

两步还原钒渣过程中熔渣的黏度与结构特性

孙晓磊, 张灵犀, 陈敏

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。针对当前钒铁生产面临环境污染严重、流程冗长以及能耗较高等一系列问题, 拟利用光伏硅片切割废料和铝灰分别作为预还原和终还原阶段的还原剂, 对钒渣进行两步还原直接制备钒铁合金, 研究了两步还原反应过程中对应渣系的黏度和熔体结构的演变规律。结果表明, 1 873 K 时, 对应预还原过程的 $\text{FeO-V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO}$ 渣系, 随着渣中 FeO 组元含量的减少和 SiO_2 组元含量的增加, 铁铬尖晶石逐渐分解, 影响熔体结构的主要因素由渣中 FeO 含量的变化转变为 SiO_2 含量的变化, 导致结构复杂度由 0.176 增至 2.517, 相应地, 渣系黏度由 0.092 Pa·s 增至 0.476 Pa·s; 对应终还原过程的 $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO-V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO}$ 渣系, 随着渣中 FeO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 V_2O_5 组元含量的减少和 Al_2O_3 组元含量的增加, 锰铬尖晶石逐渐分解, 渣系由固液混合相转变为单一液相, 影响熔体结构的主要因素为渣中 Al_2O_3 含量的变化, 渣系由预还原阶段硅酸盐为主的熔体结构转变为终还原阶段铝硅酸盐为主的熔体结构, 结构复杂度由 0.252 增至 2.248, 相应地, 渣系黏度由 0.091 Pa·s 增至 0.372 Pa·s。

关键词: 冶金工程; 两步还原; 钒渣; 黏度; 熔体结构; 结构复杂度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.006

中图分类号: TF646 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0038-08

引用格式: 孙晓磊, 张灵犀, 陈敏. 两步还原钒渣过程中熔渣的黏度与结构特性[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 38-45.

SUN Xiaolei, ZHANG Lingxi, CHEN Min. Evolution of viscosity and structure property during the two-step reduction of vanadium slags[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 38-45.

钒被誉为“工业味精”, 85% 以钒铁合金的形式添加于钢中, 实现细化晶粒, 提高钢的强度、韧性、耐磨性, 并使这些钢铁产品广泛应用于航空、机械等工业领域^[1]。目前生产钒铁合金的主要流程为: 钒渣钙化焙烧→酸浸→多钒酸盐沉淀→高温煅烧获得 V_2O_5 →电硅热或铝热法还原 V_2O_5 →钒铁合金, 此工艺存在流程冗长和浸出废液污染严重的问题, 不符合绿色冶金的理念^[2]。针对上述问题, 基于选择性还原原理, 研究者们提出舍去生产 V_2O_5 的工艺流程, 通过两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金的新思路, 以缩短目前冶炼钒铁合金的工艺流程和避免因浸出废液导致环境污

染的问题^[3]。两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金分为预还原和终还原。其中, 预还原阶段用适量的金属 Si 还原, 不仅可以实现钒渣中铁的贫化和钒的富集, 还会使钒渣中 P 、 Cr 和 Mn 等杂质^[4] 进入预还原的生铁中; 在此基础上, 进一步用金属 Al 对预还原后的钒渣进行终还原, 冶炼钒铁合金。但作为还原剂的金属 Si 和 Al 的价格高, 易增加钒铁冶炼成本。我国是光伏产业大国, 光伏硅片在切割加工过程中产生大量的废料, 其主要成分是 Si ; 铝灰是电解铝或铸造铝生产过程中产生的熔渣经冷却加工后的产物, 其中含有较多的金属 Al 。若选用光伏硅片切割废料 (SCW) 和铝灰分别作为

收稿日期: 2022-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774073, 52174301)

作者简介: 孙晓磊 (1994-) 男, 硕士研究生, 研究方向为钒渣的综合利用。

通信作者: 陈敏 (1969-) 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为冶金二次资源精细化利用。

预还原和终还原阶段的还原剂，通过两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金，不仅实现了工业废料的资源化利用，还可以通过“以废治废”的方式缩短流程，降低生产成本，促进钒铁合金的绿色化生产。

黏度是冶金熔渣的重要特征之一，其大小直接影响到还原反应的动力学条件及渣-金分离效果，因此，合适的黏度对于提高冶炼效率和金属品质至关重要。众多学者研究了含 FeO 和 V_2O_3 渣系的成分对黏度和熔体结构的影响^[5-7]。而对于两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金过程中，预还原阶段涉及的 FeO- V_2O_3 - Cr_2O_3 -MnO- SiO_2 - TiO_2 -CaO 渣系和终还原阶段涉及的 FeO- V_2O_3 - Cr_2O_3 -MnO- Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 -CaO 渣系的成分范围均与上述研究存在明显差别，所对应的黏度和熔体结构的演变规律尚未见报道。

