

钒钛磁铁矿直接还原实验研究

薛 逊

(攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:在实验室条件下研究了钒钛磁铁矿直接还原特点, 摸索了还原温度、还原时间、还原气氛和配碳量对直接还原金属化率的影响。结果表明, 还原温度和气氛是影响金属化率的最重要因素, 温度达到 1 300 ℃ 以上, 还原时间达到 20 min 以上, 维持还原过程中性至还原性气氛, 球团金属化率可稳定保持在 90% 以上。同时分析了还原后金属化球团的岩相组成, 比较了钒钛磁铁矿与普通矿直接还原的差异。

关键词:钒钛磁铁矿; 球团; 直接还原; 金属化率

中图分类号:TF55 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-7638(2007)03-0037-05

Research on Direct Reduction of Vanadic Titanomagnetite

Xue Xun

(Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The direct reduction behaviour of vanadic titanomagnetite is researched in laboratory. The influence of technological parameters on the degree of metallization is discussed, which include reduction temperature, reduction time, atmosphere and the carbon rate. The results show the reduction temperature and atmosphere are the most important influence factors. The degree of metallization can be achieved over 90% steadily at the conditions of temperature being above 1 300 ℃, over 20 min time and neutral atmosphere or reduction atmosphere. The mineralogy of reduced pallet is analyzed, and the difference of direct reduction behaviour of vanadic titanomagnetite and common iron ore are discussed.

Key words: vanadic titanomagnetite; directed reduction; degree of metallization

0 引言

钒钛磁铁矿是一种铁、钒、钛等多元素共生的复合矿, 具有极高的综合利用价值。采用高炉冶炼处理钒钛磁铁矿, 只能回收铁和钒, 钛以 TiO_2 形式进入高炉渣而无法回收利用。20 世纪 70~80 年代, 我国组织了钒钛磁铁矿钢铁冶炼新流程科技攻关, 探索采用直接还原技术冶炼钒钛磁铁矿, 进而实现铁、钒、钛资源综合利用的合理途径, 先后进行了回转窑、竖炉、流化床等设备形式的试验研究, 但是囿于当时工艺、设备和市场条件的限制, 没有实现工业化生产^[1-3]。

直接还原炼铁技术自 20 世纪 60 年代出现工业化生产以来, 经过 40 多年的发展, 由于其在原料、工艺、设备和生产组织等方面的灵活性和环保优势, 迄今已成为高炉炼铁技术的重要补充, 在一些国家和地区获得了很大的发展。转底炉直接还原技术出现于 1978 年, 最初是应含铁粉尘、贵金属回收处理要求而产生的, 至 20 世纪 90 年代中期逐步发展成为处理铁矿石生产直接还原铁的工艺之一^[4]。由于转底炉直接还原技术具有高温、快速的工艺特点和炉料与炉底相对静止不动的设备特点, 使其能够满足钒钛磁铁矿直接还原要求, 实现铁、钒、钛资源综合利用。因此, 针对转底炉高温、快速的工艺特

收稿日期: 2007-02-25

点,研究钒钛磁铁矿的直接还原特性具有重要意义。

1 实验条件与方法

实验原料为钒钛磁铁矿精矿和煤粉,主要成分见表 1,2。实验选取还原温度、时间、气氛、配碳量四个因素考察其对金属化率的影响,各因素选取水平见表 3。

实验研究在 RTW - 10 型管式炉上进行,实验装置示意图见图 1。将按一定原料配比制成的钒钛磁

表 1 钒钛磁铁矿的主要成分要求

Table 1 The main contents of vanadic titanomagnetite

TFe/%	V ₂ O ₅ /%	TiO ₂ /%	H ₂ O/%	粒度/mm
52 ~ 54	0.5 ~ 0.6	12 ~ 13	< 3	< 0.5

表 2 煤粉的主要成分

Table 2 The main contents of coal

C _{ad} /%	V _{ad} /%	A _d /%	H ₂ O/%	粒度/mm
70 ~ 75	10 ~ 15	10 ~ 12	< 1.5	< 0.5

表 3 不同实验因素的选取水平

Table 3 The process parameters of reduction experiment

水平	温度/℃	时间/min	气氛	配碳系数
1	1 250	15	氧化性	1.5
2	1 300	20	中性	1.8
3	1 350	25	弱还原性	2.1
4	1 400	30	还原性	
5	1 450	40		

