

# 钒钛烧结矿软熔滴落过程中的物相组成及化学成分变化规律研究

谢洪恩<sup>1,2</sup>, 胡 鹏<sup>1,2</sup>, 郑 魁<sup>1,2</sup>, 朱凤湘<sup>1,2</sup>

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

**摘 要:** 钒钛磁铁精矿的入炉方式是攀钢优化高炉炉料结构的重要内容, 对 V 和 Ti 在软熔滴落过程中的迁移以及 Ti(C,N) 的生成有重要影响。目前钒钛烧结矿是攀钢高炉的主要炉料, 约一半的钒钛磁铁精矿通过烧结矿进入高炉。通过对钒钛烧结矿在软熔滴落过程中的物相组成和化学成分的变化规律进行研究发现, 在烧结矿的软熔滴落过程中, Ti、V、Si、Mg、Al 等元素逐渐从钛赤铁矿、钛磁铁矿、铁酸钙等物相迁移到渣相中, 同时炉渣吸收焦炭的硫分和灰分。金属铁中 Ti、Si、S 和 C 的质量分数已达到甚至超过正常生产时的水平, V 的质量分数虽远低于正常生产时的水平, 但在金属铁中的收得率远高于 Ti、Si、S。烧结矿炉渣冷却后形成的主要物相是黄长石, 其次是钙钛矿和辉石。Ti 和 V 主要赋存于钙钛矿中, 其次是黄长石和辉石中。在软熔过程中, 生成的碳氮化钛很少; 在重熔滴落过程中, 渣中碳氮化钛显著增加。

**关键词:** 钒钛烧结矿; 软熔; 滴落; 物相组成; 化学成分

中图分类号: TF53, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0107-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Study on phase and chemical composition of V-Ti sinter during softening, melting and dripping process

Xie Hong'en<sup>1,2</sup>, Hu Peng<sup>1,2</sup>, Zheng Kui<sup>1,2</sup>, Zhu Fengxiang<sup>1,2</sup>

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** The charging mode of vanadium-bearing titanomagnetite concentrate is an important matter for optimizing the burden structure of blast furnace in Pangang, which also has an important influence on the migration of V and Ti in the process of softening and melting process and the formation of Ti(C,N). At present, vanadium-titanium sinter is the main burden of blast furnace in Pangang, and about half of vanadium-bearing titanomagnetite concentrate enters the blast furnace through sinter. Therefore, the change of phase and chemical composition of vanadium-titanium sinter in the process of softening and melting process was studied. In the softening and dripping process of sinter, Ti, V, Si, Mg, and Al gradually migrate from the phases of titanohematite, titanomagnetite, calcium ferrite to the slag phase, and the slag absorbs the sulfur and ash of coke. The mass fraction of Ti, Si, S and C in hot metal has reached or even exceeded that of normal production. Although the mass fraction of V is much lower than that in normal production, the yield in metallic iron is much higher than that of Ti, Si and S. The main phase of slag after cooling is melilite, followed by perovskite and pyroxene. Ti and V mainly exist in perovskite, followed by melilite and pyroxene. In the process of softening, little titanium carbonitride

收稿日期: 2021-06-28

作者简介: 谢洪恩 (1977—), 男, 四川内江人, 研究生, 研究方向: 钒钛矿高炉冶炼, E-mail: [pzhxiehongen@163.com](mailto:pzhxiehongen@163.com).

is produced. However, in the process of melting, the content of titanium carbonitride in slag increases significantly.

**Key words:** vanadium-titanium sinter, softening and smelting process, dripping process, phase composition, chemical composition

## 0 引言

攀钢高炉渣中  $\text{TiO}_2$  质量分数高达 20% 以上,  $\text{TiO}_2$  在冶炼过程中生成碳氮化钛<sup>[1-2]</sup> 导致炉渣粘度升高是制约高炉保持长期稳定顺行和改善技术经济指标的关键问题。针对高钛型高炉渣性能开展了大量的研究工作, 如炉渣成分对黏度和熔化性温度的影响, 碳氮化钛质量分数和粒度以及  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MnO}$  等对炉渣性能的影响等<sup>[1,3-9]</sup>。针对钒钛炉料在软熔过程中物相组成和有价元素迁移规律的研究也逐渐增多<sup>[10-17]</sup>。但是, 已有的研究针对的是已进入炉缸的终渣或对软熔过程中炉料物相组成和有价元素迁移的定性描述, 对于钒钛炉料在软熔和滴落过程中的物相组成和有价元素迁移的定量化的研究则鲜见报道。根据对试验高炉解剖的结果<sup>[17]</sup>, 在高炉软熔带下部炉渣中就有  $\text{TiC}$  和  $\text{TiN}$  生成, 金属铁中也已有  $\text{V}$  和  $\text{Ti}$  存在, 在风口平面渣中  $\text{Ti(C,N)}$  的质量分数以及金属铁中  $\text{V}$  和  $\text{Ti}$  的质量分数均达到最大值, 在经过回旋区氧化带时被部分氧化而有所降低。可见, 滴落带不仅是渣铁成分和温度显著变化的区域, 也是碳氮化钛生成的关键区域。但是, 高炉常规的上下部操作手段无法直接作用于这一区域, 原燃料质量、炉料结构和操作制度等对这一区域的影响只有在经过长期冶炼的实践后, 通过技术经济指标的变化、铁水质量、终渣性能等才能得以间接体现。因此, 很有必要对钒钛炉料在滴落过程中的行为、在此过程中  $\text{V}$  和  $\text{Ti}$  的迁移规律以及  $\text{Ti(C,N)}$  的生

