

混磨工艺对钒渣钠化焙烧效果的影响研究

蒋霖, 伍珍秀, 高官金

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 采用一种全方位球磨机对钒渣和碳酸钠进行强化研磨、混合, 分析了混磨后的混合料粒度分布、粉末形貌和混匀度, 并与粉体直接搅拌混合得到的混合料进行了对比, 研究了不同碱配比的混合料在搅拌混合和强化混磨两种工艺下的焙烧转浸率差异, 考察了混磨时间和焙烧温度对混合料焙烧转浸率的影响。结果表明: 在相同的碱配比下, 混磨工艺能显著提高混合料的焙烧转浸率, 碱配比为 22% 时, 混磨后的混合料焙烧转浸率可达 92.67%, 而搅拌混合在碱配比 26% 时焙烧转浸率仅 92.34%; 在相同的焙烧转浸率要求下, 混磨可以降低碳酸钠用量; 混磨时间在 20 min 以后, 混合料的焙烧转浸率变化不大; 适宜的高温焙烧温度为 770~790 ℃。混磨工艺对于提升钒渣钠浸提钒转化率、降低钠盐用量具有一定的实用性。

关键词: 钒渣; 混磨; 提钒; 焙烧; 钠化转浸率

中图分类号: TF841.3, TD921

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)06-0024-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Influence of Mixing-milling Technique on Sodium Roasting of Vanadium Slag

Jiang Lin, Wu Zhenxiu, Gao Guanjin

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Vanadium slag and sodium carbonate were mixed and milled by an omni-directional ball mill. The particle size distribution, morphology and uniformity of the materials after mixing and milling were analyzed and compared with those of the materials of vanadium slag and sodium carbonate by direct mixing. The difference in leaching rate of the roasted vanadium slag respectively by the direct mixing and mixing-milling processes were investigated at variable alkali ratios, and the effects of mixing-milling time and roasting temperature on the leaching rate of the roasted vanadium slag were also studied. The results show that compared with direct mixing the mixing-milling process can increase the leaching rate of the roasted vanadium slag significantly at the same alkali ratio. A leaching rate of 92.67% can be obtained for the roasted vanadium slag by mixing-milling process at 22% of alkali ratio, while the leaching rate of 92.34% can be obtained for the roasted vanadium slag by direct mixing at 26% of alkali ratio. The mixing-milling process can decrease the sodium carbonate dosage at the same leaching rate requirement in comparison with the direct mixing. When the mixing-milling time exceeds 20 min, the leaching rate of the roasted vanadium slag changes slightly. The favorable roasting temperature is determined at 770~790 ℃. The research has a practical guidance on enhancement of vanadium recovery and decrease of sodium salt consumption during sodium roasting of vanadium slag.

Key words: vanadium slag, mixing-milling, vanadium recovery, sodium roasting, leaching rate

收稿日期: 2019-07-01

作者简介: 蒋霖(1988—), 男, 四川南充人, 硕士研究生, 从事钒铬分离相关研究工作, E-mail: pzhl@126.com。

0 引言

钒作为一种稀有金属,被广泛应用于钢铁、航空航天、石油化工等行业,是发展现代工业、现代国防和现代科学技术不可缺少的重要战略资源^[1-2]。钒渣、石煤和含钒固废是目前我国钒化工行业的主要提钒原料,并以钒渣提钒为主导地位。钒渣提钒的工艺有钠化焙烧—水浸、钙化焙烧—酸浸、空白焙烧—酸浸、无焙烧加压酸浸和液相氧化亚熔盐法等,其中钠化提钒工艺是发展比较早,目前普遍使用的主要用于生产五氧化二钒的工艺,该方法具有钒收率较高、投资较少、工艺简单等优点^[3-6]。

