

梯度磁选-涡流还原法制备钛硅铁合金

王 坤, 刘 燕, 邢 斐, 张延安

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对低品位含钛多金属矿储量巨大无法直接利用的现状, 提出了梯度磁选-涡流还原法制备钛硅铁合金新工艺。先通过弱磁选处理低品位含钛多金属矿, 得到弱磁铁精粉产品, 弱磁尾矿经中磁选得到中磁含钛精矿。对中磁含钛精矿进行涡流熔融还原, 得到钛硅铁合金。结果表明, 铁能有效降低二氧化硅的还原温度。二氧化钛的直接碳热还原限制环节是低价钛氧化物的还原 ($TiO \rightarrow Ti$)。硅和铁能降低二氧化钛的碳热还原温度, 实现钛硅铁合金的成功制备。

关键词: 含钛多金属矿; 梯度磁选; 涡流还原; 钛硅铁合金

中图分类号: TF19

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2254-04

金属钛及其合金具有与氧、氮、碳等元素亲和力强等特点, 在钢铁工业中, 通常被用作脱氧剂和合金剂, 来减少或消除有害元素对钢性能的影响, 改善钢的马氏体形态、细化晶粒, 提高含钛钢的强度和韧性^[1-3]。

目前, 制备钛及其合金主要的方法有 Kroll 法^[4], 电化学法^[5-7]和金属热还原法^[8-14]。这些方法需要使用钛精矿、高钛渣、纯二氧化钛等高品质钛原料^[15-19]。制备的钛合金产品还需要进一步的处理^[20]。我国有储量巨大的低品位 (1%~3%) 含钛多金属矿, 无法直接用现有方法进行处理。

基于此, 东北大学特殊冶金创新团队提出了一种梯度磁选-涡流还原法制备钛硅铁合金新工艺。首先通过干法梯度磁选处理低品位含钛多金属矿, 得到弱磁铁精粉产品和中磁含钛精矿。然后采用煤基还原剂对中磁含钛精矿进行涡流熔融还原, 直接制备钛硅铁合金。该方法工艺简单、流程短, 可以直接应用低品位含钛多金属矿制备钛硅铁合金。中磁尾矿可添加到涡流熔融还原渣中, 经过调质、缓冷处理, 制备水泥熟料, 可实现低品位含钛多金属矿的大规模、连续化、高值化、无渣化利用。

1 实 验

实验所用的低品位含钛多金属矿成分如表 1 所示。所用的还原剂为焦煤, 固定碳含量为 70%。采用分析纯试剂氧化钙作造渣剂。试验前, 低品位含钛多金属矿和焦煤经 150 °C 烘干 12 h, 然后研磨至粒径小于 0.15 mm (100 目) 备用。采用梯度磁选-涡流还原法

来处理低品位含钛多金属矿制备钛硅铁合金。采用干法磁选机在 0.05 T 的弱磁条件下磁选得到弱磁铁精粉, 弱磁尾矿继续在 0.4 T 的中磁条件下磁选得到中磁含钛精矿。将中磁含钛精矿配入还原剂和造渣剂在中频感应炉中进行涡流熔融还原。加料和还原过程均采用高纯石墨浆进行涡流搅拌来提高加料速度和还原效果, 搅拌转速为 120 r min⁻¹, 还原温度为 1700 °C。还原结束后, 将熔体浇铸在高纯石墨模具中, 冷却后, 通过渣金分离得到钛硅铁合金。

对梯度磁选产物进行成分 (XRF) 分析。对涡流还原产物钛硅铁合金进行微观形貌-能谱 (SEM-EDS) 分析。

2 结果与讨论

2.1 梯度磁选产物化学成分分析

梯度磁选后得到各样品成分如表 1 所示。低品位含钛多金属矿中氧化铁和氧化钛的含量分别为 12.33% 和 1.36%, 直接涡流还原耗能很高, 经济效益差。经过

表 1 各样品的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of samples (wt%)

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
Raw ore	19.08	48.14	12.33	1.36	7.57	3.12	4.07
WMS	7.21	18.05	61.44	2.21	3.21	1.82	2.12
MMS	16.35	40.21	16.12	5.19	8.87	4.76	4.32
TMMS	20.81	51.18	5.47	0.89	8.11	4.11	5.11

Note: WMS: weakening magnetic separation; MMS: medium magnetic separation; TMMS: tailing from medium magnetic separation

收稿日期: 2020-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (U1760120, U1710257, U1702253, U1903129); 国家重点研发计划子课题 (2017YFC0210404)

作者简介: 王 坤, 男, 1989 年生, 博士, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1354605370@qq.com

