水浸提钒球团高炉冶炼的研究

—焙烧脱钠机理和还原粉化问题

郑 生 武

（承德钢铁厂研究所）

本文研究了采用 $CaCl_2$ 浸泡—直接还原法处理钒钛铁精矿浸钒球团的还原焙烧脱钠机理和还原粉化问题。用回转窑还原焙烧浸后球团，不仅有还原、碳酸盐分解及脱硫等冶金物化反应，同时还带有相当程度的氯化焙烧性质。$CaCl_2$ 作为球团中碱金属的氯化剂，可以有效地脱除 K_2O 和 Na_2O。采用本工艺流程处理浸后球团，不仅要强调适宜的 $CaCl_2$ 浸泡条件对抑制还原粉化和提高球团强度的重要性、而且要强调整个工艺过程（即水浸—$CaCl_2$ 浸泡—干燥—还原焙烧）应该连续进行。

一、还原焙烧脱钠机理

（一）还原焙烧的主要冶金物化反应

一般说来，回转窑还原焙烧过程中的主要冶金物化反应是：

1. 铁氧化物的逐级还原。铁氧化物按 Fe_2O_3—Fe_3O_4—FeO—Fe 的顺序进行还原。铁的还原主要决定于作为还原剂的 CO 的浓度和窑内的温度。一般说，还原球团的金属化率即可作为鉴别窑内还原势高低的判据。

2. 炭素燃烧。提供回转窑还原所需的热源和还原剂。

3. 碳酸盐的分解和脱硫。

一般以石灰石粉作为脱硫剂，$CaCO_3$ 分解生成的 CaO 与球团中 FeS 作用。一部份硫随废气逸出，一部份以 CaS 形式混杂在焙烧残渣中。

在采用 $CaCl_2$ 浸泡回转窑直接还原法处理浸后球团的过程中，窑内除存在以上主要冶金物化反应外，还存在脱碱（K，Na）和某些金属的氯化反应，这就使该工艺流程部份地带有氯化焙烧的性质。

（二）$CaCl_2$ 的行为及其脱钠机理

$CaCl_2$ 作为处理含碱量高的铁矿石的脱碱剂，早在七十年代初就被人们所认识。Gerald，W。等人在格拉尼特钢公司容积1200—1300米^{3}的高炉中直接加 $CaCl_2$ 以脱除碱金属（每吨铁 $CaCl_2$ 配加量约2～3公斤）。Robredo，R。等人在阿维列斯（Aviles）的ENSIDESA厂以及南非钢铁公司（ISCO）将 $CaCl_2$ 以溶液形式配入混合料中，当 $CaCl_2$ 配入量占焙烧料的0.7%时，烧结过程中脱碱率可达70%（K_2O+Na_2O）。美国学者提出，用 $CaCl_2$ 溶液浸泡水浸球团，然后还原焙烧，在制取金属化球团的同时去除碱金属。综上所述，不论以哪种方式配加 $CaCl_2$，均可达到脱碱的目的。Robredo

等人认为 $CaCl_2$ 脱碱的基本反应为：

$$Na_2O + CaCl_2 = 2NaCl + CaO \cdots (1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{1200} = -58 \text{ 千卡/克分子}$$

$$K_2O + CaCl_2 = 2KCl + CaO \cdots (2)$$

$$Na_2SiO_3 + CaCl_2 = CaSiO_3 + 2NaCl \cdots (3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{1200} = -20 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Na_2SiO_3 + CaCl_2 + CaO = Ca_2SiO_4 + 2NaCl \cdots\cdots (4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{1200} = -31.3 \text{千卡/克分子}$$

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = CO_2 + CaO + 2NaCl \cdots\cdots (5)$$

当以芒硝 (Na_2SO_4) 作为钠化剂时，$CaCl_2$ 的脱碱反应主要是(1)、(3)、(4)。在1200℃时，以上三个反应自由能转化值说明上述反应在热力学上是完全可能的。从图1亦可明显看出，Na和K与Cl的综合力比Ca更大，亦即 $CaCl_2$ 可作为Na、K的氯化剂而形成NaCl或KCl。

