钒钛分离与提取

海砂钒钛磁铁矿高效综合利用新工艺

张 俊，许海川，王 锋，严定鎏，徐洪军，沈朋飞

（钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室，钢研晟华科技股份有限公司，北京 100081）

摘 要：为提高海砂钒钛磁铁矿的综合利用效率，降低处理能耗，提出了基于转底炉直接还原-电炉熔分流程的活化还原处理方法，并采用化学分析方法考察了铁、钒、钛的提取规律，优化了工艺参数，提出了改善电炉熔炼效率的措施。活化还原-电炉熔分方法可有效提高海砂钒钛磁铁矿的还原和熔分效率，并促进铁水的脱硫过程，活化还原温度控制在 1 150 ~ 1 200 ℃、电炉熔分温度控制在 1 450 ℃ 时效果最佳。活化还原为电炉熔分与吹氧提钒相结合创造了条件，可显著降低熔分电耗、提高钒的提取效率，并简化炼钢流程。新的处理流程下熔分钛渣的活性较高，在体积浓度高于 15% 的稀硫酸中钛的浸出率可达 95%，避免了传统硫酸法提钛过程的废酸排放。

关键词：海砂钒钛磁铁矿；转底炉直接还原-电炉熔分；活化还原；回收率

中图分类号：TF55, TF823　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004−7638(2021)02−0005−05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.02.002　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

New process for utilization of sea sand vanadium-bearing titanomagnetite

Zhang Jun, Xu Haichuan, Wang Feng, Yan Dinliu, Xu Hongjun, Shen Pengfei

(State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, CISRI, Gangyan Shenghua Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve the comprehensive utilization efficiency of sea sand vanadium titanomagnetite and reduce the treatment energy consumption, an activated reduction treatment method based on the rotary hearth furnace (RF) reduction-electric furnace (EAF) smelting separation process was put forward. The extraction of iron, vanadium and titanium was investigated to optimize the process parameters, and a measure improving the smelting efficiency of EAF was proposed. The smelting efficiency of the sea sand vanadium titanomagnetite as well as the desulfurization limit of the molten iron are improved effectively in the activated reduction-EAF smelting separation flow, in which the optimum effect can be acquired with the activated reduction temperature at 1 150 ~ 1 200 ℃ and the EAF smelting temperature at 1 450 ℃, respectively. Moreover, the activated reduction promotes vanadium extraction by oxygen blowing in the EAF smelting process, significantly reducing the power consumption of EAF, improving the extraction efficiency of vanadium and simplifying the steel-making process. Under the new treatment process, the activity of titanium-bearing molten slag is improved, with the titanium leaching rate in dilute sulfuric acid (volume concentration higher than 15%) reaching 95% which avoids the waste acid discharge in the traditional sulfuric acid extraction process.

Key words: sea sand vanadium-bearing titanomagnetite, RF-EAF process, activated reduction, utilization rate

收稿日期：2021−03−06

基金项目：国家重点研发计划（2018YFC1900500, 2018YFC1900601）。

作者简介：张俊（1984—），男，湖北仙桃人，高级工程师，博士，主要从事非高炉炼铁及资源综合利用的研究，电话：010-62182520, E-mail: zjxt424@163.com。

0 引言

钒钛磁铁矿是重要的钒、钛矿产资源，我国的钒钛磁铁矿主要分布在攀西及承德地区，储量超过 100 亿 t，以岩矿为主。另外，印度尼西亚、菲律宾、马来西亚、南非等国家拥有大量海砂钒钛磁铁矿，储量超过 400 亿 t。由于海砂钒钛磁铁矿原始粒度细，开采技术简单，并且印度尼西亚、菲律宾、马来西亚等国家距离我国沿海地区较近，海运成本低廉，海砂钒钛磁铁矿的利用逐渐受到重视。

在现有处理流程下，钒钛磁铁精矿采用高炉-转炉流程回收铁与钒，而含钛高炉渣的钛品位（以 TiO_2 计）只有 22% ~ 26%[1]，主要为堆弃处理。据统计，攀钢含钛高炉渣堆存量接近 7 000 万 t，且每年增加量约为 300 万 t[2]，造成钛资`源的大量浪费。转底炉直接还原-电炉熔分流程一度成为钒钛磁铁精矿工业化处理的最佳选择，并且四川龙蟒集团建立了 10 万 t 钒钛磁铁精矿转底炉-电炉联合处理示范线[3]，证实了技术的可行性。但是，该工艺也存在几个缺点需要克服：①电炉熔分的能耗过高，造成工艺的经济性差；②电炉渣中钙、镁含量高，钛品位只能达到 47%，只能作为硫酸法处理原料，废酸排放量大，环境污染严重，不符合当前的环保趋势。

