钒钛分离与提取

# 钒渣高效提取冶金: 机械活化强化 钠化提钒技术

谯 露,向俊一1\*,黄青云1,李兰杰2,吕学伟3

(1. 重庆科技大学冶金与动力工程学院, 重庆 401331; 2. 河钢材料技术研究院, 河北 石家庄 050023; 3. 重庆大学材料 科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:针对钒渣钠化焙烧-水浸提钒工艺一次焙烧转化率低、高温回转窑结圈等技术难题,提出了机械活化-造球协同预处理强化钒渣提钒技术。通过高能球磨活化促进钒渣物相解离与微观结构调控,提升其反应活性,并通过造球工艺改善原料传热均匀性与氧化速率,提高回转窑处理效率。采用 XRD、激光粒度分析和 BET 比表面积等测定手段,系统分析了活化前后钒渣的物理化学性质及焙烧转浸变化规律。结果表明,机械活化会导致晶格畸变引起衍射峰宽化,且将钒渣平均粒径从 43.035  $\mu$ m 降至 7.627  $\mu$ m, 比表面积从 0.725  $\mu$ m, 如 2.514  $\mu$ m/g; 机械活化可显著提高钒渣混料球团的下落强度与抗压强度; 钒渣最佳焙烧温度降低 50  $\mu$ m, 一次焙烧钒浸出率达到 95.38%。新技术在低温下实现了钒收率提高,有效避免了回转窑结圈,是一种高效提钒技术。

关键词: 钒渣; 机械活化; 钠化焙烧; 浸出率

中图分类号:TF841.3 文献标志码:A

**DOI:** 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.003

文章编号: 1004-7638(2025)03-0012-06 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

# Efficient metallurgical extraction of vanadium slag: mechanochemically enhanced sodium salt roasting vanadium extraction process

QIAO Lu<sup>1</sup>, XIANG Junyi<sup>1\*</sup>, HUANG Qingyun<sup>1</sup>, LI Lanjie<sup>2</sup>, LÜ Xuewei<sup>3</sup>

(1. School of Metallurgical and Power Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. HBIS Materials Technology Research Institute, Shijiazhuang 050023, Hebei, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** To resolve the low conversion rate in single-pass roasting and ring formation in rotary kilns during conventional sodium roasting-water leaching process, this study proposed an innovative mechanical activation-granulation co-pretreatment technology. High-energy ball milling was introduced to promote phase dissociation and microstructure modification of vanadium slag, significantly enhancing its reactivity. Granulation process was optimized to improve heat transfer uniformity and oxidation rate of raw materials. Through XRD, laser particle size analysis, and BET measurements, the physicochemical evolution of vanadium slag was systematically characterized. Results indicate that mechanical activation can cause lattice distortion and diffraction peak broadening. It reduces the average particle size of vanadium slag from 43.035 μm to 7.627 μm and increases the specific surface area from 0.725 m²/g to 2.514 m²/g. The optimal roasting temperature is reduced by 50 °C, achieving a 95.38% vanadium leaching rate in single-pass roasting. This technology not only improves vanadium yield at lower temperat-

收稿日期:2025-01-07

基金项目:国家自然科学基金(52474323), 重庆科技大学研究生创新计划项目(YKJCX2420221)。

ures but also effectively prevents rotary kiln ring formation, enabling an efficient and clean extraction process.

Key words: vanadium slag, mechanical activation, sodium roasting, leaching rate

# 0 引言

钠化焙烧-水浸是目前主流的钒渣提钒工艺,占中国钒冶金产能 90%以上<sup>[1]</sup>。该工艺通过添加碳酸钠等钠盐进行氧化焙烧,使钒渣中的钒转化为可溶性的钒酸钠,然后通过水浸提取钒<sup>[2-3]</sup>。焙烧工艺是钠化提钒的关键,从热力学角度看,提高焙烧温度和增加钠盐配比可提高钒的焙烧转化率,但工业实践表明,由于钠盐熔点较低,在高温下易使炉料结块,反而影响钒的氧化和转化<sup>[4]</sup>。

