

模拟高富氧喷煤对钒钛磁铁矿 高炉冶炼中 Ti, Si, V 等元素行为的影响

朱水平 齐宝铭

(北京科技大学)

摘 要 高炉进行全钒钛磁铁矿冶炼的难点是高钛型炉渣及铁水变稠,从而带来铁水粘罐、铁损大、脱硫效果差等。其原因是 TiO_2 的过还原,生成了熔点极高的 TiC , TiN , 高度弥散分布于液态渣中,又由于其亲液性,形成乳状液。按现有生产技术水平,钒钛磁铁矿精矿含 TiO_2 13.5%,不能单独用来炼铁,必须配加普通矿,使高炉炉渣中 TiO_2 含量在 24% 以下。本文报告了在试验室高富氧喷煤条件下,对全钒钛磁铁矿冶炼,由于 CO 分压的升高对 Ti, Si 等元素还原的影响,以寻求一种能正常进行全钒钛磁铁矿冶炼的新工艺。

关键词 高富氧喷吹 全钒钛磁铁矿 过还原 高钛渣

THE EFFECT OF THE PC INJECTION WITH HIGH OXYGEN ENRICHMENT ON THE IRONMAKING USING TOTAL VANADIUM-BEARING TITANIFEROUS MAGNETITE IN BF

Zhu Yongping Qi Baoming

(University of Science & Technology Beijing)

Abstract The difficulty of the smelting of vanadium-bearing titaniferous magnetite in BF is that the high-titanium slag is easy to be viscous. It will result in hot metal easy to stick to the ladle, poor desulphurization and much iron loss. The reason is that titanium dioxide is overreduced to TiC , TiN , which couldn't melt unless under high temperature. An experimental study on the PC injection with high oxygen enrichment has been carried out to search for a new way of ironmaking using total vanadium-bearing titaniferous magnetite in BF.

Key Words PC injection with high oxygen enrichment, over reduction, total vanadium-bearing titaniferous magnetite, high-titanium slag

前言

尽管目前对渣中生成 $Ti(C, N)$ 固相质点究竟如何使钛渣变稠尚有多种解释,如齐宝铭教授的“高温乳溶胶”^[1]、前苏联学者依·彼·肖米克的“悬浮液”、徐采栋教授的“高温亲液溶胶”^[2]等,但都公认,高钛型高炉渣变稠的根本原因是 TiO_2 在高炉还原生成 $Ti(C, N)$, 使炉渣性能急剧恶化所致。

攀钢钒钛磁铁矿精矿含 TiO_2 高,约 13.5

%,必须配加 15% 左右的普通矿,使高炉炉渣中 TiO_2 含量在 24% 以下^[3],否则 TiO_2 过还原大量产生的 $Ti(C, N)$,使渣变粘不利于脱硫(硫分配比不大于 10^[4]),且带来铁水粘罐、渣中铁损大等生产问题。而加入普通矿后,降低了炉渣中 TiO_2 的品位,给后续工序的钛的综合利用,带来了困难。新兴起的高炉高富氧喷吹为解决全钒钛矿冶炼这一问题提供了可能性。其根本原理在于 p_{CO} 的提高所

带来的变化。

本文研究了高富氧条件下,由于CO分压的增大对钒钛磁铁矿中V,Ti等元素还原的影响,以探求一种不需加普通矿,而能进行全钒钛矿冶炼的新工艺,为更好地综合利用钒钛磁铁矿资源,创造有利的前提条件。

1 实验方案与实验装置

1.1 实验方案

实验研究全钒钛矿冶炼时的气体还原剂配制及炉内压力情况见表1。

1.2 实验装置

实验装置如图1所示。CO₂,N₂按一定的比例由气瓶通入钼丝炉内,钼丝由氢气保护。CO₂,N₂通入炉内后,在炉管下部,经过高温的木炭层,CO₂转化成CO,通过控制CO₂和N₂的配比,而模拟空气含氧量的变化,来改变炉内CO的分压。

