

生物质还原提钒废渣回收 有价金属的试验研究

高阳¹, 谢华清^{1,2*}, 周密^{1,3}, 郭锐¹, 秦梦鑫¹, 王征宇¹, 代兵³

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学低碳钢铁前沿技术研究院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室 (安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002)

摘要:为解决提钒废渣堆积造成的土地资源浪费、污染环境等问题,以两种提钒废渣为研究对象,采用生物质作为还原剂进行高温还原试验,对还原产物进行组分分析、物相分析等,探究吸氧比、时间、温度对还原过程、产物金属化率的影响。结果表明,水浸提钒废渣在吸氧比为4、还原温度为1450℃、还原时间为2h的条件下,铁金属化率可达到58.67%;沉钒废渣在吸氧比为1.75、还原温度为1550℃、还原时间为4h的条件下,铬金属化率可达到99.19%。将两种提钒废渣混合,进行了生物质高温还原制备铬铁合金的初步试验验证,对在吸氧比4、还原时间3h、反应温度1550℃条件下所得的还原产物进行熔分,合金中铬含量为61.51%,铁含量为31.05%,元素含量满足FeCr65C4.0牌号合金的国家标准要求。

关键词:水浸提钒废渣; 沉钒废渣; 生物质; 还原; 铬铁合金

中图分类号: X757, TG144

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0089-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.014

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental research on the recycling of valuable metal elements with the extracted-vanadium residues reduced by biomass

Gao Yang¹, Xie Huaqing^{1,2*}, Zhou Mi^{1,3}, Guo Rui¹, Qin Mengxin¹, Wang Zhengyu¹, Dai Bing³

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Institute for Frontier Technologies of Low-carbon Steelmaking, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education (Anhui University of Technology), Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: In order to solve the problems of land resources waste and environmental pollution caused by accumulation of vanadium extraction tailings, two kinds of vanadium extraction tailings were studied in this paper. Biomass was used as reducing agent for high temperature reduction experiment, and the component analysis and phase analysis of reduction products were carried out to explore the influences of oxygen absorption ratio, time and temperature on metallization rate of reduction products. The results show that the iron metallization rate can reach 58.67% when the oxygen absorption ratio is 4, the reduction temperature is 1450℃ and the reduction time is 2 h. The chromium metallization rate of vanadium-precipitated waste slag can reach 99.19% when the oxygen absorption ratio is 1.75, the reduction

收稿日期: 2023-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074081); 中央高校基本科研业务费 (N2225043); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放课题 (JKF19-06)。

作者简介: 高阳, 2000年出生, 女, 辽宁铁岭人, 硕士研究生, 主要从事固废资源化利用, E-mail: 2712942966@qq.com;

*通讯作者: 谢华清, 1987年出生, 男, 副教授, E-mail: xiehq@mail.neu.edu.cn。

temperature is 1 550 °C and the reduction time is 4 h. Two kinds of vanadium extracting tailings were mixed to prepare ferrochromium alloy by high temperature reduction of biomass. The preliminary experiment proved that the reduction product was melted under the condition of oxygen absorption ratio of 4, reduction time of 3 hours and reaction temperature of 1 550 °C. The content of chromium in the alloy was 61.51%, the content of iron was 31.05%, and the content of elements met the national standard requirements of FeCr65C4.0 alloy.

Key words: water leaching residues after vanadium extraction, vanadium-precipitated residues, biomass, reduction, ferrochromium alloy

0 引言

钒钛磁铁矿是一种重要的战略矿产资源,其冶炼过程中产生富含钒、铬、铁的冶炼废渣^[1]。全球 50%~60% 的钒都是通过钒钛磁铁矿经过高炉炼铁-转炉炼钢吹钒,钠化焙烧-水浸提钒工艺处理得到的^[2-3]。提钒后剩余的含铬、铁的废渣称提钒废渣,具有回收利用的价值。我国目前提钒废渣的年产量近 100 万 t,但提钒废渣中大量的金属铬、铁元素被包裹在其有价化合物中,给回收利用带来了一定的困难,造成了铬、铁资源的严重浪费^[4]。此外提钒废渣中含有的可溶性 Cr^{6+} 、 V^{5+} 等对人体健康、自然环境造成了安全隐患和潜在危害^[5]。因此对提钒废渣中金属铬、铁资源的回收利用研究具有重要的工业应用价值和现实意义。碳热还原是回收利用提钒废渣的一种有效方式,杨慧芬等^[6]将提钒废渣经过煤基直接还原回收其中的金属铁;吴恩辉等^[7]采用 50 kVA 电弧炉对提钒废渣含碳球团进行熔融还原,考察配碳量对铁、钒、铬回收率的影响。但煤属于不可再生化石能源,过度开采会导致能源危机。其还原产生的二氧化碳不利于减碳目标,因而不宜选择煤做还原剂。

