

内部资料，注意保存

攀枝花钒钛磁铁矿 研究报告选编

一九八四年十月 北京

资源部
地质研究所
PDG

攀枝花钒钛磁铁矿综合利用研究报告选编目录

一、攀矿综合利用方案

- 1 攀枝花钒钛磁铁矿综合利用的合理途径.....叶渚沛等 1962. 8 (1)
- 2 攀枝花钒钛磁铁矿的合理利用与钢铁基地建设流程方案的探讨
.....叶渚沛等 1965. 9 (14)

二、钢铁冶炼现流程

- 1 高钛渣的高炉冶炼过程的研究.....叶渚沛等 1960. 3 (24)
- 2 17.5米³实验高炉钒钛铁矿冶炼试验.....张宗诚等 1965. 9 (41)
- 3 17.5米³高炉高硫焦钒钛磁铁矿冶炼试验.....张宗诚等 1969. 6 (79)

三、钢铁冶炼新流程

- 1 钒钛磁铁矿综合利用——流态化还原法(一).....郭慕孙 1976. 10 (89)
- 2 钒钛磁铁矿综合利用——流态化还原法(二).....欧阳藩等 1980. 10 (101)
- 3 攀枝花铁精矿钢铁冶炼新流程——流态化还原法科技成果鉴定证书.....科学院 山东科委 1980. 12 (118)
- 4 攀枝花钒钛磁铁矿加炭球团外热(盅炉法)直接还原.....马积棠等 1980. 10 (119)
- 5 攀枝花钒钛磁铁矿加炭球团外热盅炉式直接还原科技成果鉴定书.....科学院 1980. 11 (138)

四、钒的回收

- 1 含钒钢渣返回高炉回收钒的流程.....王大光等 (140)
- 2 含钒钢渣返回高炉回收钒的流程科技成果鉴定书.....科学院冶金部 1981. 11 (172)
- 3 含钒铁水酸性氧气顶吹转炉直接冶炼含钒合金钢.....王大光等 1978. 8 (174)
- 4 碳酸钠吹氧法予处理含钒铁水半工业实验.....曹洪文等 1982. 2 (184)
- 5 钠盐处理含钒铁水及氯化钒渣水浸提钒.....曹洪文等 1982. 12 (193)
- 6 自天然碱钒渣中水法提钒及回收钠盐小型实验.....蔡昭玲等 1983. 2 (201)
- 7 自天然碱氯化钒渣中水法提钒及回收钠盐扩大实验.....王玉春等 1983. 5 (208)
- 8 《钠盐处理含钒铁水提钒新工艺(小实验)》科技成果鉴定书.....化冶所 1981. 3 (221)
- 9 伯胺萃取分离和提取钒钼.....于淑秋等 1981. 1 (223)
- 10 伯胺萃取钒及铬萃取分离中间工厂试验.....于淑秋等 1980. 12 (238)
- 11 伯胺萃取钒、钼、铬萃取分离科研成果鉴定书.....科学院 1980. 1 (248)
- 12 攀西地区各种提钒流程技术经济分析.....车秀珍等 1980. 3 (249)

五、钛的回收

- 1 八千瓦高频感应等离子加热氧化制取钛白试验小结……郑国梁等 1975. 6 (267)
- 2 八千瓦高频等离子体气相氧化法制钛白试验总结……郑国梁等 1980. 7 (272)
- 3 高频等离子加热法制取钛白及其氧化工艺条件探讨……林发承等 1978. 9 (282)
- 4 30KW高频等离子气相氧化法 制取金红石型涂料钛白中间试验技术总结……林发承等 1980. 6 (294)
- 5 30KW 高频等离子气相氧化法制取金红石型涂料钛白粉中间试验技术鉴定证书……化工部、科学院、天津市 1980. 9 (306)

六、钪的回收

- 1 攀枝花矿中钪在选冶流程中的走向和冶炼提取的研究……柯家骏等 1981. 2 (309)

附录：攀枝花钪钛磁铁矿综合利用研究报告目录（1958—1983）……1—17

攀枝花钒钛铁矿综合利用 的合理途径^①

叶清沛^②

一九六三年八月

(一) 钒钛铁矿在发展我国钢铁工业中的重要性

在我国今后冶金工业的发展中复杂铁矿的综合利用是一个很重要的问题。根据目前的勘探资料,我国的铁矿资源还不算富裕,而其中大部份为复杂铁矿,化学成分和矿物结构比较独特,在综合的生产工艺方面无现成经验可以利用。因此,复杂铁矿资源的综合和合理利用在当前为一迫切需要考虑和研究的问题。在我国复杂铁矿的储量中,钒钛铁矿(绝大部分为难选矿)占有较大的比重,既是炼铁的原料,又是提取钒和钛的资源,如何合理利用,需要加以认真的考虑。由于篇幅所限,在这里仅就攀枝花钒钛铁矿的综合利用问题结合我所几年来的工作提出一些不成熟的看法,供讨论时参考。

钒是最宝贵的合金元素之一,在炼钢工业中应用范围最广,差不多一半左右的合金钢中需要加入钒,少量的钒加入对合金性质有强烈影响,一般在钢中加入0.15~0.25%V能急剧提高金属的强度、韧性、疲劳极限和耐磨性。因此,钒作为重要的合金元素广泛应用于合金结构钢、工具钢及其它合金钢中,钒结构钢广泛应用于汽车、飞机结构、铁路运输和机器制造。工具钢一般含钒0.2~2.6%左右,用这种钒钢做的工具钻孔和截削可大大提高效率。在原子能工业中超纯钒金属亦有新的应用和发展。我国镍铬合金元素是比较缺乏的,钒的开发和利用以及发展新的钒钢品种将大有助于合金钢系统的建立,一个年产300万吨的钢铁厂每年有可能生产1万吨左右的钒,这将是世界上最大的钒产量,从下表(1)有关钒生产的累计数字可以看出。⁽¹⁾因此,在综合利用流程中,钒的回收必须是最大和最经济的,这样大量的钒如何利用,这些问题应该引起我们足够的重视。

表1 世界资本主义国家钒铁矿石的开采量(换算成金属钒,吨)

年	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949
吨	2984	2913	3791	4419	2758	2693	1431	1678	1682	2222
年	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	
吨	2703	3730	4370	5070	5196	5083	5716	3895	3539	

