

钒渣钙化焙烧物相变化及热力学动力学分析^①

邵甲骥¹, 孙小涵², 贺永东¹, 赵亿坤³, 陈守俊⁴, 梁飞龙⁵

(1.新疆大学材料科学与工程学院, 新疆乌鲁木齐 830046; 2.山东能源数字科技有限公司, 山东济南 250000; 3.新疆大学物理科学与技术学院, 新疆乌鲁木齐 830046; 4.新疆盛安新材料科技有限公司, 新疆哈密 839000; 5.新疆湘润新材料科技有限公司, 新疆哈密 839000)

摘要: 对钒渣原料及钙化焙烧过程进行研究, 并采用反应热力学和动力学对其焙烧机理进行理论论证。结果表明: 钙化焙烧主要包括铁氧化、橄榄石氧化分解、尖晶石氧化分解及钙化反应; 经理论和数据分析, 含钙相的形成顺序依次为 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CaSiO_3 。高温情况下, 过量的 CaO 会与钒反应生成 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CaSiO_3 。钒尖晶石的氧化钙化过程受三级反应控制, 表观活化能为 282.45 kJ/mol 。浸出实验中, 焙烧温度 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 120 min 所得焙烧渣的钒浸出率较高, 与钙化焙烧理论分析结果一致。

关键词: 钒渣; 钙化焙烧; 相变过程; 热力学; 动力学; 提钒

中图分类号: TF046

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.019

文章编号: 0253-6099(2025)01-0103-06

Thermodynamic and Kinetic Analysis for Phase Transition of Vanadium Slag by Calcified Roasting

SHAO Jiaji¹, SUN Xiaohan², HE Yongdong¹, ZHAO Yikun³, CHEN Shoujun⁴, LIANG Feilong⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 2. Shandong Energy Digital Technology Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China; 3. School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 4. Xinjiang Sheng'an New Material Technology Co., Ltd., Hami 839000, Xinjiang, China; 5. Xinjiang Xiangrun New Material Technology Co., Ltd., Hami 839000, Xinjiang, China)

Abstract: Vanadium slag, as raw material, went through calcified roasting processes in the study, and the thermodynamics and kinetic analysis were conducted for verifying the roasting mechanism. The results show that calcified roasting process mainly includes iron oxidation, oxidative decomposition of olivine and spinel, as well as calcification. Based on theoretical and data analysis, calcium-containing phases are formed in the following sequence: CaV_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CaSiO_3 . At a high temperature, excess CaO reacts with vanadium to generate $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ and CaSiO_3 . The oxidation and calcification processes of vanadium spinel are controlled by a third-order reaction, and the apparent activation energy is 282.45 kJ/mol . In the leaching experiment, the leaching rate reaches the maximum after roasting at $860 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 min , which is consistent with the results obtained from theoretical analysis of calcified roasting process.

Key words: vanadium slag; calcified roasting; phase transition; thermodynamics; kinetics; vanadium extraction

钒作为重要战略性资源, 被称为“现代工业味精”, 广泛应用于钢铁、化工、航天航空、新能源等领域^[1-2]。由钒渣制备 V_2O_5 的主要工艺是钠化焙烧^[3]和钙化焙烧^[4], 近年又出现了亚熔盐焙烧法、加压酸浸法、微波焙烧和微生物法提钒工艺^[5-6]。钠化焙烧对原料适用性强、工艺成熟, 但存在焙烧过程分解有毒气

体污染环境、尾渣综合回收利用难等问题^[7]。钙化焙烧具有焙烧过程无污染、焙烧成本低、尾渣利用率高等优势。但钒渣成分随高炉炉料变化而变化, 焙烧过程中钒渣的物相结构、组成变化大, 工艺过程难以精准控制, 且钙化焙烧过程钒渣各物相与钙添加剂的反应产物也会影响钒回收率的进一步提高。本文研究钒渣物

① 收稿日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(51861033); 新疆维吾尔自治区科技厅重点研发专项(2020B02007)

