doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.202104001

响应曲面法优化钒渣微波钙化焙烧提钒工艺

高慧阳1,张 杰2

(1.蚌埠学院 材料与化学工程学院,安徽 蚌埠 233030;(2.蚌埠学院 机械与车辆工程学院,安徽 蚌埠 233030)

摘要:采用相应曲面法,建立钙化添加剂用量、焙烧温度、焙烧时间与钒浸出率关系的数学模型,对钒渣微波钙化焙烧提钒工艺进行优化,并对试验结果的可靠性进行分析与验证。研究结果表明,采用响应曲面法优化钒渣微波钙化焙烧提钒工艺参数是可行的;微波钙化焙烧工艺参数对钒浸出率的影响从大到小依次为钙化添加剂用量、焙烧温度、焙烧时间;最佳焙烧参数为焙烧温度861.69℃、钙化添加剂用量1.02、焙烧时间106.31 min,此时钒的浸出率可达93.82%。 关键词:钒渣;微波钙化焙烧;响应曲面法

中图分类号:TD91 文献标志码:A 文章编号:1671-5322(2021)04-0001-06

金属钒是一种重要的有色金属,因具有良好 的性能而被广泛应用于钢铁、航空航天、化工、电 子和医药等领域^[1-2]。钒钛磁铁矿是我国主要的 含钒矿产资源,在冶炼过程中经过吹氧可得到钒 渣,钒渣是提钒的主要原料^[3-5]。钠化焙烧-水浸 工艺是传统的钒渣提钒工艺,钒的浸出率达80% 左右[6-7],但钠化焙烧-水浸提钒工艺存在较多问 题,如焙烧过程中产生Cl,、SO,等有毒气体,钠盐 熔点低、炉料易结块,浸出渣中含有高浓度的钠 盐使得尾渣难以综合利用^[8-9]。于是环境友好型 钙化焙烧-酸浸提钒技术开始在实际生产中被采 用,该工艺主要以氧化钙或碳酸钙作为添加剂, 克服了钠化焙烧-水浸提钒过程中的缺点^[10],但 是由于钒渣中的成分较为复杂,同时钙化提钒实 际生产中存在反应速度慢、回收率偏低等问题, 因此需要对钒渣的钙化焙烧-酸浸工艺进行 优化[11-12]。

微波作为一种新的冶金方法应用于矿石的 破碎、难选金矿的预处理,以及从低品位矿石和 尾矿中回收金、从矿石中提取稀有金属和重金属 等领域^[13-14]。将微波外场强化手段代替马弗炉焙 烧应用于钒渣钙化焙烧,可显著降低能耗、节约 成本。目前对微波钙化焙烧钒渣提钒工艺的理 论研究和微波焙烧过程的相关研究较少。

本试验基于钒渣提钒工艺及焙烧过程理论的研究现状,针对微波钙化焙烧-酸浸工艺中的 焙烧工艺进行研究,采用响应曲面分析法确定钒 渣钙化焙烧的最佳参数,包括焙烧温度、焙烧时 间和钙化添加剂用量(m_{Ca0}/m_{v205}),并对响应曲面 法优化微波钙化焙烧钒渣提钒工艺的结果是否 精确可靠进行讨论。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 钒渣

试验所用的钒渣来自黑龙江建龙钢铁有限 公司,其化学组成如表1所示。由表1可知,钒渣 中主要含有Si、O、Fe、V、Cr、Mn、Ti、Al等元素。

采用X射线衍射仪(X'PertPro,荷兰帕纳科公司)进行钒渣物相分析,结果见图1。由图1可知 钒渣主要由尖晶石((Mn,Fe)(V,Cr)₂O₄)、铁橄榄 石(Fe₂SiO₄)和辉石(Ca(Fe,Mg)Si₂O₆)组成。

图 2 为钒渣的微观形貌。由图 2 可知,尖晶 石被橄榄石包裹着,尖晶石氧化反应发生的前提

收稿日期:2021-06-04

基金项目:蚌埠学院高层次人才科研启动经费(BBXY2020KYQD03);蚌埠学院自然科学研究项目(2020ZR01);国家 级大学生创新创业项目(202111305004)。