本文拟通过旋转柱体法测量两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金过程中对应渣系的黏度随渣中成分变化的演变规律，并通过对渣系熔体结构的分析，阐明两步还原钒渣过程中渣系黏度与熔体结构的演变规律及两者之间的内在联系，为确定合理的工艺参数提供理论依据。

1 实验方法

1.1 预熔渣样制备

本研究所用 SCW、铝灰、钒渣成分见表 1。为降低渣系熔点和提高氧化物组元活度，加入 CaO 作为改质剂^[8]。拟用 SCW 作为预还原过程的还原剂、铝灰作为终还原过程的还原剂，根据两步还原钒渣过程设计见表 2。其中，S1~S3 对应预还原贫化铁富集钒过程的渣样，S4~S6 对应终还原冶炼钒铁合金过程的渣样。按照表 2 渣样成分，以分析纯试剂为原料配制实验渣样，将不同原料混匀后压制成块，并在钼坩埚中制备预熔渣，为保证成渣前 $CaCO_3$ 和 FeC_2O_4 充分分解，将样品分别在 973 K 和 1 173 K^[9] 保温 0.5 h，随后升温至 1 873 K 并保温 2 h，随后急冷，待用。在预熔渣样制备过程中，为保证渣中组元价态稳定，经热力学计算，确定炉内通入 0.8 L/min 的 CO_2 -CO 混合气体 ($V(CO_2)/V(CO)=1:4.124$)，使炉中氧分压保持在 10^{-8} Pa。同时，为克服加热系统气密性的影响，在坩埚中加入 20 g 工业纯铁块，以确保渣中铁元素保持为+2 价。

表 1 SCW、铝灰、钒渣的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of SCW, aluminium ash and vanadium slags

名称	Al	Al_2O_3	SiO_2	SiC	Si	FeO	Cr_2O_3	MnO	V_2O_3	TiO_2
SCW	-	-	14.9	25.8	59.3	-	-	-	-	-
铝灰	39.3	48.8	11.9	-	-	-	-	-	-	-
钒渣	-	-	19.4	-	-	41.2	4.9	11.1	14.2	9.2

表 2 实验渣样化学成分/%

Table 2 Chemical composition of test slags

名称	FeO	Cr_2O_3	MnO	V_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Al_2O_3
S1	36	5	11	13	18	9	8	-
S2	25	5	11	14	26	9	10	-
S3	11	5	11	16	37	9	11	-
S4	6	3	7	9	23	6	35	11
S5	-	-	7	9	24	6	37	17
S6	-	-	-	-	25	6	37	32

1.2 黏度测定

利用旋转柱体法对渣样黏度进行测量。在黏度测量前，用已知黏度的蓖麻油标定黏度常数。取 140 g 预熔渣样放入钼坩埚 (内径 45 mm×高 110 mm) 中，将钼坩埚置于黏度炉的恒温区，在整个加热和黏度测量过程中都通入 0.8 L/min 的 CO_2 -CO 混合气体以保持炉管内的氧分压在 10^{-8} Pa，渣样加热到 1 873 K 并保温 2 h 后，将钼转子缓慢浸入熔渣中，并保证钼转子、坩埚中心与黏度仪位于同一轴线上，待黏度测量系统参数稳定后，开始黏度测量，钼转子的转速设置为 200 r/min。降温速率为 2 K/min，按照 10 K 间隔测定不同温度下的黏度。

1.3 评价与表征

利用 X-射线衍射仪 (X'Pert Pro)，Cu-K α 辐射源，管电压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描范围 (2θ) 为 $10\sim 90^\circ$ ，对急冷渣样的物相组成进行分析；利用扫描电子显微镜 (Ultra Plus) 观察急冷渣样的微观形貌，并利用 X-射线能谱仪 (AZtec X-Max 50) 测定不同物相的成分；利用激光共聚焦拉曼光谱仪 (HR800) 检测急冷渣样的结构特性，室温下氩-氟激光器的光源波长为 632.8 nm，发射功率为 2 mw，测量频段为 $50\sim 2\ 000\ cm^{-1}$ ，测量精度为 $1\ cm^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相及微观形貌

在 1 873 K 所取急冷渣样的 XRD 见图 1。由

图 1 可以看出, S1~S3 中存在铁铬尖晶石相, 其衍射峰强度随着渣中 FeO 含量的减小而降低; 在对应终还原初始阶段的 S4, 铁铬尖晶石相消失, 但出现了锰铬尖晶石相, 并于 S5、S6 中消失。由此可以认为, 对于贫铁过程的预还原初渣, 过饱和的 FeO 以铬铁尖晶石形式存在, 随还原反应进行, 渣中 FeO 含量减少, 过饱和的铬铁尖晶石分解, FeO 逐渐溶解于渣中^[10]。在终还原时, 随着渣中 FeO 含量进一步降低, 导致 Cr₂O₃ 与 MnO 结合, 形成锰铬尖晶石。当渣中 MnO 被还原后, 锰铬尖晶石逐渐分解, 最终形成单一液相。

