

# 高炉钛矿渣直流电硅热法制取硅钛铁合金时 $TiO_2$ 的还原

李祖树 徐楚韶 李在妙 周有全

(重庆大学 攀枝花钢铁研究院)

**摘要** 研究了直流电炉作用下渣中  $TiO_2$  还原的物理化学现象,认为直流电硅热法冶炼硅钛铁合金时渣中  $TiO_2$  的还原是通过硅热还原、电解还原、碳热还原、重力沉降、金属液滴电泳沉降及熔池的对流运动达到的。在实验条件下进行了高炉钛矿渣电解、硅热法、直流电硅热法冶炼硅钛铁合金的试验,得到了三种条件下渣中  $TiO_2$  的还原规律。实验结果表明,直流电硅热法冶炼硅钛铁合金时渣中  $TiO_2$  的还原速度、还原反应速度常数、合金收得率、钛回收率等均比硅热法时大。

**关键词** 高炉钛矿渣 直流电硅热法 硅钛铁合金 还原速度

## REDUCTION OF TITANIUM DIOXIDE IN SMELTING SILICO-TITANIUM FERROALLOY USING TITANIUM-BEARING SLAG BY D. C. SILICOTHERMIC PROCESS

Li Zushu Xu Chushao Li Zaimiao Zhou Youquan

(Chongqing University Panzhihua Iron & Steel Institute)

**Abstract** It is studied in this paper that the physico-chemical phenomena of  $TiO_2$  reduction in molten slag under the influence of D. C., and  $TiO_2$  reduction in smelting Si-Ti ferroalloy using slag containing titania by D. C. silicothermic process is referred to due to silicothermic reduction, electrolysis, carbothermic reduction, gravity settling, electrophoresis of metal drops and convection in melting bath. Under the experimental conditions it is conducted to smelt Si-Ti ferroalloy using titanium-bearing slags from blast furnace by electrolysis, silicothermic process and D. C. silicothermic process, and  $TiO_2$  reduction laws in slags under three conditions is achieved. It is shown that the reduction rate, reduction reaction rate constant, metal recovery and titanium recovery by D. C. silicothermic process is higher than that by silicothermic process.

**Key Words** titanium-bearing slag, D. C. silicothermic process, silico-titanium ferroalloy, reduction rate

### 前言

直流电炉是80年代国外开发的新型电炉,近10年来在炼钢、铁合金冶炼、钢包冶金等方面已得到广泛推广应用。冶金工作者十分注重直流电炉具有节约电能、降低电极消耗和耐火材料消耗、噪音减小、电流负荷对电网冲击小、吨钢成本低等优点,而很少研究采用直流电冶金的机理变化。

研究直流电对冶金过程的影响主要集中

在电解脱硫<sup>[1~3]</sup>及有色金属冶金炉渣中有色金属元素的回收,如回收Cu, Sn, Co, Ni, Pb等<sup>[4~6]</sup>。

本实验采用在高温熔体上加直流电的方法,研究高炉钛矿渣直流电硅热法冶炼硅钛铁合金时,直流电对钛矿渣中  $TiO_2$  的还原影响。

### 1 直流电炉的特点

直流电炉最主要的特点是用石墨电极或

自焙电极作一极,炉底接电源的另一极,炉底既是熔炼坩埚又是导体。直流电产生稳定单向的直流电弧。

稳定单向的直流电在两极间的熔体上产生一稳定的电场。此电场可控制炉渣中离子、金属液滴的运动方向,使电化学反应朝有利于金属离子还原的方向进行。在渣法冶炼铁合金时渣中金属离子从正极流向负极,因此将顶电极接正极,底电极接负极。

