

钒钛磁铁矿熔分碱度对炉渣冶金性能的影响研究^①

杨双平, 杨尚琦, 何少红, 赵永喆, 王苗, 王玉萍

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以南非钒钛磁铁矿炉渣为研究对象, 通过直接还原-熔分实验并结合 XRD 分析结果, 研究了不同碱度下钒钛磁铁矿炉渣冶金性能及渣铁分离效果的影响, 同时探究了碱度对炉渣熔化特性和黏度的影响规律。结果表明, 熔分温度 1450 °C、配碳量 5% 时, 随着碱度提高, 炉渣所对应的软化温度、半球温度与流动温度逐渐升高; 炉渣碱度 0.9~1.2 时, 炉渣熔化温度增长率较快, 炉渣黏度实测值和计算值均呈先下降后上升的趋势; 碱度从 0.9 上升到 1.4 的过程中, 炉渣中辉石和黄长石的衍射峰强度先增强后减弱, 钙钛矿和钙铝尖晶石相对含量呈先下降后逐渐上升的趋势。炉渣碱度 1.2 时, 黏度为 0.130 Pa·s, 炉渣性能较好。

关键词: 钒钛磁铁矿; 炉渣; 碱度; 直接还原; 熔分; 黏度; 熔化特性; 渣铁分离

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.028

文章编号: 0253-6099(2023)05-0122-05

Effect of Basicity on Metallurgical Properties of Vanadium-Titanium Slag in Melting

YANG Shuangping, YANG Shangqi, HE Shaohong, ZHAO Yongzhe, WANG Miao, WANG Yuping

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: The furnace slag generated from smelting of South African vanadium-titanium magnetite was taken in an experimental study by adopting direct reduction followed by melting, and then analyzed by XRD to investigate the effect of basicity on the metallurgical properties of the slag, as well as on the separation of iron from slag. Furthermore, the effect of basicity on the melting characteristics and viscosity of the slag were also explored. Results show that melting at 1450 °C with the addition of carbon at an amount of 5%, the slag has its corresponding softening temperature, hemisphere temperature and flow temperature rising gradually with the increase in basicity. With the basicity ranging from 0.9 to 1.2, the melting temperature of slag increases rapidly, and the measured and calculated viscosity of slag presents a trend of an initial decrease followed by increase. When the basicity rising from 0.9 to 1.4, the diffraction peaks of pyroxene and feldspar in the slag climb to the high value and then start to fall, and the relative contents of perovskite and calcium-aluminum spinel gradually increase after an initial decrease. It is shown that the slag with basicity of 1.2 and viscosity of 0.130 Pa·s can present better performance.

Key words: vanadium-titanium magnetite; furnace slag; basicity; direct reduction; melting; viscosity; melting characteristics; separation of slag and iron

钒钛磁铁矿主要包含钒、钛、铁, 同时伴有铬、钴、镍等有价值元素, 具有极高的综合利用价值^[1-3]。世界钒钛磁铁矿主要分布在俄罗斯、南非、中国、新西兰和加拿大, 其中中国钒钛磁铁矿资源约 100 亿吨, 主要集中在攀西地区和承德地区, 约占世界总储量的 25%^[4-9]。钒钛磁铁矿冶炼方法主要包括高炉法和非高炉法, 目

前主要采用高炉法^[10-11]。

钒钛磁铁矿成分与结构复杂, 冶炼难度较大^[12-13], 研究炉渣性能对钒钛磁铁矿冶炼有着重要意义。本文以南非钒钛磁铁矿炉渣为研究对象, 采用直接还原-熔分工艺研究碱度对钒钛磁铁矿炉渣主要冶金性能及物相组成的影响, 得出适宜的工艺参数, 为钒钛磁铁矿资

① 收稿日期: 2023-04-22

基金项目: 陕西省科技计划项目(Z20190290)

作者简介: 杨双平(1967—), 男, 陕西富平人, 博士, 教授, 研究方向为钢铁冶金新工艺。

通信作者: 杨尚琦(1999—), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生, 研究方向为钢铁冶金新工艺。

