

115 98-98

钒钛磁铁矿结构与高温还原的关系

Relationship Between the Mineral Structure
and High-temperature Reduction for Vanadic Titanomagnetite

刘清才
Liu Qingcai

裴鹤年
Pei Hengan

娄昌斌
Lou Changbin

TF521.6

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

A 摘要 研究了不同结构类型的钒钛磁铁矿石的低温及高温还原性能, 分析了矿石结构、预处理方式、还原温度、还原时间和还原条件对还原性的影响, 还原性能与钒钛磁铁矿熔融还原工艺的关系及对高炉冶炼的影响。

关键词 钒钛磁铁矿; 矿物构造; 高温试验
中国图书资料分类法分类号 TF533

还原

ABSTRACT The low temperature and high temperature reduction properties for different kinds and structures vanadium titaniferrous magnetite have been studied in this paper. The influence of mineral structure, pre-treatment method, reduction temperature and time as well as reduction condition on the reduction behaviour has also been investigated. The relationship between reduction behaviour of V-Ti-magnetite and its smelting reduction and B.F. smelting has been analysed.

KEYWORDS Vanadic titanomagnetite; mineral structure; high-temperature tests

0 引 言

矿石的高温性能是影响炉内高温区料柱性能的关键因素, 钒钛矿的高炉冶炼, 由于高温软熔区钛氧化物的过还原, 并形成 TiC、TiN 及固溶体 Ti(C,N), 从而对高炉冶炼全钒钛矿带来了严重的障碍。试验研究表明^[1], 高炉冶炼钒钛磁铁矿时, 钛的大量还原主要是在软熔带区及其以下部位, 该区域内温度越高, 氧势越低及初渣内 FeO 浓度低, 则有利于钛的还原, 形成 Ti(C,N)。高温还原性能则是直接影响软熔带及其以下区域的氧势和初渣中 FeO 浓度的关键性因素。

改变全钒钛磁铁矿冶炼的炉料组成及矿石的结构, 可改善炉料的高温性质, 提高熔融初渣内 FeO 浓度, 抑制钛的还原及 TiC、TiN 生成, 以利于改善料柱的透气性和熔渣的性质从而保证高炉的顺利运行。

笔者在本文中研究了不同结构组成的钒钛矿的低温及高温还原性能, 矿石类型、焙烧条

* 收文日期 1994-01-05

本文系国家自然科学基金青年基金资助项目

件、矿物组成、还原方式等因素与还原性能的关系,从而分析了它们的高温性质以及对高炉下部炉料性质的影响。同时为熔融还原法冶炼钒钛磁铁矿的预还原工艺提供有益的依据。

1 实验方法与条件

1.1 白马钒钛矿制备

白马矿分为两种:①原生白马块矿,它的结构致密,还原性差;②焙烧处理的白马矿,焙烧方法是用氧化方法焙烧,温度为1100℃,白马矿的粒度为8~12 mm,采用三种方案焙烧。

1.2 氧化焙烧球团矿

球团矿用钒钛铁精矿粉造球,然后于1100℃恒温下氧化焙烧,球团矿的粒度控制为10~12 mm,焙烧仍采用三种方案焙烧。

1.3 烧结矿的制备

烧结矿有两种:①取自攀钢现场生产的烧结矿,粒度控制为10~15 mm;②自制烧结矿,其碱度为2.0,粒度仍为10~15 mm,分别编号为I、II。

各种矿石的组成见表1。

1.4 低温升温还原测定

还原设备为硅碳棒电阻炉,采用减重法测试还原性。还原剂为煤气,组成为CO30%,N₂70%,流量为5 L/min。

试样重为500 g,把还原试样装入反应罐内并插入热电偶,当温度到达300℃时,通入还原气体,以3℃/min的升温速度,进行升温还原到900℃,每5分钟称量一次用减重法计算其还原度。

表1 原料化学成分 %

原料	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	S	W_{CaO}/W_{SiO_2}
钒钛精矿粉	52.71	19.68	1.61	4.35	3.51	11.40	0.320	0.363
烧结矿 I	46.15	5.90	9.81	5.78	3.55	10.37	0.028	1.590
烧结矿 II	45.12	7.13	12.02	6.13	3.31	10.17	/	1.960
氧化球团矿	51.30	2.27	2.74	5.23	3.62	11.62	1	0.531
原生白马矿	44.32	21.23	3.94	17.37	/	/	/	0.228
焙烧白马矿	46.17	5.83	4.25	18.29				0.232

1.5 低温恒温还原测定

测定设备不变,当温度到达900℃时,把装有试样的反应罐放入炉内,待料层温度到达900℃时,通入还原气体,进行恒温还原,每5分钟测定一次。

1.6 高温还原性能测定

试验设备为高温还原炉,试样从300℃升温还原至1320℃,还原气体仍为CO30%、N₂70%,流量5 L/min,升温速度900℃前为3℃/min,900℃以后为2℃/min,用R_N表示预还原度。

