

钒渣钙化焙烧的影响因素及焙烧氧化动力学

张菊花, 张伟, 杨勇霞, 张力
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用钙化焙烧方式处理转炉钒渣以提高钒的浸出率, 考察了焙烧参数(渣样粒度, 升温速率, 焙烧保温温度及保温时间, 配钙量)对钒浸出率的影响, 根据钒渣氧化的 TG-DSC 曲线对钒渣氧化变温动力学进行了分析. 结果表明: 降低升温速率可提高钒氧化率, 保温温度高于 600 °C 时钒浸出率迅速增加. 在钒渣粒径 48 ~ 75 μm, 外配钙 $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ 为 0.42, 升温速率 2 °C·min⁻¹, 保温温度 850 °C, 保温时间 150 min 的条件下, 钒浸出率达 93.31%. 钒尖晶石氧化过程受三级化学反应控制, 升温速率为 5 和 10 °C·min⁻¹ 的表现活化能分别为 267.65, 256.03 kJ·mol⁻¹.

关 键 词: 钒渣; 钒浸出率; 钙化焙烧; 氧化动力学; 表观活化能

中图分类号: TF 803.21

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)06-0831-05

Influencing Factors of Vanadium Slag Roasting with Calcium and Oxidation Kinetics for Roasting Process

ZHANG Ju-hua, ZHANG Wei, YANG Yong-xia, ZHANG Li

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ju-hua, E-mail: Judyzh@hotmail.com)

Abstract: Vanadium slag was treated by calcium roasting to improve the vanadium leaching rate. The effects of the operational parameters including particle size, heating rate, holding temperature, holding time and amount of additive of CaO on the roasting efficiency were investigated. The oxidation kinetics of vanadium slag was analyzed on the basis of TG-DSC curves. The results indicated that lowering heating rate is beneficial to improve the vanadium oxidation efficiency, and the vanadium leaching rate increases markedly when the holding temperature is higher than 600 °C. The vanadium leaching rate reaches to 93.31% under the optimum conditions of the particle size of 48 ~ 75 μm, $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.42$, the heating rate of 2 °C·min⁻¹, the holding time of 150 min at 850 °C. The oxidation process of vanadium spinel is described by a third-order reaction and the apparent activation energies at the heating rates of 5 and 10 °C·min⁻¹ are 267.65 and 256.03 kJ·mol⁻¹, respectively.

Key words: vanadium slag; vanadium leaching rate; calcium roasting; oxidation kinetics; apparent activation energy

钒作为一种重要的战略资源, 应用非常广泛^[1]. 目前主要的提钒原料为钒渣、石煤、钢渣、石油焦和废催化剂. 其中, 钒渣是钒钛磁铁矿冶炼过程中的一种副产品, 在 2009 年, 其占据了全世界钒生产原料的 38%^[2].

传统提钒技术为钠化焙烧-水浸, 但其在焙烧过程中会排放出 HCl, Cl₂ 和 SO₂ 等有毒有害

气体, 水浸后尾渣中含钠高, 不利于综合回收利用, 且生产排放的废液中钠离子浓度高, 造成土壤盐碱化. 除此之外, 钠化焙烧提钒技术不适用于高钙钒渣. 因此, 近年来许多科研院所和高校就新型清洁提钒工艺进行了大量研究, 如亚熔盐提钒^[3]、碳酸盐焙烧提钒^[4]、氧压酸浸提钒^[5]及钙化焙烧提钒, 其中钙化焙烧的添加剂为石灰石或

氧化钙,可以降低焙烧段成本,此外,钙化焙烧-酸浸提钒后尾渣中不含钠盐,利于渣中其他有价值元素回收利用. 本文针对某高钙钒渣进行钙化焙烧研究,重点考察了焙烧参数对钒浸出率的影响及钒渣焙烧过程的氧化动力学.

1 实验原料与实验方法

钒渣样为四川省威远钢铁有限公司提供的转炉钒渣(磁选后),其化学成分见表 1,XRD 分析见图 1.

