



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112779376 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(21) 申请号 202011517693.3

(22) 申请日 2020.12.21

(71) 申请人 武汉大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72) 发明人 李杨 倪红卫 张华 张爽 冯好 陈昌 陈旭芳

(74) 专利代理机构 武汉卓越志诚知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42266

代理人 董梦娟

(51) Int. Cl.

C21B 13/00 (2006.01)

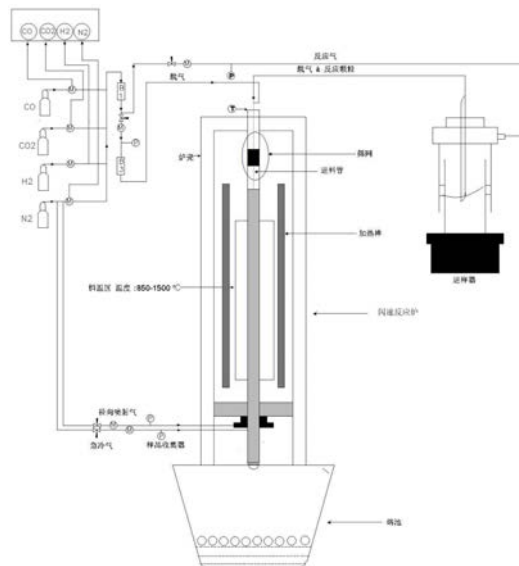
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54) 发明名称

闪速还原处理钒钛矿的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种闪速还原处理钒钛矿的方法。该方法为：将钒钛铁矿粉与还原气体一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内，控制炉内温度为800~1500℃，进行闪速还原反应；将反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内，进行熔融分离处理，得到熔融钢水和高钛渣。本发明提供的方法采用闪速还原-熔融分离的工艺实现了钒钛铁矿粉高金属转化率(达到88%以上)和钛渣直接与铁粉直接分离的有益效果，该工艺方法具备工序简单，成本低廉的优点。



1. 一种闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1,将加热预处理后的钒钛磁铁矿粉、还原气体一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内,控制炉内温度为800~1500℃,所述还原气体和所述钒钛磁铁矿粉在炉内下落的过程中完成闪速还原反应;

S2,步骤S1的所述闪速还原反应结束后,反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内,在1600~1700℃温度下,进行熔融分离处理,对所述混合还原矿粉进行熔融终还原,得到钢水和高钛渣。

2. 根据权利要求1所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:在步骤S1中,所述还原气体为 H_2 、CO、 H_2 和CO的混合气体、 H_2 和 N_2 的混合气体中的一种。

3. 根据权利要求2所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:所述钒钛磁铁矿粉为钒钛磁铁矿的矿粉与载气的混合物;所述载气为 H_2 、CO、 H_2 和CO的混合气体、 H_2 和 N_2 的混合气体中的一种。

4. 根据权利要求2所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:所述 H_2 和CO的混合气体中, H_2 和CO的体积比为(1~3):(1~3);所述 H_2 和 N_2 的混合气体中, H_2 和 N_2 的体积比为(3~5):1。

5. 根据权利要求3所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:在步骤S1中,所述还原气体的气体流量为3~4L/min;所述载气的气体流量为0.5~1L/min。

6. 根据权利要求1所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:所述钒钛磁铁矿粉的加料速率为1g/min。

7. 根据权利要求1所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:在步骤S1中,闪速还原反应的反应时间为0.3~1.5s。

8. 根据权利要求3所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:步骤S1所述预处理过程为:将钒钛磁铁矿的矿粉与载气的混合物预热至800~1200℃;将所述还原气体预热至800~1200℃。

9. 根据权利要求3所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:所述钒钛磁铁矿的矿粉粒径为60~90 μm ,全铁含量为46.28wt.%。

10. 根据权利要求1所述的闪速还原处理钒钛矿的方法,其特征在于:所述钒钛磁铁矿粉的金属转化率达到88%以上,分离得到的所述铁粉粒径小于100 μm 。

闪速还原处理钒钛矿的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钢铁冶金技术领域,尤其涉及一种闪速还原处理钒钛矿的方法。

背景技术

[0002] 钒钛磁铁矿是一种以铁、钒、钛等多种有价元素的共生复合矿,也是重要的钒、钛资源,是世界范围内广泛分布的一种矿产资源。但是,钒钛磁铁矿的利用目前是一个世界性难题,其综合利用难度大。目前,冶炼钒钛磁铁矿的工艺主要有传统高炉工艺和回转窑直接还原工艺两种。然而,常用的高炉冶炼工艺造成钒钛磁铁矿中的钛大部分进入炉渣中,从炉渣中回收钛的技术难度大且成本较高,造成大量钛资源丢失。而回转窑直接还原工艺可以有效提高渣中钛的品位,有利于提高钒、铁和钛的综合利用,但该工艺仍需进行造球,并且对原料的成分要求较高,其存在规模小、成本高以及球团矿粉化、回转窑结圈、还原时间长等问题。

[0003] 针对传统高炉炼铁和回转窑直接还原工艺存在的技术缺陷,粉矿直接熔融还原炼铁技术能够摆脱传统炼铁工艺对球团和烧结矿的依赖,充分利用矿石资源,并且能够减少对焦炭的需求,不仅降低能耗和成本,还可以降低钢铁生产对环境的污染。

[0004] 公开号为CN110438277A的发明专利公开了一种旋风闪速还原直接炼钢系统及工艺。所述工艺为:电化学还原二氧化碳制取一氧化碳和氧气,与铁矿粉、熔剂喷入旋风闪速还原炉,在900~1500℃下还原,得到金属化率为>70%的预还原铁粉/铁滴,进入电热熔分炉进行熔分和终还原,还原及熔炼尾气依次预热/预还原铁矿粉和熔剂、除尘、预热氧气后分离,得到一氧化碳和二氧化碳,分别返回旋风炉和二氧化碳还原装置循环使用。

[0005] 公开号为CN104673954B的发明专利公开了一种含铁矿粉的直接还原炼铁方法及系统。该含铁矿粉的直接还原炼铁方法包括:步骤S1,800~1000℃下,使用还原气体对含铁矿粉进行闪速还原,在20~120s内完成还原反应得到包含直接还原铁和尾气的混合物;步骤S2,对混合物进行气固分离,分别得到直接还原铁与尾气;其中,还原气体中氢气和一氧化碳体积之和大于还原气体总体积的70%。

