

钒产业发展之我见

孙朝晖

(攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

摘要:从钒的用途、钒资源、钒的提取、钒的主要产品和钒的消费等方面介绍了国内外钒产业的简况,并分析了钒产业目前存在的主要问题和面临的挑战,指出了氧化钒的清洁、高效生产技术对钒产业可持续发展的重要意义,以及钒深加工的方向。

关键词:钒产业; 清洁生产; 可持续发展

中图分类号:TF841.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)06-0040-05

1 钒产业的国内外简况

1.1 钒的用途

目前,钒有85%左右^[1]是以钒铁或钒氮合金的形式添加于钢、铁中,有8%~10%左右以Ti-Al-V合金的形式用于航天领域,有6%左右以钒化合物的形式用于生产催化剂、染料等化工产品。基于钒的广泛用途,以提取和使用钒为目的的钒产业也随之在全球得以发展。

1.2 钒资源

钒在地壳中的总含量排在金属的第22位,比铜、铅的含量多,估计为0.02%~0.03%。但是很分散,至今没有发现单独的钒矿^[2]。钒主要和一些金属矿共生,已发现的含钒矿物有65种,最典型的是钒钛磁铁矿。钒主要蕴藏在南非、俄罗斯、中国、澳大利亚西部和新西兰的钛磁铁矿中,委内瑞拉、加拿大阿尔伯托、中东和澳大利亚昆士兰的油类矿藏中,以及美国的钒矿石和黏土矿中。

钒的全球总蕴藏量为6300万t,其中仅有1020万t属于可开采储量,3110万t为保有储量,其具体分布见表1。

1.3 钒的提取

在大多数情况下,钒的初级产品是在伴随着其他金属和油类的提取而产生的副产品。钒的这类产品通常以氧化物形式居多,比如 V_2O_3 或 V_2O_5 。

在钒的提取中,最重要的一条工艺路线是像南

表1 钒的储量分布

项目	占可开采储量的比例/%	占保有储量的比例/%
俄罗斯	48.9	22.5
南非	29.4	40.2
中国	19.6	9.6
澳大利亚	1.6	7.7
美国	—	12.9
其他	0.5	7.1

非的海威尔德、俄罗斯的下塔吉尔、新西兰钢铁以及攀钢、承钢等综合性钢厂那样,先从铁水中提取含 V_2O_5 10%~25%的钒渣,再经过焙烧-浸出等工艺处理,生产出钒酸盐或氧化钒,然后深加工成最终产品。世界上50%~60%的钒初级产品均采用这种工艺。

钒的初级产品第二条工艺路线就是直接采用焙烧-浸出处理含 V_2O_5 量达1%~1.8%的矿石,生产钒酸盐或钒的氧化物。如南非和澳大利亚,其产量约占世界初级钒产品产量的25%~30%。

钒的初级产品第三条生产路线就是回收电厂粉尘、废催化剂以及其他残渣中含的钒。其工艺也是通过焙烧-浸出工艺生成钒酸盐或钒的氧化物。在回收废催化剂中的钒时,通常还同时对钴、铜和镍进行回收。如日本和北美即采用此工艺生产出的钒产品约占世界产钒量的15%~20%。

1.4 钒的主要产品

钒初级产品(V_2O_5 、 V_2O_3 等)大多数经铝热法、

收稿日期:2008-07-07

作者简介:孙朝晖(1962-),男,高级工程师,长期从事攀枝花钒钛资源综合利用研究工作。

电铝热法或化学法加工成世界上广泛使用的最终产品。如钒铁、钒铝中间合金、钒化工产品和催化剂,以及金属钒等。世界上从事钒产品深加工的主要厂家及其产品和生产能力见表2。该表清楚地说明了中国、俄罗斯和南非在钒的回收方面所处的重要地位。同时还可以看到,国际上钒企业相对集中,而国内企业却非常分散。

2006年世界钒实际产量(折合 V_2O_5)约为

100kt。2006年中国实际产量约为36kt,约占世界36%。2007年世界钒实际产量(折合 V_2O_5)约为110kt。2007年中国实际产量约为45kt,约占世界40.9%,其中利用本国资源生产约37kt,表明近几年世界钒产品的增量基本集中在中国。目前,全球钒产业产能严重过剩,而一些掌握了资源的企业还在不断扩大其产量,这样会导致一些无资源的生产企业被迫关闭^[3]。