源高效综合利用提供依据。

1 试验原料与方案

1.1 试验原料

试验原料南非钒钛磁铁矿化学组成与粒度组成分别如表1和表2所示。由表1可知,原料中 V_2O_5 含量1.98%, TiO_2 含量13.13%,属于“高钒高钛型”钒钛磁铁矿。由表2可知,原料中 $-75\ \mu\text{m}$ 粒级矿石含量70.34%, $+150\ \mu\text{m}$ 粒级矿石含量2.25%,粒度整体偏细,适宜作为球团原料。试验原料XRD分析图谱见图1,该原料主要物相为 Fe_3O_4 和 $FeTiO_3$ 。试验所用还原剂为焦炭,其主要技术参数见表3。试验所用熔剂包括CaO、 SiO_2 和MgO,其中CaO纯度75%, SiO_2 和MgO均为化学纯试剂,纯度99.9%。

表1 南非钒钛磁铁矿主要化学成分(质量分数) %

TFe	FeO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	CaO
55.43	8.00	71.64	0.28	2.21	0.17
Al_2O_3	P	S	TiO_2	V_2O_5	
2.56	0.01	0.02	13.13	1.98	

表2 南非钒钛磁铁矿粒度组成

粒度/ μm	产率/%
+150	2.25
-150+106	3.05
-106+75	24.36
-75	70.34
合计	100.00

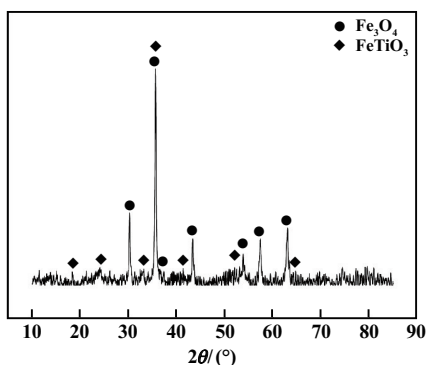


图1 南非钒钛磁铁矿XRD分析图谱

1.2 试验方案

直接还原-电炉熔分工艺分为预还原和熔分两个过程。预还原过程将钒钛磁铁矿粉与加入的还原剂和黏结剂混匀后造球,进行还原焙烧得到金属化球团。

表3 焦炭主要技术参数

分析类别	参数名称	分析结果
工业分析	固定碳	84.97%
	灰分	13.21%
	挥发分	1.86%
元素含量	氢	0.18%
	磷	0.01%
	硫	0.32%
灰熔融性温度	变形温度	1 120 °C
	软化温度	1 150 °C
	半球温度	1 170 °C
	流动温度	1 210 °C

熔分过程为金属化球团进入电炉熔分得到铁水与炉渣。通过FactSage进行热力学分析计算,得到合理的试验参数及炉渣理论黏度值,对后续试验进行指导。

将钒钛磁铁矿和焦炭分别用颚式破碎机破碎至 $75\sim 106\ \mu\text{m}$;在破碎后的钒钛磁铁矿矿粉中加入还原剂焦炭粉和黏结剂,在圆盘式造球机上造球,将生球放入 $120\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥2 h。将干燥的生球装入坩埚后放进箱式炉中 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧60 min得到金属化球团。根据铁矿粉原料以及还原剂工业分析结果,考虑Fe和V的还原和损耗,计算得到配碳量为5%。以四元碱度 $R = \frac{m(\text{CaO}) + m(\text{MgO})}{m(\text{SiO}_2) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 为标准对炉渣碱度进行调节,计算得到需要加入的熔剂质量。

按照配料计算的方案配比,分别称取钒钛磁铁矿球团、焦粉以及熔剂,混匀后放入石墨坩埚,然后置于高温箱式炉中,按照预设的温度曲线升温至 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$,恒定保温40 min。保温结束后立即取出坩埚,使反应产物分离获得炉渣和生铁。采用CQKJ-II型炉渣高温熔速熔点测定仪测定炉渣熔化特性,采用RTW-10型高温旋转黏度计测量炉渣黏度,并对炉渣进行XRD衍射分析。将炉渣实际黏度与FactSage计算的理论黏度进行比较,研究碱度对钒钛磁铁矿炉渣冶金性能的影响规律。

2 实验结果与分析

2.1 碱度对炉渣熔化特性的影响

熔分温度 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 、配碳量5%、升温速率 $15\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保温时间40 min时,不同碱度对应的炉渣熔化温度如图2所示。由图2可以看出,随着炉渣碱度提高,炉渣对应的软化温度、半球温度、流动温度逐渐升高。这主要是由于炉渣碱度提高,渣中CaO含量增多,与其他组分反应生成硅酸二钙等高熔点化合物,炉渣熔化温度升高^[14]。

