提钒尾渣钙化转型深度脱碱试验研究

杨晓莹[1,2,3,4],张伟光[1,2,3,4],曹雪娇[1,2,3,4],陈　杨[1,2,3,4],张廷安[5]

(1.桂林理工大学 材料科学与工程学院,广西 桂林　541004;
2.桂林理工大学 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,广西 桂林　541004;
3.桂林理工大学 有色金属矿产勘查与资源高效利用省部共建协同创新中心,广西 桂林　541004;
4.桂林理工大学 广西光电材料与器件重点实验室,广西 桂林　541004;
5.东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳　110819)

摘要:研究了采用氧化钙对提钒尾渣进行脱碱处理,考察了氧化钙用量、反应温度、反应时间、液固体积质量比和搅拌速度对脱碱效果的影响,并探索了脱碱过程中主要金属的脱除行为。结果表明:在氧化钙用量19%、反应温度200 ℃、反应时间60 min、液固体积质量比2∶1、搅拌速度800 r/min条件下,尾渣中脱碱率可达85%左右,渣中Na_2O质量分数最低降至0.6%以下;同时,该工艺能保持钒、铬元素有较低的脱除率。研究结果可为提钒尾渣的资源化综合利用提供技术参考。

关键词:提钒尾渣;氧化钙;脱碱;钙化转化;资源化利用

中图分类号:TF803.25　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0120-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.017

提钒尾渣富含铁、钒、铬、锰等有价元素,是一种具有较高综合利用价值的二次资源[1-3],含Na_2O约6%、全铁(∑Fe)约30%、V_2O_5 1%~3%,其钒含量明显高于原生钒钛磁铁矿(约0.3%)[4]。提钒尾渣粒度较细,作为炼铁原料返回高炉流程可有效回收铁、钒等元素;但由于Na_2O含量较高,直接返回高炉会导致碱负荷超标,严重影响高炉正常运行[5-7]。同时,因其具有高碱性,且矿相及元素组成复杂,也不利于规模化利用,致使其综合利用程度整体偏低[8-11]。

近年来,已有一些对提钒尾渣进行脱碱处理的研究,主要包括浸出法[12]、钙化转型法[13-14]。浸出法主要是通过酸性介质实现钠的选择性浸出,钒浸出率与脱钠率较高[15];钙化转型法则侧重于利用钙基化合物在高温或水热条件下与尾渣中含钠物相发生反应,将其转化为稳定的钙铝硅酸盐等物相,从而显著降低尾渣中钠含量。钙化转型[16]与还原焙烧或碱浸[17-18]工艺的耦合流程能实现高效脱钠,提升尾渣的冶金性能,使尾渣回用于炼铁流程。此外,围绕提钒尾渣的配矿烧结[19]、高炉炼铁及高值化利用等方向也形成了若干集成技术,可将终渣钠含量控制在一定水平以下。现有方法虽在脱钠率提升和尾渣资源化应用方面取得了一定成效,但仍普遍存在能耗高、流程复杂、二次污染控制难等问题;此外,有关脱碱过程物相转化机制及其对高炉运行的长期影响还尚不明确,制约了尾渣的大规模资源化应用。因此,进一步揭示钙化转型过程中的反应路径与机制,探索绿色低成本的脱碱新方法,仍是当前研究的重点与难点。

试验研究了利用CaO选择性置换提钒尾渣中含钠物相中的钠、钾,通过物相结构转型,实现脱碱。重点考察了氧化钙用量、温度、时间等关键参数对脱碱效果的影响,并结合XRF、SEM等表征手

收稿日期:2025-09-29;**修订日期**:2025-11-14

基金项目:广西自然科学基金资助项目(2023GXNSFBA026140,2025GXNSFAA069249);国家自然科学基金资助项目(52204358,52464045,52504379);广西冶金行业产教融合共同体、河池市有色金属产业市域联合体项目(GXXDLTB03)。

第一作者简介:杨晓莹(2001—),女,硕士,主要研究方向为湿法冶金、有色金属冶炼。

通信作者简介:张伟光(1984—),男,博士,副教授,主要研究方向为湿法冶金、有色金属冶炼过程的环境保护。E-mail:zhangwg@glut.edu.cn。

段分析了脱碱渣的化学成分与微观结构，验证了其在高炉冶炼要求的符合性，旨在为提钒尾渣的高附加值资源化提供理论依据与技术路径，也为尾渣资源化利用提供一种高效、可行的新途径。

1　试验部分

1.1　试验原料和试剂及设备

提钒尾渣样品取自黑龙江建龙集团工业生产现场，干燥后通过 X 射线荧光光谱分析其主要化学元素成分，结果见表 1。可知，主要化学组成为：Fe_2O_3(49.84%)、SiO_2(15.16%)、Na_2O(6.03%)；V_2O_5 质量分数达 1.10%，高于普通工业废渣的钒含量(通常＜0.5%)，具有较高的回收价值；Fe_2O_3 与 SiO_2 的高占比(合计 65%)说明尾渣主要物相为铁硅酸盐矿物，这将在后续 XRD 物相分析中进行进一步验证。