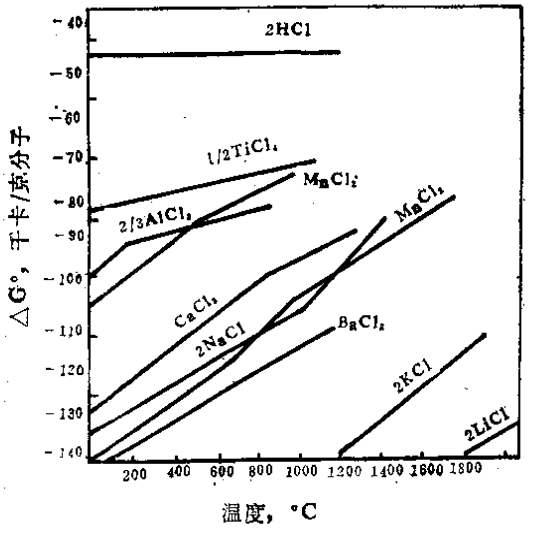

图 1　金属氯化物准标生成自由能变化与温度的关系

在还原焙烧过程中，当有 SO_2，SO_3，CO及少量 O_2 存在时，亦可产生下列反应：

$$CaCl_2 + SO_2 + O_2 = CaSO_4 + Cl_2 \cdots (6)$$

$$\Delta G^{\circ}_{1173} = -32.2 \text{ 千卡/克分子}$$

$$CaCl_2 + SO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 = CaSO_4 + Cl_2 \cdots (7)$$

$$\Delta G^{\circ}_{1173} = -119.7 \text{千卡/克分子}$$

反应(6)、(7)所产生的 Cl_2 提供了钠、钾、铁等金属氯化的氯化剂。因此，焙烧过程中除大部份 Cl_2 与Na作用生成NaCl外，在焙烧气体中尚含有部份 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$。

表1列出了焙烧气体中 Cl^{-1}、Na^{+1}、Fe^{+3} 的存在情况。由此可粗略看出，Na^{+1} 和 Fe^{+3} 浓度基本上随 Cl^{-1} 浓度的增大而增大。

（三）适宜焙烧条件的控制

适宜的焙烧条件应满足予还原球团的金属化率为70～80%、Na_2O<0.3%，并具有足够的强度和热还原性能。研究证明，除应控制焙烧温度、焙烧时间、入窑条件和还原剂配用量等因素外，还应注意控制窑内后期还原阶段的 CO/CO_2 比值。在探索最佳条件的试验中，10炉焙烧气体成份基本一致，当气温为1100℃—1120℃时，气体主要成份为CO 40～50%，CO_2 10～15%，O_2 2～4%，CO/CO_2 为3.0～3.5。还原期 CO/CO_2 的比值在很大程度上取决于焙烧温度和还原剂的配用量。

（四）承钢条件下予还原球团碱金属的控制

最近，分别对烧结矿、焦炭和石灰石的碱金属含量作了分析。计算证明，原来所要求之予还原球团 Na_2O 含量不大于0.5%，基本是正确的。

1. 目前承钢高炉的碱金属负荷

还原焙烧气体性质分析 表1

项目 / 编号	球团金属化率%	抽气管数量，根	溶液PH值	溶液中铁、氯、钠离子浓度，毫克/毫升			
				Fe^{+3}	Fe^{+2}	Cl^{-1}	Na^{+1}
GLCa—R_1	62	2		1.75	3.75	8.1	1.0
GLCa—R_2	62.6	1		7.25		34.92	7.5
GLCa—R_3	77.20	〃				50.04	12.5
GLCa—R_4	76.20	〃	4	1.06		14.4	8
GLCa—R_5	72.2	〃		3.13		29.04	16.25
GLCa—R_6	80	〃		12.5		57.35	20
GLCa—R_7	82.8	〃	4	0.8		14.25	5
GLCa—R_8	77	〃	6	1.0		1.68	微量

注：溶液PH值指抽出的还原气体溶于水后的酸碱度。

(1) 原燃料碱金属含量（%）

	烧结矿	氧化球团	焦碳	石灰石
K_2O	0.14	0.10	0.06	0.16
Na_2O	0.15	0.10	0.06	
K_2O+Na_2O	0.29	0.20	0.12	0.16

(2) 每吨生铁原燃料消耗（公斤）

烧结矿	氧化球团	焦碳	石灰石
1500	300	670	230

根据以上数据计算的每吨生铁的碱金属负荷为6.12公斤，可以看出，碱金属主要来自烧结矿和氧化球团。当碱金属负荷波动在6～6.5公斤/吨铁的条件下，承钢高炉并未出现由于碱金属带入所引起的高炉故障。这说明一旦以20～30%的予还原球团取代烧结矿或氧化球团时，由于单位生铁的原燃料消耗降低。予还原球团的Na_2O含量亦可适当放宽。

