

引文格式: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.

ZHANG Lin, ZHANG Tao, FU Nianxin, et al. Thermodynamic evaluation on calcified roasting of vanadium slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 142-148.

钒渣钙化焙烧热分析及物相转变机理分析

张林¹, 张涛¹, 付念新², 林银河³, 李京伟⁴

(1. 攀钢集团西昌钒制品科技有限公司, 四川 西昌 615000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;
3. 长江师范学院 化学与化工学院, 重庆 408000; 4. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

[摘要] 针对目前钒渣钙化焙烧尚未有系统热分析的问题, 本文在钒渣焙烧过程热力学分析的基础上, 对钒渣(掺入 CaCO_3)、钒渣(掺入 CaO)焙烧进行了热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC), 并对焙烧过程中可能发生的各种物相转变机理进行了分析, 得到以下主要结论。钒渣钙化焙烧过程中, 在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内生成偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙的反应是可行的; 钒渣钙化焙烧过程主要由四个相互衔接或者重叠的反应阶段组成, 即金属 Fe 氧化阶段, 铁橄榄石氧化、分解阶段, 尖晶石氧化分解和钒酸盐形成阶段, 硅钙反应和辉石分解阶段; 焙烧过程物相转变的控制温度为: $350\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内金属铁氧化生成, $500\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内铁橄榄石氧化和分解, $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内尖晶石氧化分解且生成钒酸盐, 硅钙反应和辉石分解温度一般在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。本研究结果可为生产现场温度控制提供理论支撑。

[关键词] 钒渣; 钙化焙烧; 热力学分析; 热重(TG)分析; (DSC)分析; 相变

[中图分类号] TF534 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0142-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.016

钒因其优异的性能被广泛应用于钢铁、有色、能源、化工、建材、环保和核工业等领域^[1-3], 产品钒主要从钒钛磁铁矿、页岩和废催化剂等矿物材料及工业废弃物中提取^[4-8], 目前提钒工艺主要有钠化焙烧和钙化焙烧两种^[9-11]。钠化焙烧工艺较为成熟, 但焙烧过程放出氯气和二氧化硫等有毒气体, 会对环境造成不可逆的破坏, 且提钒尾渣中含有 Na、Cr, 综合回收利用能力较弱^[10, 12]。钙化焙烧工艺具有生产成本低、钙化提钒尾渣中不含有 Na 等优点^[13]。尹丹凤等^[14]以攀钢集团钒渣为原料进行了钙化焙烧研究, 发现钒渣先氧化分解, 并在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 与碳酸钙

直接作用生成钙的钒酸盐; 熊开伟^[15]对比分析了影响钒渣焙烧的影响因素、反应热力学及动力学条件; 史志新^[16]研究了钒渣钠化焙烧过程, 铁橄榄石先氧化分解, 然后相变成钛辉石相和钠长石相, 最后形成含有钠长石相和硅酸钠相的包裹体; 李晓军^[17]提出了钒渣钙化焙烧过程的三个反应阶段: 橄榄石相的氧化分解, 尖晶石分解氧化, 钒酸钙的形成及辉石分解。现有文献对钒渣钙化焙烧工艺条件的影响、焙烧过程物相转化行为进行了研究, 而在反应热力学及热分析方面尚未进行深入、系统研究。

本文在钒渣焙烧过程热力学分析的基础上, 对钒渣(掺入 CaCO_3)、钒渣(掺入 CaO)焙烧进行了热重(TG)和差示扫描量热分析(DSC)分析, 并对焙烧过程中可能发生的各种物相转变机理进行了分析, 以期能够了解焙烧过程物相转变的具体温度范围, 为生产现场参数控制提供理论支撑。

1 钒酸钙生成热力学分析

由 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 二元相图可知, V_2O_5 与 CaO 可形

[收稿日期] 2024-01-03

[第一作者] 张林(1980—), 男, 四川攀枝花人, 高级工程师, 主要从事钒冶金方面的工作。

[通信作者] 林银河(1980—), 男, 高级工程师, 主要从事钒钛冶金及固废资源综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(U1960101); 凉山州重点研发计划(23ZDYF0156, 23ZDYF0173); 西昌市科技项目(JSYJ-2023-16)。

成多种不同价态的钒酸盐,其中最主要是正钒酸钙($\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$)、偏钒酸钙(CaV_2O_6)和焦钒酸钙($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$)。碳酸钙作为钙化焙烧的原料,必然会对钒渣高温氧化过程中产物的变化产生影响,根据文献可知^[14],钒铁尖晶石(FeV_2O_4)与碳酸钙之间主要发生式(1)~(3)所示的反应。

