·科技简报·

# 高炉渣碳氮化——选矿初步研究及设想*

梁经冬

（冶金部长沙矿冶研究院）

## 前　言

攀钢高炉渣含$TiO_2$较高，不适合做高标号水泥，而普通机械选矿方法，则因炉渣中含铁矿物分散、粒度微细，难以分离。自1971年高炉投产以来，炉渣大都堆积在金沙江畔，不仅浪费资源，影响企业经济效益，而且会给金沙江带来淤塞和水质污染。因此高炉渣的利用已成为攀钢急待解决的难题。

十余年来，不少单位在试图解决这个有重要意义的课题上所进行的试验研究，大致可以归纳为两个方面：一是综合回收钒、钛、铁的同时利用炉渣；二是炉渣的直接利用。但至今尚未找到用途广、技术经济上都可行的途径。

七十年代初，长沙矿冶研究院曾在第一个方面进行过一些小型试验研究[1,2]，包括碳(氮)化-选矿，碳(氮)化-氯化，碳(氮)化-酸浸-氯化，渗碳-氯化以及硫酸化-氯化等，并提出了利用高温熔体(高炉渣)热能进行碳(氮)化的设想[1]。

本文简介碳(氮)化-选矿初步试验结果，并具体阐述热渣碳(氮)化(或黑钛石化)-缓冷-选矿原则流程，以期抛砖引玉，促进高炉渣综合利用研究的发展。

## （一）试验原料

高炉渣系首钢用太和钒钛磁铁精矿进行高炉炼铁试验得到的干渣，破碎至－2 mm供碳（氮)化试验使用。其钒、钛、铁含量见表1。渣中矿物主要为：钙钛矿（3～26μm)，巴依石(24～64μm)、安诺石、钛辉石(3～50μm)极少量碳(氮)化钛、尖晶石玻璃质(6～48μm)及少量铁珠。试验用大同煤主要杂质成份(%)：$SiO_2$ 6.12，$Al_2O_3$ 1.5，CaO 0.31，Fe 0.65，P 0.020。

高炉渣钛、钒、铁含量（%）　　表1

| 名　称 | $TiO_2$ | $V_2O_5$ | TFe |
|---|---|---|---|
| 高炉干渣1 | 24.49 | 0.28 | 7.25 |
| 高炉干渣2（磁选脱铁） | 26.38 | 0.19 | 1.62 |

## （二）试验结果

1. 碳化试验

（1）碳管炉内碳化

碳管炉的型号规格：KQ—19型(民主德国出品)，管径50/38mm，管长200 mm，2 KVA，220V，2500℃。

配料：高炉干渣(除铁)24g，加入

*参加试验研究的还有：王昌福、贺传资、高仁万、周文科

大同煤粉6 g、硅酸钠0.72g（配成10%水溶液）经混合后造球，球团经干燥入碳管炉碳化，用还原性气体做载气。

碳化温度：1350～1500℃（保温2 h，炉料开始熔化后计时）。

比较有代表性的试验数据见表2，由表2看出，高炉干渣（除铁）在碳管炉内碳化，约有56%的物料挥发掉，结果得到了碳（氮）化钛富集产物（以下称粗碳（氮）化钛），其中碳（氮）化钛含量为48.62%，相当于碳化渣中$TiO_2$的转化率为97.49%，对入炉料而言，$TiO_2$回收率为82.7%。

碳管炉碳化结果 表2

| 产品名称 | 产率 % | 含量，% | | | | | $TiO_2$回收率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $TiO_2$ | Fe | $V_2O_5$ | TiC(N) | SiC | |
| 碳化渣 | 43.75 | 49.87 | 3.2 | 0.41 | 48.62** | 10 | 82.70 |
| 挥发损失 | 56.25 | 8.11* | | | | | 17.30 |
| 合计 | 100.00 | 26.38 | | | | | 100.00 |

*计算值，**物相分析结果，并经x射线鉴定证实

（2）中频感应电炉内碳（氮）化

中频感应电炉的型号规格：26—00型（锦州电炉厂出品），真空度5～$10^{-2}$，温度1700℃，功率40KVA，电压250V，频率4000Hz。

配料：1 kg高炉干渣，200g大同煤粉，20g硅酸钠粉末。

碳化温度：1350～1450℃（保温2h），然后高温倒入铸模，自然分层成三种产品，其分析结果列于表3。由表3看出，通过中频炉碳化分层挥发的结果，可以获得含$TiO_2$ 39.31%的富集产物，Ti(N)C转化率为75%左右，对入炉料而言，$TiO_2$回收率为93.4%；碳化渣产率为37.3%，含$TiO_2$ 4.63%，渣中$TiO_2$的损失率为4.63%（计算值）。

