

冶炼工艺

钒钛海砂矿两步还原法制备含钒铁水试验研究

李东波¹, 王 云¹, 张国华², 魏甲明¹, 王红阳², 郭亚光¹, 高永亮¹, 崔 健²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038;

2. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

[摘 要] 针对电炉冶炼钒钛矿渣中含有 TiC 导致渣金分离效果差的问题, 本文提出碳热预还原-硅热还原熔分新方法, 即在还原工艺后期, 采用硅代替碳进行还原反应, 以避免 TiC 的生成, 并进行了条件试验及产物和炉渣检测分析。碳热预还原条件试验表明, 通过控制反应时间和配碳量(1.6 倍~1.9 倍理论配碳)可在 1 200 ℃ 下获得低碳(C=0.12%~0.22%)预还原产物。硅热还原熔分条件试验表明, V 收率随着 Si 配比增加而增大, Fe 收率随 Si 配比增加而增大; 相同 Si 配比条件下, 预还原阶段 C 配比越低, Fe 收率越低, V 收率越高; Si 配比增加至 1.8Si 时, 不同碳配比条件下 V 收率为 77.71%~81.62%, Fe 收率为 97.23%~99.89%, 而且渣金分离效果良好。炉渣 X 射线衍射图谱表明, 炉渣中主要物相为钛酸铝镁(Mg₄Al₂Ti₉O₂₅)和镁铝尖晶石(MgAl₂O₄), 不含 TiC; 根据图谱分析和能谱分析, 推算得出随着 Si 配比的增加, 渣中 TiO₂ 品位上升, 1.8Si 配比时渣中 TiO₂ 品位可以控制在 27.28%~34.86%。该方法采用 Si 代替 C 进行深度还原, 显著提升 V 收率, 多回收的钒可弥补硅消耗带来的成本增加, 且潜在经济效益显著。

[关键词] 钒钛矿; 碳热还原; 硅热还原; 钒; 碳配比; 硅配比; 炉渣物相; TiC

[中图分类号] TF56; TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0052-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.008

海砂矿是火山喷发出的岩浆和陆地岩矿碎屑被海水侵蚀后形成的产物^[1,2]。海砂矿储量丰富、分布广泛、开采运输成本低廉, 具有很高的开发利用价值。目前处理海砂矿的工艺主要包括高炉法和非高炉法^[2-10]。就高炉法而言, 钒钛磁铁精矿经过烧结和球团工艺后成为钒钛烧结矿和钒钛球团矿, 并进入高炉进行冶炼。冶炼过程中钒氧化物大部分被还原为金属钒并富集于铁水中^[2-8]。随后含钒铁水进入提钒转炉开始吹炼, 吹炼过程

中大部分的钒被氧化而进入炉渣中成为含钒炉渣, 随后通过后续一系列的湿法工艺处理, 最终成为合格的钒产品^[9-10]。高炉冶炼处于强还原气氛中, 因此 Fe 和 V 的收率较高。但是过强的还原气氛也容易将高炉渣中部分 TiO₂ 还原为高熔点的 TiC。固相 TiC 裹挟在炉渣中使炉渣黏度增大, 渣中带铁严重^[3-8]。因此高炉冶炼时渣中 TiO₂ 含量不能过高, 从而产生了大量的低钛高炉渣。从这类低钛渣中提钒并不经济, 导致含钒高炉渣大量堆积, 造成了钒资源的浪费。

非高炉法是将钒钛海砂矿造球、焙烧后, 进行预还原, 再加入电炉熔炼, 获得含钒铁水和含钒炉渣的冶炼方法^[10-13], 含钒铁水处理方法与高炉法相同。其中, 预还原的设备主要为竖炉、回转窑或转底炉等^[10,12]。电炉冶炼温度高, 所产电炉渣 TiO₂ 品位通常高于高炉法, 利于提升 TiO₂ 的回收经济效益。还原剂配比越高, 铁、钒回收率越高, 但

[收稿日期] 2022-05-22

[作者简介] 李东波(1965—), 男, 北京市人, 教授级高级工程师, 主要从事有色冶金及复杂伴生矿物冶炼方面的研究工作。

[基金项目] 中冶集团“181 攻关计划”-高效短流程非高炉炼铁; 院士工作站合作研发项目(ENFIBMG10P088)。

[引用格式] 李东波, 王云, 张国华, 等. 钒钛海砂矿两步还原法制备含钒铁水试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 52-61.

较高还原剂配比会导致 TiC 生成,降低渣金分离效果。

基于电炉冶炼钒钛矿面临的问题,本文提出了碳热预还原-硅热还原熔分的新方法。首先将海砂矿配碳预还原,通过调节碳的配入量来控制铁氧化物的还原度和还原产物中残余碳含量;然后向预还原产物配入还原剂 Si,并在高温下深度还原,获得含钒铁水。接近还原终点使用硅代替碳作为还原剂时,

熔分过程中不会生成 TiC,有利于改善熔渣流动性,保持终点较强的还原性,有助于提高铁和钒的收率。

1 试验原料

采用印尼海砂矿为原料进行碳热-硅热分步还原试验,矿石成分见表 1。碳热还原阶段采用石墨粉作为还原剂(国药,纯度 99.98%)。硅热还原采用高纯硅粉作为还原剂(国药,纯度 99.99%)。

表 1 海砂矿主要成分

Table 1 Chemical composition of titanomagnetite

wt%

成分	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	V	P
含量	57.15	30.41	47.91	7.74	3.25	3.82	1.29	3.69	0.29	0.13

2 试验步骤

1) 将 30 g 矿粉与不同比例石墨粉混合均匀,配碳量参考化学反应方程式(1)和(2)来进行调整。在反应方程式(1)和(2)中,假定气体还原产物为 CO₂。但在实际情况下,还原过程中也会生成 CO。以 CO₂为配碳标准时,碳加入量不足。因此,以反应方程式(1)和(2)为基准,加入 1.6 倍、1.7 倍、1.8 倍和 1.9 倍质量的碳,简称为 1.6C,1.7C,1.8C 和 1.9C。不同碳配比下碳与矿石的质量分数如表 2 所示。

