

钒钛分离与提取

基于固体氧化剂的铁水间接氧化提钒技术

张宁豫¹, 谢绍贤¹, 向俊一^{2*}, 陈 炼³, 吕学伟¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆科技大学冶金与动力工程学院, 重庆 401331; 3. 攀钢集团攀枝钢铁研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 针对传统铁水提钒工艺因喷吹 O₂ 所引起的熔池控温难、铁损失和冷却剂使用造成钒渣品位降低等问题, 利用间接氧化反应温和、过程可控的特点, 提出采用铁氧化物进行铁水提钒的新技术。基于热力学计算, 采用具有热力学优势的 Fe₂O₃ 作为氧化剂, 明确添加量为 1.5%~6.0%; 在此基础上, 通过系统考察 Fe₂O₃ 的添加量、粒级以及反应温度对间接氧化提钒的影响规律, 揭示了降低粒级与提升温度对钒氧化行为的强化机制; 提出“CaO-Fe₂O₃”的氧化剂构建体系, 通过降低体系熔化温度进一步提高反应效率; 经工艺参数优化, 在反应温度 1 350 °C, 添加 4.5% 的 0.074~0.5 mm 粒级 Fe₂O₃, 并按照 $n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.75$ 配入 CaO 时, 反应 2 min 达到平衡状态, 终点钒含量为 0.016%, 钒氧化率为 95.12%, 钒渣中 V 含量为 7.15%, P 含量为 1.93%。该技术通过“CaO-Fe₂O₃”体系实现了铁水中钒的高效提取, 为铁水提钒工艺的发展提供了新的思路。

关键词: 含钒铁水; 提钒; 间接氧化; 钒渣

中图分类号: TF03+1, TF111

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)01-0001-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.01.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Vanadium extraction from hot metal via indirect oxidation using solid oxidizing agents

ZHANG Ningyu¹, XIE Shaoxian¹, XIANG Junyi^{2*}, CHEN Lian³, LÜ Xuewei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. School of Metallurgy and Power Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China; 3. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Aiming at solving the problems of temperature control in molten bath, iron loss, and grade reduction of vanadium slag caused by O₂ injection in the traditional process of vanadium extraction from hot metal, a new technology using iron oxides (Fe₂O₃) for vanadium extraction from hot metal was proposed in this study, taking advantage of the characteristics of mild indirect oxidation reaction and controllable process. Thermodynamic calculations identified Fe₂O₃ as the optimal oxidizer with recommended addition ranges of 1.5%–6.0%. A systematic investigation was conducted on the effects of Fe₂O₃ addition ratio, particle size, and bath temperature, revealing the enhancement mechanisms of particle size reduction and temperature elevation on vanadium oxidation. The study further developed a “CaO-Fe₂O₃” oxidizer system that improves reaction efficiency by lowering the melting temperature. Through process parameter optimization, the optimal conditions were determined as: reaction temperature 1350 °C, 4.5% of 0.074–0.5 mm Fe₂O₃ with $n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.75$. Under these conditions, the reaction reached equilibrium within 2 min, achieving a final V content in the hot metal of 0.016%, oxidation rate

收稿日期: 2025-06-19; 修回日期: 2025-08-18; 接受日期: 2025-08-27

作者简介: 张宁豫, 1995 年出生, 男, 汉族, 甘肃靖远人, 博士, 研究方向: 含钒铁水提钒, E-mail: zhangningyu23@163.com;

*通信作者: 向俊一, 1989 年出生, 湖北宜昌人, 博士, 副研究员, 研究方向为钒冶金及新材料制备, E-mail: xiangjunyi126@126.com。

of 95.12%, with vanadium slag containing 7.15% V and 1.93% P. This “CaO-Fe₂O₃” system demonstrates efficient vanadium extraction from hot metal and provides new insights for the development of vanadium extraction technologies.

Key words: V-bearing hot metal; vanadium extraction; indirect oxidation; vanadium slag

0 引言

钒作为关键的战略金属,在钢铁冶金、新能源、航空航天以及化工催化领域具有不可替代性^[1-4]。全球约85%的钒资源存在于钒钛磁铁矿中,目前,钒钛磁铁矿中钒资源的提取主要采用“高炉炼铁—转炉造钒渣—钒渣焙烧—溶液浸出—溶液提纯—铵盐沉钒”的工艺路线^[5-6]。在该工艺中,转炉造钒渣作为前端关键工序,具有铁水处理量大、钒富集比高等特点,其工艺效率直接影响着整个钒资源提取体系的技术指标、产能和经济效益。

目前工业应用的转炉造钒渣工艺基于直接氧化反应,即通过向熔池中吹入O₂实现铁水中钒的氧化而得到钒渣产物。该工艺的核心优势在于利用O₂的高氧势,可实现深度提钒,确保铁水中钒的氧化率。然而,强氧化性可使全部硅、绝大部分钒和部分铁氧化,伴随氧化过程的高热效应会导致反应熔池温度急剧升高,当熔池温度超过钒碳转换温度之后,会显著降低钒的氧化效率。为了控制熔池温度,需要添加一定量的冷却剂,常为生铁块、铁矿石、烧结矿、球团矿、氧化铁皮等^[7-9]。这些冷却剂的加入会稀释渣中钒的品位,同时后续还需要通过磁选方式回收部分铁氧化物以提升渣中钒含量,无疑增加了工艺流程。综上所述,铁损失高、冷却剂用量大、钒渣品位低是该工艺的弊端。