表2 世界主要厂家钒制品产能(以 V_2O_5 计)

企业名称	国家	产能/t	产品
海威尔德钢钒有限公司(Highveld)	南非	25000	钒渣, V_2O_5 , V_2O_3 , FeV80, 氮化钒铁
战略矿物公司(STRATCOR, 包括南非 Vametco)	美国	13000	V_2O_5 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_6O_{15} , 偏钒酸铵, $VOCl_3$, VCl_4 , 氯化钒钽, 氮化钒, FeV80
夏塔吉尔(HTMK) - 图拉(Tyna)	俄罗斯	16000	钒渣, V_2O_5 , FeV40
XSTRATA 南非 VANTECH	瑞士	6000	V_2O_5 , V_2O_3 , FeV80
XSTRATA 南非 RHOVAN		6350	
XSTRATA 澳大利亚 WINDIMURRA		7000	
特雷巴赫(TCW)	奥地利	6600	V_2O_5 , V_2O_3 , FeV80
秋索夫冶金厂	俄罗斯	7500	钒渣, V_2O_5 , FeV40
雷丁合金公司(Reading)	美国	—	FeV80, VAl
德国电冶金公司(GIE)	德国	—	V_2O_5 , V_2O_3 , KVO_3 , NH_4VO_3 , VAl, VN _i , VTiAl, VCrAl, FeVB, FeVB ₂ Ti, NbV, MnV, 金属钒
新西兰钢铁公司	新西兰	—	钒渣
攀钢	中国	17000	钒渣, 片状 V_2O_5 , V_2O_3 , FeV50, FeV80, 氮化钒
承钢	中国	12000	钒渣, 粉状 V_2O_5 , 片状 V_2O_5 , V_2O_3 , FeV50, FeV80, 氮化钒
国外其他企业(捷克、加拿大、日本等)	—	7000	V_2O_5 , 钒铁
中国其他生产企业	—	约40000	粉状 V_2O_5 , 片状 V_2O_5 , FeV50
总计	—	约163450	

1.5 钒的消费

钢铁工业是钒的主要消费领域,占钒消费量总量的比例稳定在85%以上,钒的消费主要取决于钢铁工业的规模和含钒钢的应用。近年来,随着全球钢铁工业(尤其是中国钢铁工业)的快速发展,全球钒产品消费呈快速增长态势,总消费量从1987年的不足40kt(按 V_2O_5 计,下同)增加到2007年的110kt左右,20年来年均递增率达到5.1%。同样,随着我国钢产量的增长和钢铁品种结构调整,我国钒的消费呈高速增长,总消费量从1987年的不足千吨(约占全球消费量的2%),增加到2007年的27kt(约占全球消费量的25%),增长了27倍以上,20年来年均递增约18%。我国是全球钒产品消费增长最快的国家,主导世界钒消费的增长,已经成为全球最大的

钒产品消费国。但是,中国钢铁业中钒的消费强度大约为52g/t钢,还远未达到欧美等发达国家80g/t钢的平均水平。因此,中国及全球钒市场消费仍有一定的增长空间。

1.6 发展趋势

由于各生产厂均是根据原料特点设计的工艺流程,因此长期以来其工艺没有根本性的改进。但是,由于废水处理困难、费用高,一些工业发达国家已开始淡出钒的初级产品,一般不直接生产。比如设备一流、技术领先的GfE公司1998年就把设备卖给了攀钢和TCW,使得钒的初级产品生产有向发展中国家转移的趋势。同时,为了使钒深加工成本能够进一步降低,钒的初级产品定位方面,已经从传统的 V_2O_5 走向 V_2O_3 ,并且是一个不可逆转的趋势。由

于从 2003 年下半年以来,钒价一直在高位运行,并创下了历史新高,这样促进了新一轮的产能扩张。目前,已由 2002 年前后的 127kt 扩能到 163kt。

2 面临的挑战与存在问题

2.1 来自铌的挑战

来自有关铌及铌钢方面的研究表明:铌与钒在冶金方面的应用行为非常相似,基本上能用钒的地方就能用铌来替代。全世界每年生产的铌产品 90% 以上^[4]主要以铌铁的形式应用于钢铁工业,由于价格相对平稳,从 1993 年以来世界铌的销售量平均以两位数以上的速度增长,甚至在 1996 年后的一些年份达到了 25% 以上的增长速度。可见,铌的应用已对钒构成了强有力的威胁,开发更多的钒应用领域迫在眉睫。