表 4 钒钛磁铁矿直接还原实验结果

Table 4 The results of direct reduction for vanadic titanomagnetite

序号	温度/℃	时间/min	反应气氛	配碳系数	金属化率/%
1	1 250	40	氧化性	1.8	48.52
2	1 350	30	氧化性	1.8	61.76
3	1 250	20	中性	1.5	79.98
4	1 250	30	还原性	2.1	88.04
5	1 250	40	弱还原性	1.8	91.33
6	1 300	20	弱还原性	2.1	92.00
7	1 300	30	还原性	1.8	94.11
8	1 300	40	中性	1.5	95.92
9	1 350	20	中性	1.8	95.06
10	1 350	25	弱还原性	2.1	95.61
11	1 350	30	还原性	1.5	96.93
12	1 400	15	弱还原性	1.8	95.52
13	1 400	20	中性	1.5	96.77
14	1 400	25	还原性	2.1	97.21
15	1 450	15	还原性	1.5	98.01
16	1 450	20	弱还原性	1.8	98.13
17	1 450	25	中性	2.1	99.01

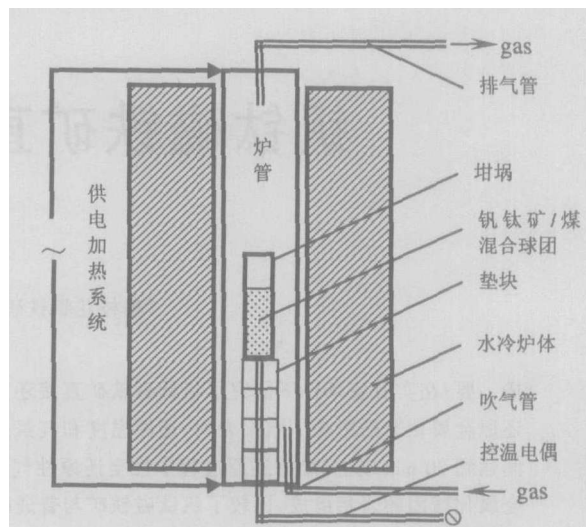


图 1 直接还原实验装置示意图

Fig.1 The diagram of direct reduction installation

铁矿/煤混合球团放入坩埚内,装料厚度 35 ~ 45 mm,送入已预先设定温度的管式炉内,待还原一定时间后,将金属化球团取出,覆盖碳粉或吹氮气冷却至室温,取样分析球团金属化率及矿相结构。还原过程中,根据实验要求,可通入空气、氩气或 CO 气体进行气氛控制实验。

2 实验结果

实验结果见表 4。从表 4 可见,只要控制好还原温度、时间和气氛,球团金属化率可稳定达到 90% 以上,平均达到 94.24%。

3 分析与讨论

3.1 还原温度对球团金属化率的影响

还原温度对钒钛磁铁矿球团金属化率的影响如图2所示。从图2可见,随着温度升高,球团金属化率呈上升趋势。当还原温度从1250℃以50℃的步长升高到1450℃时,金属化率从86.45%依次增加到94.01%、95.87%、96.50%、98.38%。从图2还可看出,还原温度从1250℃升高到1300℃时,金属化率增加幅度比较明显,当温度再进一步升高时,金属化率增幅变缓。因此,为了稳定获得金属化率90%以上的金属化球团,还原温度保持在1300~1350℃较为适宜。

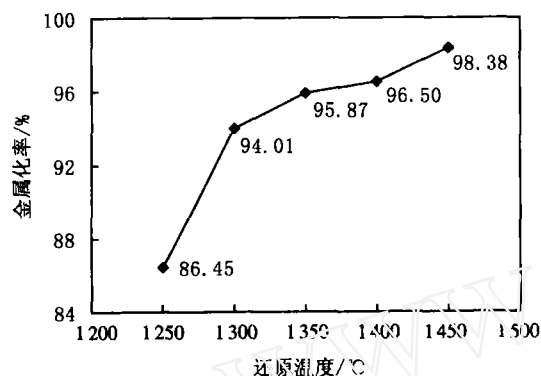


图2 还原温度对球团金属化率的影响

Fig.2 The influence of reduction temperature on the degree of metallization

3.2 还原时间对球团金属化率的影响

还原时间对球团金属化率的影响见图3。从图3可见,在相同还原温度下,随着还原时间的延长,球团金属化率呈增加趋势。在相同的还原时间下,金属化率随还原温度的升高而增加。1300℃还原20 min,球团金属化率达到92.00%,还原温度升高到1350℃或还原时间延长到30 min,金属化率可分别提高到95.06%和94.11%。因此,对于1300~1350℃还原温度,维持20~30 min还原时间是适宜的,可稳定获得金属化率90%以上的金属化球团。