针对现有钒渣提钒工艺存在的问题, 吴恩辉等[5] 采用 1 100 ℃、15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 高温焙烧 2 h, 液固比 8:1 浸出, 钒浸出率达 89.70%。类似地, 付自碧等[6] 通过高钠盐添加量(50%~53%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)在850 ℃ 焙 烧 1 h, 钒浸出率高达 98.31%。MA 等<sup>[7]</sup> 针对快速 冷却转炉钒渣提出钠焙烧-水浸法,在800℃、钠盐 添加量 20% 条件下焙烧, 液固比 4:1 浸出, 钒浸出 率达 93.03%。 滕艾均等 提出低温短时工艺, 在 450 ℃ 焙烧 10 min, 钠钒比 1:1, 结合 60 ℃ 水浸 30 min, 钒浸出率达 93.52%。DENG 等[9] 进一步开 发低温钠焙烧-氧化浸出工艺,在650℃、钠钒摩尔 比 0.6 条件下焙烧,并引入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作为氧化剂, 钒 浸出率达 87.74%。李千文等[10] 采用碱比(苏打比) 3.4、返渣比 2:3, 在 820 ℃ 下焙烧 1.5 h, 钒浸出率 达 90%。上述工艺虽能提升钒浸出率, 但不易进行 工业化实施,高温或高钠盐填入量导致低熔点液相 生成,仍需通过二次焙烧-浸出弥补转化率不足。

钒渣钠化提钒工艺往往需要返料二次焙烧,严重影响了工业生产效率,是否能通过一次焙烧-浸出就实现高的钒收率呢?二次焙烧的根源是高温焙烧下低熔点液相的产生,或许提高物料反应活性,在低温下实现高效转化是一种有效的解决思路。为解决这一问题,笔者团队在 2017 年提出了"机械活化"技术作为解决方案<sup>[11]</sup>。矿物在机械力作用下会发生晶格畸变和局部破坏,形成缺陷,导致其内能增加,反应活性提高,从而改变矿物反应条件,实现低浓度、低温浸出或固相反应<sup>[12]</sup>。试验结果表明,机械活化可提高钒渣低温氧化转化速率,可将钙化提钒最佳焙烧温度降低 100 ℃,钒浸出率提高 5~10 个百分点<sup>[13]</sup>。因此,研究采用机械活化手段强化钠化提钒技术,以期钒渣通过一次钠化焙烧-浸出即可达到较高的钒收得率。

# 1 试验材料与方法

#### 1.1 试验原料

试验所用的转炉钒渣源自某厂,其化学成分如表 1 所示。从表中数据可知, 钒渣中 TFe 含量 39.35%,  $V_2O_5$  的含量为 9.52%。XRD 分析表明, 该 钒渣的主要物相为钛铁尖晶石( $Fe_2TiO_4$ )、钒铁尖晶石( $FeV_2O_4$ )、铁橄榄石( $Fe_2SiO_4$ )以及少量辉石相, 如图 1 所示。

表 1 钒渣的化学成分 Table 1 Main composition of vanadium slag

 $P_2O_5$ TFe MFe SiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> TiO<sub>2</sub>  $Cr_2O_3$ CaO 39.35 15.28 9.52 8.72 2.96 2.30 1.42 0.458

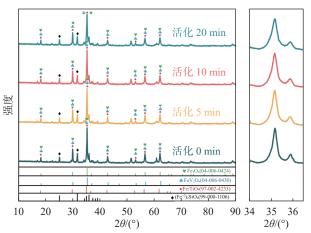


图 1 不同活化时间钒渣的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of vanadium slag with different activation time

#### 1.2 试验设备

主要试验设备包括: 德国莱驰 PM100 行星式球磨机、ME103T 电子分析天平、101-3AB 电热鼓风干燥箱、ZL20 型圆盘造球机、KSL-1100X 马弗炉、HH-W600 恒温水浴锅等。

#### 1.3 试验方法

 燥 24 h。将烘干后的球团放入马弗炉中,以 10 ℃/min 的升温速率从室温加热至设定温度,在 2 L/min 空气流量下保温 2 h 后取出样品,空冷至室温。熟料球团进行破碎使其粒度小于 74  $\mu$ m,按 5:1 的液固比在 80 ℃ 水浴 中浸出 1 h,保持搅拌转速为 400 r/min。浸出浆料过滤后,固体残渣经 105 ℃ 干燥 24 h,按式(1)计算钒的浸出率。

$$\eta = \left(1 - \frac{m_1 \times c_1}{m_2 \times c_1}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中: $\eta$  为钒浸出率,%; $m_1$  浸出渣质量,g; $c_1$  为钒渣中的钒元素含量,%; $m_2$  为焙烧熟料质量,g; $c_2$  为焙烧熟料中的钒元素含量,%。

