

高铬型钒钛铁精矿球团氧化焙烧-盐酸浸出提钒

吴恩辉^{1,2*}, 李 军^{1,2}, 徐 众^{1,2}, 侯 静^{1,2}, 黄 平^{1,2}, 李 宏^{1,2}

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以高铬型钒钛铁精矿为原料,研究其在氧化焙烧-盐酸浸出过程中球团强度与钒浸出行为之间的相互关系。热力学分析结果表明,在氧化钙存在的条件下,高铬型钒钛铁精矿中主要化合物的氧化反应顺序依次为: $\text{FeTiO}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{SiO}_4 > \text{FeV}_2\text{O}_4 > \text{FeCr}_2\text{O}_4$ 。氧化产物物相分析结果证实,钛铁矿比磁铁矿更易氧化,氧化产物的主要物相为 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 。氧化温度和盐酸浓度分别是氧化过程和浸出过程中影响钒浸出率和浸出后球团强度的关键因素;浸出后球团强度与 V_2O_5 浸出率呈现较为明显的负相关关系;返烧可以有效提升浸出后球团强度,在返烧温度 1 200 °C,返烧时间 90 min 条件下,返烧后球团强度大于 3 000 N/球。

关键词:提钒;高铬型钒钛铁精矿;球团;氧化焙烧;盐酸;浸出

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)06-0014-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Extraction of vanadium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite pellets by oxidation roasting-HCl leaching process

Wu Enhui^{1,2*}, Li Jun^{1,2}, Xu Zhong^{1,2}, Hou Jing^{1,2}, Huang Ping^{1,2}, Li Hong^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The relationship between crushing strength of pellets and leaching behaviors of vanadium in oxidation roasting-HCl leaching process from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates were investigated in this work. The results of the thermodynamic analysis of oxidizing roasting process show that the order of reaction of main compounds is: $\text{FeTiO}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{SiO}_4 > \text{FeV}_2\text{O}_4 > \text{FeCr}_2\text{O}_4$. The phase analysis results of oxidation roasting process show that the oxidation reaction of the ilmenite is easier to magnetite, and the main phases of oxidation pellets are Fe_2O_3 and $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$. Experimental results indicate that the oxidation temperature and HCl concentration are the key factors affecting the leaching efficiency of vanadium and the crushing strength of leached pellets in the oxidation process and leaching process respectively. There is an obvious negative correlation between the leaching efficiency of vanadium and the crushing strength of leached pellets. The crushing strength of leached pellets can be effectively increased by return roasting process. The crushing strength of pellets after return roasting is greater than 3 000 N/pellet under the condition of roasting temperature of 1 200 °C for 90 min, which can be used as raw materials for blast furnace ironmaking.

收稿日期:2022-09-26

基金项目:四川省科技计划项目资助(2020YFH0195);攀枝花市科技计划项目资助(2021CY-G-4)。

作者简介:吴恩辉,1984年出生,男,安徽泗县人,博士,副教授,通讯作者,研究方向为钒钛磁铁矿综合利用, E-mail: wuenhui1026@126.com。

Key words: extraction vanadium, high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates, pellet, oxidation roasting, hydrochloric acid, leaching

0 引言

高铬型钒钛磁铁矿是一种多金属复合矿,除了铁、钛、钒和铬元素含量较高外,还含有镓、铈、钴、镍、铜和铂族等金属元素,综合利用价值极高,是我国重要的战略矿产资源^[1]。目前,针对高铬型钒钛磁铁矿综合利用的研究,主要集中在围绕高炉冶炼工艺对烧结矿和氧化球团的性能要求和非高炉冶炼工艺两大方面。围绕高炉冶炼工艺对烧结矿的性能要求方面,研究人员较为系统地研究了烧结温度、碱度、造粒时间、润湿时间、添加剂种类及含量等因素对钒钛铁精矿的烧结行为和固结机制的影响^[2-6];针对高铬型钒钛铁精矿氧化球团,唐琨等^[7]研究了高铬型钒钛铁精矿的配加量对氧化球团的强度和还原膨胀性能的影响规律;Li 等^[8-10]和 Tang 等^[11-12]研究了 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 B_2O_3 的含量对高铬型钒钛铁精矿氧化球团强度和物相转变规律的影响。对于钒钛铁精矿非高炉冶炼工艺方面,周诗发等^[13]系统研究了还原时间和还原温度等因素对钒钛铁精矿煤基直接还原过程的影响规律;Zhao 等^[14]进一步分析了高铬型钒钛铁精矿煤基直接还原过程中钒铁尖晶石和铬铁尖晶石的还原行为和磁选分离过程的影响;Yang 等^[15]研究了水冷处理对高铬型钒钛铁精矿煤基直接还原过程的金属化率、S 去除率和 P 去除率的影响;Tang 等^[16]和 Li 等^[17]分别以 H_2 -CO-CO₂ 和 H_2 -CO 为还原气体组合,研究了高铬型钒钛铁精矿的气体直接还原特点;Li 等^[18]研究发现降低氧化球团孔隙率是降低高铬型钒钛铁精矿气体还原膨胀的有效措施;Feng 等^[19]以气基直接还原

所得的高铬型钒钛铁精矿金属化球团为原料,研究其渣铁分离和元素分布特点;Zhao 等^[20]采用还原-磁选工艺实现了铁与钛、钒和铬元素的分离,非磁性物采用酸浸工艺实现钛与钒、铬的分离,整个工艺过程铁、钒、钛和铬的回收率均在 80% 以上;Luo 等^[21]对高铬型钒钛铁精矿进行钙化焙烧-硫酸浸出提钒试验研究,钒的浸出率可达 88.98%,但同时铁损也接近 2%。

由此可见,研究人员对高铬型钒钛铁精矿的高炉和非高炉冶炼工艺进行了较为系统的研究,但是由于非高炉冶炼工艺距工业化生产还有较长距离,而现有的高炉-转炉冶炼工艺的后提钒过程流程长、能耗较高且钒的综合收率较低。因此,笔者在考虑高炉冶炼工艺对氧化球团质量要求的前提下,研究氧化球团进入高炉前对其进行盐酸浸出提钒,研究氧化过程和浸出过程工艺参数对钒浸出率和球团强度的影响规律,以期高铬型钒钛铁精矿先提钒工艺提供技术参考。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

