

钒渣的氧化

[苏]恩·阿·瓦托林等著
王 长 林 译

冶金工业出版社

钒渣的氧化

〔苏〕恩·阿·瓦托林 等著

王 长 林 译

冶金工业出版社

提 要

本书系根据苏联科学出版社1978年出版的Н.А.Ватолин等著《Окисление ванадиевых шлаков》一书翻译的。

在这本专题学术著作中首次系统地阐明了转炉钒渣（制取五氧化二钒的主要原料）焙烧的一系列问题。

简明地介绍了许多处理含钒原料的专利。本专著对钒渣和人工制备的尖晶石在氧化时的相变，给予了极大的注意。阐述了以下诸因素对氧化速度和氧化完全程度的影响：尖晶石和硅酸盐的化学成分，炉渣结构，碱性添加剂的性质以及钒渣的粒度。

本书供从事含钒综合原料的制取和加工工作的科学工作者及冶金企业的工程技术人员参考。

本书共四章，附有表9个，图98张，参考文献目录229条。

钒渣的氧化

〔苏〕恩·阿·瓦托林 等著

王长林 译

冶金工业出版社出版

（北京灯市口74号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 5 3/8 字数 139 千字

1982年9月第一版 1982年9月第一次印刷

印数00,001~1,150册

统一书号：15062·3860 定价0.71元

前 言

无论是苏联还是其他国家,都很注意钒的应用。黑色冶金工业是钒的主要消费者:全部熔炼的金属中大约有五分之四需要钒。在特殊钢行业中,含钒钢用于生产低温下使用的钢轨、机械,以及北极条件下敷设的钢管^[1];业已确定,钒可大大提高焊缝强度。钒与有色金属的合金,广泛地应用于原子能工程、航空结构和宇航技术方面。钒在化学工业中也有许多用途。在硫酸生产和有机合成中,五氧化二钒是催化剂。玻璃工业和油漆颜料工业同样也用钒。在医药方面钒用于制造药品,农业上用于生产农药和微量元素化肥。

苏联含钒矿石的加工工艺是三十年代初由М.Н.索博列夫(Соболев)提出来的^[2~5]。

索博列夫研究了1851年以来许多处理含钒矿石的试验结果,认为处理钛磁铁矿的最有前途的两种方法是:化学法——加碱烧,随后进行浸出,直接由精矿粉中提取钒;冶金法——钛磁铁矿先在高炉中炼铁,炼取的含钒生铁再用平炉或贝氏麦转炉冶炼。早期制取的贝氏麦转炉钒渣中 V_2O_5 含量为3.7~7.6%;低氧化钙平炉钒渣含有 V_2O_5 6~9%, CaO 小于10%。过去制订并经过试验的整个钒渣提钒流程,包括用不同种类碱性添加剂的焙烧、在水中或酸中的浸出以及五氧化二钒的沉淀等工序。许多国家广泛地制订了各种含钒原料的多样加工处理方案,包括由白云石^[6]、重油焦(灰)^[7~9]、钛渣^[10]以及铝矾土矿^[11]中提取钒的工艺。

对含钒矿石、精矿、烧结矿和钒渣的加工处理也作了大量研究工作。还有很多其他处理方法:高压釜浸出^[12],旋风熔炼和沸腾层法^[13~15]以及硅热法^[16]。

应用最为广泛的方法是,原料先与碱性添加剂,如 $NaCl$ 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 或硅酸钠^[17~23]一起进行焙烧,随后

在水、酸或弱碱溶液中浸出〔24~29〕。作为碱性添加剂，同样也可采用氧化钙〔30~34、12〕、红泥〔35〕、铝氧化物（冰晶石）〔36〕、氧化镁〔7〕和硅酸钠〔37、38〕。

在所提出来的多种工艺方案中，都有同一工序——焙烧。焙烧的目的是将三价钒转变为五价钒并与碱性物质生成可溶性 V_2O_5 化合物。

目前，转炉是生铁脱钒制取钒渣的主要设备。以空气或氧气作为氧化剂。生铁脱钒既可采用顶吹氧气转炉，也可采用底吹空气转炉。吹炼条件对钒渣成分有很大影响。转炉钒渣 V_2O_5 含量的波动范围可达13~18%。

