

含钒钢渣中钒再资源化的基础研究

董元箴¹, 武杏荣^{1,2}, 余亮^{1,2}, 李辽沙¹

(1. 安徽工业大学安徽省冶金与资源综合利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;
2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

[摘要] 采用熔融—冷却方法并在渣中分别添加 SiO_2 和 Al_2O_3 进行改性, 讨论了含钒钢渣中钒的富集以及钒富集相的结晶与生长。研究表明, 在添加 SiO_2 的含钒钢渣中, 钒由分布在 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) 和 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F) 两个相中转变为集中分布在 $\text{Ca}_3[(\text{V},\text{P},\text{Si})\text{O}_4]_2$ 固溶体相中, 其中 V_2O_5 的质量分数达到 24.38%, 但是生成的钒富集相晶体尺寸较小; 在添加 Al_2O_3 的钢渣中, 钒同样也富集在 $\text{Ca}_3[(\text{V},\text{P},\text{Si})\text{O}_4]_2$ 固溶体相中, 其中 V_2O_5 的质量分数达到 14.90%。晶化试验表明, 钒富集相核化存在非均匀核化与均匀核化, 温度分别在 1 350 °C 和 1 325 °C; 在 1 300 °C 保温条件下, 钒富集相的晶体由 5 min 的 6.24 μm 生长到 580 min 的 25.19 μm , 单位面积上的晶体数随之下降。

[关键词] 含钒钢渣; 富集; 钒富集相; 晶体生长; 固溶体

[中图分类号] TF 704.4; X7 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742 (2007) 01-0063-06

1 前言

钒是一种重要的资源, 它在地壳中的质量分数约为 0.02%~0.03%^[1~3]。已探明的钒资源储量有 98% 共生于钒钛磁铁矿, 钒钛磁铁矿是以 Fe, V, Ti 元素为主, Fe, Ti 紧密共生, V 以类质同象赋存在钛磁铁矿中。钒钛磁铁矿分布比较集中, 主要分布在前苏联、美国、南非、中国等国家^[4,5]。中国攀西地区蕴藏着丰富的钒钛磁铁矿, 工业储量约 8×10^9 t^[5]。除了攀西地区外, 我国的河北大庙和安徽马鞍山也是我国钒钛磁铁矿的主要产地。钒钛磁铁矿经造块进行火法冶炼得到含钒铁水; 无论对含钒铁水是否采用了雾化提钒或者转炉提钒工艺, 仍然会有相当量的残钒氧化入渣, 形成含 V_2O_5 在 2%~5% 的低钒钢渣^[3,7,8]。我国每年排放的含钒钢渣达百万吨^[9], 不但是钒资源的损失, 也造成了环境污染。

目前, 国内外的研究者主要针对炼钢前期的铁

水吹钒后高钒渣 ($\text{V}_2\text{O}_5 \geq 12\%$) 进行提钒研究^[10~12], 采用钠化或钙化焙烧加浸出方法提钒, 已有满意的结果。但对量大的、含钒品位低 (2%~5% V_2O_5) 的高碱度钢渣中提钒研究还甚少^[13~15]。笔者侧重研究低品位含钒钢渣中钒再资源化研究, 包括: **a.** 含钒钢渣中钒的赋存状态与分布, 以及钢渣改性后钒的富集行为的研究; **b.** 钒富集相形成后的析晶过程和晶体生长的研究, 为含钒钢渣中提钒提供科学依据和技术支持。

2 实验方法

2.1 实验装置

主要装置为立式 MoSi_2 高温炉 (图 1)。采用 TCW-32B 智能温控仪控温, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 温度测量采用 $\text{PtRh}_{30}-\text{PtRh}_6$ 热电偶。

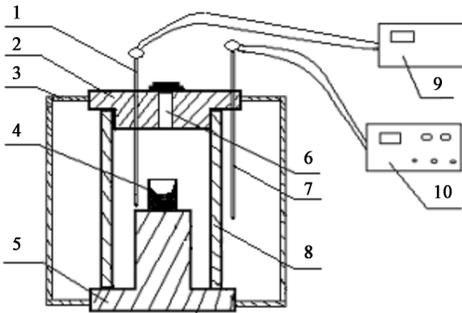
2.2 实验过程

2.2.1 钒在钢渣中的富集行为 转炉渣化学成分见表 1。称取 10 g 含钒钢渣和添加质量百分数为

[收稿日期] 2006-05-09; 修回日期 2006-11-20

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50574003)