作者简介:高慧阳(1990—),女,河南新乡人,讲师,博士,主要研究方向为冶金固废资源化。

| | 表1 钒渣的化学 | 学组成 |
|---------|------------------|------------------|
| Table 1 | The components | of vanadium slag |
| 序号 | 化学成分 | 质量分数/% |
| 1 | SiO_2 | 20.32 |
| 2 | MgO | 1.46 |
| 3 | Al_2O_3 | 3.45 |
| 4 | CaO | 1.18 |
| 5 | Cr_2O_3 | 11.28 |
| 6 | P_2O_5 | 0.048 |
| 7 | MnO | 8.58 |
| 8 | V_2O_5 | 12.20 |
| 9 | TiO_2 | 6.62 |
| 10 | NaO | 1.83 |
| 11 | MFe | 4.34 |
| 12 | FeO | 27.36 |



是橄榄石发生氧化分解,使尖晶石裸露出来参加 后续的氧化钙化反应。图2中,位置1、2、3处的 EDS能谱分析结果见表2。

1.1.2 设备及试剂

主要试剂有CaO(分析纯)和H,SO4(分析纯)。 主要设备有粉末压片机、微波材料科学工作站、 制样机和集热式恒温水浴锅。



图2 钒渣的扫描电镜图 Fig 2 SEM of vanadium slag

1.2 试验过程

1.2.1 试验方法

将钒渣与CaO以一定比例混合均匀,在一定 预成型压力下压片,保压3min后放入恒温干燥

箱中干燥12h。将干燥后的样品置于坩埚 中,放入微波材料科学工作站进行微波焙烧,焙 烧温度为750、800、850、900和950℃,保温结束 后将样品随炉冷却至室温得到焙烧熟料,利用球 磨机将焙烧熟料粉碎至粒径<200目。称量5g 焙烧熟料放入三口烧瓶中,按固液比1:10(g/mL) 加入一定量稀硫酸溶液,将三口烧瓶置于100℃ 恒温水浴锅中边搅拌边加热,搅拌速度为500 r/ min,浸出时间为1h,然后过滤、烘干、研磨。通过 测定钒渣和浸出渣中的含钒量计算钒渣的钒浸 出率。钒渣和浸出渣中的含钒量利用硫酸亚铁 铵滴定法测定。

1.2.2 响应曲面试验设计

利用 Design Expert 8.0 软件,以钒的浸出率 为响应值,采用Central Composite Design(CCD)响 应曲面法对影响钒渣微波钙化焙烧过程中的3个 因素:焙烧温度、m_{Ca0}/m_{V,0}、焙烧时间进行设计和 分析。采用3因素5水平正交试验对钒渣微波钙 化焙烧工艺进行优化,试验因素水平如表3 所示。

| Table 2 Energy spectrum analysis of vanadium slag (mass fraction) | | | | | | | % | | | | | |
|---|-------|------|------|------|--------|------|------|------|-------|------|-------|---------------|
| 位置 | 0 | Mg | Na | Al | Si | Κ | Ca | Ti | V | Mn | Fe | \mathbf{Cr} |
| 1 | 26.42 | 1.20 | | 1.32 | 16.42 | 0.38 | 0.70 | 1.92 | 0.75 | 9.18 | 41.57 | |
| 2 | 38.32 | | 2.65 | 6.74 | 29. 21 | 1.90 | 3.98 | 3.01 | 0.73 | 2.20 | 11.14 | |
| 3 | 17.89 | 0.51 | | 1.93 | | | | 6.38 | 18.42 | 5.01 | 32.18 | 17.67 |

| 表 3 微波钙化焙烧过程 CCD 因素水平表 Table 3 CCD factor level table of microwave | | | | | | | |
|---|-------|--------|------|------|------|-----------|--|
| calcification roasting process 水平 | | | | | | | |
| 影响因紊 | 衍亏 | -α | -1 | 0 | +1 | α | |
| 焙烧温度/℃ | X_1 | 681.82 | 750 | 850 | 950 | 1 018. 18 | |
| $m_{\rm CaO}/m_{{\rm V_2O_5}}$ | X_2 | 0.61 | 0.75 | 0.95 | 1.15 | 1.29 | |
| 焙烧时间/min | X_3 | 39.55 | 60 | 90 | 120 | 140.45 | |
| 注,@取值为1682 | | | | | | | |

 $1+\alpha$ 取 個 万 1.682

2 结果与讨论

2.1 试验模型精确性分析

2.1.1 模型方差分析

在CCD设计优化方案中,采用Design Expert 8.0软件,设计了20个不同焙烧条件,通过微波钙 化焙烧-酸浸试验获得钒的实际浸出率,试验方 案如表4所示。

