

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.02.019

提钒尾渣碳热还原过程实验

喻 雄, 孙丽枫, 王鹤松, 卓渝坤, 罗 鹏

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要:在碳热还原反应热力学分析的基础上,通过球团还原焙烧实验,并结合物相分析和成分分析,对含铬提钒尾渣中金属氧化物的碳热还原过程进行了系统研究。实验结果表明,在不同的还原温度下,铁、铬、钒、锰、钛等有价金属氧化物展现出不同的还原反应特征和富集迁移规律。

关键词:提钒尾渣;还原焙烧;有价金属;富集迁移

中图分类号:TF111.13

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)02-0123-07

Analysis on transfer and enrichment of metal elements during reduction roasting of vanadium tailings

YU Xiong, SUN Lifeng, WANG Hesong, ZHUO Yukun, LUO Peng

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China)

Abstract: Based on the carbon thermodynamic analysis, experiments of pellet reduction-roasting of vanadium tailings are conducted. With phase and component analysis, carbon thermal reduction process of metal oxide in vanadium tailings is systematically studied. The results indicate that under different reduction temperatures, reduction process of iron, chromium, vanadium, manganese and titanium exhibit different characteristics and transfer rules.

Key words: vanadium tailings; reduction-roasting; valuable metal; transfer and enrichment

钠化(或钙化)焙烧^[1-2]是目前钒钛磁铁矿提钒工艺的关键环节,产生大量的提钒尾渣。对于提钒尾渣,至今仍未找到合理而经济的综合利用方法。提钒尾渣中的铁、铬、钒等有价金属元素无法得以回收利用,造成严重的资源浪费。同时,由于提钒尾渣中含有一定量的铬元素,直接排放会对人体与环境造成严重的危害^[3-4]。目前,我国提钒尾渣的年排放量约 60 万 t,并呈逐年递增趋势^[5-6]。因此,实现含铬提钒尾渣的无害化处理及资源化利用技术仍有待于进一步开发。国内外针对提钒尾渣中有价金属回收利用的研究多只集中于钒的二次提取^[7]。对于高铬型钒钛磁铁矿而言,其提钒尾渣中铬含量往往高于钒含量,因此从资源回收和环境保护方面考虑,都应尽早实现尾渣中铬的回收利用。提钒尾渣中通常含有 40%~45%的铁氧化物,针对

收稿日期:2014-12-03

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB626812);国家自然科学基金资助项目(51304042);大学生创新创业训练计划资助项目。

Supported by Naional Program on Key Basic Research Project of China(2012CB626812), National Natural Science Foundation of China(51304042), and Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates.

作者简介:喻雄(1994-),男,主要从事特色冶金资源高效综合利用研究,(E-mail)yuxiong196289@126.com。

孙丽枫(联系人),女,东北大学副教授,博士,(E-mail)sunlf@smm.neu.edu.cn。

铁的回收目前有磁化焙烧^[8]、浮选^[9]、配料炼铁^[10]等多种方法,但多数只针对单一铁元素的回收,且回收率不高。如能在回收铁的同时实现钒、铬的富集和回收,既能减少含铬废渣对环境的污染,又能回收利用其中的铬钒等有价金属资源,具有重要的现实意义。为此,文中通过提钒尾渣碳热还原实验,结合扫描电镜分析、能谱分析、化学分析和热力学分析,综合探讨在不同还原温度下铁、铬、钒、锰和钛有价金属元素的走向及赋存状态,以为提钒尾渣有价元素的选择性富集与利用提供理论依据。

1 实验方法

实验所用提钒尾渣取自国内某钢厂,经分析其主要成分如表 1 所示。还原剂选用潞安矿煤粉,其成分如表 2 所示。

表 1 提钒尾渣的金属化合物化学组成(质量分数/%)

Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅
47.99	7.08	4.05	9.84	1.78

表 2 潞安矿煤粉成分(质量分数/%)

固定碳	挥发分	灰分	水分	S
71.06	11.17	10.17	7.60	0.34

分析可知,原渣中 TFe 达到 35.32%,而且铁多以 Fe₂O₃ 形式存在,Cr₂O₃ 含量高达 7.08%,此外还含有一定量的 Mn、Ti、V 等金属,具有较高回收利用价值。