[0006] 公开号为CN110423854A的发明专利公开了一种电能全氢闪速还原直接炼钢系统及工艺。该工艺为:水电解制取还原气氢气和氧气,氧气与炼钢粉料喷入旋风闪速还原炉,同时下部喷吹氢气,气固两相在旋风炉内逆流运动过程中500~1500℃下发生还原反应,得到金属化率>80%的预还原铁粉/铁滴,进入电热熔分炉熔分,底吹氢气搅拌并熔融终还原,进行连续炼钢,还原及熔炼尾气预热/预还原粉料并除尘净化,净化尾气预热氧气并冷凝分离,氢气返回旋风闪速还原炉,冷凝水返回电解水制氢。

[0007] 但是,上述方法基本都是针对普通的赤铁矿粉,相对于钒钛磁铁矿来说,其脉石成分更低,还原性更好,在冶炼过程中与普通赤铁矿粉存在较大的差异。有鉴于此,有必要提供一种闪速还原处理普通钒钛磁铁矿的方法,用以提高直接钒钛磁铁矿还原过程中的铁金属化率以及铁和钛金属分离效果。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术的不足,本发明的目的是提供一种闪速还原处理钒钛矿的方法。

[0009] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种闪速还原处理钒钛矿的方法,包括如下步骤:

[0010] S1,将加热预处理后的钒钛磁铁矿粉与载气的混合物、还原气体一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内,控制炉内温度为800~1500℃,所述还原气体和所述钒钛磁铁矿粉在炉内下落的过程中完成闪速还原反应;

[0011] S2,步骤S1的所述闪速还原反应结束后,反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内,在1600~1700℃温度下,进行熔融分离处理,对所述混合还原矿粉进行熔融还原,得到钢水和高钛渣。

[0012] 作为本发明的进一步改进,在步骤S1中,所述还原气体为H₂、CO、H₂和CO的混合气体、H₂和N₂的混合气体中的一种。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述载气为H₂、CO、H₂和CO的混合气体、H₂和N₂的混合气体中的一种。

[0014] 作为本发明的进一步改进,所述H₂和CO的混合气体中,H₂和CO的体积比为(1~3):(1~3);所述H₂和N₂的混合气体中,H₂和N₂的体积比为(3~5):1。

[0015] 作为本发明的进一步改进,在步骤S1中,所述还原气体的气体流量为3~4L/min;所述载气的气体流量为0.5~1L/min。

[0016] 作为本发明的进一步改进,所述钒钛磁铁矿粉的加料速率为1g/min。

[0017] 作为本发明的进一步改进,在步骤S1中,闪速还原反应的反应时间为0.3~1.5s。

[0018] 作为本发明的进一步改进,步骤S1所述预处理过程为:将钒钛磁铁矿粉与载气的混合物预热至800~1200℃;将所述还原气体预热至800~1200℃。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述钒钛磁铁矿粉的粒径为60~90μm,全铁含量为46.28wt.%。

[0020] 作为本发明的进一步改进,所述钒钛磁铁矿粉的金属转化率达到88%以上,分离得到的所述铁粉粒径小于100μm。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0022] 1、本发明提供的闪速还原处理钒钛矿的方法,将钒钛磁铁矿粉与还原气体一同喷入闪速反应炉内,进行铁元素的闪速还原反应,反应速度极快,采用还原气体作为载气,很大程度上增加了钒钛磁铁矿粉颗粒与还原气体的有效接触面积,有助于直接还原反应的进行,显著提升钒钛磁铁矿粉颗粒的还原度(金属化率)。相比于现有技术中矿粉颗粒与还原气体分开喷送的方法,本发明采用矿粉颗粒与还原气体从炉顶一同喷入方法,可以更有效的控制炉内气体组成,有效避免载气和还原气两相气流混合不均,影响还原效率的问题。此外,矿粉颗粒随还原气体一同喷送进入炉内,可以在一定程度上减少矿粉颗粒之间的相互碰撞,进而降低矿粉在高温下的烧结团聚,有助于保持矿粉的超细粒径,从而有利于还原效率的提高。

[0023] 2、本发明提供的闪速还原处理钒钛矿的方法,采用闪速还原-熔融分离的工艺实现了钒钛矿粉高金属转化率(达到88%以上)和钛渣直接与铁粉直接分离的有益效果,该工

艺方法具备工序简单,成本低廉的优点。

附图说明

[0024] 图1为本发明提供的闪速还原处理钒钛矿的反应装置结构示意图。

[0025] 图2为本发明提供的闪速还原处理钒钛矿的方法的流程示意图。

[0026] 图3为本发明实施例1提供的钒钛磁铁矿精矿的电镜图,图3中A的标尺为50 μm ,图3中B的标尺为10 μm 。

[0027] 图4为本发明实施例1提供的钒钛磁铁矿精矿的粒径分布图。

[0028] 图5为本发明实施例1至3及对比例1制备的矿粉样品的XRD图。

[0029] 图6为本发明实施例1至3及对比例1制备的矿粉样品的电镜图。

[0030] 图7为本发明实施例1和实施例4制备的矿粉样品的XRD图。

[0031] 图8为本发明实施例1和实施例4制备的矿粉样品的电镜图。

具体实施方式

[0032] 以下将结合附图对本发明各实施例的技术方案进行清楚、完整的描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施例,都属于本发明所保护的范围。

[0033] 请参阅图1所示,本发明提供了一种闪速还原处理钒钛矿的反应装置,其包括闪速反应炉和与闪速反应炉下部连通的熔分炉(熔池),能够实现闪速还原-熔融分离的联合工艺。

[0034] 请参阅图2所示,本发明提供了一种闪速还原处理钒钛矿的方法,基于上述反应装置,包括如下步骤:

[0035] S1,将加热预处理后的钒钛磁铁矿粉与载气的混合物、还原气体一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内,控制炉内温度为800~1500 $^{\circ}\text{C}$,所述还原气体和所述钒钛磁铁矿粉在炉内下落的过程中完成闪速还原反应;

[0036] S2,步骤S1的所述闪速还原反应结束后,反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内,在1600~1700 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,进行熔融分离处理,对所述混合还原矿粉进行熔融还原,得到钢水和高钛渣。