① 本文系1963年8月中国金属学会代表大会的报告,此次刊登时有所删节。

② 参加执笔的还有袁孝悛、许志宏、夏永年。

钛为有价值的合金元素，在冶金方面主要作为合金元素加入高温耐热和耐腐蚀合金中，由于其比重小强度高在火箭和喷气技术的发展上占有重要地位。但总的说来用量还不是很大的，拿钛产量最大的美国来说，1959年的估计数字也不过28,500吨。^[2]由于钛的生产成本很高，作为合金元素广泛应用目前还受到一定的限制。钛的氧化物二氧化钛目前主要用在化工方面，作白色颜料和油漆的原料。由于受油料生产的影响，我国今后短期内油漆工业不可能大发展。因此，大规模生产二氧化钛或钛在今后短期内难于实现。因此，在工艺流程中对钛冶金的问题可以随着研究工作的开展留待以后考虑。

(二) 综合利用工艺流程的考虑

1. 矿石特点和选矿问题：工艺流程的选择与矿石成分和矿物结构有着密切的关系。钛磁铁矿一般含铁20~55%，二氧化钛5~17%， V_2O_5 0.1~0.9%。从矿物结构上考虑钛磁铁矿主要有两种类型，即粗晶粒矿和细晶粒矿，粗晶粒矿中磁铁矿(Fe_3O_4)和钛铁矿($FeTiO_3$)的晶粒较大，经过选矿富集后可以获得铁精矿和钛精矿。钒在很多情况下以尖晶石(FeV_2O_6)状态存在而溶于磁铁矿内，因此在选矿时大部分钒富集于铁精矿中，此种铁钒精矿一般含 $TiO_2 < 8\%$ ，含 V_2O_5 0.4~0.9%。如苏联的库新斯克和卡赤卡纳尔斯克铁钒精矿^[15]和我国承德的铁钒精矿都属于这一类型。由于含钛较低，只能作钒矿处理，一般通过高炉冶炼可以获得含钒生铁作进一步炼钢吹钒渣的原料，在技术上没有多大困难。

细晶粒矿一般钛铁矿或磁铁矿的晶粒很细，互相嵌布，实际上这种矿石中的磁铁矿和钛铁矿不可能用磁选方法分离，经过磁选铁和钒可以得到一定程度的富集，但钛却不能降低(TiO_2 仍保持在原来12~15%的水平或者更高)，这种矿在苏联也不少，如柯潘斯克和普多日戈尔斯克精矿^[16]，其他地区也有。由于技术和经济上的原因，在国外这种类型矿还没有大规模开采利用，目前正在进行大量的研究工作。

攀枝花钒钛磁铁矿为难选矿，金属矿物以磁铁矿，钛铁矿和钛铁晶石 $[Fe(Ti, Fe)O_4]$ 为主，特别是其中钛铁晶石的细小连晶均在1微米以下，并均匀分布于磁铁矿中，亦即所谓莫根生矿，^{[4][5]}不可能用机械选矿方法进行分选，这一结论已为很多研究工作所肯定。^[6]^{[7][8]}因此，我们认为含铁在40~45%以上的高品位矿，如果数量足够，分布集中，便于开采，可以不经选矿，烧结后入炉直接冶炼。这样可以减少在选矿过程中一部分钒的损失，并在建设初期节约一部分基建投资。当然从提高铁分和富集钒的角度出发，中品位以下($Fe < 40 \sim 45\%$)，特别是低品位矿通过选矿看来还是需要的，虽然钛的含量并不降低。从火法冶炼角度看，选矿以后由于脉石成分的降低将相对地提高渣中 TiO_2 含量。因此冶炼技术上困难可能更多，因而需要进行更多的研究工作，这一问题我们将在以后进行研究。

2. 现有综合利用钒钛铁矿的工业方法：

(1) 化学处理法：这个方法在芬兰用得很成功。^{[9][10]}利用铁钒精矿($Fe 63\%$, TiO_2 2.2%, V_2O_5 1.0%)作原料，加钠盐(Na_2SO_4)做成球团矿，在高温下进行焙烧，使钒转变成易溶于水的钒酸钠，然后用水浸出，可获得含 V_2O_5 达95%的产品。浸取后的球团矿可作一般高炉炼铁的原料，但其强度存在问题。

(2) 电炉火法富集：苏联在这方面进行了大量的工作，^[11]主要目的是利用难选的高钛的钒钛铁精矿进行电炉冶炼生产高钛渣，同时也获得含钒生铁，这个方法的缺点是钒的收

率不高，进入生铁的钒仅45~48%。^[12]在加拿大也有电熔炼钒钛铁矿的方法，^[13]渣中TiO₂高达70~80%，由于渣中含FeO很高（~9%），矿石中的钒不容易还原，大部分钒进入渣中，生铁含硫高，含炭低（C1~1.2%），需经电炉特殊精炼才能利用，不适合于作一般炼钢的原料。在我们的情况下，将来每年有可能利用钒钛铁矿来生产数百万吨钢铁和上万吨的钒，完全依靠电炉冶炼在今后十年甚至更长的时间内不是很现实的。因此，我们认为采用高炉冶炼获得含钒生铁，并将钒富集于渣中这个技术方向是值得研究的，成功的可能性较大，当然其它的方法也可以研究。

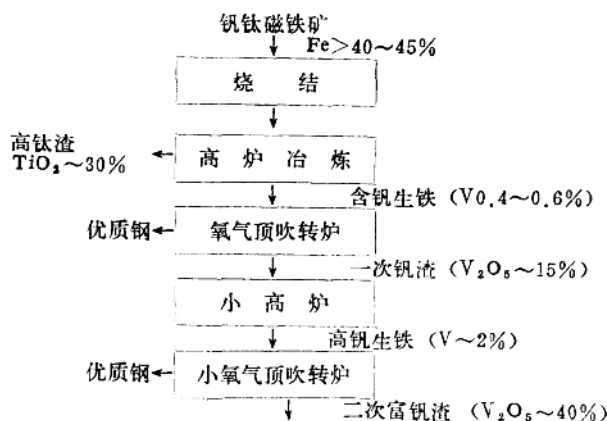
（3）高炉火法富集：对处理低钒低钛的铁矿高炉方法一般被认为是最经济和最合理的。在这方面以苏联积累的经验为最多，将近有快30年的历史了。^[14]他们主要目的是为了生产钒铁。高炉渣中二氧化钛含量限制在16~17%以下，不能用来提取TiO₂。从矿石进入生铁的钒最高达到70~75%。焦比最低降到1000公斤左右，高炉容积最大为600M³。

