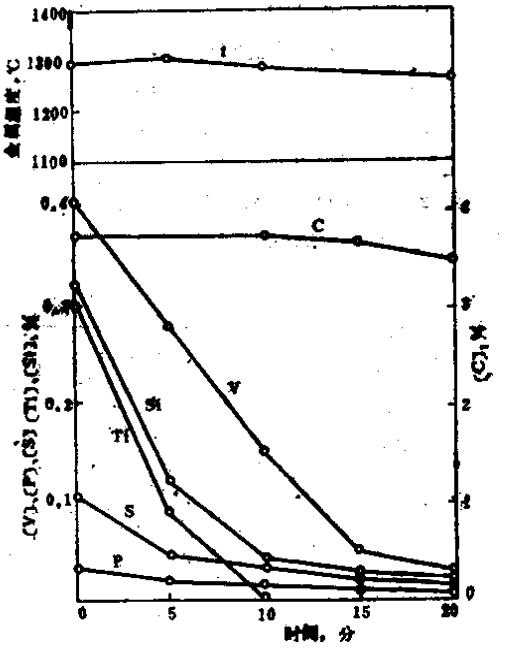
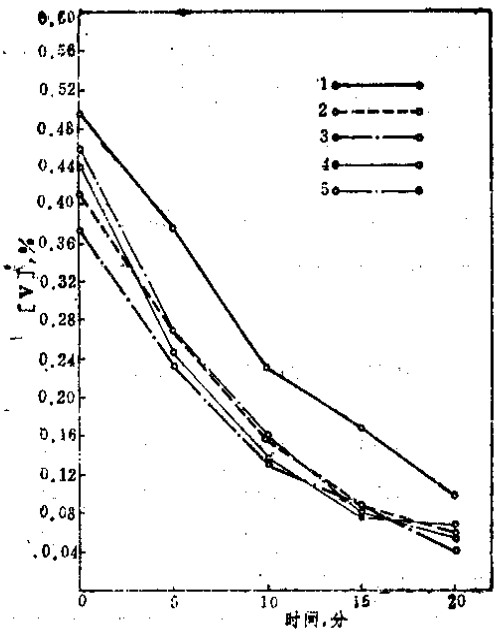


图1 Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 2 : 1 时一个典型炉次的反应特征

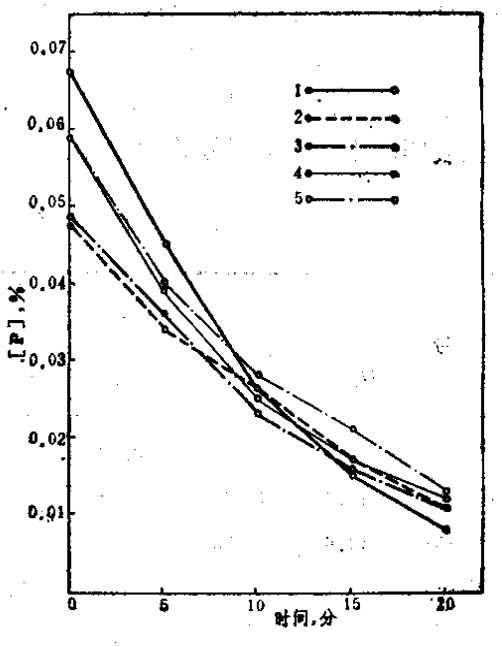
熔剂混合物中 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 的配比对铁水中钒、磷、硫的脱除率的影响示于图5。可以看出，Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 配比不同时平均脱钒率和平均脱磷率基本是相同的。但是，随熔剂混合物中 Na_2SO_4 的比例增加，脱硫率下降，甚至增硫。因此，无论从铁水脱硫角度考虑，还是从钒渣水浸提钒角度考虑，熔剂混合物中 Na_2SO_4 的比例过大都是不适宜的。但是由于 Na_2SO_4 在高温下比较稳定，在熔剂中配加一定数量的 Na_2SO_4 是

必要的。实验确定，$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 \geq 2 : 1$ 是合适的。