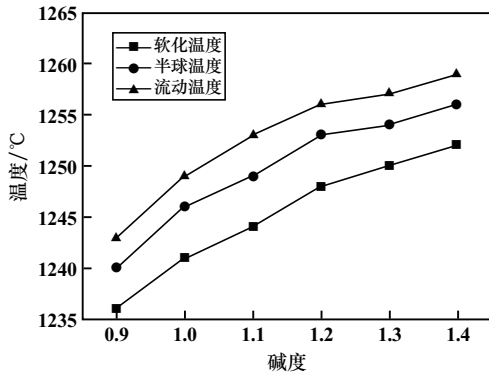
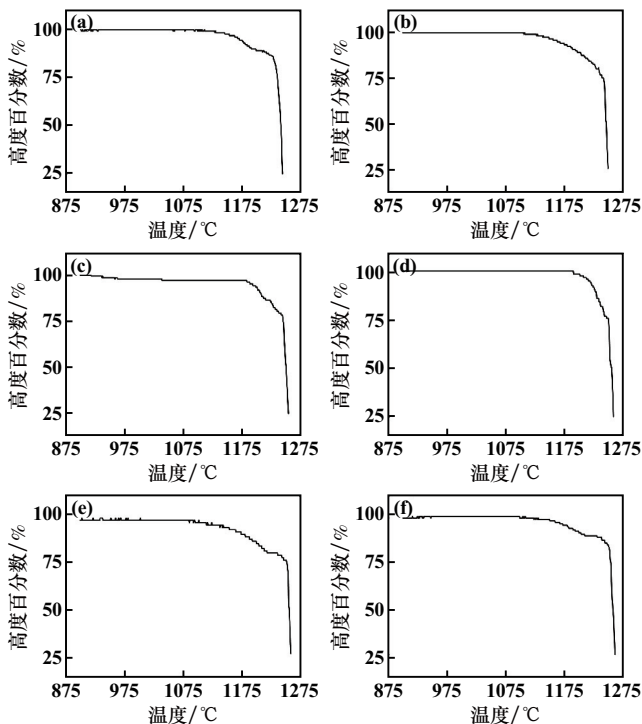


图2 碱度对炉渣熔化温度的影响

碱度从0.9提高到1.2时,炉渣软化温度、半球温度、流动温度增长趋势较陡,温度提高速率较快;碱度从1.2提高到1.4时,炉渣软化温度、半球温度和流动温度增长趋势开始变缓。碱度1.2时,炉渣软化温度、半球温度、流动温度分别为1248℃、1253℃、1256℃。

熔分温度1450℃、配碳量5%、升温速率15℃/min、保温时间40min时,碱度对炉渣熔化特性曲线的影响规律如图3所示。由图3可以看出,炉渣碱度0.9和1.0时,炉渣开始软化温度均在1150℃左右,半球温度分别为1240℃和1246℃,随着温度升高,熔化速率逐渐增大,且当温度处于半球温度和流动温度之间时,炉渣熔化速率较大;炉渣碱度1.1和1.2时,炉渣开始软化温度均在1175℃左右,半球温度分别为1249℃



(a) 碱度0.9; (b) 碱度1.0; (c) 碱度1.1;
(d) 碱度1.2; (e) 碱度1.3; (f) 碱度1.4

图3 碱度对炉渣熔化特性曲线的影响

和1253℃;炉渣碱度1.3和1.4时,炉渣开始软化温度均在1100℃左右,半球温度分别为1254℃和1256℃。综上所述,碱度1.2时,炉渣熔点较低、熔化性能较好,炉渣流动性较好。

2.2 碱度对炉渣黏度的影响

熔分温度1450℃、配碳量5%、升温速率15℃/min、保温时间40min时,使用高温旋转黏度计测定其黏度,同时采用FactSage软件对炉渣的黏度进行计算,研究碱度对炉渣黏度的影响规律,结果如图4所示。由图4可以发现,碱度从0.9上升到1.2时,炉渣实测黏度值和计算黏度值逐渐变小,碱度1.2时,炉渣实测黏度值和计算黏度值均达到最小值,分别为0.130 Pa·s和0.127 Pa·s;炉渣碱度大于1.2后,炉渣黏度随着碱度增大而升高。

