

# 酸性铵盐沉钒废水循环利用途径探讨

王 英

(攀钢集团钒业有限公司, 四川 攀枝花 617023)

**摘 要:**根据酸性铵盐沉钒废水的特性,提出其在沉淀设备冲淋、尾渣洗涤和熟料浸出三个方面进行循环利用的途径,并开展相关试验。结果表明:APV 在 pH 值为 2.5~3.5 的水溶液中溶解的 V 浓度低于 0.15 g/L,利用酸性铵盐沉钒废水作沉淀设备冲淋水能有效解决 APV 返溶问题,从而减少钒损失。当洗涤温度大于 90 °C,液固比超过 2.5,洗涤时间达到 45 min 以上,洗涤次数超过 3 次时,使用酸性铵盐沉钒废水洗涤尾渣的效果优于生产水。用沉钒废水浸出焙烧熟料是完全可行的,其浸出液具有除磷优势。

**关键词:**酸性铵盐;沉钒;废水;循环利用

**中图分类号:**TF841.3   **文献标识码:**A   **文章编号:**1004-7638(2012)03-0020-04

## Discussion on Routes of Recycling Waste Water Produced from APV Precipitation with Acidic Ammonium Salts

Wang Ying

(Vanadium Products Factory of Panzhihua Steel & Vanadium Co., Ltd., Panzhihua 617023, Sichuan, China)

**Abstract:** Routes of recycling waster water produced from APV precipitation with acidic ammonium salts are proposed, which is expected to be used for rinsing precipitation equipment, washing tailings and leaching roasted materials and corresponding experiments are carried out. The experimental results show that use of waste water for rinsing precipitation equipment can effectively solve the problem of APV redissolution as vanadium concentration of APV is less than 0.15 g/L in the solution with pH value of 2.5~3.5, thus reducing vanadium loss. Using waste water instead of production water offers a better option to wash tailings when washing is conducted at 90 °C above, with liquid/solid ratio more than 2.5, for more than 3 times and at least 45 minutes each time. Using waste water for leaching roasted materials is practicable and the leached solution is more desirable for dephosphorization.

**Key words:** acidic ammonium salts; APV precipitation; waste water; recycling

## 0 引言

五氧化二钒的生产包括原料、焙烧、浸出、沉淀以及熔化等工序。酸性铵盐沉钒废水指在制备五氧化二钒过程中,从沉淀 APV(多钒酸铵)到过滤结束所产生的全部废弃水溶液,其中含有一定的钒、铬及大量的铵盐、钠、硫酸根等有害杂质。每生产一吨五氧化二钒约产生 40 t 沉钒废水。国内外大多数厂家

采用硫酸亚铁还原—石灰中和法进行废水处理,极少数生产厂家因生产工艺的差异采用树脂交换法及其它独特的工艺处理废水<sup>[1-3]</sup>,以回收其中的有用成分。目前,攀钢等较大的钒制品生产厂商采用蒸发浓缩工艺处理废水<sup>[4]</sup>,实现了水资源和硫酸铵盐的分离和回收,达到了废水闭路循环与零排放的目标。处理后的废水作为生产用水被应用到水质要求较高的浸出和沉淀工序;得到的废水经过再

次处理并返回利用,基本上沿袭的是一次处理对应一次循环的模式,由于蒸发浓缩处理成本比较昂贵,且废水未得到其他形式的充分利用,利用效率较低,不利于五氧化二钒生产成本的降低。

酸性铵盐沉钒废水最显著的特性是溶液呈酸性并含有部分杂质元素,为提高其使用效率,其可能的使用途径是对溶液 pH 值有特殊要求或对杂质元素不太敏感的工序,比如作为 APV 沉淀设备的冲淋水,浸出尾渣洗涤水或湿球磨熟料冷却水使用。鉴于此,笔者针对蒸发浓缩处理之前的酸性铵盐沉钒废水,开展了其利用途径的探讨和相关的试验研究。

## 1 试验条件与方法

### 1.1 沉钒废水成分

酸性铵盐沉钒废水的主要化学成分见表 1。

表 1 沉钒废水水质成分

Table 1 Chemical composition of waste water after APV precipitation g/L

pH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr(VI)	V(V)
2.5 ~ 3.5	0.11	20	10	70.5	0.50	0.15

沉钒废水中的各种残留物含量是相对稳定的,如其返回浸出和沉淀过程进行循环使用,将使这些残留物进一步富集,随着循环次数的增多,富集量将越来越大,富集后的各种残留物的含量与其初始含量的关系可以简单地用式(1)来描述:

$$a_n = (n+1)a_0 \quad (1)$$

式中  $a_n$ —第  $n$  次富集后残留物的含量, g/L;