活化还原，即在还原过程中将钒、钛转变为活性钠盐，结合湿法处理可高效综合回收铁、钒、钛[4−9]，并且熔分温度可大幅降低。因此，将活化还原方法与转底炉直接还原-电炉熔分流程相结合，有望解决现有工艺下钒铁磁铁矿利用面临的瓶颈问题。但是，到目前为止，活化还原的相关研究均针对钒钛磁铁矿岩矿，没有关于海砂矿的研究，同时，电炉熔分条件下钒还原进入铁水，需通过吹氧富集、钠化焙烧、浸出、氨法沉钒一系列操作才能完成钒的提取过程，处理效率较低，弱化了活化还原的优势。笔者通过模拟转底炉-电炉流程下海砂钒钛磁铁矿的活化还原过程，探讨了该工艺的可行性及优势，优化了工艺参数，并提出了电炉熔炼阶段提高钒提取效率的改进措施，实现了活化还原与传统转底炉还原-电炉熔分流程的完美融合。

1 试验

1.1 原料准备

所用原料为印尼海砂钒钛磁铁矿、无烟煤以及纯化学试剂 Na_2CO_3。海砂钒钛磁铁矿及无烟煤粉的化学成分和粒度组成分别如表 1 ~ 3 所示。

表 1 海砂钒钛磁铁矿的化学成分

Table 1 Chemical compositions of sea sand vanadium titanomagnetite %

TFe	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K	Na	Cl
56	21.85	56	10.67	0.76	4.29	0.72	3.18	4.12	<0.1	<0.1	<0.05

表 2 无烟煤粉化学组成

Table 2 Chemical compositions of pulverized anthracite %

固定碳	挥发分	灰分	S	水分
74.53	5.16	17.86	0.44	2.45

表 3 原料的粒度组成

Table 3 Particle size distribution of raw materials

粒度/目(μm)	含量/%	
	海砂钒钛磁铁矿	无烟煤粉
>35(500)	0.4	3.78
35 ~ 50(500 ~ 297)	0.36	4.53
50 ~ 100(297 ~ 147)	26.45	65. 6
100 ~ 200(147 ~ 74)	69.07	27.3
<200(74)	1.72	0.78

将海砂钒钛磁铁矿、无烟煤粉和 Na_2CO_3 纯化学试剂按比例混合均匀，并在立式千斤顶上以 5 MPa 的压力压制成柱状小球，原料配比情况如表 4 所示。制备的球团在鼓风干燥箱内 110 ℃ 下烘干 2 h 备用。

表 4 含碳复合球团物料配比情况

Table 4 Mass fractions of carbon composite pellets %

试样	碳酸钠	海砂矿	煤粉
1	0	79	21
2	23	61	16

1.2 试验过程

含碳复合球团在内径为 70 mm 的管式电阻炉内进行等温还原，还原温度范围为 1 050 ~ 1 350 ℃，还原保温时间为 25 min，模拟转底炉的还原条件。还原后试样迅速取出并以煤粉覆盖，防止冷却过程

中试样的氧化。还原试样在制样机上制备<100 目(<147 μm)的粉末试样, 通过化学滴定分析分别确定全铁和金属铁含量, 根据式(1)确定还原试样的金属化率。

$$M = \frac{M_{Fe}}{T_{Fe}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, M 为还原试样金属化率, %; M_{Fe} 为还原试样金属铁含量, %; T_{Fe} 为还原试样全铁含量, %。

还原得到的金属化球团在碳化硅井式电阻炉内熔分, 电阻炉额定温度为 1 700 ℃。金属化球团放置在石墨坩埚内, 在 1 350 ~ 1 650 ℃ 的温度范围内进行等温熔分, 保温时间为 60 min, 模拟电炉熔分过程。熔分后通过称量确定粒铁质量, 并根据式(2)确定粒铁的收得率。同时, 通过 ICP-AAS 测定粒铁钒含量。

$$\eta = \frac{m_1}{m_0 \cdot T_{Fe}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, η 为熔分粒铁的收得率, %; m_1 为熔分粒铁的质量, g; m_0 为熔分试样质量, g。

