高密度粉粒状V_2O_3的制备及应用研究

陈东辉，李兰杰，石立新

（河北钢铁集团股份有限公司承德分公司钒钛工程技术研究中心，河北省钒钛工程技术研究中心，河北 承德 067002）

摘　要： 工业 V_2O_3 产品为粉状，堆密度仅为 0.6～1.2 g/cm³，不利于提高其后续冶炼收率；由于 V_2O_3 的熔点较高，只能选择物理方法提高其密度。采用干法造粒成型工艺，通过降低压辊转速、增加压辊压强等方法可以获得相对密度较高的造粒物，造粒过程中采用多次排气，并施加 120 N/cm² 的机械成型压力，使其密度提高到 1.7～2.1 g/cm³；使用高密度氧化钒制备钒铁，钒收率由 89%～92% 提高到 94%～97%，且钒铁产品的结晶品质有所改善。

关键词： 三氧化二钒；堆密度；干法造粒；成型压力；钒收率

中图分类号： TF841.3　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004－7638(2014)02－0020－06

DOI： 10.7513/j.issn.1004－7638.2014.02.004

Research on Preparation and Application of High-density Granular V_2O_3

Chen Donghui, Li Lanjie, Shi Lixin

(Research Center of Vanadium and Titanium Engineering Technology, Chengde Iron and Steel Group Co., Ltd., Research Center for Vanadium and Titanium Engineering Technology of Hebei Province, Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: The industrial vanadium trioxide is powdery with bulk density of 0.6～1.2 g/cm³, which is not good for recovering vanadium in the following vanadium alloy smelting process. Due to the high melting point of V_2O_3, only the physical method could be employed to increase the V_2O_3 density. In this paper, the non-slurry pelletizing process is introduced. Granular V_2O_3 with high relative bulk density can be acquired by reducing the roller's rotation speed and increasing the roller's pressure, etc. The bulk density of the granular V_2O_3 increases to 1.7～2.1 g/cm³ through employing 5 exhaust processes and exerting 120 N/cm² of mechanical molding pressure during pelletizing. V yield increases from 89%～92% to 93%～96% or even higher by using high-density V_2O_3 in the FeV metallurgy process. The V content in FeV alloy also slightly increases.

Key words: V_2O_3, bulk density, non-slurry pelletizing, molding pressure, vanadium yield

0　引言

目前，钒 90% 应用在钢铁冶金领域中，作为合金添加剂使用，主要品种有 80 钒铁、50 钒铁、钒氮合金。目前上述钒合金的生产均采用氧化钒为制备原料，其中电硅热法 50 钒铁采用 V_2O_5 为原料，80 钒铁和钒氮合金及电铝热法生产 50 钒铁则采用 V_2O_3 为原料生产。

收稿日期： 2013－10－22

基金项目： 国家科技支撑计划基金资助项目（编号：2012BAE06B04）；国家重点基础研究发展计划（973 计划）基金资助项目（编号：2013CB632605）。

作者简介： 陈东辉（1961—），男，黑龙江肇东人，高级工程师，主要从事钒钛生产工艺及钒制品研究。李兰杰（1983—），男，山东潍坊人，博士，主要从事钒生产工艺及钒制品研究。

三氧化二钒是一种呈灰黑色、有金属光泽的结晶粉末,具有刚玉结构的六方晶体,其熔点较高(>2 000 ℃)。在用铝热法和电铝热法冶炼钒铁合金和钒铝合金时[1-4],先将部分三氧化二钒和铝(粒)粉的混合物布在炉内,点火后,从冶炼炉上方分批加入由三氧化二钒、铝粒和铁屑等组成的炉料,冶炼过程中,反应温度可达到 2 000 ~ 3 000 ℃,在高温条件下发生强烈的化学反应(此时,低密度、细粉状的氧化钒会形成部分气化现象),并形成大量的上升炉气。如果采用低密度的粉状氧化钒作原料将会不可避免的导致较严重的气、料飞扬,溢出炉气的夹带将造成昂贵氧化钒的冶炼损失。使用回转窑、流化床等设备生产碳化钒和氮化钒时,低密度的粉状氧化钒也易形成飞扬损失并影响最终产品密度。制备金属钒的方法较多,反应温度也不尽相同,范围在 700 ~ 1 750 ℃,但都需要向密闭容器中通入惰性气体,因而氧化钒的损失仍不可避免[5]。综上所述,并结合生产实践,要想实现钒合金冶炼过程中高的钒回收率,提高原料氧化钒的密度是极为必要的。

