

## Clean utilization of solid waste of vanadium chemical and metallurgy

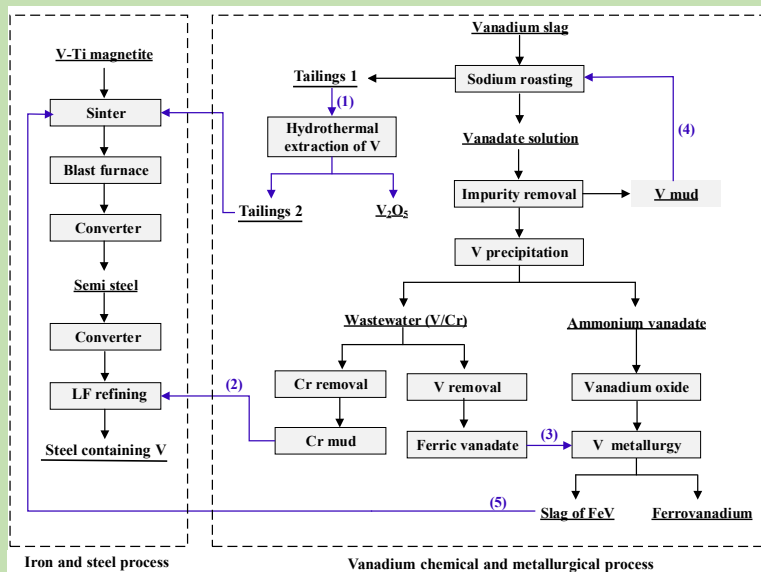
Lan jie LI<sup>1,2\*</sup>, Beibei ZHAO<sup>1,2</sup>, Ming lei GAO<sup>1,2</sup>, Litang GENG<sup>1,2</sup>, Ruiguo BAI<sup>1,2</sup>, Chaoyang LIU<sup>1,2</sup>, Xindong WANG<sup>3</sup>

1. Cheng Steel Group Co., Ltd., HBIS Group Co., Ltd., Chengde, Hebei 067102, China

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

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

**Abstract:** In view of the fact that the solid waste resources such as vanadium tailings, chromium mud, vanadium mud, iron vanadate mud and slag of FeV50 produced in the vanadium chemical and metallurgical industry were difficult to be utilized on a large scale, a low-cost and high-efficiency vanadium chemical smelting industry with industrialized value was developed by adopting the strategy of integrated value-added utilization, multi-component high-efficient extraction and end harmless disposal, and through the innovation and integration of key core technologies, a low-cost and high-efficiency integrated



technology for clean utilization of solid waste of vanadium chemical metallurgy with industrial value has been developed. After vanadium tailings were extracted by sub-molten salt technology,  $V_2O_5$  content in the final slag was reduced to below 0.2wt%, and  $Fe_2O_3$  content in the final slag was enriched to over 60wt%. The  $Na_2O$  content in the final slag was less than 2wt% after calcification and desalination, which could replace the low-vanadium and high-grade iron concentrate in a large proportion for ore blending and sintering, from the original 20 kg/t to 60 kg/t. The bulk and powder chromium mud was made into spherical skeleton by adding organic binder and 65 silicon carbide, processed into spherical material of 5~30 mm diameter and baked, and then added into steel-making process. Compared with conventional process, the yield strength and tensile strength were improved, which had a certain effect on improving the performance of reinforcing bars. It was feasible to use iron vanadate to partly replace vanadium pentoxide in ferrovanadium smelting. 1 t iron vanadate can replace 209 kg of vanadium pentoxide. The consumption of iron vanadium per ton was 0.2 t. The recovery rate of vanadium was over 90%. Slag of FeV50 as a "bonding" ingredient to improve the strength of V-Ti sinter, while recovering and utilizing V, Mg and Ca elements in the slag, the drum index of V-Ti sinter increased by 2%~4%.

**Key words:** vanadium tailings; chromium mud; vanadium mud; iron vanadate mud; 50 iron vanadium slag

收稿: 2019-05-07, 修回: 2019-05-24, 网络发表: 2019-06-05, Received: 2019-05-07, Revised: 2019-05-24, Published online: 2019-06-05  
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFC0400403)

作者简介: 李兰杰(1983-), 男, 山东省潍坊市人, 博士, 正高级工程师, 冶金物理化学专业, Tel: 0314-4079038, E-mail: lilan jie20040014@163.com.

**引用格式:** 李兰杰, 赵具备, 高明磊, 等. 钒化工冶金固废资源化清洁利用. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 99-108.

Li L J, Zhao B B, Gao M L, et al. Clean utilization of solid waste of vanadium chemical and metallurgy (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 99-108, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219208.

钒化工冶金固废资源化清洁利用

李兰杰<sup>1,2\*</sup>, 赵备备<sup>1,2</sup>, 高明磊<sup>1,2</sup>, 耿立唐<sup>1,2</sup>, 白瑞国<sup>1,2</sup>, 柳朝阳<sup>1,2</sup>, 王新东<sup>3</sup>

1. 河钢集团承钢公司, 河北 承德 067102  
2. 河钢承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102  
3. 河钢集团有限公司, 河北 石家庄 050023

**摘 要:** 采用整体化增值利用、多组元高效提取、末端无害化处置的策略, 通过关键核心技术创新和集成, 开发了具有产业化价值的低成本、高效钒化工冶金固废资源化清洁利用技术集成体系。提钒尾渣通过亚熔盐技术高效提钒后, 渣中的钒含量(以  $V_2O_5$  计)降低至 0.2wt% 以下, 铁含量(以  $Fe_2O_3$  计)富集至 60wt% 以上; 再经钙化脱钠后终渣中钠含量(以  $Na_2O$  计)低于 2wt%, 可大比例替代低钒高品位铁精矿用于配矿烧结, 配矿量由原来的 20 kg/t 提高至 60 kg/t。将块状、粉状铬泥通过添加有机粘结剂和 65 碳化硅做成球骨架, 加工成粒径 5~30 mm 的球状物并烘烤, 加入炼钢工序, 所制钢筋的屈服和抗拉强度均比常规工艺高, 对钢筋性能提高有一定作用。采用钒酸铁部分替代  $V_2O_5$  冶炼钒铁技术上可行, 1 t 钒酸铁可代替 209 kg  $V_2O_5$ , 钒铁消耗 0.2 t, 钒回收率在 90% 以上, 并生产出 A 级 50 钒铁产品。50 钒铁炉渣作为粘结配料可提高钒钛烧结矿强度, 在回收利用渣中钒、镁、钙元素的同时, 使钒钛烧结矿转鼓指数提高 2%~4%。

