

熔融钒渣还原提铁过程中的黏度特性研究

王宁^{1,2}, 陈敏^{2*}, 张灵犀²

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要:研究了在切削废料还原熔融钒渣提铁的工艺进程中熔渣体系黏度的变化规律, 并通过对钒渣体系熔体结构的研究, 从微观结构角度揭示了熔体中结构单元对宏观黏度的作用机理。结果表明, 随还原反应进行, 渣中 FeO 含量不断降低, SiO₂ 含量增加, 渣中自由氧离子减少, 无法破坏硅酸盐的链、环状结构, 导致渣中孤立体、二聚体等简单硅酸盐结构单元减少, 链、层状等复杂硅酸盐结构单元增加, 熔体聚合度增强, 渣系黏度逐渐增加。

关键词:熔融钒渣; 光伏切削废料; 还原; 黏度特性; 熔体结构

中图分类号: X757, TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0035-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on viscosity characteristics of molten vanadium slag during iron-extracting reduction process

Wang Ning^{1,2}, Chen Min^{2*}, Zhang Lingxi²

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In this paper, the viscosity variation of the vanadium slag system in the iron-extracting reduction process from molten vanadium slag in cutting waste was studied, and the effect mechanism of structural units in the melt on macro-viscosity was revealed from the perspective of microstructure by studying the melt structure of vanadium slag system. Results showed that the content of FeO in the slag decreased, and the content of SiO₂ increased during the reduction reaction. Meanwhile, the free oxygen ions in the slag decreased, and the chain and ring silicate structure could not be destroyed, further causing the decrease of simple silicate structural units such as Q⁰ and Q¹, and the increase of complex silicate structural units such as Q² and Q³. Finally, the melt polymerization degree increased, and the slag viscosity increased gradually.

Key words: molten vanadium slag, photovoltaic cutting waste, reduction, viscosity characteristics, melt structure

0 引言

我国作为光伏产业大国, 在单晶硅片切割过程

中产生的大量废料进入到切割液中无法得到有效利用, 同时料浆的成分中含有高纯硅和碳化硅^[1-4], 根据其物化性质可用作还原剂, 结合绿色冶金的生产

收稿日期: 2021-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51574065、51774073、51574066、51774072)和十三五国家重点研发计划(2017YFB0304201、2017YFB0304203)资助。

作者简介: 王宁(1995—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事钒系合金冶炼技术研究, E-mail: 1134534422@qq.com;

*通讯作者: 陈敏(1969—), 男, 教授, 主要研究方向为低碳综合利用, E-mail: chenm@smm.neu.edu.cn。

理念,笔者提出利用切削废料对某出厂熔融钒渣进行在线还原提铁,此工艺借鉴渣浴法原理,充分利用钒渣物理热的同时提高渣中钒含量,为后续的提钒工艺打下基础。在硅片切削废料还原熔融钒渣提铁的过程中,熔渣成分不断变化,渣中组元 FeO 含量逐渐减少,组元 SiO₂ 含量不断增加,这势必会导致熔渣微观结构发生改变,从而引起黏度等宏观性质的变化,影响还原过程中反应速率和限度等动力学条件。因此,研究该工艺下钒渣还原过程的黏度特

性与熔体结构之间的内在联系具有重要意义。

1 试验原料及方法

1.1 原料成分

试验基于现场转炉钒渣以及光伏切削废料,其主要化学成分见表 1、2。为方便探究熔渣熔体结构变化规律,试验将对钒渣体系进行简化,保留其中 FeO、SiO₂、V₂O₃、Cr₂O₃、MnO 和 TiO₂ 六种主要组元,采用分析纯试剂配制试验渣系。

表 1 试验钒渣主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of vanadium residue

FeO	SiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	MgO	%
40.51	19.04	14.01	4.84	10.97	9.03	1.60	

表 2 试验用光伏切削废料的化学成分

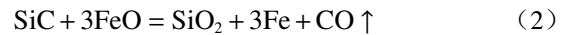
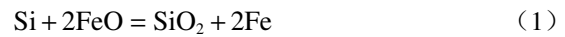
Table 2 Chemical composition of photovoltaic cutting waste for testing