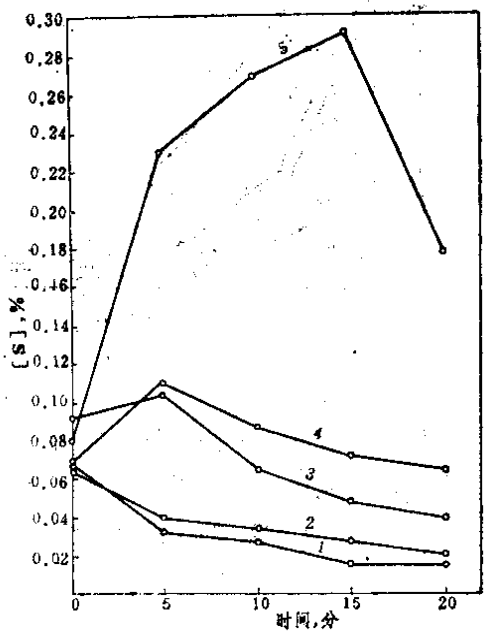
1—全部 Na_2CO_3
2—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 2 : 1$
3—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 1$
4—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 2$
5—全部 Na_2SO_4

图 2　Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 配比不同对脱钒反应的影响



1—全部 Na_2CO_3
2—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 2 : 1$
3—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 1$
4—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 2$
5—全部 Na_2SO_4

图 3　Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 配比不同对脱磷反应的影响



1—全部 Na_2CO_3
2—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 2 : 1$
3—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 1$
4—$Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 1 : 2$
5—全部 Na_2SO_4

图 4　Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 配比不同对脱硫反应的影响

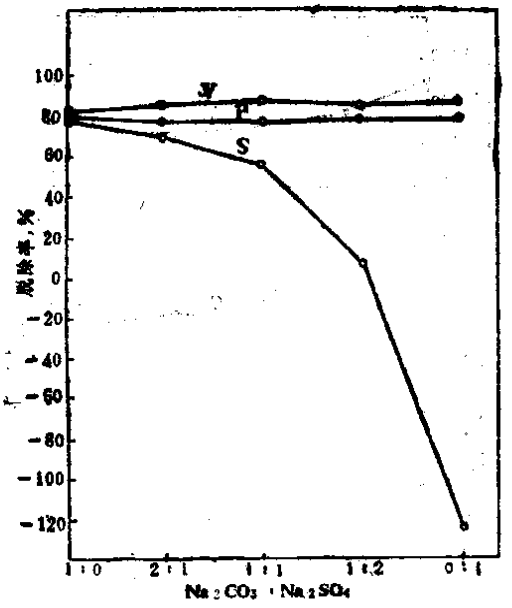


图 5 Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 配比不同对磷、硫、钒脱除率的影响

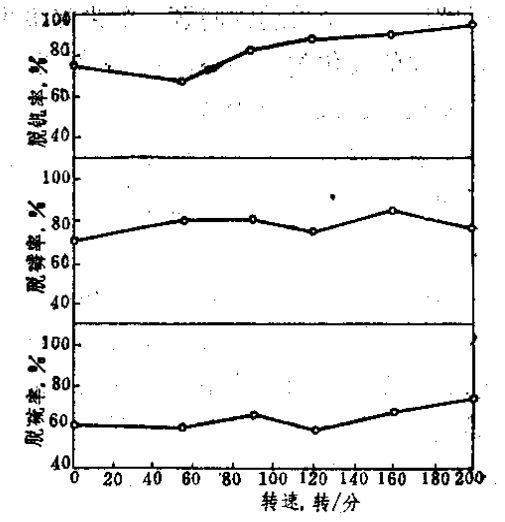


图 6 搅拌速度对磷、硫、钒脱除率的影响

用搅拌法处理含钒铁水时搅拌速度对反应过程有一定的影响。由于钠盐的熔点较低，在处理温度下都呈液态。钠盐与铁水间的反应属液一液反应，因此扩大铁一渣接触界面和改善传质条件将能促进反应的进行。