成情况进行研究。

钒钛烧结矿是攀钢高炉的主要含铁原料, 约一半的钒钛磁铁精矿以碱性烧结矿的形式进入高炉。由于化学成分和生产工艺不同, 碱性钒钛烧结矿和酸性钒钛球团矿的化学成分、物相组成以及有价元素  $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$  和  $\text{Ti}$  的赋存状态差别很大。与酸性钒钛球团矿相比, 碱性烧结矿  $\text{CaO}$  质量分数高、生产过程的温度高而且还原性气氛强、精矿中大量  $\text{Ti}$  在烧结过程中迁移至烧结矿的渣相中并主要与  $\text{CaO}$  形成钙钛矿<sup>[10-14]</sup>, 而酸性钒钛球团矿则基本没有钙钛矿<sup>[14]</sup>。钒钛磁铁精矿以何种形式的含铁炉料进入高炉, 不仅是攀钢高炉炉料结构优化的重要内容, 而且对  $\text{V}$  和  $\text{Ti}$  的迁移以及  $\text{Ti(C,N)}$  的生成也会产生重要影响。为此, 对钒钛烧结矿在滴落过程中炉渣的物相组成以及炉渣和金属铁的化学成分变化规律进行了研究, 以期优化攀钢高炉炉料结构、抑制高炉冶炼过程中  $\text{Ti(C,N)}$  生成、提高  $\text{V}$  收得率和钒钛矿高炉强化冶炼的技术措施提供理论支撑。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料

试验所用钒钛烧结矿和焦炭均取自生产现场, 其化学成分见表 1、2。由表 1 可见, 烧结矿的  $\text{TFe}$  只有 50.77%,  $\text{TiO}_2$  质量分数为 5.59%,  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  质量分数一共只有 16.55%, 属于典型的低品位高钛型钒钛烧结矿。

表 1 钒钛烧结矿的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of vanadium-titanium sinter

化学成分/%									
TFe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	R <sub>o</sub>
50.77	7.99	10.97	5.58	2.72	3.00	5.59	0.388	0.025	1.97

表 2 焦炭的化学成分

Table 2 Chemical compositions of coke

F <sub>cad</sub>	M <sub>t</sub>	S <sub>t</sub>	V <sub>daf</sub>	A <sub>d</sub>							合计
				K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
85.88	0.23	0.63	1.09	0.08	0.10	0.49	7.24	0.13	3.73	1.03	12.80

1.2 试验设备和方法

首先在国家标准 (GB/T 34211—2017)《铁矿石高温荷重还原软熔滴落性能测定方法》的基础上, 称取 170 g 钒钛烧结矿进行软熔性能测定, 试验设备如图 1 所示。在烧结矿的软熔性能测定过程中, 会有少量炉渣从石墨压头上溢出形成液泛渣, 在软熔试验结束后仍不能完全从石墨压头滴落。部分炉渣和金属铁滞留于焦炭层中, 部分炉渣和金属铁在测定过程结束时从焦炭层中滴落。软熔性能测定结束后, 炉料的照片如图 2 所示。将金属铁和炉渣与焦炭颗粒剥离后待用。

将约 150 g 粒度为 10 ~ 12.5 mm 的焦炭置于石墨坩埚内, 其高度约 75 mm。然后将软熔后的试验样品按渣铁比 550 kg/t 共约 155 g 混合后置于焦炭上。将盛放好试样的石墨坩埚置于试验炉内, 以 6 °C/min 的速率升温至 1 500 °C 并恒温 30 min。在此过程中, 当温度低于 900 °C 时往炉内通入 10 L/min 的高纯 Ar 气, 温度大于 900 °C 时通入相同流量的 30%CO 与 70%N<sub>2</sub> 的混合气体, 温度达到 1 500 °C 后改通高纯 Ar 气直到温度降低至 400 °C。随着温度升高, 与焦炭接触的炉料逐渐熔化滴落, 其上部的试样随之下移进入恒温带并逐渐滴落。经过重熔后, 部分渣铁滴落, 部分渣铁滞留于焦炭层中, 其数量如表 3 所示。对重熔前后的渣铁的化学成分、物相组成和元素分布进行对比分析 (FEI Quanta MLA 650 矿物参数自动分析系统), 考察烧结矿在滴落过程中物相组成以及 V 和 Ti 迁移规律的变化。

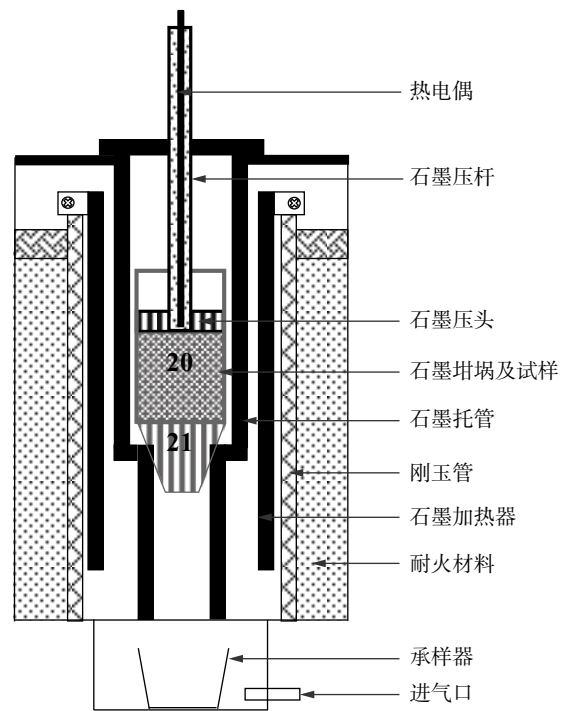


图 1 铁矿石软熔性能试验设备示意  
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for iron ore softening-melting property



图 2 钒钛烧结矿软熔性能测定后的试样  
Fig. 2 Different samples of vanadium-titanium sinter after softening-melting property testing

表 3 烧结矿重熔后的渣铁质量  
Table 3 Weight of slag and metallic iron after sinter remelting

未滴落炉渣	未滴落金属铁	滴落炉渣	滴落金属铁	合计
41.0	70.0	13.1	25.8	149.9

2 试验结果

2.1 化学成分

不同炉渣的化学成分见表 4。由表 4 可见, 经过软熔和重熔后, 相比于烧结矿, 炉渣的 TFe 显著降低。重熔后未滴落渣的 TiC 和 TiN 分别为 1.13% 和 0.34%, 其它炉渣中 TiC 和 TiN 质量分数均低于 0.1%, 而正常生产过程中终渣的 TiC 和 TiN 质量分数之和通常低于 0.5%。可见在烧结矿的软熔过程中不会生成大量的 TiC 和 TiN, 在滴落

