



钒钛磁铁矿金属化球团熔化速度研究

邢相栋 张建良 徐程亮 王振阳 刘兴乐

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用逐步逼近、快速冷却的试验方法,以熔化时间来反映熔化速率的大小,分别考察铁浴温度、碱度、球铁比以及金属化率对钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率的影响。研究表明:在一定试验条件下,钒钛磁铁矿金属化球团的熔化速率随铁浴温度、金属化率及球铁比的升高而逐渐增大,且金属化率与熔化时间呈线性关系。碱度趋于1.1时,熔化时间最短,即熔化速率较快,当碱度过低或过高时,熔化时间增加。

关键词: 钒钛磁铁矿; 金属化球团; 熔化速率; 预还原

中图分类号: TF046.6 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0033-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.008

Study on Melting Rate of Metalized Pellets of Vanadium-bearing Titaniferous Magnetite

Xing Xiangdong, Zhang Jianliang, Xu Chenliang, Wang Zhenyang, Liu Xingle

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of influencing factors including melting temperature, alkalinity, slag to iron ratio and metalizing rate on the melting rate of metalized pellet of vanadium-bearing titaniferous magnetite was studied. The results indicate that the melting rate increases with the increase of melting temperature, metalizing rate and slag to iron ratio, and there is a kind of linear relationship between metalizing rate and melting time under certain conditions. When the alkalinity approaches 1.1, the melting time is the shortest, which means the melting rate is comparatively fast. However, when the alkalinity is either too high or low, the melting time increases.

Key words: vanadium-bearing titaniferous magnetite, metalized pellet, melting rate, pre-reducing

0 引言

钒钛磁铁矿是一种铁、钒、钛等有价金属元素共生的复合矿,在我国具有丰富的储量,其中以四川攀枝花—西昌(攀西)地区居多。因其含有大量的铁、钒、钛资源而具有极高的综合利用价值,长期以来,一直是冶金及矿物加工等专业的工作人员研究的焦点^[1-2]。目前,钒钛磁铁矿的主要利用途径为“高炉

—转炉”流程,即通过高炉冶炼实现钛与铁、钒分离,并通过铁水提钒的方式达到铁、钒的分离回收。由于高炉冶炼的特殊性,钛的化合物在高炉渣中具有较低的含量,从而导致该流程只能回收铁和钒,钛以TiO₂形式进入高炉渣而没有回收利用,从而造成了钛资源的浪费。鉴于“高炉—转炉”流程存在的先天弊端,非高炉炼铁流程在钒钛磁铁矿的利用方面逐渐获得了认可,特别是四川地区“转底炉—

收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(973计划)—钢铁生产过程高效节能基础研究(2012CB720400)。

作者简介: 邢相栋(1983—),男,山东日照人,在读博士生,主要从事钒钛磁铁矿资源综合利用研究。

电炉熔分工艺”装置的投入,为钒钛磁铁矿资源实现综合利用开辟了新的途径^[3]。

钒钛磁铁矿中含有钛磁铁矿、钛铁矿、含硫磁黄铁矿以及脉石等矿物,钒以类质同象赋存于钛磁铁矿中,矿物结构比普通矿石更复杂^[2]。目前的研究工作主要针对钒钛磁铁矿预还原进行^[1,4-5],但在电炉熔分方面,特别是钒钛磁铁矿的熔化工艺方面研究较少。作为新一代冶炼技术的转底炉煤基直接还原—电炉熔分处理钒钛磁铁矿新工艺,在具有明显优势的同时,也存在一些缺点和不足,其主要问题来自电炉熔分工艺。而预还原球团矿的熔化对于终还原反应速率、熔渣组成及性质、耐火材料的侵蚀等都有很大

影响。为此,笔者以此为切入点,深入了解原料特性及其它工艺条件对电炉熔分工艺的影响,这对提升预还原钒钛磁铁矿电炉熔分工艺具有重要的意义。同时,也对于整个工艺流程的改善具有现实价值。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