急冷渣样的微观结构见图 2。由图 2 可以看出, S1~S4 中存在尖晶石相和液相, 而渣样 S5、S6 仅为液相, 且随着渣中 FeO 含量的降低, 尖晶石相在数量和尺寸上均呈现逐渐减小的趋势。能谱分析结果表明, S1~S3 中的尖晶石相 A 为 FeCr₂O₄, 而 S4 的尖晶石相 C 为 MnCr₂O₄; V、Ti、Si、Al、Ca 存在于液相 B、D 中, Cr 主要存在于

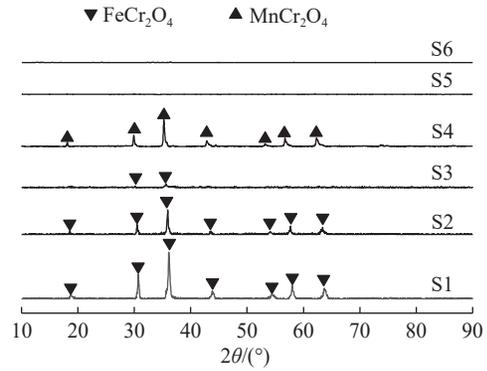


图 1 S1~S6 在 1 873 K 时急冷后的 XRD
Fig.1 XRD of S1~S6 after rapid cooling at 1 873 K

尖晶石相 A、C 中, 而 Fe、Mn 存在于液相和尖晶石相中。以上结果与 XRD 的结果一致, 进一步验证了还原过程中还原体系物相的演变规律。黄兵^[11]通过 Factsage 6.3 计算了 CaO-SiO₂-FeO-Cr₂O₃-MnO-MgO 渣系在 1 573~1 973 K 的物相组成, 也认为含铬渣系中存在尖晶石相, 即渣系为固液混合相, 这与本实验的 XRD 和 SEM 结果相吻合。

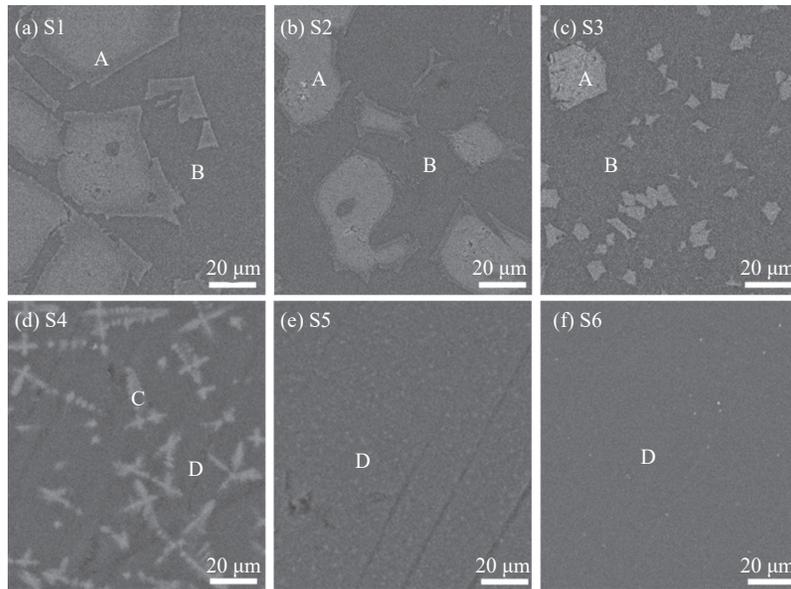


图 2 1 873 K 时急冷渣样的 SEM
Fig.2 SEM of the quenched samples at 1 873 K

2.2 黏度特性

图 3 为实验渣样黏度随温度的变化曲线。随着温度的逐渐增加, 所有渣样的黏度均呈现逐渐降低的趋势。例如, S3 的黏度在 1 743 K 时为 1.508 Pa·s, 1 853 K 时为 0.491 Pa·s, 1 873 K 时为 0.476 Pa·s; S6 的黏度在 1 743 K 时为 0.782 Pa·s, 1 823 K 时为 0.463 Pa·s, 1 873 K 时为 0.372 Pa·s, 预还原过程的反应温度应维持在 1 853 K 以上, 终