过程中如炉渣滞留于焦炭层中促使生成的 TiC 和 TiN 显著增加。

为避免 FeO 和 MFe 等成分对造渣主要组分相对质量分数造成影响, 在只考虑 CaO、SiO<sub>2</sub> 等主要造渣组分的情况下, 各造渣组分的相对质量分数见表 5。由表 5 可见, 软熔液泛渣的 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 质量分数高, MgO 和 TiO<sub>2</sub> 质量分数低; 与软熔的未滴落渣和滴落渣相比, 重熔后炉渣的碱度和 TiO<sub>2</sub> 质量分数降低、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数显著降低、S 质量分数显著升高。与未软熔的烧结矿的造渣组份相比, 软熔和

重熔后炉渣的  $V_2O_5$  质量分数显著降低、S 质量分数显著升高。由此可知,在烧结矿的软熔滴落过程中,V 元素逐渐向金属铁迁移,而渣相则吸收了焦炭中的 S 份和灰份,使软熔和滴落过程中渣相的 S 质量分数升高、而碱度和  $TiO_2$  降低。

不同金属铁的化学成分见表 6。由表 6 可见,软熔和重熔金属铁的 C、S、Ti、Si 质量分数已达到甚至超过正常生铁的水平,而 V 质量分数还远低于正常铁水的水平。软熔时滴落的金属铁由于渗碳时间较短,其 C 质量分数最低。

表 4 不同炉渣的化学成分  
Table 4 Chemical compositions of different slags

样品名称	化学成分/%										
	TFe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	TiC	TiN
软熔液泛渣	6.00	2.25	38.47	22.42	5.14	10.14	14.64	0.695	0.18	<0.1	<0.1
软熔未滴渣	4.25	3.09	29.72	15.83	8.56	8.14	15.31	0.701	0.14	<0.1	<0.1
软熔滴落渣	14.00	3.92	37.34	21.23	7.74	10.41	16.56	0.720	0.16	<0.1	<0.1
重熔未滴渣	11.75	3.41	30.52	21.23	7.91	8.79	13.45	0.232	0.53	1.13	0.34
重熔滴落渣	19.88	2.08	29.95	18.68	7.77	8.25	12.77	0.145	0.41	<0.1	0.247

表 5 主要造渣组份的相对质量分数  
Table 5 Relative content of main slagging components in different slags

样品名称	相对质量分数/%							$R_2$
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	
软熔液泛渣	41.96	24.45	5.61	11.06	15.97	0.76	0.20	1.72
软熔未滴渣	37.91	20.19	10.92	10.38	19.53	0.89	0.18	1.88
软熔滴落渣	39.66	22.55	8.22	11.06	17.59	0.76	0.17	1.76
重熔未滴渣	36.92	25.68	9.57	10.63	16.27	0.28	0.64	1.44
重熔滴落渣	38.41	23.96	9.96	10.58	16.38	0.19	0.53	1.60
烧结矿渣相	38.80	19.74	9.62	10.61	19.77	1.37	0.09	1.97

表 6 不同金属铁的化学成分  
Table 6 Chemical compositions of different metallic irons

样品名称	化学成分/%				
	C	S	V	Ti	Si
软熔未滴铁	4.83	0.055	0.102	0.114	0.135
软熔滴落铁	3.40	0.080	0.029	0.207	0.193
重熔未滴铁	4.53	0.125	0.076	0.259	1.100
重熔滴落铁	4.76	0.088	0.080	0.070	0.431
生产铁样	4.42	0.087	0.333		

## 2.2 物相组成和元素分布

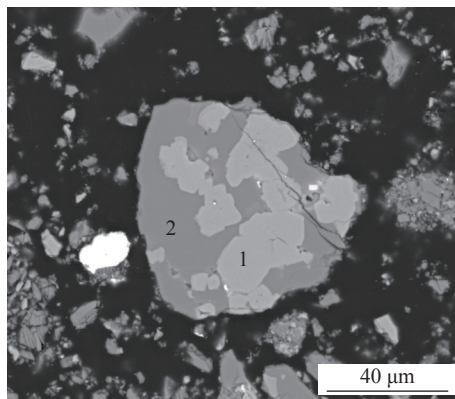
### 2.2.1 液泛渣

软熔液泛渣的物相组成和元素分布见表 7,其扫描电镜照片及主要化学成分见图 3。由表 7 可知,

在烧结矿的软熔过程中,石墨压头上的液泛渣中黄长石占 71.93%、钙钛矿达到 22.92%,未发现 TiC、TiN 和  $Ti(C,N)$  生成。大部分 Ti 和 V 赋存于钙钛矿中,Ca、Si、Mg、Al 则主要存在于黄长石中。

表 7 烧结矿软熔液泛渣的物相组成和元素分布  
Table 7 Phase and element distribution of flooding slag on graphite pusher during softening

矿物名称	w/%	化学成分/%							
		Fe	O	Ti	V	Si	Ca	Mg	Al
黄长石	68.54	3.71	74.00	23.39	39.00	90.19	72.93	84.19	88.65
钙钛矿	21.84	2.21	21.40	73.70	56.03	4.34	23.16	5.86	7.15
金属铁	4.71	81.52	0.09	0.28	1.55	0.24	0.17	0.59	0.32
辉石	1.21	0.04	1.33	1.01	0.10	1.30	0.91	3.45	1.72
透辉石	0.80	0.23	0.91	0.20	0.54	1.12	0.63	2.58	0.38
铁酸钙	1.15	8.70	0.62	0.94	1.33	0.67	0.59	1.54	0.64
玻璃质	0.04	0.00	0.05	0.01	0.05	0.07	0.01	0.11	0.06
其它	1.71	3.61	1.60	0.47	1.42	2.07	1.58	1.69	1.08