钒钛磁铁矿预还原含碳球团熔化试验,首先应获得一定金属化率的预还原球团。在本次试验中,选取的原料为攀钢集团提供的钒钛磁铁矿精矿粉和煤粉,实验室选用的黏结剂为有机黏结剂。矿粉和煤粉的化学成分如表 1 和表 2 所示。

表 1 钒钛磁铁矿化学成分分析
Table 1 Chemical compositions of vanadium-bearing titaniferous magnetite %

TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	TiO ₂	V ₂ O ₅
54.54	32.16	3.8	0.398	3.54	3.7	0.292	10.77	0.666

表 2 煤粉的工业分析
Table 2 Proximate analyses of pulverized coal %

固定碳	挥发分	灰分	S	煤灰成分				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
71.03	17.84	13.54	0.52	38.11	19.51	14.43	4.94	9.84

从表 1 及表 2 可以看出,试验所用的钒钛磁铁矿品位较低,只有 54.54%,而钒及钛的氧化物含量较高,具有较高的综合利用价值。试验所用还原剂煤粉固定碳较高,属于无烟煤, S 含量适中。

X 射线衍射分析的结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,钒钛磁铁矿中主要存在磁铁矿(Fe₃O₄)、钛铁矿(FeTiO₃)、钛铁晶石(Fe₂TiO₄)以及镁铝尖晶石等物相。

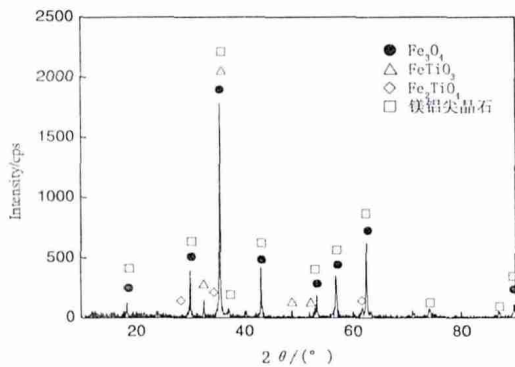


图 1 钒钛磁铁矿的物相分析
Fig. 1 XRD patterns of vanadium-bearing titaniferous magnetite

通过对原料成分的分析表明,试验所用钒钛磁铁矿精矿粉和煤粉,适于制备高品位的钒钛磁铁矿金属化球团。

1.2 试验方法

本试验主要分为钒钛磁铁矿金属化球团制备及熔化工艺研究两部分,试验装置如图 2 所示。

1) 钒钛磁铁矿金属化球团制备

试验所用的原料系钒钛磁铁矿精矿粉、煤粉和一定的黏结剂,原料通过控制一定碱度造球后,分别在不同的试验条件下进行还原。反应结束后,将试样取出,冷却,制样后分析球团的金属化率,从而制备出一定金属化率的球团,为后续的熔化工艺提供原料。

2) 钒钛磁铁矿金属化球团的熔化工艺

试验熔化终点确定的具体做法为^[6]:将盛有铁浴的石墨坩埚放入高温炉内,待温度升至预定温度并恒温 10 min 时,将钒钛磁铁矿金属化球团迅速加入坩埚内,并记录时间(设为 t₁ 时刻),同时盖上炉盖,从炉盖的观察孔观察金属化球团在铁浴中的熔化情况。待泡沫渣覆盖球团表面时,记录时间,之后

每隔 30 s 时,将坩埚从炉内取出并放入水中淬冷,解剖坩埚,观察其内是否有未熔的金属化球团。如有,则在相同条件下重复一次试验,将取出坩埚的时间延长 30 s。如此,直至熔渣中没有未熔的球团,相应的时刻即为熔化终点(t_2 时刻)。 t_2 时刻与 t_1 时刻之差为熔化时间,测定熔化时间的最大绝对误差为 30 s。