而生物质作为一种可再生能源,具有资源丰富、可回收利用、产生的含硫物质少、清洁环保等优点。常见的生物质包括花草植被、农林废弃物、生活垃圾、禽畜粪便、城市垃圾和其它废弃材料等^[8]。生物质由主要含有 C、H、O 元素的纤维素、半纤维素和木质素等构成,其在高温时分解产生 CO 、 CH_4 、 H_2 、液态焦油和固态生物炭等还原性物质,其理化性质与煤相似,可作为还原剂用于还原工业废渣^[9]。

因此,笔者选用生物质还原提钒废渣,将水浸提钒废渣、沉钒废渣分别与花生壳按照一定的比例混合进行还原,并考察吸氧比、温度、时间对生物质还原水浸提钒废渣、沉钒废渣还原试验的影响,并确定最优条件。

1 试验原料与流程

1.1 试验原料

研究用水浸提钒废渣、沉钒废渣均来源于河北承德某企业,其主要化学成分见表 1、2。水浸提钒废渣呈黑色细粉末状,其中 Fe_2O_3 占比 49.37%,含有丰富的 Fe^{3+} ;沉钒废渣呈黑绿色颗粒状,其中 Cr_2O_3 占比 67.46%,大量的铬可以被还原进行回收利用。所用生物质为花生壳,元素分析见表 3。

表 1 水浸提钒废渣主要化学成分

Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	Cr_2O_3	CrO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
49.37	14.93	12.17	8.32	7.58	0.60	3.55	1.65	1.09	0.73

表 2 沉钒废渣主要化学成分

Cr_2O_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	SiO_2	V_2O_5	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	Fe_2O_3	CrO_3
67.46	17.49	9.57	1.78	1.19	1.02	0.12	0.09	0.05	1.22

表 3 花生壳元素分析

C	H	O	N	S	总计
47.22	5.66	46.11	0.93	0.08	100

1.2 试验流程

试验主要包括水浸提钒废渣还原试验和沉钒废渣还原试验。为了更准确地反映生物质还原提钒废渣所需的量,引入吸氧比的概念。

吸氧比: 吸氧比定义如式 (1)(式中含量均指摩尔量) 所示,指还原剂中的碳原子、氢原子除去自身的氧原子的摩尔量后所能结合渣中氧原子的摩尔量与渣中氧原子的摩尔量的比值。

$$\text{吸氧比}(X_{\text{AOR}}) = \frac{M_{\text{C}} + \frac{1}{2}M_{\text{H}} - M_0}{MO_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + MO_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + MO_{\text{CrO}_3}} \quad (1)$$

为了保证还原反应的充分进行,将水浸提钒废渣、焙烧后的沉钒废渣和生物质(花生壳)进行充分破碎细磨,再根据吸氧比将生物质和所要进行试验的废渣按照比例充分混合均匀,在 383 K 温度下于鼓风干燥箱中干燥 2 h,之后称取 6 g 样品压制成椭圆球状样品。将制备好的球团先放入刚玉坩埚中,再将刚玉坩埚放入石墨坩埚中,待炉内温度达到预设值时,迅速将盛有球团的石墨坩埚放入炉内,进行还原试验。通过设定不同的时间探索还原时间对生物质还原提钒废渣的影响。试验结束后,将球团取出冷却,磨细后进行分析,选用国标法(GB/T 38812.2-2020、GB/T24231-2009)测定还原产物中铁和铬的金属化率。