稳定单向的直流电在熔体中产生稳定的方向一定的磁场。稳定磁场产生的磁力使熔池中的熔体作定向转动,加上合金自身表面张力的影响,使熔体向中心凸起。同时由于直流电的电弧电流通过熔体到达电极底部,使熔体受电机力的推动,顺电弧向下运动,沿炉底向外,再返回到熔体表面。这种搅拌作用可使熔体温度均衡,有利于熔池中还原反应的进行。磁力、合金的表面张力、电机力的作用使合金与熔渣之间产生相互滚翻、回流,使整个熔体表面波动起伏。这样,直流电炉中熔池的对流运动比交流电炉中更剧烈。熔池内的对流运动有利于渣中微小金属珠的碰撞、长大和沉降。

总之,由于直流电炉自身的特点使反应区的冶金条件比交流电炉更优越。

## 2 直流电场中渣中 $TiO_2$ 还原的物理化学现象

在实验条件下采用在高温熔体上外加直流电的方法模拟直流电炉。加直流电后渣中  $TiO_2$  的还原从理论上可以认为通过如下途径达到。见图 1。

(1)渣中  $TiO_2$  的硅热还原。硅铁中硅还原渣中  $TiO_2$ ,生成硅钛铁合金。这是渣中  $TiO_2$  还原的主要物理化学过程。

(2)电泳或电迁移。熔渣中阳离子(如  $Ti^{4+}$ )发生从正极流向负极的电迁移,熔渣中金属粒子在电场力作用下也会发生电泳迁移。金属粒子的电泳迁移速度与电场强度及粒子的直径成正比,而与炉渣的粘度成反比。

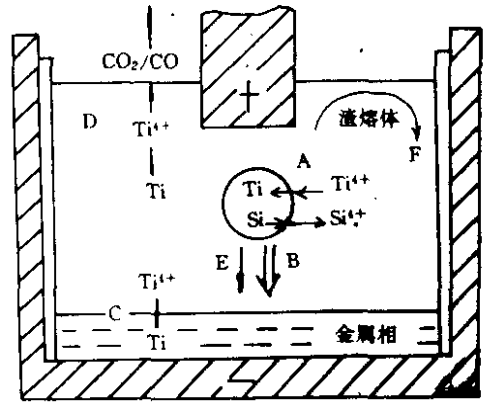


图 1 钛矿渣直流电还原过程示意图

A—硅热还原,B—电泳,C—电解还原,D—碳热还原  
E—重力沉降,F—对流运动

电泳对于那些直径甚小、重力沉降速度缓慢的金属粒子的沉降分离将起到十分重要的作用。

(3)电解还原。根据熔渣的离子理论;熔渣由阳离子和阴离子组成,受电场力的作用,金属阳离子向阴极迁移,被还原成金属原子。

(4)碳热还原。高温熔渣中的  $TiO_2$  会被电极中的碳直接还原成为金属,并析出  $CO$  或  $CO_2$ 。生成的金属也聚集于坩埚底部。

(5)重力沉降。在高温下渣中金属液滴受重力场作用而沉降并聚集于熔池的底部。此过程与电流无关,而与熔渣的物理性质(如粘度、比重、界面张力等)关系较大。液滴的沉降基本上服从 Stokes 定律。液滴的直径越大,沉降速度越快,越容易沉降;相反,小液滴沉降速度慢,难于沉降。过小的液滴由于沉降所需时间长,所以来不及沉降,便留在渣中损失掉。重力沉降对炉渣中  $TiO_2$  的还原起到十分重要的作用。

(6)熔池的对流运动。它为微小金属粒子相互碰撞和聚合成大颗粒创造了良好的条件。金属液微滴聚集成较大的液滴后,容易从渣相中分离出来,沉入熔池底部的金属相中。熔池的对流运动还可促使渣-金属相间的传质、熔池内传热,从动力学上改善炉渣的还原过程。

在高温熔体上外加直流电后,出现金属粒子与离子电泳和电迁移、电解还原、电极碳热还原等物理化学现象,同时熔池产生剧烈的对流运动。因此,直流电场中渣中  $TiO_2$  还原的物理化学条件优越,有利于渣中  $TiO_2$  的还原。

