

气基竖炉用含钒钛海滨砂矿球团 直接还原试验研究

闫方兴,章启夫,曹朝真,侯 健,李乃尧,兰吉然

(北京首钢国际工程技术有限公司,北京市冶金三维仿真设计工程技术研究中心,北京 100043)

摘 要: 为了探索含钒钛海滨砂矿用于气基竖炉还原的可行性,以该砂矿为原料造球,在 1 250 °C 焙烧 20 min 制得氧化球团的抗压强度为 2 099 N/个,还原性指数 77.8%,低温还原粉化指数(+3.15 mm) 92%,还原膨胀指数 7.5%,还原粘结性指数 10.4%。氧化球团 950 °C 还原 180 min, H_2/CO 为 1.5 时球团还原率 89.4%, H_2/CO 为 6 时球团还原率 92%, 100% H_2 时球团还原率 96%。氧化球团各项性能指标良好,能够满足气基竖炉工艺的要求。

关键词: 含钒钛海砂矿; 氧化球团; 冶金性能; 气基竖炉; 还原率

中图分类号: TF55 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)04-0007-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental Study on Direct Reduction of Vanadium and Titanium-bearing Sea Sand Ore Pellets in Gas-based Shaft Furnace

Yan Fangxing, Zhang Qifu, Cao Chaozhen, Hou Jian, Li Naiyao, Lan Jiran

(Beijing Shougang International Engineering Technology Co., Ltd., Beijing Metallurgical 3-D Simulation Design Engineering Technology Research Center, Beijing 100043, China)

Abstract: To explore the feasibility of direct reduction of vanadium and titanium bearing sea sand ore in gas-based shaft furnace, the oxidized pellets of the ore were obtained by roasting at 1 250 °C for 20 min, with compressive strength of 2 099 N, reduction index (RI) of 77.8%, reduction dusting index (RDI) at low temperatures of 92%, reduction swell index (RSI) of 7.5% and reduction cementation index of 10.4%, respectively. The reduction rate of the pellets at 950 °C for 180 min is 89.4% with $H_2/CO = 1.5$, 92% with $H_2/CO = 6$ and 96% with pure H_2 as the atmosphere, respectively. All the indexes of the pellets are excellent and can satisfy the requirements of the gas-based shaft furnace.

Key words: vanadium and titanium-bearing sea sand ore, oxidized pellets, metallurgy characteristics, gas-based shaft furnace, reduction rate

0 引言

含钒钛海滨砂矿是一种铁、钛、钒、镍、钴、铬等多种有价元素共生矿物,储量丰富,易采选,价格低廉,是一种优质铁矿资源。但是采用传统的选冶技术与方法处理该矿石时结果都不甚理想,高炉法治

炼难度大,渣中 TiO_2 含量低,很难实现钛的回收利用;回转窑—电炉法和转底炉—电炉法存在煤耗高,钛渣 TiO_2 品位不高,规模小,生产效率低等问题^[1-4]。气基竖炉直接还原法是非高炉炼铁中最具推广价值、最易于大型工业化生产的方法,而且能耗低,对环境污染小,产品质量高,尤其是随着煤气化

收稿日期: 2020-03-12

作者简介: 闫方兴(1989—),男,河南商丘人,硕士,工程师,主要从事炼铁设计及研究工作。E-mail: yanfangxing1989@163.com。

技术的发展和进步,气基竖炉法的优点愈发凸显^[3-4]。在国外,以 Midrex 法和 HYL 法为代表的气基竖炉法占世界直接还原铁产量的 90% 以上,主要以高品位的铁精矿为原料生产优质海绵铁供电炉冶炼优质钢材。

气基竖炉法是一条潜在的综合利用钒钛矿的新途径,配合后续的电炉熔分工艺有希望实现矿石中的铁、钒和钛的综合回收利用。气基竖炉直接还原工艺对入炉球团的机械强度以及高温冶金性能等的要求都比较高,因此目前发展气基竖炉直接还原冶

炼钒钛矿技术的首要任务就是生产出满足竖炉要求的合格球团。笔者采用含钒钛海砂矿生产氧化球团,模拟气基竖炉还原,探讨钒钛砂矿球团用于气基竖炉还原的可行性。

1 原料准备与分析

试验所用原料为某地含钒钛海滨砂矿粉,主要化学成分见表 1,光学显微镜矿相分析结果见表 2 和图 1,X-衍射分析结果见图 2。

表 1 钒钛磁铁矿主要化学成分分析(质量分数)

