关于电热法生产高钛渣提高 TiO_2 品位的若干问题的探讨

朱树民　游梅兰

（厦门冶炼厂）

本文提出在电热法生产高钛渣过程中，低价钛的生成是不可避免的。但为了提高TiO_2品位，必须严格控制低价钛的生成量与TiO_2之比<0.20。主要工艺措施有：（1）使用团料入炉冶炼；（2）严格控制还原剂之过碳量；（3）实施两段熔炼法（预还原法或预氧化法）；（4）采用吹氧放渣的辅助工艺措施。

一、前　言

用电弧炉冶炼钛铁矿生成高钛渣使TiO_2富集的过程，是一个复杂的物理化学过程。渣中TiO_2的富集程度取决于矿中铁氧化物的还原程度。欲使铁氧化物最充分的还原，而TiO_2不被或只极少量被还原成低价钛，必须使炉中的物理化学变化过程完全按下列反应方程式稳定进行：

$$FeO\cdot TiO_2 + C \longrightarrow Fe + TiO_2 + CO\uparrow$$

但是，上述化学反应的稳定进行是有其特定的冶炼条件的。根据有关资料介绍和生产实践证明：只有在炉温<1200℃、渣中TiO_2<80%时，炉中的钛铁矿才完全按上列方程式转化成Fe和TiO_2。

在此冶炼条件下，虽然其化学反应是理想的，但它却未能满足Fe和TiO_2分离的工艺要求。为了实现钛铁液化分离，必须使炉温继续升高到渣料共熔点(1640℃)以上。

可是，就在炉温不断从1200℃向共熔点递升的过程中，炉中的化学反应也随之发生变化。此时，由于炉温升高和TiO_2含量增大，导致了FeO的活度下降，还原过程开始转入富钛料中进行，因而相当量的TiO_2被过还原成低价钛，甚至生成TiC、TiN等。其反应方程式如下：

$$2/3FeO\cdot TiO_2 + C = 2/3Fe + 1/3Ti_2O_3 + CO\uparrow$$

$$FeO\cdot TiO_2 + 2C = Fe + TiO + 2CO\uparrow$$

$$FeO\cdot TiO_2 + 4C = Fe + TiC + 3CO\uparrow$$

$$FeO\cdot TiO_2 + 3C + N = Fe + TiN + 3CO\uparrow$$

由此可知，在高钛渣的冶炼过程中，低价钛的生成是一种必然现象。但是，我们必须设法将低价钛的生成量严格控制在一定数值范围内（即渣中低价钛与高价钛之比≯0.20），使高钛渣的含钛量增高，熔点降低，粘度变小，流动性好，从而提高高钛渣的产量，并减少TiO_2大量过还原所需吸收的热量和还原剂的消耗量。否

则，由于低价钛的大量生成，促使FeO的活度迅速下降，炉渣粘度骤增，最终导致渣中TiO_2含量偏低，甚至严重影响冶炼过程的正常进行。

因此，如何获得渣中低价钛与高价钛之比<0.20的理想还原条件，就成为提高高钛渣中TiO_2品位的关键所在。

影响炉中还原条件的因素很多，它涉及到工艺参数是否合理，电工制度是否先进，以及原材料质量、炉料形式、还原剂量、升温速率、炉前操作等因素。因此，欲获得钛铁矿的良好选择性还原条件，必须从设备、工艺及现场操作等多方面去努力。

根据我厂十几年来生产高钛渣的实践证明，能否冶炼出含TiO_2>95%的优质高钛渣与下面几个工艺因素有着很大关系。

二、团料、粉料入炉对冶炼效果的影响

为了限制渣中低价钛的大量生成，希望生料投炉后，能在固体状态下将矿中80%以上的铁氧化物还原成金属铁，然后通过捣炉使这些还原炉料进入熔池，并借助电弧炉产生的高温，将矿中剩余的铁氧化物还原成金属铁，同时使还原炉料迅速熔化，实现钛铁分离出炉，这样就能把渣中低价钛的生成量控制在最小范围内。欲达到此目的，炉料必须具有如下技术性能：

