

攀枝花资源

综合利用

第一辑

攀枝花资源综合利用情报网

一九七九年三月

前 言

根据冶金部(78)冶科冶字第71号文的精神,于一九七八年十二月在四川省渡口市召开了攀枝花资源综合利用情报网第一次会议。会议决定出版《攀枝花资源综合利用》网刊,商定了编译出版计划。按计划安排第一辑于三月中旬出版(试刊)。

本网刊为攀枝花资源综合利用的科研与生产提供国内外科技情报资料。

本辑收集了两篇报导有关提钒、钛的试验报告,十篇译文,主要内容是有关国外钛磁铁矿回收钒、钛等稀有金属的方法及其理论方面的研究。

由于上级领导的关怀,本网成员单位的积极努力,并得到兄弟单位的大力支持,我们的网刊一定会越办越好,将为攀枝花基地建设,为我国四个现代化早日实现,做出较大的贡献。

由于时间紧迫,任务重,加之本组同志水平所限,缺乏经验,选题不一定合适,内容远远满足不了需要,敬请参阅者及有关单位批评指正。

攀枝花资源综合利用情报网编辑组

一九七九年三月

目 录

前 言

科学试验

- 一、攀钢雾化钒渣提取五氧化二钒试验报告..... (1)
- 二、钛精矿“还原炭化——磁选分离——低温沸腾氯化”半工业全流程试验有较
快进展..... (10)

译 文

- 三、钛磁铁矿提钒 (V_2O_5) (11)
- 四、从铁矿石中回收钒和钛的溶化氧化法..... (23)
- 五、钛渣中的钒..... (27)
- 六、钛渣的最佳成份..... (29)
- 七、予还原钛物料的电炉熔炼和精炼..... (32)
- 八、天然气裂化还原钛精矿..... (45)
- 九、二氯化钛和三氯化钛在含有钠、钾、镁氯化物熔盐中的热稳定性..... (49)
- 十、论从熔融铁中分离钛的氧化氮化物的条件..... (53)
- 十一、冶炼钛渣时钒、铌、钽、铪的分布..... (57)
- 十二、铈的电积..... (59)