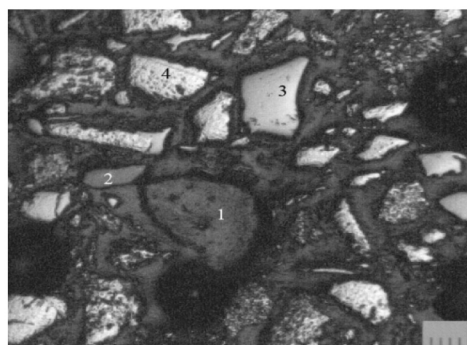
Table 1 Main chemical compositions vanadium titanomagnetite(mass fraction)

	TFe	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	P
	54.16	9.91	0.815	16.16	1.69	0.36	0.86	3.25	0.01	0.01

表 2 矿物种类和含量(体积分数)

Table 2 Mineral species and volume content (volume fraction)

钛磁铁矿	钛铁矿	高岭石	长石	褐铁矿
75 ~ 80	15 ~ 20	1 ~ 3	1 ~ 2	偶见



1-高岭石;2-长石;3-钛铁矿;4-钛磁铁矿

图 1 精矿粉显微照片(反光)

Fig. 1 Micrograph of concentrate powder (reflection)

由表 1 可知:精矿全铁含量 54.16%、TiO₂ 含量 16.16%、V₂O₅ 含量 0.815%,铁、钛含量较高。

由图 1、2 分析可知,该砂矿含铁物相复杂,主要有钛磁铁矿、钛铁矿,脉石主要是高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ 和长石 $(Na,Ca)[Al(Al,Si)Si_2O_8]$ 类矿物。钛磁铁矿、钛铁矿和脉石矿物均为不同粒径的粒状,钛磁铁矿晶粒表面较多微孔存在,晶粒较为疏松;钛铁矿晶粒表面较平,较为致密;钛磁铁矿和钛铁矿多数以单独颗粒存在,一些钛磁铁矿与钛铁矿共生在一起。脉石含量较少,多以单独颗粒存

在。铁、钛、钒、镁等的氧化物形成多种复杂的固溶体化合物。

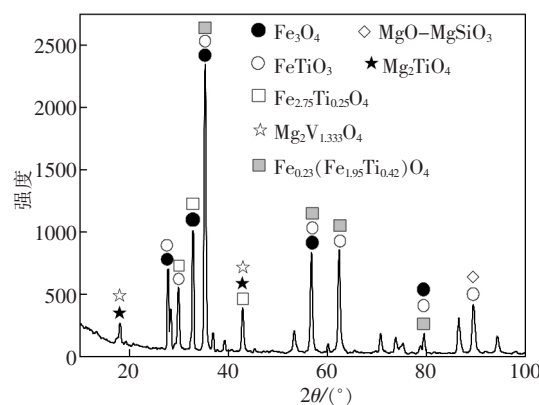


图 2 精矿粉 X-衍射分析图谱

Fig. 2 XRD pattern of concentrate powder

2 氧化球团制备

精矿粉小于 0.074 mm 颗粒质量占比 80% 以上,满足造球工艺要求。配加 0.8% 膨润土后混匀造球,球团粒度 8 ~ 14 mm。在箱式电阻炉中模拟链篦机—回转窑工业生产热制度对球团进行干燥、预热和焙烧,然后取出空气中自然冷却。球团焙烧过程中最基本、最重要的就是焙烧温度,同时必须有一定的高温保持时间。因此模拟实际生产中回转窑高温段温度制度,选取 1 200、1 225、1 250、1 275、1 300 °C 等 5 种焙烧温度和 10、15、20、25、30 min 等 4 种焙烧时间考察不同条件下球团强度,结果见图 3。由图 3 可以看出,焙烧温度是影响球团强度的决定性

因素,随着焙烧温度的提高,球团的抗压强度明显升高,焙烧时间影响次之,规律一致。然而,随着温度的升高和时间的延长,能耗必然随之增加,在满足竖炉要求和节能减排的前提下,选定最佳的焙烧条件为焙烧温度 1 250 ℃,焙烧时间 20 min,该条件下球团的抗压强度能达到 2 099 N/个。

