

钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术

杨绍利 盛继孚 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术

杨绍利 盛继孚 编著

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 提 要

本书在介绍铁的钛酸盐矿物原料和钛渣下游产品的基础上,深入讨论了铁钛复合氧化物的碳热选择还原、电炉熔炼过程原理、TiO₂渣系特性、熔池及其参数与冶金和电气的关系、炉子电气运行和供电制度的优化,对电炉系统装置、国内外钛渣熔炼工艺和技术,以及铁的钛酸盐矿物原料的相关知识和钛铁水的增值处理方法等也做了较为详细的介绍。

本书可供冶金行业科技人员、大专院校师生和项目投资开发商及企业管理人员、企业工程技术人员阅读或参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛铁矿熔炼钛渣与生铁技术/杨绍利等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2006. 4

ISBN 7-5024-3927-7

I. 钛… II. 杨… III. ①钛铁—熔炼 ②钛渣—
综合利用 IV. ①TF651 ②X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 011988 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张 卫(联系电话:010-64027930;电子信箱 bull2820@sina.com)

王雪涛(联系电话:010-64062877;电子信箱 2bs@cnmip.com.cn)

美术编辑 王耀忠 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006 年 4 月第 1 版,2006 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 44.25 印张; 1076 千字; 691 页; 1-3000 册

138.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

我国是居世界首位的钛资源大国,以 TiO_2 计储量达9.65亿吨,占世界总储量的38.85%,其中绝大部分为钛磁铁矿和钛铁矿,而金红石等矿产很少。

钛铁矿有砂矿和岩矿两种,岩矿钛铁矿是从选铁尾矿中回收的,具有重要的生态与环境价值。现在,除了尚有部分硫酸法钛白企业仍在直接使用钛铁矿作为原料外,采用氯化法制取钛白和金属钛等钛产品的生产企业,基本上是以钛铁矿经火法冶金或湿法冶金除铁后的富钛料为原料。火法冶金即电炉熔炼法,与湿法冶金生产人造金红石相比,处理能力大、流程短、工艺简单、不产生“三废”,是一种可持续发展的绿色生产模式;同时,可按用户需要生产氯化钛渣或酸溶性钛渣,前者的氯化性能优于金红石,用后者替代钛精矿生产硫酸法钛白,可以实现清洁生产。电炉熔炼法生产钛渣同炉产出的铁水(在我国常称为钛铁水),是一种用途广、价值高的副产品。因此,近年来电炉熔炼法得到快速发展。特别值得一提的是,南非的钛铁矿冶炼业,不但钛渣产量已经超过加拿大成为世界第一,其技术装备也居世界领先水平,这从其几台运行良好的105MV·A 密闭式交流矩形电炉就可见一斑,而且还首创了由空心电极加料的直流电弧炉,即转移弧等离子体电弧炉熔炼钛铁矿新技术,据称各项技术经济指标均超过其他著名钛渣企业。

钛磁铁矿也是一种铁钛复合矿,至今仅作为单纯的炼铁原料使用,其中的大量钛随渣白白流失。若能通过包括电弧炉熔炼在内的各种手段冶炼出钛铁水,还生产出工业标准钛渣,则是一种高技术含量的综合回收利用钛磁铁矿资源的工艺技术。

钛铁水相对于高炉铁水具有多种优异特性(如低硅、低锰等),非常适于水雾化法生产铁粉;它含有的合金元素使之更易成为特种铸铁的原料;出炉铁水温度高,可以直接铸件;采用与工频电炉双联法作业优于其他的双联法;钛铁水炼钢,特别是与炼钢电炉组成钢铁短流程,要比以废钢或金属化球团为原料炼钢更胜一筹。

作为一个钛资源和经济增势强劲的大国,我国钛产品行业的前进步伐显得有些不够协调,如我国虽然是钛资源大国但不是钛产品大国,更不是钛材料科

技强国,但这也恰恰说明我国钛产品和钛材料科技存在着巨大的发展空间。以钛白的发展为例,近几年就颇有迎头赶上之势,我国钛白消耗量达到发达国家的占钢产量0.5%的目标已为时不远,届时钛白消耗量也就名副其实地成为我国人民生活水平的一个重要标志。

