

钒钛分离与提取

钒渣高效提取冶金：钙镁复合焙烧提钒工艺

张旭¹, 向俊一^{1*}, 申彪², 何文艺², 韦林森³, 吕学伟⁴

(1. 重庆科技大学冶金与动力工程学院, 重庆 401331; 2. 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; 3. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617067; 4. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 钙化工艺是一种相对清洁的钒渣提钒技术, 但在钒收率、产品指标等方面仍有进一步提升空间。笔者团队原创性开发的钙镁复合提钒工艺通过离子协同效应, 同时实现了钒回收率提升、杂质溶出率降低和尾渣减量的效果。文中阐述了钙镁复合对钒渣提钒工艺全流程的综合影响, 钙镁复合焙烧后钒渣焙烧熟料中的主要含钒物相由 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 转变为 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$; 复合焙烧产物酸浸后钒浸出率提升约 5%, Ca、P 等杂质元素溶出率降低; 钒浸出液铵盐沉钒率达 99.5%, 氧化钒产品纯度达 99.8%; 沉钒废水经石灰中和处理后可完全回用, 且不影响原工艺顺行。

关键词: 钒渣; 钙镁复合焙烧; 提钒; 回收率

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)04-0001-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.04.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Efficient extraction metallurgy of vanadium slag: calcium-magnesium composite roasting vanadium extraction process

ZHANG Xu¹, XIANG Junyi^{1*}, SHEN Biao², HE Wenyi², WEI Linsen³, LÜ Xuewei⁴

(1. School of Metallurgy and Power Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Pangang Group Vanadium Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617067, Sichuan, China; 4. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The calcification process is a relatively clean vanadium extraction technology from vanadium slag, but there is still room for further improvement in vanadium yield and product index. The calcium-magnesium composite vanadium extraction process originally developed by our team has achieved the effect of improving vanadium recovery rate, reducing impurity dissolution rate and tailings reduction through ion synergistic effect. In this paper, the comprehensive influence of calcium-magnesium composite on the whole process of vanadium extraction from vanadium slag is expounded. After calcium-magnesium composite roasting, the main vanadium-containing phases in the roasting clinker of vanadium slag are changed from $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ to $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$. After acid leaching, the leaching rate of vanadium was increased by about 5%, and the dissolution rate of impurity elements such as Ca and P decreased. The vanadium precipitation rate of

收稿日期: 2025-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(52004044); 重庆科技大学研究生创新计划项目(YKJCX2420220)。

作者简介: 张旭, 2000 年出生, 女, 四川内江人, 硕士生, 研究方向为钒渣提钒, E-mail: 17828284872@163.com; * 通讯作者: 向俊一, 1989 年出生, 湖北宜昌人, 博士, 副研究员, 研究方向为钒冶金及新材料制备, E-mail: xiangjunyi126@126.com。

ammonium salt in vanadium leaching solution was 99.5%, and the purity of vanadium oxide product was 99.8%. The vanadium precipitation wastewater can be completely reused after lime neutralization treatment without affecting the smooth operation of the original process.

Key words: vanadium slag, calcium-magnesium composite roasting, vanadium extraction, recovery

0 引言

钒广泛应用于航空航天、电子技术、催化储能等发展领域,也是钢铁、化工等行业所必须的金属材料,目前已有多个发达国家把钒明确标识为关键金属矿产,其供应安全更是被上升为国家安全层面的战略考量^[1]。随着钒在材料和储能技术中的广泛应用,以及全球对绿色低碳发展的持续追求,未来对钒及钒制品的需求会继续攀升。尽管我国在全球钒的生产和供应中占主导地位^[2],但在价值链高端的资源梯级利用和原创技术开发方面,仍需突破关键制备技术等“卡脖子”环节。

我国约 90% 的钒原料源于钒钛磁铁矿钢铁冶炼过程中产生的转炉钒渣。目前,钒渣提钒主要采取钠化和钙化两种工艺。尽管钠化提钒法被广泛应用,但其环境污染问题仍有悖我国今后绿色低碳发展目标。钙化提钒法工艺主要通过添加石灰或石灰石,在高温作用下,使钒渣中的钒元素转化为可溶于酸的钒酸钙化合物,然后在酸性条件下进行浸出、沉钒等步骤,最终制得五氧化二钒产品^[3]。钙化提钒技术的起源可以追溯到前苏联,并由俄罗斯的图拉提钒厂于 1974 年成功实现工业化。经过我国科研人员近二十年的攻关和论证,于 2011 年在西昌钢铁建成了国内首家钙化提钒厂,钒渣年处理能力达 16 万 t,环保优势明显。尽管如此,钙化提钒工艺仍面临一些挑战,如钒的回收率相对较低(综合回收率约 80%),以及浸出液过滤困难等问题^[4]。这意味着在工艺效率和资源利用方面,钙化提钒法仍有进一步提升和优化的空间。

