

# 锰对钒渣钙化提钒的影响分析

叶露<sup>1,2\*</sup>, 杜光超<sup>1,2</sup>, 李月鹏<sup>3</sup>, 彭毅<sup>1,2</sup>, 刘严<sup>3</sup>

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000; 2. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川攀枝花 617000; 3. 攀钢集团西昌钒制品科技有限公司, 四川西昌 615000)

**摘要:**以 Mn 含量不同的两批钒渣为研究对象, 利用 XRD 和 SEM-EDS 分析方法探究钒渣物相组成和微观结构, 查明不同 Mn 含量钒渣钙化焙烧熟料的物相变化及对钒浸出率的影响。结果表明: 钒渣主要由钒铁尖晶石、铁橄榄石及透辉石物相构成, 在一定范围内, 渣中 V、Mn、Fe 等主要成分的小幅波动不影响钒渣的主要物相组成; 钒渣焙烧熟料均由赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、铁板钛矿  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、硅酸盐  $\text{SiO}_2$  及钒酸盐相组成, 其中, 钒酸盐成分主要为  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  复盐, 钒主要赋存于钒酸盐复盐中, 钒渣中 Mn 含量变化对熟料物相组成未产生明显影响; 在较低钙钒比以及相同焙烧-浸出条件下, Mn 对钙化提钒的焙烧-浸出效果有一定的促进作用, MnO 含量分别为 6.98% 和 8.26% 的钒渣焙烧熟料钒的浸出率分别为 93.66% 和 94.51%。

**关键词:** 钒渣; 锰含量; 钙化提钒; 物相转变; 微观结构

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)06-0038-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Effect of manganese on vanadium extraction by calcification from vanadium slag

Ye Lu<sup>1,2\*</sup>, Du Guangchao<sup>1,2</sup>, Li Yuepeng<sup>3</sup>, Peng Yi<sup>1,2</sup>, Liu Yan<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Pangang Group Xichang Vanadium Products Technology Co., Ltd., Xichang 615000, Sichuan, China)

**Abstract:** In this paper, two batches of vanadium slag with different Mn content were taken as the research object. XRD and SEM-EDS were used to explore the phase composition and microstructure of vanadium slag, and to find out the phase change of calcified roasted clinker with different Mn content and its effect on vanadium leaching rate. The results show that the vanadium slag is mainly composed of vanadium iron spinel, iron olivine and diopside. In a certain range, the small fluctuation of main components such as V, Mn and Fe in the slag does not affect the composition of the main phase of vanadium slag. Both roasting clinkers consist of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , silicate and vanadate. Of these phases, vanadate mainly refers to the double salt of  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , vanadium mainly occurs in this salt. The change of Mn content in vanadium slag has no obvious effect on the clinker phase composition. Mn can promote the roasting-leaching effect of calcified vanadium extraction under the same roasting-leaching conditions and low calcium-vanadium ratio. The leaching rates of vanadium from roasted clinkers with MnO content of 6.98% and 8.26% are 93.66% and 94.51%, respectively.

**Key words:** vanadium slag, manganese content, vanadium extraction by calcification, phase transformation, microstructure

收稿日期: 2022-04-12

作者简介: 叶露, 1988 年出生, 男, 湖北荆门人, 大学本科, 化工工程师, 主要从事钒资源综合利用方面的研究工作, E-mail: yelu-jm@163.com。

## 0 引言

钒是我国重要的战略性金属元素,因其具有硬度高、熔点高、无磁性、有韧性等特点广泛应用于冶金、化工、航空航天等领域<sup>[1-3]</sup>。钒钛磁铁矿经炼铁还原—铁水提钒得到的钒渣是重要的提钒原料<sup>[4-5]</sup>,其产量占全球钒总产量的66%<sup>[6]</sup>。钒渣提钒的方法主要有钠化焙烧-水浸提钒<sup>[7-9]</sup>、钙化焙烧-酸浸提钒<sup>[10-11]</sup>、亚熔盐工艺提钒<sup>[12-13]</sup>等,其中钒渣钙化焙烧-酸浸提钒工艺因对环境友好而越来越受到国内外学者和企业的重视,并趋向成为主流工艺。