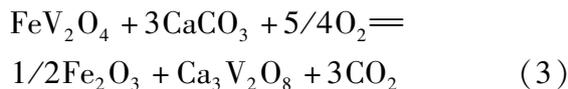
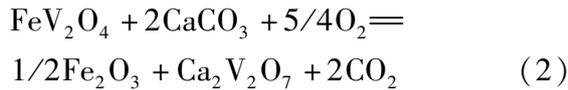
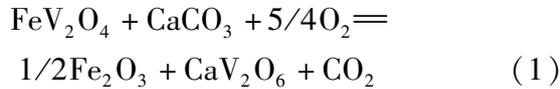


图1为反应式(1)~(3)对应的吉布斯自由能随温度的变化曲线。由图可知,三个化学反应的吉布斯自由能均随着温度的升高而增大,在0~800 K范围内,三个反应的吉布斯自由能均为负值,这表明, CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 在此温度下都可以生成。从标准吉布斯自由能越小,该反应越容易实现的原理进行分析, $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 较 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 容易生成, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 较 CaV_2O_6 容易生成,由此推断钒铁尖晶石与碳酸钙发生反应时,率先生成 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 物相。根据文献报道^[15],钒渣的氧化焙烧通常不是钒铁尖晶石(FeV_2O_4)与碳酸钙直接反应,而是 FeV_2O_4 首先氧化分解,转变成高价的钒氧化物,如二氧化钒和五氧化二钒,然后高价的钒氧化物与碳酸钙反应。为了证实这一过程,本文研究了五氧化二钒与碳酸钙的反应热力学过程,该过程主要包含式(4)~(6)所示的3个反应。

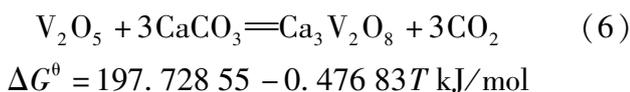
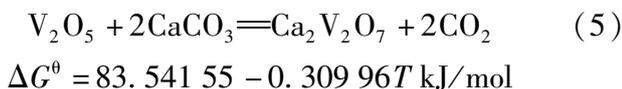
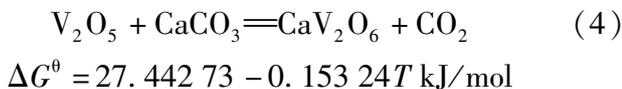


图2为反应式(4)~(6)对应的吉布斯自由能随温度的变化规律,由图可知,生成 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的反应吉布斯自由能随温度的升高而减小,但是三者吉布斯自由能变化量不同,随着温度增加,相比 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 优先生成。

由以上热力学结果表明,五氧化二钒与碳酸钙生成 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CaV_2O_6 的反应是可以自发进行的。但是在实际钒渣钙化反应中,焙烧温度、反

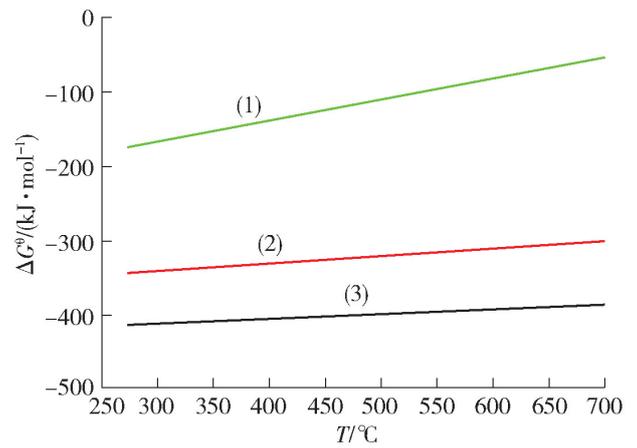


图1 反应(1)~(3) ΔG^θ 与温度的关系

Fig. 1 The reaction relationship between ΔG^θ and temperature in (1)~(3)

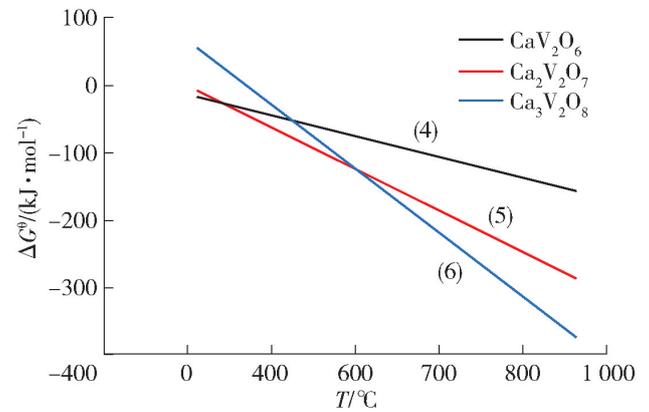


图2 反应(4)~(6) ΔG^θ 与温度的关系

Fig. 2 The reaction relationship between ΔG^θ and temperature in (4)~(6)

应时间等工艺条件和动力学因素都会对金属铁、铁橄榄石、尖晶石的氧化分解以及钒酸盐的形成产生很大影响,本文侧重采用TG和DSC两种手段对钒渣氧化焙烧反应进行综合分析。

