

# 攀钢转炉钒渣钠化焙烧实验室研究

李千文, 刘丰强, 邓孝伯, 胡力

(攀钢集团钒业有限公司, 四川攀枝花 617000)

**摘要:** 在实验室条件下, 研究了转炉钒渣在焙烧过程中的碱比、返渣比、焙烧温度、焙烧时间等对钒转浸率的影响。试验结果表明, 控制碱比为 3.4, 返渣比为 2:3, 焙烧温度 820 °C, 焙烧时间 120 min, 可以使钒转浸率达到 90%, 残渣中的 TV 含量达到 0.6% 左右, 浸出液澄清透明。

**关键词:** 钒渣; 钠化焙烧; 钒转浸率

中图分类号: TF841.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-7638(2012)04-0007-05

## Study on Roasting of Pangang Converter Vanadium Slag with Soda in Laboratory

Li Qianwen, Liu Fengqiang, Deng Xiaobo, Hu Li

(Vanadium Company Ltd. of Pangang Group, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** Under laboratory conditions, the main effect factors of soluble vanadium recovery from converter vanadium slag was investigated. The main factors included soda-vanadium-ratio, slag-residue-ratio, maximum roasting temperature, keep time at maximum roasting temperature. The results showed that in the conditions of 3.4 soda-vanadium-ratio, 2:3 slag-residue-ratio, 820 °C roasting temperature, 120 min roasting time, the soluble vanadium recovery rates up to 90% was obtained, the TV content in the dry water leached residue was down to 0.6%, the leaching solution was clear.

**Key words:** vanadium slag; roasting with sodium; soluble vanadium recovery

## 0 引言

利用钒渣为原料的提钒工艺技术的水平相差较大, 主要表现为钒回收率相对较低, 存在二次焙烧、能耗较高和环境污染等问题<sup>[1]</sup>。攀钢对钒渣提钒工艺进行了大量的研究, 利用自产转炉钒渣生产  $V_2O_5$  主要包括五个步骤: 钒渣预处理、氧化钠化焙烧、水浸、沉淀钒酸铵、干燥还原<sup>[2]</sup>。其中氧化钠化焙烧占有举足轻重的地位, 直接影响钒的回收率。本课题在实验室条件下, 以转炉钒渣为原料, 研究影响转炉钒渣焙烧钒转浸率的主要因素, 为现场生产提高钒渣焙烧转浸率提供了重要的理论依据。

## 1 试验原理及计算方法

### 1.1 试验原理

目前钒渣焙烧工艺按焙烧添加剂的不同, 主要分为两类, 即钠化焙烧和钙化焙烧。钠化焙烧一直作为提钒的主要方法被国内外普遍采用, 同时该方法的技术水平也较成熟。

钒渣氧化钠化焙烧实质上是一个将不溶性钒化合物变成可溶性钒酸盐的过程, 即在高温下用氧化的方法破坏钒渣物相结构, 并将钒由低价氧化为最高的五价, 同时生成水溶性的钒酸钠的过程<sup>[3]</sup>。钒渣焙烧反应的物料体系由转炉钒渣、碳酸钠、空气

(其中的氧气起作用)构成,涉及钒提取的主要反应为:  $4\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{NaVO}_3$  (水溶性的)  $+ 4\text{CO}_2 \uparrow$ 。

钒渣经过氧化钠化焙烧后,其中的钒由水不溶性的物相转化成了水溶性的钒酸钠,为下步钒的水浸创造了条件,其焙烧效果的好坏就决定了钒转浸率的高低。钒渣焙烧的效果主要由焙烧后得到熟料中钒的浸出率,即全钒(TV)转化为水溶钒(SV)的百分率来衡量。浸出率越高,钒渣焙烧效果越好,钒回收率越高,反之浸出率越低,钒回收率越低。