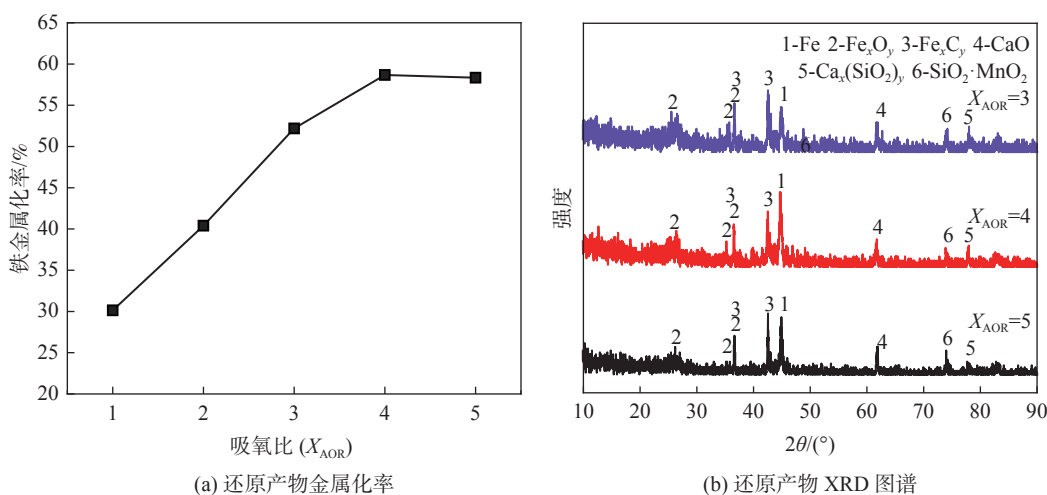


图1 吸氧比对生物质还原水浸提钒废渣的影响

Fig. 1 Effect of X_{AOR} on the reduction of water leaching residues after vanadium extraction

吸氧比为 3、4、5 时反应后的球团 X 射线衍射图像如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知,当 X_{AOR} 为 3 时,还原产物的主要物相为高价铁氧化物相(Fe_xO_y)、铁碳化物相(Fe_xC_y 、主要是 Fe_3C)、金属铁(Fe)、氧化钙(CaO)、硅锰氧化物复合相($\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$)、硅酸钙相等。高价铁氧化物是因为 Fe_2O_3 还原不充分所生成,铁碳化物是因为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 刚开始易与 C 结合生成铁和碳的复合物。硅酸钙相为废渣中原有的 SiO_2 与 CaO 反应生成。随着生物质含量的增加,还原反应进行得更加彻底,水浸渣中的 Fe_xC_y 和 Fe_xO_y 被还原得更加充分,衍射峰减弱,金属铁衍射峰增强,在 X_{AOR} 为 4 时金属铁

2 生物质还原水浸提钒废渣的试验研究

2.1 吸氧比对还原反应的影响

生物质还原水浸提钒废渣的还原产物铁金属化率随吸氧比变化如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知,随着吸氧比的增加,铁金属化率先增大后减小。这是由于吸氧比较小时,生物质热解产生的还原碳和氢气较少,水浸渣中还有较多的铁氧化物未被还原,随着吸氧比的增大,还原反应进行得更彻底,水浸渣中的 Fe_xC_y 和 Fe_xO_y 被还原得更加充分,在 X_{AOR} 为 4 时铁的金属化率达到最高值 58.67%。当 X_{AOR} 增大到 5 时,铁的金属化率略微有些降低,这是因为吸氧比过高,过多的积碳和灰分量不利于还原反应的进行。

的衍射峰达到最高值。当 X_{AOR} 为 5 时,还原产物的物相未发生改变,金属铁的衍射峰强度略微有些减弱,因此可知,4 为最佳吸氧比。

2.2 还原时间对还原反应的影响

生物质还原水浸提钒废渣的还原产物铁金属化率随时间变化如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可知,随着还原时间的延长,铁金属化率先增加后降低。当还原时间从 1 h 延长到 2 h 时,金属化率升高到最大值 58.67%,继续延长还原时间,铁金属化率开始降低。这是由于随着还原时间的增加铁与碳和铬的紧密程度加强,还原后的金属铁二次氧化,使金属化率随着时间的延长开始大幅度降低。