攀钢雾化钒渣提取五氧化二钒试验报告

四川省化学工业研究所

当前，我国五氧化二钒的生产主要是以雾化钒渣为原料，工艺流程大致为：

钒渣经磁选后采用纯碱和食盐作混合焙烧剂于回转窑内焙烧，水浸出钒，过滤机过滤，滤液酸化水解制得五氧化二钒。

这种工艺流程在生产中存在：经磁选机磁选出的钒渣尚不能利用；一次焙烧转浸率不高；大量的二氧化硅和铁进入钒酸钠溶液，过滤困难等缺点。

本试验针对上述生产中存在的这些问题，以攀钢雾化钒渣为原料，进行了提钒试验研究，取得了较好结果。

现将试验情况分述如后：

一、原 料

主要原料化学成份见表1：

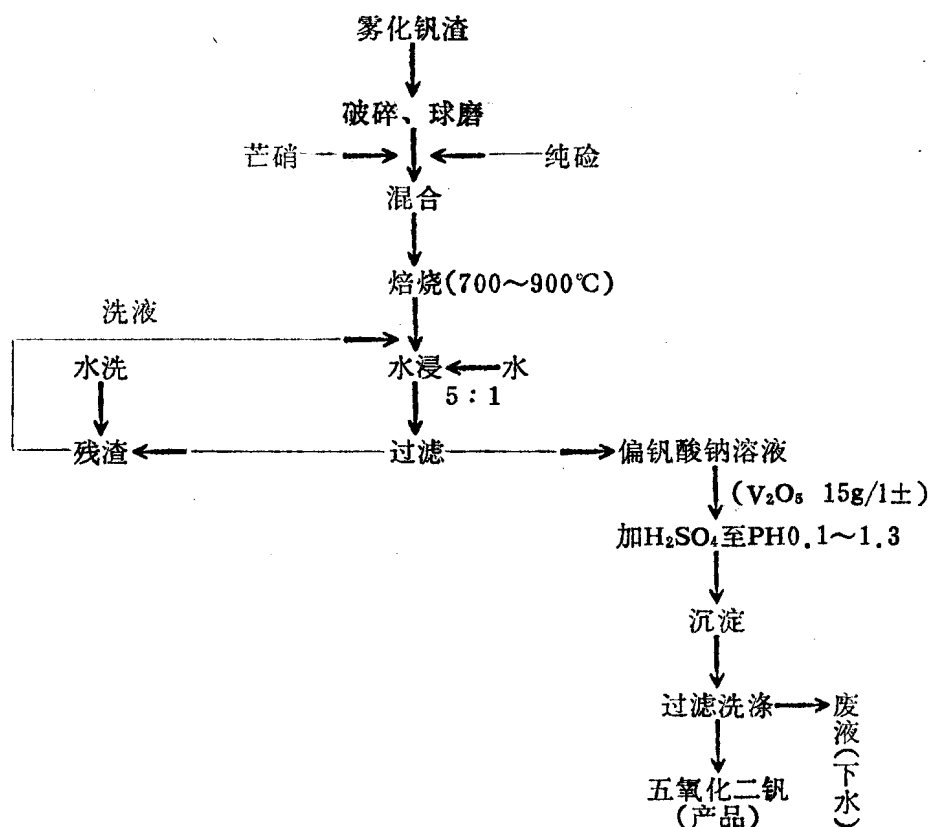
表1

含 量 % 原料名称	份 成 V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ (Fe以Fe ₂ O ₃ 计)	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	酸溶物
雾 化 钒 渣	11.87	42.12	5.146	0.144	13.85	15.10
无水碳酸钠（试剂）	含 Na ₂ CO ₃ 99%					
无水硫酸钠（试剂）	含 Na ₂ SO ₅ 99%					
工 业 纯 硷	含 Na ₂ CO ₃ （包括NaHCO ₃ ） 89.40%					
无 水 工 业 芒 硝	含 Na ₂ SO ₄ 98.96%					

二、工 艺 流 程

雾化钒渣经球磨机粉碎，取样按雾化钒渣：芒硝：纯硷一定比例配料，入炉焙烧温度700~900℃，熟料按水：料=5:1进行浸出，过滤得偏钒酸钠溶液，加硫酸至PH=1.3，水解得五氧化二钒红饼（产品），其流程如图。

雾化钒渣提钒流程图



三、试 验 部 分

1. 焙烧试验:

将磨细的雾化钒渣和芒硝、纯碱或雾化钒渣与芒硝，以不同的配料比例混合，进行焙烧试验。

混合后的料粉装入瓷皿，入硅碳棒高温炉内进行焙烧，焙烧后熟料取出，冷却磨细，热水浸出，过滤，测定滤液中五氧化二钒量，按下式计算转浸率：

$$\eta_{\text{转浸}} = \frac{\text{熟料进入滤液钒}}{\text{熟料含钒}} \times 100\%$$

(1) 芒硝作焙烧剂:

采用 $L_{16}(C_4^5)$ 正交表进行试验，其结果见表 2。从试验结果看，影响转浸率的最大因素是焙烧温度，其次是焙烧时间，而芒硝用量从 10~20 分影响不大。

最佳工艺条件是：钒渣：芒硝=100:20，焙烧温度 900~950℃（实际可采用 920℃），焙烧时间 90 分钟。

以最佳条件作应证试剂，其结果见表 3。完全证明上述最佳工艺条件可行。同时温度范围增大，从 880℃ 到 970℃ 都能得到较好的结果。工业芒硝代试剂芒硝效果相同。但温度上升至 1000℃ 时，转浸率急剧下降。

表2 L₁₆ (C₅)

项 目 编 号	焙 烧 条 件			钒转浸率	备 注
	温 度℃	Na ₂ SO ₄ (克)	时 间(分)	%	
1	1000	25	30	50.01	固定条件: 钒渣100克 液固比5:1 浸取温度88℃ 浸取时间90分
2	1000	20	60	52.8	
3	1000	15	90	60.02	
4	1000	10	120	61.3	
5	950	25	90	70.8	
6	950	20	120	60.4	
7	950	15	30	47.1	
8	950	10	60	67.7	
9	900	25	120	63.6	
10	900	20	90	88.2	
11	900	15	60	54.3	
12	900	10	30	36.1	
13	850	25	60	32.2	
14	850	20	30	30.0	
15	850	15	120	28.5	
16	850	10	90	31.15	
R ₁	224.03	216.61	163.21		总 平 均 值 52.2
R ₂	246.0	231.4	207.0		
R ₄	242.2	189.92	250.17		
R ₄	121.85	196.25	213.8		
K ₁	56.01	54.15	40.82		
K ₂	61.50	57.85	51.75		
K ₃	60.55	47.48	62.54		
K ₄	30.45	49.04	53.45		
ΔK	31.04	10.37	21.72		

