

钒渣钙化焙烧烧结现象研究

王春琼, 刘武汉, 刘恢前, 朱福平, 张林, 孙玉中

(攀钢集团西昌钒有限公司钒制品厂, 四川 西昌 615000)

摘要: 钒渣钙化焙烧物料烧结, 造成钒渣转浸率低, 严重时阻碍生产顺利进行。对钒渣钙化焙烧过程中物料烧结的原因及影响因素进行了研究。结果表明: 当焙烧温度超过焙烧产物熔点时, 低熔点物质由固相向液相转化, 随着回转窑转动发生剧烈翻滚, 形成直径较大的球状烧结料; 焙烧温度和混合料中磁性物是影响物料烧结的主要因素; 焙烧温度高于 900 °C, 烧成带距离延长, 低熔点物质拥有足够的时间形成较多的液相, 发生烧结; 混合料磁性物含量高, 焙烧过程中氧化放热所升高的温度与焙烧温度发生叠加, 局部温度可达 1 000 °C, 使物料烧结严重。

关键词: 钒渣; 钙化焙烧; 烧结; 温度; 磁性物

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0006-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.002

Research on Sintering Phenomenon During Calcination of Vanadium Slag

Wang Chunqiong, Liu Wuhan, Liu Huiqian, Zhu Fuping, Zhang Lin, Sun Yuzhong

(Xichang Steel & Vanadium Co., Ltd., Pangang Group, Xichang 615000, Sichuan, China)

Abstract: Sintering of roasting materials during calcination of vanadium slag may lead to low leaching ratio or even interruption of production processes. Reasons for material sintering and various influencing factors were studied. The research results show that the solid low melting point materials transform into liquid phase when the roasting temperature is higher than the melting point of the product, and larger diameter spherical sintered materials generate with revolving of rotary kiln. Roasting temperature and magnetic materials in the mixture are main factors for sintering. The length of firing zone is extended when the temperature is above 900 °C, so low melting point materials have enough time to generate more liquid phase, result in sintering. With high magnetic material content in the mixture, temperature may be up to 1 000 °C locally due to superposition of the roasting temperature and the temperature rising during exothermic oxidation in the roasting process, and as a result the materials are severely sintered.

Key words: vanadium slag, calcified roasting, sintering, temperature, magnetic material

0 引言

钒渣钙化焙烧酸性提钒工艺首先被俄罗斯图拉提钒厂采用^[1]。由于该工艺具有环保^[2]、钒回收率高、成本低^[3]等优点,攀钢于1990年开始对该工艺进行研究,2009年7月在攀成钢建成500 t氧化钒

中试线,2011年底在攀钢集团西昌钒有限公司钒制品厂应用。虽然钒渣钙化焙烧酸性浸出工艺在技术上取得了很大突破,但还需要完善^[3]。钒渣钙化焙烧采用 $\varnothing 3.6\text{ m} \times 90\text{ m}$ 大型回转窑焙烧,在焙烧过程中物料粘结在回转窑内壁上,同时形成球形料,发生烧结。物料烧结后,钒渣中低价钒(V^{3+} , V^{4+})不

收稿日期: 2013-06-18

作者简介: 王春琼(1984—),女,贵州遵义人,硕士,工程师,主要从事清洁氧化钒生产及工艺研究。

不能完全转换为高价钒 (V^{5+}) , 影响了钒渣转浸率和钒回收率; 烧结物料粘结在回转窑内壁上, 厚度大, 阻碍了焙烧物料的运行, 有的烧结球料直径大, 容易堵塞回转窑、堵死窑头罩, 从而被迫停产处理。同时, 烧结料硬度较大, 不能被有效破碎, 降低了破碎机的使用寿命, 破碎粒度也达不到工艺要求。可见物料烧结对钙化焙烧酸性提钒工艺具有显著影响。为了控制物料的烧结程度, 需对引起烧结的因素进行研究, 为现场生产提供技术支撑。