该厂1945年以前用平炉炼钢并回收钒是很不经济的，收率仅50%，而以后改用转炉吹炼收率比平炉高得多。钒的收率虽然逐年有所增加，但总的说来还是不够高的。从经济和技术上考虑此流程也不适合我们的情况。

3. 我们建议的流程：

化工冶金所从53年以来，总结了国内外的经验，通过理论分析和实验研究，针对攀枝花钒钛磁铁矿难选性的特点提出了以下原则性综合利用流程。

攀枝花钒钛磁铁矿综合利用示意流程图：



这个流程具有以下的特点：

（1）高炉可以冶炼高钛钒钛磁铁矿和TiO₂~30%的高钛渣，中品位以上（Fe>40~45%）的矿石可以不经选矿直接进入炉。而低品位矿选矿后也有可能冶炼，但必需考虑精矿的脉石成分和炉渣组成；

（2）可以最大限度和最经济地回收钒；

（3）可适合于大规模工业生产；

（4）在炼铁方面可以采用高风温、高湿度鼓风等新技术，在炼钢方面可以采用氧气顶

吹转炉新技术,从而给保证高炉顺行,流铁畅流和强化冶炼、提高钒的收率和降低成本创造有利条件。

(5) 由于采用了一次钒渣再返回高炉的办法,^[10]有可能获得浓度很高的富钒渣(V_2O_5 30~40%),这种富钒渣在炼钢时可直接作钒的加入剂应用,或通过电炉直接炼成钒铁。如果需要用湿法处理提取五氧化二钒,在经济上也是合理的。高炉出来的酸性高钒渣可以保存待以后作提取二氧化钒的原料,这种酸性高钒渣有可能发展比较经济的湿法冶金过程,或研究作其它用途。全部流程中最关键的环节为高钒矿的高炉冶炼过程和氧气顶吹转炉过程,下面将重点谈谈这两个问题。

(三) 高钒钒钛铁矿的高炉冶炼

众所周知,高炉冶炼高钒钒钛铁矿的主要困难在于钒渣性质很不稳定,极易变粘稠,严重的时候甚至产生程度不同的“热结”现象,渣和铁放不出来,或者显著减少,同时焦比高。因此,长期以来很多人认为高炉不能利用这种高钒矿作原料。在苏联及其它国家有关文献中以及来到过我国的有关苏联专家也早已作出了同样的结论。我们认为随着近代高炉技术的进步和新技术的采用,高炉冶炼高钒钛铁矿的问题有可能得到解决,我们这样说是很有根据的。为了便于讨论回顾一下历史是有点好处的。

1. 高钒钛铁矿高炉冶炼方法的回顾:

高钒钛铁矿高炉冶炼问题的研究远在100多年前就已经开始了^[17]。但是比较系统的研究工作是在苏联进行的,因为苏联钒钛铁矿的储量也不少^{[18][19]}。美国和日本也作过少量的工作^{[21][22]}。但都是没有取得预期的效果,他们所采用过的冶炼方法或措施归纳起来不外以下几种:

(1) 低温酸性冶炼法,^[7]这是最早采用过的冶炼方法,所用热风温度很低,甚至有的炉子是用冷风操作的,冶炼强度很低。因此燃料消耗很高,从现代技术的观点看是很不经济的,没有可取之处。日本也作过比较系统的低温酸性冶炼实验也未获得预期效果^[22]。

(2) 加白云石作熔剂以降低钒渣溶化性的方法,这个方法是M.A.巴甫洛夫院士提出的^[13],渣中含 MgO 11~13%, TiO_2 高达33~40%。冶炼实践证明,由于高钒渣所带来的操作上一系列困难,如难行、悬料、渣子变粘等没有能够避免。

(3) 用含盐($NaCl$)焦炭或用云霞正长岩(含 K_2O 和 Na_2O 较高的一种岩石)作熔剂的冶炼方法,这个方法是Э.布里茨杰士首先提出的,^[18]渣中 TiO_2 含量20~30%。由于碱金属氧化物的易挥发性和对炉衬的侵蚀作用引起了高炉工作者的反对,这个方法亦未能推广。

(4) A.哈佛逊曾提出在高炉风口喷吹食盐熔炼含钒钛矿石的方法,并且获得了美国的专利权。^[23]但是碱性氧化物对炉衬的侵蚀作用他本人也未做出实验,因此这个方法也是值得怀疑的。

(5) 向渣中周期性地吹入空气或氧化剂(软锰矿等)以消除钒渣的稠化作用,亦即所谓吹热风口方法,这个方法是И.П肖米克首先提出的^[20],日本人也作过类似的工作。国内有关科研单位正在进行这方面的试验,能否推广有待今后实践。

2. 高风温、高蒸汽鼓风和酸性渣*相结合的冶炼方法:

高钛渣的酸性冶炼曾经做过一定的工作。^{[17][22]}但是高风温与高蒸汽相结合用在高钛渣冶炼上根据文献记载过去没有人做过,这个方法实际上就是“三高”原理^[25]在高钛铁矿冶炼上的应用。通过59年11M³高炉及61年28M³高炉冶炼实验,初步证明这个方法是有苗头的,现实意义较大,值得进一步进行扩大中间规模实验。关于这个方法的理论探讨在另外的报告中已有较详细的叙述^[24],主要的是运用了强化高炉过程的两个基本概念,即在高风温条件下使用高蒸汽改变炉缸炉腹区温度梯度的概念和发展炉腹高风区加速直接还原的概念。

^[26]由于篇幅所限,在这里不作过多的重复。但是必须指出以下重要的几点:

(1) 综合利用的观点:平炉炼钢过程不能经济有效的回收钒,除非采用双联法。我们认为氧气顶吹过程应当考虑,因此高炉炼出的含钒生铁应适合于氧气顶吹炼钢和吹钒渣的要求。高炉冶炼的目标是,将矿石中的钒回收达到80~90%,生铁含硅在~0.3%,钛<0.2%,锰~0.3%。生铁含硫高达0.05~0.06%甚至0.08%,含磷0.05~0.07%甚至0.1%是允许的,因为在氧气顶吹转炉内有较高的去硫去磷效率^{[33][27]}。生铁中硅的控制甚为重要,因为硅