表3

编 号	配 料		焙 烧 条 件		浸 取 条 件			滤 液	钒转浸
	钒渣(克)	Na ₂ SO ₄ (克)	温度(℃)	时间(分)	液固比	温度(℃)	时间(分)	PH值	率 %
13	100	20	880	90	5:1	88	90	6.5	72.2
11	100	20	920	90	5:1	88	90	7	72.7
12	100	20	970	90	5:1	88	90	8	70.3
14	100	20	1000	90	5:1	88	90	9	43.8
*16	100	20	920	90	5:1	88	90	7	76.3

* 系用工业芒硝

表4 $L_{16}(C_4^3)$

项 目 编 号	温 度 ℃	Na_2SO_4 克	Na_2CO_3 克	时 间 分	转 浸 率 %	备 注
1	900	20	12	30	52.3	固定条件： 钒渣100克 液固比5:1 浸取温度88℃ 浸取时间90分
2	900	15	8	60	67.0	
3	900	10	5	90	84.0	
4	900	0	2.5	120	15.25	
5	850	20	8	90	72.9	
6	850	15	12	120	62.1	
7	850	10	2.5	30	75.0	
8	850	0	5	60	71.7	
9	800	20	5	120	83.3	
10	800	15	2.5	90	55.8	
11	800	10	12	60	83.8	
12	800	0	8	30	75.7	
13	750	20	2.5	60	65.8	
14	750	15	5	30	66.5	
15	750	10	8	120	83.5	
16	750	0	12	90	82.1	
R_1	219.15	274.3	280.3	269.5		
R_2	281.7	251.4	299.1	288.3		
R_3	298.6	326.9	306.1	295.4		
R_4	297.9	244.8	211.9	244.2		
K_1	54.79	68.6	70.1	67.4		总 平 均 68.6
K_2	70.4	62.9	74.8	72.1		
K_3	74.7	81.7	76.5	73.9		
K_4	74.5	61.2	53.0	61.0		
ΔK	19.91	20.5	23.6	12.8		

(2) 芒硝、纯硷作混合焙烧剂:

以芒硝作焙烧剂, 焙烧温度范围小(880℃~970℃), 生产上温度不易控制, 会影响转浸率下降。在920℃以上, 芒硝分解出二氧化硫(见表6), 增加尾气处理问题。

采用芒硝和少量纯硷作焙烧剂, 降低熔点, 控制700~900℃焙烧, 可以排除以上缺点。

试验采用正交法进行, 结果见 $L_{16}(C_4^3)$ 正交表4。影响钒转浸率的主要因素是纯硷、芒硝用量和焙烧温度, 而焙烧时间影响不大。

以综合平分法得到的最佳焙烧工艺条件为:

钒渣：芒硝：纯硷=100:10:5； 焙烧温度：800℃； 焙烧时间：90分钟。

采用上述最佳工艺条件作应证试验，结果见表5，收到了预期效果。

按钒渣：芒硝：纯硷=100:10:5 配料，700~900℃，焙烧90分钟，钒转浸率可达85.9%，钒收得率81%以上。

在相同温度下，随焙烧时间增长转浸率而增加，90分钟可达到较好转浸率。采用工业芒硝和工业纯硷，转浸率可达90%以上。

在上述最佳工艺条件下，水浸得到的滤液接近于中性，利于过滤，可以提高五氧化二钒质量和降低沉淀钒时硫酸用量。

(3) 熟料中芒硝分解情况：

采用芒硝作焙烧剂，焙烧温度对芒硝分解率的影响见表6。

表5

项 目 编 号	焙 烧 条 件		配 料 比 例			滤液PH值	钒转浸率 %
	温 度 ℃	时 间 (分)	钒渣(克)	Na ₂ SO ₄ 克	Na ₂ CO ₃ 克		
11-15-1	700	90	100	10	5	6-7	81.1
11-15-2	750	90	100	10	5	7	84.0
-3	800	90	100	10	5	7	80.3
-4	850	90	100	10	5	7-8	85.5
-5	900	90	100	10	5	7	76.0
-6	800	30	100	10	5	7	73.3
-7	800	60	100	10	5	8	79.2
-9	800	90	100	10	4	6-7	85.9
-8	800	120	100	10	5	6-7	84.7
*-21	850	90	100	10	5	6-7	92.0

* 系采用工业芒硝和工业纯碱

表6

项 目 编 号	焙 烧 温度℃	配 料 比			熟料SO ₄ ²⁻ 变化情况			钒 转 浸 率 %
		钒 渣	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃	理论量%	熟料含 SO ₄ ²⁻ %	SO ₄ ²⁻ 分解率%	
11-15-3	850	100	10	5	5.33	5.42	0	85.5
11-15-10	900	100	20		10.2	9.83	3.8	67.3
11-15-11	920	100	20		10.3	6.4	37.9	72.7
11-15-12	970	100	20		9.24	6.43	30.5	70.3
11-15-14	1000	100	20		9.89	4.60	53.5	43.8
*11-15-16	920	100	20		10.0	6.15	38.5	76.3