[作者简介] 董元箴 (1946-), 男, 江苏昆山人, 博士, 安徽工业大学教授, 博士生导师



15% SiO₂ 的含钒钢渣, 分别置于铂金坩锅中, 放于图 1 所示的高温炉内, 在大气环境下, 升温至 1 550 °C 熔化, 恒温 30 min 后按 3 °C/min 的速度冷却至 1 350 °C, 保温 10 h 后取出在空气中淬冷。渣样经过切割, 研磨并抛光, 用扫描电镜 (Philips XL30) 和能谱仪 (EDAX DX4i) 分析渣中钒的分布与富集程度。

2.2.2 钒富集相的结晶行为研究 分别称取 10 g 渣并添加 20% 的 Al₂O₃, 放入 4 个氧化铝坩锅中, 在大气环境下, 升温到 1 550 °C 并恒温 30 min, 然后以 3 °C/min 冷却速率降温至 1 350 °C, 1 325 °C, 1 300 °C 和 1 275 °C, 每到一个温度保温 30 min 后, 各取出一个坩锅在空气中淬冷。

同样称取 10 g 渣并添加 20% 的 Al₂O₃, 分别放入 4 个氧化铝坩锅中, 在大气环境下, 升温到

0 1—thermocouple for temperature measuring; 2—cover; 3—shell; 4—crucible and slag; 5—lower holder; 6—orifice and cover; 7—thermocouple for temperature controlling; 8—corundum tube; 9—industry computer; 10—TCW—32B temperature controlling system

图 1 MoSi₂ 高温炉示意图

Fig.1 High temperature furnace with MoSi₂ heating element

表 1 某厂含钒钢渣的化学组成

Table 1 Compositions of the converter slag

成分	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	S	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
质量分数/%	5.04	0.98	4.73	12.81	0.67	42.99	0.13	8.83	21.22	0.05	1.59

1 550 °C 并恒温 30 min, 然后以 3 °C/min 冷却速率降温至 1 275 °C, 保温 5~580 min, 试验不同保温时间下含钒钢渣中钒富集相的生长。渣样一部分研磨成粉末, 作 X-射线衍射分析; 另一部分经过研磨并抛光后在扫描电镜观察钒富集相晶体的形核与生长, 并用能谱仪研究相的组分。钒富集相晶体的平均面积通过图像分析软件确定。

用式 (1) 描述钒富集相晶体尺寸大小^[16]:

$$D = 1.56 \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (1)$$

式中 D 为钒富集相晶体的平均粒径 (μm); A 为钒富集相晶体的平均面积 (μm^2)。

3 实验结果分析与讨论

3.1 钒在钢渣中的赋存形式

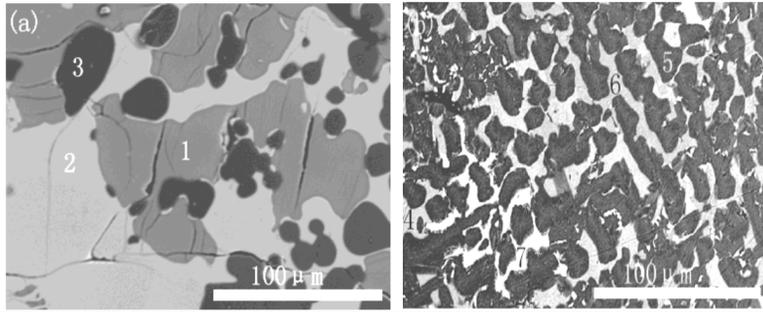
表 1 表明, 该厂含钒钢渣中的主要成分为 CaO, SiO₂, Fe₂O₃, 其中 P₂O₅, V₂O₅ 等为少量, V₂O₅ 的含量在 5%, 是比较典型的低钒转炉钢渣。