在我国由钛资源大国向钛产品大国的发展过程中,钛渣熔炼技术进步和装备水平的提高以及其产量和质量提高,均需相互适应和协调。这样,相关的专业技术人才培养成了当务之急。编著本书旨在为项目开发商、投资者及企业管理人员和科技人员以及大专院校相关专业师生提供一部涉及本领域信息量较大的学习参考书。因目前尚无同类书面世,故出版拙著并能先睹为快也不失为一件幸事。

本书编写过程中,参考了国内公开发表的大量文献资料,借此向各位作者致谢。

由于编著者水平有限且经验不足,书中不妥之处,恳请专家和读者不吝赐教。

编 著 者

2006年1月于四川攀枝花

目 录

第 1 章 铁的钛酸盐矿物原料和钛渣下游产品

1.1 钛的发现与利用	1
1.2 铁的钛酸盐矿物地质特征及矿床主要类型	2
1.2.1 铁的钛酸盐矿物及其特征	2
1.2.2 成矿作用	2
1.2.3 矿床地质特征	3
1.2.4 铁的钛酸盐矿物种类及其他组分的共生	5
1.3 钛铁矿资源与钛渣生产	11
1.3.1 世界资源及国外生产国概况	11
1.3.2 我国钛资源及产况	18
1.4 钛铁矿选矿	21
1.4.1 钛铁矿及相关矿物的物理性质	21
1.4.2 选矿工艺概述	22
1.4.3 岩矿钛铁矿选矿	33
1.4.4 砂矿钛铁矿选矿	37
1.4.5 砂矿钛铁矿和岩矿钛铁矿的开发利用特点	42
1.5 富钛料及其主要生产方法	42
1.5.1 电炉法熔炼钛渣	42
1.5.2 还原锈蚀法生产人造金红石	44
1.5.3 稀硫酸浸出法生产人造金红石	44
1.5.4 稀盐酸浸出法生产人造金红石	45
1.5.5 选择氯化法生产人造金红石	45
1.6 钛渣下游产品简介	47
1.6.1 金属钛	47
1.6.2 钛白	50
1.6.3 钛盐	55
1.6.4 有机钛	58

1.6.5 钛的纳米材料	59
--------------	----

第 2 章 熔炼的还原过程与传输过程(上)

——铁钛复合氧化物的碳热还原热力学与动力学

2.1 引言	61
2.2 金属氧化物还原反应及其选择性的热力学分析	61
2.2.1 还原反应与氧化物稳定性	61
2.2.2 应用 $\Delta G^\ominus - T$ 图分析氧化物稳定性和预测选择还原可能性	62
2.3 铁氧化物还原热力学	68
2.3.1 逐级还原特性	69
2.3.2 用 CO 还原(间接还原)	69
2.3.3 用固体碳还原(直接还原)	70
2.3.4 用 H_2 还原	71
2.4 碳还原钛氧化物反应热力学	72
2.4.1 碳还原钛氧化物的生成物	72
2.4.2 钛的碳、氮化物生成反应	74
2.5 铁钛复合氧化物还原反应热力学	77
2.6 有液相参与的还原反应	80
2.6.1 基本过程	80
2.6.2 液态碳还原氧化物的反应	80
2.6.3 金属产物形成溶液的还原反应	81
2.6.4 溶液中氧化物的还原反应	82
2.6.5 还原剂和还原剂生成物为非标准状态的熔融还原反应	83
2.6.6 熔体中氧化物及其还原产物转入溶液的还原反应	84
2.6.7 碳在还原熔体氧化物中的分配特性	84
2.6.8 碳还原熔体氧化物过程中金属的分配常数	86
2.7 钛铁矿还原的相变化	88
2.7.1 固态还原的相变化	88
2.7.2 液态还原的相变化	90
2.7.3 C-FeTiO ₃ 的高温平衡体系	93
2.8 还原过程反应机理	96
2.8.1 吸附自动催化机理	96
2.8.2 未反应核机理	96
2.8.3 固-固还原机理	96