2 热分析原料及试验仪器

钒渣钙化焙烧是一个随着温度升高而不断变化的过程,不同的焙烧温度下反应产物也会不同,因此要掌握钒渣的动态转变规律需要采用热分析方法。本文采用同步热分析的方法对实验数据进行分析,在每次的测量中,可以同时得到该样品同步的热重和差热信息。

2.1 钒渣焙烧过程热分析条件

实验所采用的钒渣来自攀西某企业,表1为钒渣掺入 CaCO_3 后配制样品(原料1)的成分表。

表2为钒渣掺入 CaO (以避免 CaCO_3 高温热分

表 1 钒渣掺入 CaCO_3 后配制样品成分Table 1 The components of vanadium slag doped CaCO_3

| 成分 | V_2O_5 | TFe | SiO_2 | CaO | MnO | Cr_2O_3 | MFe | TiO_2 | P |
|----|------------------------|-------|----------------|------|------|-------------------------|-------|----------------|------|
| 含量 | 17.70 | 32.00 | 13.44 | 1.74 | 8.24 | 1.62 | 17.32 | 11.90 | 0.06 |

表 2 钒渣掺入 CaO 后配制样品成分

Table 2 The components of the vanadium slag doped CaO

| 成分 | V_2O_5 | Fe_2O_3 | SiO_2 | CaO | Al_2O_3 | MgO | MnO | TiO_2 | Cr_2O_3 |
|----|------------------------|-------------------------|----------------|------|-------------------------|------|------|----------------|-------------------------|
| 含量 | 13.74 | 35.42 | 13.69 | 9.42 | 3.09 | 2.23 | 7.16 | 13.83 | 0.66 |

解对热分析曲线走向的影响)后配制样品(原料 2)的成分表。

2.2 试验分析设备

1) 多晶 X 射线衍射仪(XRD), 型号为 X'Pert Pro, 荷兰帕纳科公司。

2) 同步热分析仪(DSC/DTA), 型号为 NETZSCH STA449 F3, 德国耐驰。

2.3 焙烧参数

焙烧在空气气氛中进行, 气体流速为 40 mL/min; 升温速度为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间为室温 ~ 960 $^\circ\text{C}$ 。

3 钙化焙烧过程热分析结果

3.1 热分析实验 I

试样采用原料 1, 与空气接触相对不充足(坩埚加盖)。

3.1.1 热重分析

图 3 为实验 I 的热重分析曲线, 100 $^\circ\text{C}$ 以下显示一个增重, 此低温条件下不应该是氧化反应产生的, 而是通气气流引起的, 也视为表观增重。100 ~ 300 $^\circ\text{C}$ 范围内, 随温度提高, 样品略有增重, 但不明显, 说明氧化反应在 300 $^\circ\text{C}$ 以下还没有完全开始。从 350 $^\circ\text{C}$ 开始表现出失重, 表明铁橄榄石和尖晶石开始氧化、分解, 随着温度的提高, 氧化、分解速度越来越快, 同时失重曲线逐渐加快, 550 ~ 740 $^\circ\text{C}$ 范围内失重最大, 失重率约为 3.89%。此过程主要是由于钒渣中掺入的 CaCO_3 与尖晶石发生氧化、分解的 V_2O_5 发生反应, 释放出二氧化碳导致失重。纯 CaCO_3 分解温度通常为 825 $^\circ\text{C}$, 本实验主要失重温度远低于这个温度, 这说明在实际的钒渣焙烧体系中, 因金属铁形成的氧化物和尖晶石氧化分解形成的低熔点固溶体, 促进了 CaCO_3 在较低温度下与钒氧化物发生反应(伴随其分解失重), 开始生成钒酸盐。

当温度到 750 $^\circ\text{C}$ 时, 失重出现拐点, 试样重量基本维持不变, 直到 850 $^\circ\text{C}$, 这表明在此阶段氧化反应进行的较为强烈, 大量的尖晶石氧化、分解成 V_2O_5 参与钒酸盐的生成反应, 氧化增重与 CO_2 释放的失重相互抵消的结果。850 $^\circ\text{C}$ 后热重曲线下行, 实验结束。

