



钙法提钒尾渣的绿色资源化利用

何 为, 王 建, 戈文荪, 陈 炼

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

摘 要:以钙法提钒尾渣为研究对象, 通过对尾渣成分、物相和主要元素赋存状态的分析, 在结合前人研究的基础上, 提出了钙法提钒尾渣通过物理法和火法冶金分离技术制取含钒铁合金及含钛炉渣的综合利用途径。研究表明: 提钒尾渣经摇床脱硫处理后, 分离出石膏渣和含钒富铁料, 石膏渣供水泥厂使用, 含钒富铁料配加一定比例的还原剂、粘接剂成球后, 在矿热炉进行熔分还原冶炼, 可获得钒含量 3% 左右的含钒铁合金及 TiO_2 含量 36% 左右的还原渣, 含钒铁合金可用于含钒钢水合金化; 还原渣可用于高钛渣冶炼。能实现钙法提钒尾渣中的有价元素铁、钒、钛等有效提取与回收以及减轻环保压力。

关键词:钙法提钒尾渣; 摇床脱硫; 矿热炉冶炼; 含钒铁合金; 还原渣; 含钒钢水合金化

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)06-0100-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Clean, high efficiency and green utilization of vanadium tailings extracted by calcium process

He Wei, Wang Jian, Ge Wensun, Chen Lian

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

Abstract: Calcium extraction of vanadium tailings was taken as research object, the composition, phase and occurrence state of main elements of the tailings were analyzed. On the basis of combining previous studies, the comprehensive utilization of vanadium-bearing alloy and titanium-bearing furnace slag from calcium-based vanadium extraction tailings by physical method and pyrometallurgical separation technology is put forward. Studies have shown that after the removal of vanadium tailings by shaking desulfurization treatment, gypsum residue and iron-rich vanadium material were separated, gypsum residue is used in cement plants. V/Fe-rich material with a certain proportion of reducing agent and adhesive mixed press into pellets, smelting by ore-thermal furnace smelting reduction, ferroalloys with a vanadium content of about 3% and reduction slag containing about 36% TiO_2 were obtained, V-containing ferroalloys can be used for alloying V-containing molten steel, and reduced slag can be used for smelting high titanium slag. It can be exploited for effective extraction and recovery of valuable elements such as Fe, V and Ti from calcium-based extraction of vanadium tailings and can reduce the environmental pollution.

Key words: calcium extraction of vanadium tailings, shaking desulfurization, ore-thermal furnace smelting, vanadium-containing ferroalloys, reduction slag, vanadium-containing molten steel alloying

0 引言

随着我国钢铁工业转型为产品结构升级、节能减排升级、大力发展循环经济,积极推进全生命周期的绿色制造,构建钢铁制造与社会和谐发展,国家相继出台颁布了《循环经济促进法》、《固体废物污染环境防治法》等法律法规,从立法高度确立了政策支持导向,更加明确了企业对环境保护和工业废弃物处置的不可推卸的责任^[1-2]。

我国是世界上钒生产大国之一^[3-5],仅2020年国内五氧化二钒产量就高达12.6万t,超过全球总量的50%。国内企业的提钒原料主要为钒渣,钒渣经过钙法或钠法焙烧浸出提钒后剩余的残渣即为提钒尾渣,每生产1t五氧化二钒产品就会伴随产生8~10t的提钒尾渣,该提钒尾渣不仅占用大片堆放场地,而且对环境保护造成极大的压力,对钢铁工业的可持续发展带来不利影响^[6-8]。为此,必须对提钒尾渣进行合理的利用,以实现堆场取消和消除环境污染,形成全流程的绿色制造产业链,对企业的可持续发展、二次资源的综合利用、创建环保型绿色冶金企业提供重要的技术支撑^[6]。

提钒尾渣主要含TFe、CaO、SiO₂、TiO₂、V₂O₅等成分,目前很多企业和科研院所均开展了钠化提钒尾渣综合利用的研究^[9-14],方向较为广泛,主要包括:将尾渣作为炼铁炼钢原料返回内部循环使用回收有价金属、碳热还原磁选铁、生产海绵铁、开发黑瓷产品、作为涂料的基料、制备水泥熟料等;研究应用效果各有利弊,主要表现为:返回炼铁炼钢内部循环使用利用率高但对炼铁炼钢工艺及技术经济指标不利;碳热还原可以实现有价元素的回收但不经济且形成二次固体废物;黑瓷产品、涂料基料以及制备水泥熟料实现高利用率但会导致铁、钒、钛等有价元素流失。

钙法提钒是近几年形成的全新工艺技术,产生的钙化提钒尾渣约150kt/a,与钠化提钒尾渣相比,钙法提钒尾渣中的CaO及S含量较高(钙法提钒尾渣中CaO含量4%~10%,S含量1%~2.5%;钠法

提钒尾渣中CaO含量<2.5%,S含量<0.15%),NaO含量相对较低(钙法提钒尾渣中NaO含量微量;钠法提钒尾渣中NaO含量4%~6%);其余组分基本相当。因此为有效解决提钒尾渣的环保压力,同时又能实现经济高效绿色化利用,需要探究出一种新的思路与利用途径。

