含钒电熔钛渣的物相组成*

邓朝枢

（攀枝花钢铁研究院）

用工艺岩石学方法，研究了电熔钛渣的物相组成并认为：含钒电熔钛渣属黑钛石型钛渣，渣中钒钛主要赋存于黑钛石固溶体中；黑钛石性脆，不利选矿富集；添加磷酸、石英有助于黑钛石转变为金红石；FeO对渣中物相组成影响最明显，控制FeO 5～10%范围内，渣的物相组成最简单，对电炉熔分操作和铁与钒钛分离是适宜的。

一、前　言

以褐煤或天然气为能源，在回转窑或竖炉中还原太和或攀枝花磁选精矿球团，可以制取高金属化率球团（≥80%），经电炉熔化分离可以将铁与钒钛分离，获得半钢和含钒电熔钛渣。半钢可以炼优质钢，电熔钛渣可以作为提取五氧化二钒、钛白和金红石的原料〔1～9〕。

本文重点研究电熔钛渣物相组成、钒钛在渣中赋存状态，对电炉熔分操作以及为寻求合理富集钒钛的途径是有意义的。

二、金属化球团理化性质

电炉熔化分离所用的金属化球团的化学成分见表 1。

含钒钛金属化球团平均化学成分（%）　　表 1

产品名称	TFe	MFe	FeO	Al_2O_3	MgO	V_2O_5	TiO_2	SiO_2	Ca	金属化率，%
0.2m³竖炉天然气太和还原球	65.7	48.43	22.50	3.48	2.57	0.78	17.32	2.83	—	73.70
T—（H_2还原球）	72.52	72.07	0.288	3.37	2.17	0.788	19.23	1.54	0.78	94.04
回转窑碳还原攀枝花固体还原球 A	70.37	66.88	4.49	4.23	2.67	0.77	15.25	4.46	0.95	95.0
B	68.77	58.92	12.67	4.12	2.69	0.74	14.86	4.62	0.92	85.7
C	65.60	52.14	17.30							79.5

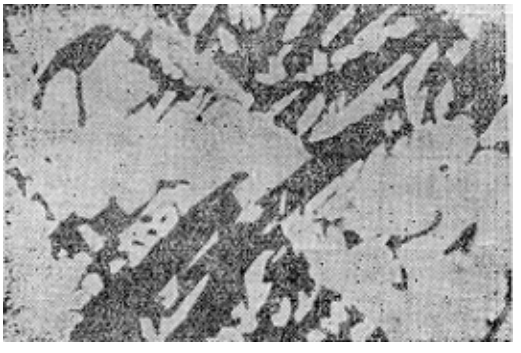
金属化球团的主要物相有：金属铁、黑钛石固溶体、硅酸盐玻璃隐晶质，还有少量钛铁晶石、钛铁矿。球团中，金属铁、黑钛石固溶体随球团金属化率提高而增加，钛铁晶石、钛铁矿减少；金属铁粒度随焙烧温度提高、高温还原时间延长和加入钠盐等添加剂而增大，固体碳还原较气体还原球团的金属铁粒大些，固体碳还原球往往残硫多些，以磁黄铁矿形态存在。

* 参加本试验研究的有：荀荣华、刘碧华、任佩珊、郑麦芬

三、电熔钛渣物相组成

金属化球团经电炉熔炼，获得铁水（或半钢）和富钛炉渣，钒钛集中于渣中。

经岩矿相鉴定和X-射线相分析[1]，炉渣物相有：黑钛石固溶体、钛铁晶石固溶体、钛铁矿、镁尖晶石、硅酸盐玻璃隐晶质（以辉石为多）。过还原炉渣中，有三氧化二钛、氮碳化钛出现，渣中夹杂有金属铁珠。典型的电熔钛渣化学成分和矿物组成见表2和照片1～4。



