

钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分钒钛 竞争还原机理

高建军^{1,2,3}, 迪 林², 王 彬^{1,3}, 于 越^{1,3}, 齐渊洪^{1,3}

(1. 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081; 2. 秦皇岛佰工钢铁有限公司技术中心, 河北 秦皇岛 066400; 3. 中国钢研氢冶金中心, 北京 100081)

摘 要: 钒钛磁铁矿是一种富含铁、钒、钛等多种金属元素的特殊铁矿资源。高炉冶炼钒钛磁铁矿技术已经非常成熟, 但需要配加普通铁精矿, 造成炉渣中 TiO_2 含量低, 难以进行 TiO_2 的资源化回收。为了实现钒钛磁铁矿中铁、钒、钛的综合利用, 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分技术逐渐被认为是回收铁、钒、钛的最有效技术。该技术可以实现全钒钛磁铁矿冶炼, 不需要配加熔剂, 可以获得高 TiO_2 含量的炉渣, 进行炉渣中 TiO_2 的资源化利用。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中, 为了将钒还原进入铁水, 需要配加还原剂进行深度还原, 熔渣中的钒和钛会竞争还原。笔者进行了熔渣中 V_2O_5 和 TiO_2 与碳还原反应的热力学计算, 得到了 TiO_2 与 C 反应生成 TiC 以及 V_2O_5 对 TiC 反应的抑制关系。计算结果表明, 在熔分温度 1 500 °C 以上, 还原剂碳配加量足够的条件下, 钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中不可避免会还原生成 TiC , V_2O_5 虽然可以抑制 TiC 的生成, 但由于熔渣中 TiO_2 含量高、活度大, V_2O_5 活度小, V_2O_5 难以抑制 TiC 的生成。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分仍然存在炉渣变稠, 电炉排渣困难的问题。

关键词: 钒钛磁铁矿; 金属化球团; 电炉熔分; 碳化钒; 竞争还原

中图分类号: TF841.3, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0112-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



与作者互动
听语音
聊科研

Competitive reduction mechanism of vanadium and titanium of vanadium-titanium magnetite metallized pellets smelted by electric arc furnace

GAO Jianjun^{1,2,3}, DI Lin², WANG Bin^{1,3}, YU Yue^{1,3}, QI Yuanhong^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Technology Research Center, Qinhuangdao Baigong Iron & Steel Co., Ltd., Qinhuangdao 066400, Hebei, China; 3. Hydrogen Metallurgy Center, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Vanadium titano-magnetite is a special iron ore resource rich in multiple elements such as iron, vanadium, titanium. The blast furnace process for vanadium titano-magnetite is very mature, but it requires the addition of ordinary iron concentrate, resulting low TiO_2 content in the slag, making it difficult to recover TiO_2 from slag. To achieve comprehensive utilization of vanadium titano-magnetite, the process of direct reduction in gas-based shaft furnace and smelting in electric arc furnace is currently considered as the most effective technology to recover iron, vanadium and titanium. This technology can smelt vanadium titano-magnetite entirely without the need for flux, producing slag with high TiO_2

收稿日期: 2024-11-19

基金项目: 国家重点研发计划资助课题(2024YFC3909505); 国家自然科学基金资助项目(52204339)。

作者简介: 高建军, 1985 年出生, 男, 陕西榆林人, 博士后, 高级工程师, 长期从事低碳冶金和钒钛磁铁矿高效综合利用研究工作, E-mail: gaojianjun2085@163.com。

content. During the electric arc furnace melting of vanadium titano-magnetite metallized pellets, reducing agents need be added to deeply reduce vanadium into the molten iron, and vanadium and titanium in the slag will compete for reduction. In this paper, the thermodynamics of reduction reaction of V_2O_5 and TiO_2 with carbon in slag was calculated. The reaction process of TiO_2 with C to form TiC, and the inhibition relationship of V_2O_5 on the TiC formation were analyzed. The results show that TiC is inevitable when the melting temperature is above 1 500 °C and the reducing agent of carbon is sufficient. It is difficult for V_2O_5 to inhibit the formation of TiC because of the high TiO_2 activity and low V_2O_5 activity in slag. The problem of slag thickening and difficult slag discharge in electric arc furnace is still existed in smelting of vanadium-titanium magnetite metallized pellets.