3.3 炉内气氛对金属化率的影响

实验中通过吹入空气、氩气、不吹气体和吹入CO气体分别使炉内保持氧化性、中性、弱还原性和还原性气氛,考察不同炉内气氛对金属化率的影响,结果见图4。

从图4可见,与还原性气氛时金属化率94.86%相比,弱还原性气氛时金属化率降为94.52%,中性

气氛时降低到93.35%,氧化性气氛时则显著降低到55.14%。因此,为了达到90%以上的金属化率,炉内气氛应控制在中性或还原性气氛。

3.4 配碳系数对球团金属化率的影响

考察了不同配碳系数对球团金属化率的影响,结果见图5。从图5可见,随着配碳系数加大,球团

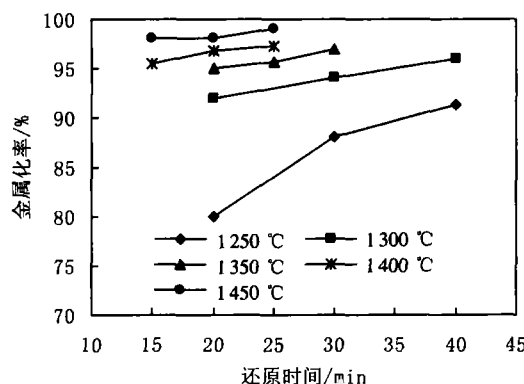


图3 还原时间对钒钛磁铁矿球团金属化率的影响

Fig.3 The influence of reduction time on the degree of metallization

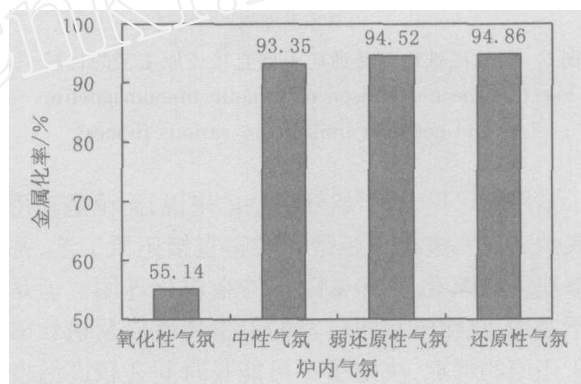


图4 炉内气氛对球团金属化率的影响

Fig.4 The influence of atmosphere on the degree of metallization

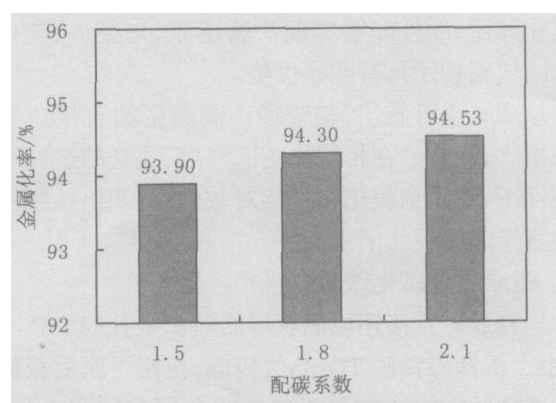


图5 配碳系数对球团金属化率的影响

Fig.5 The influence of carbon rate on the degree of metallization

金属化率呈细微的增加趋势。配碳系数为 1.5 时, 球团金属化率已达到 90% 以上, 从降低原料消耗角度而言, 1.5 的配碳系数是比较合适的。

3.5 不同直接还原类型之间的比较

根据钒钛磁铁矿直接还原实验研究结果, 比较了其与普通矿在不同的直接还原类型之间的差异, 结果见图 6 (除本研究外, 数据来源于文献[1~5])。

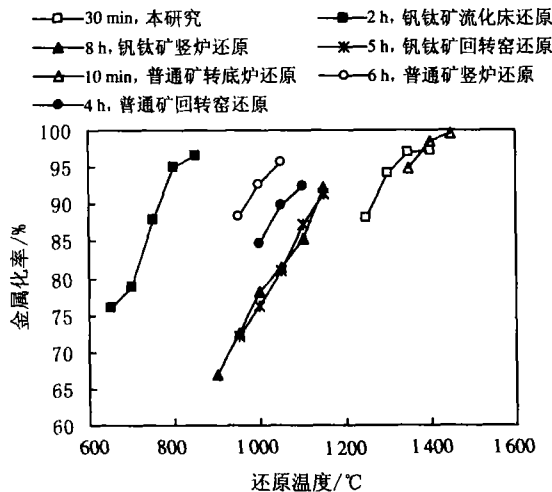


图 6 钒钛磁铁矿与普通矿不同直接还原工艺的比较