影响钒回收率的原因可以从焙烧和浸出两个过程来分析。从钙化焙烧反应机理分析,一是钒渣中的含钒物相未能充分转化为可利用的钒酸钙,导致钒转化率低;二是物料因高温烧结形成玻璃相,部分钒被玻璃相包裹,导致钒浸出富集时受阻。东北大学付念新等^[5]通过对钒渣钙化焙烧相变的研究发现,温度较低时(660 ℃),存在微量的含钒物相(钒酸盐)填充在铁钛矿的微晶聚合体之间;随着温度升高至 820 ℃ 时,钒酸盐含量聚集增多且呈现无定型熔态;温度高于 940 ℃ 会产生液相阻碍氧化反应。王春琼等^[6]对西昌钒厂钙化焙烧生产线的研究发现由于烧结产物的熔点不同,在同一温度下呈现不同状态,

当钙化焙烧温度高于 900 ℃ 时,烧成带距离延长,在高温段处形成更多液相,在低温段处液相凝固包裹住固相物料,从而发生严重烧结。从浸出过程分析,一是焙烧时钒渣物相重构生成偏钒酸钙(CaV_2O_6)、焦钒酸钙($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$)和正钒酸钙($\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$)等多种钒酸钙盐,不同钒酸钙盐因晶体结构差异在酸中的溶解度各不相同;二是副产物硫酸钙的生成对钒渣熟料具有包裹作用^[4],会抑制钒离子有效浸出。尹丹丹等^[7]的研究认为在 pH 为 3 左右的硫酸溶液中焦钒酸钙的溶解度最大,在焙烧过程中应控制钙钒比使生成物焦钒酸钙达到最多。而东北大学范坤等^[8]的研究认为在稀硫酸溶液中偏钒酸钙的溶解度最大,在焙烧过程中应控制更多的焙烧产物以偏钒酸钙形式存在。张菊花等^[9]的研究发现随着浸出温度由 35 ℃ 升高至 65 ℃,钒的浸出率逐渐增加,继续提高温度至 85 ℃,由于硫酸钙的包裹作用使钒的浸出率反而下降。钒渣焙烧熟料浸出前期遵循内扩散控制机制,在后期受内扩散和化学反应共同控制^[10]。作者前期的研究中^[11]发现焙烧熟料的浸出在后期受内扩散控制,浸出后的提钒尾渣被大量的硫酸钙沉淀包裹,其中硫酸钙主要以微小的晶须(直径 1~5 μm,长度 10 μm)或微球(直径 1~5 μm)的形式存在,不仅增加了内扩散阻力,而且还导致浸出浆料难过滤。

钒渣在钙化焙烧阶段受动力学(固相反应内扩散)限制,在浸出阶段受热力学(溶解度)与动力学(包裹相内扩散)双重限制,抑制了钙化提钒工艺钒回收率的进一步提升。笔者团队提出了钙镁复合焙烧提钒工艺,该方法通过引入扩散速率更快的镁盐添加剂,不仅保留了钙化焙烧的热力学优势,还提高了钒渣在高温物相转化过程中的动力学条件,实现部分低溶解度的钒酸钙盐转变为高溶解度的钙镁复合钒酸镁盐,能有效促进钒的浸出。基于此,选取转炉钒渣为原料,重点探究了钙镁复合焙烧提钒工艺在钒渣焙烧、浸出、铵盐沉钒以及废水循环全流程中的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

试验所用钒渣来源于攀西地区某企业,主要化

学成分如表1所示。氧化钙、氧化镁购自福晨化学试剂有限公司;硫酸购自广东百德化学试剂有限公司;重铬酸钾、N-苯基邻胺基苯甲酸、硫酸亚铁铵(六水)、高锰酸钾等购自成都市科隆生化有限公司。以上试剂均为分析纯AR。

表1 钒渣主要组成成分
Table 1 The main components of vanadium slag %

V ₂ O ₅	TFe	SiO ₂	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Cr ₂ O ₃
15.29	31.00	14.50	14.38	2.92	3.47	7.32	2.57	1.43

利用X射线荧光光谱仪(XRF-ARL Perform'X, 马尔文帕纳科公司)对固相钒渣样品进行成分分析;采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, optima 8000, 赛默飞世尔科技公司)对溶液样进行检测;采用X射线衍射仪(XRD-AERIS, 马尔文帕纳科公司)对钒渣和焙烧产物进行物相分析。