**关键词:** 提钒尾渣; 钒泥; 铬泥; 钒酸铁泥; 50 钒铁炉渣  
**中图分类号:** TF841.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2019)S1-0099-10

1 前 言

钒渣是目前世界钒产品的主要提钒原料, 钒渣钠化焙烧是提钒的主流工艺, 以纯碱、食盐等为添加剂, 通过高温氧化钠化, 将钒渣中低价态的钒转化为水溶性五价钒酸钠盐, 经后续产品转化生产钒氧化物、钒铁合金等钒化工产品<sup>[1-3]</sup>。长期以来, 传统的钒化工冶金流程伴

生产出大量固体废物<sup>[4]</sup>, 主要有提钒尾渣、铬泥、钒酸铁、钒泥、钒铁炉渣等<sup>[5]</sup>, 其成分见表 1。每年仅提钒尾渣就高达近百万吨, 其它钒化工固废也在十余万吨之上, 并逐年上升<sup>[6,7]</sup>。由于缺乏有效的处理和利用技术, 化工冶金固废对产业的可持续发展形成日益严重的负面效应。

表 1 河钢承钢钒化工冶金固废成分及产生量  
Table 1 Composition and production of vanadium chemical and metallurgical solid waste of HBIS Group Cheng Steel

Solid waste	Content/wt%								Production/(t/a)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	
Vanadium tailings	47.14	1.75	4.32	20.41	2.63	2.18	11.95	6.87	100000
Chromium mud	3.1	8.7	23.3	28.4	—	11.6	—	3.9	1440
Iron vanadate mud	28.6	17.8	16.3	3.5	—	0.32	—	10.2	2000
Vanadium mud	13.26	17.27	1.01	26.08	1.08	15.43	4.32	14.6	3500
50 iron vanadium slag	—	0.29	—	31.0	9.91	2.50	—	—	24000

钒化工冶金固废循环利用技术是钒钛磁铁矿综合利用流程的核心技术之一, 长期以来, 为解决钒化工冶金固废大量堆存及环境污染难题, 国内外开展过大量研究, 主要集中在以下三方面: (1) 提钒尾渣再次钠化焙烧提钒<sup>[8,9]</sup>。该法虽提高了钒利用率, 但固体废物只增未减; 或回收提钒尾渣中的铁资源<sup>[10]</sup>; (2) 湿法工艺。铬泥、钒泥<sup>[11]</sup>采用湿法工艺处理, 主要通过酸浸提钒或碱浸提钒<sup>[12,13]</sup>, 但只是提高了钒利用率, 浸后渣仍无法处理, 且会产生大量含铬废水, 需二次处理; (3) 将 50 钒铁炉渣用作建材, 其中的钒资源白白流失。这些处理技术均是针对某一种固体废弃物或单一的有价值元素采用的常规处理方法, 其缺点主要有: (1) 有价值元素利用单

一, 不能实现钒化工固废的全部资源化利用; (2) 需新投资建厂, 过程经济性较差; (3) 处理过程又产生新的废渣、废水, 清洁生产问题得不到根本解决。

钒化工冶金固废处理是产业绿色发展的迫切需求。河钢集团承钢公司依据循环经济理念<sup>[14]</sup>, 陆续开展了钒化工冶金固废循环利用技术的研发, 主要研究内容包括: (1) 提钒尾渣高效提钒-富铁尾渣炼铁技术; (2) 铬泥直接合金化技术; (3) 钒酸铁冶炼中钒铁技术; (4) 钒泥钒化工流程再提钒技术; (5) 50 钒铁炉渣生产钒钛烧结矿技术, 利用流程图如图 1 所示。其成果不仅有效提高了全流程的清洁生产水平, 且对全面提升钒钛磁铁矿资源综合利用率有深远的影响, 经济和社会效益显著。

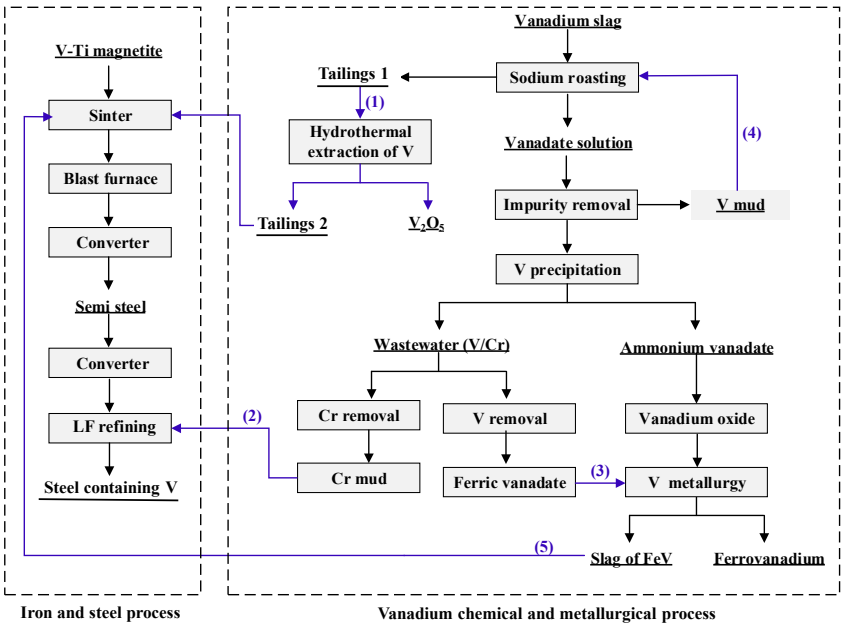


图 1 钒化工冶金固废资源化清洁利用流程图

Fig.1 Flow chart of clean utilization of solid waste produced by vanadium chemical and metallurgical

2 提钒尾渣高效提钒-富铁尾渣高炉炼铁技术

本技术以回收提钒尾渣中的钒、提高尾渣中铁品位为目标，研究提钒脱硅过程中  $V_2O_5$  及其它组分的浸出规律，并对转化过程进行了工艺优化<sup>[15,16]</sup>。尾渣经脱碳脱硅后铁得以富集，可作为高炉炼铁的原料。