在转炉中以空气或氧气吹炼时，Si、Mn、C●、Ti、V氧化并进入渣中。为提高转炉钒渣含钒量，必须降低生铁的含硅量。

提高氧浓度可改善脱钒条件，但温度必须要低。以氧气代替空气可加速元素的氧化。

近几年来作了在电炉或平炉出钢时往钢包内投钒渣直接合金化的试验工作。通常是将钒渣粉末与硅铁粉的混合物与脱氧剂同时加到钢流中。钒被硅从钒渣里还原到钢液中。这种方法可用于冶炼含钒量小于0.1%的钢种。

我们对如何改善现有含钒生铁冶炼工艺和开发新的方法进行了研究。单渣法新工艺是有价值的，这种方法是含钒生铁直接炼成钢。单渣法可提高生产能力和降低铁耗。对于这种工艺最重要的是要降低生铁的含硅量。试验表明，能得到含 V_2O_5 10~12%的钒渣；如中间扒渣， V_2O_5 含量可达15%〔39〕。单渣法钒渣的特点是含磷量高（0.55~0.70%）和碱度高。这种钒渣的化学处理工艺需要进一步研究。目前采用新的钒渣处理工艺——用氧化钙进行焙烧，用水和弱酸浸出。用石灰作碱性添加剂可避免环境污染。

有人成功地制订出了将含磷铁矿中的钒提取出来的许多种方

● 原文如此。碳氧化后的产物不应认为进入炉渣。——译者

案〔40〕。

钒渣的化学成分和物化特性对钒的提取都有影响。研究如何制取最佳成分的钒渣及其焙烧过程，对制订可强化生产过程和减少钒损的加工工艺具有极大的理论意义和实际意义。

本书综合了作者们和其他科研工作者关于钒渣特性、化学成分以及用碱或不用碱进行氧化焙烧时的转变等诸方面的资料数据。在分析研究大量创造性工作的基础上，报导了苏联和其他国家处理含钒原料的情况。记述了四十年代初，最先冶炼乌拉尔钛磁铁矿所得的几炉钒渣的成分和特性。也研究了目前氧气转炉车间生产的钒渣。

本书列举了多种成分的含钒尖晶石氧化后的结果。研究了铁钒尖晶石、铁锰钒尖晶石以及近似于工业生产条件下的含四氧化三铁和钛的尖晶石氧化时的转变动力学。书中列有各种成分尖晶石氧化时的相变图。探讨了作为尖晶石和钒渣氧化反应催化剂的碱性添加物所起的特殊作用。还论述了在转炉中直接加入苏打制取含碱钒渣的结果。

目 次

前 言

第一章 转炉钒渣的成分和性质	1
一、钒渣成分	1
二、钒渣制取方法对其成分和工艺特性的影响	8
三、钒渣工艺特性与成分的关系	17
第二章 含钒尖晶石的氧化	20
一、主要状态图	20
二、尖晶石及其固溶体的制取和研究方法	27
三、焙烧温度和焙烧时间对尖晶石氧化率和氧化速度的影响	31
四、铁钒尖晶石氧化时的相变	50
五、 R_2O_3 相成分与焙烧时间和焙烧温度的关系	52
六、锰钒尖晶石氧化时的相变	54
七、铁锰钒尖晶石氧化时的相变	58
八、铁铬钒尖晶石氧化时的相变	62
九、复杂成分尖晶石氧化时的相变	65
第三章 转炉钒渣的氧化	77
一、钒渣的差热分析图	82
二、钒渣氧化率与氧化钒含量的关系	86
三、硅酸盐成分对钒渣氧化速度和氧化完全程度的影响	89
四、氧化过程中钒在钒渣诸相中分布的变化	99
五、钒渣的膨胀	105
六、钒渣氧化过程中液相的作用	108
第四章 碱性添加剂对钒渣氧化过程的影响	115
一、 $MeO-V_2O_5-Na_2O$ 系中的非溶性钒化合物 ($MeO-Fe_2O_3$ 、 Cr_2O_3 、 CaO)	115
二、碱性添加剂在尖晶石氧化过程中的作用	128
三、碱性添加剂对钒渣的氧化和水溶性钒化合物制取的影响	141
四、转炉含碱钒渣的制取	151
五、含碱转炉钒渣的研究结果	153
参考文献	156