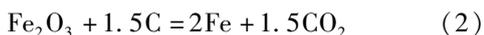


表 2 海砂矿中 C 的加入量

Table 2 Amount of C added in titanomagnetite

wt%

碳配比	1.6C	1.7C	1.8C	1.9C
C 配入量	11.28	11.90	12.52	13.11
矿石	88.72	88.10	87.48	86.89

2) 将配碳后的矿石装入刚玉坩埚中,坩埚直径 40 mm,高 60 mm。为防止试验过程中样品与空气接触造成氧化,将刚玉坩埚置于石英套管中,试验装置见图 1。在试验之前,通入 Ar 气将管内空气排出。然后将石英套管连同刚玉坩埚一同从高温竖炉上部插入恒温区(1 200 ℃)。待反应一段时间后,直接将样品连同石英套管从炉内取出,冷却后对产物称重。在反应过程与冷却过程中均通入氩气保护(0.3 L/min)。

3) 将约 20 g 的预还原产物配入硅粉,混匀之后

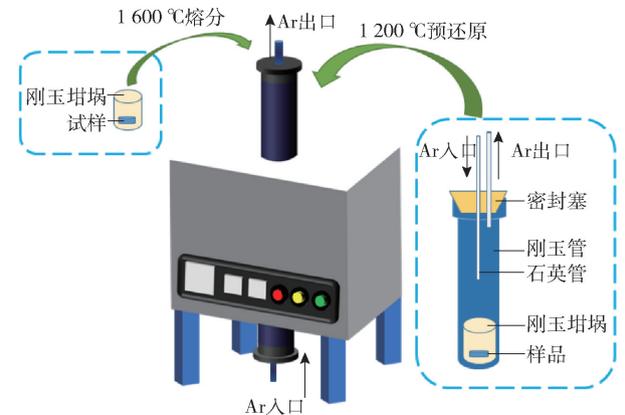


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental installation

装入直径 20 mm 的刚玉坩埚中。待炉温稳定在 1 600 ℃后,将样品从炉顶放入恒温区,反应 30 min。整个反应过程通入氩气保护(0.8 L/min)。反应结束后,取出样品,吹氩冷却至室温,破碎。

3 计算与分析

在不配入还原剂的条件下对预还原产物进行熔分,对得到的金属 Fe 进行成分分析,获得 Fe 的收率。渣中 Fe 含量根据矿石中的总铁减去收得的金属铁进行估算,假设渣中的 Fe 均以 FeO 的形式存在,通过渣中 Fe 含量可折算出 FeO 的含量,参考化学方程式(3)可以计算出需要 Si 的加入量。以得到的 Si 加入量为基准,加入 1.2 倍、1.5 倍和 1.8 倍质量的 Si,简称为 1.2Si,1.5Si 和 1.8Si,具体硅加入量见表 3。反应结束后,取渣和金属进行检测分析。

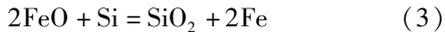


表3 不同碳配比下 Si 配入量(对应 100 g 预还原产物)

Table 3 The amount of Si added with different carbon ratios (per 100 g ore) g

碳配比	Si 配比		
	1.2Si	1.5Si	1.8Si
1.7C	1.821	2.326	2.731
1.8C	1.157	1.446	1.735
1.9C	0.785	0.982	1.178

使用 C-S 红外分析仪对预还原产物中残余碳含量进行分析,以获得最佳的还原时间和配碳量。使用 X 射线衍射分析仪(XRD)对还原产物的物相进行分析。使用直读光谱仪对所得合金的成分(Fe, C, V, Ti, Si)进行分析,并根据分析结果计算得到 V 和 Fe 的收率。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对熔渣中 Ti 的价态进行分析。使用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)对熔渣微观形貌进行研究。

4 试验结果与讨论

4.1 碳热预还原

不同碳配比下样品失重率与反应时间的关系如图2所示,由图可知,随着碳配比的增加,样品失重逐渐增大。然而当碳配比由 1.8C 增加到 1.9C,反应时间为 1 h,失重率反而降低。这可能是因为部分 C 没有参与反应,降低了整体的失重率。在配碳比为 1.6C, 1.7C 和 1.8C 3 种情况下,反应 1 h 后样品失重几乎保持不变,由此可以判断还原反应基本结束。但当配碳比为 1.9C 时,1 h 后失重仍在缓慢增

表4 不同碳配比、还原时间下还原产物中的残余碳含量

Table 4 Residual carbon contents of pre-reduced product with different carbon ratios and reaction times wt%

还原条件(碳配比,还原时间)	1.6C,2h	1.7C,2h	1.8C,2h	1.9C,1h	1.9C,2h	1.9C,3h
残余碳含量	0.12	0.15	0.21	1.10	0.43	0.22

在不配入还原剂 Si 的条件下,对不同碳配比的还原产物进行熔分试验(1.9C 选取反应 3 h 的产物,其他碳配比选取反应 2 h 的产物)。熔分后对获得的铁锭进行成分分析(直读光谱仪),结果如表5所示。由表可知,在不加还原剂 Si 的条件下,铁锭