1.炉料能在一定温度作用下半烧结成弧形硬壳而处于悬空状态，不致过早地掉进熔池。

2.炉料在半烧结过程中必须具有良好的透气性，保证炉料均匀地受到上升热气的充分加热，这样既可减少热损失，又可使料中铁氧化物的固相还原充分，同时，炉气还能及时均匀外泄，以避免熔池产生高气压。

用沥青作粘合剂通过机械混捏压制而成的团料就具有上述良好的技术性能。这种团料在炉温作用下，借助沥青将各团粒粘结成一个半烧结的弧形整体（俗称乌龟壳）。由于各团粒之间存在着空隙，而使高温气体不断从孔隙间往上升腾，促使炉料的还原过程早于成渣过程。炉料在冶炼前、后的变化情况如图1、2所示。

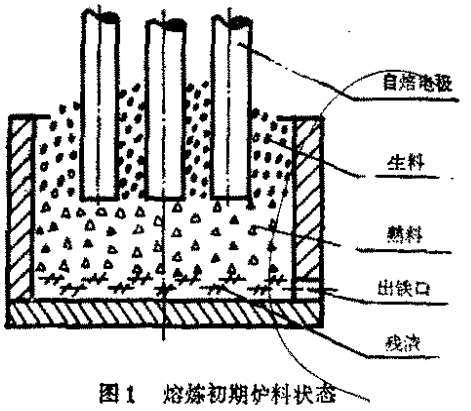

图1　熔炼初期炉料状态

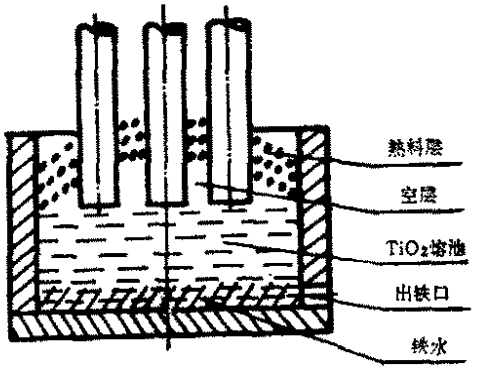

图2　熔炼后期炉料状态

如果用粉料生产时，由于粉料在炉中致密堆放，无空隙，熔池中高温气体全部沿电极孔四周喷出，这样既造成巨大的热损失，又很容易使电极间三角区的炉料下塌，形成明弧操作。这样电极周围温度很高，而其它部位的炉料由于透气性能差，很难受到高温气体的加热，而使固相还原率非常低。

1974年，我厂曾进行过团料和粉料在相似的工艺条件下的固相还原试验。试验证明，团料中铁氧化物的金属化率明显高于粉料。其结果如表1。

团料和粉料的固相还原试验结果　表1

料别	加热时间 h	还原温度 ℃	装料方式	冷却方式	铁金属化率 %
粉料	7	1180～1200	直接混合	空冷	44.7～89.2
团料	7	1180	堆　装	空冷	88.0～92.5