目前,钠化提钒工艺的钒总收率通常可达 82% 以上,影响钒收率的最大因素当属焙烧转化率。研究表明^[7-10]影响钒渣钠化焙烧转化率的因素有很多,如钒渣质量及粒度分布、添加剂种类及用量、焙烧温度和时间、氧化气氛和冷却制度等。关于焙烧物料预处理的报道,有机械活化^[11]和钠化球团^[12]两种方式,前者可以增大含钒物料的比表面积,增强矿物的反应活性,以提高转化率;后者通过改变物料焙烧时的形态,有效地避免焙烧过程中的粘结,对于转化率的提升起到了一定作用。

综上所述,关于混合料的质量对焙烧转化率的影响却鲜见报道,文献中更多的只是提到混合均匀。笔者以钒渣和碳酸钠为原料,采用混磨方式提升混合料的混匀度,改善混合料的质量,提高焙烧转化率,取得了良好效果,具有一定的应用价值。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用的钒渣精粉和碳酸钠均取自于攀枝花某钒厂,钒渣的化学成分见表 1,碳酸钠的纯度为 99.6%。

表 1 试验钒渣主要成分
Table 1 Main chemical composition of vanadium slag %

V	Cr	SiO ₂	CaO	TFe	P	S
8.67	2.51	15.95	1.85	28.82	0.04	0.067

图 1 给出了试验用钒渣和碳酸钠的粒度筛分结果。可以看出,钒渣-125 μm 占比约 80%,且-60 μm 占比大于 40%,细颗粒组分较多;碳酸钠-180 μm 占比约 90%,-180~+125 μm 却占 40%,且有少许结块。

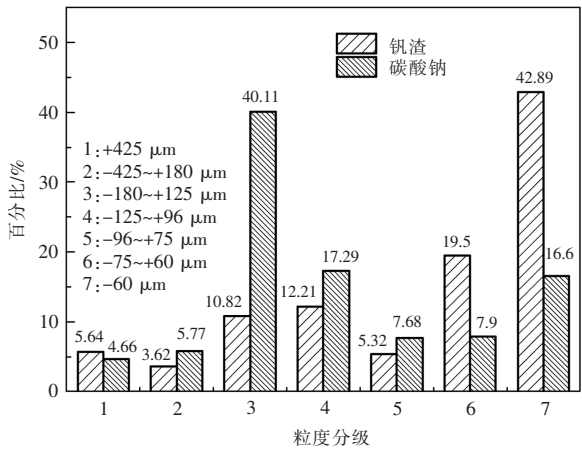


图 1 原料的粒度筛分结果

Fig.1 Particle size distribution of raw materials

1.2 试验步骤

1) 混磨: 称取一定质量的钒渣置于球磨罐中,然后按设定的碱配比加入称量好的碳酸钠,再加入一定尺寸及数量的钢球,设置好混磨频率及时间。对于得到的混合料,采用标准试验筛分析其粒度分布,扫描电镜用于观察粉末形貌,并取不同区域混合料样品进行成分分析以考察混匀度。

2) 焙烧—浸出: 称量好的混合料于 300~350 ℃ 入炉,炉内通入空气气氛,再升至高温段温度,保温 60 min,然后降至 600~650 ℃ 出炉空冷,熟料破碎后分析钒含量;浸出时液固比采用 2:1 (mL/g),80 ℃ 浸出 30 min,并用 80 ℃ 热水洗涤 3 次(洗涤液固比 0.6:1),残渣烘干后分析钒含量,计算转浸率,用以表示焙烧效果。

$$\eta = \frac{m_1 \times \omega_1 - m_2 \times \omega_2}{m_1 \times \omega_1} \times 100\%$$

式中 η 为转浸率,%; m_1 为熟料质量, g; m_2 为残渣质量, g; ω_1 为熟料钒含量,%; ω_2 为残渣钒含量,%。

2 试验结果与讨论

2.1 混磨原理探讨

混磨是将粉体物料置于混磨设备中进行研磨粉碎并混合均匀的过程,不仅可以起到粉碎物料、提高物料比表面积的作用,而且还可以充分地提高混合料的混匀度。常见的混磨设备有球磨和棒磨等,根据研磨介质又有干磨和湿磨两种。