弱磁选后, 铁精粉中氧化铁品位达到了 61.44%, 可作为铁精粉产品。弱磁尾矿经中磁选后, 二氧化钛的含量由原矿中的 1.36% 提高到了 5.19%, 经涡流熔融还原可制备钛硅铁合金。

2.2 涡流还原过程热力学计算

中磁含钛精矿中主要成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 和 Na_2O 。 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 非常稳定, 在 2000 °C 以下不与碳发生还原反应。采用 FactSage 热力学软件对中磁含钛精矿涡流熔融还原过程发生的反应进行热力学计算。如图 1 所示, 涡流熔融还原过程中, SiO_2 不易直接与碳发生还原反应。氧化铁优先与碳反应生成金属铁。由于铁的存在, 可使 SiO_2 的还原温度由 1670.7 °C 降低到 1499.9 °C, 生成的硅与铁结合生成硅铁合金。矿石中存在的少量 Na_2O 容易被碳还原为金属钠蒸气, 可通过烟气回收。

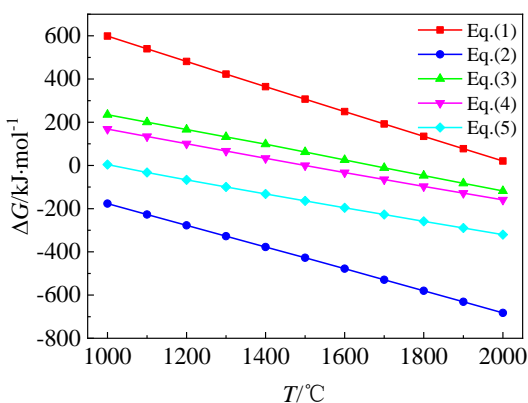
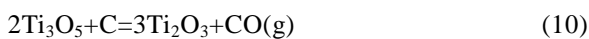
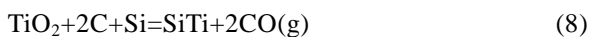
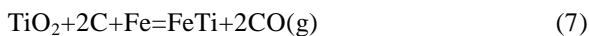


图 1 Al/Fe/Si/Na-C 体系吉布斯自由能

Fig.1 Gibbs free energy of Al/Fe/Si/Na-C system

图 2 为 Ti-C 体系吉布斯自由能。由图 2 可知, TiO_2 与碳的还原按照 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 的顺序进行, 随着钛氧化物中钛化合价的降低, 反应的吉布斯自由能呈升高趋势, 其中 $\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 的还原过程是限制环节。在还原生成的铁和硅的作用下, TiO_2 的碳热还原温度由 1768.5 °C 分别降低到 1658.1 和 1357.7 °C, 生成的钛能分别与铁和硅结合生成铁钛和硅钛合金。硅比铁更有利于 TiO_2 的碳热还原。同时, 硅也能直接还原 TiO_2 得到硅钛合金。热力学计算结果表明, 采取涡流熔融碳热还原处理中磁含钛精矿制备钛硅铁合金是可行的。

2.3 钛硅铁合金形貌及成分分析

中磁含钛精矿配加还原剂、造渣剂经过涡流熔融还原、浇铸冷却后得到钛硅铁合金。对钛硅铁合金进行微观形貌观测, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 钛硅铁合金主要由灰色的富钛相、浅灰色富铁相和深灰色富硅相组成, 硅和钛在铁基体中呈不规则片状分布, 铝和碳在钛硅铁合金中呈弥散均匀分布。根据图 3 中的 EDS 结果(表 2)可知, 钛硅铁合金产品中主要成分为硅、铁、钛、碳和少量的铝。合金中铝的质量分数为 0.14%~0.43%, 说明中磁含钛精矿中的氧化铝在该还原实验温度下, 几乎不能被还原为金属铝。铁的存在可以有效降低二氧化硅的还原温度。生成的铁和硅可降低二氧化钛的碳热还原温度, 实现了钛硅铁合金的成功制备。

2.4 可行性及成本分析

中国钛资源储量丰富, 但是优质含钛矿物较少, 大部分为低品位含钛矿物。我国新疆地区的含钛资源主要包括 2 种, 一种是中低品位钒钛磁铁矿, 全铁含量为 20%~30%, TiO_2 含量为 7%~14%, 氧化钒含量为 0.3%~0.6%, 主要分布在哈密、喀什等地区, 已探明储量达 15 亿吨。此外, 在新疆焉耆回族自治县等地区

