

# 钒渣冷却方式对钒尖晶石颗粒大小及钠化焙烧效果的影响

付自碧<sup>1</sup>, 尹丹凤<sup>1</sup>, 张新霞<sup>2</sup>

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 昆明理工大学冶金与能源工

**摘要:**对三种不同冷却方式得到的水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣的物相结构、钒尖晶石颗粒大小进行了分析, 考察了氮气气氛下 1 000 °C 保温时间对钒尖晶石颗粒大小的影响, 并对水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣在相同条件下的钠化焙烧效果进行了比较。研究表明, 缓冷和 1 000 °C 保温有利于钒尖晶石颗粒长大; -0.125 mm 钒渣在不添加提钒尾渣焙烧时, 不同粒度范围的水冷钒渣焙烧钒转化率比同粒度范围的缓冷钒渣低 1 ~ 2 个百分点; -0.125 mm 钒渣添加提钒尾渣焙烧时, 水冷钒渣焙烧钒转化率比缓冷钒渣低 0.56 个百分点。

**关键词:**钒渣; 冷却方式; 钒尖晶石; 粒径; 钒转化率

**中图分类号:** TF841.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-7638(2012)03-0006-04

## Influence of Vanadium Slag Cooling Scheme on Particle Size of Vanadium Spinel and Sodium Roasting

Fu Zibi<sup>1</sup>, Yin Danfeng<sup>1</sup>, Zhang Xinxia<sup>2</sup>

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

**Abstract:** Phase structures and spinels' particle size of water-cooled vanadium slag, air-cooled vanadium slag and slowly cooled vanadium slag are analyzed, and the effect of holding time at 1 000 °C under nitrogen atmosphere on particle size of the vanadium spinel is studied. In addition, comparisons of sodium roasting of water-cooled vanadium slag, air-cooled vanadium slag and slowly cooled vanadium slag under the same conditions are made. According to the research, slow cooling and holding at 1 000 °C benefits the growth of vanadium spinel particles; for the vanadium slag of -0.125 mm roasted without vanadium extraction tailings, the conversion rate of water-cooled vanadium slag at different size range is 1% ~ 2% lower than that of slowly cooled vanadium slag at the same size range; for the vanadium slag of -0.125 mm roasted with vanadium extraction tailings, the conversion rate of water-cooled vanadium slag is 0.56% lower than that of slowly cooled vanadium.

**Key words:** vanadium slag; cooling scheme; vanadium spinel; roasting effect; particle size; conversion rate of vanadium

## 0 引言

攀钢回收钒钛磁铁矿中的钒采取的工艺主要是高炉炼铁—转炉提钒—钒渣钠化焙烧提钒工艺。在此过程中,转炉钒渣的结构对焙烧效果有影响,即焙烧钒转化率的高低与钒尖晶石颗粒大小和硅酸盐粘结相的多少有关,而钒尖晶石颗粒大小又与转炉钒渣冷却速度有关<sup>[1]</sup>。攀钢转炉钒渣目前采取的冷却方式是钒渣装在渣罐中随罐自然冷却 15 ~ 25 h 后进行破碎处理,对转炉提钒获得的钒渣直接喷水等急冷方式未进行过尝试,钒渣急冷对钠化提钒的影响程度尚不清楚。

张国平<sup>[2]</sup>曾以马钢钒渣(钒尖晶石含量 35% ~ 40%,钒尖晶石颗粒为 0.015 ~ 0.020 mm,  $V_2O_5$  35% ~ 40%)和攀钢钒渣(钒尖晶石含量 55% ~ 60%,钒尖晶石颗粒为 0.045 ~ 0.090 mm,  $V_2O_5$  16% ~ 20%)为原料,进行了钒渣钠化焙烧效果试验。试验结果表明,添加剂加入量 20% (添加剂按  $Na_2CO_3:NaCl=2:1$  配制),钒渣粒度-0.125 mm,焙烧时间 1 h,焙烧温度 800 °C 和 850 °C 时,攀钢钒渣钒转化率为 94.22% ~ 94.92%,比马钢高 2 ~ 3 个百分点,钒尖晶石颗粒大小不同是引起钒渣焙烧效果差异的主要原因。