#### 1.4 分析方法

元素分析采用 Thermo Fisher ICAP 6000 电感耦合等离子发射光谱仪;物相表征采用 Rigaku D/max 2500 PC型 X射线衍射仪;粒度分析采用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪;比表面积分析采用 BELSORP-max II 全自动多站比表面和孔径分析仪;表面形貌观察采用 Quattro S环境扫描电子显微镜。生球落下强度测试基板选取 10 mm 厚橡胶垫,选取 10 个成品生球从 0.5 m 高度自由落下,记录未破碎次数取平均值为落下次数,干球落下强度的测定方法同上,但跌落基板改为钢板。

# 2 结果与讨论

### 2.1 机械活化对钒渣物化性质的影响

不同机械活化时间下钒渣样品的 XRD 图谱如图 1 所示。随着机械活化时间由 0 min 增加至20 min, 钒渣主要物相未发生明显相变, 仍为钛铁尖晶石和铁橄榄石, 但特征衍射峰逐渐宽化且强度显著降低。衍射峰宽化可归因于样品晶粒尺寸的细化及微观应变的增大[14]。这表明, 高能球磨的机械力作用会导致钒渣晶格畸变, 引起晶面间距变化、位错密度升高及微观应变积累, 从而提升钒渣反应活性。

图 2 为不同活化时间下钒渣样品的粒度分布曲线。随着机械活化时间从 0 min 增至 20 min, 钒渣的粒度分布发生显著变化: 未活化样品(0 min)的颗粒主要集中于  $10\sim100~\mu m$ , 活化 5 min 样品的粒度分布峰就向小粒径方向偏移, 体积平均粒径( $D_{[4,3]}$ )由  $43.035~\mu m$ 急剧下降至  $12.309~\mu m$ ; 延长活化时间至  $20~\min$ ,  $0.3\sim1~\mu m$  部分占比明显增多, 钒渣体积平均粒径进一步降低至  $7.627~\mu m$ 。随着机械活化时间从 0 min 增至  $20~\min$ , 钒渣样品的 BET 比表面积从  $0.725~m^2/g$  提升至  $2.514~m^2/g$ 。

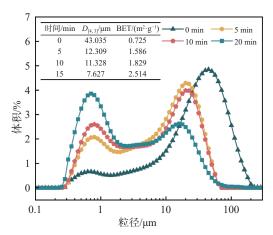
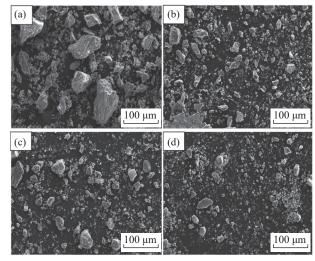


图 2 不同活化时间钒渣粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution for vanadium slag with different activation time

图 3 为不同机械活化时间下钒渣的 SEM 图像。图 3(a)未活化样品(0 min)呈现致密块状结构,颗粒尺寸多在 50 µm 以上;活化 5 min 后,颗粒尺寸显著减小,见图 3(b);活化 10~20 min 时颗粒进一步细化,见图 3(c)(d)。一般钒渣中钒铁尖晶石(FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)与硅酸盐相紧密共生,钒铁尖晶石的平均尺寸约为 10~40 µm,机械活化后钒渣颗粒平均细化至10 µm 以下,明显小于尖晶石的平均尺寸。机械活化不仅使颗粒细化,增大比表面积,还通过晶界断裂和相界面剥离促使尖晶石与脉石矿物解离,促进了矿相解离,为后续钒的焙烧转化提供更多活性位点。



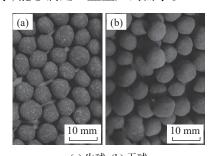
(a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min 图 3 不同活化时间钒渣 SEM

