



钒钛球团矿熔滴过程中有价元素 及物相的变化

谢洪恩^{1,2}, 郑 魁^{1,2}, 黄 楚³, 朱凤湘^{1,2}, 刘 娟^{1,2}

(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;
3. 攀钢集团西昌钢钒有限公司, 四川 西昌 615000)

摘 要:模拟高炉冶炼气氛, 对攀钢酸性钒钛球团矿在软熔和滴落过程中的物相组成和有价元素的变化进行了定量化的研究。结果表明, 在钒钛球团矿的软熔滴落过程中, Ti 和 V 逐渐从钛赤铁矿和钛铁矿迁移至渣相中。TiO₂ 既可生成 Ti 进入金属铁, 也可大量生成碳氮化钛。滴落试验中 V 在金属铁中的收得率为 36.03%, 远高于 Ti 和 Si 的 3.13% 和 17.20%。炉渣和金属铁吸收焦炭中的 S 与渣铁间的脱硫反应同时进行, 金属铁中 S 所占的比例由软熔时的 72.84% 降低至滴落时的 50%。软熔渣中辉石和黑钛石超过 80%, 渣中超过 70% 的 V 和 Ti 分布于黑钛石中。软熔未滴落渣中辉石明显减少, 橄榄石和尖晶石明显增加, 尖晶石中的 V 和 Ti 明显增加。滴落试验过程中 TiO₂ 逐渐被还原, TiC 和 TiN 的质量分数之和超过 20%, 炉渣逐渐由 TiO₂ 质量分数超过 30% 的高钛渣转变为 TiO₂ 质量分数低于 10% 的低钛渣, 未滴落渣中黑钛石以及分布于其中的 V 和 Ti 明显减少, 橄榄石以及分布于其中的 V 和 Ti 增加。

关键词:高炉; 钒钛球团矿; 软熔滴落; 物相组成; 有价元素; 碳氮化钛

中图分类号: TF046, TF533

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0105-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Change of phase composition and valuable elements in V-Ti pellet during softening-melting and dripping process

Xie Hong'en^{1,2}, Zheng Kui^{1,2}, Huang Chu³, Zhu Fengxiang^{1,2}, Liu Juan^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Xichang Steel and Vanadium Co., Ltd., Pangang Group, Xichang 615000, Sichuan, China)

Abstract: The change of phase composition and valuable elements in the process of softening-melting and dripping of acidic V-Ti pellet of Pangang were quantitatively studied by simulating the smelting atmosphere in blast furnace. The results show that Ti and V gradually migrated from titanohematite and ilmenite to slag phase during the softening-melting and dripping process of V-Ti pellet. TiO₂ could not only be reduced to Ti into metal iron, but also generate a large amount of titanium carbonitride. In the dripping test, the yield of V in metallic iron was 36.03%, which was much higher than 3.13% of Ti and 17.20% of Si. The absorbing S from coke by slag and metallic iron and the desulfurization reaction between them were carried out simultaneously, and the ratio of S in metallic iron decreased from

收稿日期: 2023-05-30

作者简介: 谢洪恩, 1977 年出生, 男, 四川内江人, 博士, 正高级工程师, 长期从事钒钛磁铁矿高炉冶炼技术的研究开发工作, E-mail: pzhxiehongen@163.com。

72.84% after softening-melting test to 50% after dripping test. Pyroxene and ansoovite were more than 80% in the flooding slag of softening-melting test, and more than 70% of V and Ti in this slag were distributed in ansoovite. While in residual slag of softening-melting test, pyroxene decreased obviously, olivine and spinel increased obviously, and V and Ti increased obviously in spinel. During the dripping test, TiO_2 was gradually reduced until the sum of TiC and TiN mass fraction exceeded 20%, so the slag was gradually transformed from high titanium-type slag with TiO_2 mass fraction over 30% to low titanium-type slag with TiO_2 mass fraction less than 10%, and ansoovite and its V and Ti in the residual slag were significantly reduced, while olivine and its distribution of V and Ti were increased.

Key words: blast furnace, V-Ti pellet, softening-smelting and dripping, phase composition, valuable element, titanium carbonitride

0 引言

攀西地区钒钛磁铁矿精矿是攀钢高炉的主要含铁原料。目前,攀钢高炉炉料结构中碱性钒钛烧结矿的比例大于 70%,超过 50% 的钒钛磁铁矿以碱性烧结矿的形式进入高炉,烧结矿的 TiO_2 质量分数高达 5%~7%, TiO_2 与 CaO 结合形成钙钛矿^[1-3],导致烧结矿的转鼓指数低、烧结返矿率高。提高高炉钒钛球团矿的使用比例,将使烧结工序钒钛磁铁矿的比例降低,烧结矿 TiO_2 的质量分数随之降低。当 TiO_2 的质量分数降低至 3% 以下^[4],烧结矿中的钙钛矿明显减少,烧结矿转鼓指数以及烧结利用系数和成品率显著提高。酸性钒钛球团矿基本没有钙钛矿^[5],抗压强度可达 2 000 N/个,能够满足攀钢高炉冶炼的要求。提高钒钛球团矿比例将成为攀钢优化高炉炉料结构的重要手段。

