



钒渣钙化焙烧相变过程的机理分析

付念新^{1,2}, 张林³, 刘武汉³, 赵博^{1,2}, 涂贛峰^{1,2}, 隋智通^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. 东北大学 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室, 沈阳 110819;

3. 攀钢集团 西昌钢钒有限公司, 西昌 615012)

摘要: 采用 X 射线衍射、扫描电镜及能谱分析对钒渣钙化焙烧相变机理进行研究。结果表明: 钒渣主要物相为不规则多边形铁钒尖晶石和铁橄榄石, 660 °C 时均已开始氧化分解, 前者产物为固溶体 R_2O_3 和部分铁板钛矿微晶聚体及晶间少量钒酸锰, 铁橄榄石 740 °C 时已显著分解、结构破坏。随着温度的提高(660~900 °C), 氧化产物逐渐增多, 微晶粒长大聚合, 钒酸盐形态由少量浸染状逐渐向微质点、无定形熔态带状变化, 并向渣粒外侧迁移。低于 900 °C 时, 钒酸盐中 Mn 含量较高, Ca 含量偏低, 实际生成的为钒酸锰盐; 900 °C 以上时, Mn 和 Ca 含量则逆向变化, 形成焦钒酸钙; 940 °C 时, 渣粒出现液相, 使部分焦钒酸钙与 R_2O_3 和玻璃相混杂, 阻碍氧化反应。

关键词: 钒渣; 钙化焙烧; 相变; 钒酸锰; 钒酸钙

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0377-10

中图分类号: TF80

文献标志码: A

钒作为一种重要的战略金属, 广泛应用于冶金、化学化工、国防和能源等工业领域。自然界中钒主要赋存于钒钛磁铁矿中^[1-2], 此外还有大量的钒赋存于磷酸盐岩、石油伴生矿、石煤^[3-4]、铝土矿和冶金副产物^[5](如含钒钢渣和提钒尾渣), 这些都是提取钒的重要资源。在钒钛磁铁矿冶炼过程中, 高炉含钒铁水经转炉氧化吹炼制取 V_2O_5 质量分数大于 15% 的钒渣^[6]。由钒渣生产 V_2O_5 的方法主要有钠化焙烧、钙化焙烧^[7-10]和亚熔盐清洁工艺^[11-12]。钠化法是钠盐氧化焙烧-熟料用水和酸或碱浸出-铵盐沉钒-煅烧制取 V_2O_5 ^[13]; 钙化法则是钒渣中加入石灰质添加剂进行氧化焙烧, 使钒转化为酸溶性钒酸钙^[14-15]。虽然钠化法工艺成熟, 但存在钠盐分解的有害气体(Cl_2 , HCl , SO_2)污染环境、低熔钠盐使焙烧料易结块等问题。钙化法为“清洁钒”工艺, 钒渣钙含量无需严格限制, 提钒尾渣不含钠盐, 便于高炉再利用, 并且提钒废水可循环使用, 达到了高效环保的要求。目前, 钙化法趋向为主流工艺, 攀钢已采用该技术进行生产^[16-17]。然而, 在钒渣成分随高炉炉料变化而波动较大、特别是 SiO_2 含量升高情况下, 其焙烧过程中各组分的相互影响, 液相温度、物相及钒价态变化等差别很大, 致使工艺参数难以精准控制、焙烧窑有时出现结圈状况^[18], 并影响钒回收率的进一步提高。这些问题与钒渣的物相

结构、焙烧过程中钒渣物相组成变化以及钒酸盐的生成机制有直接的关系。目前已有一些研究开始关注钒渣焙烧过程的物相变化情况: 张国平^[19]研究钒渣尖晶石晶体尺寸和硅酸盐化学成分对焙烧转化率的影响; 史志新等^[20-21]从矿物学特征角度研究了钒渣钙化焙烧过程中钒尖晶石的结构和化学变化以及物相的变化特征; 王春梅等^[22]研究了钒渣物相结构及焙烧相变对钒转化率的影响; ZHANG 等^[23]研究钒渣钙化焙烧非等温动力学及其机理; SADYKHOV 等^[24]研究含钒钒渣的氧化相变过程及对钒酸钙形成的影响。李新生等^[25-26]和李晓军^[27]也分别对钒渣钙化焙烧和高钙低品位钒渣焙烧过程进行研究。然而已发表的文献尚缺少对钒渣钙化焙烧相变过程机理较为深入、系统的研究, 特别是钒酸钙形成机制尚未给出明确结果。

本文作者采用 X 射线衍射、扫描电镜及能谱分析研究钒渣物相组成及其微观形貌特征, 分析不同焙烧温度条件下钒渣添加石灰氧化焙烧过程, 解析熟料物相及微观形貌变化进程, 揭示钒酸盐形成的成分和形态变化特征, 对钒渣焙烧相变过程机理进行深入研究, 这对精确调控焙烧工艺参数、强化氧化焙烧效果、进一步提高钒的回收率都具有关键的指导作用, 也具有一定的理论意义。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613503)

收稿日期: 2016-11-29; **修订日期:** 2017-05-05

通信作者: 付念新, 教授, 博士; 电话: 024-83681310; E-mail: funx@smm.neu.edu.cn

1 实验

1.1 原料和仪器

钒渣来自工厂，主要化学成分见表 1。添加剂为石灰石试剂，分析纯。

表 1 钒渣主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of vanadium slag (mass fraction, %)

V ₂ O ₅	Fe _T	SiO ₂	CaO	MnO
17.70	32.00	13.44	1.74	8.24
Cr ₂ O ₃	MFe	TiO ₂	P	
1.62	17.32	11.90	0.06	

Fe_T is total Fe content.