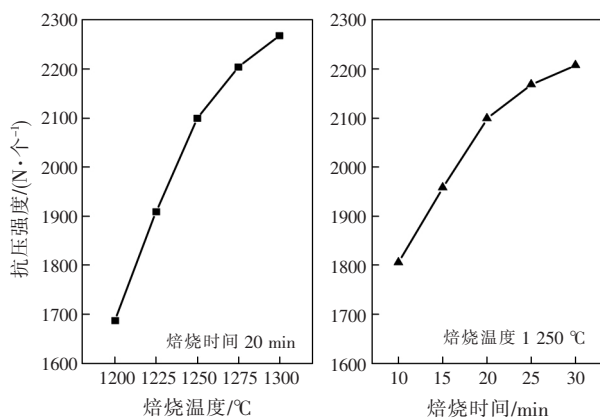
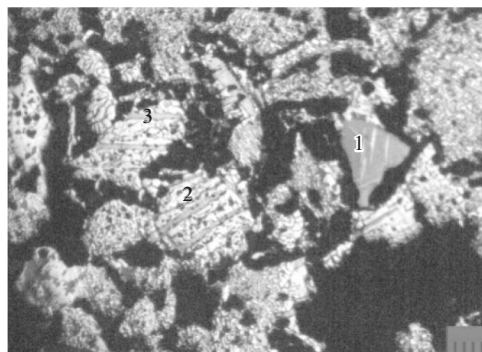


图3 焙烧温度与焙烧时间对球团抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature and time on compressive strength of pellets

对该条件下得到的钒钛砂矿球团进行光学观察分析,结果见图4,可见球团含钛磁铁矿晶粒中存在较多的钛铁矿微晶片,有少数的固体脉石存在。在固体脉石周围或少数含钛磁铁矿晶粒之间存在少量的液相,球团收缩致密化。含钛磁铁矿的矿物晶粒连晶较少,其中含有较多的微孔相互贯通,形成网状,对球团矿强度造成一定影响,这

也是钒钛砂矿球团强度难以提升,需要较高焙烧温度的原因。



1-固体脉石;2-含钛磁铁矿;3-钛铁矿

图4 球团矿显微照片(反光)

Fig. 4 Micrograph of pellets (reflection)

3 氧化球团冶金性能分析

在竖炉生产中,入炉氧化球团的还原性、低温还原粉化性、膨胀性和粘结性等冶金性能是评价球团矿质量和气基还原可行性的指标,它们直接决定着该球团能否入炉,以及入炉后料层的透气性、炉料的顺行、系统生产率和产品质量。

对钒钛砂矿球团的冶金性能进行检测,检测标准和测定结果见表3。其中 ISO11257 低温还原粉化指数测定方法采用 760 ℃ 的还原温度,因此为了更准确地确定粉化发生的温度,增补 HYL 企业标准测试方法,二者均为动态还原法。

表3 球团冶金性能测试结果
Table 3 Test results of pellet metallurgical properties

	还原性指数 R_{90}	低温还原粉化指数 $RDI_{+3.15\text{ mm}}$	粘结性指数 Cl	膨胀指数 RSI
测试标准	ISO 11258	ISO 11257	ISO 11256	GB/T 13240
测定值	77.8	92.0	10.4	7.5
气基竖炉要求	≥ 70	≥ 90	≤ 20	≤ 20

还原性反映球团矿中铁氧化物还原难易程度,影响因素主要有球团矿的成分与结构、粒度、孔隙率、添加剂等。钒钛磁铁矿中的铁氧化物成分复杂,除了磁铁矿以外,还有钛铁矿、钛磁铁矿、钛铁晶石等物质,这些矿物的还原都比磁铁矿难^[9]。而钒钛矿球团较高的孔隙率,对还原性有了一定的改善,还原度指数 77.8%,满足气基竖炉的要求。

由表3可以看出,采用不同的测试标准所得到的结果也不相同,低温还原粉化指数随着还原温度、

还原气组成等条件的变化而变化,但是都满足竖炉还原的要求。500 ℃ 还原时,粉化率较 760 ℃ 时高,原因可能是在 400 ~ 600 ℃ 温度范围内,碳析出反应 ($2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) 的进行促使粉化加剧,而温度快速升高至 760 ℃ 后,生成的 C 能及时参加还原反应而消失。

直接还原球团粘结性,即成团性,是气基竖炉用球团重要冶金性能之一,国内相关研究报道很少,重视程度不够。粘结性反映了球团在一定压力条件下

还原的粘结程度,是物料成分、还原气温度、压力、气氛、球团粉化性、球团膨胀性等多种因素在特定条件下的综合性能。它对竖炉还原气的温度、炉况及生产率有很大的影响,特别是对出料影响最为明显。试验显示,钒钛砂矿球团的粘结性指数仅 10.4%,说明该球团软熔温度高,不易粘结。