表1 配气与炉内压力

炉次	炉内气氛			炉内压力	
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ , %	CO, %	P _总 ×10 ⁵ Pa	p _{co} ×10 ⁵ Pa
9301	1:1	0.4430	0.4698	1	0.4698
9302	1:1	0.4430	0.4698	2	0.9396
9303	1:1	0.4430	0.4698	3	1.4093
9304	1.5:1	0.5440	0.5211	3	1.5632
9305	1:2	0.2845	0.3627	3	1.0880
9307	1:1	0.4430	0.4698	1.5	0.7047
9308	1:1	0.4430	0.4698	2.5	1.1745
9309	1:1.5	0.3466	0.4093	3	1.2280
93010	2:1	0.6140	0.5512	3	1.6535
93011	2.5:1	0.6654	0.5710	3	1.7129
93012	3:1	0.7047	0.5850	3	1.7549
93013	3.5:1	0.7357	0.5954	3	1.7861
93014	4:1	0.7609	0.6034	3	1.8103

1.3 原料成分

原料成分如表2,3所示。

表2 烧结矿的化学成分(%)

TFe	FeO	CaO	SiO ₂	TiO ₂	S	V ₂ O ₅
46.8	8.15	10.4	5.82	10.23	0.048	0.42

表3 焦炭成分(%)

固定碳	15.34%灰分的化学成分, %					挥发分
	SiO ₂	CaO	MgO	TFe	S	
82.85	54.31	2.44	1.06	6.24	0.17	1.81

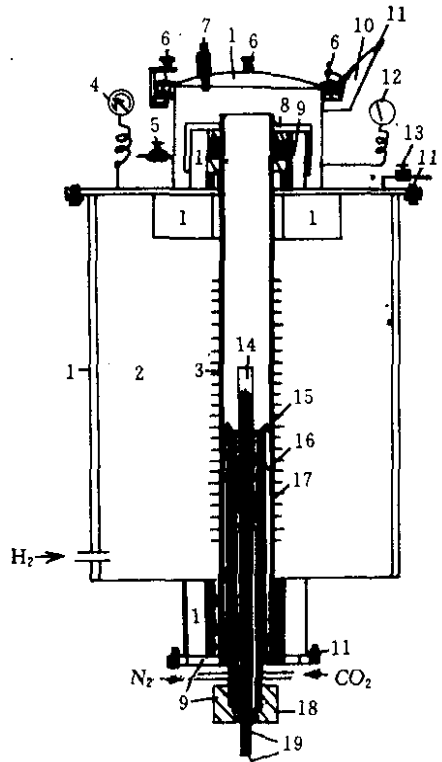


图1 高压钼丝炉结构示意图

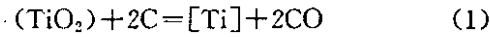
- 1—冷却水箱;2—保温填料;3—Mo丝;4—H₂压力表;5—炉膛压力控制阀;6—紧固扣;7—安全阀;8—紧固螺圈;9—密封组件;10—炉盖靠背;11—密封垫圈;12—炉膛压力表;13—H₂压力控制阀;14—高纯石墨坩埚;15—石墨垫;16—木炭;17—刚玉管;18—六角紧固螺帽;19—热电偶

2 实验结果及其分析

图2为生铁中[Ti]含量随炉内一氧化碳分压p_{co}变化的规律。从图2可以看出,生铁中的钛含量随炉内一氧化碳分压的升高而逐渐降低。在p_{co}<1.2时,生铁中[Ti]含量随炉内p_{co}的升高则[Ti]含量急剧下降。当p_{co}>1.2时,生铁中[Ti]含量随炉内p_{co}的升高,生铁中[Ti]含量变化甚微,基本保持稳定。根据试验结果,回归得出[Ti]与p_{co}的关系为:

$$[Ti] = 0.0335373 \times p_{co}^{-1.97362}$$

而(TiO₂)和焦炭接触发生的反应^[5]:



$$K_p = \frac{a_{[Ti]} \cdot p_{CO}^2}{a_{TiO_2}^2 \cdot a_{(TiO_2)}} = \frac{\gamma_{[Ti]} \cdot [Ti\%]}{a_{Ti}^2 \cdot a_{(TiO_2)}} \cdot p_{CO}^2 \quad (2)$$

$$[Ti] = K_p \cdot \frac{a_{Ti}^2 \cdot a_{(TiO_2)}}{\gamma_{[Ti]} \cdot p_{CO}^2} \quad (3)$$