在钙法提钒工艺开展中试研究期间,根据提钒尾渣的物理化学特性,提出了提钒尾渣直接返烧结作为铁质原料或替代半钢炼钢复合渣进行炼钢造渣的综合利用技术思路,并在原攀成钢产线开展了相应的工业试验。通过返回烧结和高炉冶炼的工业试验结果表明:当添加量≥2.0%时,高炉有效容积利用系数下降0.29t/(m³·d),焦比上升21.15kg/t,煤比降低12.62kg/t,铁水硫含量上升0.003%,综合成本增加5元/t;对炼铁系统各项主要指标影响很大、经济性差;提钒尾渣造球后返转炉炼钢工业试验结果表明:提钒尾渣在炼钢转炉中替代复合造渣剂利用,技术可行,但很难保障低硫品种钢的生产且内部固废资源(炼铁炼钢等除尘灰)难以平衡并消化利用。

鉴于上述情况,笔者提出了钙法提钒尾渣摇床脱硫—造球—矿热电炉还原冶炼的应用途径。提钒尾渣通过摇床脱硫后,分离出石膏渣和含钒富铁料;石膏渣供水泥厂使用,含钒富铁料配加一定比例的还原剂、粘接剂成球后,在矿热电炉进行熔分还原冶炼获得含钒合金及高TiO₂含量的还原渣,含钒合金在钢筋钢HRB400E上的合金化应用,成分及性能满足钢种及标准要求,从而实现钙法提钒尾渣绿色资源化经济利用。

1 钙法提钒尾渣基本特性

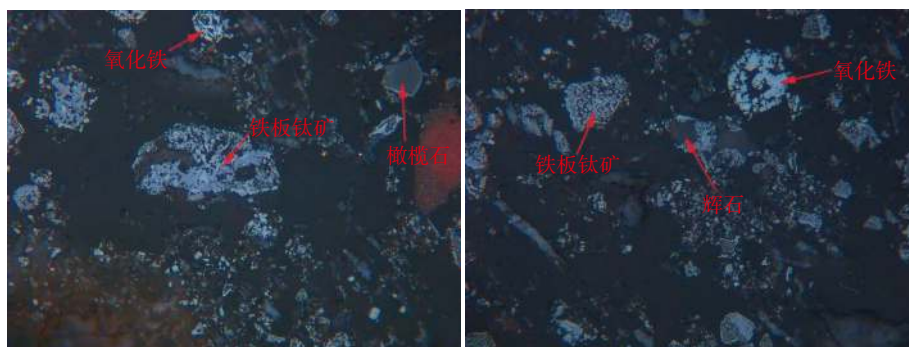
对钙法提钒尾渣主要化学成分、矿相组成进行了分析,主要化学成分见表1,主要元素的赋存状态见表2,物相分析结果见图1。提钒尾渣中TFe含量为20%~35%,TV0.8%~1.4%,还含有3%~7%的MnO等有益成分;提钒尾渣物相主要由铁的氧化物、铁板钛矿、铝的氧化物、金属铁固溶体、硅酸钙固溶体、含铁辉石、长石固溶体、镁橄榄石、硫酸钙固溶体、石英固溶体组成。

表1 提钒尾渣主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of vanadium extraction tailings

TV	TFe	SiO ₂	CaO	MnO	S	P	TiO ₂	H ₂ O
0.8~1.4	20~35	10~15	4~10	3~7	1.0~2.5	0.04~0.06	7~11.0	20~35

表 2 钙法提钒尾渣中主要元素的赋存状态
Table 2 Occurrence state of main elements in vanadium tailings extracted by calcium method %

矿物质	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	P	S	Si	Ti	V
铁(镁)氧化物	26.07	11.41	5.01	41.53	0.00	32.74	4.83	100.00	83.46	0.00	4.92	9.05	58.47	30.57
钛(铁)氧化物	0.15	0.03	0.00	0.10	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.56	0.07
铝(铁)氧化物	1.84	0.06	0.00	0.04	0.00	0.53	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.01
铁	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.12
硅酸钙(钒-镁)	11.65	31.66	0.00	1.61	3.21	22.27	18.91	0.00	0.00	70.38	12.21	16.70	4.45	36.06
铁(钛)硅酸盐	55.18	25.46	94.97	54.84	79.73	18.19	73.05	0.00	12.18	0.00	28.46	53.17	34.42	29.19
铝硅酸盐	3.83	0.72	0.02	0.21	7.05	1.35	0.41	0.00	0.87	0.00	0.00	1.91	0.07	0.20
镁硅酸盐	0.99	2.01	0.00	0.13	0.00	24.35	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	8.55	1.69	2.77
硫酸钙(铁)	0.00	27.48	0.00	0.58	10.02	0.00	1.42	0.00	3.49	0.00	54.31	0.51	0.20	0.00
钒酸铁	0.24	0.09	0.00	0.10	0.00	0.24	0.10	0.00	0.00	29.62	0.00	0.06	0.00	0.94
石英	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.92	0.00	0.00
氧化钙	0.05	1.08	0.00	0.00	0.00	0.10	0.29	0.00	0.00	0.00	0.09	0.02	0.07	0.07
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