间接氧化是指铁水中的元素不直接与O₂发生反应,而是通过其他中间介质或反应机制被氧化的过程^[10],具有反应过程温和、反应进程可控等特点。近年来间接氧化在氧化熔炼领域得到了一定的应用与发展。DU^[11]将CO₂用作提钒转炉的弱氧化剂,相比于喷吹O₂,在按照体积分数15%CO₂+85%O₂进行混合喷吹后,每吨铁水的O₂的消耗量降低了8.5%,碳损减少了12%,同时渣中V₂O₃含量提高了1.38%。陈炼^[12]采用铁红作为氧化剂模拟吹炼过程中的间接氧化反应,证实了铁红能够氧化铁水中的钒和碳;KANG^[13]分别采用烧结返矿、氧化铁皮球和氧化铁皮粉末作为固体氧化剂,与氧化钙粉末混合加入铁水中进行铁水脱磷和脱硅,并通过研究结果证实了三种固体氧化剂均具备氧化能力,其中氧化铁皮粉末的反应效率最高,烧结返矿反应效率

最低。上述研究证实间接氧化在氧化熔炼过程中具有技术可行性和应用潜力。但是前人的研究证明单纯地采用铁氧化物虽然可以起到氧化硅和钒的作用,但是由于铁氧化物熔点相对较高,氧化早期受液固反应动力学的局限性影响,实际氧化时间较长且氧化效率较低。潘飞飞^[14]采用“CaO-Fe₂O₃”基合成渣作为固体氧化剂进行铁水预处理,脱磷率、脱硫率和脱硅率分别达到了35.10%、50.00%以及73.95%。可以借鉴“CaO-Fe₂O₃”体系低熔点的特点,进一步改善氧化动力学条件,实现高效的提钒和降低铁损的效果。

因此,基于间接氧化反应过程,采用热力学计算确定反应条件窗口,通过条件试验系统考察了Fe₂O₃的添加量、粒级以及反应温度对间接氧化反应行为的影响规律,通过优化工艺参数以及“CaO-Fe₂O₃”体系的构建,进一步提高提钒效率,并结合XRD、SEM-EDS等表征手段,分析钒渣的化学成分、物相组成及微观形貌演变特征,揭示了间接氧化钒渣的形成机制,旨在为铁水提钒工艺的发展提供重要的理论基础和技术支撑。

1 试验方法

1.1 试验原料

试验所用含钒铁水取自某钢铁公司,其成分如表1所示。试验所用氧化剂为分析纯Fe₂O₃粉末。为了减少粉末氧化剂在加入铁水过程中因吸附在加样管管壁而引入的试验误差,需要使氧化剂具备一定的粒度,具体制备流程如下:使用压片机在10 MPa的压力下将粉状氧化剂压制成药片,直径为 $\varnothing 20$ mm \times 10 mm;之后将块状样品置于马弗炉中,在空气气氛下加热至1 000 ℃,升温速率为10 ℃/min,保温2 h;冷却至室温后将块状样品破碎至0.074~2.0 mm。

表1 含钒铁水成分
Table 1 Composition of hot metal %

C	Si	V	P	Ti	Mn	S	Cr
4.36	0.19	0.33	0.07	0.24	0.25	0.07	0.11

1.2 试验方案

试验在低频感应炉内进行,设备如图1所示。

先将装有约 200 g 含钒生铁的刚玉坩埚(Ø50 mm × 60 mm)外套石墨坩埚(Ø60 mm × 75 mm)置于感应炉内, 炉内通入 1 L/min 的高纯氩气(Ar 99.999%) 30 min, 确保炉内的惰性气氛; 之后通电加热, 待铁样熔清并达到目标温度后恒温, 从加样管连续加入氧化剂, 并开始计时, 达到设定反应时间后将取样管插入铁水底部, 抽取 5 g 样品后迅速水淬, 样品烘干后进行成分分析, 根据分析结果计算氧化率, 如式(1)所示。

$$\eta = \frac{[\%M_0] - [\%M]}{[\%M_0]} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为氧化率; $[\%M]$ 代表铁水中的元素含量; 下标 0 代表初始铁水中的元素含量。

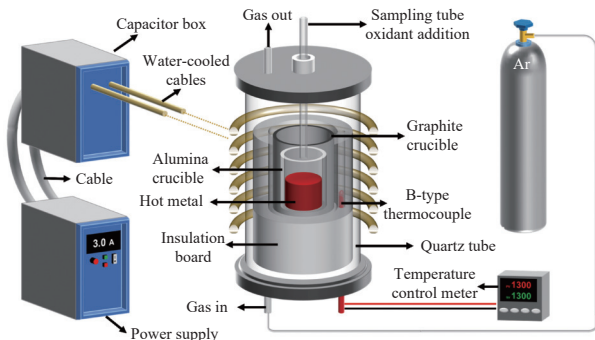


图 1 试验设备示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

1.3 检测方法

试验采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES Agilent 5110)测定铁水和钒渣的化学成分。采用 X 射线衍射(XRD Rigaku D-Max 2500)测定氧化剂和钒渣的物相组成。采用扫描电子显微镜与能谱仪(SEM-EDS ZEISS Sigma 300)观察钒渣的表面形貌并检测元素组成及分布。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

为了探明固体氧化剂与含钒铁水的反应行为, 确定试验参数的选择范围, 采用 Factsage 8.3 热力学软件的 Equilib 模块进行热力学平衡计算, 选用 FToxid 和 FTmisc 数据库, 初始铁水的化学成分如表 1 所示, 输入铁水总质量为 100 g。

2.1.1 氧化剂种类的选取

选取常见的铁氧化物 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 以及 FeO 为氧化剂, 考察不同氧化剂的提钒效率。设置反应温度为 1 300 °C, 氧化剂添加量为 0 ~ 6.0%, 计算步长为 0.5%。计算结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着氧化剂添加量的增加, 铁水中

钒的氧化率呈现明显上升的趋势。当添加量超过 1% 时, 钒开始氧化, 随着添加量继续增加至 6% 时, 钒的氧化率逐渐趋于饱和, 达到最大值。对比三种氧化剂可知, 相同添加量下 Fe_2O_3 对于铁水中钒的氧化效果更强, Fe_3O_4 和 FeO 次之。