1.2 试验方法

焙烧:将钒渣样品、CaO和MgO粉末以一定比例混合后在马弗炉内通入O₂进行焙烧,温度升高至750~950℃,保温2h后取出坩埚,自然冷却至室温。

浸出:将钒渣熟料球磨至粒度小于75 μm,然后在三口烧瓶中进行浸出试验,控制液固比为4:1、溶液pH为2.8±0.1、浸出温度50℃、浸出时间60 min、搅拌转速400 r/min。

钒盐沉钒:将浸出浆料过滤后的含钒溶液加入到三口烧瓶中,加热至50℃后调整pH至1.8;在200 r/min的搅拌条件下,控制加铵系数后加入硫酸铵,迅速升温至95℃并保温1h,稍冷后进行过滤分离得到沉钒废水和多钒酸铵(APV)。APV经烘干并在550℃下煅烧得到氧化钒产品。

废水处理:沉钒废水在搅拌条件下加入生石灰(CaO)中和溶液pH至8~10,静置2h后过滤得到中和水和石膏渣,中和水通过硫酸酸化至pH为2.8后即可返回浸出工序作为浸出母液和洗水。

2 结果与讨论

2.1 钙镁复合焙烧基本原理分析

钒渣焙烧浸出工艺的提钒机理是通过高温作用将钒铁尖晶石转化为可溶性钒酸盐,在后续酸浸条件下将钒离子富集得到含钒溶液。因此,焙烧和浸出是决定高效提钒的核心阶段,其关键在于提高焙烧过程中的可溶性钒酸盐转化率以及提高后续浸出

效率。在元素周期表中镁和钙均属于碱土金属,CaO-V₂O₅和MgO-V₂O₅的高温焙烧物相转变规律极其相似。

从焙烧过程来看,氧化钒与钙的氧化物生成多种化合物。在CaO-V₂O₅二元体系中主要存在偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙。依次在775、975℃和1380℃熔化并发生分解^[12]。实际生产过程中不同钒酸钙产物的生成与焙烧温度和CaO加入量均有关^[13]。氧化焙烧过程中在200℃到600℃时,钒渣中的物相开始氧化;600℃时钒铁尖晶石与CaO作用生成偏钒酸钙;650℃时生成焦钒酸钙;800℃时生成正钒酸钙^[14]。在MgO-V₂O₅二元体系中主要生成三种钒酸盐:偏钒酸镁(MgV₂O₆)、焦钒酸镁(Mg₂V₂O₇)和正钒酸镁(Mg₃V₂O₈)。依次在750、900℃和1150℃熔化并发生分解^[15]。在CaO-MgO-V₂O₅三元体系中,则可能生成钒酸钙为基础的置换固溶体,组成CaMgV₂O₇、Ca_{1-x}Mg_xV₂O₆(0<x≤0.5)、Ca_{2.5+x}Mg_{2-x}V₃O₁₂(0≤x≤0.25)。前期试验研究表明焙烧过程中钒酸钙生成相比钒酸镁的生成更具有热力学优势,其反应吉布斯自由能更负。但由于镁离子半径较钙离子小,具有更好的动力学条件,在生成钒酸盐的固相反应中更容易穿过硅酸盐的网络结构,扩散效果显著,在反应初期以及低温下钒酸镁更易生成。

从浸出过程分析,钒酸盐的溶解特性具有显著差异:偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙微溶于水,其溶解度较低,在25℃时溶解度分别为0.523 6、1.029、4.2 g/L^[16]。此外,钒酸钙盐还可溶于酸中,在pH为2.5~3、温度为20℃的浸出条件下,偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙的溶解率能达到52%、87%、93%^[3]。冀春霖教授^[17]的研究证明钒酸镁在水中的溶解度比钒酸钙要大得多,室温下偏钒酸镁和十钒酸镁(Mg₃V₁₀O₂₈)在水中的溶解度可达160 g/L和527 g/L。

不同钒酸盐在稀硫酸溶液(pH=3.0)中的浸出率曲线如图1所示。从图中可以看出,在酸浸的提钒环境下,不同钒酸盐的浸出行为呈现显著差异。随着浸出时间从0增至30 min,所有钒酸盐的浸出率均呈持续上升趋势,但动力学特征与最终浸出率存在明显分化。钙系钒酸盐(偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙)相较于同类镁系钒酸盐(偏钒酸镁、焦钒酸镁和正钒酸镁)表现出更快的初始溶出速率,但其在30 min时的浸出率反而略低。对于钙镁复