攀钢研究院介绍了一种"高密度多钒酸铵"的制备方法[6],用含钒 20 ~ 30 g/L 的溶液在 60 ~ 85 ℃加入大于 1/50 倍于全钒质量的晶种,1.5 ~ 2.5 倍于全钒质量的硫酸铵后;用硫酸调节 pH 到 2.1 ~ 2.4,在 95 ℃水浴中依次经过 350 r/min、40 min 和 200 r/min 、20 min 沉淀,可获得 98.5% 以上的沉钒率,烘干后的 APV 堆密度为 1 g/cm^3 左右。虽然通过该方法可以提高钒酸铵的堆密度(从 ~0.6 g/cm^3 提高至 ~1.0 g/cm^3),但是其提高比例有限。除此之外,中外文献中尚未见到其它提高粉剂氧化钒产品密度的相关文献记载。

针对 V_2O_3 的特性,笔者将探索采用物理方法增加 V_2O_3 的表观密度。在这种特殊情况下,采用干法加压造粒已是粉剂三氧化二钒消除细粉料并形成较大比重颗粒形物料的唯一经济有效的方法。

1　试验原料及方法

1.1　试验原料及所用设备

试验所用原料为承钢采用"三步法"工艺制取的粉状 V_2O_3,其堆密度为 0.6 ~ 1.2 g/cm^3,其 X - ray 衍射分析及成分分析见图 1,可以看出三氧化二钒主要物相为 V_2O_3 相,但也有一部分 4 价钒以 V_3O_5 的形式存在,还有一部分 2 价钒以 VO 形式存在。

三氧化二钒能谱及 ICP 成分分析　%

	C	O	Na	Si	K	V
能谱分析	5.38	35.42	0.50	0.39	0.38	57.93
ICP 分析			0.40	0.25	0.49	66.95

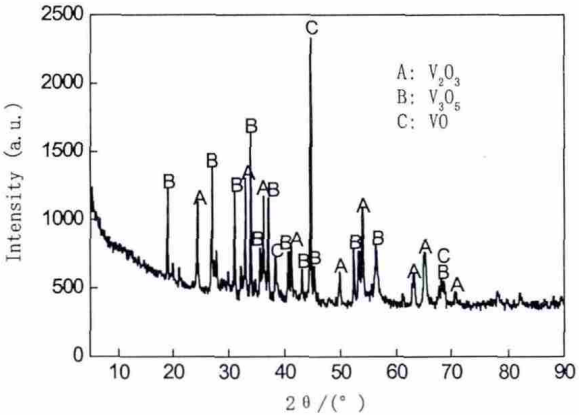


图 1　三氧化二钒 XRD 图谱及成分分析

Fig. 1　XRD patterns and compositions of V_2O_3

粉状 V_2O_3 工业产品粒度分析见图 2,由图 2 可得 $d(0.5)$ =30.176 μm,说明试验所用的粉状 V_2O_3 颗粒较细,直接使用如此细粉状 V_2O_3 制备钒铁及钒氮合金,其非正常加工损失(包括粉尘飞扬损失等)是不言而喻的。

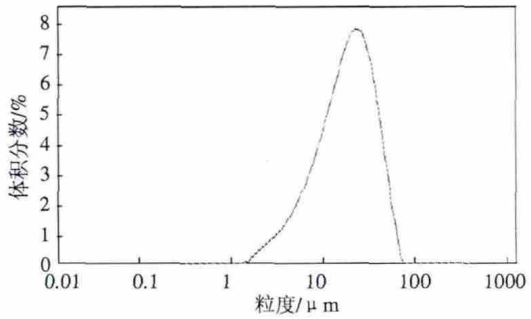


图 2　粉状 V_2O_3 粒度分析

Fig. 2　Particle size analysis of powdery V_2O_3

干法造粒过程所用的设备为 GZL-480 干粉制粒机(常州市强力干燥设备有限公司产品),单机产量可达 2 000 kg/h 以上,轧辊直径 480 mm,轧辊转速 10 ~ 25 r/min,成品粒度 0.5 ~ 6 cm。

