从攀枝花各种含钒物料中综合回收钒的试验途径探讨

闻 诗 祖

（攀枝花钢铁研究院）

以攀枝花铁精矿为原料，从高炉现流程及各新流程的不同工艺阶段得到六种含钒物料。通过这些含钒物料提钒工序的各项技术经济指标的比较，应采用火法富集方法首先制取高钒物料，以综合回收有价金属钒，降低提钒成本。在研究适于工业化新流程的同时，应重视现流程的革新改造。

（一）前 言

我国首先采用高炉雾化吹钒流程（即现流程）冶炼高钛型钒钛磁铁矿，成功地回收了铁及部分钒。

为了有效地综合回收攀西钒钛磁铁矿中铁、钒、钛资源，国内许多单位正在试验一些新的冶炼方法（即新流程），旨在克服现流程中钒回收率较低、钛被丢弃的缺点。试验中，以煤代替焦炭，从而改变了能源结构。目前，各新流程还未应用于工业生产。

从铁精矿中提取钒，在攀枝花高炉现流程和新流程中仅居第二位，但在钒、钛等有价元素综合回收中，经济意义是不可忽视的。因而，对于除现流程以外的其它流程，提钒技术的经济性将在一定程度上决定着该流程是否优于高炉现流程。

经过多年的试验与探索，和树桐及朴昌林在《钢铁钒钛》已先后发表了有关钒钛磁铁矿提钒途径的文章〔1、2〕。现仅对几种含钒物料制取V_2O_5工艺的经济及技术指标进行探讨比较，从而阐述综合回收铁、钒、钛资源的可行性。

（二）含钒物料提钒工艺技术经济指标

以攀枝花铁精矿为原料，从高炉现流程、高炉改进试验流程以及各新流程的不同工艺阶段可获得六种含钒物料，其化学成分列于表1。

1.原料来源

（1）高钒渣（V_2O_5 30—40%）

将含钒铁水不经吹钒，直接在碱性氧气转炉内按照一般碱性单渣方法炼钢，然后将含钒的钢渣返回小型高炉富集，提炼

2.现行浸出方式不能加大附加剂用量，也就达不到一次焙烧的目的。欲提高附加剂配比，除应考虑改变浸出方式外，还必须与废水的回收处理一并加以考虑。

参 考 文 献

〔1〕图拉黑色冶金厂新法生产钒的效果，国外钒钛，1979，第十辑.
〔2〕西德电冶金公司GFE资料.
〔3〕奥地利Treibch厂资料.

攀枝花各种含钒物料化学成分　　表 1

物料来源 \ 化学成份 %	V_2O_5	TiO_2	TFe	FeO	MFe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	P	S	Na_2O
单一返回工艺（高钒渣）	37.90	4.53	31.40	/	6.25	16.95	/	0.33	0.28	5.52	1.75	0.153	0.044	/
攀枝花（雾化钒渣）	15—19	9.7—10.0	43.19	36.5—40.0	10—15	22—23.7	/	0.5	1.0	2.7—3.5	1.3—1.7	0.02	/	/
攀枝花（钢渣）	4.06	3.99	13.68	/	/	7.45	2.50	45.66	7.47	1.76	0.04	0.29	/	/
后提钒新流程（熔分渣）	2.12	44.19	12.99	9.2	2.68	12.97	12.34	1.99	9.38	1.19	/	0.017	0.036	/
先提钒新流程（攀枝花铁精矿）	0.54	13.95	57.70	25.99	/	1.34	2.55	0.17	1.80	0.52	0.004	0.01	/	/
含钒铁水钠化处理工艺（钠化钒渣）	15.14	~4.0	4.10	0.71	0.33	11.10	~3.0	~0.6	~7.0	/	0.015	1.80	3.19	48.9

出含钒 2 —3 %的高钒生铁，将此高钒铁水再兑入氧气转炉内吹炼，得到含V_2O_5达30—40%的高钒渣[3]。

（2）钒渣（V_2O_5 15—19%）

攀钢含钒铁水经雾化提钒后制得的钒渣。

（3）钢渣（V_2O_5 4 — 8 %）

攀钢含钒铁水直接炼钢后的钢渣，其中含钙很高（CaO45—60%）。因而，用传统的水法工艺提取其中的钒是无效的，一般大量弃置。成都科技大学、峨嵋、南京铁合金厂曾采用加入碳酸钠氧化焙烧、碳酸化浸出的提钒工艺取得了较好的成果[4]。