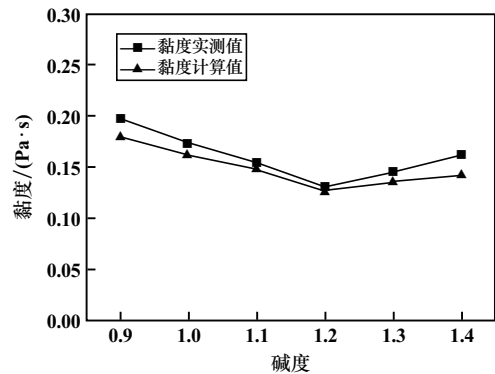


图4 碱度对炉渣黏度的影响

碱度0.9~1.2时,随着碱度增大,CaO含量增多,解离的自由氧增多,自由氧与桥氧反应形成非桥氧,炉渣结构简单化,黏度降低,流动性提高。碱度1.2~1.4时,随着炉渣碱度提高,CaO仍能够提供自由氧离子 O^{2-} ,但此时渣中复杂网状结构很少,不再发生网状结构的进一步聚解,因此碱度提高对炉渣黏度的影响不明显^[15];此时随着碱度增大,炉渣中易结晶形成硅酸二钙等高熔点化合物,炉温波动时易产生非均匀相,导致炉渣黏度升高,影响炉渣流动性。

炉渣黏度-温度曲线如图5所示。由图5可知,随着温度升高,炉渣黏度逐渐下降。3种碱度下炉渣黏度-温度曲线都有明显的拐点,呈现“短渣”特性。温度较高时,随温度升高,炉渣黏度变化较平缓,此时炉渣热稳定性较好。

通过黏度-温度曲线可以获得炉渣熔化性温度与结晶温度。黏度-温度曲线与135°切线的切点温度即为炉渣的熔化性温度。取炉渣温度的倒数与黏度的对数做图,曲线拐点对应的温度即为炉渣的结晶温度。碱度对炉渣熔化性温度和结晶温度的影响如图6所

示。碱度 1.0、1.2、1.4 时炉渣熔化性温度分别为 1 330 ℃、1 337 ℃、1 332 ℃, 炉渣结晶温度分别为 1 336 ℃、1 341 ℃、1 334 ℃。碱度 1.0~1.4 时, 随着碱度升高, 炉渣熔化性温度和结晶温度均呈现先升高后降低的趋势。

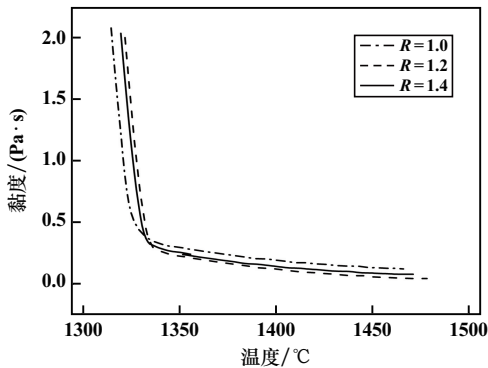


图 5 不同碱度下炉渣黏度-温度曲线

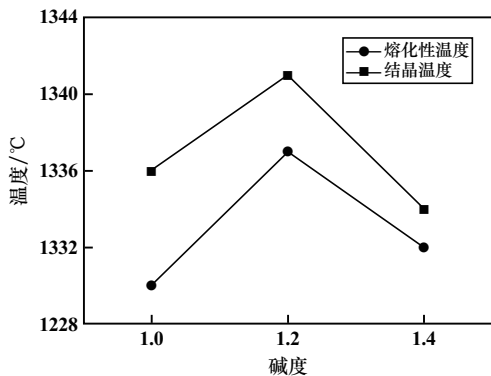


图 6 碱度对炉渣熔化性温度和结晶温度的影响

熔分温度 1 450 ℃、配碳量 5% 时, 不同碱度下钒钛磁铁矿炉渣的 XRD 物相组成如图 7 所示。由图 7 可以看出, 炉渣中物相组成主要为辉石、黄长石、钙钛矿和钙铝尖晶石, 其中辉石为基本物相, 各物相熔点从高到低依次为: 钙铝尖晶石、钙钛矿、黄长石、辉石。碱度 0.9~1.2 时, 随着碱度增加, 炉渣中辉石和黄长石衍射峰强度逐渐增大, 其相对含量增加, 渣中钙钛矿和钙铝尖晶石等高熔点物质相对含量降低, 导致 1 450 ℃ 时炉渣黏度下降; 碱度 1.2~1.4 时, 随着碱度增加, 炉渣中辉石和黄长石衍射峰强度逐渐下降, 钙钛矿与钙铝尖晶石相对含量升高, 渣中钙钛矿和钙铝尖晶石等高熔点物质相对含量增加, 导致 1 450 ℃ 时炉渣黏度升高。可见, 碱度 0.9~1.4 时, 随着碱度增大, 炉渣黏度呈现先逐渐下降后升高的变化趋势, 与实验结果及 FactSage 模拟结果一致。