照片1 FeO43%的熔化渣（RL—15）矿物组成

灰色自形粗晶为钛铁晶石固溶体，白色小柱状为钛铁矿，深灰色基底为硅酸盐相，黑色为孔洞

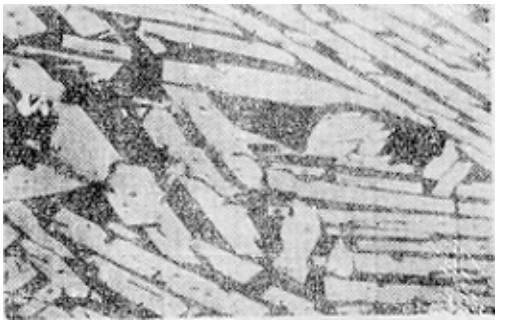
反射光200×

照片2 FeO≥15%的熔化渣矿物组成

长柱状为黑钛石

钛铁晶石固溶体为树枝状骸晶，深灰色基底为硅酸盐相，黑色为孔洞

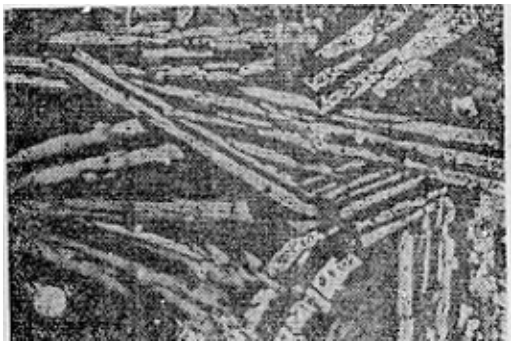
反射光200×



照片3 FeO5～10%的熔化渣矿物组成

长柱状浅灰色晶体为黑钛石，深灰色基底为硅酸盐相，黑色为孔洞

反射光200×



照片4 FeO≤3%熔化渣（RL—74）矿物组成

长柱状晶体—黑钛石

白色小点—金属铁

高突起（带黑边）晶粒—尖晶石

灰色树枝状集合体—三氧化二钛固溶体

深灰色基底为硅酸盐相

反射光 200×

炉渣中主要矿物相性质简述如下：

1.黑钛石固溶体 $m(M_2^{+2}Ti_2O_5)\cdot n(M_2^{+3}TiO_5)$

它是以Ti_3O_5为晶格的复杂固溶体，属斜方晶系。

式中M^{+2}为二价金属阳离子（Fe^{+2}，Ti^{+2}，Mg^{+2}，Mn^{+2}，V^{+2}……）

M^{+3}为三价金属阳离子（Al^{+3}，Ti^{+3}，V^{+3}，Cr^{+3}……）

通式中Ti^{+4}可以被离子半径相近的V^{+4}取代。

离子半径相近的二价或三价金属阳离

电炉熔化渣的化学成分及物相组成

表2

熔渣编号		化学成分，%											矿物组成，%						炉渣流动性
		SiO_2	MnO	Al_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	V_2O_5	TFe	FeO*	Σ		金属铁	钛铁晶石	钛铁矿	硅酸盐	黑钛石	尖晶石	
15～混	A	4.35	0.93	7.83	48.06	5.82	0.61	1.55	26.39	34.32	103.49	V	1	44	2	13	40	—	易流动
	B	4.21	0.90	7.60	46.56	5.63	0.60	1.50		33.00	100.00	W	1.8	47.2	2.2	9.7	39.1	—	
66*					46.20			1.65		26.64		V	1	25		20	55	—	易流动
												W	1.8	25.9	—	16	56.3	—	
729～混	A	10.05	1.62	13.15	56.35	8.82	1.27	2.24	9.30	11.90	105.40	V	1	6	—	23	70	—	易流动
	B	9.60	1.54	12.50	53.15	8.37	1.21	2.13		11.50	100.00	W	1.8	6.4	—	17.3	74.5	—	
705～原	A	5.83	未测	11.59	62.66	7.41	0.11	1.77	10.37	13.30	103.57	V	1	7	痕	17	75	—	易流动
	B	5.65		11.20	60.29	7.18	0.07	1.71		12.90	100.00	W	1.8	7.3	痕	13.5	77.4	—	
26*					64.4			1.98		5.85		V	2	—	—	20	75	3	流 动
												W	3.6	—	—	15.9	77.7	2.8	
617～混	A	8.80	1.12	13.72	64.99	8.61	1.73	1.96	3.07	4.00	104.94	V	1	—	—	18	76	5	重熔渣，未观测，炉渣较致密
	B	8.38	1.07	13.10	61.91	8.22	1.65	1.87		3.80	100.00	W	1.8	—	—	15.4	78.9	4.7	