还原过程的反应温度应维持在 1 823 K 以上, 使熔渣黏度始终维持在 0.5 Pa·s 以下, 保证良好的还原动力学条件和渣-金分离效果。温度与黏度的关系可以用式 (1) 所示的 Arrhenius 方程^[12]来描述。

$$\ln \eta = \ln A + (E_{\eta}/RT) \quad (1)$$

式中: η 、 A 、 R 、 T 和 E_{η} 分别表示表示熔渣黏度、指前因子、气体常数、绝对温度和黏滞活化

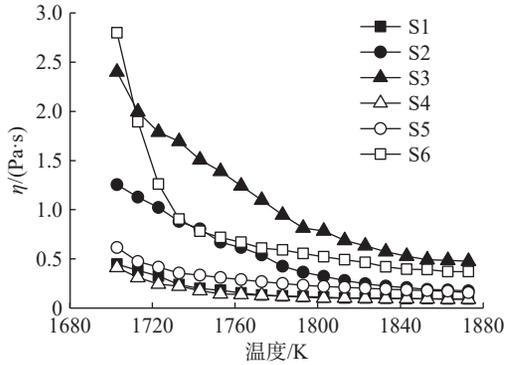


图3 不同渣样黏度随温度的变化曲线

Fig.3 Effect of temperature on the viscosity of different slags

能。温度增加导致黏度降低，主要有以下两方面原因，一是温度升高引起熔渣中离子间的相互作用力降低，发生移动时需要克服的内摩擦力降低，导致熔渣的黏度降低；二是温度升高，导致熔渣中网络修饰子的电离平衡向右移动，能够提供更多的自由氧 O^{2-} 将复杂聚合结构解聚为简单结构，从而降低熔渣黏度^[13]。在同一温度下，S1→S3 和 S4→S6 的黏度均呈现逐渐增大的趋势。例如在 1873 K 时，黏度由 S1 的 0.092 Pa·s 增至 S3 的 0.476 Pa·s，由 S4 的 0.091 Pa·s 增至 S6 的 0.372 Pa·s。考虑到 S1~S4 在 1873 K 时存在固、液两相，本实验所测得黏度实际上是非均相熔渣的黏度值，非均相熔渣的黏度可用式 (2) 所示的 Einstein-Roscoe 方程^[14] 来描述。

$$\eta = \eta_0(1 - af) - n \quad (2)$$

式中： η 表示非均相流体的黏度； η_0 表示不含有固体颗粒时均相流体的黏度； f 为固相的体积分数； a 和 n 均为经验参数。此方程表明非均相熔渣的黏度受均相流体的黏度和固相体积分数的影响。在一定温度下，随着尖晶石相体积分数增加，熔渣的黏度通常会急剧增加。结合本实验急冷渣样的物相组成和微观形貌分析，对于 S1~S3，尖晶石相体积分数逐渐减小，而渣系的黏度却逐渐增大；对于 S4~S6，仅 S4 中存在尖晶石相，但黏度却逐渐增大。因此可以认为，所有渣样的黏度均主要受熔体结构的影响。

2.3 熔体结构演变

S1~S6 急冷渣样的拉曼谱线 Gaussian 分峰拟合结果见图 4。由于渣样成分会影响拉曼特征峰的相对位置，相同的拉曼特征峰在不同的渣样中会发生偏移，根据文献确定各结构单元的拉曼特征

峰见表 3^[12,15-20]。

由前人研究^[16] 可知，铁铬尖晶石有五种拉曼振动模式，分别为 A_{1g} 、 E_g 、 $F_{2g}(1)$ 、 $F_{2g}(2)$ 和 $F_{2g}(3)$ 。S1 在 675 cm^{-1} 处的拉曼特征峰对应 A_{1g} 振动模式，而 S2、S3 在 629 cm^{-1} 、 630 cm^{-1} 处的拉曼特征峰对应 $F_{2g}(3)$ 振动模式，S1 中 A_{1g} 振动模式的特征峰强度高于 S2、S3 中 $F_{2g}(3)$ 振动模式，这与 Vanni 等对铁铬尖晶石拉曼光谱的研究结果一致；S4 在 665 cm^{-1} 处的拉曼特征峰属于锰铬尖晶石 A_{1g} 振动模式^[17]。随着渣中 FeO 质量分数的降低，尖晶石结构单元的特征峰相对面积逐渐降低并在 S5~S6 中消失，这与 2.1 中渣样微观形貌观察结果一致。

根据钒-氧化学键中氧配位数的不同，熔渣中钒-氧结构被分为三种类型：端点氧形成的 V-O₁ 结构，其拉曼特征峰位于 992 cm^{-1} ；二配位氧形成的 V-O₂-V 链状结构，其特征峰位于 524 cm^{-1} ；三配位氧形成的 V-O₃-V 链状结构，其特征峰位于 $690 \sim 710 \text{ cm}^{-1}$ 。从图 4 和表 3 可以得出，本实验渣系中钒是以 V-O₃-V 链状结构存在，虽然链状结构能够增加熔渣的聚合度，但与 V^{3+} 相比， O^{2-} 更容易与 Al^{3+} 、 Si^{4+} 结合，形成复杂的四面体结构^[18]。对于 S1~S3， V_2O_3 的含量由 S1 中的 13% 增加至 S3 中的 16%，仅增加 3%，而 SiO_2 的含量增加了 19%，由图 4(a)~(c) 可得，V-O₃-V 特征峰相对面积变化不明显；而对于渣样 S4~S5， V_2O_3 的含量未发生变化，由图 4(d)~(e) 可得，V-O₃-V 特征峰相对面积仅变化了 1.35%。因此， V_2O_3 对实验渣系熔体结构和黏度的影响均不明显。