不同搅拌速度对铁水中钒、磷、硫脱除率的影响示于图6。由图可见，随搅拌速度的提高，各元素的脱除率有变大的趋势。这说明，外加的机械搅拌对反应起了一定的促进作用。但没有机械搅拌的炉次，也取得了较好的实验结果。这可说明，在实验温度下钠盐与铁水杂质的反应是足够快的。

温度对钠盐处理过程的影响是较为复杂的。从热力学计算中可知，提高温度有利于脱钒反应和脱硫反应的进行，而对脱磷反应没有明显的影响。另一方面，提高温度使钠盐的蒸发损失变大，而且钠盐与碳的反应随温度升高而变得越来越激烈。这些都是提高温度对反应进行不利的一面。因此，在实验操作过程中必须全面考虑温度这个参数的影响。实验结果确定，处理温度选择在1200～1300℃的范围内可得到满意的冶炼效果。

但是，在处理过程中由于钠盐与碳、硫反应，以及其本身在高温下的分解反应都吸收大量热，虽然钠盐与磷、钒、硅和钛等杂质的反应可放出部分热量，而这并不足以弥补过程的热量需求。热平衡计算表明，在钠盐处理过程中金属熔池的温度将降低100～140℃（不包括散热损失）。为使过程温度保持在1200～1300℃的范围，在本实验过程中感应炉处于低负荷的工作状态。

根据15公斤级的条件实验结果，又在100千瓦中频炉上进行了100公斤规模的扩大实验。结果表明，铁水中各元素在处理过程中的行为和规律性与15公斤级的实验结果是相吻合的。

（二）吹氧法

从搅拌法钠盐处理含钒铁水的实验结果中可确认这种新流程的种种优点。但是，搅拌法处理过程的钠盐消耗量较高，过程的温度降低较大（100～140℃）。这

是应在这一流程应用到工业生产之前必须加以解决的两个关键性问题。如果能采用其它形式的氧化剂，如氧，代替部分钠盐，那么，这既能减少钠盐的消耗量，又能由于氧与铁水中杂质的放热反应而补偿过程的大量热消耗。实现这种替代的关键就在于，向熔池中吹氧之后，是否仍然能形成水溶性的钠化钒渣？众所周知，在传统的火法提钒方法中是用氧或空气处理含钒铁水，而在得到的渣中钒是以钒尖晶石的形式存在的。过去曾有人试图在用氧吹钒过程中加入部分钠盐，探索在铁水脱钒时直接形成水溶性钒渣的可能性[14]。然而，可能是由于钠盐加入量少（0.5～1.5%）的原因而未能达到目的。从吹氧加钠盐时各元素反应的标准自由能计算中可知，在实验的温度范围内加入的钠盐首先与钛和硅反应生成钛酸钠和硅酸钠，只有在满足了与钛和硅形成化合物的需要之后才能与钒形成钒酸钠。本研究就是探索在吹氧时，向铁水中加入足够数量的钠盐条件下，形成水溶性钒渣的可能性。

吹氧法的钠盐处理实验曾分别在15公斤及100公斤规模上分三组进行。

第一组：用 Na_2CO_3—Fe_2O_3 作为熔剂。首先仍以搅拌法处理，但用 Fe_2O_3 代替部分钠盐，以确定 Fe_2O_3 对形成水溶性钒渣有无影响。一个典型炉次在处理过程中各元素的反应特征示于图7。结果表明，在熔剂混合物中加入33～50% Fe_2O_3 的条件下，不仅实现了同时脱钒、脱磷和脱硫的目的，而所得到的钠化钒渣中钒的浸出率达98%左右。这证明在加入大量 Fe_2O_3 的条件下钒在渣中仍是以钒酸钠的形式存在的。

