

钒钛铁精矿球团梯度钙化焙烧-硫酸选择性浸出提钒研究

王 强¹, 吴恩辉^{1,2,3*}, 李 军^{1,2,3}, 徐 众^{1,3},
张 远^{1,3}, 刘 鹏^{1,2}, 左承阳^{1,2}

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛关键战略材料四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 3. 四川省太阳能利用技术集成工程实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以钒钛铁精矿为原料, 氧化钙为添加剂, 采用球团梯度钙化焙烧—硫酸浸出工艺进行选择提钒, 系统研究了梯度钙化焙烧制度和选择性浸出工艺参数对钙化球团钒和铁浸出率及球团强度的影响规律。梯度焙烧制度的研究表明, 随着一次氧化温度提高和一次氧化时间的延长, 钒的浸出率先升高后降低; 提高二次氧化温度和延长二次氧化时间, 钒的浸出率先升高后趋于平稳。选择性浸出试验结果表明, 随着浸出时间的延长和液固质量比的提高, 钒的浸出率先升高后趋于平稳; 随着硫酸浓度升高, 钒的浸出率先升高后降低。固定氧化钙配比为 3%, 优化的梯度焙烧制度为一次氧化温度和时间分别为 850 ℃、90 min, 二次氧化温度和时间分别为 1 200 ℃、45 min, 优化的浸出工艺参数为: 浸出时间 120 h、硫酸浓度 2 mol/L、液固质量比 7, 在此条件下钒和铁的浸出率分别为 79.86% 和 0.65%, 浸出前后球团的抗压强度分别为 1 920.8 N/球和 143.3 N/球。

关键词:钒钛铁精矿; 梯度焙烧; 选择性浸出; 硫酸; 钒

中图分类号: TF046.6; TF533

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0020-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research on vanadium extraction from vanadium-titanium iron concentrate pellets by gradient calcination roasting and sulfuric acid selective leaching

WANG Qiang¹, WU Enhui^{1,2,3*}, LI Jun^{1,2,3}, XU Zhong^{1,3}, ZHANG Yuan^{1,3},
LIU Peng^{1,2}, ZUO Chengyang^{1,2}

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Critical Strategic Materials Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Sichuan Engineering Laboratory for Solar Energy Utilization Technology Integrated, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using vanadium-titanium magnetite concentrate as the raw material and calcium oxide as the additive, the selective extraction of vanadium was carried out by the process of gradient calcination roasting and sulfuric acid leaching. The influence laws of the gradient calcination roasting system and the selective leaching process parameters on the leaching rates of vanadium and iron from the calcined

收稿日期: 2026-02-02; 修回日期: 2026-03-26; 接受日期: 2026-03-31

基金项目: 四川省自然科学基金项目 (2025ZNSFSC0375, 2026NSFSC0349); 2022 年攀西战略资源创新开发项目 (LB-SK-HT23-0432); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目 (2022CL31)。

作者简介: 王强, 2002 年出生, 男, 四川成都人, 硕士研究生; 研究方向: 矿产资源开发与利用. E-mail: 1035148923@qq.com;

*通信作者: 吴恩辉, 1984 年出生, 男, 安徽泗县人, 博士, 教授, 研究方向: 钒钛磁铁矿综合利用, E-mail: wuenhui1026@126.com。

balls and the strength of the balls were systematically studied. The research results of the gradient calcination roasting system indicated that as the primary oxidation temperature increased and the primary oxidation time extended, the leaching rate of vanadium first increased and then decreased. Increasing the secondary oxidation temperature and extending the secondary oxidation time led to an increase in the leaching rate of vanadium first and then tended to be stable. The experimental results of the selective leaching showed that as the leaching time extended and the liquid-solid ratio increased, the leaching rate of vanadium first increased and then tended to be stable. As the sulfuric acid concentration increased, the leaching rate of vanadium first increased and then decreased. With a fixed calcium oxide ratio of 3%, the optimized gradient calcination system was a primary oxidation temperature and time of 850 °C and 90 min, a secondary oxidation temperature and time of 1 200 °C and 45 min. The optimized leaching process parameters were an leaching time of 120 h, a sulfuric acid concentration of 2 mol/L, and a liquid-solid ratio of 7. Under these aforementioned conditions, the leaching rates of vanadium and iron were 79.86% and 0.65%, respectively, and the compressive strengths of the balls before and after leaching were 1920.8 N/Pellet and 143.3 N/Pellet.

Key words: vanadium-titanium iron concentrate; gradient roasting; selective leaching; sulfuric acid; vanadium

0 引言

钒是一种具有体心立方晶格结构的稀有难熔金属,其具有良好的可塑性、可锻性和延展性^[1]。由于钒能提高钢的强度、韧性和耐腐蚀性,约有85%以上的钒及钒相关产品应用在钢铁冶金及其相关领域内^[2-4];此外,钒在航天领域^[5-6]、钒电池^[7-8]、颜料^[9-10]和医疗^[11]等领域也广泛应用。在自然界中,钒主要以类质同象的形式赋存在钒钛磁铁矿中。目前工业上主要通过钒钛铁精矿高炉-转炉冶炼工业得到钒渣,钒渣采用钠化焙烧-水浸或钙化焙烧-酸浸工艺生产五氧化二钒,存在流程长和综合利用率低的难题。为了进一步提高钒钛磁铁矿中钒的综合利用率,钒钛铁精矿直接提钒工艺研究成为国内外研究热点^[12]。

钒钛铁精矿直接提钒工艺相比传统提钒工艺的优势在于钒的综合利用率高、工艺流程短和原料处理简单等,主要可分为钠化焙烧-水浸、钙化焙烧-酸浸、无盐焙烧-酸浸等工艺方式^[13-14],其中钙化焙烧-酸浸工艺具有环境污染小、生产效率高、成本低等优势^[15-16]。然而,钙化焙烧-酸浸工艺过程中仍然面临钒的挥发性损失和高铁损的技术难题,例如,郑海燕等人^[17]的研究结果表明,焙烧温度越高,钒的挥发损失率越大,在焙烧温度高于1 177 °C时焙烧产物中大量生成可溶于酸的铁酸钙,进而造成酸浸过程的铁损升高,在最优条件下铁损为3.32%;LUO等人^[18]采用钒钛磁铁矿球团氧化钙化焙烧-硫酸浸出工艺进行了研究,结果表明,在焙烧温度超过1 300 °C时出现了严重的硅酸镁钙液相包裹,进而造成钒的浸出率偏低,在最优条件下铁损为1.79%。

近年来,ZHENG等人^[19]在研究钒钛铁精矿钙化焙烧-酸浸提钒工艺时发现,钒浸出率低的主要原因是焙烧球团的致密孔隙结构和焙烧过程中钒的不充分氧化,硫酸钙沉淀在球团空隙中的形成也是钒浸出率低的重要原因,并提出分段氧化焙烧可消除焙烧球团的核壳结构,进而实现钒浸出率的提高。然而,其对分段氧化焙烧工艺参数和后续浸出工艺过程研究不够系统,且对铁损问题并未深入研究。因此,系统研究了梯度钙化焙烧制度、选择性浸出工艺参数对钒钛铁精矿钙化球团钒、铁浸出率及球团强度的影响规律,确定了适宜的工艺参数,以期为进一步完善和推动钒钛铁精矿直接提钒工艺技术发展提供参考。