表 1　提钒尾渣化学成分分析结果

Table 1　Chemical composition analysis of vanadium tailings　　%

Na_2O	V_2O_5	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO
6.03	1.10	49.84	15.16	9.80	7.02	3.75	4.07	1.14	1.51

试验试剂：氧化钙(西陇科学股份有限公司)，AR；氢氧化钠(西陇科学股份有限公司)，AR；水为去离子水，实验室自制。

试验设备：GSH-1 型磁力驱动高压釜(威海市行雨化工试验器械有限公司)；SHZ-DIII 型真空抽滤分离机(郑州豫华仪器制造有限公司)；800 型三足离心分离机(广东新为机械设备有限公司)；ZSX PrimusIV 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司)；Z-2000 型原子吸收光谱仪(日本日立公司)；D/max-2600 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)；725-ICP-OES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦科技有限公司)；Supra55 型扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)；BT-9300S 型激光粒度分布仪(丹东百特仪器有限公司)；DHLT-9076A 型鼓风干燥箱(上海精宏试验设备有限公司)；DISCV-IV-24 型超纯水机(成都艾柯水处理设备有限公司)。

1.2　试验原理及方法

在提钒尾渣脱碱反应过程中，氧化钙与水发生反应生成微溶于水的强碱 $Ca(OH)_2$。其溶于水的部分完全电离，提供大量的 Ca^{2+} 和 OH^-。Ca^{2+} 可置换钠辉石等含钠难溶物中的钠，使钠被置换进入溶液[20]；同时，OH^- 则为反应提供必要的碱性条件。将钙源加入到提钒尾渣中，将水合铝硅酸钠中的钠置换出来，生成更稳定的水钙铝榴石，从而达到脱碱并回收氧化钠的目的。主要化学反应见式(1)～(3)[20]：

$$CaO+H_2O\longrightarrow Ca(OH)_2 \tag{1}$$

$$Ca(OH)_2\longrightarrow Ca^{2+}+2OH^- \tag{2}$$

$$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O+3Ca(OH)_2\longrightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O+2NaOH+2H_2O \tag{3}$$

试验在带有加热和搅拌装置的不锈钢反应釜中进行。首先将提钒尾渣(不磨不烘)与氧化钙、水按照一定液固体积质量比同时加入到反应釜中，密封；设定搅拌速度并加热至设定温度，反应一定时间；待反应结束后，冷却，取出浆液，抽滤，固液分离，测定并记录固体渣质量和反应后液体积。利用 XRF 对烘干后固体渣样进行成分分析，利用电感耦合等离子体发射光谱仪对反应后液中钒、铬及钠浓度进行测定，根据式(4)计算元素(钒、铬、钠)脱除率：

$$r=\frac{\rho V}{mw}\times 100\% \tag{4}$$

式中：r—元素(钒、铬、钠)脱除率，%；m—提钒尾渣质量，g；w—提钒尾渣中元素(钒、铬、钠)质量分数，%；ρ—反应后液中元素(钒、铬、钠)质量浓度，g/L；V—反应后液体积，L。

2　试验结果与讨论

2.1　提钒尾渣的表征

采用 BT-9300LD 型激光粒度分析仪对提钒尾渣的粒径分布进行测试，结果如图 1 所示。可以看出：其特征粒径参数为 D10＝25.94 μm、D50＝88.93 μm、D90＝192.6 μm；粒径在 1～63 μm范围内的细颗粒占比达31.76%，这些细颗粒比表面积较大，有利于增强反应动力学；而粒径大于 80 μm 的粗颗粒占比高达43.9%，这可能会阻碍反应物扩散，造成转化效率降低。

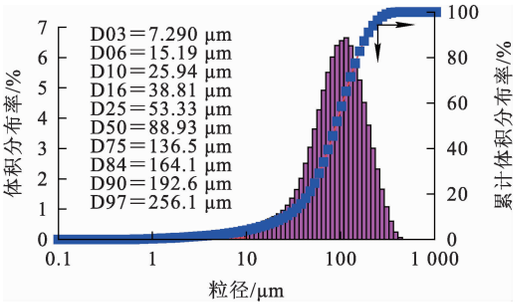


图 1 提钒尾渣的粒径分布

Fig. 1 Distribution of particle size of vanadium tailings

采用 X 射线衍射仪对预处理后的提钒尾渣进行物相表征，分析结果如图 2 所示。可以看出：尾渣的矿物组成较复杂，包括赤铁矿（Fe_2O_3）、钛铁矿（$FeTiO_3$）、钠辉石（$Na(AlSi_2O_6)$）、含锰褐铁矿（$(Fe_{0.67}Mn_{0.33})OOH$）、铬铁尖晶石（$Fe(Cr,Al)_2O_4$）、多钒酸钠（$Na_4V_3O_9$）等多种晶相；与常规钒渣相比，铁元素的矿物组成类型虽相似，但其他元素的赋存状态存在显著差异，如钒主要以多钒酸钠（$Na_4V_3O_9$）的结晶相形式存在，而铬元素在尖晶石中表现出明显的选择性富集特征，由于具有尖晶石结构的矿物相存在高度稳定的晶体场作用，使得这类矿物相在标准反应条件下表现出较强的化学惰性。