(a) 尾渣 1# 样 反射光 ×200

(b) 尾渣 2# 样 反射光 ×200

图 1 钙法提钒尾渣物相显微镜下识别

Fig. 1 Identification of phase of vanadium tailings extracted by calcium method under microscope

由于钙法提钒工艺特性, 提钒尾渣中含有硫酸盐, 导致渣中硫含量高达 1.0% ~ 2.5%, 化学成分中 S 的含量比一般铁矿石高出数倍。提钒尾渣中的硫大部分以硫酸钙的形式存在, 尾渣真比重为 3.3 ~ 3.6 g/cm³, 含硫酸钙的石膏渣的真比重为 2.5 ~ 2.8 g/cm³。提钒尾渣粒度及硫含量分布如表 3 所示。可见, 91.31% 的硫集中分布在 0.01 mm 以下的尾渣粒级中, 其硫含量达到 8.78%; 而粒级小于 0.01 mm 的提钒尾渣所占比例为 12.12%, 数量相对较少。

表 3 提钒尾渣粒度及硫含量分布
Table 3 Particle size and sulfur content distribution of tailings

粒级/mm	重量/g	产率/%	硫含量/%	分布率/%
≥0.3	40	0.75	0.323	0.21
-0.3 ~ +0.15	570	10.71	0.234	2.15
-0.15 ~ +0.074	945	17.75	0.082	1.25
-0.074 ~ +0.052	350.4	6.58	0.145	0.82
-0.052 ~ +0.037	654.5	12.30	0.088	0.93
-0.037 ~ +0.019	1 355.3	25.46	0.087	1.90
-0.019 ~ +0.01	762.6	14.33	0.117	1.44
<0.01	645.3	12.12	8.78	91.31
合计	5 323.1	100	1.17	100

2 提钒尾渣的摇床脱硫

由于提钒尾渣中 91.31% 的硫集中在 0.01 mm 以下的提钒尾渣粒级中, 因此, 通过比重法和粒度筛选机理分离出粒级在 0.01 mm 以下的提钒尾渣, 就能有效达到提钒尾渣除硫的目的。

提钒尾渣采用刻槽摇床脱硫的效果见表 4。通过 5 级刻槽摇床脱除提钒尾渣中硫的工艺简单可行, 硫脱除率大于 80%。提钒尾渣经过摇床脱硫处理后, 分离出的石膏渣量为 30.37%(刻槽-4 和刻槽-5), 可用于水泥厂; 分离出的含钒富铁料为 69.63%; 表 5 为分离出的 5 个含钒富铁料样本的成分, TFe 含量

平均达到 40.8%, TV 平均为 1.43%, 且 S、P 均较低, 可用于含钒铁合金的生产。

表 4 刻槽摇床脱硫效果

Table 4 Desulfurization effect of slotting and shaking table

编号	产率/ %	硫品位/ %	硫回收率/ %
给矿	100	1.17	100
刻槽-1	19.93	0.038	2.92
刻槽-2	23.53	0.045	3.43
刻槽-3	26.17	0.102	9.16
刻槽-4	20.02	1.054	47.16
刻槽-5	10.35	1.519	37.32

表 5 含钒富铁料主要化学成分

Table 5 Main chemical compositions of vanadium-rich iron material

	TV	TFe	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	S	P
范围	1.39 ~ 1.61	37 ~ 41.8	13.34 ~ 14.6	2.2 ~ 2.9	1.52 ~ 1.62	2.1 ~ 2.38	11.98 ~ 13.06	0.2 ~ 0.3	0.047 ~ 0.053
平均值	1.43	40.8	13.76	2.45	1.58	2.2	12.35	0.28	0.049

3 含钒富铁料造球

由于分离出的含钒富铁料粒度较小, 直接用于矿热电炉冶炼生产含钒铁合金利用率低, 除尘设备负担较重, 因此需要对其进行造球处理。配料造球时添加少量的骨料增强成球性, 同时还需配入一定比例的还原剂细粉(粒度 1 ~ 3 mm)以及 3% 的粘

剂(2% 膨润土和 1% 水玻璃)。含钒富铁料成球采用的工艺流程见图 2。利用滚动成型压辊的压球机, 将混合好的粉状原料压制大小均匀的球团, 干燥或烘烤后使用。

表 6 为取 6 个含钒富铁料球团样本测量的主要成分, 平均 TFe 含量为 35.62%, V₂O₅ 含量为 2.22%, TiO₂ 含量为 10.23%。

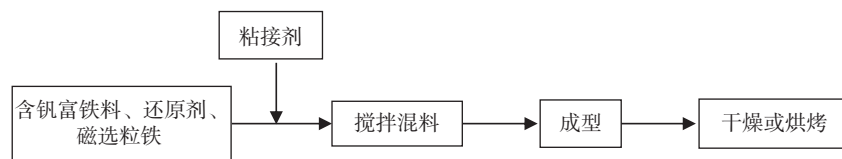


图 2 含钒富铁料成球工艺流程

Fig. 2 Process flow chart of vanadium-rich iron material balling

表 6 含钒富铁料球团主要化学成分

Table 6 Main chemical composition of vanadium-rich iron pellet

	TFe	MFe	V ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	S	P
范围	32.36 ~ 38.65	<0.5	2.08 ~ 2.67	9.87 ~ 11.34	3.62 ~ 6.14	10.22 ~ 13.28	1.04 ~ 1.73	2.08 ~ 3.12	0.22 ~ 0.31	0.038 ~ 0.052
平均	35.62	<0.5	2.22	10.23	4.15	11.07	1.16	2.78	0.26	0.047