表 1 钒渣主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of vanadium slag (mass fraction)												%
V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	余量
14.26	34.21	14.34	9.92	8.52	7.37	4.43	3.69	2.16	0.64	0.19	0.10	0.18

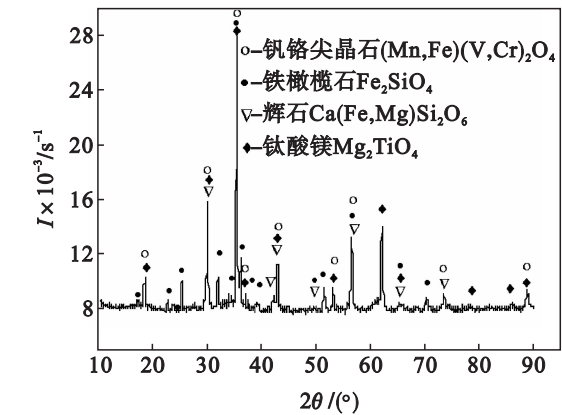


图 1 钒渣 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of vanadium slag

由表 1 和图 1 知钒渣中主要含钒物相为尖晶石相[(Mn,Fe)(V,Cr)₂O₄],其中 Cr 和 Mn 以类质同象取代晶格中的部分 V 和 Fe,黏结相为铁橄榄石相(Fe₂SiO₄)和辉石相[Ca(Fe,Mg)Si₂O₆].此外,还含有少量钛酸镁.

焙烧实验在 MoSi₂ 加热的竖管炉中进行. 将一定粒级的钒渣与添加剂 CaO 均匀混合,混合物料制球,料球粒径为 8 ~ 10 mm. 将料球置于烘箱中于 120 ℃下干燥 12 h,然后放入坩锅中,按一定的升温制度在焙烧炉中进行焙烧实验,保温结束后,迅速取出熟料球,自然冷却至室温,整个焙烧过程在常压空气气氛下进行. 将焙烧熟料破碎到 ~75 μm,取少量焙烧熟料进行 XRD 分析,破碎后熟料在液固比为 4:1,温度 65 ℃,时间 1 h, pH 为 2.5,搅拌速度 500 r/min 的条件下用稀硫酸浸出. 钒渣焙烧效果以焙烧熟料中钒浸出率表征,钒浸出率采用硫酸亚铁铵滴定法测定.

2 结果与讨论

2.1 钒渣粒度对钒浸出率的影响

将原料破碎到不同粒级进行钙化焙烧实验. 焙烧条件: 外配钙量(不计原渣中钙含量)

$m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ 为 0.42,升温速率 4 ℃·min⁻¹,保温温度 800 ℃,保温时间 2 h,实验结果如图 2 所示.

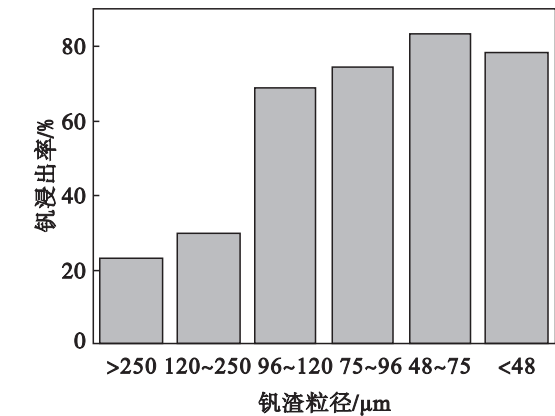


图 2 钒渣粒径对钒浸出率的影响

Fig. 2 Effect of particle size of vanadium slag on vanadium leaching rate

当钒渣粒度较大时,包裹在钒尖晶石周围的橄榄石相和钙辉石相较厚,阻碍了氧气与含钒相的接触,导致钒氧化率下降,进而影响到钒浸出率. 由图 2 看出随着磨矿粒度逐渐减小,钒浸出率逐渐增加. 当磨矿粒度为 48 ~ 75 μm 时,钒的浸出率升高至 84%,随后粒度太细反而不利于钒的有效焙烧氧化,这是由于粒度太细,反应物料的表观活性高,焙烧时炉料易烧结,不利于氧气扩散. 另外,粒度过细会增加磨矿成本、降低产能,增大物料飞扬损失,因此,较佳磨矿粒径为 48 ~ 75 μm.

2.2 升温速率及保温温度对钒浸出率的影响

在保温时间为 2 h 的条件下升温速率和保温温度对钒浸出率的影响如图 3 所示.