1 钒渣钙化焙烧物料和研究方法

1.1 焙烧物料

焙烧物料为钒钛磁铁矿经冶炼、铁水提钒后的钒渣经过粗破→磁选→中破→磁选→细破→磁选→球磨→风选后, 与球磨后石灰石粉的混合物, 其粒度为 $-92.7\mu\text{m}$ (-160 目) 比例 $\geq 85\%$, 磁性物小于 3%。其中钒渣的主要物相有尖晶石、橄榄石、玻璃质和金属铁, 其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 钒渣主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of vanadium slag

TiO_2	MFe	Cr_2O_3	MnO	SiO_2	CaO	V_2O_5	TFe
13.16	17.95	1.19	8.23	13.21	2.91	18.16	27.21

1.2 研究方法

钒渣钙化焙烧工艺采用回转窑作为焙烧生产设备, 筒体直径为 3.6 m, 长 90 m, 用焦炉煤气做燃料, 在筒体出料端设置有烧嘴, 烧嘴采用二到三级点火系统, 回转窑筒体倾斜度 $\leq 3^\circ$, 以多组耐火砖等作为内衬。物料从窑尾加入 (进料端), 按窑尾→窑头方向运行。热风则从窑头开始 (出料端), 按窑头→窑尾方向运行, 物料与热风相互成逆向运行。物料在

筒体内先后经过干燥、预热段、分解段、放热反应段、烧成段、冷却段, 再从窑头出来。回转窑各段划分及物料运行时间如图 1 所示。回转窑转速为 0.67 r/min, 物料在窑内停留时间为 4 h。对焙烧过程中物料烧结严重时的控制参数与物料未烧结时进行分析比较, 确定影响物料烧结的因素。根据影响物料烧结的因素, 研究各因素对物料烧结的影响。针对现场实际情况, 提出抑制物料烧结的措施。

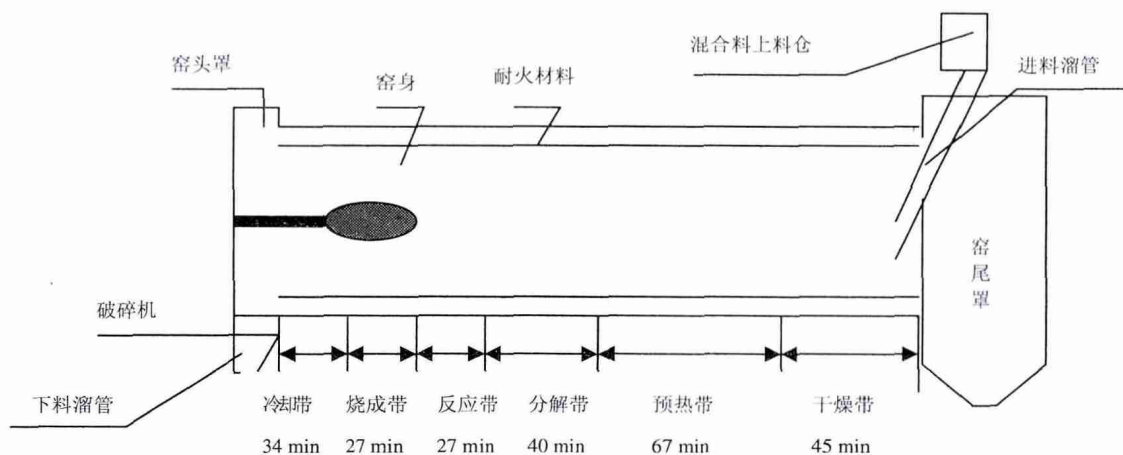


图 1 回转窑各段划分及物料运行时间

Fig. 1 Section division of rotary kiln and the running time of materials

2 分析与讨论

2.1 物料烧结状况

焙烧物料发生严重烧结时, 回转窑将被迫熄火。分别对焙烧过程物料烧结情况和回转窑冷却到常温

后窑内情况进行考察。焙烧过程物料烧结呈球状, 直径大, 有的可达到 1.3 m, 硬度大, 难破碎, 如图 2 所示。回转窑冷却后窑内物料烧结情况为: 烧结料层较厚 (如图 3 所示), 最厚料层达 58 cm, 其长度达 12 m; 烧结物料包裹热电偶 (如图 4 所示), 影响热