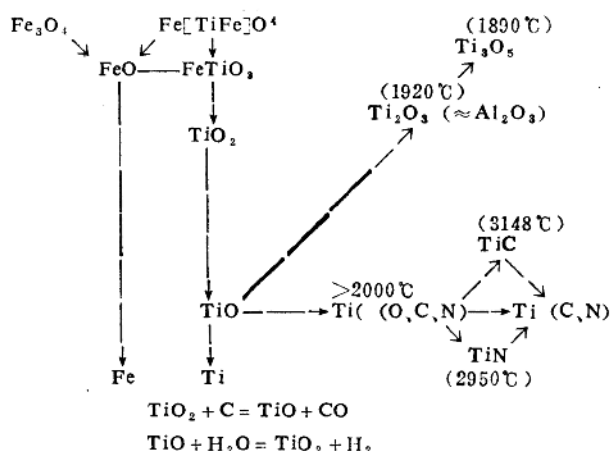
太高会影响吹钒过程中钒的分配系数 $\left[\frac{\%V}{\%V}\right]$ 下降^[27]。我们控制生铁中硅的方法是蒸汽鼓风。

(2) 钛渣粘度:理论分析和实验结果证明,高炉型高钛渣本身的粘度是没有多大问题的^[24],并不如一般所想象的那样严重,含TiO₂20~35%的高钛渣在高炉操作温度下一般说来都是液态,如果渣中Al₂O₃稳定在15%,含TiO₂25~30%,SiO₂25~32%,CaO+MgO28~35%,熔化温度都在1400℃以下,粘度完全可以满足高炉冶炼的要求,一般说来这些炉渣都是酸性的,加上渣中含1~2%(FeO+MnO)及其它少量杂质,粘度和熔化性就更不应该有问题。

(3) 钛渣稠化的原因及防止的方法:理论分析和实践都证明,钛渣的稠化由于高温和“过还原”因而引起某些不溶的分散高温固体相产生的缘故,并不是由于钛渣本身难熔和粘度而引起的,从热力学的分析可以看出,在1340℃的温度下固体的TiO₂可以被炭还原成TiO,少量的TiO象FeO和MnO一样可以溶解于渣中,形成的TiO也可能导致Ti₂O₃的产生{TiO+TiO₂=Ti₂O₃(≈Al₂O₃)},它的存在一定范围内也不致使炉渣性质突变,因为Ti₂O₃和Al₂O₃在结构上有相同的性质。在高炉操作正常的情况下,允许有一定的Ti³⁺存在,一般Ti₂O₃/TiO₂之比不超过0.5对钛渣的粘度熔化性影响不大。^[27]但是在高炉氮和炭的,强还原气氛下,如果温度够高,当TiO已经生成并超过饱和状态时,它很容易与炭和氮相结合而成为氧化物Ti(O,C)和氮化物Ti(O,N),这些化合物的产生比TiO还原到金属钛更为容易,并且进一步可能生成TiC, TiN, Ti(CN)等,因而导致炉渣突然变粘稠,下图表示这些难熔化合物的生成途径。

我们采用高风温高蒸汽相结合的方法来控制火焰温度,改变温度梯度,使火焰有较高的氧化气氛,并适当的调节炉缸温度在1500℃的水平。在这种条件下TiO₂不致过多的还原成TiO,并且在炉腹区域已经生成的TiO,当它经过风咀区时有可能再被氧化,因此对防止钛渣的稠化是有利的。下面是还原和氧化的反应式:

* 当时从高炉冶炼和TiO₂的提取考虑用酸性渣,后来为保证生铁合格适当提高了碱度。



(4) 加速钒的还原：钒钛磁铁矿为难还原易熔化的矿石，直接还原率比较高（一般炉顶煤气中 CO/CO_2 在6~7左右），而且从矿物结构上看钒主要是以尖晶石形状溶解于磁铁矿内（ FeV_2O_4 ），因此钒的还原是和铁联系在一起的，并且较为容易。如果炉腹高温区能得到发展，钒和铁的直接还原可以加速进行。钒在炉腹深处一经还原被溶解于铁内，当它经过风咀氧化区时，由于硅等元素的保护作用以及铁液中钒本身活度的降低，钒就很难再被氧化。

高温与高蒸汽相结合可以发展炉腹高温区，同时有利于冶炼强度的提高，对加速钒的还原是很有利的。当然蒸汽鼓风还有一些众所周知的其它优点，例如水蒸汽分解产生的氢气对炉腹煤气还原势的增加，对直接还原热量的节省等。^[25]这些因素对加速钒钛铁矿的还原过程都是很有利的。

(5) 此方法在技术经济上的优越性：由上面的分析不难看出，利用高温高湿鼓风与酸性渣相结合的冶炼方法试图解决高钒钒钛铁矿的冶炼和回收钒的问题，不仅在理论上是可以解释的，而且在经济上和技术上还具有以下优点：

1) 蒸汽鼓风作为下部调节手段，操作简便，易于控制炉缸热制度，这一点对高钒渣冶炼是特殊重要的。

2) 不必加入食盐、碱金属氧化物、白云石等特殊熔剂，因而简化了配料操作。

3) 过去钒钛铁矿冶炼时一般都不敢使用高温，而限制在600~700℃以下的水平上。因此冶炼强度低，利用系数低，焦比高。由于蒸汽的使用可以不受限制的提高炉温，譬如说提高到1100~1200℃，从而给强化冶炼，降低焦比提供了有利条件。

4) 由于蒸汽给炉缸造成一定的氧化气氛，可以允许有较高的炉温，我们不必停留在过去低温湿作的水平上，1500℃的炉缸温度是允许的。

3. 冶炼实验的初步结果：

我们于59年12月利用了攀枝花钒钛磁铁矿，在石景山钢铁公司、钢铁研究院和冶金研究所等单位合作下，在11M³高炉对这个方案进行了7天的冶炼实验，随后不久于61年11~12月又利用了攀枝花钒钛铁矿，在攀枝花钢铁公司、重庆大学、重庆黑色冶金设计院等单位合作下在25M³高炉进行了1个月的扩大冶炼实验。所用矿石成分大致为： Fe 33~45%， V_2O_5 0.32

~0.42%， TiO_2 15~19%。两次冶炼实验中一部分操作制度控制较好有代表性的数据列于表(2)。通过两次中间规模的短期冶炼实验初步探明了以下一些问题：

(1) 在高温与高湿鼓风结合的条件下，选择适宜的造渣制度，送风制度和炉缸热制度，含 TiO_2 高达30%左右的高钛渣可以顺利的进行冶炼，渣和铁的流动性是令人满意的。高炉中钒进入生铁达到70%左右，初步证明这个方法在技术上是可行的。