响应曲面优化设计中,对模型的精确性验证 是数据分析不可缺少的环节。采用 Design Expert 8.0软件对表4中的试验数据进行分析,得到目标 函数为钒浸出率Y(自变量为焙烧温度 (X_1) 、 $m_{Ca0}/m_{V,0_s}(X_2)$ 、焙烧时间(X₃))的二阶回归方程:

 $Y = -554.046 + 1.221X_1 + 208.170X_2 +$ $0.303X_3 - 0.049X_1X_2 + 5.917 \times 10^{-5}X_1X_3 0.026X_2X_3 - 6.828 \times 10^{-4}X_1^2 - 79.761X_2^2 -$

 $1.540 \times 10^{-3} X_2^2$

(1)

将20组试验反应条件对应的X1、X2、X3数值 分别带入式(1),即可获得相应条件下钒的预测 浸出率,结果见表4。

回归方程的可信度分析如表5所示。由表5 可知,Y对应的二阶模型相关系数R²=0.9830,表 明98.30%的试验数据可以用该模型进行解释, 说明方程的可靠性较高。表6是模型的方差分析 数据,其中P,>F项表示P,大于F值的概率。从 表6可以看出X1、X2、X3、X12、X22、X32对钒的浸出率 影响显著,其中X12、X22对钒浸出率影响尤为显 著,表明试验因子与响应值不是简单的线性关 系,因子间存在交互作用。根据P,>F项,并结合 F值的大小可判断显著性的影响顺序依次为:X1, $>X_{22}>X_{2}>X_{32}>X_{1}>X_{3^{\circ}}$

2.1.2 模型可信度分析

回归方程的相关系数R²越接近1,说明方程 的偏差越小,即钒浸出率对方程预测值的响应越 精确。由表4可以看出钒浸出率的试验值与预

| Table 4 | Fable 4 Experimental scheme and results of CCD in microwave calcification roasting process | | | | | | | |
|---------|---|-------|---------|-------|--------|--|--|--|
| 试验 | 17 | | 17 | 试验浸 | 预测浸 | | | |
| 编号 | X_1 | X_2 | X_3 | 出率/% | 出率/% | | | |
| 1 | 850 | 0.95 | 90 | 93.54 | 93.79 | | | |
| 2 | 750 | 1.15 | 60 | 82.63 | 82.78 | | | |
| 3 | 750 | 0.75 | 60 | 75.75 | 75.46 | | | |
| 4 | 950 | 1.15 | 120 | 85.27 | 87.40 | | | |
| 5 | 750 | 0.75 | 120 | 78.47 | 78.50 | | | |
| 6 | 950 | 0.75 | 60 | 80.62 | 80. 87 | | | |
| 7 | 850 | 0.95 | 90 | 93.27 | 93.79 | | | |
| 8 | 950 | 1.15 | 60 | 82.46 | 84.27 | | | |
| 9 | 750 | 1.15 | 120 | 83.61 | 85.20 | | | |
| 10 | 850 | 0.95 | 90 | 93.46 | 93.79 | | | |
| 11 | 950 | 0.75 | 120 | 82.93 | 84.62 | | | |
| 12 | 850 | 0.95 | 90 | 93.04 | 93.79 | | | |
| 13 | 850 | 0.95 | 140. 45 | 94.02 | 92.46 | | | |
| 14 | 850 | 0.95 | 39.55 | 86.74 | 87.28 | | | |
| 15 | 850 | 0.95 | 90 | 93.62 | 93.79 | | | |
| 16 | 1 018. 18 | 0.95 | 90 | 79.36 | 77.68 | | | |
| 17 | 850 | 0.95 | 90 | 93.26 | 93.79 | | | |
| 18 | 681.82 | 0.95 | 90 | 70.61 | 71.28 | | | |
| 19 | 850 | 0.61 | 90 | 79.82 | 80.27 | | | |
| 20 | 850 | 1.29 | 90 | 90.73 | 88.87 | | | |

表5 回归方程可信度分析

| Table 5 Reliability analysis of | of regression equation |
|---------------------------------|------------------------|
| 项目 | 数值 |
| 标准偏差 | 1.35 |
| 复相关系数的平方R ² | 0. 983 0 |
| 校正后的R ² | 0.9659 |
| 预测的R ² | 0. 833 7 |
| 预测均方和 | 159.37 |