作者简介: 邵甲骥(1997—), 男, 安徽宿州人, 硕士, 主要研究方向为材料与化工。E-mail: shaojiaji1997@qq.com

通信作者: 贺永东(1965—), 男, 湖北黄冈人, 博士, 教授, 主要研究方向为有色金属及材料化学。E-mail: hydongq@126.com

相组成及其微观形貌特征,分析不同焙烧温度条件下钒渣的物相变化及微观形貌变化,通过反应热力学和动力学对钒渣钙化焙烧相变机理进行深入研究,并探讨焙烧温度、焙烧时间对后续钒浸出率的影响。

1 实验

1.1 实验材料

钒渣取自新疆盛安新材料科技有限公司。钒渣原料主要呈块状,通体呈黑色,表面有银亮色金属光泽。其主要化学成分如表1所示,主要含有Fe、O、Si、V、Mn等几种元素。钒渣微观形貌见图1。图1中相区点1为橄榄石相,呈深灰色,相区点2为钒尖晶石相,呈浅灰色,对应的能谱分析结果见表2。能谱分析结果与化学成分分析结果一致。

表1 钒渣主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of vanadium slag %

Fe	V	Mn	Si	Ca	O	Cr	Ti	Al	Mg
27.63	9.24	6.62	8.83	2.31	36.70	2.24	3.80	1.14	1.49

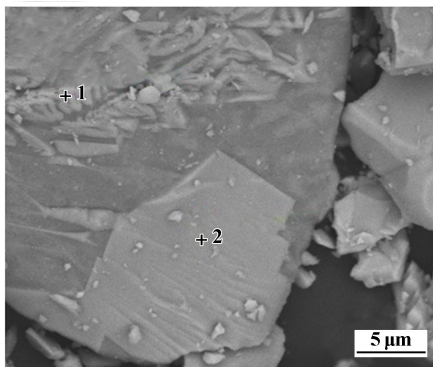


图1 钒渣微观形貌

Fig.1 Microstructure of vanadium slag

表2 钒渣能谱分析结果(质量分数)

Table 2 Energy spectrum analysis of vanadium slag %

点	O	Fe	Si	Ca	V	Mn	Ti	Al	Cr	Mg
1	30.14	46.97	11.88	1.38	0.49	7.70	0.51	0.59	0.07	0.26
2	9.93	65.66	0.65	0.16	6.58	2.10	10.44	4.17	0.29	0.02

1.2 实验方案

采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)、X射线能谱分析仪(EDS)对焙烧前、后钒渣进行物相、微观形貌、矿物微区成分分析。

研磨筛分粒度小于0.075 mm的钒渣,按钙、钒物质的量比2:1将钒渣与CaO均匀混合;将混料平铺于

刚玉坩埚中,置入马弗炉,在空气氛围中以升温速率10 °C/min进行氧化焙烧。钒冶金过程中因为产能及效益问题,焙烧温度一般不会超过1000 °C,因此焙烧温度范围选取400~900 °C。

根据相应固液比量取去离子水,配制一定浓度碳酸根溶液置于三颈烧瓶中,在恒温水浴锅中加热,达到相应温度后加入焙烧料,搅拌一定时间后停止反应,进行液固分离,检测滤渣中钒元素含量,计算浸出率。

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度下焙烧料物相变化

图2为钒渣原料及不同焙烧温度下保温2 h所得焙烧料的XRD图谱。与钒渣原料对比,焙烧温度500 °C时出现了CrVO₃特征峰;焙烧温度400 °C时钒渣没有发生氧化反应,500 °C时有钒尖晶石开始参与反应,500 °C保温2 h的焙烧渣中依然存在Fe₂SiO₄特征峰,说明橄榄石相并未完全氧化。焙烧温度600 °C时,Fe₂SiO₄特征峰消失,出现Fe₂O₃和SiO₂特征峰,说明Fe₂SiO₄在600 °C之前发生了氧化分解反应、生成了Fe₂O₃和SiO₂并在600 °C反应完全。焙烧温度600 °C时出现了4价钒酸盐(FeV₂O₄)的特征峰,此后再升温,4价钒酸盐特征峰消失,说明4价钒完全氧化为5价钒。随着温度升高,CaO开始参与反应。焙烧温度700 °C时,出现了可溶性钒酸盐CaV₂O₆的特征峰,说明V³⁺和V⁴⁺在空气中氧化为V⁵⁺并与Ca²⁺结合形成5价钒酸盐。焙烧温度800 °C时,物相无变化。焙烧温度900 °C时,出现硅酸钙CaSiO₃,说明SiO₂与CaO在较高温度下才能发生反应。根据钒渣氧化物酸碱碱性定义,CaO与钒渣中氧化物的结合能力顺序为:V₂O₅>SiO₂。CaO的衍射峰在400~800 °C一直存在,900 °C消失,说明CaO一直参与反应,900 °C反应趋于完全。

