

國外鈮鈦

(第十四輯)

科学技术文献出版社重庆分社

《国外钒钛》1981年征求订户

本刊是一本介绍国外钒和钛的科学技术和发展动态的综合性杂志。其宗旨是为我国钒钛资源的开发利用服务，为提高钒钛产品质量和降低成本服务，为研制新的钒钛合金和化合物服务，为扩大钒钛产品的应用服务，为实现我国钒钛科研和生产的现代化服务，为我国钒钛产品出口服务。

本刊内容涉及：国外钒钛资源、采选矿、矿物综合利用、钒钛共生元素的分离提取、冶炼精制、废副产物的处理和回收、环境保护和劳动安全；钒渣、钒化合物、钒合金和钛渣、富钛料、人造金红石、四氯化钛、钛白、海绵钛、钛化合物和钛合金等中间产品和深度加工产品的生产技术、加工工艺、质量管理、分析检验和应用领域；有关钒钛的工业发展、市场状况、技术经济评述和远景预测等。每期附有文摘、题

录100余条。

本刊的努力方向是使读者以较少的时间和精力，及时地了解国外钒钛领域的重大科学技术成就、发展趋势和市场变化等情况。

本刊于1972年正式创刊，不定期出版；今年出到第十五辑。1981年起，将革新版面，扩充内容，提高质量，增加刊期，交邮局公开发行；刊号62—116，双月刊，逢双月25日出版，每期12万字，定价0.50元。请及时到当地邮局预订。

欢迎订阅！欢迎投稿！欢迎国内外厂商在本刊登载商业广告！

本刊地址：四川省重庆市市中区胜利路91号，邮政编码630013；中国科技情报研究所重庆分所（或重庆2104信箱）《国外钒钛》编辑部。

国外钒钛（第十四辑）

中国科学技术情报研究所重庆分所	编辑
科学技术文献出版社重庆分社	出版
重庆市市中区胜利路91号	
四川省新华书店重庆发行所	发行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：6.75 字数：17万
1980年10月第1版 1980年10月第1次印刷
科技新书目：176—130 印数：1500

书号：15176·433

定价：0.75元

目 录

从钛磁铁矿提取五氧化二钒	(1)
从含钒的钛磁铁矿中提取高纯度 V_2O_5 形态的钒	(10)
钒在溶液中的状况	(14)
过饱和钒酸盐溶液的水解作用	(26)
铌、钒氧化物的碳热还原	(31)
从脱硫废催化剂中回收有价金属的方法	(35)
从碳热还原法生产的 V_2C 阳极提取钒	(40)
在脉动吹氧的转炉中精炼含钒铁水	(49)
由加拿大阿萨巴斯卡油沙焦和焦炭中浸出钒及其它金属	(48)
钒工业评述	(54)
钛工业评述	(56)
关于生产钛原料的工艺	(60)
含钛原料的富集方法	(62)
处理钛铁矿的方法	(64)
使盐酸浸出液再循环的富集钛铁矿法	(65)
氯-空气混合物中氯的浓度对氯化 and 冷凝的工艺参数的影响	(68)
用氯化法制得的二氧化钛的表面变性法	(72)
从水解酸中提取钛	(74)
由羟基氧化物电化学制取钛	(76)
钛粉的电阻烧结	(79)
曼彻斯特矿区和选厂投产提高了美国钛铁矿的产量	(85)
部分水解的聚丙烯酰胺在二氧化钛上的吸附	(99)
钛铁矿砂矿选矿尾矿利用的效果	(96)
钛锆砂矿选矿产品中有用矿物含量的测定	(98)
钛磁铁矿砂矿中有用矿物的综合回收	(99)
Encaabba钛-锆选厂一期工程投产	(102)
关于利用钛-镁企业的废盐酸处理稀土矿物原料的问题	(103)
从 $FeCl_3$ 中回收 Cl_2 和 Fe_2O_3	(106)
杂质对 $HCl-H_2O-MgCl_2$ 系液-汽平衡的影响	(107)

从钛磁铁矿提取五氧化二钒

(西德) Hubert Bings, Roland Thome

本文介绍了各种工艺方法的发展概况。论证和讨论了著名工艺的差别。在这些工艺方法中,以矿石在循环操作的链篦机-回转窑内分解的方法为最好。这种工艺方法的另一个优点是在获得高的钒回收率下能够处理含硅酸盐的钛磁铁矿。

第一部分

1. 提取五氧化二钒的原料

现在含钒的矿石矿物有科罗拉多的砂岩构造,芬兰和澳大利亚的磁铁矿,特别是南非比勒陀利亚东北的布什维尔德杂岩的大钛磁铁矿床取得了重要地位。这些矿物的钒含量在0.6%和1%之间。

布什维尔德杂岩的储量估计为120万吨[1],但在罗森卡尔地区,可开采的含钒矿脉的 V_2O_5 总量约为120万吨[2]。

处理“科罗拉多砂岩”首先是提取钒,第二步,钒方作为副产品分出。

从钛磁铁矿生产钢和富钒渣的方法,多年以前已在苏联和南非实现了,但近年来才把兴趣转移到将钛磁铁矿采用火法加碱分解、浸出,直接得到 V_2O_5 。

1955年芬兰奥坦马基建设了一批从磁铁矿提取五氧化二钒的工厂,最初原生产能力为每年600吨 V_2O_5 [3]。现在 V_2O_5 的年生产能力约为2000吨。

芬兰法的重要阶段为:

- 一原矿富集为磁铁矿精矿
- 一加碱球团矿在竖炉中氧化焙烧
- 一焙烧球团的浸出工艺
- 一钒以聚钒酸形式从稀溶液中析出
- 一残液在废水净化设备中处理。

已经发现,因 TiO_2 、 SiO_2 、 CaO 和 MgO 等干扰杂质的副作用,不但严重提高了碱盐

的消耗,而且降低钒的回收率[4]。同钒渣法比较,由于此法分解碱盐消耗相当高,矿石钒含量低(从0.6%到1%),物料流量大,以及与此有关的投资成本高,这种评论是可以理解的。同钒渣法一样,该生产钒法的主要优点,是同铁和钢的生产无关,因而促使西德联合铝公司进一步发展从钛磁铁矿直接提取钒。

考虑到今后生产设备的地点,如实验用布什维尔德杂岩矿石,该矿的成分与奥坦马基精矿本质不同(表1)。就有关最佳浸出率和回收率而言,研究扩大到溶解设备的选择,并发展了循环法排除废水问题和降低碱盐的消耗。

钛磁铁矿成分(%) 表1

	南非布什维尔德 矿石	芬兰奥坦马基 精矿
V	0.92	0.65
Fe	55.6	69.5
TiO_2	12.7	1.8
SiO_2	2.2	0.5

在模拟试验中,在氧化气氛及火法碱分解的条件下,用隧道炉和回转窑研究了矿石的湿法热分解。在工艺方法上,以链篦机回转窑为最好。对于循环技术,选定了浓硫酸钠溶液。

2. 试验的实施和结果

2.1. 湿法热分解

甚至在温度250℃和氧化性条件下,从

钽铌铁矿在1000毫升溶剂的实验压煮器中的湿法热分解 表2

每1000毫升水的矿 石用量 克	每1000毫升水的溶 剂用量 克	溶剂	浸出条件 温度 ℃	时间 分	每1000毫升水氧化 剂用量 克	V的 回收 率 %
200	200	NaOH	250	15	—	4.5
200	200	NaOH	250	15	10 Na ₂ O	6.7
200	200	NaOH	250	15	20 KMnO ₄	4.5
100	200	NaOH	250	120	—	7.9
100	200	NaOH	250	120	20 Na ₂ O	11.2
100	220	Na ₂ SO ₄	290	15	—	4.5
100	220	Na ₂ SO ₄	290	15	20 Na ₂ O	7.8
100	220	Na ₂ SO ₄	250	120	—	11.2
100	220	Na ₂ SO ₄	250	120	20 Na ₂ O	18.0
100	350	Na ₂ SO ₄	250	120	20 Na ₂ O	20.2