* 系用工业芒硝

从表中看出，当焙烧温度大于或近于芒硝熔点(897℃)便开始分解，低于这个温度，芒硝不易分解，因此，700—900℃焙烧，以芒硝、纯硷作焙烧剂的工艺条件下，钒转浸率达到85%的前提下，有害气体二氧化硫的产生可降低到0~3.8%范围。

(4) 浸渣焙烧

采用芒硝和芒硝、纯硷作焙烧剂得到的浸渣，再经配料焙烧，水浸提钒，结果见表7。

表7

项 目 浸渣名称	配 比		焙 烧 条 件		钒 转 浸 率 %	备 注
	浸 渣	芒 硝	温 度 ℃	时 间(分)		
芒 硝 提 钒 浸 渣	100	10	950	90	67.0	
芒硝纯硷提钒浸渣	100	10	950	90	75.5	

浸渣经焙烧，水浸提钒结果：

①以芒硝、纯硷作焙烧剂，一次焙烧转浸率80%以上，浸渣再经焙烧转浸率75.5%，钒

表8

编 号	项 目		配 料 比			焙 烧 条 件		钒转浸 率%	备 注
			钒渣	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	温度	时间		
原 料 I	未经磁选 V ₂ O ₅ 11.47%	12—9—1	100	10	5	700	90	89.1	浸取条件： 液液比5:1 温度75℃ 时间30分
		12—9—2	100	10	5	750	90	88.1	
		11—28—5	100	10	5	800	90	82.1	
		12—9—4	100	10	5	900	90	89.1	
		12—9—5	100	20	0	900	90	74.0	
	经磁选 V ₂ SO ₄ 14.42%	12—9—6	100	10	5	700	90	64.9	同上
		12—9—7	100	10	5	750	90	72.4	
		12—9—8	100	10	5	850	90	83.5	
		12—9—9	100	10	5	900	90	81.0	
		12—9—10	100	20	0	900	90	94.5	
原 料 II	未经磁选 V ₂ O ₅ 14.90%	12—16—15	100	15	8	700	90	96.0	同上
		12—16—16	100	15	8	750	90	96.8	
		12—16—11	100	15	8	800	90	87.2	
		12—16—12	100	15	8	900	90	80.8	
		12—20—1	100	15	8	650	90	84.2	
		12—20—2	100	15	8	600	90	72.0	
		12—20—3	100	15	8	550	90	40.0	

转浸率合计95%以上。

②以芒硝作焙烧剂，一次焙烧转浸率70%以上，浸渣再经焙烧转浸率67%，钒转浸率合计90%以上。

(5) 成都试剂厂两种含钒原料试验结果：

成都试剂厂的1977年（原料含 V_2O_5 11.47%）和1978年（原料含 V_2O_5 14.90%）攀钢雾化钒渣，未经磁选和磁选两种试样，采用最佳条件作应证试验。试验结果如表8。芒硝和纯碱均采用工业纯。第一种原料未经磁选的雾化钒渣转浸率较磁选后的雾化钒渣转浸率高，最高可达89.1%，钒收率85%以上，磁选后的配芒硝焙烧，转浸率可达94.5%。第二种原料按比例增加芒硝和碱，保持浸液 pH 值近中性，转浸率有的高达96.8%。

2. 浸取

按雾化钒渣：芒硝：纯碱=100:10:5 比例配料，800℃焙烧90分钟，冷却、磨细，进行不同温度、时间、液固比的浸提试验。试验采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行。结果见表9。试验结果，不同条件下，转浸率80%以上，据根综合平分法，最佳条件选择为：浸取温度：75℃±5℃，时间30分钟，液固比5:1。

表9

序 号	项 目	温 度 ℃	时 间 分	液 固 比	钒 转 浸 率 %	备 注
1		85	90	7:1	81.4	熟料含 V_2O_5 9.51%
2		85	60	5:1	83.0	
3		85	30	3:1	83.5	
4		78	90	5:1	82.5	
5		78	60	3:1	78.6	
6		78	30	7:1	84.6	
7		73	90	3:1	83.2	
8		73	60	7:1	82.5	
9		73	30	5:1	84.2	
R ₁		247.9	247.1	248.5	平均值82.61	
R ₂		245.6	244.1	249.7		
R ₃		249.9	252.3	245.3		
k ₁		82.6	82.4	82.8		
k ₂		81.9	81.4	83.2		
k ₃		83.3	84.1	81.8		
Δk		1.4	2.7	1.4		