元素	w/%	
	1 钙钛矿	2 黄长石
O	22.74	26.89
Mg		5.64
Al	2.07	11.41
Si	1.57	19.87
Ca	33.89	33.53
Ti	37.10	2.67
V	2.62	

图 3 烧结矿软熔液泛渣的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM photo of flooding slag on graphite pusher during softening

在扫描电镜下可以观察到黄长石和钙钛矿是最主要的物相, 钙钛矿嵌布于黄长石基体中。钙钛矿中的 Ti 和 V 含量明显比黄长石的高, 而 Si 和 Al 含量则明显更低。

2.2.2 软熔未滴落渣

软熔未滴落渣的物相组成和元素分布见表 8, 其扫描电镜照片及微区主要化学成分见图 4。由表 8 可见, 软熔未滴落渣中夹杂的金属铁增多, 主要

渣物相是黄长石、钙钛矿和辉石类物相。与软熔液泛渣相比, 如不计金属铁, 软熔未滴落渣中的钙钛矿和辉石类物相增加, 黄长石明显减少, 并且少量的碳氮化钛和碳氧化钛生成。Ti 和 V 主要赋存于钙钛矿中, 大部分 Ca、Si、Mg、Al 赋存于黄长石、辉石等硅酸盐相中。钙钛矿嵌布于黄长石中, 在黄长石内部可见辉石交错分布。与黄长石相比, 辉石的 Mg 的质量分数高、Al 质量分数低。

表 8 烧结矿软熔未滴落渣的物相组成和元素分布  
Table 8 Phase and element distribution of residual slag in graphite crucible during softening

矿物名称	w/%	化学成分/%								
		Fe	O	N	Ti	V	Si	Ca	Mg	Al
黄长石	35.73	0.26	47.26	0	7.40	13.83	69.45	51.82	35.88	56.82
钙钛矿	22.76	0.49	27.03	0	84.13	58.82	3.91	31.48	3.68	8.61
金属铁	22.15	93.21	0.50	0	1.10	7.28	1.24	0.82	1.89	1.59
辉石	7.03	0.07	9.91	0	2.89	4.78	9.66	7.22	16.04	16.93
透辉石	6.03	0.19	8.36	0	1.45	4.89	12.01	6.46	17.50	2.60
镁铝尖晶石	1.90	0.05	2.90	0	0.99	4.47	0.55	0.38	6.21	11.28
MgO	1.26	0.03	1.76	0	0.14	2.68	0.04	0.07	14.57	0
铁酸钙	2.09	4.67	1.14	0	1.46	2.00	1.41	1.19	1.85	1.28
玻璃质	0.03	0	0.05	0	0.01	0.03	0.09	0.01	0.05	0.07
碳氧化钛	0.01	0	0.01	0	0.03	0.02	0	0	0	0
碳氮化钛	0	0	0	100.00	0.05	0.01	0	0	0	0
其它	1.00	1.03	1.09	0	0.37	1.20	1.64	0.55	2.33	0.82

\*注: 碳氮化钛为 0.005 225%, 碳氮化钛物相 0.006 066%。

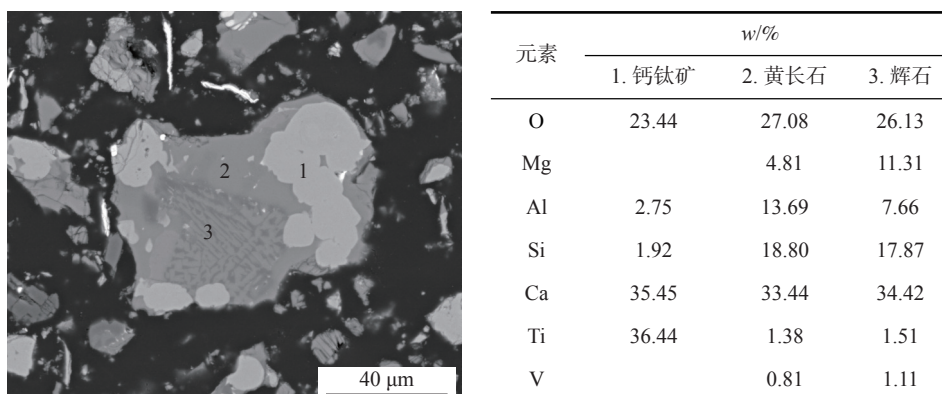


图4 烧结矿软熔未滴渣的SEM照片及EDS分析

Fig. 4 SEM image and EDS analysis of the sinter softening-melting undripped slag

### 2.2.3 软熔滴落渣

软熔滴落渣的物相组成和元素分布见表9,其扫描电镜照片及微区成分分析见图5。由表9和图5可见,软熔滴落渣的主要物相仍然是黄长石、钙钛矿和辉石。与液泛渣和未滴落渣相比,滴落渣

的钙钛矿显著减少、辉石增加,只有极少的碳氮化钛生成。钙钛矿中的Ti、V减少,黄长石中的Ti、V增加,辉石中的Mg、Al增加。与图3和图4中的黄长石相比,图5中黄长石的Ti、V质量分数升高。

表9 烧结矿软熔滴落渣的物相组成和元素分布  
Table 9 Phase and element distribution of dripping slag during softening

矿物名称	w/%	化学成分/%								
		Fe	O	N	Ti	V	Si	Ca	Mg	Al
黄长石	57.84	8.98	59.91	0	41.28	62.71	71.22	63.54	53.06	61.51
钙钛矿	16.33	2.12	15.87	0	45.05	32.97	3.45	18.32	3.22	5.47
金属铁	3.50	79.48	0.04	0	0.10	0.34	0.11	0.08	0.18	0.15
辉石	20.94	0.01	23.04	0	12.93	2.88	23.96	17.24	41.61	31.88
透辉石	0.28	0.06	0.35	0	0.08	0.16	0.40	0.24	0.57	0.21
镁铝尖晶石	0.01	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0.02	0.04
铁酸钙	0.57	5.37	0.32	0	0.39	0.56	0.36	0.32	0.55	0.35
碳氮化钛	0.454*	0	0	100.00	0	0	0	0	0	0
其它	0.54	3.98	0.46	0	0.17	0.38	0.51	0.27	0.79	0.41