在给定的浸出温度下，给定时间是净停留时间。实验时加热和冷却总计每次20分钟。

矿石提取钒的最大回收率也仅20%（表2）。

2.2. 火法分解

2.2.1. 分解盐的选择

在盐锅中，除了用天然矿床的硫酸钠以外，还用南非的钠盐和钾盐混合的硫酸钠盐。搞清楚了不同焙烧气氛的火法分解条件下，盐成分对分解率的影响。试验是将1厘米长的方团块在管式电炉中进行的。正如表3示出的结果所表明，焙烧温度为1200℃，焙烧时间为120分钟，钒的分解率达到93%左右。对一般认为分解必定在氧化气氛中无条件实现一点尚未证实。还不能确定伴随的杂质化合物对分解过程的消极影响。因此希望用天然硫酸钠。并且就所得再循环废水的测定而言，在过程中落入废水的钒沉淀是有影响的。

2.2.2. 多膛炉

该法可不考虑，因为根据经验，在碱烧结束时炉中会发生严重的粘结，而必需的高分解温度极难达到。此外，疏松矿石-硫酸钠装料的焙烧，会以固态反应为主，不能期望高的回收率，而且在分解过程中废水循环也因

在不同焙烧气氛下矿石-碱盐混合物的分解 表3

分解盐用量 克/100克钽铌铁矿	焙烧条件 温度 ℃	时间 分	钒的回收率 焙烧气氛为 空气流 %	N ₂ -SO ₂ 气流 %
5.15克 Na ₂ CO ₃	1200	120	96	93
6.67克 K ₂ CO ₃	1200	120	95	94
6.87克 Na ₂ SO ₄	1200	120	96	93
6.10克 Na ₂ SO ₃	1200	120	95	91

难。

2.2.3. 隧道炉

在实验室和扩大性试验中，将矿粉和硫酸钠混合造块（25厘米×12厘米×6厘米），在温度约为1200℃时进行焙烧。图1表示硫酸钠添加量与焙烧时间对分解回收率的影响。图中所示的焙烧时间是在给定温度下的净停留时间。加热和冷却阶段的时间未考虑。在1200℃温度下，硫酸钠含量为12%，焙烧时间超过三小时，得到的回收率大于90%。

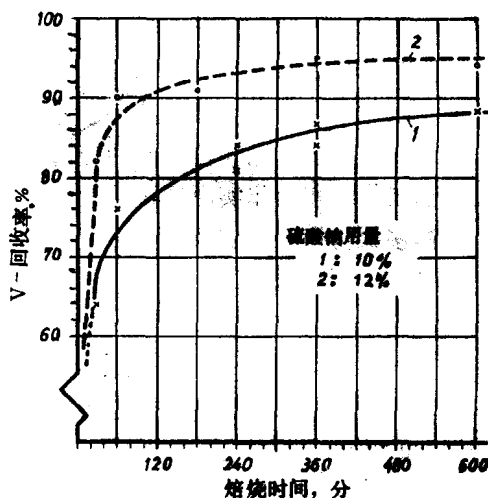


图1 在1200℃的实验马弗炉中矿石-硫酸钠混合团块的焙烧

该法的主要困难在造块工艺。为了胜任在装置车上的负荷，抗压强度要相当高，建议用亚硫酸盐废液作粘结剂及在1000公斤/厘米²左右的压力下造块。如果考虑到每1吨V₂O₅约需要80吨矿石，那么对于研磨强硬

的矿石，它的成本是一个不可低估的因素。在加料仓和模压阴模中，湿矿石-硫酸钠混合物的粘附危险，使该法额外增加了困难。由于生料块存放的时间长，硫酸钠会变成芒硝，从而使团块的组织松散。因此，对隧道炉法不作进一步考虑。

2.2.4. 造球和焙烧

半工业试验证明，纯矿石在磨细度30% >90微米时，粒化最佳。对于炉子无故障出料，球团的机械性质起着决定性的作用。表4示出球团强度与颗粒细度的关系。

对纯矿石造球找到的结果，未列入矿石-硫酸钠混合反应料中。对88%矿石和12%硫酸钠混合物加水造球，以及对生球、干燥

钛磁铁矿球团强度的研究 表4			
矿石 >90微米, %	粒度 厘米 ² /克	强度 公斤/球团	度 落下次数 ¹
1.0	3100	1	2
2.4	3000	1.9	2
10.1	2300	2.8	4
30.5	1750	8.4	7
50.7		无球团	

¹⁾ 从50厘米高坠落直到球团破坏的次数

矿石-Na ₂ SO ₄ 混合料球团的强度研究 表5						
矿石的比表面 积, 厘米 ² /克	细 度		球 团 强 度			球团预处理
	矿石	混料	公斤/球	磨损 ¹ , %	落下次数 ² 强度 ³	
3020	1.4	6.6	3.6	5.3	5	生
2280	12.1	17.3	2.8	1.6	11	
1820	30.5	35.7	2.5	0.5	2	
	50.2	55.7		无球		干燥
3020	1.4	6.6	2.3	1.2	2 (0.5)	
2280	12.1	17.3	5.4	2.7	8 (1.0)	
1820	30.5	35.7	5.1	0.2	0 (0.5)	预煅烧
3020	1.4	6.6	33	0.6	10 (2.0)	
2280	12.1	17.3	39	1.5	10 (2.0)	
1820	30.5	35.7	30	0.5	9 (2.0)	

1. 100克球团在滚筒筛(100毫米 ϕ , 225毫米长和机宽1.2毫米)以1转/秒的速度旋转10分钟。2. 从45厘米高下落，直到球团破碎的次数。3. 10个球团自由下落到铁板上。括号()前的数字为未破碎的球数，括号()中的数字为下落高度。

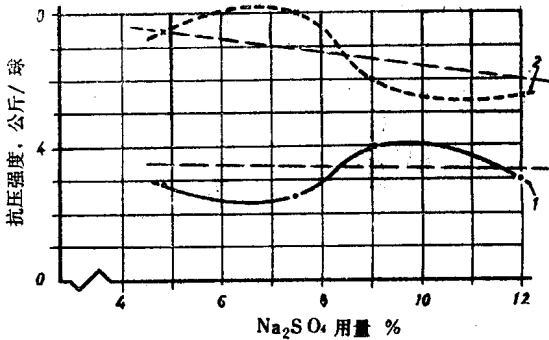


图2 矿石-硫酸钠球团的抗压强度与Na₂SO₄含量的关系
1 = 生球团
2 = 在105℃下干燥的球团

球和焙烧球(10到12毫米 ϕ)的强度进行了研究。从表5可以看出，当混合料的粒度大于90微米的占15%时，球团矿强度最好。同时，用粒度为15% >90微米、47% <32微米的矿粉与粒度为60% <90微米、添加不同含量的硫酸钠混合造球，研究不同硫酸钠含量对球团机械性能的影响，其结果如图2所示。在研究范围内硫酸钠加入量对生球和干球团的抗压强度仅有不大的影响。相反，当硫酸钠含量低时，还能改善干球的抗磨强度(图3)。