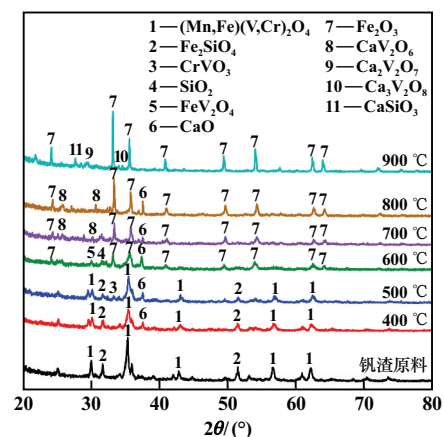


图2 钒渣原料及不同焙烧温度下所得焙烧料的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of vanadium slag before and after roasting at different temperatures

此外,出现了 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 特征峰, CaV_2O_6 特征峰消失, 证明在 CaO 过量情况下 CaV_2O_6 会转化为 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$, 焙烧温度达到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 钒尖晶石的钙化焙烧氧化产物为 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$, 但 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 不能直接生成, 需由 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 与 CaO 反应而得。

图 3 为钒渣原料及不同焙烧温度下保温 2 h 所得焙烧料的红外光谱。图 3 中, $3\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CaO 的特征吸收峰, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时 CaO 特征峰开始减弱, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CaO 特征峰消失, 这与 XRD 分析结果一致。

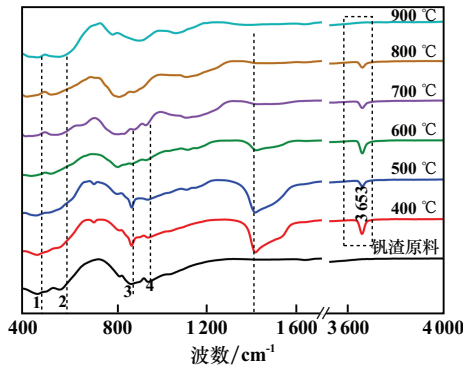


图 3 钒渣原料及不同焙烧温度下所得焙烧料的红外光谱

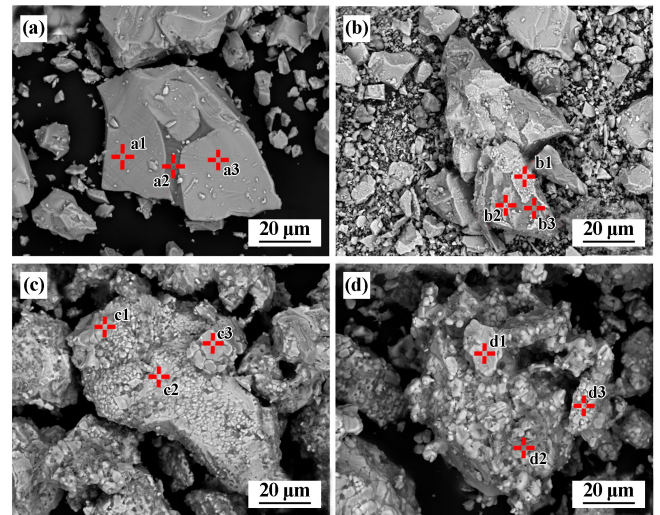
Fig.3 Infrared spectra of vanadium slag before and after roasting at different temperatures