Fig. 3 SEMs of vanadium slag with different activation

#### 2.2 机械活化对钒渣钠化混料造球的影响

钒渣机械活化后圆盘造球的球团照片如图 4 所示。干燥前的球团未出现明显破碎,干燥后的球团未明显爆裂且粉化少,说明干燥的球团具有较好的

抗爆裂性能,可以有效抑制蒸汽压突变导致的层状剥落现象,能够满足工业生产的需求。

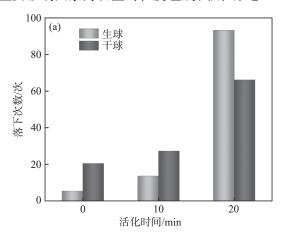


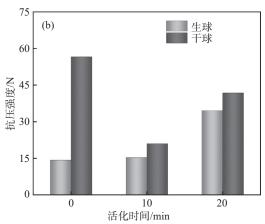
(a) 生球; (b) 干球 **图 4 钒渣混料球团照片** 

Fig. 4 Photos of vanadium slag mixed material pellets

图 5 为不同活化时间钒渣混料球团的强度。如图 5(a) 所示, 当机械活化由 0 min 增加至 20 min, 生球的落下次数从未活化的 5 次急剧增加至 93 次; 干球的落下次数由 20 次左右上升至 66 次。球团落下强度的主要影响因素为钒渣的粒度组成、颗粒形态

以及其表面特性。机械活化后, 钒渣细颗粒比例增 加导致毛细管直径减小,增强了毛细力并扩大了颗 粒间接触面积;同时,矿物晶格缺陷增多及比表面积 增大,进一步增强了粘滞毛细引力。此外,颗粒表面 的裂纹、凹面和棱角等特征的产生, 使条状、片状和 柱状颗粒在成球过程中更易于紧密结合,从而提升 球团落下强度。如图 5(b) 所示, 随着活化时间的延 长, 生球的抗压强度从 14.31 N 提高至 34.58 N, 而 干球团抗压强度则呈现先降后增的趋势,活化 10 min 时抗压强度最小, 超过 10 min 后逐渐增大。 该现象可能与活化时间对球团孔隙分布的差异化影 响有关。轻微活化的样品颗粒趋于均匀且粒度稍大, 造球时颗粒间空隙较大导致抗压强度降低; 当进一 步细化粒度后空隙缩小,抗压强度得以提升[15]。总 体来看, 无论是否进行球磨预处理, 钒渣生球和干球 性能指标均能达到工业生产要求, 机械活化在一定 程度上提升了球团性能。





(a) 落下次数;(b)抗压强度

图 5 不同活化时间对钒渣混料球团强度影响 Fig. 5 Effect of activation time on the strength of vanadium slag pellets

#### 2.3 机械活化熟料球团尺寸对水浸提钒的影响

为了探究钒渣球团熟料直接浸出的可能性,在焙烧温度 900 ℃、浸出温度(80 ℃)固定条件下,研究了不同浸出时间对钒浸出率的影响规律。如图 6 所示,随着浸出时间不断增加,浸出效率逐渐上升,当浸出时间为 1 h 时钒渣浸出率为 89.6%,浸出时间延长到 4 h 时钒渣浸出率提高了 3.3 个百分点,达到了 92.9%。浸出时间超过 4 h 后,浸出率略微下降后趋于稳定。

熟料球团直接浸出时,由于球团尺寸大,浸出时液料接触面积小,内扩散阻力增大,达到浸出平衡所需时长。为了探讨球团熟料尺寸对浸出的影响,将其筛分成不同粒级后分别进行了浸出试验,浸出时间控制为1h,结果如图7所示。

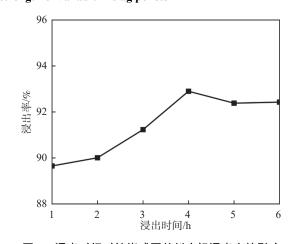


图 6 浸出时间对焙烧球团熟料中钒浸出率的影响 Fig. 6 Effect of leaching time on leaching efficiency of vanadium from pellets

随着球团直径从 1 mm 增大至 11 mm, 钒渣浸出率从 93.4% 显著下降至 78.5%。在有限的浸出时间内, 球团直径越小浸出速率越快。较合适的球团尺寸为 1~5 mm, 此时可保证钒浸出率稳定在 90%以上。

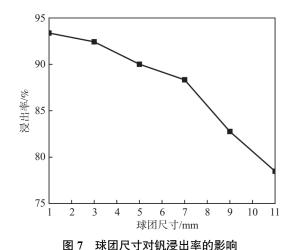
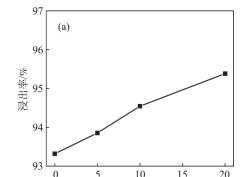