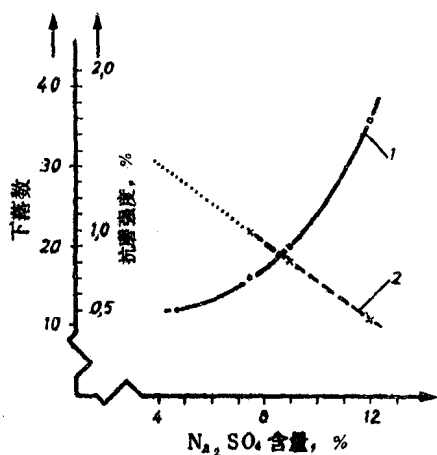


图3 干球抗磨强度和落下次数同硫酸钠含量的关系

矿石粒度: 15% > 90微米
1 = 磨损 2 = 落下次数

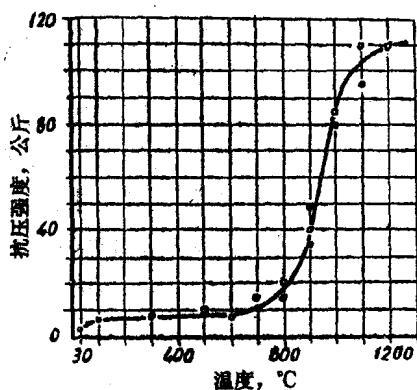


图4 矿石-硫酸钠球团的硬化曲线

矿石粒度 1.5% > 90微米
 Na_2SO_4 含量 7.5%

在 800°C 预焙烧球的抗压强度, 反而随着硫酸钠含量增高而增大, 从含 4.7% 硫酸钠时球团的 13 公斤几乎成直线上升到含 12% 硫酸钠的 35 公斤。

以矿石粒度 = 1.5% > 90 微米和 7.5% 的硫酸钠为例, 图 4 说明球团硬化演变的特点。硬化曲线清楚地表明, 不但很快通过 30—800°C 范围, 而且在此范围内, 球团的机械负荷要降低到极小值。显然, 实际上对回转窑不必要求长度, 在竖炉中实现则受到限制。解答只能是设置移动炉篦热交换器的回

转窑, 它的作用原理是大家熟悉的, 所以不再描述。

链篦机-回转窑法

在实验焙烧炉中, 找到了混合料球团的分解回收率与下列因素的关系:

- 混合料的粒度
- 焙烧温度和焙烧时间
- 硫酸钠的含量。

炉子加热和取样按图 5 曲线所示的计划进行。由于这种炉子的特殊结构, 它能良好地符合链篦机-回转窑的条件。

当停留时间在 30 分钟以内和硫酸钠含量在 8% 以上时, 分解回收率与混合料颗粒粒度存在明显的关系, 其回收率可达到 98% (表 6)。

在实验室规模长时间的试验中, 已经证实所找到的焙烧分解的结果。在移动炉篦回转窑设备进行了试验, 炉料在窑内的通过量为每小时 100 公斤, 窑温在 1200 到 1350°C 之间。所用矿石的粒度为 1.5 到 3% > 90 微米, 硫酸钠添加量在 5.5% 和 8.5% 之间。就处理钒沉淀的过滤液 (废水) 而言, 大部分硫酸钠是呈浓盐水, 并用于造球。焙烧温度对分解回收率的影响见图 6。

在 1250°C 实验焙烧炉中球团焙烧。回收率同停留时间, 混合料的粒度以及混合料的 Na_2SO_4 含量的关系 表 6

Na_2SO_4 用量 %	混合料 % > 90 微米	在表列停留时间条件下 V 的回收率, 分钟:							
		10	20	30	40	50	60	80	
12	7	98	98	98	98	98	98	98	
	17	92	94	95	95	98			
	36	73	89	94	95	97	97	97	
10	10	89	92	96	96	96	96		
	15	93	93	94	95	96	96		
8	10	90	90	93	95	95	97		
	15	90	92	94	95	95	96		
5	10	88	89	90	93	93	93		
	15	88	89	90	91	91	91		
4	10						84		
2	10						10		

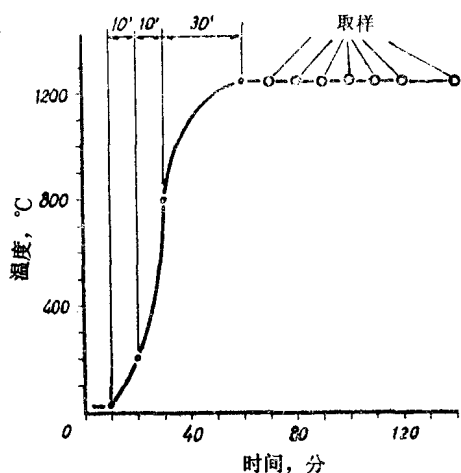


图5 实验焙烧炉的加热曲线

2.3. 焙烧团块的浸出工艺

为了浸出钒酸钠溶液，采用的方法在很大程度上是以焙烧产物的性质为准则的。对于易碎的矿物，建议用湿磨，随后进行悬浮浸出，浓缩以及过滤。同样也适用于过大和带边的团块，例如，同隧道炉分解所产生的

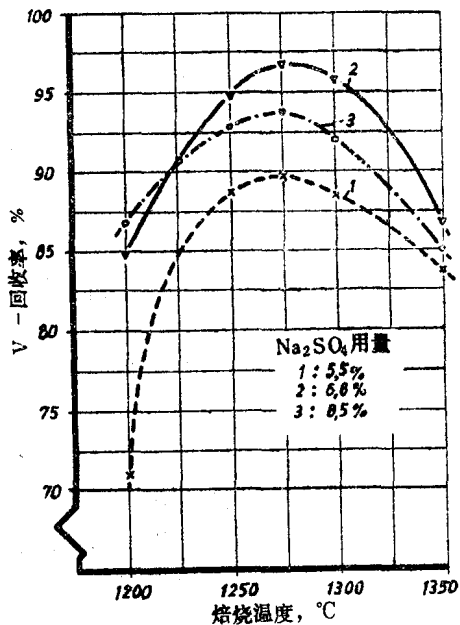


图6 矿石-硫酸钠混合料球团在半工业性链篦机-回转窑中焙烧

在焙烧时间为20分钟时分解回收率同焙烧温度和硫酸钠用量的关系

球团大小和球团孔隙率对浸出速率的影响 (塔浸出70°C)

表7

球团大小 毫米 ϕ	球团孔隙率 体积%	20分钟后的 回收率	6小时
<5	20	77%	95
5—10	20	63%	95
>10	20	46%	95
<5	25	82%	95
5—10	25	69%	95
>10	25	58%	95
<5	28	84%	95
5—10	28	72%	95
>10	28	65%	95

一样。当用含固体1700克/吨的浓悬浮液试验时，浸出回收率为88%，而当用含固体600克/吨的稀悬浮液时，回收率达到>93%。

当焙烧团块的形状为坚固均匀的球团，可在浸出塔中用逆流洗涤法浸出。从表7可以看出，当浸出时间短时，球团大小和球团孔隙率对球团浸出率有强烈的影响。图7示出浸出速率与浸出温度的关系。在125°C加压浸出条件下，时间可明显缩短。

