

钒钛铁精矿煤基直接还原试验研究

李军, 吴恩辉, 侯静, 黄平

(攀枝花学院 攀西科技创新中心四川, 攀枝花 617000)

摘要: 对印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格钒钛铁精矿进行了直接还原对比试验研究, 对比试验结果表明: 印尼钒钛铁精矿造球性能远远好于攀枝花红格的钒钛铁精矿, 能够满足工业生产过程的运输要求。印尼钒钛铁精矿含碳球团在还原温度 1350℃, 还原 15 min 条件下金属化率可以达到 90% 左右, 金属化球团残碳量为 6%, 可以满足后续熔分的要求。经过再磨再选后, TiO₂ 的含量可以达到 12% 左右, 经过直接还原 - 熔分后富集的熔分钛渣 TiO₂ 的品味理论上能达到 48% 左右, 可以作为硫酸法钛白的原料。研究表明, 印尼钒钛铁精矿非常适合采用直接还原 - 电炉熔分工艺进行处理, 其 Fe, V, Ti 等有益元素能够得到很好的回收利用。相比于攀枝花红格钒钛铁精矿, 印尼钒钛铁精矿由于选矿工艺简单, 成本低廉, 比攀枝花红格钒钛铁精矿更具市场竞争力。

关键词: 印尼钒钛铁精矿; 直接还原; 金属化率; 残碳量

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.0010

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 06-0053-05

印尼海滨砂矿为钒钛磁铁矿砂矿, 全铁含量为 41.92%, 二氧化钛含量为 6.97%, 钒的含量较高, 五氧化二钒的含量达到 0.59%, 在海滨砂矿伴生矿床中属于富矿, 影响铁精矿质量的主要有害杂质硫、磷含量较低, 通过粗抛预选 - 分级 - 磨矿 - 磁选, 同时可获得二氧化钛含量为 9.49%、全铁回收率为 88.74% 的铁精矿。铁精矿中五氧化二钒的含量为 0.76%, 其回收率达 86% 左右。该矿储量较大, 有数百亿 t, 其成分组成与攀枝花钒钛磁铁矿类似, 相比于攀西地区的钒钛磁铁矿, 具有选矿工艺简单, 成本低廉, 有较大的市场竞争优势。

目前钒钛磁铁矿精矿主要用于高炉炼铁, 该工艺可以综合利用铁、钒资源, 钛资源进入高炉渣中形成含有 22% ~ 25%TiO₂ 高钛型高炉渣, 而高钛型高炉渣提钒技术几乎还停留在试验室, 所有的高钛型高炉渣几乎全部废弃, 既浪费钛资源又污染环境^[1-3]。为了综合回收利用钒钛铁精矿中的

钛资源, 采用转底炉煤基直接还原 - 电炉熔分工艺制备的熔分钛渣 TiO₂ 品位可以达到 50% 左右, 可以用于制备硫酸法钛白, 该工艺可以综合回收利用钒钛磁铁矿中的 Fe, V, Ti 资源, 提高钛的回收利用率, 目前各科研院所都开展了相关的研究工作^[4-12]。印尼海滨砂矿成分组成与攀枝花钒钛磁铁矿类似, 本文对印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格钒钛铁精矿进行了直接还原对比试验, 探索以印尼钒钛铁精矿为原料采用转底炉煤基还原 - 电炉熔分的工艺来综合回收其 Fe, V, Ti 资源的可行性, 具有较大的实际意义。

1 试验原料和试验方法

1.1 试验原料

本试验所用的原料为印尼钒钛铁精矿, 攀枝花红格铁精矿, 煤粉, 其主要化学成分见表 1~2, 其粒度组成见表 3。

表 1 钒钛铁精矿化学成分对比结果 /%

Table 1 Chemical composition of vanadium and titanium iron ore concentrate

项 目	TFe	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
印尼精矿 I	52.81	10.22	0.76	0.046	2.42	3.98	4.46	5.69	0.024
红格精矿	55.73	12.67	0.60	0.51	1.28	1.28	3.16	2.02	0.21

收稿日期: 2017-05-03; 改回日期: 2017-07-28

基金项目: 四川省科技支撑计划资助项目 (2017JY0117), 攀枝花市应用技术与开发资金资助项目 (2017CY-G-15; 2017-09-05)