加,这可能由 TiO_2 参与还原反应导致^[14-17],如式(4)所示。正因为反应(4)的进行,保证配入的 C 不会残余。

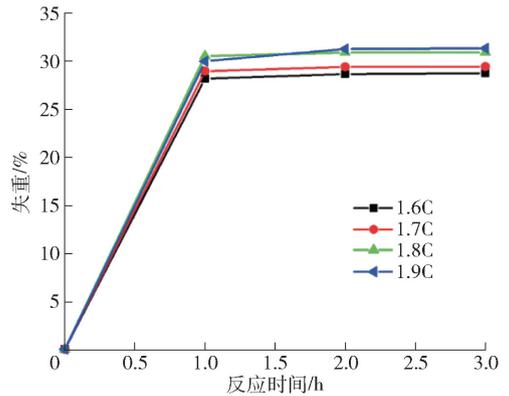
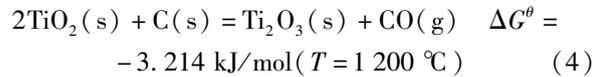


图2 不同碳配比下样品失重率与反应时间的关系

Fig.2 Relationship between weight loss degree and reaction time with different C ratios

不同碳配比和反应时间下还原产物中残余 C 含量如表4所示。由表可知,当碳配比为 1.6C, 1.7C 和 1.8C,反应 2 h 后,残余 C 含量均得到了良好的控制(C 含量为 0.12% ~ 0.21%)。但当碳配比为 1.9C 时,反应 1 h 后样品中还含有 1.10% 的残碳,延长反应时间至 2 h,残余 C 含量降至 0.43%,当反应时间为 3 h 时,残余碳含量进一步降低至 0.22%。碳含量的降低表明还原反应随着时间的延长仍在缓慢进行。不同碳配比和反应时间下还原产物的物相如图3所示。由图可知,经过碳热还原后,金属铁大量生成,其他含铁物相有钛磁铁矿($\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$)、铁板钛矿(Fe_2TiO_5)和镁橄榄石(Mg_2SiO_4)。

除 Fe 外,还含有少量的 C,而 V 含量低于 0.01%。计算分析后得到的 V、Fe 收率如表6所示,金属 Fe 收率随着碳配比的增加而增大,当 1.9C 时金属收率达到了 96.40%。尽管金属收率得到提升,V 却很少被回收。有研究表明 V 元素主要以三价阳离

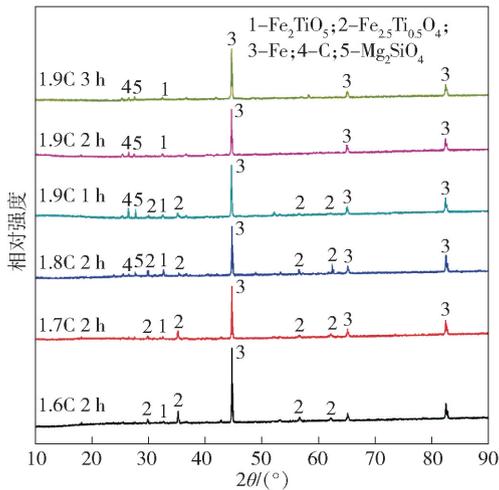


图 3 不同碳配比、还原时间下预还原产物物相
Fig. 3 Phases compositions of pre-reduced products with different carbon ratios and reaction times

子的形式固溶于矿相之中,在 1 200 °C 条件下很难被还原为金属。而由于在熔分阶段没有配入还原剂, V 无法进一步被还原而保留在渣中。由此可知,在熔分阶段配入还原剂对 V 的回收是至关重要的。

表 7 不同碳配比、硅配比下金属锭成分和 V、Fe 收率

Table 7 Chemical composition of metal ingots and recovery degrees of V and Fe with different carbon ratios and silicon ratios

C 配比	Si 配比	Fe 含量/wt%	V 含量/wt%	C 含量/wt%	Si 含量/wt%	Ti 含量/wt%	Fe 收率/%	V 收率/%
1.7C	1.2Si	99.582	0.057	0.112	—	—	94.36	9.34
	1.5Si	99.492	0.213	0.117	0.072	—	96.27	40.09
	1.8Si	98.860	0.423	0.124	0.242	0.044	97.23	81.62
1.8C	1.2Si	99.753	0.042	0.123	—	—	95.73	7.58
	1.5Si	99.352	0.210	0.137	0.071	—	97.22	38.63
	1.8Si	98.897	0.414	0.142	0.251	—	98.89	80.96
1.9C	1.2Si	99.645	0.036	0.137	—	—	97.45	5.793
	1.5Si	99.446	0.172	0.131	0.035	—	98.74	33.34
	1.8Si	98.824	0.391	0.131	0.231	—	99.89	77.71

由表 7 可知, V 的回收率随着 Si 加入量的增加而增大, 这表明加入足够的还原剂 Si 对 V 的回收至关重要。此外, 相同 Si 配比条件下, 预还原阶段 C 配比越低, 则 V 的收率越高。在预还原过程中, 较低 C 配比下产物中有更多的 FeO 剩余, 按照相同 C 配比, 因此, 需要实际配入更多的 Si 来还原这部分 FeO, 也即, 残余 FeO 含量较高时, 加入相同比例的 Si 时, Si 利用率会更高些。由于

表 5 不同碳配比下收得金属锭成分

Table 5 Chemical compositions of metal ingots obtained with different carbon ratios wt%

成分	Fe	C	V	Si	Ti
1.6C	99.962	0.041	0.007	0.004	0.004
1.7C	99.943	0.065	0.007	0.003	0.003
1.8C	99.947	0.062	0.008	0.005	0.004
1.9C	99.921	0.083	0.010	0.004	0.005

表 6 不添加还原剂 Si 熔分时 Fe、V 收率

Table 6 Recoveries of Fe and V without adding any reducing agent in the smelting process

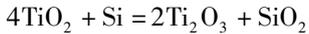
碳配比	1.6C	1.7C	1.8C	1.9C
V 收率/%	1.18	1.264	1.50	1.91
Fe 收率/%	84.98	91.29	94.68	96.40

4.2 硅热还原

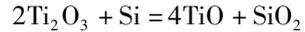
在配入还原剂 Si 的条件下对不同碳配比的还原产物进行熔分试验。熔分过后对收得的铁锭进行成分分析(直读光谱仪), 分析结果如表 7 所示。