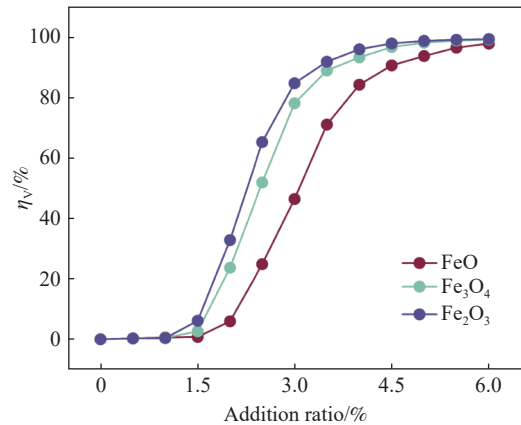


图 2 铁氧化物种类对钒氧化率影响的计算结果

Fig. 2 Calculations of the effect of iron oxide species on vanadium oxidation rate

2.1.2 反应温度

在确定氧化剂为 Fe_2O_3 的基础上, 进一步考察了反应温度对 Fe_2O_3 与铁水反应行为的影响规律。设置氧化剂添加量为 0 ~ 6.0%, 计算步长为 0.5%。计算结果如图 3 所示。

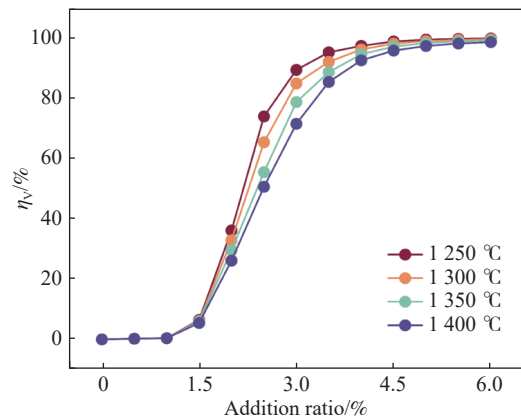


图 3 反应温度对钒氧化率影响的计算结果

Fig. 3 Calculations of the effect of reaction temperature on vanadium oxidation rate

由图 3 可知, 在不同温度条件下, 铁水中钒的氧化率均随 Fe_2O_3 添加量的增加呈现递增趋势。此外, 在相同 Fe_2O_3 添加量条件下, 反应温度对钒氧化率具有显著影响, 降低反应温度有利于促进铁水中钒的氧化。

2.1.3 钒渣的物相组成计算

选取氧化剂为 Fe_2O_3 , 反应温度为 1 300 °C, 对钒渣的物相组成进行计算, 结果如图 4 所示。

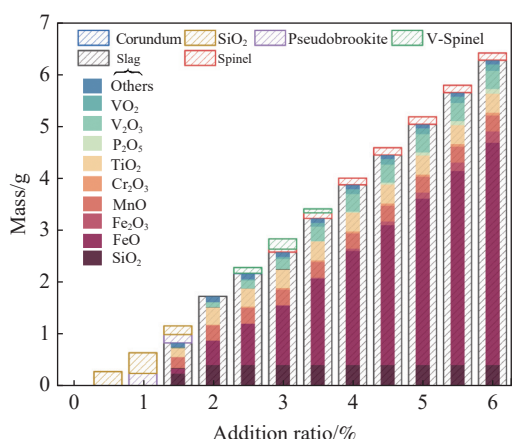


图4 钒渣的物相组成计算结果

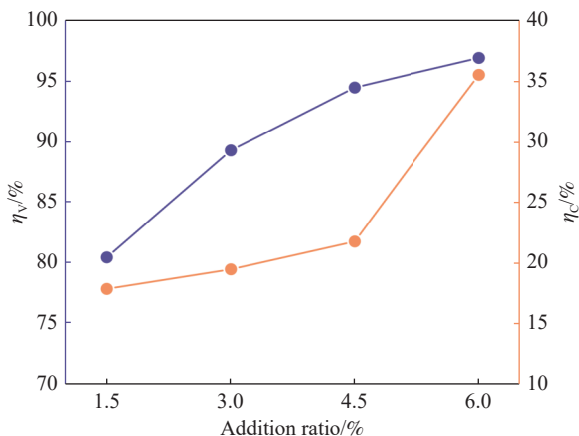
Fig. 4 Calculations of the phase composition of vanadium slag

由图4可知,钒渣主要由固体氧化物和液态渣组成。 Fe_2O_3 添加量为0.5%时,渣中物相为 SiO_2 ,表明铁水中的Si元素率先发生氧化;添加量为1.0%时,渣中出现铁板钛矿,此时铁水中的Ti元素被氧化;当添加量为1.5%时,液态渣出现,渣中 SiO_2 和铁板钛矿含量减少,Si、Ti、Mn、V以及FeO进入液态渣中;随着添加量继续增加,液态渣中的FeO含量显著提高,渣量逐渐增大,当添加量达到4.0%之后,含钒尖晶石相消失,V全部进入液态渣中,并主要以 V^{3+} 存在。

2.2 间接氧化试验研究

2.2.1 氧化剂添加量试验

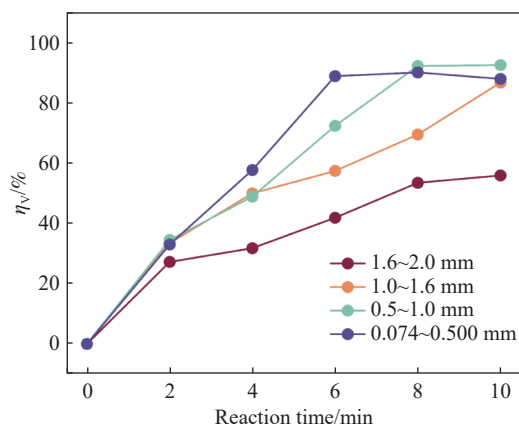
氧化剂的添加量直接决定了铁水中各元素的氧化程度,适宜的添加量对铁水中元素的氧化率、炉渣的利用以及生产成本有着重要的作用。根据热力学计算结果,选取氧化剂为 Fe_2O_3 ,添加量为1.5%、3.0%、4.5%以及6%,反应温度为1300℃。设定反应时间为10min, Fe_2O_3 添加量的试验结果如图5所示。