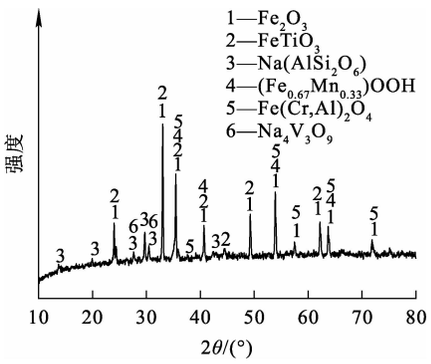


图 2 提钒尾渣的 XRD 物相分析

Fig. 2 XRD phase analysis of vanadium tailings

利用场发射扫描电子显微镜（SEM）配合能谱分析（EDS）技术对提钒尾渣的微观形貌特征及元素分布规律进行分析，结果如图 3 所示。

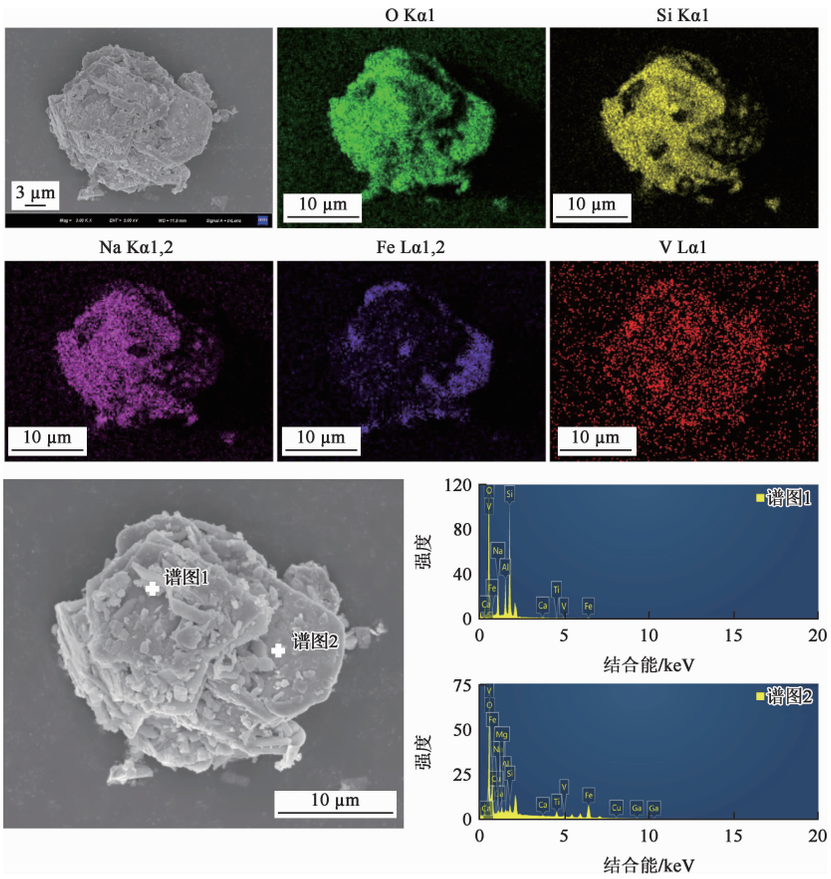


图 3 提钒尾渣的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 3 SEM-EDS analysis results of vanadium extraction tailings

由图 3 看出：提钒尾渣颗粒呈不规则几何形状，表面附着有大量细小颗粒；EDS 面扫分析结果表明，钠元素与硅、氧元素在空间分布上具有高度一致性，铁元素则与氧元素呈现相似的分布特征；通过选取典型区域进行点分析发现：谱图 1 检测到的主要元素为 Na、O、Si 和 Al，符合钠铝硅酸盐的矿物特征；谱图 2 则以 Fe 和 O 元素为主，对应赤铁矿物相；钒元素在硅酸盐相（谱图 1）和赤铁矿相（谱图 2）中均有分布，表明其存在形式具有多样性。