（4）熔化分离渣（V_2O_5 2.2%）

攀枝花铁精矿经直接还原、电炉熔化分离后，铁精矿中几乎全部钛和93%的钒富集到渣中[5]。此工艺简称后提钒新流程。

（5）含钒铁精矿（V_2O_5 0.54%）

以含钒铁精矿为原料，经链篦机回转窑钠化焙烧、水浸提钒；水浸后球团经直接还原、电炉熔化分离、铁水电炉炼钢。渣则作为制取钛白的原料。此工艺简称先提钒新流程[6]。

（6）钠化钒渣（V_2O_5 15%）

应用碳酸钠吹氧法，预处理含钒铁水所得的渣。这种方法不仅能去除含钒铁水中的磷、硫杂质，而且还可将钒富集在渣中[7]。

2.高品位的钒渣是水法提钒最佳原料

从六种含钒物料中可以制取高纯钒制品，各项技术经济指标列于表 2 。由表 2 所列数据，可将高炉现流程和先提钒、后提钒等流程的水法提钒部分比较如下：

（1）从钒渣中提钒，其原料消耗为11.5t/tV_2O_5，处理量仅是先提钒流程的 5 %。钒渣的焙烧温度是850℃，比先提钒流程低400℃，因而大大节省了燃料，重油消耗仅为先提钒流程的8.3%。

（2）从钒渣中提钒，钠盐消耗为1.83t/tV_2O_5，是先提钒流程的16%。其辅助材料的消耗仅占总成本的3.5%，这比钢渣提钒少11.98%，比从熔分渣和铁精矿中提钒则少得多。这说明，随含钒物料中钒

各含钒物料技术指标及生产1tV_2O_5的成本核算 表2

项目 \ 物料类别	单渣返回（高钒渣）	锦州铁合金厂（钒渣）	南京铁合金厂（钢渣）	攀研院（熔分渣）	北京矿冶研究总院（含钒铁精矿）	钠化钒渣 碳酸化法	钠化钒渣 钙盐沉淀法
原料 原料含V_2O_5，%	37.90	15—19	4	2.2	0.54	15	15
原料 原料耗量，t	2.8	（以$V_2O_5$10%计）11.5	41	56	231	7.4	7.7
原料 原料消耗占总成本，%		70.81	34.16				
钠盐添加量，%	Na_2CO_3 23 NaCl 12	Na_2CO_3 11—15 NaCl 5—7	Na_2CO_3 18	Na_2CO_3 18	Na_2SO_4 5—6		
辅助材料消耗 Na_2CO_3，t	0.64	0.99	7.38	10		4.19—5.88	3.9
辅助材料消耗 Na_2SO_4，t					11.5—13.8		
辅助材料消耗 NaCl，t	0.34	0.84					
辅助材料消耗 添加剂总量，t	0.98	1.83	7.38	10	11.5—13.9	4.19—5.88	3.9
辅助材料消耗 H_2SO_4，t		0.579	2.80	1.2	1.78	HCl 0.4—0.7	0.537
辅助材料消耗 $(NH_4)_2SO_4$，t		0.704		0.5	0.5		0.5
辅助材料消耗 NH_4Cl，t	$NH_3/V=1.7$					2.7—4.73	
辅助材料消耗 $Al_2(SO_4)_3$，t	$Al/Si=0.55$			0.5	0.5	0.03—0.84	0.12—0.16
辅助材料消耗 $CaCl_2$，t						0.5—0.63	0.07
辅助材料消耗 CaO，t							4
辅助材料消耗 CO_2(12—20%)，m^3			23189			>23189	>23189
材料消耗占总成本，%		3.14—3.5	15.48				
动力消耗 焙烧温度，℃	800	850	1100	1130	1250—1280	不焙烧	不焙烧
动力消耗 重油，t		2.5	12.72		29.1—32.8	不需要	不需要
动力消耗 水，t		580	1400				
动力消耗 电，度		2000	7711		"		
动力消耗 蒸汽，t		43					
动力消耗占总成本，%		2.6—2.9	14.53				
车间和企业管理费用占总成本，%		20	21.5				
V_2O_5品位，%	>99	>98	86	>98	>98	>98	>98
V_2O_5成本，元		18500	17000				
回收率 钒转浸率，%	95		78	83	86—91	96—98	96—98
回收率 沉钒率，%	98		95	97	98—99	98	98
回收率 钒总回收率，%	93	87	68.28(实收率：58)	80.5	80	90	87
规模	实验室小试	工业	半工业	扩大试验	中间工厂试验	实验室小试	实验室小试
资料来源	〔8〕	（2）及有关会议资料	〔4〕	〔5〕	〔6〕	（9）及攀钢钢研所有关会议资料	〔9〕

量的增加，水法提钒时的加工费用（除原料费以外的其它辅助成本）随之减少。

（3）各个工艺流程都经氧化钠化焙烧—水浸—净化—铵盐沉淀制取高纯钒，但回收率是有差异的。从钒渣中提钒，回收率是87%（工业生产），先提钒流程是80%，后提钒流程也是80%。