高炉冶炼钒钛磁铁矿不仅要生产出合格的炼钢生铁,还要尽量提高 V 在生铁中的收得率以及减少 TiO_2 的还原。根据对试验高炉解剖的结果^[6],软熔滴落过程是 V 和 Ti 等有价值元素迁移的关键阶段,对生铁质量和产量以及燃料消耗等都有重要影响,研究有价值元素在钒钛炉料软熔滴落过程中的迁移规律意义重大。在钒钛烧结矿的软熔过程中,钛赤铁矿和钛磁铁矿逐渐还原生成钛铁矿、钛铁晶石和浮氏体^[7-9],炉渣的主要物相是钙钛矿和硅酸盐相,生成的碳氮化钛较少;滴落带炉渣的主要物相是钙钛

矿、辉石和富钛透辉石,未滴落物中碳氮化钛增加至 1.8%。研究表明^[5, 10-14],在钒钛球团矿的还原过程中,铁氧化物按 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO、Fe 逐级还原,钛逐渐同铁分离并形成钛铁晶石、钛铁矿、钛氮氧化物、碳氮化钛以及 Ti 进入金属铁中,钒由尖晶石转变为 VO 进入渣中和 V 进入金属铁中。已有的研究仅对钒钛球团矿在软熔过程中的物相组成和有价值元素迁移进行了定性描述,为进一步深化对钒钛球团矿在软熔和滴落过程中物相组成和有价值元素变化的认识,为优化高炉炉料结构和钒钛球团矿的使用提供依据,笔者对攀钢酸性钒钛球团矿在软熔和滴落过程中的物相组成和有价值元素的变化进行了定量化的研究。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验所用钒钛球团矿和焦炭取自生产现场,其主要化学成分分别见表 1、2。由表 1 可知,钒钛球团矿 TFe 只有 53.38%,CaO 质量分数低于 1%,二元碱度 ($w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$) 为 0.11, TiO_2 质量分数为 9.76%,远高于钒钛烧结矿的 5%~7%。可见,钒钛球团矿是入炉 TiO_2 的重要携带者。

表 1 钒钛球团矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of V-Ti pellet %								
TFe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5	S
53.38	3.63	0.64	5.65	3.59	3.96	9.76	0.683	0.008

表 2 焦炭的化学成分

Table 2 Chemical composition of coke %

F_{cad}	M_t	S_t	V_{daf}	Ad							
				K_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	合计
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

试验方法及设备见文献 [15]。在试验中,当球

团矿软熔性能测定后,无炉渣滴落,但有金属铁滴落和炉渣从石墨压头上渗出形成液泛渣。试验结束后,

渣铁部分滴落, 部分滞留于焦炭层中。软熔和滴落试验渣铁数量见表 3。

表 3 球团矿软熔和滴落试验的渣铁质量
Table 3 Mass of slag and metallic iron of pellet after softening-melting test and dripping test g

类别	液泛渣	未滴落炉渣	滴落渣	滴落金属铁	未滴金属铁	合计
软熔试验	92.9	40.3		166.3	103.5	403.1
滴落试验		46.1	6.0	75.9	22.8	150.8

1.3 元素收得率

Ti 和 V 等元素的收得率是指进入金属铁中的该元素的质量与试验样品带入的该元素的总质量之比, 可按式 (1) 计算。

$$R_B = (M_{\text{MFe}} \cdot w_{\text{B,MFe}}) / M_B = (M_{\text{MFe}} \cdot w_{\text{B,MFe}}) / \sum (M_i \cdot w_B) \quad (1)$$

式 (1) 中, R_B 为某元素在金属铁中的收得率, %; M_{MFe} 为该次试验获得的金属铁的质量, g; $w_{\text{B,MFe}}$ 为金

属铁中该元素的质量分数, %; M_B 为试验样品带入的该元素的总质量, 在软熔试验时可由球团矿的质量与其中该元素的质量分数的乘积得到, 在滴落试验时由试验前金属铁和炉渣的质量 (M_i) 分别与其该元素的质量分数 (w_B) 的乘积得到。

2 结果及讨论

2.1 化学成分

1) 炉渣成分

钒钛球团矿软熔和滴落试验炉渣的化学成分见表 4。可知软熔和滴落试验炉渣中夹杂着不同数量的金属铁(MFe), 根据表 3 中炉渣的质量, 可计算得到软熔试验炉渣中 MFe 质量分数一共为 6.54%, 滴落试验炉渣中 MFe 质量分数一共为 41.14%。可见, 在软熔和滴落试验中, 金属铁更易夹杂于未滴落渣中, 滴落试验炉渣比软熔试验炉渣更易夹带金属铁。

表 4 软熔和滴落试验炉渣的化学成分
Table 4 Chemical compositions of slags after softening-melting and dripping test %

样品名称	TFe	MFe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	TiC	TiN
软熔试验液泛渣	8.90	4.00	6.30	2.34	21.2	9.54	12.07	30.50	2.26	0.063	<0.1	0.155
软熔试验未滴渣	16.30	12.40	5.02	1.18	19.84	9.67	10.94	25.89	1.92	0.073	0.178	<0.1
软熔试验合计	11.14	6.54	5.91	1.99	20.79	9.58	11.73	29.11	2.16	0.07		
滴落试验未滴落渣	45.75	45.00	0.96	1.53	15.80	7.32	8.31	2.30	1.32	0.120	11.24	0.73
滴落试验滴落渣	12.56	11.50	1.36	2.79	32.14	11.27	15.30	19.55	0.68	0.090	0.26	<0.1
滴落试验合计	41.93	41.14	1.01	1.68	17.68	7.77	9.11	4.29	1.25	0.12	9.98	