$$[Ti] = 0.0335373 \times p_{CO}^{-1.97362}$$

$$(TiC) = -0.0929934 \times \ln(p_{CO}) + 0.254124$$

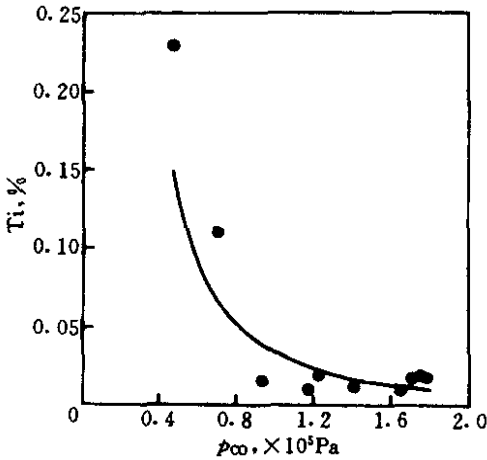


图 2 [Ti]含量随 pCO分压变化曲线

在原料条件,高压还原条件基本不变的情况下, T, P_g, K_p, a_c 和 $\gamma_{(Ti)}$ 基本不变,所以 $[Ti] \propto k \cdot a_{(TiO_2)} / p_{CO}^2$ 。从关系式(3)可以看出,生铁中[Ti]的含量与炉内 p_{CO} 成二次方的反比关系,因而当 p_{CO} 分压升高时,生铁中[Ti]的含量下降较快。当 p_{CO} 达到 $1.2 \times 10^5 Pa$ 时,由于炉内 p_{CO} 的升高对反应的抑制作用,使得炉渣内 (TiO_2) 的浓度达到较高的值(26%~28%左右), $a_{(TiO_2)}$ 值升高,正反应速度增大,从而减缓了 p_{CO} 的升高对反应的抑制作用,则反应达到一动态平衡,使得生铁中[Ti]含量基本保持不变,即使炉内 p_{CO} 分压进一步升高,对钛还原的抑制也不显著。

图 3、4 是炉渣内 (TiC)、(TiN) 随炉内 p_{CO} 变化趋势。随着炉内 p_{CO} 的升高,也即相当于富氧程度的增大,因而气体中的 N_2 含量减少, TiN 随 p_{CO} 的增大成线性下降。由于 p_{CO} 的增大对钛的还原反应的抑制作用,渣中

(TiC) 的量也随 p_{CO} 的增大而逐渐减少。将试验数据回归得:

$$(TiC) = -0.0929934 \times \ln(p_{CO}) + 0.254124$$

$$(TiN) = -1.44023 \times p_{CO} + 3.9182$$

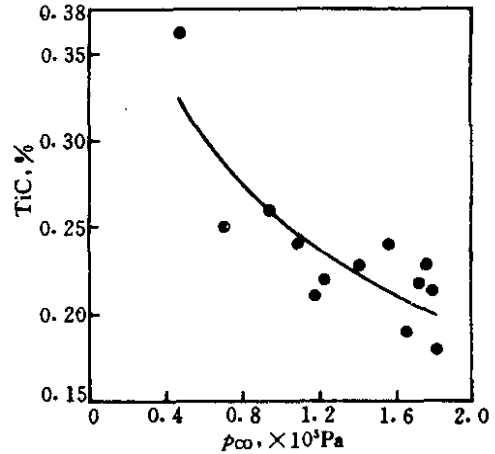


图 3 (TiC)随 pCO分压变化曲线

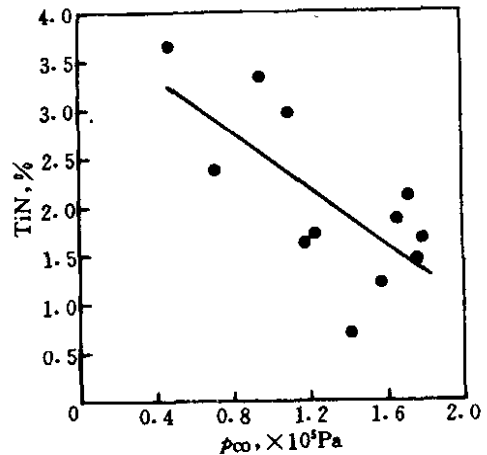
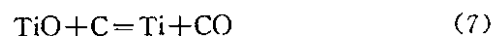
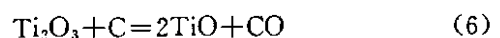
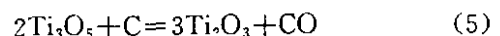
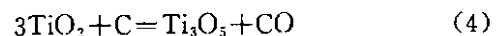


图 4 (TiN)随 pCO分压的变化

渣中 Ti^{3+}, Ti^{2+} 随 p_{CO} 增大的变化规律正好相反,且从 $Ti^{2+}-p_{CO}, Ti^{3+}-p_{CO}$ 关系曲线可以看到,随着炉内 p_{CO} 分压的升高, Ti^{3+}, Ti^{2+} 在 p_{CO} 等于 $1.2 \times 10^5 Pa$ 左右时存在一极值点。如图 5、6 所示。