Key words: vanadium titano-magnetite, metallized pellets, electric arc furnace smelting, TiC, competitive reduction

0 引言

钒、钛是重要的国家战略金属资源,加强钒钛资源综合利用和产品开发,不仅可以推动我国国防建设和制造业强国发展,而且可以提升我国战略性新兴产业在国际竞争中的优势地位。随着我国新能源技术和航空航天海洋工程的快速发展,钒液流电池和钛材的运用前景将十分广阔^[1-2]。钒钛磁铁矿是我国的优势矿产资源,我国攀枝花和承德地区拥有储量丰富的钒钛磁铁矿。高炉法是目前钒钛磁铁矿冶炼最主要、最成熟的方法^[3-7],该方法与高炉冶炼普通铁精粉相同,是先将钒钛磁铁矿精粉制备成烧结矿或球团矿,然后送入高炉冶炼成铁水。其中钒大部分被还原进入铁水,而钛几乎全部进入炉渣,形成含钛高炉渣。含钒铁水经转炉吹炼,大部分钒进入炉渣形成 V_2O_5 渣,用于钒的深加工。但是为了实现高炉冶炼顺行,钒钛磁铁矿中必须配加 30% 左右的普通铁精矿,从而调整终渣中 TiO_2 含量低于 24%。如果高炉炉渣中 TiO_2 含量超过 24%,就会出现高炉泡沫渣严重,炉渣粘度大,冶炼困难等问题。高炉法虽然可以回收钒钛磁铁矿中的铁和钒,但大量的钛资源只能以含钛高炉渣的形式堆存,造成了钛资源的极大浪费。因此,迫切需要开发钒钛磁铁矿综合利用新技术,实现铁、钒、钛的综合高效回收利用^[8-13]。随着气基竖炉直接还原技术的快速发展,钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分技术逐渐被认为是回收铁、钒、钛最有效的技术。与煤基转底炉直接还原相比^[14-15],钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原不会带入杂质,电炉熔分不配加普通矿可以获得较高 TiO_2 含量的炉渣,理论上炉渣中 TiO_2 含量可以达到 50% 左右,从而可以从炉渣中回收 TiO_2 。但金属化球团电炉深度还原熔分过程中,期望 V_2O_5 尽量还原进入铁水,而 TiO_2 保留在炉渣中。由于熔渣中的 V_2O_5 和 TiO_2 都会与碳反应,因此,在电炉内会存在 V_2O_5 和 TiO_2 的竞争还原反应, V_2O_5 还原进入铁水的同时 TiO_2 也会还原生成 TiC,从而导致熔

渣粘度增大,电炉排渣、排铁困难,出现与钒钛磁铁矿高炉冶炼同样的问题^[16-17]。笔者根据钒钛磁铁矿金属化球团电炉深度还原-熔分过程,分别进行了熔渣中 V_2O_5 和 TiO_2 与碳反应热力学计算,详细计算了钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中 V_2O_5 和 TiO_2 的竞争还原反应过程,揭示了 V_2O_5 与 TiO_2 的竞争还原机制,为抑制 TiC 生成,优化电炉熔分工艺提供了理论依据。

1 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分工艺流程

钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分工艺流程如图 1 所示,该工艺主要由钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原和金属化球团电炉熔分两部分组成。钒钛磁铁矿的主要特点是 TiO_2 含量高,而且 FeO 与 TiO_2 以难还原的钛铁矿形式存在。由于钛铁矿很难用 CO/ H_2 还原为金属铁,所以钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原金属化率较难达到 90% 以上。金属化球团电炉熔分过程中,为了提高铁的回收率和将钒还原进入铁水,需要配加一定量的还原剂进行深度还原。深度还原不仅提高了铁和钒的回收率,而且将铁和钒还原进入铁水后提高了炉渣中的 TiO_2 含量,有利于进一步从炉渣中回收 TiO_2 。与钒钛磁铁矿高炉法相比,竖炉直接还原-电炉熔分工艺带入的杂质少,杂质没有稀释炉渣中的 TiO_2 含量,可以获得 TiO_2 含量接近 50% 的炉渣,有利于进行 TiO_2 的综合利用。

2 金属化球团成分

试验用金属化球团为钒钛磁铁矿精矿气基直接还原后球团,金属化球团化学成分如表 1 所示,物相分析结果如图 2 所示。化学分析结果表明金属化球团的 TFe 含量为 67.66%,金属铁 MFe 含量为 57.54%,金属化率为 85.04%, V_2O_5 含量 2.35%, TiO_2 含量为 15.94%, V_2O_5 和 TiO_2 含量都因球团还原失氧富

集,其余 SiO_2 、 CaO 、 MgO 和 Al_2O_3 合计为 10.14%。物相分析结果表明,金属化球团中的铁主要以金属铁(Fe)的形式存在,未还原的铁主要以钛铁矿(FeTiO_3)的形式存在,由于钛铁矿难以用 H_2/CO 还原,所以球团的金属化率只有 85.34%, V_2O_5 由于含量太少没有检测出存在形态。电炉熔分用还原剂为焦炭,焦炭固定碳含量为 86.73%,灰分为 11.16%,挥发分为 1.55%。