2.2　提钒尾渣钙化脱碱

2.2.1　氧化钙用量对脱碱效果的影响

固定试验条件：反应温度 220 ℃，液固体积质量比 6∶1，反应时间 60 min，搅拌速度 400 r/min。氧化钙用量对脱碱的影响结果如图 4 所示。

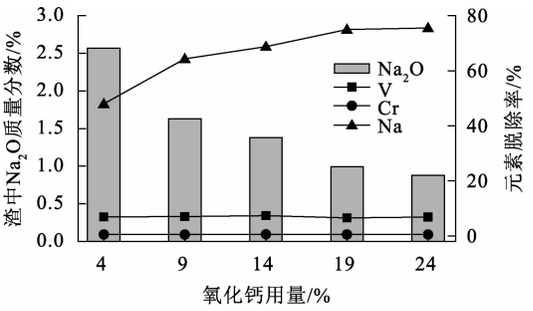


图 4　氧化钙用量对脱碱的影响

Fig. 4　Effect of CaO addition on dealkalization

由图 4 可知：氧化钙用量从 4%增至 19%时，提钒尾渣的脱碱率（Na 脱除率）持续上升，且在整个考察范围内迅速升高，表明氧化钙对钠的脱除具有显著促进作用，V、Cr 脱除率始终维持在较低水平，波动范围较小；氧化钙用量增至 19%时，脱碱率达 74.97%，反应渣中 Na_2O 质量分数降至 0.995%，这说明脱碱率与氧化钙用量之间存在明显的正相关关系，随氧化钙用量增加，其对含钠矿物中钠组分的置换作用加强，可促进钠脱除；氧化钙用量超过 19%后，脱碱率没有明显提升，这可能由于反应体系中可利用的含钠矿物已基本消耗完全，或反应条件达到动力学平衡所致。考虑到过量氧化钙可能导致渣相黏度增大，抑制传质效率，因此，确定 19%为最佳氧化钙用量。

2.2.2　反应温度对脱碱效果的影响

固定试验条件：氧化钙用量 19%，液固体积质量比 6∶1，反应时间 60 min，搅拌速度 400 r/min。反应温度对脱碱的影响结果如图 5 所示。

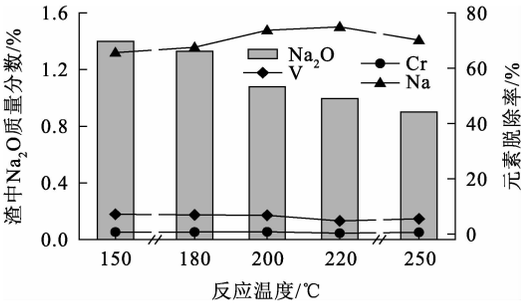


图 5　反应温度对脱碱的影响

Fig. 5　Effect of reaction temperature on dealkalization

由图 5 可知，随反应温度升高，提钒尾渣的脱碱率呈先升后降趋势，反应温度从 150 ℃升至 200 ℃时，脱碱率由 65.64%升至 73.73%，增幅约为 8 个百分点；而 Cr、V 脱除率随反应温度升高保持在较低水平，变化很小。说明适当升温对 Na 的脱除具有显著促进作用。这可归因于两方面：一方面，温度升高可使部分低活化能分子获得足够能量，满足化学键断裂与形成；另一方面，在此温度范围内，升高温度可优化反应动力学条件，从而提高脱碱率。温度升至 220 ℃以上时，脱碱率呈下降趋势。这主要是因为升高温度虽在动力学方面有利于反应进行，但氧化钙溶于水生成的氢氧化钙溶解度会随温度升高而降低[21-22]，导致参与置换反应的钙离子浓度不足。因此，在高温阶段，溶解度的负面效应会抵消其部分动力学优势，限制脱碱反应的进一步进行。从经济性角度考虑，在常压下升高温度将导致能耗成本显著增加，因此需控制反应温度在合理范围内。综上，确定最佳反应温度为 200 ℃。

2.2.3　反应时间对脱碱效果的影响

固定试验条件：氧化钙用量 19%，反应温度 200 ℃，搅拌速度 400 r/min，液固体积质量比 6∶1。反应时间对脱碱的影响结果如图 6 所示。可知：脱碱率随反应时间延长而逐渐升高，钙化脱碱反应速率较快，反应 10 min 时，脱碱率已达 65%，延长至 60 min 后，提升至 74.39%，继续延长反应时间，增幅趋缓并逐渐趋于稳定；而 Cr、V 脱除率随反应时间变化很小。上述趋势表明，反应时间对脱碱效果影响显著。在反应初期，钙离子因持续消耗浓度下降，反应速率也随之降低；当反应进行至60 min时，体系中的溶解与

电离过程趋于平衡，脱碱率升幅变小；反应时间过长会引发可溶性硅酸盐的脱除，增大矿浆黏度，从而对传质与过滤过程产生不利影响。综合考虑，确定最佳反应时间为 60 min。

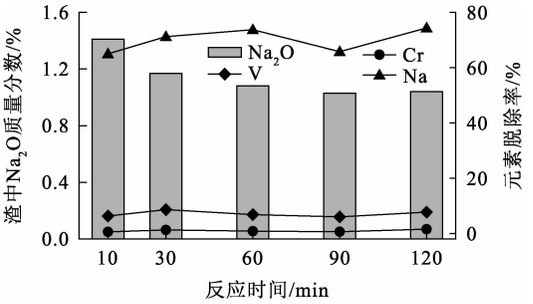


图 6 反应时间对脱碱的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on dealkalization