第一章 转炉钒渣的成分和性质

一、钒渣成分

掌握钛磁铁矿处理工艺时^[3,4], 必须取得钒渣(提钒的主要原料)的化学成分和性质的资料数据。然而当时这些资料还是近似的, 往往不够准确。

钒在钒渣中的分布和存在形式、焙烧温度和焙烧时间的正确选择以及很好地控制焙烧过程的化学反应等, 对改善工艺指标和提高钒的提取率都有很大作用。

对钒渣的首次详尽研究是由Д.С. 别良金(Белянкин)和В.В. 拉宾(Лавин)^[41,42]于四十年代初进行的。他们研究了平炉钒渣^[41], 也研究了转炉钒渣^[42]。

平炉钒渣的化学成分很复杂, 以下九种组分起同样重要的作用: SiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO 。其中某些组分通常是低价氧化物。依岩相组分来分, 有双相组分的钒渣和三相组分的钒渣。不管尖晶石是以粗大规则形状存在, 还是以细小的八面石状小粒存在, 它都是主要的矿相。尖晶石颗粒的中心较暗, 而四周较为明亮。

尖晶石属于立方晶系矿物, 一般形式写作 $\text{Me}'\text{OMe}_2'\text{O}_3$ 或 $\text{Me}'\text{Me}_2'\text{O}_4$ (其中 Me' 代表 $\text{Mg}^\bullet$ 、 $\text{Zn}^\bullet$ 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和其他二价离子; Me' 代表 $\text{Al}^\bullet$ 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 离子)^[44~46]。按所含数量最多的阳离子, 可将尖晶石分为铁尖晶石(磁铁矿)、铝尖晶石、铬尖晶石、钛尖晶石和钒尖晶石等。由于这些尖晶石具有明显的同形性质, 因而形成了大量中间成分的尖晶石。这种同形置换对元素的晶胞尺寸有显著的影响。晶格常数 a_0 与阳离子半径和共价键程度呈直线关系。以 Mn^{2+} 置换 Fe^{2+} 时使磁铁矿的元素晶

● 原文如此。疑是 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 之误。——译者

● 疑是 Al^{3+} 之误。——译者

胞增大，而以 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 置换 Fe^{3+} 时则使之减小^[45](图1)。

铁尖晶石和纯铁体在技术上应用很广泛，对其性质和结构的研究十分完善^[44,45]。钒尖晶石是难熔化合物，在硅酸盐熔体中的溶解度很小^[47]。

工艺矿物学中认为平炉钒渣铬尖晶石的同形化合物组成了 Cr_2O_3 、 V_2O_3 和 Ti_2O_3 的复合氧化物。

全部钒均以三价氧化物形式存在于钒渣之中。因为尖晶石中的二价氧化物与三价氧化物的数量应当相等，所以正像实验已经指出的那样，其中一部分铁以三价氧化物形式存在。很多科研工作者广泛地采用着根据相选分溶解原理^[42]制订出来的分解钒渣的方法。先用不同浓度的盐酸和强碱处理钒渣，使橄榄石溶解，残留下来的是铬尖晶石和辉石。然后再用浓盐酸和氢氟酸处理，使辉石溶解，残留物是铬尖晶石。用这种方法可以将钒渣中的各相成分(%)分析出来^[42]：

