

攀西钛矿球团焦炉煤气还原研究

叶恩东¹, 刘娟¹, 胡元金²

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617022)

摘 要:针对攀西钛精矿粒度细、直接入炉冶炼钛渣难的问题, 提出细粒级钛矿制备钛矿球团, 钛矿球团焦炉煤气还原, 并与细粒级钛精矿开展对比试验研究。结果表明: 钛矿球团通过预焙烧后出现微裂纹和孔洞, 有利于气相还原反应的进行, 当还原温度在 950 ℃ 时, 钛矿球团焦炉煤气还原 4 h 后, 金属化率可达 85% 以上, 还原过程中钛矿球团物相结构发生较大变化, 其主要物相由铁板钛矿相变成金属铁相、金红石相和少量钛铁矿相; 随着反应进行钛矿球团中金属 Fe 逐渐显现、呈星点状分布、随之长大, 最后连接成片。为攀西细粒级钛精矿冶炼钛渣提供了一定理论支撑。

关键词: 钛矿球团; 焦炉煤气; 还原; 金属化率; 物相

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)01-0032-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.005

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Study on reduction of panxi titanium ore pellets by coke oven gas

Ye Endong¹, Liu Juan¹, Hu Yuanjin²

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Panzhihua Iron & Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617022, Sichuan, China)

Abstract: Aiming at the problem that Panxi titanium concentrate is difficult to be directly added into furnace due to the fine particle size, the process of reducing the pellets prepared from the titanium ore by coke oven gas was proposed. And the comparative experiments between the pellets and titanium concentrate were also carried out. The results show that micro-cracks and holes appear in the titanium pellets after preroasting, which is favorable for the gas phase reduction reaction. At the reduction temperature of 950 ℃ for 4 h, the metallization rate of titanium ore pellets can reach more than 85%. During the reduction process, the phases of titanium ore pellets change greatly. The main phases change from pseudobrookite to metallic iron, rutile and a small amount of ilmenite. As the reaction progresses, the metallic Fe in the titanium ore pellets gradually appears with scattered distribution, and gradually grows into pieces. It provides theoretical support for smelting titanium slag from Panxi fine grade titanium concentrate.

Key words: titanium ore pellets, coke oven gas, reduction, metallization rate, phase

0 引言

攀西地区蕴藏着极其丰富的钒钛磁铁矿资源, 其中探明钛储量占全国的 90% 以上。经过多年的攻关, 成功从选铁尾矿中选别优质钛精矿, 并建成我

国最大的钛原料生产基地^[1-3]。随着选矿收率和铁矿品质提升, 钛精矿产品粒度变细, 直接入炉冶炼钛渣带来较大影响。主要表现在: ①细粒级钛精矿入炉时易被气流带出电炉, 进入除尘系统。②细粒级钛精矿冶炼过程中易产生泡沫渣导致电耗升高和炉

况恶化等,影响电炉连续稳定操作。③细粒级钛精矿倒运过程中扬尘增加,给工厂环境带来极大负担。从国内外大型电炉冶炼钛渣的经验来看,粉矿直接入炉冶炼钛渣的工艺一般要求钛精矿粒度 $\leq 0.074\text{ mm}$ 的比例小于 10%^[4]。而攀枝花细粒级钛精矿中 $\leq 0.074\text{ mm}$ 比例超过 60%,无法满足大型钛渣电炉冶炼的要求。

针对攀西地区钛资源特性,魏光亮^[5]开展了攀枝花钛精矿内配碳高压成球,1 250 ℃ 高温强还原制备金属化率 70% 左右球团研究并完成工业试验。主要存在还原温度高,金属化率偏低,球团还原过程中易粘结问题。韩可喜^[6]以攀枝花细粒级钛精矿为原料,通过添加结合剂高压成型,开展冷固球团制备研究。为高效利用好攀西地区钛精矿资源、稳定钛渣冶炼原料供应、发挥资源优势,项目组在前期研究基础上提出“攀西细粒级钛精矿—钛矿球团—气基还原—电炉熔分—钛渣”流程。钛矿球团可有效解决钛渣冶炼过程中原料粒度造成的影响,但钛精矿经过高温预处理能否大幅提升还原反应活性,提高还原速率,尚需进行考查,因此,笔者开展了钛矿球团焦炉煤气还原试验研究,在 950 ℃ 下,获得了金属化率 85% 左右的钛矿球团。