拉曼光谱 $850 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 的高频区对应硅酸盐结构的中 Si-O 的对称伸缩振动， $850 \sim 880$ 、 $900 \sim 930$ 、 $950 \sim 1000$ 、 $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应 Q^0 ($[SiO_4]^{4-}$ 单体)、 Q^1 ($[Si_2O_7]^{6-}$ 多面体)、 Q^2 ($[SiO_3]^{2-}$ 链状) 和 Q^3 (层状 $[Si_2O_5]^{2-}$) 结构^[19-20]，0、1、2、3 分别对应不同硅酸盐结构中桥氧键数量。 Q^2 、 Q^3 、Si-O-Si 是复杂硅酸盐结构，而 Q^0 、 Q^1 是简单硅酸盐结构。在含铝熔渣结构中，Al-O-Si 和 Al-O-Al 是复杂结构，而 Al-O 是简单结构。熔渣结构中存在着简单结构和复杂结构的平衡^[20]，因此常用复杂结构与简单结构的比值来反应熔渣结构复杂度 (Structural Complexity, SC)，见式 (3)：

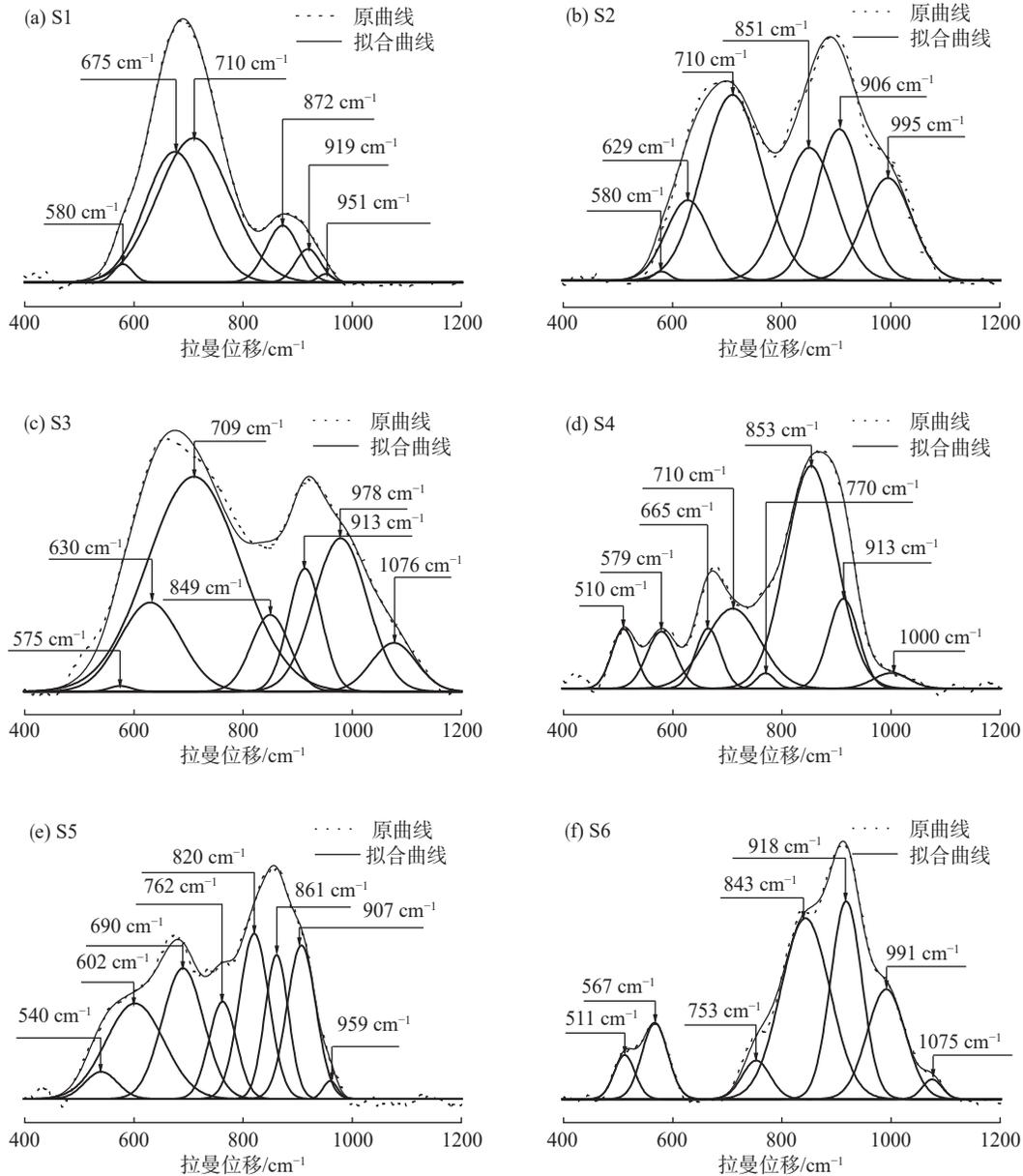


图 4 急冷渣样的拉曼光谱 Gaussian 分峰拟合曲线

Fig.4 Deconvoluted of Raman spectra by Gaussian fitting of the quenched samples

$$SC = \frac{X_{(Q^2+Q^3+Si-O-Si)} + X_{(Al-O-Al)} + X_{(Al-O-Si)}}{X_{(Q^0+Q^1)} + X_{(Al-O^{\cdot-})}} \quad (3)$$

式中： X_i 代表 i 结构特征峰相对面积。SC 值越大，熔渣结构越复杂，聚合度越大，黏度越大。通过图 4 中 S1~S6 的拉曼光谱 Gaussian 分峰拟合曲线，分别计算出渣系中复杂硅酸盐结构、简单硅酸盐结构、Al-O-Al、Al-O \cdot 、Al-O-Si 特征峰相对面积，见表 4。

由表 4 可知，对于 S1~S2，(Q⁰+Q¹) 特征峰相对面积由 S1 的 85.06% 降至 S2 的 73.30%，(Si-O-Si+Q²+Q³) 特征峰相对面积由 S1 的 14.94% 增加

至 S2 的 26.70%，结构复杂度增大，但却没有更复杂的 Q³ 结构形成。这主要是由于 FeO 在高温熔渣中存在着电离平衡 (FeO→Fe²⁺+O²⁻)，渣中 FeO 组元含量降低引起自由氧 O²⁻ 含量降低，并导致简单硅酸盐结构向复杂硅酸盐结构转变，即在此阶段 FeO 含量的变化是影响渣系结构的主要因素。对于渣样 S2~S3，(Q⁰+Q¹) 特征峰相对面积由 S2 的 73.30% 降至 S3 的 28.43%、Q² 特征峰相对面积由 S2 的 25.93% 增至 S3 的 55.81%、Q³ 特征峰相对面积由 S2 的 0% 增至 S3 的 14.93%，即在此阶段，随着渣中 SiO₂ 组元含量进一步增加，Q² 和