利用 SEM 和 EDX 分析原始含钒钢渣和添加 SiO₂ 改性后的含钒钢渣, 背散射电子显微照片和相关的 EDX 分析数据如图 2 和表 2 (为原子百分比组

成) 所示。

从图 2 (a) 中可以看出, 原始含钒钢渣经熔融冷却后析出的晶相主要有 3 种: 1 为 CaO·2SiO₂ (C₂S), 2 和 3 分别为 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F), RO 相。根据能谱分析钒在 3 个相中均有分布, 说明钒在原始含钒钢渣中分布较为分散, 如果计算 3 个相中 V₂O₅ 品位, 最高也仅为 6.95% 左右, 富集程度较差。

当含钒钢渣中加入 15% SiO₂ 改性后, 冷却凝固后的钢渣存在 4 种相, 在图 2 (b) 中分别标上代号 4~7。根据能谱分析钒主要富集在 Ca₃ [(V, P, Si)O₄]₂ 中, 即图 2 (b) 中的相 4, 经计算该相中 V₂O₅ 的含量达到 24.38%, 因此称之为钒富集相。尚有少量的钒存在于相 6 和相 7 中。另外相 5 为 2CaO·MgO·2SiO₂, 不含 V₂O₅。从图 2 (a) 中还可以看出, 在 1 350 °C 下保温 10 h, 钒富集相的晶体尺寸仍然很小, 平均粒径在 5 μm 左右, 且与相 6 和相 7 共生在一起。说明含钒钢渣中添加 15% SiO₂ 改性后, 能使钢渣中大多数的钒富集到 Ca₃ [(V, P, Si)O₄]₂ 相中, 但是该相在冷却结晶过程中难以长大。



(a) 某厂含钒钢渣 (b) 加入 15% SiO₂ 的钢渣

图 2 背散射电子显微照片

Fig.2 SEM microphotographs of (a) steel slag from factory and (b) steel slag with 15% SiO₂ addition

表 2 原渣与添加 SiO₂ 后的各相能谱分析结果 (原子百分比)

Table 2 The results of phases by EDX analyses in factory slag and slag modified by SiO₂

相的名称	图 2 中位置	Mg	Si	P	Ca	V	Mn	Fe	Ti
dicalcium silicate	1	0~5	16~30	0~3	53~68	0.5~7.5	0~3	0~7	—
dicalcium ferrite	2	0~3	0~12	—	50~67	0~6.5	0~13	16~32	—
RO	3	85~95	0~0.4	—	0.5~0.7	0~0.2	0.8~2.1	5~14	—
Ca ₃ [(V,P,Si)]O ₄] ₂	4	0~3	18~20	4~5	55~57	17~19	0~1	0~2	—
2CaO·MgO·2SiO ₂	5	16~18	41~42	—	38~39	—	0~2	0~3	—
phase 6	6	—	30~31	—	32~35	0~2	0~2	18~21	10~11
phase 7	7	4~16	16~19	—	15~31	0~5	5~6	24~32	0~7

3.2 钒富集相结晶温度以及相组成

图 3 为 4 种淬冷温度下的 SEM 图片, 4 种淬冷温度分别为 (a) 1 275 °C, (b) 1 300 °C, (c) 1 325 °C, (d) 1 350 °C。图中 A 为钒富集相, B 为基质, C 为二铝酸钙, D 为铝黄长石。从图 3 (d) 可以看出, 当含钒钢渣中添加了 20% Al₂O₃ 后, 从熔融状态冷却到 1 350 °C 时, 除了析出棱柱状的二铝酸钙和长条状的铝黄长石两种晶体外, 从基质中并靠近二铝酸钙和铝黄长石晶体的界面上析出了细小的针状晶体, 随温度下降到 1 325 °C 时 (图 4 (c)), 基质中也开始析出了大量枝状晶, 当温度进一步降至 1 300 °C 和 1 275 °C 时, 无论是界面上的针状晶, 还是基质中的枝状晶均生长并呈现出块状晶体, 经 EDX 分析, 该块状晶主要有 Ca, V, P 组成, 含有少量的 Si。因其原子比 Ca:(P+V+Si) ≈ 3:2, 可以认为该块状晶体是 Ca₃[(V,P,Si)]O₄]₂ 固溶体, 此结论可以通过 X-射线衍射的谱线得到了验证, 因为 Ca(PO₄)₂ 和 Ca(VO₄)₂ 衍射峰出现的位置极为相近。