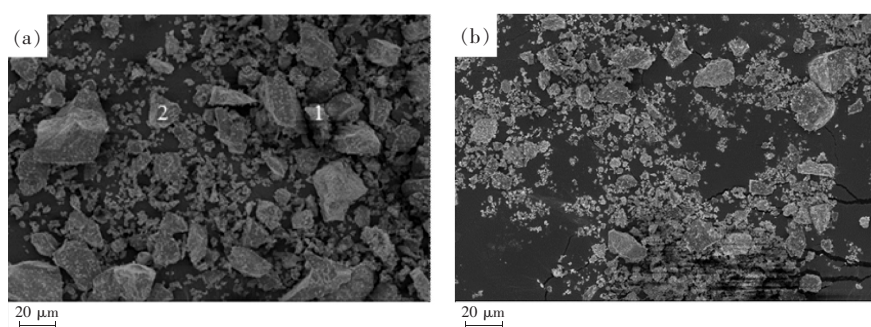
全方位球磨机的四个球磨罐安装在一个大盘上,能同时实现球磨罐的转动(自转)与大盘的转动

(公转),当大盘和球磨罐在做行星运动时,又可在—立体空间范围内做 360° 翻斗式翻转,并能翻转到任何角度停止运动,这样磨球和磨料在球磨罐内做3D式全方位运动,使所磨得的材料更加细微、均匀^[13]。

2.2 混磨与搅拌混合的混合料对比

在实际生产中,钒渣与碳酸钠的混合常采用搅拌混合的方式,常见有立式混料机和卧式混料机两种。由于钒渣与碳酸钠的粒度分布差异太大,且碳酸钠存在结块,常规的搅拌混合难以实现混合均匀。

图2给出了常规搅拌混合与全方位球磨机混磨两种方式得到的不同混合料的粉末形貌。可以看出,常规搅拌得到的混合料分散性好,混沌度低,二者存在少许相互粘结,但容易区分开(图2a中标记1为碳酸钠,标记2为钒渣),简单的搅拌混合对钒渣和碳酸钠的粒度组成没有太大改变,形貌中棱角较为分明;混磨得到的混合料中,钒渣与碳酸钠相互包裹、相互吸附,混沌度高,且在混合的过程中物料收到了再一次的研磨破碎,消除了碳酸钠的结块,混合效果较好。



a-搅拌混合、b-混磨

图2 混合料的粉末形貌

Fig.2 Morphology of mixture by (a) direct mixing and (b) mixing-milling

图3给出了常规混合与混磨两种预处理方式分别得到的混合料的粒度筛分结果。

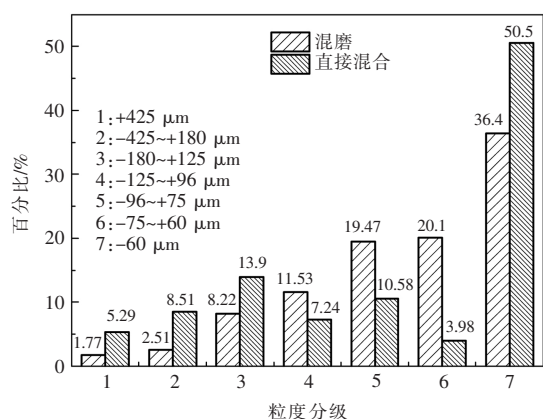


图3 混合料的粒度筛分结果

Fig.3 Particle size distribution of the mixture

在图3中,从+425 μm 和-425 ~ 180 μm 两个粒级的统计结果来看,混磨方式得到的混合料在这两个区间的占比明显低于常规混合的混合料,表明混磨对于原料进行了再一次研磨粉碎,降低了较大粒径物料的含量;另一方面,从-60 μm 占

比来看,混磨得到的混合料又低于常规混合约14%,说明混磨过程中钒渣与碳酸钠的相互吸附与包裹较好,微细的颗粒物占比显著降低;整体上,在-180 ~ 60 μm 内,混磨的混合料占比约60%,而常规混合仅占约35%,混磨得到的混合料的粒度更为适中。