高配碳比的样品中大部分铁氧化物已被还原为金属, 熔分阶段需要加入的 Si 量相对较少, 而矿石中 V 的含量很低, Si 和氧化钒接触的概率较小, 但渣中含有大量的 TiO_2 , 导致部分 Si 尚未与氧化钒接触就消耗在还原 TiO_2 上 (TiO_2 可被 Si 还原为 Ti_2O_3 和 TiO , 如化学反应方程式 (5) 和 (6) 所示), 导致 V 的收率偏低。对于预还原阶段配碳较少的样品, 残余 FeO 更多, 需要配入的 Si 量

更大, Si 与 V 氧化物接触概率更大, 更有利于金属钒生成并进入铁液。因此, 在相同 Si 配比的条件下, 配碳比低的样品因残余 FeO 更多, V 的收率更高。



$$\Delta G^\theta = -180.399 \text{ kJ/mol} (T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5)$$



$$\Delta G^\theta = -16.376 \text{ kJ/mol} (T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (6)$$

由表 7 可知, Fe 的收率随着 Si 配比的增加而增大。使用扫描电镜 (SEM) 对不同 C 配比、Si 配比条件下的炉渣进行观察, 1.7C、1.8C、1.9C 下炉渣样品背散射图片分别如图 4、图 5、图 6 所示。

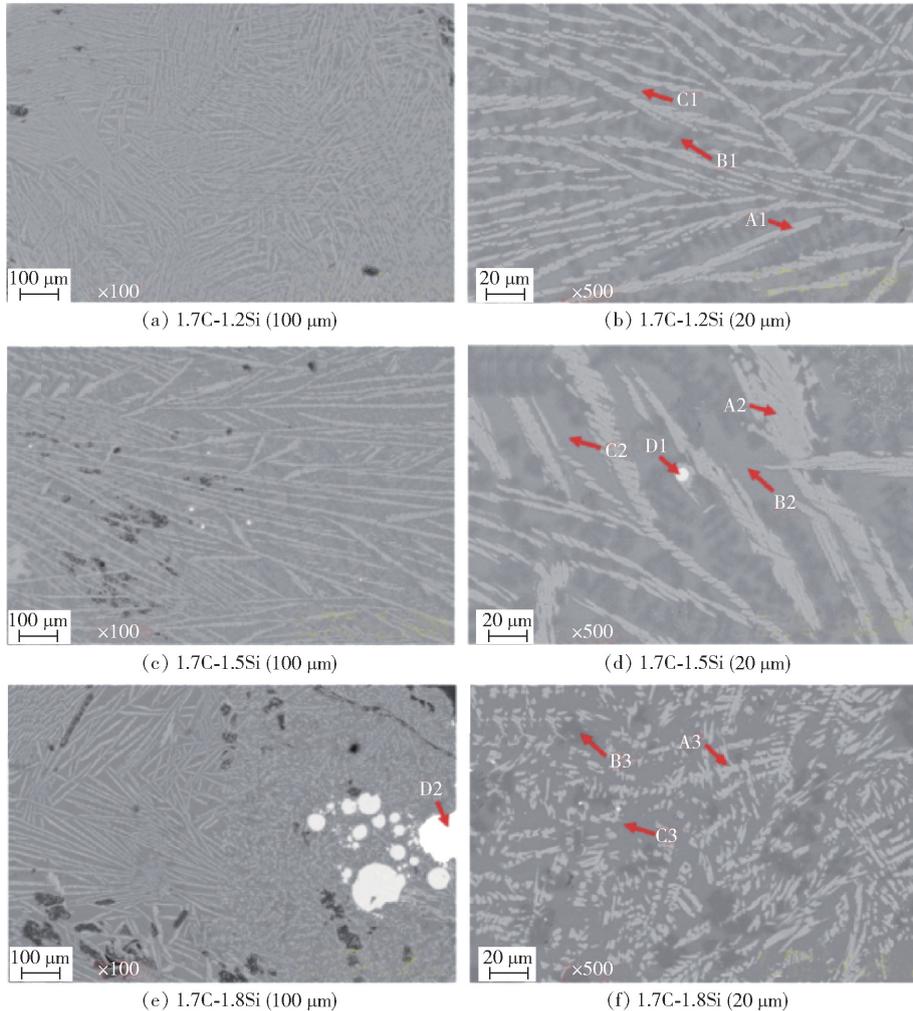


图 4 使用 C 配比为 1.7C 的预还原产物进行熔分时, 不同 Si 配比下的炉渣形貌

Fig. 4 Backscattering images of slags obtained with different Si ratios when the C ratio is 1.7C

由图 4、图 5、图 6 可以看出, 随着 Si 配比的增加, 熔渣中金属颗粒的数量逐渐增多。这是因为随着 Si 加入量的增加, Si 参与反应后产生了更多的 SiO_2 , 熔渣黏度增大, 因此渣金分离效果变差。如图 4(e) 所示, 碳配比为 1.7C, 硅配比为 1.8Si 时, 炉渣局部区域出现了较多的金属夹带。金属夹带对提高 Fe 收率不利, 但从试验结果来看 (表 7), Fe 收率随着 Si 配比的增加而增大。这是因为除了金属夹

带之外, 渣中 FeO 被还原的程度也对 Fe 收率产生了重要影响。

使用能谱仪 (EDS) 对碳配比为 1.7C, 1.8C, 1.9C 的炉渣中各区域的元素组成进行分析, 具体成分见表 8、表 9、表 10。

图 4、图 5、图 6 中条状区域 (A) 包含的元素有 Fe、Ti、Al、Mg、O; 黑色区域 (B) 含有 Fe、Mg、Al、O; 灰色基体 (C) 含有 Fe、Ca、Mg、Al、Si、O 元素。在

