

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2015.02.015

添加硅铁对钛精矿直接还原-渣铁分离的影响

吕学伟¹, 宋兵¹, 韩可喜², 张凯¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 攀钢集团钢铁研究院, 四川攀枝花 600017)

摘要: 利用碳热还原方法研究了硅铁添加对钛精矿还原及渣铁分离效果的影响. 结果表明: 硅铁可提高还原反应速率和铁的金属化率, 在 1 380 °C 还原 30 min 的金属化率达到 84.5%. 添加硅铁还可明显缩短还原球团冶炼周期, 降低渣中金属铁含量, 提高渣铁分离效率及钛渣品位 (TiO₂ 的质量分数为 84.75%). 同时运用 FactSage 软件对钛渣液相线及黏度进行了理论计算, 结果表明: 添加硅铁对钛渣黏度影响不大, 但可增大钛渣的液相区域, 从而有利于金属铁的聚集长大及分离. 理论计算很好地解释了实验结果.

关键词: 硅铁; 直接还原; 渣铁分离; FactSage

中图分类号: TF 803.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)02-0223-05

Effect of Ferrosilicon Addition on Direct Reduction of Ilmenite Concentrate and Its Separation Between Iron and Slag

LYU Xue-wei, SONG Bing, HAN Ke-xi, ZHANG Kai

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua 600017, China. Corresponding author: LYU Xue-wei, associate professor, E-mail: lvxuewei@cqu.edu.cn)

Abstract: The influence of Fe-Si additive for the reduction of ilmenite and its separation between iron and slag after smelting were discussed by the carbotherme reduction method. The results show that Fe-Si can improve the reduction rate and metallization. 84.5% of the metallization can be achieved after reduction of 30 min at 1 380 °C. The reduction pellets' smelting cycle can be shorten, and the separation efficiency of slag with iron and the titanium slag's grade can be improved if adding Fe-Si. The TiO₂ in the titanium slag can be reached 84.75%. The titanium slag liquidus and viscosity were calculated by FactSage software, and the result shows that the viscosity of the titanium slag has no obvious change, but the liquid area of titanium slag can be increased, which is beneficial to the accumulation, growing up and separation of metallic iron. Theoretical calculations well explain the experimental results.

Key words: ferrosilicon; direct reduction; separation between iron and slag; FactSage

钛工业的发展需大量优质的含钛原料, 目前具有较好使用价值的含钛矿物主要是钛铁矿和金红石^[1]. 随着天然金红石的日益枯竭, 低品位但储量丰富的钛铁矿已成为主要原料^[2-3]. 电炉冶炼钛铁矿制备高钛渣是主流的处理工艺. 国内外对钛铁矿的还原及分离进行了大量的研究, 但是整体上看, 对于钛铁矿强化还原和分离的研究较少. 目前研究强化钛铁矿固态还原的措施主要有预氧化处理、配加添加剂、机械活化处理等^[4].

Ranganathan 等^[5]研究了铁粉和硅铁对还原钛铁矿后金属铁粒大小的影响; 孙康等^[6]研究了碱金属碳酸盐和氯化物对钛铁矿的碳热还原反应的影响; 白晨光等^[7]研究了不同配碳量对攀枝花钛精矿冶炼的影响. 最近有文献报道了硅铁在铬铁矿还原、渣铁分离过程中的促进作用^[5], 而利用硅铁强化还原钛精矿还没有文献报道.

在电炉冶炼钛铁矿制备高钛渣过程中, 渣铁的有效分离对冶炼成本、钛渣品位有至关重要的

影响. 现有大型电炉工艺, 还原速率慢、渣铁分离效率低等使得能耗及成本高, 因此需强化冶炼. 本文旨在研究硅铁添加剂对钛精矿预还原和渣铁分离的影响, 为后续工业实验研究提供理论基础.

