

引用格式:瞿金为,翁小影,李高帅,等. 钒钛磁铁矿提钒尾渣钙化碱浸试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 129-138.

QU Jinwei, WENG Xiaoying, LI Gaoshuai, et al. Study on calcified alkaline leaching of vanadium extraction tailings from vanadium titanium-magnetite metallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 129-138.

钒钛磁铁矿提钒尾渣钙化碱浸试验研究

瞿金为^{1,2,3}, 翁小影¹, 李高帅¹, 胡月芳¹, 马娜¹, 豆志河²

(1. 贺州学院 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室, 广西 贺州 542899;

2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

3. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081)

[摘要] 由于钒钛磁铁矿提钒尾渣中 Na_2O 含量高,作为炼铁配矿使用时会造成高炉结瘤问题,难以规模化利用。本文针对此问题,以承钢钒钛磁铁矿提钒尾渣为原料,进行了钙化碱浸-偏钒酸铵沉钒试验,目的是对提钒尾脱碱的同时提取其中有价金属钒。试验主要考察了浸出温度、碱浓度、氧化钙添加量和液固比对钠和钒浸出率的影响,结果表明,在浸出温度 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氧化钙添加量 15% 、液固比 $6:1$ 、浸出时间 60 min 的条件下,钒和钠的浸出率分别达到 82.25% 和 85.36% ;对含钒碱浸液进行偏钒酸铵沉钒,得到了纯度大于 97% 的 V_2O_5 产品;终渣中 Na_2O 含量小于 0.5% , Fe_2O_3 含量达到 30.10% ,结合承钢高炉的碱金属平衡数据,可满足高炉炼铁配矿使用。本文研究结果可为相关企业钒钛磁铁矿提钒尾渣的规模化利用提供参考。

[关键词] 提钒尾渣; 钙化碱浸; 偏钒酸铵沉钒; V_2O_5 ; 炼铁配矿

[中图分类号] TF533; TF841 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0129-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.017

0 引言

钒是一种常用的稀有金属,广泛应用于钢铁、材料、化工和航天等领域^[1]。自然界中,钒很少形成独立的矿物,主要赋存于钒钛磁铁矿、磷酸盐岩、含铀砂岩和粉砂岩中,此外还有大量的钒赋存于铝土矿和含碳物质中^[2]。

[收稿日期] 2023-12-16

[第一作者] 瞿金为(1987—),男,安徽铜陵人,博士,助理研究员,研究方向为湿法冶金、固废资源化利用。

[通信作者] 马娜(1985—),女,河南驻马店人,硕士,工程师,研究方向为固废资源化利用。

[基金项目] 广西科技基地和人才专项“提钒尾渣有价金属回收与利用研究”(桂科 AD23026079);国基金联合项目“辽宁低铁高钒钒钛特有钒钛磁铁矿直接冶炼工艺的科学研究”(U1908225);国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金“提钒尾渣有价组分利用及高效沉钒试验研究”(HB202202);广西高校中青年项目(2023KY0739);广西大学生创新创业训练计划资助项目(S202311838096);贺州学院博士启动项目(2023BSQD06);广西科技计划项目(桂科 AD23023008)。

我国钒资源很丰富,是钒资源储量大国,主要以钒钛磁铁矿和石煤钒矿形式存在,广泛分布于19个省市(区)。其中钒钛磁铁矿主要集中在四川攀枝花地区和河北承德地区,尤其是攀枝花地区的钒资源最为丰富。《中国矿产资源报告2021》中数据表明,我国钒钛磁铁矿资源储量有 $951.2\text{ 万 t}^{[3]}$ 。

钒钛磁铁矿经过选矿、高炉冶炼和转炉吹炼得到钒渣,钒渣经过钠化焙烧、浸出和过滤后所得到的残渣一般称为提钒尾渣,其中含有 $1\% \sim 3\%$ 的 V_2O_5 和 $40\% \sim 45\%$ 的 Fe_2O_3 ,此外还含有少量的Mn、Ti、Cr、Al等元素^[4]。以 V_2O_5 含量为 10% 的钒渣经过提钒生产 1 t 高纯 V_2O_5 为例,约产出 10 t 的提钒尾渣。目前,我国每年约产生 100 万 t 的提钒尾渣,其中四川攀钢和河北承钢的排渣量约占 $80\%^{[5]}$ 。提钒尾渣的堆存不仅占用土地,而且污染土壤、水源和大气。由于提钒尾渣中含有 Cr^{6+} 和 V^{5+} ,对人类的身体健康也有极大的危害^[6-8]。

提钒尾渣中含有丰富的铁、钛和锰资源, V_2O_5

含量约为 1% ~ 3% ,比钒钛磁铁矿的钒品位 (V_2O_5 为 0.3%) 高很多,具有很大的回收利用价值。针对提钒尾渣的组分特点,国内外学者已经做了一系列研究。首先是钒的提取,采用的方法有生产低钒铁^[9]、吹钒熔剂^[10]、钠化焙烧^[11]、加压酸浸^[12]和酸浸萃取^[13]等,这些方法提钒率偏低,且存在能耗或酸耗高、处理量低等问题。其次是铁的利用,王录锋^[14]等采用煤基还原-弱磁化工艺,得到的铁精矿品位为 73.25% ,回收率可达 89.34% ;郭锐^[15]等利用花生壳还原提钒尾渣熔炼生产铁合金的工艺,得到含钒铬的铁合金;杨绍利^[16]等提出一种从提钒尾渣中回收铁、钒、铬和镓的工艺,将提钒尾渣、煤粉、生石灰和黏结剂混合造球,先在 1 000 ~ 1 200 °C 下还原,而后在 1 450 ~ 1 600 °C 熔炼分离和深还原,最终得到含钒、铬、镓的生铁。上述回收铁的方法均存在能耗较高、碳排放高、有价资源利用不充分的问题。最后是制备相关材料,杨邵利^[17]利用提钒尾渣高温烧制钒钛黑瓷;郝建璋^[18]先将提钒尾渣高温煅烧,随后球磨再与黏合剂、烧结剂、消泡剂、分散剂和固化剂按一定比例混合制备远红外涂料;李亮^[19]采用半干成型法制备广场砖。上述利用技术能耗高、处理量少,难以有效解决提钒尾渣堆存问题。

此外,因为提钒尾渣中铁含量高,部分钢铁厂将其作为高炉炼铁配矿,但由于 Na_2O 含量高(约 5%),会造成高炉结瘤,影响高炉寿命,规模化利用难度较大。因此,本研究以钒钛磁铁矿提钒尾渣为原料,采用钙化碱浸工艺提取其中难浸出的钒和钠,使终渣中钠的含量低于 0.5% ,满足高炉炼铁配料使用;钒进入浸出液后采用偏钒酸铵沉钒法得到 V_2O_5 产品。本文研究结果可为相关企业提钒尾渣的综合利用提供参考。