很多学者研究了钒渣钙化提钒过程中焙烧工艺参数和浸出工艺参数对钒浸出率的影响,包括焙烧温度、时间,钙盐添加量,浸出温度、时间和pH等,并且总结了最佳焙烧和浸出工艺参数。曹鹏<sup>[14]</sup>对钒渣钙化焙烧过程中焙烧温度、时间等工艺参数对钒浸出率的影响进行了研究,郭双华<sup>[15]</sup>研究了焙烧过程中造球粒径、CaO用量、焙烧温度以及浸出工艺参数对钙化提钒的影响,结果表明合适的焙烧-浸出工艺参数有利于提高钒浸出率。

然而,受高炉生产工艺的影响,钒渣成分的波动性较大,在钙化焙烧过程中表现出焙烧参数匹配性不足,钒转化率波动,进而影响提钒收率,这与钒渣的物相结构变化、钙化焙烧过程中的物相转变规律以及钒酸盐的生成机制和酸溶机制有关。近几年有

不少学者开始研究钙化焙烧-酸浸提钒的反应机理,试图从微观层面弄清钒渣钙化提钒的反应过程,从而更好地支撑钙化提钒工艺的产业化应用。史志新等<sup>[16-17]</sup>从矿物学特征角度研究了钒渣钙化焙烧过程中钒尖晶石的结构和化学变化以及物相的变化特征;王春梅等<sup>[18]</sup>研究了钒渣物相结构及焙烧相变对钒转化率的影响;付念新<sup>[19]</sup>等系统性研究了钒渣焙烧过程物相转变机理,并揭示了不同焙烧温度条件下钒酸盐的存在形式。

在此基础上,笔者进一步探讨了钒渣钙化焙烧过程中物相变化和钒酸盐的生成规律,发现锰参与了钒渣钙化焙烧过程含钒物相的转变,生成的钒酸锰盐也能被酸溶,以此为切入点,进一步分析了含锰物相转变规律以及锰对提钒的影响,这对于钒渣成分变化时焙烧参数的调整方向有理论指导意义。

## 1 试验

### 1.1 原料和仪器

试验所用的两批钒渣均取自某钒厂,主要成分见表1。焙烧试验所用添加剂为石灰石粉,也取自该钒厂,主要化学成分在表1中已列出。

试验所用的主要设备有数字控温马弗炉(MF-1100C-L,安徽贝意克设备有限公司),恒温水浴锅(HH-S4,江苏晶波仪器厂),pH计(PHSJ-3F,上海雷磁仪器厂),X射线衍射仪(Empyrean,荷兰帕纳科公司),场发射扫描电镜(SIGMA500,德国蔡司)。

表1 原料的主要化学成分  
Table 1 Main chemical compositions of raw materials

编号	V	MnO	TFe	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P
钒渣A	7.87	6.98	33.38	11.39	16.69	2.05	3.23	0.061
钒渣B	8.37	8.26	37.38	10.98	14.39	2.01	0.823	0.054
石灰石			0.451			52.00	0.645	

### 1.2 试验方法

对钒渣进行XRD物相和扫描电镜微区分析。定量称取粒度小于0.125 mm钒渣,按特定钙钒比( $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ )将钒渣与石灰石均匀混合,将混和料平铺瓷皿中,放入马弗炉,按如下焙烧制度在常压空气下进行氧化焙烧:先将马弗炉预热至300℃,然后将混合料放入,再按一定升温速度逐渐加热到设定的焙烧温度,然后关闭马弗炉电源,使物料降温到600~700℃,再从炉中取出,空冷至室温。将焙

烧熟料破碎到粒径<0.125 mm,取样后分析V含量,并进行XRD物相分析以及微观形貌观察和能谱微区成分分析。

另取焙烧熟料进行浸出试验,按如下操作方法浸出:称取10 g焙烧熟料放入烧杯,加入250 mL自来水,将烧杯置于恒温水浴锅中,并对浆料进行搅拌,搅拌速度控制在450 r/min左右,然后将pH计电极插入浆料,向浆料中滴加硫酸,使料浆pH值恒定为1.0,浸出30 min后取出进行固液分离,残渣用

500 mL 左右自来水清洗后烘干, 称量残渣重量并取样分析 V 含量, 然后按式(1)计算钒浸出率:

$$\text{钒浸出率} = \left( 1 - \frac{\text{残渣重量} \times \text{残渣TV}}{\text{熟料重量} \times \text{熟料TV}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 钒渣物相分析