\*注:碳氮化钛为0.000 454%。

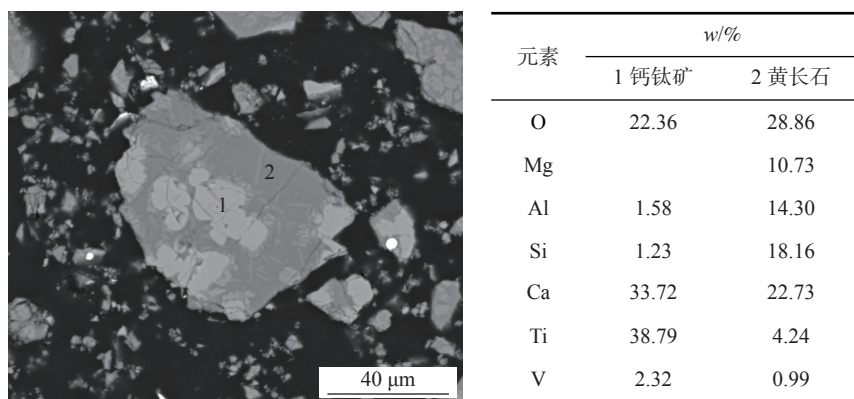


图5 烧结矿软熔滴落渣的SEM照片及EDS分析

Fig. 5 SEM image and EDS analysis of the sinter softening-melting dripped slag

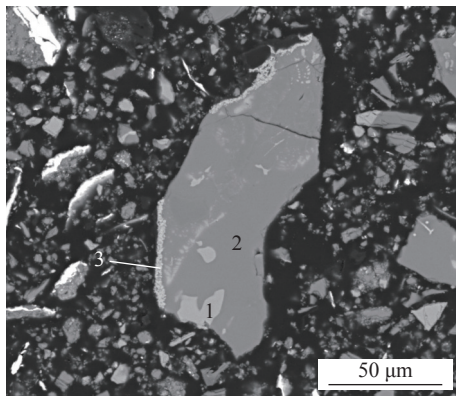
2.2.4 重熔未滴落渣

由于在重熔过程中, 只有少量炉渣滴落, 因此在进行化学成分分析后未对其进行物相组成和元素分布分析。重熔未滴落渣的物相组成和元素分布见表 10, 其扫描电镜照片及微区成分分析见图 6。可

见, 重熔未滴落渣的主要物相仍然是黄长石、钙钛矿、辉石类物相。Ti 和 V 主要赋存于钙钛矿和黄长石中。与软熔炉渣明显不同的是, 在扫描电镜下可以观察到重熔未滴落炉渣颗粒边缘明显存在的碳氮化钛, 渣中碳氮化钛和碳氧化钛显著增多。

表 10 烧结矿重熔未滴落渣的物相组成和元素分布  
Table 10 Phase and element distribution of residual slag in graphite crucible during remelting

矿物	w/%	化学成分/%								
		Fe	O	N	Ti	V	Si	Ca	Mg	Al
黄长石	53.16	1.78	59.29	0.00	17.99	29.30	72.54	64.68	50.79	69.71
钙钛矿	16.92	0.57	17.38	0.00	65.59	47.47	1.91	19.99	2.54	5.18
金属铁	9.61	90.43	0.31	0.00	1.02	3.58	0.83	0.63	1.39	1.16
辉石	5.32	0.24	6.15	0.00	5.37	2.50	5.73	3.87	11.27	9.26
透辉石	8.87	0.44	10.51	0.00	2.06	6.96	12.93	8.31	23.37	2.96
钙铁辉石	2.48	5.66	2.24	0.00	0.84	2.80	2.91	1.72	3.20	2.57
镁铝尖晶石	1.61	0.14	2.05	0.00	1.51	3.62	0.20	0.20	5.31	7.64
碳氮化钛	0.31	0.01	0.01	100.00	2.43	0.43	0.05	0.05	0.06	0.00
碳氧化钛	0.39	0.00	0.34	0.00	1.97	1.34	0.21	0.19	0.34	0.27
其它	1.32	0.74	1.72	0.00	1.22	2.01	2.69	0.36	1.74	1.25



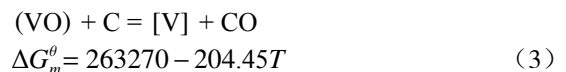
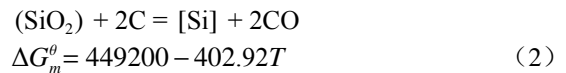
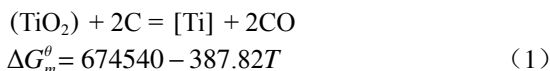
元素	w/%		
	1. 钙钛矿	2. 黄长石	3. 碳氮化钛
O	23.85	26.76	8.13
N			6.05
Mg		7.34	1.91
Al		8.97	
Si		22.27	
Ca	34.59	34.67	3.98
Ti	40.18		75.30
V	1.37		2.35

图 6 烧结矿重熔滴落渣的 SEM 照片及 EDS 分析  
Fig. 6 SEM image and EDS analysis of the sinter remelting dripped slag

2.3 分析及讨论

2.3.1 铁水成分的变化

在软熔和重熔过程中, Ti、Si、V 元素还原进入金属铁中的反应可按式 (1)~(3) 表示<sup>[18-19]</sup>。虽然试验条件与高炉实际生产情况有差异, 但是在有金属铁存在的条件下, Ti、Si、V 溶解进入金属铁中使其活度显著降低, 上述反应仍能正向进行, 例如 Si 并不需要通过气化的 SiO 或 SiS 还原才能得到。