这种最佳条件比前面焙烧试验中按80℃，液固比5:1浸提90分钟的转浸率高。浸取用熟料，按焙烧时浸取条件浸取，转浸率为82.5%，若采用浸取最佳条件则转浸率为84.2%。

采用最佳浸取条件所得偏钒酸钠溶液成分：

	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	P	Si
g/l	16.57	0.085	0.240	10.49	0.012	0.50

其过滤能力：真 空 度 700mm Hg 柱

滤饼厚度 10mm

干 渣 720 公斤/米² · 小时

滤 液 4.77 米³/米² · 小时

3. 五氧化二钒 (V₂O₅) 的沉淀:

沉淀钒用的偏钒酸钠溶液成分:

	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	P	Si
g/l	14.08	0.120	0.42	8.87	0.01	0.50

偏钒酸钠溶液制取五氧化二钒的方法, 仍采用硫酸中和法。进行了不同 pH 值, 沉淀温度和钒酸钠溶液浓度等对五氧化二钒沉淀率的影响试验。结果见表10。结果表明, 影响五氧化二钒沉淀率的主要因素是溶液的 pH 值, pH 值过小则沉淀率低。沉淀率 95% 以上的沉淀条件宜为 pH=1.3。钒酸钠溶液浓度为 11.60—14.08 克/升 (即液固比为 7:1 和 5:1 浸取液), 沉淀时间30分钟, 沉淀温度76~95℃。

10

序 号	项 目	偏钒酸钠浓度 V ₂ O ₅ 克/升	沉 淀 条 件			H ₂ SO ₄ 耗 用量克 H ₂ SO ₄ / 克V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ 沉 淀 率 %	红 并 含V ₂ O ₅ %	备 注
			PH	时 间 分	温 度 ℃				
2		14.08	1.6	30	90	0.593	10.3		不同PH 值的影响
1		14.08	1.3	30	90	1.30	96.5	78.36	
8		14.08	1.16	45	90	1.69	93.8	78.30	
4		14.08	0.9	30	76	2.36	83.3	75.77	
1		14.08	1.3	30	90	1.30	96.5	82.93	不同时间 的影响
5		14.08	1.3	45	76	1.30	95.0	78.36	
3		14.08	1.3	60	76	1.30	94.4	80.04	
1		14.08	1.3	30	90	1.30	96.5	82.93	不同温度 的影响
5		14.08	1.3	45	76	1.30	95.0	78.36	
6		21.9	1.36	45	76	0.762	80.1	79.36	不同钒浓 度的影响
5		14.08	1.3	45	76	1.30	95.0	78.36	
7		11.5	1.34	45	76	1.12	95.9	80.99	

4. 试验结果:

焙烧、浸提、酸化水解制五氧化二钒最佳工艺条件如表11。

表11

试验部分	条 件	配 比 料			温 度 ℃	时 间 分	液固比	PH	V ₂ O ₅ 浓度g/l
		钒 渣	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃					
焙 烧 浸 酸 V ₂ O ₅ 沉淀		100	10	5	700—900	90	5:1	7	11.6~14.08
		100	10	8	75±5	30			
					76以上	30			

四、试 验 小 结

1. 雾化钒渣：芒硝：纯碱=100:10:5的比例配料，700~900℃焙烧，水浸出的提钒工艺路线，钒一次焙烧转浸率76.0~85.5%，钒收率73.0~82.1%。经二次焙烧后钒转浸率合计94.1~96.4%，钒收率90.3~92.4%。与现生产选用磁选后雾化钒渣：纯碱：食盐=100:12:8比例配料焙烧比较：具有简化设备，节约原料，钒转浸率高，收率高，过滤快，无有害气体产生等优点。同时，加入焙烧剂纯碱的量少，浸出液pH=7，中性，可节约硫酸和纯碱用量。

2. 按雾化钒渣：芒硝=100:20比例，在880~970℃焙烧，水浸出的提钒工艺路线，钒一次转浸率70.3~76.3%，经二次焙烧浸出后，钒转浸率合计90.2~92.2%。同样具有简化设备，节约原料，过滤快等优点，但在920℃以上芒硝分解后放出二氧化硫，同时温度波动范围仅100℃，存在着不易控制温度的缺点。