1 试验条件及步骤

1.1 试验原料

试验所用钒钛铁精矿(VTMC)来源于攀枝花某大型选矿企业,其化学成分见表1,物相和粒度组成见图1。由图1可知,钒钛铁精矿中主要的物相为磁铁矿(Fe_3O_4)和钛铁矿(FeTiO_3)组成;钒钛铁精矿的中位粒径约为63 μm 。试验所用氧化钙(无锡市亚泰联合化工有限公司)为分析纯,其中CaO含量 $\geq 98\%$,MgO含量 $\leq 0.5\%$;浓硫酸(成都金山化学试剂有限公司)为分析纯。

1.2 试验步骤

首先,将钒钛铁精矿与氧化钙按照设定比例均匀混合,得到混合料;其次,将混合料加入少量的去离子水进行滚动成型,得到湿球团(直径:8~12 mm),将湿球团置入电热鼓风干燥箱于120 °C烘

干 2 h, 得到干球团; 将干球团放入刚玉坩埚并置入电炉, 在设定的梯度氧化焙烧制度 (一次氧化温度与时间、二次氧化温度与时间) 下进行氧化钙化焙烧, 焙烧结束后将样品冷却至室温, 得到钙化球团; 最后, 将钙化球团置入锥形塑料瓶中, 并加入一定浓

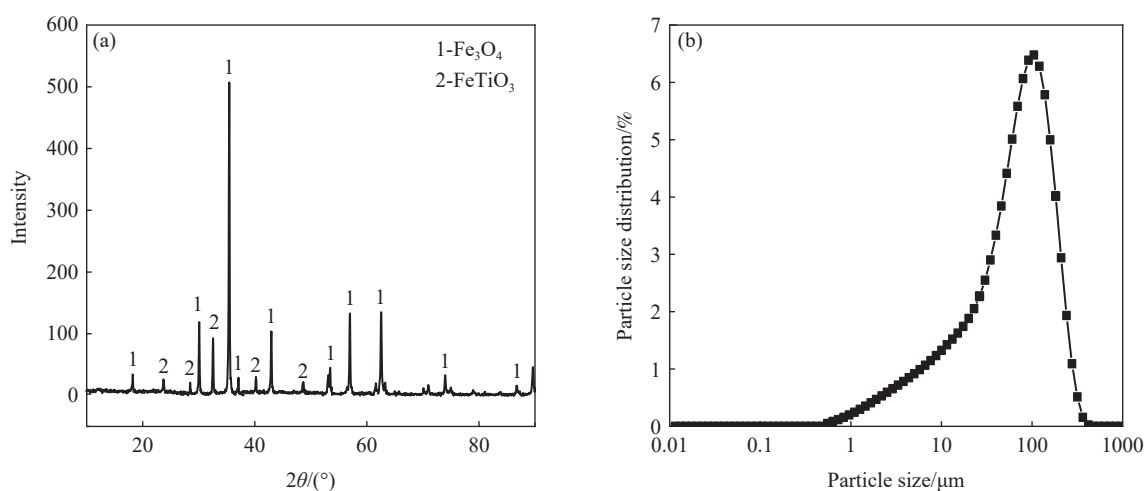
度的稀硫酸溶液进行浸出, 浸出完成后使用循环水式多用真空泵进行抽滤, 得到浸出液和浸出后球团; 浸出液测量体积并送样分析, 以计算钒、铁浸出率; 浸出后球团进行烘干 (120 ℃, 2 h) 并测试其抗压强度。试验工艺流程如图 2 所示。

表 1 钒钛铁精矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of vanadium-titanium magnetite concentrate

%

TFe	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
58.34	9.28	10.32	0.67	0.31	4.65	1.19	3.50	3.17	0.11	0.58



(a)XRD 分析; (b) 粒度分析

图 1 钒钛铁精矿的物相和粒度组成

Fig. 1 Phase and particle size composition of vanadium-titanium magnetite concentrate

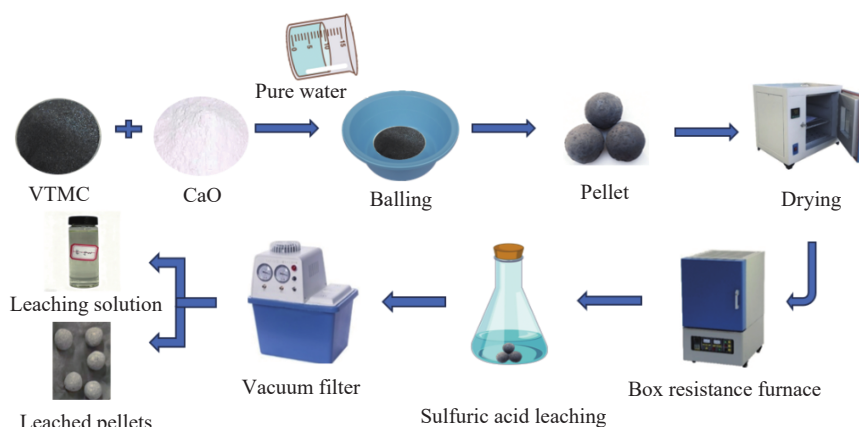


图 2 工艺流程

Fig. 2 Process flow

1.3 考察指标

1.3.1 元素浸出率

钒 (铁) 的浸出率的计算公式见式 (1)。

$$\gamma = \frac{V \times C}{m \times W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: γ 为钒 (铁) 的浸出率, %; V 为浸出液的体积,

mL; C 为浸出液中的钒 (铁) 含量, g/mL; m 为氧化焙烧球团的质量, g; W 为氧化焙烧球团中的钒 (铁) 质量百分含量, %。

1.4 表征手段

采用 X 射线衍射仪 (XRD) (日本 Rigaku Miniflex 600) 测定样品晶体结构; 使用 X 射线荧光光谱仪

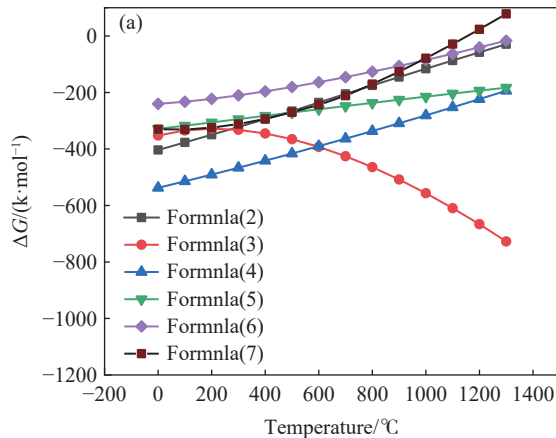
(XRF)(日本 Rigaku ZSX Primus III+) 分析原矿化学成分, 并确定其主要化合物以及含量; 采用激光粒度仪 (英国 Malvern Mastersizer 2000) 测定样品的粒度分布, 采用热重分析仪 (德国 Netzsch STA 2500) 测定样品的热稳定性与质量变化, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)(美国 Agilent 5110) 分析原矿、氧化球团、浸出液中的 V、Fe 离子的含量, 为后续试验分析提供基础。