将提钒尾渣、煤粉、添加剂 CaO 烘干混合后制球,并在设定温度下进行高温还原反应。煤粉的添加量由渣中铁、铬、钒、锰、钛氧化物中的氧及形成的金属碳化物决定,按照配碳比 1:1,根据理论计算得出反应过程所需煤粉量。添加 CaO 调节废渣的二元碱度以提高金属氧化物的活度及反应体系的流动性,促进还原反应的进行。具体实验流程如图 1 所示。

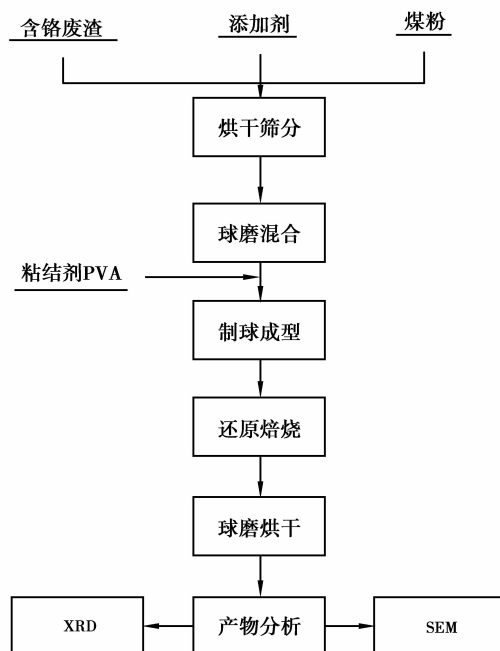


图 1 提钒尾渣碳热还原实验流程图

Fig.1 Flow sheet of process route

按比例将尾渣、煤粉、CaO 与粘结剂充分混匀后造球,控制渣系碱度 $R=1.0$,压制成 $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的球团,置于石墨坩埚中,在实验温度下碳热还原 90 min;迅速取出坩埚并盖上石墨盖,防止还原产物再氧化;冷却至室温后将还原产物粉碎,在球磨罐中湿磨 2 h,烘干后对实验产物进行化学成分与物相分析,包括扫描电镜

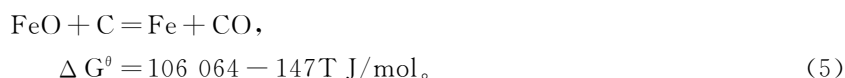
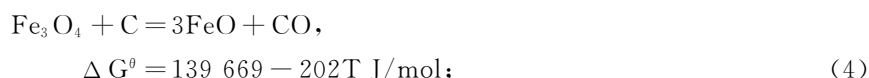
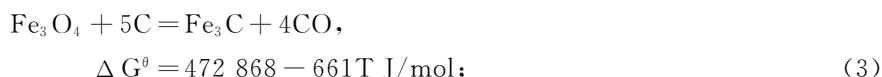
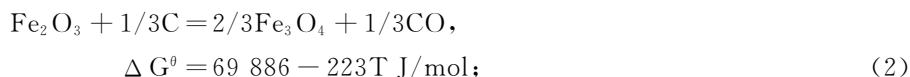
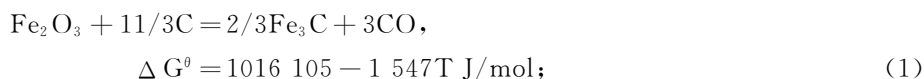
(SEM)观察还原产物的微观形貌并分析区域成分组成,X射线衍射分析(XRD)还原产物的物相组成。