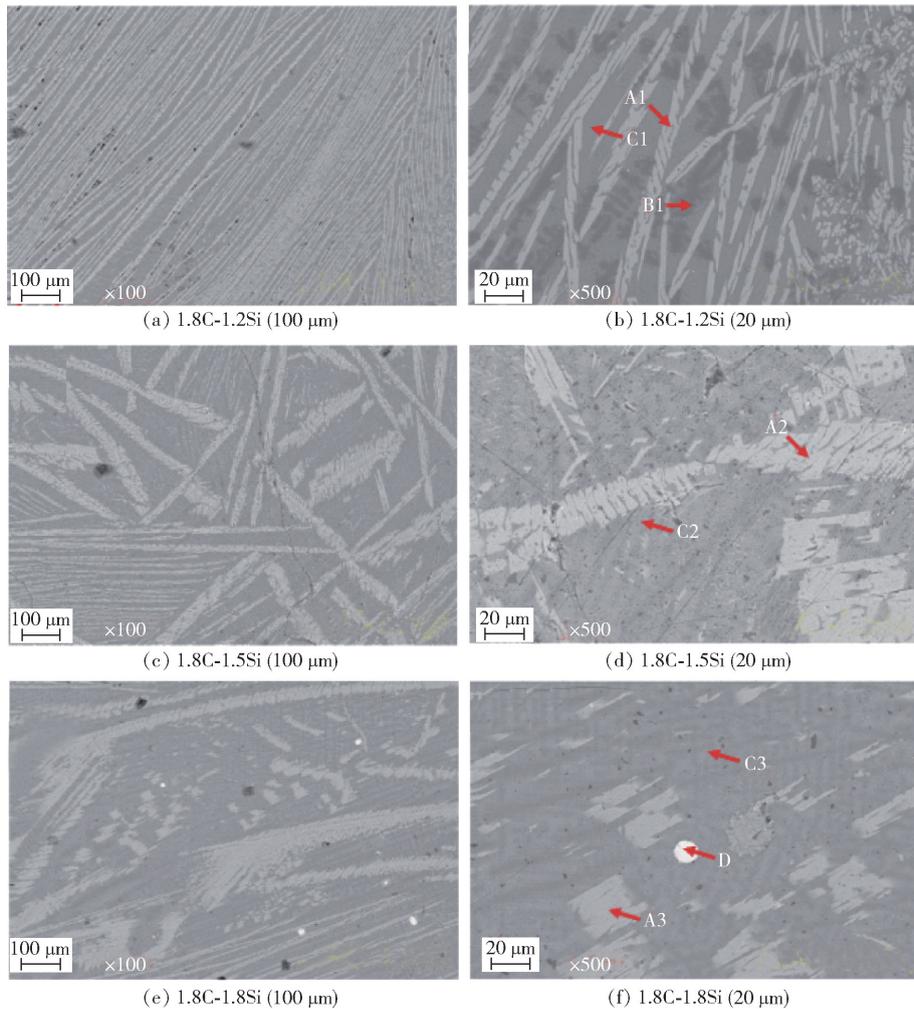


图 5 使用 C 配比为 1.8C 的预还原产物进行熔分时,不同 Si 配比下的炉渣形貌

Fig. 5 Backscattering images of slags obtained with different Si ratios when the C ratio is 1.8C

Si 配比为 1.2Si 和 1.5Si 时,3 种(A, B, C)区域均含有 Fe 元素,而 Si 配比为 1.8Si 时,A3、B3、C3 三个区域中未发现 Fe 元素,这表明 Si 的加入可以促进 Fe 氧化物还原为金属,从而提高金属 Fe 的收率。总体来看,Si 的加入对金属 Fe 收率影响分为 2 个方面:①增加 Si 可以促进 Fe 氧化物的还原,这对回收 Fe 有利;②但是 Si 增加熔渣黏度,不利于 Fe 的分离。从试验结果来看(表 7),Si 加入量在一定范围(1.2Si ~ 1.8Si)内时,Fe 的收率总体上是增加的。

不同 C 配比、Si 配比下,炉渣 X 射线衍射图谱如图 7 所示。XRD 图谱表明,炉渣中主要物相为钛酸铝镁和镁铝尖晶石。此外,在 28° 附近出现了馒头峰,可以推断部分熔渣中出现了非晶态物质。结

合 XRD 与 EDS 分析可初步判断 A 区为钛酸铝镁,B 区为尖晶石,C 区为玻璃渣。

由表 7 可知,相同 Si 配比的情况下,使用高碳配比的预还原产物可以获得更高的 Fe 收率。进入熔分阶段时,Si 的配入量根据预还原产物中 FeO 的含量决定,而熔分时可能会出现 TiO_2 被 Si 还原的情况,从而消耗一部分 Si。在预还原过程中,增加 C 配比后,更多的 TiO_2 被 C 还原降价,则在熔分阶段还原 TiO_2 所消耗 Si 的量就相对减少了。因此,更多的 Si 可以参与铁氧化物的还原,从而提高 Fe 的收率。

假设 Ti 均以 TiO_2 的形式存在于渣中,由此可计算出渣中 TiO_2 的品位,计算结果如图 8 所示。由图可知,随着 Si 配比的增加, TiO_2 品位是逐渐增大的。