第二组：用 Na_2CO_3 作为熔剂，在处理前期吹氧，后期进行搅拌，即在处理开始后先吹氧1.5～2分钟，同时向熔池中

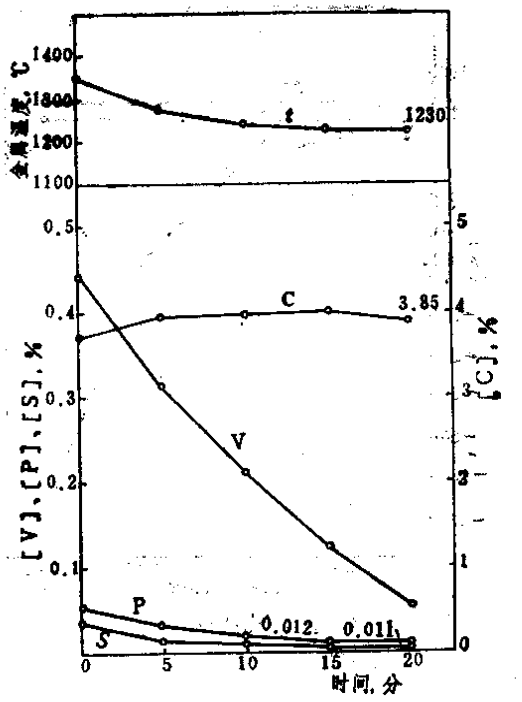


图7　以 Na_2CO_3 和 Fe_2O_3 为熔剂处理时的反应特征

加入总量三分之一的钠盐，此后停氧进行搅拌，并加入其余钠盐。这种联合处理时的反应特征示于图8。在前期吹氧时铁水中钛脱去60%左右，硅和锰脱去50%，

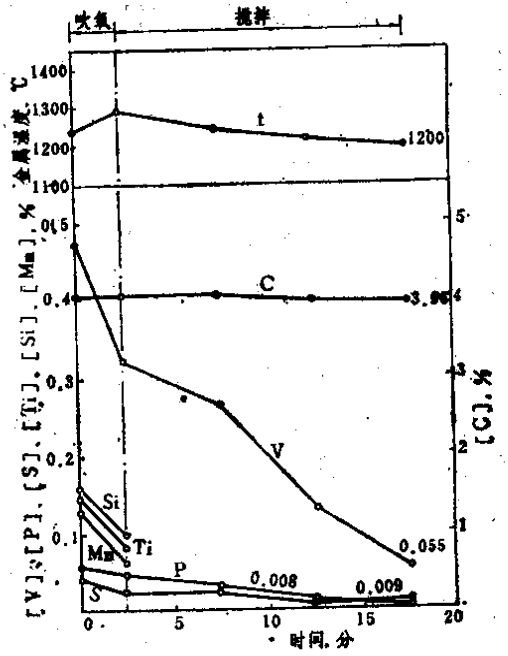


图8　以 Na_2CO_3 为熔剂吹氧加搅拌处理时的反应特征

钒也脱去40%多。吹氧后熔池温度可由处理开始时的1250℃上升到1300℃左右。在后期搅拌处理完毕时可得到低磷低硫的纯净铁水，脱钒率近90%，终点温度可保持在1200～1250℃。

对联合处理所得到的初期渣和终期渣分别进行了水浸试验。结果表明，两种渣的钒浸出率均在98～100%。

第三组：以Na_2CO_3作为熔剂全过程吹氧。由于在第二组实验中已表明，钒在前期吹氧时所得到的渣中仍是以水溶性钒酸钠的形式存在的，于是便省去了后期搅拌的工序，进行全过程吹氧，在吹氧过程中加入钠盐。如图9表明，采用全过程吹氧加钠盐的处理方法能同时脱除铁水中钒、磷、硫等杂质，铁水温度可由1250～1300℃升高到1300～1350℃，脱钒率达70～90%。钠化钒渣的钒浸出率为96～99%。