从表 1 试验所取两批钒渣的化学成分分析可以看到, 钒渣 A 的 Mn 含量低于钒渣 B, 钒渣 A 与钒渣 B 的 V/Mn 质量比分别为 1.46、1.31。对两批钒渣分别进行了物相分析, 结果如图 1 所示, 两批钒渣的物相组成大致相同, 均由钒铁尖晶石相 (Mn,Fe)(V,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、铁橄榄石相 (Mn,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 及透辉石相 (Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Al<sub>0.2</sub>)Ca(Si<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)O<sub>6</sub> 组成, 这说明钒渣中元

素组分小幅波动时并未改变钒渣的物相构成。

进而对 A、B 两批钒渣元素微观分布进行了表征, 如图 2 ~ 5 所示。

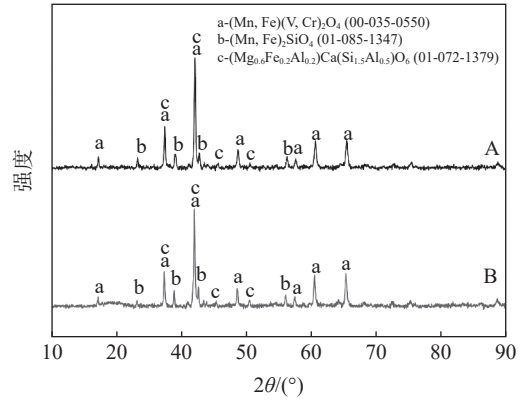


图 1 钒渣 XRD 图谱 (A、B 分别对应表 1 中的样品编号)  
Fig. 1 XRD patterns of vanadium slag (A and B respectively corresponds to the samples in Table 1)

