



Industrialized application of high efficient extraction of vanadium and chromium by sub-molten salt method

Xindong WANG¹, Lanjie LI^{2,3*}, Hao DU⁴, Beibei ZHAO^{2,3}

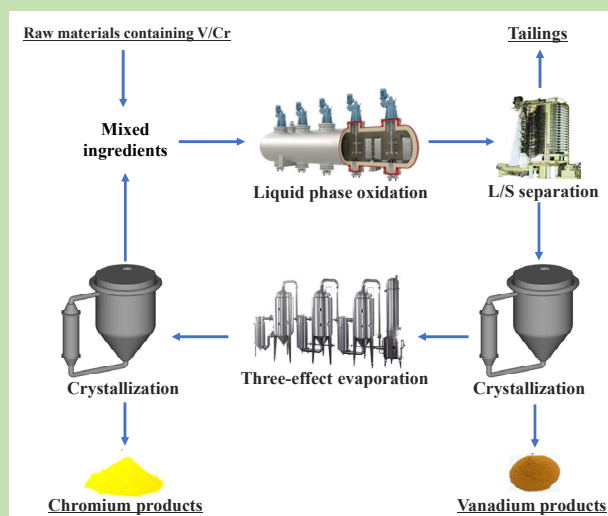
1. HBIS Group Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050023, China

2. Chengsteel Group Co., Ltd., HBIS Group Co., Ltd., Chengde, Hebei 067102, China

3. Chengde Vanadium and Titanium New Material Co., Ltd., HBIS Group Co., Ltd., Chengde, Hebei 067102, China

4. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: In order to ensure the sub-molten salt project to achieve production and efficiency, the processes of liquid phase oxidation of vanadium slag, liquid-solid separation, crystallization of sodium vanadate and three-effect evaporation were systematically studied. The experimental results showed that under the combined action of nano-micro aeration oxidation and scale-up effect, the sub-molten salt demonstration project can achieve the simultaneous extraction of vanadium and chromium at low temperature (140~180 °C) and low pressure (0.6~1.0 MPa), the leaching rates of vanadium and chromium were 93% and 85% respectively. Nano-micro-aerated sub-molten salt technology showed excellent leaching performance for vanadium slag from different raw materials. The automatic vertical filter press adopted three-stage counter-current washing mode, which ensured that the water content of tailings was less than 30wt%, the vanadium content was less than 0.15wt%, and the chromium content was less than 0.05wt%. The crystallization rate of sodium vanadate reached 61.5% by using OSLO cooling crystallizer, and the concentration of circulating alkali solution was increased from 45wt% to 50wt% by adding a temperature and pressure reducer at the steam interface of the three-effect evaporation system. In addition, the leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium mud produced during the treatment of wastewater from traditional sodium roasting process was studied by using submerged salt production line. The efficient leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium mud was achieved under the conditions of reaction temperature of 175 °C, reaction pressure of 0.65 MPa and feed-in and feed-out speed of 0.25 t/h. The leaching rates of vanadium and chromium were 93.68% and 96.76%. When the concentration of chromium in solution reaches 25~30 g/L, the crystallization process of sodium chromate can ensure that all the chromium dissolved in each liquid phase oxidation reaction was precipitated, and the crystallization rate of sodium chromate was 17.65%.



The automatic vertical filter press adopted three-stage counter-current washing mode, which ensured that the water content of tailings was less than 30wt%, the vanadium content was less than 0.15wt%, and the chromium content was less than 0.05wt%. The crystallization rate of sodium vanadate reached 61.5% by using OSLO cooling crystallizer, and the concentration of circulating alkali solution was increased from 45wt% to 50wt% by adding a temperature and pressure reducer at the steam interface of the three-effect evaporation system. In addition, the leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium mud produced during the treatment of wastewater from traditional sodium roasting process was studied by using submerged salt production line. The efficient leaching of vanadium and chromium from vanadium-chromium mud was achieved under the conditions of reaction temperature of 175 °C, reaction pressure of 0.65 MPa and feed-in and feed-out speed of 0.25 t/h. The leaching rates of vanadium and chromium were 93.68% and 96.76%. When the concentration of chromium in solution reaches 25~30 g/L, the crystallization process of sodium chromate can ensure that all the chromium dissolved in each liquid phase oxidation reaction was precipitated, and the crystallization rate of sodium chromate was 17.65%.

Key words: sub-molten salt; cleaner production; vanadium slag; vanadium-chromium mud

收稿: 2019-08-12, 修回: 2019-10-08, 网络发表: 2019-10-21, Received: 2019-08-12, Revised: 2019-10-08, Published online: 2019-10-21

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFC0400403)

作者简介: 王新东(1962-), 男, 河北省唐山市人, 博士, 正高级工程师, 钢铁钒钛冶金专业, E-mail: wangxindong@hbisco.com; 李兰杰, 通讯联系人, E-mail: lilanjie20040014@163.com.

引用格式: 王新东, 李兰杰, 杜浩, 等. 亚熔盐高效提钒铬清洁生产产业化应用. 过程工程学报, 2020, 20(6): 667-677.

Wang X D, Li L J, Du H, et al. Industrialized application of high efficient extraction of vanadium and chromium by sub-molten salt method (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(6): 667-677, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219274.

亚熔盐高效提钒铬清洁生产技术应用

王新东¹, 李兰杰^{2,3*}, 杜浩⁴, 赵备备^{2,3}

1. 河钢集团有限公司, 河北 石家庄 050023

2. 河钢集团承钢公司, 河北 承德 067102

3. 河钢承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102

4. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

摘要:在亚熔盐生产线达产达效期间,对钒渣液相氧化、液固分离、钒酸钠结晶、三效蒸发等工序进行了研究。结果表明,在纳微曝气氧化及规模放大效应共同作用下,亚熔盐示范工程可实现较低温度(140~180℃)和较低压力(0.6~1.0 MPa)下钒和铬的高效同步提取,钒和铬的转化率分别为93%和85%;对不同原料来源的钒渣,纳微曝气亚熔盐技术均体现出优异的浸出性能;全自动立式压滤机采用三级逆流洗涤方式,保证了尾渣含水率低于30wt%,钒含量低于0.15wt%,铬含量低于0.05wt%;选用OSLO冷却结晶器进行钒酸钠结晶,钒酸钠结晶率达到61.5%;通过在三效系统蒸汽接口处增设减温减压器,实现循环碱液浓度由试生产初期的45wt%提高至50wt%。利用亚熔盐产线对传统钠化焙烧工艺废水处理过程中产生的钒铬泥进行钒铬浸出,在反应温度175℃、反应压力0.65 MPa、进出料速度0.25 t/h的工作条件下实现了钒铬泥中钒和铬的高效浸出,钒和铬的浸出率分别为93.68%和96.76%。当溶液中铬浓度达到25~30 g/L后,铬酸钠结晶工序可保证将每次液相氧化反应溶出的铬全部结晶析出,铬酸钠的结晶率为17.65%。

关键词:亚熔盐;清洁生产;钒渣;钒铬泥

中图分类号:TF841.3

文献标识码:A

文章编号:1009-606X(2020)06-0667-11

1 前言

钒是全球性的稀缺资源和重要战略金属,被称为“现代工业的味精”,在钢铁、化工、航空航天、军工、新能源、核工业等领域应用广泛^[1,2],是国家重大工程基础材料。铬为国家重要战略性资源,铬盐系列产品是化工、轻工高级合金材料的重要基础原料^[3]。