3.1.2 DSC 分析

由图 3 可知, 焙烧过程中 DSC 曲线也呈现了一定的变化规律。从 300 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 总的趋势是放热, 符合金属铁氧化反应的放热特征, 725 $^\circ\text{C}$ 左右有明显的吸热峰, 说明此阶段铁橄榄石和尖晶石的氧化分解反应同步开始, 生成的 V_2O_5 与 CaCO_3 分解产物发生钒酸盐的生成反应。随后在 770 $^\circ\text{C}$ 附近又出现一个较为明显的放热峰, 此阶段尖晶石高温反应较为强烈。在 825 $^\circ\text{C}$ 左右, 有一个较小的吸热峰, 这表明大量生成的钒酸盐开始出现熔化现象。在随后的 830 $^\circ\text{C}$ 到 960 $^\circ\text{C}$ 温度范围内, DSC 曲线先后出现几次轻微的波动, 这也表明因温度较高, 出现新生成的钒酸盐在较高温度下发生熔化现象。此外, 在 588 $^\circ\text{C}$ 出现一个小的吸热峰, 这有可能是氧化反应形成的 V_2O_5 与某种成分形成低熔点物质熔化所致, 其机理有待进一步研究。在 680 $^\circ\text{C}$ 左右, DSC 曲线出现一个小拐点, 这与 V_2O_5 的熔化温度非常接近, 可以推断是尖晶石氧化、分解生成的 V_2O_5 发生了熔化现象, 产生的吸热效应所致。

3.2 热分析实验 II

试样采用原料 1, 与空气接触相对充分(坩埚敞口)。

由于热分析实验 I 的坩埚加盖原因, 试样与空气的接触可能不充分。为使钒渣能与空气充分接触, 作为对比, 又进行了实验 II。

3.2.1 热重分析

图 4 为热分析实验 II 对应的热重曲线, 由图可知, 100 $^\circ\text{C}$ 以下也出现一个增重。随着温度的升高,

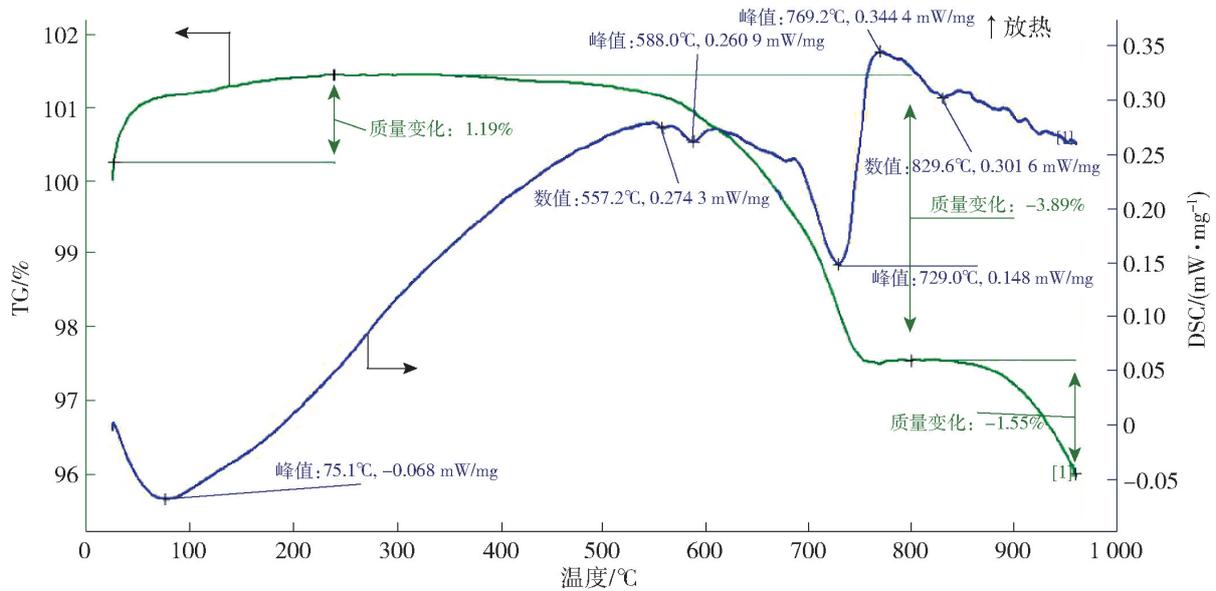


图3 钒渣热分析曲线(实验 I)

Fig. 3 The thermal analysis curve of vanadium slag (experiment I)

样品的质量逐渐增加,开始反应的温度约为 350 °C;当温度升高到 620 °C 时,增重率约为 3.75%,表明铁橄榄石和尖晶石开始氧化、分解,氧化反应产生了增重。随着温度的继续增加,样品的重量呈下降趋势,当温度升至 750 °C 时,整个的失重过程才停止进行,此时对应的失重率约 4.84%。在这个过程中主要是碳酸钙与尖晶石氧化分解生成的五氧化二钒进行反应。在 750 °C 失重停止的温度附近,氧化反应进行的较为强烈,铁橄榄石和尖晶石开始发生大量氧化、分解反应,产生这一现象的原因在于尖晶石氧化增重与碳酸钙分解释放二氧化碳产生的失重相抵消,也就表明 750 °C 下碳酸钙的分解反应基本完成。但是,随着温度的继续升高至 960 °C,样品的重量又