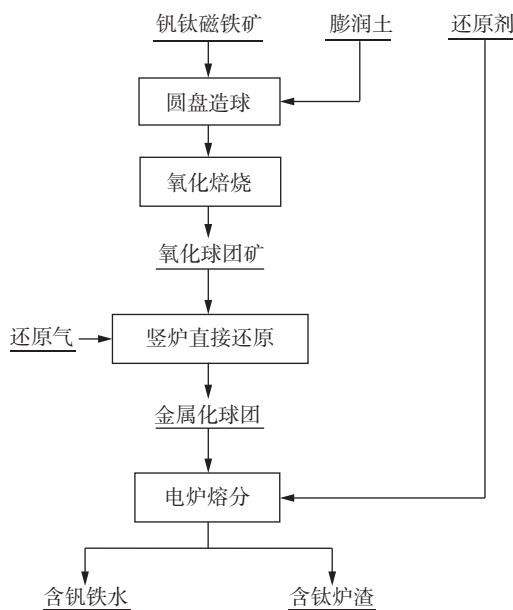


图 1 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分工艺流程

Fig. 1 Flow chart of vanadium-titanium magnetite gas based direct reduction-electric arc furnace smelting process

表 1 钒钛磁铁矿金属化球团成分

Table 1 Chemical composition of vanadium titano-magnetite metallized pellets %

TFe	MFe	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	C	S
67.66	57.54	12.76	0.22	1.51	4.25	4.16	15.94	2.35	0.71	0.48	0.082	0.016

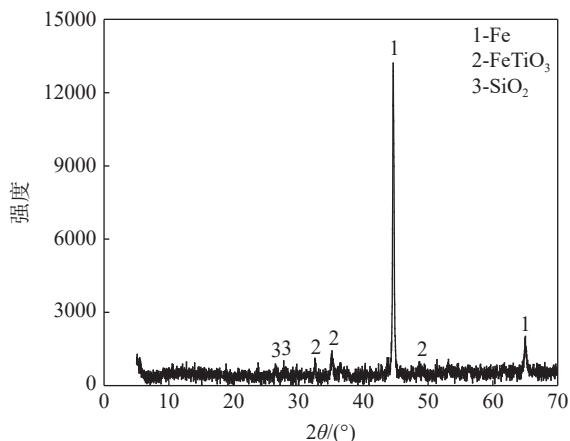


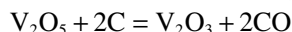
图 2 钒钛磁铁矿金属化球团 XRD 分析结果

Fig. 2 XRD analysis of metallized pellets of vanadium titano-magnetite

3 计算结果及讨论

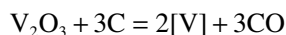
3.1 熔渣中 V_2O_5 与 C 反应热力学

钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,球团中的 TiO_2 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 FeO 和 V_2O_5 都熔化形成熔渣,然后熔渣与焦炭反应,氧化铁和氧化钒等还原进入铁水。为了降低铁损和提高钒的回收率,使熔渣中的氧化铁和氧化钒尽量全部还原进入铁水。C 可以还原钒的氧化物,还原是从 V 的高价逐级向低价进行的,还原反应如式(1)所示。



$$\Delta G^\theta = 6274 - 256T \text{ (J/mol)} \quad (1)$$

当 $\Delta G^\theta = 0$ 时,反应式(1)的温度 T 为 25 K,说明在电炉熔分过程中,C 还原 V_2O_5 到 V_2O_3 非常容易进行,该反应不是限制性环节。 V_2O_3 与 C 的反应如下:



$$\Delta G^\theta = 864606 - 489.02T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$\lg K_2 = 3\lg(P_{\text{CO}}/P^\theta) + 2\lg a_{[\text{V}]} - \lg a_{(\text{V}_2\text{O}_3)} \\ = 12.77 - 22578/T \quad (3)$$

式中, P_{CO} 、 $a_{[\text{V}]}$ 、 $a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 分别为气体中 CO 的分压,铁水中 V 和炉渣中 V_2O_3 的活度, P^θ 代表标准压力 100 kPa。电炉熔分过程中,炉内气体主要是 CO 气体,CO 气体的分压按照常压 0.1 MPa 计算, $\lg(P_{\text{CO}}/P^\theta) = 0$ 。由式(3)可以计算给定温度条件下还原反应平衡时 V 的活度 $a_{[\text{V}]}$ 与熔渣中 V_2O_3 活度 $a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 的关系,如图 3 所示。

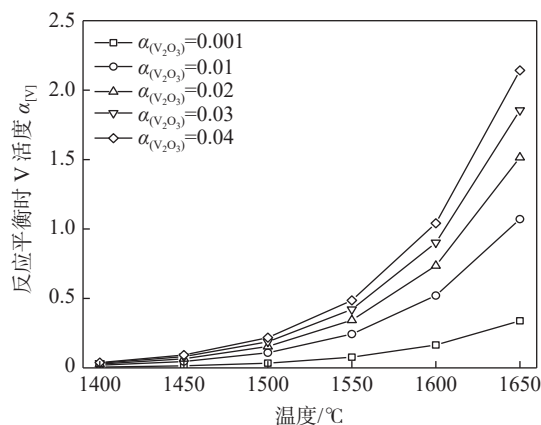


图 3 不同温度条件下 V 的平衡活度 $a_{[\text{V}]}$ 与熔渣中 V_2O_3 活度 $a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 的关系