2 分析与讨论

2.1 氧化焙烧过程热力学分析

钒钛铁精矿在钙化焙烧过程中发生的主要化学反应如式 (2)~(7) 所示, 其在标准状态下的反应吉布斯自由能变化值与温度函数关系曲线见图 3(a), CaO 配比为 3% 的钒钛铁精矿在 800 °C 焙烧 1 h 后 XRD 图谱见图 3(b)。

由图 3(a) 所示, 在所设定的试验温度范围内,



(a) 吉布斯自由能与温度的关系; (b) XRD 分析

钙化焙烧过程中反应的吉布斯自由能均可自发进行; 钒酸钙的生成顺序为 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$; 随着温度的升高, 生成钒酸钙的反应吉布斯自由能均逐渐增加, 表明温度升高不利于反应的进行; 由图 3(b) 所示, CaO 配比为 3% 的钒钛铁精矿经过焙烧后, 磁铁矿 (Fe_3O_4) 和钛铁矿 (FeTiO_3) 中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 形成赤铁矿 (Fe_2O_3) 晶格, 同时出现了新物相 Fe_2TiO_5 , 说明在此温度下氧化反应进行较为充分。

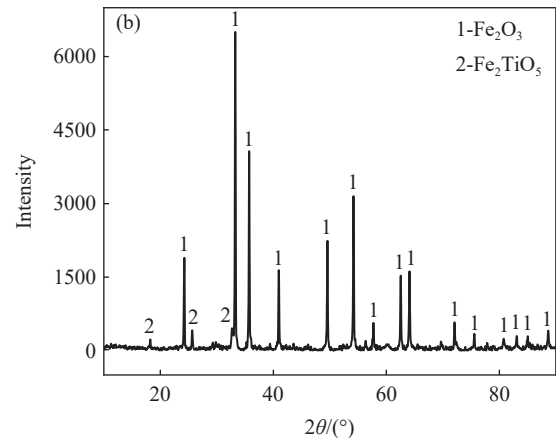
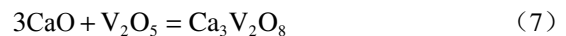
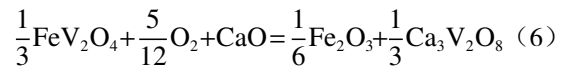
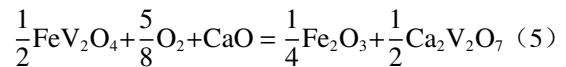
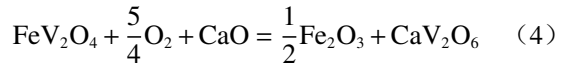
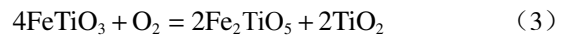


图 3 各反应吉布斯自由能与温度的关系和 CaO 配比为 3% 的钒钛铁精矿在 800 °C 焙烧 1 h 后 XRD 图谱

Fig. 3 Relationship between Gibbs free energy of each reaction and temperature and XRD pattern of vanadium-titanium iron concentrate with 3% CaO addition after roasting at 800 °C for 1 h

图 4 为钒钛铁精矿原料和配加 3% CaO 的钒钛铁精矿的热重分析结果。由图 4(a) 可知, 整个氧化过程可以分为三个阶段, 在低温阶段 (室温到 300 °C), 随着温度的升高, 钒钛铁精矿原料和配加氧化钙的钒钛铁精矿质量均显著下降, 主要是由于矿物吸附水和结晶水的脱除所致^[20]。在中温阶段 (300~600 °C), 钒钛铁精矿原料氧化反应开始发生并主导反应过程的进行, 质量逐渐增加; 而配加氧化钙的钒钛铁精矿的质量先降低后提高, 可能的原因是在低温阶段氧化钙与水生成的氢氧化钙分解导致; 在高温阶段 (大于 600 °C), 钒钛铁精矿原料和配加氧化钙的钒钛铁精矿质量分别增加至 1.39% 和 1.18%, 说明氧化钙的加入可以促进钒钛铁精矿的

氧化过程的进行。由图 4(b) 可以看出, 钒钛铁精矿原料在 120 °C 左右出现明显的失重峰, 而配加氧化钙的钒钛铁精矿失重峰的峰位略有后移, 说明氧化钙可能与水生成了氢氧化钙。钒钛铁精矿原料在 600 °C 左右出现增重峰, 表明在此温度区间的氧化反应速度较快; 而配加氧化钙的钒钛铁精矿增重峰的峰位出现在 750 °C, 说明钙化反应能够延缓氧化过程的峰值温度, 且氧化速率有所降低; 钒钛铁精矿原料的氧化速率在温度高于 600 °C 后快速降低, 说明氧化过程接近完成, 而配加氧化钙的钒钛铁精矿在温度大于 750 °C 以后, 仍旧维持较高的氧化反应速率, 表明氧化过程仍在继续。由此可见, 温度梯度对钒钛铁精矿氧化和钙化过程具有显著影响。

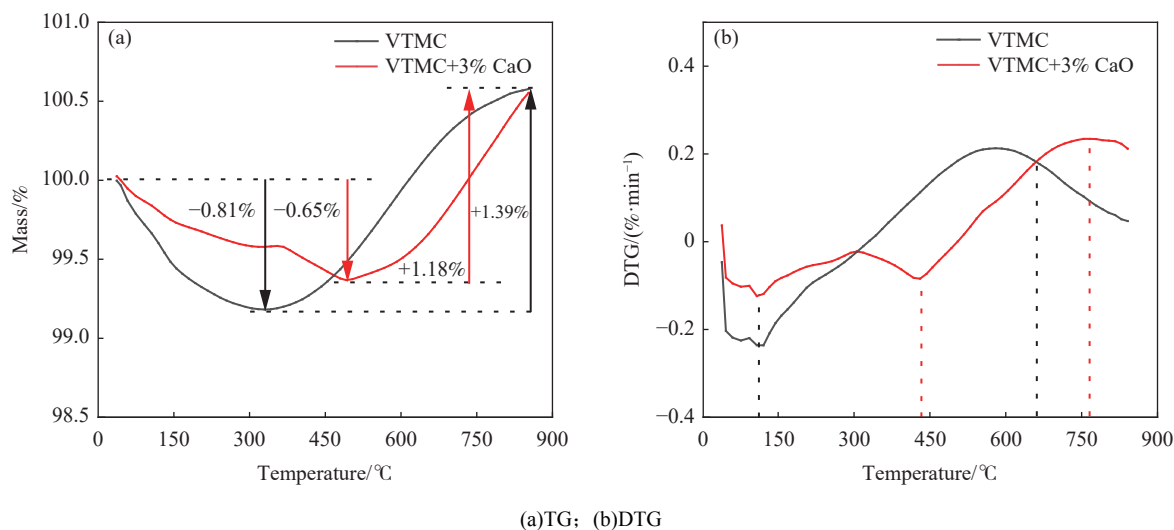


图4 VTMC和VTMC+3%CaO在不同温度下的TG-DTG图
Fig. 4 TG-DTG curves of VTMC and VTMC + 3% CaO at different temperatures