表2给出了直接搅拌混合与混磨两种方式下混合料的取样分析结果,可以看出混磨得到的混合料的化学成分更为均匀,混匀度更高,这对于后续的焙烧过程较为有利。

2.3 碱对比对混合料焙烧效果的影响

为了保证焙烧过程中熟料具有较高的钒转化率,混合料中须配入适当的碱。基于试验方法中的升温、保温及降温制度,控制最高焙烧温度790 $^{\circ}\text{C}$,比较常规搅拌混合及混磨两种预处理工艺下,碱对比对焙烧效果的影响,结果见图4。

从图4可以看出,在碱配比为20%~32%时,两种混料方式下,钒转浸率均随着碱配比的增加而逐步提高。在同一碱配比(21%~32%)时,混磨方式得到的钒转浸率明显高于直接混合得到的钒转浸率。在混磨方式下碱配比为22%时,转浸率为92.67%,而直接

混合在碱配比为 26%时 转浸率为 92.43%; 混磨方式下碱配比为 28%时 转浸率为 95.38% ,而直接混合在碱配比为 32%时 转浸率为 95.24%。基于以上结果 , 在同等的焙烧、浸出条件下 ,为获得相同的焙烧效果 ,混磨工艺相比于直接搅拌混合方式 ,可以减少碱配比约 4% ,有效降低原料成本。

表 2 混合料取样分析结果
Table 2 Chemical compositions of mixture samples

方法	样品	C	O	P	S	V	Al	Ca	Cr	Fe	Mn	Si	Ti	Na
直接混合	1	2.13	33.51	0.032	0.058	7.44	1.6	1.07	1.34	31.7	4.18	5.56	4.94	6.44
	2	2.22	34.61	0.032	0.052	6.59	1.66	1.24	1.64	29.9	4.51	5.83	5.35	6.37
	3	1.96	38.21	0.032	0.051	7.14	1.61	1.08	1.56	27.3	4.3	5.54	5.1	6.12
	4	2.15	35.2	0.032	0.053	7.27	1.62	1.1	1.63	29	4.4	5.65	5.12	6.78
混磨	5	2.08	35.61	0.031	0.052	7.42	1.6	1.08	1.57	28.7	4.36	5.54	5.07	6.89
	6	2.1	36.03	0.033	0.053	7.42	1.61	1.1	1.58	28.2	4.32	5.56	5.15	6.85

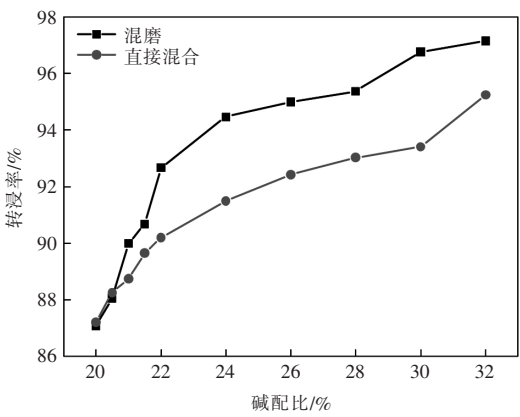


图 4 碱比对焙烧效果的影响
Fig.4 Influence of alkali ratio on roasting

2.4 混磨时间对混合料焙烧效果的影响

充足的混磨时间是粉体物料混合均匀的保证 ,但时间太长 ,可能会出现偏析、过磨等现象 ,且混磨时间过长 ,会因磨球及物料温度升高而出现粘壁等现象 ,最后导致出料困难。固定高温段焙烧温度 790 ℃、碱配比 22% ,考察在混磨方式下 ,混合时间对混合料焙烧效果的影响 ,结果见图 5。

从图 5 可以看出 ,在混磨时间 10~90 min 范围内 ,焙烧效果变化不明显。混磨 20 min 后焙烧得到的转浸率仅比混磨 10 min 时高约 1% ,在 20 min 以后 ,继续延长混磨时间 ,焙烧效果没有明显改善 ,且较为稳定。因此 ,混料时间以 20 min 较为合适。