1.2 计算方法

1) 碱比: 碱比又称苏打比,是指混合料中外配苏打的实物质量与钒渣中的金属钒质量的比值。

2) 返渣比: 返渣比是指混合料中外配的返渣实物质量与精钒渣的实物质量的比值。

3) 焙烧温度: 指混合料在焙烧过程中的最高焙烧温度。

4) 焙烧时间: 指混合料在焙烧过程中在最高焙烧温度条件下的恒温时间。

5) 钒转浸率: 指钒渣在焙烧及浸出过程中,最

终进入钒溶液中的钒量与投入混合料中钒总量的比值,有两种计算方法: ①以渣计:  $\eta_{\text{转浸}} = (1 - R \times \text{TV}_{\text{残渣}} \div \text{TV}_{\text{熟料}}) \times 100\%$ ; ②以液计:  $\eta_{\text{转浸}} = C_{[\text{V}]} \div \text{TV}_{\text{投入}} \times 100\%$ 。

式中  $\eta_{\text{转浸}}$ —焙烧及浸出过程中钒的转浸率;  
 $R$ —熟料综合成渣率,%;  $R = \text{干基残渣量} \div \text{混合料量} \times 100\%$ ;  
 $\text{TV}_{\text{残渣}}$ —干基残渣全钒含量  $\times 100\%$ ;  
 $\text{TV}_{\text{熟料}}$ —焙烧熟料全钒含量  $\times 100\%$ ;  
 $\text{TV}_{\text{液}}$ —钒溶液钒质量, g,  $\text{TV}_{\text{液}} = \text{钒溶液钒含量} \times \text{钒溶液体积}$ ;  
 $\text{TV}_{\text{投入}}$ —混合料中钒量, g;  
 $C_{[\text{V}]}$ —浸出液钒量, g。

2 试验条件

2.1 试验原料

试验所用的转炉钒渣取自攀钢钒制品厂生产现场,其主要成分见表1;所用苏打为工业碳酸钠,其  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量 99.08%;返渣取自钠化提钒的水浸残渣,经混合均匀后取样分析备用,其成分见表2。

表1 精钒渣的成分

Table 1 Main composition of the vanadium slag

													%
TV	Ti	Cr	Si	P	S	TFe	MFe	Al	Mn	Ca	K	Mg	Na
7.79	6.50	1.70	6.80	0.06	0.04	35.00	5.40	1.61	5.85	1.70	0.17	1.74	0.51

表2 返渣的成分

Table 2 Composition of the residue back to the roasting process

														%
TV	SV	Al	H <sub>2</sub> O	Fe	Mn	Ti	Cr	Mg	Na	Ca	Si	P	S	
1.24	0.36	1.69	16.90	32.54	6.09	6.73	1.44	1.83	3.00	1.74	6.39	0.04	0.02	

2.2 试验设备

转鼓混料机,容积为 1 L; 马弗炉,最高温度可达 1 500 ℃; 真空泵,最大相对真空度为 0.095 MPa; 烘箱,最高温度可达 200 ℃。

2.3 试验方法

2.3.1 混料

混料主要分为以下几个步骤: ①将精钒渣、纯碱、残渣按一定比例装入一升的转鼓混料机中; ②装入 15 个直径 15 ~ 20 mm 的小钢球; ③启动电机,混料 10 min; ④混料结束后将所有物料倒在孔径为 1 mm 的筛网上,使钢球与混合料分开后,将筛下料全部倒入钢铁制成的托盘内。

2.3.2 焙烧

焙烧试验在马弗炉中进行,该炉设计有进风口,为钒渣氧化提供空气,同时带有一烟囱,便于反应生成的烟气及时排除,试验时每分钟通过烟囱将马弗炉抽气 6 次。

将装有混合料的托盘放进马弗炉,热电偶插入物料内,用于控制马弗炉的加热温度。加热过程分为两个步骤: ①在 1 h 内将物料加热至 760 ℃,然后保温 30 min; ②将物料在指定的时间内由 760 ℃加热至所需的焙烧温度。加热过程中模拟多膛炉内的耙齿,每 30 min 将物料翻动一次。焙烧结束后将托盘从马弗炉内取出放在铜板上急冷,避免钒青铜的生成,同时称量焙烧熟料的量。