* 以TFe计算值　A—原化学分析值　V—体积百分含量

B—换算总和为100的计算值　W—重量百分含量（由V%计算得出）

子，以异质同象互相取代，形成了复杂的固溶体。

黑钛石固溶体是电熔渣中最主要的含钒钛物相，含量70～85%。反射光下多为斜方柱状，结晶能力强，晶体较大（一般40～90×500～1500μ，甚至有0.5×3 mm长柱晶体），黑色不透明，金刚光泽或半金刚光泽，反射率17～18%，显非均质性，灰白反射色。低FeO炉渣中，黑钛石呈兰灰—棕褐反射多色性。它是晶出较早的矿物相。

从不同FeO的炉渣中提取纯黑钛石固溶体，其比重为4.14～4.18g/cm³，介电常数81左右，无磁性到弱磁性，性脆，显微硬度为260～300kg/mm²，常压下不溶于盐酸、磷酸、苛性碱和冷硫酸，对王水、$SnCl_2$、$HgCl_2$等试剂无反应，在热浓硫酸中被溶解，与氢氟酸强烈反应。

黑钛石固溶体在700℃氧化焙烧开始转变[10]，大于900℃时有细小金红石从固溶体中析出，生成了金红石和铁板钛矿固溶体（固溶体中Fe^{+2}转变为Fe^{+3}）。在大于1450℃加碳还原，有金属铁珠从固溶体中析出，黑钛石固溶体将从铁黑钛石转变到镁黑钛石固溶体。

黑钛石固溶体化学成分和计算的矿物结构式见表3。

黑钛石化学成分及其计算矿物结构式 表3

黑钛石	SiO_2	MnO	Al_2O_3	TiO_2*	MgO	CaO	V_2O_5	TFe	FeO	矿物结构式
黑—15	1.07	0.607	6.58	69.67	6.92	0.39	1.74	12.3	15.99	$3.97[(Fe_{0.55},Mg_{0.42},Mn_{0.03})O\cdot 2TiO_2]\cdot 0.7[(Al_{0.81},V_{0.09})_2O_3(Ti_{0.81},V_{0.09})O_2]$
黑—66	0.33	1.62	9.64	70.05	6.88	0.17	3.50	9.4	12.22	$3.50[(Mg_{0.47},Fe_{0.47},Mn_{0.06})O\cdot 2TiO_2]\cdot 1.22[(Al_{0.745},V_{0.155},Ti_{0.10})_2O_3\cdot TiO_2]$
黑—12	1.64	0.275	10.41	71.79	7.41	0.59	2.59	5.89	7.66	$3.01[(Mg_{0.61},Fe_{0.35},Mn_{0.04})O\cdot 2TiO_2]\cdot 1.78[(Al_{0.67},Ti_{0.25},V_{0.08})_2O_3\cdot TiO_2$
黑—26	2.20	0.977	11.39	72.18	7.59	0.17	2.64	5.11	6.64	$2.90[(Mg_{0.64},Fe_{0.31},Mn_{0.05})O\cdot 2TiO_2]\cdot 1.90[(Al_{0.68},Ti_{0.25},V_{0.07})_2O_3\cdot TiO_2]$**

* 包括Ti^{+3}，Ti^{+2}在内钛氧化物总量；** 可能有少量Ti^{+2}

由表3可见，渣中FeO降低，黑钛石固溶体中FeO也降低，黑钛石从铁黑钛石向镁黑钛石转变。X-射线相分析也得到同样的结果[1]。

黑钛石固溶体在电溶钛渣中含量随渣中FeO（当≥5%时）升高几乎成正比下降。金属球中的SiO_2增加也将导致渣中黑钛石固溶体减少，TiO_2下降。如表1、图1高SiO_2（4.52%）攀枝花矿球团熔分渣中黑钛石少于图2低SiO_2（1.54%）太和矿球团熔分渣中的黑钛石。