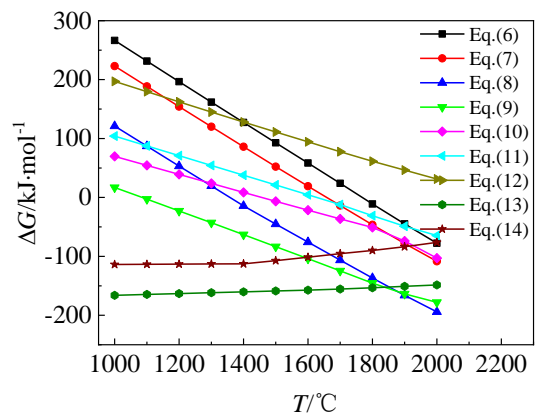


图 2 Ti-C 体系吉布斯自由能

Fig.2 Gibbs free energy of Ti-C system

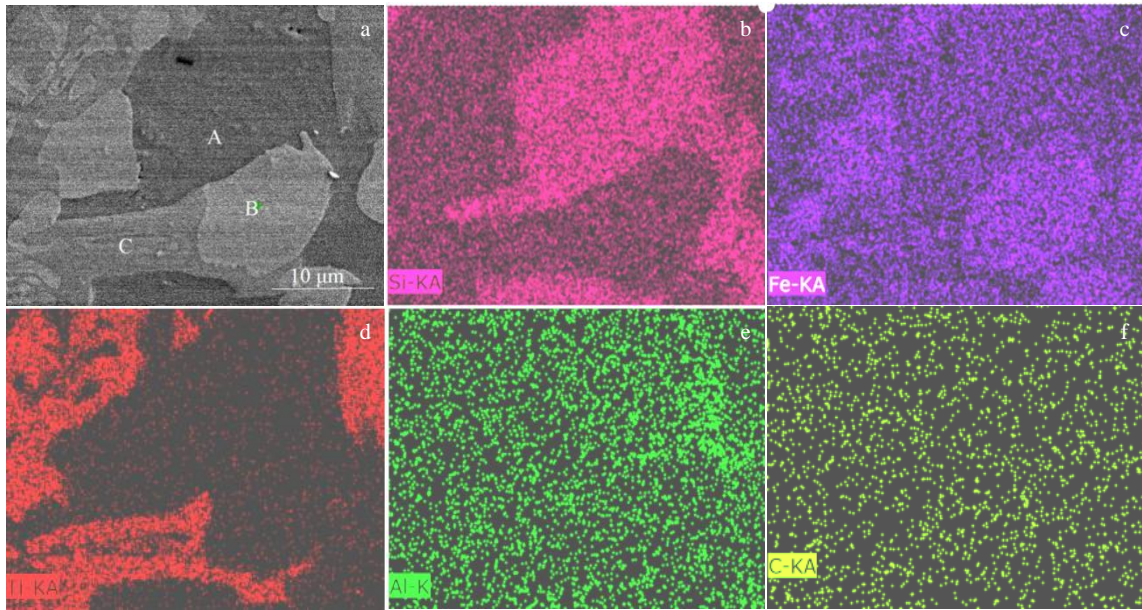


图 3 钛硅铁合金 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.3 SEM images (a) and EDS element mapping (b~f) of Ti-Si-Fe alloy

表 2 图 3a 中不同位置钛硅铁合金 EDS 结果

Table 2 EDS results of marked positions for Ti-Si-Fe alloy in Fig.3a (wt%)

Position	Al	Si	Fe	Ti	C
A	0.43	41.12	51.07	0.13	7.25
B	0.14	24.23	68.01	0.24	7.38
C	0.24	27.17	40.85	25.89	5.85

也发现了部分风化型低品位含钛资源，矿石储量达 3 亿吨以上。该矿石中 Fe_2O_3 含量为 10%~15%， SiO_2 含量为 40%~50%， Al_2O_3 含量为 10%~20%， TiO_2 含量为 1%~3%，以及氧化锆 0.05% 左右，矿物中基本不含钒(0.02% 以下)。该矿物属低品位含钛多金属共生矿物，但因各金属含量过低导致使用现有“磁选-浮选”分选工艺选矿流程较长，且耗水量大并产生大量选矿废水，不适用于新疆缺水地区，无法获得良好的经济效益。

“十二五”期间，新疆冶金工业实现高速发展，主要原因有以下两点：一是新疆地区电力资源丰富，电价成本较低；二是新疆特色资源得以充分开发。

结合新疆焉耆县风化型低品位含钛资源矿物解离程度较高并且电力资源丰富特点，东北大学创新团队提出了梯度磁选-涡流还原法制备钛硅铁合金的绿色选冶新工艺。该工艺使用低品位含钛多金属矿为原料，仅通过简单干式磁选即可将价组元分类，用于合金制备，生产过程不耗水；冶炼渣通过“成分调配-缓冷”处理可直接获得水泥熟料，实现绿色还原和全资源化利用；可采用电热还原技术，充分利用新疆电力优势资源。