球团的膨胀主要由还原过程中铁氧化物相变引起,另外球团的原料性质、添加剂和加工制度等对膨胀也有一定的影响。钒钛球团的还原膨胀主要发生在 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 以及 Fe_3O_4 还原成 Fe_xO 两个阶段,此外, Fe_2TiO_5 还原为 FeTiO_3 时也会有膨胀出现。进一步考察球团还原膨胀情况,采用配备有实时检测装置的试验设备对球团 450 ~ 950 °C 整个升温还原过程中的膨胀情况进行分析(升温速率 2 °C/min),结果见图 5,可以看出,球团的膨胀主要发生在 600 ~ 800 °C,最终 950 °C 时球团的膨胀率为 7.0%,小于膨胀指数的值 7.5%,原因是在还原的最后阶段,温度在 800 °C 以上,金属铁在晶粒边缘生成并逐渐向内部扩散,此时球团的体积有一定程度的收缩,未发生铁晶须长大恶性膨胀的现象。钒钛矿球团在整个还原过程中的膨胀均在正常膨胀范围内,满足气基竖炉的要求。

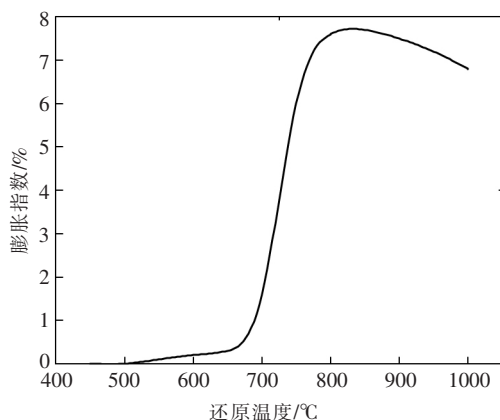


图5 球团还原过程中的膨胀趋势曲线

Fig. 5 Expansion trend curve of pellet during reduction process

4 气基竖炉还原模拟试验

模拟气基竖炉生产制度进行试验研究,试验装置见图 6。还原气由 CO 、 CO_2 、 N_2 和 H_2 组成,其中有效还原气成分为 CO 和 H_2 ,二者体积分数之和固定为 95%。分别考察还原温度(800、850、900、950 °C)和有效还原气组成($\text{H}_2/\text{CO} = 1.5$ 、6.0 和全 H_2) 对球团还

原率的影响。 H_2/CO 为 1.5 时对应的是 Midrex 工艺, H_2/CO 为 6 时对应的是 HYL 工艺。首先固定 H_2/CO 为 1.5,考察不同还原温度和时间对球团还原率的影响,其结果见图 7。

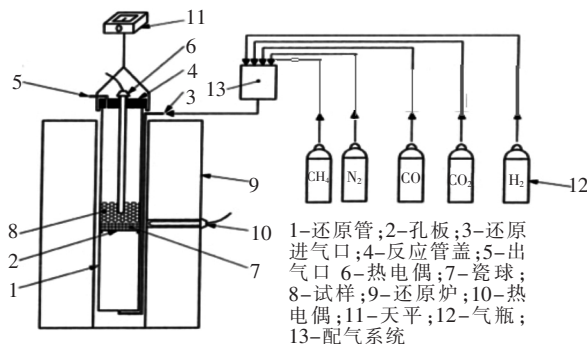


图6 气基还原试验装置示意

Fig. 6 Schematic diagram of gas-based reduction test device

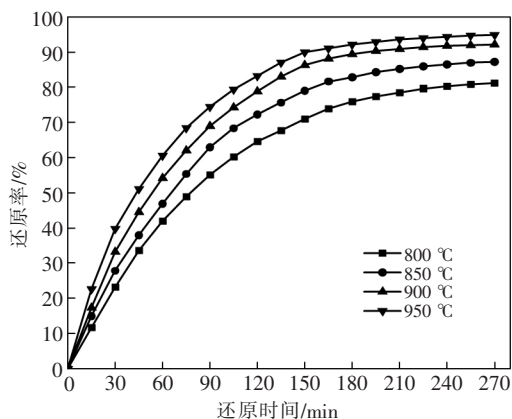


图7 不同还原温度条件下球团的还原率

Fig. 7 Reduction rate of pellets at different reduction temperatures

氧化球团的初始还原反应速率较快,随还原反应的进行和铁产物层的逐渐加厚,还原气体扩散速率下降,球团还原反应逐渐减慢,最终将趋于稳定。还原温度由 800 °C 提高到 900 °C,球团的还原率有明显的提高,而 900 °C 增加到 950 °C 时还原率则提升幅度较小,原因是温度较低时,球团中容易还原的含铁物质如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等首先被还原,随着还原温度的提高,含镁钛铁晶石等固溶体中的铁氧化物不断被分离出来,并被还原成金属铁,而 950 °C 还原 270 min 时的还原率仅为 94.8%,可见还有剩余的铁氧化物未还原,此部分物质可能需要更高(950 °C 以上)的还原温度。而综合考虑炉料顺行、生产率、能耗和产品质量等问题,在 H_2/CO 为 1.5 (Midrex