1 实 验

1.1 实验原料

本实验所用的原料为攀钢的钛精矿, 其化学成分(质量分数, %)为: TiO_2 45.64, Fe_2O_3 6.53, FeO 36.45, CaO 1.12, MnO 0.855, MgO 3.22, SiO_2 3.65, Al_2O_3 1.02, $\text{V}_2\text{O}_5 < 0.10$. 固体还原剂为焦粉, 固定碳质量分数为 83.66%; 硅铁的化学成分为 $\text{Fe}-65\% \text{Si}$, 其质量分数为 98.84%; 焦粉与硅铁的粒度约 $74 \mu\text{m}$.

1.2 实验设备及方法

本实验所用的主要设备为硅钼竖炉和感应炉. 配入质量分数分别为 12% 的焦粉^[8]和 2% 的硅铁. 将钛精矿、焦粉和硅铁混合后压制成药团, 实验前将球团在 120°C 干燥 2 h. 本研究包括固态还原和熔分两部分. 当实验温度达到 1380°C 后, 将球团置于刚玉坩埚后加入硅钼炉中还原 30 min. 还原后球团的金属化率按式(1)计算.

$$M = \frac{w(\text{MFe})}{w(\text{TFe})} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $w(\text{MFe})$ 和 $w(\text{TFe})$ 分别为还原样品中金属

铁和全铁的质量分数. 采用化学分析方法检测还原后球团中的 TFe , Fe^{2+} , TiO_2 及 MFe .

还原球团冷却后, 当感应炉达到 25 kW 后将球团加入并开始计时. 无硅铁球团在感应炉中熔分时间分别为 18, 20, 22 和 25 min; 添加 2% 硅铁的球团熔分时间分别为 14, 16, 22 和 25 min. 实验完成后快速冷却, 在金属与渣分离后, 分析渣中的 TiO_2 和 MFe 含量.

2 结果与分析

2.1 还原实验结果与分析

预还原球团在矿相显微镜不同放大倍数下观察到的物相分布如图 1 所示. 图中白色为金属铁, 灰色区域是渣, 黑色部分是孔洞. 由图可知, 无硅铁添加剂金属铁粒的最大尺寸可达 $15 \mu\text{m}$, 添加 2% 硅铁金属铁粒可达 $55 \mu\text{m}$. 在相同还原条件下, 有硅铁添加剂比无硅铁添加剂还原球团中的金属铁粒多, 且金属铁粒聚集较好. 这是由于硅铁可以作优良的还原剂, 在还原过程中可加快还原反应速率, 促进金属铁粒的聚集长大, 缩短其还原周期. 还原后球团的分析结果如表 1 所示.

由式(1)计算可知, 无硅铁添加剂还原后球团铁的金属化率为 76.60%, 有硅铁的为 84.50%. 添加硅铁可提高球团的金属化率, 降低球团中 FeO 含量, 提高球团的还原度.