图5 Fe_2O_3 添加量与铁水中元素氧化率的关系Fig. 5 Relationship between Fe_2O_3 addition ratio and oxidation rate of elements in hot metal

由图5可知,随着 Fe_2O_3 添加量的增加,铁水中钒和碳的氧化率逐渐提高,其中钒氧化率逐渐趋于平缓,表明钒的氧化反应逐渐接近饱和状态,但碳的氧化率在添加量达到4.5%之后显著提高,表明 Fe_2O_3 的添加量为4.5%时基本满足了铁水中钒的氧化,这一结果与图3中的热力学计算结果相接近,继续添加 Fe_2O_3 会导致铁水中碳的过度氧化,对后续铁水处理工艺中碳含量的控制产生不利影响。因此,在保证铁水中碳含量的情况下,为了最大限度地实现钒的氧化,选择 Fe_2O_3 的添加量为4.5%。

2.2.2 氧化剂粒度试验

固体氧化剂与铁水接触后,二者在固液界面上发生反应。氧化剂的粒度直接影响其比表面积和反应活性,同时,对氧化剂粒度的控制有利于保证反应的均匀性。因此,在 Fe_2O_3 的添加量为4.5%,反应温度为1300℃的条件下,对不同粒级的 Fe_2O_3 与铁水反应后钒元素的氧化过程进行探究,其中将 Fe_2O_3 筛分至四个粒级,分别为0.074~0.5、0.5~1.0、1.0~1.6mm和1.6~2.0mm。试验结果如图6所示。

图6 Fe_2O_3 粒级与铁水中钒元素氧化率的关系Fig. 6 Relationship between Fe_2O_3 particle size and the oxidation rate of vanadium in hot metal

由图6可知,减小 Fe_2O_3 粒度能够有效提高钒的氧化速度,并且缩短达到平衡的反应时间。例如0.5~1.0mm粒级在反应8min时达到反应平衡,而0.074~0.5mm粒级在6min时达到反应平衡。从动力学的角度分析,较小粒径的 Fe_2O_3 颗粒具有更大的比表面积和界面接触效率,在界面反应中具备更加有利的反应条件,从而促进铁水中钒的氧化过程,加快反应速率。

2.2.3 反应温度试验

在反应过程中,因为固体氧化物加入引起热量传递以及发生化学反应产生吸热放热,导致熔池温度呈现持续波动的状态,因此,为了更好地控制反应过程和效果,需要探明适宜的反应温度,保证反应

的顺利进行。选取反应温度分别为 1 250、1 300、1 350 ℃ 和 1 400 ℃, 在 0.5 ~ 1.0 mm 粒度 Fe₂O₃ 的添加量为 4.5%, 反应时间为 6 min 的条件下, 探究反应温度对 Fe₂O₃ 提钒效果的影响。结果如图 7 所示。

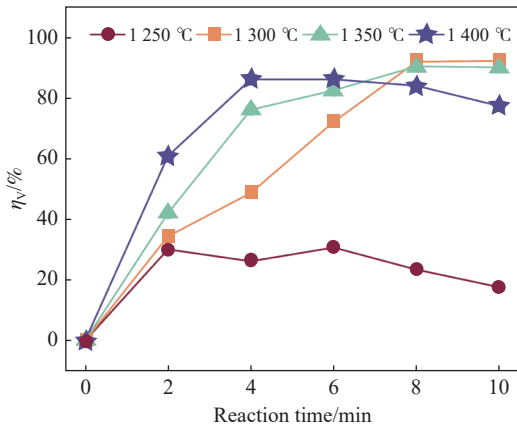
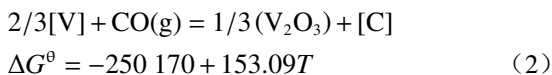


图 7 反应温度与铁水中钒元素氧化率的关系

Fig. 7 Relationship between reaction temperature and the oxidation rate of vanadium in hot metal

由图 7 可知, 反应温度为 1 250 ℃ 时, 钒氧化率不超过 30%, 提钒效果较差, 表明 Fe₂O₃ 在该温度下无法有效地实现提钒, 然而升高温度分别至 1 300、1 350 ℃ 和 1 400 ℃, 钒氧化率最高分别达到 92.37%, 90.24% 和 86.28%, 钒氧化率显著提高, 有效实现了铁水中钒的氧化。这表明尽管低温条件在热力学上更有利于钒的氧化, 但由于固-液界面反应传质过程受限, 导致实际提钒效果较差, 而升温能够显著强化界面反应与扩散过程, 从而改善反应效果。根据各温度条件下的反应过程数据可以发现, 在反应开始 4 min 内, 提高反应温度可以显著加快钒的氧化速率; 当反应时间达到 4 min 后, 1 400 ℃ 的钒氧化率开始逐渐降低, 可能出现回钒现象^[15], 如式(2)所示, 同时, 1 350 ℃ 的钒氧化率增长平缓, 而 1 300 ℃ 的钒氧化率则保持快速增加, 反应达到 8 min 后, 1 350 ℃ 和 1 300 ℃ 的钒氧化率趋于稳定, 达到反应平衡, 钒氧化率分别为 92.37% 和 90.24%。



2.2.4 条件优化试验

基于上述的试验结果, 降低 Fe₂O₃ 的粒度和适当地提高反应温度均有利于提高 Fe₂O₃ 与铁水的反应效果, 因此选择粒度为 0.074 ~ 0.5 mm 的 Fe₂O₃ 在反应温度为 1 350 ℃ 的条件下进行验证性试验, 并与 1 300 ℃ 下 0.074 ~ 0.5 mm 粒度和 1 350 ℃ 下 0.5 ~ 1.0 mm 粒度的试验数据进行对比, 结果如