表 3 渣样各结构单元拉曼特征峰位置
Table 3 Raman characteristic peak position of each structural unit of test slags

名称	S1	S2	S3	S4	S5	S6	结构单元
拉曼位移(cm^{-1})	-	-	-	510	540	511	Al-O-Al 弯曲振动 ^[12]
	580	580	575	579	602	567	Si-O-Si 弯曲振动 ^[15]
	-	629	630	-	-	-	FeCr_2O_4 中 $F_{2g}(3)$ 振动 ^[16]
	-	-	-	665	-	-	MnCr_2O_4 中 A_{1g} 振动 ^[17]
	675	-	-	-	-	-	FeCr_2O_4 中 A_{1g} 振动 ^[17]
	710	710	709	710	690	-	V-O ₃ -V 弯曲振动 ^[18]
	-	-	-	770	762	753	Al-O 对称伸缩振动 ^[19]
	-	-	-	-	820	843	Al-O-Si 伸缩振动 ^[20]
	872	851	849	853	861	-	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中 Si-O 对称伸缩振动 ^[19-20]
	919	906	913	913	907	918	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 中 Si-O 对称伸缩振动 ^[19-20]
	951	995	978	1 000	959	991	$[\text{SiO}_3]^{2-}$ 中 Si-O 对称伸缩振动 ^[19-20]
	-	-	1 076	-	-	1 075	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{3-}$ 中 Si-O 对称伸缩振动 ^[19-20]

表 4 渣中复杂结构和简单结构特征峰相对面积 /%
Table 4 Relative areas of characteristic peaks of complex structure and simple structure in test slag system

名称	Si-O-Si+Q ² +Q ³	Q ⁰ +Q ¹	Al-O-Si	Al-O-Al	Al-O'	SC
S1	14.94	85.06	-	-	-	0.176
S2	26.70	73.30	-	-	-	0.364
S3	71.57	28.43	-	-	-	2.517
S4	12.30	78.29	0	7.85	1.56	0.252
S5	26.33	35.42	22.21	4.01	12.03	1.108
S6	27.71	26.22	37.60	3.90	4.57	2.248