2 实验结果分析与讨论

2.1 含铬废渣碳热高温还原热力学分析

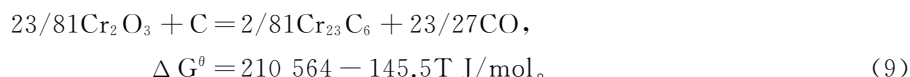
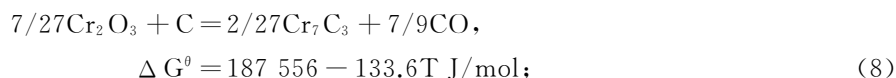
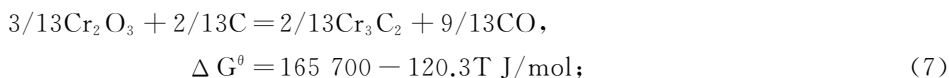
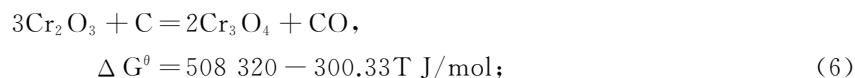
根据无机热力学数据,对含铬尾渣中的主要金属化物的碳热还原进行热力学分析。

1) 铁氧化物的碳热还原过程遵循逐级还原原则,主要还原反应为



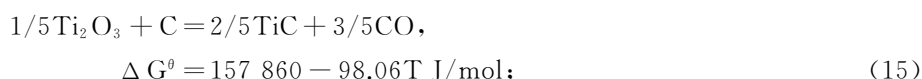
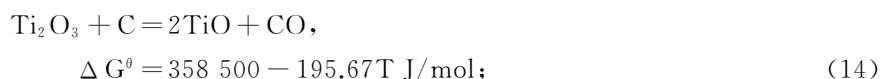
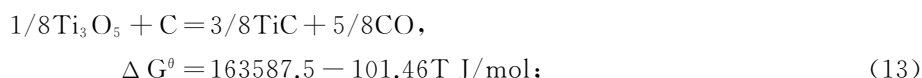
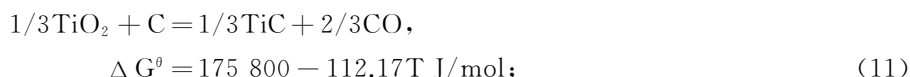
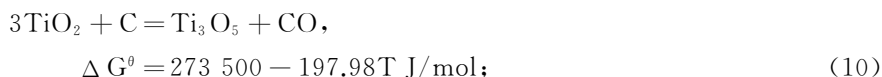
令 $\Delta G^\theta < 0$, 得 $T > 721\text{ }^\circ\text{C}$ 时,上述反应均可发生。铁氧化物以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 的顺序还原得到金属铁或还原得到碳化铁 Fe_3C 。考虑到铁的充分还原并聚合长大,还原产物中应有液态铁生成,参考 Fe-C 二元相图,体系起始温度为 $1\ 148\text{ }^\circ\text{C}$,因此,实验温度高于理论温度。

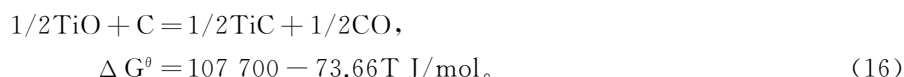
2) 铬氧化物的碳热还原反应如式(6)~(9)所示:



依据理论计算, Cr_2O_3 还原生成 Cr_3O_4 温度高 $1\ 420\text{ }^\circ\text{C}$,而当温度高于 $1\ 105\text{ }^\circ\text{C}$ 时,碳就能还原氧化铬生成碳化铬,且其温度远高于氧化铁被还原所需起始温度。在较低温度下生成的金属铁与碳化铬互溶,形成复合碳化物,且铁铬互溶能促进还原反应进行。