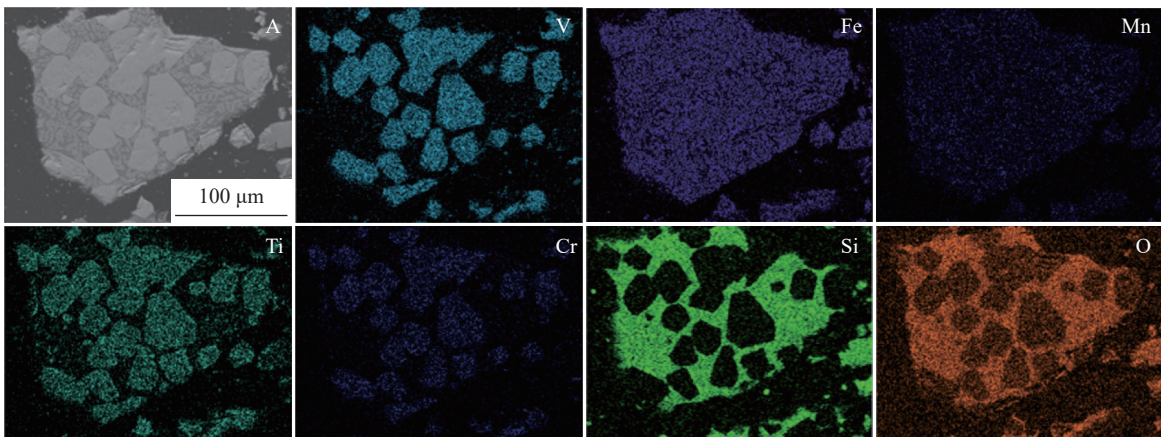


图 2 钒渣 A 的元素微观分布  
Fig. 2 The elemental distribution of vanadium slag A

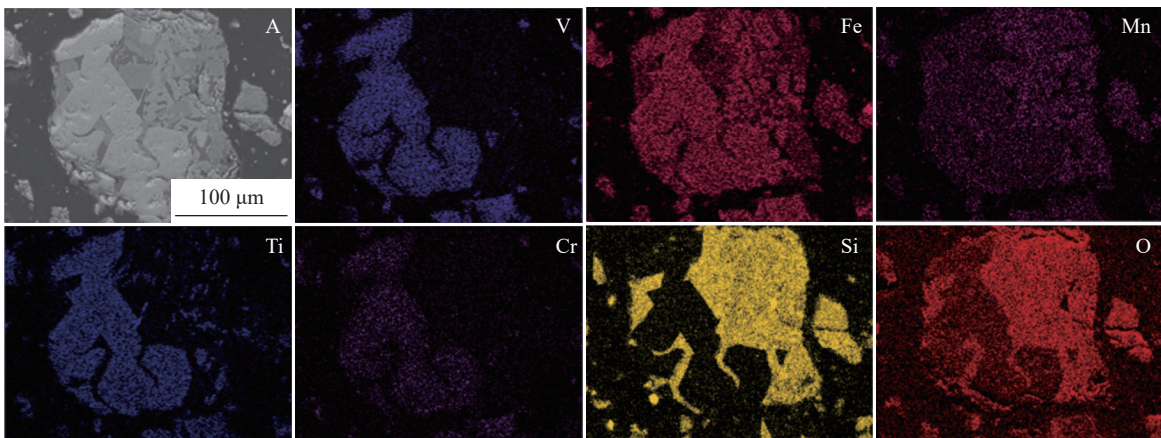


图 3 钒渣 B 的元素微观分布  
Fig. 3 The elemental distribution of vanadium slag B

由图 2、3 可知, 不同 Mn 含量的钒渣形貌及元素微观分布规律基本一致, 尖晶石颗粒处于内部, 其

外层为硅酸盐相包裹 (铁橄榄石、透辉石等), 其中, 铁橄榄石与钒铁尖晶石相邻、透辉石处于最外层。

渣中 V、Ti、Cr 元素的微观分布规律一致, 说明其均主要处于钒铁尖晶石相中; 渣中 Fe、Mn 同时赋存于尖晶石及外层硅酸盐相中; 渣中 Si 元素呈现出与 V、Cr、Ti 互补的微观分布规律, 说明其主要赋存于钒铁尖晶石外层的硅酸盐相中。由渣中主要物相的点成分分析结果可知 (见图 4、5, 表 2、3), 点 1 处的 V 含量远高于点 2、3 处, 即钒铁尖晶石中的 V 含量远高于外层硅酸盐相, 该结果与渣中 V 的面分布规律一致; 此外, A、B 钒渣的钒铁尖晶石物相中, V 与 Mn 的质量比分别为 3.87、3.21, 说明钒渣中 Mn 含量越高, 钒铁尖晶石中 Mn 含量也越高。

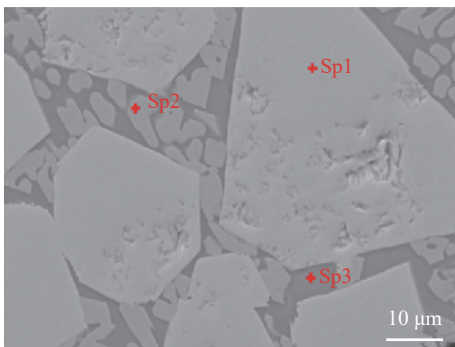


图 4 钒渣 A 的形貌及矿相分布 (红色标记为选定成分分析点)  
Fig. 4 The microstructure and phase distribution of vanadium slag A (the red symbols are selected points for EDS analysis)

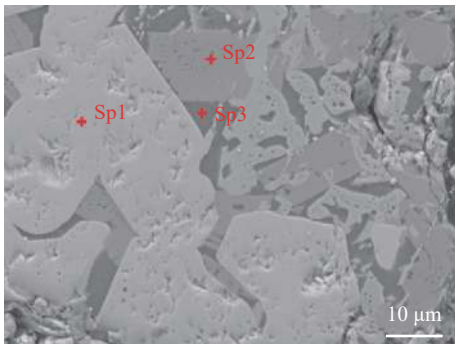


图 5 钒渣 B 的形貌及矿相分布 (红色标记为选定成分分析点)  
Fig. 5 The microstructure and phase distribution of vanadium slag B (the red symbols are selected points for EDS analysis)

表 2 图 3 中选定点的 EDS 成分  
Table 2 The EDS content of selected points in Fig.3 %

位置	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	Mg	Si	Al
Sp1	32.45	5.38	4.33	20.84	9.85	0.09	1.34	0.06	1.84
Sp2	32.96	9.10	0.14	0.56	0.75	0.51	3.50	13.44	0.02
Sp3	9.71	3.41	0.19	0.24	2.27	8.34	0.27	20.67	5.66