由表 3、4 和表 6 可以计算得到 V、Ti、Si、S 在重熔时未滴落铁和滴落铁中的收得率, 如图 7 所示。由图 7 可见, V 在金属铁中的收得率均明显高于 Ti、Si 和 S。其主要原因是试验温度尚未达到使 Ti、Si 的氧化物大量还原的程度, 而 V 氧化物的还原在相对较低的温度下就可以充分进行<sup>[20]</sup>。其次, 碳氮化

钛的析出反应<sup>[21]</sup>能够限制金属铁中 Ti 量的增加,因此即使 TiO<sub>2</sub> 可以被大量还原,但能够溶解进入金属铁中的并不多,被还原的 Ti 将以碳氮化钛等形式存在。由表 3、表 4 和表 6 计算得到的渣铁中 S 一共为 0.388 g,而在 Fe 质量相同的条件下(金属铁中 Fe 按 95% 计),球团矿中 S 质量为 0.045 g;如按 S 质量分数的平均值计算,S 在渣铁间的分配系数  $L_S$  在软熔时为 1.14、在重熔时为 3.36;可见在软熔和重熔过程中金属铁和炉渣在大量吸收焦炭中的 S,渣铁间的脱硫反应已开始进行。由于焦炭粒度小,铁水与焦炭直接接触的机会比实际生产过程中更多,更有利于渗碳反应的进行;其次,实验中金属铁表面吸附或内部裹挟了少量极细的焦炭或石墨;因此,将这些金属铁振动破碎后用于化学成分分析时,其 C 的质量分数会达到甚至超过正常时铁水的水平且无明显的规律性。

### 2.3.2 物相组成的变化

如不计金属铁,不同炉渣的黄长石、钙钛矿、辉石和其它物相的相对质量分数见表 11。由表 11 可

见,软熔和重熔炉渣中硅酸盐相远比钛酸盐相多,硅酸相中黄长石比辉石多。正常生产时的攀钢高炉渣中以钛辉石为主,包括富钛透辉石的硅酸盐相约 70%,钙钛矿约 20%,其它为玻璃质等物相。本试验中烧结矿在软熔和滴落过程的炉渣的物相组成明显不同于正常生产时的炉渣。

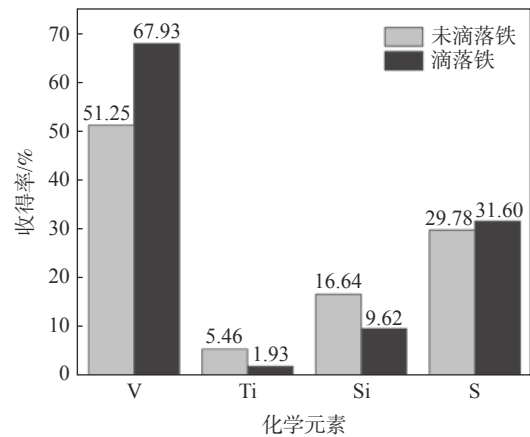


图 7 金属铁中 V、Ti、Si、S 的收得率  
Fig. 7 Yield of V, Ti, Si and S in metallic iron

表 11 不同炉渣主要物相组成对比  
Table 11 Main phase composition of different slags

样品名称	黄长石	钙钛矿	辉石	其它
软熔液泛渣	71.93	22.92	2.11	3.04
软熔未滴落渣	45.90	29.24	16.78	8.08
软熔滴落渣	59.93	16.92	21.99	1.16
重熔未滴落渣	58.82	18.72	18.44	4.02

由表 4 可见,在软熔性能测定结束以后,炉渣中 FeO 的质量分数显著降低,物相组成的分析结果也表明此时炉渣中已没有钛铁矿、钛铁晶石或浮氏体等物相<sup>[10]</sup>,钙钛矿的数量也明显比未还原时的烧结矿(约 6%~8%)多。这是因为在软熔性能测定试验结束后,烧结矿中的铁氧化物绝大部分已还原为金属铁,赋存于铁氧化物中的 Ti、V、Mg、Al 等元素已经摆脱了 Fe 的束缚而进入炉渣中,使得炉渣的化学成分和物相组成明显不同于烧结矿。

辉石可表示为 Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>],黄长石可表示为 Ca<sub>2</sub>(Mg,Al)[(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>[22]</sup>,提高 CaO 质量分数有利于黄长石的形成。与正常生产时的炉渣(见表 12)相比,烧结矿在软熔和滴落过程中的炉

渣的 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数和二元碱度高,因此在冷却后更易形成黄长石而不是辉石。另一方面,提高碱度、TiO<sub>2</sub> 质量分数也有利于钙钛矿的形成。烧结生产时配加了其它不含钛的原料和熔剂等,因此烧结矿在软熔和重熔过程中的炉渣的 TiO<sub>2</sub> 质量分数比正常生产时还低,但由于 CaO 质量分数和二元碱度高,仍然形成了大量的钙钛矿。

软熔液泛渣是在软熔过程中在上部荷重的作用下逐渐溢出的,在此过程中炉料中还有部分 Ti 和 Mg 与铁氧化物结合而未进入造渣物相中,因此其 TiO<sub>2</sub>、MgO 和 SiO<sub>2</sub> 质量分数以及碱度比软熔未滴落渣和滴落渣低,而 CaO 质量分数高;其次可能有少量未及时熔化的钙钛矿一同从炉渣中溢出;因此,

软熔液泛渣中形成了较多钙钛矿, 而硅酸盐以黄长石占绝大多数。软熔未滴落炉渣的碱度和  $\text{TiO}_2$  质量分数最高、冷却速率最慢, 形成钙钛矿的条件最好, 因此其钙钛矿最多; 由于形成钙钛矿时消耗了较多的  $\text{CaO}$ , 使得未结晶的炉渣的碱度降低, 因此辉石数量增加、黄长石减少; 第三, 由于其  $\text{MgO}$  质量分数较高 (见表 4 和表 5), 相比于其它炉渣, 还有一