图 8 所示。

由图 8 可知, 对比 1 300 ℃ 下 0.074 ~ 0.5 mm 粒度的提钒结果, 在 1 300 ℃ 的条件下, 反应在 6 min 后反应趋于平衡, 钒氧化率为 88.72%, 升高温度至 1 350 ℃, 反应平衡时间缩短至 4 min, 钒氧化率提升至 94.05%, 这一结果表明, 升高温度不仅显著提高了钒的氧化速度, 同时促进了钒的氧化程度; 同样地, 在 1 350 ℃ 下将 Fe₂O₃ 的粒度由 0.5 ~ 1.0 mm 降低至 0.074 ~ 0.5 mm, 促使反应达到 2 min 和 4 min 时的氧化率分别由 42.08% 和 57.64% 提高至 79.88% 和 94.04%, 证实了粒度的降低同样能够加速钒的氧化。

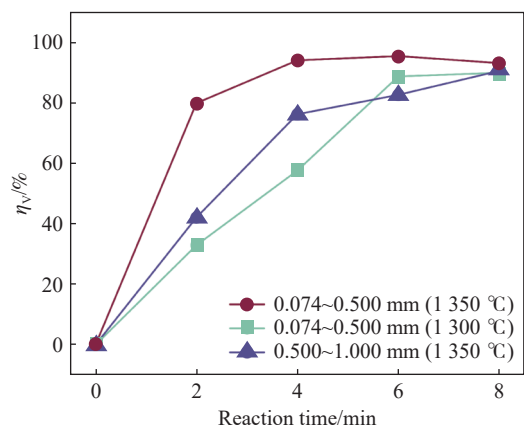


图 8 不同反应条件与铁水中钒元素氧化率的关系

Fig. 8 Relationship between different reaction conditions and the oxidation rate of vanadium in hot metal

2.2.5 “CaO-Fe₂O₃”体系试验

为了进一步提高氧化剂的动力学条件, 提高间接氧化提钒的反应速率, 在上述 Fe₂O₃ 作为氧化剂的基础上, 向其中引入 CaO 构建 “CaO-Fe₂O₃” 体系。如图 9 所示, 该体系的二元相图表明, 通过合理调控 CaO 与 Fe₂O₃ 的物质的量比, 可以将体系的熔化温度显著降低至 1 213 ℃ ($n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.75$)。熔点的下降有助于在反应温度范围内实现由固-液反应向液-液反应的转变, 从而显著改善反应界面状态, 优化动力学条件, 促进铁水中钒的氧化。

试验采用 4.5% 的 0.074 ~ 0.5 mm 粒度 Fe₂O₃ 为基础氧化剂, 通过添加 CaO 配制了不同物质的量比 ($n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) 的复合氧化剂, 具体成分及添加量见表 2, 在 1 350 ℃ 条件下进行铁水提钒试验。试验结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 随着氧化剂中 CaO 含量的增加, 铁水提钒过程的反应动力学得到显著改善。在反应达到 0.5 min 时, 不含 CaO 体系的钒氧化率为 27.13%; 而随着氧化剂中 CaO 与 Fe₂O₃ 的物质的量

比逐步由 0.25 增加至 1.00, 钒氧化率呈现出明显提升的趋势, 分别达到 51.21%、49.39%、57.62% 和 65.85%。此外, 配加 CaO 的氧化剂基本在反应 3 min 时达到反应平衡, 而未添加 CaO 的氧化剂在反应 5 min 时达到反应平衡, 这表明 CaO 的引入不仅显著提高了反应初期的氧化速率, 同时有效缩短了体系达到平衡所需的时间, 从而整体优化了提钒过程的反应动力学特性。

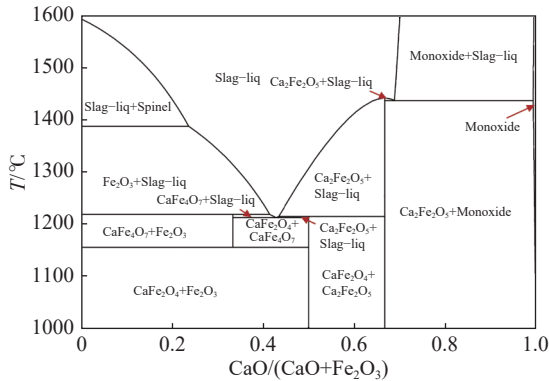


图 9 “CaO-Fe₂O₃” 二元相图 ($p(\text{O}_2) = 2.13 \times 10^4 \text{ Pa}$)
Fig. 9 CaO-Fe₂O₃ phase diagram ($p(\text{O}_2) = 2.13 \times 10^4 \text{ Pa}$)

表 2 氧化剂的成分及添加量

Table 2 The compositions and addition ratio of the oxidant

Oxidant	w(CaO)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%	Addition ratio/%
$n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.25$	8.05	91.95	4.89
$n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.50$	14.89	85.11	5.29
$n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.75$	20.79	79.21	5.68
$n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1.00$	25.93	74.07	6.08

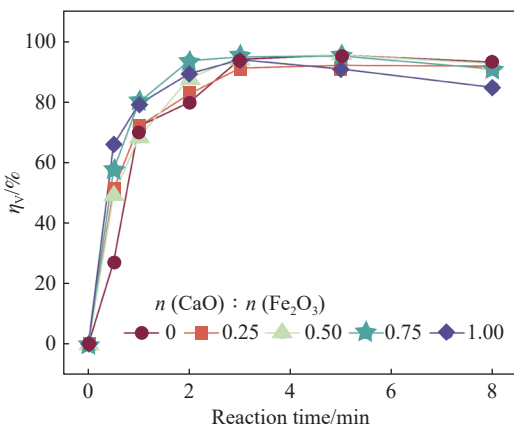


图 10 氧化钙添加量与铁水中钒元素氧化率的关系
Fig. 10 Relationship between the addition of CaO and the oxidation rate of vanadium in hot metal