中频炉碳（氮）化试验结果 表3

| 产品编号 | 产品名称 | 产率 % | 含量，% | | | Ti(N)C，% | | $TiO_2$回收率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $TiO_2$ | $V_2O_5$ | Fe | 含量 | 转化率 | |
| 1 | 上部产品（流动性好，浇注时入模底） | 11.5 | 1.29 | 0.025 | | 0.97 | | 0.6 |
| 2 | 下部产品（流动性次之，浇注时入模上部） | 36.4 | 40.30 | 0.39 | 4.66 | 30.23 | 83.05% | 55.6 |
| 3 | 坩埚壁上粘附物 | 26.3 | 37.94 | 0.33 | 4.87 | 28.46 | 75.01% | 37.8 |
| 4 | 挥发损失 | 25.8 | 6.12* | | | | | 6.0 |
| | 合计 | 100.0 | 26.38 | | | | | 100.0 |
| 2＋3 | 富集产物 | 62.7 | 39.31 | 0.36 | 4.75 | | | 93.4 |
| 1＋4 | 碳化渣 | 37.3 | 4.63 | | | | | 6.6 |

*计算值

中频感应电炉富集产物的$TiO_2$含量及Ti(N)C转化率均低于碳管炉（比较表3与表2）的原因，与下列因素有关：①还原性气氛比碳管炉弱；②实际碳化反

应时间比碳管炉短（二者保温时间虽均为2 h，但碳管炉升温至指定温度的时间为1～1.5h，而中频炉仅10～30min）。

（3）电弧炉内碳化

炉型：国产工业用电弧炉（攀矿机修厂设备）。

配料：2 kg高炉干渣，（未除铁），400g石墨粉，200g硅酸钠粉末。

将炉料混匀后盛于石墨坩埚内，置于电弧炉内升温、碳化。因石墨坩埚敞口，为保持足够的还原性气氛，石墨粉应稍过量。电弧炉的最高温度约1500℃（保温3 h）。

电弧炉碳化挥发结果列于表 4 。由表 4 看出，挥发后的粗碳（氮）化钛产率为35%，含$TiO_2$43.47%，回收率62.96%。

**电弧炉碳(氮)化结果　　表4**

| 产品名称 | 产率 % | $TiO_2$, % | |
|---|---|---|---|
| | | 含量 | 回收率 |
| 挥发产物 | 65.00 | 13.95* | 37.04 |
| 粗碳(氮)化钛 | 35.00 | 43 47 | 62.96 |
| 合　计 | 100.00 | 24.49 | 100.00 |

*计算值

## （三）粗碳(氮)化钛选矿初步试验

由于碳（氮）化钛具有比重较大、表面疏水性较高（据浮选探索试验）的特点，采用重选或浮选能有效地使之同脉石分离。

试验结果表明（表 5）：电弧炉碳（氮）化实验得到的粗碳(氮)化钛($TiO_2$ 43.47%），经磨细至－200目占90%，用弱磁去铁，进而进摇床精选，可获得含$TiO_2$68%的碳（氮）化钛精矿，$TiO_2$作业回收率约60%；中矿含$TiO_2$39.34%，回收率35.77%；尾矿含$TiO_2$约 8 %，产率22%，回收率4.05%。

**粗碳(氮)化钛磨细摇床分选结果　　表5**

| 产品名称 | 产率 % | $TiO_2$, % | |
|---|---|---|---|
| | | 含量 | 回收率 |
| 摇床精矿 | 38.47 | 68.00 | 60.18 |
| 摇床中矿 | 39.53 | 39.34 | 35.77 |
| 摇床尾矿 | 22.00 | 8.00 | 4.05 |
| 粗碳（氮）化钛 | 100.00 | 43.47 | 100.00 |

## （四）粗碳(氮)化钛氯化试验结果

用电弧炉碳（氮）化得到的粗碳(氮)化钛（$TiO_2$43.47%）3 g，装于瓷舟中，入卧式管状电炉，于1100℃通氯气氯化2h(氯气流量为10ml/min)。钛、钒都挥发干净（氯化渣中$TiO_2$和$V_2O_5$均为痕迹），挥发量为50%，说明粗碳（氮）化钛容易氯化并具有较好的选择性。