作者简介: 李军 (1986-), 男, 博士研究生, 主要从事钒钛资源综合利用相关研究。

表 2 还原剂煤粉成分 / %
Table 2 Composition of pulverized coal

固定碳 (Tf)	水分 (Wf)	灰分 (Af)	挥发份 (Vf)	S
75.68	0.86	13.80	9.66	0.69

表 3 钒钛铁精矿粒度分析对比结果 / %
Table 3 Particle size of vanadium and titanium iron ore concentrate

项目	40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-140	140-180	180-200	-200	H ₂ O
印尼精矿 I	0.33	0.75	2.34	20.55	30.85	3.23	26.25	13.46	2.44	1.59
红格精矿	0.00	0.00	0.13	4.76	9.71	1.62	9.06	11.06	63.66	1.00

镁、铝、硅的氧化物含量较多,这将影响直接还原-熔分后得到的钛渣的品味,根据计算分析,原料矿中杂质含量每增加 1%,渣中一般富集 4 倍,所以印尼海滨砂钒钛铁精矿的得到钛渣品味在 40% 左右,比攀枝花红格钒钛铁精矿直接还原-熔分后得到的钛渣品味 (50% 左右) 低 10 个百分点。而印尼钒钛铁精矿主要有害杂质硫、磷含量较低,该原料生产的含钒生铁中含硫量将远远低于攀枝花红格钒钛铁精矿生产的含钒生铁。从表 3 可以看出,印尼钒钛铁精矿的粒度组成比攀枝花红格钒钛铁精矿的粒度组成更粗。

1.2 试验方法

将矿粉和煤粉按一定比例混合,配入一定量的 PVA 粘接剂,经 DY-30 电动粉末压片机制成球团,然后在 500 mm 高的皮带橡胶板进行落下强度测试。将制备的球团在 SG-12-16 管式气氛炉内进行焙烧,待电炉温度升到指定温度后,将球团在小坩埚上,然后迅速推至高温区,开始计时,还原时间结束后立即取出盖煤冷却,然后分析金属化率及残炭。

2 结果及讨论

2.1 含碳球团落下强度分析

将印尼钒钛铁精矿、攀枝花红格铁精矿、煤粉和粘接剂混合均匀,压制成球团,进行落下强度测试。从测试结果看出:印尼精矿的粒度虽然较粗,但是成球性能非常好,成型压力为 12 MPa 以上时,其落下强度都在 60 次以上,而攀枝花红格铁精矿平均的落下强度仅有 25 次左右。根据以

从原料分析结果可以看出,印尼海滨砂铁精矿的 TFe, TiO₂ 比攀枝花红格钒钛铁精矿少 2 个百分点左右,而 V₂O₅ 含量相对较多,印尼矿的钙、

上试验分析,相对于攀枝花红格铁精矿,印尼钒钛铁精矿成球所需的粘结剂的用量完全可以降低,其造球的成本低于攀枝花红格铁精矿。

表 4 含碳球团落下强度测试结果
Table 4 Test results of drop strength of ball

成型压力 / Mpa	测试次数	印尼球团 / 次	攀枝花球团 / 次
12	1	>60	
12	2	>60	
12	3	>60	平均 25 次以上
12	4	>60	
16	5	>60	

2.2 煤基直接还原对比试验

2.2.1 还原温度对含碳球团金属化率和残碳量的影响研究

铁精矿: 煤 = 100:25; 球团直径: $\Phi 30$ mm (圆饼型); 球团重量: 干重 23 ~ 24 g/球; 还原球量: 2 球/炉; 保护气氛: N₂, 流量 0.05 m³/h; 冷却方式: 盖煤冷却; 还原时间 15 min; 其它操作条件一致。研究了还原温度对印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格钒钛铁精矿的金属化率的影响规律,试验结果见图 1。

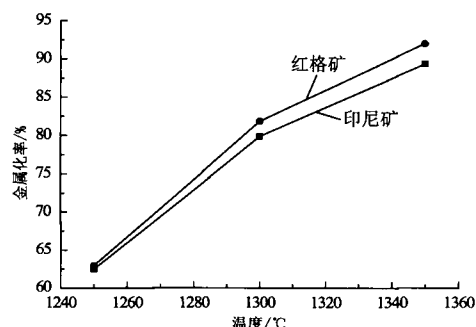


图 1 还原温度对含碳球团金属化率的影响
Fig. 1 Effect of reduction temperature for the metallization rate of carbon pellets