2.2.4 液固体积质量比对脱碱效果的影响

固定试验条件：氧化钙用量 19%，反应温度 200 ℃，反应时间 60 min，搅拌速度 400 r/min。液固体积质量比对脱碱的影响结果如图 7 所示。

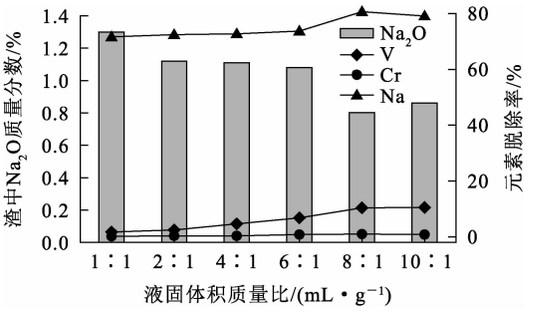


图 7 液固体积质量比对脱碱的影响

Fig. 7 Effect of Liquid volume to solid mass ratio on dealkalization

由图 7 可知，随液固体积质量比从 1∶1 增至 10∶1，脱碱率从 71.66%升至 80.68%，渣中 Na_2O 质量分数也相应地从 1.3%降至 0.802%。这一变化主要归因于在固定氧化钙用量条件下，适当增大液固体积质量比，可有效降低矿浆黏度，减小单位面积内尾渣颗粒密度，从而使固液接触面积增加，加快传质效率，促进脱碱反应进行。在液固体积质量比考察范围内，V 脱除率由 1.75%升至 10.54%，而 Cr 脱除率始终处于较低水平，低于 1%。综合考虑各元素脱除率，确定最佳液固体积质量比为 2∶1。

2.2.5 搅拌速度对脱碱效果的影响

固定试验条件：氧化钙用量 19%，反应温度 200 ℃，反应时间 60 min，液固体积质量比 2∶1。搅拌速度对脱碱的影响结果如图 8 所示。

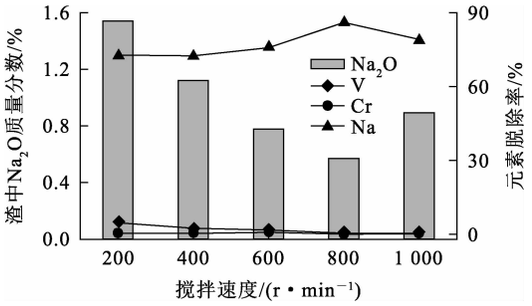


图 8 搅拌速度对脱碱效果的影响

Fig. 8 Effects of stirring speed on dealkalization

由图 8 可知，搅拌速度从 200 r/min 增至 800 r/min，脱碱率从 72.74%升至 86.00%，渣中 Na_2O 质量分数相应地从 1.54%降至 0.569%，表明增大搅拌速度有助于强化传质过程，促进钠脱除；搅拌速度进一步增至 1 000 r/min 时，脱碱率反而下降至 79.11%，渣中 Na_2O 质量分数升至 0.892%，说明搅拌速度过大可能会造成流体流态变化或颗粒破碎，不利于反应进行。综合考虑脱碱效果与能耗因素，确定最佳搅拌速度为 800 r/min。

2.2.6 综合验证试验

为验证脱碱工艺的稳定性与重现性，在氧化钙用量 19%、反应温度 200 ℃、搅拌速度 800 r/min、反应时间 60 min、液固体积质量比 2∶1 最佳试验条件下进行 5 次平行验证试验，结果如图 9 所示。

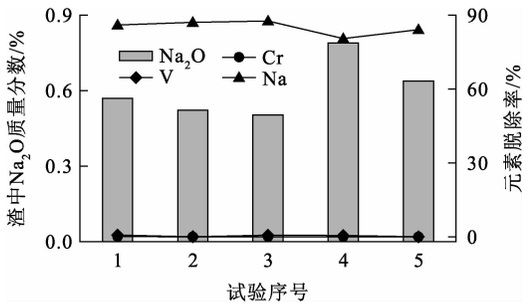


图 9 综合验证试验结果

Fig. 9 Comprehensive verification test results

由图 9 可知，5 次试验的脱碱率基本稳定在 80.47%～87.60%，平均为 85.04%，渣中 Na_2O 质量分数都较低，在 0.503%～0.789%之间。这一结果表明，该脱碱工艺在 5 次平行试验中均能保持稳定且高效的脱碱效果，渣相残留碱含量较

低且波动范围小，说明该工艺重现性良好，操作参数控制可靠，具备连续运行的可行性。

2.2.7　脱碱渣的表征分析

对脱碱渣进行成分分析，结果见表 2。可以看出：脱碱渣中 Na_2O 质量分数为 0.569%，具备作为高炉原料的工业化应用潜力，但须通过控制该脱碱渣与其他炉料的配比以满足高炉碱金属负荷要求；铁氧化物（以 Fe_2O_3 计）质量分数达 29.9%，可作为有效的铁源回用；CaO 质量分数为 25.9%，与 SiO_2（16.9%）形成适宜的碱度，赋予原料自熔特性，有助于降低熔剂消耗；V_2O_5（1.08%）、MnO（5.64%）等有价组分可在高炉还原环境中转移至铁水中，为后续富集回收创造有利条件。综上所述，在合理控制该脱碱渣在混合原料中占比条件下，该脱碱尾渣在铁钙组分配比与有价元素综合利用方面均符合高炉冶炼要求，可为其规模化资源利用提供了技术参考。

表 2　脱碱渣的主要成分

Table 2　Main composition of dealkalized slag　　%

Na_2O	V_2O_5	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	Nb_2O_5
0.569	1.08	1.2	3.87	16.9	25.9	5.93	2.69	5.64	29.9	0.028 4