几乎所有的特征吸收带都在红外光谱的指纹区内 ($400\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$)。随着焙烧温度升高, 1 处 ($468\ \text{cm}^{-1}$) 和 2 处 ($564\ \text{cm}^{-1}$) 尖晶石中的 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩吸收峰开始变宽变弱, 并逐渐向低频偏移, 结合图 2 可知, 这是尖晶石相发生氧化分解所致。橄榄石相 [SiO_4] 四面体的振动峰在 3 处 ($874\ \text{cm}^{-1}$) 和 4 处 ($947\ \text{cm}^{-1}$) 存在; 随着温度升高, 特征峰逐渐变弱且向低频率方向转变, 并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 消失, 说明 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之前橄榄石已完全分解, 与图 2 中橄榄石的分解温度一致。 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{V}-\text{O}$ 消失, 表明钒酸钙发生了转变。

2.2 不同焙烧温度下焙烧料形貌变化及元素迁移

图 4 为钒渣原料及不同焙烧温度下保温 2 h 所得焙烧料的微观形貌, 对应的 EDS 分析结果见表 3。从图 4 及表 3 可以确定温度升高对钒渣物相微观形貌及成分变化的影响。钒渣原料渣粒表面光滑致密, 点 a1 和 a2 为橄榄石相, a3 为尖晶石相。焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 尖晶石周围深灰色区域 b3 含 Si 相 (18.38%), 且整体结构完整, 说明硅酸盐相并未完全氧化分解, 但该处 Ca 含量增加, 说明 CaO 开始与钒酸盐反应, 结合图 2 可知, 此时尖晶石相已经开始氧化并进行物相重构。焙烧温度升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 渣粒表面出现密集浑圆小颗粒, 这些小颗粒充满整个试样, 此时钒渣中的含钒尖晶石

相及其嵌合硅酸盐相被完全破坏, 结合表 3 可知, 粒渣表面小颗粒主要为 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 的金属氧化物相, 此时 V 质量分数急剧减小, 从 a3 的 10.63% 降至 0.47% , 说明含钒尖晶石氧化分解, V 元素已经迁移出渣粒内部。焙烧温度升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 焙烧矿微观形貌离散程度更高, 结合表 3 可知, 点 d2 为钒酸钙相, 此时钒元素已迁移至渣粒外部并与 Ca 结合生成钒酸钙相, 其 V 质量分数为 26.60% 、 Ca 质量分数为 18.63% 。这也印证了图 2 的结果。



(a) 钒渣原料; (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧料; (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧料; (d) $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧料

图 4 钒渣原料及不同焙烧温度所得焙烧料的微观形貌

Fig.4 Microstructure of vanadium slag before and after roasting at different temperatures

表 3 钒渣原料及不同焙烧温度下所得钒渣 EDS 分析结果
Table 3 EDS analysis results of vanadium slag before and after roasting at different temperatures

序号	元素(原子分数)/%									
	O	Fe	Si	Ca	V	Mn	Ti	Al	Cr	Mg
a1	31.42	50.61	11.11	0.37	0.37	3.84	0.42	0.10	0.12	1.65
a2	26.49	23.69	25.51	11.41	0.69	2.33	1.86	7.65	—	0.40
a3	25.56	44.05	0.26	0.06	10.63	1.63	10.85	1.31	0.57	0.17
b1	28.51	41.52	0.21	1.45	14.03	2.30	8.85	0.47	2.56	0.10
b2	33.18	49.05	7.13	1.85	0.46	6.95	0.43	0.23	0.12	0.59
b3	37.40	14.08	18.38	19.39	0.29	2.46	1.91	5.95	0.05	0.10
c1	11.70	74.77	0.63	0.49	1.10	4.78	4.86	0.39	0.63	0.64
c2	21.59	71.35	0.40	0.43	0.51	2.90	2.02	0.26	0.09	0.46
c3	21.68	66.38	0.13	0.24	0.47	4.55	3.46	0.37	2.04	0.69
d1	10.18	75.68	0.33	0.84	1.50	4.87	4.42	0.30	1.20	0.68
d2	27.58	18.63	1.45	18.63	26.60	4.28	2.31	0.26	0.10	0.36
d3	25.00	59.52	0.80	1.48	1.69	4.19	5.44	0.33	1.00	0.54