由图 1 可以看出, 随着还原温度的升高, 两种铁精矿的金属化率都不断升高, 还原温度为 1350℃ 时, 印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格铁精矿的还原后金属化率分别达到 89.30% 和 91.98%。相同条件下, 印尼钒钛铁精矿还原后的金属化率比攀枝花红格铁精矿的还原后金属化率低 2 ~ 3 个百分点。还原过程的金属化率 90% 较为合适, 还原程度过高, 球团中 FeO 含量较少, 对后期的熔分将产生不利的影响, 熔分过程中氧化亚铁非常关键, FeO 在 2% ~ 3% 时, 85% 的钒进入铁水中, 钛渣全部是黑钛石相, 所以还原温度为 1350℃ 较为合适。

2.2.2 还原时间对含碳球团金属化率及残碳量的影响研究

铁精矿: 煤=100:25; 还原温度: 1350℃; 保护气氛: N₂, 流量 0.05 m³/h; 冷却方式: 盖煤冷却; 其它操作条件一致; 研究了不同还原时间对印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格钒钛铁精矿的金属化率的影响规律, 试验结果见图 2。不同还原时间对印尼钒钛铁精矿中残碳量的影响规律, 见图 3。

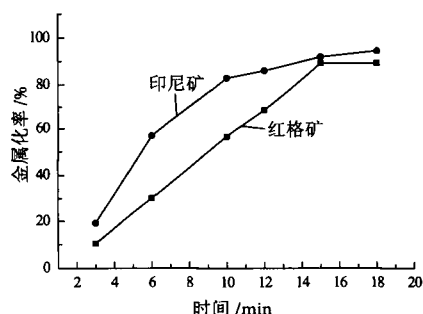


图 2 还原含碳球团金属化率的影响

Fig. 2 Effect of reduction time for the metallization rate of carbon pellets

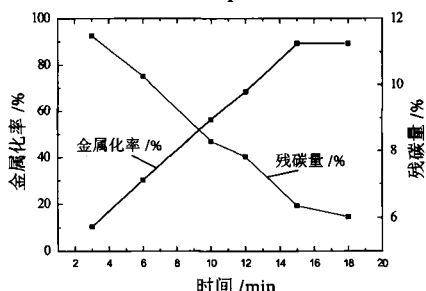


图 3 还原时间对印尼矿金属化率及残碳量的影响

Fig. 3 Effect of reduction time for the residual carbon amount and metallization rate of carbon pellets in indonesia ore

由图 2、3 可以看出, 温度为 1350℃ 时, 随着还原时间的延长, 金属化率不断提高, 印尼矿在还原 15 min 后金属化率几乎没有变化, 而攀枝花红格铁精矿还原时间在 18 min 时, 金属化率可以达到 94.51%。随着还原时间的延长, 球团中残碳量不断降低, 说明铁精矿与煤粉不断进行还原反应, 不断消耗球团中的碳, 而还原时间 15 min 后, 残碳量变化不大。金属化球团中有一定的残碳量有助于钒、铬的分离, 但过多的残碳量会造成熔渣中 TiO₂ 还原生产 TiCN, 造成熔分钛渣粘度和熔化温度升高, 造成熔分过程熔分钛渣和铁分离困难, 故还原过程中残碳量的控制非常重要, 一般情况下金属化球团中含有 6% 的碳比较合适, 所以还原时间为 15 min 时金属化球团的残碳量较为合适, 为后期的熔分工艺顺利进行提供稳定的原料保障。

2.2.3 印尼钒钛铁精矿 I 的磨矿 - 再选精矿的试验

由于印尼矿中钙、镁、铝氧化物含量较高, 而二氧化钛的含量偏低, 采用转底炉煤基直接还原 - 电炉熔分工艺得到的熔分钛渣二氧化钛的品位仅有 40% 左右, 其利用较为困难, 为了今后印尼矿中的 TiO₂ 今后更有价值的利用, 将上述试验用的印尼钒钛铁精矿 I 1700 g 进行了磨矿, 然后进行磁选, 得到精矿 II 1400 g, 其产率为 82.35%。化学成分见表 5。

表 5 印尼钒钛铁精矿 II 的化学成分 /%

Table 5 Chemical composition of Indonesian vanadium and titanium iron ore concentrate II

TFe	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
55.81	12.22	0.83	0.046	1.42	1.98	3.46	2.69	0.024

