

钒钛磁铁矿金属化球团熔化机理研究

张娟

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 西咸新区 712064)

摘要: 预还原—电炉熔分终还原生产含钒生铁是利用钒钛磁铁矿的途径之一, 而金属化球团的熔分过程对于整个工艺流程的稳定运行具有重要意义。本文以自制钒钛磁铁矿金属化球团为基础, 分别考察铁浴温度、碱度、金属化率以及残碳量对钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率的影响。采用扫描电镜—能谱 (SEM-EDS) 分析研究了钒钛磁铁矿金属化球团的熔化机理, 并定量计算出“熔化表观活化能”。结果表明: 钒钛磁铁矿金属化球团的“熔化表观活化能”=243.6kJ/mol; 在钒钛磁铁矿金属化球团的熔分过程中, 起主导作用的主要是高钒渣中存在的高熔点钙钛矿。

关键词: 钒钛磁铁矿; 金属化球团; 熔化速率; 表观活化能

中图分类号: TD98

文献标识码: A

文章编号: 94047- (2019) 02-059-06

0 前言

钒钛磁铁矿是一种铁、钒、钛等有价金属元素共生的复合矿, 在我国具有丰富的储量, 其中以四川攀枝花—西昌 (攀西) 地区居多。因其含有大量的铁、钒、钛资源而具有极高的综合利用价值, 长期以来, 一直是冶金及矿物加工等专业工作人员研究的焦点^[1-4]。目前, 钒钛磁铁矿的主要利用途径为“高炉—转炉”流程, 即通过高炉冶炼实现钒与铁、钒分离, 并通过铁水提钒的方式达到铁、钒的分离回收。由于高炉冶炼的特殊性, 钒的化合物在高炉渣中具有较低的含量, 从而导致该流程只能回收了铁和钒, 钒以TiO₂形式进入高炉渣而没有回收利用, 从而造成了钒资源的浪费。鉴于“高炉—转炉”流程存在的先天弊端, 非高炉炼铁流程在钒钛磁铁矿的利用方面逐渐获得了认可, 特别是四川地区“转底炉—电炉熔分工艺”装置的投入, 为钒钛磁铁矿资源实现综合利用开辟了新的途径^[5]。

钒钛磁铁矿中含有钛磁铁矿、钛铁矿、含硫磁黄铁矿以及脉石等矿物, 钒以类质同象赋存于钛磁

铁矿中, 矿物结构比普通矿石更复杂^[5]。目前的研究工作主要针对钒钛磁铁矿预还原进行^[1-7], 但在电炉熔分领域, 特别是钒钛磁铁矿的熔化机理方面研究较少。因此, 开展钒钛磁铁矿金属化球团熔化机理的研究, 对钒钛磁铁矿金属化球团的电炉熔分具有重要意义。本文对钒钛磁铁矿金属化球团的熔化机理进行了详细研究, 首先在一定条件下制备不同要求的钒钛磁铁矿金属化球团, 然后在熔分电炉中进行熔化工艺实验, 采用扫描电镜 (SEM-EDS) 分析不同时间点球团内部熔化过程, 进而探讨钒钛磁铁矿金属化球团的熔化机理, 为实现钒钛磁铁矿的综合利用提供一定理论与实验支持。

1 实验

1.1 实验原料

钒钛磁铁矿预还原含碳球团熔化实验, 首先应获得一定金属化率的预还原球团。在本次实验中, 原料为攀钢集团提供的钒钛磁铁矿精矿粉和煤粉, 实验室选用的粘结剂为有机粘结剂。矿粉和煤粉的化学成分如表1和表2所示。

表1 钒钛磁铁矿化学成分分析/%

Table1 Component analysis of vanadium titano-magnetite/wt%

TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	TiO ₂	V ₂ O ₅
54.54	32.16	3.8	0.398	3.54	3.7	0.292	10.77	0.666

收稿日期: 2019-03-19

作者简介: 张娟 (1981—), 女, 陕西咸阳人, 讲师, 硕士, 研究方向: 生物化工。

表2 煤粉的工业分析/%
Table2 Industry analysis of pulverized coal/wt%

固定碳	挥发份	灰分	S	煤灰成分				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
71.03	17.84	13.54	0.52	38.11	19.51	14.43	4.94	9.84