图 5 为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧渣 BSE 形貌及元素分布图。由图 5 可以看出, 除了少部分 Ca 、 V 留存在渣粒晶间内部, 大部分 Ca 、 V 元素都不断迁移, 呈不规则环状聚

集在渣粒外部;其中 Si 元素呈斑点状分散在渣粒中,与 Fe、Ca、V 元素相混杂,说明焙烧温度 900 °C 时出现了硅酸盐相夹杂钒酸钙中,不利于下一步钒的浸出。

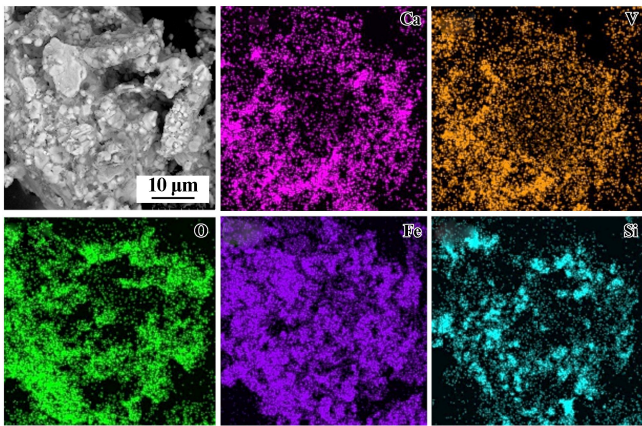


图 5 900 °C 焙烧渣 BSE 形貌及元素分布图

Fig.5 BSE morphology and element distribution of slag roasted at 900 °C

2.3 温度对钒渣物相影响的机理分析

2.3.1 热力学分析

表 4 为钒渣钙化焙烧主要化学反应方程式,图 6 为其标准吉布斯自由能变化与温度的关系,图 7 为理想钙钒二元反应 DTA 热值曲线图,图 8 为实验钒渣钙化反应 DTA 热值曲线图。

表 4 钒渣钙化焙烧主要化学反应方程式

Table 4 Main chemical reaction equations of calcified roasting of vanadium slag

反应方程式	编号
$2\text{FeO} + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3$	(1)
$2\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$	(2)
$2\text{FeV}_2\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_3$	(3)
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = \text{V}_2\text{O}_5$	(4)
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CaO} = \text{CaV}_2\text{O}_6$	(5)
$\text{CaO} + \text{CaV}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	(6)
$\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$	(7)
$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} = \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	(8)
$\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO} = \text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$	(9)
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	(10)

由图 6 可知,在反应温度范围内,除反应(7)外,其他反应 ΔG 均为负值,说明从热力学角度而言,钙化焙烧各个阶段均可进行。随着温度升高,部分反应吉布斯自由能增加,说明热力学因素不是主要控制因素。反应(1)、(2)、(3)的吉布斯自由能图表明,先是氧化亚铁的氧化,后是铁橄榄石和钒尖晶石的氧化分解。铁橄榄石先分解形成 SiO_2 ,分散包覆在尖晶石相周围的铁橄榄石先分解形成 SiO_2 ,尖晶石才得以被氧化。

700 °C 后,反应生成钒酸钙和硅酸钙的顺序为: $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 CaV_2O_6 、 CaSiO_3 ,说明 CaO 更容易与钒结合生成钒酸钙。700 °C 以下,反应(5)的 ΔG 比反应(6)和反应(7)的 ΔG 更负,说明钒酸钙的生成顺序为: CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。且 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 在 500 °C 后 $\Delta G > 0$,反应无法自发进行,焦钒酸钙只能通过已氧化的钒与过量氧化钙直接反应生成。由图 7~8 可见,

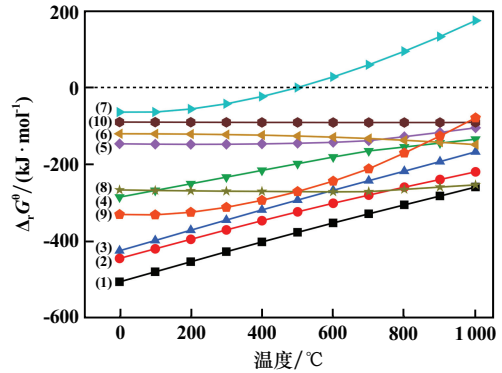


图 6 钒渣钙化焙烧主要化学反应标准吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig.6 Relationship between standard Gibbs free energy change of main chemical reactions in calcified roasting of vanadium slag and temperature

