

7. 钒矿提制高纯钒系产品清洁生产关键技术

技术依托单位：中国科学院金属研究所、湖南三丰钒业有限公司

技术发展阶段：工程示范

适用范围：钒矿冶炼及精细加工生产规模在 3000 T/年及以上规模企业的废水、废气治理后的循环使用。

主要技术指标和参数：

一、工艺路线及参数

从钒矿采矿冶炼开始直接提取偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 及多钒酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) 制成高纯五氧化二钒 (V_2O_5 、 V_2O_4) 等系列产品，其生产过程产生的氨气 (NH_3) 通过负压收集，稀硫酸 10% (H_2SO_4) 吸收，实现氨气回收并制成生产所需硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 原料，确保氨气 (NH_3) 循环使用。基于采用多酸酯®（发明专利产品）和无定型白炭黑技术，使废水中的重金属和杂质得到有效处理，确保生产过程的废水零排放，循环使用，且生产的钒系列产品纯度高达 99.5-99.99%。

二、主要技术指标

工艺废水中的金属离子、杂质经过析出、沉淀、除色、净化过滤后不需要排放，直接进入生产头道工序的回用水系统循环使用。经技术处理的废水中，产生有益于再次重复提钒质量的因子，确保连续生产的钒系列产品纯度高达 99.99%。鉴于水的蒸发损失，定期适量补充 10-15% 的新水。

工艺中产生的氨气回收装置塔内，经调 pH 值再生净化、合成、洗涤、烘干，根据产品需要投入不同的酸分别生成（氯化铵、硫酸铵或硝酸铵），集束了全部氨气制成铵盐循环使用。

三、技术特点

工艺中产生的废水、废气经过技术处理后不排放，全部返回源头成为新的水源进入生产循环使用，经反复处理的废水中会产生一种有益提钒的因子。既降低成本，提高回收率，又友好环境，绿色生产。

四、技术推广应用情况

该项技术自 2016 年开始在湖南三丰钒业有限公司投入使用，该企业具有年产 3000 吨偏钒酸铵、五氧化二钒的生产能力，项目运行至今 3 年多时间，所有废水全部反复循环使用（吨产品需要用水约 25m³，其中吨产品废水循环回用总量为 20m³），生产的钒系列产品质量稳定，纯度高达 99.99%，产品得到日本、加拿大和美国客户的高度认可。

五、实际应用案例

案例名称	钒矿提制高纯钒系产品清洁生产关键技术
业主单位	湖南三丰钒业有限公司
工程地址	湖南省湘西州花垣县工业集中区
工程规模	年产 3000 吨五氧化二钒、偏钒酸铵项目
项目投运时间	2016 年 5 月-2018 年 11 月
验收情况	综合评分和评估结论

综合评分:95

评估结论:

2018年12月21-22日,项目技术团队邀请环境保护部科技发展中心在湖南主持召开了《钒矿提制高纯钒系产品清洁生产关键技术》环保技术评估会,评估委员会进行了现场考察,听取了技术完成单位相关负责人对关键工艺环节的讲解,审查了技术资料,经质询和讨论形成意见如下:

1.提供的资料齐全,符合技术评估要求。

2.该技术的主要创新点:

(1)该技术创新性的使用了一种自主研发的有机多酸酯[®]作为螯合型絮凝剂,配合采用多孔高比表面白炭黑,使重金属等有害杂质得到有效控制,确保工艺废水满足高纯钒系列产品生产循环使用要求。

(2)碱溶工序和多温段精准控制的回转炉产生的氨气在负压条件下采用稀硫酸有效吸收生成硫酸铵,回用于高纯偏钒酸铵的生产制备,实现了氨的循环利用。

(3)自主创新设计了钒酸铵微波干燥及多温段精准控制回转炉关键装置与技术,在密闭条件下实现了高效干燥与分解转化,属行业国际首创。

(4)采用多项专利技术,大幅缩减了传统工序,实现了高效、节能、降耗、减污的清洁生产,综合效益显著。

3.该技术经权威机构进行的检验、检测情况。经第三方检测,废水中的重金属等杂质得到有效控制,能满足高纯钒系列产品生产的循环使用。

4.该技术的市场用户反馈。

多项钒产品的纯度达到99.99%,得到国内外客户的高度认可。

经论证,认定提制高纯钒技术处于国际领先水平,其成果的环境效益、社会效益和经济效益显著,推广应用领域前景广阔。评估委员会一致同意通过该技术的评估。

建议:

	<p>(1) 进一步加强生态环境风险管理，强化应急预案。</p> <p>(2) 该技术的环保和经济效益明显，待进一步集成优化后，进行市场化应用。</p>
<p>工艺流程</p>	<p>该技术工艺包括三个阶段：钒矿采矿冶炼合成偏钒酸铵及多钒酸铵；偏钒酸铵或多钒酸铵转化高纯五氧化二钒等钒系产品，通过负压稀硫酸吸收，实现氨气回收并制成生产所需硫酸铵原料，循环使用；对工艺废水进行技术处理后实现废水零排放，循环使用。</p> <p>第一阶段：钒矿采矿冶炼合成偏钒酸铵及多钒酸铵。</p> <p>选矿。选去非钒的其它物质；粉碎。对含钒的钒土、钒泥或含钒煤矸石进行球磨粉碎；加转化剂。对钒矿源加入一定量的转化剂，如纯碱、重晶石等，搅拌均匀；成球。将钒矿资源钒土、钒泥或含钒煤矸石等制成球团，高品位的钒矿源可用粉也可制成钒团；焙烧。对已成球团的钒料进行焙烧，使钒达到转化及氧化成高价钒；浸出。把焙烧好的钒球团或钒粉用清洁冷水或稀硫酸或草酸浸出，也可采用热水浸出或喷淋浸出，目的是把已转化或氧化好的钒浸出，提取钒酸钠溶液或硫酸氧钒浓液；调 pH 值。根据不同浸出方式调整 pH 值；富集。将浸出的含钒溶液，用酸调整 pH 值，把溶液中的钒等阳离子交换树脂进行富集，用氢氧化钠溶液反萃取，或用磷酸三苯酯、二（2-乙基己基）磷酸酯萃取剂，通过有机相富集，再利用强酸（硫酸）反萃取，富集钒；粗品。富集得到钒酸钠浓液。用冷水浸出、取调 pH 值，氢氧化钠溶液萃取则得到钒酸钠溶液；调 pH 值。由于富集的方法和反萃取的工艺不同，所得到的钒浓溶液也不同，水浸出采用氢氧化钠反萃取，得到钒酸钠浓液，调 pH 值备用。酸浸出、强酸反萃取的浓液则不需再调 pH 值备用。向偏钒酸钠中加入硫酸铵从水相中沉淀下来并加热，有利于偏钒酸铵或多钒酸铵沉淀更完全；净化除杂。为保</p>

证偏钒酸铵品质，向钒酸钠浓液中加入多酸酯[®]进行净化除杂，把浓液内的其它杂质如 Fe^{3+} 等整合，析出、沉淀、压滤或过滤，浓液备用；合成。把上述备好的浓液，按钒的含量计，以 1:1.2-1.6 加入硫酸铵或氯化铵或硝酸铵进行搅拌，即得到的偏钒酸铵沉淀；

第二阶段：偏钒酸铵或多钒酸铵转化高纯五氧化二钒等钒系产品，通过负压收集，稀硫酸吸收，实现氨气回收并制成生产所需硫酸铵原料，循环使用。碱溶。偏钒酸铵或多钒酸铵合成高纯五氧化二钒等，用氢氧化钠加热溶解偏钒酸铵或多钒酸铵会产生大量的氨气，通过负压，导入筛板吸收塔，用 10% 硫酸吸收生成硫酸铵；调 pH 值。碱溶过程中，边溶解边调酸，使产生的氨气得到循环利用；合成。偏钒酸铵存在大量的钠盐，用适量的纯净水喷淋，得到高纯偏钒酸铵；烘干。在 40-60℃ 的环境下烘烤偏钒酸铵，得到白色细小的偏钒酸铵成品；灼烧。将偏钒酸铵在 450-550℃ 多温段热能控制回转炉内进行转化五氧化二钒，高温条件下偏钒酸铵内的铵变成氨气，氨气在负压条件下导入氨气吸收塔，回收塔喷淋 10% 硫酸，如投入盐酸，生成氯化铵；投入硫酸，生成硫酸铵；投入硝酸，则生成硝酸铵。此工艺既得到了高纯五氧化二钒系列产品，用硫酸又回收了氨气制成铵盐循环使用，既阻止了氨气的逸出与挥发，避免了污染，净化了空气，又降低了成本，增加了经济效益。