开始缓慢增加,增长率 1.23%,表明氧化反应还在持续进行。当焙烧温度超过 900 °C 之后,大量熔化的钒酸盐与其他物相作用也出现液相,不利于整个氧化反应的进行,也会引起物料结块。

3.2.2 DSC 分析

由图 4 可知,焙烧过程中 DSC 曲线也呈现了一定的变化规律。从室温升至 500 °C 过程中,在 333.3 °C 出现一个放热峰,此阶段主要是 Fe 与铁橄榄石氧化反应过程;随着温度的升高,DSC 曲线呈下行趋势,在 725 °C 出现显著的吸热峰,此阶段铁橄榄石和尖晶石的氧化分解反应同步开始,生成的 V_2O_5 与 $CaCO_3$ 分解产物发生钒酸盐的生成反应。随着温度的继续升高,在 750 °C 出现比较显著的放热峰,表

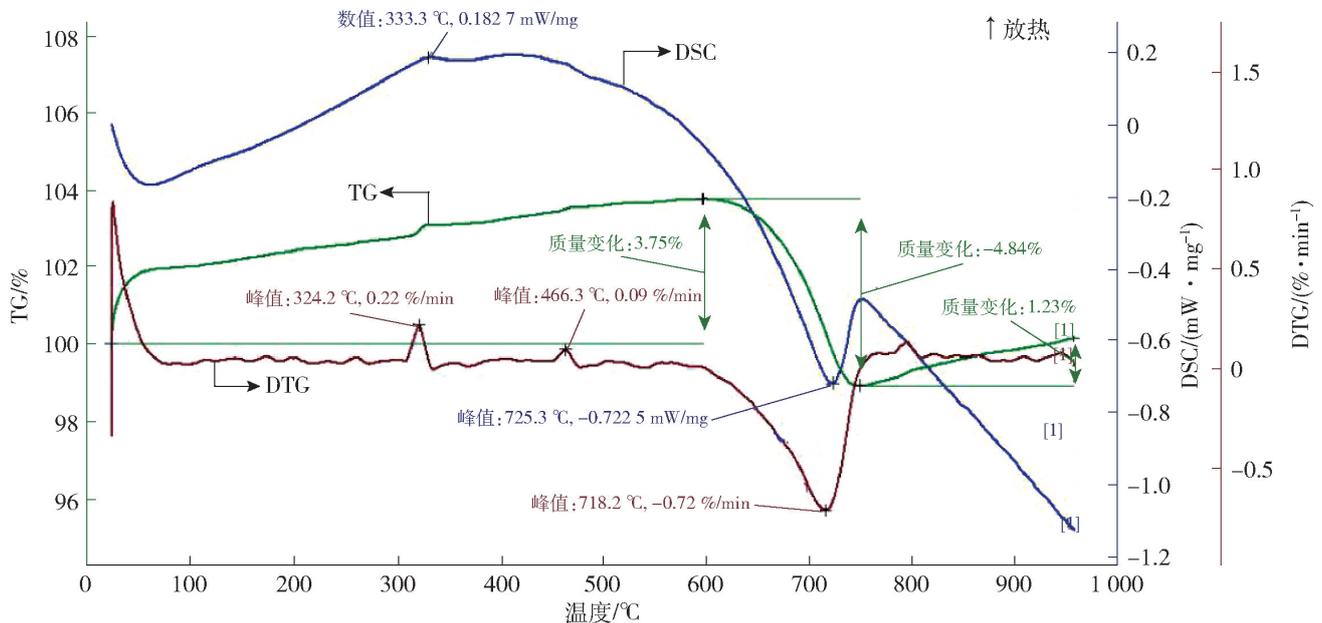


图4 钒渣热分析曲线(实验 II)

Fig. 4 The thermal analysis curve of vanadium slag (experiment II)

明在此温度下氧化反应比较剧烈,对应尖晶石氧化反应较为强烈的阶段。之后随着温度的升高,DSC曲线呈现直线下降。

3.3 热分析实验Ⅲ

由于实验 I 和实验 II 所用钙源均为 CaCO_3 ,其高温分解放出 CO_2 的热量与 V_2O_5 熔化吸热现象存在相互影响,影响热分析曲线对氧化反应发生过程的判断,所以需将钙源换成 CaO ,在坩埚敞口条件下进行实验 III。

3.3.1 热重分析

图 5 为实验 III 样品的热重分析曲线,由图可知,100 °C 以下也显示一个表观增重,此后在 370 °C 之前没有增重。而在 370 ~ 430 °C 区间出现较明显的失重,失重率 1.34%。这一失重现象由于在低温阶段出现,在实验 I 和实验 II 中没有出现过,初步判断不属于钒渣氧化过程涉及到的反应,很有可能是配入的 CaO 试剂中含有少量易挥发杂质引起的。在温度达到 500 °C 左右时,又开始出现失重情况,失重一直持续到 700 °C,失重率为 0.74%。此阶段主要是铁橄榄石和尖晶石开始氧化、分解过程,氧化产生的 V_2O_5 与铁氧化物发生氧化还原反应,而放出 O_2 造成失重现象。在 700 °C 以后,随着温度提高,曲线开始出现逐渐增重,直到 960 °C,增重率为 1.52%,此阶段铁橄榄石和尖晶石开始发生大量氧化、分解反应,钒酸盐在此温度范围内大量生成。