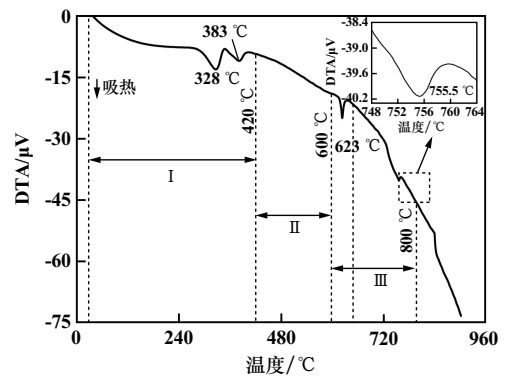


图 7 理想钙钒二元反应 DTA 热值曲线图

Fig.7 DTA curve for ideal calcium-vanadium binary reaction

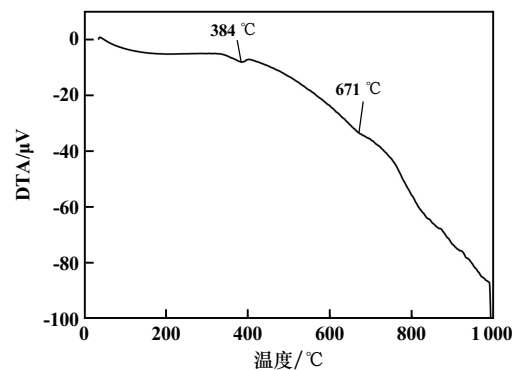


图 8 实验钒渣钙化反应 DTA 热值曲线图

Fig.8 DTA curve for calcification reaction of vanadium slag

383~384 °C 出现了吸热峰,该吸热峰归因于混合物中吸附的结晶水消失。图 7 中 623 和 755.5 °C 处共检测到 2 个尖锐的吸热峰,结合热力学分析可知,这是生成了钒酸钙。图 8 中 671 °C 有一处不明显的波峰,应是生成了钒酸钙。

2.3.2 动力学分析

设计实验升温速度 10 °C/min,从室温到 1 000 °C 范围内进行动态升温实验,空气流量 200 mL/min,钒渣钙、钒物质的量比 2:1,所得 TG 曲线如图 9 所示。

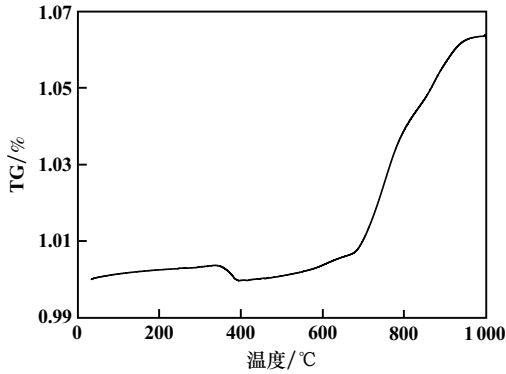


图 9 钒渣焙烧 TG 曲线

Fig.9 TG curve of vanadium slag during roasting

钒渣的氧化钙化过程是一种非等温非均相气固反应。在气固反应 $aA(s) + bB(g) \rightleftharpoons cC(s)$ 中,当反应速率受 A 物质控制时,反应速率符合方程:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{A}{\beta} \frac{RT^2}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

式中: α 为反应物在 t 时刻向产物转化的百分数(表示在非均相体系中反应进展的程度); n 为反应级数; T 为开尔文温度; E 为表观活化能; R 为摩尔气体常数; A 为指前因子。对于等速升温条件,升温速率 β 为常数。

对式(11)两边取对数:

$n = 1$ 时:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

$n \neq 1$ 时:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

一般来说, $\frac{E}{RT} \gg 1, 1 - \frac{2RT}{E} \approx 1$, 所以式(12)和(13)