脱碱渣的 SEM-EDS 分析结果如图 10 所示。可以看出：脱碱渣均匀致密，呈烧结团聚体结构，表明脱碱过程中发生了显著的固相反应与颗粒融合；EDS 元素面分布结果显示，钠元素信号显著减弱且呈高度弥散状态，直观证实碱金属已被有效脱除；同时铁氧化物颗粒保持弥散分布特征，且分布范围扩大，信号强度增强。该微观结构表明，脱碱渣在块状带具有良好的机械强度，在软熔带有利于改善透气性，从物理性能角度支持其作为高炉原料的可行性。

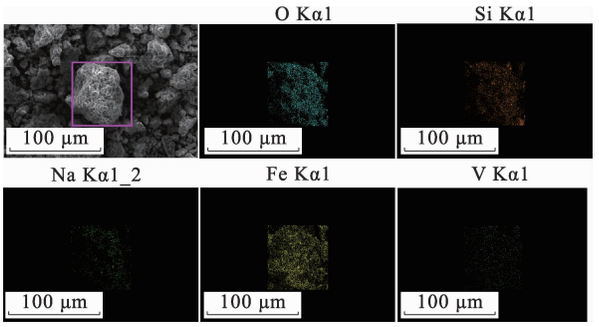


图 10　脱碱渣的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 10　SEM-EDS analysis results of dealkalized slag

2.3　脱碱液离子交换除钒、铬

提钒尾渣经钙化脱碱后，为实现全流程的环保达标排放与资源回收应用，有必要进一步对脱碱液进行深度处理。用 ICP 法对脱碱液化学成分进行分析，结果见表 3。可以看出：脱碱液中主要元素为 Si^{4+} 和 V^{5+}，质量浓度分别为 28.01、13.50 mg/L，Cr^{6+} 相对较少，质量浓度为 6.16 mg/L、P^{5+} 质量浓度最低。试验采用 D231 大孔强碱离子交换树脂对脱碱液中残留的 VO_4^{3-}、CrO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 进行深度吸附。量取 40 mL 脱碱液，用 2 g 预处理后 D231 树脂进行离子交换试验，用 ICP 法对离子交换后液的化学成分进行分析，结果见表 3。结果表明，离子交换后液成分含量均符合《钒工业污染物排放标准》（总钒质量浓度小于0.5 mg/L；总 Cr 质量浓度小于1.5 mg/L，其中 Cr^{6+} 质量浓度小于 0.5 mg/L；总磷直接排放质量浓度小于 1.0 mg/L，间接排放质量浓度小于2.0 mg/L）的限值要求，经浓缩后可回用于焦化蒸氨加碱工序。此步骤可确保整个脱碱工艺不产生二次污染，使脱碱渣可作为原料返回高炉炼铁。

表 3　脱碱液及离子交换后液的化学成分

Table 3　Chemical composition of tailings dealkalized solution and post-ion-exchange solution　　mg/L

溶液	V^{5+}	Cr^{6+}	Si^{4+}	P^{5+}
尾渣脱碱液	13.50	6.16	28.01	0.82
离子交换后液	0.476 8	0.391 2	22.706 7	0.583 3

通过钙化转型深度脱碱工艺的核心在于利用 D231 树脂对大孔结构和强碱性季铵基团（$—NR_3^+OH^-$）的协同作用，实现对 VO_4^{3-}、CrO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等阴离子的高效选择性吸附（图 11），交换反应如式（5）～（7）所示。D231 树脂在碱性条件下仍保持高交换容量，大孔通道促进扩散过程可显著提升其对钒、铬、磷的吸附容量与去除速率。处理后的水质不仅符合《钒工业污染物排放

标准》要求，还能实现废水的资源化循环利用目的，兼具一定的环境效益与经济效益。

$$3(-NR_3^+OH^-)+VO_4^{3-}\rightleftharpoons (-NR_3^+)_3VO_4^{3-}+3OH^- \quad (5)$$

$$2(-NR_3^+OH^-)+CrO_4^{2-}\rightleftharpoons (-NR_3^+)_2CrO_4^{2-}+2OH^- \quad (6)$$

$$3(-NR_3^+OH^-)+PO_4^{3-}\rightleftharpoons (-NR_3^+)_3PO_4^{3-}+3OH^- \quad (7)$$

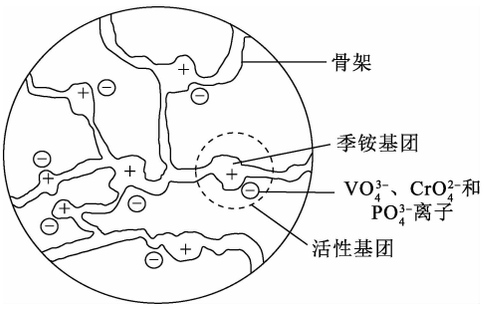


图 11 大孔树脂离子交换示意

Fig. 11 Schematic diagram of ion exchange process on macroporous resin

3 结论

以氧化钙作为脱碱剂，对提钒尾渣进行钙化脱碱处理是可行的。该法利用 CaO 选择性置换尾渣中含钠物相中的钠、钾元素，实现了物相结构转型。在氧化钙用量 19%、反应温度 200 ℃、反应时间 60 min、液固体积质量比 2∶1、搅拌速度800 r/min 的最优条件下，提钒尾渣中脱碱率为 85%左右，渣中 Na_2O 质量分数低于 0.6%。结合渣相成分与微观结构分析可知，该脱碱渣在碱金属含量、冶金性能及有价元素综合利用方面能满足高炉炼铁配矿使用要求，具备工业化应用潜力。采用 D231 强碱型离子交换树脂对脱碱液进行处理，凭借其大孔结构与强碱性季铵基团($-NR_3^+OH^-$)的协同效应，可高效吸附脱除溶液中的钒、铬离子。处理后的稀碱液经蒸发浓缩，可作为碱源回用于焦化蒸氨工艺，实现废液的资源化循环利用。