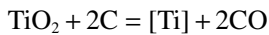
Fig. 3 The relationship between the equilibrium activity $a_{[\text{V}]}$ and the activity $a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ in slag at different temperatures

由图 3 可知,温度和 V_2O_3 的活度对 V 的还原影响很大,随着熔分温度的升高和炉渣中 V_2O_3 活度

的升高,还原反应平衡时 V 的活度显著升高。温度越高,随着炉渣中 V_2O_3 活度的升高,平衡时 V 活度增大幅度越大。为了使炉渣中的 V_2O_3 尽可能还原进入铁水,那么需要提高熔分温度来促进 V 的还原。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分温度大于 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应平衡时铁水中 V 的平衡活度也较大,可以促进大量的 V 还原进入铁水,从而降低炉渣中 V 含量,提高 V 的回收率。

3.2 TiO_2 还原生成 TiC 反应热力学

钒钛磁铁矿高炉冶炼实践表明, $Ti(C,N)$ 的生成是导致高炉冶炼不顺的主要原因。高熔点的 $Ti(C,N)$ 不溶于渣和生铁,而是悬浮、弥散分布在渣中,导致炉渣变稠,严重时造成炉缸堆积,炉况失常。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,为了将 V_2O_3 还原进入铁水,电炉内会配加过量的还原剂焦炭,焦炭在还原 V_2O_5 的过程中也会与熔渣中 TiO_2 反应。由于钒钛磁铁矿直接还原过程中不配加 CaO 熔剂,因此终渣中 TiO_2 含量高, TiO_2 的活度也高,容易被碳还原。在电炉熔分渣-铁反应过程中,渣中的 TiO_2 首先被 C 还原为 Ti,并溶于铁水中,当铁水中 $[Ti]$ 和 $[C]$ 达到一定浓度值后,便会析出 TiC 固体颗粒。由于电炉熔分过程中没有 N_2 存在,所以不会形成 $Ti(C,N)$ 固溶体。熔渣中 TiO_2 被 $[C]$ 还原生成 $[Ti]$ 的反应如下:



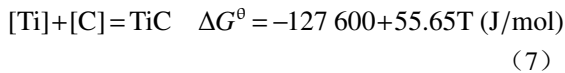
$$\Delta G^{\circ} = 658\,404 - 379.48T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \lg K_1 &= 2\lg(P_{CO}/P^{\circ}) + \lg\alpha_{[Ti]} - \lg\alpha_{(TiO_2)} \\ &= 19.819 - 34\,387/T \end{aligned} \quad (5)$$

式中, P_{CO} 、 $\alpha_{[Ti]}$ 、 $\alpha_{(TiO_2)}$ 分别为气体中 CO 的分压,铁水中 Ti 和炉渣中 TiO_2 的活度。由于 $\lg\alpha_{[Ti]} = \lg f_{Ti} + \lg[Ti(\%)]$, 式中, f_{Ti} 、 $[Ti(\%)]$ 分别为铁水中 Ti 的活度系数和 Ti 的质量分数,上式可以写为:

$$\begin{aligned} 2\lg(P_{CO}/P^{\circ}) + \lg f_{Ti} + \lg[Ti(\%)] - \lg\alpha_{(TiO_2)} \\ = 19.819 - 34\,387/T \end{aligned} \quad (6)$$

铁水中 $[Ti]$ 与 $[C]$ 反应析出 TiC 的反应为:



$$\lg K_2 = -\lg\alpha_{[Ti]} = 6\,664/T - 2.91 \quad (8)$$

上式可以写为:

$$\lg f_{Ti} + \lg[Ti(\%)] = 2.91 - 6\,664/T \quad (9)$$

Ti 的活度系数 f_{Ti} 可用下式表示:

$$\lg f_{Ti} = e_{Ti}^T [Ti(\%)] + e_{Ti}^C [C(\%)] + \dots \quad (10)$$

式中, e_{Ti}^T 、 e_{Ti}^C 分别为铁水 Ti 和 C 对 Ti 的相互作用

系数, $[Ti]$ 、 $[C]$ 分别为铁水中 Ti 和 C 的质量分数,由文献 [18] 已知: $e_{Ti}^T=0.042$, $e_{Ti}^C = -221/T - 0.072$ 。生铁中 Si、V 等元素含量较少,对 Ti 的相互作用系数较小,可略去。设铁水中 $[C]$ 含量为 4.0%,带入式(10),并与式(6)联立求解可得:

$$[Ti(\%)] = 10^{\left[19.819 - \frac{34\,387}{T} - 2\lg(P_{CO}/P^{\circ}) + \lg\alpha_{(TiO_2)} - 0.042[Ti(\%)] + \left(\frac{221}{T} + 0.072\right) \times 4\right]} \quad (11)$$