2.2 梯度氧化焙烧工艺参数对球团选择性浸出提钒及球团抗压强度的影响

在研究梯度氧化焙烧工艺参数时,固定浸出工艺参数为:浸出时间 120 h、液固质量 7、硫酸浓度 2 mol/L、浸出温度室温。

2.2.1 氧化钙配比

在一次氧化温度 850 °C、一次氧化时间 90 min、二次氧化温度 1 150 °C、二次氧化时间 30 min 的条件下,研究氧化钙比对球团钒和铁浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,当氧化钙配比增加到 3% 时,钒的浸出率从 59.71% 上升到 64.43%,继续增加氧化钙配比,钒的浸出率上升到 65.27%,说明增加氧化钙配比能够提高钒的浸出效果;铁的浸出率在 1.4%~1.5%,变化不明显。因此,从钒的浸出率和经济性考虑,确定最佳的氧化钙配比为 3% 时,钒的浸出率可达 64.43%,铁的浸出率可达 1.44%。

2.2.2 一次氧化温度

在氧化钙配比 3%、一次氧化时间 60 min、二次氧化温度 1 150 °C、二次氧化时间 30 min 的条件下,研究一次氧化温度对球团钒和铁浸出率及抗压强度的影响,试验结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,随一次氧化温度的提高,钒的浸出率先上升后下降,铁的浸出率和浸出前球团抗压强度上升。当一次氧化温度提高到 900 °C 时,钒的浸出率从 50.68% 提高到 67.92%,钒的浸出效果明显增强,当一次氧化温度在 950 °C 时,钒浸出率下降至 45.38%,这是由于温度升高赤铁矿再结晶形成致密结构,导致浸出过程中硫酸难以扩散,同时 SiO₂ 参加反应形成难溶性的硅酸盐,将部分钒裹入其中,产

生“硅氧裹络现象”^[21],导致浸出不完全,浸出率降低,但是铁的浸出率也随之升高至 2.21%,不利于后续铁的回收,随着一次氧化温度的提高,浸出前球团抗压强度提高至 550 N/球以上,浸出后球团抗压强度下降至 200 N/球以下。因此,确定最佳的一次氧化温度为 850 °C 时,钒的浸出率 64.43%、铁的浸出率 1.44%、球团抗压强度 570.84 N/球。

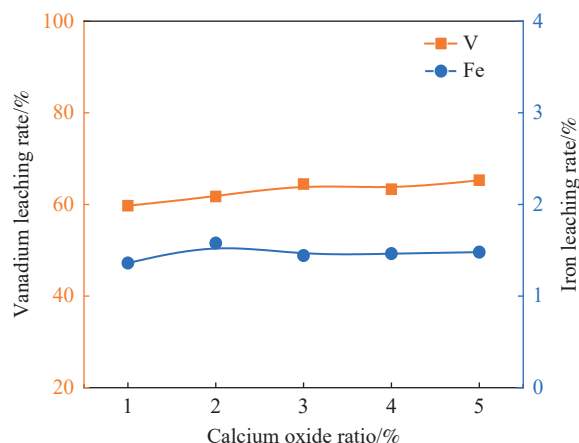


图5 氧化钙比对球团铁、钒浸出率的影响
Fig. 5 Influence of calcium oxide ratio on the leaching rates of iron and vanadium in pellets

2.2.3 一次氧化时间

在氧化钙配比 3%、一次氧化温度 850 °C、二次氧化温度 1 150 °C、二次氧化时间 30 min 的条件下,研究一次氧化时间对球团钒和铁浸出率及抗压强度的影响,试验结果如图 7 所示。由图 7(a) 可知,随着一次氧化时间延长钒和铁的浸出率先升高后降低;当一次氧化时间延长至 90 min 时,钒的浸出率从 56.69% 上升到 64.43%,钒的浸出效果有所增强,继

续延长一次氧化时间钒的浸出率趋于平稳; 一次氧化时间的延长对铁的浸出效果有所提升, 当一次氧化时间延长到 150 min 时, 铁的浸出率从 0.99% 上升到 1.13%, 不利于后续铁元素的回收, 由图 7(b) 可知, 随着一次氧化时间的延长, 浸出前球团抗压强度

呈现下降的趋势, 这是因为一次氧化时间过长使新生成的赤铁矿微晶形成细小、分散的晶粒结构, 降低了固结能力^[23], 从而导致球团抗压强度下降。因此, 确定最佳的一次氧化时间为 90 min 时, 钒的浸出率可达 64.43%, 铁的浸出率可达 1.44%。

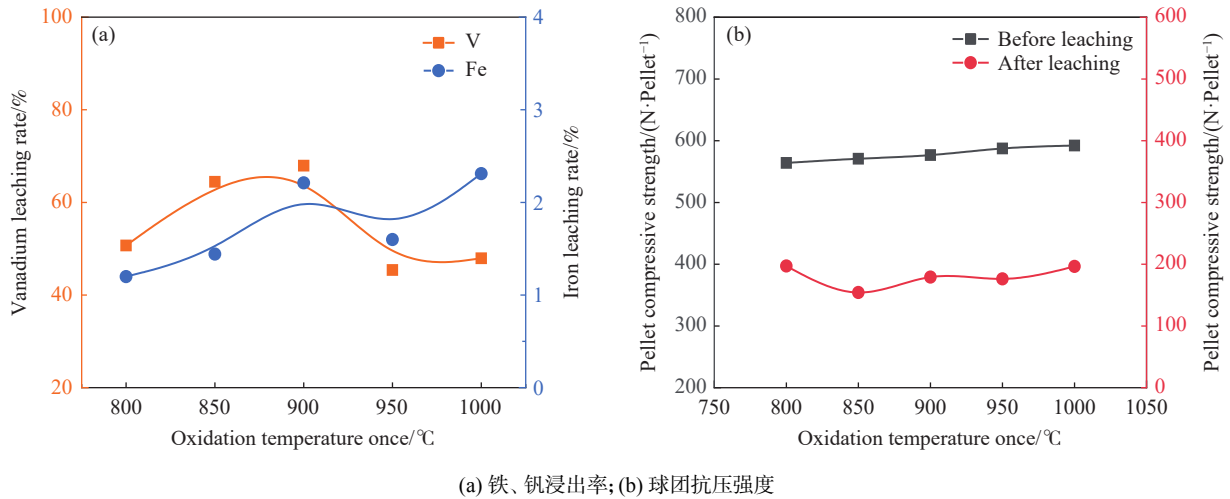


图 6 一次氧化温度对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 6 Influence of oxidation temperature on the leaching rate of iron and vanadium in pellets as well as their compressive strength