测值非常接近,钒浸出率回归方程的相关系数R² 为0.9830,说明试验所选的模型可以反映影响钒 渣微波钙化焙烧工艺自变量与因变量的关系,模 型的精确性较高。

2.2 焙烧温度与m_{Ca0}/m_{V,0s}的交互影响

图3为焙烧温度与m_{Ca0}/m_{V,0}。交互影响下Y的 响应曲面图及其等值线图, 焙烧时间固定在90 min。由图3可知,钒浸出率随着焙烧温度的升高 先升高后降低,并在860℃左右达到最大,继续升 高温度钒的浸出率缓慢降低。此外,钒浸出率随 着 $m_{Ca0}/m_{V,0_s}$ 的升高先增大后减小,且在 $m_{Ca0}/m_{V,0_s}$ 为1.05左右达到最大。

表4 微波钙化焙烧过程 CCD 试验方案及结果

盐城工学院学报(自然科学版)

第34卷

| | | 表的 | 5 模型的方差分析 | f | | |
|---------------|---------|------------|---------------------|------------|-----------|-----|
| | | Table 6 Va | ariance analysis of | the model | | |
| 方差来源 | 自由度(DF) | 平方和(SS) | 均方(MS) | <i>F</i> 值 | $P_r > F$ | 显著性 |
| 模型 | 9 | 941.98 | 104.66 | -57.70 | < 0.000 1 | 显著 |
| X_1 | 1 | 47.75 | 47.75 | 26.32 | 0.0006 | 显著 |
| X_2 | 1 | 87.40 | 87.40 | 48.18 | < 0.000 1 | 显著 |
| X_3 | 1 | 32.49 | 32.49 | 17.91 | 0.0022 | 显著 |
| X_1 , X_2 | 1 | 7.68 | 7.68 | 4.24 | 0.0697 | |
| X_1 , X_3 | 1 | 0. 25 | 0. 25 | 0.14 | 0.7180 | - |
| X_2 X_3 | 1 | 0.19 | 0. 19 | 0.11 | 0.7522 | - |
| X_{12} | 1 | 671.45 | 671.45 | 370. 15 | < 0.000 1 | 显著 |
| X_{22} | 1 | 146. 58 | 146. 58 | 80.80 | < 0.000 1 | 显著 |
| X_{32} | 1 | 27.64 | 27.64 | 15.24 | 0.003 6 | 显著 |
| 误差 | 9 | 16.33 | 1.81 | | | - |
| 失拟项 | 5 | 16.11 | 3.22 | 60.38 | 0.0007 | 显著 |
| 纯偏差 | 4 | 0.21 | 0.053 | - | - | - |
| 总离差 | 19 | 960.03 | - | _ | _ | _ |







2.3 焙烧温度与焙烧时间的交互影响

图4为焙烧温度与焙烧时间交互影响下Y的 响应曲面图及其等值线图,m_{Ca0}/m_{V,0},固定在 0.95。由图4可知,钒浸出率随焙烧时间的延长 而缓慢升高,受焙烧时间影响不大;当焙烧温度 较低或者较高时,等值线沿焙烧时间轴向较密 集,说明在焙烧温度较低和较高时,焙烧时间对 钒浸出率的影响更大。图4b中,等值线呈椭圆 形,说明这两个因素的交互作用较强,影响显著。 总之,选择适当的焙烧温度并延长焙烧时间可以 提高钒的浸出率。

2.4 $m_{Ca0}/m_{V,O_s}$ 与焙烧时间的交互影响

图 5 为 m_{Ca0}/m_{V205} 与焙烧时间交互影响下 Y 的 响应曲面图及其等值线图, 焙烧温度固定在 850℃。由图 5 可知, 增大 m_{Ca0}/m_{V205} 有助于提高钒 的浸出率, 且焙烧时间较短时, m_{Ca0}/m_{V205} 对钒浸 出率的影响较大。说明 m_{Ca0}/m_{V205} 和焙烧时间均 对钒浸出率有着积极的作用。

2.5 模型验证及条件优化

采用 Design Expert 8.0 软件对钒渣微波钙化 焙烧提钒工艺的参数进行优化。焙烧条件优化 及模型验证结果如表7所示。由表7可知,最佳 钒浸出率的微波钙化焙烧工艺参数为焙烧温度 861.69 C、 $m_{Ca0}/m_{V_2O_5}$ = 1.02、焙烧时间 106.31 min,此时钒浸出率的预测值为94.78%,试验值为 93.82%(3次试验的平均值),相对偏差为1.01%。 因此可以认为采用响应曲面法优化钒渣微波钙