从表1及表2可以看出,实验所用的钒钛磁铁矿铁品位较低,只有54.54%,而钒及钛的氧化物含量较高,具有较高的综合利用价值。实验所用还原剂煤粉固定碳较高,属于无烟煤,S含量适中。

X射线衍射分析的结果如图1所示。从图中可以看出,钒钛磁铁矿中主要存在磁铁矿(Fe₃O₄)、钛铁矿(FeTiO₃)、钛铁晶石(Fe₂TiO₄)以及镁铝尖晶石等物相。

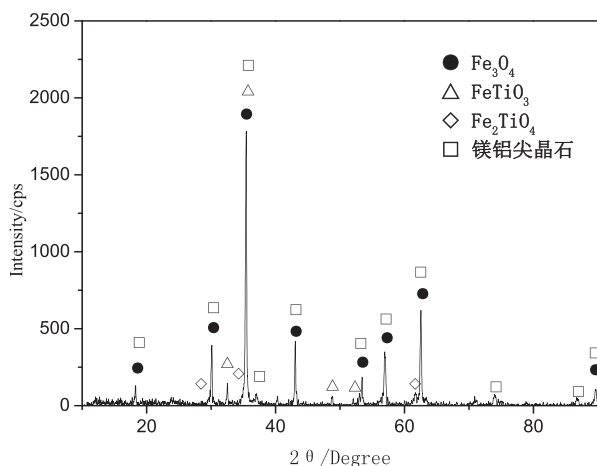


图1 钒钛磁铁矿的物相分析

Fig.1 XRD analysis of vanadium titanomagnetite

图2所示为钒钛磁铁矿粉在扫描电镜1500倍下的形貌图,从图2中可以看出,钒钛磁铁矿粉的颗粒大小各异,但是形状比较单一,并且团聚体较少,矿物颗粒表面比较光滑,只有部分大颗粒表面黏附大量小矿粒,矿物颗粒坚硬。

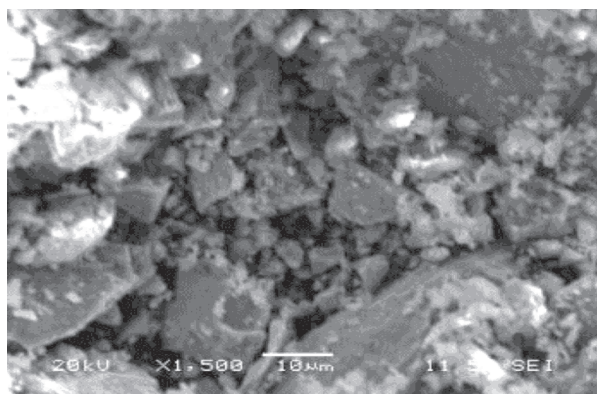


图2钒钛磁铁矿颗粒形貌图

Fig.2 SEM morphologies of vanadium titanomagnetite

1.2 实验方法

本文实验主要是对钒钛磁铁矿金属化球团熔化机理的研究,实验装置如图3所示。

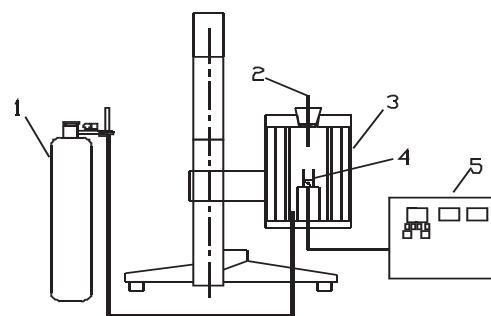


图3 实验装置

1-保护气; 2-观察孔; 3-加热炉;
4-石墨坩埚; 5-温度控制仪

Fig.3 Experimental apparatus

1-Shielding gas; 2-Prothole; 3-Furnace;
4-Graphite crucible; 5-Temperature controller

熔化实验终点的确定参考文献^[8],具体做法为:将盛有铁浴的石墨坩埚放入高温炉内,待温度升至预定温度并恒温10min时,迅速将钒钛磁铁矿金属化球团加入坩埚内,并记录时间(设为t₁时刻),同时盖上炉盖,从炉盖的观察孔观察金属化球团在铁浴中的熔化情况。待泡沫渣覆盖球团表面时,记录时间,之后每隔30s时,将坩埚从炉内取出并放入水中淬冷,解剖坩埚,观察其内是否有未熔的金属化球团。如有,则在相同条件下重复一次试验,将取出坩埚的时间延长30s。如此,直至熔渣中没有未熔的球团,相应的时刻即为熔化终点(t₂时刻)。t₂时刻与t₁时刻之差为熔化时间,测定熔化时间的最大绝对误差为30s。