实验设备为数字控温马弗炉(型号: KSW2-10-12)。分析仪器有多晶 X 射线衍射仪(型号: X'Pert Pro, 荷兰帕纳科公司), 场发射分析扫描电镜(SEM)-X 射线能谱(EDS)分析仪(型号: Ultra Plus, 德国蔡司)。

1.2 实验方法

焙烧前对钒渣进行 XRD 物相和扫描电镜微区分析。定量称粒度小于 0.125 mm 钒渣, 按预定钙钒质量比例($m(\text{CaO})/m(\text{V}_2\text{O}_5)$)将钒渣与石灰石均匀混合, 将混料平铺刚玉方舟, 放入马弗炉, 按生产中回转窑焙烧工艺过程设定升降温制度, 在常压空气下进行氧化焙烧: 即先将混料预热至 400 °C, 再按一定升温速度逐渐加热到设定的焙烧温度, 然后打开炉门, 使物料在预定时间降温到 600~700 °C, 再从炉中取出, 空冷至室温。将焙烧熟料破碎到粒径 < 0.125 mm, 取样后采用扫描电镜进行微观形貌观察和能谱微区成分分析。

2 结果与分析

2.1 钒渣物相的 XRD 分析

钒渣 XRD 分析结果见图 1, 主要含钒物相为铁钒尖晶石($(\text{Mn,Fe})(\text{V,Ti,Cr})_2\text{O}_4$), 其中 Ti 和 Mn 分别以类质同象取代晶格中的部分 V 和 Fe。此外, 有硅酸盐相: 铁橄榄石 ($\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})_2\text{SiO}_4$ 和辉石 $\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_3$, 还有钛铁晶石 Fe_2TiO_4 和预加的 CaCO_3 。

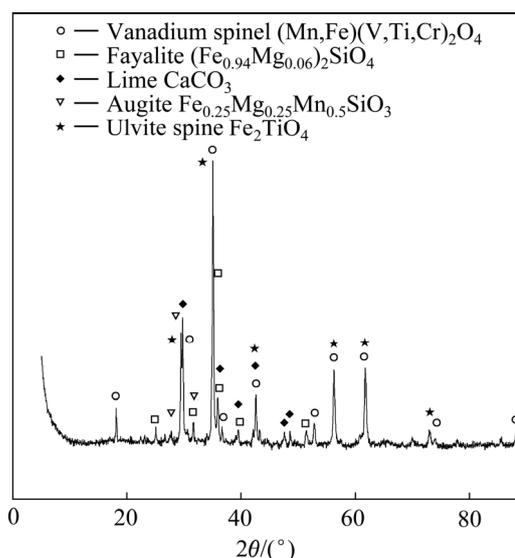


图 1 钒渣 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of vanadium slag

2.2 钒渣微观形貌

图 2 所示为钒渣的背散射电子像(BSE)。对 4 个相区能谱分析, 对应数据见表 2。分析确认, 相区点 16 表示铁钒尖晶石(含钛、锰)($(\text{Mn,Fe})(\text{V,Ti,Cr})_2\text{O}_4$), 呈亮灰色不规则多边形, 为主要含钒物相, 约含 23%V, 其它主要元素为 Fe 和 Ti, 还有一定量 Mn 及少量 Mg 和 Cr; 相区点 17 为铁橄榄石($\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})_2\text{SiO}_4$, 呈暗灰色, 也为不规则多边形, 钒含量很少, 仅为 0.3% 左右; 相区点 18 为基体玻璃相, 呈深灰色, 为粘结相, 不含钒。相区点 19 的成分与点 17 的接近, 为铁橄榄石细晶体。实验还观察到渣中夹带少量金属铁, 呈白亮的微粒团聚态。能谱分析表明, 钒渣的成分并非均匀, 尖晶石和硅酸盐的成分随微区的变化而不同, 这是结晶化学本质特征所致, 也会使钒渣氧化焙烧反应复杂化。

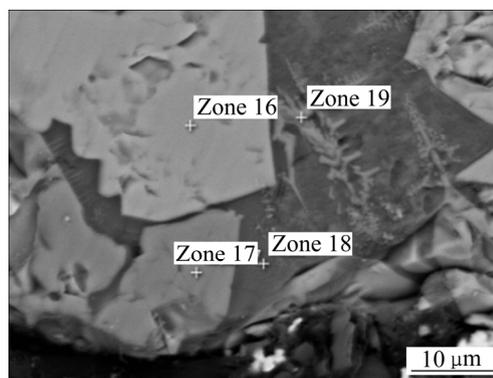


图 2 钒渣的背散射电子像

Fig. 2 Back scattered electron image of vanadium slag

表2 钒渣能谱分析结果

Table 2 Results of energy spectrum analysis on vanadium slag

Element	Zone 16		Zone 17		Zone 18	
	w/%	x/%	w/%	x/%	w/%	x/%
O	16.97	39.54	25.45	47.96	35.51	54.65
Mg	1.18	1.81	4.69	5.81	0.44	0.44
Si	—	—	15.53	16.67	26.87	23.56
Ca	—	—	0.31	0.23	9.01	5.53
Al	1.37	1.89	—	—	5.33	4.87
Ti	12.71	9.89	0.33	0.21	3.35	1.72
V	23.07	16.88	0.34	0.20	—	—
Cr	1.93	1.38	—	—	—	—
Mn	5.92	4.01	11.94	6.56	4.56	2.04
Fe	36.87	24.60	41.42	22.36	13.61	6.00
K					0.50	0.31
Na					0.82	0.87
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

形貌观察表明,钒渣的磨矿细度小于 0.125 mm 比较合适,尖晶石与铁橄榄石及玻璃相解离比较充分,大部分尖晶石表面暴露在外。但也有部分尺寸较小者被后者包裹,对其氧化焙烧有很大阻碍作用。

2.3 钒渣氧化焙烧分解过程

图3所示为660℃焙烧熟料的扫描电子像和能谱分层图。钒渣大颗粒的构成元素主要有Fe、V、Ti和Mn,尚无Ca,且后三者基本同步存在。表明尖晶石整体已进入氧化分解过程,渣粒主体为分解初期产物:以Fe₂O₃为基的固溶体R₂O₃(浅绿色标记)及部分铁板钛矿Fe₂TiO₅(淡黄色标记)微晶聚合物;微晶间有部分含钒物相填充(浅橙色),数量不多,由元素V、Mn和Ti组成。这表明在R₂O₃开始形成的同时,伴有钒酸锰盐(含Ti、无Ca)也开始生成。此外,大颗粒下面有一致密三角形状含铁颗粒(无其他元素),此为钒渣夹带铁粒的氧化产物Fe₂O₃。