定的镁铝尖晶石和  $\text{MgO}$  形成。软熔滴落渣的二元碱度和  $\text{TiO}_2$  质量分数都比软熔液泛渣高, 但其在滴落后迅速冷却, 因此其形成的钙钛矿反而更少, 黄长石也未及大量形成, 辉石数量增加。重熔未滴落渣由于吸收了较多的焦炭灰份, 二元碱度显著降低, 因此形成的钙钛矿和黄长石反而减少, 辉石增加。

表 12 生产高炉渣的化学成分  
Table 12 Chemical composition of blast furnace slag during production

CaO	$\text{SiO}_2$	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	S	$R_2$
27.03	24.72	8.11	13.09	21.85	0.24	0.50	1.09

### 2.3.3 碳氮化钛的生成

在软熔过程中, 烧结矿中的钛赤铁矿、钛磁铁矿、钛铁晶石、钛铁矿、钛榴石<sup>[12]</sup>等逐渐还原为金属铁, 赋存于其中的 Ti 逐渐摆脱 Fe 的束缚向炉渣迁移, 使炉渣中  $\text{TiO}_2$  的质量分数逐渐升高、FeO 质量分数显著降低。另一方面, 在软熔过程中滴落温度即是最高温度, 而在重熔过程中炉渣的最高温度进一步升高并且在最高温度下恒温一定时间。这两方面的因素使得重熔时炉渣中的  $\text{TiO}_2$  更易被还原, 渣中 TiC 和 TiN 的质量分数以及碳氮氧化钛等物相均明显比软熔时高。这种变化趋势与实验高炉的解剖时<sup>[17]</sup>在滴落带炉渣中 Ti(C,N) 质量分数逐渐升高并在风口平面达到最大值的结果也是一致的。但在本试验条件的反应温度低于实际冶炼水平, 而且炉渣在焦炭间的停留时间更短, 因此渣中 TiC 和 TiN 质量分数明显低于实验高炉解剖时风口间死区的炉渣<sup>[17]</sup>以及炉缸中堆积的炉渣<sup>[23]</sup>中 TiC 和 TiN 质量分数之和可以高达 10% 以上甚至接近 50% 的

水平, 仅重熔未滴落渣比正常生产时炉渣中 TiC 和 TiN 质量分数之和 (通常低于 1.0%) 略高。

## 3 结论

1) 在烧结矿的软熔和滴落过程中, 铁水中 Ti、Si 的质量分数已达到甚至超过正常生产时水平, S 和 C 与正常生产时的水平相当, V 的质量分数远低于正常生产时的水平, 但金属铁中 V 的收得率远大于 Ti、Si、S。

2) 在烧结矿的软熔和滴落过程中, 炉渣逐渐吸收从钛赤铁矿、钛磁铁矿、钛铁晶石、铁酸钙等物相中迁移出的 Ti、V、Si、Mg、Al 等元素以及焦炭的硫分和灰份, 使炉渣的化学成分和物相组成明显不同于钒钛烧结矿。烧结矿炉渣冷却结晶后形成的主要物相是黄长石, 其次是钙钛矿和辉石, Ti 和 V 主要赋存于钙钛矿中, 其次是黄长石和辉石中。

3) 在软熔过程中, 生成的碳氮化钛很少; 在重熔滴落过程中, 渣中碳氮化钛显著增加。

## 参考文献

- [1] Data compilation of beneficiation, sintering and blast furnace smelting test of Panzhihua vanadium-bearing titanomagnetite[R]. Beijing. 1978:167-498.  
(攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编[R]. 北京. 1978: 167-498.)
- [2] Xu Caidong, Lin Rong. Important physicochemical problems in high temperature reduction of Panzhihua vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1980, 2(2): 1-10.  
(徐采栋, 林蓉. 攀枝花钒钛磁铁矿高温还原中的重要物理化学问题[J]. *钢铁钒钛*, 1980, 2(2): 1-10.)
- [3] Bai Chenguang, Pei Henian, Zhao Shijin, et al. An investigation of the relationship between the particle size of titanium carbonitride and the viscosity of blast furnace slag bearing high titania[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1995, 16(3): 6-9.  
(白晨光, 裴鹤年, 赵诗金, 等. 碳氮化钛粒度与熔渣粘度关系的研究[J]. *钢铁钒钛*, 1995, 16(3): 6-9.)