电偶的正常工作;烧结位置主要发生在回转窑反应放热段。

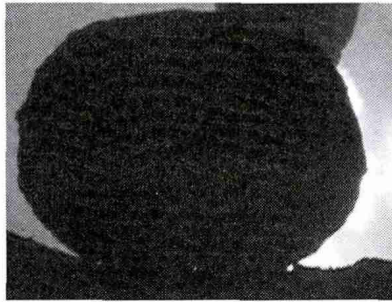


图 2 烧结球料
Fig. 2 Spherical sintered material

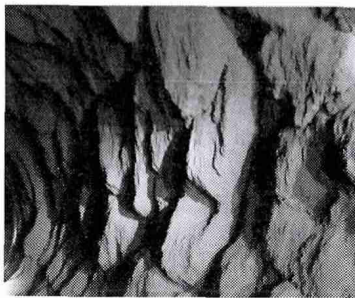


图 3 窑内壁物料附壁状况
Fig. 3 Materials adhering to rotary kiln wall

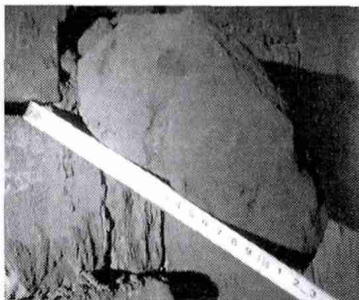
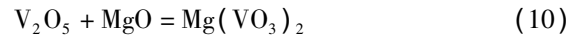
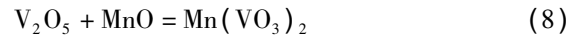
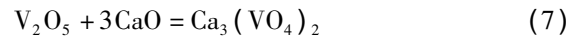
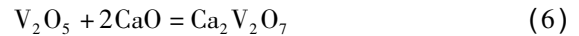
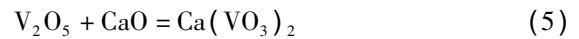
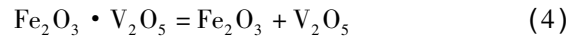
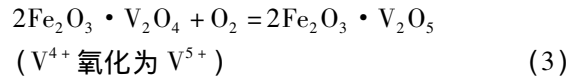
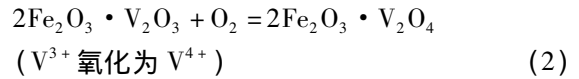
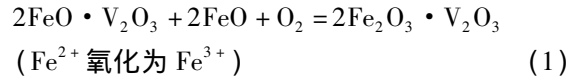


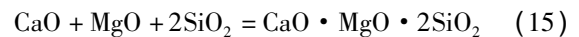
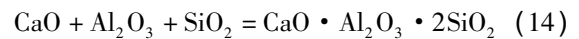
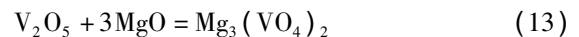
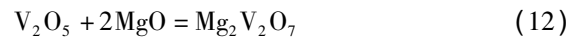
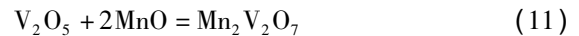
图 4 热电偶被物料包裹
Fig. 4 Thermocouple wrapped by materials

2.2 物料烧结原因分析

钒渣钙化焙烧化学反应比较复杂,存在的主要化学反应^[4]:尖晶石氧化及分解,见反应式(1)~(4);分解产物 V₂O₅ 与 Ca、Mn、Fe 等的氧化物反应生成溶于酸的钒酸盐,其反应见式(5)~(10)。