1 试验原料及试验方法

1.1 试验原料

1) 钛精矿

选用攀西地区某细粒级钛精矿,其典型粒度分布及化学成分分别见表 1、2,可见,攀西钛精矿 -0.074 mm 粒度比例占 65.14%,直接入炉冶炼钛渣将会造成大量钛损失,并影响冶炼的连续稳定性。

表 1 攀西细粒级钛精矿典型粒度分析
Table 1 Particle size distribution of typical Panxi titanium concentrate

粒径/mm	含量/%
>0.25	0
0.25 ~ 0.125	10.21
0.125 ~ 0.09	15.08
0.09 ~ 0.074	9.57
0.074 ~ 0.044	36.6
<0.044	28.54

表 2 攀西典型钛精矿化学成分
Table 2 Chemical compositions of typical Panxi titanium concentrate %

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	MgO	MnO
46.76	34.95	6.55	3.98	0.26	0.95	4.86	0.721

2) 钛矿球团

实验室以细粒级钛精矿湿矿(生产现场压滤后不烘干样,含水约 10%)为原料,采用圆盘造粒机,配加 1%~3% 复合粘结剂制成 8~20 mm 生球,再经 1 000 ℃×1 h 预氧化焙烧制备成钛矿球团。

钛矿球团主要粒度分布如表 3 所示,主要理化性能如表 4 所示。

表 3 氧化球团粒度分布
Table 3 Size distribution of oxidized pellets

粒径/mm	含量/%
<10.5	8
10.5 ~ 11.5	21
11.5 ~ 12.5	20
12.5 ~ 13.5	17
13.5 ~ 14.5	14
14.5 ~ 15.5	11
>15.5	9

表 4 氧化球团基本指标
Table 4 Basic indexes of oxidized pellets

w/%				抗压强度/N	转鼓指数/%
TiO ₂	TFe	FeO	S		
43.11 ~ 46.15	30.40 ~ 32.14	0.51 ~ 1.60	0.011 ~ 0.019	388 ~ 833	51.13 ~ 82.13
45.86	31.03	0.56	0.013	665	65.98

从表 3 可知:圆盘造球机造出的钛矿球团粒度较均匀,主要分布在 10.5 mm 和 15.5 mm 区间,占比为 83%,因此以下试验以该区间球团为原料。

从表 4 可知:①钛精矿氧化球团 FeO 含量平均为 0.56%,氧化较彻底;②氧化球团平均抗压强度达 665 N,可大大减轻后工序处理时产生细粉的几率,为焦炉煤气还原、电炉熔分提供较好条

件;③攀西钛精矿制备氧化球团后品位(TiO₂ 含量)下降 2%~3%,主要原因是 FeO 氧化成 Fe₂O₃ 重量增加,加之结合剂加入带入少量杂质;④钛矿球团中 S 含量大幅降低,将对钛矿冶炼钛渣带来正效益^[7]。

3) 焦炉煤气

采用攀钢焦炉煤气作为还原剂,其化学成分见表 5。

表5 攀钢焦炉煤气成分(体积分数)

Table 5 Compositions of coke oven gas from Pangang group (volume fraction) %

CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
2.1	2	0.3	8.2	63.5	20.6	3.3

1.2 试验设备及方法

根据表3、4钛矿氧化球团粒度及其性能指标,优先选择竖炉还原工艺。试验设备选用自制竖炉反应器,采用管式炉加热,配置煤气管道、空气管道、氮气管道,设计了钛矿球团焦炉煤气还原实验室工艺流程,其装置如图1所示。