工艺)的时候选定还原温度为 900 ℃,还原时间 180 min,此时金属化球团的还原率 89.4%。

在还原温度分别为 900 ℃ 和 950 ℃,还原时间 180 min 的条件下,考察不同还原气组成对球团还原率影响,结果见图 8。

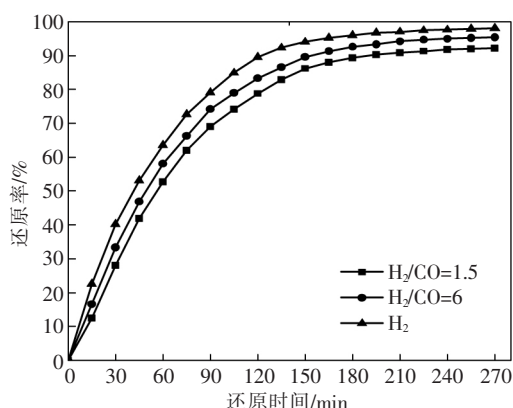


图8 不同还原气组成条件下球团的还原率

Fig. 8 Reduction rate of pellets at different compositions of reducing gas

结果显示,随还原气中 H₂ 含量的增加,还原反

应速率加快,可以在更短的时间内实现钒钛球团 90% 以上的还原,这是由于 H₂ 的分子扩散系数和高温下还原能力均大于 CO,因此,提高还原气中 H₂ 含量对提高生产效率有显著的效果,为氢冶金提供了数据支撑。

5 结论

1) 试验用含钒钛砂矿钛含量高,主要矿相为磁铁矿和钛磁铁矿,其中的铁、钛、钒、镁等的氧化物形成多种复杂的固溶体化合物。

2) 在 1 250 ℃ 焙烧 20 min 得到的氧化球团抗压强度 2 099 N/个;氧化球团的冶金性能指标:还原性指数 77.8%,低温还原粉化指数(+3.15 mm) 92%,还原膨胀指数 7.5%,还原粘结性指数 10.4%。

3) 随着温度和还原气中 H₂ 含量的提高,球团的还原率随之升高。氧化球团 950 ℃ 还原 180 min, H₂/CO 为 1.5 时球团还原率 89.4%, H₂/CO 为 6 时球团还原率 92%, 100% H₂ 时球团还原率 96%。

4) 本方案制备的钒钛砂矿球团的综合性能指标较好,可以满足气基竖炉的要求。

参考文献

- [1] Chen Yong. Practice on the development and utilization of vanadium-titanium magnetite resources in Panzhihua [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(4): 76-80.
(陈勇. 攀钢开发利用攀西钒钛磁铁矿资源的实践 [J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(4): 76-80.)
- [2] Gou Shuyun. Discussing on increasing the utilization rate of titanium in Panzhihua mineral resources [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(3): 89-92.
(苟淑云. 对提高攀枝花钛资源利用率的思考 [J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(3): 89-92.)
- [3] Liu Gongguo, Xue Xun, Qin Jie, et al. Analysis and selection of two different direct reduction processes for treating vanadium titanium magnetite in Panxi region [J] // The Annual Meeting of Noncoking Ironmaking and Technical Seminar of Comprehensive Utilization of Vanadium-titanium Magnetite in China. Panzhihua: The Chinese Society for Metals Noncoking Ironmaking Branch, 2010: 276-279.
(刘功国, 薛逊, 秦洁, 等. 攀西钒钛磁铁矿直接还原两种工艺的技术分析与选择 [J] // 2010 年全国非高炉炼铁年会暨钒钛磁铁矿综合利用技术研讨会文集. 攀枝花: 中国金属学会非高炉炼铁分会, 2010: 276-279.)
- [4] Wang Zhaocai, Chen Shuangyin, Chu Mansheng, et al. Simulation experiment on direct reduction of oxidized pellets of vanadium and titanium-bearing iron concentrates by gas-based shaft furnace [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(2): 34-39.
(王兆才, 陈双印, 储满生, 等. 含钒钛铁精矿氧化球团气基竖炉直接还原模拟试验 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(2): 34-39.)
- [5] Yang Shaoli. Non blast furnace smelting technology of vanadium titanium magnetite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 74-78.
(杨绍利. 钒钛磁铁矿非高炉冶炼技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 74-78.)