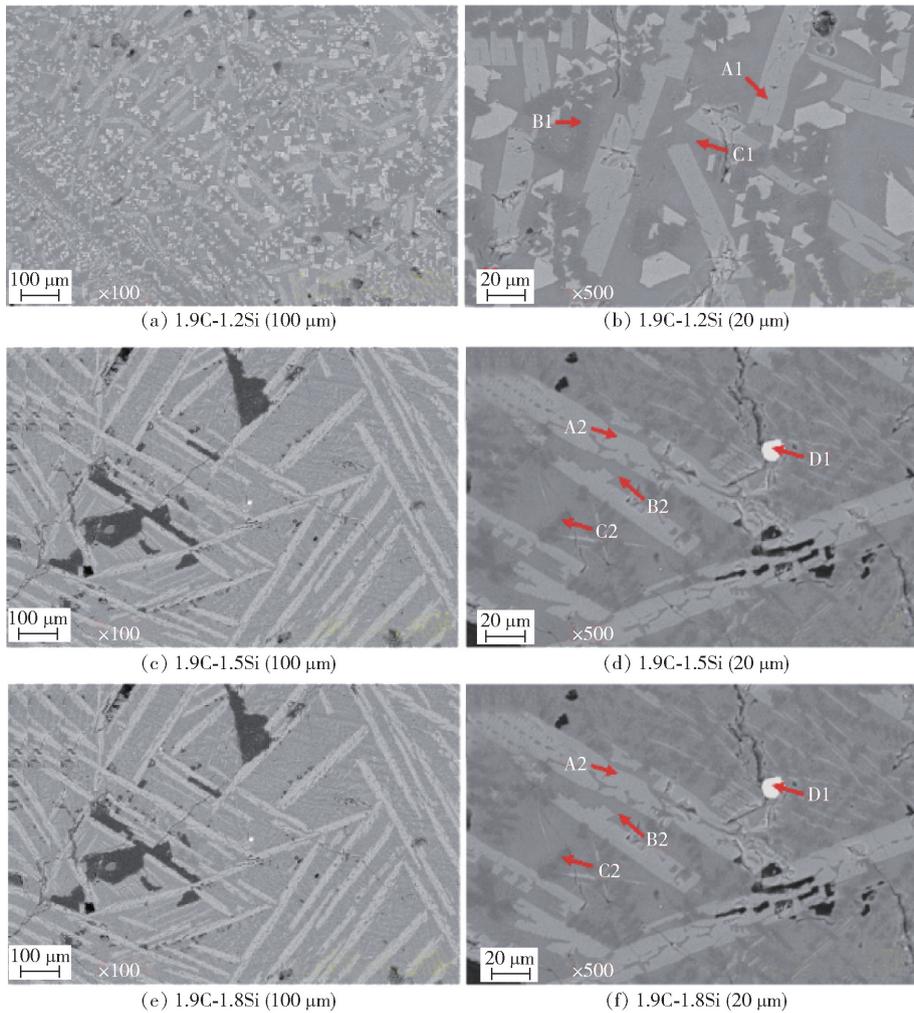


图 6 使用 C 配比为 1.9C 的预还原产物进行熔分时,不同 Si 配比下的炉渣形貌
Fig.6 Backscattering images of slags obtained with different Si ratios when the C ratio is 1.9C

表 8 图 4 中各点成分

Table 8 Compositions of each point in Figure 4

	Ti	Al	Mg	Si	Ca	Fe	Mn	O	物相
A1	38.55	5.90	6.16	1.18	—	6.46	—	41.76	钛酸铝镁
A2	39.31	11.09	4.39	0.77	0.60	3.66	—	40.18	
A3	46.84	4.56	4.61	1.68	0.87	—	—	41.44	
B1	2.49	36.21	13.16	—	—	7.64	1.33	40.5	尖晶石
B2	2.16	36.02	14.75	—	—	3.94	1.27	41.86	
B3	2.65	38.17	17.17	—	—	—	0.80	41.21	
C1	1.97	28.73	10.87	8.10	1.40	7.53	0.85	40.55	玻璃渣
C2	1.97	15.72	5.68	12.34	2.26	3.49	1.56	40.48	
C3	2.07	11.32	10.07	24.00	6.91	—	2.41	43.22	
D1	—	—	—	—	—	100	—	—	金属 Fe
D2	—	—	—	—	—	100	—	—	

表 9 图 5 中各点成分

Table 9 Compositions of each point in Figure 5

	Ti	Al	Mg	Si	Ca	Fe	Mn	O	物相
A1	42.00	10.90	4.69	—	—	2.28	—	40.13	钛酸铝镁
A2	46.01	8.43	3.85	—	—	1.01	—	39.20	
A3	50.23	4.87	4.64	—	0.63	—	—	39.63	
B1	2.48	36.17	14.29	—	—	5.33	1.27	40.46	尖晶石
C1	3.85	13.52	7.03	22.70	5.64	5.43	2.89	38.94	玻璃渣
C2	2.23	30.78	12.33	8.94	2.05	2.32	1.31	40.06	
C3	3.81	11.07	9.55	21.97	8.90	—	2.49	42.20	
D	—	—	—	—	—	100	—	—	金属铁

表 10 图 6 中各点成分

Table 10 Compositions of each point in Figure 10

	Ti	Al	Mg	Si	Ca	Fe	Mn	O	物相
A1	45.76	3.67	5.81	—	—	7.21	—	37.56	钛酸铝镁
A2	49.61	6.18	5.95	—	—	1.55	—	32.80	
A3	51.42	4.75	4.84	—	—	—	—	38.98	
B1	4.20	36.07	12.75	—	—	12.94	1.27	32.75	尖晶石
B2	3.90	32.70	15.21	4.23	1.01	3.28	1.63	38.04	
B3	5.41	38.56	18.71	—	—	—	—	37.32	
C1	5.46	7.97	4.66	20.61	7.31	15.06	2.36	36.57	玻璃渣
C2	2.07	11.54	12.03	25.53	5.33	—	2.19	41.31	
C3	4.70	15.90	11.87	17.69	6.84	—	3.09	39.87	
D1	—	—	—	—	—	100	—	—	金属 Fe
D2	—	—	—	—	—	100	—	—	