熔化机理的研究,主要是在钒钛磁铁矿金属化球团的熔化过程中,在某一固定时刻将试样取出,对试样的切面进行SEM-EDS分析。观察至切面完全熔解后,综合整个分析结果,探究熔化机理。实验中,首先在不同的铁浴温度下,研究铁浴温度对钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率的影响,定量地计算了钒钛磁铁矿金属化球团熔化的表观活化能。同时,选取铁浴温度1400℃,球铁比(金属化球团与

铁浴质量比) 1:3, 碱度 $R=1.1$, 分别在不同的时间点取样淬火, 制样后, 对试样进行分析, 从而确定钒钛磁铁矿金属化球团在铁浴中的熔化机理。

2 结果与讨论

2.1 熔化工艺条件对熔化速率的影响

2.1.1 球团金属化率对熔化速率的影响 保持球铁比1:3, 碱度 $R=1.1$, 铁浴温度 1450°C , 取金属化率分别为62.1%、69.8%、75.7%、87.5%、93.4%的钒钛磁铁矿金属化球团进行熔化实验, 研究金属化率对钒钛磁铁矿球团熔化速率的影响。实验结果如图4所示。

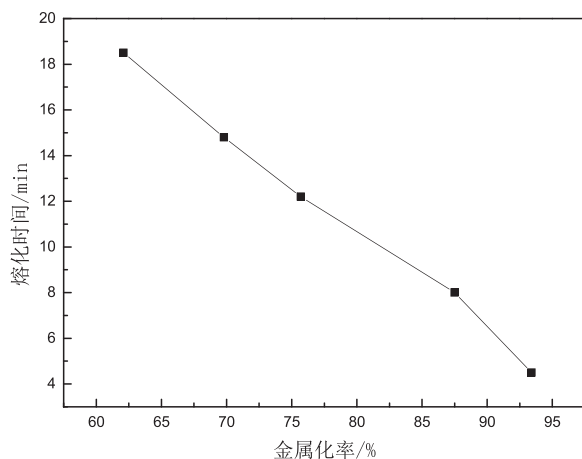


图4 球团金属化率与熔化时间关系

Fig.4 Effects of metallization rate on the melt rate

从图4可以看出, 随着金属化率的增加, 钒钛磁铁矿球团熔化速率加快, 且二者基本呈线性关系。这主要是由于金属铁在高温下易于渗碳, 且渗碳之后熔点迅速下降, 有利于加速熔化过程。随着金属化率的增加, 钒钛磁铁矿球团的氧含量降低, 而全铁及金属铁含量增加, 有利于加速熔化过程, 提高球团熔化速率。

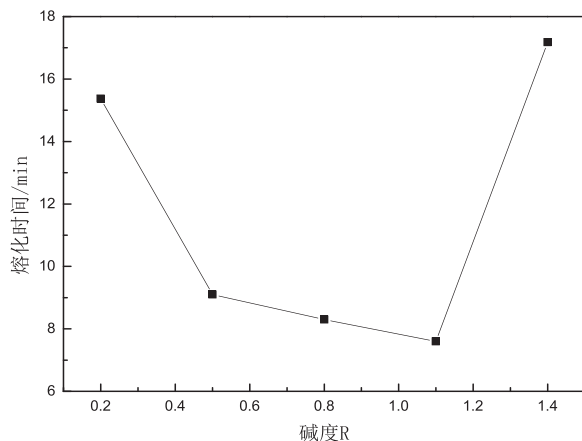


图5 碱度与熔化时间的关系

Fig.5 Relationship between basicity R and melting time

2.1.2 球团碱度对熔化速率的影响 保持球铁比1:3, 铁浴温度 1450°C , 取金属化率为87%左右的钒钛磁铁矿金属化球团, 在对应的碱度为0.2、0.5、0.8、1.1及1.4的条件下进行熔化实验。实验结果如图5所示。