$a_0$ —残留物的初始含量, g/L;

$n$ —富集次数。

当  $a_n$  超过一定值后,沉淀废水将不能再进行循环使用;否则,浸出及沉淀工艺将遭到破坏,只能进行有限循环,按二次循环进行试验,二次循环后的沉钒废水成分见表 2,可用作粗钒渣预处理的冷却水。

表 2 二次循环后沉钒废水水质成分

Table 2 Chemical composition of waste water after two cycles of recycling g/L

pH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr(VI)	V(V)
2.5 ~ 3.5	0.11	40	10	112.2	1.00	0.15

根据前面的分析,拟定沉钒废水循环利用的基本工艺路线如图 1 所示。沉钒废水二次的循环利用主要体现在 3 个环节,并由此形成新的生产流程。

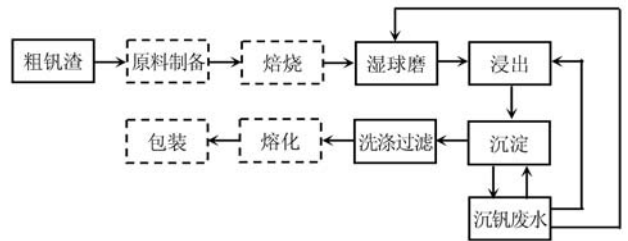


图 1 沉钒废水循环使用工艺路线

Fig. 1 Process route of waste water recycling

### 1.2 试验设备

PHB1000 型台式酸度计, JJ 型精密增力磁力电动搅拌器, HH-S 数显恒温水浴锅, SHD-3 型循环水式多用真空泵, DB211 电热恒温鼓风干燥箱, BNI-B3000 电子秤等。

### 1.3 试验方法

用天平称取定量干燥的 APV, 量取不同 pH 值的水溶液(用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节生产水的 pH 值), 溶解相同时间, 考察 APV 在不同 pH 值条件下的溶解度。

量取一定量的沉钒废水溶液(和生产水)洗涤定量干燥的尾渣, 对不同洗涤参数条件下, 洗涤后的尾渣中 SV(可溶钒)含量进行取样分析, 比较沉钒废水与生产水二者洗渣的效果, 其中浸出尾渣: TV 2.16%, SV 0.54%; 沉钒废水: [V] 0.109 g/L, pH 值 3.0; 生产水: pH 值 7.2。

称取 50 g 的焙烧熟料, 分别用沉钒废水和生产水在相同条件下进行浸出试验, 分析浸出渣的 TV、SV 及浸出液的 [V]、[P]、pH 值, 比较生产水和废水的浸出结果。其中废水 100 mL([V] 0.11 g/L, pH 值 3.0); 生产水 100 mL(pH 值 7.2); 使用 1.0 g CaCl<sub>2</sub> 对浸出液进行除磷操作。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 沉钒废水作为冲淋水对 APV 返溶的影响

APV 溶解度试验结果见图 2, 可以看出, APV 的溶解度随着溶液 pH 值上升而增大。因此, 在生产中为减少 APV 的返溶损失, 应将溶液的 pH 值控制在较低的范围, 一般控制在 2.5 ~ 3.5 较为理想, 此时水溶液中的 V 浓度低于 0.15 g/L。实际生产中, 在正常沉淀结束后, 需用生产水冲淋沉淀罐及高位浓缩池内的 APV, 但用生产水冲淋时因其 pH 值

为6~8,导致部分APV返溶,而沉钒废水的pH值较低,通常介于2.5~3.5,其中的钒也基本达到饱和,因而利用它来替代生产水作为冲淋水,能很好地解决APV返溶问题,减少钒损失。