表 3 淬冷后渣中各相的原子百分比

Table 1 Atomic compositions of the phases in quenched slag by EDX

原子组成	钒富集相	基质	二铝酸钙	铝黄长石
	1 300 °C, 保温 30 min			
O	34.67	37.88	39.75	38.55
Mg	—	1.03	—	—
Al	2.58	19.51	43.89	19.73
Si	4.75	3.65	—	10.89
P	12.13	1.12	—	1.90
Ca	36.73	19.30	12.92	25.35
V	6.80	1.88	—	0.94
Fe	2.35	15.64	3.44	2.64

在渣的冷却过程中, 熔融状态下的 (VO₄) 和少量的 (SiO₄) 固溶到 Ca(PO₄)₂ 中, 从而形成了 Ca₃[(V,P,Si)]O₄]₂ 固溶体。通过 EDX 分析结果 (表 3), 计算出在该固溶体相中含有 14.90% V₂O₅, 说明含钒钢渣中添加 20% Al₂O₃ 后, 如同添加 SiO₂ 一样, 能使钢渣中绝大部分的钒都富集到一个相中,

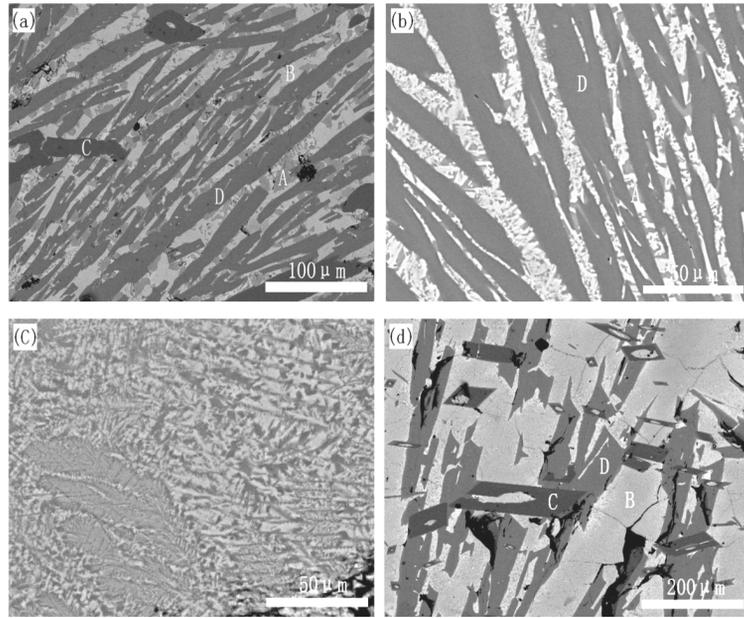


图3 4种温度淬冷下样品的背散射电子扫描图

Fig.3 Backscattered electron images of samples quenched from four temperatures

即 $\text{Ca}_3[(\text{V}, \text{P}, \text{Si})\text{O}_4]_2$ 固溶体中。

由炉渣离子理论^[7]可知：液态炉渣含有正(阳)离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , 和负(阴)离子如 SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , O^{2-} , S^{2-} 等。正负离子的总电荷相等, 所以液态炉渣就整体来讲是不带电的。炉渣内硅氧离子存在的形态与炉渣的碱度有关。在碱性渣中硅氧离子以 SiO_4^{4-} 形态存在。当碱性钢渣通过加入较多的氧化铝(原渣中的4%提高到20%左右)改性后, 碱度下降, 所以阴离子可以以较复杂的形态如 $\text{Al}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Si}_4\text{O}_7^{6-}$ 形式存在, 因此改性渣中析晶出了二铝酸钙和钙黄长石。所以当加入一定量 Al_2O_3 , 使钢渣冷却到一定温度下, C_2S 相的生成条件发生了改变, 使原始钢渣中 C_2S 相中含有 PO_4^{3-} 以及 VO_4^{3-} 被释放出来, 当钢渣熔体中 Ca^{2+} , $\text{Al}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_4^{4-} 等成分生成了二铝酸钙和钙黄长石后, PO_4^{3-} 和 VO_4^{3-} 得到了过饱和状态, 与钢渣中大量存在的 Ca^{2+} 形成了钒富集相 $\text{Ca}_3[(\text{V}, \text{P}, \text{Si})\text{O}_4]_2$ 。