	SiO_2	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
双 矿 相 钒 渣										
尖晶石	—	11.23	17.49	20.39	10.88	9.31	20.77	3.23	5.68	1.02
尖晶石内部	—	5.47	20.92	30.88	8.98	4.33	17.39	3.69	7.50	0.86
三 矿 相 钒 渣										
尖晶石 + 辉石	16.80	6.34	12.36	15.48	8.74	—	17.24	8.96	4.49	8.72
尖晶石	—	5.53	19.00	28.50	8.00	—	22.40	10.30	5.50	1.30
辉石	37.58	7.46	4.57	—	9.84	3.37	8.32	7.58	3.36	17.92
贝氏麦转炉钒渣										
尖晶石	—	7.80	21.40	28.00	3.36	—	27.74	7.59	2.74	2.00

尖晶石中心部分比较难熔，化学稳定性也较高，主要成分是 Cr_2O_3 、 V_2O_3 和 MgO ；尖晶石外壳则以 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为多。

平炉钒渣的其他组分是橄榄石。橄榄石属于二价基正硅酸盐类，一般形式写作 Me_2SiO_4 。平炉钒渣中橄榄石的成分不稳定，波动范围很大。用盐酸进行化学处理，橄榄石分解。橄榄石一般不含三价氧化物，因此钒氧化物不进入橄榄石。橄榄石成分中有

四种同形分子●： Fe_2SiO_4 ， Mn_2SiO_4 ， Ca_2SiO_4 。

辉石是钒渣中另一矿相组分。辉石是镁或铁的偏硅酸盐，一般形式写作 MeSiO_3 。基本上是双生化合物或更为复杂的化合物。其结构上的阳离子有时是 $\text{Mg}^\bullet$ 、 Fe^{2+} （此两种离子相互置换）和 Ca^{2+} ，有时是 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 〔48,47〕。

辉石内含有下列分子： CaSiO_3 ， MgSiO_3 ， FeSiO_3 ， MnSiO_3 ， CaV_2SiO_6 ， $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 。

在显微镜下可计算出平炉钒渣主要矿相组分的定量比例关系。

文献〔42〕的作者对含有硅酸盐的平炉钒渣进行焙烧后指出，被分解的只是尖晶石和橄榄石，辉石在焙烧温度下不发生变化，且其中全部钒都进入残渣中去。

以后，文献〔49〕报导，在辉石氧化方面又取得了类似的结果。

改用贝氏麦转炉冶炼含铁生铁以后，显然需要对贝氏麦转炉钒渣进行研究〔42〕。尽管化学成分有很大区别，其矿相组分仍是一样的。钒也存在于尖晶石之中。尖晶石的成分和光学特性也与平炉钒渣尖晶石相近。硅酸盐部分基本上是弱结晶型的硅酸盐和玻璃体。

钒在各矿相组分中的分布如下：

	矿相，%		V_2O_5 ，%	
尖晶石	66.8 ^①	40 ^②	21.4 ^①	19.0 ^②
橄榄石	—	34 ^②	—	—
辉石	—	25 ^②	—	4.5 ^②
玻璃体 + 结晶型玻璃体	21.5 ^①	—	6.0 ^①	—
金属粒	11.7 ^①	1 ^②	0.10 ^①	—

① 贝氏麦转炉钒渣；② 平炉钒渣。

贝氏麦转炉钒渣与平炉钒渣相比，主要区别是前者的尖晶石

● 原文只列出此三种分子，可能漏印 Mg_2SiO_4 。——译者

● 可能是 Mg^{++} 之误。——译者

矿相组分比硅酸盐量大得多；而后者正好相反，硅酸盐量大。贝氏麦转炉钒渣尖晶石中的钒占钒渣总钒量的91%，而平炉钒渣尖晶石含钒量只占总钒量的84%^[50]。

苏联发展了由贝氏麦转炉钒渣提钒的方法，因此研究较宽成分范围内的钒渣的特性，具有实际意义和理论意义。由多种成分的精矿^[46]冶炼出多种成分的生铁，用这些生铁吹炼出试验用钒渣，其成分波动范围较宽： V_2O_5 9.9~18%； SiO_2 12~30.4%； Cr_2O_3 11.6~21.3%。尽管如此，矿相分析表明全部试验钒渣中尖晶石都是唯一的含钒结晶相。尖晶石的成分用选分溶解法取得。硅酸盐相的含钒量不超过1.5%，并且不管炉渣 SiO_2 含量是12%还是30%，其含钒量都是稳定的。很明显硅酸盐相分析有钒，只能解释为尖晶石分离不够完全或化学分析不够精确造成的。