3. 工艺中提取五氧化二钒的耗用纯碱是远远低于钒理论耗用量，钒转浸率高，证明芒硝在低温焙烧过程中与钒形成可溶性盐类。经测定，芒硝中硫酸根仍存在于焙烧熟料中，浸提液有时呈酸性，这可能是与Burwell提出的形成一种复合体或是以一种钒的同多酸盐的形态存在，有待进一步研究。

4. 新工艺可以降低成本，增加产值，一次焙烧钒收率从40~50%提高到76%，同时纯碱用量降低，估计在原生产15吨/年五氧化二钒所耗原材料的基础上，采用一次焙烧提钒，此工艺可以多得7—10吨五氧化二钒，成本可降低到现有成本的三分之二。

5. 本试验是实验室结果，将在成都试剂厂φ900×18000 mm回转窑内进行扩大试验，以验证实验室试验结果。

钛精矿“还原炭化——磁选分离——低温沸腾氯化”半工业全流程试验有较快进展

重庆冶炼厂、中南矿冶学院攀矿试验组

碳氯化钛低温沸腾氯化流程的半工业试验是去年成都会议上确定的第六大流程中的一个流程。自三月份起开始设计与施工，六月中旬起各工艺过程先后分别投入试验，经过近半年的试验，取得了较大的进展，基本验证了扩大试验的结果，反映了技术上和经济上的效果，为工业性试验积累了数据。

还原炭化过程是在长 6.3 米、宽 1.5 米、高 1.7 米的年处理能力约 300 吨的车底窑中进行的，窑的炉衬材料采用重庆本地的天然白砂石，以天然气为燃料；以石油焦作还原剂，已处理了含 TiO_2 45%、Fe 31% 的攀枝花钛精矿 40 吨。铁的金属化率 82~88%，铁粒 20~100 微米者达 70%，钛转化为碳氯化钛和低位氧化钛的转化率达 90—95%，还原炭化温度由原来的 1450℃ 降低约 100℃。试验结果已为工艺性试验隧道窑设计积累了资料。

还原炭化产物经 $\phi 900 \times 1200$ 湿式球磨机和自己设计加工的 $\phi 500$ 毫米磁力脱水槽等磁选设备进行湿式磁选分离，获得的磁性物料经退火后含铁 93~95%，钛 < 2.5%，铁钛含量 96~97% 的合格含钛铁粉，铁的实收率 65~70%，即处理一吨精矿可回收 200 多公斤铁粉。经过在湘江、重庆、株洲等粉末冶金厂试制汽门导管、汽车钢板衬套及机夹刀杆等十种制品，机械物理性能基本达到同类产品的水平，实践证明，半工业性试验收回的含钛铁粉可直接用于铁基粉末冶金。

磁选所得含 TiO_2 48~60%， $\text{MgO} + \text{CaO} < 8\%$ 的非磁性含钛物料，不经配炭和制粒，在直径为 300 毫米的不锈钢沸腾炉内氯化，氯化率为 92.4~93.1%，为了有效地稳定炉温，采取了强制冷却和分散反应区的措施，即将流态化过程与飘悬过程相结合的方法，将炉温控制在 500~600℃ 之间，未出现 MgCl_2 和 CaCl_2 造成的结炉现象。所得粗四氯化钛为橙黄色，含 $\text{TiCl}_4 > 99.0\%$ ，按投料量换算的床层生产率约 18 吨 TiCl_4 /米²·昼夜。

与此同时，还进行了制备人造金红石的验证性小型试验，以 10% 以下的稀盐酸酸洗磁选后的含钛物料，经煅烧后所制得的金红石中含 TiO_2 在 85% 以上，杂质含量及粒度均达到部颁二级标准要求。目前试验正在继续进行。

钛磁铁矿提钒 (V_2O_5)

[西德] H. Rings; R. Thome

内容提要

本文概述了这种提钒工艺方法的发展, 并指出和讨论了与一般常用工艺的不同点。这种方法的特点是, 矿石在链篦机——回转窑中转化, 并结合以循环过程。这种方法的另一优点是, 当钒转化率较高时, 可以处理含硅酸盐的钛磁铁矿。

第 一 部 份

一、提钒原料

在现今含钒金属矿物中, 具有实际价值的有科罗拉多砂岩矿、芬兰和澳大利亚磁铁矿、特别是南非比勒陀利亚东北布什维尔德 (Bushveld) 复合矿区钛磁铁矿原矿体。这些矿物的含钒量为 $0.6 \sim 1\% V$ 。