试验用高铬型钒钛铁精矿来自四川龙蟒矿冶有限责任公司;盐酸(36%~38%)来自成都市科龙化工试剂厂;氢氧化钙(分析纯,≥95%)和膨润土(分析纯)来自天津市大茂化学试剂厂。高铬型钒钛铁精矿的主要化学成分和粒度分布分别见表 1 和表 2,微观形貌如图 1 所示。由表 1 和图 1 可知,高铬型钒钛铁精矿中钒和铬的含量相当,颗粒形状不规则且表面结构致密。

表 1 高铬型钒钛铁精矿的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of high chromium-bearing vanadium titanomagnetite concentrates %

Fe_3O_4	FeO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	SO_3	MnO
58.61	9.93	11.03	0.69	0.67	7.57	3.79	5.46	0.69	1.02	0.25

表 2 高铬型钒钛铁精矿的粒度组成
Table 2 Size distribution of high chromium-bearing vanadium titanomagnetite concentrates

粒度/ μm	占比/%
<45	14.9
45~75	53.8
75~125	23.2
>125	8.1

1.2 试验方法

首先,将高铬型钒钛铁精矿、氢氧化钙和膨润土均匀混料,采用手动滚动造球方式对混合料进行成型,得到生球团;生球团在电热鼓风干燥箱(101-2EBS, 中国)进行烘干(120 ℃, 2 h)后备用;氧化焙烧试验在高温电炉(SX2-9-14TP)中进行;冷却后氧

化球团在恒温水浴锅中进行盐酸浸出试验, 浸出完成后取出球团, 在电热鼓风干燥箱中进行烘干(120 ℃, 2 h), 得到浸出后球团; 浸出后球团在高温电炉内进行返烧, 得到最终返烧氧化球团。

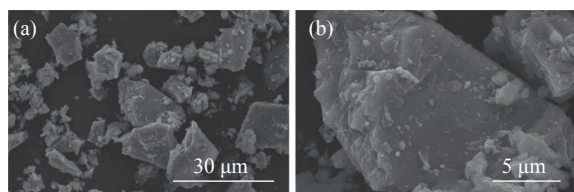


图 1 高铬型钒钛铁精矿的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates

研究主要包含氧化焙烧和盐酸浸出两个试验过程, 均按照正交试验方法进行设计, 氧化过程主要考察氧化温度(1 000 ~ 1 200 ℃)、氧化时间(1 ~ 3 h)、氢氧化钙添加量(1% ~ 2%)和膨润土添加量(0 ~ 1.5%)等氧化工艺参数对氧化球团强度、浸出后球团强度和 V_2O_5 浸出率的影响; 浸出过程主要考察浸出温度(30 ~ 70 ℃)、浸出时间(7 ~ 21 d)、液固比(3 ~ 9)和盐酸浓度(0.1 ~ 0.9 mol/L)等浸出工艺参数对 V_2O_5 浸出率和浸出后球团强度的影响。钒的浸出率按照式(1)进行计算。

$$\eta = \frac{m_1 x_1 - m_2 x_2}{m_1 x_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 V_2O_5 浸出率, %; m_1 为氧化球团质量, g; x_1 为氧化球团 V_2O_5 质量分数, %; m_2 为浸出球团质量, g; x_2 为浸出球团 V_2O_5 质量分数, %。

1.3 分析及表征

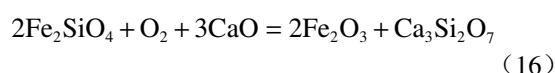
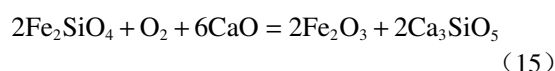
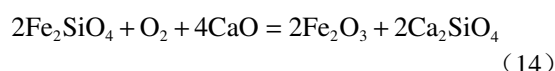
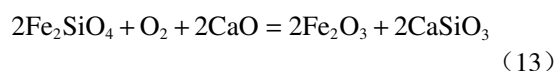
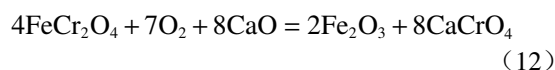
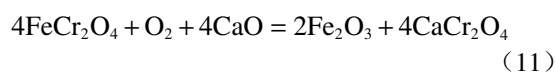
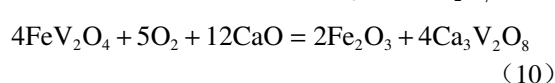
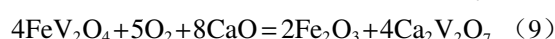
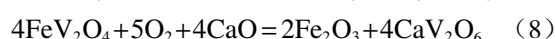
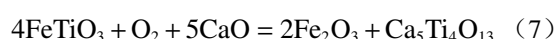
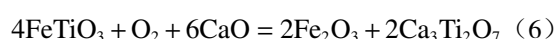
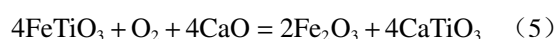
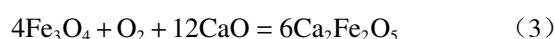
采用 X 射线荧光光谱(Primus-2, 日本)分析原料的化学成分; 原料和焙烧熟料的物相组成由 X 射线衍射仪(D8 Advance, 德国)进行表征; 使用扫描电镜(QUANTA FEG 400, 美国)表征原料的微观形貌; 使用光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi, 美国)分析氧化球团中元素价态; 使用压缩强度测定仪(HK-203T, 中国)测试球团的抗压强度; 试验样品中钒和铁的含量分别采用硫酸亚铁和硫酸亚铁铵滴定法进行化学分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化焙烧过程热力学计算与分析

对高铬型钒钛铁精矿中磁铁矿、钛铁矿、钒铁尖晶石、铬铁尖晶石和硅酸铁在氧化钙存在条件下的氧化反应进行热力学计算, 如式(2)到式(16)所示,

各反应的吉布斯自由能与温度的关系见图 2。由图 2 可知, 在氧化钙存在的条件下, 磁铁矿最易被氧化钙化生成 $Ca_2Fe_2O_5$, 钛铁矿最易氧化钙化生成 Fe_2O_3 和 $Ca_3Ti_2O_7$, 钒铁尖晶石最易氧化钙化生成 Fe_2O_3 和 $Ca_3V_2O_8$, 铬铁尖晶石最易氧化钙化生成 Fe_2O_3 和 $CaCr_2O_4$, 硅酸铁最易氧化钙化生成 Fe_2O_3 和 Ca_2SiO_4 ; 且氧化钙化反应的顺序为: $FeTiO_3 > Fe_3O_4 > Fe_2SiO_4 > FeV_2O_4 > FeCr_2O_4$; 所有反应均为放热反应, 升高温度不利于反应的进行。此外, 氧化反应需进行的充分, 钒铁尖晶石才可能被氧化生成酸溶性钙盐。