Fig.6 The comparison of vanadic titanomagnetite and common iron ore in various process

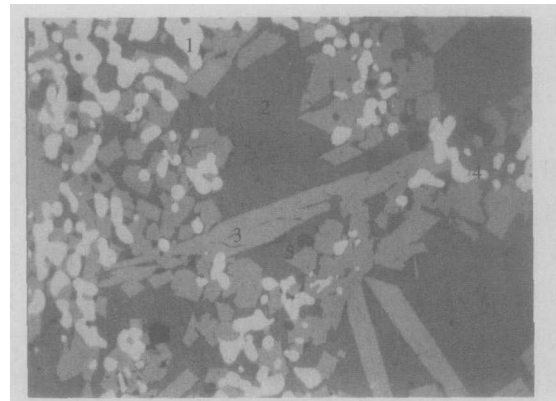
从图 6 可见, 对于钒钛磁铁矿来说, 无论是采用转底炉、竖炉、流化床还是回转窑直接还原工艺, 都能够获得金属化率 90% 以上的金属化球团。但是由于竖炉、流化床和回转窑的设备特性以及钒钛磁铁矿还原的特点, 决定了不可能长时间在较高温度下运行, 因此从连续生产的角度考虑, 高金属化率球团的获得是比较困难的。转底炉由于其高温还原的特点, 不仅能够稳定获得高金属化率的钒钛磁铁矿金属化球团, 而且能够实现快速还原, 与竖炉、流化床和回转窑相比具有明显优势。

从图 6 还可看出, 与普通矿同类型的直接还原效果相比, 钒钛矿在相同的还原温度、更长的还原时间条件下, 球团金属化率却相对较低, 说明钒钛磁铁矿的直接还原更为困难。

3.6 还原后金属化球团的岩相结构

与普通矿直接还原后获得的疏松多孔的 DRI 不同, 由于钒钛磁铁矿 TFe 品位较低, 直接还原后获得的是结构致密的渣铁混合包嵌的金属化球团, 岩相分析和电子探针扫描结果分别见图 7、图 8 和表 5。

从图 7、图 8 和表 5 可见, 还原后的钒钛磁铁矿



1—铁晶粒 (Fe crystal grain); 2—硅酸盐相 (Silicate phase);
3—板条状钛铁矿 (Plate-type structure of ilmenite);
4—Ti(C,N); 5—黑钛石固溶体 (Anosovite)

图 7 钒钛磁铁矿金属化球团岩相照片 (反光, $\times 200$)
Fig.7 The mineralogy photo of the metallization pallet of vanadic titanomagnetite

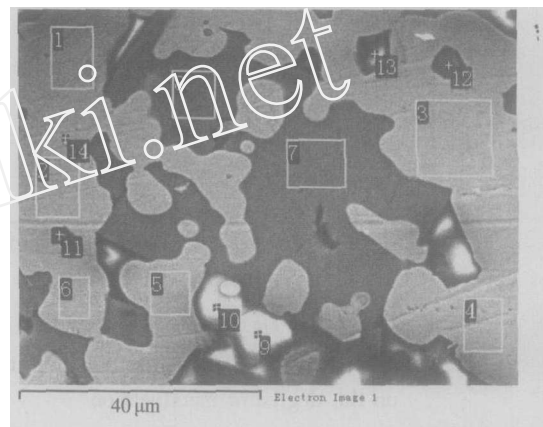


图 8 钒钛磁铁矿金属化球团电子探针扫描照片
Fig.8 The electron image of the metallization pallet of vanadic titanomagnetite