合钒酸盐 CaMgV_2O_7 和 $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, CaMgV_2O_7 的浸出率曲线与偏钒酸钙类似, 浸出率提升相对缓慢; 而 $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ 的浸出速率与焦钒酸镁类似, 两者在 30 min 时浸出率均达到了 95% 以上。综合看来, 钒酸镁的浸出效果比钒酸钙更好。

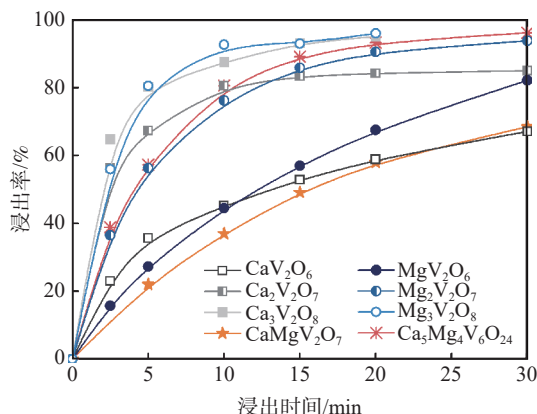


图 1 不同钒酸盐在硫酸溶液 (pH=3.0) 中的浸出率

Fig. 1 Leaching efficiency of different vanadates in sulfuric acid solution (pH=3.0)

2.2 钙镁复合焙烧对焙烧熟料物相的影响

钒渣钙化、镁化以及钙镁复合焙烧熟料的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出, 赤铁矿 (Fe_2O_3)、铁板钛矿 (Fe_2TiO_5) 均为三种工艺焙烧熟料的主要物相。其中, 钙化焙烧熟料中的主要含钒物相为焦钒酸钙和钒酸锰 ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$); 镁化焙烧熟料中的主要含钒物相为焦钒酸镁和钒酸锰; 钙镁复合焙烧熟料中的主要含钒物相为焦钒酸钙、焦钒酸镁、钒酸锰和钙镁复合钒酸盐 $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ 。钒渣在高温焙烧时钒铁尖晶石、钛铁尖晶石以及铁橄榄石相受热氧化发生分解^[18]生成赤铁矿与相应高价氧化物, 这一过程可以简化为反应式(1)~(3)。

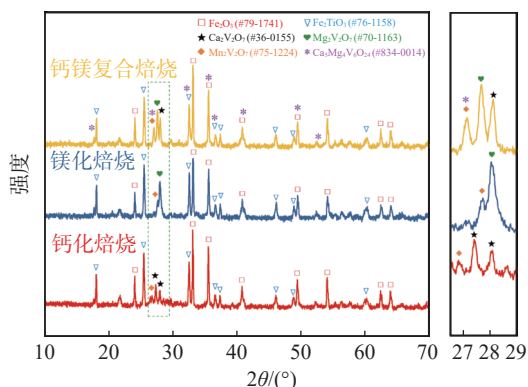
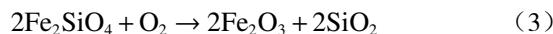
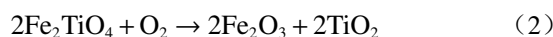


图 2 钒渣焙烧熟料的 XRD 衍射图谱

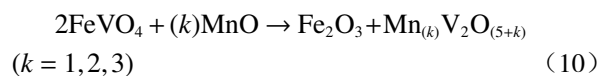
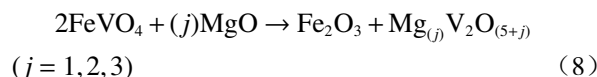
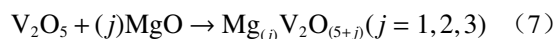
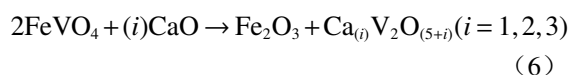
Fig. 2 XRD diffraction patterns of vanadium slag roasting clinker



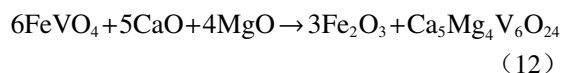
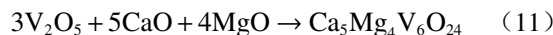
研究表明^[19], 当体系内无钙镁等添加剂时, 焙烧时钒铁尖晶石 (FeV_2O_4) 则会先部分氧化生成 Fe_3O_4 、 V_2O_3 、 FeV_2O_6 等中间产物, 然后继续氧化在高温下生成正钒酸铁 (FeVO_4) 和 V_2O_5 , 这一过程可用反应 (4) 表示。