2.8.4	二步还原机理	97
2.8.5	分解机理	98
2.8.6	氧化物升华机理	98
2.8.7	电化学机理	99
2.9	反应速度、反应级数和速度限制环节	99
2.9.1	研究动力学的意义	99
2.9.2	反应速度	100
2.9.3	反应级数	100
2.9.4	多相反应的速度限制环节	104
2.10	新相形核的热力学与动力学	106
2.10.1	均相形核	106
2.10.2	异相形核	108
2.10.3	形核速度和晶核长大速度	109
2.11	熔炼过程的动力学分析	110
2.11.1	还原机理	110
2.11.2	钛铁矿还原的动力学特征	111
2.11.3	影响铁还原速度的因素	112
2.12	钛铁矿熔态还原的动力学特征	117
2.12.1	熔融还原的优点	117
2.12.2	熔融钛铁矿及 TiO_2 多元熔体中 (FeO) 还原动力学特征	119
2.13	钛的还原和碳(氮)化钛的生成动力学	123
2.13.1	TiO_2 还原动力学	123
2.13.2	$Ti(C,N)$ 生成反应动力学	124
2.13.3	氧化方法破坏 $Ti(C,N)$	127
2.13.4	动力学条件对 $Ti(C,N)$ 的抑制作用	128

第 2 章 熔炼的还原过程与传输过程(下)

——传输过程与钛渣熔炼宏观动力学

2.14	传输原理基础	131
2.14.1	基本概念	131
2.14.2	量纲分析及传输系数	132
2.14.3	边界层理论与相界面传质模型	133
2.14.4	气体在多孔固体中的扩散	137
2.14.5	液体中的扩散	138

2.14.6	熔炼中的传热过程	138
2.15	气—固反应	142
2.15.1	气体或固体碳还原固态铁氧化物的反应	142
2.15.2	碳还原钛铁矿动力学方程	145
2.16	气—液反应	147
2.16.1	气泡—液体相间传质	147
2.16.2	由布多尔反应转化的 CO 还原(FeO)的速度方程	148
2.16.3	CO 气泡还原熔体 FeO	149
2.17	气—气反应	150
2.18	液—液反应	150
2.18.1	液—液相接触方式与反应进行程度的关系	150
2.18.2	各种接触方式的分析	151
2.18.3	传质方程和扩散环节	153
2.18.4	铁液—熔渣相间反应的电化学过程及其速度方程	155
2.18.5	钛渣熔炼中的弥散体系与乳化	163
2.18.6	溶质碳还原熔体氧化物的选择性	174
2.18.7	直流电炉熔炼的电解效应及其利用	175
2.19	液—固相反应	177
2.19.1	固体料粒(或球团)与熔体间的传热	177
2.19.2	渣面对料坡的传热	177
2.19.3	矿粒熔融	177
2.19.4	料坡熔化速度	179
2.19.5	溶解与传质	179
2.19.6	渣—炭反应	182
2.20	喷射冶金的动力特性	183
2.20.1	理想反应器	183
2.20.2	射流特性	184
2.20.3	气粉射流穿透熔体过程	185
2.20.4	等离子体射流的穿透熔体深度	186
2.20.5	射流作用下的熔体运动(熔池搅拌)	187
2.20.6	喷射颗粒动向	189
2.20.7	射流与起泡	190
2.20.8	颗粒在熔体中的运动规律	191
2.20.9	熔体中颗粒的凝并长大	193
2.21	钛铁矿共(伴)生元素的还原	196

2.21.1 镁、钙的还原与挥发	196
2.21.2 硅的还原	198
2.21.3 钒的还原	199
2.21.4 锰的还原	201
2.21.5 铬的还原	202
2.21.6 重金属的还原	202
2.21.7 钨、镓、铈、钼及贵金属的还原	202