第三阶段：对全过程废水进行技术处理，实现废水零排放，循环使用。采用石灰或氢氧化钠进行中和至 pH 值 7.6-7.8，但由于废水内含有铬、钛等有害金属，还有硅、钙、镁等其它成份与泥土杂质，种类不同的矿源会产生不同种类杂质，此时的废水不可排放，也不能使用。本工艺针对废水中多种有毒金属离子难处理问题，向废水中加入具有独特除杂功能的多酸酯[®]，将有毒的金

	<p>属离子、杂质形成絮凝物析出、沉淀；加入一定量的多孔无定型白炭黑进行吸附、除色、沉淀、净化，澄清过滤后的清液，进入回用水系统。经本工艺流程处理的废水不需要排放，一直可循环使用，鉴于水的蒸发损失，只需定期适量补充 10-15% 的新水，3 年来企业生产的钒系列产品纯度高达 99.99%。</p>
<p>主要工艺运行和控制参数</p>	<p>废水中含有的铬、钛等金属离子，硅、钙、镁等杂质，经过多酸酯[®]和多孔无定型白炭黑的吸附、除色、沉淀、净化，澄清过滤后已经降到最低，成为符合生产高纯产品的清液，进入回用水系统，使钒系列产品纯度高达 99.99%。</p>
<p>关键设备及设备参数</p>	<p>主要设备配置： 自制废水收集水泥池 10m×10m×5m×4-8 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；自制预处理水泥池 2m×3m×2m×16 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；自制废水分配水泥池 2m×3m×2m×16 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；自制日处理 50m³ 搅拌水泥搅拌池 6-8 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；自主设计 Y100/870-30UB 封闭式压滤机 2-4 台，自制压滤中转水泥池 5m×5m×5m×4-6 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；定制反渗透制水机 40T/h 一台，全封闭循环水泥池 5m×5m×5m×2-4 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏；自主研发氨气回收塔 20,000m³/h 一座，冷却塔 DCT-45T 一台，封闭式搪瓷反应釜 10m³×6-8 台，全封闭式铵水存储罐 100m³×8-10 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防腐，氨水回收系统配套水泥池 2m×3m×2m×6-8 个，内衬玻璃钢及防腐油漆作防渗漏，JF-2006 电镀过滤机 5-7 台，10.FPZ(D)-18 自吸泵 10-12 台，20m³PP 桶 4-8 个，废水循环 KB-50052NBH-SCH 自吸泵 5-7 台。</p>
<p>污染防治</p>	<p>矿山行业标准是“达标限量排放”，本项目技术是“不</p>

效果和达标情况	排放，循环使用”，实现了废水处理的终极目标。
二次污染治理情况	无。
投资费用	约 500 万元。
运行费用	企业实现的综合效应是：在粗钒原料中，可分别提取 35 种产品，原料利用率为 98.5%，缩减了繁琐工艺，由原 72 道缩减为 17 道；生产工人由 200 人减到 72 人；吨用电 4030 度变为 3000 度，废水经处理后实现循环使用，但需定期补充新水 15% 左右，企业每年节水 150 万吨以上，吨成本降低约 5000 元；产品国内外供不应求，产品利润率达到 70-200% 以上。经过最近 3 年的实践，至今为止，无因生产而导致的环境污染事件，无因偷排废水废气的投诉举报事件。
能源、资源节约和综合利用情况	实现了生态效应、社会效应和经济效应。