因此, 当有 CaO ^[20]、 MgO 、 MnO 等添加剂时, 钒渣中的钒铁尖晶石及其氧化产物即会与其发生如式 (5)~(10) 所示反应, 生成相应的钒酸盐。

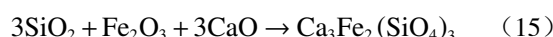
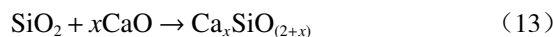


当采用钙镁复合焙烧时, 则也可与 CaO 、 MgO 同时发生 (11) (12) 所示反应, 生成 $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ 。



因此, 当钒渣由钙化焙烧变更为钙镁复合焙烧时, 焙烧熟料中的含钒物相由较单一钒酸盐相转变为复杂钒酸盐相。

钒渣中铁橄榄石相高温氧化分解生成的石英相 (SiO_2) 则可能与钒渣中的氧化物以及焙烧添加剂反应生成复杂的硅酸盐相。当由钙化转变为钙镁复合甚至镁化焙烧时, 焙烧熟料中的硅酸钙 (Ca_2SiO_4) 和钙铁榴石 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) 等硅酸盐相部分转变为硅酸镁 (Mg_2SiO_4)^[21]。



2.3 钙镁复合焙烧对钒及杂质元素浸出的影响

试验研究了不同总钙钒比 ($(\text{MgO} + \text{CaO})/\text{V}_2\text{O}_5$)

和镁钙比($\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})$)对钒渣焙烧—浸出—沉钒过程的影响,其中当 $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})$ 比为 0 时(即未添加 MgO),定义为钙化焙烧工艺;当镁钙比大于 0 时,则为钙镁复合焙烧工艺。图 3 为不同 CaO 、 MgO 配比下的钒浸出率等值线,从图 3 中可以看出,总钙钒摩尔比与镁钙比之间存在显著交互作用。在钙化焙烧工艺中(MgO 添加量为 0),随着总钙钒摩尔比由 1.0 增加至 2.0,钒的浸出率呈先升高后降低的趋势,且变化幅度较小,在 $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比为 1.5 时达到最大值;在相同总钙钒比的条件下,未添加 MgO 时,钒浸出率稳定在 83%~87%。对于钙镁复合焙烧工艺,随着镁钙比增至 0.3,钒浸出率显著提升至 92.5%,但当镁钙比超过 0.5 时则出现下降趋势。试验结果表明,当总钙钒比与镁钙比处于特定协同区间时,钙镁复合作用达到最优,此时钒浸出率可提升至 92.5%。

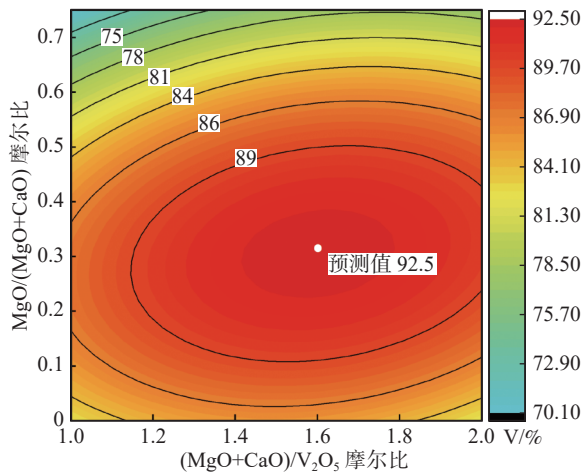


图 3 不同钙镁配比下的钒浸出率等值线

Fig. 3 Contour map of vanadium leaching rate under different calcium-magnesium ratios

控制钙钒比 1.5 时,不同 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比对浸出液元素浓度的影响见表 2。随着 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比的增大,浸出液中 V 浓度逐渐增加,Cr 和 P 的浓度均有不同程度的降低,Fe 的浓度呈降低趋势,在 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比为 1/6 时最低,但 Mn 的浓度持续增加。

表 2 不同 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比下杂质元素的浸出浓度
Table 2 Leaching concentrations of impurity elements at different $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ molar ratios mg/L

$\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$	V	Cr	P	Mn	Fe	Mg
0	14 265	8.925	9.52	3 614	23.95	627.7
1/6	16 074	6.828	0.854	4 523	16.50	894.8
1/3	16 074	6.259	1.849	5 049	17.78	1 344
1/2	16 501	5.121	1.707	5 604	18.92	1 507