### 3 实验装置及实验内容

#### 3.1 实验装置

图 2 为直流电还原实验装置示意图。试验使用石墨坩埚,内套刚玉管。石墨坩埚底部为负极,与刚玉管外部的负极相通,熔池中央置正极。直流电源输出电压 0~40V,输出电流 0~100A。电极直径 14mm,刚玉内套内径 50mm,装料量为 200g 攀钢高炉钛矿渣。

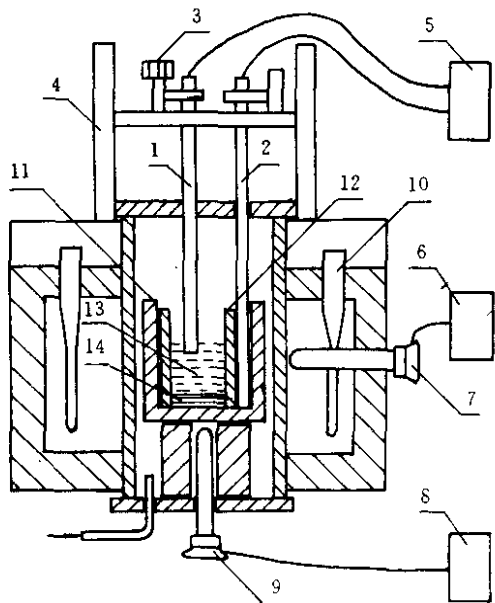


图 2 直流电还原实验装置示意图

1—石墨电极(正极);2—石墨电极(负极);3—电极调节装置;4—电极支撑架;5—直流电源;6—控温仪表;7—控温热电偶;8—电位差计;9—测温热电偶;10—MoSi<sub>2</sub> 发热元件;11—石墨坩埚;12—刚玉套;13—熔渣;14—金属

#### 3.2 实验步骤

将盛有炉料的坩埚置入 MoSi<sub>2</sub> 高温炉膛内的恒温带,随即插入电极通直流电,调节直流电压至给定值,以炉料变红、开始有直流电流时为还原反应的起点。未加直流电的硅

热法也以坩埚内炉料变红为还原反应起点,然后每隔一定时间取样。实验结束后提起电极,取出坩埚,急冷,渣与铁分离后分别称重,取样分析。

实验使用的高炉钛矿渣的主要化学成分为:  $TiO_2$  22.57%,  $SiO_2$  23.04%,  $CaO$  26.18%,  $Al_2O_3$  13.43%,  $MgO$  8.41%。使用的还原剂硅铁含 Si 73.65%,还原剂用量为 33g 硅铁/100g 钛矿渣。用氧化钙试剂将二元碱度配至 1.6。炉料入炉前均磨细至 -60 目混匀。实验均在 1570℃ 的氮气气氛下进行。

#### 3.3 实验内容

实验内容包括 4 个方面。

第 1 系列实验,研究电解还原时渣中  $TiO_2$  的还原。炉料中未配硅铁还原剂,通直流电,考察电解还原和电极碳还原对熔渣中  $TiO_2$  还原的影响。直流电参数为电压 5.0 V/cm。

第 2 系列实验,研究硅热法冶炼硅钛铁合金时渣中  $TiO_2$  的还原。炉料中配入硅铁还原剂但未通直流电。

第 3 系列实验,研究直流电硅热法冶炼硅钛铁合金时渣中  $TiO_2$  的还原。炉料中配入硅铁还原剂并通直流电。直流电参数为电压 3.0V/cm。

第 4 系列实验,研究直流电硅热法在不同外加电压时渣中  $TiO_2$  的还原。直流电参数为电压 1.5V/cm 和 5.0V/cm。

### 4 实验结果及讨论

#### 4.1 钛矿渣中 $TiO_2$ 的还原规律

图 3 为实验所得钛矿渣中  $TiO_2$  含量随时间变化的关系。由图 3 可知,加直流电后渣中  $TiO_2$  还原加快,30~50min 内渣中  $TiO_2$  含量就降至很低水平( $TiO_2$  1.5% 以下),继续冶炼渣中  $TiO_2$  含量变化甚缓。而不加直流电时渣中  $TiO_2$  的还原缓慢得多,钛矿渣终点  $TiO_2$  含量 6.0%,要使  $TiO_2$  含量降至 2.0% 以下须冶炼 110min 以上。由此可见,加直流电可大大缩短熔渣还原时间,节省消耗,降低