将印尼钒钛铁精矿 I 进行再一次磨矿 - 磁选后得到的铁精矿 II 化学分析结果来看, 精矿中钙、镁、铝、硅氧化物含量明显降低, 而 TFe, TiO₂, V₂O₅ 的含量明显提高, 其中 TiO₂ 的含量达到 12.22%, 而经过还原 - 熔分富集后得到熔分钛渣理论上可以提高 4 倍, 达到 48% 左右, 和攀枝花红格铁精矿得到的熔分钛渣品位几乎相当, 就可以作为硫酸法钛白的原料。

(1) 印尼钒钛铁精矿 II 的球团落下强度试验

印尼钒钛铁精矿 II 在同样条件下造球, 对其进行了落下强度试验, 结果见表 6。

表 6 印尼钒钛铁精矿 II 制备球团落下强度测试结果

Table 6 Test results of drop strength of Indonesian vanadium and titanium iron ore concentrate II

成型压力, Mpa	测试 次数	印尼球, 次	攀枝花球, 次
16	1	>60	平均 25 次以上
16	2	>60	
16	3	>60	
16	4	>60	

从结果看出磨细后的印尼钒钛铁精矿 II 制备的球团落下强度都是 60 次以上, 球团机械性能非常好, 完全能够满足大规模生产过程运输的要求, 说明印尼钒钛铁精矿本身性质非常适合压制成球团, 粒径对其影响不大。

(2) 印尼钒钛铁精矿 II 的还原试验

试验方法同前, 与攀枝花矿进行比较, 还原条件及结果见表 7。

表 7 不同钒钛铁精矿还原试验对比结果

Table 7 Contrast results of different vanadium iron ore concentrate reduction test

编号	精矿 名称	还原 温度 / $^{\circ}\text{C}$	还原 时间 /min	球团 残炭 /%	金属 化率 /%
J-1	印尼精	1300	10	8.86	60.86
J-2	矿 II		15	6.14	75.73
YN-3	印尼精		10	7.48	69.30
YN-4	矿 I		15	6.81	79.85
H-3	攀枝花		10		67.06
H-4	红格矿		15		81.83

印尼钒钛铁精矿 II 含碳球团的金属化率比印尼钒钛铁精矿 I 和攀枝花红格钒钛铁精矿略有下降, 但相差不大, 残碳量相对降低, 但也可以满足后期熔分的要求。

3 结 论

通过对印尼钒钛铁精矿和攀枝花红格钒钛铁精矿进行球团性能和直接还原过程对比试验研究, 从试验结果可以看出印尼钒钛铁精矿造球性能远远好于攀枝花红格的钒钛铁精矿, 不管矿的粒径粗细, 其落下强度都大于 60 次, 完全能够满足工

业生产过程的运输要求。其还原过程金属化率在还原温度 1350°C , 15 min 时可以达到 90% 左右, 残碳量为 6%, 可以满足后续熔分的要求。经过再磨再选后, TiO_2 的含量可以达到 12% 左右, 其经过直接还原 - 熔分后富集的熔分钛渣 TiO_2 的品位理论上能达到 48% 左右, 可以作为硫酸法钛白的原料。综上所述, 印尼钒钛铁精矿非常适合采用直接还原 - 电炉熔分工艺进行处理, 其 Fe, V, Ti 等有益元素能够得到很好的回收利用。相比于攀枝花红格钒钛铁精矿, 印尼钒钛铁精矿由于选矿工艺简单, 成本低廉, 比攀枝花红格钒钛铁精矿更具市场竞争力。

参考文献:

- [1] 付卫国, 谢洪恩. 攀钢高炉钒钛磁铁矿冶炼的技术进步[J]. 钢铁, 2008, 43 (10): 21-24.
- [2] Fu W G, Wen Y C, Xie H E. Development of Intensified Technologies of Vanadium-Bearing Titanomagnetite Smelting[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(4): 7-10.
- [3] 李兴华, 蒲江涛. 攀枝花高钛型高炉渣综合利用研究最新进展[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(2): 10-14.
- [4] 曹明明, 张建良, 邢相栋, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团直接还原研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(4): 28-33.
- [5] 都兴红, 谢斌, 龚太平. 钒钛磁铁矿固态还原研究[J]. 东北大学学报, 2012, 33(5): 685-688.
- [6] 陈双印, 唐巧, 储满生, 等. 钒钛磁铁矿的煤粉还原过程[J]. 过程工程学报, 2013, 13(2): 236-240.
- [7] 钒钛磁铁矿综合利用提取研究小组. 铁、钒、钛氧化物选择性还原热力学及钒钛磁铁矿的铁、钒、钛分离的试验研究[J]. 东北工学院学报, 1975(4): 27-38.
- [8] 何其松. 钒钛磁铁矿球团的还原历程及其热力学分析[J]. 钢铁, 1983, 18(4): 1-6.
- [9] 刘松利, 白晨光, 胡途. 钒钛铁精矿内配碳球团高温快速直接还原历程[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(1): 60-65.
- [10] Hu T, Lv X W, Bai C Q, et al. Isothermal Reduction of Titanomagnetite Concentrates Containing Coal[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2014, 21(2): 131-137.
- [11] 曹明明, 张建良, 邢相栋, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团的还原机制[J]. 钢铁, 2012, 47(8): 5-11.