1 试验

1.1 试验原料

试验使用的提钒尾渣来源于承德钢铁集团(以下简称承钢),将其筛分后,取粒度小于 75 μm 的部分作为试验原料。表 1 为该原料的成分分析结果;图 1 为 X 射线衍射(XRD)图谱分析。图 1 表明,该提钒尾渣主要物相组成为赤铁矿相(Fe_2O_3)、钛铁矿相($FeTiO_3$)和硅酸盐相($NaAlSi_3O_8$)。此外,提钒尾渣中的钒主要以钠钒辉石相($NaVSi_2O_6$)的形式存在,含钒物相质地坚硬,难以完全浸出^[20-22]。图 2 为该提钒尾渣的扫描电镜(SEM)图片,表面光滑的灰色相为钛铁矿,表面疏松多孔的白色相为硅酸盐,表面光滑的亮白色相为赤铁矿^[23]。

表 1 提钒尾渣的主要化学组分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of vanadium extracted tailings (mass fraction) %

成分	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	Na_2O	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5
含量	40.76	21.82	9.72	7.38	5.77	5.35	3.51	2.02	1.76	1.91

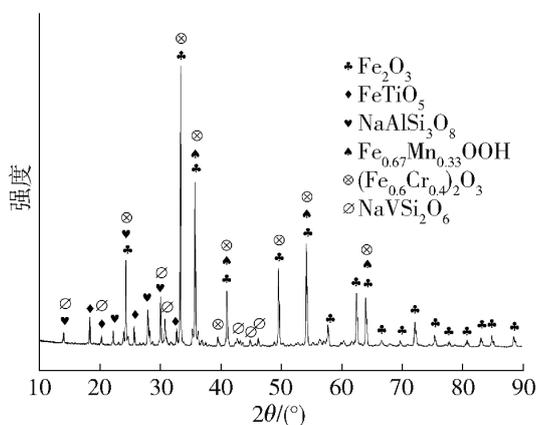


图 1 提钒尾渣的 XRD 图谱

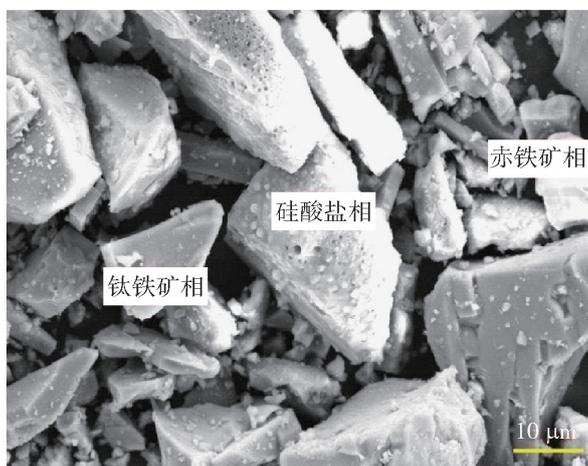


图 2 提钒尾渣的 SEM 图片

Fig. 1 XRD pattern of vanadium extracted tailings

Fig. 2 SEM image of vanadium extracted tailings

1.2 试验设备及分析仪器

1) 不锈钢标准筛,用于提钒尾渣筛分。

2) 不锈钢加压反应釜,用于提钒尾渣钙化碱浸。

3) 恒温水浴锅,用于碱浸液沉钒。

4) Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),用于成分及物相分析。

5) JSM-35CF 型扫描电镜(SEM),用于形貌分析。

浸出渣中钒和钠的含量采用 X 射线荧光(XRF)进行检测并计算其浸出率;浸出液中金属离子浓度采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行检测。

1.3 试验方法

从提钒尾渣中浸出钒和钠并制备 V_2O_5 的工艺路线见图 3。该方法工艺中,提钒尾渣经过钙化碱浸后,钒和钠进入到碱浸液中,碱浸液经过蒸发浓缩和沉钒后得到偏钒酸铵,偏钒酸铵经干燥煅烧($550\text{ }^\circ\text{C}$)后得到 V_2O_5 产品。

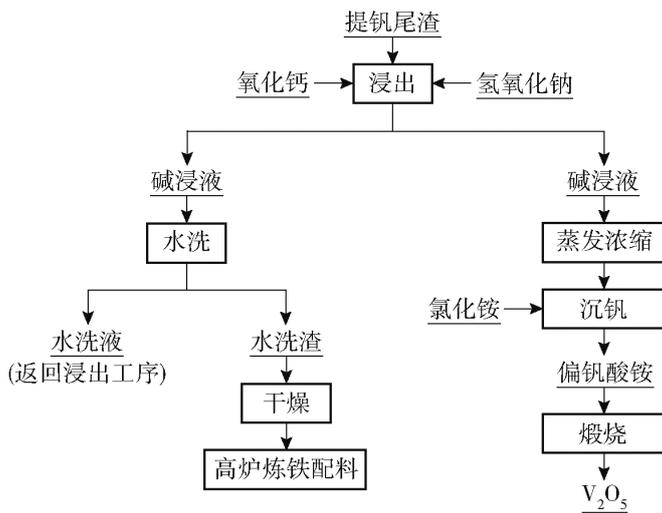


图 3 提钒尾渣的钙化碱浸工艺图

Fig. 3 Calcified alkaline leaching process of vanadium extracted tailings

1.3.1 钙化碱浸试验

钙化碱浸试验是在带有加热和搅拌装置的不锈钢反应釜中进行,装置示意图见图 4。首先将提钒尾渣与氧化钙同时加入到反应釜中,再加入氢氧化钠溶液,随后将反应釜固定并完全密封;设定反应温度并以 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度反应一段时间;反应结束后,通循环冷却水使釜内温度降至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,拆开反应釜并取出反应浆料,真空过滤,收集滤饼和滤液,用去离子水洗涤滤饼至中性;最后,分析终渣中钒和钠的含量,计算其浸出率。

钒浸出率的计算方法见式(1)。

$$\eta_V = \frac{M_1 C_V - M_2 C_1}{M_1 C_V} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η_V 为钒的浸出率,%; M_1 为参与反应的提钒尾渣质量,g; C_V 为提钒尾渣中的钒含量,%; M_2 为终渣质量,g; C_1 为终渣中的钒含量,%。

钠浸出率的计算方法见式(2)。

$$\eta_{Na} = \frac{M_1 C_{Na} - M_2 C_2}{M_1 C_{Na}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_{Na} 为钠的浸出率,%; M_1 为反应的提钒尾渣质量,g; C_{Na} 为提钒尾渣中的钠含量,%; M_2 为终渣质量,g; C_2 为终渣中的钠含量,%。