从图5可以看出, 随着碱度的增加, 球团熔化速率呈现先降低后增加的趋势, 在碱度为0.2时, 熔化时间为15.37min; 而当碱度接近1.1时, 熔化时间仅为7.6min, 进一步增加碱度, 熔化时间急剧增大。这主要是由于: 1) 在预还原的钒钛磁铁矿渣中, 主要含有 FeAl_2O_4 (铁铝尖晶石)、 $(\text{FeMg})\text{Ti}_2\text{O}_5$ (固溶铁和镁的黑钛石)、 Mg_2TiO_4 (钛镁矿)、 MgTi_2O_5 (固溶镁的黑钛石)、 Fe_2TiO_3 、 $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 Ti_2O_3 等化合物, 同时, 渣相中还存在二钛酸盐与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、 Ti_3O_5 等形成的所谓黑钛石固溶体和偏钛酸盐与 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 等形成所谓的塔基石固溶体。当碱度为1.1时, 渣相组分主要是 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{FeTiO}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, 它们都具有较低熔点, 有利于熔化。

2.1.3 残碳量对熔化速率的影响 为考察残碳量对钒钛磁铁矿球团熔化速率的影响, 将不同内配碳球团在适宜的焙烧条件下还原, 选取球团金属化率基本不变的试样进行实验, 保持铁浴温度 1450°C , 球团残碳量分别为0.24%、0.41%、1.01%、2.19%及2.87%, 实验结果如图6所示。

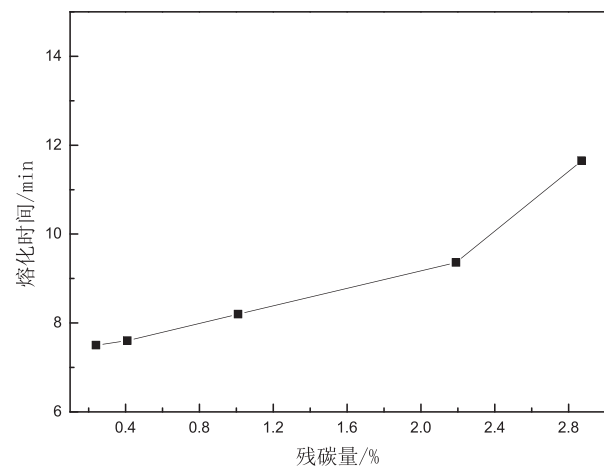


图6 球团残碳量与熔化时间的关系

Fig.6 Relationship between slag\iron ratio and melting time

由图6可以看出, 随着残碳量的增加, 球团熔化时间逐渐增大, 但残碳量在2%以下时对球团熔化速度影响较小, 当残碳量进一步增加时, 熔化时

间呈现急剧增加的趋势。残碳量的增加不利于球团熔化速率的提高,这主要是因为残余在球团中的碳易于吸附在渣相或铁相之间的交界面处,阻碍了熔体之间的相互长大,限制了球团的熔化。

2.2 熔化表观活化能计算

保持球铁比1:3,碱度 $R=1.1$,取金属化率为87.5%的钒钛磁铁矿金属化球团,分别在1350℃、1400℃、1450℃、1500℃及1550℃的铁浴温度条件下研究铁浴温度对熔化速率的影响。实验结果如图7所示。

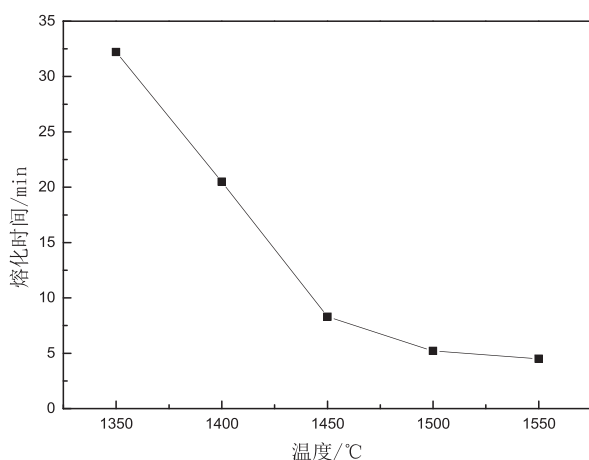


图7 温度对熔化速率的影响

Fig.7 Effect of temperature on melting rate

由图7可以看出,熔化速率与铁浴温度之间关系的总趋势是随着铁浴温度升高,熔化时间缩短,即熔化速度加快。当铁浴温度低于1450℃时,随温度的升高,熔化速率显著增加;而当铁浴温度高于1450℃时,随温度的升高,熔化速率增加的幅度减慢。这说明在高温区内,温度越高,通过升温提高熔化速率效果越差。这主要是因为:一方面铁浴温度升高增大了铁浴与金属化球团之间的温度差,加速热传递,从而有利于熔化过程的进行;另一方面,温度的升高降低了铁水和熔渣的粘度,从而有利于金属化球团中铁氧化物及铁水中碳的扩散,促进金属化球团内部残余铁氧化物的进一步反应,反应产物CO生成速度加快,搅拌能力增强。