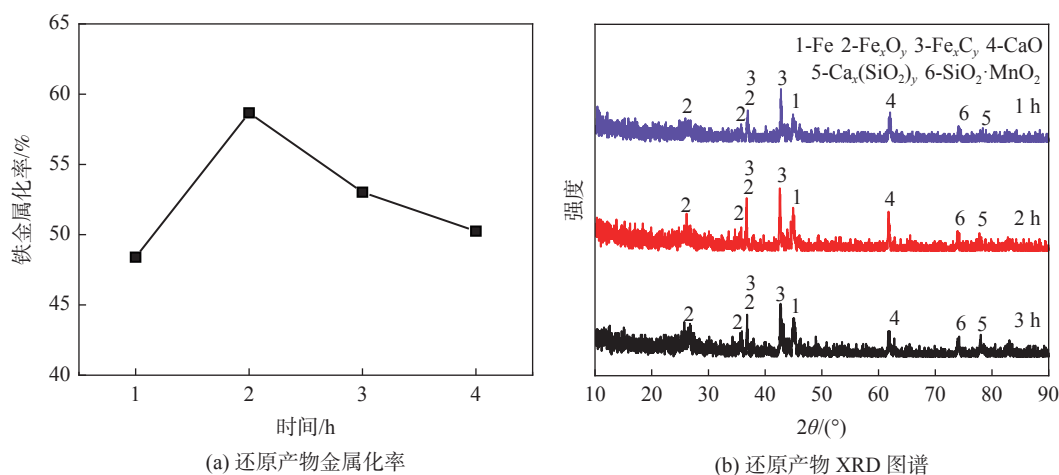


图 2 还原时间对生物质还原水浸提钒废渣的影响

Fig. 2 Effect of reduction time on the reduction of water leaching residues after vanadium extraction with biomass

在不同时间下球团还原产物的 X 射线衍射分析结果如图 2(b) 所示。由图 2(b) 可知, 随着还原时间的增加, 使得还原反应进行得更加彻底, Fe_xC_y 和 Fe_xO_y 被还原得更加充分, 衍射峰减弱, 金属铁衍射峰增强, 在还原时间为 2 h 时, 金属铁的衍射峰达到最高值。当还原时间超过两个小时, 再延长还原时间, 金属铁、铬铁合金的衍射峰开始减弱, 这是因为时间过长, 球团中的 C、CO、 CH_4 、 H_2 等还原性物质消耗完后, 部分金属铁被二次氧化, 因此 2 h 为最佳还原时间。

2.3 还原温度对还原反应的影响

生物质还原水浸提钒废渣的还原产物铁金属化率随温度变化如图 3(a) 所示。由图 3(a) 可知, 随着还原温度的升高, 铁金属率上升再下降。这是由于铁氧化物的还原反应为吸热反应, 升高温度有利于还原反应的进行, 此外, 随着温度的升高, 生物质

热解产生的还原性物质也有助于还原反应的进行。当温度升高到 1 450 $^\circ\text{C}$ 时, 金属化率升高到 58.67%。继续升高温度超过 1 450 $^\circ\text{C}$ 之后, 铁金属化率下降, 这是由于铁与铬合金化程度加强, 而铬铁合金相中的铁无法作为金属铁被检测出来, 同时还原生成的金属铁被二次氧化, 所以造成金属化率的降低。

在不同温度下球团还原产物的 X 射线衍射分析结果如图 3(b) 所示。由图 3(b) 可知, 随着还原温度的增加, 还原反应进行得更彻底, Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 被还原得更加充分, 衍射峰减弱, 金属铁衍射峰增强。当还原温度达到 1 450 $^\circ\text{C}$ 时, 铁的衍射峰明显增强, 当超过 1 450 $^\circ\text{C}$ 之后, 铁的衍射峰明显减弱, 这是因为温度越高, 还原反应进行的越快, 球团中的 C、CO、 H_2 、 CH_4 等还原性物质被加速消耗, 部分被还原的金属铁二次氧化, 因此 1 450 $^\circ\text{C}$ 为最佳还原温度。