2.4. 循环过程

2.4.1. 去除硅酸盐

在浸出时获得的钒酸钠溶液，还含有游离苛性钠溶液(70到100克/升)。为了回收硫酸钠中的全部碱，建议使钒呈钒酸铵的形

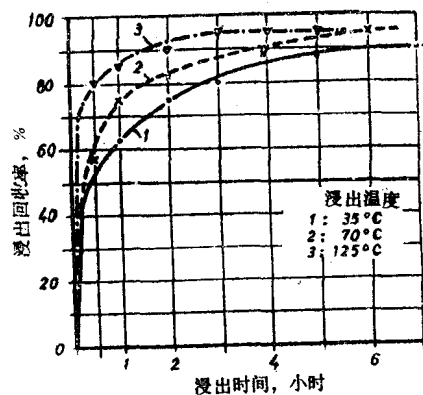


图7 球团浸出 回收率同浸出时间和浸出温度的关系

态沉淀。因此从矿石中溶解的硅酸便随之共同沉淀。为此,在钒酸铵沉淀以前,必须将干扰杂质除去。为此,钒酸盐溶液可用硫酸中和,硅酸盐便和硫酸铝变成钠的硅酸铝沉淀下来并将其滤去。适当的克分子比是每1克分子 SiO_2 为1.2克分子 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。因此,溶液中的游离苛性钠变成硫酸铝。

2.4.2. 钒的析出

钒的析出是用硫酸铵在适当的条件下进行的,这也是为了将与钒结合的钠,在钒酸铵生成的条件下,转变为硫酸钠。从许多次的试验找到,如果钒酸铵通过用多段-脉冲-逆流搅拌器搅拌,可从含硫酸钠400克/升的沉淀液中获得贫碱的产物。当浓浸出液浓缩到含钒在35和75克/升之间时,如对每一克分子五氧化二钒添加1.5克分子 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、pH的范围在7.5和9之间以及温度在25和35℃之间时,则钒酸铵含 Na_2O 将低于0.1%。在固-液分离以后,获得的硫酸钠溶液可直接在焙烧分解中用作造球的添加剂。

第二部分

1974年联合铝公司与德兰士瓦合金公司合资的Wapadskloof钒厂(在南非米德尔堡地区)投入生产。

3. 工艺方法介绍

在比勒陀利亚东北的布什维尔杂岩中,露天开采起源于岩浆的钛磁铁矿,矿块的大小达到700毫米,一般5到200毫米。在未破碎之前,洗去强风化和粘附的围岩(斜长岩辉长岩),洗过的矿石以湿态破碎到0—30毫米粒度。矿石在湿度为3%和5%之间,在三段粉碎干燥装置中磨细,即在一个操作程序中的相应的球磨机室中进行干燥、粗磨和细磨。

磨细包括同硫酸钠的混合和造球工艺。造球添加剂是采用析出钒酸铵的过滤液。同其它的建议相反[4],就球团性质和无尘手工操作而言,“湿磨技术”比“干磨技术”优越。生球直接从无中间层的圆盘输送到链篦机-回

转窑联合装置的移动炉篦上,利用回转窑废气余热干燥,并加热到900℃。在连接的回转窑中,温度在1270℃左右,球团在窑内停留时间为60到110分钟,钒的分解率可达92%以上。

焙烧过的球团在连接着的炉篦热交换器中用空气冷却,将大部分余热作回转窑的二次空气之用。

在大的浸出塔中,焙烧过的球团按逆流原则用热水溶解钒酸钠。塔设有特殊的密封,能在压力下操作。用串联技术,能使塔液富集钒,达到35克/升。由冷却器出来的焙烧球团的出口温度调节所希望的浸出温度,同时最好地利用焙烧的热能。

浸出时产出的所谓“塔液”含 SiO_2 达1克/升,固体含量(球团粉尘)3到7克/升。为此必须除去硅酸盐,并经过滤。除去硅酸盐的工艺,原则上可采用加工处理含硅酸盐矿石的方法。

经过除去硅酸盐的澄清过滤液须在蒸发设备和连接着的真空冷却器中进行富集和冷却。由于浸出液除去了硅酸盐,排除了因成本原因而担忧蒸发设备加热元件的结壳问题。

钒在特殊的搅拌器中呈钒酸铵析出。在特殊选定的条件下,生成粗粒产物,可很好地用离心法分离,它的湿度较低,可很好地经受连接着的干燥和分解过程。过滤液作为循环液返回造球。

湿钒酸铵在具有再氧化带的回转窑中分解为五氧化二钒粉末,接着用一般的方法,在熔化炉熔化为商业上惯用的五氧化二钒。

酸性 SO_2 挥发物在循环铵内中和。

上述工艺方法的简略流程如图8所示。本方法的重点,已按保护法申报或批准。

4. 讨论

包括直到现在为止的著名工艺方法相比较,上述方法可区分为三种主要不同点:

(1) 循环过程的应用

可以提高钒的回收率

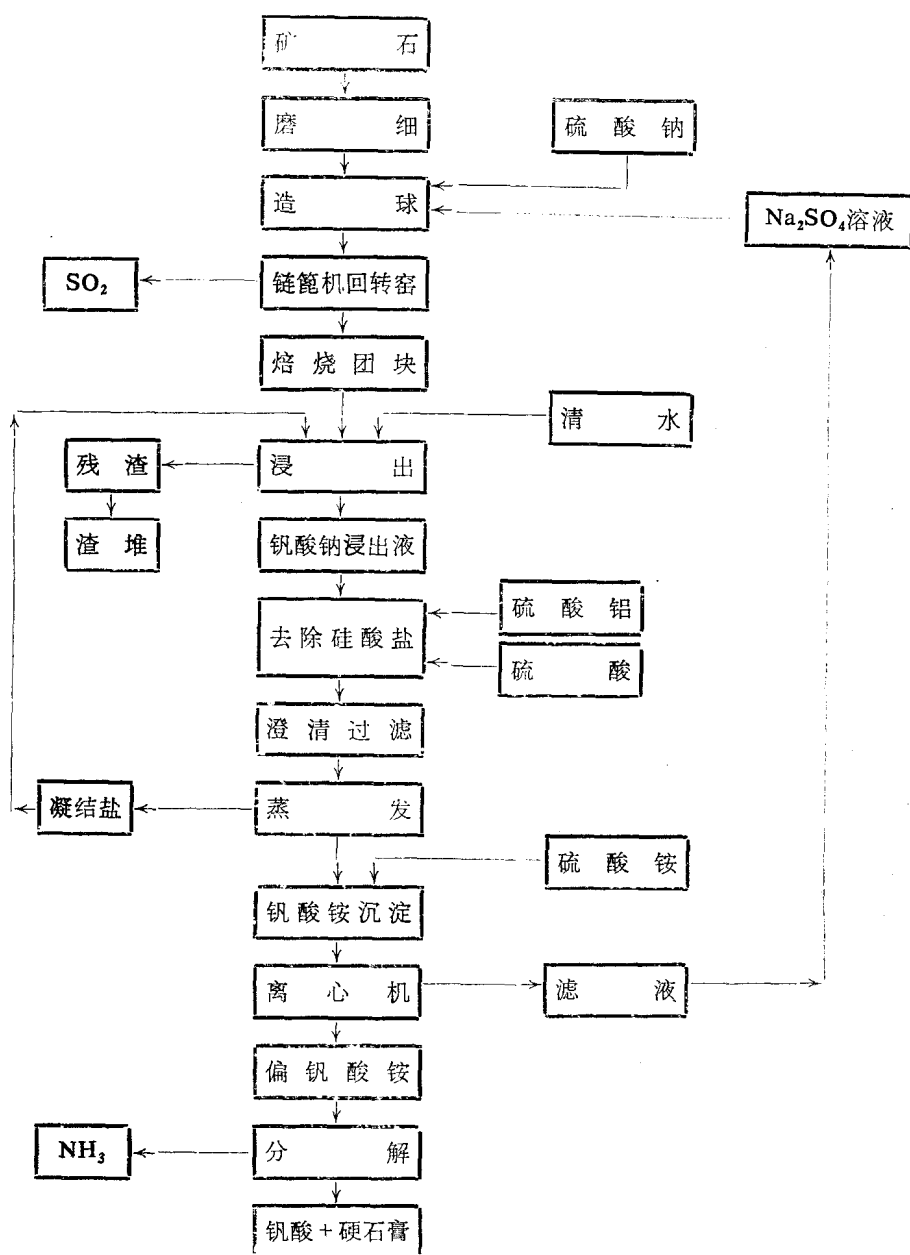


图8 从钛磁铁矿生产五氧化二钒的生产流程

可以回收硫酸钠

可以排除废水问题。

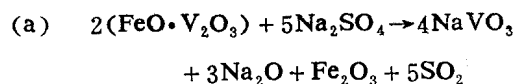
(2) 分解过程是在链篦机回转窑联合设备中焙烧，并且该设备同移动炉篦热交换器相连接，以改善球团性质和回收余热。

(3) 可以处理含硅酸盐矿石。

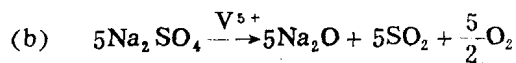
4.1.1. 循环过程

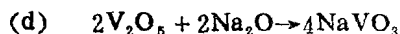
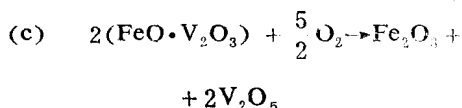
在钛磁铁矿中钒为三价形态 与磁铁矿

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 构成混晶（固溶体）。以硫酸钠进行火法分解的总方程，很可能是：

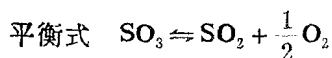


上述总反应可分为下述(b)到(d)三个反应：





根据我们的理解, 反应(b)在650℃以上开始, 随着温度上升, 和 V_2O_5 的含量增高, 速率也增大。



的调整, 随温度上升而向右进行, 并且 V^{5+} 有催化作用。

五价钒的铁矿球团(例如呈钒酸铵或钒酸钠的形态)分解。我们已证明, 当球团在移动炉篦热交换器中硬化时, 按照反应式(b)和(c)的氧化作用, 便已开始。

反应开始后, 在回转窑中实际上进行到矿石完全分解。

钒酸铵沉淀后的废液(过滤液), 视沉淀条件而转移, 含钒量为4到8克/升, 而所含大部分碱则分解为硫酸钠。在焙烧时废液返回过程, 不仅简化了回收方法, 而且额外增加了回收率。图9反映了生产设备的情况, 并且指明了五价钒(废液中呈偏钒酸铵的含量为18克/升, 送去造球)对回收率的影响。设备的生产容量提高, 结合回收昂贵的硫酸钠,

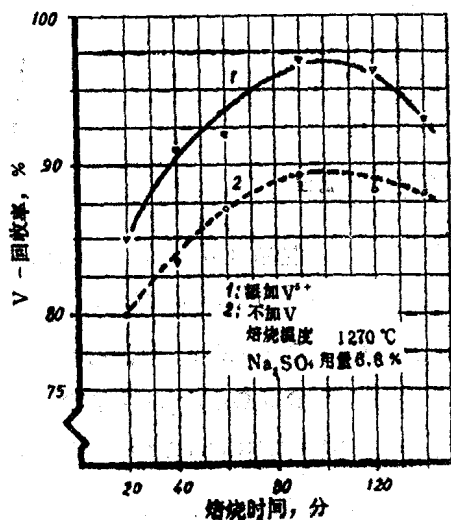


图9 矿石-硫酸钠球团焙烧的生产结果

在经济上对上述方法共同起着决定性的作用。

如不执行循环过程, 钒酸铵沉淀后的过滤液必须排入废水中。通过中和、结晶和干燥回收硫酸钠是很昂贵的。因为母液要定期排出, 从而废水问题不能解决。大家知道, 钒沉淀的终液含有铬是极为常见的。为了使废水中不超过最大的允许浓度, 必须要有昂贵的废水净化设备。

循环过程不允许产生废水。铬酸盐在焙烧过程中分解, 并呈稳定的尖晶石, 随浸出过的球团从过程中排出。这个方法的一个重要特点, 就是在较长的时间内, 浸出液中的铬含量也不增加。

4.2. 分解过程

坚持焙烧温度, 对分解回收率和溶出性起着决定性的作用。

当采用竖炉鼓风时, 根据我们的情报, 由于温度制度不均匀, 以致回收率不能达到92%左右。在燃烧带区域供给热量是很难的。炉料断面上面的平衡温度不能可靠地达到, 因边缘气流速度大而温度也较高[5]。相反, 移动炉篦有利于温度分布, 物料在回转窑中的可靠混合不变, 断面的温度平衡良好。

在热能消耗上, 回转窑的热交换最佳, 同竖炉比较, 移动炉篦预热器-回转窑-移动炉篦冷却器组合的热能消耗绝不会变坏。回转窑的废气温度为115℃, 这在热能上是很有利的。

在焙烧带区域, 碱对焙烧设备耐火材料的腐蚀作用是众所周知的。竖炉中由于高速的气流, 碱在球团床上的分压下降, 并且温度在1200℃以上, 估计碱会明显蒸发。碱在冷层凝结, 并慢慢在焙烧带富集, 引起炉身边缘温度上升, 加速炉衬破坏。

在炉篦热交换器回转窑条件下, 此危险几乎完全排除。在回转窑炉料中高的气流速度, 以及在热室炉篦上不会有灰尘沉积。在废气进入干燥室以前, 烟尘已经析出, 从而可以回收昂贵的碱。而且回转窑开动时已

铺上薄层炉料保护了炉衬,使炉衬不易粘附和受到侵蚀。

球团处理要经历三个危机阶段:干燥-预硬化-焙烧结;

当过于迅速干燥时,危险在于蒸气压力破坏球团;当太缓慢干燥时,干燥带的水蒸气会在冷球团上凝结,从而降低球团的强度。

在预硬化时,磁铁矿开始氧化为红(赤)铁矿。因化合物体积变化,当太迅速预热时球团可能受到严重损害,以致不再能满足焙烧过程的强度。在焙烧过程中希望排除球团中各个矿粒粘结,可是为了避免各个球团互相粘结,温度又要在很窄的范围内进行。

在竖炉操作的条件下,几乎不能按三个分过程处理,而在一段处理中,失败原因可能在于产生耗费大的故障。在热交换器回转窑条件下,每一阶段是单独控制的。在工艺的方法上的优点是在移动炉篦上能理想地控制气流,此处强度还相当低的料床,是在没有机械负荷的条件下均匀加热的。在球团进入回转窑反应空间以前已经硬化。预硬化时球团中生成的气孔,可在回转窑全过程中保持。就球团浸出性来说,球团的孔隙率具有很重要的意义。

