

冶炼工艺

盘江焦炭对攀枝花钛精矿冶炼钛渣的影响

邱淑兴^{1,2}, 肖 军^{1,2}, 李凯茂^{1,2}, 宋 兵^{1,2}

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000;

2. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 焦炭作为电炉冶炼钛渣还原剂,对钛渣冶炼过程及产品质量均有一定影响。以西昌焦炭为基准还原剂,通过对盘江焦炭和西昌焦炭的基本性质进行分析,结合2种焦炭现场应用情况,研究盘江焦炭对攀枝花钛精矿冶炼钛渣的影响特征。结果表明,盘江焦炭石墨化程度较西昌焦炭高10.83%,微晶体积较大,对应的表面活性碳原子占总碳原子数量的比例较小,进而使得盘江焦炭相较西昌焦炭反应活性低。尽管盘江焦炭固定碳含量和粒径分布优于西昌焦炭,但由于盘江焦炭的反应活性及结构劣于西昌焦炭,一定程度上导致盘江焦炭较西昌焦炭还原攀枝花钛精矿冶炼钛渣时配碳比增加、吨料电耗偏高、钛渣品位偏低。

[关键词] 焦炭; 反应活性; 石墨化程度; 微晶结构; 钛渣冶炼; 生产指标

[中图分类号] TF823

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0024-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.004

攀西地区钒钛磁铁矿资源丰富,但由于其矿型复杂,钙镁含量高,导致综合开发利用难度较大。经过十余年来的产学研联合攻关,初步形成了较完整的钒钛资源利用与深加工工业体系,其中电炉冶炼钛渣为生产体系中重要的组成部分。电炉熔炼法生产的钛渣产品占世界富钛原料产量的70%以上,广泛应用于硫酸法钛白、海绵钛、氯化法钛白等钛产业中^[1-2]。硫酸法生产钛白使用钛渣为原料,可提高生产效率,实现钛白的清洁生产^[3];以钛渣为原料通过氯化、还原是生产海绵钛的主要流程选择^[4];以钛渣为原料通过氯化、氧化生产钛白是氯化法钛白的核心工艺^[5]。电炉冶炼钛渣的主要原料包括钛精矿和还原剂,冶炼过程中将两种原料同时加入电炉内,通过供电升温使之发生反应,铁的氧化物被还原,其他元素多数富集在渣中形成钛渣。可见钛渣冶炼原料

除钛精矿外,另一重要原料就是还原剂。

电炉冶炼钛渣用还原剂主要是冶金焦炭、无烟煤、石油焦等^[6-7],其中,无烟煤和石油焦固定碳含量高、热量高,多用于冶炼高品位钛渣如氯化钛渣。国内酸性钛渣冶炼用的还原剂多为焦炭,但其质量参差不齐,对钛渣冶炼的影响特征各有区别。有研究表明,焦炭的成分、性能(还原活性)、结构会影响钛渣冶炼过程及产品质量^[7]。基于此,以西昌焦炭为基准还原剂,通过分析盘江焦炭和西昌焦炭的成分、粒度、还原性与结构之间的差别,结合生产实践,研究盘江焦炭对攀枝花钛精矿冶炼钛渣的影响行为。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

本次试验采用的原料为攀钢 PTK10 钛精矿、西昌焦炭和盘江焦炭,具体化学成分如表1、表2所示。试验用攀钢 PTK10 钛精矿质量稳定,可排除钛精矿对试验的干扰。由表2可知,西昌焦炭固定碳、灰分含量相较盘江焦炭分别低1.09%、0.11%,挥发分高0.51%,表明2种焦炭工业分析所得成分

[收稿日期] 2021-10-16

[作者简介] 邱淑兴(1990—),男,山东沂水人,博士,工程师,研究员,主要从事钛渣冶炼、氯化精制及煤化工领域研究。

[引用格式] 邱淑兴,肖军,李凯茂,等. 盘江焦炭对攀枝花钛精矿冶炼钛渣的影响[J]. 中国有色冶金,2022,51(2): 24-29.