2 实验结果及讨论

2.1 矿石结构与低温还原性能的关系

图1是不同焙烧制度(矿物结构不同)的低温还原性能,图2为白马矿的低温还原性能测定结果。

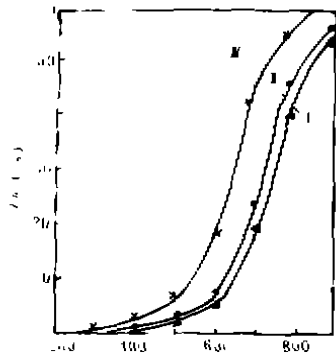


图1 不同焙烧球团矿低温还原性

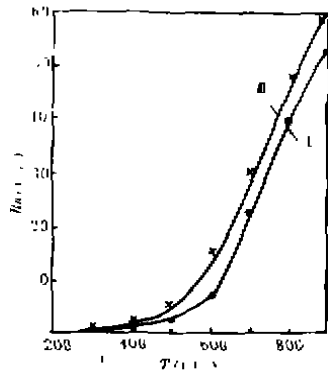


图2 不同焙烧方案白马矿低温还原性

结果表明,适宜的焙烧制度对球团矿的矿物组成及结构有很大影响,因而,对它们的还原性也产生了很大的影响。当采用方案 III 时焙烧球团由于适当地控制高温恒温时间,延长了低温段的氧化时间,从而既保证了铁氧化物的充分氧化,提高氧化度,使球团内部孔隙均匀分布,结构均匀,又能控制过量 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 等难还原矿物的形成,从而提高了还原性能。

由图2可知,白马矿仍应采用球团相似的方案 III 进行焙烧。

由此可以看出,为了提高矿石的低温还原性能,从而改善钒钛矿高炉冶炼的技术经济指标,就应控制适宜的焙烧制度,以获得良好的矿石结构。但是,从全钒钛矿冶炼出发,又必须保证初渣中有较高的氧势,以抑制钛的还原,因此,要求矿石具有较低的高温还原性能。

2.2 不同时间还原性能的变化

图3为不同类型钒钛矿石的还原度与时间的关系。此结果表明,在 900°C 恒温条件下还原过程中,还原度随时间变化近于直线变化,将结果进行线性回归后可得到还原度与时间的关系式为:

$$\text{烧结矿: } R_{t_{11}} = 0.352t + 35.20 \quad (0 \leq t \leq 20)$$

$$R_{t_{21}} = 0.294t + 42.20 \quad 20 < t \leq 70$$

$$\text{球团矿: } R_{t_{12}} = 0.401t + 36.11 \quad (0 \leq t \leq 20)$$

$$R_{t_{22}} = 0.287t + 44.85 \quad 20 < t \leq 70$$

$$\text{烧结白马矿: } R_{t_{13}} = 0.371t + 36.01 \quad (0 \leq t \leq 20)$$

$$R_{t_{23}} = 0.288t + 43.51 \quad 20 < t \leq 70$$

由图3可见,三种类型的钒钛矿石的 900°C 恒温还原性能以氧化焙烧球团最好,焙烧白马矿次之,烧结矿最差。而三种矿石随还原时间 t 的变化趋势十分相近,这就是说他们的还原

历程和机制是相同的,即钒钛矿中氧化物还原机制与矿石结构类型无关.在900℃以下,还原过程主要是高价铁氧化物的还原,因此,还原的历程不受矿石结构的影响.但是,不同结构类型铁氧化物还原的动力学条件不同,导致了其还原速度出现差异.

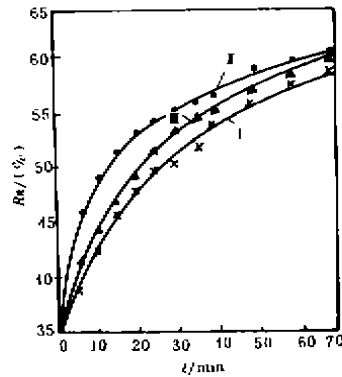


图3 900℃恒温还原性能
I 烧结矿 II 球团矿
III 焙烧白马矿

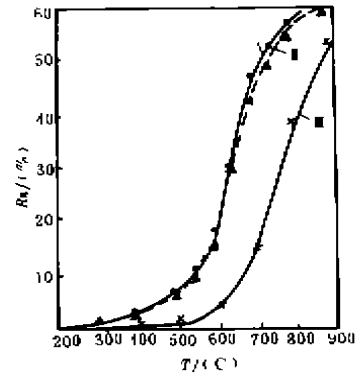


图4 不同矿石升温还原性能
I 焙烧白马矿 II 氧化球团矿
III 烧结矿 I

2.3 矿石类型与低温还原的变化特性

图4是不同类型钒钛铁矿石的升温还原性能变化关系.结果表明,从200℃到900℃的还原过程,焙烧白马矿与氧化球团矿都具有比烧结矿还原性更好的性能;对三种钒钛型矿石来说,在500℃以前的还原度很低,而当温度大于550℃以后,还原速度大幅度提高,一直到900℃时仍具有较高的还原速度,这一结果完全符合铁氧化物被CO还原的机制.因此,在高炉冶炼时,配加部分焙烧白马矿或氧化球团,特别是对熔融还原法冶炼钒钛磁铁矿时,将会大大提高炉料的预还原度或间接还原度,有利于提高冶炼指标.