半球点测量方法是通过观察样品的形态变化来表征熔化行为, 在加热过程中当样品的高度降低到初始高度的 75%、50% 和 25% 时, 对应的温度分别为软化温度、半球点温度和流动温度^[16]。基于此方法, 对不同 CaO 含量的样品进行了系统的熔化

特性测试, 设置升温速率为 10 °C/min, 当温度达到 1 100 °C 时放入样品并开始试验, 观察并记录样品的形变过程, 结果如图 11 所示。由图 11 可知, CaO 的添加显著改善了体系的熔化性能。以熔化温度为例, 当样品中 $n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 由 0.25 增加至 1.00 时, 样品的熔化温度呈现下降的趋势, 由 1 415 °C 依次降低至 1 266、1 236、1 233 °C。这解释了试验中观察到的钒氧化速率随 CaO 含量增加而提高的现象: 当 CaO 含量增加时, 体系熔点的降低促进了氧化剂与铁水之间的液-液反应, 从而显著改善了传质条件。

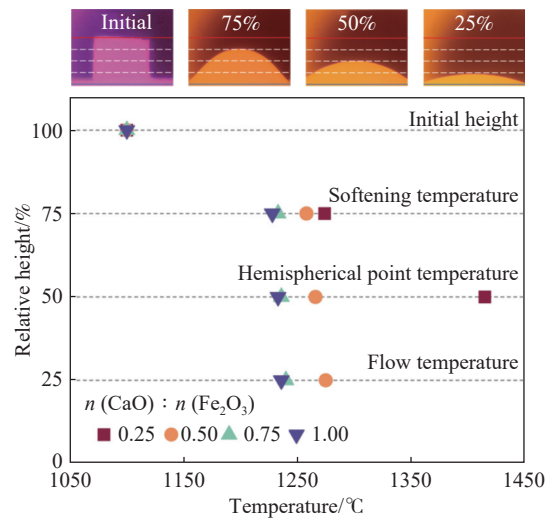


图 11 样品的熔化性检测
Fig. 11 Sample melting test

2.3 钒渣的检测与分析

钒渣作为后续提钒工艺的关键原料, 其元素含量与物相组成对提钒工艺的选取有着重要意义。样品 A ~ E 依次为氧化剂中 $n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 分别为 0.00、0.25、0.50、0.75 和 1.00 的氧化剂在 1 350 °C 时反应 6 min 后产生的钒渣, 其化学成分分析如表 3 所示。

表 3 钒渣的化学成分分析

Table 3 Chemical compositions of vanadium slag %

Sample	TFe	FeO	V	Ca	Si	Ti	Mn	Cr	P
A	38.10	46.47	12.01	0.16	4.51	4.40	5.37	3.58	0.05
B	42.74	53.65	6.34	4.40	4.00	6.38	4.53	1.81	0.33
C	28.08	34.49	6.84	13.38	5.36	5.22	4.37	1.71	1.28
D	21.58	23.64	7.15	19.95	4.58	3.02	3.80	1.53	1.92
E	19.99	24.10	7.49	21.64	4.26	3.45	3.62	1.77	1.93

由表 3 可知, 当氧化剂中 CaO 的含量逐渐增加, Ca 含量由样品 A 的 0.16% 增加至样品 E 的 21.64%, TFe 含量由 38.10% 降低至 19.99%, V 含量由 12.01% 降低至 7.49%, 说明 CaO 的加入使钒渣的渣量增大,

导致 TFe 和 V 含量降低; 此外, P 含量由样品 A 的 0.05% 增加至样品 E 的 1.93%, 证实了 CaO 对磷元素在渣中的固定作用。

上述钒渣粉末样品的 XRD 图谱如图 12 所示, 由图可知, 当氧化剂中不含 CaO 时, 所得钒渣的主要物相为钒铁尖晶石相((Mn,Fe)(V,Cr)₂O₄)、钛铁尖晶石相(Fe₂TiO₄)和铁橄榄石相(Fe₂SiO₄); 当 n(CaO):n(Fe₂O₃) 达到 0.5 时, 钒渣中的钛铁尖晶石相(Fe₂TiO₄)向钙钛矿相(CaTiO₃)转变, 铁橄榄石相(Fe₂SiO₄)向钙铁橄榄石相(CaFeSiO₄)转变, 同时出现了硅磷酸钙相(Ca₅(PO₄)₂SiO₄)的衍射峰; 进一步提高 CaO 的物质的量比后, 硅磷酸钙相(Ca₅(PO₄)₂SiO₄)和钙钛矿相(CaTiO₃)的衍射峰强度逐渐增加。

为了揭示钒渣的微观结构及元素的赋存状态, 对其剖面进行了扫描电镜观察和能谱分析, 结果如图 13 和表 4 所示。在图 13(a)中, V 与 Cr 元素呈显著共存关系, 并在浅灰色区域明显富集, 以尖晶石相(a-1)的形式存在; 当钙铁物质的量比为 0.25 和 0.5 时, 如图 13(b)(c), Ca 与 Si 元素呈现共存关系, 并在深灰色区域集中分布, 以钙铁橄榄石相(b-2、c-2)和钙铁辉石相(b-3、c-3)的形式出现, 同时 V、Ti、

Cr 元素在浅灰色区域具有较高的重合度, 形成尖晶石相(b-1、c-1); 当钙铁物质的量比为 0.75 和 1.00 时, 如图 13(d)(e), 可见 P 元素与 Ca、Si 元素区域明显重合, 在深灰色区域以磷硅酸钙相(d-3、e-2)的形式出现, Ti 元素在 Ca 富集区分布, 在中等灰度区域以钙钛矿相(d-2、e-5)存在, V 与 Cr 元素区域重合度高, 在浅灰色区域形成尖晶石相(d-1、e-1)。