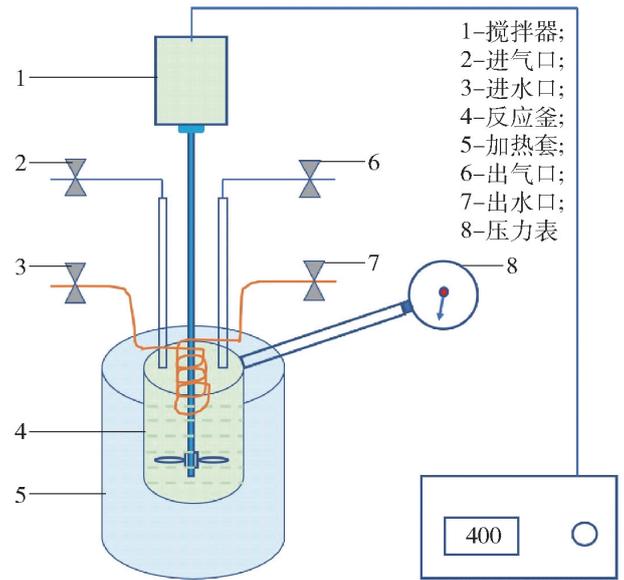


图 4 钙化碱浸装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of calcified alkaline leaching apparatus

1.3.2 碱浸液沉钒试验

沉钒试验在圆底烧瓶中进行,烧瓶固定在可加热搅拌的恒温水浴锅中,装置示意图见图 5。首先将碱浸液收集到一起,蒸发浓缩至钒浓度约 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右;然后用稀硫酸溶液调节 pH 值为 8 左右,再加入一定量的硫酸铵,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温保持 60 min;反应结束后,过滤并洗涤滤饼。滤饼最后经干燥和煅烧处理得到 V_2O_5 产品。

1.4 试验原理

由 XRD 分析结果可知,提钒尾渣中含钒物是 NaVSi_2O_6 ,可见大部分的钒被硅酸钠所包裹,含钠物是 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。 CaO 在碱性溶液中会生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,包裹钒的 Na_2SiO_3 会与之反应生成 CaSiO_3 并释放出钒^[24]。 NaVSi_2O_6 是一种典型的钠钒辉石(类似于绿色翡翠钠铬辉石),不溶于水和酸,但是

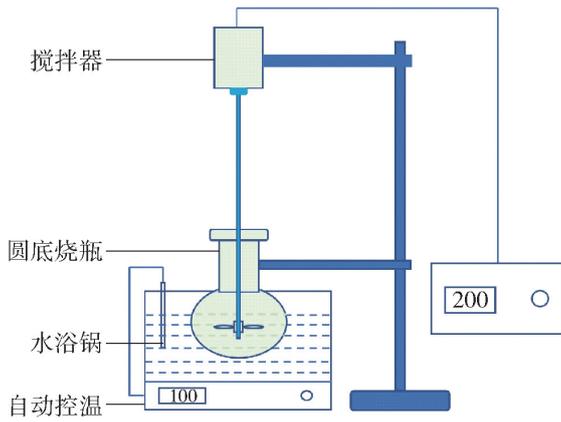


图5 沉钒装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of vanadium precipitation apparatus

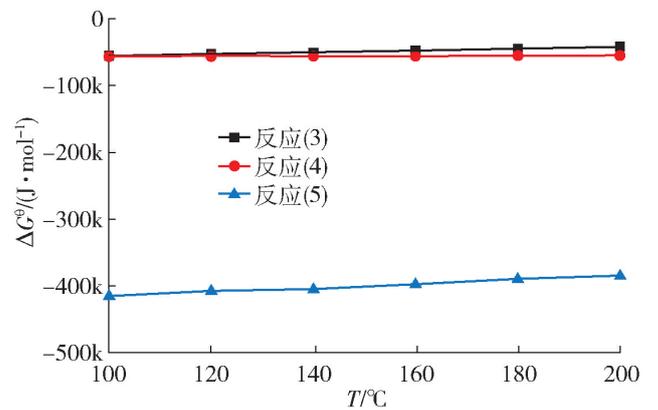
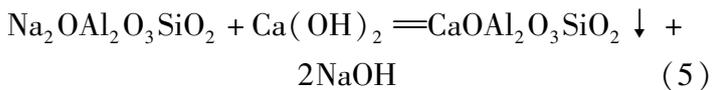
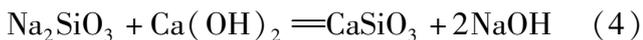


图6 钙化碱浸过程中各种反应的ΔGθ与T的关系

Fig. 6 Relationship between ΔGθ and T of various reactions during calcified alkaline leaching

可溶于碱^[25-27]。此外, NaAlSi₃O₈ 也与 Ca(OH)₂ 反应释放出钠离子^[28]。主要的化学反应见式(3)~(5)。



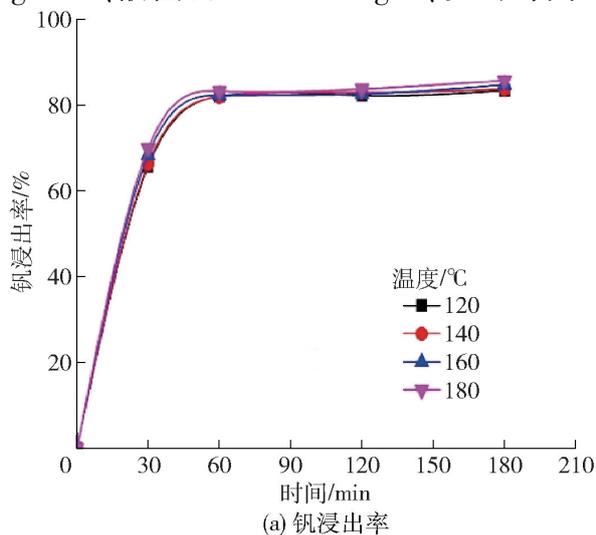
上述反应的热力学分析见图6(数据来源于Factsage8.1),图6表明反应(3)~(5)在试验条件下的ΔGθ均小于0,可正向进行。

2 结果与讨论

2.1 钙化碱浸因素考察

2.1.1 浸出温度的影响

固定试验条件 50 g 提钒尾渣、CaO 添加量 15%、碱浓度 100 g·L⁻¹、液固比 10:1 mL·g⁻¹、浸出时间



30 ~ 180 min, 考察不同浸出温度(120 ~ 200 °C)对 V 和 Na 浸出的影响, 结果如图 7 所示。

从图 7 可知, 升高浸出温度对 V 的浸出影响不大, 对 Na 的浸出影响较大。这是因为含钒相受碱浓度影响较大, 而含钠相(铝硅酸钠)随温度升高, 反应活性增加, 从而导致 Na 的浸出率随着温度的升高而逐渐增大。当温度升高到 160 °C 时, 浸出 60 min 后, Na 的浸出率达到 85.36%, 继续升高温度, Na 的浸出率变化不大。综合考虑浸出能耗问题, 选择最佳浸出温度为 160 °C。