4 矿热炉冶炼含钒铁合金

4.1 钒氧化物选择性还原机理分析

提钒尾渣在矿热炉熔分过程中渣-铁间钒的变

迁与电炉炼钢过程钒的还原变化相似(图 3), 都能将渣中钒元素降至较低水平。因此, 矿热炉冶炼过程重点在于还原热力学、低钒生铁熔点以及熔分渣系液相区状况。

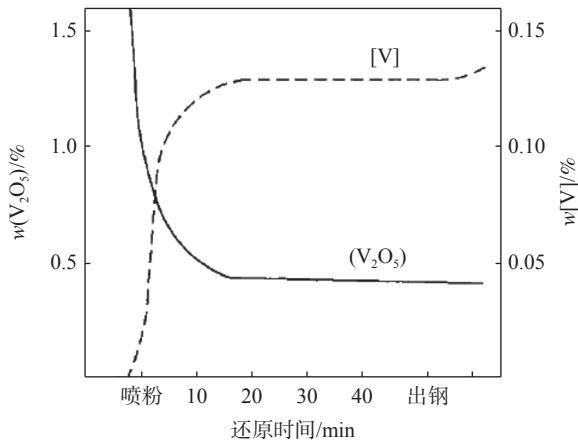


图3 (V₂O₅)、[V] 与还原时间的关系

Fig. 3 Relationship between (V₂O₅), [V] and reduction time

1) 提钒尾渣还原热力学

图4为钢渣中氧化物的碳还原 ΔG^0-T 关系。根据图4可知,渣中Fe、Mn、Si、Ti、氧化物均可被还原,还原各金属氧化物的次序为:V>Mn>Si>Ti,而Ca、Mg和Al基本不反应。因此,从冶金热力学角度表明提钒尾渣中的钒可以被碳还原。

Factsage 计算的含钒铁合金温度截面见图5,表征的是还原初期(C含量1%)和还原末期(C含量4%)含钒生铁液相区的变化情况。由图5可见,钒硅碳铁合金最高固相点在1450℃以下,而在矿热炉1600℃的条件下,还原合金的过热度较大,可达到良好的液铁条件,促进各熔质组元的快速熔解进入铁相中。

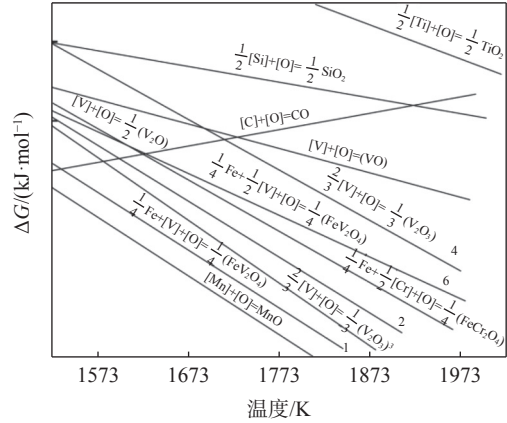
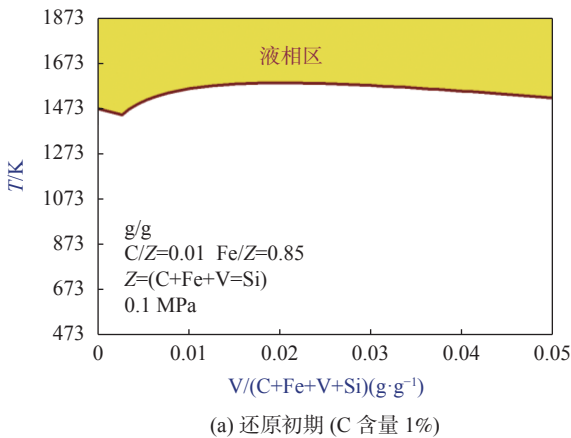


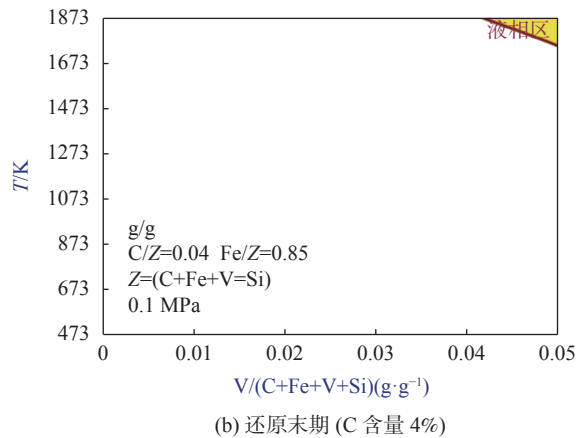
图4 提钒尾渣中氧化物的碳还原 ΔG^0-T 关系

Fig. 4 Carbon reduction ΔG^0-T of oxides in vanadium extraction tailings

2) 含钒铁合金熔化状况



(a) 还原初期 (C 含量 1%)