2.1 提钒尾渣中钒的价态分析

根据含钒炉渣中的四价、五价钒具有两性，可与碱发生反应形成可溶性的钒酸盐，溶于碱溶液中；二价与

三价的钒只具有碱性，不能与碱发生反应，因此采用碱溶法测定含钒炉渣钒价态，用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，美国 Perkin-Elmer 公司)对提钒尾渣进行成分分析，用 ICP-OES 和 X 荧光光谱仪(XRF，荷兰 PANalytical 公司)对碱溶后残渣主要成分含量分别测定 3 次，取平均值，结果见表 2，两种分析仪器的测定结果基本一致<sup>[17]</sup>。由表可知，提钒尾渣中 92%以上的钒是高价态的，即提钒尾渣的提钒过程不需氧化气氛即可进行。

表 2 提钒尾渣主要成分

Table 2 Composition of vanadium tailings

Sample		Content/wt%						V(V)/%
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
V tailings		4.32	47.14	2.18	11.95	4.87	1.75	—
Residues	ICP	4.55	58.71	0.029	12.88	5.14	0.18	92.25
	XRF	4.18	57.42	0.33	13.71	5.12	0.06	97.53

2.2 提钒尾渣高效提钒

在碱渣比 4:1、反应时间 5 h、碱浓度 80wt%、不通氧气的条件下，考察了温度对提钒脱硅率的影响，结果如图 2 所示。可以看出，在非氧化性气氛中，钒硅的溶出保持了一致性，表明钒在亚熔盐介质中的溶出规律与硅的溶出有内在联系，即钠化焙烧过程中钒浸出率低是由于不溶性锥辉石包裹了可溶性钒含氧酸盐，亚熔盐介质在溶出硅的同时，释放了高价可溶性钒酸盐，实现了钒硅同步溶出。

图 3 为提钒尾渣与碱分解后渣的 SEM 图。可以看

出，提钒尾渣为钒渣在钠化焙烧过程中烧结粘连成的大颗粒，内部空隙较多。通过 NaOH 溶液分解，大颗粒变成了小颗粒，使提钒尾渣与碱介质的接触面积增大，且产物层减薄，促进了钒和硅的高效溶出。

2.3 碱性介质脱硅

提钒尾渣在亚熔盐介质中通过高效化学反应后，钒和硅以  $Na_3VO_4$  和  $Na_2SiO_3$  形式进入液相，其中  $Na_2SiO_3$  的分离效果直接影响后续钒的结晶分离及介质的循环，因此对碱性介质加 CaO 脱硅，结果如图 4 所示。可以看出，随 NaOH 浓度增加，脱硅率呈先缓慢升高后下降的

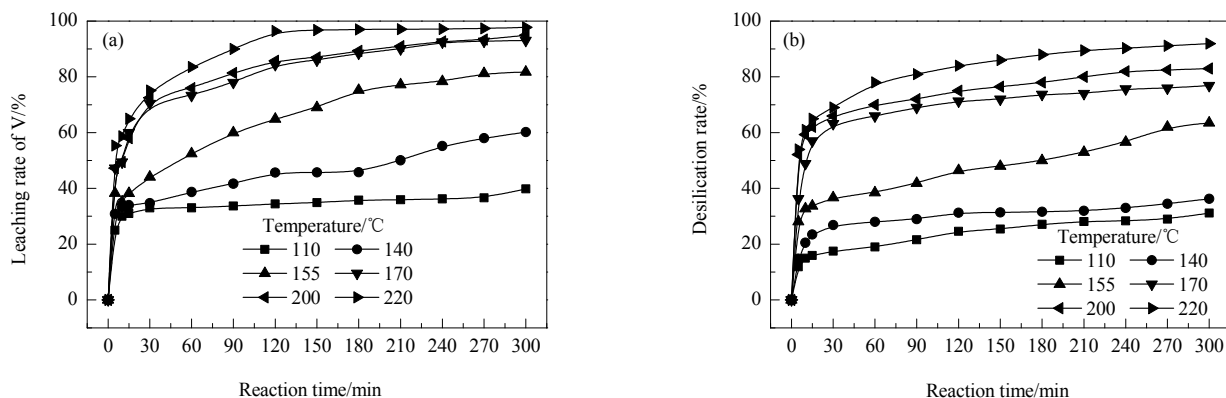


图 2 反应温度对提钒率和脱硅率的影响

Fig.2 Effects of reaction temperature on vanadium extraction rate and desilication rate

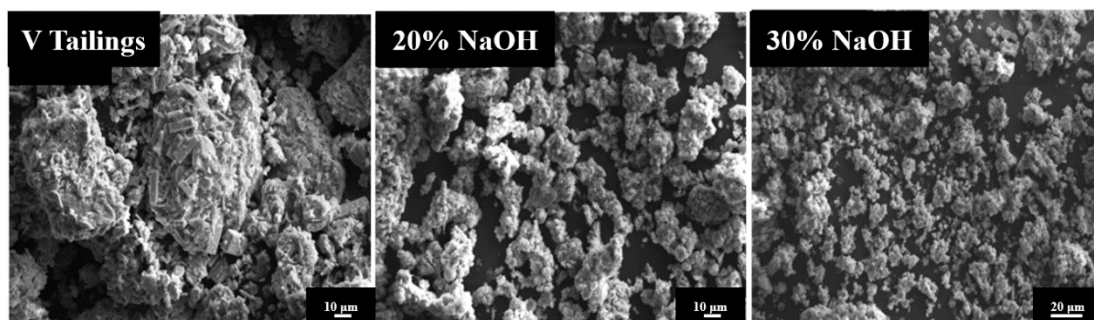


图 3 提钒尾渣与碱分解后渣的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of vanadium extraction tailings and alkali decomposition slags

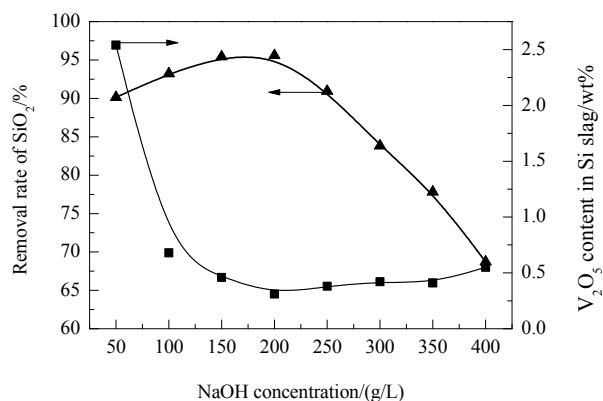
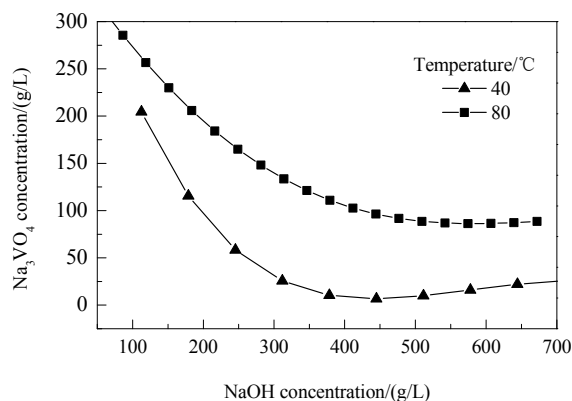