该法与传统的高温焙烧或强酸浸出工艺相比，在不依赖高温和强酸条件的温和环境下，即可实现钠的高效脱除，并能有效避免铁、钒等有价元素的溶出损失，具有反应条件温和、流程简单、能耗低等优点，有一定的工程应用潜力。

参考文献：

[1] 瞿金为，张廷安，牛丽萍，等. 转炉钒渣的综合利用技术进展[J]. 钢铁钒钛，2020，41(5)：1-7.
QU Jinwei，ZHANG Ting'an，NIU Liping，et al. Technology progress in comprehensive utilization of converter vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2020，41(5)：1-7.

[2] WANG Y H，WANG Y F，LI Y T，et al. A review on vanadium extraction techniques from major vanadium-containing resources[J]. Rare Metals，2024，43(9)：4115-4131.

[3] HU C，YANG Z D，HE M，et al. From waste to wealth：current advances in recycling technologies for metal recovery from vanadium-titanium magnetite tailings[J]. Journal of Sustainable Metallurgy，2024，10(3)：1007-1035.

[4] 朱福兴，焦钰，李亮，等. 攀西钒钛磁铁矿的选矿技术现状及发展趋势[J]. 矿冶，2021，30(4)：26-32.
ZHU Fuxing，JIAO Yu，LI Liang，et al. The status and trends of mineral processing technology for vanadic titanomagnetite in Pan-xi area[J]. Mining and Metallurgy，2021，30(4)：26-32.

[5] 翁庆强，张炜. 高炉消化提钒二次尾渣可行性分析[J]. 矿产综合利用，2012(3)：59-61.
WENG Qingqiang，ZHANG Wei. Feasibility analysis of vanadium two tailings by the blast furnace digestion[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2012(3)：59-61.

[6] 张海平，丁跃华，郝建璋，等. 钠化提钒尾渣脱钠实验[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版)，2015，40(6)：8-12.
ZHANG Haiping，DING Yuehua，HAO Jianzhang，et al. Technology of eliminating sodium from extracted vanadium tailings[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science)，2015，40(6)：8-12.

[7] SUI Y L，GUO Y F，TRAVYANOV A Y，et al. Reduction roasting-magnetic separation of vanadium tailings in presence of sodium sulfate and its mechanisms[J]. Rare Metals，2016，35(12)：954-960.

[8] 瞿金为，董文霞，翁小影，等. 熔融钒渣钙化及酸浸过程动力学研究[J]. 有色金属工程，2024，14(3)：70-81.
QU Jinwei，DONG Wenxia，WENG Xiaoying，et al. Study on calcification of molten vanadium slag and kinetics of acid leaching process[J]. Nonferrous Metals Engineering，2024，14(3)：70-81.

[9] BAI L W，XIANG J Y，LU X，et al. Extraction of vanadium from vanadium-titanium magnetite：enhanced by sodium-calcium synergistic roasting-water leaching process[J]. Metallurgical and Materials Transactions：B，2024，56(1)：1-12.

[10] QIE J M，GAO J J，ZHANG Y Y，et al. Smelting reduction characteristics and mechanism of vanadium-titanium magnetite carbon-bearing pellet[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals，2021，74(2)：1-13.

[11] LI L，JIANG T，CHEN BJ，WEN J，et al. Integrated utilization of vanadium-titanium magnetite tailings for synthe-

sis of lightweight foamed ceramics: effect of chemical composition on the properties and phase evolution[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(2): 1-12.

[12] 曾冠武，郝建璋. 提钒尾渣脱钠技术研究[J]. 钢铁钒钛，2019，40(1)：78-82.
ZENG Guanwu, HAO Jianzhang. Research on removing sodium from extracted vanadium residue[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(1): 78-82.

[13] 王兆才，郑富强，刘臣，等. 提钒尾渣煤基回转窑法钙化还原脱钠研究[J]. 钢铁钒钛，2024，45(1)：91-95.
WANG Zhaocai, ZHENG Fuqiang, LIU Chen, et al. Study on calcification reduction sodium removal of vanadium extraction tailings by coal-based rotary kiln method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(1): 91-95.

[14] 邹志雪. 提钒尾渣制备脱硝催化剂及性能优化研究[D]. 沈阳：东北大学，2022.

[15] 李芳芳，温婧，余唐霞，等. 钠化提钒尾渣协同酸浸提钒[J/OL]. 矿产综合利用，1-21[2025-10-13]. https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231110.1042.010.
LI Fangfang, WEN Jing, YU Tangxia, et al. Synergic acid leaching of vanadium from sodium vanadium extraction tailings [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-21 [2025-10-13]. https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231110.1042.010.