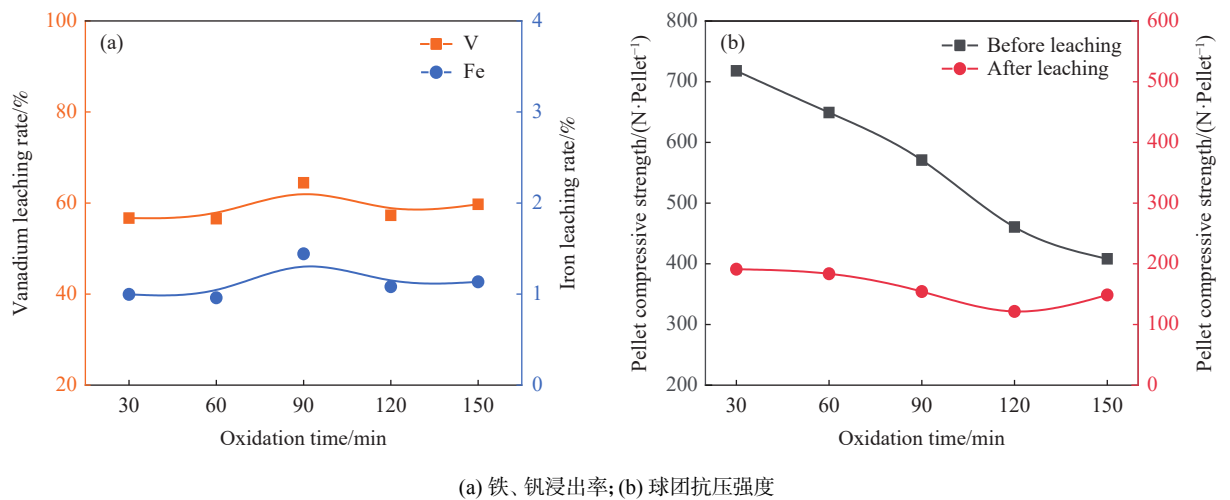


图 7 一次氧化时间对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 7 Influence of first oxidation time on the leaching rate of iron and vanadium in pellets and their compressive strength

2.2.4 二次氧化温度

在氧化钙配比 3%、一次氧化温度 850 °C、一次氧化时间 90 min、二次氧化时间 30 min 的条件下, 研究二次氧化温度对球团钒和铁浸出率及抗压强度的影响, 试验结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着二次氧化温度的提高, 钒的浸出率先上升后平稳, 铁的浸出率呈现下降趋势, 浸出前球团抗压强度上升; 当二次氧化温度提高到 1 250 °C 时, 钒的浸出率从 47.51% 上升到 78.12%, 钒的浸出效果大幅度增强, 这是因为焙烧温度的提高加

快了钒的氧化及转化, CaO 与 V_2O_5 的反应也更完全^[23]; 浸出前球团抗压强度从 348.46 N/球提高至 2 746.74 N/球, 说明充分氧化后赤铁矿再结晶、晶格缺陷的消除以及晶粒间接触面积的增大, 强化了晶粒间的连接^[24], 使结构更加致密, 浸出后球团抗压强度与钒浸出率呈现负相关性; 同时铁的浸出率下降到 0.63%, 有利于铁元素的回收。因此, 确定最佳的二次氧化温度为 1 200 °C 时, 钒的浸出率可达 75.19%、铁的浸出率可达 0.72%、浸出前球团抗压强度 1 567 N/球。

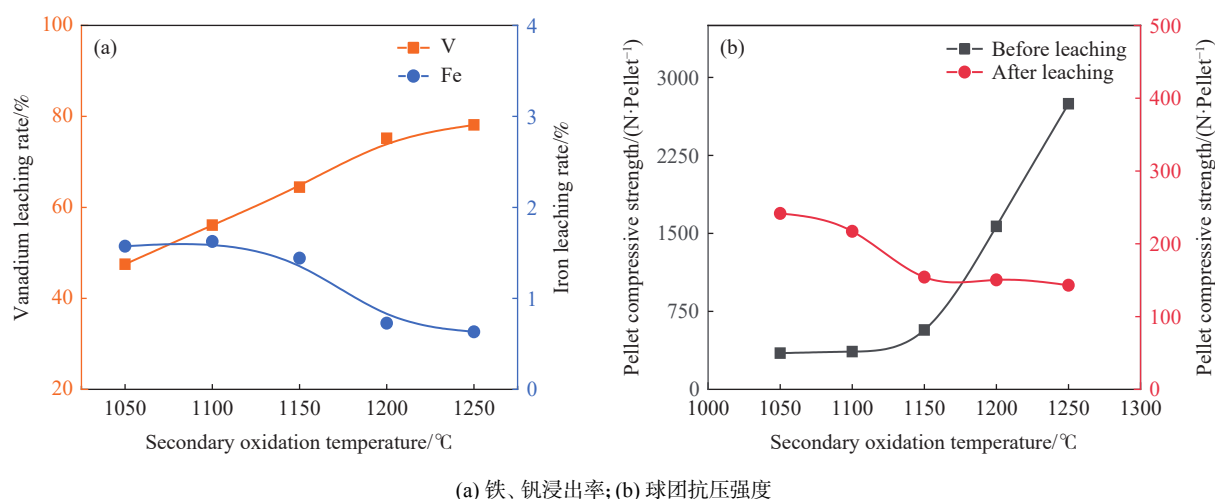


图8 二次氧化温度对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 8 Influence of secondary oxidation temperature on the leaching rate of iron and vanadium in pellets as well as their compressive strength

2.2.5 二次氧化时间

在氧化钙配比 3%、一次氧化温度 850 ℃、一次氧化时间 90 min、二次氧化温度 1 200 ℃ 的条件下,研究二次氧化时间对钒和铁浸出率及球团抗压强度的影响,试验结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,随着二次氧化时间的延长钒的浸出率上升后平稳,铁的浸出率呈现平稳趋势,浸出前球团抗压强度上升;当二次氧化时间延长到 45 min 时,钒的浸出率达到 79.86%,钒的浸出效果明显增强,继续延长二次氧化时间,钒的浸出率提高不明显,这是因为长时间的焙烧虽然有利于固相反应,但也会导致样品的熔合团聚,出现 SiO₂ 和硅酸盐包裹相,从而钒的浸出效果不明显,随着二次氧化时间的延长,浸出前

球团抗压强度从 623.98 N/球提高至 2 902.5 N/球,当二次氧化时间大于 45 min 时,浸出前球团强度大于 2 000 N/球,满足生产工艺要求。因此,确定最佳的二次氧化时间为 45 min 时,钒的浸出率可达 79.86%、铁的浸出率可达 0.65%、浸出前球团抗压强度 1 920.8 N/球。

2.3 浸出工艺参数对球团选择性浸出提钒及球团抗压强度的影响

在研究浸出工艺参数时,固定梯度氧化焙烧最佳工艺条件为:氧化钙的配比为 3%、一次氧化温度 850 ℃、一次氧化时间 90 min、二次氧化温度 1 200 ℃、二次氧化时间 45 min、浸出前球团抗压强度为 1 941.5 N/球。