对烧结料取样进行物相分析,主要物相是铁板钛矿固溶体、氧化铁固溶体、钒酸钙锰、钒硅酸钙锰和硅酸盐,则可能存在反应式(11)~(15)。



根据 CaO - V₂O₅ 系^[5-6]、MnO - V₂O₅ 系^[4]、MgO - V₂O₅ 系^[4]相图,查得各焙烧产物的熔点,如表 2 所示。

根据表 2 可以看到,各焙烧产物的熔点不同。随着温度的升高,达到熔点的生成物数量增加,物质由固相转变为液相。液相与固相物料在窑内充分混合,在经过烧成段后,温度降低,液相重新凝固,包裹固相物料,发生烧结。

表 2 焙烧过程低熔点物质及熔点

Table 2 The melting points of low melting point materials in the process of roasting

Table 2 The melting points of low melting point materials in the process of roasting						°C
V ₂ O ₅	Ca(VO ₃) ₂	MgO · V ₂ O ₅	Mn(VO ₃) ₂	玻璃质	2MgO · V ₂ O ₅	
690	750	742 ~ 760	805	< 900	950 ~ 980	
Mn ₂ V ₂ O ₇	Ca ₂ V ₂ O ₇	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	3MgO · V ₂ O ₅	Ca ₃ (VO ₄) ₂	CaO · MgO · 2SiO ₂	
1 023	1 050	< 1 130	1 074 ~ 1 212	1 350	1 391	

2.3 影响物料烧结的因素

对物料烧结与窑内情况正常时的参数进行比较

发现,在温度小于 880 °C 混合料磁性物小于 2.5% 条件下焙烧,窑内情况正常,未发生烧结。发生烧结

时, 异常参数有: 混合料磁性物波动较大, 长时间偏高, 如图 5 所示; 焙烧温度波动较大, 多次超过 900 °C, 如图 6 所示。

图 5 为连续 4 天磁性物检测情况, 根据图 5 可以看到, 物料发生烧结时最高磁性物含量高达 6.12%, 最低为 1.88%, 平均磁性物为 4.69%, 远远高于窑内情况正常时的磁性物含量。图 6 为每 0.5 h 对焙烧温度进行检测的温度趋势, 根据图 6 可以看到, 温度多次高于 900 °C, 并且每次时间持续 5 h 之久。由此可见, 磁性物含量偏高和温度过高是引起物料烧结的主要原因。另外, 在实际焙烧过程中, 当焙烧火焰烧灼物料时, 焙烧物料也会发生烧结^[7]。

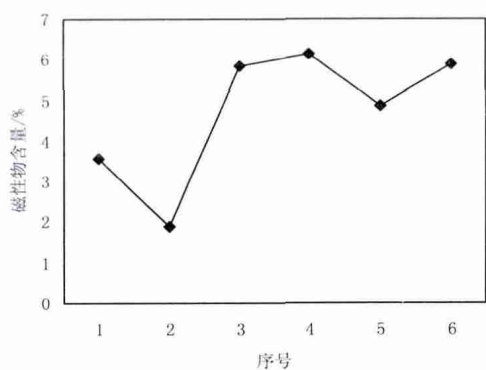


图 5 磁性物含量

Fig. 5 The contents of magnetic materials in the mixture

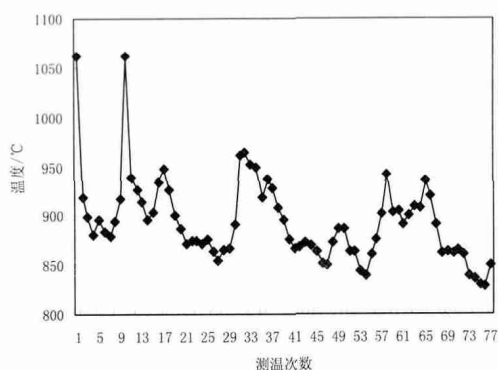


图 6 烧结温度

Fig. 6 The sintering temperatures

2.4 温度对物料烧结的影响

对磁性物含量 ≤ 2.5%、物料成分相对稳定, 在温度 ≥ 900 °C 条件下研究温度对物料烧结的影响。在该条件下, 物料发生严重烧结, 烧结情况为: 烧结料呈球状, 最大直径约 1.3 m。焙烧温度超过 900 °C 后, 窑内温度分布发生了明显变化, 如图 7 所示。