将式(10)代入式(9)联立可得:

$$[Ti(\%)] = 10^{\left[2.91 - \frac{6\,664}{T} - 0.042[Ti(\%)] + \left(\frac{221}{T} + 0.072\right) \times 4\right]} \quad (12)$$

金属化球团电炉深度还原熔分过程中只产生 CO 气体,CO 气体压力与电炉操作有关,电炉操作炉顶压力为微负压,因此 CO 的分压可以近似按照 0.1 MPa 计算, $\lg(P_{CO}/P^{\circ})=0$ 。利用数学迭代法可以计算得到给定炉渣 TiO_2 活度 $\alpha_{(TiO_2)}$ 时不同温度条件下的 $[Ti]$ 值。图 4 为 $P_{CO}=0.1\text{ MPa}$ 时, $\alpha_{(TiO_2)}$ 分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 时不同温度与 $[Ti]$ 对应关系,以及不同温度铁水析出 TiC 时 $[Ti]$ 的变化关系。

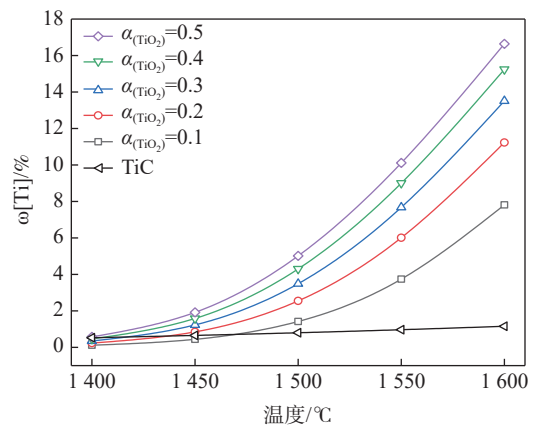


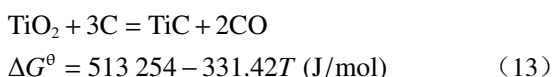
图 4 $\alpha_{(TiO_2)}$ 固定条件下温度与 $[Ti]$ 含量的关系
Fig. 4 The relationship between temperature and $[Ti]$ under the condition of fixed $\alpha_{(TiO_2)}$

由图 4 可知,随着温度升高和 $\alpha_{(TiO_2)}$ 增大, $[Ti]$ 的值迅速增大。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,由于不配加 CaO 熔剂造渣,熔分后炉渣中 TiO_2 含量在 50% 左右,因此炉渣中 TiO_2 活度 $\alpha_{(TiO_2)}$ 也远高于含钛高炉渣。在熔分温度 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,与活度 $\alpha_{(TiO_2)}=0.4$ 相平衡的 $[Ti]$ 值达到 4.303,而且熔分温度越高, $[Ti]$ 值越大。但渣-铁反应过程中,由于存在 TiC 的析出反应,从而限制了铁水中 $[Ti]$ 含量的升高。当熔分温度为 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由于存在 TiC 析出,反应平衡时 $[Ti]$ 值为 0.803,而且随着温度升高,平衡时 $[Ti]$ 值变化不大。由 TiO_2 与 C 还原反应计算结果可知,钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,由于渣铁熔分所需温度高 ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$),

熔渣中 TiO_2 的活度高,只要有足够的还原剂 C 存在,炉渣中 TiO_2 还原进入铁水并析出高熔点的 TiC 是不可避免的。高熔点 TiC 的生成会导致炉渣粘度变稠,影响电炉的排渣和排铁,严重时会导致炉渣排出困难,因此金属化球团电炉熔分也需要抑制 TiC 的生成。

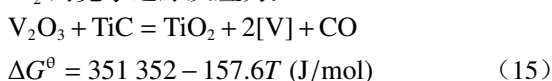
3.3 熔渣中 V_2O_5 与 TiO_2 的竞争还原反应

钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分工艺减少杂质带入量,提高炉渣中 TiO_2 含量,有利于实现 TiO_2 的资源化利用。但金属化球团在深度还原回收钒的同时,熔渣中的 TiO_2 也会还原生成 TiC,从而影响电炉排渣和排铁。炉渣中的 V_2O_3 可以抑制 TiO_2 的还原,从而减少 TiC 的生成。 TiO_2 与 C 反应生成 TiC 的反应为:



$$\lg \alpha_{(\text{TiO}_2)} = \lg \alpha_{(\text{TiC})} + 2\lg P_{\text{CO}} + 26\,806/T - 17.309 \quad (14)$$