当渣中FeO在5—10%范围内，钛渣仅有黑钛石固溶体和硅酸盐相的最简单物相组成。此时渣中钒钛90%以上赋存于黑钛石中。

FeO对炉渣组成的影响见图1，2。

2. 钛铁晶石固溶体 $m[2(Fe, Mg, Mn)O\cdot(Ti, V)O_2]\cdot n[(Fe, Mg,$

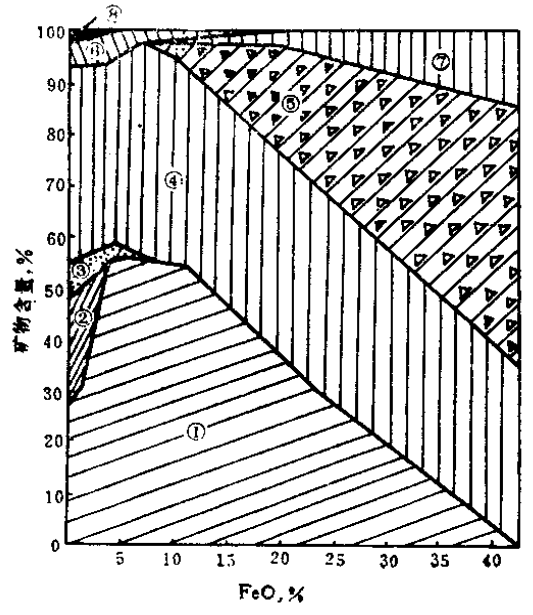


图 1　攀枝花矿球团熔分渣中FeO与矿物组成的关系

①黑钛石②$Ti_2O_3$③尖晶石④硅酸盐相⑤钛铁晶石⑥钛铁矿⑦金属铁⑧Ti(C,N)

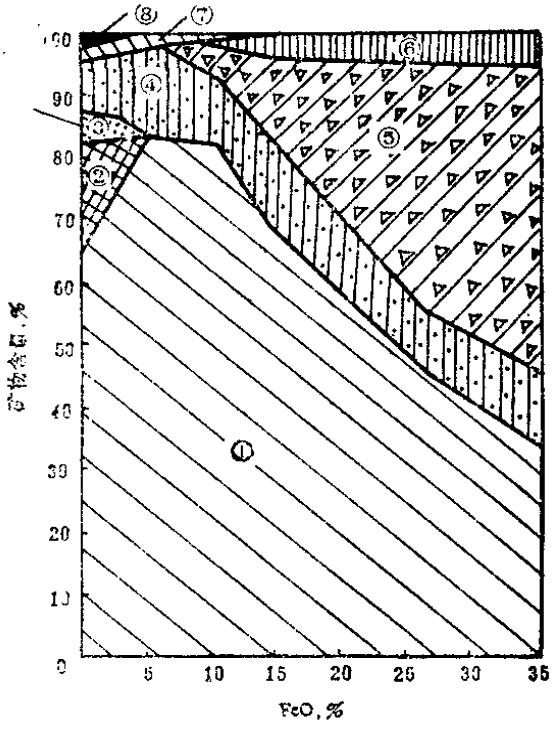


图 2　太和精矿球团熔分渣中FeO与矿物组成的关系

①黑钛石②$Ti_2O_3$③尖晶石④硅酸盐相⑤钛铁晶石⑥钛铁矿⑦金属铁⑧Ti(C,N)

Mn)O·(Fe,V)$_2O_3$]

它是以钛铁晶石（$2FeO·TiO_2$）为晶格的固溶体，属等轴晶系。

钛铁晶石固溶体在高FeO(>10%)的钛渣中出现，随FeO升高而增多（从0～60%），它是渣中主要含铁和钛钒物相。

钛铁晶石固溶体不透明，弱磁性，比重4.5～4.7g/cm^2。

据X-射线分析和电镜扫描，其主要化学成分是2(Fe, Mg)O·(Ti, V)$_2$与FeO·(Al, V)$_2O_3$互溶，Fe^{+3}很少。

3.钛铁矿 (Fe, Mg, Mn)O·(Ti, V)O_2 属三方晶系。

钛铁矿在渣中含量少，一般<5%，出现于高FeO钛渣中，多以镶边结构出现在黑钛石或钛铁晶石边缘，或以细针状从硅酸盐渣池中析出。

所研究的钛铁矿出现于FeO较高(>10%)的渣中，不会有较多的Ti_2O_3固溶其中。

4.镁铝尖晶石 ($MgO·Al_2O_3$)