金属化球团熔化速率的大小可以通过熔化时间的长短体现,故熔化速度是表征球团熔化特性的重要参数,其大小取决于金属化球团传热的快慢。而金属化球团传热的快慢又受到三个因素的影响,分别为金属化球团的导热系数、铁浴熔池的搅拌强度和铁浴温度。实验中选用的金属化球团成分近似相

等,即具有相同的导热系数,则其传热的快慢主要取决于搅拌强度和铁浴温度。故当铁浴温度和铁浴量一定时,在无外界搅拌的条件下,金属化球团自搅拌能力的大小决定了传热的快慢,从而决定了熔化速度的大小。而金属化球团自搅拌能力主要是依靠球团中残余的FeO与碳反应生成的CO气体,CO生成速度越快,搅拌强度越大。因此,渣中残余的FeO与碳反应的程度决定了搅拌强度的大小。在实际熔分还原过程中,渣中残余的FeO与碳的反应可以分为三种类型,分别如式(1)~式(3)所示^[8]:

渣中残余FeO与铁浴中溶解C的反应:



渣中残余FeO与球团内部金属铁熔化后所含C的反应:



渣中残余FeO与石墨坩埚壁接触过程中固体C的反应:



在实际的熔分过程中,上述三个反应几乎同时进行,故将式(1)、式(2)及式(3)反应总称为“综合反应”。因此,在无外界搅拌且铁浴温度一定时,综合反应的程度决定了金属化球团自搅拌强度,从而决定了钒钛磁铁矿金属化球团的熔化速率。

采用文献提供的处理方式^[9],借用冶金物理化学中“活化能”的概念,用“熔化表观活化能”(用 E_a 表示)来表征在无外界搅拌条件下,金属化球团的熔化特性。 E_a 表示单位摩尔金属化球团熔化所需的能量。显然, E_a 只与金属化球团中残余铁氧化物的种类和量有关。对于经过预还原的钒钛磁铁矿金属化球团,其内部高价铁氧化物含量较低,一般在0.5%以下,可近似忽略,故可认为其中的残余铁氧化物只有FeO。

设钒钛磁铁矿金属化球团熔化的平均速率为 k (g/s),则:

$$k = \Delta w / \Delta t \quad (4)$$

式中, Δt 为熔化时间,s; Δw 为金属化球团熔化质量,g。

则:

$$\frac{k}{M} = \frac{\Delta w}{\Delta t \cdot M} \quad (5)$$

式中, M 为金属化球团平均摩尔质量, g/mol ;
 $\frac{k}{M}$ 为金属化球团平均熔化速率, mol/s 。

假设 k/M 与温度的关系式为:

$$\frac{k}{M} = \frac{k_0}{M} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

则:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / RT \quad (7)$$

即 $\ln k$ 与 $1/T$ 成线性关系。根据图5所示的铁浴温度与熔化时间的数据, 可得直线斜率为:
 $E_a / R = 2.93 \times 10^4$, 则: $E_a = 243.6 kJ/mol$, 则:
 $= 243.6 kJ/mol$, 即钒钛磁铁矿金属化球团在铁浴中的熔化表观活化能为 $243.6 kJ/mol$ 。

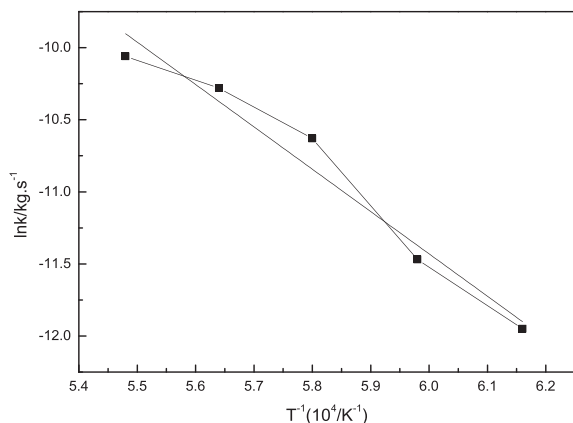


图8 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.8 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