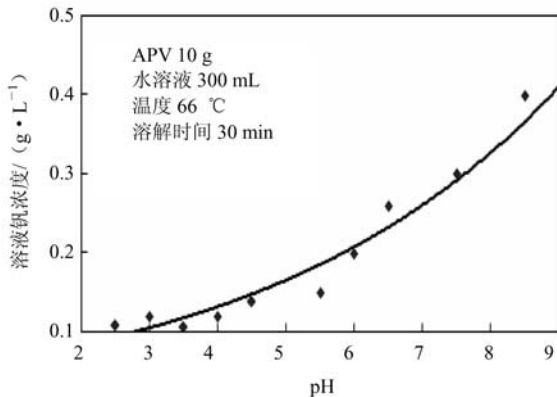


图2 APV在不同pH值溶液中的溶解度曲线

Fig. 2 APV solubility in solutions with different pH values

## 2.2 沉钒废水对浸出尾渣洗涤效果的影响

### 2.2.1 洗涤温度

试验结果见图3,洗涤温度超过60℃时,利用沉钒废水和生产水洗涤尾渣的洗涤效果相当;而当洗涤温度超过90℃时,前者的效果明显优于后者。

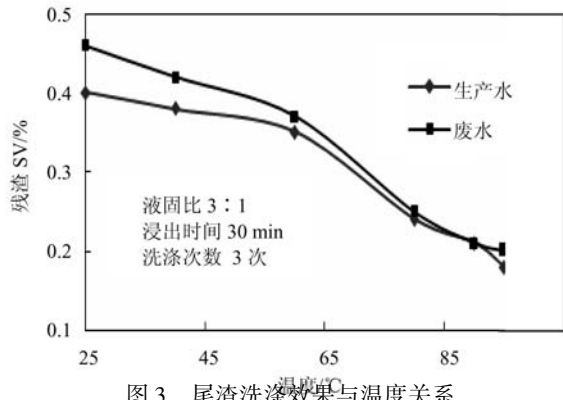


图3 尾渣洗涤效果与温度关系

Fig. 3 Relationship between temperature and tailing washing performance

### 2.2.2 液固比

试验结果见图4,当洗涤液固比为2.5时,利用沉钒废水和生产水的洗涤效果相当;当液固比超过2.5时,沉钒废水洗涤效果优于生产水。

### 2.2.3 洗涤时间

试验结果见图5,当洗涤时间达到45 min以上时,利用沉钒废水的洗涤效果明显优于生产水。

### 2.2.4 洗涤次数

试验结果见图6,只有当洗涤次数超过3次时,

沉钒废水的洗涤效果才优于生产水洗涤效果,目前问题式温中方式可解决这一问题

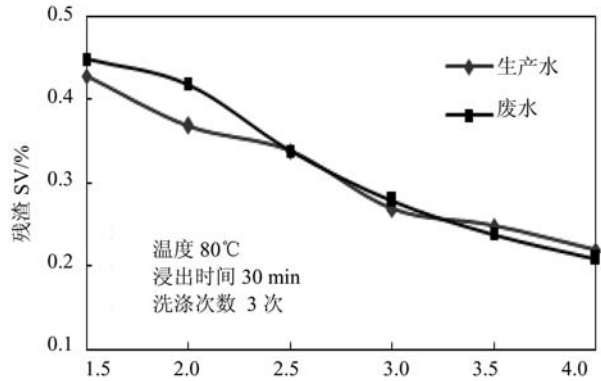


图4 尾渣洗涤效果与液固比关系

Fig. 4 Relationship between ratio of liquid to solid and tailing washing performance

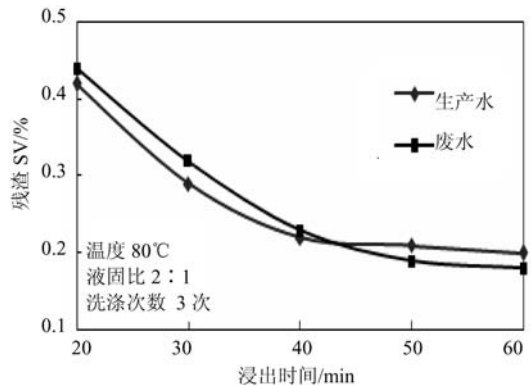


图5 尾渣洗涤效果与时间关系

Fig. 5 Relationship between time used and tailing washing performance

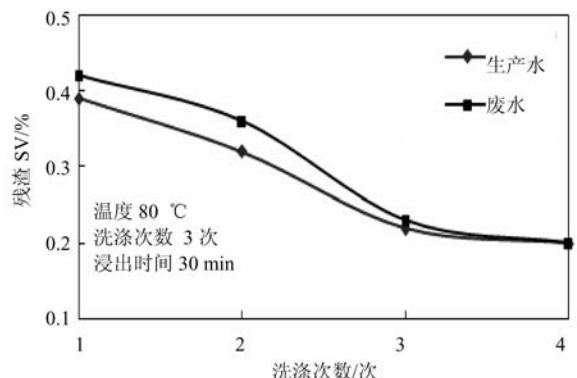


图6 尾渣洗涤效果与洗涤次数关系

Fig. 6 Relationship between washing times and tailing washing performance

综合以上试验结果可看出,废水与生产水洗涤浸出尾渣的效果均随温度、液固比、时间及洗涤次数的增加而升高,废水洗涤效果的变化趋势大于生产水的变化趋势,即温度、液固比、时间及洗涤次数等对废水洗涤的影响大于生产水洗涤的影响。这主要是因为浸出