属等轴晶系，在FeO含量低的电炉钛渣中出现，含量1～5%，镁铝尖晶石具有完好八面体自形晶，粒度为12～40μ，是晶出较早的物相。

经电子扫描分析，尖晶石是$MgO·Al_2O_3$成分稳定的矿物相，对酸碱试剂不起作用。

5.三氧化二钛固溶体(Ti_2O_3—MgO·TiO_2)

属三方晶系，是不常见的矿物，在过还原的低FeO（<3%）的渣中出现，其含量随电炉中还原过程的加剧而升高（从0～20%），在渣中多以粒状集合分散于黑钛石之间，粒度5～15μ。其相对硬度与黑钛石相近。

三氧化二钛固溶体在氧化焙烧时(750℃)易转变为金红石 (TiO_2)。

6.碳氮化钛固溶体Ti(C,N)—TiO 属等轴晶系，在过还原的低FeO（<5%）的渣中出现，其含量较少(<5%)。它在渣中存在形态大部分以镶边形式包裹金属铁珠，少量Ti(C,N)固溶体在残碳周围，呈环形弥散状集合体(晶粒0.5～1μ)或是呈云状细粒状集合体分布于渣中。

Ti(C,N)固溶体和低价钛氧化物(Ti_2O_3)是高熔点物相（熔点为3140℃和1600℃），并是使电炉渣粘稠的主要因素。因此，电炉熔炼钒钛磁铁精矿，要做到渣铁畅流，保持渣中一定含量的FeO是必要的。