[0037] 优选的,在步骤S1中,所述还原气体为 H_2 、 CO 、 H_2 和 CO 的混合气体、 H_2 和 N_2 的混合气体中的一种。

[0038] 优选的,所述载气为 H_2 、 CO 、 H_2 和 CO 的混合气体、 H_2 和 N_2 的混合气体中的一种。

[0039] 优选的,所述 H_2 和 CO 的混合气体中, H_2 和 CO 的体积比为(1~3):(1~3);所述 H_2 和 N_2 的混合气体中, H_2 和 N_2 的体积比为(3~5):1。

[0040] 优选的,在步骤S1中,所述还原气体的气体流量为3~4L/min;所述载气的气体流量为0.5~1L/min。

[0041] 优选的,所述钒钛磁铁矿粉的加料速率为1g/min。

[0042] 优选的,在步骤S1中,闪速还原反应的反应时间为0.3~1.5s。

[0043] 优选的,步骤S1所述预热处理过程为:将钒钛磁铁矿粉与载气的混合物预热至800

~1200℃；将所述还原气体预热至800~1200℃。

[0044] 优选的，所述钒钛磁铁矿粉的粒径为60~90μm，全铁含量为46.28wt.%。

[0045] 优选的，所述钒钛磁铁矿粉的金属转化率达到88%以上，分离得到的所述铁粉粒径小于100μm。

[0046] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步的详细描述。

[0047] 实施例1

[0048] 请参阅图3和图4所示，本发明实施例1采用钒钛磁铁矿精矿(TMC)，其化学组成成分如表1所示，所钒钛磁铁矿精矿中，全铁TFe=46.28wt.%，氧化亚铁FeO=7.18wt.%。

[0049] 表1为钒钛磁铁矿精矿的化学成分

组成	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	ZnO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O
wt.%	66.118	18.759	6.675	4.855	0.993	0.905	0.486	0.217	0.171	0.164	0.159	0.135
mol%	41.32	23.45	11.13	4.76	0.55	2.26	0.68	0.39	0.12	0.20	0.10	0.14

[0051] 从图3的钒钛磁铁矿粉颗粒的电镜图可以看出，未发生还原反应(还原度为0%)的钒钛磁铁矿粉颗粒具有不规则形状，且表面致密平滑。

[0052] 从图4的粒径分布图可以看出，钒钛磁铁矿粉平均粒径为48μm。

[0053] 本发明实施例1提供了一种闪速还原处理钒钛矿的方法，包括如下步骤：

[0054] S1，将加热预处理后的钒钛磁铁矿精矿粉(TMC)与载气H₂的混合物(载气流量为0.3L/min，载气气体与还原气体相同)、还原气体H₂(气体流量为3L/min)一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内，控制炉内温度为1100℃，所述还原气体和所述钒钛矿粉在0.7813s内完成闪速还原反应；

[0055] S2，步骤S1的所述闪速还原反应结束后，反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内，在1600℃温度下，进行熔融分离处理，对所述混合还原矿粉进行熔融还原，得到熔融钢水和高钛渣(主要成分为TiO₂)，金属转化率可达到88.66%。

[0056] 对比例1

[0057] 与实施例1的不同之处在于：采用CO作为还原气体，闪速还原反应时间为1.6502s，其他均与实施例1相同，在此不再赘述。

[0058] 实施例2-3

[0059] 与实施例1的不同之处在于：采用不同体积比的H₂和CO作为还原气体，闪速还原反应时间设置不同，其他均与实施例1相同，在此不再赘述。

[0060] 表2为实施例1-3及对比例1的实施参数及性能参数

实施例	还原气体及体积比	反应时间	金属转化率
实施例1	H ₂	0.7813s	91.54%
实施例2	H ₂ +CO(2:1)	1.1146s	88.66%
实施例3	H ₂ +CO(1:2)	1.3998s	88.52%
对比例1	CO	1.6502s	65.70%

[0062] 结合表2和图5-6进行分析：不同组分的还原气体的还原能力存在差异，其中，实施例1中纯H₂作为还原气体下，还原能力最强，金属化率达到91.54%，高于H₂+CO混合还原气体气氛，这主要是由于在热力学上，低温(<810℃)有利于CO还原，高温(>810℃)有利于H₂还原，本实施例中反应温度均高温条件，因此H₂的还原能力比CO还原能力更强。而在动力学

上, H_2 分子较小, 有利于传质, 反应速度更快。因此, 在更短的时间内, H_2 气氛下的金属化率更高。

[0063] 从图5所示的闪速还原反应得到的样品的XRD图谱(图5中1代表实施例1, 2代表实施例2, 3代表实施例3, 图5中4代表对比例1)中可以看出:

[0064] 实施例1中, 还原产物中主要物相为金属铁, 只有少量未还原的磁铁矿和钛铁矿, 说明钒钛矿粉中的铁氧化物基本被全部还原, 这与表2中的金属转化率基本一致。

[0065] 实施例2中, 还原产物中主要物相仍然为金属铁, 但是相对于实施例1中还原产物的物相组成来说, 没有被还原的磁铁矿含量相对更多一些。此外, 还原产物中还有少量C的出现, 说明还原气氛中引入CO, 会在一定程度上降低还原气的还原性, 导致金属化率降低, 同时CO也会部分转化为C包覆在还原产物颗粒表面。

[0066] 实施例3中, 虽然还原产物中主要物相仍然为金属铁, 但是相对于实施例1和实施例2, 还原产物中未被还原的磁铁矿的钛铁矿含量进一步增多, 并且有大量的 Fe_3C 和C出现, 说明随着还原气氛中CO含量增加, 部分被还原的金属Fe会发生渗碳反应, 形成 Fe_3C 。

[0067] 对比例1中, 还原产物中主要物相仍为磁铁矿和钛铁矿, 说明在纯CO作为还原气的条件下, 钒钛矿粉中的铁氧化物很难在较短的时间内被还原。

[0068] 从图6所示的不同还原度下钒钛磁铁矿颗粒的表面形貌电镜图中可以看出, 对比例1的矿粉样品还原度(金属化率)最低, 其颗粒表面较为致密平滑, 孔隙较少。实施例1至3中, 钒钛磁铁矿颗粒表面随着还原气体氢气含量的升高, 而逐渐变得粗糙。这主要是因为当还原气体 H_2 与钒钛磁铁矿颗粒在高温下接触时, 由于 H_2 具有强扩散性和反应活性, 能迅速地与钒钛磁铁矿中的铁氧化物发生反应, 将铁氧化物中的氧带走, 同时含氧高的铁氧化物相转变为含氧低的铁氧化物相, 晶体结构发生了改变, 所以粉矿颗粒表面出现了孔隙。随着还原度的增加, 粉矿颗粒不断向金属铁相还原, 颗粒的未反应核在不断缩小, 表面孔隙逐渐增多。