不同 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比下的焙烧熟料浸出渣的化学成分如表 3 所示。随着 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比逐渐增加,浸出总渣率逐渐降低,尾渣中钒、磷、硫等元素含量随着氧化镁的加入而变化。其中,残钒含量随摩尔比增加而逐渐减少,当 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比增加至 1/6 时,浸出渣中的残钒含量从 0.71% 降至 0.62%,相比只添加 CaO 进行高温焙烧,钙镁焙烧中有部分 MgO 替代 CaO 进行反应,使得浸出渣中钒的含量显著降低;且在 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比为 1/6 时,浸出渣中杂质元素 S 含量由 7.25% 降低至 6.01%,Ca 含量由 6.68% 降低至 6.04%,尾渣渣率由 93.7% 降低至 90.6%。

表 3 不同 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比下浸出尾渣化学成分
Table 3 Chemical composition of the leaching residue with different $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ mole ratio %

$\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$	Mg	Al	Mn	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Si	Fe	O	渣率
0	0.42	0.38	3.81	0.09	7.25	6.68	6.21	0.71	1.29	4.04	30.53	6.21	93.7
1/6	0.63	0.38	3.39	0.1	6.01	6.04	6.38	0.62	1.28	4.52	31.76	6.38	90.6
1/3	0.91	0.38	3.28	0.1	5.86	5.1	6.84	0.64	1.33	4.79	32.58	6.84	89.4
1/2	1.83	0.38	3.18	0.09	5.31	4.35	6.85	0.64	1.39	4.91	33.07	6.15	88.5

2.4 钙镁复合焙烧对铵盐沉钒的影响

钙镁复合焙烧对铵盐沉钒的影响如表 4 所示。钙镁复合后,铵盐沉钒率整体均高于钙化工艺,当 $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比由 0 增加至 1/6,沉钒率从 99.24% 逐渐提高至 99.5%; $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ 摩尔比继续增加至 1/3 和 1/2 时,沉钒率略降低至 99.45% 和 99.42%。

表 4 铵盐沉钒废水中元素浓度及沉钒率
Table 4 Element concentration and vanadium precipitation rate in vanadium precipitation wastewater by ammonium salt

$\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$	元素浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							沉钒率/%
	V	Cr	P	Fe	Si	Mn	Mg	
0	73.0	0.10	0.10	1.10	27.6	2 220	370	99.24
1/6	57.0	1.58	0.38	0.48	13.5	3 217	602	99.50
1/3	62.5	0.58	0.41	1.28	8.55	3 488	840	99.45
1/2	67.5	0.60	0.55	1.80	6.05	3 528	767	99.42

对沉钒产物进行煅烧可获得高纯度氧化钒。氧化钒产品的 X 射线衍射分析如图 4 所示,钙镁复合焙烧工艺所得产物衍射峰明显,且与 V_2O_5 标准卡片衍射峰几乎完全吻合,未检测出其他杂质峰。

表 5 为钙化和钙镁复合焙烧工艺制备的氧化钒化学成分。在试验室条件下,钙化和钙镁复合焙烧工艺制备的氧化钒产品纯度均较高,达到 99% 以上,其中钙镁复合后的氧化钒产品较钙化增加 0.3 个百分点,主要杂质元素(Fe、Si、P 等)有略微降低。

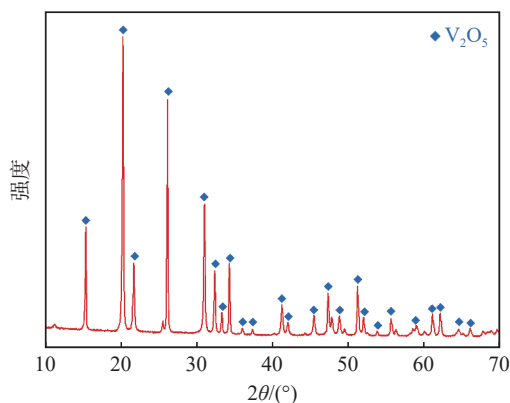


图 4 氧化钒产品的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction spectra of vanadium oxide products

表 5 氧化钒产品化学成分

Table 5 Chemical composition of vanadium oxide products %

工艺	V ₂ O ₅	Mg	Si	Al	P	Mn	Ti	Cr	Ca	Fe
钙化	99.5	0.003	0.003 7	<0.001	0.008	0.168	0.037	0.011	0.070	0.081
钙镁复合	99.8	0.003	<0.001	<0.001	0.002	0.009	0.013	0.009	0.002	0.002