本工艺的工业运用可行性较强，还原过程不使用焦炭，而使用价格低廉的焦煤作为还原剂，工业中可以使用电石渣作为造渣剂，还原尾渣可以用来制备水泥熟料，大大利用了还原渣的热量，整体工艺成本较低，具有很好的应用前景。

3 结 论

1) 通过梯度磁选-涡流还原法处理低品位含钛多金属矿可制备铁精粉和钛硅铁合金，实现低品位含钛多金属矿的高效、综合利用。

2) 涡流还原过程中，铁能有效降低二氧化硅的还原温度。二氧化钛的直接碳热还原过程中，限制环节是低价钛氧化物的还原。铁和硅能降低二氧化钛的碳热还原温度，实现钛硅铁合金的成功制备。

参考文献 References

[1] Wu Wenbin(武文斌), Zhang Hui(张 晖), Zhao Xiqun(赵锡群). *Ferro-Alloys(铁合金)*[J], 2002(6): 21

[2] Wang Kun, Liu Yan, Qi Song *et al.* 2019 Annual Meeting and Exhibition[C]. San Antonio: TMS, 2019

[3] Zhang Peng(张 鹏), Liu Fuquan(刘福泉). *Ferro-Alloys(铁合金)*[J], 1997(2): 11

[4] Kroll W J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1940, 78: 35

[5] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407: 361

[6] Ono K, Suzuki R O. *JOM*[J], 2002, 54(2): 59

[7] Okabe T H, Waseda Y. *JOM*[J], 1997, 49(6): 28

- [8] ZouXingli(邹星礼), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Chonghe(李重河) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 173
- [9] ZouXingli(邹星礼), Lu Xionggang(鲁雄刚), Ding Weizhong(丁伟中). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 169
- [10] Cheng Chu, Zhang Ting'an, Dou Zhihe *et al. JOM*[J], 2019, 71(2): 809
- [11] Fan Shigang(范世钢), Dou Zhihe(豆志河), Zhang Ting'an(张延安) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1020
- [12] Song Yulai(宋玉来), Dou Zhihe(豆志河), Zhang Ting'an(张延安) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1015
- [13] Song Yulai, Dou Zhihe, Zhang Ting'an *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 266
- [14] Wan Heli(万贺利), Xu Baoqiang(徐宝强), Dai Yongnian(戴永年) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 2075
- [15] Lv Jie(吕洁). *Light Metals*(轻金属)[J], 1991(8): 48
- [16] Shi Ruimeng(施瑞盟), Bai Chenguang(白晨光), Du Jihong(杜继红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2043
- [17] Du Jihong(杜继红), Li Qingyu(李晴宇), Yang Shenghong(杨升红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2230
- [18] Cheng Chu, Zhang Ting'an, Dou Zhihe *et al. JOM*[J], 2019, 71: 3584
- [19] Cheng Chu, Dou Zhihe, Zhang Ting'an *et al. Rare Metals*[J], 2019, 71: 358
- [20] Cheng Chu, Dou Zhihe, Zhang Ting'an *et al. Metals*[J], 2020, 10(3): 309

Preparation of Ti-Si-Fe Alloy by Gradient Magnetic Separation-Vortex Reduction

Wang Kun, Liu Yan, Xing Fei, Zhang Ting'an

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In view of the status quo of huge reserves of low-grade titaniferous polymetallic ore that could not use directly, a gradient magnetic separation-vortex reduction method for preparation of Ti-Si-Fe alloy was proposed. The low-grade titaniferous polymetallic ore was processed by dry flux weakening magnetic separation to obtain the magnet powder products. And the medium magnetic titanium concentrate was obtained by medium magnetic separation. The medium magnetic titanium concentrate was used to prepare the Ti-Si-Fe alloy by vortex smelting reduction method. The results show that the reduction temperature of silica and carbon can be reduced effectively by the generated iron. In the process of direct carbothermal reduction of titanium dioxide, the restrictive link is the reduction of low-valence titanium oxide ($\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$). The generated silicon and iron could reduce the carbothermal reduction temperature of titanium dioxide to realize the successful preparation of Ti-Si-Fe alloy.

Key words: titaniferous polymetallic ore; gradient magnetic separation; vortex reduction; Ti-Si-Fe alloy

Corresponding author: Liu Yan, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn