

含钒钛铁矿球团还原过程中微观结构变化

张建良¹⁾, 杨广庆^{1)✉}, 国宏伟¹⁾, 邵久刚¹⁾, 李健²⁾, 文永才³⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 攀钢炼铁厂, 攀枝花 617022 3) 攀枝花钢铁研究院, 攀枝花 617000
✉ 通信作者, E-mail: yangguangqing1983@gmail.com

摘要 在实验室模拟高炉条件下研究了含钒钛铁矿球团的还原过程, 采用 X 射线衍射仪测定含钒钛铁矿球团在不同还原温度下的物相组成, 通过光学显微镜和扫描电镜观察含钒钛铁矿球团还原过程中微观结构变化, 并结合能谱分析仪研究氧化物中不同元素的分布状况. 含钒钛铁矿球团在还原过程中出现的铁钛分离现象会影响含钒钛铁矿球团的还原性, 形成的高钛含量钛铁晶石会增加铁氧化物还原难度. 高温时形成的密实金属铁球壳会阻碍内部氧化物的还原, 导致还原停滞, 从而造成含钒钛铁矿球团高温还原性较差. 当内部熔融物滴下时, 会提高高炉下部氧势, 有利于减少 Ti(C, N) 的生成.

关键词 磁铁矿; 球团; 还原; 微观结构; 物相组成; 高炉

分类号 TF0.46.6

Microstructure change of V-Ti magnetite concentrate pellets during reduction

ZHANG Jian-liang¹⁾, YANG Guang-qing^{1)✉}, GUO Hong-wei¹⁾, SHAO Jiu-gang¹⁾, LI Jian²⁾, WEN Yong-cai³⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) Pangang Iron Plant, Panzhihua 617022, China
3) Panzhihua Iron and Steel Research Institute, Panzhihua 617000, China
✉ Corresponding author, E-mail: yangguangqing1983@gmail.com

ABSTRACT The reduction process of V-Ti magnetite concentrate pellets was studied under the simulated condition of blast furnaces. Phase compositions in the pellets at different reduction temperatures were determined by X-ray diffraction analysis. The microstructure change of the pellets during reduction was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The distribution of different elements in oxides was identified by energy dispersive spectrometry. It is found that iron-titanium segregation in the pellets during reduction affects the reducibility of the pellets, and the formed ilmenite spar of high titanium content increases the difficulty in reduction of iron oxides. The dense iron shell formed at high temperature hinders the reduction of inner oxides, leads to stagnation of reduction, and makes the reducibility of the pellets poor at high temperature. When the inner liquid melt dripping down, the oxygen potential increases in the lower part of the blast furnace, which decreases the generation of Ti(C, N).

KEY WORDS magnetite; ore pellets; ore reduction; microstructure; phase composition; blast furnaces

近年来我国对进口铁矿石需求大幅攀升, 国际铁矿石巨头利用其垄断优势成倍提高铁矿石价格. 攀钢进口矿比例占铁料的 10%, 外购普通矿也占有相当大的比例, 为增加攀钢自有矿的利用数量, 降低炼铁生产成本, 开展了全钒钛球团生产及高炉应用的技术攻关. 2009 年 1—5 月, 攀钢钢研院和炼

铁厂在 1 号高炉上进行了工业试验. 2009 年 6 月份开始, 攀钢钒炼铁厂全面推广使用全钒钛球团进行高炉冶炼, 高炉应用全钒钛球团冶炼后综合炉料性能得到有效改善, 高炉各项经济技术指标全面优化, 煤比增加, 降焦增铁效果十分显著^[1-2].

在日本高炉解剖及我国首钢试验高炉解剖过

收稿日期: 2011-11-12

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目 (2008BAB32B05); 国家自然科学基金资助项目 (51204013)

程中均发现普通球团在高炉中会出现球团分层现象,引起了人们对还原过程中球团内部结构变化的关注^[3-5].普通球团在还原过程中形成金属铁球壳阻碍内部铁氧化物进一步还原,产生还原停滞现象已取得共识^[6-9].20世纪80年代对钒钛磁铁矿球团竖炉还原以及钠化浸钒球团煤基回转窑还原进行了研究,对还原过程进行了相关的动力学及热力学分析.认为气体还原属于一级反应,800~950℃时属于化学反应控制,1000~1100℃时属于扩散控制.还原过程中生成的钛铁晶石、钛铁矿等难还原物质导致球团金属化率较低^[10-17].目前对含钒钛铁矿球团的研究主要集中在冶金性能指标上,对其在高炉中的还原过程和机理研究甚少.为了查明含钒钛铁矿球团在还原过程中的变化规律,优化含钒钛铁矿球团在高炉上的应用,本文在实验室模拟高炉条件下对含钒钛铁矿球团还原过程中球团内部微观结构的变化进行了研究.

1 实验

1.1 实验原料

原料为攀钢高炉现场所用含钒钛铁矿球团,由攀枝花钒钛磁铁精矿制得.含钒钛铁矿球团主要化学成分如表1所示,粒度为10.0~12.5 mm.

表1 含钒钛铁矿球团主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of V-Ti bearing magnetite pellets										
										%
TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	TiO ₂	S	V ₂ O ₅	
53.96	3.23	5.01	3.63	0.78	3.32	0.012	9.02	0.020	0.58	

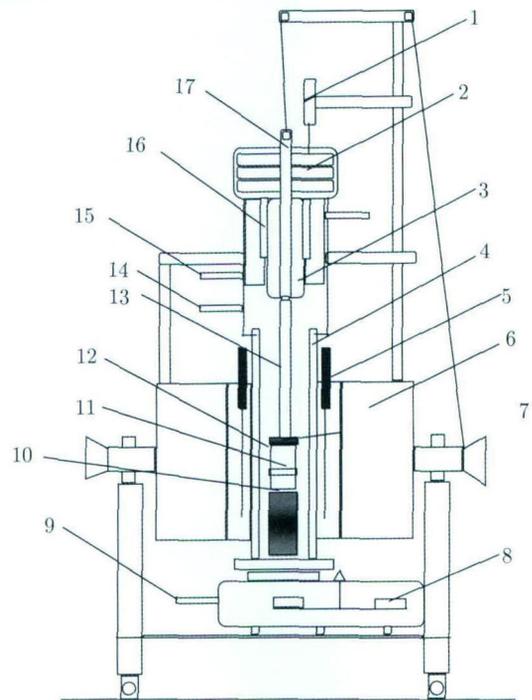
1.2 实验设备与方法

含钒钛铁矿球团的还原过程在熔滴炉中进行,其实验装置如图1所示.其主体主要包括高温炉体、气体流量控制系统、温度控制系统和数据采集系统四部分.实验过程在无荷重情况下进行,实验后观察反应产物微观结构.

实验布料方式:上下各10 g 粒度为10.0~12.5 mm 焦炭,中部为300 g 含钒钛铁矿球团;实验过程中由下部通入还原性气体,为了便于气固充分接触,石墨坩埚底部有12个孔.混合气体CO和N₂的体积比为3:7.气体流量为10 L·min⁻¹.升温制度为:温度<900℃时,升温速度为8℃·min⁻¹;温度为900℃时恒温30 min;温度>900℃时,升温速度为5℃·min⁻¹.气体通入制度为:室温~200℃升温过程中,通入N₂;200℃后通入还原气体;当炉内测温电偶达到实验温度立即结束实验,并通入N₂保护直至炉内温度降至室温.实验温度分别为

500、600、700、800、900、900(保温)、1000、1100、1200和1300℃.

化学成分的检测采用化学分析方法.采用日本MAC仪器公司生产的21 kW 超大功率X射线衍射仪测定含钒钛铁矿球团不同还原温度下的物相组成;利用LEITZ MPV-3型矿相显微镜和JSM-6480LV型扫描电镜(SEM)观察含钒钛铁矿球团内部微观结构,结合能谱仪(EDS)分析含钒钛铁矿球团微区成分.



1-电感位移计; 2-砝码; 3-活塞; 4-刚玉管; 5-硅钼棒; 6-电炉; 7-石墨压块; 8-取样盘; 9-进气管; 10-石墨底座; 11-试样; 12-石墨坩埚; 13-石墨压杆; 14-出气管; 15-进水管; 16-水封环圈; 17-不锈钢管

图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

2 实验结果与分析

2.1 还原度与金属化率

还原度由还原前后的失重量计算得到.CO不能还原TiO₂^[18],因此认为失重量全部是由铁氧化物还原失氧所致,计算公式如下:

$$RI = \left[\frac{m_0 - m_t}{m_0 \times (0.430A - 0.111B)} \right] \times 100\%.$$

式中:A代表还原前试样中TFe的质量分数;B代表还原前试样中FeO的质量分数; m_0 代表还原前试样质量,g; m_t 代表还原达到设定温度时试样质量,g.

金属化率只考虑金属铁的还原,计算公式

如下:

$$\eta = \frac{M_{Fe}}{T_{Fe}} \times 100\%$$

式中, MFe 和 TFe 分表代表还原后试样中金属铁和全铁含量, 由化学分析得到. 含钒钛铁矿球团不同温度下的还原度和金属化率如图 2 所示. 由图可知, 在还原气体的成分和流量一定时, 含钒钛铁矿球团的还原度和金属化率随着温度的升高而增加, 在 900 °C 保温过程中增加尤为显著, 之后随着温度的增加, 还原度和金属化率增加减缓.

2.2 含钒钛铁矿球团内部微观变化规律

为了了解含钒钛铁矿球团内部微观变化规律, 首先采用光学显微镜和扫描电镜观察原始球团内部的微观结构, 如图 3 所示. 当采用显微镜对矿相进行观察后发现, 不规则的钛赤铁矿颗粒以固相固结的方式黏接在一起构成了球团基体, 基体中镶嵌有脉石颗粒并且含有较多孔洞, 铁板钛矿呈不规则网格状镶嵌在钛赤铁矿颗粒中. 图 4 为钛赤铁矿颗粒的扫描电镜像及 Ti 元素的面分布. 由图 4 也可以看到铁板钛矿呈网状分布, 面扫描表明网格状铁板钛矿

矿中钛含量略高于钛赤铁矿.

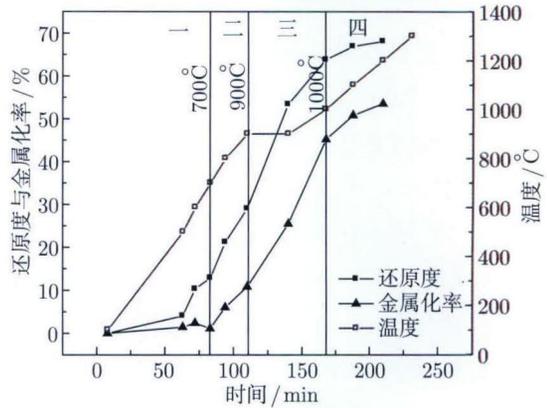


图 2 不同温度下球团的还原度和金属化率 (1300 °C 时试样有少量熔融物滴落, 未计算 1300 °C 的还原度和金属化率)

Fig.2 Reduction degree and metallization rate of the reduced pellets at different temperatures

然后将不同还原温度下的含钒钛铁矿球团和原始球团制成光片观察其宏观剖面图, 如图 5 所示. 从含钒钛铁矿球团光片断面观察发现在还原过程中含钒钛铁矿球团出现了同普通球团类似的分层现象.

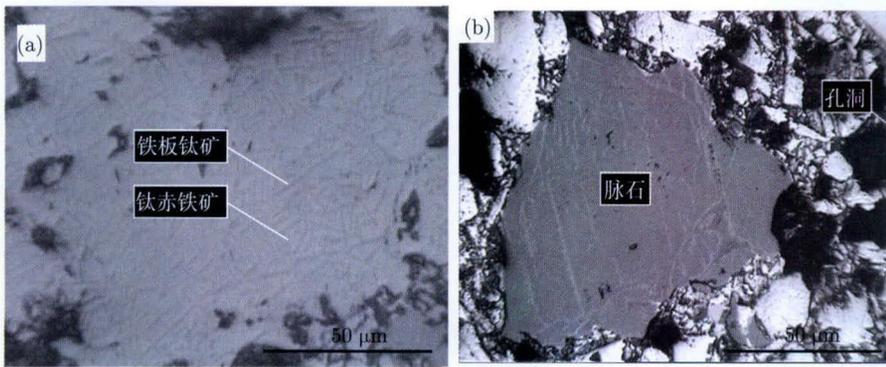


图 3 原始球团内部微观形. (a) 钛赤铁矿颗粒; (b) 脉石颗粒

Fig.3 Internal morphology of the original pellet: (a) the particle of Ti-hematite; (b) the particle of Ti-hematite

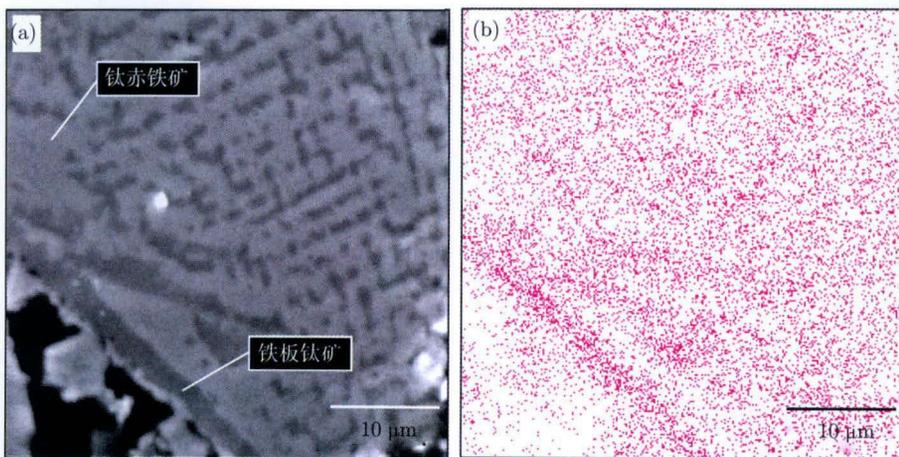


图 4 原始球团的扫描电镜像 (a) 及 Ti 在不同相中的面分布 (b)

Fig.4 SEM images of the original pellets (a) and distribution of Ti in different phases (b)

不同温度还原后球团和原始球团的 X 射线衍射物相分析结果如图 6 所示. X 射线衍射物相分析表明原始含钒钛铁矿球团主要含铁物相为赤铁矿 (Fe_2O_3) 和铁板钛矿 (Fe_2TiO_5).

由图 5 可以看出含钒钛铁矿球团的还原是由外向内逐渐进行的, 因此根据还原过程中形成的还原产物不同, 球团内部变化可分为如下四个阶段.

第一阶段 (200~700 °C), 赤铁矿和铁板钛矿的还原. 由图 2 可知, 在还原初期还原度略微增加, 金属化率几乎不增加. X 射线衍射物相分析表明此阶段主要含铁物相为磁铁矿 (Fe_3O_4)、赤铁矿 (Fe_2O_3)、钛铁晶石 (Fe_2TiO_4) 和高铁钛铁晶石 (Fe_5TiO_8), 如图 6 所示. 发生的主要反应是赤铁矿还原为磁铁矿, 铁板钛矿还原为钛铁晶石. 从图 5(b)700 °C 含钒钛铁矿球团光片断面可以看出球团

分为三层, 各层的微观结构如图 7 所示. 外层是较为疏松的还原产物, 由 Fe_3O_4 和钛铁晶石组成的固溶体; 中间是反应进行的过渡区域, 可以观察到正在还原的钛赤铁矿颗粒, 四周灰色的磁铁矿和钛铁晶石固溶体包围着白色的钛赤铁矿核心; 中心是较密实的未还原钛赤铁矿.

由于磁铁矿和钛铁晶石具有相似的结构, 二者可以形成完全固溶体, 钛赤铁矿网格形状消失. 其中部分磁铁矿与钛铁晶石形成高铁钛铁晶石 (Fe_5TiO_8), 部分磁铁矿作为“自由磁铁矿”. 发生的主要反应如下:

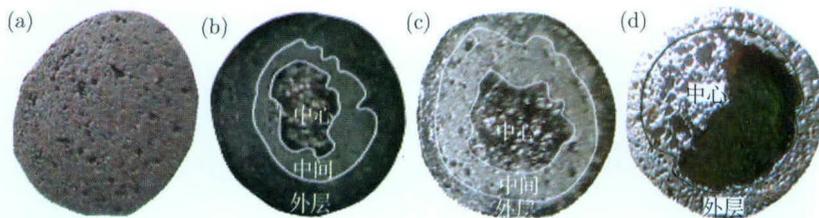
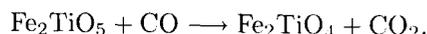
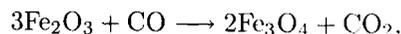


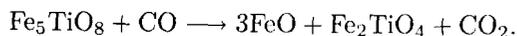
图 5 不同温度下球团宏观剖面图. (a) 原始球团; (b) 700 °C; (c) 900 °C (保温); (d) 1300 °C

Fig.5 Macro-sectional view of the pellets at different temperatures: (a) original pellet; (b) 700 °C; (c) 900 °C (thermostatic); (d) 1300 °C

第二阶段 (700~900 °C (未保温)), 磁铁矿还原. 由图 2 可知, 在此阶段还原度和金属化率增加较快; 由图 6 可知主要含铁物相为浮士体 (FeO)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 和钛铁晶石 (Fe_2TiO_4). 随着温度的升高 Fe 峰逐渐增强, 金属铁开始还原出来. 图 8 为 700 °C 时含钒钛铁矿球团边缘的扫描电镜像及各元素的面分布. 由图 8(a) 可知在球团边缘有浮士体生成. 这是由于未与钛铁晶石化合的“自由磁铁矿”易于还原, 首先还原为浮士体. 因为还原生成的浮士体与高铁钛铁晶石结构不同, 导致浮士体与高铁钛铁晶石分开, 开始出现钛铁分离的趋势. 由面扫描图可以看出浮士体中的 Ti 含量较少, Ti 主要分布在颜色较深的高铁钛铁晶石中, Si 和 Al 在钛铁晶石中分布较多, 而 Mg 在浮士体中分布较多.

随着温度的升高, 浮士体不断从磁铁矿和钛铁晶石固溶体中分离出来, 最终高铁钛铁晶石中的磁铁矿也还原为浮士体, 留下难还原的钛铁晶石.

主要发生的反应如下:



第三阶段 (900(未保温)~1000 °C), 浮士体还原. 由图 2 可知, 在此阶段金属化率迅速增加, 经过保温后还原度增加减缓, 主要进行的是金属铁的还原. 由图 6 可知此阶段的主要含铁物相为金属铁、浮士体 (FeO) 和钛铁晶石 (Fe_2TiO_4). 矿相显微镜观察发现在 900 °C 时含钒钛铁矿球团边缘少量浮士体还原为金属铁, 经过 30 min 保温后金属铁含量显著增多. 从图 6 也可看出 Fe 峰明显增强, 因此还原度和金属化率曲线在保温区间显著上升. 从 900 °C 保温 30 min 后球团断面上可以看到此时球团也分为从外到内的三层, 如图 5(c) 所示, 各层微观结构如图 9 所示. 外层的主要矿物是金属铁、钛铁晶石和渣相, 并且存在较多的孔洞, 可以使还原气体进入球团内部. 中间层只有少量金属铁还原出来, 并且金

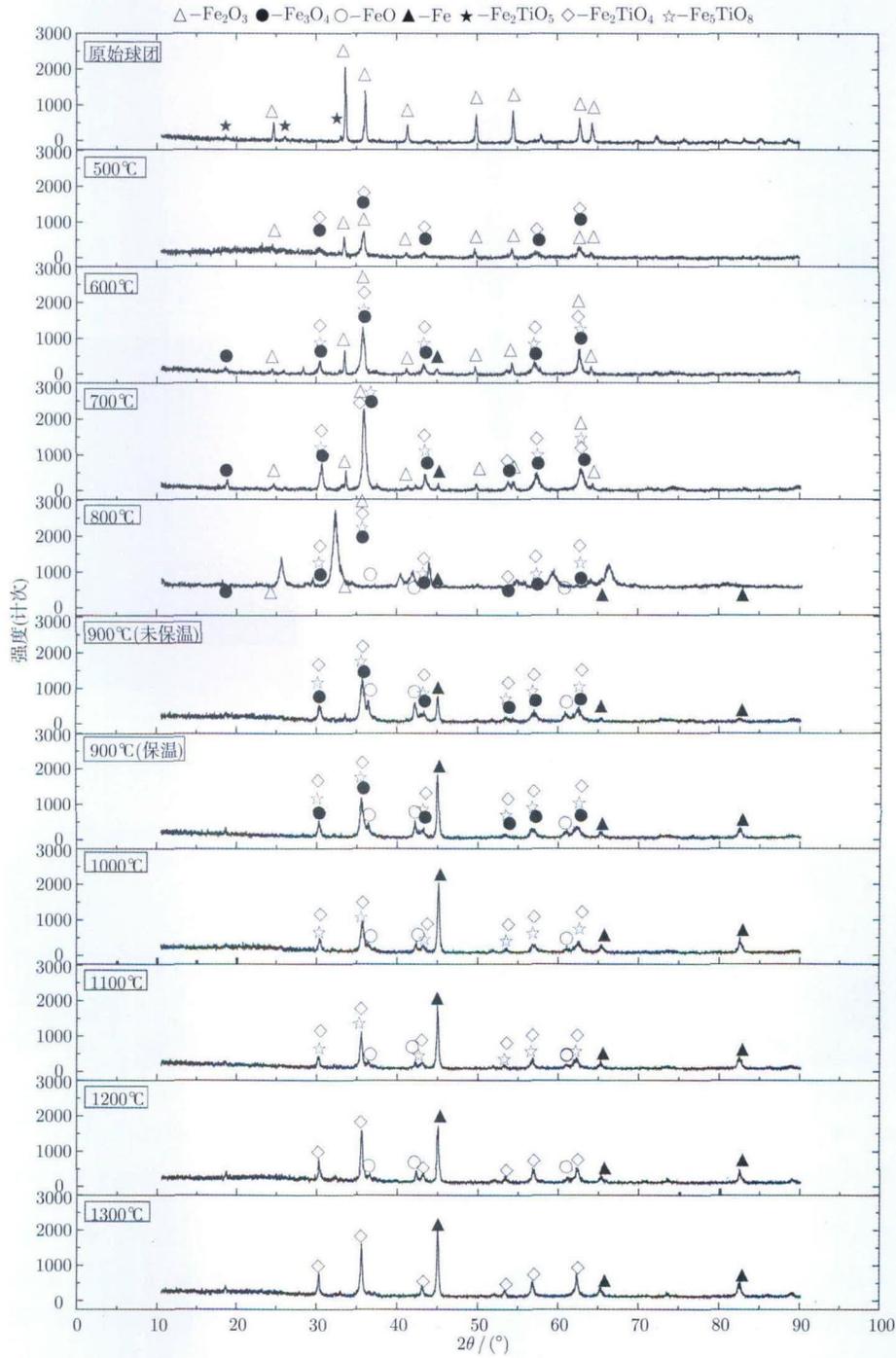
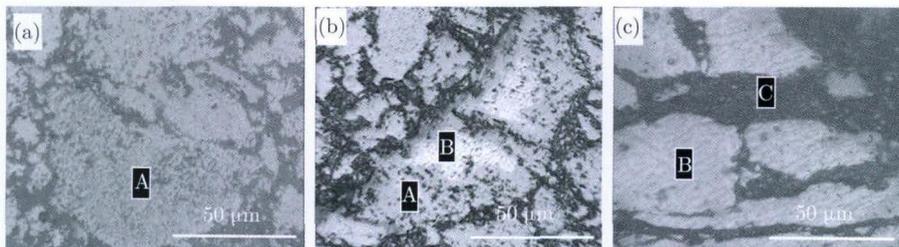


图 6 不同温度还原后球团及原始球团的 X 射线衍射图谱

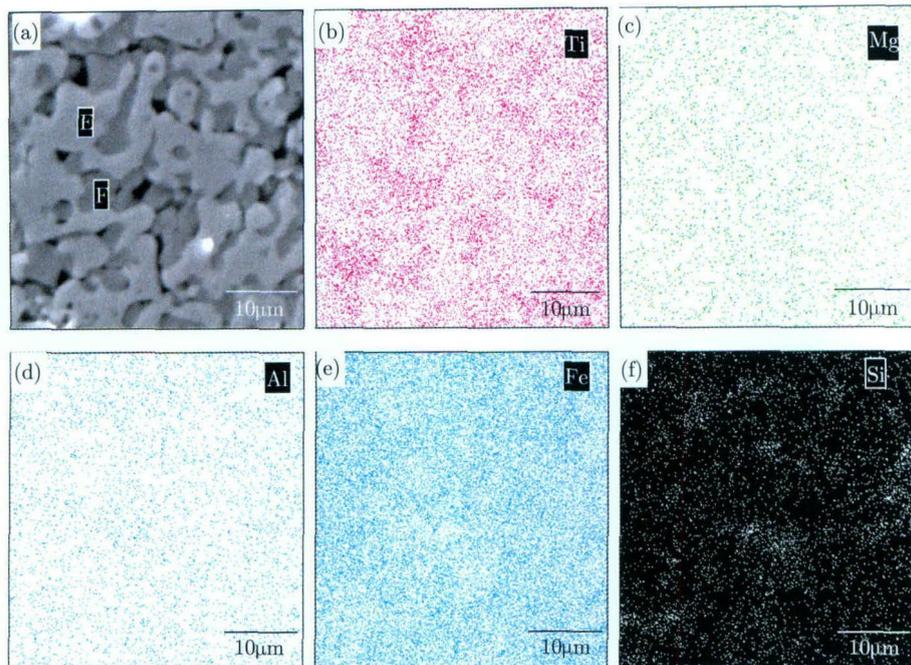
Fig.6 XRD patterns of the original pellet and the reduced pellet at different temperatures



A-磁铁矿-钛铁晶石固溶体; B-钛赤铁矿; C-渣相

图 7 700 °C 时球团内部不同区域微观形貌. (a) 外层; (b) 中间; (c) 中心

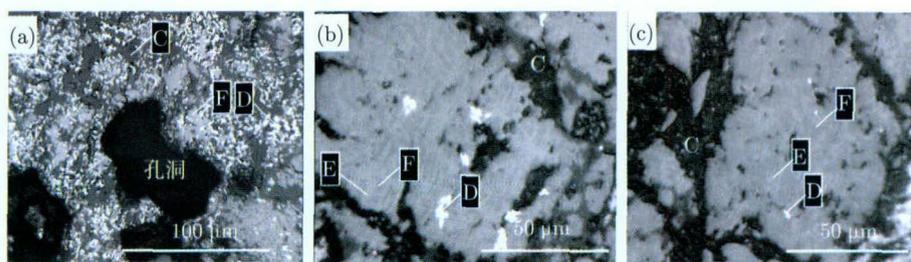
Fig.7 Internal morphology of different zones in the pellet reduced at 700 °C: (a) outer layer; (b) middle layer; (c) centre



E—浮士体; F 钛铁晶石

图 8 700 °C 时球团边缘的扫描电镜像 (a) 及 Ti (b)、Mg (c)、Al (d)、Fe (e) 和 Si (f) 元素的面分布

Fig.8 SEM images (a) and distribution of Ti (b), Mg (c), Al (d), Fe (e) and Si (f) in the periphery of the pellet reduced at 700 °C



C—渣相; D—金属铁; E—浮士体; F—高铁钛晶石

图 9 900 °C 保温 30 min 后球团内部不同区域微观形貌。(a)外层; (b)中间; (c)中心

Fig.9 Internal morphology of different zones in pellet reduced at 900 °C for 30 min: (a) outer layer; (b) middle layer; (c) centre

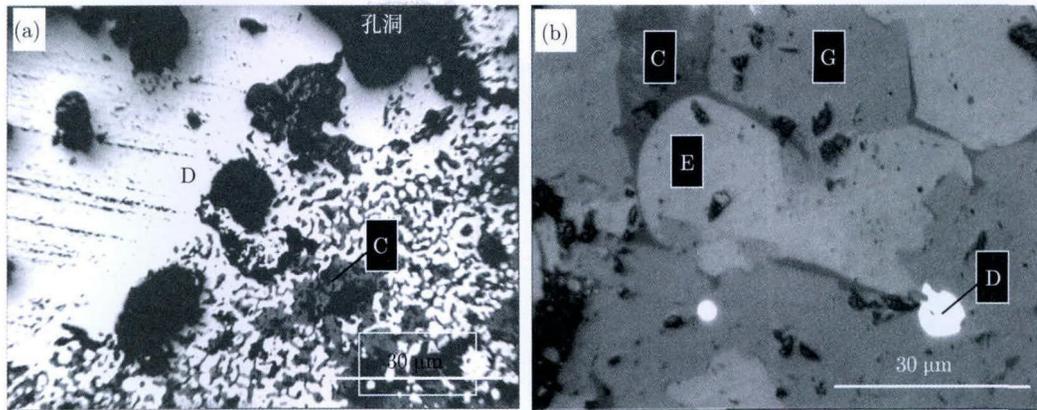
属铁的还原不是从矿粒的外部向内部逐渐还原的, 而是从矿粒的空隙处开始还原, 说明此时球团整体透气性较好, 还原度增加较快. 矿粒中的浮士体和高铁钛铁晶石或钛铁晶石交织在一起. 越靠近中心还原气体的扩散阻力越大, 因此中心还原出来的金属铁更少, 但也存在明显的分离结构.

主要发生的反应如下:



第四阶段 (>1000 °C), 还原速率降低及渣铁滴落. 由图 2 可知, 当温度超过 1000 °C 时, 还原度和金属化率随温度升高增加缓慢. 由图 6 可知此阶段主要含铁物相为金属铁、钛铁晶石 (Fe₂TiO₄) 和浮士体 (FeO). 图 5(d) 可以看出球团外部形成密实球

壳, 内部残存少量熔融物, 留下较大空腔. 1300 °C 时球团微观形貌如图 10 所示. 由图 10(a) 可知, 球团边缘还原出来的金属铁越来越多, 与渣相、钛铁晶石交织成一球壳, 在 1300 °C 时金属铁连接在一起, 形成致密金属铁球壳, 阻止了还原气体向球团内部扩散, 因此高温时还原度和金属化率增加缓慢. 由图 10(b) 可知, 此时球团中间过渡层消失, 内部呈熔融状态, 有少量金属铁颗粒还原出来, 圆球状、蠕虫状的浮士体颗粒与块状钛铁晶石完全分离, 有渣相填充其间. 球团中心扫描电镜照片及能谱分析如图 11 所示. 在外力作用下形成的金属铁球壳破裂, 熔融物从内部流出, 浮士体被还原气体和高温焦炭还原, 能够阻止钛氧化物的还原, 减少 Ti(C, N) 的生成. 随着温度的升高和金属铁渗碳的进行, 金属铁最终也熔融滴落. 在高炉实际冶炼过程中渗碳充分, 金属铁熔点降低, 有可能渣铁同时滴落.



C—渣相; D—金属铁; E—浮士体; G—钛铁晶石

图 10 1300 °C 时球团不同区域微观形貌. (a) 外层; (b) 中心

Fig.10 Internal morphology of different zones in the pellet reduced at 1300 °C: (a) outer layer; (b) centre

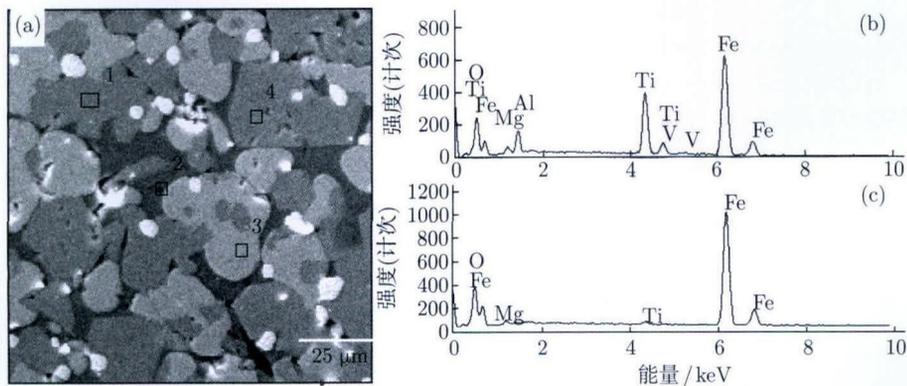


图 11 1300 °C 球团中心的扫描电镜像和能谱. (a) 内部微观形貌; (b) 区域 1 能谱分析; (c) 区域 3 能谱分析

Fig.11 SEM image and EDS spectra in the center of the pellet reduced at 1300 °C: (a) internal morphology; (b) EDS spectrum of Point 1; (c) EDS spectrum of Point 3

3 结论

(1) 含钒钛铁矿球团是由外向内逐渐进行还原的, 在还原过程中出现分层现象. 铁氧化物的还原是按照 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 逐级进行还原的. 随着铁氧化物的还原, 钛逐渐同铁分离和富集, 形成难还原的钛铁晶石.

(2) 高温时含钒钛铁矿球团外层形成致密的金属铁球壳, 内部形成未还原的浮士体和钛铁晶石组成的熔融物. 金属球壳和内部液相熔融物阻碍了还原气体向球团内部扩散, 并且形成难还原的钛铁晶石, 导致含钒钛铁矿球团还原速率降低, 造成高温还原性能较差.