Si	SiC	SiO ₂	FeO	%
56.17	23.56	8.90	11.37	

1.2 物料平衡

熔融渣系中 FeO 含量对渣系熔点、黏度影响较大,若渣中 FeO 含量过低,会恶化渣系反应的动力学条件,不利于尾渣的渣金分离^[5-7],同时渣中 FeO 约 20% 以结构稳定的尖晶石形式存在,不易被还原,因此试验以 FeO 还原率 80% 为还原终点,假设切

削废料中有效组元 Si 和 SiC 的利用率均为 90%,钒渣利用率为 100%,经物料平衡计算得 100 g 初始钒渣需加入切削废料 9.38 g,反应原理如式 (1)、(2) 所示。



为提高熔渣流动性,保证渣系的动力学条件,试验对渣系进行改质处理,以还原终点渣系成分为依据,通过 FeO-SiO₂-CaO 三元相图确定碱度为 0.3 时,渣系液相线温度可以满足试验需求,此时 100 g 试验渣系中须添加 8 g CaO,以还原率梯度 20% 设计五组试验渣系(记为 S1 ~ S5),如表 3 所示。

表 3 试验配渣样成分

Table 3 Chemical composition of slagging sample for testing

FeO还原率	FeO	SiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	%
0	37	17	13	5	9	11	8	
20	30	22	14	5	9	11	9	
40	24	27	14	5	9	11	10	
60	18	32	15	5	9	11	10	
80	11	37	16	5	9	11	11	

1.3 试验方法

试验使用 RTW-10 型熔渣黏度炉对熔渣黏度进行测定,炉体在 1 273 K 以下设置升温速率为 15 K·min⁻¹,1 273 ~ 1 673 K 设置升温速率为 10 K·min⁻¹,1 673 K 以上为 5 K·min⁻¹,待升温阶段结束后保温 0.5 h,使炉温和样温均达到 1823 K 并

进行黏度测量,测量时通过调整炉体高度,使钼转子探头距坩埚底部 10 mm,并保证转子前端完全浸没,待黏度炉参数稳定后,设置降温速率为 3 K·min⁻¹,转子转速 200 r·min⁻¹,进行变温测黏度,计算机自动记录黏度数据并储存,在熔渣黏度值直线增加时,停止测量。

2 结果与讨论

2.1 FeO/SiO₂ 对熔渣黏度的影响

根据表3数据可知,随还原反应的进行,渣系中FeO不断减少, SiO₂ 相对含量增加, FeO/SiO₂ 比值由2.18降为0.30,其黏温变化曲线如图1所示。

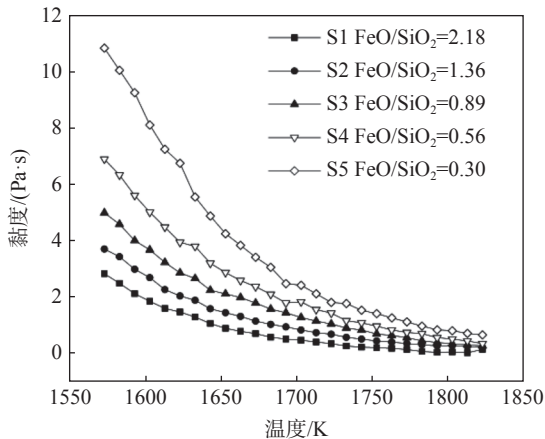


图1 熔融钒渣还原进程渣系的黏温曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curve of molten vanadium slag system during reduction process

根据图1黏温曲线可知,五组试验渣系均呈现出“长渣”特性,黏温曲线中并未出现明显拐点。FeO/SiO₂ 为2.18时,黏度变化趋势较为平缓,熔池温度在1803~1823 K范围内,黏度基本保持在0.140 Pa·s,当温度降至1703 K时,黏度缓慢增加到0.755 Pa·s,当温度继续降至1573 K,黏度值达到2.801 Pa·s。