当用火法分解含钒物料时,冷却特性对钒回收率的可循环性的影响,是大家知道的。因此冷却器中温度制度的伸缩性是极为有利的。

4.3.含硅酸盐矿石炉料

在上述方法的条件下,矿石中的硅酸盐含量(主要是含 SiO_2 25%的矿石)有很大的影响(图10)。随着焙烧时间增长和焙烧温度升高即有利于碱与硅酸盐化合。在竖炉条件下,焙烧必须极长的时间,最终有利于硅酸钠的形成,使钒的回收率降低。

因此产生了熔剂硫酸钠的效应问题。在温度制度不均匀的竖炉料柱上,会出现部分粘滞,炉况也更不可控制。因此如果用竖炉处理,必须要求特别的选矿和矿石提纯,这是可以理解的。

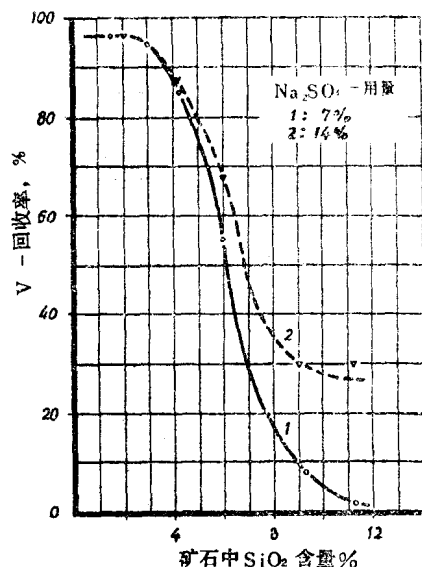


图10 在焙烧分解时钛磁铁矿中 SiO_2 的含量对钒回收率的影响

在回转窑中,通过短时间焙烧,温度制度恒定以及同循环过程结合,即能将含硅酸盐的磁铁矿直接处理获得五氧化二钒。

结 论

在制备五氧化二钒时,南非的布什维尔德大型钛磁铁矿是很重要的。1970年初,联合铝公司(VAW)发展破碎钒磁铁矿及从钒酸盐液中用循环法提取 V_2O_5 。初步实验中试探了氧化湿法冶金和用硫酸钠在隧道窑和回转窑中熔炼法的可能性。循环法避免了水污染问题,且可回收 Na_2SO_4 和提高钒产量。至于达到高效成分转化与高效提取,则以使用回转窑带热交换器较为有利。在实际操作中,转化效率可高于92%。此法的优点在于湿球团在经受机械应力之前就硬化了。球团在变硬前所形成的孔隙仍然保留于焙烧之后,因此改进了浸取的效率。由于能在恒温下短时焙烧和成套循环操作,有可能使用含硅酸盐的磁铁矿作原料。

考 虑 文 献

1. Sommerlate, W., *Erzmetall* 22 (1966) 103—111.
2. S. A. *Mining and Engineering Journal*,

从含钒的钛磁铁矿中提取高 纯度 V_2O_5 形态的钒

P. Kanta Rao 等

含钒的钛磁铁矿是一种重要的钒资源。进行了试验,将磨细的矿石添加氯化钠制成球团进行氧化焙烧,然后用热水浸出,使钒酸钠浸出到溶液中,回收得到五氧化二钒产品。研究了焙烧时间、焙烧温度和氯化钠用量的影响。用加入氯化铵的方法,从浸出液中沉淀出钒酸铵。在电加热的回转窑中焙烧钒酸铵,得到纯五氧化二钒。扩大试验(~25公斤)是在坩埚式炉中进行球团焙烧。球团在900—1200℃焙烧2小时后,用热水浸出,得到的钒浸出率在90%以上。从矿石到五氧化二钒,钒的总回收率大于85%。

在印度,发现钒存在于含钛磁铁矿的铁矿石中,其主要矿床在奥里萨邦的马尤尔班杰矿区和比哈尔邦的辛格布姆矿区。含钒的钛磁铁矿一般含48—58%Fe(主要呈磁铁矿形式),6—16% TiO_2 和0.2—3.0% V_2O_5 (以 V_2O_5 形式存在)。

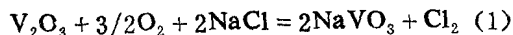
其他一些国家已用不同的方法经济地处理含钒的钛磁铁矿^[1]。南非德兰士瓦省的一个工厂,用加盐焙烧法约年产4百万磅 V_2O_5 。焙烧后的物料用水浸出,得到钒酸钠溶液,再分别加入硫酸或氯化铵从钒酸钠溶液中沉淀出“红饼”或钒酸铵。在挪威,在电炉内熔炼含钒的钛铁矿石已往多年^[1]。含有大部分钒的铁水进行氧化,使钒选择性地氧化和进入渣相,炉渣然后进行加盐焙烧和浸出,得到钒酸钠。据报道,以 V_2O_5 形式回收的钒的回收率,用直接化学法时低于80%,用熔炼法时低于70%。

虽然已报道没有单独的钒矿物存在^[2],但有关印度含钒铁矿石中钒矿物的数据尚缺

乏。据推测钒是以 V_2O_5 形式存在于基体矿物磁铁矿中,并取代磁铁矿中的一部分 Fe_2O_3 。其余的 $FeO \cdot V_2O_5$ 与其他的矿物组分(如钛铁矿、金红石、赤铁矿和铝钒土)连生在磁性分子中。

本工作的目的,是用加盐焙烧法从这种矿石中提取钒。进行初步试验时发现,粉矿加盐焙烧在小型实验室试验时得到了良好的钒提取率,但在公斤级规模进行试验时钒回收率降低。这可能是由于没有供给足够的空气到底层物料中,而如反应式1或3所示的转化反应是需要氧的。预计在焙烧之前先将粉矿与氯化钠混合制成球团则可以克服上述困难(即粉矿-氯化钠混合物在固定床中焙烧时遇到的问题),故进行了本研究。

V_2O_5 与食盐在氧存在下进行的最简单反应^[3],可以表示为:



但曾观察到在排出的焙烧气体中有盐酸气体,这可能是发生了下列反应:

Aprill 1972, 17—25

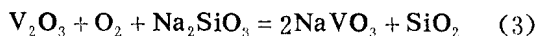
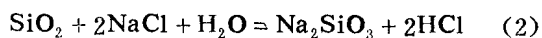
3. Merenmies, M.: *Erzmetall* 4(1956)38—39

4. Tikannen, M.: *Dechème Monographie* Bd.26(1956), S.260

5. Jeschar, R.: *Zement-Kalk-Gips*(1971) H. 1. s1—10.

[方绍富译自《*Erzmetall*》1978,

31, 387—394, 蒋导江校]



试 验

物料

本研究所用的含钒钛磁铁矿取自印度奥里萨邦马尤尔班杰矿区。

原矿首先在颚式破碎机和对滚机中破碎,然后在球磨机中磨细到-100目英国标准筛(B. S. S.) (其中35%为-200目B. S. S.)。-100目典型样品的化学分析列在表1。