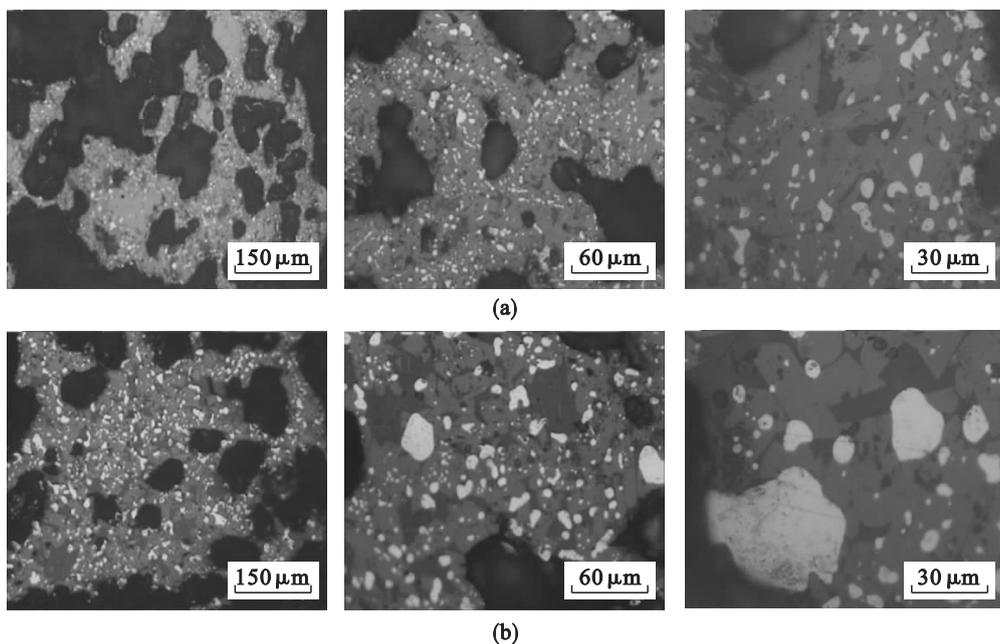


图 1 不同放大倍数下预还原球团的矿相显微图
Fig. 1 Micrographs of reduction pellets with different amplifications

(a) — 无硅铁添加剂; (b) — 2% 硅铁添加剂.

表1 还原后球团化学分析结果(质量分数)

Table 1 Analysis results of reduction pellets (mass fraction)

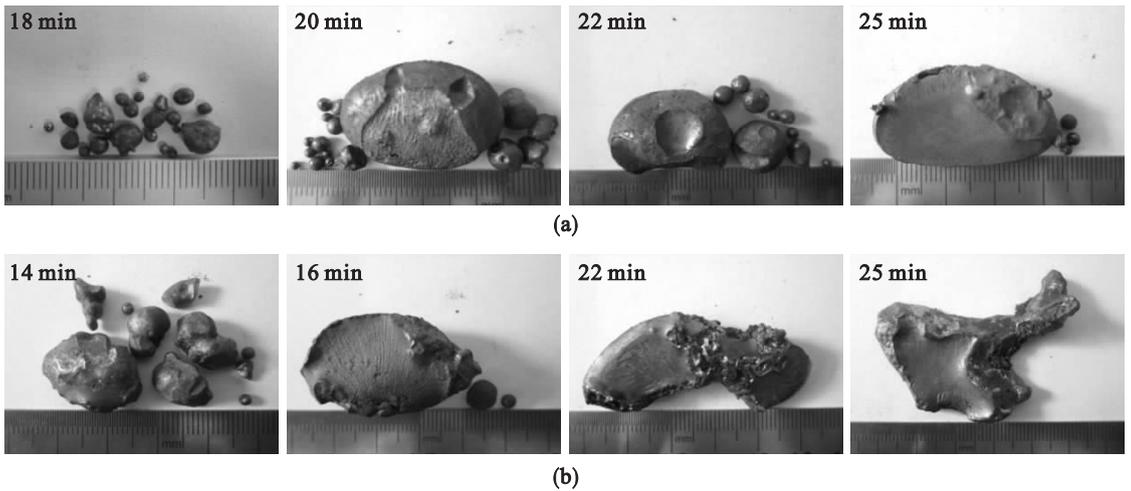
%

试样	MFe	TFe	FeO	TiO ₂	Ti ²⁺	Ti ³⁺	C
无硅铁	25.47	33.25	10.00	49.01	1.91	2.35	2.36
2% 硅铁	28.30	33.49	6.67	48.16	2.34	3.28	2.99

2.2 熔分实验结果与分析

无硅铁添加和添加2% 硅铁预还原球团经高温熔分渣铁分离后的铁样如图2所示。由图可知,随着熔分时间的增加,预还原球团中金属铁粒聚集程度改善,从渣中分离出的铁样尺寸增加。无硅铁还原球团在18 min时金属铁颗粒很少聚集,表明此时渣的黏度非常大,铁液在渣中沉降受到的

阻力大,还原生成的铁珠未能顺利地沉淀聚集。而添加2% 硅铁在14 min时铁粒聚集较无硅铁在18 min时好,表明硅铁在反应过程中可作为发热剂,在局部释放热量,加快质点扩散,促进金属铁粒的聚集长大,在相同的冶炼条件下,可缩短球团的冶炼时间。



图中数字为熔分时间

图2 预还原球团熔分后铁样

Fig. 2 Iron sample of reduction pellets after smelting

(a)—无硅铁; (b)—2% 硅铁.