图4所示为不同温度焙烧熟料的扫描电子像。其中图4(a)显示660℃较大的近矩形渣粒,主要由Fe、Si和Mg元素构成,含有少量的Ti和Mn,无V,此为氧化转变过程中的铁橄榄石相。在其右边缘部分嵌有3块大小不等的暗色区块,主要分布元素为Si,及少量Ca、Al和Ti,此为硅酸盐玻璃相。

图4(b)显示740℃主体渣粒的元素构成与图4(a)中正在氧化转变的铁橄榄石的元素构成基本相同,但整体已非均质状态,由多条块状晶体构成,表明铁橄

榄石已发生显著的氧化分解,结构受到较大破坏。此外,渣粒下缘嵌有较小的条块颗粒(黄色),主要含Ti、Fe和少量V,此为氧化分解中的钛铁晶石相。

图4(c)显示740℃焙烧熟料的另一扫描电子像。渣粒元素1和2构成基本相同,主要是V、Fe、Mn和少量Ti、Ca和Mg,为尖晶石进一步氧化分解产物:R₂O₃微粒长大、聚合物(浅绿色),固溶少量Ti和Mn;R₂O₃微粒间分布的钒酸盐相有所增多并开始生长、聚集(橙红色),除由V、Mn和Ti组成外,还出现了Ca,表明CaO已开始参与钒酸锰盐的形成。渣粒3元素以Ti为主,还有部分Fe、V及少量Mn,主体由微细条状晶体组成(暗黄色),为尖晶石含钛较高区域的氧化分解产物Fe₂TiO₅,晶体间也有少量伴生产物—钒酸盐质点分布。

图4(d)所示为820℃焙烧熟料的电子像。渣粒区分为Fe₂TiO₅、钒酸盐和R₂O₃聚集区。渣粒主体为Fe₂TiO₅(微细板条状晶粒聚集,暗黄色标记),主要含Ti、Fe及少量Mn和V;渣粒左侧边缘区域为钒酸盐(呈带状分布,暗橙色),主要含V、Mn及少量Ca和Mg,呈无定形凝聚态,表明此温度下已熔化;渣粒左端有一小块R₂O₃微粒区(暗绿色)。在Fe₂TiO₅区也存在部分R₂O₃微粒和少量钒酸盐混杂,表明随温度升高,这些氧化产物进一步形成、长大,并开始趋向迁移、分离。

图4(e)所示为860℃焙烧熟料的电子像。渣粒主体左上侧为细小板条状Fe₂TiO₅(暗黄色)聚集区并混杂部分R₂O₃微粒(暗绿色);右下侧为较粗大板条状

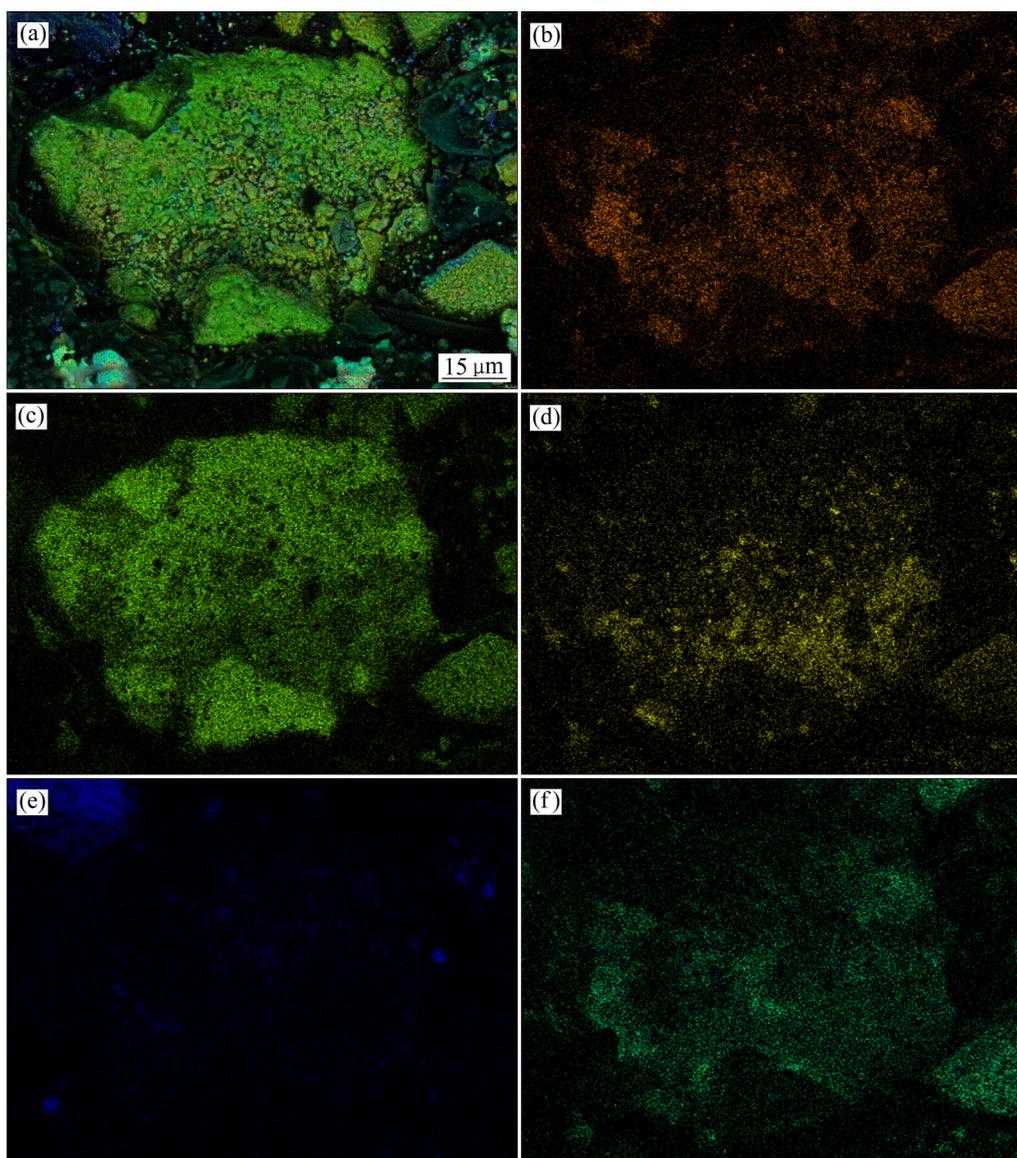


图3 660 °C焙烧熟料SEM像和能谱分层图

Fig. 3 SEM image(a) and energy spectra hierarchical graphs(b)–(f) of clinker at 660 °C: (a) Electron image; (b) V; (c) Fe; (d) Ti; (e) Ca; (f) Mn