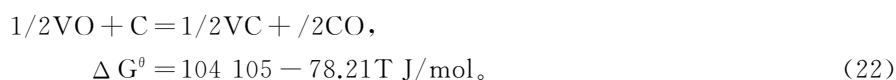
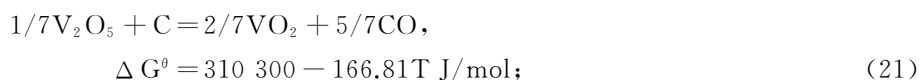
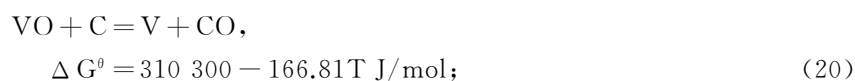
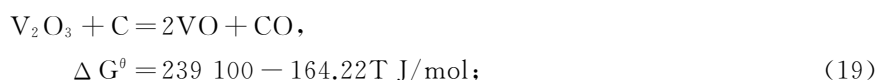
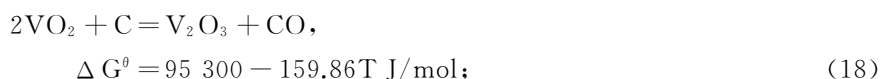
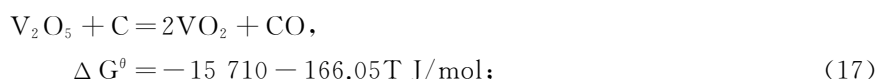
3) 钛氧化物的碳热还原反应如式(10)~(16)所示:





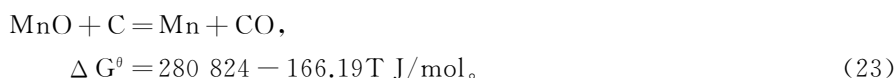
计算相关反应的起始温度可知,低价钛氧化物易被还原生成 TiC,而高价的 Ti_3O_5 最难还原,温度达 1 340 °C。

4) 钒氧化物的碳热还原反应如式(17)~(22)所示:

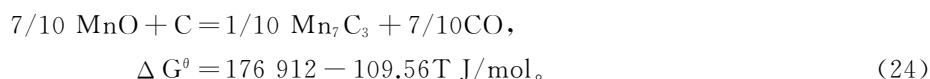


计算可知钒碳化物生成温度远低于生成金属钒所需温度 1 587 °C,即钒更易以碳化物形式实现还原富集。钒易溶于金属铁相,能促进钒氧化物的还原。

5) 锰氧化物的碳热还原反应如式(23)~(24)所示:



该反应的起始温度高达 1 417 °C,且 MnO 易与 SiO_2 结合,使其更难还原。锰的碳化物生成温度低于单质锰的生成温度。



该反应的理论还原温度为 1 342 °C。在相同条件下,金属铁相先金属锰相出现,产生的渗碳铁可固溶 MnO,促进其还原并形成铁锰复合碳化物。为保证铁、钛氧化物的彻底还原,并探究铬、钒、锰等在还原过程中的赋存走向,最终实验的反应温度区间为 1 250~1 400 °C。

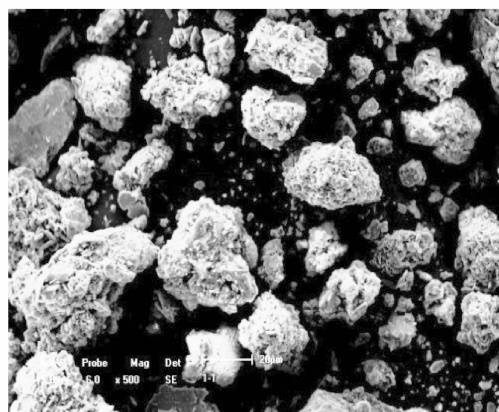
2.2 含铬提钒尾渣的物相分析

由图 2 结合表 1 分析可知,含铬提钒尾渣有价金属赋存相主要由含 Fe、Cr、V、Ti、Mn 等的金属氧化物组成。铁主要存在于赤铁矿 Fe_2O_3 、钛磁铁矿,而 Cr、V、Mn 则分别以复合氧化物与 Fe 形成尖晶石相存在。