钒钛磁铁矿为我国重大特色多金属矿产资源,已探明储量202亿吨,居世界第三位,主要分布在河北承德、攀西及辽西地区,其中钒、铬资源量分别达1579,900万吨,占全国钒、铬储量的62%和90%,资源综合利用价值很高。钒钛磁铁矿中的钒、铬在选冶过程中去向基本一致,高炉冶炼时钒、铬会一同进入铁水,在转炉提钒过程中形成钒渣(含铬),是提钒的主要原料。从钒渣中提取V₂O₅主要有钠化焙烧提钒和钙化焙烧提钒两种方法^[4,5]。钒渣钠化焙烧提钒工艺简单,产品质量较好,但该工艺钒收率低(<80%)、铬基本无法提取,钒铬资源浪费严重,且工艺过程产生大量含铬工业废渣(全国60万吨/年)、有害窑气(全国5亿m³/年)及高盐氨氮废水(全国240万吨/年),三废末端治理代价大,区域环境承载压力接近极限^[6]。钙化焙烧可避免传统钠化焙烧工艺的高盐

氨氮废水排放问题,但受限于焙烧过程的传质障碍,钙化焙烧的钒转化率仍不足80%,铬不能被提取,且浸出过程形成含硫尾渣,导致尾渣资源化利用难度大。

钒渣中钒铬资源的高效清洁综合利用是世界难题,目前尚无经济性的解决方案,而现有工艺难以满足钒铬产业高效清洁生产的需求。基于以上原因,储量巨大的36亿吨高铬型钒钛磁铁矿在很长一段时期内因缺乏钒铬高效提取分离技术而未开发利用。近年来,受钢铁大发展及铁矿石紧缺的影响,攀西地区高铬型钒钛磁铁矿的开发逐年增加,目前已达近1000万吨/年,但只能利用其中的铁和少量的钒钛,亟需开发钒铬分离及其配套技术,以支撑高铬型钒钛磁铁矿的高效开发利用。为破解钒渣中钒铬资源高效清洁提取利用这一世界难题,中国科学院过程工程研究所建立了以活性氧化调控为核心的亚熔盐非常规介质新理论,形成了两性金属矿产资源亚熔盐绿色反应分离平台^[7-9],以含铬钒渣为重点,与河钢集团共同开发了以亚熔盐液相氧化反应^[10-12]、钒铬清洁相分离^[13,14]、钒产品绿色短流程制备^[15-17]和尾渣全量化增值利用^[18]为特色的具有自主知识产权的钒的清洁提取与产品绿色制造新技术,并在河钢承钢建成国际首套5万吨/年钒渣亚熔盐法高效提钒示范工程。

项目自 2007 年开始研发以来, 经过理论创新、实验室研发、公斤级扩试(2011 年 5 月完成)、千吨级中试(2015 年 4 月完成)、5 万吨产业化放大(2017 年 4 月投产), 反应条件持续优化, 在国际上首次实现了反应温度 150℃ 以下钒铬的高效清洁提取, 该工艺比传统的钒渣钠化焙烧温度降低 700℃ 以上, 钒资源利用率由 80% 提高至 90% 以上, 铬资源利用率由完全不能回收提高至 80% 以上, 且从源头避免了有害窑气、高盐氨氮废水的产生, 尾渣可全量化利用, 为钒钛磁铁矿中钒铬资源的高效绿色利用提供了有效解决方案, 支撑了我国特色高铬型钒钛磁铁矿资源的开发利用。在投产后达产达效攻关期间, 通过大型工业化设备, 以钒渣为提钒原料对液相氧化、液固分离、钒酸钠结晶、三效蒸发等工序进行了研究, 确定了最佳的工业生产工艺参数。此外, 利用亚熔盐生产线, 对传统钠化焙烧工艺废水处理过程中产生的钒铬泥进行提钒铬, 提高了溶液中铬元素的富集速度, 实现了铬酸钠产品的生产。

2 实验

2.1 材料与试剂

河钢承钢钒渣、攀西地区钒渣、国外钒渣、河钢承钢钒铬泥、液碱(50wt%)。

2.2 实验设备与分析仪器

实验设备主要包括卧式反应釜(直径 3 m, 长 10 m)、立式压滤机(过滤面积 108 m²)、钒酸钠结晶器(直径 3 m, 高 5.5 m)、三效蒸发器及铬酸钠结晶器(直径 3 m, 高 5.5 m), 工艺装备流程图如图 1 所示。卧式反应釜采用多隔室设计, 温度和通氧量单独控制, 以实现不同反应阶段的参数精确调控, 每个隔室设置一台搅拌器和纳微曝气装置, 搅拌器采用上层轴流桨、下径向桨的双层桨设计, 以优化气-液-固三相反应流场。立式压滤机用于液相氧化反应后浆料的液固分离。钒酸钠、铬结晶器均为 OSLO 冷却结晶器。三效蒸发器包括循环加热器和蒸发分离器, 用于对钒酸钠结晶后液的蒸发浓缩。

化学成分分析采用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司), 物相分析采用 X'Pert PRO MPD 型多功能 X 射线仪(XRD, 荷兰 Panalytical 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 亚熔盐法提钒铬工艺流程

(1) 配料: 50wt%液碱(新液补充)和循环碱液(三效蒸发后液, 碱浓度 50wt%)与钒渣(或钒铬泥)按碱矿质量比 4~5:1 混合, 配好的浆料泵送浆液卧式反应釜(氧化

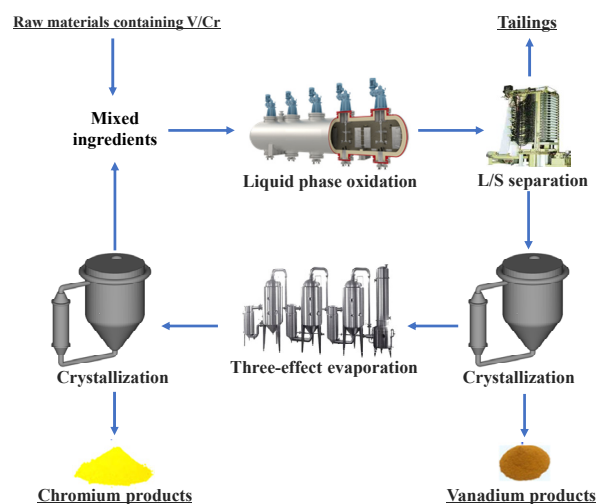


图 1 亚熔盐法清洁提钒技术工艺装备流程图

Fig.1 Process and equipment flow diagram of cleaner vanadium extraction technology by sub-molten salt method