第 3 章 TiO₂ 渣系

3.1 冶金炉渣一般理论	204
3.1.1 炉渣种类	204
3.1.2 工业钛渣种类	204
3.1.3 熔渣结构及其热力学模型	205
3.1.4 晶体化学基本概念	209
3.1.5 氧化物晶体的熔融及其离解特征	220
3.1.6 炉渣相图知识	223
3.1.7 熔渣的物理性质	229
3.1.8 熔渣的化学性质	242
3.2 钛渣(或铁钛矿物)中的钛化物及其组成状态图	247
3.2.1 Ti—O 系	247
3.2.2 Ti—C 系	248
3.2.3 Ti—N 系	249
3.2.4 TiO ₂ —FeO 系	249
3.2.5 TiO ₂ —SiO ₂ 系	250
3.2.6 TiO ₂ —MgO 系	251
3.2.7 TiO ₂ —CaO 系	252
3.2.8 TiO ₂ —Al ₂ O ₃ 系	252
3.2.9 TiO ₂ 三元系	253
3.3 TiO ₂ 渣系熔化性	256
3.3.1 未还原态的熔化性	256
3.3.2 碳还原变稠钛渣的熔化性	258
3.4 钛渣的导电性	271
3.4.1 铁的钛酸盐熔体的导电特性	271
3.4.2 钛渣电导率与 FeO 含量的关系	272

3.4.3	钛渣电导率与 TiO_2 含量的关系	273
3.4.4	钛渣电导率与低价钛含量的关系	273
3.4.5	钛渣电导性与 TiC (或 TiN)含量的关系	274
3.4.6	钛渣电导率与 CaO 、 MgO 含量的关系	275
3.4.7	钛渣电导率与温度的关系	276
3.5	钛渣熔体的表面性质	277
3.5.1	表面张力	277
3.5.2	界面张力	279
3.5.3	表面黏度	280
3.6	钛渣涨泡性	281
3.6.1	钛渣熔体的起泡特性	282
3.6.2	反应气体 CO 气泡的形核与长大	284
3.6.3	气泡的上浮	285
3.6.4	高温对钛渣起泡的抑制	286
3.6.5	钛渣涨泡性的利与弊	286
3.7	钛渣熔体的夹铁特性	288
3.8	钛渣的高温亲液溶胶属性	290
3.8.1	钛渣变稠机理	290
3.8.2	含 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 熔渣的非牛顿流体流动特性	291
3.8.3	钛渣形成高温亲液溶胶及其稳定的条件	291
3.8.4	外加电解质对溶胶的聚沉作用	293
3.8.5	直流电炉熔炼中碳(氮)化钛的电泳迁移分析	293
3.9	钛渣的主要物相及其性状和性质	293
3.9.1	主要物相	293
3.9.2	钛渣物相与酸溶性	295
3.9.3	钛渣物相与氯化性	297

第 4 章 熔炼的多渣熔池特性

4.1	矿热熔池及多渣熔池结构	301
4.1.1	矿热熔池分类	301
4.1.2	埋弧连续法有渣熔池	301
4.1.3	间断法多渣熔池	303
4.1.4	连续薄料层多渣熔池	304
4.1.5	有渣法熔炼中的无料层覆盖敞开熔池	304

4.2 熔池物理模型	305
4.2.1 物理模拟方法	305
4.2.2 熔池电场	305
4.2.3 电极电流在熔池的分布	309
4.2.4 利用电流踪影研究的熔池电场	310
4.2.5 输入功率在熔池内的分布	312
4.2.6 熔池电阻	316
4.2.7 熔池电抗	322
4.3 熔池热动特性	324
4.3.1 熔池温度场(热力场)	324
4.3.2 熔池流场	326
4.4 熔池冶金特性	332
4.4.1 熔池中炉料熔化特性	332
4.4.2 渣流特性与加料、布料制度的关系	333
4.4.3 熔池反应区模型	336
4.4.4 反应区功率密度	339
4.4.5 电阻电热和电弧电热在熔池内的分配	340
4.4.6 电极插入深度与熔池电气特性的关系	341
4.4.7 极心圆直径与熔池电气特性的关系	342
4.4.8 熔池的抗热震性	344
4.4.9 电极电流密度及电极载流能力	344
4.5 熔池的电气、冶金、几何参数的数学关系	346
4.5.1 安德烈公式与凯利图解	346
4.5.2 珀森公式	350
4.5.3 威斯特里计算法	350
4.5.4 斯特隆斯基计算法	352
4.5.5 马尔克拉麦(Mokramer M.J.)模型	353
4.5.6 海斯模型	354
4.5.7 计算电炉几何参数的相似方法	355
4.6 熔炼钛渣熔池的数学模拟	356
4.6.1 建立数学模型	356
4.6.2 数学模型种类	357
4.6.3 钛渣熔炼过程数学模型	357
4.7 熔池熔炼	360