2.2 氧化焙烧过程产物的物相转变

由于钒是以类质同象的形式嵌布于磁铁矿中, 若实现钒化合物向酸溶性钒酸盐的转变, 前提是钛铁矿和磁铁矿的氧化反应进行彻底, 因此, 有必要研究氧化工艺参数对氧化产物物相组成的影响。

在氢氧化钙添加量为 1.5%, 膨润土添加量为 0.75%, 氧化时间为 1.5 h 的条件下, 氧化产物的物相组成随氧化温度的变化规律见图 3。由图 3 可以看出, 在 600 ℃ 时, 氧化产物主要由 Fe_2O_3 组成, $FeTiO_3$ 物相消失, 但仍有少量 Fe_3O_4 物相存在, 说明

在此温度条件下氧化反应进行尚不彻底;在 800 ℃ 时, Fe_2O_3 物相峰强增强, Fe_3O_4 物相消失, 同时出现新相 Fe_2TiO_5 , 说明在此温度条件下氧化反应进行较为充分;继续升高温度, Fe_2O_3 物相进一步增强, 且峰宽

变窄, 说明赤铁矿的结晶程度进一步提高;在温度为 1 200 ℃ 时, 氧化产物的主要物相为 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$, 这与文献 [8] 的研究结果一致;此外, FeTiO_3 物相消失优先于 Fe_3O_4 , 这与热力学分析结果一致。

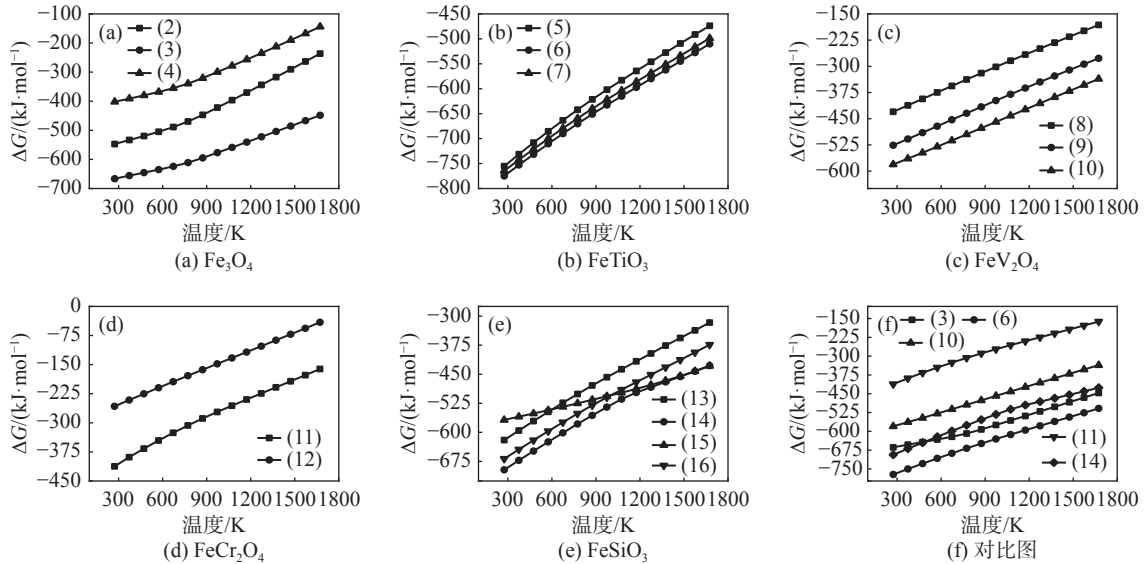


图2 体系内反应自由能与温度的关系

Fig. 2 Gibbs free energies of reactions in the system as functions of temperature

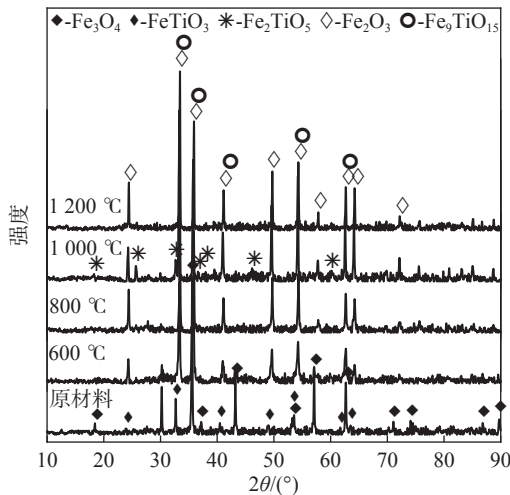


图3 氧化温度对焙烧产物物相组成的影响

Fig. 3 XRD patterns of samples roasted at different oxidizing temperature

在氢氧化钙添加量为 1.5%, 膨润土添加量为 0.75%, 氧化温度为 1 200 ℃ 的条件下, 氧化产物的物相组成随氧化时间的变化规律见图 4。由图 4 可以看出, 在氧化时间为 0.25 h 时, 氧化产物主要由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成, FeTiO_3 物相消失, 这说明在此时间条件下氧化反应尚未进行完全;在延长至 0.5 h 时, Fe_2O_3 物相峰强增强, Fe_3O_4 物相峰强降低;继续延长至 1 h, Fe_2O_3 物相进一步增强, Fe_3O_4

物相峰强进一步降低;在氧化时间为 1.5 h 及以上时, 氧化产物的主要物相为 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$, 说明在此条件下钛铁矿和磁铁矿的氧化反应进行较为彻底。

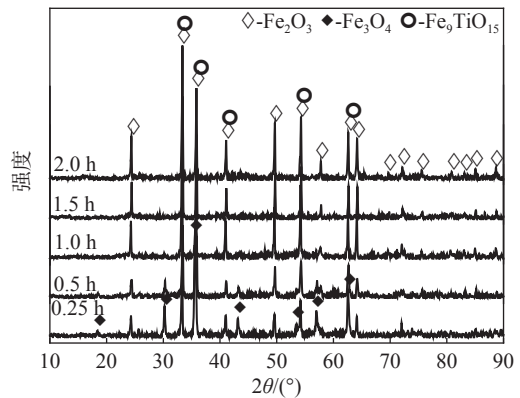


图4 氧化时间对产物物相组成的影响

Fig. 4 XRD patterns of samples roasted with varying oxidizing time

2.3 氧化球团铁和钒的价态分析

为了进一步研究和分析铁和钒在氧化焙烧过程中的价态转变, 对 1 200 ℃ 氧化焙烧 1.5 h 的氧化球团进行 XPS 分析, 分析结果见图 5。图 5(a)为氧化球团中钒元素的窄区扫描图谱, 钒元素出现明显峰位, 且峰位 516.99 eV 对应为 V^{5+} [21];图 5(b)为氧化球团中铁元素的窄区扫描图谱, 铁元素的峰位为