反应器)。(2) 液相氧化: 卧式反应釜内通入蒸汽和氧气进行氧化反应, 反应后浆料进入闪蒸槽进行降温降压。浆料经闪蒸后, 温度降至约 135℃, 压力降为常压。从闪蒸槽排出的浆料靠自身的压力直接从下部进入稀释除杂反应槽, 与尾渣洗涤水、钙化滤液洗水及氧化钙浆料混合, 将浆液碱浓度(NaOH 浓度)稀释至 25%、温度保持>80℃。浆液在此条件下进行脱硅脱钠反应 1 h。(3) 尾渣分离洗涤: 对尾渣进行三级逆流分离和洗涤, 生产过程维持浆料温度>80℃。压滤分离所得滤液(约 80℃)为富含钒、铬等可溶性钠盐的溶出液, 经压滤净化除杂作为原料用于后续的钒铬结晶生产工段。(4) 钒酸钠结晶: 经压滤净化除杂后的钒铬溶液泵入钒酸钠结晶器进行自然冷却, 液体降温至 40℃且保温 1 h 实现钒酸钠的结晶析出。含晶浆料进行固液分离, 获得的钒结晶后液(含铬酸钠)进入铬酸钠结晶工段。(5) 三效蒸发及铬酸钠结晶: 采用三效蒸发浓缩钒结晶后液至 NaOH 浓度为 50wt%, 再降温至 80~120℃使铬酸钠结晶析出。

2.3.2 可溶性钒、全钒、可溶性铬和全铬的测定

尾渣中会含有部分可在水中溶解的钒和铬, 为可溶性钒和可溶性铬, 测定方法: 用分析天平准确称取 1 g 物料, 放入盛有 100 mL 高纯水的小烧杯中, 在电炉上加热至沸腾, 过滤后滤液用 ICP-OES 进行成分分析。

全钒是指不可溶钒与可溶性钒的总和, 全铬是指不可溶铬与可溶性铬的总和。分析方法为用分析天平准确称取 0.5~0.6 g 助溶剂(无水碳酸钠与四硼酸钠质量比为 2:1)加入铂金坩埚中, 加入 0.05~0.08 g 含钒原料, 搅拌使其混合均匀, 在其表面覆盖一层熔融剂, 铂金坩埚加

盖。置于指定温度(950℃以上)的马弗炉中,熔融 15~20 min。取出坩埚在空气中冷却,用去离子水冲洗干净坩埚外表面,避免杂质污染,将坩埚放入盛有 60 mL 20wt% 盐酸的小烧杯中,置于电炉上加热溶解。待完全溶解后冷却,转入 100 mL 容量瓶中定容并摇匀,于容量瓶中稀释 10 倍,或根据元素在渣中的含量稀释到一定浓度范围,用 ICP-OES 进行成分分析。

2.3.3 浸出率分析方法

元素浸出率的计算公式如下:

$$\eta=(1-m_1/m_2)\times 100\%$$
 (1)

其中, η 为元素浸出率(%), m_1 和 m_2 分别为原渣中某元素的质量和反应终渣中某元素的质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 钒渣亚熔盐法提钒铬产业化应用

3.1.1 钒渣物性分析

对河钢承钢、攀西地区及国外钒渣进行了成分分析,结果如表 1 所示。由表可知,河钢承钢中 Fe 含量为 32.82wt%, V 含量为 4.69wt%, Cr 含量为 2.06wt%, Si 含量为 8.02wt%。攀西地区和国外钒渣性质不同于河钢承钢钒渣,攀西地区钒渣属难处理高铬型钒渣,原渣 Cr 含量高达 7.30wt%; 国外钒渣为高品位钒渣,原渣 V 含量高达 8.60wt%。

表 1 钒渣成分分析
Table 1 Composition analysis of vanadium slag

Vanadium slag	Component content/wt%								
	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V
HBIS Chengsteel	1.12	3.17	2.06	32.82	1.62	5.73	8.02	4.97	4.69
Panxi area	1.45	6.71	7.30	27.94	0.51	5.85	4.17	4.93	11.68
Abroad	0.85	1.92	0.75	28.96	0.88	10.22	7.53	10.32	8.60

3.1.2 液相氧化工序

液相氧化工序是亚熔盐工艺的核心操作工序,随着示范工程现场生产方案的调整及反应釜运行状态的变化,液相氧化工序的工艺参数相应调整。

(1) 间歇生产时反应条件对钒铬浸出效果的影响

试生产初期,采用间歇生产方式研究液相氧化工序的最佳反应工艺参数,分三个阶段考察不同反应温度和压力条件下钒渣中钒和铬的浸出效果,结果如表 2 和图 2 所示。

表 2 液相氧化工序的主要运行参数
Table 2 Main operating parameters of liquid phase oxidation process

Parameter	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Temperature/℃	160~180	140~160	130~150
Pressure/MPa	0.6~1.0	0.5~0.6	0.3~0.5
Aerated reactive gas	Oxygen	Oxygen	Air
Leaching rate of V/%	93	83	81
Leaching rate of Cr/%	85	76	68

高温氧化(图 2 stage 1): 将卧式反应釜的操作温度控制在 160~180℃,操作压力控制为 0.6~1.0 MPa,同时在反应釜的三个隔室中分别加入一台曝气机强化钒渣氧化,尾渣中平均含 V 为 0.49wt%, 平均含 Cr 为 0.52wt%, 其对应钒和铬的转化率分别达到 93%和 85%,

完全达到钒和铬转化率指标要求。最高操作温度(180℃)比设计温度低 20℃, 最高操作压力(1.0 MPa)比设计压力低 1.0 MPa, 能在低于设计温度和压力下实现钒和铬的转化率分别达到 90%和 80%以上,表明采用纳微曝气法^[19]可以强化亚熔盐介质中活性氧的生成,提高钒和铬的转化率。随着亚熔盐介质流场放大,强化效应更明显,技术指标远优于实验室和中试结果。

低温氧化(图 2 stage 2): 为在尽可能低的温度和压力下同步提取钒和铬,考察了反应温度 140~160℃、压力 0.5~0.6 MPa 下钒和铬的浸出效果。当温度降至约 150℃时,尾渣中的 V 和 Cr 的平均含量分别为 0.89wt%和 0.76wt%, 钒和铬的转化率分别为 83%和 76%,表明随反应温度降低,钒和铬的转化率下降,温度和压力下降对铬的提取影响较大。

空气氧化(图 2 stage 3): 试运行阶段考察了空气作氧化介质时钒渣中钒和铬的浸出情况。从图 2 stage 3 和表 2 可以看出,当反应温度调整为 130~150℃时,尾渣中钒和铬的平均含量为 1.04wt%和 1.06wt%, 钒和铬的转化率分别为 81%和 68%。在纳微曝气强化作用下,用空气作为反应气体,温度降至 150℃,钒的转化率仍高达 81%。温度降低对铬的转化率影响较大,铬的转化率仅为 68%,表明铬的氧化需要较高的温度和氧气分压,这与亚熔盐基础理论研究结果相符^[19,20]。