在文献^[8]中, 预还原金属化球团的熔化表观活化能 $= 138.6 kJ/mol$ 。可见, 本实验中计算出的熔化表观活化能大于文献^[8]中预还原球团熔化的表观活化能, 说明钒钛磁铁矿金属化球团的熔化较普通球团的熔化需要更高的温度条件。

2.3 熔化机理分析

从实验可以观察到, 5min时钒钛磁铁矿金属化球团熔化最不完全, 而在23min时相同条件下的金属化球团几乎全部熔化。故本文在熔化温度 $1400^\circ C$, 球铁比 $1:3$, 碱度 $R=1.1$ 的条件下, 分别选取熔化时间为5min、10min、15min及23min的球团熔化样进行分析, 探究熔化机理。

对不同时间点取样后制备的样品进行扫描电镜观测, 实验结果如图9所示。

从图9中可以看出, 随着熔化时间的增加, 渣中为熔化的固体物质逐渐减少, 对固体质点的能谱分析固体结果如图10所示。

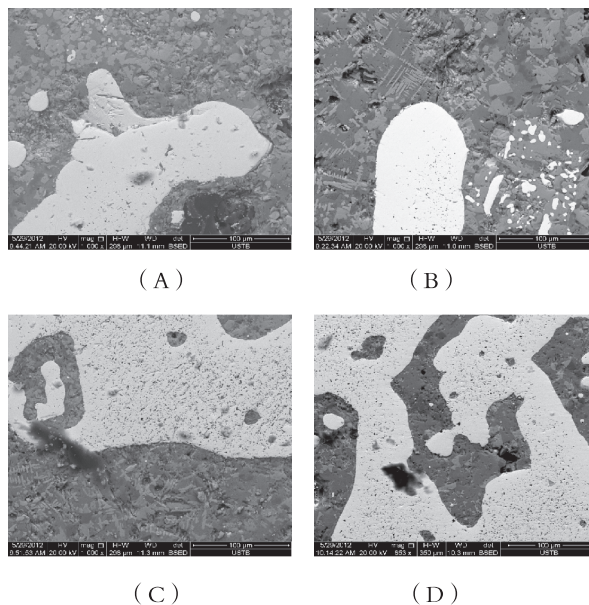


图9 熔化样品扫描电镜图片
 A-5min; B-10min; C-15min; D-23min
 Fig.9 SEM image of melting sample
 A-5min; B-10min; C-15min; D-23min

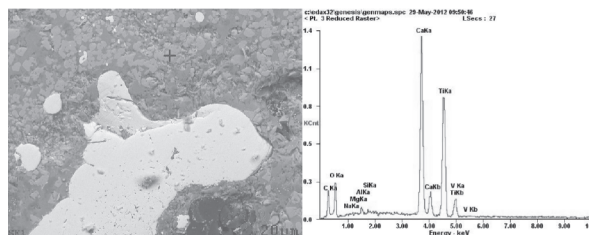


图10 固体质点能谱分析

Fig.10 SEM image and EDS spectrum of solid particle

从图9和图10可知, 未熔化的固体物质主要是钙钛矿^[10], 该物质具有较高的熔点, 在实验熔化条件下较难溶解, 其存在量的大小, 直接影响金属化球团整体的熔化速率, 故金属化球团熔化的限制性环节主要是球团内部渣相中存在的高熔点钙钛矿的溶解。

从实验中可以观察到, 金属化球团加入铁浴后, 可分为两个连续的阶段: 第一阶段是在球团表面形成液相铁壳; 第二阶段是溶解的原子从界面通过边界层转移到铁浴。球团浸入铁浴后在表面上凝有一层铁壳, 球团在铁壳内熔化, 在此期间, 铁壳阻碍金属化球团熔入铁浴。然而, 一旦铁壳熔化, 随之熔化了了的球团即溶于铁浴中。同时, 迅速产生熔解热, 导致球团周围的铁壳很快熔化掉。铁壳熔化掉, 又允许铁浴与剩下部分的固态球团接触, 一层新的铁壳在球团上凝固, 直到球团外部的铁壳又