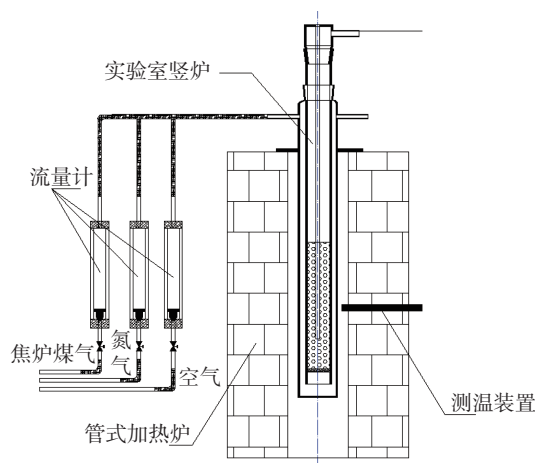


图1 实验室煤气还原氧化球团装置

Fig. 1 Device diagram of laboratory gas reduction of oxidized pellets

试验方法:

参数确定: 钛矿球团还原反应主要为钛铁矿氧化反应的逆反应,参考前期研究结果^[7],钛矿球团实验室还原反应温度初步设计为700~1 000℃。

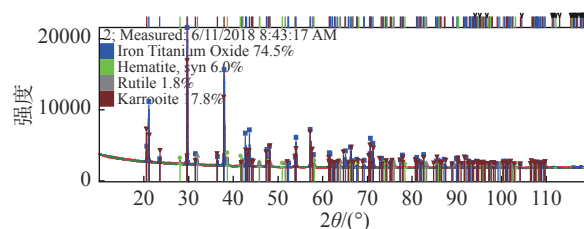
操作步骤: ①启动管式加热炉,设定加热温度; ②一次性加入定量钛矿球团到竖炉反应器,按图1安装好反应器; ③在加热炉升温过程中,通适量空气; ④当加热炉温度达到设定温度时,关闭空气管道阀门,打开氮气管道阀门,开启氮气吹扫5 min,关闭氮气阀门,打开焦炉煤气阀门,通入焦炉煤气,开始计时; ⑤当反应时间达到设定要求时,取出反应器,关闭焦炉煤气阀门,打开氮气阀门,在氮气保护下冷却,钛矿球团冷却到100℃以下后关闭氮气阀门,取出钛矿球团进行检测。

通过化学分析方法检测球团中元素组成,利用XRD衍射仪和扫描电镜对球团物相、结构进行检测,主要考察球团金属化率、物相及结构变化。

2 试验结果及讨论

2.1 钛矿氧化球团剖析

钛矿氧化球团为细粒级钛精矿圆盘造球后,经1 000℃预处理得到的球状矿物,其相结构分析见图2。



序号	物相名称	化学式/结构式
1	铁板钛矿相	Fe ₂ TiO ₅ (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂)
2	赤铁矿相	Fe ₂ O ₃
3	金红石相	TiO ₂
4	镁钛矿相	MgTi ₂ O ₅ (MgO, 2TiO ₂)

图2 钛矿氧化球团XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of oxidized titanium ore pellets

从图2可看出: ①钛矿氧化球团经过高温预氧化处理后物相结构由铁板钛矿相(Iron Titanium Oxide, Fe₂TiO₅, 74.5%), 镁钛矿(Karrooite, MgTi₂O₅, 17.8%)及少量的赤铁矿相(Iron Oxide, Fe₂O₃)和金红石(Rutile, TiO₂)相组成。②钛矿氧化球团和钛精矿相比,物相上发生了较大转化,由钛精矿原矿中的钛铁矿相转化成铁板钛矿相,同时有部分钛铁矿相分解成赤铁矿相和金红石相^[7]。