Fe_2TiO_5 和少量分散的钒酸盐(由 V、Ca 和 Mn 组成, 暗红色)混杂区。渣粒外围有钒酸盐凝聚物环绕, 提示其经历形成并在表面张力作用下与 Fe_2TiO_5 和 R_2O_3 晶体分离、迁移过程。钒酸盐除仍有 Mn 外, Ca 含量明显开始增多, 表明温度已提高到 CaO 充分参与反应的程度。显然, 迁移至渣粒表层的钒酸盐比存于内部的更易于浸出。浸出实验结果表明, 860 °C 焙烧熟料钒的浸出率为 77.12%, 远高于 660~820 °C 焙烧熟料钒的浸出率(29.31%~66.61%^[28]), 可见提高温度促使钒酸盐聚集并迁移是增加钒浸出率的关键。

图5所示为900 °C焙烧熟料的扫描电子像。图5(a)显示渣粒主体为硅酸盐粘结相(暗绿色), 其上分布较

多 R_2O_3 颗粒(黄绿色), 且左、右上半部分的 R_2O_3 颗粒间还夹杂少量钒酸盐(主要含 V、Mn 和 Ca, 橙黄色)和 Fe_2TiO_5 细板条晶(淡黄色)。由于温度较高, R_2O_3 颗粒明显已聚合较大。图5(b)显示不规则环状物相由 V、Ca、Mn 和少量 Ti 构成, 为典型的钒酸钙凝聚相。据此判断: 熔点偏低、逐渐形成的钒酸钙在较高温度下不断聚集, 并与 R_2O_3 和 Fe_2TiO_5 等氧化产物分离、迁移, 最终以无定形环状或单块形态存在。

图6所示为940 °C焙烧熟料的BSE像及各元素分布。渣粒有上、下边缘和中间(暗灰)3个区域。中间域主要含 Si、Al 和部分 Ca、Ti, 为硅酸盐玻璃相; 下边缘域为 R_2O_3 (浅灰色自晶形碎块状, 主要含 Fe, 固溶

少量 Mn、Ti)、钒酸钙(暗灰色无定形, 主要含 V、Ca, 固溶少量 Fe、Mn)和部分硅酸盐玻璃相混杂区; 上缘域由 Fe_2TiO_5 (浅灰色细条晶, 含 Ti、Fe 和少量 Mn)、钒酸钙 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (暗灰色无定形)和部分硅酸盐玻璃相及

少量 R_2O_3 颗粒混杂而成。

图 7 所示为 940 °C 焙烧熟料的扫描电子像。大、小两个环形渣粒(棕紫色), 为焦钒酸钙(主含 V 和 Ca, Ca 与 V 质量比为 0.80; 固溶少量 Mn 和 Fe)。钒酸钙