综上所述，在水法提钒过程中，选用通过火法富集方法制得含钒较高（V_2O_5 20%）的物料作为提钒原料，等量的产品通过流程的物流量少，焙烧温度低，动力和辅助材料消耗少，因而生产费用相应就较低。又因净化工序简单，钒的回收率必然增高，水法提钒的成本亦低，制成的高纯钒（V_2O_5＞98%）进入国际市场就有很大的竞争力。显而易见，采用火法富集的方法，为水法提钒提供高品位的钒渣作为原料是经济的。在此应该指出，水法提钒原料的制备成本将直接影响各新流程的生命力。从表 2 可以看出，锦州铁合金厂钒渣的费用占总成本的70.8%，而钢渣的费用仅为34%，这是因为钒渣的价格大于钢渣之故。用户认为：按钒渣的实际成本计，其价格应大幅度下降，以使生产V_2O_5的成本接近国际市场的水平。当然钒渣成本的确定不属本文讨论范围，但这势必为新流程的拟定增加一个新的问题，即在火法富集钒时，必须采用尽量降低含钒物料制备成本的富集手段。

（三）对新流程的认识

（1）就先提钒新流程而言，含钒铁精矿经过氧化焙烧、水法提钒，制得高品位V_2O_5。然后，水浸球团经回转窑直接还原，在弱还原气氛下，铁、钛熔化分离，得到物相为黑钛石结构的钛渣。因渣中钛的酸熔性高，可作为制取钛白的原料。该流程综合回收了铁、钒、钛，从铁精矿到产品V_2O_5，钒的收率达80%；而在高炉现流程中，钒的收率比先提钒新流程低15—20%，因而该新流程具有一定的优越性。但在五种含钒物料（除钠化钒渣外）中，其通过流程的物流量最大，需要庞大的设备，钠盐的消耗大，而且用油作燃料，焙烧温度高，能耗很大，因此不能和大钢铁企业相适应。这是此流程最大的缺点。

（2）对于后提钒新流程，采用褐煤作还原剂，改变了能源结构，且由于还原时，钠盐未进入回转窑，不会发生结窑现象，窑的运转正常。经电炉熔化后，几乎所有的钛和93%的钒都进入渣中，作为提取钒、钛的原料。此渣类似于高钛渣，70—80%的黑钛石固溶体存在于渣中，是含钒、钛的主要物相。若用硫酸直接酸溶，钛酸解率是85—90%，钒酸解率为85%。

当此渣经钠化氧化焙烧、水浸、沉钒等工序制得V_2O_5，钒的收率为81%（从熔分渣至产品V_2O_5）；渣中钒、钛的富集比达3—3.5。用此渣提钒时，虽处理量是先提钒流程的1/4，但还远远超过雾化钒渣提钒的处理量。水浸提钒后的渣主要是铁板钛矿、铝板钛矿、镁板钛矿固溶体组成的假板钛矿，还有少量的金红石，而铁为赤铁矿。这种渣酸溶时，钛酸解率降低。因此，可以认为，此渣并不是理想的提钛原料。为了提高钛酸解率，须改变钛渣的结构。在温度1150—1200℃下，经过三小时还原焙烧，使钛渣恢复黑钛石结构，钛酸解率可达90%。四川省冶金研究所对于竖炉还原磁选分离渣曾采用类似的工艺流程，得出了同样的结论[10]。但将此工艺应用于工业生产，还有一段距离，尚需做大量的试验研究工作。

对于这二个新流程，尽管做了大量的

工作，但综观技术经济成本和能源消耗，与现流程相比，尚无一个更趋完善的工艺流程。

（四）应重视现流程的技术改造

攀枝花钒钛磁铁矿采用高炉生产含钒生铁，解决了以高钛型炉渣大规模的生产问题。其炼铁成本低，产量高，由于吹炼成钒渣（$V_2O_5$18%），使水法提钒成本较低，因此，在相当长时期内可作为冶炼钒钛矿的主要方法。但其吹钒率低，从原矿到钒产品，总的钒收率较低。因此，目前对现流程的技术改造是极其重要的。近几年来，单渣返回试验流程[3]以及铁水钠化预处理和钠化钒渣提钒试验都有很大的进展。