如不计金属铁, 炉渣中其他组份的相对质量分数见表 5。由表 5 可知, 软熔试验炉渣的 FeO 质量

分数明显高于滴落试验炉渣, 这是由于滴落试验过程中 FeO 进一步还原所致。

表 5 不计 MFe 时造渣组份的相对质量分数
Table 5 Relative mass fraction of slagging components of different slags without MFe %

样品名称	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	TiC	TiN
软熔试验液泛渣	6.56	2.44	22.08	9.94	12.57	31.77	2.35	0.07	<0.1	0.16
软熔试验未滴渣	5.73	1.35	22.65	11.04	12.49	29.56	2.19	0.08	0.203	<0.1
滴落试验未滴渣	1.75	2.78	28.73	13.31	15.11	4.18	2.40	0.22	20.44	1.33
滴落试验滴落渣	1.54	3.15	36.32	12.73	17.29	22.10	0.77	0.10	0.29	<0.1

如不计金属铁和 FeO, 软熔和滴落试验炉渣其他组份的相对质量分数见表 6, 表中软熔和滴落试验炉渣的合计值为根据表 3 中炉渣的质量计算得到的结果。可见, 与软熔试验炉渣相比, 滴落试验炉渣

中 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 和 S 的质量分数增加, 而 TiO₂ 和 V₂O₅ 的质量分数降低, TiC 和 TiN 的质量分数显著升高, 特别是未滴落渣中 TiC 和 TiN 的质量分数分别高达 20.80% 和 1.35%。

表 6 不计算 MFe 和 FeO 时造渣组分相对质量分数
Table 6 Relative mass fraction of slagging components of different slags without MFe and FeO %

样品名称	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	TiC	TiN
软熔试验液泛渣	2.61	23.63	10.64	13.46	34.00	2.52	0.07	0.11	0.17
软熔试验未滴渣	1.43	24.03	11.71	13.25	31.67	2.33	0.09	0.22	0.12
软熔试验炉渣合计	2.27	23.75	10.94	13.40	33.65	2.46	0.08	0.14	0.16
滴落试验未滴渣	2.83	29.24	13.55	15.38	7.74	2.44	0.22	20.80	1.35
滴落试验滴落渣	3.20	36.88	12.93	17.56	22.74	0.78	0.10	0.30	0.11
滴落试验炉渣合计	2.90	30.56	13.44	15.76	10.35	2.15	0.20	17.24	1.14

炉渣在滴落过程中进一步吸收焦炭的灰分和硫分,进入炉渣中的 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 和 S 增加。另一方面,如图 1 所示,球团矿中绝大部分 Ti 和 V 与 Fe 一起赋存于钛赤铁矿和钛铁矿中,在软熔和滴落过程中,这些 Ti 和 V 逐渐摆脱铁氧化物的束缚而迁移至炉渣中。随着 Ti 和 V 的氧化物的还原,渣中 TiO₂ 和 V₂O₅ 的质量分数降低。与软熔时相比,在滴落过程中炉渣与焦炭接触的条件改善、温度升高,Ti 和 V 的氧化物的还原程度增大。如图 2~4 所示,在扫描电镜下,软熔试验的炉渣中很难发现碳氮氧化钛等钛的还原产物;而在滴落试验的未滴落渣中,碳氮氧化钛等钛的还原产物大量聚集于炉渣中和附着于金属铁的表面,这种分布状态

与王东生^[16]对碳化高炉渣的研究结果相同。Wang 等^[17]的研究表明,附着于金属铁表面的 Ti(C,N) 是由细粒级的 Ti(C,N) 颗粒边界的迁移或溶解接合而成。利用碳氧化钛易附着于金属铁表面这一特点,简廷芳等^[18]提出了通过向碳化熔渣中配加金属铁的方式实现钛-渣分离的技术思路。渣铁分离时间、温度、黏度等都会影响渣铁的分离效果^[19],碳氮化钛与炉渣间的润湿性能良好^[20],当金属铁表面附着的碳氮化钛较多时,增加了渣铁分离的难度,成为造成渣中带铁的重要因素之一。随着 TiO₂ 的大量还原,渣中未还原的 TiO₂ 的相对质量分数降低至 7.74%,炉渣已从以 TiO₂ 和 SiO₂ 为主的高钛型酸性炉渣转变为以 SiO₂ 为主的低钛型酸性炉渣。