根据反应(13)和反应(2),可以联立得到 V_2O_3 与 TiO_2 的竞争还原反应为:



$$\lg K_{15} = \lg \alpha_{(\text{TiO}_2)} + 2\lg \alpha_{[\text{V}]} + \lg P_{\text{CO}} - \lg \alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)} + \lg \alpha_{(\text{TiC})} = 8.231 - 18\,350/T \quad (16)$$

金属化球团电炉熔分时,CO 的分压可以近似按照 0.1 MPa 计算, TiC 颗粒的活度 $\alpha_{\text{TiC}}=1$, 上式可以写为:

$$\lg \alpha_{(\text{TiO}_2)} + 2\lg \alpha_{[\text{V}]} - \lg \alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)} = 8.231 - 18\,350/T \quad (17)$$

$$\alpha_{(\text{TiO}_2)} \cdot \alpha_{[\text{V}]}^2 = \alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)} \cdot 10^{(8.231 - 18\,350/T)} \quad (18)$$

由此可以计算在不同 $\alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 下, $\alpha_{(\text{TiO}_2)} \cdot \alpha_{[\text{V}]}^2$ 随温度变化的关系如图 5 所示。由图 5 可知,随着温度升高和炉渣中 $\alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 的增大,反应平衡时 $\alpha_{(\text{TiO}_2)} \cdot \alpha_{[\text{V}]}^2$ 值越大,在 $\alpha_{[\text{V}]}$ 值一定的条件下, $\alpha_{[\text{V}]}^2 > 0$ 时,那么 $\alpha_{(\text{TiO}_2)}$ 值就越大,说明提高炉渣中 V_2O_3 的活度或提高熔分温度都有利于抑制 TiC 的生成。由化学反应(2)可知,只要熔分时有足够的还原剂 C,随着熔分温度升高,炉渣中 V_2O_3 会还原进入铁水,降低炉渣中 V_2O_3 的含量和活度,从而减少 V_2O_3 对 TiC 还原的抑制作用。此外,虽然提高炉渣中 V_2O_3 含量和活度可以抑制 TiC 的生成,但减少了 V 还原进入铁水,降低了 V 的回收率。

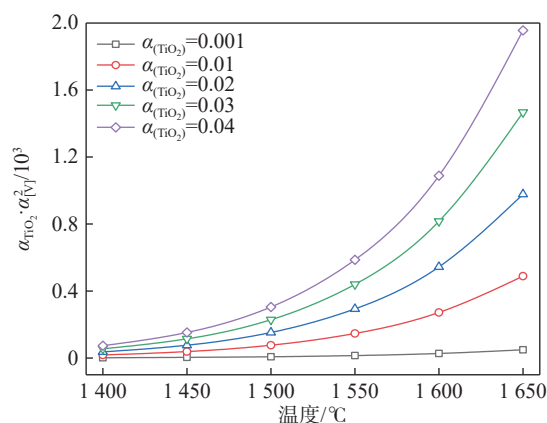


图 5 不同温度条件下 $\alpha_{(\text{TiO}_2)} \cdot \alpha_{[\text{V}]}^2$ 与熔渣中 V_2O_3 活度 $\alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ 的关系

Fig. 5 The relationship between $\alpha_{(\text{TiO}_2)} \cdot \alpha_{[\text{V}]}^2$ and $\alpha_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$ in slag at different temperatures

将式(3)代入式(17),可以计算得到 V_2O_3 抑制 TiC 生成的 TiO_2 临界活度为:

$$\lg \alpha_{(\text{TiO}_2)} = 4\,228/T - 4.539 \quad (19)$$

炉渣中 TiO_2 与 C 反应生成 TiC 的平衡临界活度为式(14),根据式(14)和式(19)计算得到不同温度条件下炉渣中 TiO_2 的临界活度,其结果如图 6 所示。

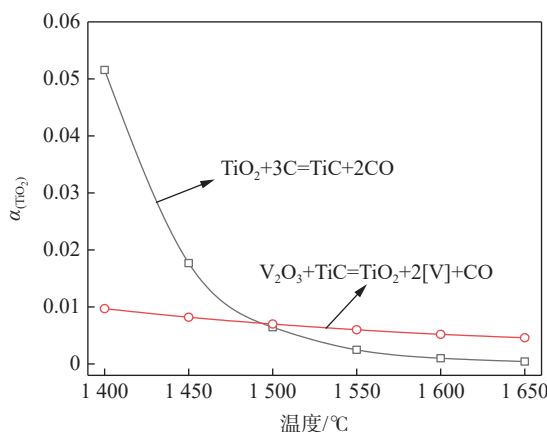


图 6 反应平衡时炉渣 TiO_2 临界活度

Fig. 6 The critical activity of TiO_2 at reaction equilibrium

由图 6 可知,随着温度的升高, TiO_2 与 C 反应生成 TiC 的炉渣 TiO_2 临界活度显著降低,在温度超过 1 500 °C 后, TiC 析出时炉渣中 TiO_2 的临界活度低于 0.01。炉渣中 V_2O_3 的存在可以抑制 TiC 的生成,从而可以适当提高炉渣中 TiO_2 的临界活度,但提高幅度较小。钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分温度超过 1 500 °C,为了提高炉渣中 TiO_2 含量,熔分过程中不配加熔剂,炉渣中 TiO_2 含量在 50% 左右, TiO_2 活度远大于 0.01。因此,钒钛磁铁矿金属化球