3.3.2 DSC 分析

由图 5 可知,焙烧过程中 DSC 曲线也呈现了一定的变化规律。从室温升至 400 °C 过程中出现明显

的放热峰,此阶段主要是 Fe 与铁橄榄石氧化反应过程。在 412.3 °C 出现明显的吸热峰,这恰好与热重曲线 370 ~ 430 °C 区间失重情况相对应,可能是与加入的 CaO 中含少量易挥发物有关。随后在 580 °C 附近曲线出现一处较明显的上行拐点,表明在此温度下金属铁、铁橄榄石和尖晶石的反应速度加快。在 650 ~ 680 °C 范围曲线出现一个平台,表明尖晶石氧化分解生成的 V_2O_5 发生了熔化现象,产生吸热效应。在 680 °C 以后,随着温度的提高,曲线在 700 °C 时出现了较大的放热峰,对应尖晶石氧化反应较为强烈的阶段。这说明在钙源为 CaO 情况下,与使用 CaCO_3 的情况相比,不需要经过高温分解 CaCO_3 ,当物相中含有 CaO 时,钒酸盐的生成温度在较低温度条件下即开始发生氧化反应。在随后的升温过程中,从 750 °C 到 960 °C 温度范围内,DSC 曲线在 880 °C、908 °C 和 935 °C 先后出现三个吸热峰,再次验证在高温条件下尖晶石氧化、分解生成的 V_2O_5 极易发生熔化现象,产生吸热效应。

4 焙烧过程相变机理

钒渣焙烧是将钒渣与碳酸钙等混合在空气气氛中进行高温反应的过程。钒渣的化学成分比较复杂并且多变,氧化期间涉及多个化学反应,有的反应可能还要叠加进行,产物也很复杂。

根据上述钒渣钙化焙烧过程热力学、热重以及 DSC 数据分析,认为焙烧过程主要包含四个反应阶段。

1) 金属 Fe 氧化阶段。从 350 °C 开始,钒渣中夹

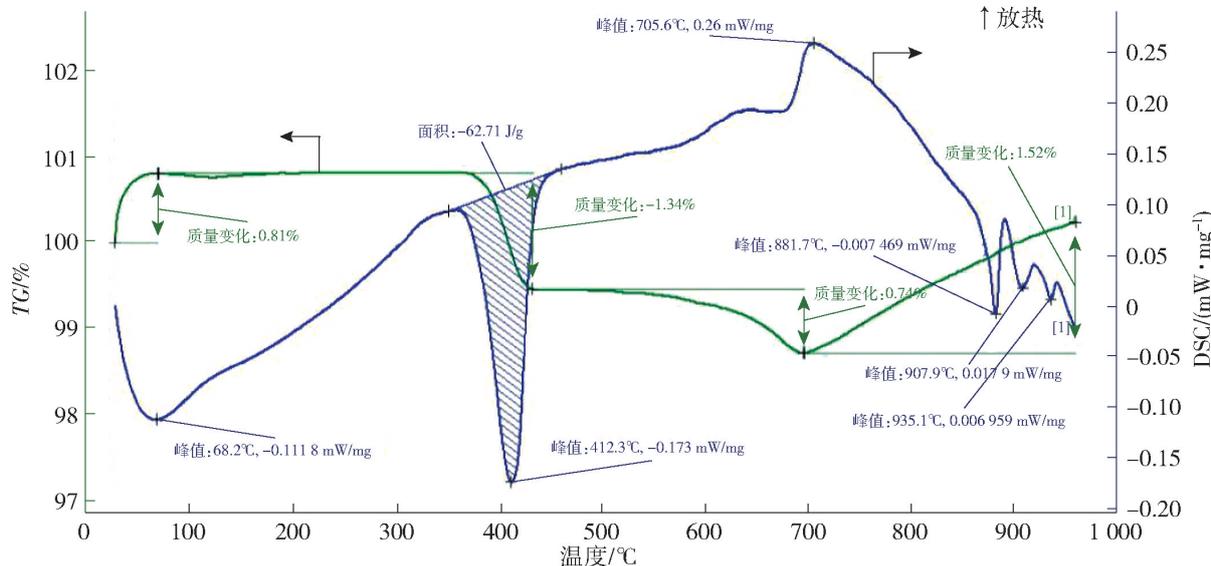


图 5 钒渣热分析曲线(实验 III)

Fig. 5 The thermal analysis curve of vanadium slag(experiment III)