硅钛铁合金冶炼成本。

根据理论研究可知,渣中TiO<sub>2</sub>含量与冶炼时间遵从指数关系<sup>(7)</sup>,得到实验条件下熔渣中TiO<sub>2</sub>还原规律如图3,4。

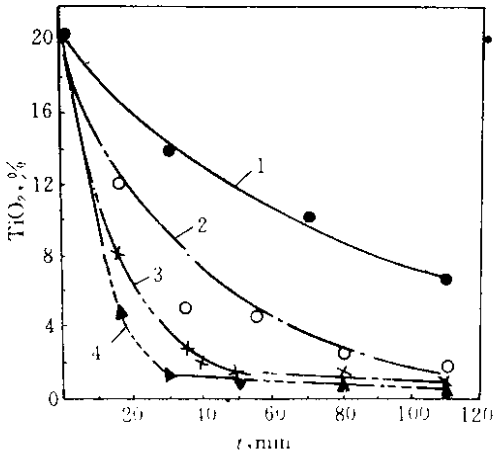


图3 钛矿渣中TiO<sub>2</sub>含量随冶炼时间变化关系

1—直流电(5.0V/cm),不加硅铁;2—不加直流电,加硅铁;  
3—直流电(3.0V/cm),加硅铁;4—直流电(5.0V/cm),加硅铁

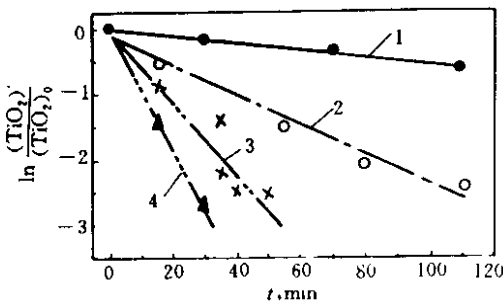


图4 钛矿渣中TiO<sub>2</sub>的还原规律

1—直流电(5.0V/cm),不加硅铁;2—不加直流电,加硅铁;  
3—直流电(3.0V/cm),加硅铁;4—直流电(5.0V/cm),加硅铁

4种实验条件下TiO<sub>2</sub>还原的具体表达式为:

直流电解

$$\ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -9.74 \times 10^{-3}t - 0.0326 \quad (1)$$

$$r = 0.9897$$

硅热法

$$\ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -2.24 \times 10^{-2}t - 0.1210 \quad (2)$$

$$r = 0.9892$$

直流电硅热法(3.0V/cm)

$$\ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -5.49 \times 10^{-2}t - 0.0776 \quad (3)$$

$$r = 0.9822$$

直流电硅热法(5.0V/cm)

$$\ln \frac{(\text{TiO}_2)}{(\text{TiO}_2)_0} = -9.0 \times 10^{-2}t - 0.033 \quad (4)$$

$$r = 0.9991$$

4.2 渣中TiO<sub>2</sub>还原速度及还原反应速度常数

钛矿渣中TiO<sub>2</sub>还原速度以  $-\frac{d(\text{TiO}_2)}{dt}$

表示。据(1)~(4)式得4种实验条件下渣中TiO<sub>2</sub>的还原速度及还原反应速度常数如下式:

直流电解

$$-\frac{d(\text{TiO}_2)}{dt} = 9.74 \times 10^{-3} \cdot (\text{TiO}_2) \quad (5)$$

$$K = 9.74 \times 10^{-3}$$

硅热法

$$-\frac{d(\text{TiO}_2)}{dt} = 2.24 \times 10^{-2} \cdot (\text{TiO}_2) \quad (6)$$

$$K = 2.24 \times 10^{-2}$$

直流电硅热法(3.0V/cm)

$$-\frac{d(\text{TiO}_2)}{dt} = 5.49 \times 10^{-2} \cdot (\text{TiO}_2) \quad (7)$$

$$K = 5.49 \times 10^{-2}$$

直流电硅热法(5.0V/cm)

$$-\frac{d(\text{TiO}_2)}{dt} = 9.0 \times 10^{-2} \cdot (\text{TiO}_2) \quad (8)$$

$$K = 9.0 \times 10^{-2}$$

据(5)~(8)式可得钛矿渣中TiO<sub>2</sub>还原速度随冶炼时间t、渣中TiO<sub>2</sub>含量变化的关系,见图5.6。

由图5可知,加直流电后钛矿渣中TiO<sub>2</sub>的还原速度在冶炼开始时很大,随时间增加很快下降,熔渣中TiO<sub>2</sub>在较短时间内完成还原,30~50min内还原速度趋近于零。在电解还原及硅热法还原条件下,熔渣中TiO<sub>2</sub>的还原速度均不大,且变化缓慢,冶炼110min后熔渣中TiO<sub>2</sub>的还原仍在进行,还原速度仍较大。

由图 6 可比较渣中 TiO<sub>2</sub> 含量相同时, 4 种实验条件下渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度大小。当

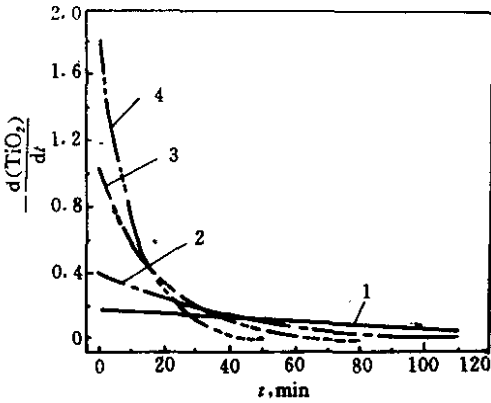


图 5 钛矿渣中 TiO<sub>2</sub> 还原速度与冶炼时间的关系

1—直流电(5.0V/cm), 不加硅铁; 2—不加直流电, 加硅铁; 3—直流电(3.0V/cm), 加硅铁; 4—直流电(5.0V/cm), 加硅铁

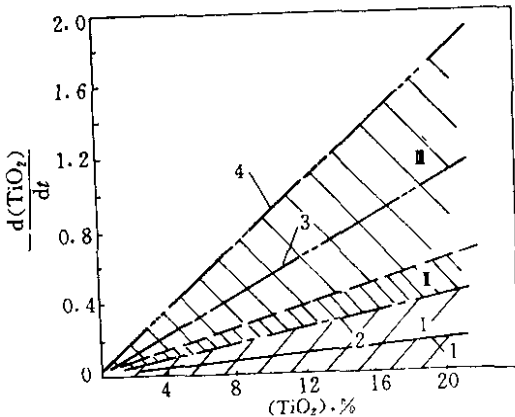


图 6 钛矿渣中 TiO<sub>2</sub> 还原速度与渣中 TiO<sub>2</sub> 含量的关系

1—直流电(5.0V/cm), 不加硅铁; 2—不加直流电, 加硅铁; 3—直流电(3.0V/cm), 加硅铁; 4—直流电(5.0V/cm), 加硅铁

渣中 TiO<sub>2</sub> 含量相同时, TiO<sub>2</sub> 还原速度按电解还原、硅热法、直流电硅热法顺序增大, 直流电压越高, 还原速度越大。图 6 中 I 部分表示硅热法中在硅热还原、重力沉降等作用下渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度大小; II 部分表示直流电解时在电解还原与电极碳还原作用下渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度; III 部分表示用直流电硅热