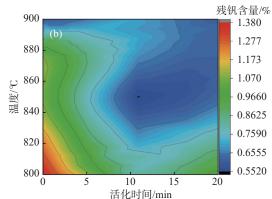
Fig. 7 Effect of pellets size on leaching efficiency of vanadium



活化时间/min

为了研究机械活化对钠化焙烧熟料球团水浸提 钒的影响,在焙烧温度(800~900 ℃)、熟料粒度 (<105 µm)、浸出温度(80 ℃)及浸出时间(60 min) 固定条件下,考察了机械活化时间(0、5、10、20 min) 的影响规律,结果如图 8 所示。图 8(a) 为焙烧温度 900 ℃ 下, 不同活化时间钒渣焙烧熟料中钒的浸出 率曲线,活化 0 min 钒渣的浸出率为 93.35%, 经 20 min 机械活化后提升至 95.38%。图 8(b) 为不同 活化时间和焙烧温度下浸出尾渣残钒(以 V 计)含 量等值线图。从图中可以看出,在800~900℃内 延长机械活化时间均能明显降低尾渣残钒含量。例 如,850 ℃ 焙烧时,活化时间从 0 min 增至 10 min, 尾渣残钒含量由 0.97% 降低至约 0.6%。在达到相 同残钒水平的条件下, 机械活化 5~10 min 可使焙 烧温度降低约 50 ℃。例如,未活化钒渣 850 ℃ 焙 烧料的尾渣残钒含量为 0.97% 左右, 机械活化 5~10 min 后焙烧温度仅需 800 °C。综合考虑, 机械 活化的最佳时间范围为 10~20 min, 既能显著提高 钒的浸出率,又可避免过度活化导致的能源浪费。

2.4 机械活化时间对钠化焙烧熟料水浸提钒的影响



(a) 钒浸出率; (b) 尾渣中残钒含量等值线图

图 8 机械活化时间对钒渣钠化提钒的影响 Fig. 8 Effect of activation time on the leaching efficiency of vanadium

Fig. 9

机械活化显著细化了钒渣原料的粒度,为探究钠化焙烧以及球磨后的熟料是否会因粒度细化进而导致过滤困难,对比分析了不同活化时间浸出尾渣的粒度分布,结果如图 9 所示。工业生产中,浸出浆料中的超细颗粒易导致堵塞滤孔,过滤困难。机械活化前后的提钒尾渣的粒度均主要分布于 1~50 μm 范围。活化 10 min 的尾渣在 2~50 μm 区间粒度分布曲线整体向细粒度方向轻微偏移,但 2 μm 以下颗粒占比几乎不变,活化时间延长至 20 min 时,曲线进一步向细粒度方向偏移,且 2 μm 以下颗粒占比略有增加。总体而言,机械活化仅引起尾渣粒度轻微细化,对过滤性能无显著负面影响。

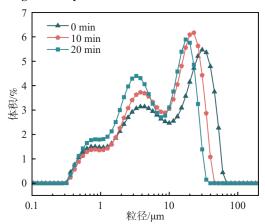


图 9 不同活化时间浸出渣粒度分布 Particle size distribution of leaching slag at different activation time

# 3 结论

- 1) 机械活化显著改变钒渣微观结构, X 射线特征衍射峰明显宽化; 样品体积平均粒径从 43.04  $\mu m$  降 至 7.63  $\mu m$ , BET 比表面积从 0.73  $m^2/g$  增至 2.51  $m^2/g$ 。
- 2) 机械活化可显著提升钒渣混料球团的强度, 生球和干球的落下次数均成倍增加,球团抗爆裂性 能好,可以满足工业生产的需求。
- 3) 机械活化能显著提升钒的浸出率并降低焙烧温度,900  $^{\circ}$  焙烧时,钒浸出率从 93.35% 提升至 95.38%,活化 10 min 可使达标焙烧温度降低 50  $^{\circ}$ 0,尾渣残钒含量从 1.38% 降至 0.65%。
- 4) 机械活化工艺通过提高钒渣颗粒的比表面 积和表面能,显著提升其化学反应活性,有效降低焙烧温度,具有能耗低、反应效率高等优势。该技术 兼容现有钠化提钒产线,以低改造成本实现提钒效 率提升,为钒冶金行业绿色转型提供了兼具高效性 与工程适配性的技术方案。