1350℃下, 在已经析出的二铝酸钙和钙黄长石的界面上有大量的钒富集相核化出现, 1325℃下在基质相的内部也出现了少量的钒富集相的核化, 这一点可以说明钒富集相以均匀核化和非均匀核化两种形式出现, 且界面上的非均匀核化温度较高, 形核相对较为容易。

3.3 钒富集相晶体的生长

图4列出了1300℃下保温5~580min背散射电子扫描图来说明钒富集相的生长情况, 保温时间(min)分别为(a)—5, (b)—20, (c)—280, (d)—580。当保温5min时, 钒富集相生长得较小, 如图5中条状晶体D之间浅灰色针状晶体, 经过图象分析与计算, 晶体平均粒度在6.24μm左右; 而当保温时间为20min时, 钒富集相晶体迅速生长成粒状晶体, 平均尺寸为12.69μm, 同时, 单位面积的晶体数迅速下降(见表4); 当保温时间为280min和580min时, 钒富集相成块状晶体, 晶体尺寸分别为17.05μm和25.19μm, 单位面积的晶体数下降较为缓慢。

矿物从熔体中晶化大都经历了晶核形成和晶体生长两个过程, 前者主要受体系自由能变化的影响, 属热力学范畴; 后者则主要取决于晶体结构(内因)及生长环境(外因), 是动力学过程。也就是说, 矿物能否晶出, 以及晶出数量的多少, 主要与体系的热力学状态有关; 而晶体的生长及其形貌, 则主要受控于动力学条件。而晶核形成过程中, 只有大于临界半径 r_c 的晶核才能生长。小于 r_c 的晶核会熔化到熔体中。 r_c 值随保温时间的延长而增大, 因此早期形成的晶核一部分重新熔解, 较大尺寸的晶体就会继续生长, 所以图4(a)中大多数小颗粒随着保温时间的延长而溶解, 重新在

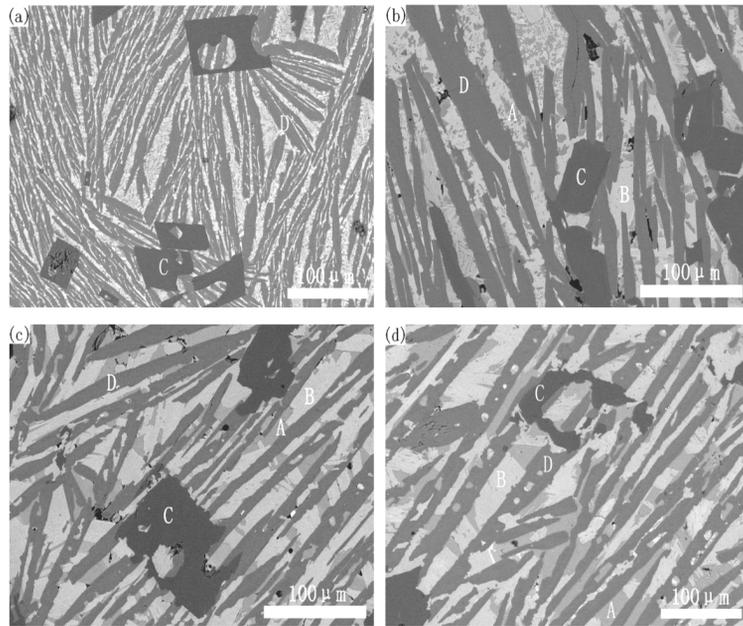


图 4 Al_2O_3 改性含钒钢渣在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温不同时间的背散射电子扫描图

Fig.4 Backscattered electron images of V-bearing steel slag modified by Al_2O_3 holding at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for times of (a) 5 min, (b) 20 min, (c) 280 min and (d) 580 min

表 4 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下钒富集相的平均尺寸和单位面积的晶体数随保温时间变化规律

Table 4 Change of medium size and population of V-concentrating phase with isothermal time at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

名称 \ 保温时间/min	5	20	280	580
平均晶体尺寸/ μm	6.24	12.69	17.05	25.19
单位面积 (mm^2) 的晶体数	4 877	1 904	1 200	1 166