2.3 碱度对渣铁分离效果的影响

不同碱度下熔分所得炉渣化学成分如表 4 所示。由表 4 可以看出, 随着碱度提高, TiO_2 含量逐渐升高,

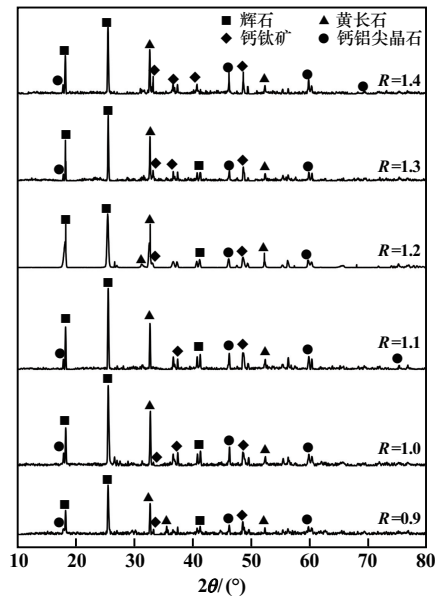


图 7 不同碱度下炉渣的 XRD 物相组成

表 4 炉渣主要化学成分分析结果

炉渣碱度	含量/%			
	FeO	TiO ₂	SiO ₂	CaO
0.9	17.53	31.91	27.20	16.22
1.0	17.69	33.84	23.86	14.21
1.1	10.42	32.23	22.40	16.55
1.2	11.40	34.11	21.32	17.26
1.3	12.85	34.34	24.26	16.76
1.4	9.03	35.11	23.10	18.66

FeO 含量总体呈波动式下降。炉渣中 FeO 含量下降, 铁水中 Fe 含量上升, 铁收得率提高。因此, 提高碱度有利于降低炉渣中含铁量, 使渣铁分离更彻底。

不同碱度下渣铁分离后炉渣的形貌如图 8 所示。由图 8 可以看出, 碱度 1.0 时, 炉渣呈小块且外观形貌较差, 不符合玻璃渣的形貌。碱度大于 1.0 后, 炉渣形貌呈玻璃渣, 渣铁分离效果好。综合炉渣黏度与熔化温度, 碱度 1.2 时炉渣形貌较好, 黏度较小, 流动性较好。

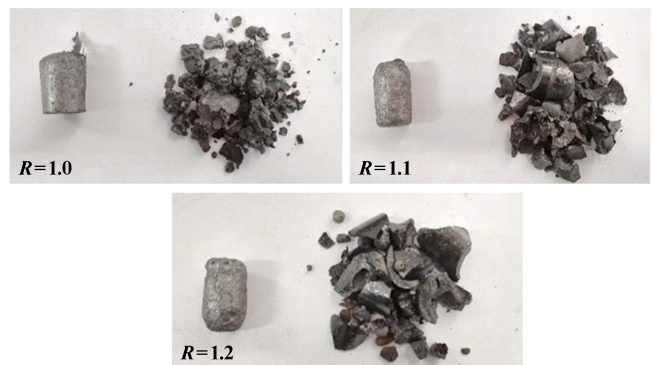


图 8 不同碱度下渣铁分离后炉渣的形貌

3 结 论

1) 随着炉渣碱度提高,炉渣软化温度、半球温度、流动温度逐渐升高。碱度 0.9~1.2 时,炉渣熔化温度增长速率较快;碱度 1.2~1.4 时,炉渣熔化温度增长速率变慢,此时炉渣稳定性较好。

2) 随着碱度从 0.9 上升到 1.4,炉渣中辉石和长石衍射峰强度先增大后减少,渣中高熔点物质钙钛矿和钙铝尖晶石相对含量呈先下降后逐渐上升的趋势。随着碱度增大,炉渣黏度先下降后上升,碱度 1.2 时,炉渣黏度较小,流动性较好。