由图 3 看出降低升温速率,在相同保温温度和保温时间下,所得的钒浸出率升高. 这是由于降低升温速率有助于低温区的反应充分进行,即钒渣中的黏结相充分氧化分解,进而使含钒相——尖晶石相最大限度裸露,与氧气接触,有助于钒的氧化.

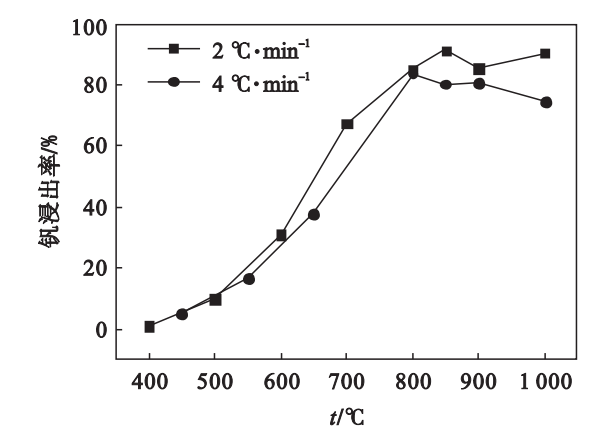


图 3 升温速率和保温温度对钒浸出率的影响
Fig. 3 Effects of heating rate and holding temperature on vanadium leaching rate

保温温度是影响钒渣氧化速率的关键条件. 由图 3 看出,在 600 °C 之前,钒浸出率增长缓慢,即钒氧化速率缓慢,高于 600 °C 后钒氧化速度加快,钒浸出率急剧增大,在 850 °C 达最高值为 91.46%. 当焙烧温度超过 850 °C 后,继续提高温度,样品发生烧结,且温度越高,烧结现象越严重,焙烧料越致密,不利于氧的扩散;同时高温生成的难溶低共熔点硅酸盐熔体,会包裹部分钒,产生“硅氧”裹络现象,不利于钒的浸出,从而钒浸出率下降^[6],但当温度升高到 1 000 °C,钒的浸出率略有回升,这是钒氧化速率提高和物料烧结综合作用的结果. 因此最佳的焙烧温度为 850 °C.

图 4 为升温速率 4 °C·min⁻¹ 时不同温度下保温 2 h 后的焙烧熟料 XRD 图.

由图 4 看出,在 450 ~ 550 °C 时,橄榄石相氧化分解不完全,部分橄榄石氧化为磁铁和三氧化二铁;由于铁橄榄石氧化分解生成的大量非晶态 SiO₂ 包裹含钒物相, XRD 图中未发现含钒物相; 650 ~ 800 °C 之间,钒尖晶石开始氧化分解,生成的高价钒 (V⁴⁺ 和 V⁵⁺) 氧化物与添加剂 CaO 反应生成钒酸钙 (CaV₂O₅ 和 Ca₂V₂O₇),尖晶石中的二价锰与 V₂O₅ 反应生成 Mn(VO₃)₂;当温度升到 900 °C,辉石相仍然存在,含钒物相为正钒酸锰 Mn₃(VO₄)₂,同时有低熔点硅酸盐生成;当温度升到 1 000 °C 时,辉石相仍未氧化分解,Fe₂O₃ 进一步与 TiO₂ 和 CaO 反应生成 Fe₂TiO₅ 和 CaFe₂O₄,CaO 与 V₂O₅ 反应生成 Ca₄V₂O₉.

2.3 添加剂 CaO 用量

添加剂 CaO 用量对钒浸出率的影响如图 5 所示.