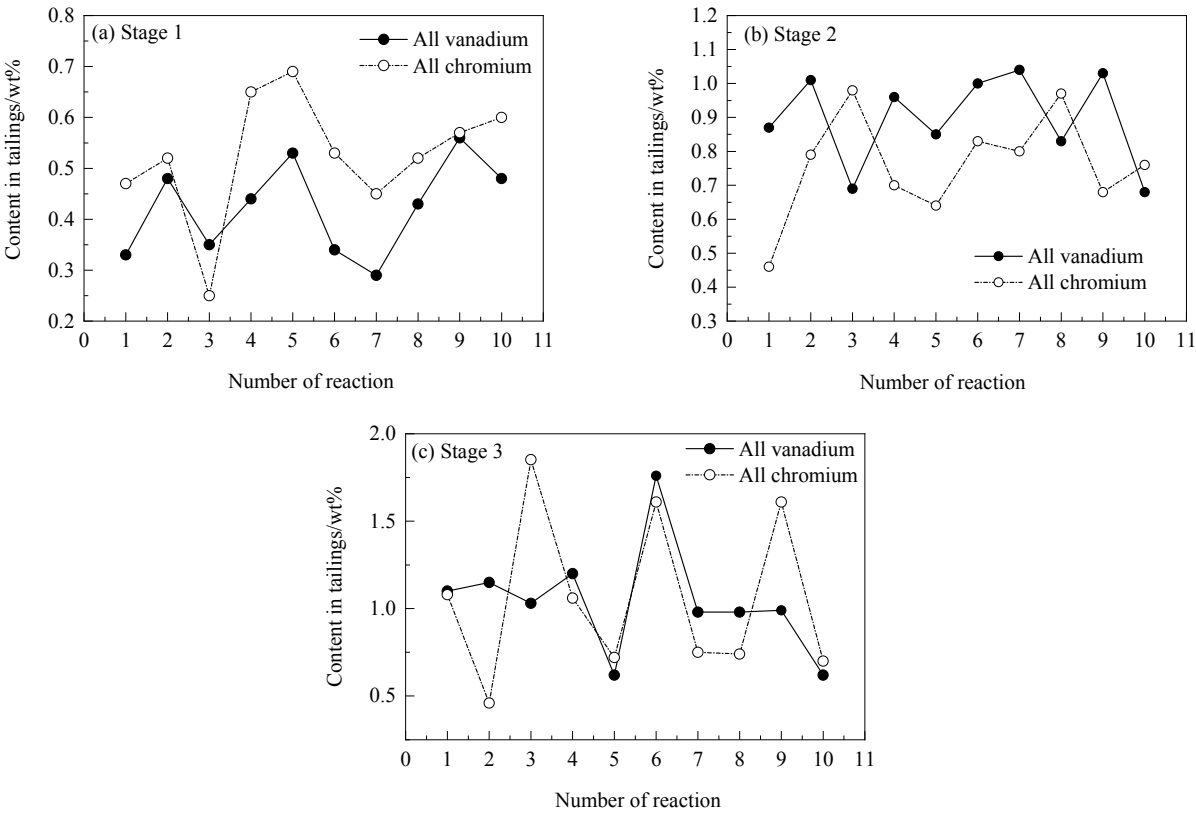


图 2 不同反应条件下液相氧化工序尾渣中钒和铬的含量变化
Fig.2 Changes of V and Cr contents in tailings of liquid phase oxidation process under different reaction conditions

表 3 亚熔盐技术对不同钒渣的处理结果

Table 3 Treatment results of different vanadium slags by sub-molten salt method		Component content/wt%								
Vanadium slag	Reaction stage	Component content/wt%								
		Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V
HBIS Chengsteel	Pre-reaction	1.12	3.17	2.06	32.82	1.62	5.73	8.02	4.97	4.69
	Post-reaction	0.80	4.2	0.86	31.52	1.18	3.46	6.00	3.01	0.45
Panxi area	Pre-reaction	1.45	6.71	7.30	27.94	0.51	5.85	4.17	4.93	11.68
	Post-reaction	0.73	5.27	1.08	26.34	1.89	4.35	5.87	3.87	0.55
Abroad	Pre-reaction	0.85	1.92	0.75	28.96	0.88	10.22	7.53	10.32	8.60
	Post-reaction	0.46	2.3	0.73	29.66	1.02	12.31	7.73	9.49	0.57

(2) 亚熔盐技术对不同钒渣的适用性研究

除利用河钢承钢的钒渣外,示范生产线引进了约 35 t 攀西地区钒渣和 80 t 国外钒渣用于考察亚熔盐技术对不同钒渣的适用性,三种钒渣的处理效果见表 3。从表中可看出,亚熔盐技术对三种钒渣均表现出良好的钒提取效果,尾渣 V 含量均低于 0.6wt%,国外钒渣钒提取率为 93.4%,攀西地区钒渣的钒提取率高达 95.3%。攀西地区钒渣的 Cr 含量从 7.30%降至 1.08%,转化率达 85.2%。亚熔盐技术对高铬型钒渣和高品位钒渣具有较好的处理效果,这为亚熔盐技术在全世界的推广应用提供了有力支撑。

在纳微曝气氧化及规模放大效应共同作用下,亚熔

盐示范工程实现了较低温度(140~180℃)和较低压力(0.6~1.0 MPa)下钒和铬的高效同步提取,钒和铬的转化率分别为 93%和 85%。对于不同原料来源的钒渣,纳微曝气亚熔盐技术均表现出优异的浸出性能。

(3) 连续生产过程中进料速度对钒和铬浸出效果的影响

连续生产过程是指卧式反应釜首隔室连续进料,尾隔室连续出料,进出料量基本平衡的过程。连续生产过程中,由于卧式反应釜与外界连通,压力外泄易造成釜内压力不稳定;进料温度约 100℃,反应温度为 140~180℃,若进料量和加热速率不匹配,加上物料外排带走部分热量,极易造成反应温度过低。连续生产过

程中维持反应釜内压力和温度稳定是保证钒铬浸出效果的重要因素。

考察了反应温度 155℃、反应压力 0.65 MPa、进料速度为 0.625, 1.25, 1.875, 2.5 t/h 时的钒和铬浸出效果, 每隔 8 h 取一次尾渣样, 相同进料速度取 9 次样, 结果如图 3 所示。由图可知, 进料速度为 0.625 t/h 时, 尾渣中钒和铬的含量均较低, 钒含量平均为 0.46wt%, 铬含量为 0.58wt%, 反应效果极好。随着进料速度增加, 尾渣中钒和铬的含量逐渐升高, 进料速度为 2.5 t/h 时, 钒含量平均为 1.13wt%, 铬含量平均为 1.03wt%。反应温

度、压力和通氧量基本保持不变的情况下, 钒铬浸出率随进料速度增加逐渐降低, 主要原因是工序的加热方式为蒸汽加热, 随进料速度增加, 反应自身放热和低流量蒸汽加热无法保证反应釜内温度的稳定, 需逐渐增大蒸汽加热流量, 导致系统内部引入大量的水, 造成碱液浓度逐渐降低。进料速度为 2.5 t/h 时, 对卧式反应釜尾隔室排出浆液进行 3 次取样分析, 经检测浆液碱浓度分别为 29.05wt%, 28.85wt%和 25.98wt%, 可知溶液中的 NaOH 除少量参与反应外, 大部分被蒸汽加热产生的水所稀释。