2.2 提钒废水、废气已经影响到钒产业的可持续发展

提钒废水:由于产品质量高,世界上除俄罗斯的图拉厂外,不管采用何种钒资源,绝大多数钒厂均采用氧化钠化焙烧—水浸—铵盐沉钒工艺生产钒产品。但是,该工艺提钒废水含有 4000 ~ 16000mg/L 的 NH_4^+ 和 20g/L 以上的 Na^+ 。为此,国内外十几家大学或研究机构采用了近十种工艺技术来处理这种废水,均没有高效的解决办法。目前,西方发达国家和中国攀钢基本上是采用比较原始的蒸氨、浓缩回收 Na 等办法来维持氧化钒的生产,使氧化钒的生产成本大幅度提高,同时还存在设备易损坏和维护困难等一系列技术难题。国内其他钒厂的废水只简单地处理了重金属离子后直接排放,严重污染了环境。提钒废水的处理已经成了全世界所有采用氧化钠化焙烧—水浸—铵盐沉钒工艺生产氧化钒厂家共同的世界级难题。攀钢 1998 年从德国电冶金公司引进了 V_2O_5 二手生产设备,就是因为氧化钒生产线环保成本过高,迫使 GfE 公司放弃了 V_2O_5 的工业化生产。从 2005 年开始,在钒价创历史新高的情况下,西方发达国家开始有淡出氧化钒生产的迹象,这也与提钒废水处理困难有密切关系。也就是说,提钒废水问题已经影响到全球钒产业的可持续发展,乃至整个钒产业的生存。显然产业要发展壮大,提钒废水需要得到经济有效地处理。

提钒废气:采用钒渣作原料的企业,通常使用 Na_2CO_3 作添加剂,氧化钠化焙烧时放出 CO_2 废气,

粉尘处理合格后排放;而使用中国独特的含钒石煤资源作原料的企业,由于钒的赋存状态不同,除陕西山阳外,绝大多数都是使用 NaCl 作添加剂,氧化钠化焙烧时放出 Cl_2 和 HCl 废气^[5-6],由于其浓度低,处理困难,因此均直排到大气中,日积月累,造成工厂周边大面积植被死亡,寸草不生,危害人民的生命和财产安全。2005 年以来,国家环保总局加大了对小钒厂的整治力度,关闭、炸毁了采用 NaCl 为添加剂的小钒冶炼厂,如湖南古丈至 2005 年 6 月底已摧毁了五家非法钒厂,湘西自治州关闭了 31 家小钒厂,45 家整治;岳阳在 7 月中旬集中取缔了十几家炼钒厂;湖北、河南、陕西等省也相继开展了类似整治行动。

2.3 从钒钛磁铁矿中提钒受到钢铁产品规模的限制

目前,攀钢联盟的钒产品产量大约占国内自给资源所产钒产品量的 80%。然而该联盟所使用的钒资源均赋存在攀枝花钒钛磁铁矿和承德钒钛磁铁矿中,其 V_2O_5 含量非常低,约为 0.3% ~ 0.5%,与具有直接工业价值的 0.8% 相差甚远。因此,该钒钛磁铁矿不宜独立提钒,只能依附钢铁冶炼流程,而进行综合利用其中的钒。也就是说,攀钢和承钢钢铁规模的大小,就基本决定了中国自给资源钒产业的大小。

3 努力方向

3.1 氧化钒的清洁、高效生产工艺开发刻不容缓

国内外多年的研究表明,对提钒废水采用末端治理的方法无法达到要求,不能满足循环经济和可持续发展的战略要求,需要改变观念,从钒产品的生产工艺上去考虑,也就是说要从氧化钒的生产工艺源头上,就开始考虑循环经济和可持续发展的课题。只有这样,才能从根本上解决废水的处理问题。在这方面,攀枝花钢铁有限责任公司钢铁研究院做了大量的研究工作。结果表明,利用钒钛磁铁矿作为原料提取氧化钒的清洁生产工艺已取得了重大突破:钒的回收率能够比现工艺提高 2 ~ 6 个百分点,产品质量优于 GB3283 - 87 标准;氧化钒的提钒废水和提钒尾渣可实现简单的闭路循环使用,解决了高氨氮——高钠盐提钒废水的污染问题;消灭了因废水蒸发浓缩所带来的高能耗及设备工程化问题和含钠、含铬提钒尾渣的再处理问题;生产成本可以大