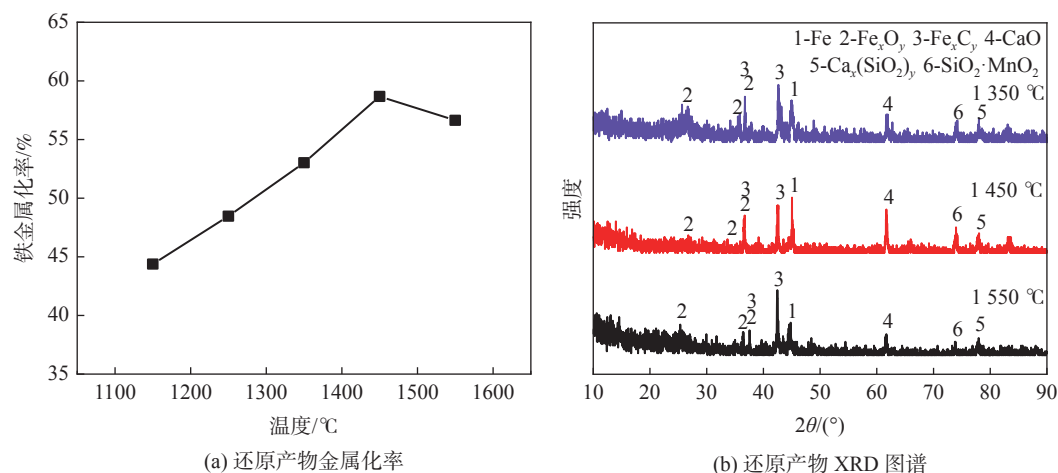


图 3 还原温度对生物质还原水浸提钒废渣的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the reduction of water leaching residues after vanadium extraction with biomass

3 生物质还原沉钒废渣的试验研究

3.1 吸氧比对还原反应的影响

生物质还原沉钒废渣的还原产物铬金属化率随吸氧比变化如图4(a)所示。由图4(a)可知,随着吸氧比的增加,铬金属化率先增加后降低。这是由于吸氧比较低时,生物质热解产生的还原性物质不足,

致使高价铬氧化物还原不彻底。随着吸氧比的增加,生物质热解出更多的还原性物质,从而使大量的铬被还原出来。在 X_{AOR} 为1.75时,铬的金属化率达到最高值99.19%。当 X_{AOR} 增大到2时,铬的金属化率下降,这是因为吸氧比过高,过多的积碳和灰分量不利于还原反应的进行。

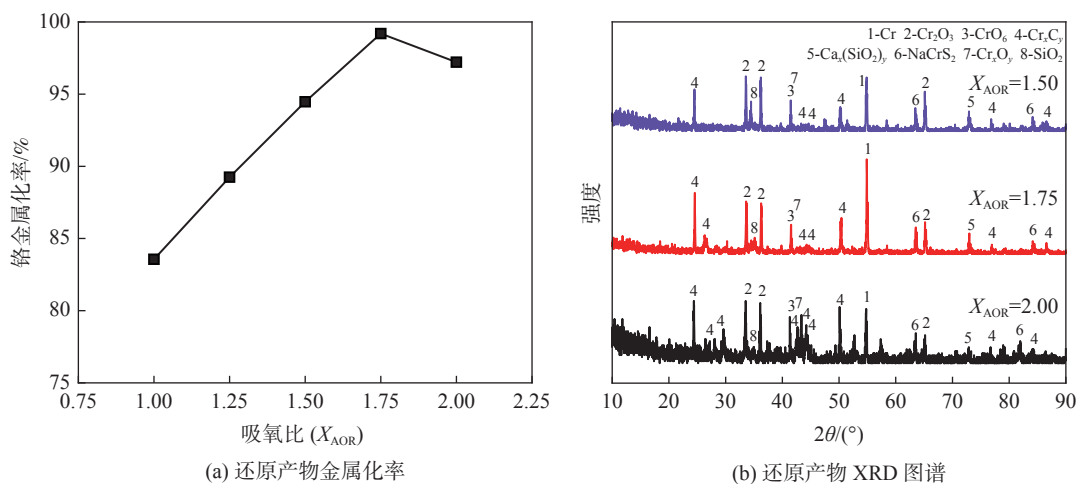


图4 吸氧比对生物质还原沉钒废渣的影响
Fig. 4 Effect of X_{AOR} on the reduction of vanadium-precipitated residues with biomass