(2) 在炉渣组成方面，偏酸(CaO/SiO_2 0.8~1.0)的高钛高炉渣的物理性质较为稳定，粘度和熔化性是满意的。过高的碱度(1.2以上)对保证顺行、加速钒的还原和抑制钛的还原，对降低焦比都是不利的，并且导致炉缸的热堆积。在所用原料条件下，含 TiO_2 高达25~30%钛渣，为了保证渣的稳定并照顾到生铁的去硫和钒的回收，炉渣碱度控制在1.0~1.1左右比较合理。适宜炉渣成分和碱度的选择与渣中TiO含量有很大关系，含钛低的炉渣碱度可以允许稍高。

(3) 在送风制度方面，蒸汽用量应与风温水平相适应，在风温800~900℃条件下，鼓风湿度不能低于30克/立方米，在这种条件下可以保证炉况顺行，不发生“热结”。由于高钛流冶炼的特点蒸汽应该作为下部调节手段，风量不必加以限制，冶炼强度和风温都可以保持在较高的水平上。

(4) 在炉缸热制度方面，1500℃的炉缸温度是可以操作的，在使用蒸汽的条件下不难把生铁含硫量控制在0.3~0.4%，钛控制<0.2%的水平上。生铁中钒和硅的升高，对顺行是不利的。

(5) 无论是酸性或碱性渣如果炉温调节控制不好(如猛减蒸汽、猛提风温等)都有产生“热结”的可能，不过程度不同而已，试图大幅度降低风温同时完全撤除蒸汽来消除“热结”的操作试验没有获得满意的结果。

(6) 实验证明用我们的这种高钛铁矿炼铸铁是很困难的。

4. 存在的问题：

(1) 硫的问题：这两次冶炼生铁含硫还比较高，主要有两方面的原因，第一，原料未经很好准备处理，28M³高炉用的焦炭为土焦，硫和灰分都很高；第二，冶炼时间短，在操作未对硫作重点控制，我们估计在将来的大生产中，如果矿石通过细致的准备，采用优质低硫焦(在当地这个条件是存在的)，加上采用最新的技术成就把焦比降到1000公斤以下，生铁含硫降到0.08%以下是有可能的，这个需要通过进一步的实验来解决。

(2) 高炉容积问题：目前我国高炉工作者对我国今后修建高炉尺寸的大小问题感到很大兴趣，这对基地钒钛铁矿的综合利用具有很大现实意义。有人曾提出这样的问题，小炉子能顺利的进行冶炼大炉子行不行？我们认为，考虑攀西地区具体的地质条件以及高炉冶炼钒钛铁矿过程本身的特点，似应修建中型高炉为宜。从炉缸的工作情况看，中型炉子的炉缸工作情况可能更接近于小高炉。如果采用1513M³以上的大高炉，我们目前还无法预测“死料堆”会给高钛流冶炼带来什么新问题，因为高钛流的大高炉冶炼还没有先例。

(3) 炉底结厚问题：这也是高炉工作者所关心的问题，在我们两次的中间冶炼实验中，没有发现这种现象。我们认为，在将来的大生产中采用高温高湿度及酸性渣的冶炼方法，产生炉底结厚的可能性不大，即便出现，采用一般常用的定期洗炉方法可以解决。

表2

高炉操作日平均指标

项 目	日/月	11M ³ 高炉				28M ³ 高炉				
		20/12	21/12	22/12	24/12	26/12	4/12	5/12	6/12	7/12
冶炼强度(吨·焦/M ³ /日)		2.04	2.09	1.98	1.99	1.307	1.186	1.314	1.214	1.150
利用系数(吨铁/M ³ /日)		1.35	1.39	1.31	1.34	0.760	0.665	0.682	0.645	0.608
每吨生铁消耗量(公斤/吨)										
钒钛铁矿		2482	2462	2439	2460	2225	2150	2140	2270	2460
石灰石		453	463	499	495	609	532	524	520	558
锰矿石		136	135	136	131	—	—	12.5	33.2	20.8
焦炭 ^[1]		1510	1500	1520	1480	1715	1782	1926	1818	1887
平均热风温度℃		730	741	793	787	871	876	876	868	857
风量(M ³ /小时)		2788	2775	2667	2760					
鼓风温度)克/M ³)		~35	~40	35-39	31-36	36	33	34	35	36
炉顶煤气分析(%)										
CO		35.3	35.75	35.75	36.03	36.13	34.41	36.1	36.0	36.33
CO ₂		5.36	5.05	5.5	5.3	5.75	5.37	6.0	5.60	5.70
CO/CO ₂		6.58	7.08	6.5	6.8	6.3	6.4	6.0	6.4	6.4
H ₂		4.03	5.70	5.75	3.23	4.2	3.87	6.9	5.25	4.42
生铁平均成份(%)										
Si		0.25	0.20	0.21	0.28	0.48	0.29	0.36	0.34	0.30
Mn		0.45	0.42	0.61	0.68	—	—	—	0.56	0.35
S		0.44	0.44	0.31	0.22	0.44	0.43	0.44	0.42	0.42
V		0.31	0.24	0.27	0.31	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31
Ti		0.082	0.033	0.082	0.149	0.16	0.16	0.15	0.13	0.14
进入生铁钒(%) ^[2]						71.0	78.0	72.0	68.0	66.5
平均炉渣成份(%)										
CaO		16.71	18.47	19.91	18.26	26.06	25.58	26.78	25.12	24.58
MgO		—	—	7.89	7.96	7.91	8.42	7.12	7.84	8.47
Al ₂ O ₃		—	—	15.37	15.63	14.57	13.65	13.50	14.50	14.04
SiO ₂		22.79	22.92	22.73	22.75	23.84	23.12	23.86	22.95	22.86
TiO ₂		31.33	30.00	28.27	31.29	25.25	28.30	25.70	27.12	29.16
FeO		1.82	1.83	1.38	1.01	0.92	0.80	0.94	0.80	0.86
MnO		—	—	4.3	3.77	0.60	0.73	0.57	2.13	0.98
V ₂ O ₅		—	—	0.18	0.16	0.17	0.17	0.16	0.15	0.18
S		—	—	0.64	0.88	1.10	1.15	1.34	1.30	1.12
炉渣碱度(CaO/SiO ₂)		0.73	0.81	0.85	0.81	1.09	1.10	1.12	1.09	1.07
铁水温度(℃)		1295	1285	1269	1285	1330	1390	1390	1390	1400
炉渣温度(℃)		1451	1434	1395	1437	1490	1510	1530	1520	1540