团电炉熔分时,当有还原剂碳存在时, TiO_2 在高温下还原后生成 TiC 是不可避免的,炉渣中的钒氧化物无法抑制 TiC 的生成, TiC 会导致炉渣粘度增大,影响电炉的排渣和排铁。

4 结论

1) 钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,为了促进钒还原进入铁水,需要配加足够量的碳和提高熔分温度促进钒还原,在熔分温度 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,反应平衡时铁水中 V 的平衡活度较大,钒可以大量

还原进入铁水。

2) 钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分时,炉渣中 TiO_2 含量高,只要有足够量的碳存在, TiO_2 会还原成 Ti 进入铁水,在熔分温度 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,与活度 $\alpha_{(\text{TiO}_2)}=0.4$ 相平衡的 $[\text{Ti}]$ 值达到 4.303,大量 Ti 还原进入铁水,容易析出 TiC 。

3) 熔渣中的 V_2O_5 可以抑制 TiC 的生成,但由于钒钛磁铁矿气基竖炉还原-电炉熔分工艺炉渣中 TiO_2 含量高, TiO_2 活度大,随着熔渣中 V 还原进入铁水,熔渣中 V_2O_5 的活度逐渐降低,难以抑制 TiC 的生成,会导致炉渣变稠,电炉排渣困难。

参考文献

- [1] CHEN R F, LONG T, CHEN Q S, *et al.* New energy-storage metal vanadium resources: demand prediction and supply analysis[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3): 74-85.
(陈仁凤, 龙涛, 陈其慎, 等. 新型储能金属钒资源需求预测与供应分析[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 74-85.)
- [2] AN Z S, CHEN Y, ZHAO W, *et al.* 2023 China titanium industry development report[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(3): 1-8.
(安仲生, 陈岩, 赵巍, 等. 2023 年中国钛工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(3): 1-8.)
- [3] HUANG Y, CHU M S, YAN R J. Application of optimization technology for vanadium titanate smelting index in 1750 m^3 blast furnace of Pangang group[J]. China Metallurgy, 2024, 34(2): 96-107.
(黄云, 储满生, 闫瑞军. 攀钢 1750 m^3 高炉冶炼钒钛矿指标优化技术应用[J]. 中国冶金, 2024, 34(2): 96-107.)
- [4] LA X S, ZHANG Z F, CHEN S J, *et al.* Forming reason of hearth sediments in vanadium titanium magnetite BF smelting process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(7): 20-25.
(喇校帅, 张振峰, 陈树军, 等. 高炉冶炼钒钛矿过程中炉缸沉积物的形成原因[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(7): 20-25.)
- [5] PANG Z D, LÜ X W, YAN Z M, *et al.* Viscosity and free running temperature of ultra-high TiO_2 bearing blast furnace slag[J]. Iron and Steel, 2020, 55(8): 181-186.
(庞正德, 吕学伟, 严志明, 等. 超高 TiO_2 高炉渣黏度及熔化性温度[J]. 钢铁, 2020, 55(8): 181-186.)
- [6] XIE H E, YU W Z, YOU Z X, *et al.* The effect of titanium carbonitride on the viscosity of high-titanium-type blast furnace slag[J]. Metals, 2019, 9: 395.
- [7] LÜ Q, TANG Q, SUN Y Q, *et al.* Relationship between blast furnace slag properties of vanadium titano-magnetite and reduction of vanadium oxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(6): 1-4.
(吕庆, 唐琦, 孙艳芹, 等. 钒钛磁铁矿高炉冶炼的炉渣性质与钒氧化物还原关系[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6): 1-4.)
- [8] BAI C G, LÜ X W, QIU G B, *et al.* Research process on high efficiency metallurgy and clean extraction of vanadium-titanium magnetite ore in Panxi area[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(10): 1390-1399.
(白晨光, 吕学伟, 邱贵宝, 等. 攀西钒钛磁铁矿资源高效冶金及清洁提取研究进展[J]. 过程工程学报, 2022, 22(10): 1390-1399.)
- [9] ZHANG S S, HU P, RAO J T, *et al.* Comprehensive utilization status of vanadium-titanium magnetite and feasibility analysis of Hismelt smelting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(9): 3085-3092.
(张树石, 胡鹏, 饶家庭, 等. 钒钛磁铁矿综合利用技术现状及 Hismelt 冶炼可行性分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(9): 3085-3092.)
- [10] GAO J J, HONG L K, XU H J, *et al.* Smelting-separation for metallized pellets of vanadium-titanium magnetite and slag phase analysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 14-18.
(高建军, 洪陆阔, 徐洪军, 等. 钒钛磁铁矿金属化球团还原熔分试验及渣相分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3): 14-18.)