表 3 图 5 中选定点的 EDS 成分  
Table 3 The EDS compositions of selected points in Fig.5 %

位置	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	Mg	Si	Al
Sp1	35.67	6.19	3.03	19.85	12.60		0.26	0.03	0.58
Sp2	16.16	10.81		0.24	0.35	8.62	0.74	21.51	0.24
Sp3	2.17	0.96		0.06	0.30	2.92		31.28	6.69

2.2 钒渣焙烧熟料的物相分析

以上述钒渣 A、B 以及表 1 中石灰石为原料, 进行了相同条件下的焙烧实验, 其中, 配料钙钒比 ( $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ ) 为 0.4。

图 6 为钒渣 A、B 焙烧熟料的物相组成, 其中, 熟料主要物相均为赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、铁板钛矿  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、硅酸盐  $\text{SiO}_2$  和钒酸盐相, 且钒酸盐相均为由焦钒酸锰  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  及焦钒酸钙  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  的混合物相 (复盐) 组成, 两批钒渣的焙烧熟料物相组成一致, 这说明在相同钙钒比和焙烧参数条件下, 钒渣中的 Mn 含量差异并未引起焙烧熟料物相组成发生较大变化。由上述钒渣和焙烧熟料的物相组成可以推断出钒渣在焙烧过程物相演变普遍规律如式 (2) ~ (4) 所示。

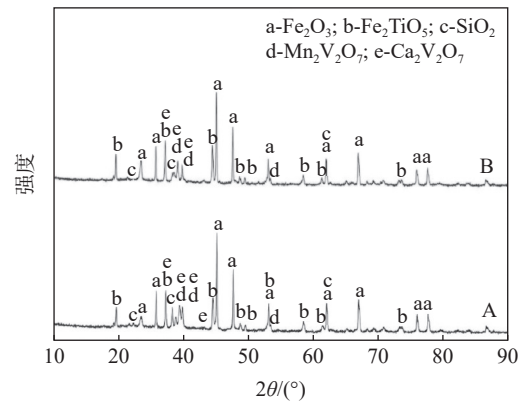
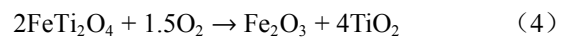
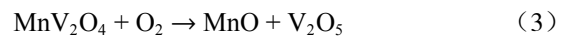
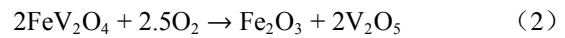
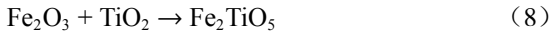
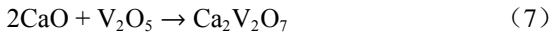
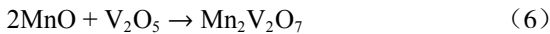
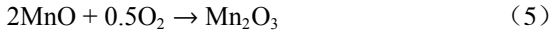


图 6 钒渣焙烧熟料的 XRD 图谱 (A、B 分别对应表 1 中的钒渣编号)

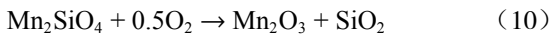
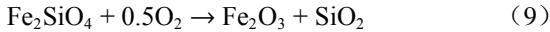
Fig. 6 XRD patterns of the roasted clinclers (A and B respectively corresponds to the samples in Table 1)

尖晶石相通过式 (2) ~ (4) 分别分解为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  及  $\text{TiO}_2$ , 其中一部分  $\text{MnO}$  被进一步氧化为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (见式 (5)), 并与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形成固溶体, 其衍射峰主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在。由尖晶石分解得到  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 分别与  $\text{MnO}$  及外配  $\text{CaO}$  (石灰石分解而得) 化合, 形成  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  及  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  相 (见式 (6) ~ (7))。尖晶石分解得到的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$ , 在上述焙烧条件

下,进一步化合形成  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ (见式(8))。



除钒铁尖晶石外,渣中硅酸盐相,如橄榄石( $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ )在焙烧过程中按式(9)~(10)的方式进行分解,分别得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  及  $\text{SiO}_2$  等。



通过上述过程,最终使钒渣的物相转变为以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  及  $\text{SiO}_2$  等物相组成的焙烧熟料。

为了进一步弄清上述 Mn 含量不同的两批钒渣焙烧熟料中  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  物相的相对含量变化情况,对熟料进行 SEM-EDS 表征。钒渣 A 的焙烧熟料微观形貌及元素分布如图 7 和表 4 所示。