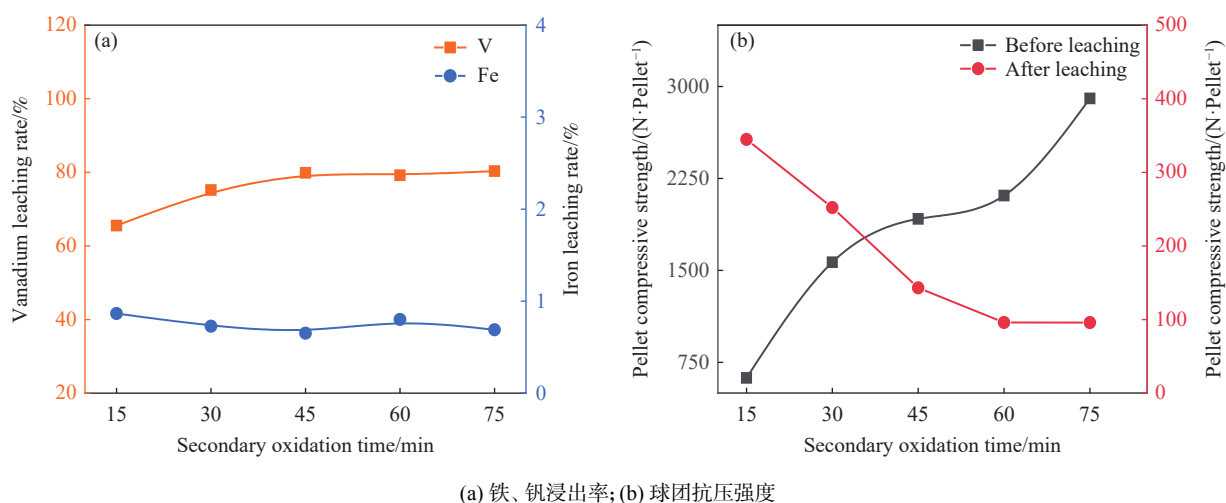


图9 二次氧化时间对球团氧化度和铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 9 Influence of secondary oxidation time on the leaching rate of iron and vanadium in pellets and their compressive strength

2.3.1 浸出时间

在硫酸浓度为 2 mol/L、液固质量比为 7、浸出温度为室温的条件下, 研究浸出时间对球团钒和铁浸出率及抗压强度的影响, 试验结果如图 10 所示。由图 10 可以看出, 随着浸出时间的延长, 钒和铁的浸出率先上升后平稳, 浸出后球团强度下降后平稳; 当浸出时间延长到 120 h 时, 钒的浸出率达到 79.86%, 浸出后球团抗压强度下降至 143 N/球, 钒的浸出效果明显增强, 这说明延长浸出时间可以使氢离子与

钒酸钙接触变得更充分, 使氧化球团中的结构得到了破坏, 从而提高了钒浸出率, 降低了球团抗压强度, 继续延长浸出时间, 钒的浸出率逐渐趋于稳定, 铁的浸出率随着浸出时间的延长而逐渐上升, 但铁的浸出率均小于 1%, 有效地控制了铁的损失率, 且钒浸出率与浸出后球团抗压强度呈现负相关性。因此, 确定最佳的浸出时间为 120 h, 此时钒的浸出率为 79.86%、铁的浸出率为 0.65%、浸出后球团抗压强度为 143.3 N/球。

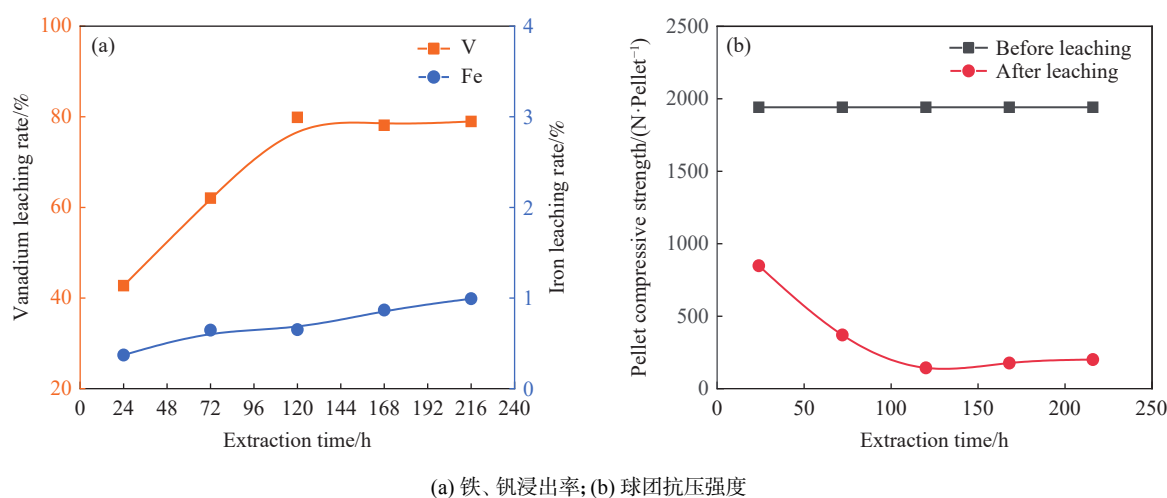


图 10 浸出时间对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 10 Influence of leaching time on the leaching rate of iron and vanadium in pellets as well as the compressive strength of the pellets

2.3.2 液固质量比

在硫酸浓度为 2 mol/L、浸出温度室温、浸出

时间为 120 h 的条件下, 研究液固质量比对钒和铁浸出率及抗压强度的影响, 试验结果如图 11 所示。

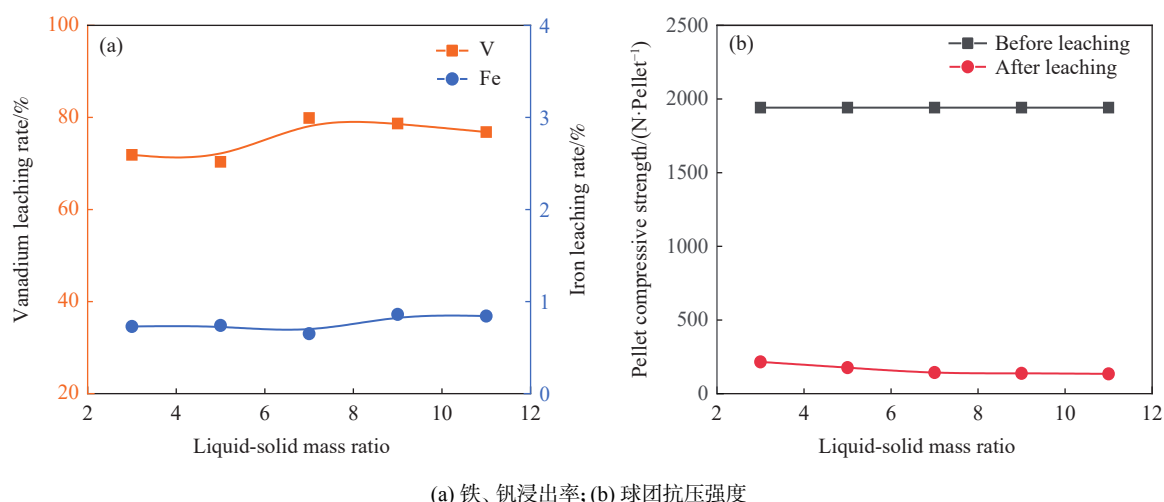


图 11 液固质量比对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 11 Influence of liquid-solid ratio on the leaching rate of iron and vanadium in pellets and their compressive strength