这三组实验所得到的钠化钒渣的组成列于表2。由表中可见，在所有的情况下，渣中铁含量均较低，一般在1.0～5.8%之间。

吹氧加钠盐处理后可得到含0.05～0.10%V，0.01～0.02% P和0.01～0.03% S的纯净铁水。

实验结果和热平衡计算表明，吹氧加钠盐处理后，铁水温度一般可提高50℃以上。因此处理后所得到的纯净铁水的物理热和化学热完全能满足下一步无渣炼钢的要求。

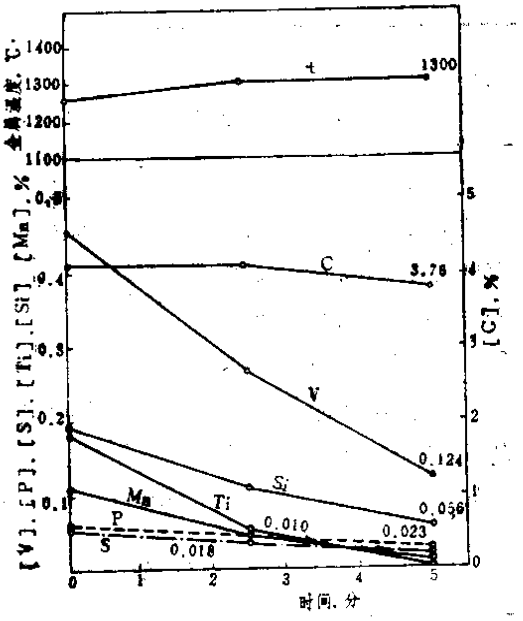


图9 吹氧加钠盐处理时反应特征

钠化钒渣组成 表2

炉号	钠化钒渣成分，%									处理条件
	Na_2O	TFe	MnO	MgO	SiO_2	V_2O_5	TiO_2	P_2O_5	S	
NV—43	28.3	4.80	1.27	—	7.80	12.00	7.12	1.46	—	搅拌法，$Na_2CO_3:Fe_2O_3=1:1$
NV—89	35.4	1.02	0.72	28.0	4.68	10.38	3.79	1.18	1.69	吹氧加搅拌，全Na_2CO_3
DV—30	38.3	5.80	2.41	14.8	10.05	13.60	4.55	2.58	1.38	吹氧法 全Na_2CO_3

从以上实验结果可以得出结论，在钠盐处理含钒铁水时采用Fe_2O_3或氧代替部分钠盐是可行的。这时只要有足够数量的钠盐存在就可形成水溶性钒酸钠。但是，现在还不清楚的是，水溶性钒酸钠是在吹氧加钠盐的同时直接形成的，还是吹氧时先形成钒尖晶石？而在有足够数量的钠盐存在的条件下，钒尖晶石又立即转变为钒酸钠？因此，关于吹氧加钠盐处理含钒铁水时水溶性钒酸钠形成的机理还有待进一步研究。

三、钠化钒渣水浸提钒和从浸出液中回收碱

（一）钠化钒渣的水溶性及其浸出液的特性

对采用不同熔剂和不同方法处理含钒铁水所得钠化钒渣进行了水浸试验。对于实验规模为15公斤采用搅拌法以Na_2CO_3：Na_2SO_4=2：1的熔剂处理含钒铁水时所得钠化钒渣，在浸出条件为钒渣粒度－80目，固：液=1：50，温度60℃，时间30分钟时，所得结果列于表3。

NV—10 钠化钒渣水浸结果　　表3

项目	成分								说明
	V_2O_5	SiO_2	MgO	TiO_2	P_2O_5	TFe	MnO	Na_2O	
原渣，%	13.00	10.84	1.85	6.95	0.83	6.93	2.41	41.2	浸出液的浓度为实际分析值
残渣，%	0.91	18.10		24.05	0.026	5.72	13.92	0	
浸出率，%	98.1	53.5		3.6	99.1	76.2	0	100	
浸出液，克/升	2.65	0.89		0.0024	0.021	1.30	<0.0005	5.32	

对于实验规模为100公斤采用吹氧法以Na_2CO_3为熔剂处理所得钠化钒渣的浸出条件是：钒渣粒度为－100目，固：液=1：5，浸取温度为60℃，浸取时间30分钟，水浸结果列于表4。