为了考察钒渣冷却方式对钒尖晶石颗粒大小和钠化焙烧效果的影响,对水冷、风冷和缓冷三种不同冷却方式所获得的钒渣钒尖晶石颗粒大小进行了比较,并进行了钠化焙烧效果对比试验。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料

1) 钒渣:分别为取自攀钢钒炼钢厂的水冷钒渣、风冷钒渣和攀钢钒钒制品厂的缓冷钒渣。其中,水冷钒渣是转炉提钒炉前取约 5 kg 样品后直接放进装有约 20 L 水的水桶中急冷所得;风冷钒渣是转炉提钒炉前取约 5 kg 样品后放在耐火砖上自然冷却所得;缓冷钒渣是转炉钒渣随渣罐冷却约 20 h 后破碎所得。

2) 尾渣:取自于攀钢钒钒制品厂氧化钒生产车间现场。

3) 碳酸钠:分析纯。

### 1.2 试验设备

主要设备包括:颚式破碎机、制样粉碎机、振动筛、箱式电炉和管式竖炉。

### 1.3 试验方法

1.3.1 保温时间对钒渣中钒尖晶石颗粒大小的影响

将在炼钢厂取得的风冷钒渣破碎成小块,在氮气气氛下将该钒渣升温到 1 000 °C 后分别保温 5 h 和 10 h,然后随炉冷却至常温后取出,送样检测钒尖晶石颗粒大小的变化情况。

1.3.2 钒渣不同冷却方式对焙烧效果的影响

1) 将水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣分别破碎后筛分,获得 0.125 ~ 0.178 mm、0.096 ~ 0.125 mm、0.074 ~ 0.096 mm、-0.074 mm 不同粒级的钒渣,然后分别按质量比  $Na_2CO_3/V_2O_5=1.8$  配碱后进行焙烧,所得熟料送样化验 TV 和 SV,计算钒转化率。

2) 将水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣分别破碎后筛分,-0.125 mm 的钒渣按质量比  $Na_2CO_3/V_2O_5=1.8$  配碱,按熟料 TV ≈ 5% 配入提钒尾渣混匀后进行焙烧,所得熟料送样化验 TV 和 SV,计算钒转化率。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 钒渣物相组成及钒尖晶石颗粒大小比较

分别对块状水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣进行物相组成及体积含量检测,结果见表 1。由表 1 可见,经不同冷却方式处理后的钒渣物相组成及体积含量无明显变化,但三种冷却方式得到的钒渣显微结构略有不同,具体为:钒尖晶石多呈八面体和它形粒状,水冷钒渣和风冷钒渣中钒尖晶石比较均匀地分布在基质相(铁橄榄石和玻璃质)中,而缓冷钒渣却出现大片基质相聚集区,基质相聚集状况比较多。

表 1 不同冷却方式钒渣的物相组成及体积含量  
Table 1 Phase structure and volume fraction of vanadium slag under different cooling schemes %

| 样品编号 | 钒尖晶石    | 橄榄石+玻璃质 | 金属铁 |
|------|---------|---------|-----|
| 水冷钒渣 | 48 ~ 51 | 49 ~ 52 | 0.5 |
| 风冷钒渣 | 49 ~ 52 | 47 ~ 50 | 1.5 |
| 缓冷钒渣 | 46 ~ 49 | 49 ~ 52 | 1.8 |

采用三种不同冷却方式获得的块状钒渣中,钒尖晶石颗粒大小分布见图 1 (图中横坐标的数据指钒尖晶石颗粒尺寸接近该数据);将三种不同冷却方式获得的钒渣破碎并筛分,取 -0.125 mm 的钒渣进行钒尖晶石颗粒大小分布检测,结果见图 2。