7.金红石（TiO_2）

在渣中少见，一般在过还原低FeO渣中，它是黑钛石再氧化产物。

8.硅酸盐玻璃隐晶质

它是渣中含SiO_2的主要物相，充填于黑钛石、钛铁晶石之间。

9.金属铁

是渣中机械夹杂金属相。铁珠粒度大小悬殊，最小为几微米，大者数十毫米，绝大部分金属铁经细磨磁选可以回收，难以磁选回收的细小铁珠，约占渣中含量1～2%。

电炉熔化分离渣中物相组成随其化学组成和冶炼条件而变化。尤其是渣中FeO含量变化对其矿物组成影响更明显，见图1，2。

渣中FeO含量决定于冶炼时的炉内气氛和温度，随还原过程的进行，钛铁晶石固溶体、钛铁矿消失，黑钛石增加，Ti_2O_3固溶体、Ti(N,C)出现。

渣中矿物相结晶顺序为：Ti(C,N)→尖晶石→Ti_2O_3、黑钛石→钛铁晶石→钛铁矿→硅酸盐结晶相→玻璃质。

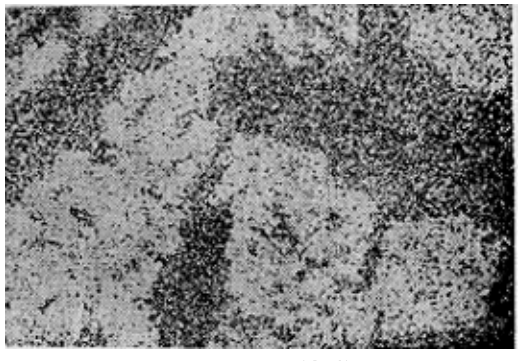
四、钒钛在渣中赋存状况

从渣中提纯单矿物分析、电镜扫描分析研究结果（照片5—11）可知，渣中V，Ti走向基本一致。V，Ti主要赋存于黑钛石中，对V，Ti提取是有利的。

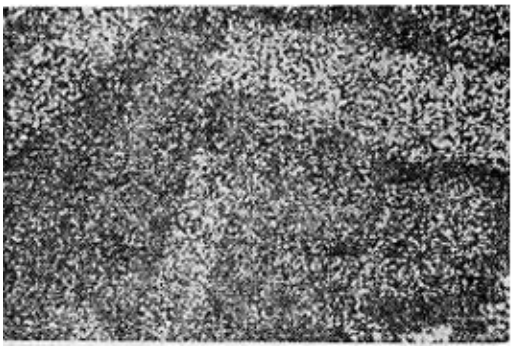
熔炼过程中，在强还原气氛下，渣中FeO很低，黑钛石成为渣中的主要物相，磁铁矿固溶体还原消失。这时渣中V，Ti几乎全部进入黑钛石中。在FeO<3%时，由于还原，渣中V走向铁中，钛进一步还原，渣中出现少量独立晶出的Ti_2O_3，少量的钛赋存于Ti_2O_3（0～10%）固溶体中。硅酸盐相中V，Ti赋存甚少，估计<5%（分别占全部V，Ti的含量）。

为了把铁与钒钛分离得更好并获得有利于富集钒钛的熔化渣，适当掌握熔炼过程中的温度和气氛是很重要的。尤其重要的是掌握渣中FeO的变化，控制熔炼过程。

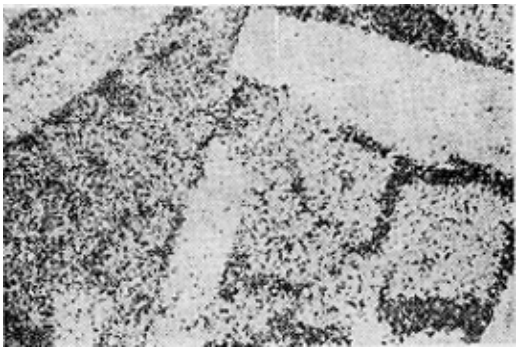
照片5　熔化渣背反射电子象照
T—黑钛石　M—铁钛晶石　Π—硅酸盐相



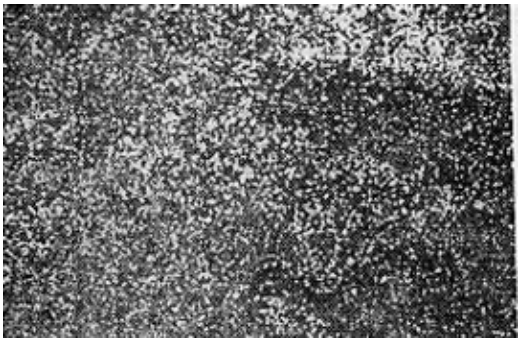
照片6　FeKα面扫描象



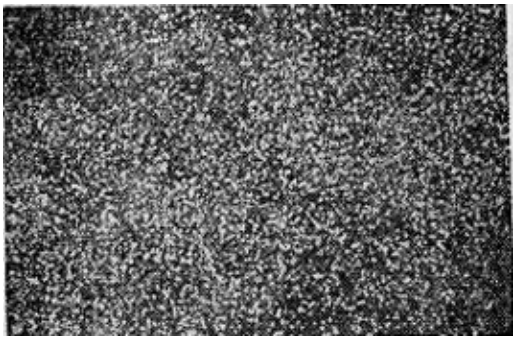
照片 7　VKα面扫描象



照片 8　TiKα面扫描象



照片 9　AlKα面扫描象



照片10　MgKα面扫描象

照片11　SiKα面扫描象

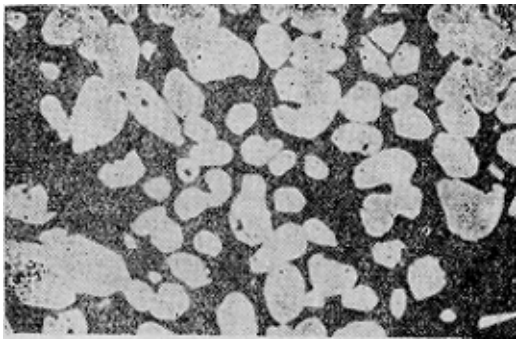
五、电熔渣结构与钒钛提取

含钒电熔钛渣属于黑钛石型富钛渣，具有良好的酸溶性，可用硫酸分解制取钛白。渣中钒与钠盐在高温焙烧时生成水溶性钒酸钠，经水浸提钒可获得高品位红钒（$V_2O_5 \geqslant 98\%$），并可与钛分离。因此，这种黑钛石型的含钒电熔钛渣是提取五氧化二钒和钛白或人造金红石的原料。