3) 碱度 1.2 时,渣铁分离效果较好,炉渣呈玻璃渣状,炉渣软化温度 1 248 °C,半球温度 1 253 °C,流动温度 1 256 °C,黏度 0.130 Pa·s,炉渣流动性良好,整体冶金性能较好。

参考文献:

- [1] 洪陆阔,武兵强,李鸣铎,等. 钒钛磁铁矿含碳球团直接还原工艺分析[J]. 矿冶工程, 2017,37(3):86-89.
- [2] 马黎明,张建良,吴胜利,等. 基于熔剂性生球的复合造块工艺处理钒钛磁铁矿[J]. 钢铁研究学报, 2020,32(6):462-469.
- [3] 王 琨,朱丽云,李 鹏,等. 含钛高炉渣制备 CaTiO₃-多孔地质聚合物光降解吸附材料[J]. 中国冶金, 2022,32(4):113-120.
- [4] CHEN J W, JIAO Y, WANG X D. Thermodynamic studies on gas-based reduction of vanadium titano-magnetite pellets[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019,26(7):822-830.

(上接第 121 页)

- [7] JIANG Guomin, PENG Bing, CHAI Liyuan. Cascade sulfidation and separation of copper and arsenic from acidic wastewater via gas-liquid reaction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017,27(4):925-931.
- [8] Nagsubramaian K, Chlanda F P, Liu K J. Use of bipolar membrane for generation of acid and base-An engineering and economic analysis[J]. J Membr Sci, 1977(2):109-124.
- [9] 胡 明,张力萍,陶柏润,等. 电渗析处理污酸进行酸浓缩与水回用的研究[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会论文集. 2016:107-112.

- [5] 邓 勇,甄常亮,李俊国,等. 含钛高炉渣钛富集工艺及钛资源利用[J]. 中国冶金, 2022,32(8):25-31.
- [6] 侯 飘,余文轴,白晨光,等. 钒钛磁铁矿冶炼铁水的黏流性能及其影响因素[J]. 钢铁, 2022,57(1):57-65.
- [7] 刘 超,刘 勇,刘牡丹,等. 选冶联合回收风化型钒钛铁矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):51-54.
- [8] 王建平. ZCLA 选矿机在攀枝花钒钛磁铁矿预选抛尾中的应用[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):47-50.
- [9] 朱晓波,李 望,管学茂. 钒钛磁铁矿弱磁富集-酸浸提钒研究[J]. 矿冶工程, 2016,36(3):70-73.
- [10] LIU S S, GUO Y F, QIU G Z, et al. Mechanism of vanadic titanomagnetite solid-state reduction[J]. Rare Metals, 2020, 39(11):1348-1352.
- [11] 杨双平,杨 鑫,曹栓伟,等. 响应曲面法优化钒钛磁铁矿提钒试验[J]. 钢铁, 2021,56(1):21-27.
- [12] QIU G, SHAN C, ZHANG X, et al. Physical modelling of slag-foaming phenomenon resulted from inside-origin gas formation reaction[J]. Iron-making & Steelmaking, 2017,44(4):246-254.
- [13] 庞正德,吕学伟,严志明,等. 超高 TiO₂ 高炉渣黏度及熔化性温度[J]. 钢铁, 2020,55(8):181-186.
- [14] 许仁泽,张建良,常治宇,等. 二元碱度与 Al₂O₃ 对酒钢炉渣流动性的影响[J]. 冶金能源, 2018,37(5):26-29.
- [15] Hyuk Kim, Hiroyuki Matsuura, Fumitaka Tsukihashi, et al. Effect of Al₂O₃ and CaO/SiO₂ on the viscosity of calcium-silicate-based slags containing 10 mass pct MgO[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2013,44B(1):5-12.

引用本文: 杨双平,杨尚琦,何少红,等. 钒钛磁铁矿熔分碱度对炉渣冶金性能的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):122-126.

- [10] 孟 云,张力萍,颜鲜林,等. 双极膜电渗析技术在污酸废水处理中的应用研究[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会论文集. 2016:20-26.
- [11] YANG J Q, CHAI L Y, LI Q Z, et al. Redox behavior and chemical species of arsenic in acidic aqueous system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017,27(9):2063-2072.

引用本文: 曾 娟,张玉凤,余侃萍,等. 分质回收铜冶炼废酸中酸、砷、铜/锌的电渗析新工艺[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):116-121.