2.1.2 碱浓度的影响

固定试验条件 50 g 提钒尾渣、CaO 添加量 15%、浸出温度 160 °C、液固比 10:1 mL·g⁻¹、浸出时间 30 ~ 180 min, 考察不同碱浓度(50 ~ 200 g·L⁻¹)对 V 和 Na 浸出的影响, 结果如图 8 所示。

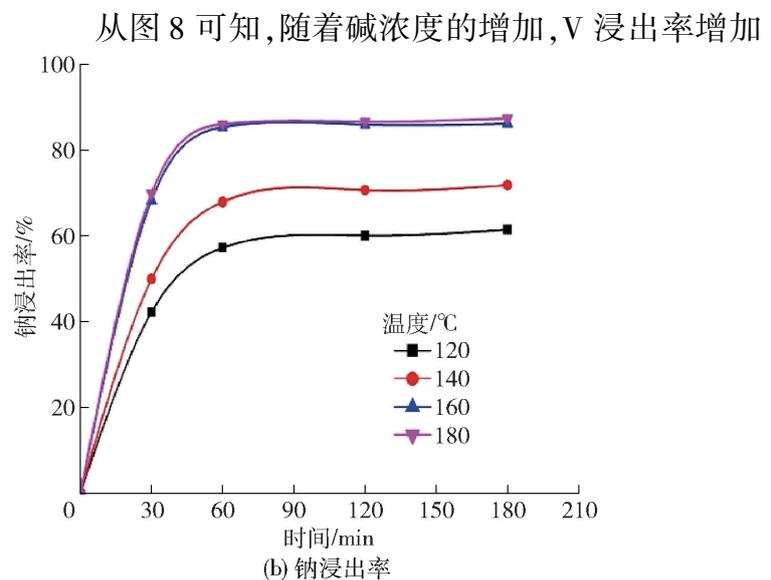


图7 浸出温度对钒和钠浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching temperature on the leaching rate of vanadium and sodium

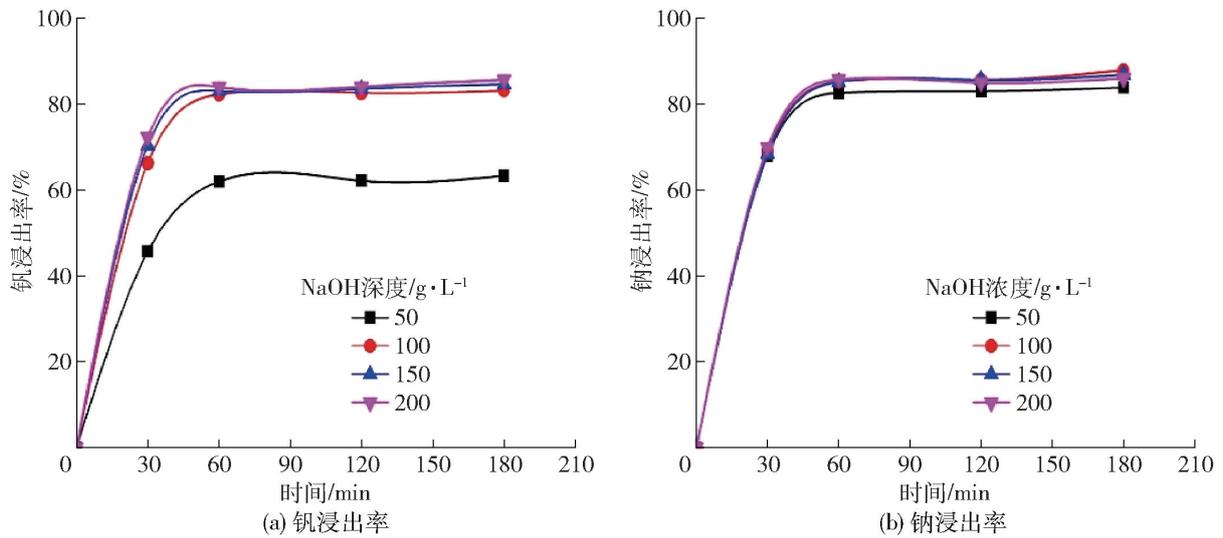


图8 碱浓度对钒和钠浸出率的影响

Fig. 8 Effect of alkaline concentration on the leaching rate of vanadium and sodium

明显,而Na的浸出率变化不大,证实了V的浸出与碱浓度正相关。当碱浓度为 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,浸出60 min后,V浸出率为61%左右;当碱浓度为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,V浸出率可达到82%左右;继续提高碱浓度,V浸出率提高不大,Na浸出率始终维持在85%左右。综合考虑,选择碱浓度为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 较适宜,此时,V和Na的浸出率同时达到最大。

2.1.3 CaO添加量的影响

固定试验条件 50 g 提钒尾渣、碱浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸出温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 $10:1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、浸出时间 $30\sim 180\text{ min}$,考察不同CaO添加量($5\%\sim 20\%$)对V和Na浸出的影响,结果如图9所示。

从图9可知,随着CaO添加量的增加,Na的浸出率增加明显,而V的浸出率变化不大,证实了Na的浸出与CaO正相关。当CaO添加量为 5% 时,浸

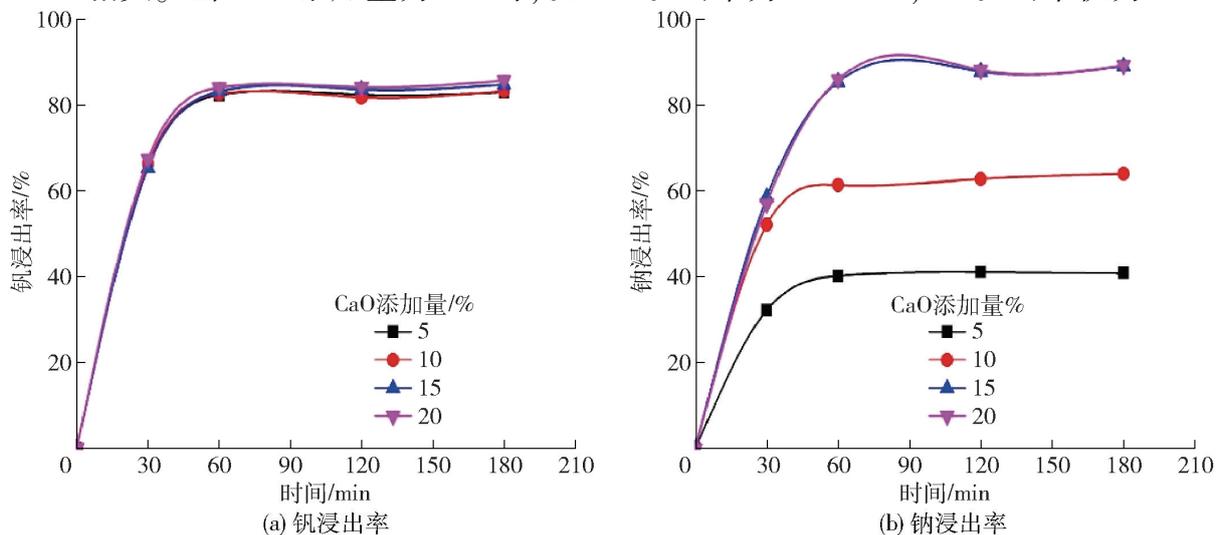


图9 CaO添加量对钒和钠浸出率的影响

Fig. 9 Effect of CaO addition on the leaching rate of vanadium and sodium

出60 min后,Na的浸出率仅为40%左右;当CaO添加量增加到 15% 时,Na的浸出率可达到85%左右;继续增加CaO添加量,Na的浸出率变化不大,V的浸出率始终在80%以上。综合考虑,选择CaO添加量为 15% 时,此时V和Na的浸出率同时达到最大。