熔分钛渣经充分水洗、烘干后, 在不同浓度的稀硫酸中浸出, 分别记录浸出前、后渣相的质量, 并通过 ICP-AAS 测定渣相的钛含量, 根据式(3)确定钛在稀硫酸中的浸出率。

$$L = \left(1 - \frac{m_3 \cdot F_{Ti}'}{m_2 \cdot F_{Ti}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中, L 为钛的浸出率, %; m_2 为浸出之前钛渣量, g; m_3 为浸出后残渣质量, g; F_{Ti} 为浸出之前钛渣中钛的质量分数, %; F_{Ti}' 为浸出后残渣中钛的质量分数, %。

2　试验结果与讨论

2.1　还原试验

图 1 给出了不同还原温度下还原试样的金属化率。可以看出, 没有碳酸钠添加的还原情况下, 还原温度高于 1 250 ℃ 试样的金属化率才能达到 90% 以上, 而活化还原试样在 1 150 ℃ 的金属化率即可接近 90%。另外, 活化还原试样在 1 250 ℃ 即发生渣铁分离现象, 见图 2。这表明, 活化还原条件下海砂钒钛磁铁矿的还原过程得到显著促进, 这与钒钛磁铁矿岩矿的还原规律是一致的, 即活化还原方法同样适用于海砂钒钛磁铁矿。

2.2　熔分试验

试样 1 在 1 300 ℃ 还原、试样 2 在 1 150 ℃ 还原得到的金属化球团在高温下的熔分情况如图 3、4 所示。可以看出, 没有碳酸钠添加的情况下, 温度达到 1 650 ℃ 才开始发生渣铁分离现象, 铁的收得率低于 70%, 温度进一步升高至 1 700 ℃ 后渣铁分离较为彻底, 但铁的收得率依然低于 90%, 因此, 常规的电炉熔分条件下海砂钒钛磁铁矿的熔分温度必须高于 1 700 ℃。活化还原条件下海砂钒钛磁铁矿的熔分效果得到显著改善, 温度达到 1 450 ℃ 后铁的收得率达到 90% 以上, 渣铁分离彻底。因此, 采用活化还原方法可有效解决电炉熔分电耗过高的问题。