2.4 高温还原性能的变化特征

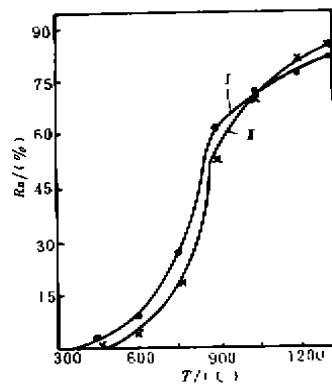


图5 不同矿石升温过程的还原性能
I 氧化球团 II 烧结矿 I

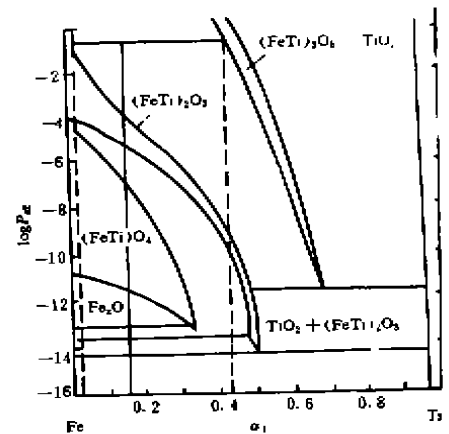


图6 Fe-Ti-O相图

图5是烧结矿与氧化球团高温还原性能的测定结果,可以看出,在900℃以前低温段的还原性特征同前述一致,此时只有高价铁氧化物及少量FeO的还原。当温度高于900℃以后,烧结矿还原速度变化幅度增大,到1000℃以后,烧结矿的还原度大于氧化球团矿。

低温还原后赤铁矿变成浮石体 Fe_xO ,铁板钛矿则形成钛铁矿($Fe \cdot TiO_3$)难还原物及钛晶石难还原物,因而使氧化球团及焙烧白马矿具有比烧结矿更低的高温还原性,同时,它们又具有比烧结矿更高的低温还原性能。

2.5 钒钛铁矿石还原性对高炉冶炼的影响

从上述实验结果可以看出,对于高炉全钒钛矿的冶炼,钛的还原给冶炼过程带来的一系列困难在很大程度上取决于矿石本身的还原性能。烧结矿具有比氧化球团和焙烧白马矿低温还原性低,高温还原性高的特性,因此,不仅导致上部间接还原度低,能耗增加,而且在高温区软熔后由于还原速度快,使氧势迅速降低,而导致钛的大量还原,而这一区间正是钛大量还原的区域^[1],从而带来了高炉冶炼时出现的钛过还原,炉内TiC、TiN形成,泡沫渣的产生等困难。

配加部分氧化焙烧白马类块矿(或其它钒钛块矿)和氧化球团后便可适当降低高温还原性能而抑制钛的过还原,克服全钒钛矿冶炼产生的困难。

2.6 钒钛矿还原特性与熔融还原的关系

铁矿石熔融还原技术是钢铁冶金技术一大变革。采用熔融还原法冶炼钒钛磁铁矿,其关键性问题就是钒钛磁铁矿的预还原速度问题,这将限制该工艺方法的生产效率及冶炼过程。为了实现熔融还原高速度冶炼钒钛磁铁矿石,就必须要求矿石具有较好的预还原速度,即较好的低温还原性能。而氧化球团或焙烧的钒钛磁铁矿块矿均具有良好的低温还原性,因此,这些类型的钒钛磁铁矿石将更适宜于作为熔融还原法冶炼钒钛磁铁矿的原料,而直接使用结构致密的原生块矿或精矿及烧结矿的低温还原性都不能满足熔融还原方法的要求。

3 结 语

1) 不同结构类型的钒钛铁矿石具有不同的低温还原性,在900℃以下升温还原过程中,焙烧白马矿与氧化球团矿具有比烧结矿更好的还原性,这就为高炉全钒钛矿冶炼提供了良好低温还原性的炉料来源。

2) 在900℃恒温条件下,球团矿的还原性最好,焙烧白马矿次之,而烧结矿最差。

3) 烧结矿在1000℃以上的高温还原性有较大提高,高于氧化球团和焙烧白马矿。因此,对全钒钛矿冶炼高炉应采用配加适量氧化球团或焙烧钒钛块矿作炉料。而对熔融还原法治炼钒钛磁铁矿,为了获得足够高的预还原速度,应采用焙烧钒钛块矿或氧化球团矿为原料。

参 考 文 献

- 1 盛世雄等.攀钢高钛型钒钛磁铁矿高炉冶炼十年,钢铁钒钛,1980,(4)