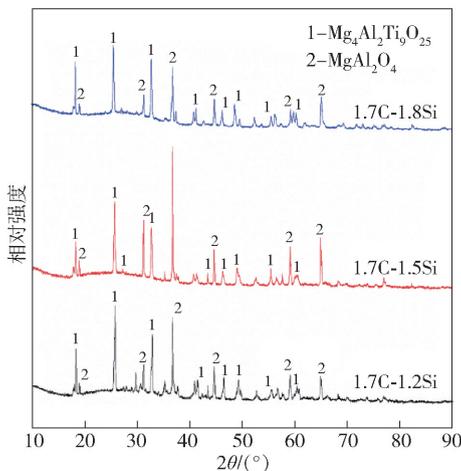


图 7 不同 Si 配比条件下炉渣 X 射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of slag with different Si ratios

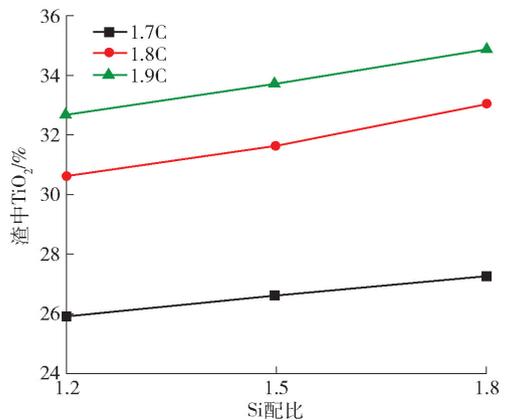


图 8 C 配比、Si 配比对渣中 TiO₂ 品位的影响

Fig. 8 Effects of C ratios and Si ratios on TiO₂ grade in slag

由 FeO 与 Si 的反应可知,1 mol Si (28 g) 可以置换 2 mol Fe (112 g), 因此随着 Si 的加入,渣整体质量降低, TiO₂ 的含量上升。在 1.9C、1.8Si 配比条件下, TiO₂ 品位最高, 约 34.86%; 1.8C、1.8Si 时, TiO₂ 品位降至 33.02%; 而 1.7C、1.8Si 时, TiO₂ 品位为 27.28%。采用 1.8C、1.8Si 时 TiO₂ 品位与 1.9C、1.8Si 时差别不大, 但考虑到 1.8C、1.8Si 时 V 收率更高, 因此认为 1.8C、1.8Si 为最优配比。

4.3 应用分析

常规含钛高炉渣中 TiO₂ 含量约为 22%, 本试验所得含钛炉渣中 TiO₂ 含量接近 35%, 结果表明能实现较好的渣金分离效果, 也能得到较好钒收率 (>80%), 具有良好的应用前景。

因使用 Si 代替部分 C, 还原剂消耗成本会有所升高, 进一步进行经济效益分析。以 100 g 矿在 1.9C、1.8Si 条件下配 Si 量为 1.735 g 为例进行计算, 假设五氧化二钒价格以 12 万元/t (合 120 元/kg)、75 硅铁以 0.8 万元/t (合 8 元/kg) 计算。

使用 Si 作还原剂后, 每吨矿需多消耗 75 硅铁为 $17.35/0.75 = 23.13$ kg (即 185.04 元), 需多回收五氧化二钒 1.54 kg 才可补增加的成本。海砂矿含 V₂O₅ 为 5.17 kg/t, 即提升钒收率 29.79% 就可以通过钒的回收提升补偿硅铁消耗的成本。而本试验中 (1.9C、1.8Si 条件下), 通过以 Si 代替部分 C 可将 V 收率由初始的 1.50% 提升至 80.96%, 因此, 初步估算该工艺方法潜在经济效益显著。

5 结论

针对电炉冶炼钒钛矿渣中含有 TiC 导致渣金分离效果差的问题, 本文提出碳热预还原-硅热还原熔分的新方法, 进行了条件试验, 并对还原产物和炉渣进行了分析, 得出以下结论。

1) 碳热预还原条件试验表明, 通过控制反应时间和配碳量 (1.6 倍 ~ 1.9 倍理论配碳) 可在 1 200 °C 下获得低碳 (C = 0.12% ~ 0.22%) 预还原产物, Fe 收率为 84.98% ~ 96.40%, V 收率为 1.18% ~ 1.91%; 金属 Fe 收率随着碳配比的增加而增大, V 收率随碳配比的变化不大。

2) 对碳热预还原得到的铁锭进行物相分析, 结果表明, 产物主要为铁 (Fe), 还有钛磁铁矿 (Fe_{2.5}Ti_{0.5}O₄)、铁板钛矿 (Fe₂TiO₅)、镁橄榄石 (Mg₂SiO₄) 和 C。

3) 硅热还原熔分条件试验表明, V 收率随着 Si 配比增加而增大, Fe 收率随 Si 配比增加而增大; 相同 Si 配比条件下, 预还原阶段 C 配比越低, Fe 收率越低, V 收率越高; Si 配比增加至 1.8Si 时, 不同碳配比条件下 V 收率为 77.71% ~ 81.62%, Fe 收率为 97.23% ~ 99.89%, 而且渣金分离效果良好。

4) 炉渣形貌分析与能谱分析结果表明, 增加 Si 配比可以促进 Fe 氧化物的还原, 但同时会增加熔渣黏度, 不利于渣金分离; 在 Si 配比为 1.2Si ~ 1.8Si 范围内, Fe 收率表现为增加趋势。

5) 炉渣 X 射线衍射图谱表明, 炉渣中主要物相为钛酸铝镁 (Mg₄Al₂Ti₉O₂₅) 和镁铝尖晶石 (MgAl₂O₄), 不含 TiC; 根据图谱分析和能谱分析, 推算得出随着 Si 配比的增加, 渣中 TiO₂ 品位上升, 1.8Si 配比时渣中 TiO₂ 品位可以控制在 27.28% ~ 34.86%。

经初步估算, 以 Si 代替部分 C 进行深度还原, 可显著提升 V 收率, 多回收的钒可弥补硅消耗带来的成本增加, 且潜在经济效益显著。

[参考文献]