虽然钒钛富集于黑钛石中，黑钛石有强的结晶能力和较大的比重，但是长柱状的黑钛石性脆，硬度低，在破碎细磨过程中易粉碎，因而不易与渣中硅酸盐相单体解离。当细磨至－300目时，黑钛石单体分离度小于70%，加之黑钛石中TiO_2不高（70～72%），试图采用廉价的物理选矿法富集钒钛是十分困难的。通过改变电熔渣物相组成和结构，才有可能适应富集的需要。如钛渣中添加磷酸石英砂等酸性氧化物，在高温下焙烧，可以使黑钛石转化为高TiO_2含量（$TiO_2$92%）的金红石（照片12）。金红石硬度高，粒状均匀，比重大（4.2～4.3g/cm^3），有利于细磨时与磷酸盐相、硅酸盐相单原体解离[8, 11]。

六、结　论

1.含钒电炉熔化分离钛渣物相组成有：黑钛石固溶体、钛铁晶石固溶体、钛



照片12 FeO 4 %的熔化渣＋20%SiO_2 经1450℃焙烧 2 h后，焙烧渣中金红石（白色）
深灰色为硅酸盐玻璃，黑色为孔洞 反射光 200×

铁矿、金属铁、三氧化二钛、氮碳化钛、硅酸盐相（玻璃隐晶质和辉石）。

2.渣中物相组成随FeO含量变化而异，FeO＞10%，渣中出现钛铁晶石固溶体和极少的钛铁矿，并随FeO升高而增加。

FeO为5～10%的渣中含V，Ti物相几乎为单一的黑钛石。

FeO＜5%时，渣中低价钛增加，低价黑钛石、三氧化二钛和碳氮化钛出现，并使炉渣变粘，对电炉操作不利，应考虑炉前吹氧增加渣的流动性。渣中FeO变化是控制电炉熔化分离的重要指示因素。

3.FeO＜10%的电熔渣，钒钛90～95%以上赋存于黑钛石中，黑钛石是以Ti_3O_5为基础的复杂多元素固溶体，其TiO_2含量70～72%，性脆，选矿法富集钒钛较困难。

4.黑钛石型含钒电熔钛渣可以作为水浸提钒、提取钛白、人造金红石的原料。

5.黑钛石在氧化焙烧后，可以转变为金红石和假板钛矿。

6.添加磷酸、石英的电熔钛渣，在高温焙烧时可以促进黑钛石转变为金红石，对选矿富集TiO_2有利。

参 考 文 献

〔1〕钒钛磁铁精矿金属化球团及其电炉熔化分离渣的物相组成，1979，3
〔2〕钒钛磁铁精矿金属化球团熔化分离铁、钛、钒扩大试验小结，1979，3
〔3〕攀枝花钛磁铁精矿竖炉和回转窑法制取海绵铁熔化分离试验第三阶段小结，1978，12
〔4〕从攀枝花铁精矿熔化分离渣中提取钒钛试验报告，1978，11
〔5〕熔化分离渣水法提钒扩大试验报告，1980，1
〔6〕攀枝花钒钛铁精矿竖炉法直接还原熔化分离后提钒新流程试验汇报提纲，1980，3
〔7〕电炉熔化分离半工业性试验总结，1980，1
〔8〕从电炉熔化分离渣中提取钛和钒试验，磷酸焙烧—稀盐酸浸取—钠化焙烧—水浸提钒，提取V_2O_5和人造金红石法，1978
〔9〕国内回转窑直接还原应用褐煤首次成功，科技简报第二期，1982.4.9
（以上均为攀研院内部资料）
〔10〕菲洛年科，人造磨料岩相学，张世珍等译，机械工业出版社，1963，25～31
〔11〕用SiO_2从熔化渣中结晶金红石试验研究（攀研院内部资料），1979，3