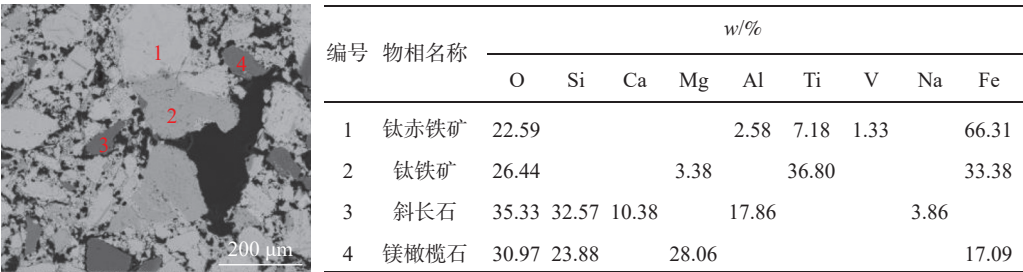


图 1 球团矿 SEM 照片及 EDS 分析
Fig. 1 SEM photo and EDS analysis of V-Ti pellet

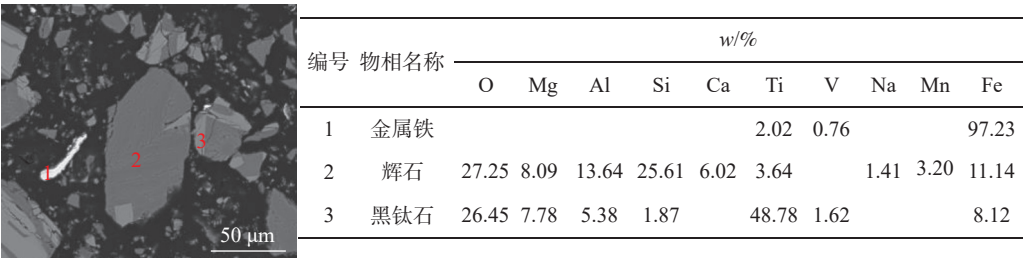


图 2 球团矿软熔试验液泛渣 SEM 照片及 EDS 分析
Fig. 2 SEM photo and EDS analysis of softening-melting flooding slag of V-Ti pellet

2) 金属铁成分

球团矿软化和滴落试验金属铁的化学成分见表 7。可知,软熔试验金属铁中 C、S、Ti、Si、V 的

质量分数已达到较高水平,滴落试验金属铁中 V、Ti、Si 的质量分数进一步升高。在滴落试验过程中,未滴落渣铁与焦炭的接触条件好、温度高,焦炭中

的 S 进一步迁移至未滴落的渣铁中, 单位质量的金属铁的 S 负荷升高, 因此滴落试验未滴落的炉渣

(表 5)和金属铁中 S 的质量分数明显高于软熔试验渣铁和滴落试验的滴落渣铁。

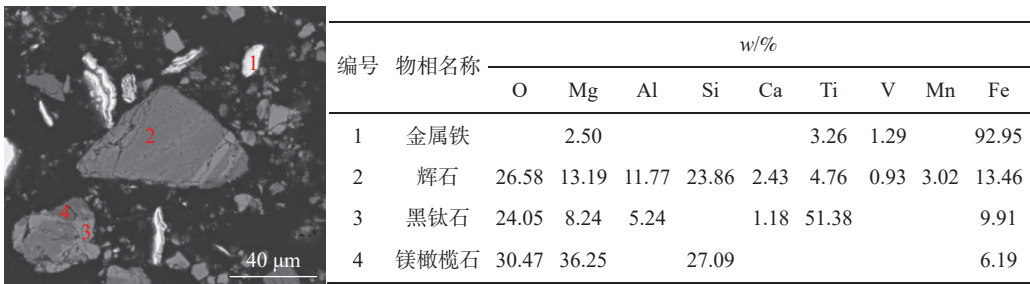


图 3 软熔试验未滴渣 SEM 照片及 EDS 分析

Fig. 3 SEM photo and EDS analysis residual slag after softening-melting test of V-Ti pellet

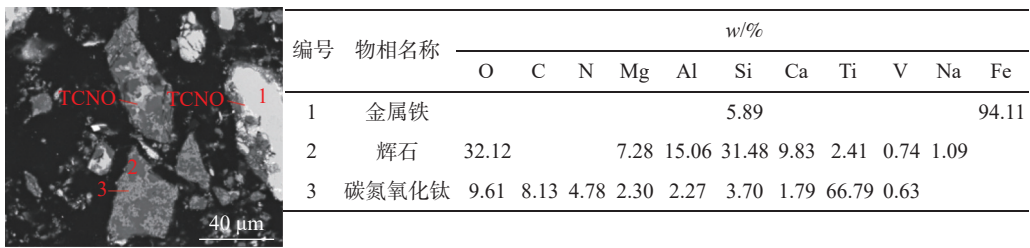


图 4 滴落试验未滴渣 SEM 照片及 EDS 分析

Fig. 4 SEM photo and EDS analysis of residual slag after dripping test of V-Ti pellet

表 7 软熔和滴落试验金属铁的化学成分

Table 7 Chemical compositions of metallic iron after softening-melting and dripping test %

样品名称	C	S	V	Ti	Si
软熔试验未滴铁	5.29	0.088	0.112	0.170	0.133
软熔试验滴落铁	5.31	0.087	0.104	0.087	0.066
滴落试验未滴铁	4.72	0.100	0.242	0.528	1.77
重熔试验滴落铁	5.13	0.050	0.130	0.130	0.240
生产铁样	4.42	0.087	0.333		

根据表 3 ~ 4 以及表 7, 可得到 V、Ti、Si 在金属铁中的收得率, 如图 5 所示。可知, 虽然金属铁样品中 V 的质量分数远低于正常生产时的生铁样品, 而 Ti 和 Si 的质量分数已达到甚至明显超过了生产时生铁样品的水平, 但无论在软熔还是滴落试验过程中, 金属铁中 V 的收得率都比 Ti 和 Si 更高, 可见 V 比 Ti 和 Si 更易进入金属铁中。