1.2　干法挤压造粒过程机理

干法造粒特点为: 物料经机械压力强制压缩成型,无需任何添加剂,产品纯度得到保证; 干粉直接造粒,无需后续干燥过程、更有利于现有生产流程的

衔接和改造;颗粒强度高,堆密度的提高较其它造粒方式都更为显著;适应原料范围广,颗粒强度可根据不同物料自由调整;可控制环境污染,减少粉体浪费和包装成本,提高产品运输能力[7]。

1.2.1 造粒过程

如图 3 所示,粒状物料被带入两个以相同转速相反方向回转的辊子缝隙中,轧辊表面上有规则地排列许多形状、大小相同的穴孔,两轧辊呈水平布置。粉状物料从两轧辊上方连续均匀地下料。靠自重或强制喂料进入两轧辊之间。物料先是作自由流动,从轧辊表面的某点起失去其自由流动的性质,被轧辊咬入,随着轧辊的连续旋转。物料占有的空间逐渐减小,因而逐渐被压缩,并达到成型压力最大值,随后则压力逐渐降低。所压得之团块(有时也叫型球)因弹性回复而产生尺寸增大,团块与穴孔壁的贴合受到破坏,加上其本身的重量而顺利地脱落。

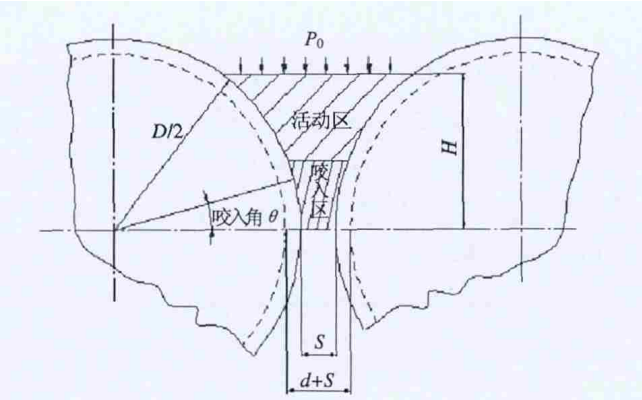


图 3 干法挤压造粒机工作示意

Fig. 3 Schematic diagram of dry extrusion granulator

粉末经过辊压后相对密度大幅度增加,单位质量的粉末所占体积明显减小,说明辊压过程中粉末经历了颗粒靠拢和重排、颗粒间空隙减少并伴随气体逸出、颗粒变形使彼此接触面积增大等一系列过程,由于颗粒在辊压力作用下发生变形甚至破裂,最终互相咬合、联结,形成具有一定强度的压实的团块。

1.2.2 特性方程

压辊压强与压辊转速的理论曲线见图 4。由图 4 可以看出,随着压辊转速的增加压辊压强呈现急剧降低的趋势,且两者的关系符合关系式 $P_b = \frac{RP}{2.796\times10^{-3}WD^2Tn}$($P_b$:产生优良团块最大压强;$n$:压辊转速)[8]。这是因为随着轧辊速度的增加轧辊间的咬合时间减少,轧辊的接触时间减少,从而降低了轧辊间的接触力,降低了轧辊间的压力即压强降低。

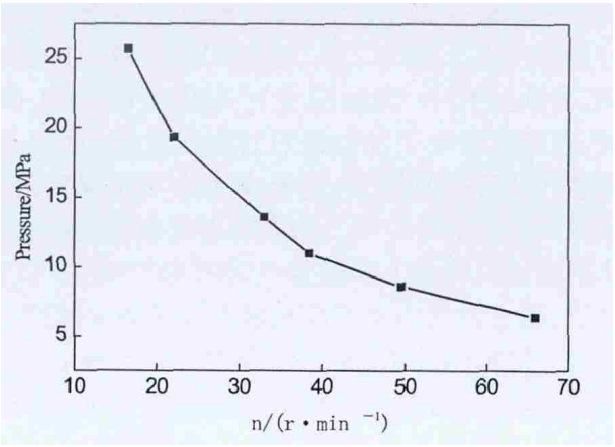


图 4 压辊压强与压辊转速的理论曲线

Fig. 4 Relationship between the roller's pressure and rotation speed

由于球形粉体的表面粗糙度系数最小,表面最为光滑,均一尺寸球形粉体形成颗粒时,粉体间均为点接触,产生的颗粒强度相对较小,所以其它形状的粉体在没有添加粘结剂的情况下,成型后颗粒的抗压强度可能会高于均一尺寸球形粉体所制的颗粒的抗压强度[9]。