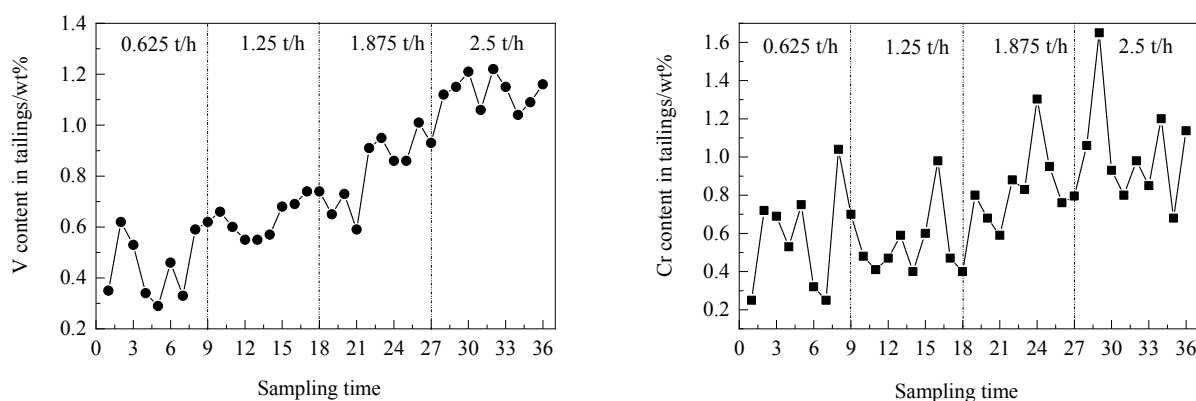


图3 连续生产过程中进料速度对钒和铬浸出效果的影响

Fig.3 Effects of feed rate on leaching efficiency of vanadium and chromium in continuous production process

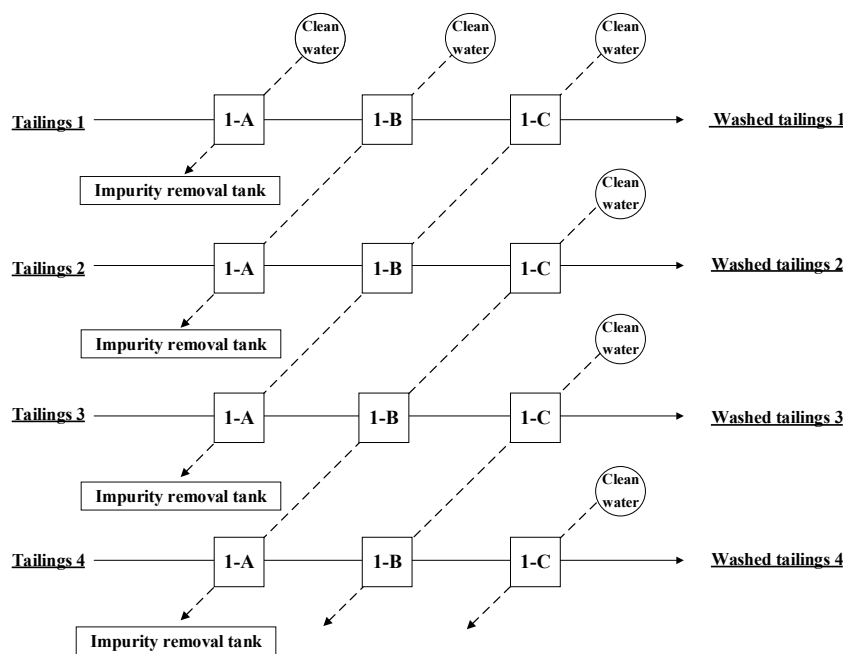


图4 三级逆流洗涤示意图

Fig.4 Schematic diagram of third-stage countercurrent washing

3.1.3 液固分离工序

亚熔盐浸出后的浆料属于难过滤的物料, 具有粒度小、黏度大、含硅高的特点。针对物料特性, 选用全自动立式压滤机作为液固分离设备, 采用三级逆流洗涤方式考察立式压滤机的过滤和洗涤效果。三级逆流洗涤水洗梯级利用, 可降低洗水使用量, 提高洗水中碱浓度, 为后续碱液蒸发浓缩过程减小负担, 节约能耗。三级逆流洗涤示意图如图4所示, 用前一个物料、后一级的洗涤后液作为当前物料、当前级的洗水; 当前物料、当前级的洗涤后液作为后一个物料、前一级的洗水; 第一级的洗涤后液中 NaOH 浓度最高, 直接进入闪蒸后的稀释除杂反应槽, 用于稀释和降温。

以第一阶段液相氧化连续运行时物料的尾渣含水率如图5所示。由图可知, 除个别批次尾渣含水率大于30wt%外, 其余批次含水率均在30wt%以下, 平均含水率为29.4wt%, 设计值为30wt%, 达到了设计要求, 表明立式压滤机具有良好的过滤性能, 即使难过滤的亚熔盐物料, 其含水率仍可控制在30wt%以下。

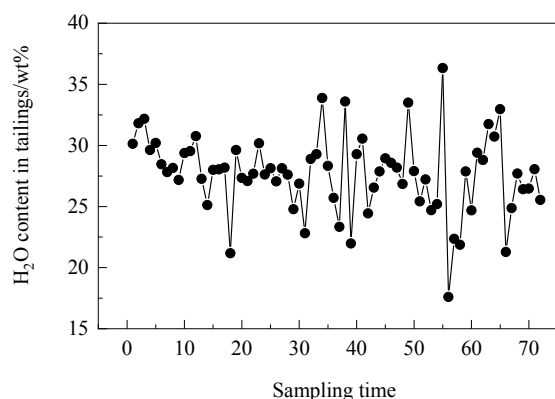


图5 不同取样次数的尾渣含水率

Fig.5 Water content of tailings at different sampling times

不同取样次数下尾渣中可溶性钒和铬的含量如图6所示。由图可知, 尾渣中可溶性钒的平均值为0.14wt%, 可溶性铬的平均值为0.047wt%, 满足工艺设计要求(可溶性钒<0.15wt%, 可溶性铬<0.05wt%), 表明立式压滤机对亚熔盐物料的适用性较好, 可实现难过滤物料的高效过滤和洗涤。

3.1.4 钒酸钠结晶工序

钒酸钠是亚熔盐示范工程重要的中间钒产品, 重点考察钒酸钠的结晶率, 获得钒酸钠的提取效率。示范线运行过程中, 钒酸钠结晶前后钒浓度的变化如图7所示。从图可看出, 钒酸钠浓度变化较大, 这与不同批次的结晶条件和结晶环境有关。结晶前平均钒浓度为10.87

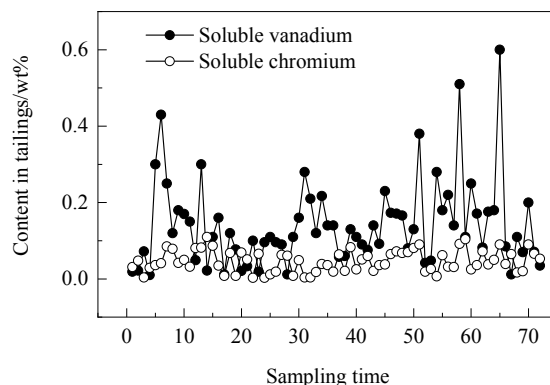


图6 尾渣中不同取样次数下可溶性钒和铬的含量

Fig.6 Contents of soluble vanadium and chromium in tailings at different sampling times

g/L, 结晶后平均钒浓度为4.19 g/L, 钒酸钠的结晶率为61.5%, 可将每次溶出的钒全部结晶析出, 保证钒酸钠浓度不随循环次数增加出现累积, 满足工艺生产要求。生产初期, 为提高生产效率, 当检测到结晶前钒浓度较低(如<8 g/L)时, 放弃冷却结晶, 钒酸钠溶液直接进入三效蒸发工序, 该方法造成的问题为结晶后液缓冲罐和三效蒸发系统之间的管道容易结晶堵塞, 需定期对结晶缓冲罐、管道、浆料泵和三效蒸发系统进行清洗, 浪费大量的人力物力, 降低生产效率, 影响设备的使用寿命。因此为保证生产过程顺利进行, 液相氧化工序浸出液必须经过结晶工序才能进入三效蒸发工序。