FeO/SiO₂ 为1.36,温度在1803 K以上时,黏度基本保持在0.213 Pa·s,当温度从1803 K降至1703 K,黏度由0.213 Pa·s逐渐增加至0.996 Pa·s,在1573 K温度条件下,黏度达到3.725 Pa·s。

FeO/SiO₂ 为0.89,黏度总体变化趋势与前两组大致相同,各温度下黏度值有小幅增加,温度在1803 K以上,黏度基本稳定在0.300 Pa·s,温度降至1573 K,黏度为4.985 Pa·s。

FeO/SiO₂ 继续降低至0.56和0.30时,体系黏度值在各温度条件下均有明显提高,在1803 K时其黏度分别达到0.380 Pa·s和0.485 Pa·s,随温度降低,熔渣黏度增长速率增加,在1573 K温度条件下,两组渣系黏度值分别达到7.268 Pa·s和11.863 Pa·s。

综上所述,五组试验渣系黏度在1803~1823 K温度范围内变化幅度不大,温度低于1803 K时,熔渣体系黏度则随温度降低而持续增长,且FeO/SiO₂

越低,黏度增长速率越大。该现象的成因是渣中低熔点化合物(Fe₂SiO₄、FeTiO₄、FeO)和低熔点共熔混合物(2FeO·SiO₂-SiO₂、2FeO·SiO₂-FeO)的量随还原反应进程不断减少,渣中SiO₂ 相对含量增加,引起熔体中阴离子团结构单元变复杂,体系聚合度增加。

2.2 熔渣物相分析

根据黏度试验分析结果,对试验渣系在高温熔融状态下的物相组成进行检测分析。

对1823 K温度下的五组试验渣样进行水淬处理制备粉末样,并采用X射线衍射仪进行检测,扫描角度选择10°~90°,扫描时间设置为10 min,对检测结果进行处理,得到5组急冷渣样的XRD衍射图,如图2所示。

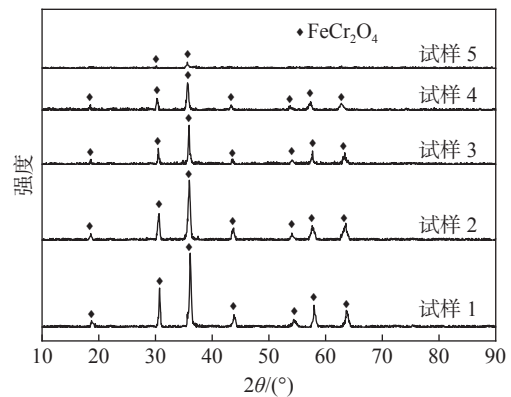


图2 1823 K下急冷试样的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of quenched samples at 1823 K

从图2可以看出,1~5组渣样均存在尖锐峰,说明淬火渣样存在结晶相,对其衍射峰进行谱线分析,可知五组试验渣系特征峰均为FeCr₂O₄相,且随还原反应的进行,FeCr₂O₄相峰的相对强度逐渐减弱至消失。

2.3 熔渣微观形貌分析

根据黏度试验分析结果,对试验渣系在高温熔融状态下的微观形貌进行检测分析。

采用扫描电子显微镜对XRD衍射图谱中存在结晶相的渣样进行检测,如图3所示。

由图3可见,结晶相(FeCr₂O₄)的晶粒尺寸随还原反应进行逐渐减小,同时由于熔体黏度受弥散结晶相颗粒的影响很大,且与颗粒尺寸、含量呈正比,与黏度测量数据反映出的渣系黏度随还原反应进行不断增加的规律相悖,同时渣中FeO含量越高,铁铬尖晶石理论结晶速率越大,由此可推测FeCr₂O₄相是由于降温速率不够,在水淬过程中析出,故熔渣

黏度的变化可排除固体颗粒的影响,主要由熔体结构的改变导致引起,为确定钒渣体系在还原进程中熔体结构的演变规律,采用 Raman 光谱检测手段对各还原度淬火渣样做详细分析。