图 4 NaOH 浓度对脱硅率及钒损失率的影响

Fig.4 Effects of NaOH concentration on desilication rate and vanadium loss rate

图 5 40 和 80 °C 下 NaOH-Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 的溶解度等温线Fig.5 Solubility isotherms of Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in the NaOH-Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 40 and 80 °C

趋势, NaOH 浓度低于 350 g/L 时脱硅率均在 70% 以上; NaOH 浓度高于 100 g/L 时, 脱硅渣中的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量约为 0.5%, 表明在此浓度下 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 沉淀率很小。

#### 2.4 碱性介质分离钒

为得到合理的钒酸钠分离工艺, 研究了钒酸钠在碱性介质中的溶解度。图 5 为 40 和 80 °C 时 NaOH-Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中 Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 的溶解度等温线, 可以看出, Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 的溶解度在碱性介质中随温度变化明显, 因此可选择冷却结晶方法将钒酸钠从介质中分离出来。

#### 2.5 尾渣脱钠

提钒尾渣亚熔盐高效提钒后, 终渣含钠高, 难以满足配矿炼铁要求, 因此需脱除尾渣中的钠, 使其含量降至 2wt% 以下。由图 6 可以看出, 在相同 CaO 添加量下, 随 NaOH 浓度增加, 脱钠终渣中的 Na<sub>2</sub>O 含量急剧降低。结合脱钠效果与富铁的目的, 确定 NaOH 浓度为 200 g/L, CaO 添加量为渣质量的 6%, 此时脱钠终渣中 Na<sub>2</sub>O 含量为 1.85wt%, 且脱钠渣中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量达 60wt% 以

上。终渣脱钠后  $\text{Na}_2\text{O}$  含量低于 2wt%，可大比例替代低钒高品位铁精矿用于配矿烧结，配加量由原来的 20 kg/t 提高至 60 kg/t<sup>[18]</sup>

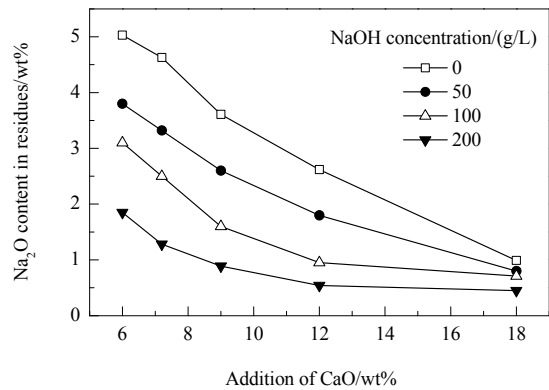


图 6 CaO 添加量对终渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的影响  
Fig.6 Effect of CaO additive amount on  $\text{Na}_2\text{O}$  content in final slag

### 3 铬泥直接合金化技术

铬泥为钒渣生产  $\text{V}_2\text{O}_5$  废水处理工序产生的含钒、铬废弃物。承钢公司每年产生铬泥 1440 余吨，Cr 含量(以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计)为 23.3wt%，V 含量(以  $\text{V}_2\text{O}_5$  计)为 8.7wt%，具有很高的回收利用价值。本技术以直接回收铬泥中的钒、铬为目标，将铬泥直接作为合金剂加入钢包精炼炉(LF)中，利用精炼过程的还原气氛实现钒、铬的合金化。钒化工固废铬泥替代高成本钒铁合金或氮化钒铁进行炼钢合金化，不仅能降低炼钢生产成本，且能解决钒化工固废铬泥的堆存问题。

#### 3.1 铬泥物理化学性质分析

钒化工流程产生的铬泥 Cr 和 V 含量较高，其主要成分见表 3。

表 3 铬泥的成分  
Table 3 Composition of chromium mud

No.	Content/%							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO
1	29.4	22.5	9.61	9.45	7.74	7.66	3.42	1.12
2	26.3	24.2	15.6	6.79	5.61	8.95	2.17	0.607
3	29.4	23.3	9.7	9.88	7.7	6.94	3.85	1.17
Average	28.4	23.3	11.6	8.7	7.0	7.9	3.1	1.0

表 4 铬泥球的理化指标  
Table 4 Physicochemical indices of chromium mud pellets

Component	CaO/wt%	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ /wt%	$\text{V}_2\text{O}_5$ /wt%	$\text{SiO}_2$ /wt%	P/wt%	S/wt%	Size/mm	Compressive strength/kN
Indice	4.0~8.0	12.0~16.0	20.0~24.0	$\leq 13.0$	$\leq 0.03$	$\leq 0.59$	10~40	$\geq 600$

表 5 铸坯质量检测结果  
Table 5 Slab quality inspection

Furnace number	Steel grade	Central porosity	Central segregation	Shrinkage cavity	Corner crack	Intermediate crack	Center crack
12613310	HRB400E	1.0	1.0	0.5	2.0	1.0	1.0
12613310	HRB400E	1.0	1.0	0.5	1.0	2.0	1.5

表 6 螺纹钢的性能参数  
Table 6 Performance parameters of threaded reinforcement bars

Furnace number	Steel grade	Specification	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Forward bending	Strong bending ratio	Elongation/%
12613273	HRB400E	16	472.50	620	Qualified	1.340	21.00
12613310	HRB400E	16	475.00	620	Qualified	1.280	21.00
Average			473.75	620		1.310	21.00
Conventional average	HRB400E	16	460.59	606.39	Qualified	1.316	21.52
Comparison			+13.16	+13.61		-0.006	-0.52

#### 3.2 技术方案

基于以上分析，在 LF 合金化过程中加入铬泥球，将铬泥中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  还原至钢水中，达到提高 V 和 Cr 含量的目的，在生产含钒钢筋产品时替代钒合金增钒，有效降低炼钢成本。将块状、粉状铬泥与添加有机粘结剂及 65 碳化硅做成球骨架，加工成粒径 5~30 mm 的球状物并烘烤(烘烤后水分 $\leq 1\%$ )，加入炼钢工序。钒泥球理化指标见表 4。