用碳酸钠处理攀钢含钒铁水工艺，含钒铁水在脱钒的同时，硫、磷、硅等杂质也一并脱除而转入渣中，所得到的低磷、硫半钢是炼钢的优质原料，可简化炼钢操作，实现无渣（或少渣）炼钢[7]。得到的含钒钠化渣，钒的转化率极高（>98%），因而可以不经回转窑氧化钠化焙烧而直接水浸，浸出率为：V_2O_5 96.80%；P 89.80%；SiO_2 63.40%；S 16.40%；Na_2O 91.1%。浸出液中Na_2O≥65g/l；SiO_2 3g/l；P≥2g/l。与雾化钒渣浸出液相比，分别高出1；3；70倍。另外，由于S^{2-}的存在，使浸出液中含有40%左右的低价钒，这在雾化钒渣提钒中是最难于出现的[11]。由于浸出液成分复杂，与通常水法提钒工序相比，需增加低价钒氧化工序，同时也增加了除磷、硅等杂质的难度。另外，在铁水钠化时，碳酸钠消耗较大（约9tNa_2CO_3/tV_2O_5），因此钠盐的回收就成为该工艺流程中的一个重要工序。

国内各家经过反复试验与探索，对于从钠化渣中提钒的水法流程，较有希望的是碳酸化法（浸出—碳酸化回收钠—净化—弱碱性铵盐沉钒）以及钙盐沉淀法（浸出—钙盐沉淀分离并回收钠盐—钒酸钙沉淀碳酸化浸出—净化—铵盐沉钒）。这两种方法均能制取高纯V_2O_5（见表2），而45—70%的钠盐可加以回收。由目前试验情况可知，化工材料的消耗将大于雾化渣水法提钒。如以钠盐回收为45—70%计，需4.19—5.88tNa_2CO_3/tV_2O_5；如钠盐回收以80%计，则耗碳酸钠3.52t/tV_2O_5。工艺流程不仅在火法，尤其在水法提钒方面仍需做大量试验，提高技术经济指标。由于用钠化钒渣作为提钒原料可省去钠化焙烧工序，因此，应努力使钠化钒渣水法提钒的成本消耗接近雾化渣水法提钒。铁水钠化预处理可为炼钢提供低磷、硫半钢，对简化炼钢工艺带来益处，因而整个钠化处理含钒铁水工艺是有一定前途的。

（五）结　语

可以认为：

1.为了降低提钒成本，钒应走富集道路。雾化钒渣是较理想的提钒物料。应重视现流程的改造，提高含钒生铁吹钒率和氧化率，进一步完善钒的生产工艺；在钒的生产面向国际市场的同时，应努力扩大国内含钒新钢种的应用，提高钢的质量。

2.钠化钒渣作为提钒物料，还有待进一步试验，使水法工艺完善、合理。在以提高钒收率为主的前提下，力争使钠盐回收率达80%以上，从而降低提钒成本，使其接近钒渣提钒的经济效益。含钒铁水预处理脱除钒、磷、硫—半钢无渣炼钢—钠

化钒渣直接水浸提钒新工艺，可以沿用现有设备，缩短流程，强化冶炼，降低能耗。其与单渣返回流程一样，对于不断完善钒钛磁铁矿高炉、转炉冶炼工艺具有十分重要的意义。

3.对于新流程，要进行多种方案的比较，不仅要提高钒的收率和综合回收钛，而且还要对能源结构、能耗以及生产规模诸因素进行综合研究。目前正在研究的以褐煤（还原剂）为主的球团直接还原—渣铁熔化分离—炼钢及炉外精炼—电炉渣还原—将钒渣和钛渣加工成钒制品和钛制品的工艺流程方案，使钒得到富集，并在弱还原气氛下制得酸溶性好的钛渣，从而使西南地区丰富的褐煤和水力资源得到利用。当然该流程对于攀枝花矿综合回收铁、钒、钛的技术可行性及经济合理性还需进一步试验验证。

参考文献

〔1〕和树桐，钢铁钒钛，2—3（1980），111.
〔2〕朴昌林，钢铁钒钛，3（1982），95.
〔3〕攀枝花钢铁研究院、科学院化工冶金研究所等，单渣返回流程研究总报告，1981.3.
〔4〕南京铁合金厂、成都科技大学等，攀钢含钒钢渣粉料焙烧碳酸化浸出提钒工业试验报告，1979.4.
〔5〕攀枝花钢铁研究院、成都钢铁厂、重庆钢铁设计研究院，熔化分离渣水法提钒扩大试验报告，1980.1.
〔6〕北京矿冶研究总院，太和钒钛铁精矿冶炼新工艺（第二次中间试验研究报告），1981.2.
〔7〕攀枝花钢铁研究院、中国科学院化工冶金研究所，用碳酸钠吹氧法预处理含钒铁水半钢氧气底吹转炉无渣炼钢半工业性联动试验，1982.3.
〔8〕攀钢钢研所，高钒渣提取V_2O_5探索性试验报告，1981.3.
〔9〕攀枝花钢铁研究院，从含钒钠化渣综合回收钒钠试验工作汇报，1982，10.
〔10〕宁志刚、陈维全，四川冶金（增刊），1980.12.
〔11〕攀枝花钢铁研究院，从含钒钠化渣制取高品位V_2O_5，1982.3.