表1 攀钢 PTK10 钛精矿成分

Table 1 Composition of PTK10 titanium concentrate

%

成分	TiO ₂	S	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
含量	47.53	0.18	36.33	5.33	2.53	0.77	3.58

表2 西昌焦炭和盘江焦炭基本组分

Table 2 Basic components of Xichang coke and Panjiang coke

%

焦炭	固定碳 _{ad}	灰分 _{ad}	挥发份 _{ad}	S	灰分氧化物组分				
					CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
西昌焦炭	83.65	13.71	1.89	0.61	4.37	49.51	2.14	11.50	25.66
盘江焦炭	84.74	13.82	1.38	0.70	4.33	49.45	0.973	8.00	29.43

注:ad 表示空气干燥基

除固定碳外的差别较小。

表3为西昌焦炭和盘江焦炭的粒度分布。由表可以看出:盘江焦炭的粒度分布明显低于西昌焦炭。一般来讲,在焦炭性能结构相同的前提下,焦炭粒度越小,则与钛精矿的接触面积越大,对应的还原钛精矿的能力越强。但是针对于西昌焦炭与盘江焦炭在钛渣冶炼中的情况,尽管盘江焦炭的粒度较小,但是其冶炼效果明显劣于西昌焦炭,导致钛渣冶炼过程中出现异常情况。故而后续将重点考虑2种焦炭性能与结构的差别。

表3 西昌焦炭和盘江焦炭的粒度分布

Table 3 Particle size distribution of Xichang coke and Panjiang coke

%

粒径分布	≥8 mm	3~8 mm	1~3 mm	≤1 mm
西昌焦炭	43.88	29.53	8.53	18.06
盘江焦炭	16.74	50.23	9.89	10.94

1.2 焦炭反应活性与结构分析方法

1.2.1 焦炭反应活性测试方法

准确称量6~8 mm的西昌焦炭和盘江焦炭各200 g,置于直径100 mm、高500 mm的气化反应罐中,气化反应罐底部铺设100 mm高的刚玉球,以保证气体均匀通过焦炭颗粒表面,然后将气化反应罐置于加热炉中,在升温速率为15 °C/min和N₂(2 L/min)气氛下升温至1 100 °C,保温10 min后,将N₂气氛切换至CO₂气氛,在5 L/min的流速下反应2 h,然后通N₂冷却,冷却后称量焦炭质量。以焦炭质量损失的百分数表示焦炭的反应活性(CRI),计算公式见式(1)。

$$CRI = (m - m_1) / m \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为焦炭初始质量,g; m_1 为反应后焦炭的质

量,g。

1.2.2 焦炭结构测试方法

焦炭的碳结构分析主要采用荷兰帕纳科公司生产的PANalytical-X' Pert Powder X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行分析。仪器采用铜靶辐射,工作电压为40 kV,工作电流为150 mA。将焦炭样品研磨至粒度小于74 μm,并在扫描角度15~90°、扫描率4°/min、采样间隔0.02°的步长下进行检测。

焦炭的比表面积采用日本麦奇克拜尔公司生产的Gemini VII 2390全自动多站比表面和孔径分析仪(Automatic multi-station ratio surface and aperture analyzer)进行分析。选取粒度约为74 μm焦炭样品,在77 K条件下进行N₂等温脱附吸附,并通过BET吸附等温方程及比表面积计算公式计算样品的比表面积^[8]。

2 焦炭性能与结构结果分析

2.1 焦炭反应活性

图1为西昌焦炭和盘江焦炭的反应活性。从

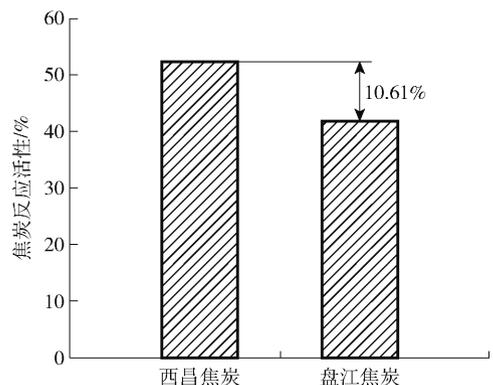


图1 盘江焦炭和西昌焦炭反应活性对比

Fig.1 Reactivity comparison between Panjiang coke and Xichang coke

图1可以发现,相同条件下西昌焦炭反应2 h后失重率为52.41%,而盘江焦炭为41.80%,两者反应活性相差10.61%,表明盘江焦炭的反应性较西昌焦炭差。通过钛渣冶炼的生产实践发现,焦炭反应活性低对钛渣冶炼过程不利,对配碳比、吨料电耗、钛渣品位等有明显的影响。

2.2 焦炭结构分析

通过上述研究可以发现,盘江焦炭和西昌焦炭的成分除固定碳含量外差别较小,但是其反应活性(还原能力)却存在极大的区别。有研究表明,焦炭的性能与结构之间的关系密不可分^[9-10],故从结构的角度,阐释2种焦炭反应活性存在差别的原因。焦炭的反应活性与其碳结构和比表面积有直接关系,因此重点分析2种焦炭的碳结构及比表面积差异。