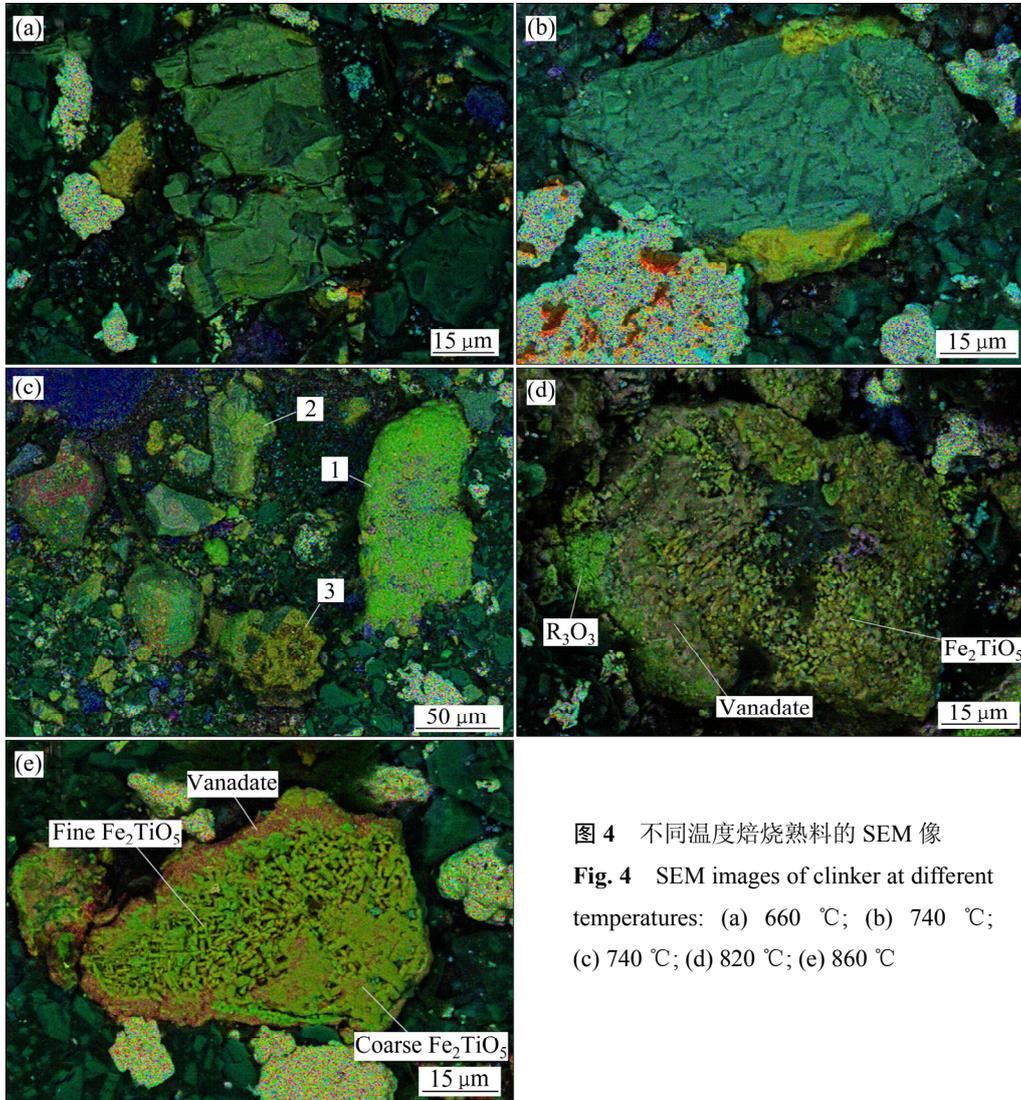


图 4 不同温度焙烧熟料的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of clinker at different temperatures: (a) 660 °C; (b) 740 °C; (c) 740 °C; (d) 820 °C; (e) 860 °C

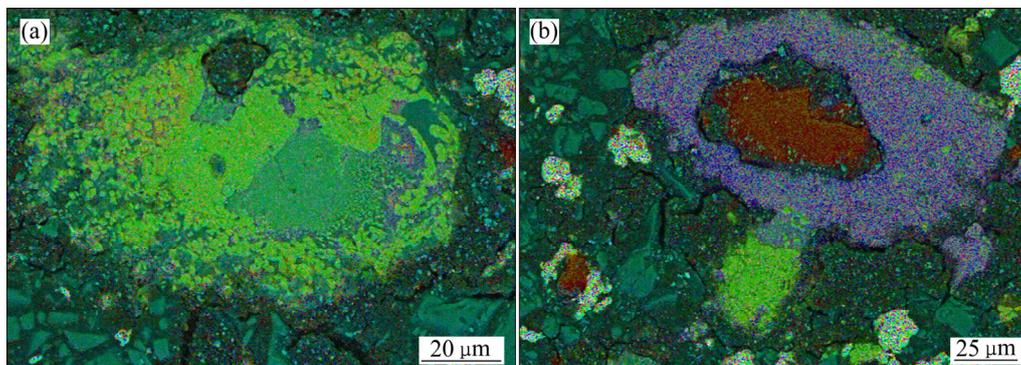


图 5 900 °C 焙烧熟料的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of clinker at 900 °C: (a) Silicate+ R_2O_3 ; (b) Calcium vanadate