2.1.4 液固比的影响

固定试验条件 50 g 提钒尾渣、CaO添加量 15% 、碱浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸出温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 $30\sim 180\text{ min}$,考察不同液固比($4:1\sim 10:1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)对V和Na浸出的影响,结果如图10所示。

从图10可知,液固比的增加可使V和Na的浸出率有所增加,这是因为液固比过低时,浸出体系黏度较大,影响反应物的充分接触,也影响过滤的效果。当液固比为 $4:1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,浸出60 min后,V浸出率为 72.24% ,Na浸出率仅为 63% ;当液固比

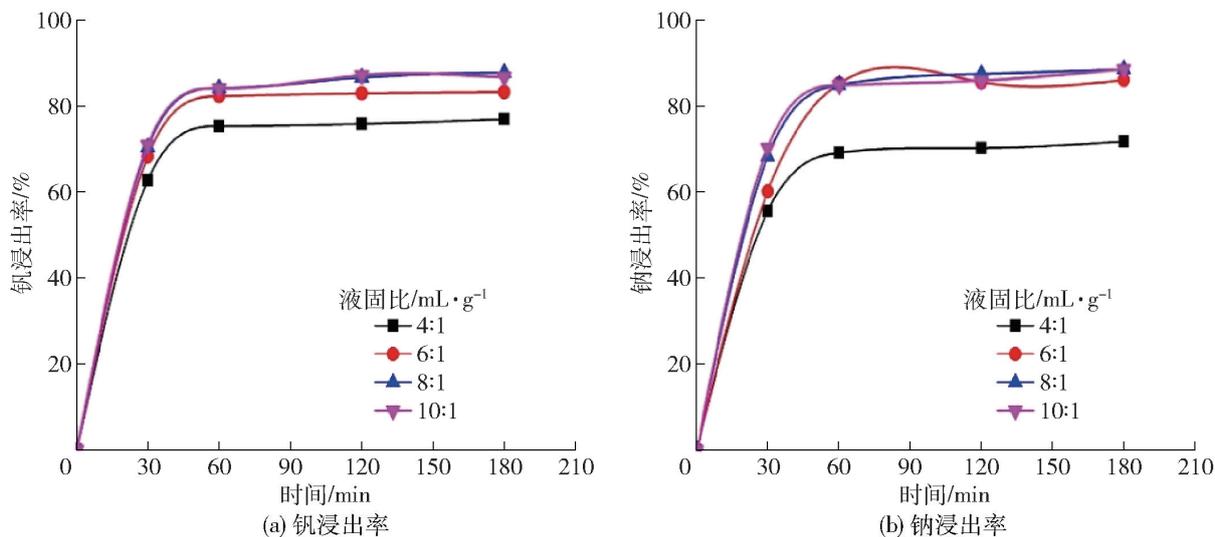


图 10 液固比对钒和钠浸出率的影响

Fig. 10 Effect of liquid to solid ratio on the leaching rate of vanadium and sodium

为 6:1 mL·g⁻¹时,V 浸出率为 81.57%,Na 浸出率也达到 82% 以上;继续增加液固比,V 和 Na 的浸出率变化不大。综合考虑水的用量和后续沉钒,选择液固比为 6:1 较适宜,此时可使 V 和 Na 的浸出率同时达到最大。

2.2 沉钒试验

提钒尾渣经钙化碱浸后,对碱浸液进行 ICP 分析,结果见表 2。数据表明,尾渣中 Fe、Ti 和 Mn 的浸出率几乎为 0,碱浸液的主要杂质为 Mg、Al、Si 和 P,但含量不高。

表 2 碱浸液的主要成分

Table 2 Main components of alkaline leaching solution

成分	V	Na	Al	Mg	Si	Cr	P
含量	1.08	85.24	0.13	0.11	0.08	0.05	0.02

参考吉首大学高峰^[29]提出的偏钒酸铵制备方法及沉钒动力学研究结果,考虑到本试验中碱浸液钒浓度偏低,先将其蒸发至钒浓度大于 10 g·L⁻¹以上,随后加入硫酸铵(加铵系数为 4),用稀硫酸调节 pH 值为 8;然后在沉钒温度 50 °C 条件下沉钒 60 min,得到 NH₄VO₃;最后将 NH₄VO₃ 放入马弗炉中在 550 °C 下煅烧 2 h 可得 V₂O₅。NH₄VO₃ 和 V₂O₅ 的形貌和 XRD 分析结果见图 11,V₂O₅ 产品的组分分析见表 3。

2.3 终渣的分析及利用

图 12 为终渣的 XRD 图谱。可见在终渣中形成

表 3 V₂O₅ 产品的主要成分

Table 3 Main components of V₂O₅ products

元素	V ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O
含量	97.65	0.55	0.43	0.68	0.32	0.37

Ca₃Al₂O₆、CaSiO₃ 和 CaAl₂SiO₆ 相,含钠物相已消失不见,这也符合试验原理分析结果。终渣的主要化学成分见表 4,V₂O₅ 和 Na₂O 的含量分别为 0.28% 和 0.48%,表明绝大部分 V 和 Na 进入到溶液中。

目前,我国高炉炼铁的碱含量无统一标准,但大部分企业以碱含量低于 0.5% 为界限,碱含量过高的话会引起高炉结瘤,炉瘤对工业生产危害极大,会破坏高炉的正常内形,缩小有效容积,影响高炉的正常操作并缩短一代炉衬寿命。表 5 为承钢三号高炉的碱金属平衡表^[30],表中数据表明有 48.52% 的碱来自烧结矿,28.70% 来自球团矿,22.78% 来自煤燃料。目前,承钢三号高炉碱负荷为 5.4 kg·t⁻¹,排碱率为 64.17%,高炉炼铁过程中将近一半的碱金属来自烧结矿,所以只要烧结矿中的碱含量低于 0.24%,即可满足高炉炼铁要求。