当温度低于 995 °C 时,CaO 与 V₂O₅ 的产物钒酸钙主要有三种形式^[7]:CaV₂O₆,Ca₂V₂O₇ 和

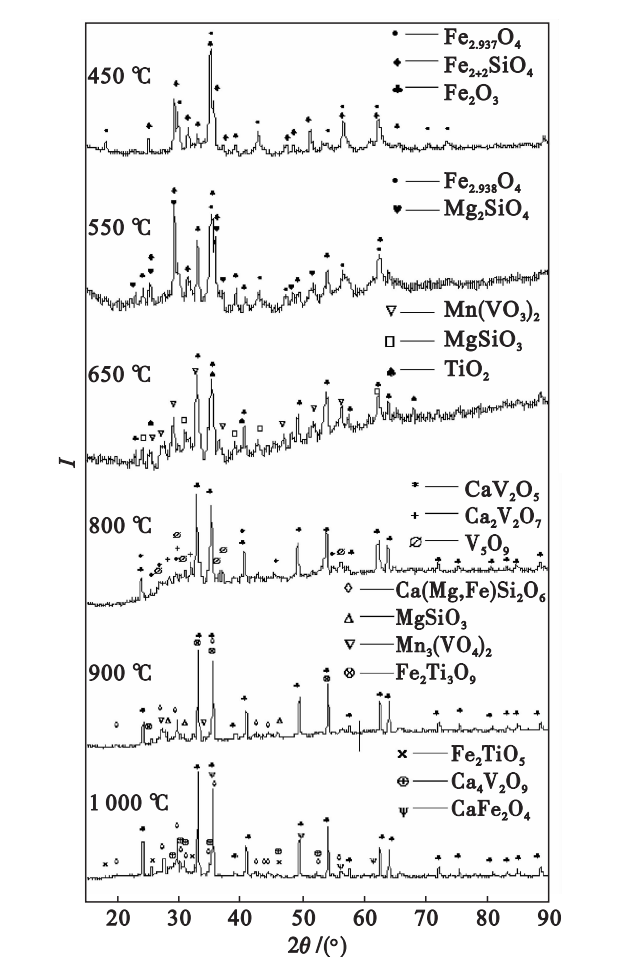


图 4 不同保温温度下焙烧熟料的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of roasted slag at different holding temperatures

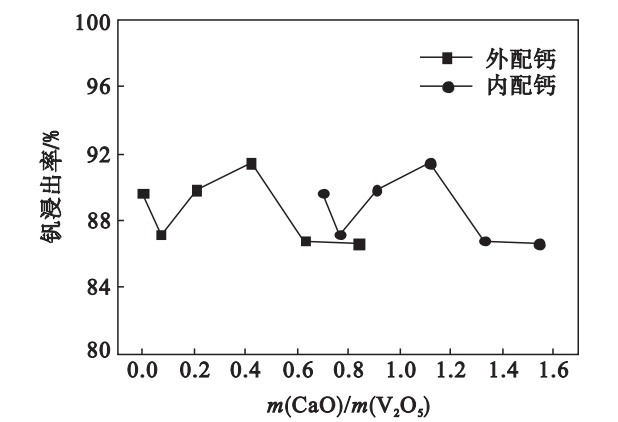


图 5 $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ 对钒浸出率的影响
Fig. 5 Effect of $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ on vanadium leaching rate

Ca₃V₂O₇,其 $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ 的理论比分别为 0.31,0.62 和 0.92,在本实验的酸浸 pH 条件下三种化合物的溶解度^[8]大小顺序为 CaV₂O₆ < Ca₃V₂O₇ < Ca₂V₂O₇,CaO 的添加量会影响三种钒酸钙的生成量,进而影响熟料的钒浸出率.

由图 5 可见,当外配钙系数 (不计原渣中钙) 从 0 增加到 0.84,钒浸出率呈现先降后升,然后

再降的趋势,波动范围在 4% 以内,当外配钙系数为 0.42 时,钒浸出率达到最大,为 91.46%。当外配钙系数为 0 时,钒尖晶石氧化生成的高价钒氧化物与钒渣中原有的 Ca, Mn, Mg, Fe 等生成钒酸盐,随配钙量的增加,钒酸盐中 Mn, Mg, Fe 等逐渐被 Ca 取代,生成偏钒酸钙 CaV_2O_6 ;之后,配钙量继续增加,依次生成焦钒酸钙 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和正钒酸钙 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 。从内配钙曲线知,尽管钒渣中原有的 $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ 比值为 0.70,高于焦钒酸钙 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的钙钒质量比,但由于渣中的大部分钙存在于钙辉石相中,而辉石相在 $400 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 未氧化分解,因此其中钙也不能参与钒酸钙的生成反应,只有少量基体相中钙参与反应。

此外,过量的 CaO 会与橄榄石氧化分解生成的 SiO_2 形成低熔点化合物 Ca_3SiO_5 ,包裹钒化合物,阻碍钒的溶出。

2.4 保温时间

焙烧时间是影响钒氧化率的重要因素之一,若焙烧时间过短,在保温区内 V(Ⅲ)和 V(Ⅳ)不能充分氧化为 V(V),时间过长,不仅增加能耗,而且会产生二次反应和“硅氧”裹络现象,不利于钒浸出。保温时间对钒浸出率的影响见图 6。