尖晶石量与炉渣 V_2O_5 含量有明显的直线关系(图2)；尖晶石中RO含量与 V_2O_5 含量的关系也是如此^[46]。

对由不同成分的钒渣分离出来的尖晶石进行X射线结构分析可知，尖晶石的晶格周期波动范围是 $a=8.413\sim8.403$ 埃，居

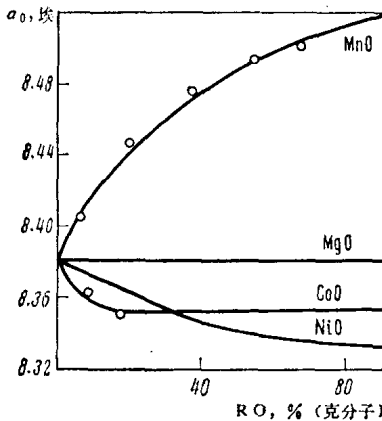


图 1 磁铁矿的晶格与RO含量的关系

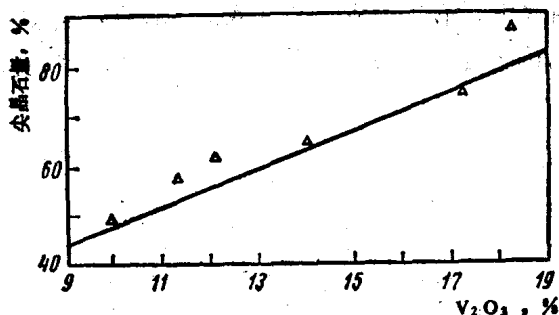


图 2 钒渣中尖晶石数量与 V_2O_5 含量的关系

FeV_2O_4 ($a=8.47$ 埃) 与磁铁矿 ($a=8.38$ 埃) 两种尖晶石晶格周期之间。这表明由于铬和钛的氧化物进入了钒尖晶石, 使其成分变得复杂而多变[50]。

炉渣的含硅粘结相是由橄榄石——含有同形杂质 MnO 、 MgO 和 CaO 的铁橄榄石 Fe_2SiO_4 的矿物相组成的。另外一些硅酸盐组分是磷石英 SiO_2 , 也可能以另一种变态——方英石形式存在。玻璃体是钒渣的第三个硅酸盐组分, 有时其数量还相当大。硅酸盐的特点是, 二价金属氧化物比三价的要多得多, 三价氧化物量不超过1~2%。辉石——偏硅酸盐的数量不大。

将这些钒渣与早先研究过的钒渣[42]进行相组分比较可知, 它们的含钒尖晶石的成分和性质都相同。

将低铬烧结矿炼成含钒生铁再吹炼成钒渣, 与一般钒渣相比较, 由于实际上它并不含铬的氧化物, 因而这些钒渣的含钒量比较高。由低铬钒渣中分离出来的尖晶石的 V_2O_5 含量为44%, 而一般钒渣的尖晶石 V_2O_5 含量只有18%。

吹炼高锰多成分的合金是有意义的工作。研究了以下两种成分的钒渣: Fe 4.7%和11.5%; MnO 76.4%和49.4%; V_2O_5 5.8%和21.2%; SiO_2 12.3%和4.7%[52]。

第一种钒渣氧化锰含量甚高，钒和铁含量较低。这种钒渣由以 MnO 为基并含有 FeO 和 MgO 的固溶体组成，钒存在于尖晶石 MnV_2O_4 相之中。第二种成分的钒渣含钒量高，钒存在于铁锰尖晶石 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{V}_2\text{O}_4$ 相中，其他二价金属氧化物形成以 MnO 为基体的 RO 相。