#### 3.3 铬泥直接合金化工艺生产

精炼过程加入铬泥球进行增钒合金化，平均每 100 kg 铬泥球经还原后可增 V 0.009%，钒回收率平均为 90%，平均每 100 kg 铬泥球增 Cr 0.005%，铬回收率达 80%。对铸坯质量进行了跟踪检验，结果见表 5，可知此工艺对铸坯质量无不良影响。

按轧制规格轧制 16 直条螺纹钢，其性能见表 6。可以看出，实验所制钢筋各项性能完全符合 HRB400E

要求,与常规工艺相比,屈服和抗拉强度均有提高,对钢筋性能提高有一定作用。

4 钒酸铁电硅热法冶炼钒铁技术

钒酸铁泥为提钒过程废水处理工序产生的含钒、铁固废,河钢承钢每年产生钒酸铁 2000 余吨,夹带  $V_2O_5$  300 余吨。本技术以回收钒酸铁中的钒为目标,将钒酸

铁直接用于电硅热法冶炼钒铁(钒含量为 48.00wt%~55.49wt%,铁含量为 41.00wt%~49.00wt%的 FeV)中。本研究对钒酸铁进行了成分分析,并对转化过程进行研究和工艺优化<sup>[5,19]</sup>。

4.1 钒酸铁成分分析

通过 ICP-OES 检测湿钒酸铁泥中含约 8%~12%钒、8%~13%铬、约 20%铁及其它杂质,成分见表 7。

表 7 钒酸铁的成分  
Table 7 Components of ferric vanadate

No.	Content/wt%						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	0.17	0.14	10.21	19.08	0.25	1.68	10.59
2	0.26	0.15	8.88	21.25	0.14	2.28	8.10
3	0.09	0.15	9.65	19.62	0.51	1.11	11.44
4	0.30	0.15	13.03	12.50	0.14	1.89	12.23
Average	0.205	0.1475	10.4425	18.1125	0.26	1.74	10.59

图 7 为钒酸铁泥的 XRD 谱,图中未发现钒酸铁,钒酸铁为无定型  $FeVO_4$ <sup>[20]</sup>,表明钒酸铁泥在较短时间内无法形成晶体。沉淀钒酸铁过程中调节 pH 值至 2~3,夹带少量的  $Na_2SO_4$ ,经淋洗可脱除。

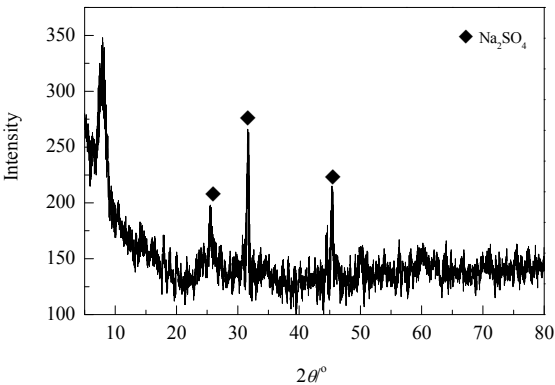
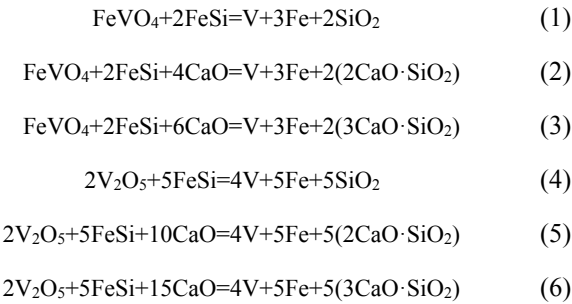


图 7 钒酸铁泥的 XRD 谱  
Fig.7 XRD pattern of ferric vanadate

4.2 钒酸铁电硅热法冶炼中钒铁基础研究

通过查阅相关热力学手册,计算出不同温度下采用 FeSi 合金还原  $V_2O_5$  和  $FeVO_4$  的吉布斯自由能变如图 8 所示。化学反应方程式如下:



由图 8 可以看出,温度对各反应标准自由能变的影响不同,  $\Delta_rG^0$  均为负值,表明反应在热力学上可发生。用  $FeVO_4$  作为冶炼钒铁的原料,反应的  $\Delta_rG^0$  负值更大,反应热力学趋势更明显,表明采用  $FeVO_4$  冶炼钒铁反应更易进行。

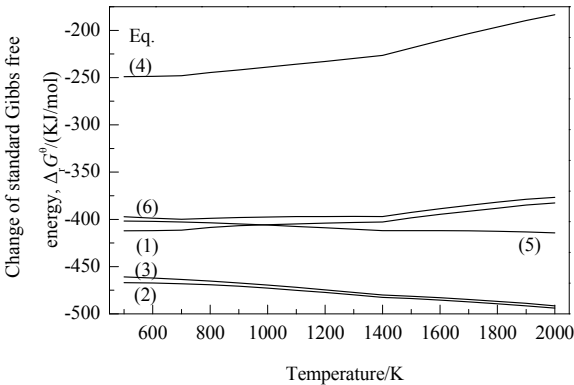


图 8 FeSi 合金还原  $V_2O_5$  和  $FeVO_4$  反应的标准自由能变与温度的关系

Fig.8 Relationship between the change of standard Gibbs free energy and temperature of  $V_2O_5$  and  $FeVO_4$  reduction reaction by FeSi alloy

4.3 钒酸铁泥返回电硅热钒铁冶炼技术方案

钒酸铁泥返回电硅热钒铁冶炼工艺主要通过 3 种方法加入: (1) 在一期料中加入烘干的钒酸铁废料,每炉可消耗钒酸铁泥 50~100 kg,且对贫渣钒含量、冶炼时间等无影响; (2) 利用浇铸余渣采取“夹心”法对钒酸铁废料热熔,即在上一炉浇铸余渣上平铺一层约 50 kg 钒酸铁废料,再将其浇在废料上,可增大废料的热熔量和回吃量,每炉可回吃钒酸铁泥 100 kg,提高钒收率; (3) 将钒酸铁废料与石灰掺混压球,利用石灰的去潮干燥性对湿钒酸铁废料干燥除水,提高入炉钒收率。



4.4 钒酸铁泥返回电硅热钒铁冶炼实施效果

通过 3 种工序回用湿钒酸铁冶炼 50 钒铁，对铸坯质量进行了跟踪检验，结果表明此工艺对 50 钒铁质量

无不良影响。采用钒酸铁部分替代  $V_2O_5$  冶炼钒铁技术上可行，1 t 钒酸铁可代替 209 kg  $V_2O_5$ ，钒铁消耗 0.2 t，钒回收率在 90%以上，并生产出 A 级 50 钒铁产品。