细粒级钛精矿和钛矿氧化球团电镜扫描形貌见图3。

对比图3可知: ①钛矿氧化球团内各钛精矿颗粒之间结合较紧密,颗粒与颗粒之间呈熔融性粘接,因此结合强度较高,为钛矿球团运输、后工序处理提供了条件; ②球团内钛精矿经高温强氧化处理后,相比较原矿颗粒致密程度大幅降低,表面及内部出现大量微裂纹和细孔洞,为钛矿球团焦炉煤气还原过程中气体扩散提供了有利条件; ③钛精矿颗粒外表面平滑,结构致密,不利于焦炉煤气还原过程中气体扩散和反应的进行。

2.2 温度对球团金属化率的影响

将实验室制备预氧化焙烧后钛矿球团加入到自制竖炉中,以焦炉煤气为还原介质,还原时间4 h条件下,不同还原温度对钛矿球团和微细粒级钛精矿金属化率影响见图4。

由图4可知: ①高温焙烧预处理后钛矿球团的金属化率明显高于未经预处理的钛精矿; ②还原温度低于700℃,基本不会出现金属铁相,即在

700 ℃ 以下只能进行浅还原; ③800 ℃ 以下球团和钛精矿金属化率均低于 10%, 说明在 800 ℃ 下, 焦炉煤气很难将钛矿球团中的 Fe_2O_3 还原成金属铁; ④在 700 ~ 950 ℃, 随着温度的升高, 球团金属化率随之升高, 800 ~ 950 ℃ 区间金属化率升高较快, 当还原温度达到 950 ℃ 后, 球团中铁金属化率可达

到 85% 以上。当还原温度达到 1 000 ℃ 后, 球团中铁金属化率反而略有下降趋势。⑤在 700 ~ 1 000 ℃, 随着温度的升高, 钛精矿金属化率随之升高, 基本呈直线, 总体金属化率不高, 1 000 ℃ 时不到 60%, 低于钛矿球团, 说明钛精矿还原难度很大, 基本受煤气扩散控制。

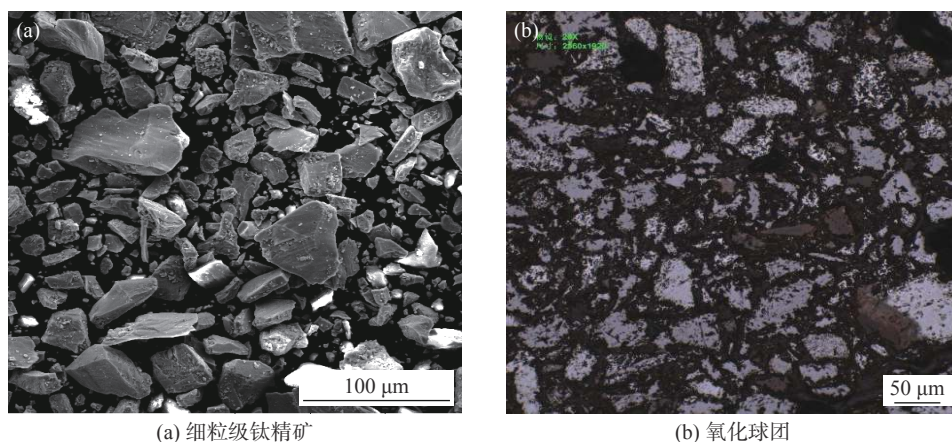


图 3 细粒级钛精矿和氧化球团扫描电镜形貌
Fig. 3 SEM of fine-grained titanium concentrate and oxidized pellets

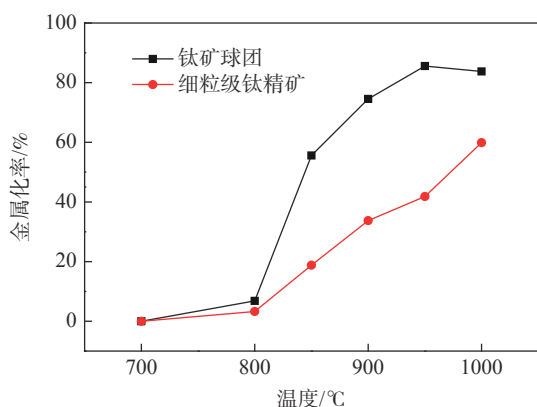


图 4 温度对球团金属化率的影响
Fig. 4 Influence of temperature on metallization rate of the pellets

2.3 还原时间对球团金属化率的影响

将实验室制备预氧化焙烧后钛矿球团加入到自制竖炉中, 以焦炉煤气为还原介质, 还原温度 950 ℃ 条件下, 不同还原时间对钛矿球团和细粒级钛精矿金属化率的影响见图 5。

由图 5 可知: ①在 0 ~ 4 h, 随着还原时间延长, 球团金属化率随之升高, 在 0 ~ 3 h 区间, 金属化率升高较快, 3 ~ 4 h 后金属化率增加速度减慢, 4 h 以后球团金属化率基本不增加。②钛精矿金属化率随着时间延长而增加, 增长幅度较缓慢, 进一步验证了钛精矿强还原反应受焦炉煤气扩散控制。③为保证

钛精矿氧化球团金属化率达到 85% 以上, 还原时间需控制在 4 h 以上, 综合考虑下工序还原球团在电炉中熔分冶炼钛渣将发生还原反应, 可适当选择金属化率稍低的还原球团, 从而降低气基还原时的停留时间。如停留时间 3 h, 球团金属化率可达 75% 左右, 该球团直接熔分时钛渣品位仅能达至 60% 左右, 如果要冶炼 74% 左右钛渣时, 还需要配加一定量还原剂, 在电炉中将 15% 铁还原。具体情况应结合下工序熔分试验研究结果和全流程经济性进行测算。

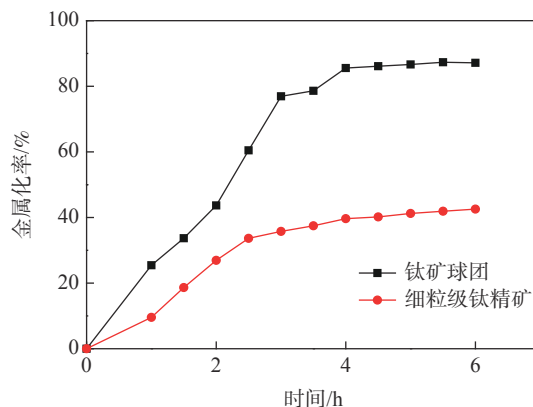


图 5 还原时间对球团金属化率的影响
Fig. 5 Effect of reduction time on the metallization rate of pellets

钛精矿氧化球团及不同温度还原下得到还原球团外观见图 6、7。



图 6 钛精矿氧化球团
Fig. 6 Oxidized pellets of titanium concentrate



图 7 还原钛精矿球团
Fig. 7 Reduced titanium concentrate pellets

钛矿球团随着钛精矿中的 FeO 被氧化成 Fe_2O_3 , 其颜色也变成黄棕色, 还原球团随着钛精矿中 Fe_2O_3 还原成 FeO , 其颜色由黄色变成黑色, 随着还原温度的升高, 钛铁矿中的 FeO 再进一步还原成 Fe , 且随着 Fe 含量的增加, 其颜色逐渐变浅。

在气基还原下, 球团表面结构完整, 无裂纹、破碎现象, 通过压力检测, 球团强度平均可达 1.2 kN, 强度较高, 因此还原钛矿球团粒度和强度均能适合电炉熔分制备钛渣。