其中,熟料中的钒酸盐为  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  的复盐,即  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  呈共生关系,复盐呈块状、处于多孔结构的熟料外侧边缘,通过统计发现,此时 V、Mn、Ca 的摩尔量分别为 0.688 6、0.302 7 mol 及 0.311 3 mol, Mn、Ca 摩尔量之和与 V 的摩尔量之比接近 1:1,该结果与图 6 一致,说明钒酸盐相基本为焦钒酸盐, Mn、Ca 摩尔比接近 1:1,间接说明  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  的摩尔数之比接近 1。

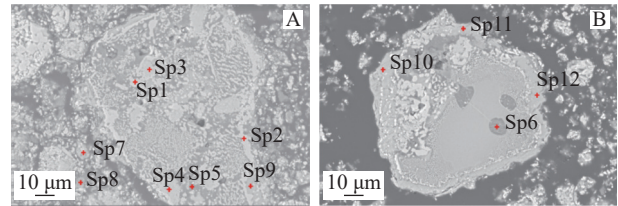


图 7 钒渣 A 的熟料微观形貌(红色标识为选定 EDS 成分分析点)

Fig. 7 The microstructure of vanadium slag A after roasting (the red symbols are selected points for EDS analysis)

表 4 图 7 中选定点 EDS 分析结果  
Table 4 The EDS compositions of selected points in Fig.7

元素	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sp1	4.65	24.27	1.19	0.43	1.66		3.53	0.73		7.53	56.01
Sp2	5.13	23.91	1.27	0.56	0.29		3.93	0.63	0.61	7.64	56.04
Sp3	3.94	24.34	0.80	0.50		0.21	19.92	2.37		4.53	43.38
Sp4	4.76	26.58	1.17	0.50		1.24	19.89	4.54		5.71	35.61
Sp5	7.88	40.81	0.25	1.24	32.26	3.28	0.59	4.97		2.82	5.91
Sp6	8.37	38.28	0.85	5.91	26.49	6.41	2.10	0.20		3.10	7.76
Sp7	7.33	27.52	2.28	3.03	5.31	10.58	0.93	26.50	0.38	11.91	3.65
Sp8	4.57	26.82	6.52	0.38	6.53	10.88	0.72	28.81		12.40	2.37
Sp9	3.38	17.62	2.01		0.77	13.59	0.47	39.29		20.10	2.76
Sp10	3.24	19.55	2.40		0.35	13.27	0.88	38.83		18.82	2.66
Sp11	3.68	12.88	1.94		0.91	13.43	0.31	38.68		18.05	1.72
Sp12	4.67	19.88	2.47		0.41	13.02		38.61		18.60	2.34

钒渣 B 的熟料微观形貌及元素分布如图 8 和表 5 所示,其中,熟料中的钒酸盐主要以不规则块状结构分布于钒渣颗粒外侧边缘,同时,统计结果发现,钒酸盐复盐中的 V、Mn、Ca 的摩尔数分别为 0.738 6、0.330 0 mol 和 0.377 4 mol, Mn、Ca 摩尔比接近 1,说明此时熟料中  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  的摩尔数之比也接近 1。

需要说明的是,从上述分析结果来看,焙烧熟料中除钒酸盐复盐外,铁板钛矿  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相的钒含量同样处于较高水平,其次,在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  相中也赋存了少量的钒。

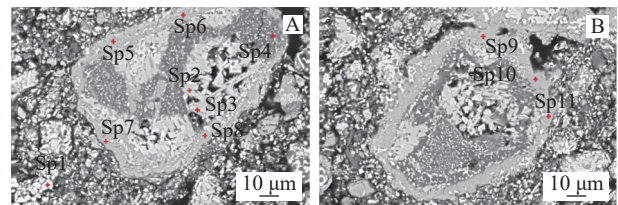


图 8 钒渣 B 的熟料微观形貌(红色标识为选定 EDS 成分分析点)

Fig. 8 The microstructure of vanadium slag B after roasting (the red symbols are selected points for EDS analysis)

综上,两批钒渣以钙钒比 ( $m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$ ) 为 0.4 的配料条件下焙烧得到的钙化焙烧熟料中,钒主

要赋存于钒酸盐复盐相中, 复盐由  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  及  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  构成,  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  的摩尔数之比均接近 1 : 1, 而对于不同钒渣 (Mn 含量不同) 相同

焙烧条件下得到的熟料, 钒酸盐的相对含量不具有可比性, 所以可以判断钒渣中 Mn 含量并未对钒酸盐相的组成产生明显影响。

表 5 图 8 中选定点 EDS 分析结果  
Table 5 The EDS compositions of selected points in Fig.8

元素	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sp1	5.60	25.67				0.15	1.16	0.84	0.25	1.46	64.86
Sp2	4.62	27.52	0.46	0.85		0.17	20.31	2.17	2.95	3.71	37.24
Sp3	3.88	28.24	0.50	1.00		0.23	20.45	1.73	2.91	3.68	37.37
Sp4	8.16	40.37		4.67	29.12	4.30	0.58	3.76		2.04	5.97
Sp5	5.19	16.91	0.76		0.45	15.36	0.48	38.95		18.61	3.28
Sp6	4.21	15.08	0.67		0.51	14.11	0.34	36.31		17.78	1.55
Sp7	4.18	20.58	0.82		0.33	14.76	0.91	37.33		18.35	2.74
Sp8	4.28	20.67	0.85		0.66	15.13	0.94	37.20		17.82	2.46
Sp9	3.29	19.52	0.73		0.17	15.64	1.04	38.40		18.59	2.62
Sp10	4.41	20.62	0.87		0.21	15.58	0.40	37.92		17.87	2.11
Sp11	5.00	21.07	0.78		0.22	15.09	0.45	37.56		18.04	1.77

### 2.3 钒渣焙烧熟料的浸出试验

在上述微观表征及分析的基础上, 对钒渣 A、B 在相同焙烧条件下得到的熟料以相同条件开展浸出试验, 其中, 焙烧配料钙钒比为 0.4、焙烧温度 880 °C、焙烧时间 90 min, 浸出过程控制液固比为 25 : 1、浸出 pH 为 1.0、浸出时间 30 min、浸出温度为室温, 考察不同 Mn 含量的钒渣在相同焙烧-浸出条件下的差异。试验结果表明, 当钙钒比为 0.4, 钒渣中 MnO 含量分别为 6.98% 和 8.26% 时, 焙烧熟料钒的浸出率分别为 93.66% 和 94.51%。在相同焙烧和浸出条件下, 钒渣 B 的 Mn 含量高, 其焙烧熟料浸出率也高, 说明在钙钒比较低时, 钒渣中的 Mn 对钙化提钒的焙烧-浸出效果有一定的促进作用。

## 3 结论

1) 对钒渣进行了成分及物相表征, 结果表明: 钒渣主要由钒铁尖晶石、铁橄榄石及透辉石物相构成, 在一定范围内, 渣中 V、Mn、Fe 等主要成分的小幅波动不影响钒渣的主要物相组成。

2) 对钒渣的形貌及主要元素的微观分布进行表征, 结果表明: 钒铁尖晶石处于钒渣内层, 被外层硅酸盐相包裹; 渣中 V、Cr、Ti 呈现出相似的微观分布规律, Si 呈现出与 V、Cr、Ti 互补的分布状态; 钒渣中的 V 主要赋存于钒铁尖晶石相。

3) Mn 含量不同的两批钒渣在钙钒比为 0.4、880 °C 焙烧 90 min 得到的熟料均由赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、铁板钛矿  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、硅酸盐  $\text{SiO}_2$  及钒酸盐相组成, 其中, 钒酸盐主要为  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  复盐, 钒主要赋存于钒酸盐复盐中, 而对于 Mn 含量不同的钒渣在相同条件下得到的熟料中, 钒酸盐的相对含量不具有可比性, 由此判断钒渣中 Mn 含量变化对熟料物相组成未产生明显影响。

4) 开展了不同 Mn 含量的钒渣钙化焙烧熟料的酸浸试验, 选择较低的钙钒比考察 Mn 对焙烧-浸出的影响, 结果表明: 在较低钙钒比以及相同焙烧-浸出条件下, 钒渣中的 Mn 含量高, 焙烧熟料钒的浸出率也相对较高。