南非比勒陀利亚东北布什维尔德复合矿区钛磁铁矿床矿石储量估计约 20 亿吨^[1], 其中仅卢森奈卡尔 (Roossenekal) 区可采含钒矿脉, V_2O_5 含量就超过 120 万吨^[2]。

加工“科罗拉多——砂岩矿”的第一步是提铀, 第二阶段是提取钒产品。

多年来, 苏联和南非就已有效地应用由钛磁铁矿炼钢获取高品位钒渣的方法; 而用碱性热转化——浸滤 (钠化浸出) 法直接从钛磁铁矿提取 V_2O_5 则是近几年才重新引起重视的。

1955年在芬兰奥坦麦基 (Otanmäki) 建造一座钛磁铁矿提钒工厂, 初期年产量为 600 吨^[3], 目前生产能力约为 2000 吨/年 V_2O_5 。

芬兰法的主要步骤是:

- 从原矿选出磁铁精矿
- 球团在竖炉中进行碱性热转化
- 熟球浸出
- 浸出液提钒 (聚钒酸)
- 废浸滤液经废水净化装置净化处理。

后来发现, 有些杂质如 TiO_2 、 SiO_2 、 CaO 和 MgO 由于起干扰性付反应, 而使碱金属盐耗量大大增加; 另一方面, 钒的转化也受到不利影响^[4]。由于碱性转化盐耗量相当大, 并由于矿石含钒量比钒渣低, 只有 $0.6 \sim 1\%$, 所以物料处理量很大, 因此相应的投资较高, 所以对这种方法的批评性评价是可以理解的。由于这种直接从钛磁铁矿提钒的方法与炼铁和炼钢不发生关系, 这有很大的优越性, 因而促使西德联合制铝公司继续发展这种方法。

改虑到未来生产厂的位置, 试验是用布什维尔德复合矿区的矿石, 这种矿石的成分与芬兰奥坦麦基精矿差别较大(表1)。这项试验主要是考虑最佳浸出率和转化率来选择转化设备。为了解决废水处理问题和降低碱金属盐耗量, 研究提出一种循环过程。

表1 钛磁矿成份(%)

	南非布什维尔德 矿 石	芬 兰 奥 坦 麦 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

在模型法试验中, 试验了氧化条件下矿石热液转化法, 以及隧道窑和回转窑碱性高温转化法。试验证明, 链篦机——回转窑法在工艺上是有利的。在循环工艺过程中选用了硫酸钠溶液。

二、试验经过与研究结果

1、热液转化

即使当温度为 250℃ 时, 在氧化条件下, 从矿石中提取钒, 其转化率最大只有 20%(表2)。

表2 在实验室压煮器中用1000毫升浸出剂进行的钛磁铁矿热液转化

每1000毫升水中 矿石加入量 (克)	每1000毫升水中 浸出剂添加量 (克)	浸 出 条 件		每1000毫升水中 氧化剂添加量 (克)	V 转 化 率 (%)
		温 度 (℃)	时 间 (分)		
200	200 NaOH	250	15	—	4.5
200	200 "	250	15	10 Na ₂ O ₂	6.7
200	200 "	250	15	20 KMnO ₄	4.5
100	200 "	250	120	—	7.9
100	200 "	250	120	20 Na ₂ O ₂	11.2
100	220 Na ₂ SO ₄	290	15	—	4.5
100	220 "	290	15	20 Na ₂ O ₂	7.8
100	220 "	250	120	—	11.2
100	220 "	250	120	20 Na ₂ O ₂	18.0
100	350 Na ₂ CO ₃	250	120	20 Na ₂ O ₂	20.2

〔注〕 所列时间是指给定浸出温度下纯停留时间。

试验过程中预热时间和冷却时间各为20分钟。

2、高温转化

a, 转化盐的选择

除天然硫酸钠矿床外,在南非的煮盐锅中还获得一种杂有钠盐和钾盐的硫酸钠。因此必须弄清各种盐分在不同焙烧气氛中高温转化时对转化率的影响。试验是用边长 1 厘米的立方体压块在管式炉中进行的。正如表 3 给出的结果那样,当焙烧温度为 1200℃,焙烧时间为 120 分钟时,钒转化率达到 93% 以上。一般的看法是:转化绝对必须在氧化气氛中进行,这点没有得到试验的证实。伴生元素对转化过程的不利影响也未得到肯定。因此,应尽量使用天然硫酸钠。由于对废水净化的要求越来越严,所以将提钒工艺废水返回转化过程(循环使用)是很重要的。