2.5 焙烧温度对混合料焙烧效果的影响

基于降低能耗的角度考虑 ,试验考察了在混磨工艺下碱配比为 22%及混磨时间 20 min 条件下 ,焙烧温度对焙烧效果的影响 ,此时的焙烧温度指最高温度 ,升温及降温具体制度不变 ,试验结果见图 6。

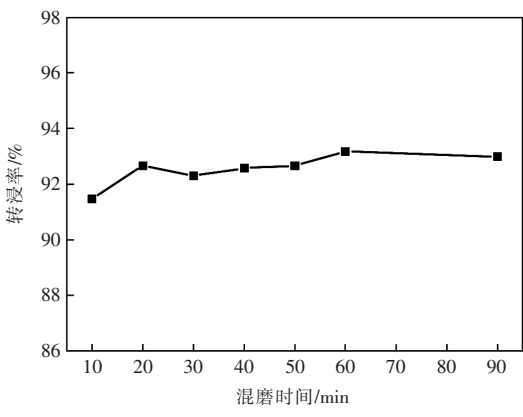


图 5 混磨时间对焙烧效果的影响
Fig.5 Influence of mixing-milling time on roasting

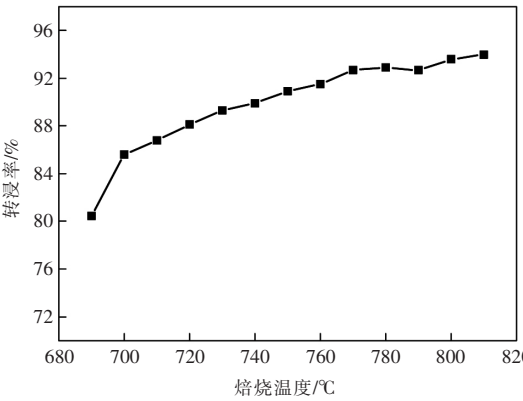


图 6 焙烧温度对焙烧效果的影响
Fig.6 Influence of temperature on roasting

由图 6 可知 ,在焙烧温度 690 ℃时 ,钒转浸率约 80%。随着焙烧温度的升高 ,转浸率逐步提高 ,至 770 ℃时 转浸率达 92.6%。继续升高温度 ,转浸率增加幅度很小 ,且发现所得熟料粘结较为严重 ,难以破碎 ,故焙烧温度宜控制在 770~790 ℃。

必须指出的是,在碱配比、焙烧温度等其它外部参数不变的情况下,混磨时球磨罐内物料填充率、钢球用量及大小组成等因素对最后的焙烧效果亦有一定影响,在此未作深入研究。

2.6 稳定试验

表3给出了钒渣和碳酸钠在混磨条件下的焙

烧、浸出试验结果。可以看出,混磨时碱配比22%的焙烧效果与直接混合时碱配比28%的效果一样,且稳定性较好。比较两种浸出液的主要成分,由于混磨时碱配比的降低,浸出液中钠含量降低,且杂质硅、磷也明显减小,这对于后续的除杂、沉钒操作有一定的积极影响。

表3 稳定试验结果
Table 3 Results of stability tests

混料方式	碱配比/%	转浸率/%	浸出液成分/(g·L ⁻¹)				
			V	Cr	Na	P	Si
直接混合	28	92.43	32.15	1.68	29.8	0.043	0.800
	22	92.67	32.96	1.52	25.3	0.019	0.485
混磨	22	92.88	31.22	1.61	24.4	0.015	0.575
	22	92.41	32.51	1.70	25.0	0.017	0.515