由图 11 可知, 随着液固质量比增加, 钒浸出率上升后平稳, 浸出后球团抗压强度下降; 当液固质量比增加到 7 时, 钒和铁的浸出率分别达到

79.86% 和 0.65%, 这是因为提高液固质量比不仅能增加酸浸中氢离子的数量, 还可降低溶液的黏稠度, 进而促进溶液的扩散与传质能力^[25], 提高钒的浸出

率,继续增加液固质量比,液固两相的接触效果开始降低,钒的浸出率提高不明显,并且会造成大量的硫酸消耗,导致成本上升,浸出后球团抗压强度相较于浸出前下降了 1 780 N/球。因此,确定最佳的液固质量比为 7,此时钒的浸出率为 79.86%、铁的浸出率为 0.65%、浸出后球团抗压强度为 143.3 N/球。

2.3.3 硫酸浓度

在液固质量比为 7、浸出温度为室温、浸出时间为 120 h 的条件下,研究硫酸浓度对钒和铁浸出率及抗压强度的影响,试验结果如图 12 所示。由图 12 可以看出,硫酸浓度升高钒浸出率先上升后

下降,浸出后球团抗压强度下降;当硫酸浓度升高到 2 mol/L 时,钒的浸出率达到 79.86%,钒的浸出效果明显增强,继续升高硫酸浓度,钒的浸出率效果有所降低,这是因为硫酸浓度过高会使浸出过程中生成难溶的硫酸钙,阻碍了钒离子的溶解,从而导致钒的浸出率开始下降^[21];硫酸浓度的升高对铁浸出的效果影响不明显,浸出后球团抗压强度相较于浸出前球团抗压强度下降了 1 788 N/球。因此,确定最佳的硫酸浓度为 2 mol/L,此时钒的浸出率为 79.86%、铁的浸出率为 0.65%、浸出后球团抗压强度为 143.3 N/球。

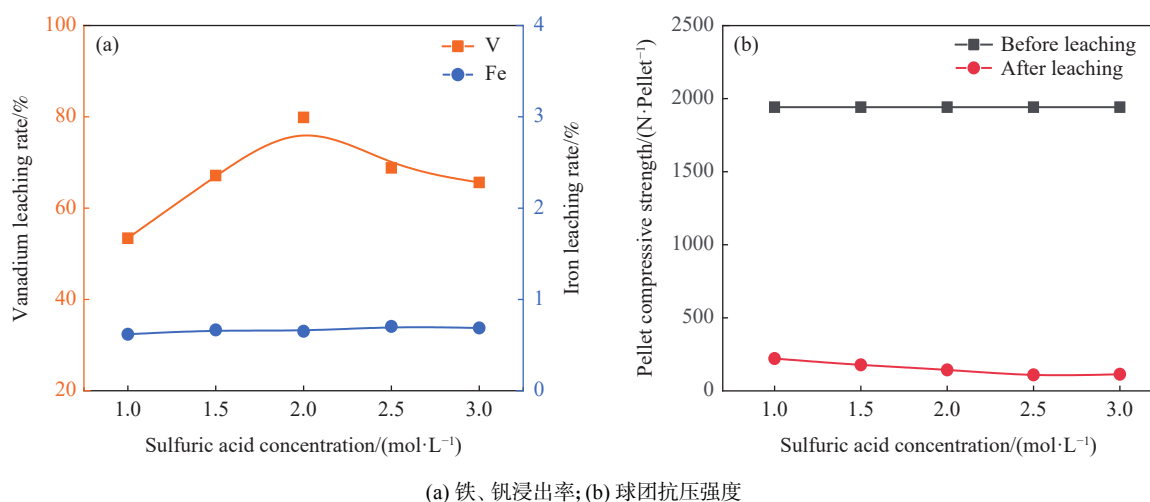


图 12 硫酸浓度对球团铁、钒浸出率及抗压强度的影响

Fig. 12 Influence of sulfuric acid concentration on the leaching rate of iron and vanadium in pellets as well as the compressive strength

2.4 氧化球团强度与钒浸出行为的相关性讨论

将所有试验所得到的浸出后球团强度与钒的浸出率的数据进行统计分析,统计分析结果如图 13 所示。

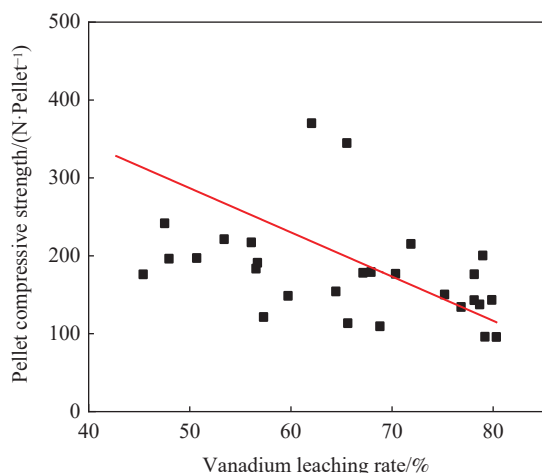


图 13 钒浸出率和浸出后球团强度的相关性

Fig. 13 The correlation between vanadium leaching rate and the strength of the pellet after leaching

由图 13 可以看出,随着钒浸出率的升高,浸出后球团强度呈现下降趋势,出现这种现象的原因是在浸出过程中,硫酸破坏了球团内部的结构,酸液溶解了焙烧过程中形成的赤铁矿晶桥,切断了颗粒间的牢固连接,从而降低了球团强度。因此,钒的浸出率与浸出后球团强度呈现负相关性,这与文献 [26] 的研究结果一致。

3 结论

1) 钒钛铁精矿氧化焙烧过程具有显著的阶段性,氧化钙的加入使得低温脱水过程变缓,能够有效避免球团在脱水过程中粉化,降低了中温氧化速率,使氧化反应过程进行更加平稳,且能够促进氧化反应的进行,提高最终的氧化度。

2) 球团梯度焙烧浸出提钒最佳工艺参数为:在氧化钙的配比为 3%,一次氧化温度 850 ℃、一次氧化时间 90 min、二次氧化温度 1 200 ℃、二次氧化时间 45 min 条件下,在硫酸浓度 2 mol/L、液固

质量比 7、浸出时间 120 h、浸出温度为室温的条件下, 钒的浸出率最高可达 79.86%, 铁的浸出率为 0.65%。

3) 梯度焙烧浸出球团抗压强度结果表明: 在梯度焙烧条件下影响浸出前球团抗压强度的顺序为: 二次氧化温度>二次氧化时间>一次氧化时间>

一次氧化温度; 二次氧化温度和时间是影响浸出前球团抗压强度和钒浸出率的关键因素, 当二次氧化温度超过 1 200 ℃, 二次氧化时间大于 45 min 时, 浸出前球团抗压强度高于 2000 N/球, 满足生产工艺要求, 并且浸出后球团强度与钒浸出率均呈现负相关性。