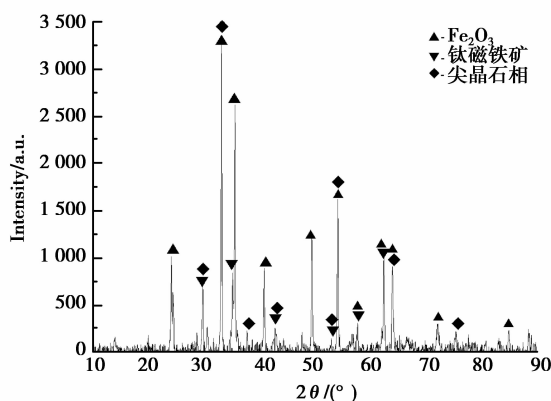
2.3 还原温度对还原结果的影响

表 3 中数据为不同温度下还原产物金属相中主要成分的质量分数。随着温度的升高,铁、铬、钒、锰、钛先后实现了还原,且还原程度逐渐加深,还原产物金属相的成分也不断丰富。铁铬渗碳合金是还原金属相的主要成分。通过还原产物的扫描图像及成分分析,结合前文的碳热还原热力学条件,实验结果分析如图 3 所示。图 3 为 1 250 °C 时还原产物的扫描电镜图像。其中亮白色部分 A 即为还原所得的金属相。经检测,主要为铁铬渗碳合金,附于黑色渣相基体。结合热力学分析可知,1 250 °C 时,主要发生的是 Fe、Cr 的还原反应,且铁的还原富集效果明显高于铬。Ti、Mn、V 的热力学还原条件尚不具备,还原效果并不明显。

图 4 所示为 1 300 °C 条件下还原产物的微观形貌。结合物相分析可知,还原产物由 4 种物相组成,相界清晰。A 处相为铁铬渗碳合金,元素富集较理想。B 处为 Na、Mg、Al 的硅酸盐类物质,为还原产物的渣相基体。C 处呈链状包裹状态分布在铁铬金属相周围的为钒钛碳化物。D 处为分布在渣相基体上的另一种富钛相,物相分析显示为钙钛矿 CaTiO_3 。该温度下,锰不能还原成金属态,无明显富集,主要存在于渣相;铁、铬的还原富集程度进一步加深;结合前文热力学分析和前期研究可知,钒先于钛发生还原,且钛还原产物



(a) 提钒尾渣的微观形貌



(b) 提钒尾渣的物相组成

图 2 提钒尾渣的微观形貌及物相组成

Fig.2 SEM image and XRD pattern of vanadium tailings

表 3 不同温度下还原产物中金属相的成分(质量分数/%)

Table 3 Metal phase composition of reduction product at different temperature (mass fraction/%)

$t/^\circ\text{C}$	Fe	Cr	V	Mn	Ti	C
1 250	76.9	2.9	—	—	—	20.2
1 300	79.0	6.0	1.0	—	—	14.0
1 350	77.4	10.2	1.7	7.2	—	3.5
1 400	75.3	6.7	2.0	8.4	1.5	6.7

TiC 易与钒结合。少部分钒与铁形成合金,部分以钒钛渗碳合金赋存于铁铬合金相周围的带状区域,另有部分钒钛以钙钛矿存在于渣相基体。有研究指出^[11-14],钛在铁相中的溶解度很小,导致金属铁相无钛富集。另有研究指出^[15],碳化钛与渣相及铁相的湿润性能良好,接触角为零,与渣铁界面相接时,会自动包裹在铁珠周围,即与渣相接触的不是金属铁相,而是钒钛渗碳合金。此外,渣相含有弥散分布的高熔点 TiC,极易成为钙钛矿结晶核心。