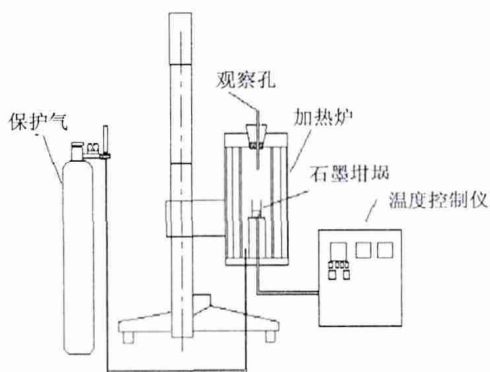


图 2 试验装置剖面

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

2 试验结果与讨论

2.1 预还原金属化球团的制备

2.1.1 不同温度下球团的金属化率

保持还原时间 20 min, $w_C/w_O = 1.1$, 还原温度分别为 1 150、1 200、1 250、1 300、1 350 °C, 制备的预还原球团的金属化率如图 3 所示。

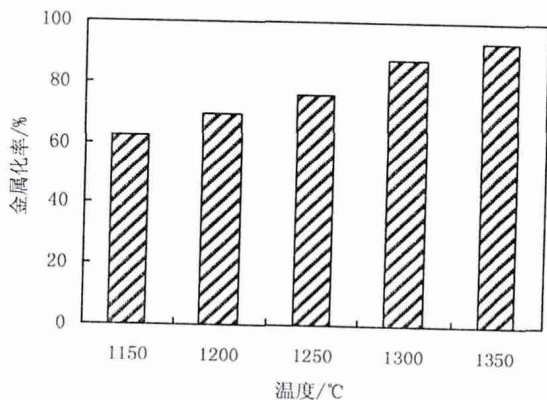


图 3 不同温度下球团的金属化率

Fig. 3 Metallizing rate of pellets at different temperature

由图 3 可以看出,温度对钒钛磁铁矿球团金属化率有着较大影响。在一定试验条件下,随着还原

温度的升高,钒钛磁铁矿球团的金属化率有着明显的增大趋势。从图 3 可知,1 150 °C 时,钒钛磁铁矿球团的金属化率仅有 62.1%;而在 1 350 °C 时,其金属化率达 93.4%。

该试验结果表明,在上述试验条件下,可以制备出金属化率分布于不同区间的钒钛磁铁矿金属化球团,从而为研究不同金属化率球团的熔化速率提供原料。

2.1.2 不同碱度钒钛磁铁矿金属化球团

用钒钛磁铁矿原矿粉、工业煤粉、黏结剂重新进行配料,由加入 CaO 量的多少来控制碱度,从而制得碱度为 0.2、0.5、0.8、1.1、1.4 的钒钛磁铁矿含碳球团。以还原时间 20 min, $w_C/w_O = 1.2$, 还原温度为 1 300 °C 为工艺条件,进行还原试验,钒钛磁铁矿球团的金属化率如图 4 所示。

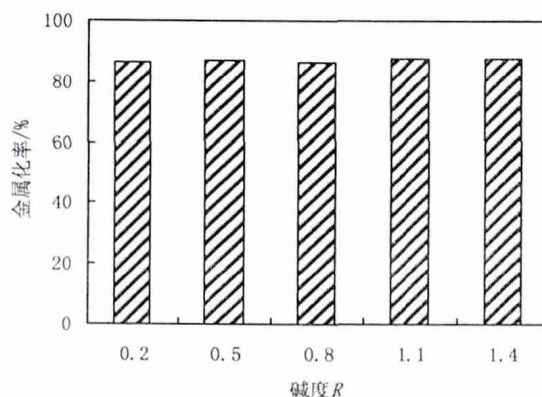


图 4 不同碱度下球团的金属化率

Fig. 4 Metallizing rate of pellets at different basicity

由图 4 可以看出,在相应的试验条件下,控制碱度为 0.2、0.5、0.8、1.1、1.4 时,球团的金属化率分别为 86.1%、86.9%、86.5%、87.5%、87.7%。在其他条件不变的情况下,改变球团的碱度,钒钛磁铁矿球团的金属化率变化较小,其大小基本上分布在同一区间(在该条件下获得的同一区间的金属化率球团可以为研究不同因素对金属化球团熔化速率的影响提供原料)。这主要是因为,在试验过程中,尽管研究表明添加 CaO 的球团在预还原时,能够有利于铁酸钙的生成,使球团变得疏松多孔,从而促进 CO 等还原气体的扩散,促进球团的预还原过程^[7-8],但在本试验中,CaO 添加量相对较少,对球团预还原的影响不明显,因此得到的球团金属化率分布于同一区间。

2.2 熔化工艺影响因素研究

2.2.1 温度对熔化速率的影响

保持球铁比 1:3, 碱度 $R = 1.1$, 取金属化率为 87.5% 的钒钛磁铁矿金属化球团, 分别在 1 350、1 400、1 450、1 500、1 550 °C 的铁浴温度条件下研究铁浴温度对熔化速率的影响。试验结果如图 5 所示。

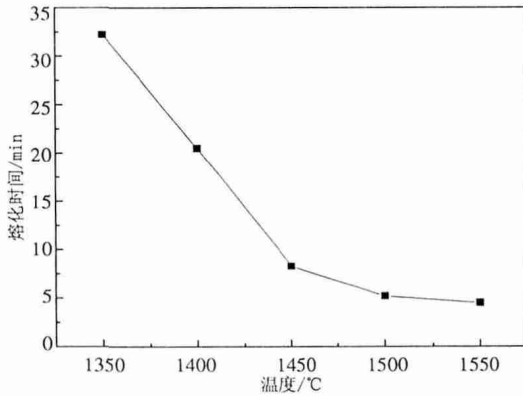


图 5 温度对熔化速率的影响

Fig. 5 The effects of temperature on the melting rate

由图 5 可以看出, 熔化速率与铁浴温度之间的总趋势是随着铁浴温度升高, 熔化时间缩短, 即熔化速度加快。当铁浴温度低于 1 450 °C 时, 随温度的升高, 熔化速率显著增加; 而当铁浴温度高于 1 450 °C 时, 随温度的升高, 熔化速率增加的幅度减慢。这说明在高温区间内, 温度越高, 通过升温提高熔化速率效果越差。这主要是因为: 一方面铁浴温度升高增大了铁浴与金属化球团之间的温度差, 加速热传递, 从而有利于熔化过程的进行; 另一方面, 温度的升高降低了铁水和熔渣的黏度, 从而有利于金属化球团中铁氧化物及铁水中碳的扩散, 促进金属化球团内部残余铁氧化物的进一步反应, 反应产物 CO 生成速度加快, 搅拌能力增强。

2.2.2 金属化率对熔化速率的影响

保持铁浴温度 1 450 °C, 球铁比 1:3, 碱度 $R = 1.1$, 分别取金属化率为 62.1%、69.8%、75.7%、87.5%、93.4% 的钒钛磁铁矿球团进行熔化试验, 研究金属化率对球团熔化速率的影响。试验结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 随着钒钛磁铁矿球团金属化率的增加, 熔化速率加快, 熔化时间随金属化率的增大基本呈线性关系。出现这种变化的原因是, 金属

铁在高温下易于渗碳, 且其渗碳之后熔点降低, 易于实现熔化。随着金属化率的增加, 钒钛磁铁矿金属化球团中铁氧化物的含量降低, 即钒钛磁铁矿球团的氧含量降低, 而金属铁及全铁含量增加, 从而有利于加速熔化过程, 提高金属化球团的熔化速率。