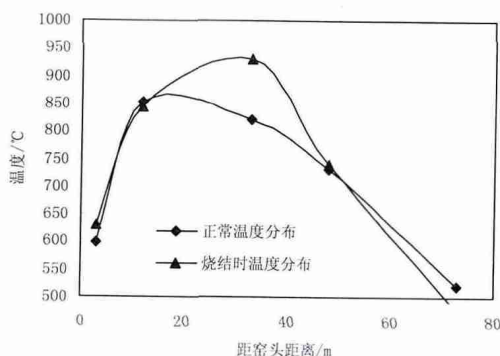


图 7 回转窑温度分布

Fig. 7 The temperature distributions on rotary kiln

根据图 7 可以看到, 窑内情况正常的温度分布为在距窑头距离约 13 m 处温度最高。物料烧结时, 高温点在距窑头距离 33 m 处, 高温段位置发生迁移, 往窑尾方向移动了约 10 m; 烧成带位置由正常情况下 13 ~ 23 m 延长到 33 m 处, 超过 900 °C 的烧成带约 15 m 长。

在焙烧体系中, 焙烧温度在 550 °C 时伴有一个放热峰^[8], 物料自身开始放热。物料向窑头运动, 进入温度更高的区域。焙烧温度超过 825 °C 后, 焙烧产物 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (熔点 750 °C)、偏钒酸锰 $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ (熔点 805 °C)、 V_2O_5 (熔点 690 °C)、 $\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (熔点 742 ~ 760 °C) 等开始转变为液相, 同时钒渣中 SiO_2 参加反应形成的低熔点玻璃相硅酸盐也开始转换为液相^[9-11]。物料继续往窑头方向运动, 物料所在位置温度更高, 物料开始烧结^[12-14]。当物料进入温度高于 900 °C 的烧成带时, 形成了较多的液相^[15-16]。固态物料与液相随着回转窑转动发生剧烈翻滚, 形成了球状烧结料。由于温度分布发生了改变, 固-液相混合料要在温度 ≥ 900 °C 的烧成带运行约 21 min 才能运行到低温段。进入低温段后, 液相重新凝固, 包裹固相物料, 随着物料向窑头移动, 温度越来越低, 液相凝固加快, 包裹固相物料增多, 到窑头出料端, 形成直径较大的球状烧结料。由温度过高引起的烧结, 大直径球料一般在物料通过高温段后出现。

2.5 磁性物对物料烧结的影响

在温度小于 900 °C 的条件下, 对物料成分稳定、磁性物为 3.44% 的混合料进行焙烧, 研究磁性物对物料烧结的影响。烧结情况为: 烧结料呈球状、直径约 0.7 ~ 1 m, 烧结严重。

混合料磁性物含量高,主要表现为混合料中金属铁含量高。金属铁在 300 °C 开始氧化放热(反应式(16)~(17)),反应到焙烧过程结束。



若 1 kg 钒渣中含有磁性物为 10%,氧化放出的热量为 738.82 kJ,升温 869.2 °C^[4]。混合料平均磁性物为 3.44%,若金属铁全部氧化,则升温 299 °C。

混合料经过焙烧后,每 3 h 对焙烧熟料取一次样,对熟料中磁性物进行检测,考察混合料中金属铁的氧化放热情况,熟料中磁性物含量如表 3 所示。

表 3 焙烧熟料中磁性物含量
Table 3 The contents of magnetic materials in the mixture after roasting %

序号	磁性物	序号	磁性物
1	0.4	12	0.2
2	0.1	13	2.0
3	0.3	14	3.0
4	0.4	15	1.0
5	0.5	16	2.0
6	0.2	17	1.0
7	0.3	18	2.0
8	1.0	19	1.3
9	0.3	20	1.5
10	0.2	21	1.3
11	0.4	22	1.0