Q³ 特征峰相对面积均显著增加，并导致结构复杂度增大，黏度增大，故此可以认为，此时影响渣系熔体结构的主要因素为 SiO₂ 含量的变化。而对于渣样 S4~S6，随着渣中 Al₂O₃ 组元含量逐渐增加，(Si-O-Si+Q²+Q³) 特征峰相对面积由 S4 的 12.30% 增至 S5 的 26.33%，S6 的 (Si-O-Si+Q²+Q³) 特征峰相对面积为 27.71%，复杂硅酸盐结构特征峰相对面积变化不大，而简单硅酸盐结构 (Q⁰+Q¹) 特征峰相对面积由 S4 的 78.29% 降低至 S6 的 26.22%；Al-O-Al 特征峰相对面积由 S4 的 7.85% 降低至 S6 的 3.90%，而 Al-O-Si 特征峰相对面积由 S4 的 0% 增至 S6 的 37.60%，Al-O-Si 特征峰相对面积显著增加，表明铝酸盐结构倾向与硅酸盐结构相互连接，形成复杂的铝硅酸盐结构，导致渣系结构复杂度增大，由此可以认为，影响终还原阶段渣系熔体结构的主要因素为 Al₂O₃ 含量的变化。

熔渣结构复杂度由 S1 的 0.175 增至 S3 的

2.517，由 S4 的 0.175 增至 S6 的 2.517，这与渣样黏度的变化规律是一致的。S5 的结构复杂度为 1.108，较 S2 的 0.364 大，但黏度却低于 S2，这主要是由于 Al-O 键的键能小于 Si-O 键，尽管结构复杂度较大，但复杂结构的聚合强度减弱，造成 S5 黏度低于 S2。

3 结 论

(1) 对应预还原过程中的 FeO-V₂O₃-Cr₂O₃-MnO-SiO₂-TiO₂-CaO 渣系，当渣中 FeO 含量由 36% 降至 11%，SiO₂ 含量由 18% 增加至 37% 时，影响熔体结构的主要因素由渣中 FeO 含量的变化转变为 SiO₂ 含量的变化，导致结构复杂度由 0.176 增至 2.517，相应地，1 873 K 时，渣系黏度由 0.092 Pa·s 增至 0.476 Pa·s。

(2) 对应终还原过程中的 FeO-V₂O₃-Cr₂O₃-MnO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-CaO 渣系，当渣中 FeO、Cr₂O₃、MnO、V₂O₃ 含量逐渐降低至 0%，Al₂O₃ 含量由 11% 增加至 32% 时，结构复杂度由 0.252 增至 2.248，影响熔体结构的主要因素为渣中 Al₂O₃ 含量的变化；相应地，1 873 K 时，渣系黏度由 0.091 Pa·s 增至 0.372 Pa·s。

(3) 为使两步还原钒渣直接冶炼钒铁合金过程中渣系具有良好的反应动力学条件，同时保证渣-金分离顺利进行，预还原过程的反应温度应维持在 1 853 K 以上；终还原过程的反应温度应维持在 1 823 K 以上。

参考文献:

- [1] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 8-13.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 8-13.
- [2] 吴浩, 潘鹏, 范鹤林, 等. 钒渣提钒研究现状及发展趋势[J]. 江西冶金, 2020, 40(4): 19-27.
- WU G, PAN P, FAN H L, et al. A review on the research status and development trend of vanadium extraction from vanadium slag[J]. Jiangxi Metallurgy, 2020, 40(4): 19-27.
- [3] 白凤仁, 刘福泉. 用钒渣直接冶炼钒铁的新工艺探讨[J]. 铁合金, 1995(1):30-33.
- BAI F R, LIU F Q. Discussion on new process of producing FeV using vanadium slag directly[J]. Ferro-Alloys, 1995(1):30-33.
- [4] 赵昌明, 李博洋, 蔡永红, 等. 碳热还原含钒钢渣磷与钒的分离研究[J]. 矿产综合利用, 2018(6):106-110.
- ZHAO C M, LI B Y, CAI Y H, et al. Study on separation of vanadium slag, phosphorus and vanadium by carbon thermal reduction[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(6):106-110.
- [5] 周振宇, 唐萍, 侯自兵, 等. $\omega(\text{SiO}_2)/\omega(\text{V}_2\text{O}_3)$ 对含钒炉渣熔化温度及黏度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(5):446-451.
- ZHOU Z Y, TANG P, HOU Z B, et al. Effect of $\omega(\text{SiO}_2)/\omega(\text{V}_2\text{O}_3)$ on melting and viscosity properties of vanadium slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(5):446-451.
- [6] Liu S, Wang L, Chou K C, et al. Viscosity measurement of FeO-SiO₂-V₂O₅-TiO₂ slags in the temperature range of 1644-1791 K and modelling by using ion-oxygen parameter[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2017, 45(3):641-647.
- [7] 曾晓兰. 钒渣物化性质与相图研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- ZENG X L. Research on physicochemical properties and phase diagram of vanadium slag [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [8] 宋文臣. 熔融态钒渣直接氧化提钒新工艺的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- SONG W C. Basic research on the novel process of vanadium extraction from molten vanadium slag by direct oxidation method[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [9] 曾小平, 吴冰, 江山, 等. 碳酸钙在高温条件下的变化过程分析[J]. 广东化工, 2010, 37(5):70-72.
- ZENG X P, WU B, JIANG S, et al. The analysis for the calcium carbonate at high temperatures[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(5):70-72.
- [10] 叶明峰, 吴光亮. 铬铁矿固态还原研究进展[J]. 矿产综合利用, 2018(6):13-18.
- YE M F, WU G L. Research progress of solid-state reduction of chromite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(6):13-18.
- [11] 黄兵. CaO-SiO₂-FeO-Cr₂O₃-MgO-MnO 渣系粘度模型及熔渣结构的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- HUANG B. Study on viscosity model and structure of CaO-SiO₂-FeO-Cr₂O₃-MgO-MnO slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [12] Li Q H, Yang S, Zhang Y, et al. Effects of MgO, Na₂O, and B₂O₃ on the viscosity and structure of Cr₂O₃-bearing CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags[J]. ISIJ International, 2017, 57(4):689-696.
- [13] 刘小杰, 兰臣臣, 朱二涛, 等. 几种添加剂对煤灰渣流动性影响研究[J]. 矿产综合利用, 2018(5):33-37.
- LIU X J, LAN C C, ZHU E T, et al. Investigation on effect of several additives on the fluidity of slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(5):33-37.
- [14] Xu J F, Su L J, Chen D, et al. Experimental investigation on viscosity of CaO-MgO(-Al₂O₃)-SiO₂ slags and solid-liquid mixtures[J]. Journal of Iron and Steel Research(International), 2015, 22(12):1091-1097.
- [15] Mcmillan P F, Poe B T, Gillet P H, et al. A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(17):3653-3664.
- [16] Ippolito V, Andreozzi G B, Bersani D, et al. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 46(12):1255-1264.
- [17] Dutta B, Pal D. Absorption and Raman spectroscopy: ferrimagnet spinel MnCr₂O₄[C]//DAE SolidState Physics Symposium 2018.2019.
- [18] Whittaker L, Velazquez J M, Banerjee S. A VO-seeded approach for the growth of star-shaped VO₂ and V₂O₅ nanocrystals: facile synthesis, structural characterization, and elucidation of electronic structure[J]. CrystEngComm, 2011, 13(17):5328-5336.
- [19] 严照照, 张淑会, 董晓旭, 等. 高炉渣的化学成分对其微

观结构影响的研究现状[J]. 矿产综合利用, 2019(1):22-27.
YAN Z Z, ZHANG S H, DONG X X, et al. Research status of the influence of blast furnace slag chemical composition on its microstructure[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):22-27.

[20] 严志明. 铝硅酸盐基高炉渣结构和性能基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
YAN Z M. Fundamental research on the structure and physicochemical properties of aluminosilicatebased blast furnace slag[D]. Chongqing : Chongqing University, 2019.

Evolution of Viscosity and Structure Property during the Two-step Reduction of Vanadium Slags

SUN Xiaolei, ZHANG Lingxi, CHEN Min

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. At present, the cumbersome product routing of FeV alloy causes high energy consumption and hazardous leaching liquor waste. Therefore, a two-step direct reduction to produce FeV alloy from vanadium slags using photovoltaic silicon wafer cutting waste and aluminum ash as reductant, was investigated to solve the above problems. In the present work, the evolution of viscosity and the melt structure during the two-step reduction process of vanadium slags was investigated. The results showed that at 1 873 K, FeO-V₂O₃-Cr₂O₃-MnO-SiO₂-TiO₂-CaO slag system corresponding to the prereduction process, with the decrease of FeO content and the increase of SiO₂ content in the slags, the size of FeCr₂O₄ spinel decreased gradually. The transition of the main influencing factor of the melt structure from FeO to SiO₂ resulted in the increase of structure complexity, the structural complexity of the slag system increased from 0.176 to 2.517, the viscosity of the slag system increased from 0.092 Pa·s to 0.476 Pa·s. FeO-Cr₂O₃-MnO-V₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-CaO slag system corresponding to the final reduction process, with the decrease of FeO, Cr₂O₃, MnO, V₂O₃ content and the increase of Al₂O₃ content in the slag, the size of MnCr₂O₄ spinel decreased gradually and the slag system comprised from a solid-liquid mixture to liquid, the transition of the main influencing factor from SiO₂ to Al₂O₃ resulted in the transformation of the main structure of the slag system from silicate to aluminosilicate, the structural complexity of the slag system increased from 0.252 to 2.248, and the viscosity of the slag system increased from 0.091 Pa·s to 0.372 Pa·s.

Keywords: Metallurgical engineering; Two-step reduction; Vanadium slags; Viscosity; Melt structure; Structural complexity