综合上述，与粉料相比，采用团料具有如下优点：

1.低价钛生成量少，铁氧化物能得到充分还原。如图3、4所示。

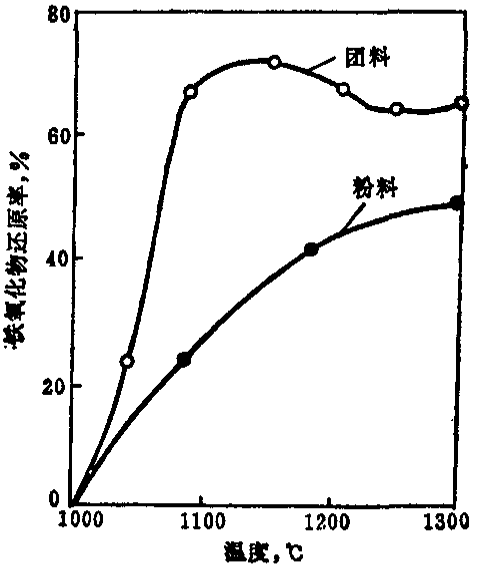

图3　料团和粉料还原率随温度的变化曲线

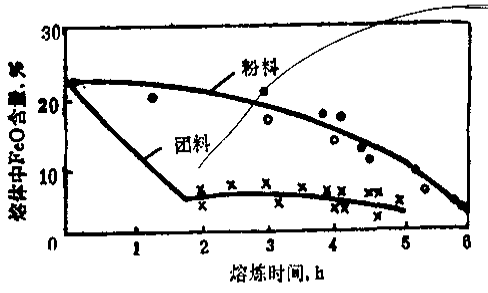

图4　团料和粉料熔炼过程中渣中FeO含量的变化
（团料中团块只占70%）

2.透气性好，热效率高，消除了明弧操作，降低了能耗。

3.固相还原充分，熔池中只形成含钛量高和熔化温度较低（1600℃）的后期渣（图5），从而获得低电耗、高产量的最佳经济技术指标。

4.还原剂的消耗量可减少50%。

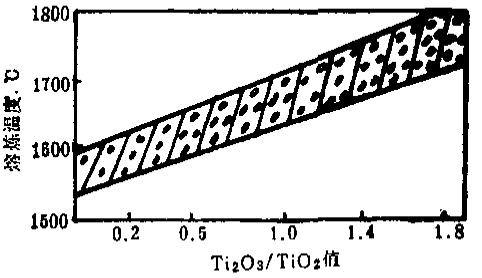

图5　渣的熔点与Ti_2O_3／TiO_2比值的关系

三、对还原剂过碳量的合理控制

由于电炉冶炼高钛渣系选择性还原，故其配碳量的计算比较简单，它一般可从其总化学方程式中计算出来。现以还原典型钛铁矿为例：

$$FeO \cdot TiO_2 + C = Fe + TiO_2 + CO\uparrow$$

从上式计算得出，还原100kg的典型钛铁矿需配入7.9kg固定碳。但是，工业上使用的钛铁矿中铁的氧化物为FeO及Fe_2O_3，因此，我们必须计算出还原FeO和Fe_2O_3所需的总固定碳量。

适量的还原剂是使钛铁矿中铁氧化物得到充分还原并使炉况顺行的基本条件。如果还原剂偏少，不仅造成铁氧化物还原不彻底，影响TiO_2的富集度，而且还促使FeO在还原过程中，严重浸蚀碳质炉衬；反之，如果还原剂偏多，在一定温度条件下，为炉料的过还原提供了方便，非常容易生成高熔点、高比重、高硬度的钛的碳、

氮、氧化合物沉积于炉底，导致炉底猛涨。

在生产实践中，由于使用团料，碳损失少；且又使用自焙电极，在冶炼过程中，约有20%左右的固定碳参与钛铁矿的还原反应。因此，我们在确定料比配方时，根本不考虑过碳量，而冶炼效果却极为理想。现举我厂2#炉1980年5月的生产情况为例（见表2、3）。

配方设计　　表2

项目	钛铁矿	石墨粉	中沥青	每100kg钛铁矿配入固定碳量，kg	过碳量
数量，kg	300	18	22	7	0

该月份高钛渣质量指标　　表3

TiO_2品位	>95%	90—95%	<90%	备注
%	87.5	10	2.5	以总渣计

四、从强化升温速率谈两段熔炼法（预还原法）

据热力学原理分析可知，生成低价钛的温差带是1240—1640℃。因此，在生产中，如何加快炉温自1240℃升至1640℃的升温速率，就成为我们有效控制低价钛生成量的一个努力方向。

但是，电弧炉的升温过程是由电能转化为热能来实现的，这一过程的升温速率受到多种工艺因素的限制和影响。就熔炼高钛渣而言，炉温递升速率的快慢主要取决于输入电流的大小，而输入电流的大小又取决于炉料电导率的变化情况，一般来说，炉料处在低于其熔点的温度范围时，其导电率是很低的。在固体状态下，提高炉料的温度，对其电导率的变化影响不大，而只有当炉料接近熔化温度时，其电导率才开始随温度的升高而较明显地增强；当炉料由固体变为液体的瞬间，其电导率便急剧增加，整个熔池物料都成为良导体，只有此时，才可实施满负荷甚至超负荷冶炼。因此，在正常的工艺条件下，我们想要随意提高炉温升温速率并不是一件轻而易举的事。