熔化掉为止。当球团溶解时,热流又一次释放出来,整个周期是连续的、重复的。此外,当熔化时间较短时,球团截面含有的块状固态物质较多;而当熔化时间较长时,球团截面含有的块状固态物质较少。

从以上实验现象可进一步分析得出,熔化的快慢可能由渣和铁两个因素共同决定,且以渣的熔化速率为限制性环节:

(1) 熔化中渣的因素:由于球团截面的块状物质随熔化时间的增长而减少,可以判断出渣相中的高熔点与低熔点的化合物。低熔点化合物在本实验条件下会相对提前熔化,高熔点化合物则在本实验条件下较难熔化。

(2) 熔化中铁的因素:铁在熔化过程中主要起传热与传质的作用。纯铁的熔点为1538℃,而本实验之所以在1400℃的温度下,熔化速率相对较快,正是由于石墨坩埚通过铁浴的渗碳作用所致。与普通金属化球团熔化速率对比,钒钛磁铁矿金属化球团的熔化表观活化能更大,表明钙钛矿的存在是导致该结果的主要因素,故熔化中的铁能够影响金属化球团的熔化过程,但不是主要因素。

3 小结

通过对钒钛磁铁矿金属化球团熔化机理的研究,得出以下结论:

(1) 钒钛磁铁矿球团金属化率的增加,能够缩短球团的熔化时间,从而加快钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率。熔化速率随金属化率的增大呈很好的线性关系。当碱度偏小或偏大时,熔化速率均较慢;而当碱度趋于1.1时,具有较快的熔化速率,而碱度为0.2(自然碱度)时的金属化球团熔化速度较低。随着残碳量的增加,球团熔化时间逐渐增大,但残碳量在2%以下时对球团熔化速度影响较小,当残碳量进一步增加时,熔化时间呈现急剧增加的趋势。

(2) 钒钛磁铁矿金属化球团的熔化表观活化能=243.6kJ/mol,大于相关文献中计算出的普通球

团的熔化表观活化能,钒钛磁铁矿金属化球团的熔化速率较普通金属化球团的熔化速率低;

(3) 熔化机理的分析表明,钒钛磁铁矿金属化球团熔化快慢是由渣和铁两个因素共同决定。渣对熔化速率的影响主要体现在渣中化合物熔点的高低,铁对熔化速率的影响主要体现在铁浴的渗碳作用上,即铁浴传热传质的能力;

(4) 高熔点的钙钛矿是钒钛磁铁矿金属化球团熔化速率的限制性环节,为进一步提高球团的熔化速度,必须提供更高的熔化温度。

参考文献

- [1] 吴秋廷. 钒钛磁铁矿转底炉直接还原工程化技术研究[J]. 钢铁, 2010, 45(11): 121-126.
- [2] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y, et al. Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition[J]. Minerals Engineering, 2007, 684-693
- [3] 刘松利, 白晨光, 胡途, 等. 钒钛铁精矿内配碳球团直接还原的动力学[J]. 钢铁研究学报, 2011(3): 1-5.
- [4] 秦廷许. 转底炉直接还原—电炉炼铁流程与高炉炼铁流程的对比[J]. 江苏冶金, 2004(4): 9-13.
- [5] L. H. Zhou, F. H. Zeng. Reduction mechanisms of vanadium titano-magnetite-non-coking coal mixed pellet[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2011, 38(1): 59-66.
- [6] 张建良, 王春龙, 刘征建, 等. 钒钛磁铁矿含碳球团还原的影响因素[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(5): 512-517.
- [7] Endo YIS. Carburized carbon content of reduced iron and direct carburization in carbon composite iron ore pellets heated at elevated temperature[J]. ISIJ International, 2004, 44(12): 1991-1998.
- [8] 董凌燕, 杨旭朝, 刘清才, 等. 熔融还原预还原球团矿熔化速度的研究[J]. 重庆大学(自然科学版), 1999, 22(2): 54-61.
- [9] 陈双印, 郭鹏辉, 吴祥龙, 等. 钒钛磁铁矿金属化还原—选分—电热熔分新工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(3): 378-382.
- [10] 洪秉信, 傅文章. 钒钛磁铁矿电炉冶炼渣中的钛铁型矿物特征[J]. 矿产综合利用, 2013, (1): 58-63.

[责任编辑: 王军利]