(四) 回收钒及炼钢问题

1. 采用纯氧顶吹转炉的特殊优越性：从各种因素来分析，认为以采用纯氧顶吹转炉为最合理。此法在某地具体条件下，除了仍具备其一般的优越性以外，^{[28][29]}还有下述几方面的特殊性：

第一，该地区完全没有工业基础，因之除本厂可回收15~20%废钢外，在相当长时期内，别无废钢来源，如果建立平炉，则必须长期依靠铁水—矿石法进行冶炼，因之炼钢成本较高的包袱将长期背上，无法解决。^{[28][29]}

同时从该地区发展前景来看，水电可能充足，将来似应相应地发展一部分电炉炼钢方法。从钢种分工及废钢供应等方面来看，也以发展纯氧顶吹方法为宜。

第二，当采用平炉时，每吨钢需要镁砂及白云石30公斤，普通优质耐火材料25公斤，而纯氧顶吹时每吨钢只需要3.5~10公斤白云石或镁砂。该地区优质镁砂较少，对交通困难地区来讲，这方面的节约，尤其有重要意义。

第三，攀西地区生铁含硫可能较高，这是由于多方面条件和原因所造成的，有些原因是可以克服的，有些则较困难。据初步估计，将来经过采取一系列措施后（如矿石烧结去硫，降低焦比等），可望将硫降至0.05~0.06%左右，个别的达0.08%。这种生铁难于在平炉中使用（平炉去硫率一般只有20%左右），因之当采用平炉时，还必需增加铁水预处理工序，这不但使操作复杂，甚至会影响到后面的脱钒及炼钢过程。但是当采用纯氧顶吹时，则可以顺利吹炼。^{[28][33][34]}

第四，也是最严重的一点是：从最合理利用含钒生铁、最有效回收钒角度出发，纯氧顶吹方法也比平炉有巨大的优越性。下面将专门来讨论。

总之，从一般性及特殊性两方面来看，都以采用纯氧顶吹转炉为宜。并且该地区建厂时间稍晚，预料通过石钢及其他钢厂经验，主要技术及装备亦都可过关。

2. 提钒及炼钢过程回顾：

早年在苏联^{[31][36]}曾用过平炉来处理含钒生铁，但是众所公认的是缺点极多，前途不大。最主要的缺点是：（1）由于用矿石作氧化剂，因而不可避免地带来了大量 SiO_2 杂质，加大流量，降低钒收率；（2）由于渣流动性好，钒由渣中被还原速度也增大，因之难于在碳提高时，将钒去至终点；（3）由于不能避免 (CaO) ，且 (V_2O_5) 浓度极低，所以在进一步水法处理钒渣时，钒提取率大大下降。

用二个底吹转炉双联*的方法，^[43]对于完成吹钒任务尚可，但由于吹钒时要低温，而吹钒后铁水发热量不足，故需加入大量砂铁，才能正常进行炼钢，同时酸性底吹炼钢本身缺点也不少，看来这种方法前途不大。

用底吹转炉及平炉双联方法过去在苏联得到最多的重视，并在生产实践中采用。但是我们认为这种方法今天看来并不理想。关于平炉本身的缺点暂且不提，单由于双联又引起了不少附加困难。例如增加了车间厂房和天车等设备，车间操作复杂化了；为了使转炉能与高炉

* 需要双联的主要原因是：（1）含 (CaO) 钒渣会降低水法提取率；（2）炼钢本身要求造碱性渣；（3）钒渣较干易粘边，用一个专门炉子吹钒，可减少损失。

及极慢的平炉衔接要增建两座混铁炉（一个是原料铁水用，一个是半成品用）；增加了额外燃料消耗等。因之，我们认为今后仍采用这种方法是不正确的。

虽然底吹转炉在吹钒过程中有其肯定的优越性，但是近年来还是有不少人开始在探索采用纯氧顶吹转炉吹钒的可能性，并有比较肯定结果。^{[30][31]}

从过程机理来考虑，加大供氧分压及速度，对进一步降低生铁中余钒，提高钒收率会有显著作用。^[42]当然从另一方面来看，在控制不当时，渣与铁间交互反应未能得到发展时，渣中氧化铁有偏高危险，同时亦有可能出现脱碳速度过高的负结果。但是根据我们小型结果看来，在充分认识和掌握工艺方法后，是可以得到满意的结果的。即当 $[V] \sim 0.5\%$ 时，渣中 (V_2O_5) 有可能达到20%左右。^[43]

3. 对攀西地区原料的具体考虑：总的认为该地钢厂宜采用纯氧顶吹方法，但是其中还有各种可能性，下面拟分别进行一些初步探讨。

第一，直接利用纯氧顶吹方法进行炼钢，吹出来的含钒炉渣全部返回特制小高炉（低钛、高温），炼出含钒2%左右生铁，再从其中二次吹出来高钒渣（含 V_2O_5 达30%以上），在铁相中 $[V] \leq 0.3 \sim 0.35\%$ ，Si, Mn较高时，采用此法的合理性非常显著，根据初步考虑及计算表明其主要优点为：（1）使大量的炼钢生产简化，易于进行；（2）由于避免了双联过程，因而使钢水收率可提高4~5%左右；（3）二次吹钒过程可在大钢厂内附加一个小型15~20吨转炉内进行，比较方便；（4）在相同技术条件下，由于钒吹出率及水法提取率提高，故总的钒收率不但不会降低，甚至可能提高，计算表明总收率*可能由普通双联时的69%，提高至73%左右。

第二，当生铁中含钒高达0.5%以上，含硅 $\leq 0.3 \sim 0.4\%$ 时，有可能在同一炉内利用高温吹钒及炼钢，此时吹出的钒渣中含 V_2O_5 可达20~25%左右，所得高钒渣可以直接送到电炉中，还原出来20~25%的钒铁。另外末期炼钢渣（其中含钒约为0.5~1.5%左右）集中起来，周期性的返回高炉。此法亦可避免双联吹炼时的复杂过程及较高的铁损失。