1.2.3 堆积密度与造粒成型的关系

粉末的堆积密度是粉末的平均粒度及其组成、颗粒形状和表面状态等性质在宏观上的综合表征。如果粉末颗粒的形状不规则,颗粒表面粗糙,与形状规则、表面光滑的颗粒相比,其堆积密度较低。而对同一种粉末,平均粒度愈小,比表面愈大,堆积密度也愈低。根据物料堆积密度的不同,对设备上也会有不同的要求。因为物料进入压辊的有效性、咬入角大小、压力增强情况都与粉体的堆密度有关。在造粒过程中,应用各种不同的加料装置。对于堆积密度较低的物料,使用某些强制加料器,这类加料器可用变速马达来完成;对于堆积密度高的物料,则应用带有控制给料速率装置。

由于物料堆密度的不同,造粒物的各个性能指标也会有所不同,如密度、厚度、强度等。一般情况下,堆密度大,造粒物的密度大,造粒物的密度是和堆密度成正比的。堆密度增大,轧片的厚度提高;堆密度大,造粒物的强度比较小。要提高造粒物的性能,可以采取一些措施,例如:可以提高螺旋推进器

的转速,降低轧辊的转速等。

1.3　试验方法

首先,通过系列机械加压造粒试验,取得氧化钒粉体颗粒抗压强度试验曲线图,得出适宜的排气次数并最终确定对粉状氧化钒的机械施压强度; 然后,在得出的机械加压强度和适宜的排气次数下,对粉状 V_2O_3 原料进行机械加压(干法) 造粒、制片,得到堆密度更高的粒状氧化钒; 最后,将高堆密度的氧化钒应用于钒铁的冶炼。

2　高堆密度粒状 V_2O_3 制备研究

2.1　粉状 V_2O_3 干法造粒工艺研究

为了由低密度粉状 V_2O_3 制备高密度、高抗压强度粒状 V_2O_3,首先进行了抗压强度测试,以得到粉钒成型中所用的适宜机械施压强度,测试中所用的样品为扁球颗粒状,其直径为 Ø8 mm,厚度为 4 mm,测试结果见图 5。从图 5 可以看出,该颗粒的最大抗压强度为 120 N/cm^2; 当机械施压强度超过粉状 V_2O_3 物料颗粒间的结合力之后,已成型的造粒产物的颗粒间将出现层间滑动,无法再实现机械施压造粒。图 5 中各点(· 号标示处) 为各次排气后造粒所得颗粒的抗压强度值,从测试结果看,随着变形量和排气次数的增加,粒状 V_2O_3 的抗压强度呈现阶段增加的趋势,直到 5 次排气后,颗粒变形量为 0.038 mm,颗粒出现晶格破损失压的现象。