第 5 章 电炉及炉气净化

5.1 矿石熔炼电炉综述	361
5.2 炉体	361
5.2.1 炉壳	362
5.2.2 炉衬	364
5.2.3 炉体砌筑	371
5.2.4 炉衬设计的新理念及其实际应用	379
5.3 密闭电炉炉盖	383
5.3.1 耐火混凝土炉盖	383
5.3.2 金属水冷炉盖	383
5.3.3 混合型炉盖	384
5.3.4 矩形电炉炉盖(顶)	385
5.4 烘炉及渣洗与溅渣	387
5.4.1 烘炉的作用	387
5.4.2 烘炉作业	387
5.4.3 钛渣电炉的渣洗(烘)与溅渣挂衬	391
5.5 直流矿热电炉技术特性	391
5.5.1 直流矿热电炉的发展	391
5.5.2 直流电炉的特点	392
5.5.3 直流矿热电炉结构特点	395
5.5.4 直流电炉的偏弧现象及其纠正	396
5.6 炉气净化	398
5.6.1 钛渣电炉炉气性质及其粉尘治理方法选择	398
5.6.2 湿法净化流程	400
5.6.3 主要湿式除尘器工作原理	401
5.6.4 干法净化流程	404
5.6.5 主要干式除尘器工作原理	405

第 6 章 电极与短网

6.1 电极的制造、性能、使用	412
6.1.1 概述	412
6.1.2 电极生产方法	413

6.1.3	电极主要物理性能指标释析	415
6.1.4	电极的性能与标准	418
6.1.5	自焙电极的烧结过程及使用特性	421
6.1.6	电极消耗及其机理	430
6.2	空心电极及矿热电炉空心电极技术	437
6.2.1	在生产和试验装置上的应用简况	437
6.2.2	采用空心电极的密闭电炉生产工艺流程	437
6.2.3	空心电极系统	439
6.2.4	空心电极工作的冶金机理和工艺效果	440
6.2.5	空心电极电弧的力学机理和热机械性耗损	443
6.3	电极把持器	444
6.3.1	悬臂式结构把持器	444
6.3.2	吊挂式结构把持器	447
6.3.3	铜瓦	452
6.4	电极压放和升降装置及炉盖电极孔密封	459
6.4.1	压放装置	459
6.4.2	升降装置	461
6.4.3	炉盖电极孔密封装置	464
6.5	短网	466
6.5.1	短网作用和特性	466
6.5.2	短网结构	466
6.5.3	短网联结路线及其结构	469
6.5.4	短网电阻	473
6.5.5	短网电抗	479
6.5.6	短网结构优化综析与对策	480

第 7 章 炉子的电气运行

7.1	电弧和电弧等离子体	485
7.1.1	电弧形成	485
7.1.2	直流电弧燃烧稳定性条件	490
7.1.3	直流电弧内、外特性曲线匹配的电弧工作点	491
7.1.4	交流电弧特性及稳定燃烧条件	493
7.1.5	弧柱热特性和最小电压原理	498
7.1.6	电弧阻抗	502