(下转 31)

研制混凝土储热材料[J],混凝土与水泥制品,2015(2):93-95.
[42] 吴其胜,王顺祥,闵治安,等.富硅镁镍渣掺和料对水泥基材料性能的影响[C].江苏盐城,2016:58-59.
[43] 刘国庆.冶炼渣的综合利用[J].创新科技,2013(5):87-88.
[44] 赵铁城.镍水淬渣的胶凝机理[J].有色金属:矿山部分,1994(1):9-12.
[45] 高术杰,倪文,李克庆,等.用水淬二次镍渣制备矿山充填材料及其水化机理[J].硅酸盐学报,2013,5(5):612-618.

[46] 李克庆,冯琳,高术杰.镍渣基矿井充填用胶凝材料的制备[J].工程科学学报,2015,1(1):1-6.
[47] 刘广龙.金川集团公司二次资源综合利用[J].中国矿山工程,2004,33(2):41.
[48] 杨志强,王永前,高谦,等.利用金川水淬镍渣尾砂开发新型充填胶凝剂试验研究[J].岩土工程学报,2014,36(8):1498-1506.

Research and Progress of Nickel Slag's Comprehensive Utilization

Ma Yongbo, Du Xueyan, Alibek Kakimov, Shen Yingying, Li Guozhou

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
School of Materials Science and Engineering, Lanzhou, Gansu, China)

Abstract: The iron-rich nickel slag, which contains 40% of iron, is difficult to be used directly, but to be stacked. Not only does the stacking process occupies a lot of ground, but also makes a waste of resources. This paper mainly introduce the progress of disposing iron-rich nickel slag, including iron-recovery by reduction methods, recycling of nickel, cobalt and copper, smelting of steels and irons, production of glass-ceramics, using in building fields and the landfilling of mining in the end. The authors of this paper summarized the shortcoming of methods above, and the requirements of nickel slags' comprehensive utilization in the future was also forecasted.

Keywords: Nickel slag; Comprehensive utilization; Iron recovery; Glass-ceramics; Landfilling

////////////////////////////////////
(上接 56 页)

Study on Direct Reduction of Vanadium and Titanium Iron Ore Concentrate

Li Jun, Wu Enhui, Hou Jing, Huang Ping

(Panzhihua University Panxi Science and Technology Innovation Center, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: Comparative study on direct reduction of Indonesian sea water sandy vanadium titanium iron ore concentrate and Panzhihua Hongge vanadium and titanium iron ore concentrate was carried on. Test results show that the pellet performance of the Indonesian vanadium and titanium iron ore concentrate is much better than Panzhihua Hongge vanadium and titanium iron ore concentrate through direct reduction comparative study. Pellets of Indonesian vanadium titanium iron concentrate could meet the transport requirements of industrial production process. Metallization rate of Indonesian vanadium and titanium iron ore concentrate could reach 90% and residual carbon content was 6% at a reduction temperature was 1350°C and a reduction time was 15 min, which could meet the requirements of furnace melting and separation. Theory content of molten titanium slag could reach about 48% after the direct reduction-melt fractions when the content of TiO₂ reach about 12% after regrinding and selected, which could be used as raw materials of sulfuric acid titanium dioxide. The study shows that the Indonesian vanadium-titanium iron concentrate was very suitable for the direct reduction-electric furnace melting process, and its beneficial elements such as Fe, V and Ti could be well recovered. Indonesia vanadium-titanium iron concentrate has more market competitiveness compared with Panzhihua Hongge vanadium-titanium iron concentrate because of its simple ore dressing process and low cost.

Keywords: Indonesian mine; Direct reduction; Metallization rate; Residual carbon content