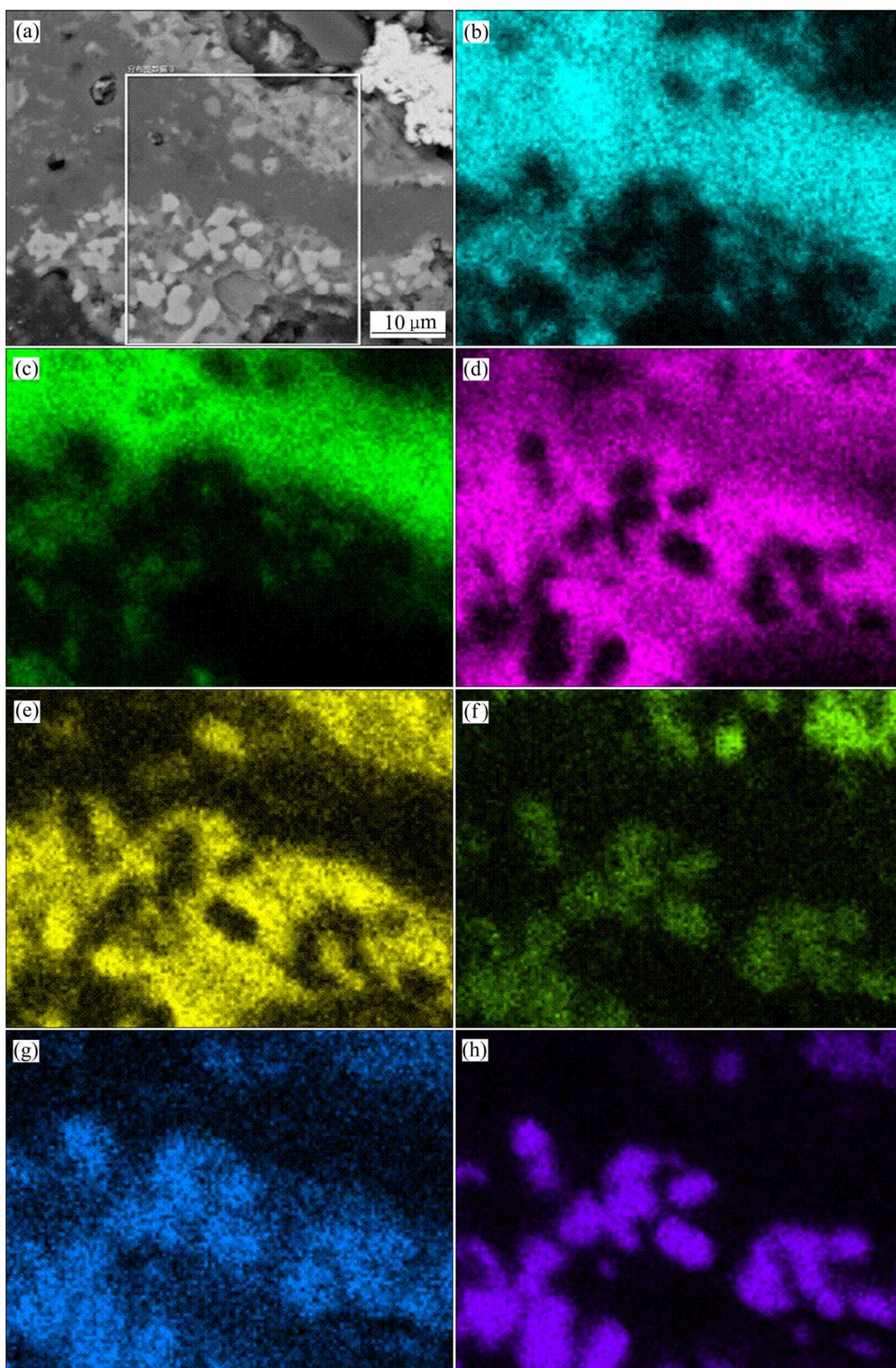


图6 940 °C焙烧熟料的背散射电子像及元素分布

Fig. 6 Back scattered electron image(a) and element distributions of clinker((b)–(h)) at 940 °C: (a) Back scattered electron image; (b) Si; (c) Al; (d) Ca; (e) V; (f) Ti; (g) Mn; (h) Fe

周围夹带部分大小不等的 R_2O_3 颗粒及少量硅酸盐玻璃相(主含 Si 及少量 Al 和 Mg)。

综上所述可知, 随温度逐渐升高(660~940 °C), 钒

渣焙烧产物 R_2O_3 、 Fe_2TiO_5 和钒酸盐晶体经历由小到大生长聚合过程, 其中钒酸盐 820~940 °C下在 R_2O_3 和 Fe_2TiO_5 间存在熔化、凝聚和迁移行为。此外, 铁

橄榄石和硅酸盐相随温度升高其结构逐渐被破坏、分解。这些过程所涉及各物相变化也已通过 XRD 分析得到逐一确认^[28], 与扫描电镜分析的元素分布结果相吻合。

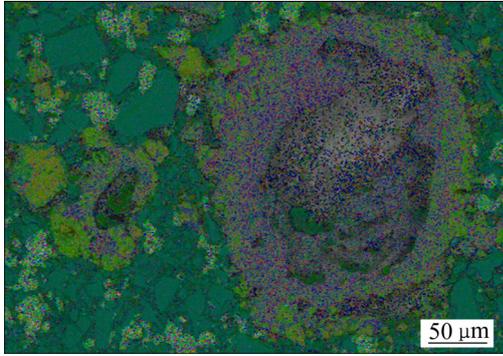


图7 940 °C焙烧熟料的SEM像

Fig. 7 SEM image of clinker at 940 °C

2.4 钒酸盐形成特征

2.4.1 成分变化

根据钒酸盐微区成分能谱分析结果, 图8所示为钒酸盐所含元素对钒质量比随焙烧温度的变化。由820 °C到940 °C, Mg对V质量比基本处于较低值0.0038~0.14; Ti和Fe对V质量比也不高, 且随温度升高而下降, 分别为0.0054~0.77和0.061~0.55; Mn与V质量比在900 °C以下保持较高值0.61~0.82, 直到900 °C后明显下降, 除个别值为0.61~0.69外, 其他多在0.11~0.27范围; 与Mn相比较, Ca对V质量比在900 °C以下一直处于较低水平: 660 °C, 未检出Ca; 740 °C时才有少量Ca; 820~860 °C, $m(\text{Ca})/m(\text{V})$ 为0.14~0.18, 直到900 °C后, $m(\text{Ca})/m(\text{V})$ 才明显提高

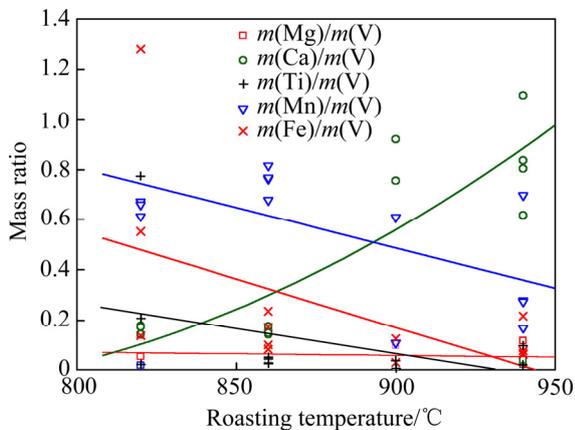


图8 不同焙烧温度下钒酸盐中各元素对钒的质量比

Fig. 8 Mass ratio of various elements to vanadium in vanadates at different roasting temperatures

0.62~1.1。表明温度对钒酸盐组成影响大, 低于900 °C时, 形成钒酸锰盐; 900 °C以上时, Ca含量大幅提高, 其它元素显著减少, 才形成焦钒酸钙, 为理想焙烧产物。如对于900 °C焙烧产物钒酸钙(见图5(b)), 根据能谱分析数据^[28]: 计算其晶体化学式为 $(\text{Ca}^{2+}_{1.80}, \text{Mn}^{2+}_{0.18}, \text{Fe}^{2+}_{0.05}, \text{Mg}^{2+}_{0.01})_2 (\text{V}^{5+}_{1.87}, \text{Si}^{4+}_{0.10}, \text{Ti}^{4+}_{0.01}, \text{Cr}^{3+}_{0.01})_2 \text{O}_7$ 。由此可见, 形成的焦钒酸钙并非纯净物, 主要组成为钒和钙, 还含有少量Mn、Fe、Si等元素。

2.4.2 形态和分布

微观形貌观察显示, 660 °C时形成的钒酸锰盐量不多, 呈浸染状分散在 R_2O_3 或 Fe_2TiO_5 晶间(见图3)。740 °C时, 其量有所增多并开始聚集, 呈微质点分布(见图4(c))。820 °C时, 其进一步增多、聚集, 呈无定形熔融态带状分布于 R_2O_3 或 Fe_2TiO_5 晶间, 甚至在表面张力作用下迁移至渣粒外缘(见图4(d))。860 °C时, 钒酸锰盐继续生成、聚集和迁移(见图4(e)), 除有少部分留存于内部晶间, 大都迁移至渣粒外缘。随温度提高到900 °C, 焦钒酸钙基本完成长大、聚集和迁移过程, 在渣粒外缘形成典型的凝聚物绕环(见图5(b))。940 °C时, 温度过高, 渣粒局部有液相产生, 形成结块, 焦钒酸钙与 R_2O_3 晶体及硅酸盐玻璃相混杂(见图6), 甚至被硅酸盐包裹。这既阻碍氧化反应充分进行, 也不利于熟料中钒的有效浸出。

3 结论

1) 钒渣物相为铁钒尖晶石 $(\text{Mn,Fe})(\text{V,Ti,Cr})_2\text{O}_4$ 、铁橄榄石 $(\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})_2\text{SiO}_4$ 、玻璃相、少量辉石 $\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_3$ 、少量钛铁晶石 Fe_2TiO_4 和夹带的金属铁。尖晶石(含23%V)和铁橄榄石(仅含0.3%V)呈不规则多边形。

2) 尖晶石和铁橄榄石在660 °C时已开始氧化分解。尖晶石分解产物为 R_2O_3 和部分 Fe_2TiO_5 微晶聚体及晶间少量钒酸锰盐, 且随着温度提高而增多, 晶粒长大并聚合。铁橄榄石740 °C时已显著分解、结构破坏。

3) 在820~940 °C各温度下, 钒酸盐中 $m(\text{Mg})/m(\text{V})$ 一直很低, $m(\text{Ti})/m(\text{V})$ 和 $m(\text{Fe})/m(\text{V})$ 也较低, 且随温度升高而下降; 低于900 °C时, $m(\text{Mn})/m(\text{V})$ 较高, 为0.61~0.82, $m(\text{Ca})/m(\text{V})$ 则处于较低水平, 形成的是钒酸锰; 900 °C以上时, $m(\text{Mn})/m(\text{V})$ 显著下降, $m(\text{Ca})/m(\text{V})$ 明显提高, 达到0.75~1.1, 形成焦钒酸钙。

4) 随温度提高(660~900 °C), 钒酸盐生成量逐渐增加, 形态由少量浸染状逐渐向微质点、无定形熔融态

带状变化,并向渣粒外侧迁移,环绕在外缘;940℃时,渣粒局部出现液相,使部分焦钒酸钙与 R_2O_3 和玻璃相混杂,阻碍氧化反应。

REFERENCES

- [1] SONG Wen-chen, LI Hong, ZHU Fu-xing, LI Kun, ZHENG Quan. Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2687–2694.
- [2] ZHAO Long-sheng, WANG Li-na, CHEN De-sheng, ZHAO Hong-xin, LIU Ya-hui, QI Tao. Behaviors of vanadium and chromium in coal-based direct reduction of high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates followed by magnetic separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1325–1333.
- [3] LIU Chun, ZHANG Yi-min, BAO Shen-xu. Vanadium recovery from stone coal through roasting and flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(1): 197–203.
- [4] WANG Li, SUN Wei, ZHANG Qing-peng. Recovery of vanadium and carbon from low-grade stone coal by flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3767–3773.
- [5] 李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 杜浩, 王少娜, 郑诗礼. 含钒炉渣碱法水热过程提取钒机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1365–1374.
LI Lan-jie, CHEN Dong-hui, BAI Rui-guo, DU Hao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li. Mechanism of vanadium extraction from vanadium-bearing slags using alkaline hydrothermal process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1365–1374.
- [6] 黄青云. 转炉高效提钒相关技术基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012: 32–35.
HUANG Qing-yun. Basic research on the related technology of high efficient extraction of vanadium from hot metal by BOF[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012: 32–35.
- [7] 付自碧, 彭毅, 何文艺, 高官金, 申彪, 卢晓林. 钒渣富氧钙化焙烧试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(4): 1–5.
FU Zi-bi, PENG Yi, HE Wen-yi, GAO Guan-jin, SHEN Biao, LU Xiao-lin. Research of vanadium slag roasting technology by oxygen-enriched calcium method[J]. Iron steel vanadium titanium, 2014, 35(4): 1–5.
- [8] WANG Tai-ying, XU Long-jun, LIU Chen-lun, ZHANG Zhao-di. Calcified roasting-acid leaching process of vanadium from low-grade vanadium-containing stone coal[J]. Chin J Geochem, 2014, 33(2): 163–167.
- [9] BAO Shen-xu, LIANG Liang, ZHANG Yi-min, HAN Shi-hua, HU Yang-jia. Effect of calcium on the vanadium extraction from high calcium type stone coal[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2015, 30(2): 320–323.
- [10] 包申旭, 张一敏, 胡杨甲, 刘涛. 石煤焙烧过程中矿相与钒价态的变化及对钒浸出的影响[J]. 矿冶工程, 2012, 32(s1): 90–92.
BAO Shen-xu, ZHANG Yi-min, HU Yang-jia, LIU Tao. Changes of mineralogical phase and vanadium valences and their effect on vanadium leaching in process of roasting stone coal[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(s1): 90–92.
- [11] 闫红, 王少娜, 杜浩, 郑诗礼, 张懿. 钒酸钙碳化铵化生产钒氧化物的反应规律[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 2023–2031.
YANG Hong, WANG Shao-na, DU Hao, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Reaction rules of carbonization-ammonium process producing vanadium oxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 2023–2031.
- [12] 潘自维, 王大卫, 杜浩, 陈刚, 郑诗礼, 王少娜, 张懿. 活性炭强化钒渣中钒、铬提取技术[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2171–2180.
PAN Zi-wei, WANG Da-wei, DU Hao, CHEN Gang, ZHENG Shi-li, WANG Shao-na, ZHANG Yi. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2171–2180.
- [13] 王金超, 陈厚生, 李瑰生, 谢乾林, 邓孝伯. 攀钢转炉钒渣生产 V_2O_5 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1998, 19(4): 41–46.
WANG Jin-chao, CHEN Hou-sheng, LI Gui-sheng, XIE Qian-lin, DENG Xiao-bai. V_2O_5 production process from vanadium slag smelted in Pangang converter, iron steel vanadium titanium[J]. 1998, 19(4): 41–46.
- [14] 曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 13(1): 30–34.
CAO Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 13(1): 30–34.
- [15] 张菊花, 张伟, 杨勇霞, 张力. 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, 2014, 35(6): 831–835.
ZHANG Ju-hua, ZHANG Wei, YANG Yong-xia, ZHANG Li. Influencing factors of vanadium slag roasting with calcium and oxidation kinetics for roasting process[J]. Journal of Northeastern University, 2014, 35(6): 831–835.
- [16] 陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V_2O_5 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(6): 1–9.
CHEN Hou-sheng. Technique of extracting V_2O_5 by roasting vanadium slag with lime[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1992, 13(6): 1–9.
- [17] 尹丹凤, 彭毅, 孙朝晖, 何文艺. 攀钢钒渣钙化焙烧影响因