金属化球团中, 金属铁已聚集长大成不规则形状的铁珠, 但尺寸较小, 大部分在 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 范围内, 只有少数能够长大到 $75 \mu\text{m}$ 以上, 另外约有 3% 左右的铁晶粒在 $5 \mu\text{m}$ 以下, 与普通矿直接还原后 $150 \mu\text{m}$ 左右的铁晶粒尺寸差距很大^[6]。还原后的金属化球团中, 钛主要以黑钛石形式留存于渣中, 渣、铁包嵌甚为紧密, 但原矿中的网络状结构已消失不见, 随着金属化率的提高, 渣铁界面处出现了越来越多的 Ti(C,N), 并赋存少量的钒, 形成了 $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$ 和 $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{O})$ 为主的复杂矿物。

4 结论

(1) 研究了还原温度、时间、气氛和配碳量对钒钛磁铁矿直接还原金属化率的影响, 结果表明, 在温

表 5 图 8 中各点成分分析结果
Table 5 The analysis results of electron from Fig.8

编号	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Total
1~6										100.00	100.00
7	43.05	3.22	3.04				40.47	2.09		8.12	100.00
8	42.52	2.63	3.82				36.76	3.32		10.95	100.00
9	44.89	9.84	29.26				1.66	2.19		12.17	100.00
10	46.55	9.05	27.87				2.98	2.56		10.98	100.00
11	39.13	2.07	6.46	14.46		4.03	2.41		1.82	29.62	100.00
12	50.46	2.58	8.47	18.36	0.82	4.42	2.63	0.68	1.91	9.67	100.00
13	48.59	3.16	9.02	18.44	0.74	3.80	3.76		2.22	10.28	100.00
14										100.00	100.00

度 1 250 ~ 1 450 ℃ 和时间 15 ~ 40 min 范围内,随着还原温度的升高、还原时间的延长和炉内气氛由氧化性向还原性气氛的改变,球团金属化率呈逐渐升高的趋势。配碳系数在 1.5 ~ 2.1 范围的改变对金属化率的影响比较微弱。

(2)保持还原温度 1 300 ~ 1 350 ℃,还原时间 20 ~ 25 min,炉内中性或还原性气氛和配碳系数 1.5

时,可稳定获得金属化率 90% 以上的钒钛磁铁矿金属化球团。

(3)与普通矿相比,钒钛磁铁矿直接还原更为困难,获得相同的金属化率需要更高的还原温度或更长的还原时间。还原后的金属化球团中,铁晶粒尺寸远小于普通矿,而且渣铁包嵌紧密,在渣铁界面处存在着以(Ti,V)(C,N)和(Ti,V)(C,G)为主的复杂矿物。

参考文献:

[1] Panzhihua Resource Comprehensive Utilization Office. The Collection of S&T Reports of Panzhihua Resource Comprehensive Utilization: The New Process Flow of Comprehensive Utilization, Vol.6, No.1[G]. 1985.6 - 19,243 - 254.
(攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编——综合利用新流程(第六卷上)[G].1985.6 - 19,243 - 254.)

[2] Panzhihua Resource Comprehensive Utilization Office. The Collection of S&T Reports of Panzhihua Resource Comprehensive Utilization: The New Process Flow of Comprehensive Utilization, Vol.6, No.2[G]. 1985.453 - 467.
(攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编——综合利用新流程(第六卷中)[G].1985.453 - 467.)

[3] Panzhihua Resource Comprehensive Utilization Office. The Collection of S&T Reports of Panzhihua Resource Comprehensive Utilization: The New Process Flow of Comprehensive Utilization, Vol.6, No.3[G].1985.509 - 518,700 - 737,793 - 829.
(攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编——综合利用新流程(第六卷下)[G],1985.509 - 518, 700 - 737,793 - 829.)

[4] W - K LU. Technology of Low Coal Rate and High Productivity of RHF Ironmaking[M]. DOE of USA, 2002.21 - 40,87 - 93,108 - 114.

[5] Hoffman G, Tsuge O. Itmk3 - Application of A New Ironmaking Technology for the Iron Ore Miningindustry[A]. 2003 SME Annual Meeting and Exhibit[C]. 2003.1 - 5.

[6] Shi Zhanbiao. The Alternative Ironmaking[M]. Shenyang: Northeasten University Press(first edition), 1991.147.
(史占彪.非高炉炼铁学[M].沈阳:东北工学院出版社,1991.147.)

编辑 杨冬梅