在软熔和滴落试验过程中, Ti、Si、V 元素还原进入金属铁中的反应可按式 (2) ~ (4) 表示^[21-22], 在 1 000 ~ 1 500 °C 范围, 其标准吉布斯自由能变化如图 6 所示。可知, 在标准状态下, 在软熔和滴落试验过程中 Ti 还原的标准吉布斯自由能大于 0, 反应 (2) 不能正向进行; Si 和 V 还原的标准吉布斯自由能小于 0, 反应 (3) 和 (4) 能够正向进行。如金属铁中 C、S、V、Ti、Si 的质量分数分别为 1.0%、0.1%、0.01%、0.01%、0.01%, 按正规溶液模型可由 1 873 K

时 Ti 的一级相互作用系数计算得到不同温度下金属铁中 Ti 的活度, 在 TiO₂ 和 C 的活度为 1, CO 分压为 0.3 的条件下, 可得到反应 (2) 的吉布斯自由能, 见表 8。可知, Ti 可溶解进入金属铁中, 使其活度相比于标准态显著降低, 从而使反应 (2) 得以正向进行。

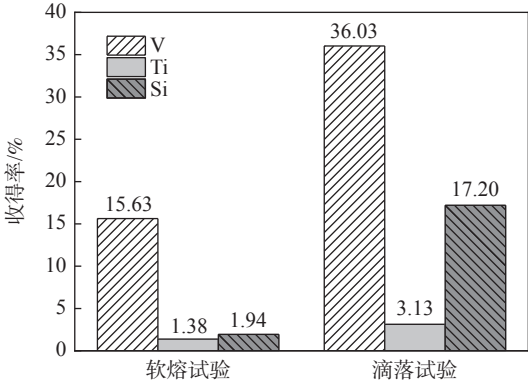


图 5 金属铁中 V、Ti、Si 的收得率

Fig. 5 Yield of V, Ti, and Si in metallic iron

V、Ti、Si 等元素溶解进入金属铁中以离子形态存在。V 离子半径与 Fe 离子半径接近^[23], V 与 Fe 在固液相均可无限溶解, 在反应未达到平衡之前, V 均能溶解进入金属铁中, 因此金属铁中 V 的收得率很高, 在本试验中达到 36.03%, 在生产实践中可达到 70% 以上。铁水中碳氮化钛的析出反应^[24]能够限制金属铁中 Ti 量的增加。因此, 虽然渣中的

TiO₂ 可以不断被还原,但金属铁中 Ti 的收得率并不高。温度低于 1 500 ℃ 时,进入金属铁中的 Si 仍然由 SiO₂ 与 C 的直接还原获得。但 SiO₂ 直接还原的速率位于混合控制范围内,即使在较高温度下也进行得较缓慢。因此,虽然金属铁中的 Si 可与 Fe 以 FeSi 等形式出现而使其收得率达到 5% ~ 70%,但在本试验条件下金属铁中 Si 的收得率虽然比 Ti 高却远低于 V^[21-22]。

由表 1、3、4 和表 7 计算可得到球团矿在软熔和滴落试验渣铁中的 S 的总质量和球团矿中 S 的总质量,见表 9。可知 500 g 球团矿中只有 0.040 g 的 S,在软熔试验后渣铁中 S 总质量增加至 0.324 g。滴落试验时渣铁质量减少至 155 kg,渣铁中 S 共为 0.122 g,如滴落试验样品的质量按 500 g 放大,滴落试验后的渣铁中 S 将增加至 0.429 g,相比于软熔试验时增加 0.105 g。由此可知,由于吸收了焦炭中的 S,在软熔和滴落试验时炉渣和金属铁中的 S 增加,在滴落试验时渣铁间的脱硫反应进一步发展,金属铁中 S 的比例由 72.84% 降低至 50%。

从炉渣和金属铁化学成分的变化可以看出,在软熔试验时 V、Ti 逐渐摆脱铁氧化物的束缚,并主要迁移至炉渣中,然后被还原进入金属铁中。在滴落试验时渣中 V 和 Ti 的氧化物的还原度增加,迁移至金属铁中的 V 显著增加,Ti 则主要形成碳氮化钛。焦炭中的 S 不断被金属铁和炉渣吸收,在滴落试验时从金属铁进一步向炉渣迁移的 S 增加。

$$(\text{TiO}_2)+2\text{C}=[\text{Ti}]+2\text{CO} \quad \Delta G_{\text{m,Ti}}^0=674\,540-387.82T \quad (2)$$

$$(\text{SiO}_2)+2\text{C}=[\text{Si}]+2\text{CO} \quad \Delta G_{\text{m,Si}}^0=449\,200-402.92T \quad (3)$$

$$(\text{VO})+\text{C}=[\text{V}]+\text{CO} \quad \Delta G_{\text{m,V}}^0=263\,270-204.45T \quad (4)$$