2.2.1 焦炭碳结构分析

图2为2种焦炭的XRD图谱。可以看出,2种焦炭的XRD图谱在26°附近均出现1个较强的衍射峰,此峰为 γ 和 π 峰的混合体,同时发现在43°附近存在(100)峰,表明焦炭碳结构是位于石墨和无定形碳之间的类石墨化结构。但值得注意的是,盘江焦炭的(002)峰的峰值较西昌焦炭大,表明盘江焦炭具有较高的类石墨化程度。

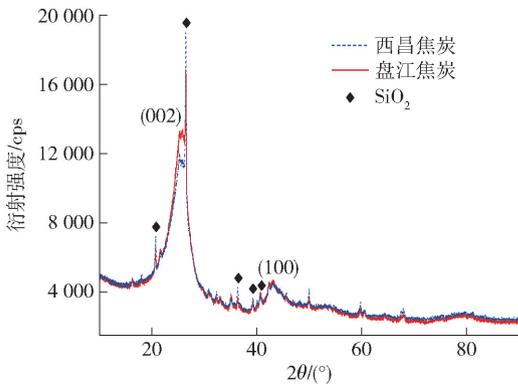


图2 盘江焦炭和西昌焦炭的XRD图谱
Fig.2 XRD spectra of Panjiang coke and Xichang coke

为进一步分析2种焦炭的碳结构,将获得的XRD图谱中的10~50°段进行高斯拟合。其中,21°、26°和43°分别对应 γ 、 π 和(100)峰。基于此,得到对应峰的位置、强度、面积,确定了各个峰的半高宽。同时采用经典谢勒方程计算碳微晶结构参数

层间距(d_{002})、石墨化程度(g)、堆积高度(L_c)和横向尺寸(L_a)具体公式见式(2)~(5)^[9-11],计算结果见表4。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta_{002}) \quad (2)$$

$$g = [(3.8 - d_{002}) / (3.8 - 3.354)]^2 \quad (3)$$

$$L_c = 0.97 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (4)$$

$$L_a = 1.84 \lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (5)$$

式中: λ 为X射线的波长; β 为对应峰的半高宽; θ 为对应峰的衍射角度。

有研究表明,焦炭的反应活性与碳活性位点息息相关^[12-13],且碳活性位点一般附着于碳微晶结构的表面,因此焦炭中的活性位点数量取决于碳微晶结构的大小。一般来说,较大的微晶结构对应的表面活性碳原子占总碳原子数量的比例较小,因此碳微晶结构越大,焦炭的反应活性越弱,反之则越强^[14]。此外,由上述分析可得,焦炭具有类石墨化结构,而石墨结构为规则的垂直堆叠的六角形芳香层,故假设焦炭为多个多芳香环平行堆叠的斜六棱柱,如图3所示。以表4中的 L_a 和 L_c 结果为依据,计算焦炭的碳微晶体积,计算公式见式(6),计算结果见表4。

$$V_c = \frac{3\sqrt{3}}{8} \times L_a^2 \times L_c \quad (6)$$

式中: V_c 为碳微晶体积, nm^3 ; L_a 为横向尺寸, nm ; L_c 为堆积高度, nm 。

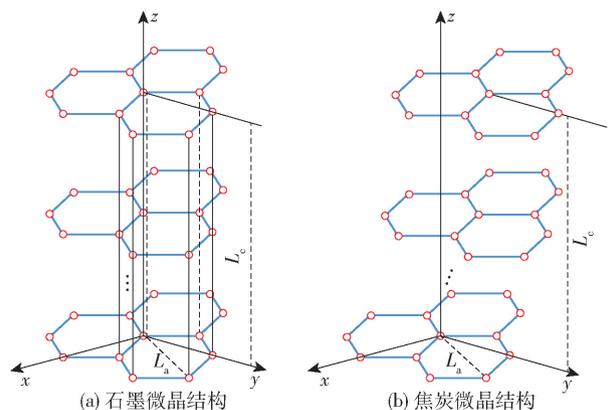


图3 石墨和焦炭微晶结构示意图

Fig.3 Schematic of the graphite and coke crystal structure

由表4数据可以发现,盘江焦炭的层间距较西昌焦炭小0.031 Å,表明盘江焦炭的微观内部结构

表 4 西昌焦炭和盘江焦炭的碳结构参数
Table 4 Carbon structural parameters of Xichang coke and Panjiang coke

焦炭	$d_{002}/\text{\AA}$	$g/\%$	L_c/nm	L_a/nm	V_c/nm^3
西昌焦炭	3.468	55.41	2.87	5.71	60.78
盘江焦炭	3.437	66.24	3.32	5.89	74.81