(下转第 150 页)

- 40(7): 29-32.
(文光华, 唐萍, 李书成, 等. 无氟板坯连铸结晶器保护渣的研究[J]. 钢铁, 2005, 40(7): 29-32.)
- [19] MIAO S T, WEN G H, TANG P, *et al.* Study on crystallographic ore phase of mold slag for fluorine-free continuous casting[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18(10): 20-22.
(苗胜田, 文光华, 唐萍, 等. 无氟连铸结晶器保护渣的结晶性能[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(10): 20-22.)
- [20] ZHANG Z T, WEN G H, ZHANG Y Y. Crystallization behavior of F-free mold fluxes[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011, 18(2): 150-158.
- [21] HAN W D, QIU S T, ZHANG X Z, *et al.* Heat transfer and mineral structure of fluorine-free mold slag film on molds[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007(3): 14-16.
(韩文殿, 仇圣桃, 张兴中, 等. 结晶器无氟保护渣渣膜的传热性和矿物结构[J]. 钢铁研究学报, 2007(3): 14-16.)
- [22] HAN W D, QIU S T, GAN Y, *et al.* Heat transfer research and production practice of TiO_2 -containing fluorine-free mold powder[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006(1): 9-10.
(韩文殿, 仇圣桃, 干勇, 等. 含 TiO_2 无氟保护渣的传热研究及生产实践[J]. 钢铁研究学报, 2006(1): 9-10.)
- [23] FAN X Y, ZHANG J L, JIAO K X, *et al.* Influence of B_2O_3 on viscosity and structure of low MgO slag containing titanium[J]. Metallurgical Research & Technology, 2018, 115(3): 313-319.
- [24] ZHOU H M, CHENG M H, LI J. Effect of Na_2O on the glass-ceramics structure and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. China Ceramics, 2019, 55(2): 44-49.
(周宏明, 程名辉, 李荐. Na_2O 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(2): 44-49.)
- [25] SU D Y, YOU J L, WANG J, *et al.* Raman spectra of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glasses structure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(S1): 249-250.
(苏东艳, 尤静林, 王建, 等. $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 玻璃结构的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(S1): 249-250.)

编辑 唐肖

(上接第 117 页)

- [11] ZHANG Y H, LONG H M, CHUN T J, *et al.* Recovery of iron from vanadium-bearing titanomagnetite by deep direct reduction and melting process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(9): 17-23.
(张艳华, 龙红明, 春铁军, 等. 钒钛磁铁矿深度直接还原熔分提铁[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(9): 17-23.)
- [12] GAO J J, HONG L K, ZHANG J, *et al.* Experiment study of vanadium titano-magnetite by full oxygen bath smelting process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(2): 8-13.
(高建军, 洪陆阔, 张俊, 等. 钒钛磁铁矿全氧熔池熔炼试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(2): 8-13.)
- [13] HAN Z W. Experimental study on new process of gas-based direct reduction-electric furnace smelting separation for vanadium-titanium magnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
(韩子文. 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分新工艺的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.)
- [14] QIN T X, HU X, ZHANG K Z, *et al.* Technical and economic analysis of the new process of smelting vanadium-titanium magnetite[C]. Panzhihua: 2010 Symposium on non blast furnace ironmaking and comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite.
(秦廷许, 胡晓, 张珂泽, 等. 钒钛磁铁矿冶炼新流程技术经济分析[C]. 攀枝花: 2010 年非高炉炼铁学术年会暨钒钛磁铁矿综合利用技术研讨会.)
- [15] LIU S L. Study on technology and theory of direct reduction by RHF and smelting separation by arc furnace from vanadium and titanium iron concentrate[D]. Chongqing: Chongqing University.
(刘松利. 钒钛铁精矿转底炉直接还原-电炉熔分工艺与理论研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.)
- [16] LIAO J L, LI J, WANG X D, *et al.* Influence of TiO_2 and basicity on viscosity of Ti bearing slag[J]. Ironmaking Steelmaking, 2012, 39(2): 133-139.
- [17] WANG S, GUO Y F, JIANG T, *et al.* Reduction behaviors of iron, vanadium and titanium oxides in smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets[J]. JOM, 2017, 69(9): 1646-1653.
- [18] DU H G. Principle of blast furnaces melting vanadium- titanium magnetite[M]. Beijing: Science Press, 1996: 62.
(杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 62.)

编辑 唐肖