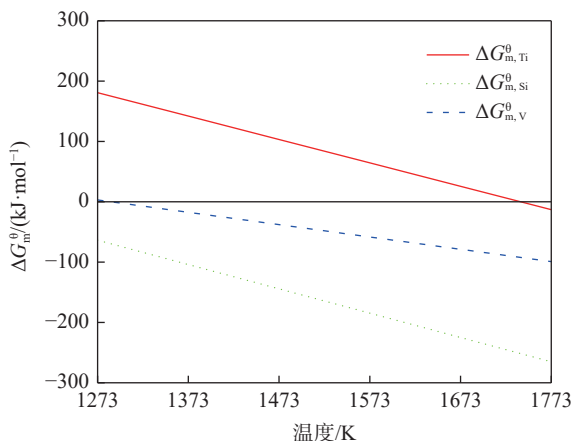


图 6 TiO₂、SiO₂、VO 还原反应的 ΔG_{m}^0

Fig. 6 ΔG_{m}^0 of direct reduction reactions of TiO₂, SiO₂, and VO

表 8 Ti 的相互作用系数、活度及反应 (1) 的吉布斯自由能
Table 8 Interaction coefficient and activity of Ti and ΔG of reaction (1)

温度/K	e_{Ti}^{C}	e_{Ti}^{S}	$e_{\text{Ti}}^{\text{Si}}$	$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	$a_{[\text{Ti}]}$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1 273	-0.44	-0.12	0.074	0.071	0.003 5	-85.05
1 373	-0.41	-0.11	0.068	0.066	0.003 8	-90.92
1 473	-0.38	-0.10	0.064	0.061	0.004 1	-96.79
1 573	-0.36	-0.10	0.060	0.058	0.004 3	-102.66
1 673	-0.34	-0.09	0.056	0.054	0.004 5	-108.53
1 773	-0.32	-0.08	0.053	0.051	0.004 7	-114.40
1873	-0.3	-0.08	0.05	0.048 3	0.004 9	-120.27

表 9 软熔和滴落试验中 S 的质量

Table 9 Mass of S during softening-melting and dripping test

阶段	原料质量		S 质量		合计
	炉渣	金属铁	炉渣 S	金属铁 S	
软熔	133.2	269.8	0.088	0.236	0.324
重熔	52.1	98.7	0.061	0.061	0.122
球团矿	500		0.040		

2.2 物相组成和元素分布

软熔试验液泛渣和未滴落渣以及滴落试验未滴落渣的物相组成和元素分布见表 10。由表 10 以及图 2 ~ 4 可见,炉渣中夹杂着数量不等的金属铁,渣中碳氮氧化钛和氮化钛越多,夹杂的金属铁越多。滴落试验未滴落渣中碳氮氧化钛和氮化钛分别为 3.75% 和 0.50%,夹杂的金属铁达到 56.58%。

由表 10 分析不同炉渣中黑钛石、辉石等五种主要物相以及其中 V 和 Ti 的分布情况。可知,在不计金属铁的条件下,不同炉渣中的物相组成以及 V 和 Ti 的分布差别明显。软熔试验液泛渣中辉石和黑钛石超过 80%,渣中超过 70% 的 V 和 Ti 分布于黑钛石中。与之相比,软熔试验未滴落渣中辉石明显减少,橄榄石和尖晶石明显增加,尖晶石中的 V 和 Ti 明显增加。滴落试验未滴落渣中黑钛石明显减少,橄榄石增加,相应的分布于黑钛石中的 V 和 Ti 明显减少、橄榄石中的 V 和 Ti 增加。可知,在酸性球团矿的软熔过程中,随着铁氧化物的还原,炉渣中的 V 和 Ti 主要赋存于黑钛石中,这与 Hu^[25] 和 Tang^[26] 等的结果一致。还原反应进一步发展,黑钛石减少,钛形成碳氮化钛等物相,而 V 则迁移至金属铁中。

表 10 不同炉渣的物相组成和元素分布
Table 10 Phase and element distribution of different slag

物相名称	软熔试验液泛渣				软熔试验未滴落渣				滴落试验未滴落渣			
	w	Fe	V	Ti	w	Fe	V	Ti	w	Fe	V	Ti
金属铁	9.63	52.9	2.67	1.07	30.18	80.91	10.08	5.84	56.58	90.14	31.18	6
黑钛石	30.51	6.3	71.11	75.39	22.13	2.15	41.29	63.22	1.92	0.28	10.19	9.19
辉石	47.44	33.59	19.53	19.15	15.07	5.27	10.54	12.5	17.11	3.54	24.44	37.81
橄榄石	0.65	0.87	0.73	0.17	5.48	1.5	3.23	1.29	6.64	0.9	5.94	9.2
玻璃质	9.21	2.03	0.06	2.06	9.06	0.96	0.26	2.54	1.57	0.08	0.47	0.91
尖晶石	1.18	0.84	3.36	0.98	13.71	4.57	28.27	10.92	6.69	0.37	7.86	7.02
碳氮氧化钛	0.1	0.01	0.19	0.25	0.41	0.02	0.41	1.07	3.75	0.12	6.88	18.56
氮化钛	0.03	0	0.14	0.09	0.02	0	0.07	0.06	0.52	0.02	3.48	4.06
氧化铁	0.11	0.4	0.06	0.06	0.28	0.55	0.13	0.17	1.22	1.23	1.68	0.79
铁板钛矿	1.1	3.02	2.13	0.79	2.78	3.96	4.56	2.29	3.42	2.92	7.42	5.53
绿泥石	0.01	0	0.03	0	0.56	0.08	1.15	0.08	0.08	0.01	0.26	0.02
其它	0.04	0.03	0.01	0.01	0.33	0.02	0.02	0.02	0.51	0.41	0.21	0.9