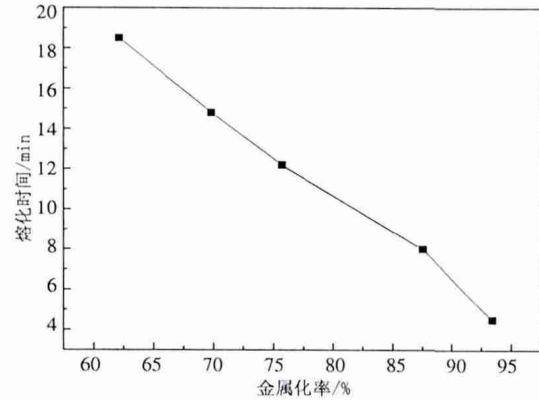


图 6 金属化率与熔化时间关系

Fig. 6 The effects of metallizing rate on the melting rate

2.2.3 碱度对熔化速率的影响

保持铁浴温度 1 450 °C, 球铁比 1:3, 取金属化率为 86.1%、86.9%、86.5%、87.5% 及 87.7% 的钒钛磁铁矿金属化球团, 分别在对应的碱度为 0.2、0.5、0.8、1.1 及 1.4 的条件下进行熔化试验。试验结果如图 7 所示。

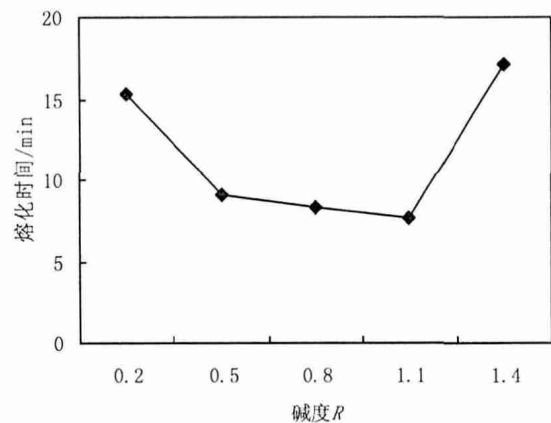
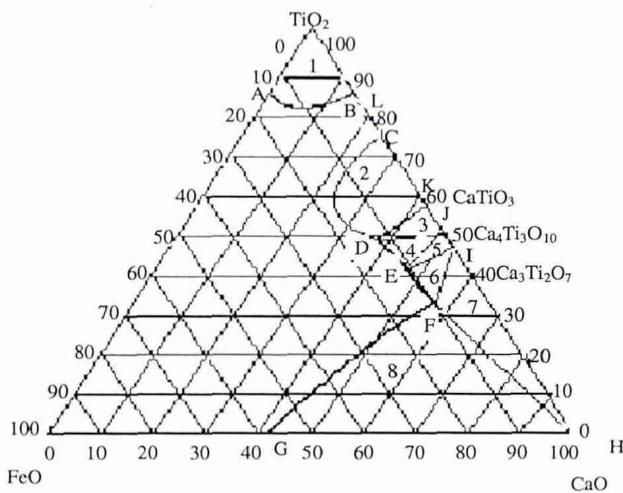


图 7 碱度与熔化时间的关系

Fig. 7 Relationship between basicity R and melting time

由图 7 可以看出, 当碱度偏小或偏大时, 熔化速率较慢, 在碱度 $R = 0.2$ 时, 熔化时间为 15.37 min; 而当碱度趋于 1.1 时, 熔化时间仅为 7.6 min, 进一步增加碱度, 熔化时间急剧增大。形成上述现象的主要原因是:

1) 在预还原的钒钛磁铁矿渣中, 主要含有以下化合物^[9]: FeAl_2O_4 (铁铝尖晶石), $(\text{FeMg})\text{Ti}_2\text{O}_5$ (固溶铁和镁的黑钛石), Mg_2TiO_4 (钛镁矿), MgTi_2O_5 (固溶镁的黑钛石), Fe_2TiO_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_5$, Ti_2O_3 。同时, 渣相中还存在最具代表性的两个固溶体: 二钛酸盐与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, Ti_3O_5 等形成的所谓黑钛石固溶体; 偏钛酸盐与 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 等形成所谓的塔基石固溶体。当碱度为 1.0 左右时, 会形成低熔点化合物, 如图 8 所示。