711.00 eV 和 724.51 eV, 对应的是 Fe^{3+} [22]。由氧化球团中铁和钒的价态分析可知, 钒元素和铁元素在

氧化焙烧过程中氧化反应进行较为彻底, 为后续酸浸提钒创造了前提条件。

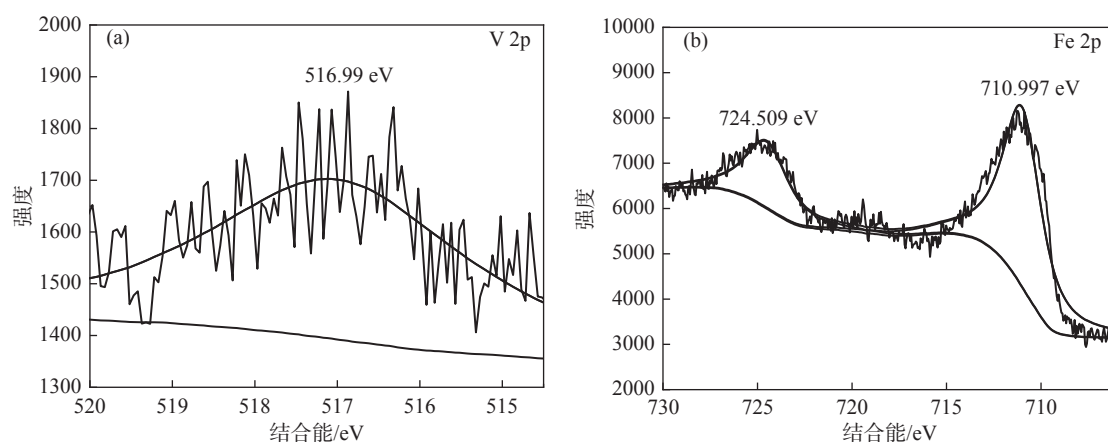


图5 氧化球团中钒和铁的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of V and Fe for oxidized pellets

2.4 氧化焙烧过程正交试验

固定浸出条件为: 盐酸浓度 0.5 mol/L; 液固比 5:1; 浸出时间 3 d; 浸出温度 55 ℃。采用四因素三水平正交表设计试验, 结果见表 3, 直观分析结果分别见图 6 和图 7。由表 3 和图 6 可知, 各工艺参数对氧化球团抗压强度的影响程度排序为: 氧化温度>

膨润土添加量>氢氧化钙添加量>氧化时间; 随着氧化温度的提高和膨润土添加量的增加, 氧化球团强度逐渐提高; 随着氧化时间的延长和氢氧化钙添加量的增加, 氧化球团强度略有下降; 氧化温度是影响氧化球团强度的关键因素, 且只有在氧化温度为 1 200 ℃ 时, 氧化球团强度才高于 2 000 N/球。

表 3 氧化焙烧条件对氧化球团强度、浸出球团强度和钒浸出的影响正交试验

Table 3 Orthogonal test on effect of oxidizing roasting conditions on CS of oxidized pellets, CS of leached pellets and leaching efficiency of V_2O_5

序号	氧化温度/℃	氧化时间/h	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量/%	膨润土添加量/%	氧化球团抗压强度/(N·球 ⁻¹)	浸出球团抗压强度/(N·球 ⁻¹)	V_2O_5 浸出率/%
1	1 200	1	1	1.5	3 707.7	3 084.1	17.13
2	1 200	2	1.5	0.75	2 772.8	3 477.0	12.19
3	1 200	3	2	0	2 720.5	677.2	36.17
4	1 100	1	1.5	0	555.8	225.6	37.15
5	1 100	2	2	1.5	1 404.7	431.1	44.24
6	1 100	3	1	0.75	1 140.2	305.3	43.12
7	1 000	1	2	0.75	325.6	127.2	34.00
8	1 000	2	1	0	300.4	195.8	48.00
9	1 000	3	1.5	1.5	322.8	183.0	34.26
氧化球团 抗压强度	K1	3 067.0	1 529.7	1 716.1	1 811.7		
	K2	1 033.6	1 492.6	1 217.1	1 412.9		
	K3	316.3	1 394.5	1 483.6	1 192.2		
	极差 R	2 750.7	135.2	499.0	619.5		
浸出球团 抗压强度	K1	2 412.8	1 145.6	1 195.1	1 232.7		
	K2	320.7	1 368.0	1 295.2	1 303.2		
	K3	168.7	388.5	411.8	366.2		
	极差 R	2 244.1	979.5	883.4	937.0		
V_2O_5 浸出率	K1	21.83	29.43	36.09	31.88		
	K2	41.50	34.81	27.87	29.77		
	K3	38.75	37.85	38.14	40.44		
	极差 R	19.67	8.42	10.27	10.67		

由表 3 和图 7 可知, 各工艺参数对浸出后球团抗压强度的影响程度排序为: 氧化温度>膨润土添加量>氢氧化钙添加量>氧化时间; 随着氧化温度的提高和膨润土添加量的增加, 浸出后球团强度逐渐提

高; 随着氧化时间的延长和氢氧化钙添加量的增加, 浸出后球团强度下降明显。浸出后球团强度较氧化球团原始强度大幅度下降, 主要原因是氧化球团在弱酸浸出过程中, 破坏了氧化球团原有的固结形式,

且随着浸出反应的程度越高, 球团强度下降幅度越大; 同时浸出后球团的强度也依赖于氧化球团的强度, 氧化球团强度越高, 浸出后球团强度也随着越高。此外, 各工艺参数对 V_2O_5 浸出率的影响程度排序为:

氧化温度>膨润土添加量>氢氧化钙添加量>氧化时间; 随着氧化时间的延长和氢氧化钙添加量的增加, 钒的浸出率呈上升趋势; 随着膨润土添加量和氧化温度的提高, 钒的浸出率呈下降趋势。