- [4] Xie Dongsheng, Mao Yuwen, Guo Zhaoxin, *et al.* Viscosity of TiO<sub>2</sub>-containing blast furnace slags under neutral condition[J]. *Iron and Steel*, 1986, 21(1): 7-11.  
(谢冬生, 毛裕文, 郭昭信, 等. 中性条件下高炉钛渣粘度的研究[J]. *钢铁*, 1986, 21(1): 7-11.)
- [5] Liao J L, Li J, Wang X D, *et al.* Influence of TiO<sub>2</sub> and basicity on viscosity of Ti bearing slag[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2012, 39(2): 133-139.
- [6] Xie Hong'en, Qin Xingguo, Zheng Kui, *et al.* Analysis of effect factors of smelting temperature of high-titanium-type blast furnace slag[J]. *China Metallurgy*, 2017, 27(9): 13-19.  
(谢洪恩, 秦兴国, 郑魁, 等. 高钛型高炉渣熔化性温度影响因素分析[J]. *中国冶金*, 2017, 27(9): 13-19.)
- [7] Lin Y H, Zhang L Q, Huang X L. Influence of CaF<sub>2</sub> on the apparent viscosity of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> slags[J]. *Metallurgical Research and Technology*, 2017, 114(6): 606-610.
- [8] Qu Yanping, Du Hegui. Determination of surface viscosity and bulk viscosity of blast furnace type titanium slag containing MnO[J]. *Metallurgy of Sichuan*, 1997, 19(1): 22-24, 32.  
(曲彦平, 杜鹤桂. 含MnO高炉型钛渣表面粘度和体相粘度的测定[J]. *四川冶金*, 1997, 19(1): 22-24, 32.)
- [9] Qi C L, Zhang J L, Shao J G, *et al.* Study of boronizing mechanism of high-alumina Slag[J]. *Steel Research International*, 2011, 82(11): 1319-1324.
- [10] Song Guocai, Yuan Tianyu, Chen Xiaowu. Study on phase composition of the cohesive dropping zone in BF during smelting V-bearing titaniferous magnetite sinter[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1996, 17(2): 25-27.  
(宋国才, 苑天宇, 陈小武. 高炉冶炼钒钛烧结矿软熔滴落带物相组成研究[J]. *钢铁钒钛*, 1996, 17(2): 25-27.)
- [11] Yang Guangqing, Yang Wenkang, Li Xiaosong, *et al.* Comparative study of microstructure changes in vanadium titanium sinter and ordinary sinter during reduction process[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(2): 102-109.  
(杨广庆, 杨文康, 李小松, 等. 钒钛烧结矿与普通烧结矿还原过程中微观结构变化对比研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(2): 102-109.)
- [12] Gan Qin, He Qun, Wen Yongcai. Study on influence of MgO on mineral composition and metallurgical properties of V-bearing titaniferous magnetite sinter[J]. *Iron and Steel*, 2008, 43(8): 7-11.  
(甘勤, 何群, 文永才. MgO对钒钛烧结矿矿物组成及冶金性能影响的研究[J]. *钢铁*, 2008, 43(8): 7-11.)
- [13] Bai Dongdong, Han Xiuli, Li Changcun, *et al.* Influence of mineral structure of vanadium-titanium sinter on its metallurgical properties[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 111-115.  
(白冬冬, 韩秀丽, 李昌存, 等. 钒钛烧结矿矿物结构对其冶金性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 111-115.)
- [14] Zhang Jianliang, Yang Guangqing, Guo Hongwei, *et al.* Microstructure change of V-Ti magnetite concentrate pellets during reduction[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(1): 42-48.  
(张建良, 杨广庆, 国宏伟, 等. 含钒钛铁矿球团还原过程中微观结构变化[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(1): 42-48.)
- [15] Cheng Gongjin. Study on kinetics of high chromia vanadium-titanium magnetite reduction and migration behavior of valuable elements in lumpy zone[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013  
(程功金. 块状带高铬型钒钛磁铁矿还原动力学及有价值组元迁移行为的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [16] Liu Jianxing. The migration mechanism of valuable components for high chromia vanadium-titanium magnetite in cohesive zone[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.  
(刘建兴. 软熔滴落带高铬型钒钛磁铁矿有价值组元迁移机理[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [17] Zhan Xing. Anatomical study on smelting vanadium-bearing titanomagnetite in small blast furnace[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1984, 5(2): 3-15.  
(詹星. 小高炉冶炼钒钛磁铁矿解剖研究[J]. *钢铁钒钛*, 1984, 5(2): 3-15.)
- [18] Huang Xigu. Principles of iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.  
(黄希祜. *钢铁冶金原理*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.)

- [19] Wang Xiaoli. Iron and steel metallurgy (ironmaking)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.  
(王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京, 冶金工业出版社, 2018.)
- [20] Du Hegui, Zhang Ziping. The function of  $V_2O_5$  in Ti-containing slag of blast furnace type to inhibit  $TiO_2$  reduction[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1994, 15(4): 1-3, 27.  
(杜鹤桂, 张子平. 高炉型钛渣中 $V_2O_5$ 对 $TiO_2$ 还原的抑制[J]. *钢铁钒钛*, 1994, 15(4): 1-3, 27.)
- [21] Du Hegui. Principle of smelting vanadium-bearing titanomagnetite in blast furnace[M]. Beijing: Science Press, 1996.  
(杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996.)
- [22] Zeng Guangce. Crystal optics and optical mineralogy[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2017.  
(曾广策. 晶体光学及光性矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2017.)
- [23] Fu Weiguo, Diao Risheng, Li Jianming, *et al.* Characteristics analysis of furnace hearth sediment at No. 1 blast furnace at PZH steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2003, 24(3): 37-41.  
(付卫国, 刁日升, 黎建明, 等. 攀钢1号高炉炉底沉积物特点分析[J]. *钢铁钒钛*, 2003, 24(3): 37-41.)

编辑 邓淑惠

## 攀钢启动攀西试验区重大科技攻关第五批项目

(4月11日消息)近日,由攀钢牵头和参与填报的攀西国家级战略资源创新开发试验区(简称攀西试验区)科技计划项目任务合同书(重点研发项目)正式获批,攀钢承担的攀西试验区重大科技攻关第五批项目正式启动。

根据四川省关于征集攀西试验区重大科技攻关第五批项目技术需求的通知精神,2021年4月,攀钢积极组织征集申报的项目中有10个项目通过专家初评;2021年6月,四川省科技厅组织对通过初评的项目进行现场答辩,攀钢7个项目通过立项答辩,获得专家组推荐。随后,按照相关要求,攀钢对获得专家组推荐的“60 kt/a大型熔盐氯化法钛白成套工艺及装备技术研究”“智能温控 $VO_2$ 纳米粉体/浆料开发及应用技术研究”“攀西地区钒钛磁铁矿中伴生资源的高效分离技术研究及产业化应用示范”等7个项目,组织填报《四川省科技计划项目任务合同书(重点研发项目)》。近日,7个任务合同书全部获批,相关研究工作正按计划推进。

“前4批22项相关研究任务已完成,共获授权发明专利163件,推动了以高炉渣提钛为代表的一批创新成果示范转化,形成了以高铬型钒钛磁铁矿综合利用为代表的一批储备性产业化技术,开发了宇航级钒铝合金、钛精密铸件等一批战略性新兴产品。通过攀西试验区重大科技攻关项目的牵引和带动,攀西钒钛磁铁矿资源综合利用技术水平显著提升。”攀钢科技创新部负责人认为,作为迄今为止全球唯一实现钒钛磁铁矿资源中铁、钒、钛综合利用的企业,攀钢第五批项目按计划推进,对勇当原创技术策源地,加快将钒钛产业培育成为鞍钢集团未来发展的第三极意义重大。

摘自 [https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg\\_jianjie/art\\_bm\\_id/101/fl/two/msg\\_id/4664](https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/4664)