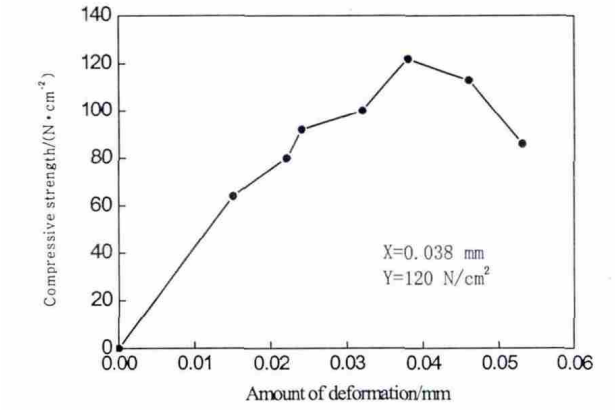


图 5　粉体颗粒抗压强度试验曲线

Fig. 5　The compressive strength test curve of powdery particle

由粉状 V_2O_3 物料的抗压强度测试可以得知,该粉状 V_2O_3 物料必须经过多次排气方能造粒且同时满足适宜抗压强度范围的要求。所以,为了得到高堆密度、高抗压强度的粒状 V_2O_3,造粒过程中采用 5 次排气的过程,并施加 120 N/cm^2 的机械成型压力,从而实现造粒成型; 成型后的大颗粒 V_2O_3 破碎整粒后进入振动筛(根据产品需要选择振动筛的目数) ,筛选分级,筛上的颗粒就是成品高密度氧化钒,而筛下粉末用输送设备送回料仓,再次造粒。高堆密度 V_2O_3 的造粒工艺见图 6。

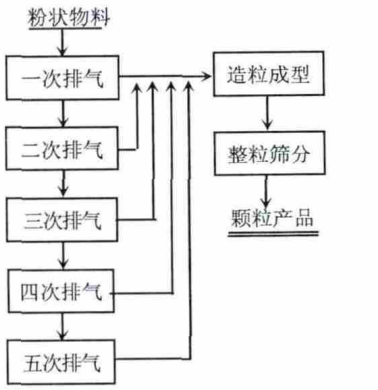


图 6　粉状 V_2O_3 物料最佳造粒工艺

Fig. 6　The optimum granulating process for powdery V_2O_3

2.2　干法造粒工艺实际生产结果

按照图 6 造粒工艺,进行了 10 个批次的试验。经干法加压造粒,所得粒状 V_2O_3 的堆密度数据见表 1。从表 1 可知,筛上氧化钒密度可达到 1.7 ~ 2.1 g/cm^3,堆密度增加显著; 且筛上物回收率高于 80%,说明破碎—整粒筛分工艺的物料回收效果较好。

3　高堆密度粒状 V_2O_3 应用研究

采用高堆密度氧化钒冶炼钒合金和制备金属钒时,工艺过程和冶炼操作与使用粉状氧化钒冶炼时完全相同,堆密度对钒回收率的影响见图 7。由图 7 可以看出,随着 V_2O_3 堆密度的增加,冶炼钒合金过程的钒回收率线性增加,即提高 V_2O_3 堆密度对提高钒合金冶炼过程的钒收率是有益的。这是由于,在冶炼过程中,高密度氧化钒以较好的抗击气流作用和较好的炉料接触反应性能,从而减少氧化钒的气化、飞扬损失,提高冶炼效率。经实际检验,使用粉剂三氧化二钒时,钒合金产品收率为 89% ~ 92%; 造粒后,钒合金产品收率提高到 94% ~ 97%,甚至更高。

表 1 三氧化二钒造粒后堆密度检测结果

Table 1 Bulk density of V_2O_3 after granulation

试验批次	粉状 V_2O_3 密度/($g \cdot cm^{-3}$)	粉状 V_2O_3 堆密度/($g \cdot cm^{-3}$)	20 目筛上物堆密度/($g \cdot cm^{-3}$)	20 目筛上物所占比例/%
1#	4.44	0.81	1.90	81.75
2#	5.01	0.85	1.81	85.01
3#	4.44	0.76	1.74	80.00
4#	4.00	0.74	1.74	82.75
5#	4.44	0.81	1.74	90.00
6#	4.44	0.78	1.72	79.00
7#	4.00	0.89	1.89	85.14
8#	4.00	0.85	2.11	68.75
9#	4.00	0.81	1.81	81.75
10#	4.67	0.89	1.90	79.75

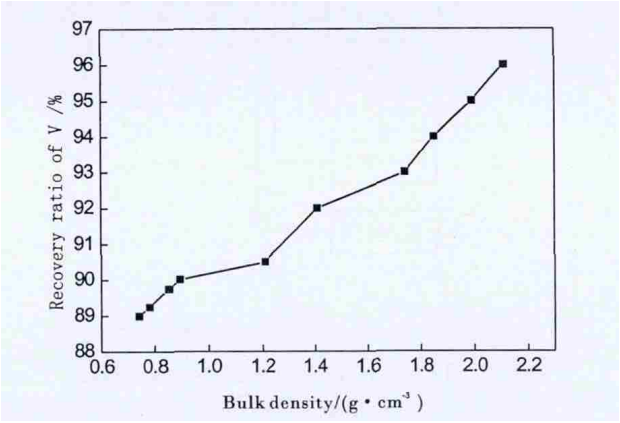


图 7 V_2O_3 堆密度对冶炼钒合金过程钒回收率的影响

Fig. 7 The influence of V_2O_3 bulk density on vanadium yield in vanadium alloy metallurgy process