(b) 还原末期 (C 含量 4%)

图5 含钒铁合金温度截面

Fig. 5 Ferroalloy temperature cross section

3) 熔池中熔分渣状态

熔分渣是一个含TiO₂的多元渣系,渣系状态对于还原反应速度有直接影响。为了进一步明确渣系熔化状态,由Factsage计算了1600℃时CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂渣系等温截面。由图6可见,钢渣熔融还原条件下熔分渣系液相区较大。这表明适度调整渣系成分即能达到良好的液态渣系状态,促进还原反应快速进行。

4.2 含钒富铁料球团矿热炉冶炼工艺流程

含钒富铁料球团矿热炉冶炼基本工艺流程见

图7。

将含钒富铁料球团矿、熔剂按一定的比例称重,混合均匀,按批次加入炉内。低电压大电流供电,加料过程中尽量稳弧,熔分还原待熔池温度达到1600℃左右不再升温,保证一段时间的还原期,采用渣铁混出的方式出炉。

1) 还原过程渣相成分变化

矿热炉冶炼过程中炉渣成分变化见图8。从图8可以看出:熔化初期80min前,主要为Fe₂O还原为主,Fe₂O还原速率最大;随炉渣的铁氧化物降低和

熔池温度的提升, 伴随着钒和锰的氧化物开始还原, 当炉料熔化接近完成时, 渣中 Fe_2O_3 、 V_2O_5 等氧化物已基本还原。

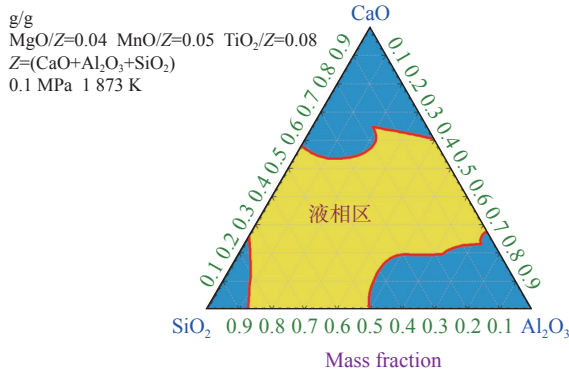


图 6 1600 °C 时 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ 渣系等温截面
Fig. 6 Isothermal section of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ slag system at 1600 °C

2) 含钒铁合金

含钒富铁料球团经矿热炉冶炼后, 取 19 个样本进行测量, 冶炼的含钒铁合金主要成分见表 7, 由表 7 可见, 经矿热炉冶炼的含钒铁合金中碳含量平均为 4.31%, 钒含量平均为 3.05%, 并含有部分的硅、锰、硫、磷含量, 该含钒铁合金适合用于炼钢精炼时

表 7 含钒铁合金主要成分
Table 7 Main components of alloy

	C	V	Si	Mn	Ti	S	P
范围	3.09 ~ 5.39	2.15 ~ 3.54	0.56 ~ 1.24	1.52 ~ 1.89	0.63 ~ 2.51	0.037 ~ 0.056	0.052 ~ 0.084
平均值	4.31	3.05	0.84	1.73	1.32	0.048	0.072

试验炉次含钒铁合金中 [V]、[Si] 以及 [Ti] 含量与 [C] 含量的关系见图 9 和图 10。

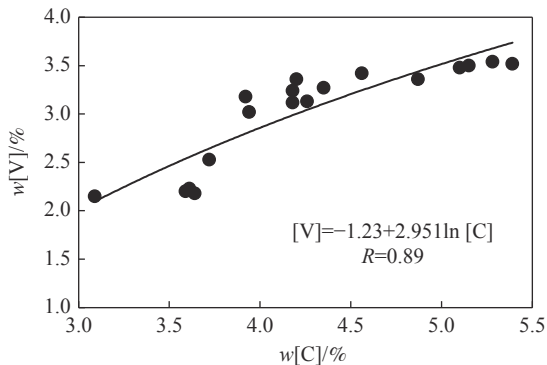


图 9 [C] 含量对 [V] 含量的影响关系
Fig. 9 Influence of [C] content on [V] content

作为合金原料使用, 可增加钢液中的钒含量, 部分增加硅、锰含量, 并可实现增碳。

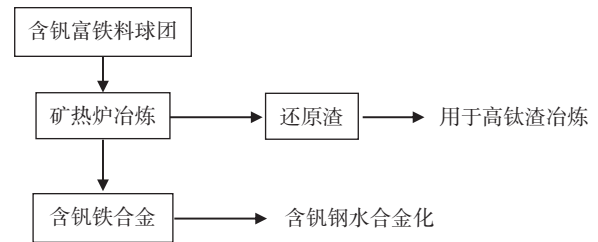


图 7 含钒富铁料球团矿热炉冶炼工艺流程
Fig. 7 Smelting process of vanadium-rich iron pellet in arc furnace