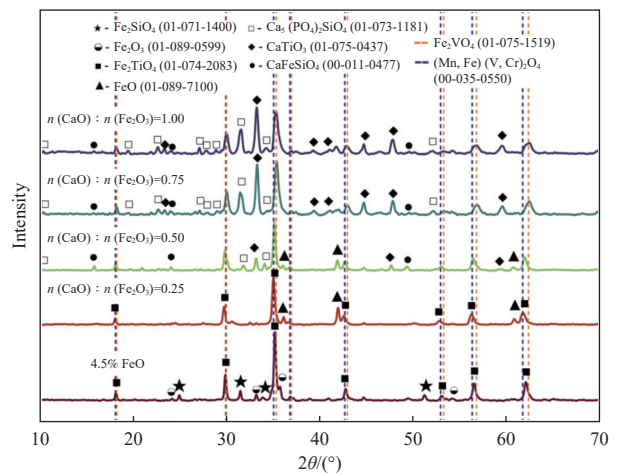
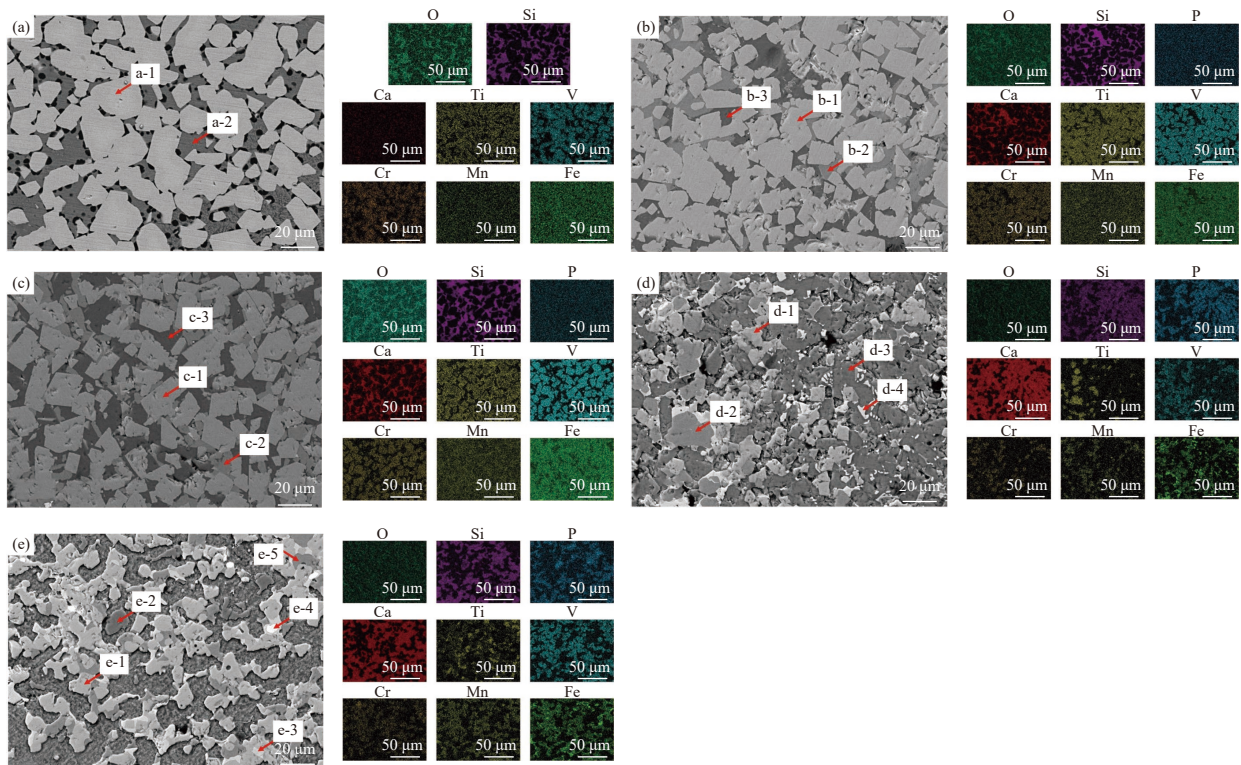


图 12 钒渣的 XRD 图谱
Fig. 12 XRD pattern of vanadium slag



(a) 0; (b) 0.25; (c) 0.50; (d) 0.75; (e) 1.00

图 13 不同 n(CaO):n(Fe₂O₃) 时钒渣的 SEM 图像及 EDS 面扫结果
Fig. 13 SEM images and EDS mapping of vanadium slag at different n(CaO):n(Fe₂O₃)

表4 EDS点扫描结果
Table 4 EDS points analysis results

%

Point	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	P	Si	O
a-1	23.32	4.65	7.68	22.94	2.88	0.02	0.00	0.12	38.39
a-2	11.22	6.73	0.14	0.59	0.52	0.57	0.00	23.71	56.23
b-1	27.51	4.59	3.07	13.84	8.89	0.18	0.00	0.04	41.87
b-2	18.46	6.16	0.06	0.57	0.39	7.20	0.00	16.43	50.73
b-3	7.66	3.02	0.04	0.41	0.93	11.90	0.00	21.85	54.21
c-1	25.68	4.58	4.87	20.33	4.70	0.17	0.00	0.19	39.49
c-2	22.07	7.64	0.19	0.70	0.37	2.63	0.00	16.11	50.30
c-3	8.37	6.40	0.11	0.46	0.19	7.95	0.00	22.44	54.08
d-1	18.59	10.32	7.46	20.10	1.29	2.12	0.00	0.30	39.82
d-2	2.32	0.19	0.28	6.47	15.54	25.98	0.00	1.35	47.87
d-3	0.45	0.18	0.07	3.41	0.11	30.65	8.93	5.95	50.27
d-4	54.29	3.73	0.20	0.96	0.32	0.74	0.00	0.00	39.76
e-1	17.62	11.38	5.87	19.30	4.37	1.50	0.00	0.07	39.90
e-2	0.27	0.52	0.00	2.08	0.13	28.87	9.93	5.93	52.27
e-3	43.05	15.47	0.21	1.42	0.22	0.80	0.00	0.00	38.84
e-4	93.89	0.33	0.22	1.18	0.19	0.97	0.00	0.01	3.22
e-5	1.08	0.39	0.30	9.74	14.44	24.98	0.00	1.03	48.04