3 结论

1) 相比于常规搅拌混合工艺,混磨方式可以得到更好的粉末混合效果,混合料的混匀度更好,相互结合度高,粒度组成较为适中。

2) 对于钒渣钠化提钒工艺,采用钒渣与碳酸钠混磨的预处理方式,可以实现同等焙烧效果下降低

碳酸钠用量的目的,混磨时间对焙烧效果的影响较小,并得到了合适的焙烧温度。

3) 原料混磨预处理工艺能有效地降低钒渣钠化焙烧过程中的碳酸钠用量,降低原料成本,同时浸出液中的钠含量降低,杂质含量也明显减小,有利于废水的后续处理,具有较大的应用前景。

参考文献

- [1] Ren Xueyou. Application status and market prospects of rare metal vanadium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(6): 809-812.
(任学佑. 稀有金属钒的应用现状及市场前景[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 809-812.)
- [2] Liu Shiyu. Applications and outlook of vanadium[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000(141): 58-61.
(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] Guo Xin, Wang Ling, Zheng Kanghao *et al.* Research progress of extraction technology for vanadium from vanadium slag[J]. China Mining Magazine, 2016, 25: 435-438.
(郭昕, 王玲, 郑康豪, 等. 钒渣提钒工艺及研究进展[J]. 中国矿业, 2016, 25: 435-438.)
- [4] Temuujin J, Okada K, Jadamba T S *et al.* Effect of grinding on the leaching behavior of pyrophyllite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(8): 1277-1282.
- [5] Yu Bin, Sun Zhaohui, Zhang Ting'an *et al.* Non-roasting pressure acid-leaching process of vanadium slag[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 28(6): 1134-1140.
(余彬, 孙朝晖, 张廷安, 等. 钒渣无焙烧加压酸浸过程研究[J]. 稀有金属, 2014, 28(6): 1134-1140.)
- [6] Wang Zhonghang, Zheng Shili, Wang Shaona *et al.* Research and prospect on extraction of vanadium from vanadium slag by liquid oxidation technologies[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014(5): 1273-1288.
- [7] Li Xinsheng, Xie Bing, Ran Junfeng. Extraction of vanadium pentoxide from low grade vanadium slag with high silicon and high calcium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(5): 747-752.
(李新生, 谢兵, 冉俊峰. 高硅高钙低品位钒渣提取五氧化二钒的研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(5): 747-752.)
- [8] Zhang Guoping. The phase structure and chemical constitution of vanadium slag affecting degree of conversion in the roasting[J]. Ferroalloy, 1991(5): 17-19.

- (张国平. 钒渣物相结构和化学成分对焙烧转化率的影响[J]. 铁合金, 1991(5): 17-19.)
- [9] Wu Feng, Wang Xiaojiang, Liu Wuhan *et al.* Effect of vanadium slag particle size on recovery of vanadium in roasting[J]. Ferro-alloy, 2010(4): 15-18.
- (吴封, 王小江, 刘武汉, 等. 粒度对钒渣焙烧转化率的影响[J]. 铁合金, 2010(4): 15-18.)
- [10] Song Guiying, Liu Wenlu, Zhou Guihong *et al.* Selection of sodium salt additional reagent in baking process of vanadium slag[J]. Coal and Chemical Industry, 2017, 40(9): 69-72.
- (宋桂颖, 刘文禄, 周桂红, 等. 钒渣焙烧工艺钠盐附加剂的选择[J]. 煤炭与化工, 2017, 40(9): 69-72.)
- [11] Liu Juan. Effect of mechanical activation on mineral properties of stone coal and its vanadium leaching process[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- (刘娟. 机械活化对石煤物化性质及提钒浸出的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.)
- [12] Yin Zhaoqian, Li Qianwen, Fu Zibi *et al.* Technology research on sodium salt roasting of vanadium slag pellet[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(1): 12-15.
- (殷兆迁, 李千文, 付自碧, 等. 钒渣钠化球团化焙烧技术研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(1): 12-15.)
- [13] Ouyang Hongwu, He Shiwen, Chen Hailin *et al.* The evolution in powder mixing[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(2): 104-108.
- (欧阳鸿武, 何世文, 陈海林, 等. 粉体混合技术的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(2): 104-108.)

编辑 邓淑惠