还原球团熔分后渣中 TiO₂ 和金属铁的含量

与熔分时间的关系如图3所示。

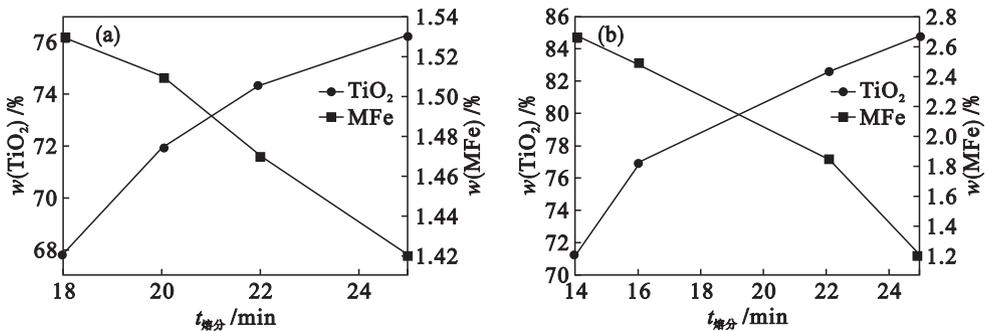


图3 熔分后渣中二氧化钛和金属铁含量

Fig. 3 Titanium dioxide and metallic iron content in the slag after smelting

(a)—无硅铁; (b)—2% 硅铁.

由图可知,随着熔分时间的增加,渣中 TiO₂ 含量增加,渣中金属铁含量降低。当熔分时间为25 min时,添加硅铁的还原球团熔分后渣中 TiO₂ 质量分数最高为84.75%,明显高于无添加剂

(76.29%);添加硅铁的球团熔分后渣中金属铁含量少于无硅铁的球团,表明添加硅铁可促进渣铁分离。当冶炼时间小于24 min时,未添加硅铁的球团熔分后所得的渣中金属铁含量较添加硅铁

的少,这是由于无硅铁球团在还原后 Fe^{2+} 含量高于有硅铁的,且硅铁的添加也增加了铁含量,如表 1 所示.

由上述可知,添加的硅铁中的硅在反应完成后主要以 SiO_2 的形式存在,取代部分的碳还原钛铁矿,反应式: $\text{Si} + 2\text{FeO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$. 因此,硅铁可提高钛精矿的还原度. 熔分后渣中的硅含量如表 2 所示. 在相同条件下随着冶炼时间增加,渣中的硅含量降低,渣铁分离效率提高,增加了钛在渣中的富集.

表 2 熔分后渣中的硅含量

Table 2 Silicon content in the slag after smelting

无硅铁	$t_{\text{熔分}}/\text{min}$	18	20	22	25
	$w(\text{SiO}_2)/\%$	7.06	6.65	5.29	4.92
2% 硅铁	$t_{\text{熔分}}/\text{min}$	14	16	22	25
	$w(\text{SiO}_2)/\%$	8.32	7.15	5.35	5.11

3 机理分析与讨论

3.1 $\text{TiO}_2 - \text{FeO} - \text{Ti}_2\text{O}_3$ 三元系的液相线计算

运用 FactSage 软件计算了钛渣的液相线温度. 所用的工业现场钛渣的化学成分(质量分数,%)为: TiO_2 54.56, Ti_2O_3 18.7, FeO 12.46, SiO_2 6.01, Al_2O_3 2.8, CaO 1.02, MgO 2.56, MnO 1.56. FactSage 软件设定的初始条件为:温度区间 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$, 温度梯度 50°C , 体系压力 $p = 0.101 \text{ MPa}$. 以 SiO_2 为变量, 计算结果如图 4 所示.