2. 予还原球团Na_2O含量的控制

假设每吨生铁的原燃料消耗为（公斤）：

烧结矿	予还原球团	焦碳	石灰石
1400	300	600	140

予还原球团Na_2O分别以0.3%和0.5%计，其它原燃料的K_2O和Na_2O含量不变。这样，当予还原球团Na_2O含量为0.3%时，每吨生铁的碱金属负荷为5.89公斤；当予还原球团Na_2O含量为0.5%时，每吨生铁的碱金属负荷为6.53公斤，此值略高于目前承钢高炉之碱金属负荷。由此可见，如考虑到予还原球团还含有少量K_2O，则其Na_2O含量不宜大于0.5%，而最好控制在0.3%以下。

二、还原焙烧过程中球团的粉化

由于还原时的冶金物化作用和回转窑的机械作用，还原焙烧过程中球团的粉化现象是很难避免的，在焙烧钠化浸后球

团的试验中，球团的还原粉化问题暴露得比较突出。如1979年在首钢试验厂 ϕ0.57×10米回转窑中焙烧攀矿钠化浸后球团时，平均粉化率达18.8%，而采用 Na_2CO_3 作为钠化剂时，粉化率竟高达30%以上，导致回转窑严重结圈。

为了探索 $CaCl_2$ 浸泡—直接还原法处理浸后球团的还原粉化规律，研究了 $CaCl_2$ 液浸泡、浸泡后干燥以及浸泡后球团自然堆放等因素对还原粉化的影响。

（一）$CaCl_2$ 液浸泡的影响

为简化浸后球团的处理工序，本专题研究的第一部份曾介绍过不经 $CaCl_2$ 浸泡，直接进行还原焙烧处理浸后球团的试验。试验证明，所制取之“予还原球团”，不论其脱钠和还原粉化都远远不能满足高炉生产工艺的要求，尤其是粉化问题更显突出。图2明显表明了经过与不经过 $CaCl_2$ 浸泡的球团，其粉化突变的情况。经过 $CaCl_2$ 浸泡的球团，在全流程最佳条件试验中，11炉平均还原焙烧粉化率为2.02%，最低粉化率为0.8%；而不经 $CaCl_2$ 浸泡的球团，全流程试验中粉化率量突然高达30.8%（五炉平均）。因此，为了抑制球团的还原粉化，浸后球团经 $CaCl_2$ 浸泡是本工艺流程中不可缺少的环节。

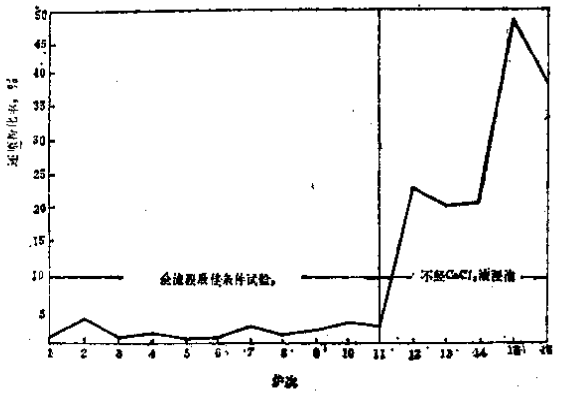

图 2　不同球团还原粉化率的变化

（二）$CaCl_2$ 浸泡球存放条件的影响

考虑到工业生产某些环节的不平衡性，研究了水浸球团经 $CaCl_2$ 浸泡后先自然堆放一定时间，然后入窑焙烧的影响。图3和表2示出不同类型球团的还原粉化率的变化情况。表2中GLca—$R_{14\sim16}$ 是在80年7月至9月自然堆放的 $CaCl_2$ 浸泡球。从图3和表2看出，此类球团自然堆放后不经干燥直接入窑焙烧，其粉化率猛增到32.1%，球团龟裂严重，外观不整而多呈豆瓣状。此外，此种自然堆放球在未入炉前表面已呈现一薄层松散结构，稍一摩擦即可脱落，可见在自然存放过程中有一定程度的大气风化作用。