参考文献

- [1] LIU X. Study on calcification roasting of vanadium slag, vanadium speciation and element migration and transformation behavior[D]. Chongqing: Chongqing University, 2023.
(刘羲. 钒渣钙化焙烧、钒形态及元素迁移转化行为的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2023.)
- [2] GAO Y Z. Vanadium resources and it's supply and demand situation in China[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(S2): 5-10.
(高永璋. 中国钒矿资源及供需形势分析[J]. 中国矿业, 2019, 28(S2): 5-10.)
- [3] XIE Y L. Effect of vanadium on alloying and its applications[J]. Special Steel Technology, 2015, 21(1): 1-5.
(谢元林. 钒在钢中的合金化作用及应用[J]. 特钢技术, 2015, 21(1): 1-5.)
- [4] XIN J J, WANG N, CHEN M, *et al.* Direct vanadium alloying of liquid steel with self - reduction vanadium slag briquette[J]. Steel Research International, 2021, 93(6): 1-11.
- [5] ZHOU B J, LI L J, QI J, *et al.* Study on the application of vanadium[J]. Shanxi Metallurgy, 2022, 45(9): 58-59.
(周冰晶, 李兰杰, 祁健, 等. 钒的应用研究[J]. 山西冶金, 2022, 45(9): 58-59.)
- [6] YANG L L, TENG H B, ZHOU B J. Application of vanadium titanium new materials[J]. Shanxi Metallurgy, 2023, 46(1): 56-57.
(杨丽丽, 滕海波, 周冰晶. 钒钛新材料的应用[J]. 山西冶金, 2023, 46(1): 56-57.)
- [7] MARIA S K, LIU Y C, MICHAEL K, *et al.* Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery-a review[J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(13): 1-24.
- [8] SHENG F J. Technologies and application of vanadium redox flow battery[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(20): 107-108.
(盛凤军. 全钒液流电池技术及其应用[J]. 广东化工, 2018, 45(20): 107-108.)
- [9] PENG H, ZHOU Q, LIU H P, *et al.* Research progress on vanadium extraction technologies from vanadium slag[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2025, 44(1): 216-226.
(彭浩, 周巧, 刘华平, 等. 钒渣提钒技术研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2025, 44(1): 216-226.)
- [10] DU G C. Application and research progress of vanadium used in non-steel fields[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(2): 49-56.
(杜光超. 钒在非钢铁领域应用的研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(2): 49-56.)
- [11] FAN L, ZHANG W. Vanadium resources and its preparation technology[J]. Advanced Materials Industry, 2016(1): 41-46.
(范亮, 张伟. 钒资源及其制备技术[J]. 新材料产业, 2016(1): 41-46.)
- [12] CHANG F Z, ZHAO B B, LI L J, *et al.* Research status and prospect of vanadium extraction from vanadium titanomagnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 71-78.
(常福增, 赵备备, 李兰杰, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状与展望[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 71-78.)
- [13] WANG L. The study on direct extracting vanadium from vanadium-titanium magnetite concentrate[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
(王莉. 钒钛磁铁矿直接提钒研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.)
- [14] FU Z B. Research on extraction vanadium from stone coal by no salt roasting and acid leaching process[J]. China 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.)

- [15] GUO X, WANG L, ZHENG K H, *et al.* Research progress of extraction technology for vanadium from vanadium slags[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(S1): 435-437.
(郭昕, 王玲, 郑康豪, 等. 钒渣提钒工艺及研究进展[J]. 中国矿业, 2016, 25(S1): 435-437.)
- [16] ZHENG H Y, ZHANG W L, GOU Y C, *et al.* Transformation of vanadium-bearing titanomagnetite concentrate in additive-free roasting and alkaline-pressure leaching for extracting vanadium (V)[J]. Minerals, 2019, 9(3): 197.
- [17] ZHENG H Y, SUN Y, DONG Y, *et al.* Loss of vanadium and iron in calcified roasting and acid leaching of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1019-1025.
(郑海燕, 孙瑜, 董越, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧-酸浸提钒过程中钒铁元素的损失[J]. 化工报, 2015, 66(3): 1019-1025.)
- [18] LUO Y, CHE X, CUI X, *et al.* Selective leaching of vanadium from V-Ti magnetite concentrates by pellet calcification roasting-H₂SO₄ leaching process[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(3): 507-513.
- [19] ZHENG Y, CHEN J L, CHEN S Z, *et al.* Effect of calcification roasting process on vanadium oxidation and extraction from vanadium titanomagnetite pellets via sulfuric acid Leaching: Mechanism and enhancement[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128859.
- [20] CAO Y F, ZHU X R, SUN Y S, *et al.* Non-isothermal oxidation kinetics of synthetic magnetite in air atmosphere[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2024, 55(11): 4308-4317.
(曹一斐, 祝昕冉, 孙永升, 等. 新生磁铁矿空气氧化非等温动力学研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024, 55(11): 4308-4317.)
- [21] GU Y Y, ZHUANG S X, ZHONG S A, *et al.* Non-pollution roasting technology to extracting vanadium form siliceous navajoite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007(1): 102-106.
(古映莹, 庄树新, 钟世安, 等. 硅质岩钒矿中提取钒的无污染焙烧工艺研究[J]. 稀有金属, 2007(1): 102-106.)
- [22] LIU Z Q. Study of reasonable oxidation degree and oxidation-induration kinetics of magnetite pellets[D]. Changsha: Central South University, 2023.
(刘卓奇. 磁铁矿球团合理氧化程度及氧化-固结动力学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.)
- [23] WANG B, LIU T, ZHANG Y M, *et al.* Effect of composite additives on roasting of stone coal for vanadium extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(3): 31-35.
(汪博, 刘涛, 张一敏, 等. 钙质复合添加剂对石煤提钒焙烧效果的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3): 31-35.)
- [24] YU L T, XIANG X R, JU J T, *et al.* Study on oxidizing roasting behavior of pellets produced with a certain vanadium-titanium magnetite, Hami, Xinjiang[J]. Sintering and Pelletizing, 2025, 50(6): 47-55.
(鱼灵通, 项心如, 巨建涛, 等. 新疆哈密某钒钛磁铁矿球团氧化焙烧行为[J]. 烧结球团, 2025, 50(6): 47-55.)
- [25] XIONG Y T. Experimental study on direct acid leaching of vanadium slag under atmospheric pressure[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2022.
(熊雨婷. 钒渣常压直接酸浸试验研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2022.)
- [26] WU E H, LI J, XU Z, *et al.* Extraction of vanadium from high-chromium vanadium-bearing titano magnetite pellets by oxidation roasting-HCl leaching process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(6): 14-23.
(吴恩辉, 李军, 徐众, 等. 高铬型钒钛铁精矿球团氧化焙烧-盐酸浸出提钒[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(6): 14-23.)

编辑 邓淑惠