吸氧比为1.5、1.75、2的球团还原产物的X射线衍射分析结果如图4(b)所示。由图4(b)可知,还原后还原产物的主要物相为三氧化二铬(Cr_2O_3)、金属铬(Cr)、氧化铬(CrO_6)、碳化铬相(Cr_7C_3)、 $NaCrS_2$ 、 SiO_2 、硅酸钙相等。 Cr_2O_3 是 $Cr(OH)_3$ 分解后得到的,由于添加生物质的量过少导致还原反应进行的不彻底而剩余一些 Cr_2O_3 。碳化铬相像 Cr_7C_3 、 Cr_4C 为 Cr_2O_3 还原后生成,进一步会被还原成金属铬和更低价态的铬化合物。废渣中的硫与铬发生化学腐蚀反应生成 $NaCrS_2$,它会对合金性能造成不良影响,需要尽量避免生成。随着生物质量的增加,使得还原反应进行的更加彻底, Cr_2O_3 、 CrO_6 被还原得更加充分,衍射峰减弱,金属铬、碳化铬相衍射峰逐渐增强,其中金属铬的增强幅度较大,由图可以看出在 X_{AOR} 为1.75时,金属铬的衍射峰最大。当 X_{AOR} 为2时,还原产物的物相未发生改变,金属铬的衍射峰强度有些减弱,由此可知,最佳吸氧比为1.75。

3.2 还原时间对还原反应的影响

生物质还原沉钒废渣的还原产物铬金属化率随时间变化如图5(a)所示。由图5(a)可知,沉钒废渣

还原后产物的金属化率随还原时间的延长而升高。当还原时间从1 h延长到3 h,金属化率从96.63%增加到98.85%,由曲线斜率可以看出金属化率增加的速度变缓,还原时间为4 h时的金属化率达到99.19%,考虑到继续延长时间金属化率的增加幅度不会很大,且随着加热时间越久,对设备的损耗越大,因此试验研究到4 h便不再继续研究。

还原时间为2、3、4 h下还原产物的XRD图谱如图5(b)所示。由图5(b)可知,随着还原时间的增加,还原反应进行的更彻底, Cr_2O_3 、 CrO_4 、 CrO_6 等高价铬氧化物被还原得更加充分,衍射峰减弱,金属铬、碳化铬相的衍射峰逐渐增强,金属铬的增强幅度最明显。考虑到金属铬还原需要的条件比铁更高,所需的时间更久,因此选用4 h为最佳还原时间。

3.3 还原温度对还原反应的影响

生物质还原沉钒废渣的还原产物铬金属化率随温度变化如图6(a)所示。由图6(a)可知,随着还原温度的升高,金属化率逐渐升高。当还原温度从1150℃升高到1350℃时,金属化率升高趋于线性变化,继续升高温度,曲线斜率变大,金属化率出现大幅升高迹象,达到91.91%,继续升高温度,金属

化率变化幅度不大。这是由于高价态的铬氧化物,尤其是 Cr_2O_3 在还原为低价态的铬和金属铬所需要的温度条件较高,且铬氧化物的还原反应为吸热反

应。同时,温度的升高加快了生物质的热解,使得还原性物质的浓度增大,所以升高还原温度,有利于还原反应的进行。

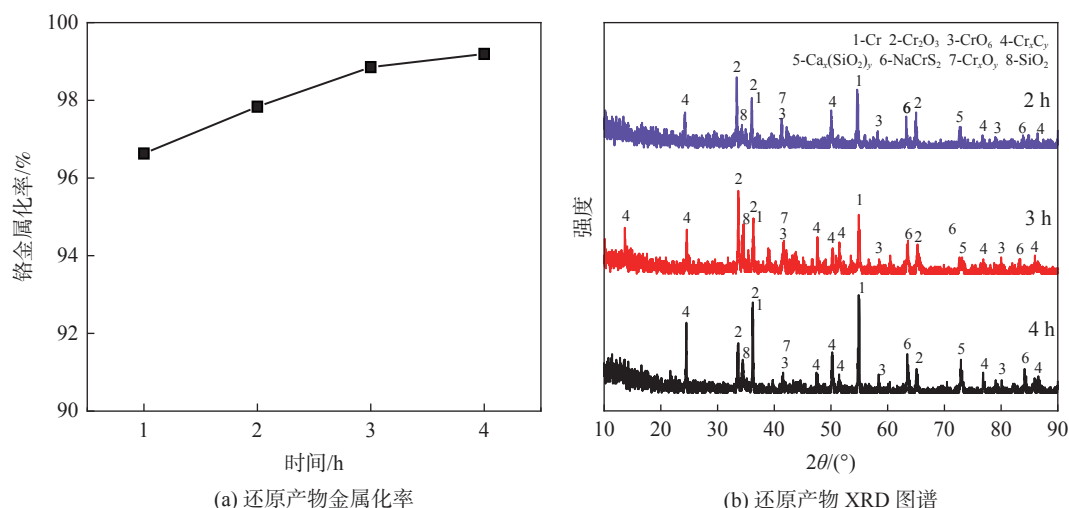


图 5 还原时间对生物质还原沉钒废渣的影响

Fig. 5 Effect of reduction time on the reduction of vanadium-precipitated residues with biomass