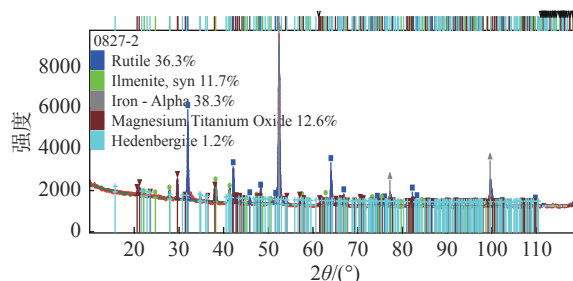
2.4 还原钛矿球团物相结构分析

钛矿球团在 4 h, 950 °C 条件下还原后, 其物相结构分析见图 8。

从图 8 结合图 2 可知: ① 钛球团经过焦炉煤气处理后物相结构由金属铁相 (Fe , 38.3%), 金红石 (TiO_2 , 36.3%), 镁钛矿 (MgTiO_3 , 17.8%), 钛铁矿相 (Fe_2TiO_3) 和少量的钙铁辉石相组成。② 钛矿球团气基还原后, 物相结构发生了较大变化, 主要物相由原铁板钛矿相转化为金属铁和金红石相, 以及少量

钛铁矿相, 但其中的镁钛矿 (铁镁氧化物) 相未发生反应, 少量的辉石相未发生变化。

焦炉煤气为还原介质, 不同还原时间下还原球团扫描电镜形貌见图 9(a)(b)。焦炉煤气还原 4 h, 还原球团局部 SEM 形貌见图 9(c), 各特征点成分见表 6。



序号	物相名称	化学式/结构式
1	α 铁相	Fe
2	金红石相	TiO_2
3	钛铁矿相	$\text{FeTiO}_3(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$
4	镁钛矿相	$\text{MgTiO}_3(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$
5	钙铁辉石相	$\text{CaFeO}_6\text{Si}_2(\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2)$

图 8 还原球团 XRD
Fig. 8 XRD pattern of reduced pellets

结合图 9、表 6 可知: ① 1[#]、2[#]区域为金属铁相, 3[#]区域为钛渣; ② 随着还原时间的延长, 还原球团中的金属铁分布明显, 2 h 还原条件下, 球团中金属铁呈星点分布, 粒度细, 分布面广, 主要集中在钛精矿颗粒外表面, 但在钛精矿内部也出现细粒金属铁相, 说明钛精矿还原反应受介质气体扩散影响, 气体扩散是其主要控制因素, 验证了氧化焙烧形成微裂纹, 提升还原反应动力学条件, 提升钛精矿还原反应能力; ③ 随着还原时间的延长, 还原球团中的金属铁量逐渐增加, 4 h 还原条件下, 球团内金属铁相大量存在, 颗粒长大并连成片, 还原反应基本完成。④ 随着还原反应进行, 金属铁相的集结, 长大有助于钛矿球团熔融冶炼钛渣时热传递, 钛矿球团内出现大量的空隙和孔洞, 能加速钛渣电炉冶炼。

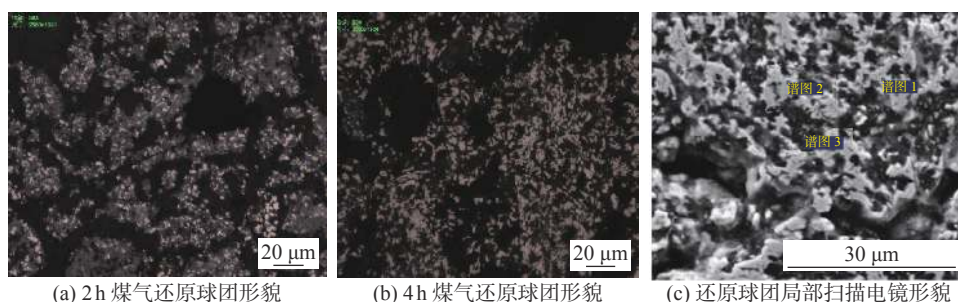


图 9 不同还原时间下还原球团扫描电镜形貌及还原球团局部 SEM 形貌
Fig. 9 SEM of the reduced pellets at different reduction time