## （五）讨　论

1. 在回收钛、钒、铁的同时，终渣做水泥原料是比较理想的方向。试验结果表明：碳（氮）化-选矿是一条可供选择的技术路线，通过碳（氮）化挥发与分层，可以得到富集了钛和钒的粗碳(氮)化钛产品。其特点是：比重较大、表面疏水性高、有利于重选或浮选，使之同脉石分离；其次，容易氯化，具有较好的选择性。

2. 碳(氮)化-选矿能否在工业上实现，主要取决于两个方面：一是碳(氮)化钛的转化率高和结晶颗粒能长大到适合机械选矿的粒度范围；二是有效地利用高

炉热渣的热能量。

3. 高炉热渣碳（氮）化或黑钛石化-缓冷-分选方案的设想见图1。

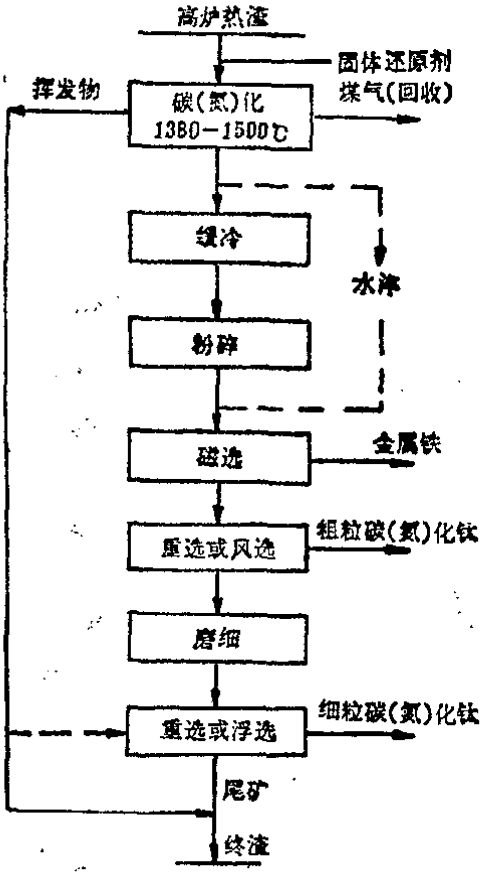


图1 高炉热渣碳(氮)化流程

①黑钛石化流程除往高炉热渣中补加白云石类含氧化镁物质及反应温度较低（<1400℃）外，其余作业同碳(氮)化流程

②碳(氮)化反应器可用渣包改装或专门设计

出发点和依据：

①碳(氮)化需要高温（1380～1500℃或1450℃），采用高温冷渣重熔显然不合理，而利用高炉渣高温熔体的热能，在固体还原剂存在下进行碳(氮)化反应，则具有现实意义。

②亦可考虑向反应炉料中掺入含氧化镁的物质（如白云石等），在还原气氛和低于碳(氮)化温度条件下，进行黑钛石化反应，黑钛石酸溶性好，适合做硫酸法钛白。曾有在竖炉内将钛铁矿还原为黑钛石的技术专利报道[3]。

③参考富稀土渣缓冷可促使稀土矿物晶体生长的经验[4，5]，在碳(氮)化或黑钛石化过程中采取缓冷措施，促进钛矿物晶体长大，以最大限度地降低终渣中$TiO_2$含量。

## 结 语

太和矿高炉渣经碳(氮)化处理，可以得到$TiO_2$ 45～50%、回收率70～85%的粗碳(氮)化钛，用氯化法回收其中的钛和钒；将粗碳（氮）化钛磨细至-200目约90%，经电振摇床分选，可使$TiO_2$含量升高到68%左右，作业回收率约60%（中矿$TiO_2$ 39.34%，回收率35.77%未计）；摇床尾矿含$TiO_2$ 8%左右，可与碳化反应的挥产发物（含$TiO_2$ 8～14%，计算值）合并作为终渣使用。

## 参 考 文 献

〔1〕冶金部长沙矿冶研究所，用碳(氮)化法从太和矿高炉钛渣中制取碳化钛研究（内部资料），1970，8

〔2〕冶金部长沙矿冶研究所，高炉渣中有用成份钛、钒的回收，硫酸化-氯化法（内部资料），1971，6

〔3〕英国专利，从钛铁矿物原料生产黑钛石，1970，№.1186522

〔4〕徐秀英，李道昭等，包头中贫铁矿高炉富稀土渣的缓冷结晶及其可选性的研究，中国科学院化工冶金研究所（内部资料），1980，7

〔5〕郝鸣正、李敏玉，包头高炉富稀土渣缓冷中物相变化及对选别效果的影响，中国科学院化工冶金研究所（内部资料），1982.5