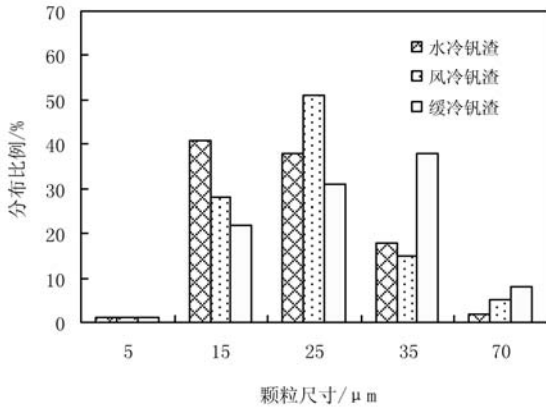


图1 不同冷却方式钒渣中钒尖晶石颗粒大小分布  
Fig. 1 The vanadium spinels' size distribution of vanadium slag under different cooling schemes

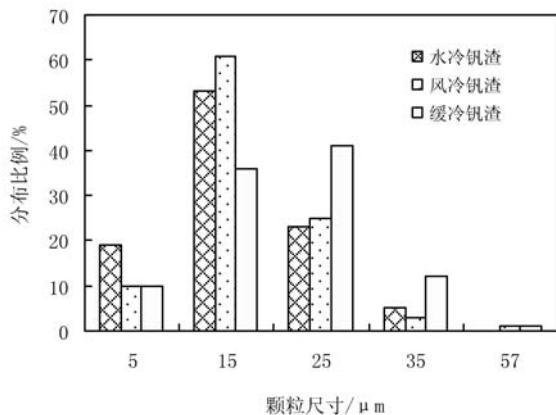


图2 -0.125 mm 钒渣中钒尖晶石颗粒大小分布  
Fig. 2 The vanadium spinels' size distribution of vanadium slag (-0.125 mm)

由图1可见,三种不同的冷却方式所得钒渣中,均有90%以上的钒尖晶石颗粒尺寸分布在15~35 $\mu\text{m}$ ;钒尖晶石颗粒尺寸分布随冷却方式的改变有明显的变化,大颗粒的钒尖晶石所占比例由高到低依

次为缓冷钒渣>风冷钒渣>水冷钒渣;缓冷钒渣中钒尖晶石颗粒尺寸35 $\mu\text{m}$ 左右的占38%,而水冷钒渣、风冷钒渣分别仅占18%和15%;水冷钒渣和风冷钒渣钒尖晶石颗粒尺寸15~25 $\mu\text{m}$ 所占比例相当,但风冷钒渣在25 $\mu\text{m}$ 左右的尺寸所占比例明显高于水冷钒渣。转炉钒渣冷却方式对钒尖晶石颗粒大小的影响与钒尖晶石的形成过程有关,含钒铁水转炉提钒后钒渣中即存在大量钒尖晶石晶核,以弥散状态分布于硅酸盐基质中,此时钒尖晶石颗粒粒径较小;在高温状态下,随着时间延长,钒尖晶石晶核逐渐长大,但是由于熔渣处于非均质状态,熔渣中各部分钒浓度不同,最终形成的钒尖晶石颗粒大小也不同;一段时间后,钒尖晶石生长缓慢,颗粒较大的钒尖晶石开始吞并颗粒较小的钒尖晶石,导致较小颗粒的钒尖晶石逐渐消失,最终形成颗粒较大的钒尖晶石颗粒<sup>[3]</sup>。对转炉钒渣采取水冷、风冷等急冷措施处理后,钒尖晶石还未充分长大时硅酸盐相就已凝固,抑制了钒尖晶石的进一步长大,因此,水冷钒渣和风冷钒渣钒尖晶石颗粒比缓冷钒渣小,缓冷有利于钒尖晶石颗粒的长大。

比较图1和图2可见,三种不同冷却方式所得-0.125 mm 钒渣中,25 $\mu\text{m}$ 和35 $\mu\text{m}$ 左右的钒尖晶石所占比例明显减少,15 $\mu\text{m}$ 左右的钒尖晶石所占比例增多。由此可见,在钒渣破碎过程中,钒尖晶石颗粒也受到一定程度的破碎而变小。