右端第一项为常数,用 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 或

$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可得斜率为 $-\frac{E}{R}$ 的直线。

运用动力学方程对升温速率 10 °C/min 的 TG 数据进行拟合确定反应级数 n , 结果如表 5 所示。

表 5 不同反应级数对应的线性相关系数 R^2
Table 5 Linear coefficients R^2 corresponding to different reaction orders n

反应级数 n	相关系数 R^2
1	0.960
2	0.983
3	0.999

由线性相关系数 R^2 可知,本实验条件下钒渣氧化过程受三级化学反应控制,拟合得到表观活化能为 282.45 kJ/mol。

2.4 焙烧条件对浸出结果的影响

通过分析焙烧过程中的物相可知, CaV_2O_6 会在 800 °C 之前出现, $Ca_2V_2O_7$ 和 $Ca_3V_2O_8$ 在 900 °C 生成,不同的焙烧温度会对钒渣的物相变化造成影响,从而影响钒的浸出,其中 CaV_2O_6 是理想状态下的实验产物。

浸出实验保持浸出时间 120 min、浸出温度 90 °C、 Na_2CO_3 浸出剂质量浓度 100 g/L、固液比 1:10,对浸出渣中的钒含量进行检测,计算钒浸出率。

2.4.1 焙烧温度对浸出结果的影响

为找到适宜的焙烧温度,提高钒浸出率,在 800~900 °C 之间每隔 20 °C 设置一个温度节点,焙烧时间 2 h,焙烧温度对钒浸出率的影响见图 10。由图 10 可知,800 °C 时钒浸出率低于 80%,说明此时可与 Na_2CO_3 发生复分解反应的钒酸盐还未反应完全,与 XRD 分析中 800 °C 出现 CaV_2O_6 相印证。随着焙烧温度升高,钒浸出率上升,800~860 °C 上升幅度很大,860 °C 时浸出率达到 91.5%;860~900 °C 时钒浸出率趋于平稳。结合 XRD 分析结果可知,800~900 °C, CaV_2O_6 已反应完全,但温度过高时, CaV_2O_6 会二次反应生成 $Ca_3V_2O_8$ 及

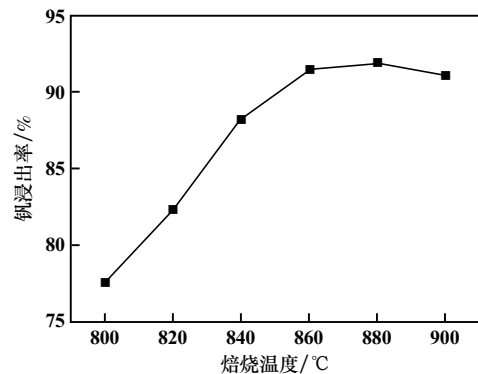


图 10 焙烧温度对钒浸出率的影响

Fig.10 Influence of roasting temperature on vanadium leaching rate

CaSiO_3 。 CaSiO_3 会形成胶体裹络钒酸盐,使其既不溶于水也不溶于碱。

结合焙烧过程物相变化和浸出率变化分析,焙烧温度 860 ℃ 左右,钙化焙烧渣物相更有利于浸出反应的进行,与钙化焙烧过程物相变化分析结果一致。

2.4.2 焙烧时间对浸出结果的影响

钒渣中各元素的氧化程度取决于焙烧时间的长短,焙烧时间对钒渣氧化焙烧效果有一定影响。将钒渣置于马弗炉中,随炉升温至 860 ℃,焙烧时间对钒浸出率的影响见图 11。由图 11 可知,焙烧时间从 60 min 增至 120 min,钒浸出率随之升高,且增幅相对较大。焙烧时间过短,钒渣在高温环境中的逗留时间短,低价钒不能充分氧化成高价钒,即可溶钒酸盐无法反应完全;焙烧时间增至 150 min 后,钒浸出率基本保持不变,说明 120 min 时钒已基本氧化完全,继续增加焙烧时间会增大能耗及成本。综合考虑,焙烧时间 120 min 为宜。