## 参考文献

- [1] Zhang Yimin, Bao Shenxu, Liu Tao, *et al.* The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109(1-2): 116-124.
- [2] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, *et al.* Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251(30): 272-291.
- [3] A P M, B A F C. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A

- review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 1-19.
- [4] Jiang Tao, Wen Jing, Zhou Mi, *et al.* Phase evolutions, microstructure and reaction mechanism during calcification roasting of high chromium vanadium slag[J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics*, 2018, 742: 402-412.
- [5] Fu Zibi. Development history and trend of vanadium extraction process from vanadium titanomagnetite[J]. *Chinese Nonferrous Metallurgy*, 2011, 40(6): 29-33.  
(付自碧. 钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势[J]. *中国有色冶金*, 2011, 40(6): 29-33.)
- [6] Chen Donghui. Annual evaluation for vanadium industry in 2018[J]. *Hebei Metallurgy*, 2019, (8): 5-15.  
(陈东辉. 钒产业2018年年度评价[J]. *河北冶金*, 2019, (8): 5-15.)
- [7] Li Xinsheng, Xie Bing. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2012, 19(7): 595-601.
- [8] Chen Housheng. Research on the process of extracting  $V_2O_5$  from vanadium slag by lime roasting[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1992, (6): 3-11.  
(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): 3-11.)
- [9] Liu Zuohua, Li Yan, Chen Manli, *et al.* Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by electro-oxidation[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 1-5.
- [10] Wen Jing, Jiang Tao, Zheng Xiaole, *et al.* Efficient separation of chromium and vanadium by calcification roasting-sodium carbonate leaching from high chromium vanadium slag and  $V_2O_5$  preparation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 230: 115881.
- [11] Wen Jing, Jiang Tao, Liu Yajing, *et al.* Extraction behavior of vanadium and chromium by calcification roasting-acid leaching from high chromium vanadium slag: Optimization using response surface methodology[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018: 1-11.
- [12] Pan Ziwei, Zheng Shili, Wang Zhonghang, *et al.* Research on simultaneous extraction of vanadium and chromium from high chromium vanadium slag by sub-molten salt method[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(2): 1-8.  
(潘自维, 郑诗礼, 王中行, 等. 亚熔盐法高铬钒渣钒铬高效同步提取工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(2): 1-8.)
- [13] Zheng Shili, Du Hao, Wang Shaona, *et al.* Efficient and cleaner technology of vanadium extraction from vanadium slag by sub-molten salt method[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, 33(1): 15-19.  
(郑诗礼, 杜浩, 王少娜, 等. 亚熔盐法钒渣高效清洁提钒技术[J]. *钢铁钒钛*, 2012, 33(1): 15-19.)
- [14] Cao Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, 33(1): 30-34.  
(曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2012, 33(1): 30-34.)
- [15] Guo Shuanghua. Extraction of vanadium from ferro vanadium slag by process of roasting calcification-acidic leaching[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(2): 111-113.  
(郭双华. 用钙化焙烧-酸浸法从钒铁渣中提取钒试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(2): 111-113.)
- [16] Shi Zhixin, Yuan Tianyu, Liu Jinyan, *et al.* Mineralogical characteristics of vanadium spinel in the process of calcified roasting vanadium slag[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(5): 95-98.  
(史志新, 苑天宇, 刘锦燕, 等. 钙化焙烧钒渣过程中钒尖晶石的矿物学特征[J]. *矿冶*, 2014, 23(5): 95-98.)
- [17] Shi Zhixin, Liu Jinyan. Discussion on the mineralogical characteristics of phase in the process of vanadium slag roasting[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(7): 12-17.  
(史志新, 刘锦燕. 钒渣焙烧过程中物相的矿物学特征探讨[J]. *冶金分析*, 2014, 34(7): 12-17.)
- [18] Wang Chunmei, Liu Jinyan, Shi Zhixin, *et al.* Discussion on the influence factor of vanadium slag phase structure and calcification roasting phase transition on vanadium conversion rate[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(6): 26-30.  
(王春梅, 刘锦燕, 史志新, 等. 钒渣物相结构及钙化焙烧相变对钒转化率的影响因素探讨[J]. *冶金分析*, 2015, 35(6): 26-30.)
- [19] Fu Nianxin, Zhang Lin, Liu Wuhan, *et al.* Mechanism analysis of phase transformation process in calcified roasting of vanadium slags[J]. *The 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.)