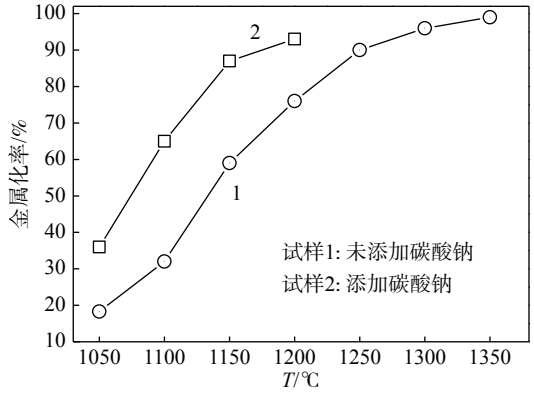


图 1　还原球团的金属化率

Fig. 1　Metallization ratio of reduced samples

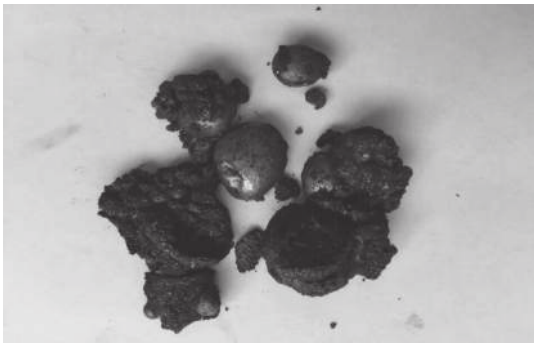


图 2　1 250 ℃ 活化还原后试样

Fig. 2　Activated reduction sample at 1 250 ℃

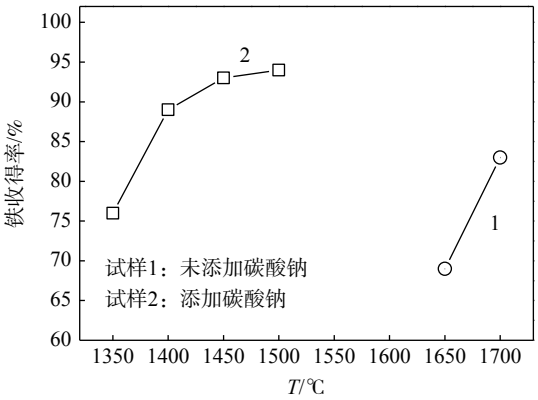
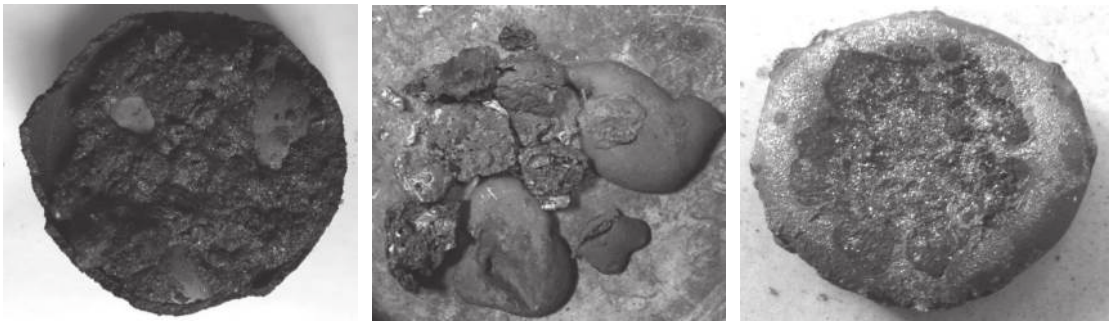


图 3　不同熔分条件下粒铁的收得率

Fig. 3　Yield of iron nugget at different smelting-separation conditions



(a) 试样1-1 650 ℃　(b) 试样1-1 700 ℃　(c) 试样2-1 450 ℃

图 4　不同熔分条件下的粒铁图片

Fig. 4　Pictures of iron nuggets under different smelting-separation conditions

表 5 给出了不同还原条件下熔分得到的粒铁成分。可以看出，活化还原条件下粒铁钒含量显著升高，同时，对比常规还原条件下的粒铁成分，活化还原后的粒铁硫含量大幅降低，符合钢水成分要求，表明碳酸钠起到了脱硫的效果，从而可以简化炼钢过程。

表 5　不同条件下的粒铁成分

Table 5　Chemical compositions of iron nuggets under different conditions

试样	熔分温度/℃	V/%	C/%	S/%
1	1 700	0.32	5.28	0.066
2	1 450	0.68	4.87	0.012

考虑到铁水碳含量较高，在电炉熔分过程吹氧处理可以显著提高钢水温度、大幅降低电炉熔分过程的电耗，同时，将熔分与脱碳在电炉内同步完成，简化了处理流程。另外，活化还原试样的渣相中含有大量的钠盐，吹氧过程中可实现钒的钠法提取[10]，含钒渣中的可溶钒酸钠经水浸后可直接用于氨法沉钒，大幅提高了钒的提取效率。

2.3　钛渣浸出试验

试样 2 在 1 450 ℃ 熔分的含钛渣经充分水洗后，在不同浓度的稀硫酸中浸出，钛的浸出率如图 5 所示。可以看出，稀硫酸的体积浓度达到 15% 以后，钛的浸出率接近 95%，表明经活化还原处理后的含钛渣在稀酸中具备良好的酸溶性。常规流程下电炉熔分渣中钛的活性较低，需在浓度高于 90% 的浓硫酸中才能浸出提取，产生大量浓度约 20% 的稀硫酸无法利用。本研究中活化还原钛渣在浓度低于 20% 的稀硫酸中溶解活性极高，水解产生的废酸可循环利用，进而可以避免钛提取过程中的废酸排放问题。

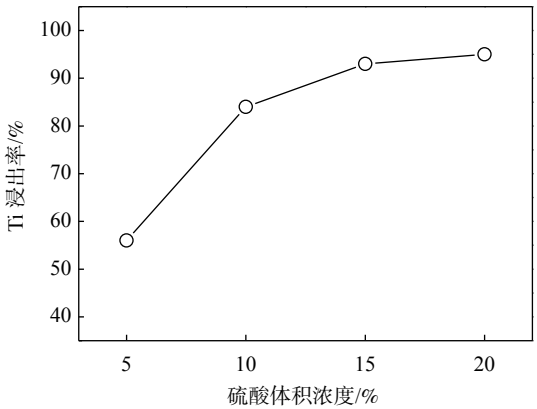


图 5　活化还原钛渣在稀酸中的浸出率

Fig. 5　Leaching ratio of Ti-bearing slag after activated reduction in dilute acid