第三，是顶吹—顶吹（或底吹—顶吹）双联方法。这种方法从今天技术条件看来，实现起来比较容易，生铁中含钒愈高愈有利（最好能达到0.5%以上）。但由于双联会同样使设备操作大大复杂化，铁收率大大降低，因之其虽可行，但并不理想，特别是当 $[V]$ 在0.3~0.35%以下时，尤为不利。

综上所述，前面两种方法可能更为合理，但需要进行一系列研究工作后，方能完全肯定，第三方案主要需要的是设计上的安排。因之，我们认为加紧进行研究工作，从而期望能在正式设计前，为前述合理方法找到可靠的、具体的数据。

4. 钒铁、钒渣进一步处理及应用：拟将目前考虑到的方法归纳为下面数点：

第一，水法处理提出纯 V_2O_5 ，然后在电炉中还原出钒铁，此法研究较多^{[37][38]}，比较成熟。如果需要生产金属钒时，还需再将钒铁进行氯化，分馏，得到纯 $VC l_3$ ，供作还原出金属钒的原料。

第二，将高钒含CaO炉渣直接在电炉内用硅铁或碳素还原出钒铁，此钒铁如拟直接在炼钢中应用时，其磷、碳等杂质应控制在一定限度内；如拟供制金属钒，即可直接将高碳钒铁直接进行氯化，分馏。

* 总收率指从含钒生铁中钒到 V_2O_5 的收率。

第三,在一定条件下,高钒低磷炉渣(含 V_2O_5 30%以上)亦可在电炉中直接应用,其收率可达95%以上。^[40]

第四,当钒渣返回高炉后,可得到低磷含钒生铁时,(如 $[V] \geq 2\%$, $[P] \leq 0.08 \sim 0.1$),可以直接作为增碳钒剂,混配出低钒结构钢。^[32]当然其应用条件受到操作条件方面很大限制。

综上所述,上述几种方法都宜于处理含 V_2O_5 较高的钒渣。但在渣中含磷较高或品位较低时,比较起来看似以采用水法处理为宜;在渣中含磷低,但有一定 (CaO) 时,似以采用电炉直接还原为宜。但具体研究以采用何法为宜,尚需根据不同渣组分,对钒铁及金属钒需要数量及比例等条件进行具体的经济计算后,方能最后肯定。

总之,应开展一系列研究工作,找出供应最廉价含钒原料的方法,以不断扩大钒合金钢品种,炼出大量的供尖端工业使用的钒合金。

(五) 钒的应用—含钒合金钢、延性钒及钒基合金

综观上述,可见我国不仅具有极丰富的钒资源,而且随着钢铁工业的发展,有生产大量金属钒及各种钒合金钢的可能性。这对我国是一个带战略性的问题。金属钒、钒合金、以及含钒合金钢都是具有独特性与优点的材料,金属钒及某些钒合金在核子反应堆工程中目前已有着良好的应用。更广泛的钒基合金目前虽未达到充分而成熟的程度,但可以肯定它是一种很有前途的高温材料,在航空工业及其它高温结构中,将会得到广泛的应用。钒在合金钢中,尤其是工具钢耐热钢中的应用是众所周知的,我们认为结合我国情况也应该大力发展以钒为主要合金元素的低合金高强度结构钢。钒在生产及国防上具有重大的意义。下面我们扼要地对钒及钒合金的应用和发展提出一些不成熟的看法。

1. 钒合金钢

钒在合金钢中的应用过去主要在于工具钢(如高速钢方面)。由于丰富的钒资源我们似应考虑一个完整的含钒合金系统。一般认为:在退火,常化钢中钒对强度性能没有本质的重要性,少量钒的加入,对机械性能的作用主要在于细化晶粒而使钢具有良好的韧性及较高的屈服强度。主要在调质钢中,钒的存在可以防止过热,在足够高的淬火温度条件下,由于钒碳化物溶入奥氏体,因而于回火时,能显出其高回火抗力,且由于极细小的VC析出,因而有二次硬化作用而使钢具有高屈服强度与高抗强度,并且前者对后者之比值亦较大。由于

表3

钢成分, %				热处理	屈服强度	抗强度	屈服强度 抗张强度	伸长率 l = 5d	面 积	冲击 强度 kg-m/cm ²
C	Si	Mn	V		kg/mm ²	kg/mm ²	%	%		
0.36	0.32	0.48	0.37	350℃油淬 600℃回火 1小时	91	101.4	89.9	18.4	57	7.9

• 梅氏试样10×10×35mm, 断口面积10×8mm。

这个基本特征,故含钒钢具有较好的热强性和热稳性,并且在钒和铬、钼、钨等配合后在耐热钢中得到广泛的应用。

(1) 低钒合金钢:

低钒合金钢方面下表3所列数据^[44]可作为一个典型例子:

在这个例子中,由于钒相对碳含量不够高,且在600℃时,似已超过二次硬化最大值,但总的看来,在600℃回火后仍有约90Kg/mm²的屈服强度和100Kg/mm²的抗张强度,这在低合金钢中是非凡高的。

另外在低合金高强度钢方面可以再举一个典型例子。含铬约1%的铬钒钢是性能优良的结构钢。由于钒的强烈回火抗力和二次硬化作用就使铬钒钢具有高强度与高韧性相配合的良好机械性能。下表4列出铬钢与铬钒钢性能比较。

表4

铬钢与铬钒钢性能比较^[44]

	淬火温度	回火温度	屈服强度 kg/mm ²	抗张强度 kg/mm ²	伸长率 l = 5d %	面积收缩 %	冲击强度 kg-m/cm ²
铬钢 0.29%C, 0.14%Si 0.15%Mn, 1%Cr	850℃油淬	600℃	44	70	25.2	66	23.8
	950℃油淬	600℃	46	70	18.3	64	18.7
铬钒钢 0.26%C, 10%Si, 0.13%Mn, 0.96%Cr 0.27%V	850℃油淬	600℃	40	63.7	24.8	69	15.8
	950℃油淬	600℃	78	100.8	16.5	59	8.0

此外还需要提出:钒在低、中高碳结构钢中能提高疲劳极限对抗张强度之比,例如含钒碳钢在常化回火后具有50%的疲劳比。^[45]

(2) 含钒合金钢:

其它含钒合金钢主要是与铬、钼、钨等配合用于耐热钢中,其典型例子为N10钢(即3Cr-Mo-W-V钢)。N10钢具有满意的抗氢性能和良好的蠕变抗力,它可以代替18-8Ni-Cr不锈钢。