7.1.7	弧柱温度场和速度场	502
7.1.8	电弧的传热	504
7.1.9	电弧偏向	506
7.1.10	电炉电弧——紊流电弧	508
7.1.11	埋弧	509
7.1.12	压缩电弧——等离子体电弧	514
7.2	交流电炉运行电气特性曲线	519
7.2.1	主电路与等值电路	519
7.2.2	主电路各参数计算式	520
7.2.3	恒电压下运行电气特性曲线	520
7.2.4	恒电阻运行电气特性曲线	529
7.2.5	电炉圆图	529
7.3	直流电炉运行电气特性曲线	534
7.3.1	直流电炉和等值电路	534
7.3.2	$U_d - I_d$ 直角坐标系及功率控制	535
7.3.3	$P - Q$ 特性曲线与直流电炉圆图	535
7.4	交流电炉相间电流耦合关系	537
7.4.1	产生的现象与原因	537
7.4.2	三相耦合关系分析	539
7.4.3	调整交互作用的一般方法	540
7.4.4	相间电流耦合关系的人工智能控制	542
7.4.5	电极调节的模糊控制	543
7.5	炉子电气运行中的磨生过程	544
7.5.1	三相不平衡	544
7.5.2	谐波	547
7.5.3	电压波动与闪变	550
7.5.4	综合治理	553

第 8 章 熔炼工艺与技术

8.1	工艺流程分类	558
8.2	熔炼过程工艺条件及钛渣合理品位理念	558
8.2.1	钛铁矿精矿的主要特性	558
8.2.2	碳还原剂及其选择	566
8.2.3	钛渣熔炼工艺中的合理品位理念	573

8.3 钛铁矿氧化焙烧预处理	576
8.3.1 概述	576
8.3.2 钛铁矿氧化焙烧的反应与相变化	576
8.3.3 氧化焙烧中的脱硫作用	578
8.3.4 氧化焙烧对改善矿石还原性能的影响	579
8.3.5 氧化焙烧回转窑	580
8.3.6 流态化焙烧及设备	582
8.4 钛铁矿预还原处理	584
8.4.1 两段法工艺熔炼钛渣的特性分析	584
8.4.2 流态化法预还原	585
8.4.3 回转窑法预还原	586
8.4.4 转底炉法预(或终)还原	588
8.4.5 碳还原钛铁矿预处理过程中的脱硫	589
8.4.6 钛精矿造球	591
8.4.7 链算机—回转窑	595
8.5 间断法熔炼工艺	595
8.5.1 团料熔炼特性	595
8.5.2 敞口电炉间断法熔炼工艺	604
8.5.3 半密闭电炉间断法熔炼工艺	611
8.6 连续法熔炼工艺	615
8.6.1 密闭电炉熔炼钛渣的技术特点	615
8.6.2 加拿大 QIT 生产工艺	621
8.6.3 南非 RBM 生产工艺	626
8.6.4 小型圆形密闭电炉熔炼攀枝花钛精矿焙砂和北海砂矿钛精矿的 半工业试验	628
8.6.5 攀枝花钛精矿生粉料直接入炉熔炼的工业试验	629
8.6.6 一种生粉料连续法工艺采用的电炉系统	631
8.6.7 预还原(铁金属化)球团密闭电炉熔炼	632
8.6.8 直流空心电极电炉熔炼钛铁矿的工艺特性分析	638

第 9 章 炉前钛渣加工和钛铁水增值处理

9.1 引言	652
9.2 炉前钛渣及其加工	652
9.2.1 成熟钛渣排放和浇注的特点	652

9.2.2 渣块粉碎与磁选	653
9.2.3 主要加工设备	654
9.3 钛铁水的脱硫与增碳	658
9.3.1 熔炼钛铁矿的铁水成分	658
9.3.2 炉外脱硫及方法	659
9.3.3 铁水增碳	662
9.3.4 喷粉装置	665
9.4 钛铁水第二熔炼设备及其运用	666
9.4.1 工频感应电炉的工作原理	666
9.4.2 沟槽式感应电炉结构	668
9.4.3 沟槽式感应电炉的修筑	670
9.4.4 沟槽式感应电炉熔炼的冶金特点	674
9.4.5 感应体熔沟部位炉衬蚀损和阻塞状况的判断	675
9.4.6 沟槽式感应电炉的铁水防漏系统	680
9.5 沟槽炉熔炼升级生铁产品	681
9.6 钛铁水的水雾化法制粉	683
9.6.1 概述	683
9.6.2 雾化法铁粉生产基本原理	683
9.6.3 水雾化低碳铁水(钢)法	687
9.6.4 水雾化高碳铁水法	689
参考文献	691