[16] 李兰杰，赵备备，王海旭，等. 提钒尾渣高效脱碱及配矿炼铁工艺[J]. 过程工程学报，2017，17(1)：138-143.
LI Lanjie, ZHAO Beibei, WANG Haixu, et al. The process of high efficiency dealkalization and ore blending in ironmaking of the extracted vanadium residue[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(1): 138-143.

[17] WANG C, GUO Y F, WANG S, et al. Removal of sodium from vanadium tailings by calcification roasting in reducing atmosphere[J]. Materials, 2023, 16(3): 986-986.

[18] GUO Y F, WANG C, WANG S, et al. Research on the removal of sodium from vanadium tailings by calcification roasting and NaOH leaching[J]. Sustainability, 2022, 14(15): 9051-9051.

[19] 刘义，李兰杰，王春梅，等. 提钒尾渣资源化利用技术[J]. 河北冶金，2020(6)：79-82.
LIU Yi, LI Lanjie, WANG Chunmei, et al. Resource utilization technology of vanadium extractiom tailings[J]. Hebei Metallurgy, 2020(6): 79-82.

[20] 郭芳芳，张延安，吕国志，等. 三水铝石拜耳法赤泥钙化脱碱的基础研究[C]//中国金属学会，冶金反应工程学分会. 第十七届(2013 年)全国冶金反应工程学学术会议论文集：上册. 太原：[出版者不详]，2013：423-429.

[21] 陈磊，田科，曾力，等. 焦化脱硫废杂盐资源化新技术[J]. 化工进展，2023，42(1)：480-487.
CHEN Lei, TIAN Ke, ZENG Li, et al. New technology of coking desulfurization waste salt recycling technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(1): 480-487.

[22] 尚昊. 综合运用热力学理论探究氢氧化钙溶解热的测定[J]. 化学教学，2023(12)：82-84.
SHANG Hao. Exploring the determination of dissolution heat of calcium hydroxide by comprehensive application of thermodynamic theory[J]. Education in Chemistry, 2023(12): 82-84.

Deep Dealkalization of Vanadium Extraction Tailings via Calcification Transformation

YANG Xiaoying[1,2,3,4], ZHANG Weiguang[1,2,3,4], CAO Xuejiao[1,2,3,4], CHEN Yang[1,2,3,4], ZHANG Ting'an[5]

(1. *College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
2. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
3. *Collaborative Innovation Center for Exploration of Nonferrous Metal Deposits and Efficient Utilization of Resources, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
4. *Guangxi Key Laboratory of Optical and Electronic Materials and Devices, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
5. *School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang* 110819, *China*)

Abstract: Dealkalization of vanadium extraction tailings using calcium oxide was investigated. The effects of calcium oxide dosage, reaction temperature, reaction time, liquid volume to solid mass ratio, and stirring speed on the dealkalization rate were investigated, and the removal behavior of major metals during the dealkalization process was explored. The results indicate that under the optimal conditions of calcium oxide dosage of 19%, reaction temperature of 200 ℃, reaction time of 60 min,

liquid volume to solid mass ratio of 2∶1, and stirring speed of 800 r/min, the dealkalization rate of the tailings reaches about 85%, with the Na_2O content in the residue reduces to less than 0.6%. Meanwhile, the process ensures relatively low removal rates for vanadium and chromium. The findings of the study can serve as a technical reference for the comprehensive resource utilization of vanadium extraction tailings.

Key words: vanadium extraction tailings; calcium oxide; dealkalization; calcification transformation; resource utilization

(上接第 119 页)

Removal of Arsenic from Arsenic-bearing Solid Waste by Air Oxidation in Alkaline System and its Kinetics

WU Wentao[1,2,3,4], CHEN Jinzhong[1,2,3], FENG Jifu[4], WANG Shuo[5]

(1. *College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
2. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
3. *Collaborative Innovation Center for Exploration of Nonferrous Metal Deposits and Efficient Utilization of Resources, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*;
4. *China Nonferrous Guilin Institute of Mineral Geology Co., Ltd., Guilin* 541004, *China*;
5. *China Nonferrous Metals Innovation Institute (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin* 300112, *China*)

Abstract: The leaching of arsenic with air oxidation method in an alkaline system was studied. Based on the results of thermodynamic analysis, the influence of different factors on the leaching process was investigated. The leaching residue was characterized by XRD and SEM, and the leaching kinetics was discussed. The results show that under the optimized conditions of initial NaOH concentration of 2 mol/L, leaching temperature of 60 ℃, liquid volume to solid mass ratio of 10 mL/1 g, and leaching time of 168 h, the arsenic leaching rate reaches 91.9%. The leaching rate of As is jointly controlled by diffusion and chemical reactions, with apparent activation energy of 83.41 kJ/mol. The method can achieve the purpose of arsenic removal under normal pressure in an alkaline system and has certain value for promotion and application.

Key words: arsenopyrite; arsenic-containing solid waste; arsenic; oxidation; leaching; removal