为解决此问题，近几年来，国内外钛冶金工业中出现了一种高钛渣冶炼新工艺——两段熔炼法，显示了明显的优势。现以预还原法为例，由于生矿经过预还原处理，矿中大部分铁氧化物均还原成金属铁，极大地提高了炉料的电导率，为电炉冶炼一开始就输入大电流创造了条件。此外，由于预还原料在炉中只有熔化过程，极少有固相参与还原，故在一般冶炼中常见的喷渣、翻渣、塌料等炉况恶化现象基本消失，从而强化了熔池冶炼效果，加快了炉温的递升速率，缩短了冶炼周期。

为了摸清两段熔炼法的冶炼规律和实际效果，我们曾于1978年8月借用漳州海绵铁厂的隧道窑对钛铁矿团料实施预还原，然后利用本厂400kVA电弧炉进行试炼。试炼的有关数据如表4、5、6所示。

试炼结果表明，每吨钛渣的平均耗电量为2208度（生料冶炼的每吨渣耗电量为4000度），每小时平均产渣量为180kg（生料冶炼每小时平均产渣量100kg）。由此可见，两段熔炼法的优势所在。

隧道窑还原焙烧钛铁矿的效果　　表4

项目	TiO_2	ΣFe	MFe	铁金属化率，%	化验单位
%	48.88	43.2～45.0	32.3～41.3	74.7～91.8	漳州海绵铁厂

电炉冶炼预还原料的原始指标 表5

炉号	熔炼时间，h	电耗，度	高钛渣产量，kg	每吨电耗，度/t	平均产量 kg/h	渣中TiO_2含量，%	化验单位
试1*	2:20	960	450	2086	198	89.04	本厂化验室
试2*	3:05	1380	650	2123	210	86.06	本厂化验室
试3*	3:00	1260	520	2423	168	90.53	本厂化验室

高钛渣焙烧成金红石的结果 表6

炉别	焙烧工具	焙烧时间，h	焙烧温度，℃	焙烧前渣中TiO_2，%	焙烧后金红石中TiO_2，%	焙烧前后TiO_2下降幅度，%
焙1*	小型管式炉	0.5	820	89.25	84.79	4.46
焙2*	小型管式炉	0.5	820	90.10	85.00	5.10

另一方面，用预还原料生产的高钛渣焙烧成金红石，TiO_2含量的下降幅度只有4.46～5.0%，而一般高钛渣为7%左右，这就间接证实了预还原料生产的高钛渣，其低价钛含量是低的。

五、对采用吹氧出炉放渣辅助工艺措施的一点认识

炉渣中钛含量的增加，虽可标志铁氧化物已减少，但也意味着低价钛的上涨，因而引起炉渣粘度剧增。国内各生产高钛渣厂普遍反映，当渣中TiO_2品位>95%后，熔渣流动性明显变坏，很难出炉。

我厂自1972年起，采用吹氧出炉放渣的辅助工艺措施，较成功地解决了生产优质高钛渣的出炉问题。几年来，我厂一直在生产高品位的高钛渣（含TiO_2>96%）。通过吹氧处理后，熔渣粘度明显降低，流动性变好，出炉顺利，从未出现过熔渣放不出来的现象。

采用吹氧辅助工艺，之所以能改变熔渣粘度，究其原因有二：

1.通过往钛渣熔池吹送氧气后，可使相当数量的低价钛在短时间内重新氧化成高价钛，从而降低了炉渣熔点。

2.通过吹氧后，可以迅速提高熔渣和出渣口周围的温度。

由于上述两种原因，即使炉渣是超高品位（TiO_2>100%），也能保证炉渣具有足够好的流动性，使出炉操作顺利进行。

高钛渣中TiO_2品位的高低受到许多工艺因素的制约和影响，其中有许多技术问题还尚待进行系统和深入的研究。