尾渣中的可溶钒酸盐在生产水中主要是溶解过程,而在沉钒废水中不仅存在可溶钒酸盐的溶解过程,而且由于废水中含有一定的钾、钠等离子,会与部分不溶钒酸盐或聚离子团作用而转化成可溶钒酸盐,利用废水洗涤有利于提高浸出钒的回收率。

### 2.3 沉钒废水对浸出焙烧熟料的影响

浸出试验结果见表3,可以看出用沉钒废水浸出焙烧熟料,其浸出渣的TV、SV含量均低于生产水,浸出液的V浓度高于生产水,有利于钒收率的提高;同时浸出液中P浓度小于0.01 g/L,低于生产水的浸出液。

CaCl<sub>2</sub>除P的最佳pH值为8~9。生产用水浸出焙烧熟料时,浸出液的pH值较高,通常在10~12的范围内,不利于CaCl<sub>2</sub>的除杂操作,既增加了CaCl<sub>2</sub>的消耗量,又降低了钒的回收率。当改用沉钒废水替代生产水浸出焙烧熟料时,由于其酸度较生产水高,因而浸出液的pH值也较用生产水的浸出液低,通常在9.0左右;同时,由于废水中含有一定的氨离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>),可抑制部分Ca<sup>2+</sup>的水解,有利于除杂,理论上可降低CaCl<sub>2</sub>的消耗量。另外,与洗涤尾渣一样存在同离子效应,有利于钒酸盐的溶解,可提高钒的浸出率。

表3 焙烧熟料浸出试验结果  
Table 3 Experiment results from leaching roasted materials

次数	焙烧熟料/%		废水浸出					生产水浸出				
	TV	SV	浸出渣/%		浸出液/(g·L <sup>-1</sup> )			浸出渣/%		浸出液/(g·L <sup>-1</sup> )		
			TV	SV	V	P	pH	TV	SV	V	P	pH
1	5.32	3.58	2.55	0.54	17.65	0.006 6	8.5	2.68	0.58	16.32	0.015 4	9.5
2	5.32	3.58	2.58	0.58	16.96	0.007 2	8.5	2.72	0.61	16.25	0.012 3	9.5
3	5.32	3.58	2.58	0.55	17.08	0.005 1	8.5	2.65	0.54	16.52	0.013 8	9.5

注:浸出温度80℃,洗涤次数3次,搅拌。

## 3 结论

1) APV在pH值为2.5~3.5的水溶液中溶解的V浓度低于0.15 g/L,利用酸性铵盐沉钒废水作沉淀设备冲淋水能有效解决APV返溶问题,从而减少钒损失。

2) 当洗涤温度大于90℃,液固比超过2.5,洗

涤时间达到45 min以上,洗涤次数超过3次时,使用酸性铵盐沉钒废水洗涤尾渣的效果优于生产水。

3) 在浸出温度80℃,洗涤3次的条件下利用沉钒废水浸出焙烧熟料的效果优于生产水,其浸出液具有除磷优势,除磷后的P浓度小于0.01 g/L,低于生产用水浸出液。

## 参考文献

- [1] Zhang Qingming, Ai Nanshan, Xu Shuai, *et al.* The present situation and developing trends of the treatment of vanadium containing wastewater[J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2007, 17(2): 142-144.  
(张清明, 艾南山, 徐帅, 等. 含钒废水的处理现状及发展趋势[J]. *科技情报开发与经济*, 2007, 17(2): 142-144.)
- [2] Fu Maiqun, Huang Huanli, He Jinqiu, *et al.* Recycling vanadium and chrome from waste water by ion exchange process [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1982, 3(3): 60-66.  
(符迈群, 黄焕利, 何晋秋, 等. 离子交换法回收沉钒废液中钒、铬[J]. *钢铁钒钛*, 1982, 3(3): 60-66.)
- [3] Ouyang Yuzhu, Wang Jihui. Iron chipping microelectrolysis-coprecipitation treatment for waste water containing vanadium [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2002, 22(3): 165-168.  
(欧阳玉祝, 王继徽. 铁屑微电解—共沉淀法处理含钒废水[J]. *化工环保*, 2002, 22(3): 165-168.)
- [4] Zhu Shouchuan. Engineering application of deoxidation-neutralization+ evaporation concentration process to the treatment of wastewater with sedimentated vanadium[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(9): 84-87.  
(朱寿川. 还原-中和+蒸发浓缩工艺处理沉钒废水的工程应用[J]. *工业水处理*, 2009, 29(9): 84-87.)