[0069] 实施例4

[0070] 与实施例1的不同之处在于: 闪速还原反应的温度设置不同, 其他均与实施例1相同, 在此不再赘述。

[0071] 表3为实施例1及实施例4的实施参数及性能参数

[0072]

实施例	反应温度	反应时间	金属转化率
实施例1	1100℃	0.7813s	91.54%
实施例4	1200℃	0.8033s	94.68%

[0073] 结合表3和图7-8进行分析:

[0074] 从图7所示的闪速还原反应得到的样品的XRD图谱中可以看出:

[0075] 实施例1中, 还原产物中主要物相为金属铁, 只有少量未还原的磁铁矿和钛铁矿, 说明在1100℃条件下, 钒钛矿粉中的铁氧化物基本被全部还原, 只有少量钛铁矿未被还原为金属铁。

[0076] 实施例4中, 还原产物几乎全部为金属铁, 说明在此温度和气氛下, 钛铁矿中的铁氧化物几乎被全部还原。

[0077] 从图8所示的钒钛磁铁矿颗粒的表面形貌电镜图(图8中a1和a2为实施例1的电镜图, 图8中b1和b2为实施例4的电镜图)中可以看出, 相比于实施例1, 实施例4的样品的孔

隙率更大,表明反应温度的提升能够增强闪速还原反应的能力,提高还原度(金属转化率)。

[0078] 综上所述,本发明提供了一种闪速还原处理钒钛矿的方法。该方法为:将钒钛矿粉与还原气体一同从闪速反应炉的炉顶进料喷孔中喷入闪速炉膛内,控制炉内温度为800~1500℃,进行闪速还原反应;将反应产生的混合还原矿粉降落到与闪速反应炉下部连通的熔分炉内,进行熔融分离处理,得到熔融钢水和高钛渣。本发明提供的方法采用闪速还原-熔融分离-磁选分离的工艺实现了钒钛矿粉高金属转化率(达到88%以上)和钛渣直接与铁粉直接分离的有益效果,该工艺方法具备工序简单,成本低廉的优点。