化焙烧提钒工艺参数是可行的。

| | 表7 条件优化及模型验证结果 |
|---------|---|
| Table 7 | Results of conditional optimization and model |
| | validation |

| 项目 | V | V | V | 钒浸出率/% | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|--------|---------|--|--|
| | Λ_1 | Λ_2 | Λ_3 | 预测值 | 预测值 试验值 | | |
| 数值 | 861.69 | 1.02 | 106.31 | 94.78 | 93.82 | | |

3 结论

(1)通过方差分析与模型的可行性分析表 明,采用响应曲面法优化钒渣微波钙化焙烧提钒

参考文献:





图 5 m_{Ca0}/m_{V,05}与焙烧时间的响应曲面图和等值线图 Fig 5 Response surface and contour plot of $m_{\rm CaO}/m_{\rm V_2O_5}$ and roasting time

工艺是可行的,得到的预测值与试验值相对偏 差小。

(2)应用 Design Expert 8.0 软件对钒渣微波 钙化焙烧工艺参数之间的交互影响进行分析,结 果表明工艺参数对钒浸出率的影响从大到小依 次为:m_{Ca0}/m_{V,0}、焙烧温度、焙烧时间。

(3)通过响应曲面法优化钒渣微波钙化焙烧 工艺,得到最佳的焙烧条件为:焙烧温度 861.69 ℃、m_{Ca0}/m_{V₂05}=1.02、焙烧时间 106.31 min,此条件下钒的浸出率可达93.82%。

- [1] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Processing of vanadium: a review [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793-805.
- [2] YE G H, HU Y B, TONG X, et al. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N_{235} [J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 27-33.

- [3] 李晓军,张润平,谢兵. 钒渣钙化焙烧参数对钒浸出率的影响[J]. 过程工程学报, 2012, 12(1): 54-58.
- [4] 张菊花,张伟,杨勇霞,等. 钒渣钙化焙烧的影响因素及焙烧氧化动力学[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 831-835.
- [5] 余唐霞,曹婧,温婧,等. 钒渣钙化焙烧添加剂选择及工艺优化[J]. 材料与冶金学报, 2020, 19(3): 176-184.
- [6] 宋文臣,李宏. 熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(6): 1-5.
- [7] WEN J, JIANG T, GAO H Y, et al. Comparison of ultrasound-assisted and regular leaching of vanadium and chromium from roasted high chromium vanadium slag[J]. JOM, 2018, 70(2): 155-160.
- [8] 范坤,李曾超,李子申,等.不同钙化剂对高钒渣酸浸提钒的影响[J].重庆大学学报,2015,38(5):151-156.
- [9] 金丹. 钒渣焙烧-浸出过程的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [10] 李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 573-578.
- [11] ZHANG J H, ZHANG W, ZHANG L, et al. Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138: 20-29.
- [12] 黄青云, 向俊一, 裴贵尚, 等. 机械活化强化钒渣钙化提钒工艺[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 858-865.
- [13] ZHAO W, CHEN J, CHANG X D, et al. Effect of microwave irradiation on selective heating behavior and magnetic separation characteristics of Panzhihua ilmenite[J]. Applied Surface Science, 2014, 300: 171-177.
- [14] CHEN G, CHEN J, PENG J H. Effects of mechanical activation on structural and microwave absorbing characteristics of high titanium slag[J]. Powder Technology, 2015, 286: 218-222.

Optimization of Microwave Calcification Roasting Process for Extracting Vanadium from Vanadium Slag by Response Surface Methodology

GAO Huiyang¹, ZHANG Jie²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Bengbu University, Bengbu Anhui 233030, China ;)

2. School of Mechanical and Vehicle Engineering, Bengbu University, Bengbu Anhui 233030, China

Abstract: The mathematical model of the relationship between calcification additive dosage, roasting temperature, roasting time and vanadium leaching rate was established by response surface method. The vanadium extraction process by microwave calcification roasting of vanadium slag was optimized, and the reliability of the test results was analyzed and verified. The research results show that it is feasible to optimize the microwave calcification roasting process for extracting vanadium from vanadium slag by response surface methodology. The influence of microwave calcification roasting process parameters on vanadium leaching rate in descending order is calcification additive dosage, roasting temperature, and roasting time. The optimum roasting parameters are as follows: the roasting temperature is 861.69 °C, the dosage of calcification additive is 1.02 and the roasting time is 106.31 min. at this time, the leaching rate of vanadium can reach 93.82%.

Keywords: vanadium slag; microwave calcification roasting; response surface methodology

(责任编辑:熊璐璐)