幅度降低,经济效益十分显著。事实上,上述工艺技术已经具备工业化生产的技术基本条件,可以推广应用,并使之得到进一步完善。

3.2 重视国内石煤资源,发展钒产业

石煤是一种存在于震旦系、寒武系、志留系等古老地层中的劣质腐泥无烟煤,系菌藻类低等生物死亡后,在浅海还原条件下形成。我国湘、鄂、豫、渝、陕、赣、黔等地富含钒石煤,全国探明含钒石煤储量 $618.8 \times 10^8 \text{ t}$, 其 V_2O_5 品位多在 $0.1\% \sim 0.5\%$ 之间,总 V_2O_5 量达 $1.18 \times 10^8 \text{ t}$, 占我国 V_2O_5 总储量的 87% , 是我国钒钛磁铁矿中 V_2O_5 储量的 6.7 倍,超过世界其他国家和地区钒的总储量,其中在现阶段有工业开采价值(V_2O_5 含量 0.8% 以上)的达 $8 \times 10^6 \text{ t}^{[6]}$ 。目前,石煤提钒生产规模在不断扩大,全国共有上千家生产工厂,小到一个工厂年产不到 1 t V_2O_5 产品的家庭工厂,大的也就不过几百吨。同时,该领域产业链组织水平不高,产品配套能力弱,区域积聚效益差,也极大地影响了当地资源优势向经济优势转化的能力,难以形成较强的市场竞争力。

因此,需要正确定位含钒石煤资源,科学规划含钒石煤资源的开发利用,努力提高该领域钒产业的集中度。同时,规划与之配套的相关产业,形成区域积聚效应,引导含钒石煤资源提钒产业向着国际化大趋势方向发展。促进我国含钒石煤资源优势向经济优势转化,大幅度提高国际市场竞争实力。

在含钒石煤提钒方面,宾智勇^[5]、李晓健^[7]等在回避 NaCl 焙烧方面做了大量工作,取得了良好的效果,但是在提钒废水处理方面基本没有进展。今后应该进一步完善上述工艺,在有效消除 Cl_2 和 HCl 废气带来污染的同时,移植钒钛磁铁矿作为原料提取氧化钒的清洁生产工艺技术,使提钒废水循环利用,实现废水零排放。

3.3 发展钒铝中间合金产品

国际钒委员会的数据表明:2006 年全球 83.4% 的钒用于钢铁工业,因此应该首先保证应用于钢铁行业的钒铁和钒氮合金的生产,使中国最大产钒国和最大钒消费国的优势得到充分展现,同时还应当适时大胆发展钒在非钢铁业应用的产品。

据报道^[1],非钢铁合金中 90% 以上的钒是用来生产有色合金和磁性合金,其中钛合金占绝大多数。钛合金中的钒(添加量为 1%)可作为强化剂和稳定剂,钛合金添加 $4\% \text{ V}$ 时,合金具有好的延性和成形

性。在宇航工业中,目前还没有其他可替代钛合金的材料。在钛合金中,最重要的两种合金是 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ (含 $4\% \text{ V}$) 和 $\text{Ti}-8\text{Al}-1\text{Mo}-1\text{V}$ 。这两种合金共占钛合金市场的 50% , 常用于生产喷气发动机、高速飞行器骨架和火箭发动机机壳。钒通常以钒铝基合金形式加入钛合金中,即钒铝中间合金是主导产品,主要用于航空航天用钛合金的原料。钒铝中间合金分一步法和两步法生产,前者生产初级产品,国内已经有一些企业在小规模生产(一般不需要认证),后者生产高级产品(需要下游企业认证)。目前世界上能够采用两步法生产航空航天级钒铝中间合金的厂家只有德国电冶金公司和美国雷丁公司。中间合金两步法生产工艺中的第一步生产技术与高钒铁冶炼技术相同,已经完全掌握。第二步生产技术,主要是对一步产品的进一步真空精炼,调整成分,去除有害杂质并控制物理缺陷等,目前在技术方面存在一定未知性,需要进一步进行研究。