[0079] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案。

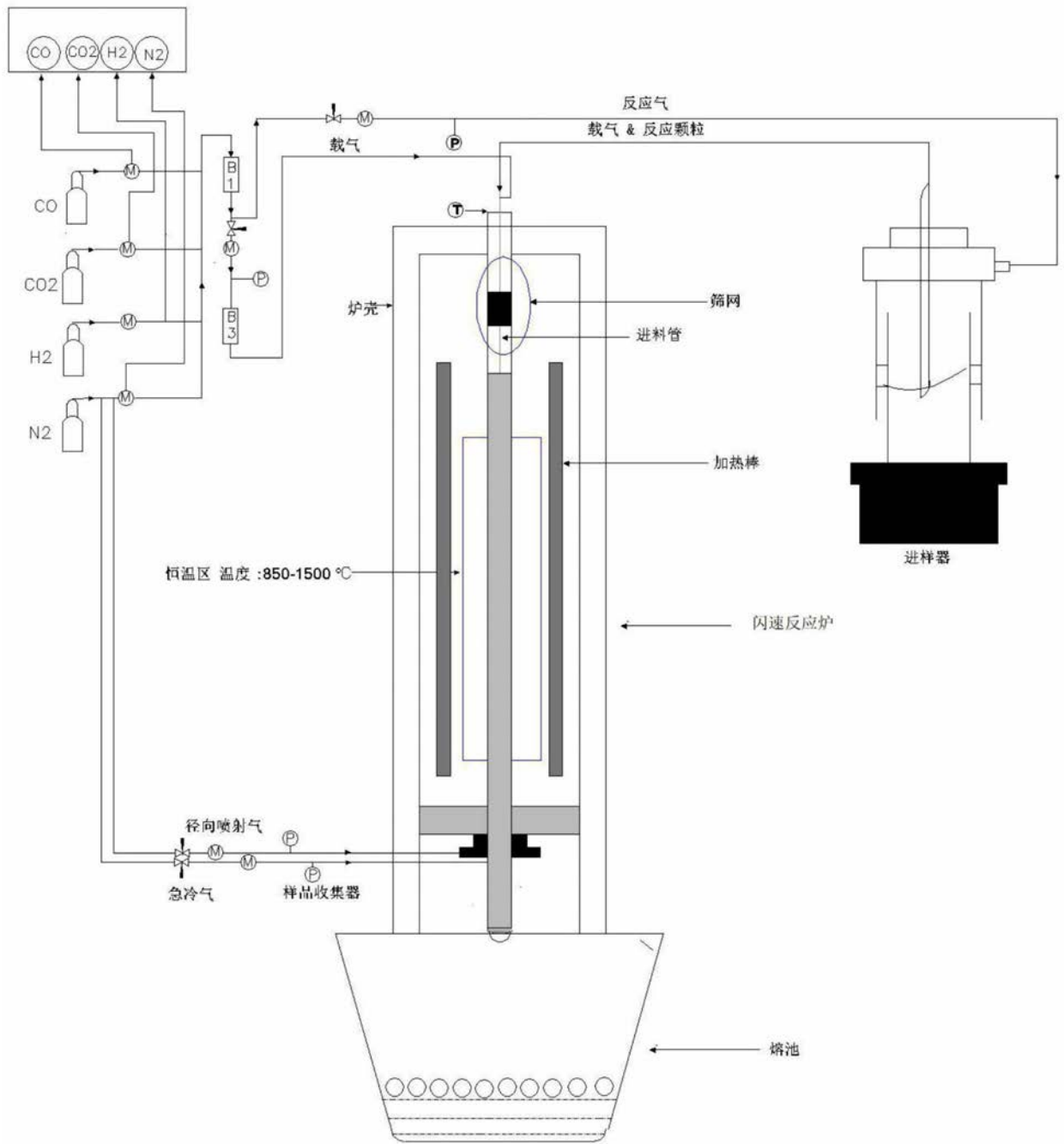


图1