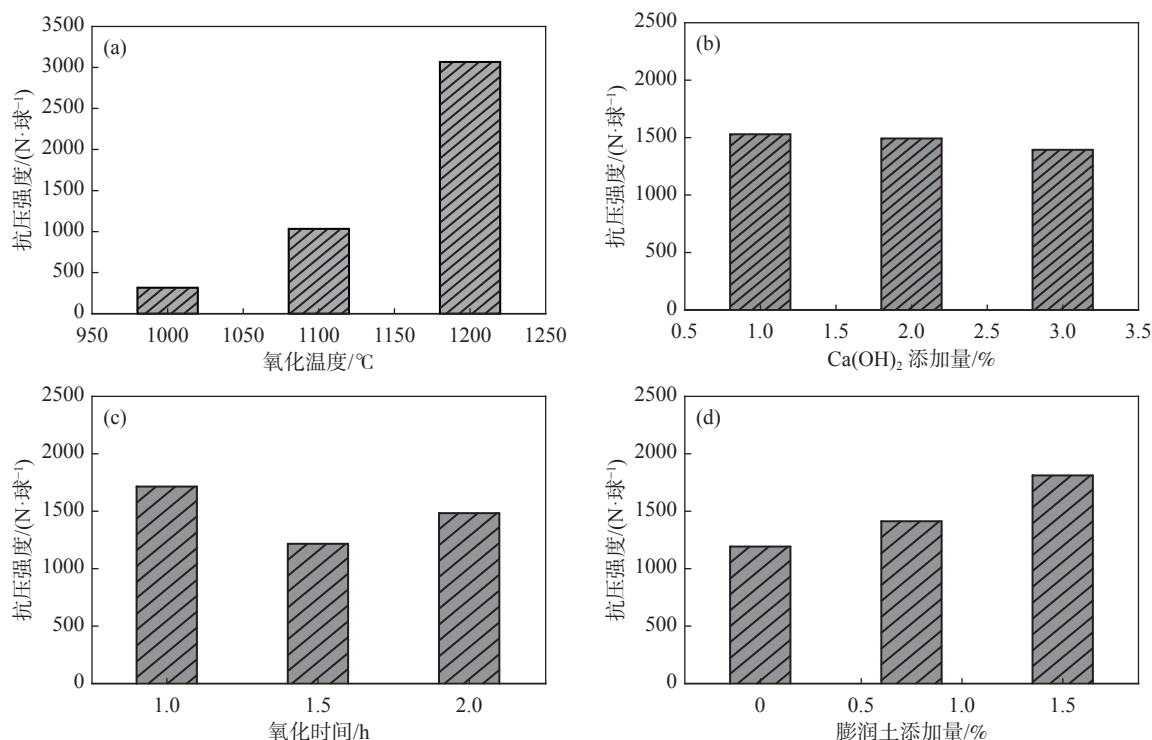


图6 氧化工艺参数对氧化球团强度的影响

Fig. 6 Effect of oxidation process parameters on the strength of oxidized pellets

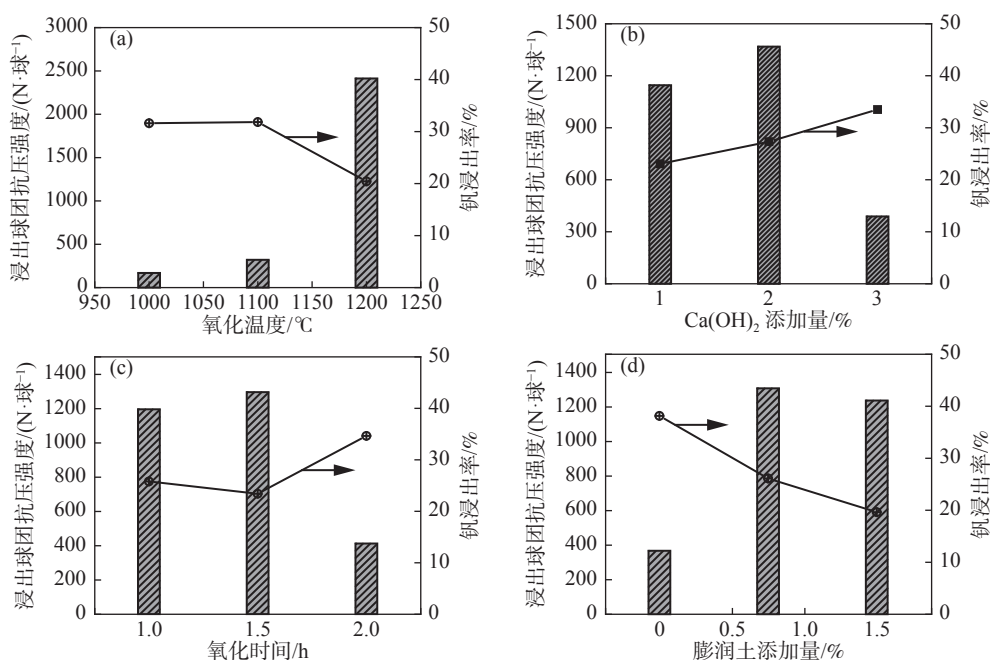


图7 氧化工艺参数对钒浸出率和浸出后球团强度的影响

Fig. 7 Effect of oxidation process parameters on the leaching efficiency of vanadium and crushing strength of leached pellets

综合考虑钒的浸出率和浸出后球团强度,确定在氧化温度 1 200 ℃,氧化时间 2 h,氢氧化钙添加量为 2%,膨润土添加量为 0.75% 条件下进行稳定性试验。稳定试验氧化球团强度为 3 213.9 N/球,浸出后球团平均强度为 1 640.3 N/球, V_2O_5 浸出率为 20.31%,Fe 的浸出率为 0.14%。

2.5 浸出过程正交试验

使用与氧化过程稳定试验相同条件得到的球团进行浸出正交试验,采用四因素三水平正交表设计试验,结果如表 4 所示,直观分析结果见图 8。由表 4 和图 8 可知,各工艺参数对 V_2O_5 浸出率的影响程度排序为:盐酸浓度>液固比>浸出时间>浸出温度;随着盐酸浓度的提高和浸出时间的延长,钒的浸出率逐渐提高;随着浸出温度的升高,钒的浸出率略有下降;随着液固比的提高,钒的浸出率先升后降。各工艺参数对浸出后球团抗压强度的影响程度排序为:盐酸浓度>液固比>浸出时间>浸出温度;随着浸出温度的提高、浸出时间的延长、液固比的提高和盐酸浓度的提高,浸出后球团强度均呈下降趋势。在盐酸浓度为 0.9 mol/L,液固比 6 : 1,浸出温度为 50 ℃ 和浸出时间为 21 d 的条件下,钒的浸出率可