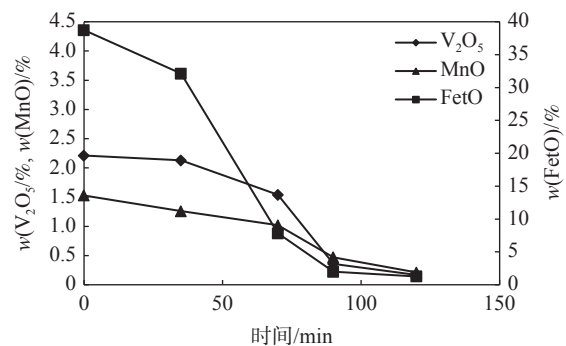


图 8 矿热炉熔炼过程中炉渣成分变化
Fig. 8 Composition change of slag during the smelting process of ore-thermal electric furnace

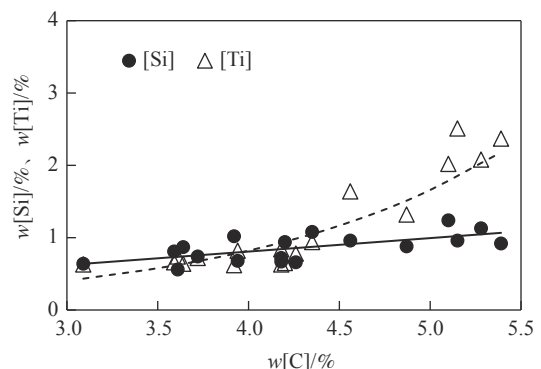


图 10 [C] 含量对 [Si]、[Ti] 含量的影响关系
Fig. 10 Influence of [C] content on [Si] and [Ti] content

由图 9 和图 10 可见, [V] 含量的高低取决于 [C] 含量的高低, 随 [C] 含量升高, [V] 含量增加, [Si] 含量变化趋势不明显; 当铁水 [C] 含量在 4.5%

以上时,随 [C] 含量升高, [Ti] 含量增加明显。因此要提高含钒铁合金中的 [V] 含量和钒收率,同时避免渣中大量 TiO₂ 快速还原影响含钒铁合金质量,含钒铁合金中的 [C] 含量控制在 4.0%~4.5% 较为合适。

3) 高钛还原炉渣

取 19 个样本进行测量,测得还原渣主要成分见

表 8 高钛还原渣主要成分
Table 8 Main components of reducing slag

组元	V ₂ O ₅	CaO	FeO	MgO	MnO	TFe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
范围	0.13~0.50	19.19~35.21	0.60~5.11	2.16~3.68	0.12~0.47	1.09~2.60	9.96~15.64	32.61~38.16	4.33~10.14
平均值	0.21	28.02	2.48	2.94	0.24	2.02	14.07	36.16	6.42

由图 11、图 12 可以看出,终渣中 FeO 含量与渣中 V₂O₅ 含量以及生铁中的 [V] 含量存在较为明显的线性关系,降低渣中 FeO 含量,有利于提高钒的还原度以及生铁中的 [V] 含量,但如果还原渣中 FeO 含量控制得太低,虽然可进一步降低渣中的 V₂O₅,但会导致生铁中 [Si]、[Ti] 的含量急剧增加,因此综合考虑,为了控制含钒铁合金中 Ti、Si 含量,以获得较高的生铁质量,又能使含钒富铁料球团中的 V₂O₅ 得到充分的还原,终渣(FeO)含量以 1%~2% 为宜。

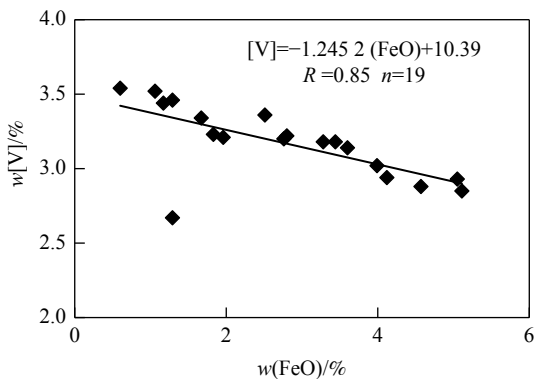


图 11 还原渣中 FeO 与含钒生铁 [V] 的关系
Fig. 11 Relationship of reducing slag FeO and [V]

4) 钒收率及钒还原度

根据含钒富铁料实际的消耗量、产出的含钒生铁及还原渣重量,可计算出含钒铁合金产率为 424.21 kg/t、高钛还原渣产率为 427.15 kg/t。

钒回收率 = (含钒铁合金中的 [V] 质量 ÷ 含钒富铁料中的 [V] 质量) × 100%

钒还原度 = [(%V₂O₅)_{含钒富铁料} - (%V₂O₅)_{还原渣}] ÷ (%V₂O₅)_{含钒富铁料} × 100%

表 8。由表 8 可见,还原渣中 TiO₂ 含量平均为 36.16%,可作为高钛渣冶炼的原料。采用该工艺处理钙法提钒尾渣,产生的含钒铁合金和还原渣完全得到了利用,实现钙法提钒尾渣的清洁高效绿色化利用。