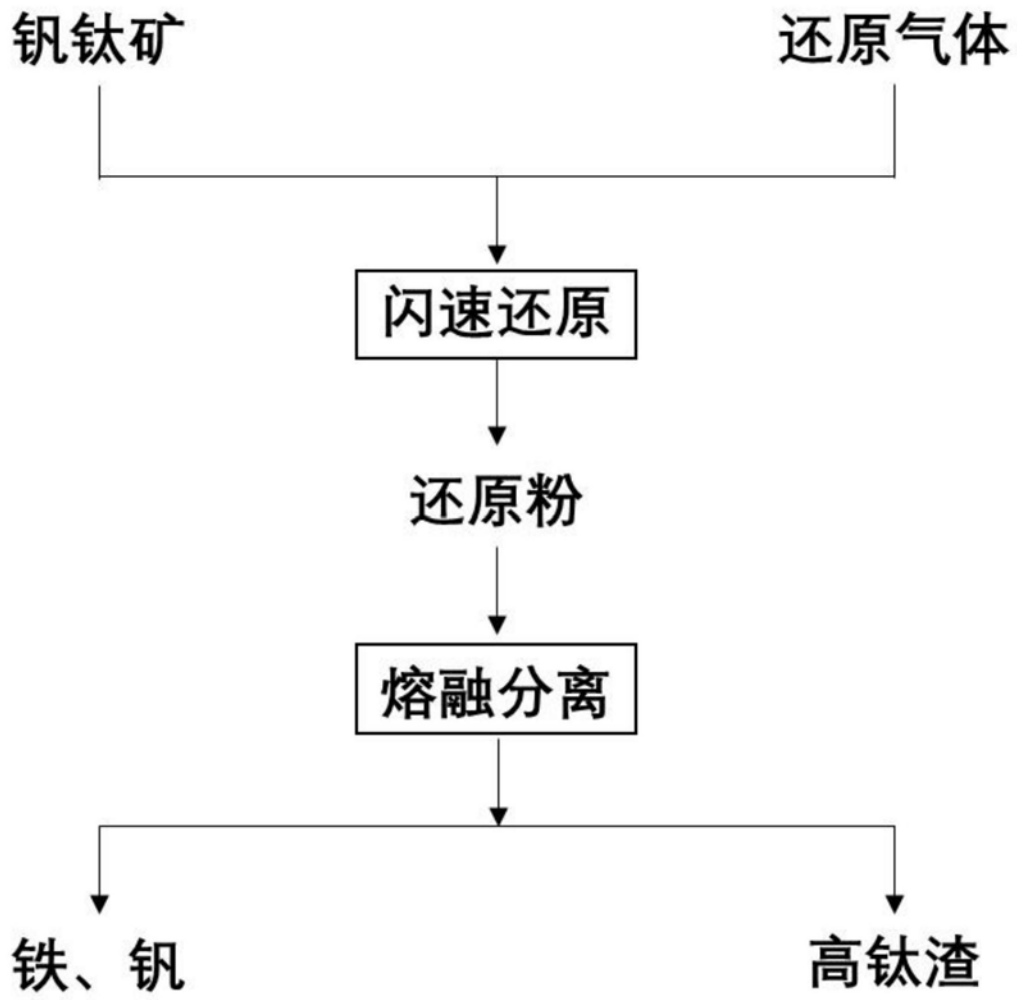


图2

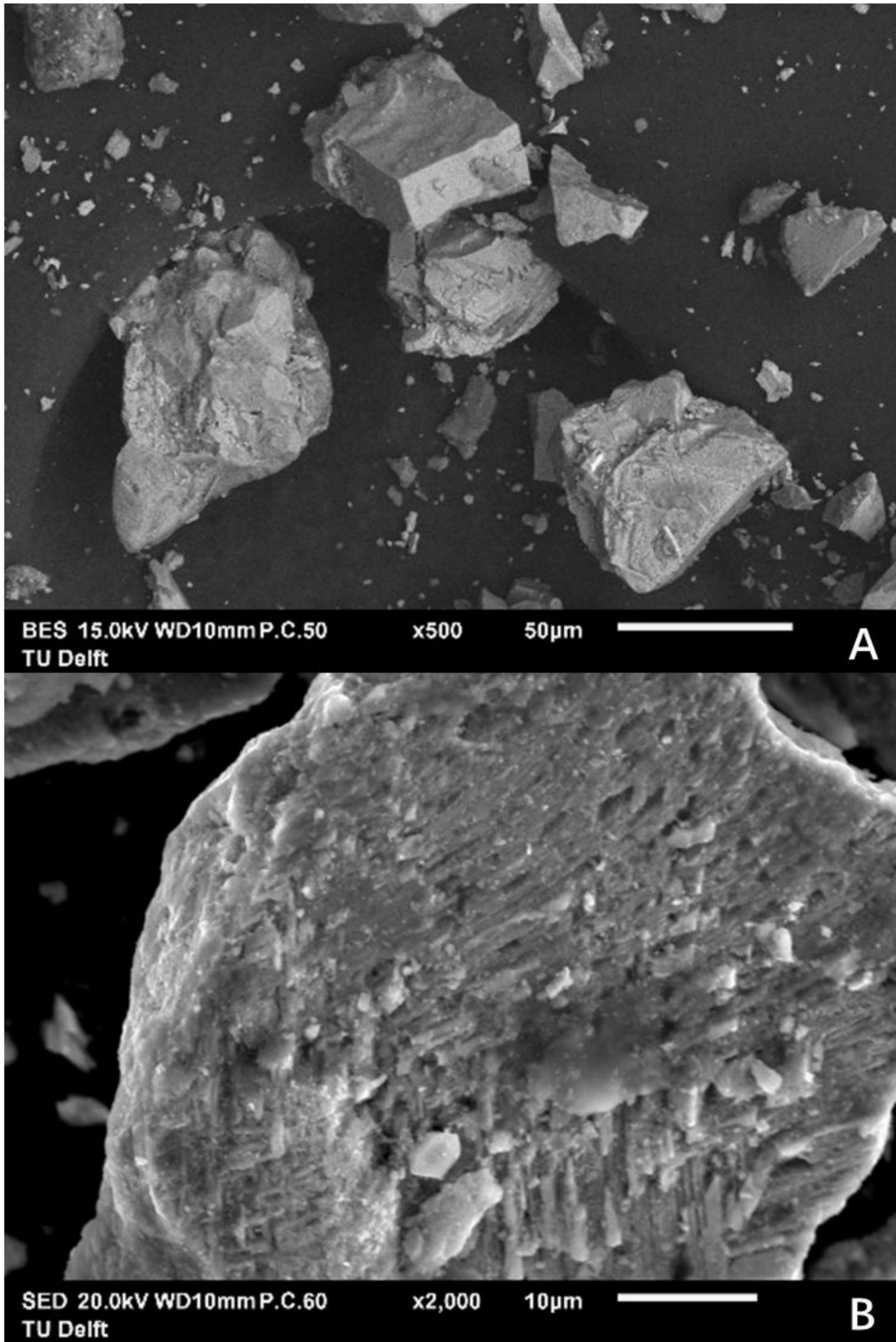


图3