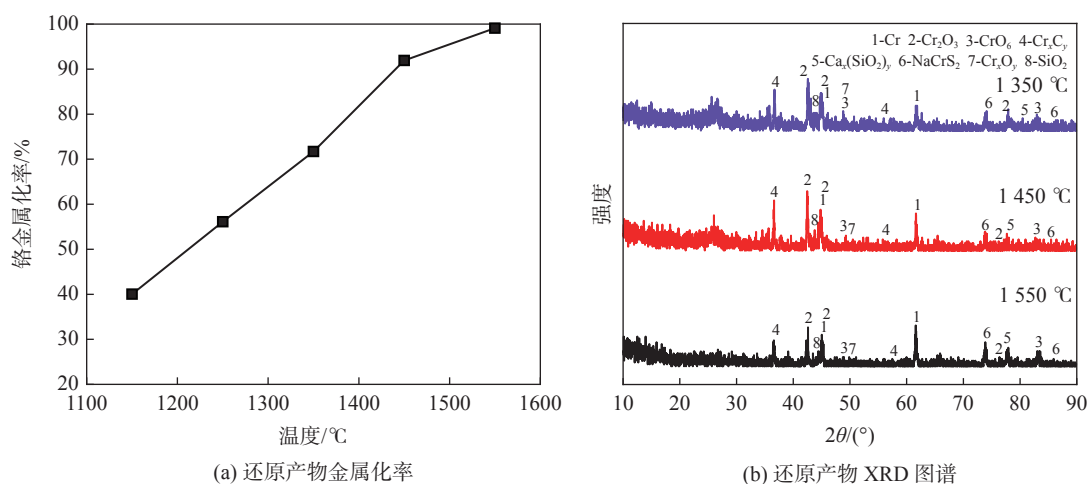


图 6 还原温度对生物质还原沉钒废渣的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the reduction of vanadium-precipitated residues with biomass

还原温度为 1 350、1 450、1 550 $^{\circ}\text{C}$ 下还原产物的 X 射线衍射分析结果如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知,随着还原温度的增加,还原反应进行得更彻底,铬氧化物、铬碳化物被还原得更加充分,衍射峰减弱,金属铬衍射峰增强。同时高温也使废渣中含有的硫与铬发生腐蚀反应生成 NaCrS_2 , $\text{Ca}_x(\text{SiO}_2)_y$ 的衍射峰也随着还原温度的升高而增强,说明温度高有利于 $\text{Ca}_x(\text{SiO}_2)_y$ 的生成,减弱了 Si 和铬氧化物中 Cr 的结合,一定程度上促进了对铬的还原。在本试验中考虑到 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 对金属化

率变化升高幅度不大,从经济节约、能耗降低和设备损耗的角度选用 1 450 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度。

4 生物质还原混合渣的试验研究

铬铁合金是工业基础原材料之一,因其强度高、耐高温、耐腐蚀性以及抗氧化等优点,被广泛应用于钢铁工业和具有特殊物理化学性能的钢中。根据前文结果,且两种废渣中分别含有较多铁和铬的实际,尝试将两种尾渣按照一定的比例混合制备铬铁合金,一方面能够降低提钒废渣对人类健康和环境

的危害,另一方面可以满足我国对铬铁合金的需求。

按照合金牌号 FeCr65C4.0 的国标要求将水浸提钒废渣和沉钒废渣配制成混合渣,制备步骤同前,还原条件和还原产物金属化率如表 4 所示。

表 4 还原条件与金属化率
Table 4 Reduction conditions and metallization rate

还原条件			铁金属化率/%	铬金属化率/%
吸氧比	还原时间/h	还原温度/℃		
4	3	1 550	99.31	59.08

将还原产物在箱式加热炉 1 600 ℃ 下熔分 1.5 h 后,对得到的熔分产物进行金属物相组成分析。由图 7 可知熔分后金属相中的主要物相有金属铁(Fe)、铬铁合金(Fe-Cr)_x、碳化铬铁相(Cr_xFe_yC_z)、碳化铬相(Cr_xC_y)。根据物相峰值看到铁和铬铁合金最明显,铬可能更多的被包含在铬铁合金中和剩余的碳化铬相里,部分未完全进行到金属相中的铬和铁残留在渣相中。