采用高堆密度氧化钒冶炼得到的钒铁成分见表 2，承钢采用粉末氧化钒冶炼得到的钒铁成分(承钢对比样)也一并列出。通过比较可以看出，采用高堆密度氧化钒冶炼所得的钒铁中钒的收率提高，且钒铁中钒品位稍有提高。

图 8、图 9 分别给出了 50 钒铁、80 钒铁 SEM-BSE 图及对应的面分布扫描。由图 8 可以看出，50 钒铁中：色度偏白的物相为钒与铁基本等比例均匀分布的共溶相，色度偏黑的物相则绝大部分由钒组成，即 50 钒铁中存在钒的偏析现象。由图 9 可以看出，80 钒铁中钒和铁是均匀分布并固溶在一相中的，没有钒的偏析。

表 2 采用高堆密度氧化钒冶炼钒铁 XRF 分析结果

Table 2 XRF analysis results of ferrovanadium prepared with high-bulk density V_2O_3 %

	V	Al	Si	C	S	P	Mn	备注
FeV50	52.49	0.71	1.11	0.59	0.008	0.051	0.45	
FeV80	82.86	1.81	0.69	0.16	0.016	0.032	0.21	
FeV50	51.80	0.49	1.65	0.28	0.007	0.063	0.15	承钢对比样
FeV80	80.06	1.41	0.85	0.21	0.012	0.041	0.11	承钢对比样

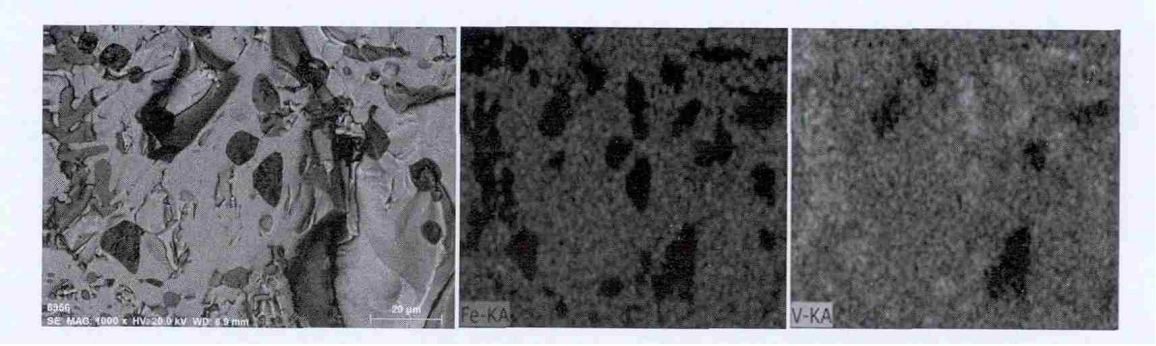


图 8 50 钒铁 SEM-BSE 图及对应的面分布扫描

Fig. 8 SEM-BSE image of FeV50 and corresponding images of surface distribution scanning

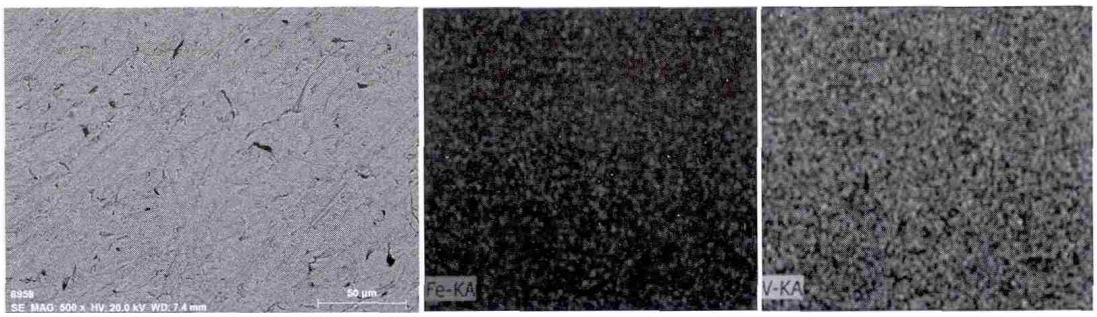


图 9　80 钒铁 SEM-BSE 图及对应的面分布扫描

Fig. 9　SEM-BSE image of FeV80 and corresponding images of surface distribution scanning