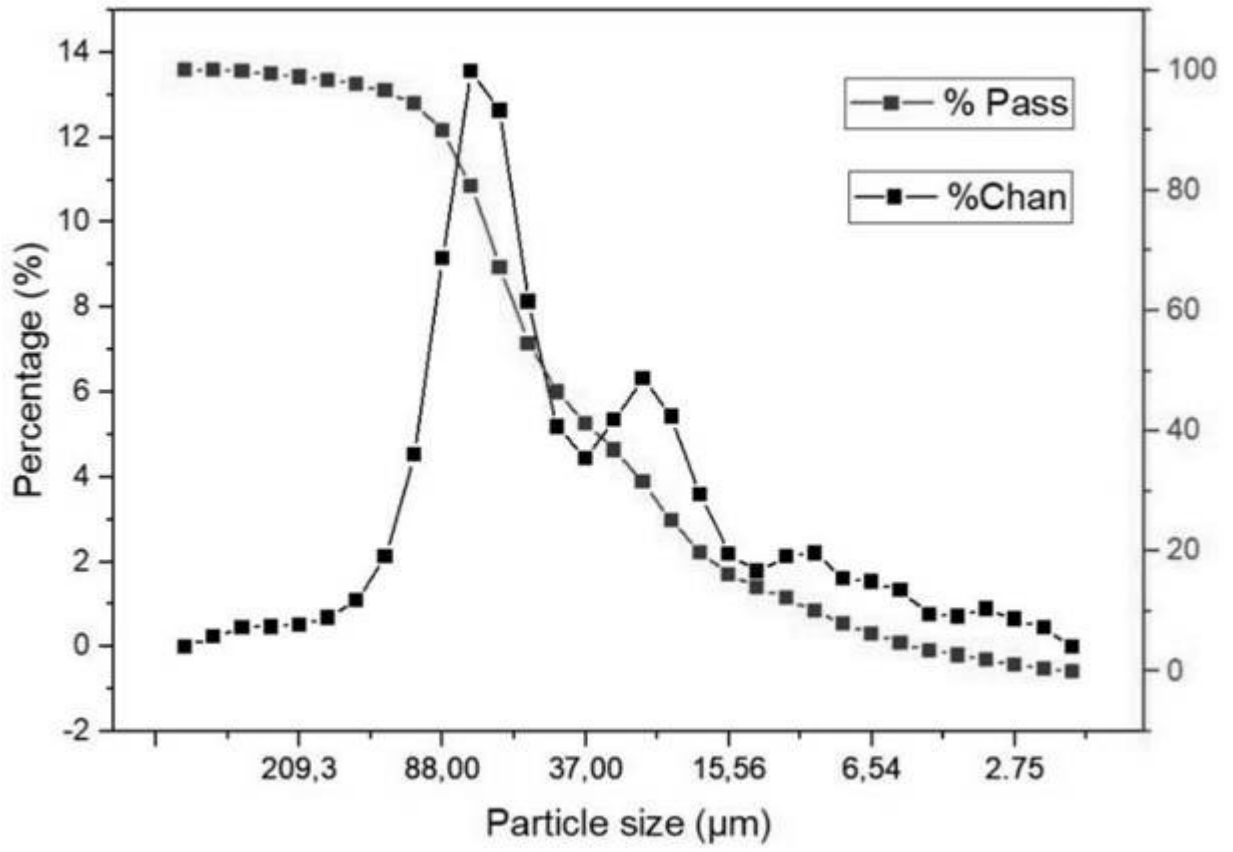


图4

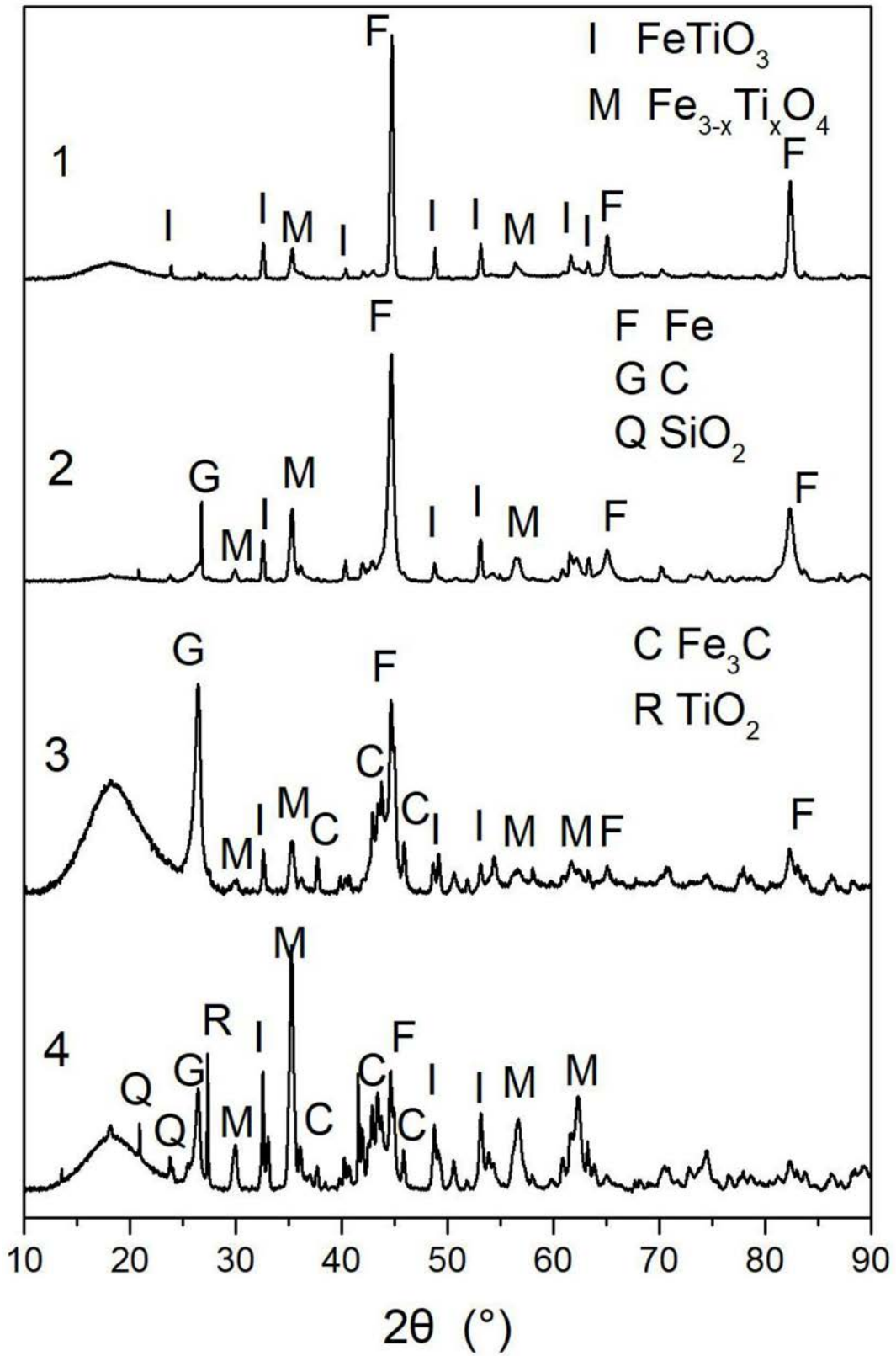


图5

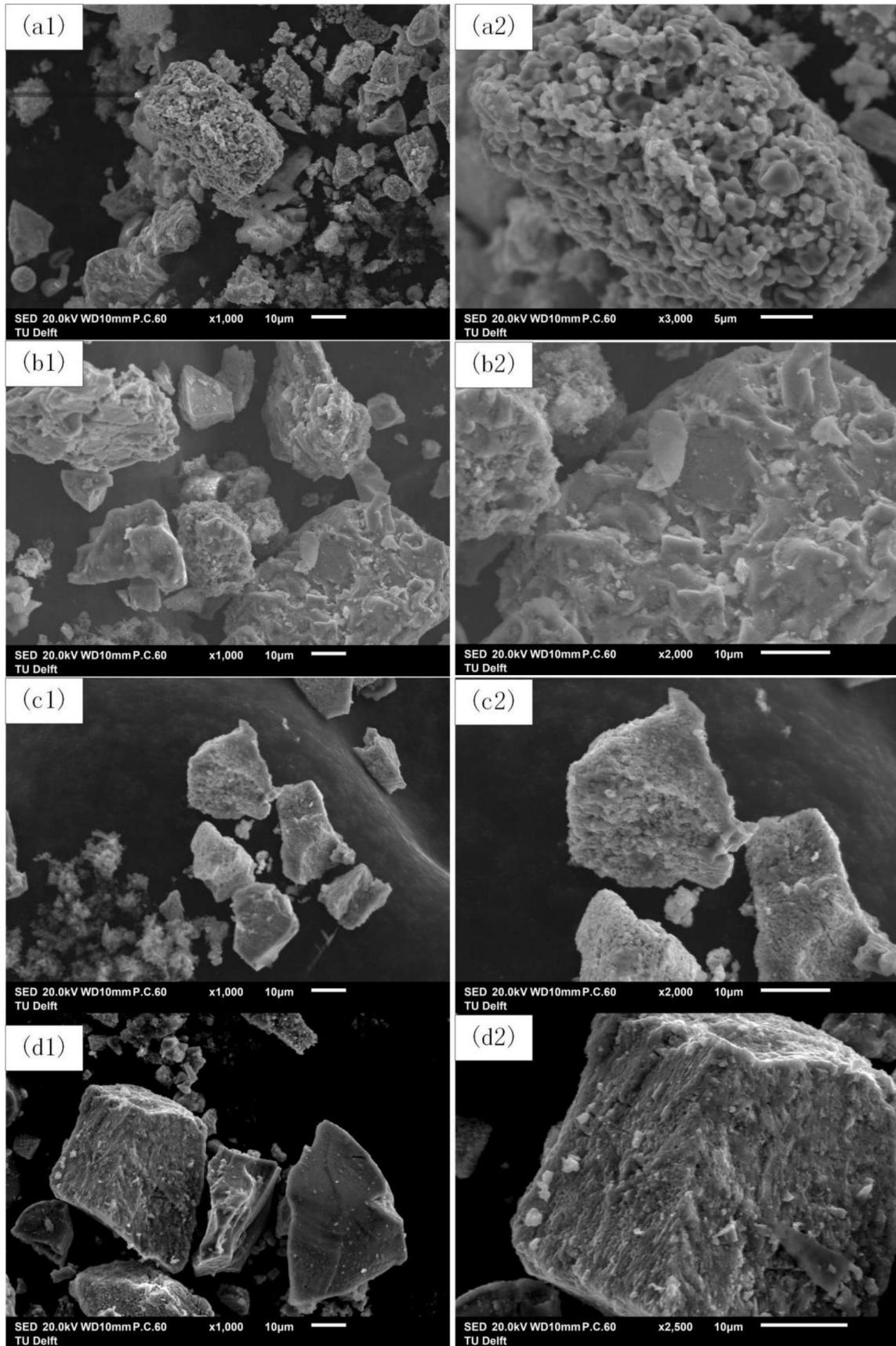