钛的还原是逐级进行的⁽⁶⁾:



在炉内 p_{CO} 小于 $1.2 \times 10^5 Pa$ 左右时, 随着 p_{CO} 的升高, 渣中 Ti^{2+} 的浓度降低, Ti^{3+} 的浓度增大。说明反应(5)的反应速度比反应(6)的反应速度快, $dc_{(Ti^{3+})}/dt > dc_{(Ti^{2+})}/dt$ 。而当 p_{CO} 分压大于 $1.2 \times 10^5 Pa$ 时, 随着 p_{CO} 的升高, 渣中 Ti^{2+} 的增加, Ti^{3+} 浓度降低, 是由于反应(5)的反应速度小于反应(6)的反应速度, 即 $dc_{(Ti^{3+})}/dt < dc_{(Ti^{2+})}/dt$ 所致。

生铁含硅量随炉内一氧化碳分压的变化与生铁中的钛含量随一氧化碳分压的变化相似, 如图 7 所示。可见生铁中的 $[Ti]$ 含量和 $[Si]$ 含量与炉内 p_{CO} 都呈线性关系, 即 $[Ti]$ 含量随 $[Si]$ 含量的增加而增加, 随 $[Si]$ 含量的减少而减少。 $[Ti]$ 、 $[Si]$ 两者之间的关系为:

$[Si] = 0.200555[Ti] + 0.0128143$ (8)
如图 8 所示。这也说明了生铁中的 $[Ti]$ 含量与炉温成直线关系。从式(8)中可以看到, 直线 $[Ti]$ - $[Si]$ 的斜率小于 1, 这是由于 SiO_2 和 TiO_2 的生成自由能较接近, 随着还原的进行, 生铁中硅、钛的含量都有所增加, 但采用钒钛矿冶炼时, 渣中 TiO_2 的含量较高, 约为 30%, 它在渣中的浓度比 SiO_2 高, 而随着炉温的升高, TiO_2 的还原速率比 SiO_2 的还原速率增长要快^[7~8]。