杂的金属铁开始发生氧化反应,一直持续到700℃左右,反应产物为三氧化二铁和氧化亚铁。氧化反应属于放热反应,因此这会对于整个反应体系的温度会产生一定的影响。

2) 铁橄榄石氧化、分解阶段。从500~550℃开始,铁橄榄石发生氧化和分解反应,该阶段一般持续到750℃,分解产物主要为二氧化硅和三氧化二铁。

3) 尖晶石氧化分解和钒酸盐形成阶段。

从500~550℃开始,铁橄榄石发生氧化反应,同时尖晶石的表面会发生氧的化学吸附过程,因此在实际反应过程中,铁橄榄石与 $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ 会存在重叠温度区间。随着温度的升高,整个钒渣体系中 $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ 的氧化速度提高,主要氧化产物为钒氧化物(四氧化二钒和五氧化二钒)和 R_2O_3 (三氧化二铁为基体的含有少量锰离子、铬离子、铝离子和钒离子的固溶体)。

在600~750℃范围,碳酸钙开始与钒氧化物(四氧化二钒和五氧化二钒)反应生成钒酸盐($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CaV_2O_6 ,其中固溶有锰、镁、钛、铁等金属离子)。在这个温度区间内,三氧化二铁或 R_2O_3 还可能与五氧化二钒反应生成正钒酸铁(FeVO_4),生成的正钒酸铁与碳酸钙反应,生成钒酸钙盐,以上反应都会发生温度区间的重叠。

在780~900℃范围内,尖晶石氧化速度加快,在800℃左右,尖晶石结构破坏完全,钒酸盐产物的质量也逐渐增加,当达到900℃时,整个氧化反应温度达到最佳范围。

当焙烧温度超过900℃之后,大量熔化的钒酸盐与其他物相作用也出现液相,不利于整个氧化反应的进行,会引起物料结块。

4) 硅钙反应和辉石分解阶段。当焙烧温度升至900℃之上时,钒渣中的氧化钙在有钒氧化物残存条件下会与硅酸盐发生硅钙反应,生成硅酸钙盐。辉石的氧化分解温度通常在1000℃以上,而本研究采用的温度条件低于1000℃,因此,不会出现辉石分解的现象。

5 结论

针对目前钒渣钙化焙烧未有深入系统的热力学分析及热分析的问题,本文在钒渣焙烧过程热力学分析的基础上,对钒渣(掺入 CaCO_3)、钒渣(掺入 CaO)焙烧样品进行了热重(TG)和差示扫描量热分

析(DSC)分析,并对焙烧过程中可能发生的各种物相转变机理进行了分析,得到以下主要结论。

1) 通过对钒渣钙化焙烧反应过程进行热力学实验和分析,分析结果认为在960℃范围内偏钒酸钙、焦钒酸钙和正钒酸钙的生成反应是可行的。

2) 钒渣钙化焙烧过程主要由四个相互衔接或者重叠的反应阶段组成,即金属Fe氧化阶段,铁橄榄石氧化、分解阶段,尖晶石氧化分解和钒酸盐形成阶段,硅钙反应和辉石分解阶段。

3) 焙烧过程物相转变的控制温度为:350~700℃金属铁氧化生成;500~750℃铁橄榄石氧化和分解;500~900℃尖晶石氧化分解、钒酸盐形成;硅钙反应和辉石分解温度一般在900℃以上。

[参考文献]

- [1] 刘羲,蒲宇文,徐宗源,等. 钙化提钒过程中元素迁移转化行为的研究[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(4): 1-9.
LIU Xi, PU Yuwen, XU Zongyuan, et al. Study on migration and transformation behavior of elements during vanadium extraction by calcification[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(4): 1-9.
- [2] CHEN D, ZHAO H, HU G, et al. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 35-40.
- [3] 王振文,尹飞,邹维,等. 石煤酸浸过程中含钒矿物浸出行为[J]. 有色金属工程, 2023, 13(4): 45-54.
WANG Zhenwen, YIN Fei, ZOU Wei, et al. Leaching behavior of vanadium-bearing minerals during sulfuric acid leaching of stone coal[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(4): 45-54.
- [4] 包申旭,黄慕洋,张一敏,等. 页岩提钒尾渣综合利用现状与展望[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(10): 81-89.
BAO Shenxu, HUANG Muyang, ZHANG Yimin, et al. Status and prospect of comprehensive utilization of vanadium extraction residues from shale[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(10): 81-89.
- [5] 程倩,赵笑益,王望泊,等. 用D201树脂从石煤钒矿酸浸液中提钒[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5): 38-44.
CHENG Qian, ZHAO Xiaoyi, WANG Wangbo, et al. Extraction of vanadium from acid leaching solution of vanadium ore with D201 resin[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(5): 38-44.
- [6] 张立萍,吕灵芝,孔慧,等. 控制萃取平衡时间选择性分离回收FCC废催化剂酸浸液中的钒[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(8): 96-101.
ZHANG Liping, LV Lingling, KONG Hui, et al. Selective separation and recovery of vanadium from waste FCC catalyst by controlled equilibrium time of extraction[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2021, 52(8): 96-101.
- [7] 马致远,刘勇,吕建芳,等. 废石化催化剂碱浸液中钒的分离提取研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 133-138.