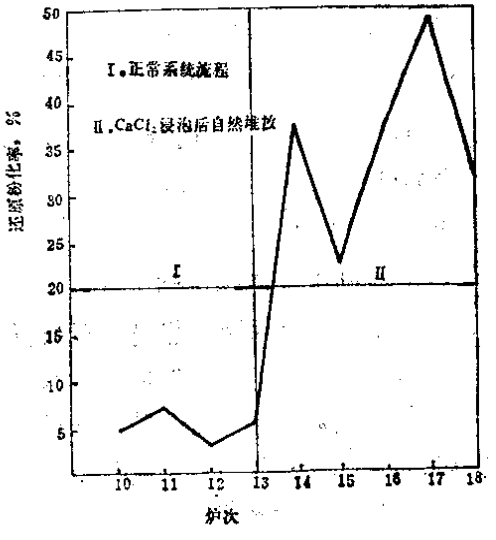

图 3　不同球团还原粉化率的变化

图3和表2还说明，自然堆放后，即使再经予干燥，然后入炉焙烧，严重的球团粉化还是难以避免。如GLca—R_{17} 和GLca—R_{18} 两炉平均粉化率达40.25%。

（三）还原焙烧前干燥过程的影响

为简化浸后球团的处理工序，曾试图在 $CaCl_2$ 浸泡后不经干燥直接入炉焙烧。如表2第三组 GLca—R_{7-8} 两炉的共同特点是在900℃左右，炉内有“爆裂”现

不同类型球团的还原粉化率 表2

组别	项目 / 编号	还原焙烧条件			球团物理性能				备注
		还原温度 °C	保温时间 小时	入炉温度 °C	金属化率 %	冷强度 公斤/个球	还原失重 %	还原粉化 %	
1	VL_BR1-2	1150	1.5	800	61.4	19.5	25.8	43.15	浸钒后不经 $CaCl_2$ 液浸泡，直接进行还原焙烧。
	VL_BR3-5	1150	〃	〃	48	32	27.6	22.4	
2	VLcaR1-3	1150	1.5	800	74.7	107	23.6	2.13	浸钒后经 $CaCl_2$ 浸泡，200—300°C干燥后入炉还原焙烧。
	VLcaR4-7	1150	〃	〃	80	199	23.8	1.6	
	VLcaR8-11	1100	〃	400	64	66.2	21.3	2.34	
3	GLcaR1-3	1150	1.5	780	80.7	220	37	16.75	还原焙烧实际温度控制过高，球团过熔现象严重。
	GLcaR4-6	1100	〃	770	76.1	225	35	25.4	
	GLcaR7-8	1140	〃	810	79.9	124	27.2	45.9	$CaCl_2$ 浸泡后，不经干燥入炉焙烧。
4	GLcaR10-11	1150	1.5	800	79.9	99	22.2	6.12	该组所有工艺过程控制条件与2组一样。
	GLcaR12-13	1100	〃	400	69.5	71	22	4.37	
5	GLcaR14-15	1150	1.5	800	77.25	103.2	29.8	29.85	浸泡后经 $CaCl_2$ 浸泡，自然堆放60～70天，不经干燥进行还原焙烧。
	GLca-R16	1100	〃	〃	95	62.4	21	36.5	
6	GLca-R17	1150	1.5	800	70	100.5	20	50	自然堆放60～70天后，200～300°C干燥，然后入炉还原焙烧。
	GLca-R18	1100	〃	〃	58	17.9	17	31.5	

象。其原因可能是由于温度激变，球团外层粉裂所致。此外，此种球团尽管金属化率高达75～80%，冷强度和线膨胀指标也较好，但还原粉化现象仍然严重。两炉平均粉化率为45.9%，即使是整粒球也多是粒度偏小，表面龟裂。看来，水浸球团经 $CaCl_2$ 浸泡后直接入炉还原，或经自然堆放然后干燥入炉焙烧，都是不适宜的。

（四）其它因素的影响

表2 GLca—R_1—R_6 六炉球团虽属全流程系统试验且各工序主要控制条件与最佳条件试验又相类似，但六炉平均还原粉化率高达21%，远远高于最佳条件试验的2.02%。其主要原因除因仪表失灵，温度控制过高，焙烧时间过长，造成球团过熔外，以下因素亦有转大影响：