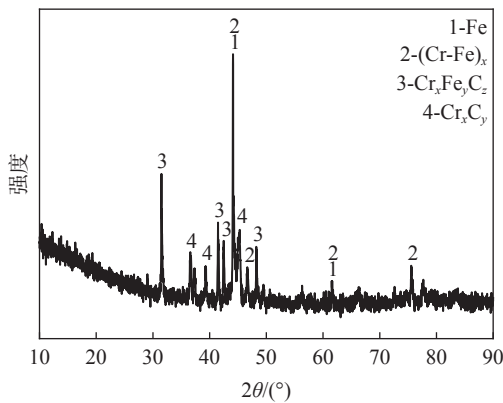


图 7 熔分后合金相的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of alloy phases after melting

参考文献

[1] Qing Xuemei, Xie Bing, Li Danke, *et al.* Study on the oxidation of vanadium in molten iron and the formation of ferrovanadium spine[J]. Journal of Process Engineering, 2009, 9(z1): 122-126.
(青雪梅, 谢兵, 李丹柯, 等. 铁水中钒氧化及钒铁尖晶石形成的研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(z1): 122-126.)

[2] Liu Jinsheng, Ding Xueyong, Xue Xiangxin, *et al.* Research progress on comprehensive utilization of vanadium slag[J]. Iron & Steel, 2021, 56(7): 152-160.
(刘金生, 丁学勇, 薛向欣, 等. 提钒废渣资源化综合利用的研究进展[J]. 钢铁, 2021, 56(7): 152-160.)

[3] Taylor P R, Shuey S A, Vidal E E, *et al.* Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: a review[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2006, 23(2): 80-86.

[4] Meng Lipeng, Zhao Chu, Wang Shaona, *et al.* Research progress on vanadium re-extraction technology from vanadium extraction slag in China[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3): 49-56.
(孟利鹏, 赵楚, 王少娜, 等. 国内提钒废渣再提钒技术研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 49-56.)

将试验结果与国家标准 (GB5683-2008) 的 Cr 质量占比为 65% 的 FeCr65C4.0 牌号合金进行对比, 结果如表 5 所示。由表 5 可以看出, 合金中含量最多的铬占比为 60.51%, 铁占比为 38.34%, 碳占比为 2.30%, 硅占比为 1.72%, 硫占比仅为 0.001%, 合金中各个元素的含量均可以满足合金牌号 FeCr65C4.0 的国标要求。

对比前文生物质单独还原水浸提钒废渣和沉钒废渣得到的铁、铬金属化率, 混合渣还原仍得到了较好的还原结果, 说明生物质能够还原混合渣制备铬铁合金, 其具体还原过程及结果有待后续深入研究。

表 5 合金主要化学成分与 FeCr65C4.0 牌号合金的国家标准
Table 5 Chemical composition of alloy and national standard of FeCr65C4.0 %

	Cr	Fe	C	Si	S
国家标准	60 ~ 70	≤4	≤3	≤0.05	
测试含量	61.51	31.05	2.3	2.72	0.04

5 结论

- 1) 水浸提钒废渣在吸氧比为 4, 还原温度为 1 450 ℃, 还原时间为 2 h 的条件下, 铁金属化率可达到 58.67%。
- 2) 沉钒废渣在吸氧比为 1.75, 还原温度为 1 550 ℃, 还原时间为 4 h 的条件下, 铬金属化率可以达到 99.19%。
- 3) 混合渣在吸氧比为 4, 还原时间为 3 h, 反应温度为 1 550 ℃ 的条件下, 铬、铁金属化率分别达到 99.31% 和 59.08%; 熔分所得的铬铁合金中铬含量为 61.51%, 铁含量为 31.05%, 元素含量满足 FeCr65C4.0 牌号合金的国家标准要求。