3 结论

1) 通过热力学计算得出, Fe_2O_3 相比于 Fe_3O_4 和 FeO 与铁水反应具有显著的热力学优势; 铁水中钒的氧化起始添加量和饱和添加量分别约为 1.5% 和 6.0%; 降低反应温度可以促进铁水中钒的氧化反应自由能降低; 此外, 渣相的计算结果表明渣中的钒主要以 V^{3+} 存在于液态渣中。

2) 降低 Fe_2O_3 的粒度和适当提高反应温度能够促进提钒效果。在反应温度为 1 350 °C 时添加 4.5% 的 0.074 ~ 0.5 mm 粒级 Fe_2O_3 , 经反应 6 min 后铁水中钒含量为 0.015%, 钒氧化率为 95.45%, 钒渣中 V 含量为 12.01%。

3) 在氧化剂中引入 CaO 可显著改善反应动力

学。当 $n(\text{CaO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.75$ 时, 反应平衡时间缩短至 2 min, 终点钒含量为 0.016%, 钒氧化率为 95.12%, 钒渣中 V 含量为 7.15%, P 含量为 1.93%。

4) 钒渣的物相组成受氧化剂中 CaO 含量的影响。随着 CaO 含量增加, 钛铁尖晶石相 (Fe_2TiO_4) 向钙钛矿相 (CaTiO_3) 转变, 铁橄榄石相 (Fe_2SiO_4) 向钙铁橄榄石相 (CaFeSiO_4) 转变, 同时出现硅磷酸钙相 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$) 的衍射峰。

5) 研究提出的固体氧化剂调控技术, 通过优化颗粒尺寸和成分配比, 实现了铁水高效间接氧化提钒。不仅为复合氧化剂体系的设计提供了理论依据, 同时拓宽了铁水提钒的工艺思路, 为构建多工艺协同铁水提钒以及工艺整合奠定了理论基础, 具有重要的理论价值和工业应用前景。

参考文献

- [1] WANG J, YU W, XIANG J, *et al.* Toward high-purity vanadium-based materials: Fundamentals, purifications, and perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 476: 143721.

- [2] IBRAHIM M, DU Q, HOVIG E W, *et al.* Gas-atomized nickel silicide powders alloyed with molybdenum, cobalt, titanium, boron, and vanadium for additive manufacturing[J]. *Metals*, 2023, 13(9): 1591.
- [3] MA D, HAN C, LIU B, *et al.* Vanadium oxide-based electrode materials for advanced supercapacitors: a review[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(12): 10494-10516.
- [4] HAAK M R, INDRARATNE S P. Soil amendments for vanadium remediation: a review of remediation of vanadium in soil through chemical stabilization and bioremediation[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45(7): 4107-4125.
- [5] TAYLOR P R, SHUEY S A, VIDAL E E, *et al.* Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: a review[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2006, 23(2): 80-86.
- [6] PENG H, GUO J, LI B, *et al.* Vanadium properties, toxicity, mineral sources and extraction methods: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(2): 1249-1263.
- [7] QIN J. Recovery of vanadium from vanadium-bearing molten iron in ladles in a pilot plant[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2013, 34(1): 13-17.
(秦洁. 含钒铁水钢包提钒生产实践[J]. *钢铁钒钛*, 2013, 34(1): 13-17.)
- [8] WAN C M, YI B L, ZHONG Z H. Technology of vanadium extraction from low vanadium molten iron[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2010, 32(1): 4-7.
(万朝明, 易邦伦, 钟正华. 低钒铁水提钒炼钢工艺分析[J]. *四川冶金*, 2010, 32(1): 4-7.)
- [9] XIE Y Z. Research on improvement measures of vanadium extraction cooling system in converter of Panzhihua Iron and Steel Group[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2003(4): 12-14.
(谢永中. 攀钢铁水转炉提钒冷却制度改进措施研究[J]. *四川冶金*, 2003(4): 12-14.)
- [10] HUANG X H. Principles of ferrous metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 474-475.
(黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 474-475.)
- [11] DU W T, WANG Y, LIANG X P. System assessment of carbon dioxide used as gas oxidant and coolant in vanadium-extraction converter[J]. *JOM*, 2017, 69(10): 1785-1789.
- [12] CHEN L, XIE B, GE W S, *et al.* Reducing carbon loss during vanadium-extraction process in converter[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2020, 32(7): 654-660.
(陈炼, 谢兵, 戈文荪, 等. 减少转炉提钒过程碳烧损[J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(7): 654-660.)
- [13] KANG Y. Desilicisation and dephosphorisation behaviours of various oxygen sources in hot metal pre-treatment[J]. *Metals*, 2019, 9(2): 251.
- [14] PAN F F. Study on the reaction behavior between CaO-Fe₂O₃ based slag and the hot metal[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
(潘飞飞. CaO-Fe₂O₃ 基渣系与铁水反应行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.)
- [15] CHEN G, LI Z D, MOU X H, *et al.* Research on the conversion temperature of carbon and vanadium during vanadium extraction[J]. *Metallurgy and materials*, 2020, 40(6): 54-55.
(陈刚, 李志丹, 牟小海, 等. 提钒过程中碳钒转换温度研究[J]. *冶金与材料*, 2020, 40(6): 54-55.)
- [16] LI Y D, LI G, ZHANG N Y, *et al.* Metallurgical performance of Ca₃TiFe₂O₈[J]. *Calphad*, 2024, 85: 102671.