达 48.75%,铁的浸出率为 0.55%,浸出后球团强度为 815.3 N/球。

表 4 浸出条件对浸出球团强度和钒浸出的影响正交试验
Table 4 Orthogonal test on effect of leaching conditions on CS of leached pellets and leaching efficiency of V_2O_5

序号	浸出温度/℃	浸出时间/d	液固比	盐酸浓度/(mol·L ⁻¹)	浸出球团抗压强度/(N·球 ⁻¹)	V_2O_5 浸出率/%
1	30	21	9	0.1	2 466.1	19.85
2	30	14	6	0.5	828.8	46.73
3	30	7	3	0.9	966.2	19.97
4	50	21	6	0.9	815.3	48.75
5	50	14	3	0.1	2 500.0	0.81
6	50	7	9	0.5	614.6	27.06
7	70	21	3	0.5	966.3	23.73
8	70	14	9	0.9	912.6	33.45
9	70	7	6	0.1	1 975.7	7.78
浸出球团抗压强度						
K1	1 420.4	1 185.5	1 331.1	2 313.9		
K2	1 310.0	1 413.8	1 206.6	803.2		
K3	1 284.9	1 415.9	1 477.5	898.0		
极差 R	135.5	230.4	270.9	1 510.7		
V_2O_5 浸出率						
K1	28.85	30.78	26.78	9.48		
K2	25.54	26.99	34.42	32.50		
K3	21.65	18.27	14.84	34.06		
极差 R	7.20	12.51	19.58	24.58		

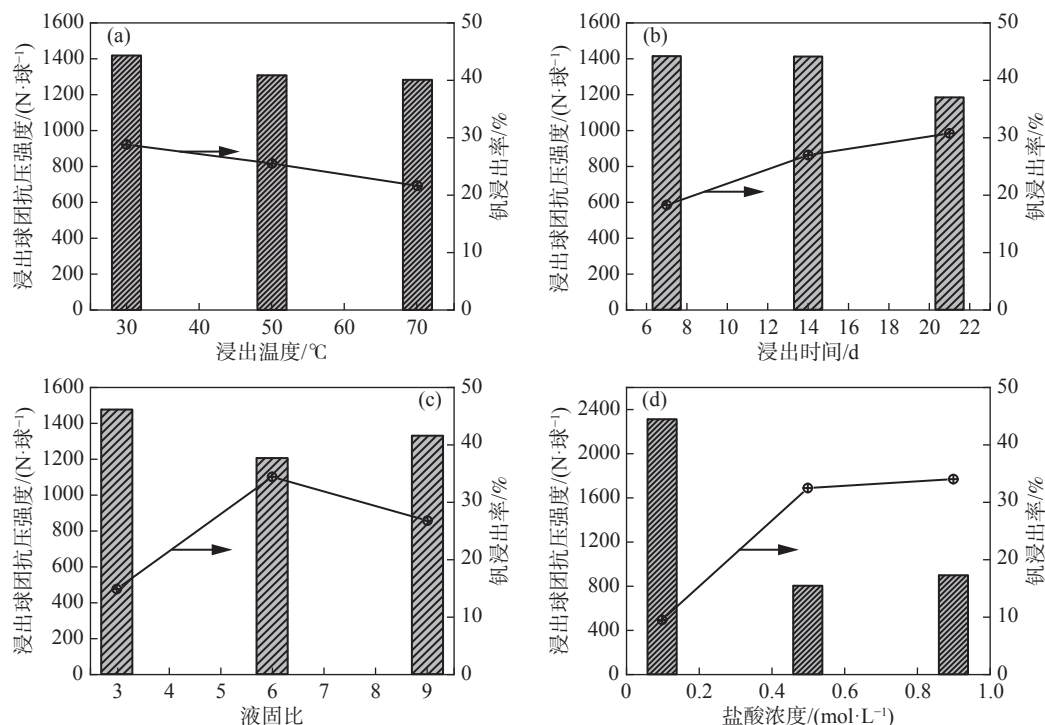


图 8 浸出工艺参数对钒浸出率和浸出后球团强度的影响

Fig. 8 Effect of leaching process parameters on the leaching efficiency of vanadium and crushing strength of leached pellets

2.6 浸出过程单因素试验

为了进一步探讨浸出工艺参数对 V_2O_5 浸出率

和浸出后氧化球团强度的影响,使用与氧化过程稳定试验相同条件得到的球团进行盐酸浓度和浸出时

间单因素试验。在盐酸浓度为 0.5 mol/L, 液固比 5 : 1 和浸出温度为 55 ℃ 的条件下, 浸出时间对钒浸出率和浸出后球团强度的影响见图 9。由图 9 可知, 整体上, 随着浸出时间的延长, V_2O_5 浸出率逐渐增加, 但是浸出速率较慢, 浸出时间为 22 d 时, V_2O_5 浸出率为 50.99%; 随着浸出时间的延长, 浸出后球团强度逐渐降低, 在浸出时间小于 6 d 时, 浸出后球团强度在 2000 N/球以上; V_2O_5 浸出率与浸出后球团强度呈较为明显的负相关关系。

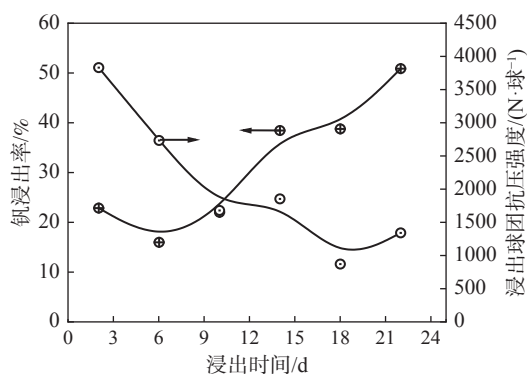


图 9 浸出时间对钒浸出率和浸出后球团强度的影响

Fig. 9 Effect of leaching time on the leaching efficiency of vanadium and crushing strength of leached pellets

在浸出温度为 30 ℃, 液固比 6 : 1 和浸出时间为 7 d 的条件下, 盐酸浓度对 V_2O_5 浸出率和浸出后球团强度的影响见图 10。由图 10 可知, 整体上随着盐酸浓度的提高, V_2O_5 浸出率逐渐增加, 浸出后球团的强度逐渐下降; 在盐酸浓度 ≤ 0.5 mol/L 时, 随着盐酸浓度的提高, 浸出率增加较快, 但是继续提高盐酸浓度, 浸出率变化不大; 在盐酸浓度为 0.5 mol/L 时, V_2O_5 浸出率为 37.85%, 铁的浸出率为 0.76%, 此时的浸出后球团强度为 1 605.4 N/球; 钒的浸出率与浸出后球团强度也呈现负相关的关系。