2.3.3 浸出与过滤

从托盘内称取 150 g 熟料放进 600 mL 的烧杯中,加入 300 mL 水,然后将其加热至 80 ℃,在搅拌的条件下浸出 2 h。浸出后将物料热过滤,滤饼用热水清洗 3 次,每次耗水 20 mL。浸出得到残渣与钒溶液,将残渣置于表面皿内,在 110 ℃ 下干燥 16 h,得到干基残渣,分析其中 TV 与 SV 含量;计量钒溶液的体积数,分析其钒含量,测量 pH 值。

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 碱比

取 200 g 精渣,200 g 残渣,纯碱的配入量为碱比 1.6、1.8、2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2、3.4,焙烧温度控制在 800 ℃ 下保温 2 h。接下来将焙烧熟料浸出,过滤后分析残渣与浸出液中钒含量,钒的转浸率与碱比试验结果如图 1 所示。

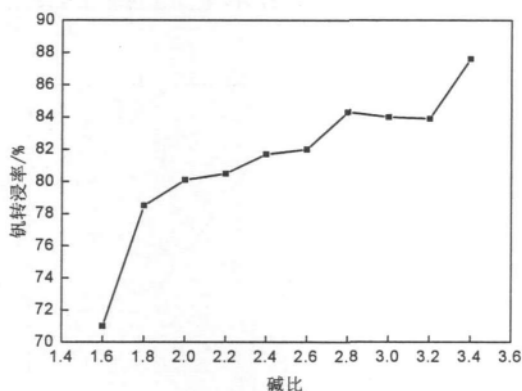


图1 钒转浸率与碱比的关系  
Fig.1 Soluble vanadium recovery to soda-vanadium-ratio diagram

从图 1 可以看出,钒收率随着碱比的提高而提高,碱比从 1.6 到 3.4,收率由 70.95% 提高到 87.61%,试验条件下最佳的碱比为 3.4。钒渣焙烧效果的好坏除了钒的转浸率之外,最终还要通过水浸残渣中钒含量的高低来体现,水浸残渣中钒含量与碱比的关系如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着碱比的增加,残渣中钒含量逐渐降低。综合图 1 及图 2,本试验条件下最佳的碱比为 3.4。

试验还分析了碱比分别为 2.0 与 3.4 时浸出液中的硅含量见表 3,结果显示,碱比提高后钒溶液中可溶性硅的含量没有增加趋势,消除了人们对提高碱比而造成钒溶液中硅含量增加,影响浸出、过滤的顾虑。

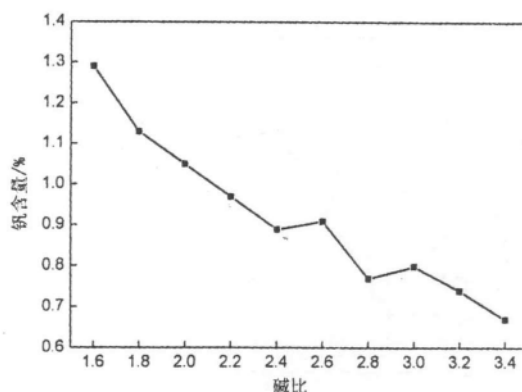


图2 残渣钒含量与碱比的关系  
Fig.2 Vanadium content in residue to soda-vanadium-ratio diagram

表3 浸出液中硅含量

碱比	硅含量/%	熟料中硅的转浸率/%
2.0	0.060	1.3
3.4	0.057	1.7

#### 3.2 返渣比

返渣与精钒渣的总量为 400 g,固定碱比为 3.4,返渣与精钒渣质量比分别为 1:1、2:3、1:2、0:1。物料经过混料、焙烧、浸出过滤后结果如图 3、图 4 所示。从图中可以看出,返渣加入量越少,钒回收率呈上升趋势。但加入返渣是为了分散焙烧过程中生成的液相,确保焙烧过程得以进行。在没加残渣的第 4 组试验里,熟料在焙烧过程中明显粘坩,冷却后在托盘中出现粘料现象,焙烧过程难以顺利进行。当返渣加入量为 1:1 时,熟料的过滤性能较差,需较长的过滤时间,同时残渣中水分含量较高,降低了钒的转浸率。因此结合钒回收率与熟料的过滤性能看,当残渣配比为 2:3 时,钒收率可以达到 90%,同时过滤时间最短,因此选择最佳的返渣比为 2:3。