2.4 Raman 光谱定性结构分析

对 1 823 K 温度下的五组试验渣样进行水淬处

理,制备粉末样并进行 Raman 光谱检测,参数选取拉曼位移范围为 $100 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 并调节激光发射强度进行检测,测量阶段进行 3 次数据采集,对检测数据进行处理,得到不同还原度下钒渣体系的 Raman 光谱图,并对其进行 Gaussian 线型拟合,如图 4 所示。

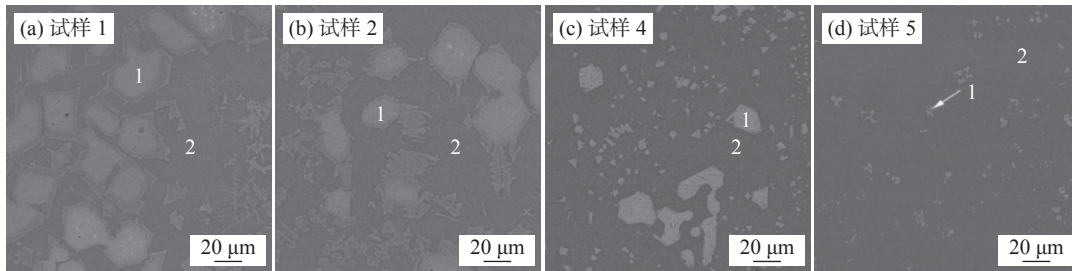


图 3 1 823 K 下急冷试样的 SEM 形貌
Fig. 3 SEM images of quenched samples at 1 823 K

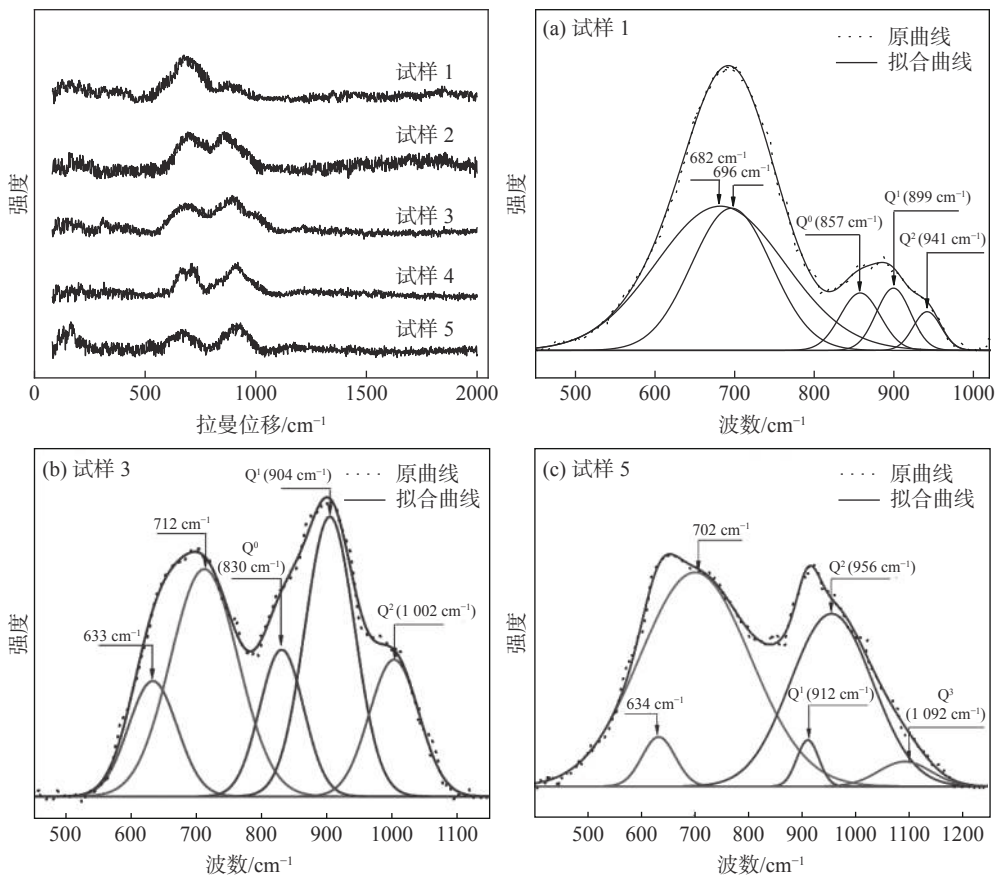


图 4 1 823 K 下急冷试样拉曼光谱拟合
Fig. 4 Curve-fitting of Raman spectral of quenched samples at 1 823 K