因为承钢每年的产铁量为 850 万 t,转炉钒渣产量为 30 万 t,提钒尾渣的产量为 25 万 t,每年所需的烧结矿为 1 100 万 t。将提钒尾渣配入烧结矿中(25 万 t/1 100 万 t),即为 23 kg·t⁻¹。按照本文方法处理后的提钒尾渣中 Na₂O 含量 0.5% 计算,配矿后得到的烧结矿 Na₂O 含量约为 0.1%,完全能满足高炉炼铁的要求。

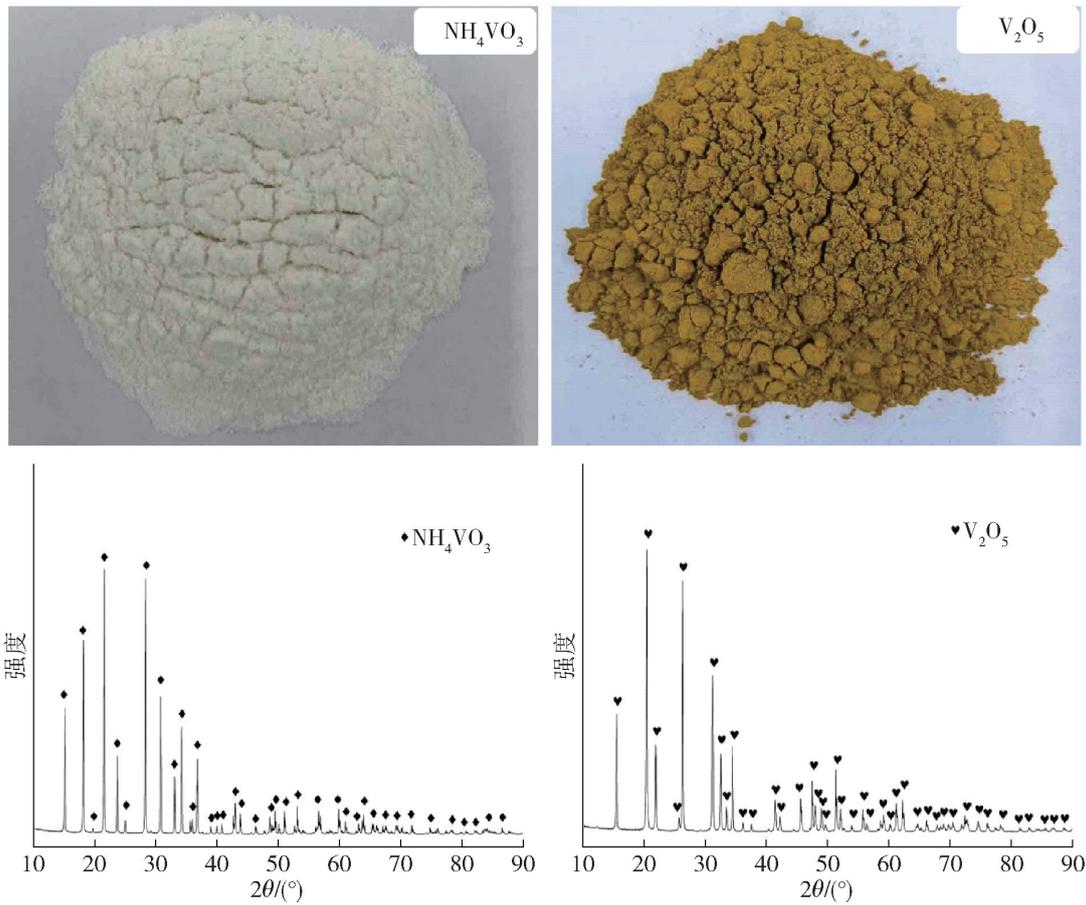
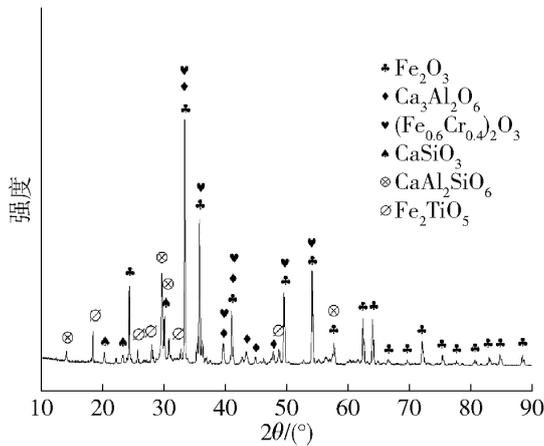
图 11 NH_4VO_3 和 V_2O_5 的形貌和 XRD 图谱Fig. 11 Morphology and XRD patterns of NH_4VO_3 and V_2O_5 

图 12 终渣的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD pattern of final residue

表 4 终渣的主要化学组分(质量分数)

Table 4 Main chemical compositions of final residue (mass fraction)

成分	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3
含量	0.48	2.47	5.16	25.2	21.4	7.03	0.28	2.42	5.46	30.10

3 结论

针对钒钛磁铁矿提钒尾渣难以规模化利用的问题,本文以承钢钒钛磁铁矿提钒尾渣为原料,进行了钙化碱浸-偏钒酸铵沉钒试验,并对主要的工艺参数进行了优化,得到了以下主要结论。

1) 根据提钒尾渣的物相组成,确定了钙化脱碱-碱浸提钒的工艺,这是因为难溶于水的含钒化合物易溶于碱,同时在碱性体系下,铝硅酸钠不再是稳定相,钙会取代钠在碱性体系下生成更加稳定的铝硅酸钙。

2) 在浸出温度 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱浓度 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氧化钙添加量 15% 和液固比 6:1 的较佳浸出条件下,浸出 60 min 后,V 和 Na 的浸出率分别达到 82.25% 和 85.36%。

3) 含钒浸出液经过蒸发浓缩,采用偏钒酸铵沉钒法制得了纯度大于 97% 的 V_2O_5 产品。

4) 碱浸渣经水洗和烘干后, Na_2O 含量低于 0.5%,结合承钢高炉碱金属平衡表,表明其可用作

表5 承钢有限公司高炉碱金属平衡数据

Table 5 The equilibrium data of alkali metal from blast furnace of Chengsteel Group Co. Ltd.