表 8 钒酸铁返回冶炼 50 钒铁产品的成分  
Table 8 Compositions of ferrovanadate products returned to smelting FeV50

Batch number	V/wt%	Si/wt%	C/wt%	P/wt%	S/wt%	Al/wt%	Mn/wt%	Brand name	Size/ $\mu$ m
14050660	52.93	1.54	0.39	0.051	0.006	<0.5	—	50-A	10~70
14050661	52.94	1.24	0.38	0.051	0.006	<0.5	—	50-A	10~70
14050662	50.85	1.30	0.38	0.047	0.006	<0.5	—	50-A	10~70
14050663	50.70	1.52	0.28	0.047	0.006	<0.5	—	50-A	10~70
1405237F	50.41	1.58	0.33	0.051	0.006	<0.5	—	50-A	<5

5 钒泥钒化工流程再提钒利用技术

钒渣钠化焙烧-浸出得到浸出液，浸出液除杂过程产生的沉淀物称为钒泥，钒泥中  $V_2O_5$  含量为 17%~20%。本技术将钒泥返回钒渣二次焙烧工序，回收钒泥中的钒

元素，并能充分利用钒泥中的钠盐，减少二次焙烧工序钠盐的添加量，实现钒泥资源化利用<sup>[21,22]</sup>。

5.1 钒泥物理化学性质

以回收钒泥中的钒为目标，研究焙烧提钒过程中  $V_2O_5$  的浸出规律。钒泥化学成分见表 9。

表 9 钒泥的成分  
Table 9 Composition of vanadium mud

Component	$Al_2O_3$	CaO	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	MgO	$MnO_2$	$P_2O_5$	$SiO_2$	$TiO_2$	$V_2O_5$
Content/wt%	15.43	2.44	1.01	13.26	1.08	3.12	2.75	26.08	4.32	17.27

表 10 钒泥配比对钒浸出率的影响  
Table 10 Effect of vanadium mud ratio on vanadium leaching rate

No.	Addition of vanadium mud/wt%	Temperature/ $^{\circ}C$	Time/h	Addition of NaCl/wt%	V content in tailings/wt%
1	0	810	2	2	0.69
2	6	810	2	1	0.68
3	8	810	2	0.5	0.68
4	10	810	2	0	0.69
5	12	810	2	0	0.70
6	14	810	2	0	0.76

5.2 钒泥返回二次焙烧技术

钒泥中含 14%~20%的  $V_2O_5$ ，远高于河钢承钢产生的钒渣的品位(11%)，且含 14%的钠碱(以  $Na_2O$  计)。其返回二次焙烧的目的主要是回收钒泥中的钒及利用钒泥中的钠碱，减少过程配碱。根据实际生产情况，固定焙烧条件：烧成温度 750~820 $^{\circ}C$ 、冷却带温度 550 $^{\circ}C$ 以上、焙烧时间 2 h，考察钒泥配加量及配碱量对钒渣残钒的影响，结果见表 10。可以看出，加入钒泥不影响二次渣焙烧参数，并可大大降低配碱量。钒泥加入量大于 10wt%时，不配加纯碱即可实现生产技术指标。但由于钒泥的粒度较细，过量加入会影响过滤，对生产不利。钒泥与二次渣掺混配比控制在 5wt%~10wt%时系统钒回收率高，物料输送、过滤效率高。

5.3 钒泥返回二次焙烧效果

根据以上实验结果，确定实际生产条件：风煤体积比 1:2~1:6、预热带温度 280~350 $^{\circ}C$ 、烧成带温度 750~820 $^{\circ}C$ 、冷却带温度 550 $^{\circ}C$ 以上、焙烧时间 2 h、钒泥配加量为 5wt%~10wt%、配碱量 0~1wt%。分析结果见表 11。可以看出，钒泥返回二次渣焙烧达到预期转化

效果，充分利用了钒泥中的钠碱，减少纯碱配入量 1%~2%。

表 11 二次焙烧样的分析结果  
Table 11 Analysis results of secondary roasted samples

Sampling batch	All vanadium/wt%	Souble vanadium/wt%	Moisture content/wt%
1	0.73	0.061	19.35
2	0.69	0.065	19.13
3	0.72	0.053	19.39
4	0.68	0.059	19.15
5	0.69	0.058	18.72

6 50 钒铁炉渣生产钒钛烧结矿技术

50 钒铁炉渣是电硅热法冶炼钒铁合金产生的固体废弃物之一。钒铁炉渣中 CaO 含量为 50wt%， $SiO_2$  含量为 30%， $V_2O_5$  含量 0.30wt%，MgO 含量为 10wt%<sup>[23,24]</sup>。由于钒铁炉渣活性低、CaO 含量高，故不能像高炉渣那样大规模用作水泥等建筑材料。目前，承钢年产钒铁 8000 余吨，炉渣达 24000 余吨，全年的炉渣相当于含 0.5%  $V_2O_5$  的钒矿 14000 t 和含 50% CaO 的石灰石 24000 t，加以利用具有一定的经济效益。

MgO 含量是影响烧结矿低温还原指数的一个重要因素, MgO 有稳定烧结矿低温还原粉化指数(RDI)的作用, 其机理是  $Mg^{2+}$  进入磁铁矿晶格中取代  $Fe^{2+}$ , 并填充于八面体空位中, 降低磁铁矿的晶格缺陷程度, 从而稳定磁铁矿, 防止或减轻其氧化成再生赤铁矿, 抑制烧结矿低温还原粉化<sup>[24-26]</sup>。承钢钒钛磁铁矿烧结矿生产所用原料主要是含钒铁精粉, 钒含量约为 0.5%, 再配加一定量的普通铁粉、钙灰、煤、返矿等。将钒铁炉渣按一定比例配入烧结矿原料中, 生产出的烧结矿产品符合标准

要求。

6.1 50 钒铁炉渣用于生产钒钛烧结矿技术方案

原料组成为钒钛磁铁矿精粉、非钒钛磁铁矿粉、钒铁炉渣、煤粉、石灰、水及镁灰、钙灰、自返料的其它辅助材料。控制碱度中值为 2~2.2, 将原料输入圆筒混料机内混匀, 形成小球后布料、点火烧结, 得钒钛型烧结矿。根据承钢公司烧结厂的实际生产情况进行烧结杯实验, 所用原料、燃料及溶剂均取自承钢生产车间, 其化学成分见表 12。