磷和锰含量高的钒渣，矿相组分相当复杂^[51]。成分范围是： V_2O_5 1.5~7%； FeO 9~27%； P_2O_5 2~20%； SiO_2 8~32%。除含钒尖晶石外，炉渣中还结晶出含 P_2O_5 的铁锰橄榄石 $[4(\text{Fe}, \text{Mn})\text{OP}_2\text{O}_5] \cdot n$ $[2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{OSiO}_2]$ 、含铁蔷薇石 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{OSiO}_2$ 和玻璃体。此种钒渣中的含钒尖晶石的光学特性与以前研究过的钒渣^[42, 46]相似；晶格周期 $a=8.45$ 埃，与钒尖晶石 FeV_2O_4 ($a=8.47$ 埃)一致，但明显高于磁铁矿的晶格常数 ($a=8.38$ 埃)。此钒渣的 V_2O_5 含量与 SiO_2 含量成反比。

由含钒磷铁合金和含磷铁矿制取的高磷和低磷钒渣具有独特性质^[53~55]，其化学成分和矿相组分与上面所提到的所有钒渣都不一样。其主要组分是：钒尖晶石，成分多变的镁、锰和铁的磷酸盐 $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{O}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ，方英石，含钒磷铁颗粒、玻璃体以及钒、铁、锰磷酸盐的分散相。

采用酸中选分溶解法得到的相成分(%)如下：

	V_2O_5	P_2O_5	MnO	FeO	Fe_2O_3	Ti_2O_3	Cr_2O_3	MgO
一 号 渣								
尖晶石	78.3	—	2.9	10.7	1.0	2.8	4.3	—
Fe-Mg-Mn磷酸盐	—	38.9	8.1	45.8	—	—	—	7.2
二 号 渣								
尖晶石	65.2	—	3.0	16.7	6.3	5.0	3.7	—
V-Fe-Mn磷酸盐	23.7	40.5	7.8	7.5	8.8	7.1	1.6	3.0
Fe-Mn-Mg磷酸盐	—	45.2	10.4	36.0	—	—	—	8.4

注：一号钒渣溶解后的残留物是下述成分的磷铁粒子：21.9%P，3.1%V和73.45%Fe；二号钒渣溶解后的残留物是下述成分的磷铁颗粒：22.0%P，2.9%V和74.60%Fe。

尖晶石的特点是钒氧化物含量高，微区X射线图谱分析和X射线结构分析的数据证明尖晶石中存在着成分接近于 V_2O_5 的高钒相。由低铬矿制取的钒渣中也有类似的相^[46]。

冶炼高磷生铁与高硅生铁所得钒渣，在矿相组分(%)方面有如下差别^[54]：

	高硅生铁	低硅生铁	高磷生铁
FeP	无	无	33.0
			8.0
金属铁	8.0	17.0	—
尖晶石	45	35.5	20.0
			20.0
V-Fe-Mn磷酸盐	—	—	25.0
Mg-Mn-Fe磷酸盐	—	—	46.8
			44.2
硅酸盐（铁橄榄	47.0	47.5	0.2
石、玻璃体、磷			2.8
石英）			

这里引用因多涅吉 (Indonesia) 冶金中心马尔达汗 (S. Martahan) 的钒渣资料^[56]以资比较。焙烧以下成分的钒渣： V_2O_5 13.4%； FeO 54.5%； SiO_2 15.9%； MnO 4.1%； TiO_2 3.0%； Cr_2O_3 1.7%，并用光学显微镜、电子显微镜和X射线衍射法分析其组成，存在着结构上与磁铁矿相同的、以 Fe_2O_3 为基的尖晶石相。有两种硅酸盐相：一种是硅酸铁，显然是铁橄榄石；另一种是 SiO_2 含量高的硅酸铁。还有一种含氧化铁和氧化钛的相。