2.5 钙镁复合焙烧对废水循环利用的影响

对钙镁复合工艺进行公斤级试验得到铵盐沉钒

废水,并对其进行石灰中和,然后调整溶液 pH 作为浸出液进行循环试验。表 6 为沉钒废水循环次数对钒渣浸出的影响。随着循环次数的增加,浸出液中 V 的浓度持续增加,循环两次后 Cr、P、Mn、Mg 的浓度趋于稳定,钒浸出率基本维持在 90.98% ~ 91.85%,没有明显降低。

表 6 废水循环次数对钒渣浸出的影响

Table 6 Effect of wastewater recirculation on the leaching of vanadium slag

循环次数	元素浓度/(mg·L ⁻¹)					钒浸出率/%
	V	Cr	P	Mn	Mg	
1	13 532	4.160	27.54	3 073	800.1	91.85
2	15 167	4.253	26.89	3 555	855.6	91.45
3	15 795	4.371	27.21	3 397	832.2	90.98
4	15 993	4.635	28.80	3 550	897.8	91.76

3 钙镁复合焙烧提钒工艺分析

文中提出的钙镁复合焙烧提钒工艺路线如图 5 所示。该工艺可在现有工艺装备不进行较大调整的前提下,通过调控添加剂即可实现钒收率的提升。与传统钙化提钒方法相比,钙镁离子的协同作用提高了焙烧阶段钒的转化率,钒酸镁、钙镁复合钒酸盐的生成促进了浸出阶段钒的溶出,并且 MgO 的加入不会对沉钒、氧化钒品质、废水循环利用产生不利影响。

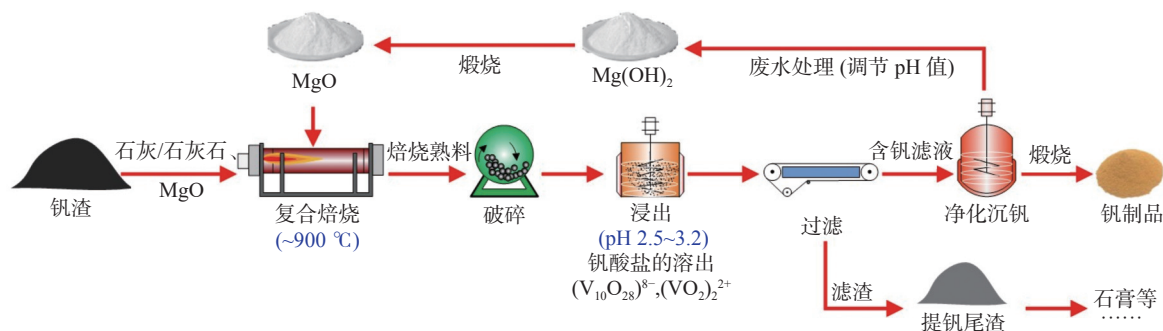


图 5 钙镁复合焙烧提钒工艺路线

Fig. 5 Process roadmap of vanadium extraction by calcium-magnesium composite roasting

4 结论

1) 钙镁焙烧使钒渣焙烧熟料物相从单一焦钒酸钙 ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 和钒酸锰 ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 重构为包含焦钒酸镁 ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 和钙镁复合钒酸盐 ($\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$) 的多元体系。

2) pH=3.0 时钙系钒酸盐初始浸出率高于镁系,随浸出时间延长,钙系及部分镁系钒酸盐浸出速率

减缓,但钙镁复合钒酸盐 ($\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$) 与焦钒酸镁 ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 在 30 min 时浸出率均突破 95%。

3) 钙镁复合焙烧工艺通过强化钙镁协同作用,使钒浸出率从传统钙化焙烧工艺的 83% ~ 87% 最高提升至 92.5%、尾渣残钒含量从 0.71% 降至 0.62%、浸出渣率从 93.7% 降至 90.6%,在优化钒回收率的同时有效抑制了杂质浸出并减少了尾渣量。