图3为水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣破碎所得-0.125 mm 粒级钒渣的扫描电镜照片。从图3可以看出,三种冷却方式所得钒渣经破碎处理后,钒尖晶石(亮白部分)均暴露得比较充分,水冷钒渣中钒尖晶石颗粒显得略微小一些。

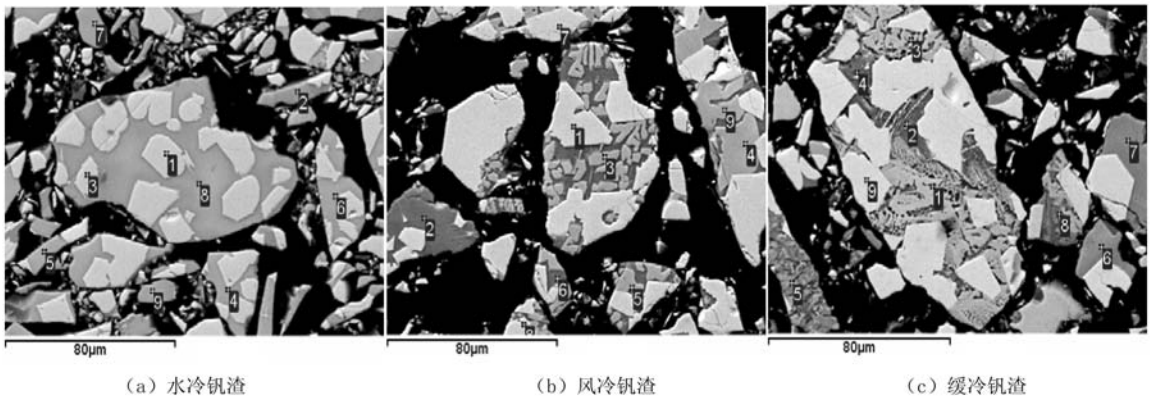


图3 -0.125 mm 钒渣的扫描电镜照片  
Fig. 3 SEM photograph of vanadium slag (-0.125 mm)

## 2.2 保温时间对钒尖晶石颗粒大小的影响

将块状风冷钒渣在氮气保护气氛下升温到 1 000 ℃ 后分别保温 5 h 和 10 h, 考察保温时间对钒尖晶石颗粒大小的影响。焙烧样品钒尖晶石颗粒大小检测结果见图 4。

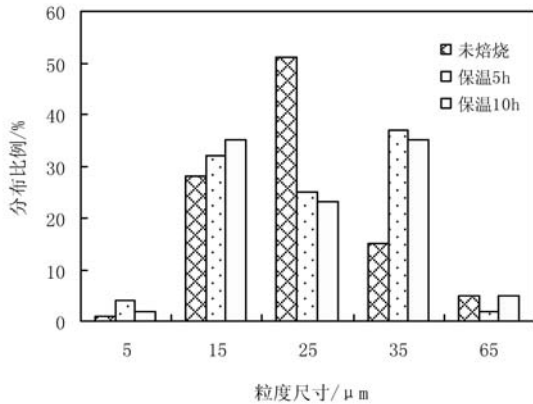


图4 不同保温时间钒尖晶石颗粒分布

Fig.4 The vanadium spinels' size distribution with different lengths of holding time

从图4可以看出,钒渣通过在氮气气氛下 1 000 ℃ 保温 5 h 和 10 h, 钒尖晶石中 25 μm 左右的颗粒所占比例从 51% 下降至 23% ~ 25%, 35 μm 左右的颗粒由 15% 上升至 35% ~ 37%; 但钒渣保温 5 h 和保温 10 h 时, 钒尖晶石颗粒大小没有明显差异。由此可见, 钒渣在 1 000 ℃ 温度条件下保温有利于钒尖晶石的长大。