因此，总观各类钒渣的矿相组分可知，所有钒渣中的钒都以三价氧化物形式存在于尖晶石中，其成分与原矿类型和吹炼条件有关。尖晶石结晶颗粒的成分不是均匀一致的，除颗粒外层有铁质外壳外，某些科研工作者还发现在其内部有成分接近于 V_2O_5 的相。电子显微镜分析指出，很多情况下尖晶石中有钒磁铁矿 (FeV_2O_4) 的单一结晶或这种结晶与 Fe_3O_4 的结合体，也有时出现钨尖晶石和钛铁矿^[56]。

二、钒渣制取方法对其成分和工艺特性的影响

强化转炉吹炼含钒生铁过程的方法很多：顶吹和底吹空气，顶吹氧气和旋转转炉法^[58~64]。

采用旋转转炉并直接向熔池吹氧或向炉膛供氧，都能大大强化吹钒过程^[61]。试验工作在苏联科学院乌拉尔分院的一吨旋转转炉上进行。吹炼5~8分钟后 V_2O_5 ①含量达到最高值(12~16%)。温度不超过1400°C时钒氧化反应较激烈，所得钒渣呈半干状态，可自由排出炉外。

旋转转炉钒渣的特点是，二氧化硅、氧化铬和氧化钛含量低，三氧化二铁含量稍高，有时氧化亚铁含量也稍高些^[61]。其中的钒结合在钒尖晶石中，光学特性和化学特性与上述各种钒渣相似，尖晶石的数量占30~36%。

大多数试样中钒尖晶石的外壳是近似于磁铁矿的含铁相。粘结相是橄榄石，依光学测定数据其 MgO 含量可达20~30%。

以低钒贫铁矿为原料炼取含钒生铁，而后用顶吹氧气转炉吹炼出钒渣，这是一种新型提钒原料^[59,58]。

将富铁矿和贫铁矿冶炼成生铁，再用几种方法生产出钒渣，钒渣的化学成分(%)比较如下^[60,61]：

	V_2O_5	SiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	TiO_2	Cr_2O_3
氧气转炉钒渣	14.02	22.5	44.5	5.6	1.2	—	7.0	2.0
空气转炉钒渣	13.51	20.4	34.3	5.5	0.7	1.1	6.4	11.6
试验旋转转炉钒渣	10.22	19.2	58.2	6.66	0.66	5.0	—	4.98
旋转转炉钒渣	14.30	18.1	45.66	6.11	3.8	2.4	—	7.49

Cr_2O_3 含量低、 V_2O_5 和 CaO 含量高，是旋转转炉钒渣的主要特点。降低 Cr_2O_3 含量一般会使钒渣粘度减小，从而导致了分散铁含量的降低。以贫铁矿为原始原料的氧气转炉钒渣与以富铁矿为原始原料的空气转炉钒渣相比，矿相组分上没什么大的区别。

转炉生产中采用连续吹炼几炉出一次钒渣的工艺，可减少钒渣损失，提高钒收得率^[65]。

① 本来钒渣中的钒以 V_2O_3 形式存在，但在生产条件下一律换算成钒渣氧化以后的形式，因此技术文献中钒渣的化学成分均以 V_2O_5 计。

文献[65]的作者对经过一次、二次和三次吹钒周期的钒渣进行研究后指出, 它们的矿相组分和各相的数量都一样。主要矿相组分(体积)是: 含钒尖晶石30~50%, 铁橄榄石40~50%, 很多情况下还有氧化铁10~25%, 方英石和玻璃体2~5%[65]。尖晶石量实际上与脱钒周期无关。第一周期吹炼过程中, 两分钟以后尖晶石量是30~35%(体积), 吹炼终了为45~50%(体积)。第2~3周期吹炼过程中尖晶石颗粒长大。随着钒渣氧化铁含量的降低, 尖晶石颗粒中心部分的氧化铁量与其外壳相比就愈少。

用化学(酸中溶解)法分离钒渣的矿物相, 发现硅酸盐相的含钒量非常高, 尖晶石相的 SiO_2 含量也非常高。很显然, 溶解法不能精确地分离矿相, 因而使二氧化硅混入尖晶石相, 钒又混入硅酸盐中去了。