4) 钙镁复合焙烧工艺氧化钒产品纯度可达99.8%,通过调节 pH、适当增加废水循环次数,可实现对废水的净化及杂质元素的回收利用。

5) 钙镁复合焙烧提钒工艺钒收率高,渣量少,氧化镁的加入未对铵盐沉钒及废水循环工艺的全流程造成负面影响,是一种清洁高效的提钒工艺。

参考文献

- [1] WU Y, CHEN D H, LIU W H, *et al.* 2022 Global vanadium industry development report[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(6): 1-8.
(吴优, 陈东辉, 刘武汉, 等. 2022 年全球钒工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(6): 1-8.)
- [2] LIANG X Y, YE G H, ZHU S Q, *et al.* Research progress of vanadium extraction process from vanadium-titanium magnetite[J]. Rare Metals, 2023, 47(6): 893-907.
(梁雪崑, 叶国华, 朱思琴, 等. 钒钛磁铁矿提钒工艺的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(6): 893-907.)
- [3] CHEN H S. Study on the process of extracting V_2O_5 from vanadium slag by lime roasting[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1992(6): 1-9.
(陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V_2O_5 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1992(6): 1-9.)
- [4] HUANG Q Y, XIANG J Y, PEI G S, *et al.* Mechanical activation enhanced vanadium slag calcification vanadium extraction process[J]. 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.)
- [5] FU N X, ZHANG L, LIU W H, *et al.* Mechanism analysis of phase transformation process of vanadium slag calcification roasting[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 377-386.
(付念新, 张林, 刘武汉, 等. 钒渣钙化焙烧相变过程的机理分析[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 377-386.)
- [6] WANG C Q, LIU W H, LIU H Q, *et al.* Vanadium slag calcification roasting sintering phenomenon research[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.)
- [7] YIN D F, PENG Y, SUN Z H, *et al.* Study on the influence factors of vanadium slag calcification roasting and process thermal analysis[J]. Metal Mine, 2012, 41(4): 91-94.
(尹丹凤, 彭毅, 孙朝晖, 等. 攀钢钒渣钙化焙烧影响因素研究及过程热分析[J]. 金属矿山, 2012, 41(4): 91-94.)
- [8] FAN K, LI Z C, LI Z S, *et al.* Effects of different calcification agents on acid leaching of vanadium from high vanadium slag[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2015(5): 151-156.
(范坤, 李曾超, 李子申, 等. 不同钙化剂对高钒渣酸浸提钒的影响[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2015(5): 151-156.)
- [9] ZHANG J H, ZHANG W, ZHANG L, *et al.* Effect of acid leaching on vanadium leaching rate in calcification roasting process[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2014, 35(11): 1574-1578.
(张菊花, 张伟, 张力, 等. 酸浸对钙化焙烧提钒工艺钒浸出率的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(11): 1574-1578.)
- [10] ZHAO Y, LI H Y, YIN X C, *et al.* Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 133: 105-111.
- [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 and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2759-2767.
- [12] YANG Y, MAO H H, MALIN S. An assessment of the Ca-V-O system[J]. Calphad, 2017, 56: 29-40.
- [13] JIANG T, WEN J, ZHOU M, *et al.* Phase evolutions, microstructure and reaction mechanism during calcification roasting of high chromium vanadium slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 402-412.
- [14] TAYLOR P R, SHUEY S A, VIDAL E E, *et al.* Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: A review[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2006, 23: 80-86.
- [15] CAO Z M, WANG N, XIE W, *et al.* Critical evaluation and thermodynamic assessment of the $MgO-V_2O_5$ and $CaO-V_2O_5$ systems in air[J]. Calphad, 2017, 56: 72-79.
- [16] YANG S Z. Vanadium Metallurgy[M]. Metallurgical Industry Press, 2010.
(杨守志. 钒冶金[M]. 冶金工业出版社, 2010.)
- [17] JI C L, ZHAN Q L, ZENG G Y. Solubility of magnesium vanadate in water-basic research on vanadium extraction with non-sodium salt additives[J]. Non-ferrous Metals, 1984(1): 60-66.
(冀春霖, 詹庆霖, 曾桂仪. 钒酸镁盐在水中的溶解度-非钠盐添加剂提钒的基础研究[J]. 有色金属, 1984(1): 60-66.)
- [18] ZHANG L, ZHANG T, FU N X, *et al.* Calcification roasting thermal analysis and phase transformation mechanism analysis of vanadium slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 142-148.
(张林, 张涛, 付念新, 等. 钒渣钙化焙烧热分析及物相转变机理分析[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(4): 142-148.)
- [19] LU X, BAI L, RAO H, *et al.* Oxidation behavior of ferrovanadium spinel particles in air: isothermal kinetic and reaction mechanism[J]. Journal of Central South University, 2024, 31(9): 3090-3102.
- [20] WEN J, JIANG T, LI F F, *et al.* Conversion mechanism of calcium vanadate and manganese vanadate in a simplified $CaO-V_2O_5-MnO_2$ system for calcification roasting of vanadium slag[J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1-19[2025-03-15]. <https://link.cnki.net/urlid/43.1239.TG.20240807.1348.015>.
- [21] WANG X. Vanadium slag calcium magnesium composite roasting-acid leaching vanadium process research [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.
(王鑫. 钒渣钙镁复合焙烧—酸浸提钒工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.)