4　结论

1）粉状三氧化二钒采用干法机械造粒方式，可以获得相对密度较高的造粒物。

2）为了实现造粒成型，得到高堆密度、高抗压强度的粒状 V_2O_3，造粒过程中采用 5 次排气的过程，并施加 120 N/cm^2 的机械成型压力，粉状的 V_2O_3 堆密度由 0.6 ~ 1.2 g/cm^3 提高到 1.7 ~ 2.1 g/cm^3，密度增加显著。

3）使用粉剂三氧化二钒时，钒合金产品收率为 89% ~ 92%；造粒后，高密度氧化钒以较好的抗气流作用和较好的炉料接触反应性能，可使钒合金产品收率提高到 94% ~ 97%，且采用高堆密度氧化钒冶炼钒铁有利于钒铁晶体品质的提高。

参考文献

[1] Liao Shiming, Bai Tanlun. Foreign vanadium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 124 - 152.
（廖世明，柏谈论. 国外钒冶金 [M]. 北京：冶金工业出版社，1985：124 - 152.）

[2] Michel P S. Production and application of world vanadium [R]. England Kent TN16 1AQ Vanitec Report, 1999: 1 - 5.
（米歇尔 P S. 世界钒的生产与使用 [R]. 英国 Kent TN16 1AQ 国际钒技术委员会报告，1999：1 - 5.）

[3] Zhu Shengyou. Research of high vanadium ferroalloy metallurgy by electro-aluminothermic process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1993, 14(1): 37 - 39.
（朱胜友. 电铝热法冶炼高钒铁的研究 [J]. 钢铁钒钛，1993，14(1)：37 - 39.）

[4] Wang Jian, Ji Hucheng. Trial-manufacture of high vanadium ferroalloy [J]. Ferroalloy, 1992 (1): 47 - 50.
（王健，纪虎成. 高钒铁的试制 [J]. 铁合金，1992 (1)：47 - 50.）

[5] Chen Donghui, Shi Lixin. Physical preparation method of high density powdery V_2O_3: China's patent for invention, CN 102372304 A [P]. 2010 - 08 - 18.
（陈东辉，石立新. 高密度粉状氧化钒的物理制备方法：中国发明专利，CN 102372304 A [P]. 2010 - 08 - 18.）

[6] He Wenyi, Wang Xiaojiang, Peng Yi, *et al*. Study on the preparation technology of high density APV [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(2): 10 - 14.
（何文艺，王小江，彭毅，等. 高密度多钒酸铵制备技术研究 [J]. 钢铁钒钛，2012，33(2)：10 - 14.）

[7] Xi Tianpeng, Liu Chuanyi. The study on relationship on powdery materials' shape and non-slurry pelletizing [C] //The Third National Session of Rubber Fertilizer Production and Application Technology Exchange Meeting, 2008: 151 - 160.
（奚天鹏，刘传义. 粉体物料形状与干法造粒的关系研究 [C] //第三届全国橡胶助剂生产及应用技术交流会论文集，2008：151 - 160.）

[8] Wang Haibing, Liu Yong, Huang Boyun. Modified linear packing density of powder particles [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(3): 140 - 143.
（王海兵，刘咏，黄伯云. 粉末颗粒线性堆积密度模型的改进 [J]. 粉末冶金技术，2001，19(3)：140 - 143.）

[9] Zhou Jinhui, Zhang Hailu, Zhou Juwu. Effect of charging bulk density on coke quality [J]. Fuel and Chemical Processes, 2003, 34(2): 68 - 70.
（周尽辉，张海禄，周菊武. 装煤堆密度对焦炭质量的影响 [J]. 燃料与化工，2003，34(2)：68 - 70.）

编辑　杨冬梅