- 素研究及过程热分析[J]. 金属矿山, 2012, 41(4): 91-94.
- YIN Dan-feng, PENG Yi, SUN Zhao-hui, HE Wen-yi. Influencing factors of calcified roasting and thermal analysis to the process of vanadium slag produced from Pangang[J]. Metal Mine, 2012, 41(4): 91-94.
- [18] 王春琼, 刘武汉, 刘恢前, 朱福平, 张林, 孙玉中. 钒渣钙化焙烧烧结现象研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(6): 6-11.
- WANG Chun-qiong, LIU Wu-han, LIU Hui-qian, ZHU Fu-ping, ZHANG Lin, SUN Yu-zhong. Research on sintering phenomenon during calcination of vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(6): 6-11.
- [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.
- ZHANG Guo-ping. The phase structure and chemical constitution of vanadiferrous slag affecting degree of conversion in the roasting[J]. Ferroalloy, 1991(5): 17-19.
- [20] 史志新, 苑天宇, 刘锦燕, 蔡晓雯. 钙化焙烧钒渣过程中钒尖晶石的矿物学特征[J]. 矿冶, 2014, 23(5): 95-98.
- SHI Zhi-xin, YUAN Tian-yu, LIU Jin-yan, CAI Xiao-wen. Mineralogical characteristics of vanadium spinel in the process of calcified roasting vanadium slag[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(5): 95-98.
- [21] 史志新, 刘锦燕. 钒渣焙烧过程中物相的矿物学特征探讨[J]. 冶金分析, 2014, 34(7): 12-17.
- SHI Zhi-xin, LIU Jin-yan. Discussion on the mineralogical characteristics of phase in the process of vanadium slag roasting[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7): 12-17.
- [22] 王春梅, 刘锦燕, 史志新, 苑天宇. 钒渣物相结构及钙化焙烧相变对钒转化率的影响因素探讨[J]. 冶金分析, 2015, 35(6): 26-30.
- WANG Chun-mei, LIU Jin-yan, SHI Zhi-xin, YUAN Tian-yu. Discussion on the influence factor of vanadium slag phase structure and calcification roasting phase transition on vanadium conversion rate[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(6): 26-30.
- [23] ZHANG Ju-hua, ZHANG Wei, ZHANG Li, GU Song-qing. Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138: 20-29.
- [24] SADYKHOV G B, GONCHAROV K V, GONCHARENKO T V, OLYUNINA T V. Phase transformations during the oxidation of calcium containing titanium-vanadium slags and their influence on the formation of calcium vanadates[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2013, 2013(3): 161-168.
- [25] LI Xin-sheng, BING Xie. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(7): 595-601.
- [26] 李新生. 高钙低品位钒渣焙烧-浸出反应过程机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 1-62.
- LI Xin-sheng. Mechanism research on oxidation roasting and leaching process of high calcium low-grade vanadium slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011: 1-62.
- [27] 李晓军. 钒渣中尖晶石生长规律及钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 1-55.
- LI Xiao-jun. Research on spinels growth law and calcification roasting mechanism of vanadium slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011: 1-55.
- [28] 付念新, 张林, 刘武汉, 涂赣峰, 隋智通. 钒渣添加石灰石氧化焙烧过程物相转化行为[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 285-291.
- FU Nian-xin, ZHANG Lin, LIU Wu-han, TU Gan-feng, SUI Zhi-tong. Behavior of phase transformations in oxidation roasting of vanadium slags with participation of limestone[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 285-291.

Mechanism analysis of phase transformation process in calcified roasting of vanadium slags

FU Nian-xin^{1,2}, ZHANG Lin³, LIU Wu-han³, ZHAO Bo^{1,2}, TU Gan-feng^{1,2}, SUI Zhi-tong^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Utilization of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Xichang Iron and Steel Co., Ltd., Pangang Group, Xichang 615012, China)

Abstract: The mechanism of phase transformations in calcified roasting vanadium slag was studied by XRD, SEM and EDS analyses. The results indicate that the major phases in the vanadium slag are irregular and polygonal iron-vanadium spinel and fayalite, both of which have been the beginning of oxidation decomposition at 660 °C. The decomposition products of the former are the micro crystalline aggregate of solid solution R_2O_3 and partial pseudobrookite with small amount of manganese vanadium distributing on the micro crystalline boundary. Fayalite is evidently decomposed at 740 °C, resulting in its structure failure. With the temperature (660–900 °C) raising, the oxidation products gradually increase, and the micro crystallines grow and aggregate. Also, the vanadate transforms in morphology from a small amount of dissemination to micro particles and to amorphous and molten zone, which migrates to the outside of the slag particles in the meantime. Below 900 °C, Mn content in the vanadate is higher and Ca content is lower, indicating that it is manganese vanadate. Above 900 °C, the contents of Mn and Ca in the vanadate vary reversely, indicating that the calcium pyrovanadate forms. The liquid phase occurs in slag particles at 940 °C, which results in mixing the partial calcium pyrovanadate with R_2O_3 and glass phase to hinder the oxidation reaction.

Key words: vanadium slag; calcified roasting; phase transformation; manganese vanadate; calcium pyrovanadate

Foundation item: Project(2007CB613503) supported by the National Basic Research Development Program of China

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-05-05

Corresponding author: FU Nian-xin; Tel: +86-24-83681310; E-mail: funx@smm.neu.edu.cn

(编辑 李艳红)