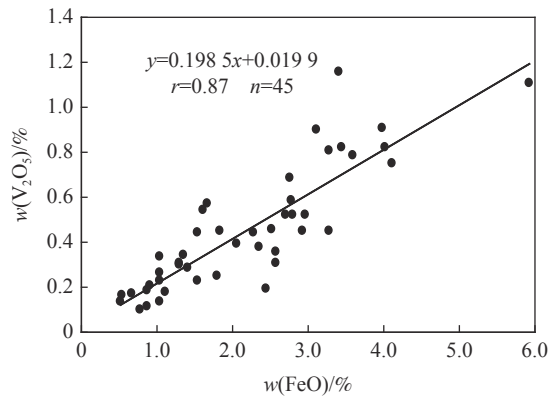


图 12 还原渣中 V₂O₅ 与 FeO 的关系
Fig. 12 Relationship of reducing slag FeO and V₂O₅

矿热炉冶炼含钒铁合金试验的 V 回收率为 90.48%, V 还原度为 91.76%。在矿热炉还原冶炼中,只有将还原渣中的 V₂O₅、FeO 还原到较低含量,钒的还原度、回收率才可能达到较高的水平。钒还原度越高,说明渣中 V₂O₅ 还原越好,才能使金属钒有效回收进入含钒铁合金中。

5 含钒铁合金在炼钢中的应用

利用试验获得的含钒铁合金替代现有的钒铁合金进行钢水钒合金化。工业应用试验选择在 120 t 转炉上进行,生产钢筋钢 HRB400E,含钒铁合金加入量为出钢量的 1.0%,在转炉出钢过程约 2~3 min 从合金料仓一次性加入。

HRB400E 热轧带肋钢筋的化学成分及力学性能见表 9 和 10。由表 9 和 10 可见,除了钢中的 P 含量略有上升,其余化学成分均满足 GB/T 1499.2—2018 标准要求;力学性能和工艺性能均满足 GB/T 1499.2—2018 标准要求。

表9 HRB400E 化学成分统计
Table 9 Main components of HRB400E

名称	w/%						统计炉数
	C	Si	Mn	P	S	V	
试验	0.21 ~ 0.25	0.32 ~ 0.45	1.26 ~ 1.40	0.018 ~ 0.038	0.011 ~ 0.040	0.018 ~ 0.032	27
	0.235	0.38	1.32	0.029	0.028	0.025	
原生产	0.21 ~ 0.25	0.30 ~ 0.47	1.22 ~ 1.37	0.012 ~ 0.037	0.007 ~ 0.035	0.021 ~ 0.035	34
	0.227	0.38	1.31	0.021	0.025	0.027	

表10 HRB400E 力学性能统计
Table 10 Main mechanical properties of HRB400E

品种	规格组距/mm	R_{el}/MPa	R_m/MPa	$A/\%$	$A_{gt}/\%$	强屈比	反弯	统计炉数
线材	Ø8、Ø10	(430 ~ 485)/460	(620 ~ 685)/658	(23.0 ~ 44.0)/35.0	(12.5 ~ 20.8)/16.2	(1.39 ~ 1.54)/1.47	合格	12
	Ø12	(440 ~ 500)/473	(625 ~ 695)/649	(28.0 ~ 41.0)/34.0	(11.3 ~ 20.5)/15.9	(1.40 ~ 1.56)/1.49	合格	15
标准要求		≥400	≥540	≥16	≥9.0	≥1.25	无裂纹	

6 结论

1) 钙法提钒尾渣基本特性如下: 粒度较细, 0.15 mm 以下占 88% 以上的比例; 尾渣中主要含 TFe、CaO、SiO₂、MnO、TiO₂、V₂O₅ 等成分, 尾渣物相主要由铁的氧化物、铁板钛矿、金属铁固溶体、硅酸钙固溶体、含铁辉石、长石固溶体、镁橄榄石、硫酸钙固溶体、石英固溶体组成。

2) 尾渣中 91.31% 的硫含量集中在 0.01 mm 以下的粒级中, 通过刻槽摇床分选工艺分离出重量占 30% 左右的石膏渣和 70% 左右的含钒富铁料; 石膏渣可供水泥厂使用, 含钒富铁料中的 TV 含量可以富集到 1.4% 以上, TFe 含量可以富集到 40% 以上, S 含量可以降至 0.3% 以下。

3) 含钒富铁料配加还原剂、粘结剂制成球团后利用矿热炉熔分还原冶炼, 控制合理的电力参数、

熔池温度以及冶炼时间, 确保含钒铁合金中 [C] 含量控制在 4.0% ~ 4.5%、还原渣中的 FeO 含量控制在 1% ~ 2%, 可获得钒含量 3% 左右的含钒铁合金及 TiO₂ 含量 36% 左右的还原渣, 还原渣可用于高钛渣冶炼原料。

4) 含钒铁合金用于含钒钢筋钢水合金化, 按钢水量 1% 配加, 钢水中 V 含量可以稳定控制在 0.02% ~ 0.03% 的范围, 钢筋钢的成分满足满足 GB/T 1499.2—2018 标准要求, 力学性能和工艺性能均满足 GB/T 1499.2—2018 标准要求。