由图 4 可知,试验渣系的拉曼主峰均集中在 $600 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 波段,随着还原进程的进行,五组渣样 $500 \sim 750\text{ cm}^{-1}$ 波段的峰值逐渐降低,其中波

数在 660 cm^{-1} 左右为 FeCr_2O_4 单体结构的特征峰,对熔体结构无明显影响,而在 700 cm^{-1} 左右为 V-O-V 弯曲振动,由于试验渣系 V_2O_5 含量基本保持稳定,

且 Si^{4+} 与 O^{2-} 的结合能力高于 V^{3+} , 因此 V 在熔体中的结构无明显变化。

750 ~ 1 000 cm^{-1} 波段表征 Si-O 键振动信号, 其峰值则随还原反应进行呈现增强趋势, 同时该波段

波峰处的拉曼位移向高波数区域移动, 表明渣系 FeO/SiO_2 的降低导致硅酸盐结构聚合度增加, 熔体中硅酸盐结构单元分类如表 4 所示, 其中 NBO/T 表示结构单元中的非桥氧键个数。

表 4 硅酸盐熔体中显微结构单元分类
Table 4 Classification of microstructural units in silicate melts

骨架型式	组成单元	NBO/T	Q^i
三维网络	SiO_2	0	Q^4
层状、板状	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	1	Q^3
链、环型	$\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	2	Q^2
二聚体	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	3	Q^1
孤立体	SiO_4^{4-}	4	Q^0

根据图 4 中 Raman 高斯拟合图可知, 随着还原反应进行, 在 FeO/SiO_2 由 2.18 降至 0.89 的过程中, 熔渣体系中代表 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 的硅酸盐结构单元的峰强度均有明显增加, 且在还原终点渣系 FeO/SiO_2 降至 0.30 时, Q^0 结构单元峰位消失, Q^1 结构单元峰位降低, 同时向 Q^2 结构单元转变, 并伴有 Q^3 结构单元的生成, 该现象的成因是, 渣中可提供自由氧离子的 FeO 含量减少, 同时 SiO_2 相对含量增加, 引起硅酸盐结构单元发生聚合, 期间存在如下化学反应:



综上所述, 熔融钒渣在还原进程中熔体结构的演变与渣中 FeO 含量关系密切, FeO 作为网络修饰体可以为体系提供自由氧离子, 破坏硅酸盐的链状或环状结构, 使其解聚成尺寸更小的单体结构^[8-10], 生成更多的非桥氧键。因此, 随还原反应的进行, 渣

中 FeO 含量降低, 体系中硅酸盐结构的桥氧键无法被破坏, 只能以复杂的网络结构存在, 宏观表现为炉渣黏度增加。

3 结论

利用旋转黏度测定仪测定了熔融钒渣还原提铁过程中渣系的黏度变化, 并通过 X 射线衍射、Raman 光谱以及电子显微镜扫描等检测手段, 从微观结构角度分析进程渣系的黏度变化规律, 解释了熔体结构对渣系黏度的影响机理。

1) 在本研究条件下, 随着还原反应的进行, 钒渣体系黏度不断增加。在 1 823 K 温度下, FeO/SiO_2 比由 2.18 降至 0.30, 渣系黏度由 0.140 Pa·s 增加至 0.485 Pa·s。当温度处于 1 803 K 以上时, 各组渣系黏度均低于 0.500 Pa·s, 且保持稳定, 熔渣流动性良好, 因此工艺冶炼温度应不低于 1803 K。