表1 矿石的化学分析

成 分	%
Fe_3O_4	81.94
V_2O_5	0.89
TiO_2	15.26
Cr_2O_3	0.42
SiO_2	1.03
P_2O_5	0.09

小型实验室研究使用试剂级氯化钠,25公斤规模研究使用工业级氯化钠。

方法

粉状钒矿石与所需用量的氯化钠混合,在盘式制粒机中制成球团。为形成良好的球团,需加入约6—8%的水。发现不需要添加如膨润土之类的粘结剂。干燥后的球团在瓷盘中称重后在室温下放入电加热的坩埚炉内,加热到所需的温度,并在所要求的焙烧时间中保持在该温度。焙烧后的球团经冷却后,用热水浸出,把焙烧时生成的钒酸钠溶解。过滤和洗涤后,从浸出液分析钒^[4]。每次用100克样品研究了各种参数(例如温度、焙烧时间和氯化钠用量)对钒提取率的影响。在这些结果的基础上,对1公斤和25公斤的样品分别作了进一步的研究。

结 果 和 讨 论

焙烧温度的影响

含10%氯化钠和7—8%水分的球团,直径约为15毫米,在700—1200℃进行焙烧。焙烧温度对钒提取率的影响见图1(100克样品)。当焙烧时间为120分钟时,钒提取率由700℃的17%提高到1000℃的98%,而在随后直到1200℃(所研究的最高温度)实际上仍保持恒定,温度高于1000℃时,几乎达到了钒的全部浸出。

氯化钠用量的影响

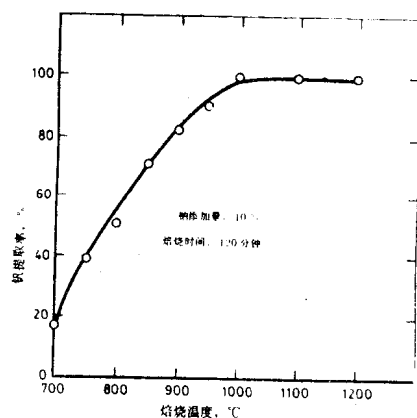


图1 焙烧温度对钒提取率的影响
(NaCl添加量10%,焙烧时间120分)

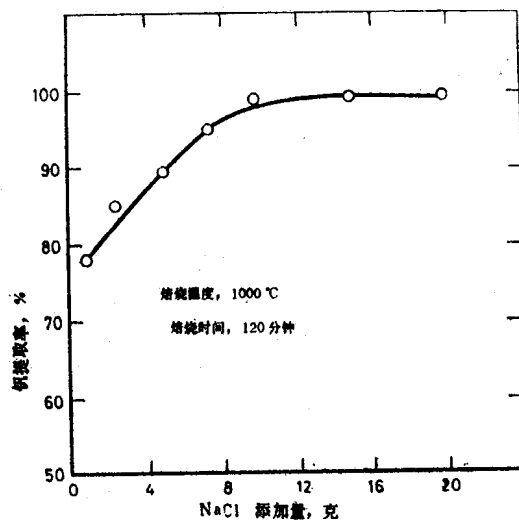


图2 氯化钠用量对钒提取率的影响
(焙烧温度1000℃,焙烧时间120分)

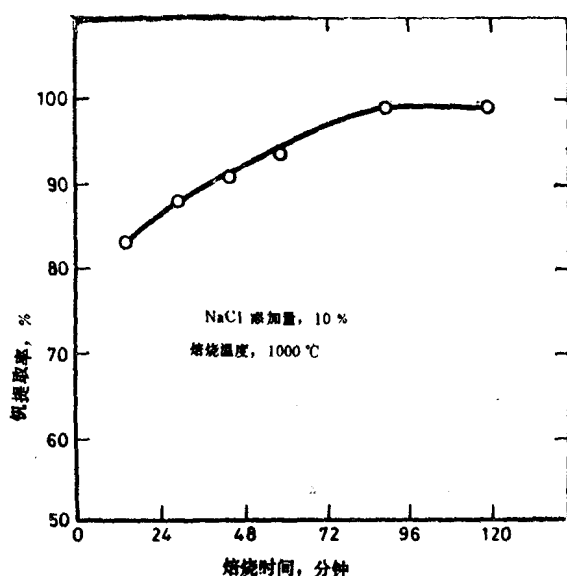


图3 焙烧时间对钽提取率的影响

(NaCl 添加量 10%，焙烧温度 1000℃)

球团中氯化钠的量在1—20%之间变化。球团在1000℃焙烧2小时，氯化钠用量的影响见图2。氯化钠用量为1(重量)%时，钽提取率是78%；当氯化钠用量为10(重量)%或更多时，钽提取率则增加到98%。按化学计量计算，氯化钠约0.55(重量)%就应足够，较高的氯化钠需要量，可能是部分由于氯化钠的挥发损失，和部分由于氯化钠需要与所有的矿石颗粒良好地物理接触才能使反应进行完全的要求。

焙烧时间的影响

在1000℃和添加10%氯化钠的条件下，在15—120分钟范围内考察了焙烧时间的影响(图3)。进入溶液的钽浸出率，从焙烧15分钟的83%提高到焙烧90分钟的99%，然后保持恒定。为使钽近乎全部地转变成可溶性的钽酸钠，焙烧时间需90分钟或90分钟以上。当焙烧时间只有15分钟时，钽浸出率已显示出大于80%，这可能是由于炉料是在室温下放入炉内并随后加热到了1000℃的缘故。在坩埚炉内升温达到1000℃左右约需要3小时，在此时间内，可能已有较多的钽很好地转变成钽酸钠了。

焙烧后的球团用水浸出

焙烧后球团在不同的温度和不同的时间条件下用水进行浸出。若要从球团中将可溶性钽近乎全部地浸出，在90℃温度时需要进行三段浸出，每段浸出时间为1小时。由这些试验得出的结论是：含10(重量)%氯化钠的球团应在1000—1200℃焙烧90分钟以上，然后用热水浸出3小时。

在最佳条件下进行1公斤规模的试验研究，球团是装在一个硅线石坩埚里放在电加热炉中。空气通过在料层内放有耐火材料管的球团，以保证供给反应所需要的足够的氧。在最佳的焙烧条件下，1公斤规模试验所得结果与100克规模试验所得结果相似。在温度1000℃、焙烧150分钟的典型试验中，焙烧后的球团在热水中浸出，钽浸出率高达99.8%。与用粉料相比，用球团时获得了高的钽浸出率，这可能是由于存在于球团内的氯化钠分压高，有利于钽的较好转化。

在坩埚式炉内的焙烧研究

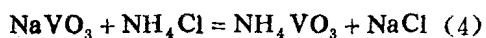
还在一个25公斤容积的坩埚式炉内进行了球团的氧化焙烧研究，以测试在此规模所得的结果。球团是放在炉内铸铁炉篦之上铺有熟料层的上面。用燃烧石油气的燃烧器加热球团，在排气端用风机使气流向下吸入通过料层。反应时产生的盐酸蒸气在排气通过喷淋塔时从废气中除去，喷淋塔同时还使气体冷却，球团的床层温度用插入料层底部和顶部的铬-铝热电偶进行测量。发现用燃烧石油气使料层温度升高到1000℃左右约需3小时。保持温度在1000—1050℃之间再3小时。球团被冷却后在夹套式反应器内于温度90℃左右浸出约3小时。在盘式过滤机上通过过滤进行倾滤和澄清后，在典型试验中为99.7%。这结果表明，用球团物料进行25公斤规模的试验时，几乎全部的钽都浸取出来了。