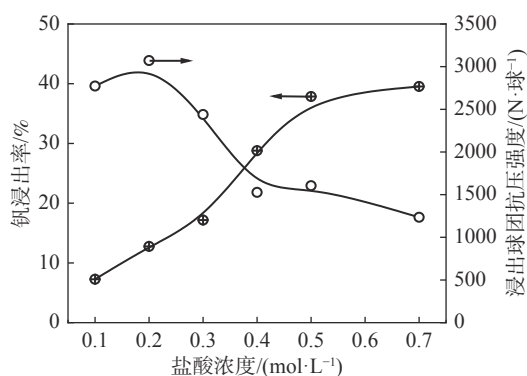


图 10 盐酸浓度对钒浸出率和浸出后球团强度的影响

Fig. 10 Effect of hydrochloric acid concentration on the leaching efficiency of vanadium and crushing strength of leached pellets

2.7 浸出后球团返烧

为了保证浸出后球团可以作为高炉入炉炉料, 将在浸出温度为 30 ℃, 盐酸浓度为 0.5 mol/L, 液固比 6 : 1 和浸出时间为 7 d 的条件下所得的浸出后球团进行返烧, 浸出后球团的初始强度为 1 605.4 N/球, 钒的浸出率为 37.85%。固定返烧时间为 60 min, 返烧温度与球团强度的关系见图 11。由图 11 可知, 在返烧温度低于 1 000 ℃ 时, 球团强度增幅不明显; 在 1 200 ℃ 时, 球团强度高于 3 000 N/球, 说明在此条件下, 被浸出过程破坏的球团固结结构被重新修复, 球团强度可以满足后续高炉冶炼要求。

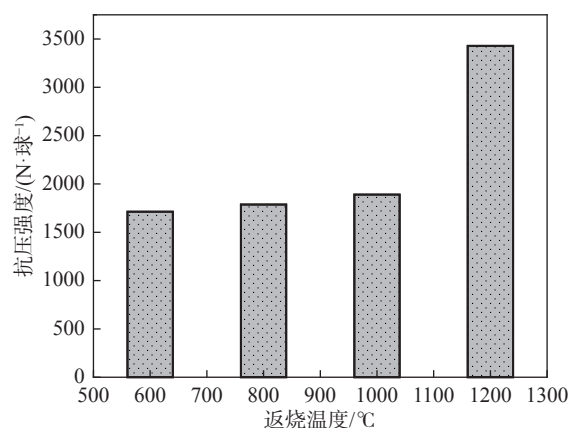


图 11 返烧温度对球团强度的影响

Fig. 11 Effect of return roasting temperature on the crushing strength of pellets

3 氧化球团强度与钒浸出行为的相关性讨论

将所有试验所得到浸出后球团强度与 V_2O_5 浸出率的数据进行统计分析, 统计分析结果见图 12。由图 12 可知, 浸出后球团强度与 V_2O_5 浸出率呈现较为明显的负相关关系, 随着 V_2O_5 浸出率逐渐升高, 浸出后球团强度呈现降低的趋势。已有研究^[23]表明, 磁铁矿在氧化过程的固结形式随着温度的升高主要经历赤铁矿的微晶连接、赤铁矿晶粒的再结晶和渣相固结三个阶段, 其中在 900 ℃ 以上赤铁矿晶粒的再结晶被认为是保证球团矿达到最高强度而具有决定性作用的固结形式。鉴于此, 浸出后球团强度与 V_2O_5 浸出率呈现较为明显的负相关的可能原因是高铬型钒钛铁精矿氧化球团在盐酸直接浸出过程中, 盐酸与铁氧化物反应破坏了氧化球团原有的赤铁矿晶粒的结晶链接键, 从而导致浸出后球团强度显著降低; 而返烧过程使得被破坏的结晶链接键重新形成, 氧化球团强度得以恢复, 整个反应过程示意图见图 13。

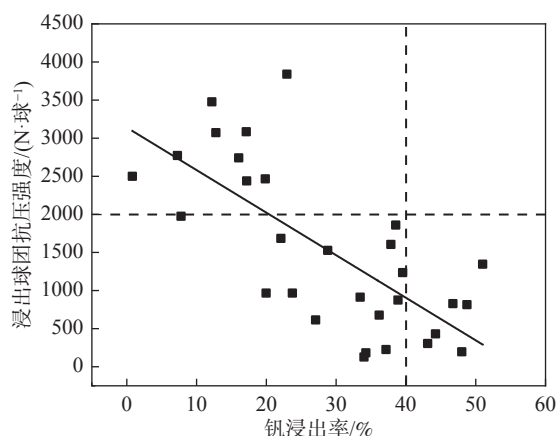


图 12 钒浸出率与浸出后球团强度的相关性

Fig. 12 Relationship between the leaching efficiency of vanadium and crushing strength of leached pellets

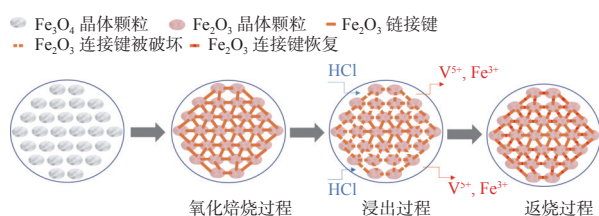


图 13 反应过程示意

Fig. 13 The diagrammatic drawing of reaction process

4 结论

1) 在氧化钙存在的条件下, 高铬型钒钛铁精矿中主要化合物的氧化反应的顺序为: $\text{FeTiO}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 >$

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 > \text{FeV}_2\text{O}_4 > \text{FeCr}_2\text{O}_4$; 氧化过程产物物相分析表明, 钛铁矿比磁铁矿更易氧化, 在氧化温度大于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氧化时间大于 90 min 时, 氧化反应进行充分, 氧化产物的主要物相为 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 。

2) 氧化温度是氧化过程影响氧化球团强度、 V_2O_5 浸出率和浸出后球团强度的关键因素, 在氧化温度为 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氧化球团强度高于 $2\,000\text{ N/球}$, 但是氧化温度的提高, 钒的浸出率下降; 盐酸浓度是浸出过程影响浸出后球团强度和钒浸出率的关键因素, 随着盐酸浓度的提高, 钒的浸出率逐渐提高, 浸出后球团强度下降; 浸出时间的延长可促进钒的浸出, 但浸出后球团强度也逐渐降低。