中国要发展大飞机,必须开发高级钒铝中间合金产品,不仅可以替代国内进口,而且可通过钒铝中间合金产品打入钛合金市场,这必将对我国钒工业的发展起到推动作用。当然,由于高级钒铝中间合金的主要最终用户对象是飞行器制造商,因此该产品在市场的认证比较复杂,应当努力去克服,这是钒深加工的一个方向。

4 结 语

1. 氧化钒的清洁、高效生产技术对钒产业的可持续发展具有重要的意义,它将是今后钒产业发展与壮大的关键所在。开发高效、环保的提钒新技术与新工艺具有广阔前景。

2. 开发高级钒铝中间合金产品是钒深加工的一个方向。

参考文献:

- [1] 锡澄,等. 国外钒的应用概况[J]. 世界有色金属,2000(2):13~22.
- [2] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金,2000(141):58~61.
- [3] 王忠,王军. 国内外五氧化二钒市场状况与分析[J]. 矿冶,2007(2):47~51.
- [4] 李淑文. 钽铌资源与生产现状[J]. 中国有色冶金,2008(1):38~41.
- [5] 宾智勇. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验[J]. 钢铁

锌窑渣综合回收利用研究现状及展望

李静¹, 牛皓¹, 彭金辉¹, 张世敏¹, 张利波¹, 魏昶¹, 范兴祥², 黄孟阳¹

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 锌窑渣含有浸出渣处理后残留的银、金、铜、镓、锗等有价值金属, 是有回收价值的综合利用物料。本文总结了锌窑渣综合回收利用的现状, 介绍了目前锌窑渣处理的几种研究方法, 并指出了采用选矿的方法和微波法处理锌窑渣, 具有节能减排的良好前景。

关键词: 锌窑渣; 鼓风炉熔炼; 选矿; 微波硫化

中图分类号: X758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2008)06-0044-05

1 前言

我国是有色金属生产和消费大国, 在生产过程中不仅消耗了大量矿产资源, 而且产生了大量固体废弃物, 严重污染了环境。但这些固体废弃物也可以成为可利用的二次资源, 尤其是当前资源已成为限制我国有色金属工业发展的要素之一, 因此开展有色金属工业固体废弃物的综合利用就显得尤为迫切。

锌窑渣是湿法炼锌时的浸出渣再配加 40% ~ 50% 的焦粉, 在回转窑内高温下提取锌、铅等金属后的残余物。由于挥发窑在生产中所配的焦粉未能完

全燃烧, 造成部分焦粉残留在窑渣中, 不回收则会造成能源的损失^[1]; 且锌窑渣富集了锌精矿中的银、金、铜、镓、锗等有价值金属, 是很有价值的资源^[2,3]。

2 锌窑渣处理工艺研究现状

由于锌窑渣的矿相组成复杂, 有价值金属铜、银呈固溶体或网状结构的细粒嵌布, 简易的选矿方法难以分离其中的有价值成分^[4]。上世纪 90 年代, 锌窑渣主要用于铺设路面、作水泥填料、充填或回填采矿形成的采空区等, 大部分尚未得到合理以及妥善的使用^[5], 被堆积在全国各个大小冶炼锌厂, 既占用大片土地资源, 增大生产与管理费用, 又容易造成环境

钒钛, 2006, 27(1): 21 ~ 26.

[6] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况

[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16 ~ 22.

[7] 李晓健. 酸浸-萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21 ~ 31.

Review on the Development of Vanadium Industry

SUN Zhao-hui

(Panzhuhua Iron and Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: In terms of the application of vanadium, vanadium resources, extraction technology of vanadium, major products of vanadium and vanadium consumption and so on, the general situation of vanadium industry both home and abroad are introduced. The existing main issues and challenges in vanadium industry are analyzed and the clean and effective production technologies of vanadium oxide, which is greatly valuable to sustainable development of vanadium industry are discussed and the directions of deep and fine - processing of vanadium are also pointed out.

Key words: Vanadium industry; Clean production technology; Sustainable development

收稿日期: 2008-06-02

作者简介: 李静 (1983 -), 女, 硕士研究生, 研究方向为冶金新技术。