- MA Zhiyuan, LIU Yong, LV Jianfang, et al. Separation and extraction of vanadium from alkaline leaching solution of spent petrochemical catalyst[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(6): 133 – 138.
- [8] 刘勇, 刘牡丹, 刘珍珍, 等. 难处理钒矿高效利用技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(1): 37 – 41.
- LIU Yong, LIU Mudan, LIU Zhenzhen, et al. Study on efficient utilization technology for refractory vanadium ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019 (1): 37 – 41.
- [9] GAO F, DU H, WANG S, et al. A comparative study of extracting vanadium from vanadium titano-magnetite ores: calcium salt roasting Vs sodium salt roasting[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023, 44(5): 352 – 364.
- [10] IBRAHIM A H, LYU X, ATIA B M, et al. Phase transformation mechanism of boiler ash roasted with sodium salt for vanadium extraction [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2022, 25(1): 86 – 102.
- [11] 高峰, 华骏, 颜文斌, 等. 石煤清洁焙烧提钒工艺研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(5): 44 – 48.
- GAO Jun, HUA Jun, YAN Wenbin, et al. Clean-roasting technology of extracting vanadium from stone coal[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(5): 44 – 48.
- [12] 堵伟桐, 姜丛翔, 陈卓, 等. 高氯高铁型四氯化钛除钒尾渣焙烧提钒工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(2): 106 – 109.
- DU Weitong, JIANG Congxiang, CHEN Zhuo, et al. Vanadium extraction by roasting from high chlorine and iron titanium tetrachloride tailings after vanadium removal [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(2): 106 – 109.
- [13] PENG H, LI B, SHI W, et al. Efficient recovery of vanadium from high-chromium vanadium slag with calcium-roasting acidic leaching[J]. Minerals, 2022, 12(2): 160.
- [14] 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, 430(4): 91 – 94.
- YIN Danfeng, PENG Yi, SUN Chaohui, et al. Influence factors of calcified roasting and thermal analysis to the process of vanadium slag produced from Pangang [J]. Metal Mineral, 2012, 430(4): 91 – 94.
- [15] 熊开伟. 钒渣单复焙烧影响因素及热动力学研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 5 – 10.
- XIONG Kaiwei. Study on single and cyclic roasting of vanadium slag and analysis of thermodynamics and kinetics[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 5 – 10.
- [16] 史志新. 钒渣钠化焙烧过程中钒尖晶石和铁橄榄石的变化规律表征[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(4): 4 – 8.
- SHI Zhixin. Characterization of variation of vanadium spinel and fayalite during the calcination of vanadium slag[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(4): 4 – 8.
- [17] 李晓军. 钒渣中尖晶石生长规律及钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- LI Xiaojun. Research on spinels growth law and calcination roasting mechanism of vanadium slag [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.

Thermal analysis and phase transition mechanism analysis of calcified roasting of vanadium slag

ZHANG Lin¹, ZHANG Tao¹, FU Nianxin², LIN Yinhe³, LI Jingwei⁴

(1. Pangang Group Vanadium & Titanium Resource Co. Ltd., Xichang 615000, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. School of Chemistry Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408000, China;

4. School of Materials Science and Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In view of the lack of systematic thermodynamic analysis and thermal analysis of calcium roasting of vanadium slag, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetric analysis (DSC) were conducted on the roasting process of vanadium slag mixed with CaCO₃ or CaO. The phase transformation mechanisms during roasting process were analyzed, and the main conclusions were drawn as follows. It is feasible to produce calcium metavanadate, calcium pyrovanadate and calcium orthovanadate in the range of 350 – 960 °C during calcified roasting of vanadium slag. The calcination process of vanadium slag is mainly composed of four reaction stages which are interconnected or overlapping, namely, metal Fe oxidation stage, iron olivine oxidation and decomposition stage, spinel oxidation and decomposition stage of vanadate formation stage, silica-calcium reaction and pyroxene decomposition stage. The control temperature of phase transformation in the roasting process is: the oxidation of metal iron in the range of 350 – 700 °C, the oxidation and decomposition of iron olivine in the range of 500 – 750 °C, the oxidation and decomposition of spinel in the range of 500 – 900 °C and the decomposition temperature of silica-calcium reaction and pyroxene is generally above 900 °C. These results can provide theoretical support for temperature control in production site.

Key words: vanadium slag; calcified roasting; thermodynamics; thermogravimetric analysis; differential scanning calorimeter analysis; phase transformation