法时在直流电场中熔渣的金属液滴电泳沉降、熔池的对流运动等作用下渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度。加直流电后, 增加了电解还原与电极碳还原作用, 加上金属液滴电泳沉降和熔池的定向对流运动的作用, 使渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度大大增加; 电压增加, 渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原速度增加。由(5)~(8)式可知, 渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原反应速度常数在外加 3.0V/cm 和 5.0V/cm 直流电压后分别为硅热法的 2.45 倍和 4.02 倍。

由图 6 还可以看出, 电泳作用随渣中 TiO<sub>2</sub> 含量降低而减少, 这主要是因为随渣中 TiO<sub>2</sub> 含量降低, 熔渣中金属液滴数量减少, 而电泳作用大小是与渣中金属液滴数量成正比的。

### 4.3 钛回收率

从以上分析可知, 由于加直流电后增加了电解还原与碳热还原、金属液滴电泳沉降与熔池对流运动的作用, 熔渣中 TiO<sub>2</sub> 的还原条件较好, 冶炼终了后残渣中 TiO<sub>2</sub> 含量降低, 单位钛矿渣的合金量增加, 钛回收率升高, 与图 7 实验结果相吻合。图 7 表明单位钛渣的钛回收率随外加直流电压升高而增加, 而残渣中 TiO<sub>2</sub> 含量随电压升高而降低。

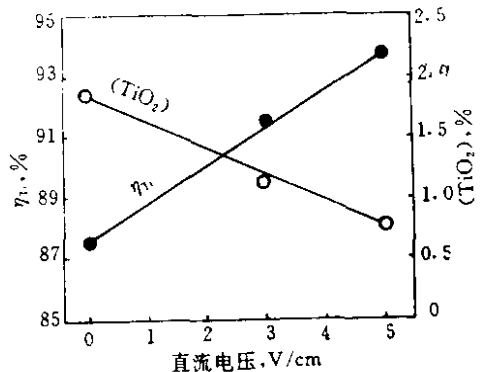


图 7 钛回收率、合金重量及渣中 TiO<sub>2</sub> 含量与直流电压的关系

### 5 结论

(1) 钛矿渣直流电硅热法冶炼硅钛铁合金时, TiO<sub>2</sub> 还原主要是通过硅热还原、电解

还原与电极碳还原、重力沉降、电泳沉降及熔池的对流运动等途径达到的,还原条件较佳。电解还原与电泳是直流电炉所特有的功能。

(2)加直流电后,可大大缩短  $\text{TiO}_2$  还原时间。

(3)直流电硅热法的  $\text{TiO}_2$  还原速度、还原速度常数比硅热法大得多。

(4)加直流电后,钛回收率提高,残渣中  $\text{TiO}_2$  降低。

### 参 考 文 献

- 1 Ward R G, Salmon K A. The Kinetics of Sulphur Transfer from Iron to Slag. *Journal of the Iron and Steel Institute* 1963. 3. 222~227
- 2 Bills P M, Littlewood R. *Electrolytic Desulphurization of Molten Iron*. *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1965. 2. 181~182
- 3 Kemeny F L, Sommerville I D and Lean A MC. Electrolysis Effects in D. C. arc Processes. *Electric Furnace Proceedings*, 1989. 47. 57~64
- 4 魏国忠, W 吾特, 叶国瑞. 直流矿热电炉中铜转炉渣的贫化. *东北工学院学报*, 1989, 10(4), 388~393
- 5 Hensgen H, Sanaidis I, Yucel O, Wei G and Wuth W. Recovery of Cobalt from Ergani, Tarkey, Converterslag by Reduction Smelting in a Laboratory-Scale Electric-arc Furnace. *Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C*, 1989. C111~116
- 6 Kamilla A. El Barawy, Wieslaw Morz. Reduction of Tin Containing Slag in Electric Furnaces. *Neue Hutte*, 1990. 35. 231~236
- 7 李祖树, 徐楚韶, 李在妙, 周有全. 含钛炉渣冶炼硅钒铁合金时渣中  $\text{TiO}_2$  的贫化规律. *钢铁钒钛*, 1994, 15(1), 6~9