#### 3.3 焙烧温度

称取 240 g 精渣,160 g 返渣(返渣比为 2:3),63.6 g 纯碱混料均匀,物料分别在 780、800、820、840 ℃ 下焙烧 2 h,固定条件为碱比 3.4。焙烧后熟料中钒含量见表 4。

从表 4 可以看出,尽管使用了相同的配料,但由于反应进行的程度不同,反应后物料的总量发生变化,因此其中的 TV 含量不同,但钒的转化率仍然维持在较高水平,最佳的焙烧温度为 820 ℃。

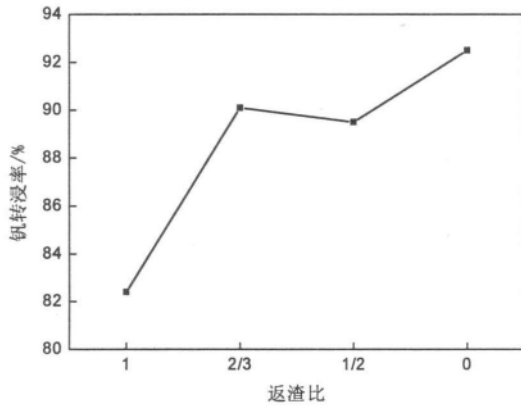


图3 钒转浸率与返渣比的关系  
Fig.3 Soluble vanadium recovery to residue-slag-ratio diagram

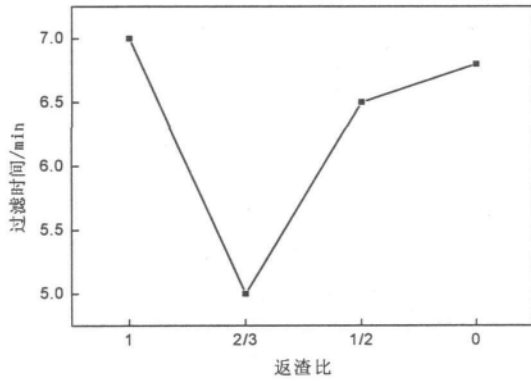


图4 过滤时间与返渣比的关系  
Fig.4 Filtration time to residue-slag-ratio diagram

表4 熟料中的钒含量

Table 4 Vanadium content in roasted material

焙烧温度/℃	熟料中 TV/%	熟料中 SV/%	熟料转化率 η/%	残渣钒含量/%
780	4.95	4.48	90.51	0.63
800	4.84	4.33	89.46	0.67
820	4.78	4.35	91.00	0.60
840	4.86	4.30	88.48	1.04

从表4还可以看出,在780、800、820℃焙烧温度下,钒收率没有明显区别,均达到90%左右。而温度上升到840℃时,钒收率反而下降,残渣中的钒含量明显增加。主要原因是由于物料出现了烧结与粘料,氧化钠化反应未能充分发生。同时焙烧耙料过程中明显感觉到阻力也充分证明了这一点。因此,从焙烧效果及过程顺行来看,最佳的焙烧温度为820℃。