化学成分是影响球团矿软熔和滴落试验炉渣物相组成以及 V 和 Ti 分布的主要因素。球团矿中 CaO 质量分数低, SiO₂ 的质量分数低于 TiO₂(表 1), 当 Ti 和 V 从铁氧化物中迁移出来后, 渣相中没有足够的 CaO 参与对其的争夺, TiO₂ 只能与 SiO₂、MgO、Al₂O₃ 等组分结合, 因此在冷却后只能形成黑钛石、辉石、橄榄石、尖晶石等物相, Ti 和 V 元素也主要赋存于这些物相中。软熔试验未滴落渣的化学成分与液泛渣差别较小, 但冷却速率更慢, 有利于橄榄石和尖晶石析出, 因此辉石减少。滴落试验过程中 TiO₂ 被逐渐还原生成大量碳氮氧化钛和氮化钛, 以颗粒状聚集分布于渣中或包裹在金属铁表面(图 4), TiO₂ 的质量分数显著降低(表 5、6), 而 SiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 的质量分数升高, 炉渣由以 TiO₂ 和 SiO₂ 为主的高钛型酸性炉渣转变为以 SiO₂ 为主的低钛型酸性炉渣, 因此滴落试验未滴落渣中作为钛酸盐相的黑钛石显著减少, 橄榄石增加。

将表 5 中 TiC 和 TiN 折合为 TiO₂ 后, 可得到软熔试验液泛渣、滴落渣、滴落试验未滴落渣和滴落渣中还原为 TiC 和 TiN(质量分数小于 0.1% 时按 0.1% 考虑) 的 TiO₂ 分别占渣相中全部 TiO₂ 的 1.06%、1.33%、87.39% 和 2.28%。可见, 在温度一定的条件下, 只要与焦炭的反应时间增加, TiO₂ 就会不断被还原。因此, 为减少 TiO₂ 的还原以降低渣中 TiC 和 TiN 的质量分数, 在相同反应温度下, 应

尽量减少炉渣与焦炭的接触时间。对于高炉冶炼而言, 就是要改善炉渣的滴落性能以及减少炉渣在炉缸中的停留时间, 及时出净渣铁。

3 结论

1) 在钒钛球团矿的软熔和滴落过程中, 炉渣中 SiO₂ 含量升高、TiO₂ 含量降低。TiO₂ 除被还原生成 Ti 进入金属铁中外, 还可大量还原为碳氮化钛进入渣中。V 在金属铁中的收得率比 Ti 和 Si 高。在炉渣和金属铁吸收焦炭中 S 的同时, 金属铁中的 S 持续向炉渣迁移。

2) 钒钛球团矿在软熔和滴落过程中, 炉渣的物相主要为黑钛石、辉石、橄榄石、玻璃质和尖晶石。软熔液泛渣中辉石和黑钛石超过 80%, 渣中超过 70% 的 V 和 Ti 分布于黑钛石中。与之相比, 软熔未滴落渣中辉石明显减少, 橄榄石和尖晶石明显增加, 分布于尖晶石中的 V 和 Ti 明显增加。滴落试验过程中, 炉渣逐渐由 TiO₂ 质量分数超过 30% 的高钛渣转变为 TiO₂ 质量分数低于 10% 的低钛渣, 未滴落渣中黑钛石以及分布其中的 V 和 Ti 明显减少, 橄榄石以及分布于其中的 V 和 Ti 增加。

3) 在钒钛球团矿的软熔过程中, 生成的碳氮化钛较少。在滴落过程中, 未滴落渣中大部分 TiO₂ 可被还原, 渣中碳化钛和氮化钛的质量分数之和超过 20%。

参考文献

[1] Yang Gangqing, 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.)
- [2] 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.)
- [3] 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. 钒钛烧结矿矿相结构对其冶金性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 111-115.)
- [4] Wang Qiang. Research on sintering characteristics of vanadium-titanium magnetite concentrate and strengthening technologies[D]. Changsha: Central South University, 2012.
(王强. 钒钛磁铁矿烧结物性及其强化技术的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.)
- [5] 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. 含钒钛磁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.)
- [6] 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.)
- [7] Song Guocai, Yuan Tianyu, Chen Xiaowu. Study on phase composition of the cohesive dripping 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.)
- [8] Diao Risheng. Difference in behaviors of V-Ti bearing and common iron ores within blast furnace[J]. Iron and Steel, 1996, 31(2): 12-16, 38.
(刁日陞. 钒钛矿与普通矿在高炉各带行为差异的研究[J]. 钢铁, 1996, 31(2): 12-16, 38.)
- [9] Bao Yicheng, Jia Xueqing, Song Guocai. Simulation study on reduction process of softening-melting and dripping zone in blast furnace smelting for vanadium-titanium sinter[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1993, 14(2): 1-11.
(包毅成, 贾学庆, 宋国才. 钒钛烧结矿高炉冶炼软熔滴落带还原过程模拟研究[J]. 钢铁钒钛, 1993, 14(2): 1-11.)
- [10] 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.)
- [11] 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.)
- [12] Wang Hongtao, Zhao Wei, Chu Mansheng, *et al.* Effect and function mechanism of sinter basicity on softening-melting behaviors of mixed burden made from chromium-bearing vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Central South University, 2017, 24: 39.
- [13] Liu Songli, Bai Chenguang, Hu Tu, *et al.* Quick and direct reduction process of vanadium and titanium ore concentrate with carbon-containing pellets at high temperature[J]. Journal of Chongqing University, 2011, 34(1): 60-65.
(刘松利, 白晨光, 胡途, 等. 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.)
- [14] Chen Shuangyin, Tang Yu, Chu Mansheng, *et al.* Reduction process of vanadium titanomagnetite with coal powder[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(2): 236-240.
(陈双印, 唐钰, 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.)
- [15] Xie Hongen, Hu Peng, Zheng Kui, *et al.* Study on phase and chemical composition of V-Ti sinter during softening, melting and dripping process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(2): 107-117.
(谢洪恩, 胡鹏, 郑魁, 等. 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[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(2): 107-117.)
- [16] Wang Dongsheng. Experimental study of Fe removal from TiC-containing slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(4): 87-91.
(王东生. 含TiC炉渣除铁试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(4): 87-91.)
- [17] Wang Cui, Jiao Kexin, Zhang Jianliang, *et al.* Characterization of Ti(C, N) superstructure derived from hot metal[J]. ISIJ International, 2021, 61(1): 138.
- [18] Jiang Tinfang, Zhao Lang, Luo Xiangyu, *et al.* Study on separation of titanium and slag during carbonization of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(6): 51-58.
(简廷芳, 赵朗, 罗翔宇, 等. 含钛高炉渣碳化过程钛-渣分离研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(6): 51-58.)