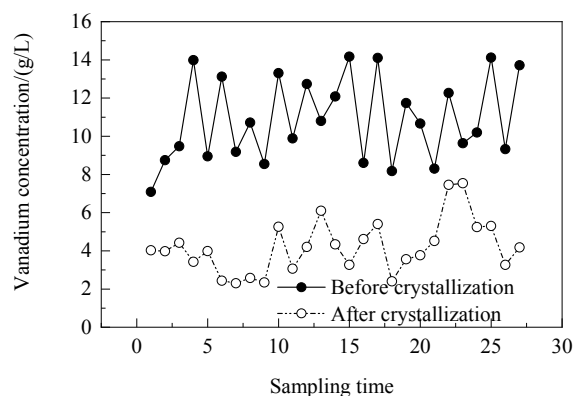


图7 钒酸钠结晶前后钒浓度的变化

Fig.7 Variations of vanadium concentration before and after crystallization of sodium vanadate

3.1.5 三效蒸发工序

三效蒸发是将钒酸钠结晶后的碱液蒸发浓缩至45wt%~50wt%, 循环用于钒渣浸出, 是亚熔盐工艺实现介质循环利用的关键步骤, 碱液浓度直接决定钒渣的氧化浸出效果, 连续稳定运行时三效蒸发器所得碱液浓度

如图 8 所示。

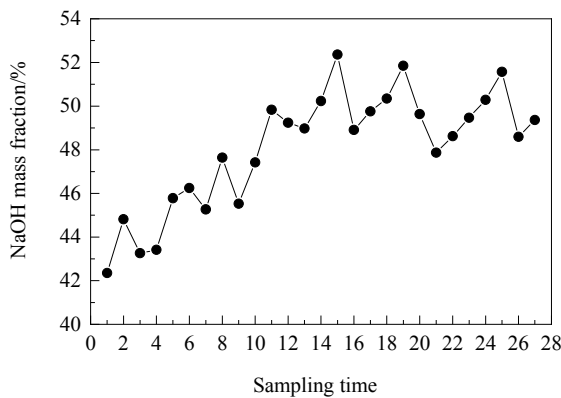


图 8 三效蒸发碱液浓度的变化
Fig.8 Variation of alkali concentration in three-effect evaporation

从图 8 可以看出，前 10 次蒸发后的碱液浓度均低于 50wt%，均值为 45.17wt%；后 17 次碱液浓度提高到

接近 50wt%甚至超过 50wt%，均值为 49.82wt%。这是由于亚熔盐示范工程的蒸汽接口处于整个厂区蒸汽末端，蒸汽通常为不稳定的过饱和蒸汽，进行三效蒸发时蒸汽热焓释放不彻底，能量利用效率低，碱液始终无法蒸发至 50wt%的浓度。后期进行工艺改造，在蒸汽接口处增设了减温减压器，使 0.8 MPa 的蒸汽为饱和蒸汽，蒸汽热值利用效率提高，后续所得碱液浓度达到设计的 50wt%浓度。碱液的总体平均浓度为 47.5wt%，基本满足液相氧化工序对碱浓度的要求。

3.1.6 钒产品制备

由 Na_3VO_4 制备 V_2O_5 ，需经过钙化和铵化转型获得 NH_4VO_3 ，煅烧可制得 V_2O_5 。河钢承钢通过利用现有提钒产线设备，将部分浸出工序产线改造为钙法制备高纯钒生产线， Na_3VO_4 经过钙化和铵化转型可制备出高纯度 V_2O_5 ，转型后的碱液返回亚熔盐工序循环利用，从而使整个工艺流程实现废水零排放。部分高纯 V_2O_5 产品的成分分析结果如表 4 所示。

表 4 高纯五氧化二钒粉剂的成分分析结果
Table 4 Composition analysis results of high purity vanadium pentoxide powder

Sample	Component/wt%							
	V_2O_5	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	Fe	P	Si	Al	S	Ca
1	99.61	0.009	0.014	0.020	0.063	0.019	0.003	0.044
2	99.58	0.017	0.004	0.001	0.052	0.032	0.023	0.068
3	99.52	0.009	0.007	0.002	0.075	0.029	0.035	0.082
4	99.59	0.015	0.031	0.003	0.059	0.03	0.01	0.041
5	99.58	0.013	0.010	0.002	0.072	0.012	0.004	0.050
6	99.55	0.005	0.007	0.002	0.075	0.008	0.002	0.080
7	99.63	0.008	0.013	0.003	0.051	0.015	0.004	0.053
8	99.68	0.005	0.007	0.001	0.042	0.017	0.008	0.023
9	99.61	0.005	0.015	0.001	0.041	0.023	0.005	0.081
10	99.66	0.011	0.006	0.001	0.040	0.018	0.008	0.040

表 5 钒铬泥的成分分析结果
Table 5 Component analysis results of vanadium–chromium mud

Component	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	V_2O_5	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MnO
Content/wt%	29.3	30.93	9.61	8.44	7.74	7.66	3.42	1.12

3.2 钒铬泥亚熔盐法提钒铬

钒铬泥为钒渣钠化焙烧工艺生产氧化钒过程中废水处理工序产生的含 V、Cr 废弃物^[21]。利用碱法浸出钒铬泥方法已有报道，杨康等^[22]采用 KClO_3 弱酸性氧化–30wt% NaOH 溶液浸出工艺提钒，钒的浸出率可达 79.30%，但对后续钒铬分离未作具体研究；马闯等^[23]采用一段 100 g/L NaOH 碱浸–二段 H_2O_2 氧化浸出工艺对含钒铬泥中 V、Cr 进行了提取，V、Cr 浸出率分别达 95.68%和 92.9%，但未对后续钒铬分离进行研究。本工作采用亚熔盐产线成熟工艺和设备，对河钢承钢产生的

钒铬泥进行回收利用，得到了 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 两种产品，为钒铬泥的综合利用提供了一条新思路。

3.2.1 钒铬泥物理化学性质分析

因钒铬泥中铬元素以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 形式存在，含湿率较高(约 54%~57%)，将钒铬泥放入烘箱中，在温度 100 ℃ 条件下干燥 6 h，成分分析结果如表 5 所示。由表可知，钒铬泥中 Cr 含量(以 Cr_2O_3 计)为 30.93wt%，V 含量(以 V_2O_5 计)为 8.44wt%，具有较高的回收利用价值。

3.2.2 钒铬泥液相氧化浸出工序

考察了反应温度 175℃、反应压力 0.65 MPa、进出料速度 0.25 t/h 时的钒和铬浸出效果, 每隔 8 h 取一次尾渣样, 取样 27 次, 结果如图 9 所示。由图中数据计算得出, 尾渣中钒和铬的平均含量分别为 1.15wt% 和 1.49wt%, 由于钒铬泥中大部分元素在该反应条件下溶解于 NaOH 溶液中, 反应完成后尾渣量极少, 计算得出钒和铬浸出率分别为 93.68%和 96.76%。