## 2.3 不同粒度钒渣焙烧效果的比较

将水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣分别进行破碎并筛分, 获得 0.125 ~ 0.178 mm、0.096 ~ 0.125 mm、0.074 ~ 0.096 mm 和 -0.074 mm 不同粒级的钒渣, 然后分别按质量比  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 1.8$  配碱(不配提钒尾渣)后进行焙烧, 钒转化率结果见图 5。

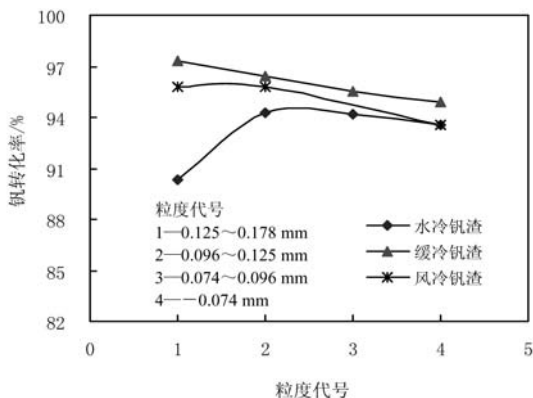


图5 不同冷却方式钒转化率与钒渣粒度的关系

Fig.5 Relationship between particle size of vanadium slag and conversion rate of vanadium under different cooling schemes

由图 5 可见, 三种冷却方式的钒渣中, 缓冷钒渣焙烧效果最好, 其次是风冷钒渣。粒度在 0.125 ~ 0.178 mm 范围的水冷钒渣焙烧钒转浸率比缓冷钒渣低 7 个百分点, 而 -0.125 mm 的水冷钒渣焙烧钒转化率比同等粒度条件下的缓冷钒渣仅低 1 ~ 2 个百分点, 这主要是由钒尖晶石颗粒大小差异引起的, 因为水冷钒渣中钒尖晶石颗粒比缓冷钒渣小, 在 0.125 ~ 0.178 mm 钒渣中, 钒尖晶石被硅酸盐包裹的机率比缓冷钒渣大, 导致焙烧钒转化率相差较大; 而钒渣破碎到 -0.125 mm 之后, 水冷钒渣和缓冷钒渣中的钒尖晶石颗粒均暴露的比较充分, 由钒尖晶石颗粒大小引起的焙烧效果差异变小, 因此钒转浸率差异比 0.125 ~ 0.178 mm 的小。

## 2.4 -0.125 mm 钒渣添加提钒尾渣焙烧效果比较

将水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣分别破碎后筛分, -0.125 mm 的钒渣按质量比  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 1.8$  配碱, 按熟料 TV ≈ 5% 配入提钒尾渣混匀后进行焙烧, 焙烧钒转化率结果见表 2。

表2 -0.125 mm 钒渣添加提钒尾渣焙烧钒转化率  
Table 2 Conversion rate of -0.125 mm vanadium slag roasted with V extraction tailings %

| 水冷钒渣  | 风冷钒渣  | 缓冷钒渣  |
|-------|-------|-------|
| 88.94 | 89.15 | 89.50 |

由表 2 可以看出, 缓冷钒渣焙烧钒转化率最高, 水冷钒渣焙烧钒转化率最低, 其相差 0.56 个百分点。三种不同冷却方式的钒渣添加提钒尾渣后焙烧钒转化率均比未添加提钒尾渣时低, 这主要是由于焙烧熟料 TV 含量不同引起的。

## 3 结论

1) 水冷钒渣、风冷钒渣和缓冷钒渣中, 缓冷钒渣钒尖晶石颗粒最大, 风冷钒渣次之, 水冷钒渣最小, 缓冷有利于钒尖晶石颗粒的长大。

2) 钒渣在 1 000 ℃ 保温有利于钒尖晶石的长大。

3) 三种冷却方式所得钒渣进行钠化焙烧效果试验, 缓冷钒渣焙烧效果最好, 风冷钒渣次之, 水冷钒渣最差。-0.125 mm 钒渣在不添加提钒尾渣焙烧时, 不同粒度范围的水冷钒渣焙烧钒转化率比同粒度范围的缓冷钒渣低 1 ~ 2 个百分点; -0.125 mm 钒渣添加提钒尾渣焙烧时, 水冷钒渣焙烧钒转化率比缓冷钒渣低 0.56 个百分点。