1— TiO_2 + 液相; 2— CaTiO_3 + 液相; 3— CaTiO_3 + $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + 液相; 4— $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + 液相; 5— $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + 液相; 6— $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{FeTiO}_3$ (少量) + 液相; 7— $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + $\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (少量); 8— $\text{CaO} + \text{FeO}$ (少量) + 液相
 1— TiO_2 + Slag - liquid; 2— CaTiO_3 + Slag - liquid;
 3— CaTiO_3 + $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + Slag - liquid; 4— $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + Slag - liquid;
 5— $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + Slag - liquid; 6— $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + Slag - liquid;
 7— $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + CaO + Slag - liquid; 8— CaO + Slag - liquid

图 8 FeO-CaO-TiO_2 1873 K 等温截面^[10]

Fig. 8 Isothermal section of FeO-CaO-TiO_2 at 1873 K

碱度为 1.1 时, 渣相组分在图 8 中所示的 6、7 区域, 主要是 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{FeTiO}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ 它们都具有较低熔点, 有利于熔化。在一定范围内, 随碱度增加, 球团中出现了高熔点化合物, 如 CaTiO_3 等, 且碱度越高, 生成量越大, 从而导致球团的铁浴温度升高, 熔化速率降低。而碱度小于 1.1 时, 钒钛磁铁矿金属化球团结构致密, 影响球团熔化过程的传质传热, 从而导致金属化球团熔化速率的降低。

2) 熔渣黏度对熔化速率有影响。高炉冶炼实践表明^[11], 熔渣碱度为 1.1 时, 其黏度达到最小。故当金属化球团碱度为 1.1 左右时, 熔化后形成的熔渣黏度低, 有利于铁氧化物向渣铁界面及渣与石

墨界面扩散, 从而使钒钛磁铁矿金属化球团的熔化速度加快。

2.2.4 球铁比对熔化速率的影响

保持铁浴温度 1450 °C, 取金属化率为 87.5% 的钒钛磁铁矿金属化球团, 控制碱度 $R = 1.1$, 分别取球铁比为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6 进行试验。试验结果如图 9 所示。

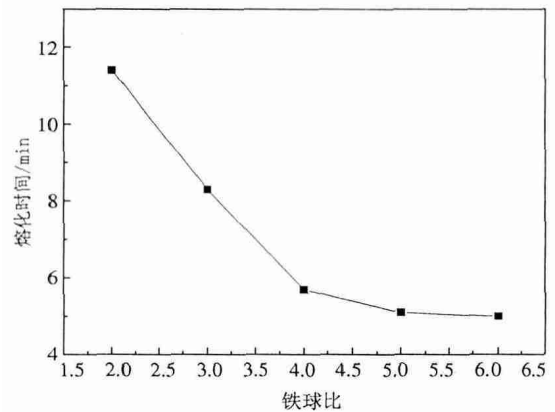


图 9 球铁比与熔化时间的关系

Fig. 9 Relationship between slag to iron ratio and melting time

由图 9 可以看出, 当球铁比为 1:2 时, 熔化时间为 11.4 min; 而当球铁比分别为 1:5 和 1:6 时, 熔化时间分别降为 5.1 min 和 5.0 min。这表明, 在一定范围内, 熔化速率随球铁比的增加而增大; 而当球铁比超过某一值后 (本试验为 1:4), 随球铁比的增加对熔化速率的影响程度减弱。形成上述现象的主要原因是:

1) 在一定范围内球铁比增大时, 由于钒钛磁铁矿金属化球团的量一定, 随着铁浴量的增大, 坩埚内铁浴所含物理热增加, 有利于热量从铁浴向金属化球团的传递和金属化球团熔化, 从而提高了球团的熔化速率。

2) 当球铁比超过一定范围后, 限制球团熔化速率提高的主要因素已不是铁浴中物理热的大小, 此时铁浴中的过剩物理热为球团进一步熔化的贡献逐渐减少, 球团熔化速率趋于稳定。

3 结论

通过对铁浴温度、金属化球团碱度、金属化率以及球铁比对钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率的影响, 得出如下结论:

1) 随铁浴温度升高, 金属化球团熔化时间缩

短, 熔化速率加快, 超过 1 450 °C 后, 随铁浴温度的进一步升高, 熔化速率增加的幅度降低。

2) 钒钛磁铁矿球团金属化率的增加, 能够缩短球团的熔化时间, 从而加快钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率。熔化速率随金属化率的增大呈很好的线性关系。

3) 当碱度偏小或偏大时, 熔化速率均较慢; 当碱度趋于 1.1 时, 具有较快的熔化速率; 碱度为 0.2 (自然碱度) 时的金属化球团熔化速度较低。

4) 在一定范围内, 熔化速率随球铁比的增加而增大; 而当球铁比超过 1:4 后, 熔化速率随球铁比的增加, 变化幅度减弱。

参考文献

- [1] Wu Qiuting. Engineering study on RHF direct reduction of vanadium-bearing titanomagnetite [J]. *Iron and Steel*, 2010, 45(11): 121-123.
(吴秋廷. 钒钛磁铁矿转底炉直接还原工程化技术研究[J]. *钢铁* 2010 45(11): 121-123.)
- [2] Liu Songli, Bai Chenguang. Technology research and development trend of direct reduction [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2011(3): 1-5.
(刘松利, 白晨光. 直接还原技术的进展与展望[J]. *钢铁研究学报* 2011(3): 1-5.)
- [3] Qin Tingxu. Direct reduction of rotary hearth furnace—the comparison of ironmaking processes of electric furnace and blast furnace [J]. *Jiangsu Metallurgy*, 2004(4): 9-11.
(秦廷许. 转底炉直接还原—电炉炼铁流程与高炉炼铁流程的对比[J]. *江苏冶金* 2004(4): 9-11.)
- [4] Zhou L H, Zeng F H. Reduction mechanisms of vanadium titano-magnetite-non-coking coal mixed pellet [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2011, 38(1): 59-64.
- [5] Endo YIS. Carburized carbon content of reduced iron and direct carburization in carbon composite iron ore pellets heated at elevated temperature [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(12): 1991-1998.
- [6] Dong Lingyan, Yang Xuchao, Liu Qingcai *et al.* Study on melting rate of pre-reduced pellet in smelting reduction reactor [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1999 22(2): 54-59.
(董凌燕, 杨旭朝, 刘清才 等. 熔融还原预还原球团矿熔化速度的研究[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 1999 22(2): 54-59.)
- [7] Zhou Lanhua. Effects of CaO as an additive on the reduction of the vanadic-titanomagnetite-coal mixed pellets [J]. *Journal of Materials Science and Engineering* 2010 28(3): 345-365.
(周兰花. 添加 CaO 对钒钛磁铁矿煤球团还原的影响[J]. *材料科学与工程学报* 2010 28(3): 345-365.)
- [8] Guo Xingmin, Zhang Shengbi, Fu Nianxin, *et al.* Effects of catalyst and additive containing Li, Na, or Ca on reduction of iron oxide/carbon composite pellets [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2001 8(3): 185-188.
- [9] Lei Ting, Mi Jiarong, Zhou Lin, *et al.* Study on phase compositions and removal impurities mechanism of electro-titanium slag [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007 31: 93-97.
(雷霆, 米家蓉, 周林 等. 电炉钛渣相组成和除杂机制研究[J]. *稀有金属* 2007 31: 93-97.)
- [10] Wang Chuanjun. Calculation and plotting on isothermal section for FeO-CaO-TiO₂ slag system [D]. *Chongqing University*, 2011: 41-45.
(汪传均. FeO-CaO-TiO₂ 渣系等温截面的计算与绘制[D]. *重庆大学* 2011: 41-45.)
- [11] Wang Xiqing. Vanadium titanium magnetite in the blast furnace smelting [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 154-158.
(王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 154-158.)

编辑 余文华

敬告读者

《钢铁钒钛》期刊微信服务号和订阅号即将开通使用, 敬请关注。

(本刊讯)