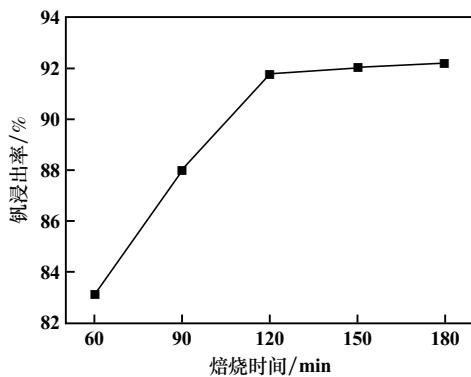


图 11 焙烧时间对钒浸出率的影响

Fig. 11 Influence of roasting time on vanadium leaching rate

3 结论

1) 钒渣中的钒以尖晶石方式存在,并被橄榄石为主的相包裹,钙化焙烧过程中,600 ℃ 时橄榄石会氧化分解为 Fe_2O_3 和 SiO_2 。600 ℃ 以上,钒尖晶石分解氧化后与 CaO 初步结合生成 CaV_2O_6 。焙烧温度达到 900 ℃,钒尖晶石的钙化焙烧氧化产物为 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。900 ℃ 时过量的 CaO 会与 SiO_2 反应生成硅酸钙 CaSiO_3 。

2) 热力学分析结果表明,钒酸钙的生成顺序为: CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 。 $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 生成反应在 500 ℃ 后 $\Delta G > 0$,反应无法自发进行, $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 不能直接生成,

需由 CaV_2O_6 、 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 与 CaO 反应而来。

3) 钙化焙烧过程钒渣中尖晶石氧化钙化受三级反应控制,反应表观活化能为 282.45 kJ/mol。

4) 焙烧温度 860 ℃、焙烧时间 120 min 时,钒渣钙化焙烧所得物相更有利于浸出反应的进行。

参考文献(References):

- [1] REN J, LI Y, WANG Z, et al. Thermal issues of vanadium redox flow batteries[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 203:123818.
- [2] 李佳双,李金贵,吴昊天,等.从钒渣中提取钒的工艺研究进展[J].湿法冶金, 2023,42(5):437-442.
LI Jiashuang, LI Jingui, WU Haotian, et al. Research progress on vanadium extraction process from vanadium slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2023,42(5):437-442.
- [3] 张永伟,宁顺明.富钒溶液直接制备高纯 V_2O_5 的实验研究[J].矿冶工程, 2021,41(1):76-79.
ZHANG Yongwei, NING Shunming. Experimental study on direct preparation of high purity V_2O_5 from vanadium rich solution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(1):76-79.
- [4] 金春容,贺永东,赵亿坤,等.钛冶金氯化收尘渣钒资源回收利用研究[J].矿冶工程, 2024,44(1):89-94.
JIN Chunrong, HE Yongdong, ZHAO Yikun, et al. Recovery and utilization of vanadium resources in dust from chlorination process for recovering titanium[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(1):89-94.
- [5] 董颖博,赵钰,林海,等.微生物浸出法从石煤提钒尾渣中回收钒和铜的研究[J].稀有金属, 2022,46(5):619-626.
DONG Yingbo, ZHAO Yu, LIN Hai, et al. Recovery of vanadium and copper from vanadium tailings from stone coal by microbial leaching[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022,46(5):619-626.
- [6] 史志新,高健,钟祥.钒渣亚熔盐工艺中主要物相演变及钒、铬元素微区转浸率研究[J].钢铁钒钛, 2020,41(3):30-35.
SHI Zhixin, GAO Jian, ZHONG Xiang. Main phase evolutions and micro zone leaching rate of vanadium and chromium in sub-molten salt process for vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(3):30-35.
- [7] LIU S, WANG L, CHEN J, et al. Research progress of vanadium extraction processes from vanadium slag: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2024,342:127035.

引用本文:邵甲驥,孙小涵,贺永东,等.钒渣钙化焙烧物相变化及热力学动力学分析[J].矿冶工程, 2025,45(1):103-108.

SHAO Jiaji, SUN Xiaohan, HE Yongdong, et al. Thermodynamic and kinetic analysis for phase transition of vanadium slag by calcified roasting[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(1):103-108.