1. 矿粉粒度和生球质量

矿粉—200目仅占56.44%，生球平均耐压1.09公斤/个，外观粗糙。

2. 转化率的影响

一般说，转化率达一定数值后，浸钒球团强度随转化率升高而降低，这是由于随着转化率的提高，球团矿结构趋于松弛所致。最佳条件全流程试验平均转化率为74%，而本次试验平均转化率为80～85%，最高达90%以上。

（下转第22页）

钒渣不需钠化焙烧，直接进行水浸提钒即可达到很高的钒浸出率（96～99%）。处理这种钒渣时可甩掉通常进行钠化焙烧所必需的回转窑等庞大设备。而且由于钠化钒渣水浸时稍许加热就可以得到较高的浸出率，因而将使能源消耗大为降低。

3. 钒的回收率较高

钠盐处理含钒铁水可将其中80～90%的钒氧化到渣中，加之渣的钒浸出率高，简化了流程，因此这种“钠盐处理—水浸提钒”流程的钒回收率可大为提高。此外，残留在处理后铁水中的钒，由于在进行无渣炼钢时有可能将其中一部分或大部分保留在钢中，可直接冶炼出含钒低合金钢，这样，铁水中残钒也将能得到利用。

4. 所得纯净铁水可进行无渣炼钢

钠盐处理后铁水中的P、S、V、Ti、Si等杂质都同时转入渣中，而碳降低较少。这种纯净铁水由于P、S极低，无需在炼钢过程中再加以去除。因此可以进行无渣炼钢。国外的实验结果表明[16]，这种炼钢法将使炼钢操作大为简化，各项技术经济指标将显著提高。这是炼钢操作的一大变革。

5. 钠化钒渣中各元素的综合回收

水浸处理时渣中V、P、Na几乎全部溶于水，水浸液中的Na可在沉钒之前用电渗析法加以回收。水浸后的残渣中TiO_2可富集到25%以上。钛和其它元素的回收利用是有待继续探讨的问题。

参　考　文　献

[1] W.Oelsen, Arch. Eisenhuttenwes. 36 (1965), №12, P.861.
[2] 铁水炉外脱磷脱硫法，日本专利，1976—103431，1976年3月30日登记，1978年3月16日公布。
[3] 平原弘章，凡川雄净，姊崎正治，城田良康：铁与钢，64（1978），S639；65（1979），S215.
[4] 山本里见等，铁与钢，65（1979），S211.
[5] 山本里见等，铁与钢，65（1979），S212.
[6] 井上亮，水渡英昭，铁与钢，65（1979），S217.
[7] 森谷尚雄，铁与钢，63（1977），S622.
[8] 石坂祥，水渡英昭，铁与钢，65（1979），S218.
[9] 水渡英昭、石坂祥、井上亮、高桥爱知，铁与钢，65（1979），P.24.
[10] 井上亮、水渡英昭，铁与钢，65（1979），P.14.
[11] 曹洪文，刘纯厚，张玉清，孔繁芬等，化工冶金，（1980），№2，P.89.
[12] I.Barin, O.kracke, Termochemical properties of inorganic substances (1973).
[13] I.Barin, O.Kracke, Termochemical properties of inorganic substances, Supplement (1977).
[14] 钠盐在铁水脱钒过程中的行为初步试验报告，中国科学院化工冶金研究所。（1973）.
[15] 于淑秋，孟祥胜，陈家镛，化工冶金，（1980），№2，P.40.
[16] 小久保一郎等，铁与钢，65（1979），S213.

（上接第13页）

3. GLca—R_1—R_6球团的水浸球，在用$CaCl_2$浸泡之后，又用冷水将球团冲洗一次。由于$CaCl_2$的再溶流失导致浸泡效果降低，而适宜的$CaCl_2$浸泡液浓度又是影响还原焙烧球团粉化的主要因素。

三、结　　语

1. $CaCl_2$浸泡—直接还原法处理浸后球团的还原焙烧过程，除了一般回转窑还原所具有的冶金物化反应外，还带有一定程度的氯化焙烧性质，氯化气氛的大小决定于$CaCl_2$浸泡液的浓度、焙烧温度和炉内的还原性气氛。

2. $CaCl_2$作为脱碱剂，不论是直接加入高炉还是配入烧结混合料中，或采用$CaCl_2$浸泡—直接还原法处理浸后球团，均可达到较高的碱金属脱除率。

参考文献（略）