Table 12 Chemical constituent of raw materials of producing V-bearing titaniferous magnetite sinter											
Raw material	Content/wt%										
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	TFe	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	FeO	Na <sub>2</sub> O	S
Mac fines	0.10	3.28	0.10	62.24	0.018	0.05	1.56	0.06	0.29	—	0.043
V concentrate	2.18	4.70	—	61.68	0.519	2.83	1.59	0.066	25.9	—	0.277
Slag of FeV50	53.42	30.9	9.81	—	0.292	0.07	2.48	0.007	—	0.046	—
Calcium ash	72.65	4.03	3.45	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 13 Ingredients									
Content/wt%									
V concentrate	Ordinary iron ore	Mac fines	Slag of FeV50	Dust	Anthracite	Calcium ash	Magnesium ash	Self return	Mean value of alkalinity
34~43	5	25	2~10	6	5.4	11	3.2	25	2.15

6.2 实验方案

圆筒混料机直径 750 mm、长 1000 mm, 转速 17 r/min, 烧结杯直径 300 mm、高 600 mm, 按实验设计方案(表 13)配料, 人工加水混匀后加入圆筒混料机内混匀, 时间为 10 min。烧结杯底层放置 5 kg 粒度为 10~15 mm 的成品烧结矿作为铺底料, 用液化石油气点火, 点火完毕开始抽风烧结, 烧结废气温度达最高点时为烧结终点。烧结负压控制在 15 kPa, 烧结点火负压控制在 8 kPa。烧结达终点后, 将烧结负压降至 8 kPa, 继续抽风冷却, 直至废气温度达 200 ℃。将烧结饼取出进行落下实验, 将烧结饼从 2 m 高处落下 2 次, 全部送入 5 层方孔机械筛筛分, 筛分后各级产品分别称重, 大于 5 mm 的作为成品矿, 小于 5 mm 的作为返矿。

6.3 实验结果

实验结果如图 9 所示。可以看出, 随钒铁炉渣加入量增加, 成品率和转鼓指数逐渐升高, 成品率可提高

2%, 转鼓指数可提高 3%, 原因是钒钛铁精粉中的硅含量较少、钛含量较高, 未加钒铁炉渣时, 粘结相主要为铁酸钙, 加入钒铁炉渣后, 增加了粘结性能更好的硅酸钙相, 可有效改善烧结矿性能, 提高成品率和转鼓指数。

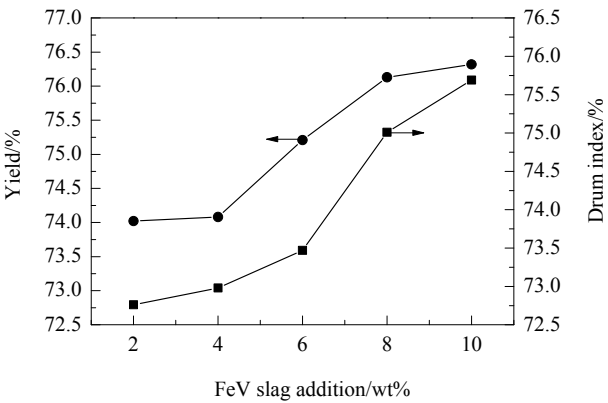


图 9 钒铁炉渣加入量对烧结矿性能的影响  
Fig.9 Effect of FeV slag addition on sinter properties

Table 14 Chemical compositions of sinter										
Batch	Content/wt%									
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Tfe	FeO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
1	12.86	2.91	5.98	51.93	12.15	0.236	1.92	2.42	0.038	0.054
2	12.58	3.00	5.88	52.38	11.28	0.238	1.94	2.44	0.045	0.058
3	10.85	2.68	5.11	54.33	7.4	0.215	2.09	2.37	0.025	0.063



烧结矿的化学成分见表 14。可以看出,在当前烧结原料基础上,配加适当比例的钒铁炉渣可生产出合格的烧结矿,钒铁炉渣的配比为 2%~10%,在回收钒铁炉渣中钒的同时,有效改善了烧结矿性能,转鼓指数比不配加钒铁炉渣时提高了 2%~4%。

## 7 结 论

河钢承钢钒钛技术研究依据循环经济的理念,陆续开展了钒化工冶金固废循环利用技术的研发,取得了以下成果:

(1) 提钒尾渣高效提钒-富铁尾渣炼铁技术:提钒尾渣通过亚熔盐技术高效提钒后,渣中的钒含量(以  $V_2O_5$  计)降至 0.2wt% 以下,铁含量(以  $Fe_2O_3$  计)富集到 60wt% 以上;再经钙化脱钠后终渣中钠含量(以  $Na_2O$  计)低于 2wt%,可大比例替代低钒高品位铁精矿用于配矿烧结,配矿量由原来的 20 kg/t 提高至 60 kg/t。

(2) 铬泥直接合金化技术:块状、粉状铬泥与有机粘结剂及 65 碳化硅做成球骨架,加工成粒径 5~30 mm 的球状物并烘烤,加入炼钢工序所得钢筋的屈服和抗拉强度均比常规工艺有所提高,对钢筋性能提高有一定作用。

(3) 钒酸铁冶炼钒铁技术:用钒酸铁部分替代  $V_2O_5$  冶炼钒铁技术上是可行的,1 t 钒酸铁可代替 209 kg  $V_2O_5$ ,钒铁消耗 0.2 t,钒回收率在 90% 以上,并生产出 A 级 50 钒铁产品。

(4) 钒泥钒化工流程再提钒技术:钒泥返回二次渣焙烧,钒泥配比达 5wt%~10wt%,并充分利用了钒泥中的钠碱,减少纯碱配入量 1%~2%,尾渣中含钒仅为 0.68wt%~0.73wt%,钒的流程收率提高 3%~4%。

(5) 50 钒铁炉渣生产钒钛烧结矿技术:50 钒铁炉渣作为粘结配料可提高钒钛烧结矿强度,在回收利用渣中钒、镁、钙元素的同时,使钒钛烧结矿转鼓指数比不配加钒铁炉渣时提高 2%~4%。

## 参考文献

- [1] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review [J]. Minerals Engineering, 2003, 19(9): 793-805.
- [2] 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.  
Zhou J X, Li L. Production technology and equipment of vanadium and titanium products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 186-210.
- [3] 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.
- [4] 高明磊,李兰杰,白丽,等. 钒化工固废循环利用与设计 [C]//重庆大学,钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟-攀钢集团研究院有限公司. 第三届钒钛微合金化高强度钢开发应用技术暨