### 3.4 焙烧时间

固定条件:碱比3.4、返渣比2:3、焙烧温度820℃,焙烧时间分别为30、60、90、120、150min,试验结果如图5及图6所示。

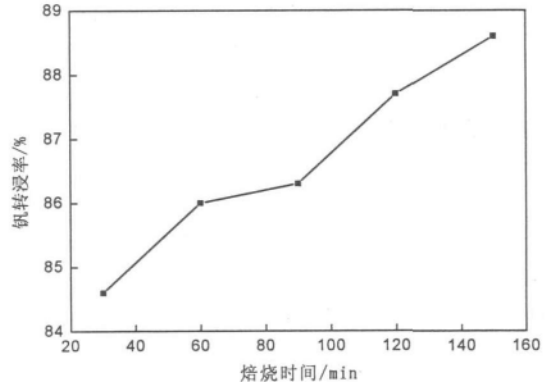


图5 钒转浸率与焙烧时间的关系  
Fig.5 Soluble vanadium recovery to roasting time diagram

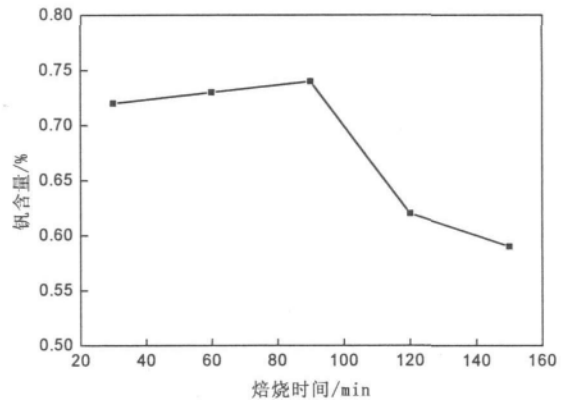


图6 残渣钒含量与焙烧时间的关系  
Fig.6 Vanadium content in residue to roasting time diagram

从图5、图6可以看出,随着焙烧时间的延长,钒的回收率得到明显提高,同时残渣中的钒含量呈下降趋势,考虑了实际生产的产量与能耗等因素,选择最佳焙烧时间为150min。

从图5、图6还可以看出,焙烧过程分为四个阶段:第一阶段,焙烧初期60min以内,钒的转浸率急剧上升,残渣的钒含量也上升。同时生成钒酸钠与硅酸钠,以生成钒酸钠为主。硅酸钠的包裹效应造成了残渣钒含量的增加。第二阶段,焙烧60~90min,钒转浸率的上升速度放缓,残渣钒含量的增加速度依旧。初期生成的硅酸钠抑制了钒酸钠的快速生成,硅酸钠的生成没有受到影响。该阶段结束时硅酸钠的生成达到了顶峰,残渣钒含量达到了最

大值。第三阶段,焙烧 90 ~ 120 min,钒的转浸率又出现快速上升的变化,残渣钒含量快速降低。已经生成的硅酸钠作为钠化剂被快速消耗,相应的包裹效应解除,钒酸钠的生成反应占据主导地位,残渣中被包裹的钒酸钠得以有效浸出。第四阶段,反应时间超过120 min直到反应结束,钒转浸率的上升速度变缓,残渣钒含量的降低速度亦变缓。主要是钠化剂大量消耗、含钒物相反应基本结束,反应处于远距离扩散。从这四个阶段的变化规律可以推断其与硅酸盐的反应具有相关性。在硅酸盐的成盐反应结束之前,硅酸钠熔化产生包裹,表现为钒转浸率的波动以及残渣钒含量的增加;当硅酸盐的成盐反应结束之后,含钒物相的分解反应也结束,前期生成的硅酸钠作为五氧化二钒的钠化剂,进一步与五氧化二钒发生钠化反应生成钒酸钠,硅酸钠的包裹逐渐消失,钒的转化越来越完全。

#### 参考文献

- [1] Jin Dan. Experimental study on roasting and leaching process of vanadium slag[D]. Northeastern University, 2009: 8-9.  
(金丹. 钒渣焙烧-浸出过程的试验研究[D]. 东北大学, 2009: 8-9.)
- [2] Wang Xiaojiang. Experimental study on leaching process of roasted vanadium slag[J]. Ferroalloy, 2004(3): 2-3.  
(王小江. 全混流浸出钒渣焙烧熟料试验研究[J]. 铁合金, 2004(3): 2-3.)
- [3] Liao Shiming, Tan Bailun. World vanadium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 191-196.  
(廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 191-196.)

编辑 余文华

---

## 钒钛领域两个独立网站正式开通使用

为了更好地促进技术交流与合作,实现信息资源共享,发挥产学研联合优势,共同推进钒钛资源综合利用产业发展,经过精心筹备,“钒钛资源综合利用国家重点实验室”和“钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟”两个钒钛领域独立网站于近期正式开通使用,只需通过域名[www.vtlab.cn](http://www.vtlab.cn)和[www.vtsa.cn](http://www.vtsa.cn)就可便捷地访问这两个网站,轻松获取钒钛领域相关信息。

(曲红权 供稿)