参考文献

[1] Lin Q G, Huang Y. Application of the vanadium-titanium magnetite concentrate pellets in PSVCO's blast furnace. *Ironmaking*, 2010, 29(5): 40
(林千古, 黄云. 全钒钛球团矿在攀钢高炉的应用. 炼

铁, 2010, 29(5): 40)
[2] Zhang L Q, Yuan X L, Pen B, et al. Experimental research and practice of rising the production of vanadium titanium pellet // *CSM Annual Meeting Proceedings*. Beijing, 2009: 258
(张林泉, 袁晓丽, 彭波, 等. 提高全钒钛铁矿球团矿产量试验研究与生产实践// 第七届中国钢铁年会论文集. 北京, 2009: 258)
[3] Liu X Z. *Dissection Investigation of Blast Furnace*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980
(刘晓侦. 高炉解体调查研究. 北京: 冶金工业出版社, 1980)
[4] Anshan Iron and Steel Institute. *Phenomenon and Analysis in Blast Furnace*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985
(鞍山钢铁公司钢铁研究所. 高炉内现象及其解析. 北京: 冶金工业出版社, 1985)
[5] Zhu J H. Dissection research of an experimental BF. *Iron Steel*, 1982, 17(11): 1
(朱嘉禾. 首钢实验高炉解剖研究. 钢铁, 1982, 17(11): 1)
[6] Jin B P, Zhang Z C. Inner structure change of iron ox-

- ide pellets during heating-up reduction. *Iron Steel*, 1990, 25(6): 6
(晋保平, 张宗诚. 球团矿还原过程中内部结构的变化规律. 钢铁, 1990, 25(6): 6)
- [7] Truji V K, Živkovi D T. Pellet phase changes during reduced iron production by rotary kiln process. *Ironmaking Steelmaking*, 2003, 30(1): 25
- [8] Nogueira P F, Fruehan R J. Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part II. Evolution of the structure of the pellets. *Metall Mater Trans B*, 2005, 36(5): 583
- [9] Nogueira P F, Fruehan R J. Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part III. melt onset and initial microstructural transformations in pellets. *Metall Mater Trans B*, 2006, 37(4): 551
- [10] Du H G, Yang Z X, Li Y Z, et al. *Principle of Blast Furnace Smelting Vanadic Titanomagnetite*. Beijing: Science Press, 1996
(杜鹤桂, 杨兆祥, 李永镇, 等. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理. 北京: 科学出版社, 1996)
- [11] Wang X Q. *Blast Furnace Smelting Vanadic Titanomagnetite*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994
(王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼. 北京: 冶金工业出版社, 1994)
- [12] Shi Z B. Research on direct reduction of V-Ti bearing magnetite pellets after extracting vanadium by adding sodium chloride in rotary kiln. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1983(2): 17
(史占彪. 钒钛磁铁矿钠化浸钒球团回转窑直接还原的研究. 钢铁钒钛, 1983(2): 17)
- [13] He Q S. Phase transformation in the reduction of titaniferous-magnetite pellets and their thermodynamic considerations. *Iron Steel*, 1983, 18(4): 1
(何其松. 钛磁铁矿球团的还原历程及其热力学分析. 钢铁, 1983, 18(4): 1)
- [14] Pan B J, Zhou Y, Qian J, et al. Research on component change of Panzhihua iron ore pellets after sodium treatment in the process of Metallization in rotary kiln. *Multipurpose Util Miner Resour*, 1984(1): 28
(潘宝巨, 周原, 钱洁, 等. 攀枝花铁矿钠化氧化球团回转炉金属化过程中物质成分的研究. 矿产综合利用, 1984(1): 28)
- [15] Shi Y H. Physical and chemical properties of vanadium titanomagnetite pre-reduced pellets and smelting slag. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1996, 17(2): 20
(石玉洪. 钒钛磁铁矿预还原球团及熔分渣的理化性能. 钢铁钒钛, 1996, 17(2): 20)
- [16] Liu Q C, Pei H N, Lou C B. Relationship between the mineral structure and high-temperature reduction for vanadic titanomagnetite. *J Chongqing Univ*, 1994, 17(5): 94
(刘清才, 裴鹤年, 娄昌斌. 钒钛磁铁矿结构与高温还原的关系. 重庆大学学报, 1994, 17(5): 94)
- [17] Zhao Y Q, Du J. A study of the technical mineralography of ore dressed. *J Cent South Inst Min Metall*, 1981(3): 32
(赵以起, 杜静. 钒钛磁铁矿精矿金属化球团的工艺矿相学研究. 中南矿冶学院学报, 1981(3): 32)
- [18] Yang S L, Sheng J F. *Slag and Pig Iron Technology of Limonite Smelting*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006
(杨绍利, 盛继孚. 钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术. 北京: 冶金工业出版社, 2006)