#### 参考文献

- [1] KIM W S, KIM D S, KUZNETSOV A V. Simulation of coupled turbulent flow and heat transfer in the wedge-shaped pool of a twin-roll strip casting process[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 43(20): 3811-3822.
- [2] LIU J S, DING X Y, XUE X X, *et al.* Research progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings[J]. Iron and Steel, 2021, 56(7): 152-160.
  (刘金生, 丁学勇, 薛向欣, 等. 提钒尾渣资源化综合利用的研究进展[J]. 钢铁, 2021, 56(7): 152-160.)
- [3] LI L J, CHEN D H, BAI R G, *et al.* High-efficiency clean vanadium-extracting technique of vanadium slag blank calcination[J]. Hebei Metallurgy, 2014(12): 29-33. (李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 钒渣空白焙烧高效清洁提钒技术[J]. 河北冶金, 2014(12): 29-33.)
- [4] WANG C Q, LIU W H, LIU H Q, *et al.* Research on sintering phenomenon during calcination of vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(6): 6-11. (王春琼, 刘武汉, 刘恢前, 等. 钒渣钙化焙烧烧结现象研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(6): 6-11.)
- [5] WU E H, LI J, XU Z, *et al.* Extraction of vanadium from high-chromium vanadium-bearing titano-magnetite concentrate pelles by oxidizing and Na-activation roasting and water leaching[J]. Chinese Journal Rare Metals, 2022, 46(12): 1599-1608. (吴恩辉, 李军, 徐众, 等. 高铬型钒钛铁精矿球团氧化钠化焙烧-水浸提钒研究[J]. 稀有金属, 2022, 46(12): 1599-1608.)
- [6] FU Z B, JIANG L, LI M, *et al.* Simultaneous extraction of vanadium and chromium from Vanadium-chromium slag by sodium roasting[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(4): 1-6. (付自碧, 蒋霖, 李明, 等. 钒铬渣钠化焙烧同步提取钒和铬[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(4): 1-6.)
- [7] MA, J, MA B Z, AN Y R, et al. Recovery of vanadium from rapid-cooling converter vanadium slag by sodium roasting and water leaching[J]. JOM, 2024, 76(12): 7047-7059.
- [8] TENG A J, XUE X X, ZHANG X F. Research on microwave roasting for sodiumizing vandalite for vanadium recovery[C]. China Metallurgical Society, Ironmaking Branch, 2017: 632-638. (滕艾均, 薛向欣, 张学飞. 钒渣钠化提钒的微波焙烧研究[C]. 中国金属学会炼铁分会, 2017: 632-638.)
- [9] DENG, R R, XIAO H, XIE Z M, *et al.* A novel method for extracting vanadium by low temperature sodium roasting from converter vanadium slag[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(8): 2208-2213.
- [10] LIQW, LIUFQ, DENGXB, et al. Study on roasting Pangang converter vanadium slag with soda in laboratory[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(4): 7-11. (李千文, 刘丰强, 邓孝伯, 等. 攀钢转炉钒渣钠化焙烧实验室研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(4): 7-11.)
- [11] XIANG J Y, HUANG Q Y, LÜ X W, *et al.* Effect of mechanical activation treatment on the recovery of vanadium from converter slag[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2759-2767.
- [12] PETER B. Mechochemistry in nanoscience and minerals engineering[M]. Germany: Springer Science & Business Media, 2008: 257-292.
- [13] HUANG Q Y, XIANG J Y, PEI G S *et al.* Mechanical activation on extraction of vanadium from vanadium slag by calcification roasting-acid leaching process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 858-865. (黄青云, 向俊一, 裴贵尚, 等. 机械活化强化钒渣钙化提钒工艺[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 858-865.)
- [14] XIANG J Y. Fundamental study on the optimization of vanadium extraction from LD converter slag by calcification based process and the comprehensive utilization of tailings[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (向俊一. 转炉钒渣钙化提钒工艺优化及提钒尾渣综合利用基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.)
- [15] YAO N, XING C, HU Q W. Analysis on influencing factors of compressive strength of carbon-burdened double-layer pelleting[J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(6): 89-94. (姚娜, 兴超, 胡启武. 内配碳双层球团抗压强度的影响因数分析[J]. 烧结球团, 2021, 46(6): 89-94.)