DV—34 钠化钒渣水浸结果　　表4

项目	成份							
	V_2O_5	SiO_2	MgO	TiO_2	P_2O_5	TFe	MnO	Na_2O
原渣，%	11.00	12.2	6.00	4.06	2.15	11.5	1.58	
残渣，%	1.04	16.5	12.80	8.25	0	24.8	3.46	
浸出率，%	95.6	37.3	1.0	5.7	100	0	0	
浸出液，克/升	30.4	12.0				0.002		41.9

由此可见，钠化钒渣及其浸出液具有如下特性。

1. 在本实验条件下以不同方法获得的钠化钒渣中的钒、钠和磷极易溶于水中，硅和铁部分溶于水，而钛、镁和锰几乎不溶于水。

2. 浸出液中钠和硅的含量较高，如果铁水中磷高时，浸出液中也将含有较高的磷。可采用现有方法去除溶液中的磷和硅。而对钠含量高的浸出液，采用现有制取V_2O_5的方法用酸中和含钒溶液时势必消耗大量酸，因此必须采用适应于此种钒溶液的提钒工艺。

3. 当熔剂中配加有Na_2SO_4时，钠化钒渣中将含有大量Na_2S（5～6%S），水浸时大部分硫进入浸出液中。在制取

V_2O_5 调 PH 值时，钒溶液中的 S^{2-} 将把五价钒还原为四价，以至三价，并且还有 V_2S_5 沉淀析出，从而会给沉钒工艺带来困难和造成钒损失。因此，当采用含 S^{2-} 高的钒溶液时，在沉钒之前必须将溶液中 S^{2-} 加以破坏。

（二）电渗析脱钠和伯胺萃取提钒

鉴于钠化钒渣浸出液中钠浓度高的特性，本实验采用了电渗析脱钠—除硅净化—伯胺萃取的提钒流程。

采用一台自制的四级电渗析器脱钠。电渗析用离子交换膜为 P_{102} 型阳离子膜。膜面积为 $432cm^2$，电渗析器的处理量为 3 升/小时。电渗析的运行方式为四级串联，一次脱钠，水与溶液逆向流动。为了富集 NaOH 阴极液经数次循环使用。

电渗析实验结果确定，在电流密度为 3.2～5.5A/Dm^2 的条件下水浸液的钠浓度可由～40 克/升降低到 3.15 克/升，电渗析出口溶液的 PH 值保持在 9～10。这时电流效率为 92%，以 Na_2O 计算的电耗为 1.5～2.5 度/公斤 Na_2O。

电渗析后的溶液可以直接加 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 净化除硅，除硅率达 99.4%。

由于伯胺萃取钒的方法流程短，钒的提取率高，尾液残余钒极低[15]，本实验采用了伯胺萃钒的新工艺。伯胺萃取实验的条件及结果列于表 5。

伯胺萃取条件及结果　　表 5

萃取条件			加酸量	平衡水相		萃取率
O/A	温度，°C	时间，分	$N(H^+)/M(V)$	PH	V，毫克/升	%
2/1	～10	5	2.2	6.2	18	99.88

采用 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液从有机相中反萃钒，$(NH_4)_2CO_3$ 用量：$N(NH_4^+)/M(V)=4$，反萃温度 55 ℃，反萃率达 99.7%，有机相余钒＜25 毫克/升。

反萃所得偏钒酸铵用 NH_4OH 液洗涤后在马弗炉中于 550℃ 焙烧 2 小时。所得 V_2O_5 用光谱半定量分析，结果列于表6。制取的 V_2O_5 纯度大于 99%。

V_2O_5 产品光谱半定量分析结果　　表 6

成分	Na_2O	K_2O	Fe	Si	Al	Ti	Mg	Mn	Ca	S
%	0.020	0.008	0.015	0.32	0.0076	0.016	＜0.003	＜0.003	＜0.03	0.010