3) 盐酸浸出过程破坏了氧化球团原有的固结形式, 浸出后球团强度与 V_2O_5 浸出率呈现较为明显的负相关关系; 返烧过程可以有效提升浸出后球团强度, 在返烧温度 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 返烧时间 90 min 条件下, 返烧后球团强度大于 $3\,000\text{ N/球}$, 可以满足后续高炉冶炼要求。

4) 主要探讨了高铬型钒钛铁精矿氧化焙烧-盐酸浸出过程中钒的浸出与浸出后球团强度的相互关系, 并验证了返烧过程可以有效提高浸出后球团强度, 对于钒浸出液的沉钒过程、浸出后球团的冶金性能指标和工艺技术经济性尚需进行深入研究。

参考文献

- [1] Gao Shimin. Discussion on smelting technology of a high chromium vanadium titanium magnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 27–36.
(高师敏. 一种高铬型钒钛磁铁矿冶炼工艺探讨[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 27–36.)
- [2] Zhou Mi, Jing Tao, Yang Songtao, et al. Sintering behaviors and consolidation mechanism of high-chromium vanadium and titanium magnetite fines[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, 22(9): 917.
- [3] He Zhanwei, Xue Xiangxin. Basic sintering characteristics of several typical vanadium titanium magnetite[J]. *Iron and Steel*, 2020, 55(5): 20–25.
(何占伟, 薛向欣. 典型钒钛磁铁矿的烧结基础特性[J]. *钢铁*, 2020, 55(5): 20–25.)
- [4] Fu Xiaojiao, Zhao Jiaqi, Chen Shuangyin, et al. Application of boron-bearing iron concentrate to optimizing sintering quality of high chromium vanadium-titanium magnetite ore[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2015, 36(8): 1115–1119.
(付小佼, 赵嘉琦, 陈双印, 等. 硼铁矿应用于高铬型钒钛矿烧结优化的试验研究[J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2015, 36(8): 1115–1119.)
- [5] Zhang Liheng, Gao Zixian, Tang Weidong, et al. Effect of TiO_2 content on metallurgy performance of high-chromium vanadium-titanium magnetite sinter[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2020, 41(11): 1667–1672.
(张立恒, 高子先, 汤卫东, 等. $w(\text{TiO}_2)$ 对高铬型钒钛磁铁矿烧结冶金性能的影响[J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2020, 41(11): 1667–1672.)
- [6] Liu Zhenggen, Chu Mansheng, Wang Hongtao, et al. Effect of MgO content in sinter on the softening–melting behavior of

- mixed burden made from chromium-bearing vanadium–titanium magnetite[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2016, 23(1): 25.
- [7] Tang Jue, Zhang Yong, Chu Mansheng, *et al.* Effect of the increasing percent of high chromium vanadium-titanium magnetite on quality of oxidized pellets[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2013, 34(7): 956–960.
(唐珏, 张勇, 储满生, 等. 高铬型钒钛磁铁矿配量增加对氧化球团质量的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(7): 956–960.)
- [8] Li Wei, Wang Nan, Fu Guiqin, *et al.* Effect of Cr_2O_3 addition on the oxidation induration mechanism of Hongge vanadium titanomagnetite pellets[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(4): 391.
- [9] Li Wei, Fu Guiqin, Chu Mansheng, *et al.* Investigation of the oxidation induration mechanism of Hongge vanadium titanomagnetite pellets with different Al_2O_3 additions[J]. *Powder Technology*, 2020, 36: 555–561.
- [10] Li Wei, Wang Nan, Fu Guiqin, *et al.* Influence of TiO_2 addition on the oxidation induration and reduction behavior of Hongge vanadium titanomagnetite pellets with simulated shaft furnace gases[J]. *Powder Technology*, 2018, 326: 137–145.
- [11] Tang Weidong, Yang Songtao, Xue Xiangxin. Effect of B_2O_3 addition on oxidation induration and reduction swelling behavior of chromium-bearing vanadium titanomagnetite pellets with simulated coke oven gas[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(7): 1549–1559.
- [12] Tang Weidong, Yang Songtao, Xue Xiangxin. Effect of Cr_2O_3 addition on oxidation induration and reduction swelling behavior of chromium-bearing vanadium titanomagnetite pellets with simulated coke oven gas[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019, 26(8): 963.
- [13] Zhou Shifa, Zheng Haiyan, Dong Yue. Reduction dynamics of carbon-containing pellets of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(6): 15–20.
(周诗发, 郑海燕, 董越, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团的还原历程[J]. *钢铁*, 2021, 56(6): 15–20.)
- [14] Zhao Longsheng, Wang Lina, Chen Desheng, *et al.* Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1325–1333.
- [15] Yang Songtao, Zhou Mi, Jiang Tao, *et al.* Application of a water cooling treatment and its effect on coal-based reduction of high-chromium vanadium and titanium iron ore[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2016, 23(12): 1353.
- [16] Tang Jue, Chu Mansheng, Li Feng, *et al.* Reduction mechanism of high-chromium vanadium–titanium magnetite pellets by H_2 -CO- CO_2 gas mixtures[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, 22(6): 562.
- [17] Li Wei, Fu Guiqin, Chu Mansheng, *et al.* Reduction behavior and mechanism of Hongge vanadium titanomagnetite pellets by gas mixture of H_2 and CO[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2017, 24(1): 34–42.
- [18] Li Wei, Fu Guiqin, Chu Mansheng, *et al.* Effect of porosity of Hongge vanadium titanomagnetite-oxidized pellet on its reduction swelling behavior and mechanism with hydrogen-rich gases[J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 194–203.
- [19] Feng Cong, Chu Mansheng, Tang Jue, *et al.* Effects of smelting parameters on the slag/metal separation behaviors of Hongge vanadium-bearing titanomagnetite metallized pellets obtained from the gas-based direct reduction process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(6): 609.
- [20] Zhao Longsheng, Wang Lina, Qi Tao, *et al.* A novel method to extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 106–109.
- [21] Luo Yi, Che Xiaokui, Cui Xinglan, *et al.* Selective leaching of vanadium from V-Ti magnetite concentrates by pellet calcification roasting- H_2SO_4 leaching process[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(3): 507–513.
- [22] Yamasgita Toru, Hayes Peter. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [23] Wu Xianglong. Experiment study on the process mechanism of oxidizing roasting and gas-based direct reduction of high chromium vanadium-titanium magnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
(吴祥龙. 高铬型钒钛磁铁矿氧化焙烧-气基直接还原过程机理实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)