5) 钙法提钒尾渣通过“刻槽摇床分离脱硫—造球—矿热炉还原冶炼”工艺处理后, 所有产物得到综合利用, 尾渣中有价元素钒、钛、铁能得到 90% 以上的提取与回收, 实现了钙法提钒尾渣的清洁高效绿色化利用。

参考文献

- [1] Wang Lufeng, Fang Minxian. Experimental research on magnetic separation of the vanadium slag tailings reduction[J]. *China Venture Capital*, 2013, (20): 78-79.
(王录锋, 方民宪. 提钒尾渣还原渣磁选试验研究[J]. *中国科技投资*, 2013, (20): 78-79.)
- [2] Zhang Haiping. Experimental study on eliminating sodium from extracted vanadium tailings[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
(张海平. 钠化提钒尾渣脱钠试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.)
- [3] Kahn J. A non-ruffle feedstocks for the production of titanium[J]. *Journal of Metallurgy*, 1984, 33: 36-38.
- [4] Rao P K, Sarma P V R B, Tripathy A K, et al. Extraction of vanadium as high-purity vanadium pentoxide from vanadium-

- bearing titaniferous magnetites[J]. *Transtion Metal*, 1979, 88: 87–89.
- [5] Sadykhov G V. Extraction of vanadium from titanium slags from the melting of titanomagnetites[J]. *Izvestiya Akademi Nauk SSR, Metauy*, 1991, 20: 2–5.
- [6] Zhang Haiping, Ding Yuehua, Hao Jianzhang, *et al.* Technology of eliminating sodium from extracted vanadium tailings[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2015, 40(6): 8–12.
(张海平, 丁跃华, 郝建璋, 等. 钠化提钒尾渣脱钠试验[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 40(6): 8–12.)
- [7] Wang Qi, Jiang Maofa, Wang Meng, *et al.* Leaching and extraction of vanadium and chromium from vanadium tailings[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2016, (9): 13–16.
(汪其, 姜茂发, 王猛, 等. 提钒尾渣中钒铬的浸出与萃取[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016, (9): 13–16.)
- [8] Hou Jing, Wu Enhui, Li Jun. Current situation and progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017, (6): 103–108.
(侯静, 吴恩辉, 李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展[J]. *矿产保护与利用*, 2017, (6): 103–108.)
- [9] Xu Chongguang, Wang Hailin, Yang Huan, *et al.* Comprehensive utilization of extracting vanadium tailings[J]. *Ferro-alloys*, 2018, 49(1): 40–43.
(许崇光, 王海林, 杨欢, 等. 提钒尾渣的综合利用[J]. *铁合金*, 2018, 49(1): 40–43.)
- [10] Li Liang. Experimental study about preparation of sintered square brick by using vanadium tailings[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(6): 1970–1973, 1978.
(李亮. 利用提钒尾渣制备烧结广场砖试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 1970–1973, 1978.)
- [11] Fan Gang, Wei Chang, Ge Huaiwen, *et al.* Vanadium recovery from extracted vanadium residue by atmospheric pressure acid leaching[J]. *Nonferrous Metals*, 2010, 62(4): 65–68.
(樊刚, 魏昶, 葛怀文, 等. 提钒尾渣常压酸浸提钒[J]. *有色金属*, 2010, 62(4): 65–68.)
- [12] Wu Enhui, Huang Ping, Yang Shaoli, *et al.* Experimental study on direct reduction of vanadium tailings carbon-containing pellets[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2011, (11): 17–20.
(吴恩辉, 黄平, 杨绍利, 等. 提钒尾渣内配碳球团直接还原试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2011, (11): 17–20.)
- [13] Yang Huifen, Wang Jingjing, Jing Lili, *et al.* Effect of roasting temperature on the coal-based direct reduction of high-iron vanadium tailings[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(10): 1258–1263.
(杨慧芬, 王静静, 景丽丽, 等. 焙烧温度对高铁提钒尾渣煤基直接还原效果的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(10): 1258–1263.)
- [14] Yang He, Mao Linqiang, Xue Xiangxin, *et al.* Experiment on direct reduction of iron from vanadium extraction tailings by adding carbon[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2013, 34(5): 28–32.
(杨合, 毛林强, 薛向欣, 等. 提钒尾渣配碳直接还原铁试验[J]. *钢铁钒钛*, 2013, 34(5): 28–32.)

编辑 杨冬梅

国际科研团队联合研发出高强度钛合金

(11月15日消息) 澳大利亚莫纳什大学联合我国中国科学院金属所以及上海理工大学等共同研发制造出纳米超强孪晶钛合金, 这是迄今为止强度重量比最高的3D打印金属, 为制造具有独特微观结构和优异性能金属材料奠定了基础, 可促进航空航天、能源和生物医学等领域行业发展。相关结果发表在《Nature Materials》。

科研人员通过增材制造技术, 利用热循环和快速凝固实现纳米超强孪晶微结构, 生产出高强度和热稳定的钛合金, 克服了需要复杂铸造和热机械加工的问题。该研究结果为商业合金中的沉淀强化提供了一种全新的方法, 在对商用钛合金进行简单的后热处理后, 可获得1 600 MPa的延展率和抗拉强度, 用于生产具有复杂形状的金属部件。

摘自 <http://www.baotigroup.com/view.php?id=16756>