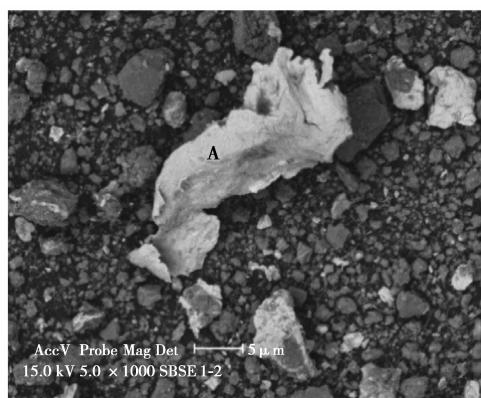


图 3 1 250 °C 时还原产物的 SEM 图像

Fig.3 SEM image and EDS pattern of reduction product at 1 250 °C

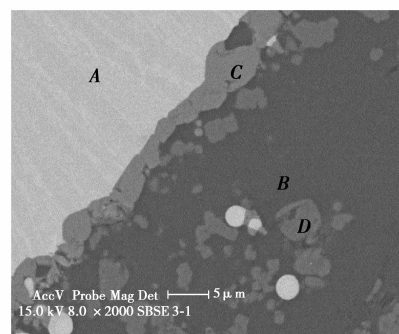


图 4 1 300 °C 时还原产物微观形貌

Fig.4 SEM image and EDS pattern of reduction product at 1 300 °C

图 5 所示为 1 350 °C 条件下还原产物的微观形貌。结合表 3 可知,还原产物中金属相出现了金属 Mn。根据热力学分析,由于 1 350 °C 仅为锰实现还原的初始温度,MnO 可初步还原为 Mn_7C_3 并固溶于金属铁相,

还原与扩散程度有限,因此金属相中仅有锰的初步富集。金属相面积增大,表明铁、铬还原程度进一步加深;钒钛渗碳合金仍环布于金属相周围。赋存于渣相基体的钙钛矿发生长大,是渣相中钛的主要赋存状态。

图 6 为 1 400 °C 下还原产物的面扫描分析图像。结合表 3 可知,1 400 °C 铁、铬、锰的富集程度加强。而钒、钛的赋存状态发生了明显变化:低于此温度,钒部分固溶于金属铁相进入合金,部分以碳化物的形式存在于金属铁相周围的链状区域。钛除了与碳化钒共存外,还以钙钛矿的形式存在于渣相基体。在达到 1 400 °C 后,渣相基体的钙钛矿消失,钒钛碳化物以链状或条状的形式存在于金属铁相与渣相基体。

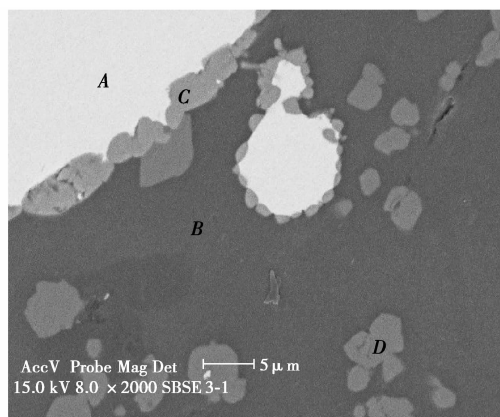


图 5 1 350 °C 时还原产物微观形貌

Fig.5 SEM image and EDS pattern of reduction product at 1 350 °C

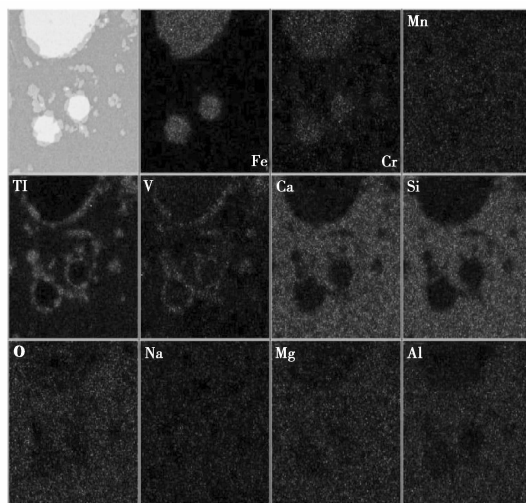


图 6 1 400 °C 还原产物的面扫描图像

Fig.6 Surface scan images of reduction products at 1 400 °C

热力学分析同时表明,该温度下,低价钛的氧化物已实现彻底还原,金属相中的钛含量增加,部分钒钛碳化物散布于渣相基体上,使得渣相中仍有钒钛存在。金属相中成分的进一步复杂使铬等的含量相对降低。

3 结 论

1) 1 250 °C 下进行还原焙烧,铁和铬的氧化物均可得到还原,以铬铁合金形式富集共存于金属相;而锰、钛、钒等的氧化物由于热力学条件尚不具备,未能还原。

2) 1 300~1 350 °C 下进行还原焙烧,铁、铬还原程度进一步加深;锰实现初步还原并进入金属相,但富集现象不明显;钒还原后部分与铁共溶进入金属相,另有部分与钛形成碳化物环布于金属相周围;钛部分被还原,部分与 CaO 结合形成钙钛矿分布于渣相。