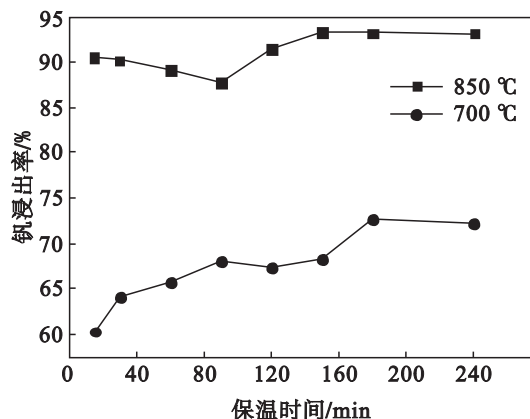


图 6 保温时间对钒浸出率的影响

Fig. 6 Effect of holding time on vanadium leaching rate

由图 6 知,850 °C 下的钒尖晶石氧化速率远高于 700 °C。保温温度为 700 °C 时,随保温时间的延长,钒浸出率由 60% 缓慢增加到 73%;而当保温温度为 850 °C,保温时间 15 min 时,尖晶石氧化反应已达到平衡,钒浸出率高于 90%,随后由于钙化反应中偏钒酸钙和焦钒酸钙的先后生成使得钒浸出率出现先降后升的趋势。

2.5 钒渣氧化动力学

钒渣氧化动力学实验在程序控温条件下进行。实验选取升温速率为 5 和 10 °C·min⁻¹,在室温 $\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内分别进行动态升温实验,空气

流量 50 mL·min⁻¹,钒渣粒径 48 ~ 75 μm,外配钙系数 0.42,所得 TG-DSC 曲线见图 7。

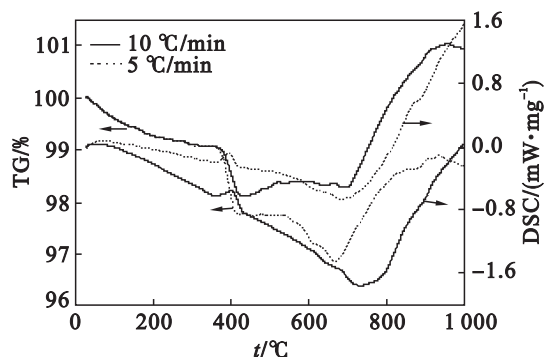


图 7 钒渣在不同升温速率下的 TG-DSC 曲线
Fig. 7 TG-DSC curves of vanadium slag using different heating rates

从图 7 看出,随着温度升高,配钙钒渣主要经历了两个阶段:400 °C 左右的吸热失重段和 700 °C 左右开始的放热增重段。由于钒渣氧化反应均为放热反应,进而推测 400 °C 附近的峰为结晶水脱除峰,后一段为钒尖晶石氧化段。随升温速率的增加, TG 曲线向高温区移动,氧化开始温度和终止温度均提高。这是由于随着升温速率增大,物料颗粒内外的温度梯度增大,传热滞后。本文主要对钒尖晶石的氧化动力学进行研究。

钒尖晶石氧化反应属非等温非均相的气固反应,可由非等温、非均相动力学方程描述:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\varphi} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n. \quad (1)$$

其中: α 为固体反应物反应的质量分数; n 为反应级数; T 为开氏温度; E 为活化能; R 为气体常数; A 为指前因子; φ 为升温速率。

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0}. \quad (2)$$

式中: m_0 , m_t 和 m_∞ 分别为反应初始、反应时间 t 和反应结束时样品的质量。

对式(1)分离变量、求积分、取近似值后得到 Coats-Redfern 公式^[9]:

$$\text{当 } n=1 \text{ 时,} \\ \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT};$$

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时,} \\ \ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}.$$

对于大多数反应的活化能 E 和反应温度区间而言, $E \gg RT$, 因此等式右端第一项近似为一常数。

运用常见动力学方程对升温速率 5 和

10 ℃·min⁻¹ 的 TG 数据进行拟合,结果如表 2 所示.