较大颗粒上析出，使较大钒富集相的晶体进一步地长大。

4 结论

1) 在添加 SiO_2 的含钒钢渣中，钒由分布在原渣中的 $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S) 和 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F) 两个相中转为集中分布在 $Ca_3[(V, P, Si)O_4]_2$ 固溶体相中，其中 V_2O_5 的含量达到 24.38%；但是钒富集相的平均晶体尺寸小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2) 在添加 Al_2O_3 的钢渣中，钒也富集在 $Ca_3[(V, P, Si)O_4]_2$ 固溶体相中，其中 V_2O_5 的含量达到 14.90%。晶化试验表明钒富集相核化存在非均匀核化与均匀核化，其相应的核化温度分别在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1325\text{ }^\circ\text{C}$ ；在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温条件下，钒富

集相的晶体平均尺寸由保温 5 min 下的 $6.24\text{ }\mu\text{m}$ 生长到 580 min 的 $25.19\text{ }\mu\text{m}$ ，而单位面积的晶体数则随之下降。

参考文献

[1] 文友. 钒的资源应用开发与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, 124(3): 51~55

[2] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium: a review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 793~805

[3] 杨素波, 戈文荪, 王建, 等. 攀钢转炉提钒工艺流程中钒的走向分析[J]. 钢铁钒钛, 1998, 19(2): 20~24

[4] 杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 1~16

[5] 文. 国内外钒资源与钒产品的市场前景分析[J]. 世界有色金属, 2001, (11): 7~8

[6] 唐明权. 攀枝花钒钛铁资源的二次综合利用[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 32~34

[7] 魏寿昆. 冶金过程热力学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 85~88

[8] 陈林竣. 含钒钢渣的全分解和综合利用[J]. 马钢科研, 1990(2): 36~38

[9] 刘安华, 李辽沙, 余亮. 含钒固废提钒工艺及比较[J]. 安徽工业大学学报, 2003, 20(4): 126~130

[10] 黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 26~31

- [11] 席增宏,覃向民,赵景富. 钠化焙烧钒渣提钒工艺中焙烧温度的控制[J]. 铁合金, 2005, 183(4): 19~20
- [12] 文永才,等. 含 V_2O_5 、 TiO_2 钢渣熔化性质的研究[J]. 钢铁, 2002, 37(9): 17~20
- [13] 杨素波,罗泽中,文永才,等. 含钒转炉钢渣中钒的提取与回收[J]. 钢铁, 2005, 40(4): 72~75
- [14] Preblinger H. Vanadium in converter slags [J]. Steel Research, 2002, 73(12): 522~525
- [15] 刘天中,王大光,宣德茂. $CaO-SiO_2-V_xO_5$ 渣系中各氧化物组元的活度系数研究[J]. 化工冶金, 1993, 14(1): 1~7
- [16] Mendelson M I. Average grain size in polycrystalline ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(2): 443~446

Fundamental Research on Vanadium Recovering from V-bearing Steelmaking Slag

Dong Yuanchi¹, Wu Xingrong^{1,2}, Yu Liang^{1,2}, Li Liaosha¹

(1. *Anhui Provincial Key Laboratory for Metallurgical Engineering & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China*; 2. *Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

[Abstract] The enrichment of vanadium and crystallization and growth of V-concentrating phase in V-bearing steelmaking slag are studied by adding SiO_2 and Al_2O_3 with the method of melting-cooling. The results show that when 15% SiO_2 and 20% Al_2O_3 are added in slag, respectively, vanadium can be enriched in solid solution of $Ca_3[(V, P, Si)O_4]_2$ from the original phases of $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S) and $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F). The contents of V_2O_5 in $Ca_3[(V, P, Si)O_4]_2$ reach 24.38% and 14.90%, respectively. It is demonstrated that when the slag is added by Al_2O_3 , V-concentrating phase can nucleates homogeneously at 1 325 °C and heterogeneously at 1 350 °C. When holding at crystallization temperature of 1 300 °C, the crystals of V-concentrating phase grow from mean diameter of 6.28 μm for 5min to 25.19 μm for 580 min, and the number of crystals per unit area is decreasing.

[Key words] V-bearing steel slag; enrichment; V-concentrating phase; crystal growth; solid solution