从表 3 可以看到,焙烧前平均磁性物为 3.44%,焙烧后磁性物平均为 0.93%。由此可知,在整个焙烧过程中,有 2.51% 金属铁被氧化,则升温约 218.2 °C。金属铁氧化所升高的温度与焙烧温度进行叠加,局部温度可达 1 000 °C 以上。2MgO·V₂O₅ (熔点 950~980 °C)、Mn₂V₂O₇ (熔点 1 023 °C)、Ca₂V₂O₇ (熔点 1 050 °C)、CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (熔点小于 1 130 °C)、3MgO·V₂O₅ (熔点 1 074~1 212 °C)、Ca₃(VO₄)₂ (熔点 1 350 °C)、CaO·MgO·2SiO₂ (熔点 1 391 °C) 等达到熔化温度后开始熔化,形成较多液相。当焙烧物料脱离局部高温后,温度急剧下降,液相凝固,物料烧结成球状,随着温度降低,烧结球料直径越来越大,导致烧结严重。

2.6 火焰对物料烧结的影响

焙烧过程中,随着助燃风与煤气的比例、气体流速、混合条件、炉膛压力等发生变化,回转窑中燃料燃烧所形成的火焰形状和位置则不同。火焰上下漂浮以及火焰位置靠近窑壁均易烧灼到焙烧

物料,导致物料烧结。其原因为火焰中部区域温度较高,达 1 600~1 800 °C,此时物料被加热到 1 300~1 450 °C,其中约有 25%~30% 的组分熔融成液相,发生烧结^[7]。火焰的长短对物料烧结也有一定的影响,若火焰较长、发散,则火力向窑内延伸,高温段区域向窑尾移动,导致高温区域较长,形成的液相相对增加,液相过多时,烧结也严重。

3 控制焙烧物料烧结的措施

在实际生产过程中,焙烧物料发生烧结是不可避免的。轻度烧结对生产和钒渣中低价钒转化为高价钒影响不大。只有当物料烧结严重时,对其生产和钒转化率有较明显的影响。为了控制焙烧物料发生严重烧结,可以采取以下措施:降低焙烧温度,控制焙烧温度低于 880 °C;提高回转窑转速,使其物料快速通过高温段;降低入窑混合料中磁性物含量,控制在 2.5% 以内,高磁性物的混合料不准入窑;提高焙烧物料成分的稳定性,只有成分稳定,才能保证焙烧过程其他影响因素的稳定;焙烧过程要连续下料,时间短、次数多的间断性投料会导致温度波动大,局部温度超高。

4 结论

1) 焙烧物料烧结严重时,窑内结圈料层厚可达 58 cm,长度达 12 m,烧结球料直径可达 1.3 m。焙烧温度、混合料中磁性物含量、火焰等因素是影响物料烧结的主要因素。

2) 焙烧物料从窑尾向窑头运动,经由低温到高温,再到低温的过程。物料经过高温段时,温度达到其焙烧产物的熔点,物料逐步由固相向液相转化。液-固混合物料在经过低温段时,液相重新凝固,包裹固相物料,导致物料烧结成球。

3) 当焙烧温度超过 900 °C 后,温度分布发生变化,烧成带位置由 13~23 m 延长到 33 m 处,超过 900 °C 的烧成带约 15 m。物料在窑内剧烈翻滚的同时,加剧了焙烧物料的烧结程度。