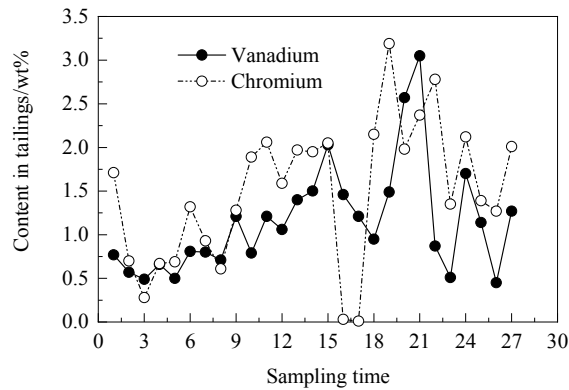


图 9 钒铬泥液相氧化工序尾渣中钒、铬的含量变化
Fig.9 Changes of vanadium and chromium contents in tailings of vanadium chromium mud liquid phase oxidation process

3.2.3 浸出溶液中铬元素累计规律

由于产线未安装钒铬泥配料装置, 加料方式为人工加料, 加料量为 6 t/天, 体系内铬元素富集较慢。考察了体系内铬元素富集规律, 每 8 h 取一次样, 取样 105 次, 结果如图 10 所示。由图可知, 体系内铬元素逐渐

富集, 105 次时铬元素已经富集到 30.21 g/L。从图中可看出, 铬元素在某些点呈下降趋势, 原因可能为在钒酸钠结晶过程中, 部分铬元素被钒酸钠晶体包裹夹带, 造成铬元素的流失。

对钙化沉钒工序钒酸钠溶液反应前后进行取样分析, 检测钙化反应前后溶液中的各元素含量, 结果如表 6 所示。由表可知, 钒酸钠溶液中钒铬浓度比约为 20:1, 因此钒酸钠结晶过程中钒酸钠晶体包裹夹带铬量较高, 但并不影响铬元素的累计, 钙化沉钒工序的杂质元素去向为 Fe, Cr, Na, Al 等保留在液相; P, Si 等留在钒酸钙固相中。而钙化沉钒工序产生的液相会返回三效蒸发工序, 保证了铬元素的富集。

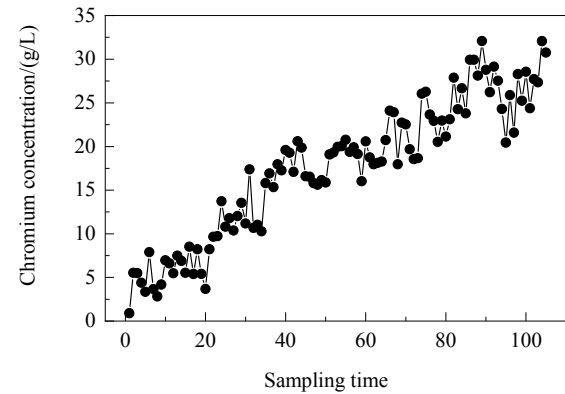


图 10 浸出溶液中铬元素的累积规律
Fig.10 Chromium accumulation law in leaching solution

表 6 钙化沉钒工序中钒酸钠反应前后的溶液成分浓度变化
Table 6 Solution component concentration changes before and after sodium vanadate reaction in calcification vanadium precipitation process

Sample	Reaction stage	Component concentration/(mg/L)						
		Al	Ca	Cr	Fe	Si	P	V
1	Pre-reaction	124.59	1.13	1318	0.70	370.8	268.94	21047
	Post-reaction	163.38	13.3	1325.9	1.18	36.4	0.8	563.12
2	Pre-reaction	114.53	11.2	1154	3.19	249.7	625.93	20587
	Post-reaction	184.5	25.55	1074	0.12	51.22	0.63	352.17
3	Pre-reaction	102.9	42.96	1170.96	10.37	275.14	1038.39	20706
	Post-reaction	106.58	17.61	1049.19	2.52	148.00	4.84	632.21
4	Pre-reaction	93.77	9.57	837.38	3.51	261.18	797.73	19751
	Post-reaction	167.23	43.06	793.26	1.86	138.76	3.25	427.24
5	Pre-reaction	77.96	79.34	805.04	0.01	157.69	616.00	18623
	Post-reaction	108.31	37.26	459.25	0.01	49.56	0.81	610.38

3.2.4 三效蒸发-铬酸钠结晶

将钒酸钠结晶工序得到的 NaOH-Na₂CrO₄ 混合溶液泵入三效蒸发系统进行蒸发, 将 NaOH 浓度蒸发至 50wt%后, 泵入结晶器进行冷却结晶, 实验结果如图 11

所示。由图可知, 钒酸钠结晶后液即蒸发前液铬元素浓度平均为 22.75 g/L, 蒸发后液铬元素平均浓度为 38.59 g/L, 结晶后液铬元素平均浓度为 31.71 g/L, 铬酸钠的结晶率为 17.65%。当溶液中铬元素浓度达到 25~30 g/L

后,可保证将每次液相氧化反应溶出的铬全部结晶析出,铬酸钠浓度不随循环次数增加出现累积,满足工艺生产要求。

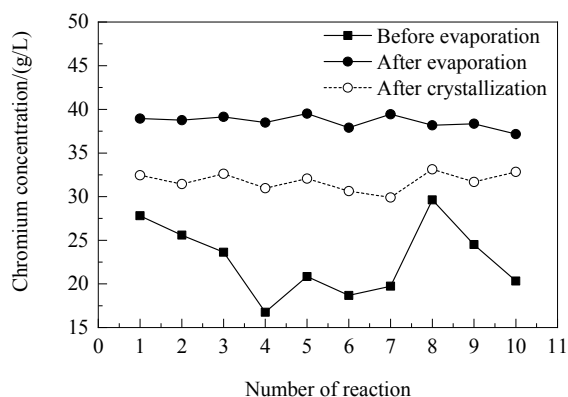


图11 铬酸钠结晶前后铬浓度的变化

Fig.11 Variations of chromium concentration before and after crystallization of sodium chromate

4 结论

在亚熔盐产线达产达效期间,对钒渣液相氧化、液固分离、钒酸钠结晶、三效蒸发等工序进行了系统研究,此外,利用亚熔盐产线,对传统钠化焙烧工艺废水处理过程中产生的钒铬泥进行钒铬浸出研究,提高了溶液中铬元素的富集速度,实现了铬酸钠产品的生产,得到如下结论:

(1) 间歇生产阶段,在纳微曝气氧化及规模放大效应共同作用下,亚熔盐示范工程可实现较低温度(140~180℃)和较低压力(0.6~1.0 MPa)下钒和铬的高效同步提取,钒和铬的转化率分别为93%和85%;对不同原料来源的钒渣,纳微曝气亚熔盐技术均体现出优异的浸出性能。