三号高炉	吨铁 消耗量/ kg	碱含量/ %	吨铁 碱负荷/ kg	碱占 比/%	
进炉物料	烧结矿	1 102.66	0.24	2.62	48.52
	球团矿	588.28	0.70	1.55	28.70
	煤燃料	502.12	1.70	1.23	22.78
	总计	2 193.06	2.64	5.4	100
出炉物料	炉渣	380	0.79	3.00	86.87
	煤气灰	24	1.84	0.44	12.78
	粉尘	2	0.61	0.01	0.35
	总计	406	3.24	3.46	100
排碱率/%		64.17			

高炉炼铁配矿使用。

本文所采用的钙化碱浸-偏钒酸铵沉钒方法在对提钒尾渣脱碱的同时能够回收钒,得到的 V_2O_5 纯度为 97.65%,后期产业化可以考虑提高 V_2O_5 纯度,以适应市场需求;终渣中 Fe_2O_3 含量达到 30.10%, Na_2O 含量 0.48%,完全满足高炉炼铁配矿要求。

[参考文献]

[1] 瞿金为,张延安,牛丽萍,等.转炉钒渣的综合利用技术进展[J].钢铁钒钛,2020,41(5):1-7.
QU Jinwei, ZHANG Tingan, NIU Liping, et al. Technology progress in comprehensive utilization of converter vanadium slag [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(5): 1-7.

[2] 瞿金为,张延安,牛丽萍,等.钒铬还原渣综合利用技术进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):79-83.
QU Jinwei, ZHANG Tingan, NIU Liping, et al. Technology progress in comprehensive utilization of vanadium-chromium reducing slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1): 79-83.

[3] 彭科波,高利坤,饶兵,等.钒资源现状及有机磷类萃取剂萃钒的研究进展[J].工程科学学报,2021,43(5):603-611.
PENG Kebo, GAO Likun, RAO Bing, et al. Current status of vanadium resources and research progress on vanadium extraction with organic phosphorus extractants [J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(5): 603-611.

[4] 朱福兴,焦钰,李亮,等.攀西钒钛磁铁矿的选矿技术现状及发展趋势[J].矿冶,2021,30(4):26-40.
ZHU Fuxing, JIAO Yu, LI Liang, et al. The status and trends of mineral processing technology for vanadic titanomagnetite in Pan-xi area [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(4): 26-40.

[5] 李昆鹏.提钒尾渣资源再利用工艺探讨[J].铁合金,2021,52(2):35-37.
LI Kunpeng. Discussion on reutilization process of vanadium recovery tailings [J]. Ferro Alloys, 2021, 52(2): 35-37.

[6] QIEJ M, GAO J J, ZHANG Y Y, et al. Smelting reduction characteristics and mechanism of vanadium-titanium magnetite carbon-bearing pellet [J]. Transactions of the Indian Institute Metals, 2021, 74: 341-353.

[7] LI L, JIANG T, CHEN B J, et al. Integrated utilization of vanadium-titanium magnetite tailings for synthesis of lightweight foamed ceramics: effect of chemical composition on the properties and phase evolution [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8: 646-657.

[8] SUI Y L, GUO Y F, YAKOVLEVICH T A, et al. Reduction roasting-magnetic separation of vanadium tailings in presence of sodium sulfate and its mechanisms [J]. Rare Metals, 2016, 35(12): 954-960.

[9] WU E H, YANG S L, HUANG P. Experimental studies on enriching vanadium from vanadium tailings carbon containing pellets by EAF melting [J]. Advanced Materials and Process Technology, 2012, 217: 776-779.

[10] YANG H F, JING L L, ZHANG B G. Recovery of iron from vanadium tailings with coal based direct reduction followed by magnetic separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 1405-1411.

[11] 李初,池丕华,张春生,等.还原钠化焙烧-磁选提取钒钛磁铁矿中钒、铁工艺研究[J].黄金,2021,42(11):73-76.
LI Ren, CHI Pihua, ZHANG Chunsheng, et al. Recovery of vanadium and iron from vanadium titanium magnetite by reduction sodium-modified roasting-magnetic separation [J]. Gold, 2021, 42(11): 73-76.

[12] 葛怀文,魏昶,樊刚,等.提钒尾渣加压酸浸取钒新工艺探索实验[J].山西冶金,2008(6):17-19.
GE Huawen, WEI Chang, FAN Gang, et al. Pathbreaking experimentation study of a new leaching technology of extracted vanadium residue by acid leaching under oxygen pressure [J]. ShanXi Metallurgy, 2008(6): 17-19.

[13] 汪其,姜茂发,王猛,等.提钒尾渣中钒铬的浸出与萃取[J].有色金属(冶炼部分),2016(9):13-16.
WANG Qi, JIANG Maofa, WANG Meng, et al. Leaching and extraction of vanadium and chromium from vanadium tailings [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(9): 13-16.

[14] 王录锋,方民宪.提钒尾渣还原渣磁选试验研究[J].中国科技研究,2013(20):78-79.
WANG Lufeng, FANG Minxian. Experimental research on magnetic separation of the vanadium slag tailings reduction [J]. China Venture Capital, 2013(20): 78-79.

[15] 郭锐,周密,谢华清,等.花生壳还原提钒尾渣制备铬铁合金的试验研究[J].烧结球团,2022,47(6):116-122.