四、钠盐处理的特点

1. 设备简单，操作容易

钠盐处理只需要在一定温度条件下，在吹氧或搅拌铁水的同时将一定数量的熔剂加在铁水面上即可。所需主要设备为铁水包和搅拌装置或吹氧装置，过程也容易控制，

2. 钠化钒渣具有极佳的水溶性

由于钠盐处理含钒铁水时转入渣中的钒全部结合为水溶性的钒酸钠，因此这种

钒渣不需钠化焙烧，直接进行水浸提钒即可达到很高的钒浸出率（96～99%）。处理这种钒渣时可甩掉通常进行钠化焙烧所必需的回转窑等庞大设备。而且由于钠化钒渣水浸时稍许加热就可以得到较高的浸出率，因而将使能源消耗大为降低。

3. 钒的回收率较高

钠盐处理含钒铁水可将其中80～90%的钒氧化到渣中，加之渣的钒浸出率高，简化了流程，因此这种“钠盐处理—水浸提钒”流程的钒回收率可大为提高。此外，残留在处理后铁水中的钒，由于在进行无渣炼钢时有可能将其中一部分或大部分保留在钢中，可直接冶炼出含钒低合金钢，这样，铁水中残钒也将能得到利用。

4. 所得纯净铁水可进行无渣炼钢

钠盐处理后铁水中的P、S、V、Ti、Si等杂质都同时转入渣中，而碳降低较少。这种纯净铁水由于P、S极低，无需在炼钢过程中再加以去除。因此可以进行无渣炼钢。国外的实验结果表明[16]，这种炼钢法将使炼钢操作大为简化，各项技术经济指标将显著提高。这是炼钢操作的一大变革。

5. 钠化钒渣中各元素的综合回收

水浸处理时渣中V、P、Na几乎全部溶于水，水浸液中的Na可在沉钒之前用电渗析法加以回收。水浸后的残渣中TiO_2可富集到25%以上。钛和其它元素的回收利用是有待继续探讨的问题。

参　考　文　献

[1] W.Oelsen, Arch. Eisenhuttenwes. 36 (1965), №12, P.861.
[2] 铁水炉外脱磷脱硫法，日本专利，1976—103431，1976年3月30日登记，1978年3月16日公布。
[3] 平原弘章，凡川雄净，姊崎正治，城田良康：铁与钢，64（1978），S639；65（1979），S215.
[4] 山本里见等，铁与钢，65（1979），S211.
[5] 山本里见等，铁与钢，65（1979），S212.
[6] 井上亮，水渡英昭，铁与钢，65（1979），S217.
[7] 森谷尚雄，铁与钢，63（1977），S622.
[8] 石坂祥，水渡英昭，铁与钢，65（1979），S218.
[9] 水渡英昭、石坂祥、井上亮、高桥爱知，铁与钢，65（1979），P.24.
[10] 井上亮、水渡英昭，铁与钢，65（1979），P.14.
[11] 曹洪文，刘纯厚，张玉清，孔繁芬等，化工冶金，（1980），№2，P.89.
[12] I.Barin, O.kracke, Termochemical properties of inorganic substances (1973).
[13] I.Barin, O.Kracke, Termochemical properties of inorganic substances, Supplement (1977).
[14] 钠盐在铁水脱钒过程中的行为初步试验报告，中国科学院化工冶金研究所。（1973）.
[15] 于淑秋，孟祥胜，陈家镛，化工冶金，（1980），№2，P.40.
[16] 小久保一郎等，铁与钢，65（1979），S213.

（上接第13页）

3. GLca—R_1—R_6球团的水浸球，在用$CaCl_2$浸泡之后，又用冷水将球团冲洗一次。由于$CaCl_2$的再溶流失导致浸泡效果降低，而适宜的$CaCl_2$浸泡液浓度又是影响还原焙烧球团粉化的主要因素。

三、结　　语

1. $CaCl_2$浸泡—直接还原法处理浸后球团的还原焙烧过程，除了一般回转窑还原所具有的冶金物化反应外，还带有一定程度的氯化焙烧性质，氯化气氛的大小决定于$CaCl_2$浸泡液的浓度、焙烧温度和炉内的还原性气氛。

2. $CaCl_2$作为脱碱剂，不论是直接加入高炉还是配入烧结混合料中，或采用$CaCl_2$浸泡—直接还原法处理浸后球团，均可达到较高的碱金属脱除率。

参考文献（略）