表3 不同焙烧气氛中矿石——碱金属盐混合料的转化

转 化 盐 添 加 量 克/100克 钛 磁 铁 矿	焙 烧 条 件		焙 烧 气 氛	
	温度(℃)	时间(分)	空 气 流	N ₂ —SO ₂ 气流
			钒 转 化 率(%)	
5.15 Na ₂ CO ₃	1200	120	96	93
6.67 K ₂ CO ₃	1200	120	95	94
6.87 Na ₂ SO ₄	1200	120	96	93
6.10 Na ₂ SO ₃	1200	120	95	91

b, 多层焙烧炉法

这种处理方法已被淘汰,因为根据经验在碱性焙烧过程中,炉内出现严重的粘结,而且很难达到所要求的高转化温度。由于炉内固——固反应占优势,因此焙烧疏松矿石——硫酸钠混合料,不可能获得高转化率。此外,还很难将废水返回到转化过程。

c, 隧道窑法

在实验室试验和工业性试验中,曾将矿石——硫酸钠混合料预先压块(25×12×6 厘米),在 1200℃ 温度下进行焙烧试验。图 1 指出硫酸钠加入量和焙烧时间对转化率的影响。标出的焙烧时间是指给定温度下的纯停留时间。没有改虑预热和冷却阶段。当硫酸钠添加量为 12%,焙烧时间超过三小时,温度为 1200℃ 时,转化率可达 90% 以上。

这种方法的主要困难在于压块固结。因为生压块强度必须很高才能承受装车时的负荷,推荐使用添加粘结剂(亚硫酸盐废碱液)的压块。压机压力应超过 1000 千帕斯卡/厘米²。如果考虑到每提取 1 吨五氧化二钒需要处理大约 80 吨矿石,那么强磨损性矿石的压块费用便是一项不可低估的因素。湿矿石——硫酸钠混合料容易粘结给料矿槽和压模,增加了这种方法的困难。由于生压块的养护期较长,硫酸钠转变成芒硝,致使压块结构疏松。因此,已经不再考虑继续发展隧道窑法了。

d, 球团焙烧法

试验厂试验表明:细磨粒度为 >90 微米占 30% 的净矿石可很好地造球。球团的机械性能

对于炉况顺行具有决定性意义。表 4 指出球团强度与矿石粒度的关系。

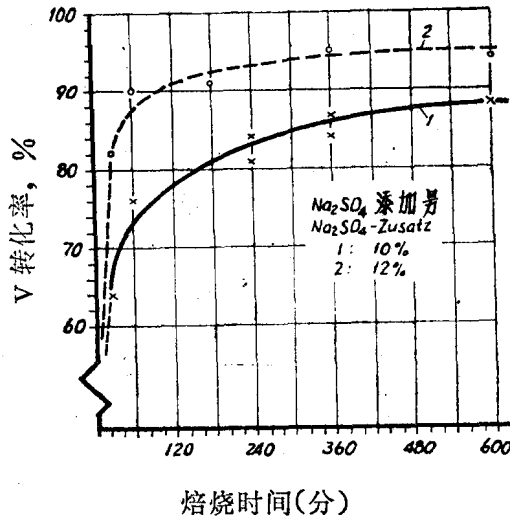


图 1 在温度1200℃的实验室马弗炉中焙烧矿石
——硫酸钠混合料压块

表4 钛磁铁矿球团强度

矿 石 细 度		强 度	
>90微米%	厘米 ² /克	千帕斯卡①/个球	落下强度②(次)
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 此 种 球 团	

〔译注〕 ①.1千帕斯卡=1千牛顿/米²,

②.从50厘米高度落下直至球团破裂为止的落下次数。

净矿石造球试验结果不能转用于矿石——硫酸钠混合料。将 88% 矿石和 12% 硫酸钠的混合料加水造球，测定生球、干燥球团和预热球团（粒径10~12毫米）的强度。从表 5 可以看出，当混合料细度约为>90 微米占 15% 时，强度特性最好。此外，还研究了硫酸钠的不同添加量对球团机械强度的影响。在粒度为>90 微米占 15% 和<32 微米占 47% 的矿石中加入不同量的硫酸钠，造球后测定生球和干燥球团的强度。硫酸钠的粒度为<90 微米占 60%。正如图 2 所示，在试验范围内，硫酸钠添加量对生球和干球的抗压强度影响不大。硫酸钠含量较低时，干球的转鼓指数反而有所改善（图 3）。

与此相反，经 800℃ 预热的球团的抗压强度随着硫酸钠添加量的增加而重新上升，硫酸钠含量 4.7% 时为 13 千帕斯卡，硫酸钠含量为 12% 时几乎直线上升到 35 千帕斯卡。