- 第四届钒产业先进技术交流会论文集. 2017: 202-206.
- Gao M L, Li L J, Bai L, et al. Based on the vanadium chemical industry chain of circular economy planning and design [C]//Chongqing University, Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Industry Technology Innovation Strategic Alliance-Pangang Group Research Institute Co., Ltd. Papers Collection of the Third Development and Application Technology of Vanadium and Titanium Microalloyed High Strength Steel and the Fourth Advanced Technology Exchange Conference of Vanadium and Titanium Industry. 2017: 202-206.
- [5] 高明磊,李兰杰,白丽,等. 钒化工固废循环利用新模式 [J]. 北方钒钛, 2018, (1): 1-4.  
Gao M L, Li L J, Bai L, et al. New model of solid waste recycling in vanadium chemical industry [J]. Northern Vanadium and Titanium, 2018, (1): 1-4.
- [6] 侯静,吴恩辉,李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展 [J]. 矿产保护与利用, 2017, (6): 103-108.
- Hou J, Wu E H, Li J. Current situation and progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, (6): 103-108.
- [7] 曾冠武,郝建璋. 提钒尾渣脱钠技术研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(1): 78-82, 104.  
Zeng G W, Hao J Z. Study on desodium technology of vanadium extraction tailings [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(1): 78-82, 104.
- [8] 张海平,丁跃华,郝建璋,等. 钠化提钒尾渣脱钠实验 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2015, 40(6): 8-12.  
Zhang H P, Ding Y H, Hao J Z, et al. Technology of eliminating sodium from extracted vanadium tailings [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015, 40(6): 8-12.
- [9] 孟利鹏,赵楚,王少娜,等. 国内提钒尾渣再提钒技术研究进展 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 49-56.  
Meng L P, Zhao C, Wang S N, et al. Improvement of vanadium extraction from extracted vanadium residue in China [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3): 49-56.
- [10] Yang H F, Jing L L, Zhang B G. Recovery of iron from vanadium tailings with coal-based direct reduction followed by magnetic separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 1405-1411.
- [11] 张国杰,关淑平. 絮凝助凝剂在钒液净化系统的应用研究 [J]. 当代化工研究, 2018, (6): 52-53.  
Zhang G J, Guan S P. Study on application of flocculation coagulant aid in vanadium liquid purification system [J]. Modern Chemical Research, 2018, (6): 52-53.
- [12] 王震宇,王少伟,周雅平. 钒冶金废水污泥资源化利用 [J]. 冶金与材料, 2018, 38(4): 164-165, 167.  
Wang Z Y, Wang S W, Zhou Y P. Utilization of sludge from vanadium metallurgical wastewater [J]. Metallurgy and Materials, 2018, 38(4): 164-165, 167.
- [13] 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.
- [14] 白瑞国. 承钢钒钛矿资源高效清洁利用技术及发展 [J]. 河北冶

- 金, 2015, (12): 1-5.
- Bai R G. Technology and development of high-efficiency clean utilization of vanadium-titanium ore resource in Cheng steel [J]. Hebei Metallurgy, 2015, (12): 1-5.
- [15] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 含钒尾渣亚熔盐浸出提钒 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 747-754.
- Li L J, Chen D H, Bai R G, et al. Leaching of vanadium from vanadium-containing residue by NaOH sub-molten salt [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 747-754.
- [16] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 钒渣中钒铬提取技术研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2013, (2): 7-11.
- Li L J, Chen D H, Bai R G, et al. Research progress of extraction technology for vanadium & chromium from vanadium slags [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013, (2): 7-11.
- [17] 李兰杰. 提钒尾渣资源化利用应用基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 27-30.
- Li L J. Fundamental applied research on resource utilization of vanadium tailings [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 27-30.
- [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] 高明磊, 陈东辉, 石立新, 等. 碳酸钠焙烧铝系钒铁炉渣共提取钒与铝 [J]. 过程工程学报, 2012, 12(4): 576-582.
- Gao M L, Chen D H, Shi L X, et al. Recovery of vanadium and aluminum in ferrovanadium slag from thermite method by sodium carbonate-roasting [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(4): 576-582.
- [20] 陈亮. 从钒浸出液中沉淀结晶型钒酸铁试验研究 [J]. 湿法冶金, 2010, 29(3): 171-175.
- Cheng L. Study on precipitation of crystal-forming fervanite from vanadium leaching solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(3): 171-175.
- [21] 耿立唐, 李兰杰, 赵备备, 等. 钒化工流程高效提取钒元素 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(4): 744-750.
- Geng L T, Li L J, Zhao B B, et al. High efficiency leaching of vanadium in vanadium chemical process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(4): 744-750.
- [22] 周冰晶, 王海旭, 白丽, 等. 一次尾渣与钒泥提钒尾渣混合焙烧提钒研究 [J]. 云南化工, 2018, 45(7): 48-49.
- Zhou B J, Wang H X, Bai L, et al. Study on vanadium extraction from vanadium sludge by mixed roasting with vanadium sludge from vanadium sludge [J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(7): 48-49.
- [23] 李东明, 卢永杰, 孟旭光, 等. 炉渣碱度对钒铁冶炼的影响 [J]. 河北冶金, 2015, (10): 12-13, 20.
- Li D M, Lu Y J, Meng X G, et al. Influence of slag basicity on ferrovanadium smelting [J]. Hebei Metallurgy, 2015, (10): 12-13, 20.
- [24] 刘彦丽, 冯少武. 石钢烧结原料配比变化对烧结矿 RDI 影响的研究 [J]. 河北冶金, 2006, (1): 13-15.
- Liu Y L, Feng S W. Influence of change in sintering burden ratio to change on sinter RDI [J]. Hebei Metallurgy, 2006, (1): 13-15.
- [25] 张玉柱, 客海滨, 王丽丽, 等. 降低石钢烧结矿低温还原粉化率的研究 [J]. 烧结球团, 2007, (2): 27-32.
- Zhang Y Z, Ke H B, Wang L L, et al. Investigation on reducing RDI of Shigang sinter [J]. Sintering and Pelletizing, 2007, (2): 27-32.
- [26] 杨军. 烧结厂 265 m<sup>2</sup> 烧结机配加蛇纹石工业试验的研究与实践 [J]. 莱钢科技, 2009, (1): 44-46.
- Yang J. Research and practice on industrial test of adding serpentine to 265 m<sup>2</sup> sintering machine in sintering plant [J]. Laigang Science & Technology, 2009, (1): 44-46.