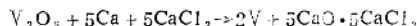
从上面简单介绍看来,含钒合金钢具有远大的发展前途。在我们的研究中,将主要着力于发展含钒合金钢系统。目前我们正在进行关于含钒合金钢回火时二次硬化机制的研究以及含钒钢中奥氏体晶粒异常长大机制的研究,以便更好地了解与控制钒钢的性能。含钒钢回火时碳化物析出,现在公认为是含钒钢二次硬化的基本原因,这是1935年首先为Houdremont等人所肯定。此后经W. Craft^[46], Kehsin Kuo^[48], E. Smith和J. Nutting^[49]等人研究,但对于硬化机制的看法尚无定见,这个问题的阐明对于解释含钒钢的回火抗力,二次硬化,蠕变抗力具有很重要的意义,因此值得深入研究。

2. 延性钒的应用与制备

延性钒是热中子反应堆特别是中子“增量”型反应堆宝贵的结构材料。首先是由于其热中子吸收截面以及快中子非弹性散射截面都小,前者约为4.98barns/atom^[60]。在反应堆结构材料中,其导热率是大的,在500℃时为0.638cal/cm²/℃/cm^[61]。它对还原性酸,金属钠,熔融锡铝合金均有良好的抗蚀能力^[62],成型性及焊接亦好。依纯度不同其熔点为1900℃±25℃左右^[63],特别是其强度,在400℃时仍能保持其室温强度,约为63Kg/mm²左右,而且还可结合合金化进一步提高。钒具有如此重大的应用。因此必然应该引起冶金工作者的强烈兴趣,下面我们对延性钒的制备作一简单介绍。

金属钒的延性取决于其纯度,只要万分之几的杂质物,特别是氧、氮、氢和碳就使钒变脆。

延性钒的延量始于1927年,Mardean和Rich^[64]在900~950℃下用钙还原法得到了纯度为99.3~99.8%的延性钒,其反应为:



其后虽然Van Arkel^[65]用碘化钒的热分解方法获得了纯度较高,99.5%的延性钒,但他们的办法都不能大量制备。

大量制备延性钒的技术由McKechine和Seybold^[66]于1950年首先提出。他们的方法是V₂O₅用Ca和I₂还原,此处主要是在425℃时和钙形成CaI₂并放出大量的热,大约为100 Kcal/Mole,以此来点燃主反应。生产出钒的纯度为99.6%,在用真空电弧,自耗电极等方法再炼并注成锭后,其纯度可达99.6+%,日产可达数百磅。

1956年英国的Magnesium Elektron Ltd发展了一种镁还原法^[67],主要是在氢气气氛中于845℃下用镁还原。此法与目前的Kroll法把TiCl₄还原为海绵钛相似。每次操作可产40~45磅,纯度可达99.7%。此法中VCl₃经钒铁氯化成VCl₄再转换成VCl₃。

延性钒的制备无疑是需要大大发展的,以便进一步降低其成本,使它能获得广泛的应用。

3. 钒合金

钒基合金是一个具有远景意义的高温材料。首先注意到钒的比重与熔点间的配合是高温熔点金属中最合适的一个。钒是周期表第V族中最轻的元素,比重为5.7g/cm³。介于Ti(4.5g/cm³与钢7.8/cm³)之间,因此钒基高温合金无疑会对航空工业以及其它需要熔点高、重量轻的应用方面具有重大意义。

钒基合金中首先引起重视的应是钒钛合金系,例如含5~20%Ti的钒钛合金其100小时断裂应力值在650℃时为35kg/mm²,这优于任何钛基合金。这类合金具有良好的成型性与焊接性能,并还可加入Cr, Al, Zr等等成为三元合金。除此以外还有良好的抗蚀性,它无疑可以替代不锈钢并且在航空结构、高速飞机及核反应堆工程中有广阔的应用前途^[68]。

还可提出钒碳合金,碳极少溶于钒,因而供以高熔点高硬度的碳化钒存在于钒的基体上,这种合金在高温耐磨的用途中是非常有用的。

钒合金的发展还处于开始阶段,但其发展远景是极其诱人的。

(六) 结 语

1. 通过理论分析及中间冶炼实验证明,采用高风温高湿度鼓风和酸性渣相结合的冶炼

方法，高钛钒钛铁矿的高炉冶炼问题已初步获得了解决，为我国丰富的钒钛铁矿的综合利用提供了一条可行途径。

2. 顶吹氧气炼钢方法为一崭新的炼钢技术，应用在吹炼钒渣的技术上具有特殊优越性，需要进一步实验推广。

3. 从综合利用的观点出发，在生产大量钢铁的同时大量钒的获得对我国合金钢系统的发展以及尖端技术方面的应用都具有重要的意义。因此，当前在开展钒的广泛应用研究方面应予以极大注意。

攀枝花钒钛铁矿的合理利用与 钢铁基地建设流程方案的探讨

叶渚澍*

一九六五年九月

大家知道，我国目前铁矿资源是比较紧张的，而复杂铁矿占的比重很大。因此提前开发利用攀枝花矿的方针是完全正确和适时的。这对加速我国内地冶金工业的发展，巩固国防和支援农业都具有很大的现实意义。但是攀枝花矿的矿物结构独特，化学组成复杂，其综合利用和冶炼技术是一个很复杂的科学技术问题。国外没有现成经验，需要依靠我们自己自力更生地去解决。我们根据所内多年来对攀枝花矿所做的试验研究工作，曾于去年八月和十月两次向有关领导指出了适合攀枝花矿具体条件的合理工艺流程和配套的采用新技术的建议。与此同时，在所内开展了系统的试验工作。通过一年多来的工作和所取得的试验结果，进一步证明了建议中提出的方案是可行的和合理的。现对一些问题探讨如下：

一、关于综合利用

攀枝花矿是一种结晶颗粒很细的钒钛磁铁矿，矿物结构很特殊，和我国承德大庙钒钛铁矿有很大差别，在国外也是很少见的。矿石中主要金属元素为铁、钒和钛，此外，还含有微量的钴等稀散金属。矿石按含铁品位不同分为四级：高品位矿平均含铁约46—47%，中品位

*本文系1965年6月北京“攀枝花综合利用实验工作经验交流会”报告。
参加本文执笔的还有袁孝悛、许志宏、马振荣、柯家骥。