## 参考文献

- [1] Huang Daoxin. Vanadium extraction and steelmaking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002:50.  
(黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002:50.)
- [2] Zhang Guoping. The phase structure and chemical constitution of vanadium slag affecting degree of conversion in the roasting[J]. Ferroalloy, 1991(5):17-19.  
(张国平. 钒渣物相结构和化学成分对焙烧转化率的影响[J]. 铁合金, 1991(5):17-19.)
- [3] Li Xiaojun, Xie Bing, Diao Jiang, et al. Kinetic of isothermal growth of spinel in vanadium slag[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011(2):281-285.  
(李晓军, 谢兵, 刁江, 等. 钒渣中尖晶石等温长大的动力学研究[J]. 稀有金属, 2011(2):281-285.)

编辑 杨冬梅

---

## 第一届钒钛钢铁检测新技术交流会在丽江圆满召开

2012年5月10日,由钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟、钒钛资源综合利用国家重点实验室、国家钒钛制品质量监督检验中心、攀钢集团有限公司联合主办,攀钢集团研究院有限公司检测中心承办的第一届钒钛钢铁检测新技术交流会在云南丽江隆重召开。来自全国相关科研院所、企业技术中心的20家单位,60余名专家学者出席了会议。会议由攀钢集团研究院有限公司副院长朱胜友、国家钒钛制品质量监督检测中心主任罗云川主持,4位国内知名专家在会上做了特邀专题学术报告,来自全国科研院所、生产检测单位的15位技术研发人员交流了检测分析技术学术成果。

这是钒钛战略联盟成立以来举办的第四个高层次、高水平的钒钛领域大型技术交流会议。钒钛战略联盟成员单位冶金信息标准研究院、四川大学、重庆大学、武汉科技大学、中国地质科学院成都矿产综合利用研究所,以及北京钢铁研究总院、中国科学院沈阳金属所、中国工程物理研究院总体工程研究所、宝鸡钛业股份有限公司实验中心、上海宝钢研究院分析测试研究中心、武钢研究院、攀枝花学院、国家钒钛制品质量监督检测中心等单位代表参加了会议。攀枝花质量技术监督局副局长唐刚代表主办单位发表了热情洋溢的致辞,向百忙中出席本次学术会议的各位来宾表示热烈欢迎,同时向关心和支持我国钒钛检测技术进步并做出贡献的各位专家学者表示衷心感谢!

冶金工业信息标准研究院副院长工丽敏教授作了“我国铁矿与合金标准现状与展望”技术报告,四川大学分析测试中心侯贤灯教授作了“原子光谱分析的若干研究”学术报告,重庆大学的左汝林教授作了“TEM在铁基合金相变研究中的应用”学术报告,武钢研究院技术中心曹宏燕教授作了“测量结果和分析方法的评价”学术报告。

国内钒钛钢铁检测分析技术专家和学者集聚一堂,深入交流钒钛钢铁检测技术,共同研讨支撑钒钛钢铁产品开发新的分析方法与手段,对我国钒钛钢铁检测分析技术和应用过程中存在的技术问题提出了建议,研讨了发展方向,推动了我国钒钛钢铁检测分析技术发展上水平跨台阶。

在钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟的有力推动下,第一届钒钛钢铁检测新技术交流会集聚了我国科研院所、企业生产单位的优势检测分析技术资源,搭建起解决钒钛钢铁检测技术难题的科研平台。在促进我国钒钛钢铁检测技术水平提高的同时,将为我国的钒钛钢铁产业科学发展发挥重要的技术支撑作用。

(董雅君 供稿)