- GUO Rui, ZHOU Mi, XIE Huanqing, et al. Experimental research on preparation of ferrochrome by reducing vanadium tailings with peanut shell[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2022, 47(6): 116 - 122.
- [16] 杨绍利, 马兰, 吴恩辉, 等. 从提钒尾渣中回收铁、钒、铬和镓的方法: CN101838743 A[P]. 2010-09-22.
- YANG Shaoli, MA Lan, WU Enhui, et al. A method for recovering iron, vanadium, chromium and gallium from vanadium tailings; CN101838743 A[P]. 2010-09-22.
- [17] 杨绍利, 马兰, 刘金凤, 等. 利用攀西钒资源研究开发钒功能材料展望[J]. *钢铁钒钛*, 2016, 37(2): 84 - 91.
- YANG Shaoli, MA Lan, LIU Jinfeng, et al. Prospect of researching and developing vanadium functional materials using vanadium resources in panxi area [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2016, 37(2): 84 - 91.
- [18] 郝建璋, 刘安强, 马明龙. 提钒尾渣远红外涂料性能研究[J]. *涂料工业*, 2009, 39(9): 13 - 15.
- HAO Jianzhang, LIU Anqiang, MA Minglong. Research of vanadium tailings based far-infrared radiation coatings [J]. *Paint& Coatings Industry*, 2009, 39(9): 13 - 15.
- [19] 李亮. 利用提钒尾渣制备烧结厂场砖实验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 1970 - 1978.
- LI Liang. Experimental study about preparation of sintered square brick by using vanadium tailings [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(6): 1970 - 1978.
- [20] WANG Y G, WU H Y, DRAVID V P. Lamellar structure and twist boundary of NaV_2O_5 grown by flux method [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 1725 - 1729.
- [21] OHASHI H, OSAWA T, SATO A. NaVS_2O_6 [J]. *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry*, 1994, 50(11): 1652 - 1655.
- [22] FERDOV S. M. Hydrothermal synthesis and structural characterization of nano sized pyroxene-type NaVS_2O_6 [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 11546 - 11549.
- [23] QU J W, ZHANG T A, NIU L P, et al. A novel technology to prepare sodium vanadate from V - Cr-bearing reducing slag [J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2021, 62: 1 - 9.
- [24] 何著, 张树人, 周晓华, 等. $\beta\text{-CaSiO}_3$ 晶体的电子结构及光学性质[J]. *材料导报*, 2011, 25(2): 1 - 3.
- HE Ming, ZHANG Shuren, ZHOU Xiaohua, et al. Study on the electronic structure and optical properties of $\beta\text{-CaSiO}_3$ [J]. *Materials Reports*, 2011, 25(2): 1 - 3.
- [25] POPOVA M N, SUSHKOV A B, GOLUBCHIK S A, et al. Lattice vibrations of $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ [J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1999, 88: 1186 - 1197.
- [26] LI Y W, JI J C, YAO J H, et al. Sodium ion storage performance and mechanism in orthorhombic V_2O_5 single-crystalline nanowires [J]. *Science China-Materials*, 2021, 64: 557 - 570.
- [27] FENG M, WANG S N, DU H, et al. Solubility investigations in the $\text{NaOH-Na}_3\text{VO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at (40 and 80) degrees C [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 409: 119 - 123.
- [28] 蒋涛, 潘晓林, 张佰永, 等. 草酸盐对水合铝硅酸钠析出行为的影响[J]. *材料与冶金学报*, 2017, 16(3): 177 - 180, 190.
- JIANG Tao, PAN Xiaolin, ZHANG Baiyong, et al. Effect of oxalate on precipitation behavior of sodium aluminosilicate hydrate [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2017, 16(3): 177 - 180, 190.
- [29] 高峰, 颜文斌, 李佑稷, 等. 偏钒酸铵的制备及沉钒动力学[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(9): 1423 - 1427.
- GAO Feng, YAN Wenbing, LI Youji, et al. Preparation of ammonium metavanadate and kinetic process of vanadium precipitation [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(9): 1423 - 1427.
- [30] 李兰杰, 赵备备, 王海旭, 等. 提钒尾渣高效脱碱及配矿炼铁工艺[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(1): 138 - 143.
- LI Lanjie, ZHAO Beibei, WANG Haixu, et al. The process of high efficiency dealkalization and ore blending in ironmaking of the extracted vanadium residue [J]. *The Chinese Journal Process Engineering*, 2017, 17(1): 138 - 143.

Study on calcified alkaline leaching of vanadium extracton tailings from vanadium titanium-magnetite metallurgy

QU Jinwei^{1,2,3}, WENG Xiaoying¹, LI Gaoshuai¹, HU Yuefang¹, MA Na¹, DOU Zhihe²

(1. Guangxi Key Laboratory of Calcium Carbonate Resources Comprehensive Utilization, Hezhou University, Hezhou 542899, China;

2. Key Laboratory for Ecological Utilization of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In view of the problems such as large storage of vanadium extracted tailings, low utilization of valuable components and great harm to the environment, the process of calcification alkaline leaching under normal pressure was adopted to remove the alkali and extract the valuable metal vanadium. The reaction mechanism was studied and

the effects of leaching temperature, alkali concentration, calcium oxide addition and liquid-solid ratio on the leaching rate of sodium and vanadium were investigated through single factor experiments. The results showed that the leaching rate of vanadium and sodium reached 82.25% and 85.36% respectively after 60 min leaching under the optimum conditions of 160 °C leaching temperature, 100 g·L⁻¹ alkali concentration, 15% CaO addition and 8:1 liquid-solid ratio. At the same time, the vanadium precipitation method with ammonium metavanadate was also used to obtain V₂O₅ products with purity greater than 97%. The analysis of final slag shows that the content of Na₂O is less than 0.5%, and combined with the alkali metal balance data of chengsteel blast furnace, it can be used in blast furnace ironmaking and ore blending.

Key words: vanadium extraction tailings; calcification alkaline leaching; precipitation of vanadium by ammonium metavanadate; V₂O₅; ironmaking and ore blending

稀土热障辐射涂料已实现产业化

日前,内蒙古科技厅信息显示,包头稀土高新区一科研团队在新型耐火材料制备上获得重大突破。据介绍,这种新材料的诞生可为我国工业窑炉的节能降耗提供更好选择。

据内蒙古科技大学兼职教授和硕士研究生导师郝先库介绍,工业窑炉是我国耗能大户,约占全国总能耗的25%,与发达国家的工业窑炉相比,平均热效率要低20%左右,浪费的能源相当于2亿吨标准煤,巨大的能源浪费,严重制约着高温窑炉行业的健康发展。

众所周知,基尔霍夫定律揭示出材料的吸热率与发射率相等,当物体表面的发射率提高后,吸收热量的能力也相应提高。斯蒂芬-玻尔兹曼定律进一步阐述了物质发射率对于吸放热能力的影响,提高物体的发射率,可强化辐射传热能力。如物体表面发射率为0.7,采用高辐射覆层节能技术后,表面发射率提高至0.9以上,理论上可提高传热量20%以上。

“综上所述,在高温环境中,提高物质的发射率可大幅增加物质的吸放热能力,随之缩短被加热对象的受热时间,实现节能增产增效。”郝先库说。

根据以上理论,包头稀土研究院与安德稀耐新材料有限公司(以下简称安德稀耐)成立联合实验室,集中研发稀土热障辐射涂料,通过添加氧化镧铈等高熵元素,增加耐火材料的熵值,提高耐火材料的热稳定性和机械性能。目前,研发团队已完成稀土热障辐射涂料产品的实验室开发、中试生产和产品试用。

“稀土热障辐射涂料的红外法向全发射率大于0.95,常温下导热系数小于等于0.5 W/m·K,涂覆于炉体内壁,可改善炉内温度场强及均匀性、提高反应效率。”安德稀耐技术负责人谌礼兵说,由于具有较高的发射率及较低的导热系数,因此炉膛内部热辐射能力增强,促进被加热工件的辐射热吸收,减少热量通过炉壁及烟气的散失,进一步降低燃气用量,实现窑炉的节能降耗。

作为稀土热障辐射涂料的中试生产线之一,包头稀土高新区企业利晨科技对其1#窑内预热段及烧成段砖衬喷涂热障辐射材料。经过近5个月的生产报表统计分析,项目实施前产品电力单耗为1.94 kWh/kg,项目实施后节电量0.32 kWh/kg,预计年度节电约32万kWh。

安德稀耐董事长、总经理王计平表示,近期稀土热障辐射涂料等相关产品已获得12项发明专利授权,并在西林建龙、磐石建龙、金蒙稀土、威丰磁材等10余家企业的热风炉、隧道窑、辊道窑应用,综合节能率均在10%以上。且依托该材料,安德稀耐已开始建设年产12万吨镧铈应用稀土新材料转化基地,完全达产,预计年销售亿元以上。

(资料来源:中国有色金属报)