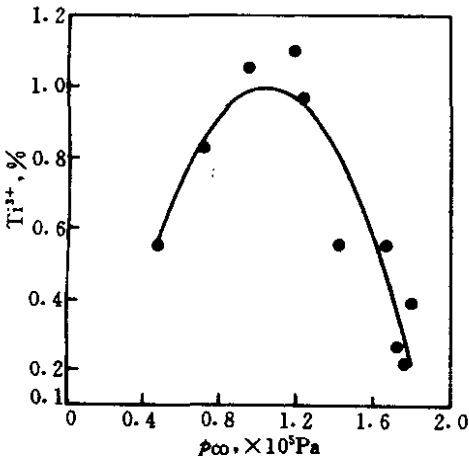


图 5 (Ti^{3+}) 随 p_{CO} 分压变化曲线

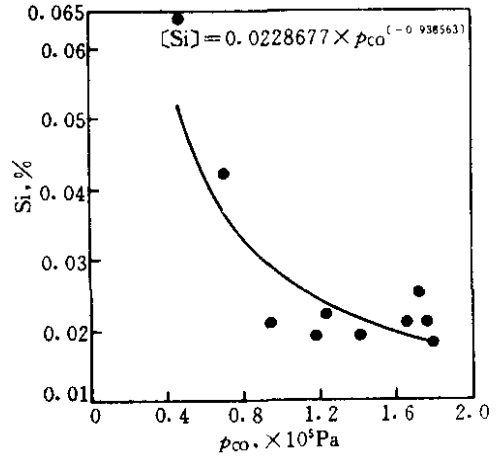


图 7 $[Si]$ 含量随 p_{CO} 分压的变化

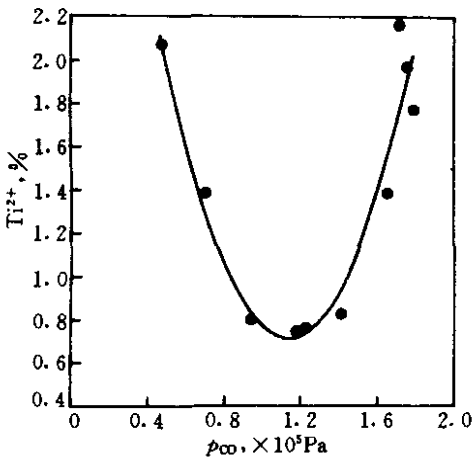


图 6 (Ti^{2+}) 随 p_{CO} 分压的变化

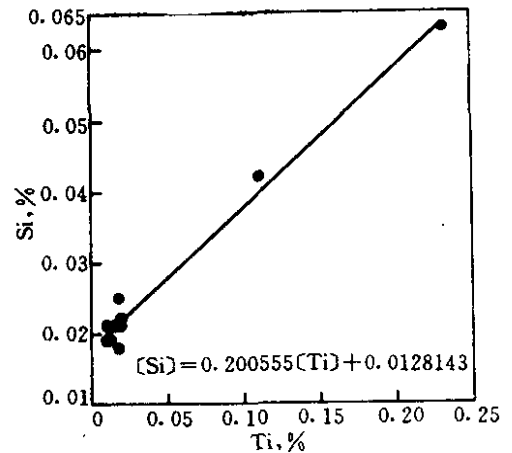
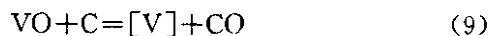


图 8 生铁中 $[Si]$ 与 $[Ti]$ 的关系

钒有 4 种氧化物, 其中 V_2O_5 等高价氧化物在高炉内容易被 CO 或 H_2 还原成低价氧化物, 而 VO 只能在 $1200^\circ C$ 以上被碳所还原。成为逐级反应中的限制性环节:



生铁中钒含量[V]随着炉内 p_{CO} 的升高呈线性逐渐下降,如图 9。其线性关系如下:

$$[V] = -0.0786415 p_{CO} + 0.296922 \quad (10)$$

3 结论

(1)在富氧喷煤条件下,由于 p_{CO} 的升高,钛和硅的还原受到抑制;生铁中[Si],[Ti]含量随炉内 p_{CO} 的升高,变化规律一致。且[Ti],[Si]间存在一直线关系。

(2)生铁[V]含量随 p_{CO} 的升高呈线性下降,也就是说, p_{CO} 的升高同样抑制了钒的还原,这对目前钒的利用是不利的。如果实施富氧喷煤,应另行解决钒的回收问题。

(3)炉内 p_{CO} 在 $1.2 \times 10^5 Pa$ 左右时,对钛

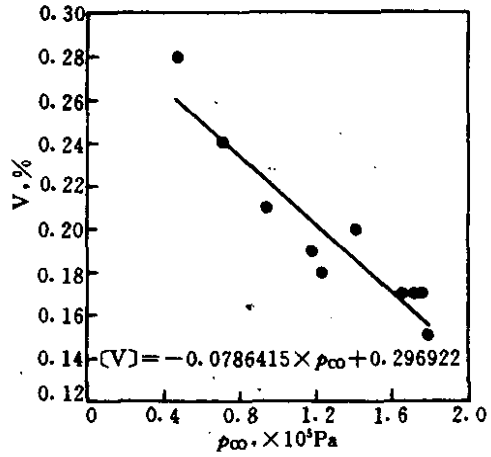


图 9 [V]含量随 p_{CO} 分压的变化
还原的抑制作用几乎可达最大程度。

参 考 文 献

- 1 刘宝铭. 液态高炉铁渣的结构与特性的关系. 钢铁钒钛, 1984, 5(1): 21~26
- 2 徐采栋, 林 蓉. 攀枝花钒钛磁铁矿高温还原中的重要物理化学问题. 钢铁钒钛, 1980, 1(1): 2~3
- 3 谢冬生, 毛裕文, 朱元凯. 高炉铁渣高温还原变粘规律. 钢铁钒钛, 1985, 6(6): 16~26
- 4 徐鸿飞, 彭凤翔, 刁日升. TiO_2 在高炉冶炼过程中的行为. 炼铁, 1989(4): 1~6
- 5 王喜庆, 易善永, 刁日升. 攀钢高炉冶炼钒钛矿的实践. 钒钛磁铁矿开发利用国际学术会议论文集, 1989. 11. 14~16, 155~161
- 6 盛世雄, 王心让, 张卫东. 钒钛矿护炉机制. 钒钛磁铁矿开发利用国际学术会议论文集, 1989. 11. 14~16, 210~215
- 7 攀钢 410 厂. 28m³ 高炉冶炼太和钒钛磁铁矿试验. 攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编, 1978. 313~327
- 8 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1981