3　结论

采用转底炉活化还原-电炉熔分流程处理海砂钒钛磁铁矿，探讨了该工艺的可行性，并针对常规的电炉熔分过程提出了改进措施，得到如下几条结论：

1）活化还原-电炉熔分方法处理海砂钒钛磁铁矿是可行的，可以有效提高还原和熔分效率，并促进了铁水的脱硫过程，活化还原温度控制在 1 150 ~ 1 200 ℃、电炉熔分温度控制在 1 450 ℃ 时效果最佳。

2）采用电炉熔分与吹氧提钒相结合的冶炼方法，可进一步降低熔分电耗并简化炼钢流程，同时大幅提高钒的提取效率。

3）活化还原提高了熔分钛渣的酸溶活性，在体积浓度高于 15% 的稀硫酸中钛的浸出率可达 95%，避免了传统硫酸法提钛过程的废酸排放。

参考文献

[1] Ren Qianqian, Hao Suju, Jiang Wufeng, *et al*. Study of comprehensive utilization on Ti-bearing blast furnace slag[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 488-489: 141−144.

[2] Liu Mingpei. Analysis of vanadium distribution regularity in Panzhihua vanadium-titanium magnetite mine[J]. Mining Engineering, 2009, 7(5): 9−12.
(刘明培. 浅谈攀枝花钒钛磁铁矿钒的分布规律[J]. 矿业工程, 2009, 7(5): 9−12.)

[3] Han Zhibiao, Chang Fuzeng. Material problem and solutions about further development of titanium industry in China[J]. Titanium Industry Progress, 2012, 29(1): 5−8.
(韩志彪, 常福增. 中国钛工业发展的原料问题及对策[J]. 钛工业进展, 2012, 29(1): 5−8.)

[4] Zhang Jun, Dai Xiaotian, Yan Dingliu, *et al*. Carbothermal sodium reduction process of vanadium-bearing titanomagnetite[J]. Iron and Steel, 2016, 51(10): 6−9.
(张俊, 戴晓天, 严定鎏, 等. 钒钛磁铁矿碳热钠化还原工艺[J]. 钢铁, 2016, 51(10): 6−9.)

[5] Chen Qianye, Zhang Jun, Cheng Xiangkui, *et al*. Study on carbothermal sodium reduction process of vanadium-titanium magnetite concentrate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(2): 11−15.
(陈乾业, 张俊, 程相魁, 等. 钒钛磁铁精矿低温综合利用新工艺[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(2): 11−15.)

[6] Zhang Y M, Yi L Y, Wang L N, *et al*. A novel process for the recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite: sodium modification –direct reduction coupled process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2017, 24(5): 504−511.

[7] Zhang Y M, Wang L N, Chen D S, *et al*. A method for recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2018, 25(2): 131−144.

[8] Wu X, Chen D S, Wang L N, *et al*. Study on one-step coal-based direct reduction and melting of vanadium titanium magnetite concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019, (2): 15−20.

[9] Shi L Y, Zhen Y L, Chen D S, *et al*. Carbothermic reduction of vanadium-titanium magnetite in molten NaOH[J]. ISIJ International, 2018, 58(4): 627−632.

[10] Chen Ronggui, Wang Xuewen, Shou Liting. Study on extraction of vanadium by oxidation followed by sodium[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1985, 6(5): 32−35.
(陈荣贵, 王学文, 寿煜庭. 先氧化后钠化提钒工艺的研究[J]. 钢铁钒钛, 1985, 6(5): 32−35.)

编辑　杨冬梅

耶弗拉兹集团公布 2020 年钒运营情况

俄罗斯耶弗拉兹（Evraz）集团在其 2020 年年报中披露，受钢价、钒价及原材料价格的影响，该集团钢分部的 EBITDA 由 2019 年的 17.95 亿美元增长至 2020 年的 19.30 亿美元。2020 年受到新冠疫情的影响，全球钒铁需求减少，钒制品销售量为 12 534 t，同比下降 2.7%。近三年耶弗拉兹集团钒运营情况见表 1。

表 1　近三年耶弗拉兹集团钒运营情况

年份	钒渣产量*/t	钒制品销售量*/t	钒业营业收入/亿美元	钒业营收在钢分部营收中占比/%
2018	17 052	12 352	11.52	13
2019	18 380	12 883	6.48	8
2020	19 533	12 534	3.49	5

注:*指折合成金属钒含量

（候腾飞　供稿）