从浸出液中沉淀出钒酸铵

含钒浸出液的典型分析列于表2。溶液的pH值是9左右。为选择性回收钒，研究了添加氯化铵到浸出液中以沉淀出钒酸铵的方法。沉淀反应可用下面的简单反应式表示：

表2 浸出液的典型分析

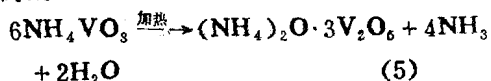
成分	存在量, 克/升
V_2O_5	8.32
Cr_2O_3	0.34
$NaCl$	53.22
P_2O_5	0.05
SiO_2	0.20



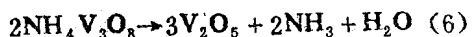
为从浸出液中沉淀出98%从上的钒，需要添加按化学计算量最少5倍的氯化铵。经过滤和洗涤后，将钒酸铵转变成五氧化二钒粉末（如下所述）。

由钒酸铵制得五氧化二钒

用脱氨法由钒酸铵制取五氧化二钒，必须小心控制操作条件，以避免形成钒的低价氧化物。据报导^[6, 8]，在氧化条件下脱氨反应的第一步是按照下面的反应式，偏钒酸铵转变成三钒酸铵 $[(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5]$ 或 $NH_4V_3O_8$ ，同时偏钒酸铵中含的氨量有三分之一析出：



这一步反应在225—300℃完成，很少发生氨的分解或五氧化二钒还原成低价氧化物。脱氨反应在第二步于350℃或350℃以上完成，其反应式可以表示为：



在第二步反应时，常有一些氨发生分解，这可能是由于五氧化二钒的催化作用和氨的氧化。在加热时把等于氨体积4倍的空气通过料层，则会逆向反应使五氧化二钒最终还原成低价氧化物，即 V_2O_4 。

在固定床中又在回转窑内研究了不同温

度下的脱氨反应，发现在350—550℃范围内这两种方法都可以获得高质量（纯度99.7%）的五氧化二钒粉末。

根据本研究结果提出的流程见图4。

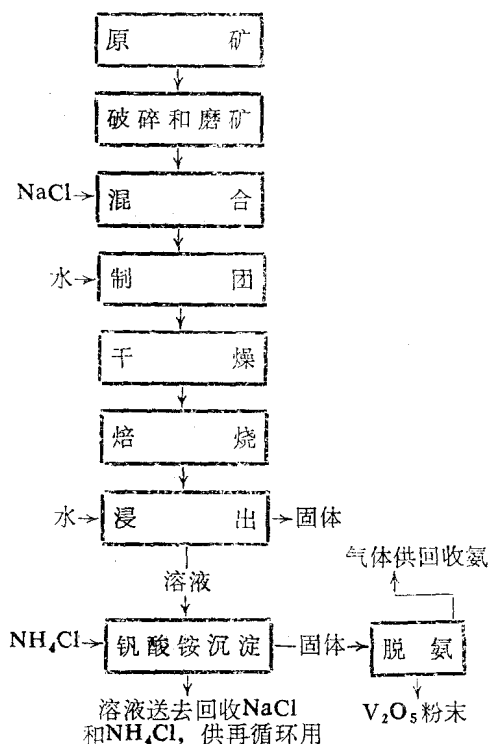


图4 从含钒的钛磁铁矿中回收五氧化二钒的流程图

参考文献

1. Robiette A. G. The extraction of vanadium from titaniferous iron ores. NML tech. J., 4, 1962, 26—9.
2. Goldschmidt V. M. Geochemistry (Oxford: Clarendon Press, 1954), 489.
3. Saha A. K. Misra R. N. and Bhatnagar P. P. Extraction of vanadium by Fluosolids salt roasting. NML tech. J., 11, 1969, 6—11.
4. Muralidhar J. Thakur R. S. and Sant B. R. Determination of vanadium (V) and chromium (VI) in presence of chloride. Indian J. Chem., Sect. A, 15A, 1977, 71—2.
5. Tarama K. Vanadium catalysts; I. X-ray studies on the decomposition of ammonium vanadate and the reduction of vanadium oxides. J. chem. Soc.

钒在溶液中的状况

李国良 何晋秋

(成都科技大学化学系)

钒是过渡元素，位于元素周期表第四周期第五类副族，是钒分族的第一个元素。钒的价电子结构为 $3d^34S^2$ ，即最外层有两个电子，次外层有11个电子（ $3S^23p^63d^3$ ）。在化合时钒原子除失去最外层的两个电子外，次外层还可失去三个电子（ $3d^3$ ），结果形成从+5到+1价的所有氧化态，组成各种价态的多种化合物，但其中以+5和+4价态最稳定。目前在钒的各种湿法冶金过程中，基本上都是把钒氧化成高价状态，使它与其他杂质元素相分离，并以钒酸根阴离子的形式进入溶液，最后制成钒酸盐、钒氧化物或钒铁合金等产品。因式从提钒工艺来讲，研究高价钒（V）化合物在溶液里的聚集状态和结构具有重要的实际意义。

(一)

氧化数为 +5 的钒具有较大的电荷半径比, 所以在水溶液中不存在简单的 V^{+5} 离子, 而存在的是和氧结合稳定的钒酸根阴离子或钒氧基离子。由于它能以多种聚集状态存在, 使之形成了组成各异的多种钒化合物。这些化合物有的可以从溶液中结晶析出, 有的也可以直接合成制备。在这些繁多的钒化合物中, 研究得较为仔细的是碱金属和碱土金属的钒酸盐^[1]。

钒在溶液中的聚集状态与钒的浓度和溶

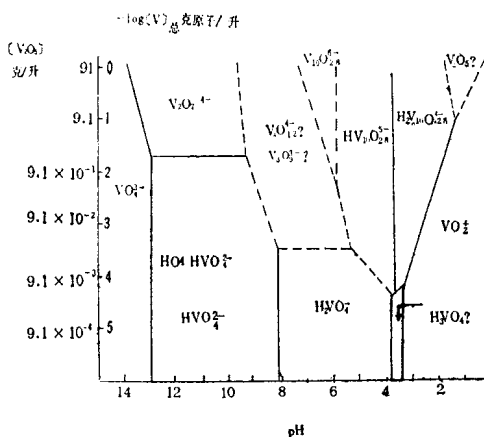


图1 在不同 pH 值及总钒浓度下, 钒酸盐溶液 (25℃) 中钒所呈状态的概略图

(图中离子类型是钒酸根在溶液里的主要溶解组分, 虚线表示的分界线是尚有疑问的)

液的酸度有关。Pope 等^[2]曾总结了这方面的资料, 绘出了不同pH值及不同钒浓度下的钒酸根和钒氧离子所呈状态区域图(图1), 此图尚不够完善, 亦有不确切之点, 但它简明直观, 具有一定的参考价值。А. А. Ивакин 等^[3]研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HClO}_4-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系, 根据达到平衡时的固相组成, 绘出了溶液中钒浓度和pH值与钒的聚集状态的关系图(见图2)。从图1、2可以看出, 当钒浓度很低时(如小于 $10^{-4}M$), 钒在各种pH条件下均以单核存在, 随着溶液中

Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 1952, 68-71.

6. Šatava V. Thermal decomposition of ammonium metavanadate. Collect. Czech.

Chem. Commun., 24, 1959, 2172—81.

[柯家骏译自《Trans. IMM., Sect. C》,
1979, 88, Sept., C187—190; 思齐校]