(2) 连续生产阶段,随着进料速度增加,为保证体系内温度基本恒定,蒸汽加热流量逐渐增大,导致NaOH浓度逐渐降低,最终造成钒、铬浸出率逐渐下降。

(3) 选用全自动立式压滤机作为液固分离设备,采用三级逆流洗涤方式,保证了尾渣含水率低于30wt%,可溶性钒低于0.15wt%,可溶性铬低于0.05wt%。

(4) 选用OSLO冷却结晶器进行钒酸钠结晶,钒酸钠结晶率达到61.5%,保证了钒酸钠浓度不随循环次数增加出现累积;通过在三效系统蒸汽接口处增设了减温减压器,实现循环碱液浓度由原来的45wt%提高至50wt%。

(5) 利用亚熔盐反应装置,在反应温度175℃、反应压力0.65 MPa、进出料速度0.25 t/h时实现了钒铬泥

中钒和铬的高效浸出,钒、铬浸出率分别为93.68%和96.76%。当溶液中铬元素浓度达到25~30 g/L后,铬酸钠结晶工序可保证将每次液相氧化反应溶出的铬全部结晶析出,铬酸钠的结晶率为17.65%。

参考文献

- [1] 邹建新,李亮.钒钛产品生产工艺与设备[M].北京:化学工业出版社,2014:186-210.
Zou J X, Li L. Production technology and equipment of vanadium and titanium products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 186-210.
- [2] 杨绍利.钒钛材料[M].北京:冶金工业出版社,2007:19-20.
Yang S L. Vanadium titanium materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 19-20.
- [3] 张翊.亚熔盐法铬盐清洁工艺铬酸钾中间体钠盐转化工艺研究[D].天津:天津大学,2010:1-2.
Zhang Y. Conversion of potassium chromate intermediates into sodium chromate in the cleaner production of chromium compounds with sub-molten salt medium [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010: 1-2.
- [4] 王勋,韩跃新,李艳军,等.钒钛磁铁矿综合利用研究现状[J].金属矿山,2019,(6):33-37.
Wang X, Han Y X, Li Y J, et al. Research status on comprehensive development and utilization of vanadium-titanium magnetite [J]. Metal Mine, 2019, (6): 33-37.
- [5] 王帅,郭宇峰,姜涛,等.钒钛磁铁矿综合利用现状及工业化发展方向[J].中国冶金,2016,26(10):40-44.
Wang S, Guo Y F, Jiang T, et al. Comprehensive utilization and industrial development direction of vanadium-titanium magnetite [J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 40-44.
- [6] 齐涛,王伟菁,魏广叶,等.战略性稀有金属资源绿色高值利用技术进展[J].过程工程学报,2019,19(S1):10-24.
Qi T, Wang W J, Wei G Y, et al. Technical progress of green high-value utilization of strategic rare metal resources [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(S1): 10-24.
- [7] 郑诗礼,杜浩,王少娜,等.一种液相氧化分解钒渣的方法:CN102127656A[P].2011-07-20.
Zheng S L, Du H, Wang S N, et al. Method for decomposing vanadium slag by liquid phase oxidation: CN102127656A [P]. 2011-07-20.
- [8] 郑诗礼,杜浩,王少娜,等.一种氢氧化钠溶液常压分解钒渣的方法:CN102127655A[P].2012-11-28.
Zheng S L, Du H, Wang S N, et al. Method for decomposing vanadium slag under normal pressure with sodium hydroxide solution: CN102127655A [P]. 2012-11-28.
- [9] Liu B, Du H, Wang S N, et al. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH-NaNO₃ binary system [J]. AIChE Journal, 2013, 59(2): 541-552.
- [10] 郑诗礼,杜浩,王少娜,等.亚熔盐法钒渣高效清洁提钒技术[J].钢铁钒钛,2012,33(1):15-19.
Zheng S L, Du H, Wang S N, et al. Efficient and cleaner technology of vanadium extraction from vanadium slag by sub-molten salt method [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(1): 15-19.
- [11] Li L J, Zheng S L, Chen D H, et al. A novel method of leaching vanadium from extracted vanadium residue using sodium sub-

- molten salt medium [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 402: 253–260.
- [12] Liu H B, Liu B, Li L J, et al. Novel methods to extract vanadium from vanadium slag by liquid oxidation technology [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 396/397/398: 1786–1793.
- [13] Feng M, Wang S N, Du H, et al. Solubility investigations in the $\text{NaOH-Na}_3\text{VO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at (40 and 80) °C [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 409: 119–123.
- [14] Feng M, Zheng S L, Du H, et al. Solubility investigations in the quaternary $\text{NaOH-Na}_3\text{VO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at (40 and 80) °C [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 360: 338–342.
- [15] 王少娜, 杜浩, 郑诗礼, 等. 钒酸钠钙化-碳化铵沉法清洁制备钒氧化物新工艺 [J]. *化工学报*, 2017, 68(7): 2781–2789.
Wang S N, Du H, Zheng S L, et al. New technology from sodium vanadate to vanadium oxide by calcification and carbonization-ammonium process [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(7): 2781–2789.
- [16] Li L J, Du H, Yang N, et al. Solubility in the quaternary $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-CaO-H}_2\text{O}$ system at (40 and 80) °C [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(10): 3920–3924.
- [17] 赵楚, 冯曼, 王少娜, 等. 40 °C 和 75 °C 下三元体系 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 中 NH_4VO_3 溶解度的测定 [J]. *化工进展*, 2014, 33(6): 1408–1412.
Zhao C, Feng M, Wang S N, et al. Solubility investigation of NH_4VO_3 in the ternary $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 40 °C and 75 °C [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(6): 1408–1412.
- [18] 李兰杰, 赵备备, 王海旭, 等. 提钒尾渣高效脱碱及配矿炼铁工艺 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(1): 138–143.
Li L J, Zhao B B, Wang H X, et al. Research on resource utilization and high value utilization technology of the extracted vanadium residue [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(1): 138–143.
- [19] 郑诗礼, 薛玉冬, 杜浩, 等. 碱性介质活性氧调控技术在湿法冶金中的研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2019, 19(S1): 58–64.
Zheng S L, Xue Y D, Du H, et al. Research progress on alkaline media reactive oxygen species tuning technique in hydrometallurgy [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(S1): 58–64.
- [20] 薛玉冬. 碱性介质电化学高级氧化体系活性氧调控及催化氧化基础研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019: 40–45.
Xue Y D. Fundamental research on the tuning of reactive oxygen species and its catalytic oxidation mechanism in the alkaline electrochemical advanced oxidation processes [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2019: 40–45.
- [21] 王英. 沉钒废水处理技术的研究现状 [J]. *铁合金*, 2012, 43(6): 41–45.
Wang Y. Current situation of the vanadium precipitating waste water treatment technology [J]. *Ferro-alloys*, 2012, 43(6): 41–45.
- [22] 杨康, 田学达, 杨用龙, 等. 碱法浸出某含钒铬泥中的钒 [J]. *矿冶工程*, 2010, 30(3): 70–73.
Yang K, Tian X D, Yang Y L, et al. Leaching of vanadium from vanadium-bearing chromium residue by alkaline process [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(3): 70–73.
- [23] 马闯, 高峻峰, 黄振宇, 等. 从含钒铬泥中提取 V、Cr 的工艺研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2016, 44(3): 17–20.
Ma C, Gao J F, Huang Z Y, et al. Technological study on extraction of vanadium and chromium from vanadium-bearing chromium residue [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2016, 44(3): 17–20.