- [1] 白凤龙, 何拥军, 李军. 中国海砂资源勘查、开采与可持续发展[J]. 矿床地质, 2010, 29(S1): 771-772.
BAI Fenglong, HE Yongjun, LI Jun. Exploration, exploitation and sustainable development of titanomagnetite in China[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(S1): 771-772.
- [2] 汪镜亮. 国外钒钛磁铁矿的开发利用[J]. 钒钛, 1993(5): 5-11.
WANG Jingliang. Development and utilization of vanadium titanomagnetite abroad[J]. Vanadium Titanium, 1993(5): 5-11.
- [3] 张旭. 钒钛磁铁矿高炉冶炼过程中泡沫化现象研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
ZHANG Xu. Research on the foaming phenomenon in blast furnace process treating vanadium titanium magnetite [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [4] 杜鹤桂, 杜钢. 炼铁高炉内 Ti(C, N) 生成的研究[J]. 金属学报, 1991, 27(3): 149-154.
DU Hegui, DU Gang. On the formation of Ti(C, N) in blast furnace[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(3): 149-154.
- [5] 高强健, 魏国, 姜鑫, 等. 印尼钒钛矿对沙钢高炉渣流动性的影响[J]. 材料与冶金学报, 2016, 15(2): 88-91.
GAO Qiangjian, WEI Guo, JIANG Xin, et al. Effect of Indonesia vanadium ilmeno-magnetite on fluidity of blast furnace slag in Jiangsu Shasteel [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2016, 15(2): 88-91.
- [6] 侯飘, 余文轴, 白晨光, 等. 钒钛磁铁矿冶炼铁水的黏流性能及其影响因素[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 57-65.
HOU Piao, YU Wenzhou, BAI Chenguang, et al. Viscous flow

- properties and influencing factors of vanadium-titanium magnetite smelting iron[J]. *Iron & Steel*, 2022, 57(1): 57-65.
- [7] 闵世俊. 钒钛磁铁矿尾矿中钒的提取工艺和动力学研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- MIN Shijun. Technology of extraction and kinetics of leaching vanadium from vanadium titanium magnetite tailings[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2009.
- [8] 刘鹏, 宇文超, 龚斯宇, 等. 钒钛磁铁矿球团颗粒在回转窑中的运动过程模拟[J]. *矿冶*, 2021, 30(6): 86-92.
- LIU Peng, YU Wenchao, GONG Siyu, et al. Movement process simulation and characteristic analysis of vanadium titanium magnetite pellets in rotary kiln [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(6): 86-92.
- [9] 刘长正, 曹志成, 彭程, 等. 钒钛海砂矿转底炉直接还原研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 52-57.
- LIU Changzheng, CAO Zhicheng, PENG Cheng, et al. Study on direct reduction of sea sand ore containing vanadium and titanium by rotary hearth furnace[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 52-57.
- [10] SUI Y L, GUO Y F, TRAVYANOV A Y, et al. Reduction roast-
- ing-magnetic separation of vanadium tailings in presence of sodium sulfate and its mechanisms[J]. *Rare Metals*, 2016(35): 954-960.
- [11] 张向国, 贾利军, 王冰, 等. 钒钛磁铁矿冶炼工艺比较分析[J]. *山东冶金*, 2019, 41(1): 39-42.
- ZHANG Xiangguo, JIA Lijun, WANG Bing, et al. The comparative study of the process of vanadium-titanium magnetite smelting [J]. *Shandong Metallurgy*, 2019, 41(1): 39-42.
- [12] KUCUKKARAGOZ C S, ERIC R H. Solid state reduction of a natural ilmenite [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(3): 334-337.
- [13] CHEN Y, HWANG T, MARSH M, et al. Mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28(5): 1115-1121.
- [14] WANG Y, YUAN Z, GUO Z, et al. Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(4): 962-968.
- [15] WANG Y, YUAN Z. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 81(3): 133-140.

Study on the test of vanadium-bearing molten iron prepared from titanomagnetite by two-step reduction method

LI Dong-bo¹, WANG Yun¹, ZHANG Guo-hua², WEI Jia-ming¹, WANG Hong-yang², GUO Ya-guang¹, GAO Yong-liang¹, CUI Jian²

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. University of Science and Technology Beijing, State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the poor separation effect of metal from slag because of TiC in slag in the process of titanomagnetite smelting in electric furnace, a new method of carbothermic pre-reduction-silicothermic reduction melting separation is proposed in this paper. That is in the later stage of the reduction process, silicon was used instead of carbon for reduction reaction to avoid the formation of TiC, and the condition test and product and slag detection analysis were carried out. The condition tests of carbon thermal pre-reduction show that low carbon ($C = 0.12\% \sim 0.22\%$) products can be obtained at 1 200 °C by controlling reaction time and carbon content (1.6 ~ 1.9 times of theoretical carbon ratio). The condition tests of silicothermic reduction smelting show that the yield of V increases with the increase of Si ratio, and the yield of Fe increases with the increase of Si ratio. Under the same Si ratio, the lower the C ratio in the pre-reduction stage, the lower the Fe yield and the higher the V yield. When the Si ratio is increased to 1.8 Si, the V yield is 77.71% ~ 81.62% and the Fe yield is 97.23% ~ 99.89% under different carbon ratios, and the separation effect of metal from slag is good. Slag X-ray diffraction spectrum shows that the main phases in the slag are magnesium aluminum titanate ($Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$) and magnesium aluminum spinel ($MgAl_2O_4$), without TiC. According to the spectrum and energy spectrum, it is calculated that with the increase of Si ratio, the content of TiO_2 in slag increases, which can be controlled at 27.28% ~ 34.86% when the ratio of Si is 1.8. This method uses Si instead of C for deep reduction, which significantly improves the yield of V. The recovered vanadium can make up for the cost caused by silicon consumption, and the potential economic benefits are significant.

Key words: vanadium titanomagnetite; carbothermic reduction; silicothermic reduction; vanadium; carbon ratio; silicon ratio; slag phase; TiC