图6

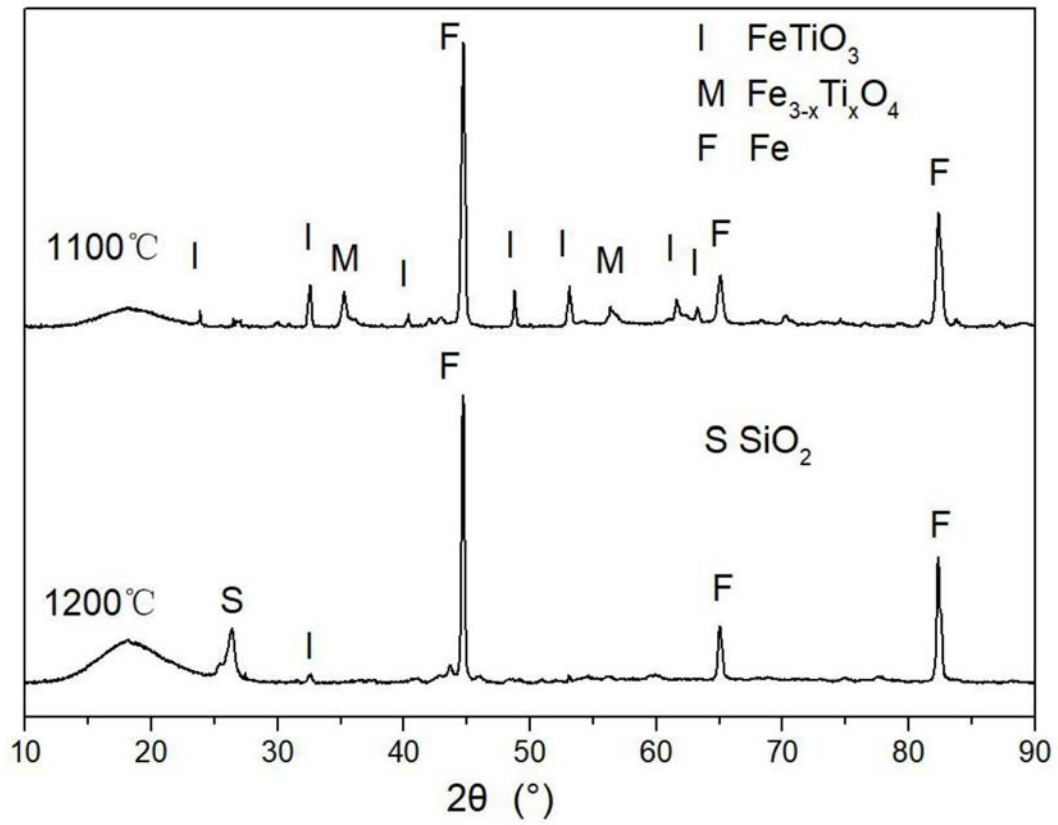


图7

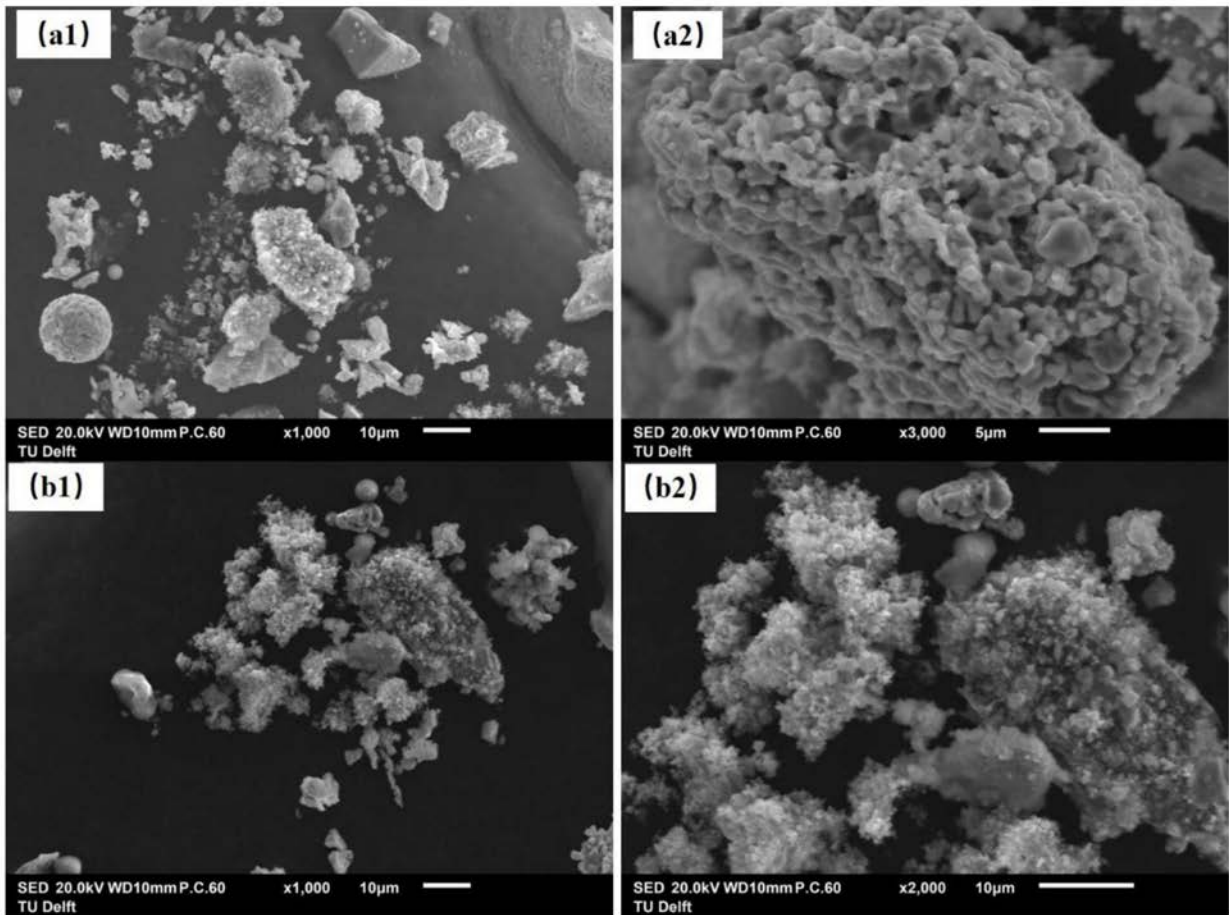


图8