改变高炉冶炼钛磁铁矿的操作工艺, 可大大降低生铁的含硅量。转炉吹炼含钒生铁时, 成渣元素(Si、Mn、Ti)与钒同时氧化。生铁中成渣元素愈少, 钒渣含钒量愈高。同时提高钒渣 MgO 和 MnO 的含量, 就会改变钒渣各组分之间的比例[66]。

处理高钒生铁, 钒渣 V_2O_5 含量可达23.3%。尖晶石量增加到60~65%, 同时游离 SiO_2 含量也增高, SiO_2 常析出于尖晶石颗粒边界上。 V_2O_5 含量高(28~30%)时, 除一般类型的尖晶石外, 还会出现成分近似于钒酸铁的第二类型尖晶石。实验室条件下可能得到 V_2O_5 含量达36%的钒渣。氧化铁含量对钒渣的相成分和粘度都有重大影响。氧化铁含量提高, 使硅酸盐的体积增大, 尖晶石颗粒上出现成分近似于磁铁矿的外壳[68]。然而, 制取高钒渣尚需研究出较为完善的转炉工艺和化学处理工艺。

单渣法钒渣是另外一种类型的钒渣。通常采用双联法吹炼含钒生铁: 转炉—转炉或转炉—平炉法。第一阶段得到钒渣和半钢。半钢或在转炉中或和平炉中炼成钢。单渣法则是在同一座转炉中将半钢炼成钢。单渣法冶炼含钒生铁, 既可得到钢同时又可得到含 V_2O_5 10~16%(体积)的高碱度钒渣[39]。对单渣法钒渣的矿相组分研究尚少, 因为制取的试验钒渣成分波动太大, 如

CaO波动范围是25~15% (体积), V_2O_5 波动范围是14~9% (体积)。制取钒渣的完整工艺还没制订出来。

研究过两类含CaO的钒渣。第一类试验渣是在转炉出钒渣时向渣流上投石灰制取出来的。在炉渣凝固过程中分阶段不断取样。矿相分析表明, 石灰与钒渣完全熔融。所有试样的含钒尖晶石都是粗大的颗粒, 但其颗粒断面的成分不均匀。硅酸盐组分变化很大, 且因石灰溶解, 使其数量急剧增加, 铁橄榄石变成了铁钙橄榄石。

单渣法钒渣的矿相组分与平炉钒渣相似。主要矿相是纯铁体、硅酸钙、以MgO为基的RO相。吹炼终点将石灰加到转炉中, 炉渣成分非常不均匀, 其中某些部分几乎是没发生任何变化的原转炉钒渣, 而有些部分则含有已经氧化了的尖晶石或已经溶解在石灰熔体中的尖晶石。

如果石灰在吹炼初期加入, 则钒渣比较均匀。单渣法钒渣中钒的原子价不固定, 炉渣未经焙烧进行浸出, 钒的提取率可达50~65% (体积)。因此可以推测, 这种钒渣中的钒有相当大的一部分是高价 V^{4+} 和 V^{5+} 。

由以上分析可知, 三十年代开始采用的钒渣制取工艺不断革新了, 原料条件变化了, 自然钒渣的成分也就改变了。科研工作者们对各生产阶段钒渣的成分和结构都仔细地进行了研究〔69~72〕。转炉钒渣的粘度很高, 吹炼过程中不能进行均质化, 所以是不均匀的。因此, 同一炉钒渣的试样成分和结构往往是不一样的。

下面列举几年来生产的钒渣的显微结构, 同时列举了很多试验钒渣和半工业生产条件下钒渣的显微结构。图3是高硅生铁钒渣的显微结构。它们的特点是, 具有中等尺寸的尖晶石颗粒。硅酸盐组分是橄榄石和一定数量的玻璃体(α 、 β), 方英石常呈片状结晶(β), 粒状的或粘在渣罐四周的钒渣结晶细小(σ)。尖晶石的尺寸和形状有如此大的差别, 使我们有理由假设, 尖晶石的形成过程在转炉中并未完全结束, 在冷却时仍然持续进行。炉渣冷却过程中没有强烈的搅动, 因而使尖晶石颗粒得以长大。