表 6 还原球团扫描电镜能谱分析(质量分数)
Table 6 Chemical compositions of reduced pellets via EDS (mass fraction) %

序号	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1 [#]	1.40					1.32	97.28
2 [#]	1.19		1.03			4.90	92.88
3 [#]	54.40	2.69	0.78	3.57	0.89	31.10	5.75

3 结论

1) 钛精矿氧化球团在模拟竖炉反应器中, 利用焦炉煤气还原, 还原温度 950 ℃, 停留时间为 4 h 时, 可稳定得到金属化率均在 85%±2% 的还原球团。

2) 钛精矿氧化球团焦炉煤气还原时, 在 700 ~ 950 ℃ 时, 随着温度的升高, 球团金属化率随之升

高, 800 ~ 950 ℃ 区间金属化率升高较快, 当还原温度达到 950 ℃ 后, 球团中铁金属化率可达到 85% 以上。

3) 钛精矿氧化球团焦炉煤气还原, 还原温度为 950 ℃ 时, 在 0 ~ 4 h, 随着停留时间延长, 球团金属化率随之升高, 在 0 ~ 3 h 时, 金属化率升高较快, 3 ~ 4 h 后金属化率增加速度减慢, 4 h 以后还原反应基本结束, 球团金属化率不再增加。

4) 钛精矿氧化球团气基还原后, 物相结构发生了较大变化, 主要物相由原铁板钛矿相转化为金属铁、金红石相和钛铁矿相, 其中的铁镁氧化物相未发生反应, 辉石相未发生变化。随着金属铁相的集结、长大, 能加速钛矿球团熔化, 钛矿球团内出现大量的空隙和孔洞, 有助于钛渣电炉冶炼。

参考文献

- [1] Wen Xiaolian, Guo Mingbin, Ran Dingwei. Current situation, existing problems and countermeasures of titanium resources utilization in Panzhihua region[J]. *Metal Mines*, 2008, (8): 5-10.
(文孝廉, 郭明彬, 冉定伟. 攀枝花地区钛资源利用的现状、存在的问题及对策[J]. *金属矿山*, 2008, (8): 5-10.)
- [2] Xiao Liujun. Resources and mineral magnetic characteristics of vanadium-titanium magnetite in Panzhihua[J]. *Metal Mines*, 2001, (1): 28-30.
(肖六均. 攀枝花钒钛磁铁矿资源及矿物磁性特征[J]. *金属矿山*, 2001, (1): 28-30.)
- [3] Zou Jianxin. Development prospect of non-blast furnace ironmaking technology in the comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite in Panzhihua[C]//Proceedings of the 2010 Annual Conference of Smelting Ironmaking in Non-Gao Furnace and Symposium on The Comprehensive Utilization Technology of Vanadium-titanium Magnetite. Panzhihua: Chinese Society of Metals, 2010: 260-264.
(邹建新. 非高炉炼铁技术在攀枝花钒钛磁铁矿综合利用中的发展前景[C]//2010年非高炉炼铁学术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, 2010: 260-264.)
- [4] Hu Junge. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology[C]//Proceedings of the 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. 2006: 1292-1296.
- [5] Wei Guangliang. Preparation of metallized pellets from Panzhihua titanium concentrate by pre-reduction[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(3): 7-11.
(魏光亮. 攀枝花钛精矿预还原制备金属化球团技术研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(3): 7-11.)
- [6] Han Kexi. Experimental study on granulation of fine-grained titanium concentrate[J]. *Panzhihua Sci-tech and Information*, 2011, (4): 52-56.
(韩可喜. 细粒级钛精矿造粒试验研究[J]. *攀枝花科技与信息*, 2011, (4): 52-56.)
- [7] Ye Endong. Study on oxidation modification of Panzhihua titanium concentrate[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2014, (10): 26-29.
(叶恩东. 攀枝花钛精矿氧化改性研究[J]. *无机盐工业*, 2014, (10): 26-29.)

编辑 杨冬梅