表 2 TG 数据(0. 25≤α≤0. 75)线性拟合的 R² 值

Table 2 Values of R² for TG data linear fitting
(0. 25≤α≤0. 75)

升温速率 (℃·min ⁻¹)	反应级数 n					
	1/3	3/4	1	3/2	2	3
5	0. 968	0. 980	0. 985	0. 993	0. 997	0. 999
10	0. 963	0. 977	0. 984	0. 992	0. 997	1. 000

由线性相关系数 R^2 知,在本实验条件下,钒尖晶石氧化过程受三级化学反应控制,其不同于纯物质 FeV_2O_4 在 200 ~ 580 ℃ 范围内的非等温氧化动力学分析结果^[10]. 图 8 为三级化学反应动力学方程的拟合结果,由拟合曲线的截距和斜率得出升温速率为 5 和 10 ℃·min⁻¹ 时的表观活化能 E 和指前因子 A 分别为 267. 65, 256. 03 kJ·mol⁻¹ 和 $1. 04 \times 10^{13}$, $1. 55 \times 10^{12}$ min⁻¹.

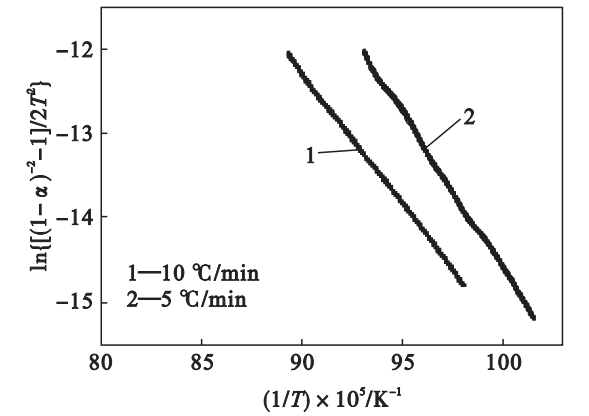


图 8 三级化学反应动力学方程的拟合曲线
Fig. 8 Fitting curves of the third-order reaction kinetic equations

3 结 论

- 1) 降低升温速率有助于提高钒氧化率. 焙烧保温温度对钒浸出率影响显著,当温度高于 600 ℃,钒氧化速率加快,钒浸出率迅速升高.
- 2) 在钒渣粒径 48 ~ 75 μm, 升温速率 2 ℃·min⁻¹, 保温温度 850 ℃, 外配钙系数 0. 42,

保温时间 150 min 的条件下,焙烧熟料中钒浸出率可达 93. 31% .

3) 钒渣非等温氧化动力学研究表明,钒渣中钒尖晶石氧化过程受三级化学反应控制,升温速率为 5 和 10 ℃·min⁻¹ 时的表观活化能和指前因子分别为 267. 65, 256. 03 kJ·mol⁻¹ 和 $1. 04 \times 10^{13}$, $1. 55 \times 10^{12}$ min⁻¹.

参考文献:

[1] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium; a review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(9) : 793 – 805.

[2] Polyak D E. U. S. Geological survey 2009 minerals yearbook – vanadium[M]. Reston: U. S. Geological Survey, 2011: 80. 1 – 80. 10.

[3] Chen D S, Zhao L S, Liu Y H, *et al.* A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/ 245(1) : 588 – 595.

[4] Li X S, Xie B, Wang G E, *et al.* Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of Na₂CO₃ [J]. *Transaction Nonferrous Metal Society of China*, 2011, 21 (8) : 1860 – 1867.

[5] Mu W Z, Zhang T A, Dou Z H, *et al.* φ – pH diagram of V – Ti – H₂O system during pressure acid leaching of converter slag containing vanadium and titanium [J]. *Transaction Nonferrous Metal Society of China*, 2011, 21 (9) : 2078 – 2086.

[6] He D S, Feng Q M, Zhang G F. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(12) : 1184 – 1186.

[7] VDEh. Slag atlas[M]. Weinheim; Stahleisen, 1995: 65.

[8] 陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V₂O₅ 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(6) : 1 – 9.
(Chen Hou-sheng. Study on extracting vanadium pentoxide from roasted vanadium slag with lime [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1992, 13(6) : 1 – 9.)

[9] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201(1) : 68 – 69.

[10] van Vuuren C P J, Stander P P. The oxidation kinetics of FeV₂O₄ in the range 200 – 580 ℃ [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 254: 227 – 233.