2) 不同还原进程渣系黏度变化主要由熔体结构改变引起, 渣中 FeO 可以促进复杂硅酸盐阴离子团的解聚。随还原反应进行, 渣系 FeO/SiO_2 降低, Q^0 、 Q^1 等简单硅酸盐结构单元减少, Q^2 、 Q^3 等复杂硅酸盐结构单元增加, 熔体聚合度增强, 渣系黏度增加。

参考文献

- [1] He Simiao, Yuan Shouqian, Zhu Lifang. Research status of recycling of crystal silicon cutting waste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 925-929.
(何思邈, 袁守谦, 朱丽芳. 晶体硅切割废料回收的研究现状[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 925-929.)
- [2] Bruton T M. General trends about photovoltaic basedon crystalline silicon[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 72(1): 3-10.
- [3] Liu Fangxu. Research on the current situation and development strategy of China's photovoltaic industry[J]. Technology and

- Economic Guide, 2019, 27(30): 16–17.
(刘方旭. 中国光伏产业现状与发展策略研究[J]. 科技经济导刊, 2019, 27(30): 16–17.)
- [4] Xing Pengfei, Guo Zhu, Liu Yan, *et al.* Recovery of cutting waste slurry of monocrystalline silicon and polycrystalline silicon[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2010, 9(2): 148–153.
(邢鹏飞, 郭著, 刘燕, 等. 单晶硅和多晶硅切割废料浆的回收[J]. *材料与冶金学报*, 2010, 9(2): 148–153.)
- [5] Zeng Xiaolan. Study on physicochemical properties and phase diagram of vanadium slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
(曾晓兰. 钒渣物化性质与相图研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.)
- [6] Zhao Yuehao. Study on melting characteristics and melt structure of chromium containing vanadium slag[D]. Shenyang: Northeast University, 2015.
(赵月浩. 含铬型钒渣熔化特性及熔体结构研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.)
- [7] Mao Yuwen. Metallurgical melt [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 210–223.
(毛裕文. 冶金熔体[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 210–223.)
- [8] Zhang Baichuan. Direct smelting of ferrovanadium with vanadium slag[J]. *Ferroalloy*, 1979, 10(2): 30–36.
(张百川. 钒渣直接冶炼钒铁[J]. *铁合金*, 1979, 10(2): 30–36.)
- [9] Tian Jian. Silicate crystallography [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2010: 54–59.
(田键. 硅酸盐晶体学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2010: 54–59.)
- [10] Zhang Xie. Multiscale analysis of melting structure and properties of FeO-SiO₂-V₂O₃ slag system[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
(张燮. FeO-SiO₂-V₂O₃渣系熔融结构和性质的多尺度分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.)

编辑 邓淑惠

攀钢 13 个项目成果 获四川省科学技术奖

3月25日, 2021年度四川省科学技术奖获奖名单公布。攀钢“大断面连铸坯生产百米长尺重载钢轨关键技术研究与应用”项目成果获得科学技术进步奖一等奖, “航天高品质 1Cr21Ni5Ti 关键工艺技术研究及应用”项目成果获得科学技术进步奖二等奖, “钒钛磁铁精矿制备高品质炉料协同技术与应用”等 11 个项目成果获得科学技术进步奖三等奖。

四川省科学技术奖旨在表彰在科学发现、技术发明和促进科学技术进步等方面作出突出贡献的个人和组织。该奖实行提名制度, 候选者由个人或者组织提名, 设置自然科学奖、技术发明奖、科学技术进步奖等奖项。攀钢此次获奖的 13 个项目成果, 由研究院、攀钢钒、西昌钢钒、股份公司、攀长特等多家单位联合或独立完成。

近年来, 攀钢聚焦攀西钒钛磁铁矿资源综合利用, 深入实施科技创新战略, 持续强化关键核心技术攻关, 加强科技成果转化应用和科技人才队伍建设, 创新水平进一步提高, 为服务国家战略和行业发展贡献了“攀钢力量”。

摘自 https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/4647