形成的网状痕迹,相应的 KAM 图进一步证实了位错运动导致的穿晶断裂。

4)本次研究中,晶界碳化物连续性影响蠕变持

久性能的证据尚不充分,但碳化物形态受到成分、热变形、热处理等多方面影响,尤其是热处理影响更为显著,其对碳化物形态的影响要得到充分重视。

参考文献

- [1] Yu Huichen, Xie Shishu, Zhao Guangpu, *et al.* High temperature tensile and creep rupture properties in Ni-based superalloy GH141[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003, (9): 3-6.
(于慧臣, 谢世殊, 赵光普, 等. GH141合金的高温拉伸及持久性能[J]. *材料工程*, 2003, (9): 3-6.)
- [2] Radavich J F, Korth G E. High temperature degradation of alloy 718[C]// *Proceedings of Seventh International Symposium on Superalloys*, Seven. Springs, MD. 1992: 497-506.
- [3] Kuo C M, Yang Y T, Bor H Y, *et al.* Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2009, 510: 289-294.
- [4] Lin Y C, Yin L X, Luo S C, *et al.* Effects of initial δ phase on creep behaviors and fracture characteristics of a nickel - based superalloy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(4): 1700820.
- [5] Liu Gang, Xiao Xueshan, Muriel Véron, *et al.* The nucleation and growth of η phase in nickel-based superalloy during long-term thermal exposure[J]. *Acta Materialia*, 2020, 185: 493-506.
- [6] Wang D, Zhang J, Lou L H. Formation and stability of nano-scaled $M_{23}C_6$ carbide in a directionally solidified Ni-base superalloy[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(12): 1517-1521.
- [7] He L Z, Zheng Q, Sun X F, *et al.* Effect of carbides on the creep properties of a Ni-base superalloy M963[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2005, 397(1-2): 297-304.
- [8] Furillo F T, Davidson J M, Tien J K, *et al.* The effects of grain boundary carbides on the creep and back stress of a nickel-base superalloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 1979, 39(2): 267-273.
- [9] Buerstmayr R, Theska F, Webster R, *et al.* Correlative analysis of grain boundary precipitates in Ni-based superalloy René 41[J]. *Materials Characterization*, 2021, 178: 111250.
- [10] Li Q, Tian S, Yu H, *et al.* Effects of carbides and its evolution on creep properties of a directionally solidified nickel-based superalloy[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2015, 633: 20-27.
- [11] Zhang K, Liu X, Fan P, *et al.* Characterization of geometrically necessary dislocation evolution during creep of P91 steel using electron backscatter diffraction[J]. *Materials Characterization*, 2023, 195: 112501.

编辑 邓淑惠

(上接第 112 页)

- [19] Tian Ye, Chen Shujun, Sun Yanqin, *et al.* Settlement process of iron in titania bearing blast furnace slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2016, 37(3): 91-97.
(田野, 陈树军, 孙艳芹, 等. 含钛高炉渣中铁沉降行为研究[J]. *钢铁钒钛*, 2016, 37(3): 91-97.)
- [20] Ma Shiwei. Research on the mechanism of foaming for the blast furnace slag bearing high titania[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.
(马世伟. 高钛型高炉渣泡沫化机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.)
- [21] Huang Xihu. 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.)
- [22] Wang Xiaoliu. 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.)
- [23] Donald R Askeland, Pradeep P Phulé. Essentials of materials science and engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2015.
(Donald R Askeland, Pradeep P Phulé. 材料科学与工程基础(影印本)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.)
- [24] 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.)
- [25] Hu Qingqing, Ma Donglai, Zhou Kai, *et al.* Phase transformation and slag evolution of vanadium-titanium magnetite pellets during softening-melting process[J]. *Powder Technology*, 2022, (396): 710-717.
- [26] Tang Wendong, Yang Songtao, Xue Xiangxin. Effect of titanium on the smelting process of chromium-bearing vanadium titanomagnetite pellets[J]. *JOM*, 2021, 73(5): 1362-1370.

编辑 邓淑惠