4) 混合料中磁性物含量高,在焙烧过程氧化放热温度与焙烧温度发生叠加时,局部温度容易达到 1 000 °C,使物料烧结严重。

5) 焙烧温度控制在 880 °C 以下,混合料中磁性物含量控制在 2.5% 以下,可以抑制大直径烧结球料的生成。

参考文献

- [1] The effect of the new vanadium production process in Tula Ferrous Metallurgy Plant [J]. *Foreign Vanadium and Titanium* ,1979 , 10: 54 – 55.
(图拉黑色冶金厂新法生产钒的效果[J]. *国外钒钛* ,1979 ,10: 54 – 55.)
- [2] Zhu Yan ,He Huiqin ,Deng Fang *et al.* Leaching characteristic of vanadium in slag [J]. *Environmental Science and Technology* , 2006 29(12) : 16 – 17.
(朱燕,贺慧琴,邓方,等. 钒渣中钒的浸出特性[J]. *环境科学与技术* 2006 29(12) : 16 – 17.)
- [3] Fu Zibi. Development and trends of vanadium extraction from vanadium-bearing titaniferous magnetite [J]. *China Nonferrous Metallurgy* 2011(6) : 29 – 33.
(付自碧. 钒钛磁铁矿提钒工艺发展历程及趋势[J]. *中国有色冶金* 2011 (6) : 29 – 33.)
- [4] Huang Daoxin. Vanadium extraction and steelmaking [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2000: 51.
(黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社 2000: 51.)
- [5] Navarro R ,Guzman J ,Saucedo T *et al.* Vanadium recovery from oil fly ash by leaching ,precipitation and solvent extraction processes [J]. *Waste Management* 2007 27: 425 – 438.
- [6] Vitolo S ,Seggiani M. Recovery of vanadium from heavy oil and qrimulsion fly ashes [J]. *Hydrometallurgy* 2000 57(2) : 141 – 145.
- [7] Jiang Jinning. Thermal processes and equipments in silicate industry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2006: 283 – 284.
(姜金宁. 硅酸盐工业热工过程及设备[M]. 北京: 冶金工业出版社 2006: 283 – 284.)
- [8] Li Lanjie ,Zhang li ,Zheng Shili ,*et al.* Acid leaching of calcined vanadium titanomagnetite with calcium compounds for extraction of vanadium [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering* 2011 ,11(4) : 573 – 578.
(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.)
- [9] Yang Shaoli ,Liu Guoqing ,Cheng Housheng. Vanadium and titanium materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press , 2009: 28 – 31.
(杨绍利,刘国钦,陈厚生. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社 2009: 28 – 31.)
- [10] Ma Shengfang ,Zhang Guangxu. Research on calcium roasting process of clay vanadium mineral(Research on roasting process) [J]. *Chinese Journal of Rare Metal* 2007 31(6) : 813 – 817.
(马胜芳,张光旭. 钙化焙烧黏土钒矿提钒过程的研究(焙烧工艺的研究) [J]. *稀有金属* 2007 31(6) : 813 – 817.)
- [11] Li Jing ,Li Zhaojian ,Wu Xuwen *et al.* Technology of roasting process on extraction of vanadium from stone coal and mechanism discussion [J]. *Hunan Nonferrous Metal* 2007 23(6) : 7 – 11.
(李静,李朝建,吴雪文,等. 提钒焙烧工艺及机理探讨[J]. *湖南有色金属* 2007 23(6) : 7 – 11.)
- [12] Li Xiaojun ,Zhang Runping ,Xie Bing. Effects of vanadium-containing slag calcium roasting conditions on leaching rate of vanadium [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering* 2012 ,12(1) : 54 – 58.
(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.)
- [13] Wu Feng. Experimental study on vanadium slag by two-step “roasting process” [J]. *Ferro-Alloys* ,2012(3) : 20 – 29.
(吴封. 钒渣两步“焙烧工艺”实验室研究[J]. *铁合金* 2012(3) : 20 – 29.)
- [14] He D S ,Feng Q M ,Zhang G F. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. *Miner. Eng.* 2007 20(12) : 1184 – 1187.
- [15] Cao Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium* 2012 ,33(1) : 31 – 34.
(曹鹏. 钒渣钙化焙烧试验研究[J]. *钢铁钒钛* 2012 33(1) : 31 – 34.)
- [16] Yin Danfeng ,Peng Yi ,Sun Zhaohui *et al.* Influencing factors of calcified roasting and thermal analysis to the process of vanadium slag produced from Pangang [J]. *Metal Mine* 2012 (4) : 91 – 94.
(尹丹凤,彭毅,孙朝晖,等. 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 (4) : 91 – 94.)