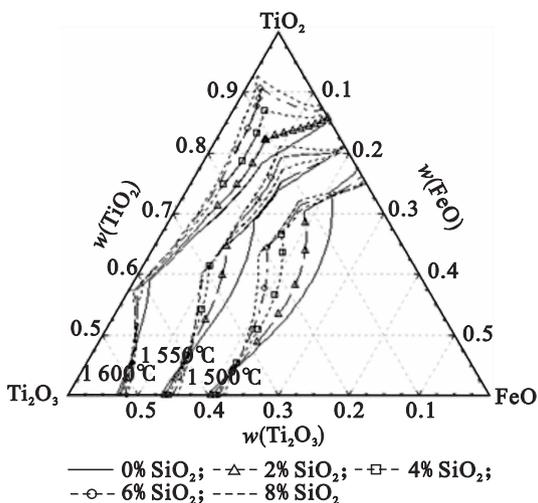


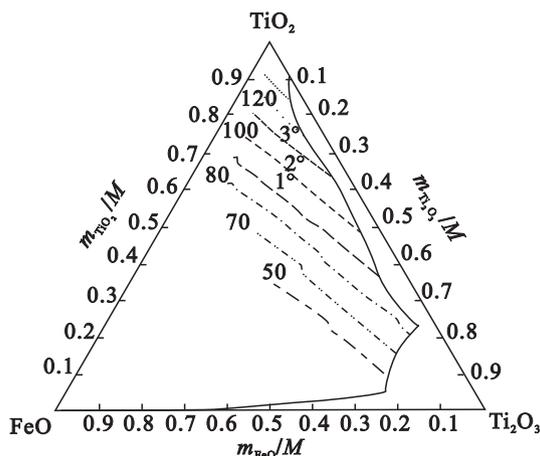
图 4 含杂质氧化物的钛渣的液相线计算
Fig. 4 Calculated liquid curves for titanium slag with impurities oxides

由图 4 可以看出,在等温线上渣中 FeO 含量

随着硅含量的增加而减少,同时钛渣熔融的液相区域也随着硅含量的增加而变大. FeO 含量降低,钛渣的熔化温度也在升高. 在硅含量一定的情况下,随着冶炼温度的升高,钛渣的液相线区域变大,使得铁液在渣中的流动性变好,铁液聚集程度变好,凝固以后金属铁形成单独的相,容易从渣中分离出来. 因此,添加硅铁可加速渣铁分离,提高渣铁分离效率.

3.2 钛渣的黏度计算

钛渣的黏度在电炉冶炼过程中影响还原球团熔融过程铁液的流动、金属聚集长大及最终的渣铁分离. 运用 FactSage 计算了钛渣黏度,如图 5 所示,其中 $M = m_{\text{TiO}_2} + m_{\text{Ti}_2\text{O}_3} + m_{\text{FeO}}$.



1—现场渣; 2—无硅铁; 3—2% 硅铁
图中 50, 70, 80, 100, 120 为黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$

图 5 钛渣在 1600°C 时的等黏度线
Fig. 5 Iso-viscosity curves of titanium slag at 1600°C

从图 5 可看出黏度随 FeO 含量的降低而增大; 在相同温度条件下, 添加硅铁对钛渣黏度的影响不大, 但可降低渣中的 FeO 含量. 钛渣的黏度降低, 金属聚集程度变好, 凝固以后容易从渣相中分离.

根据 FactSage 对钛渣液相线及黏度的理论计算可知, 添加硅铁有利于加速渣铁分离, 增大钛渣液相区域, 降低渣的黏度, 提高渣铁分离效率. 添加硅铁也降低了渣中的 FeO 含量, 提高了渣中 TiO_2 的含量.

4 结 论

1) 硅铁在还原钛精矿过程中可作为优良还原剂, 提高反应速率, 缩短还原周期. 添加硅铁可增加球团中金属铁含量, 提高铁的金属化率, 金属化率达到 84.5% .

(下转第 231 页)