3) 1 400 °C 下进行还原焙烧,锰还原程度加深,主要与铁、铬共存成为金属相主要成分;钒绝大部分仍以

钒钛碳化物环布与金属相;钛低价氧化物得到深度还原,在渣相中赋存的 CaTiO_3 被彻底转化为弥散分布的 TiC 。

参考文献:

- [1] 梁坚. 钒钛磁铁矿提钒的氧化焙烧过程的探讨[J]. 广西化工技术, 1975 (4): 46-56.
LIANG Jian. Study on oxidizing roast process about titan magnetite-bearing vanadium ores [J]. Guang-xi Chemical Industry News, 1975(4): 46-56.
- [2] 陈厚生. 钒渣石灰焙烧法提取 V_2O_5 工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(6): 1-9.
CHEN Housheng. Process flow about extracting V_2O_5 from vanadium tailings with lime roasting [J]. Iron and Schreyerite, 1992, 13(6): 1-9.
- [3] 环境科学大辞典编辑委员会. 环境科学大辞典[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 217-219.
- [4] 纪柱. 治理铬渣的两个关键[J]. 无机盐工业, 2004, 36(5): 1-4.
JI Zhu. Two points to detoxification of chromium residues [J]. Journal of Inorganic Salt Industry, 2004, 36(5): 1-4.
- [5] 张林, 刘武汉, 刘恢前, 等. 一种提钒尾渣还原熔炼生产铁合金的方法. 中国: 201210331163.9 [P]. 2012-09-10.
- [6] 杨绍利, 马兰, 吴恩辉, 等. 从提钒尾渣中回收铁、钒、铬和镓的方法. 中国: 201010207295.1 [P]. 2010-06-23.
- [7] 侯静, 杨绍利, 吴恩辉, 等. 提钒尾渣的综合利用现状及进展[C]// 中国金属学会 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论文集, 四川 攀枝花: 2010, 377-383.
- [8] Yang H F, Jing L L, Zhang B G. Recovery of iron from vanadium tailings with coal based direct reduction followed by magnetic separation [J]. J. Hazard. Mater, 2011, 185: 1405-1411.
- [9] 杨慧芬, 景丽丽, 王静静, 等. 一种提钒尾渣深度还原直接生产海绵铁的工艺方. 中国: 200910235546.4 [P]. 2010-05-26.
- [10] 程殿祥. 利用提钒尾渣生产高钒生铁[J]. 铁合金, 1990(5): 40-42.
CHEN Dianxiang. Production of vanadium bearing pig iron from extracted vanadium tailings [J]. Ferroalloy, 1990(5): 40-42.
- [11] Narita K, Mackawa M, Onove T, et al. Formation of titanium compounds, so-called titanium-bear in the blast furnace hearth [J]. Iron and Steel, 1976, 62(5): 525-533.
- [12] Morizane Y, Ozturk B, Fruehan R J. Thermodynamic of TiO_2 in blast furnace type slag [J]. Met. Trans. B, 1999, (30B): 29-43.
- [13] Sumito M, Tsuchiya N, Okabe K. Solubility of titanium and carbon in molten Fe-Ti alloys saturated with carbon [J]. Trans. ISIJ, 1981(21): 414-421.
- [14] 李永全, Yun L, Fruehan R J. 高炉炉缸内碳氮化钛的生成机理研究[J]. 钢铁, 2003, 38(2): 58-61.
LI Yongquan, Yun L, Fruehan R J. Study on formation of titanium carbonitride in blast furnace hearth [J]. Iron and Steel, 2003, 38(2): 58-61.
- [15] 贾碧, 齐宝铭. 高炉冶炼全钒钛铁矿时渣中带铁量的研究[J]. 钢铁, 1996(31): 14-18.
JIA Bi, QI Baomin. Study on the iron's mass fraction of slag during metallurgy of fervernite in blast furnace [J]. Iron and Steel, 1996(31): 14-18.

(编辑 陈移峰)