较西昌焦炭紧密;根据石墨化程度可以发现,盘江焦炭的石墨化程度较西昌焦炭高 10.83%,故在电炉冶炼过程中其反应较慢,不易损耗,进而增加炉料在电炉下方的堆积,增大泡沫渣生成的可能性。从 2 种焦炭的微晶尺寸及体积上讲,盘江焦炭的微晶体积较大,因而其对应的表面活性碳原子占总碳原子数量的比例较小,故盘江焦炭的反应活性较弱。

2.2.2 焦炭比表面积分析

通过分析和计算得到盘江焦炭的比表面积为 $17.6236 \text{ m}^2/\text{g}$,西昌焦炭的比表面积为 $20.9508 \text{ m}^2/\text{g}$,盘江焦炭的比表面积较西昌焦炭小 $3.3272 \text{ m}^2/\text{g}$ 。将整个钛渣冶炼分为 4 个过程:①固固反应(焦炭与钛精矿在电炉上部之间反应);②固液反应(焦炭与熔融态的钛精矿之间反应);③气固反应(焦炭还原钛精矿产生的 CO 与上部固体钛精矿之间反应);及④气液反应(焦炭还原钛精矿产生的 CO 与熔融态的钛精矿之间反应)。综合整个过程来看,固液反应(焦炭与熔融态的钛精矿之间反应)占主导地位。因此,固体焦炭的比表面积在一定程度上影响钛精矿被还原程度,从而使得同等粒径下盘江焦炭的还原能力较西昌焦炭弱。同时盘江焦炭的反应活性也因其比表面积较小,而使得与气体接触面积小,导致盘江焦炭的反应活性劣于西昌焦炭。

3 盘江焦炭对钛渣冶炼生产影响特征分析

3.1 配碳比

由表 1 可得,西昌焦炭较盘江焦炭固定碳含量低 1.09%。但是实际生产过程中,使用西昌焦炭时还原剂平均配比为 8.79%,而使用盘江焦炭平均配比 10.18%。导致这一现象的主要原因为焦炭自身的性能与结构之间的差异,具体分析如下所述。

1) 在相同冶炼功率下,由于盘江焦炭的反应活性弱,石墨化程度高,导致反应滞后,使得现场出现配碳量不足的表现。

2) 尽管表 3 中显示盘江焦炭的粒径小于西昌焦炭,但是由焦炭结构分析得知,相同粒径分布下盘江焦炭的比表面积小于西昌焦炭,其对于钛渣冶炼的影响程度大于粒径分布,导致冶炼周期内需更多的盘江焦炭还原钛精矿以得到钛渣,故而导致配碳量增加,进一步加剧炉况变差的趋势。

3.2 吨料电耗

使用西昌焦炭和盘江焦炭冶炼钛渣时,吨料电耗指标如图 4 所示。由图 4 可知,在相同的冶炼功率(15~16 MW)条件下,西昌焦炭和盘江焦炭吨料电耗相差较大,西昌焦炭平均吨料电耗为 $1.242 \text{ MW}\cdot\text{h}$;盘江焦炭平均吨料电耗为 $1.505 \text{ MW}\cdot\text{h}$,明显高于西昌焦炭,且稳定性也比西昌焦炭差。主要原因分析如下所述。

1) 盘江焦炭的反应活性低于西昌焦炭,在钛渣冶炼过程中,需要吸收更多的能量打破焦炭的类石墨化结构,激发焦炭表面的碳活性点,导致使用盘江焦炭时电耗增加。

2) 配碳量增大导致熔池流动性降低、化料效果变差,进而导致电耗增加。

3) 反应活性低,反应滞后,冶炼时间延长,热效率降低,导致电耗增加。

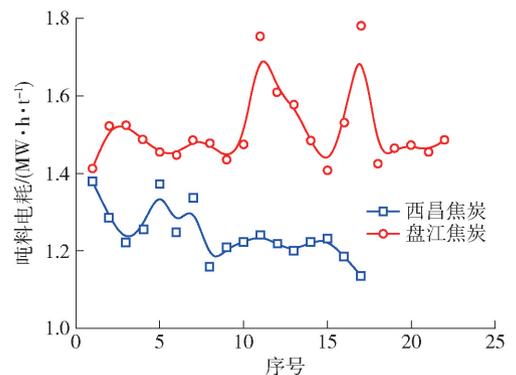


图 4 吨料电耗趋势

Fig. 4 Trend chart of ton material consumption

3.3 钛渣品位

分别采用盘江焦炭和西昌焦炭作为还原剂进行电炉冶炼钛渣,得到的钛渣品位如图 5 所示。由图 5 可知,盘江焦炭冶炼钛渣时,钛渣品位波动幅度要较西昌焦炭大,钛渣品位略低,钛渣产品不合格率也偏高,主要是由于盘江焦炭反应活性较低,导致反应滞后,造成还原剂炉内堆积,难以准确地把握物料配比,品位调整困难。

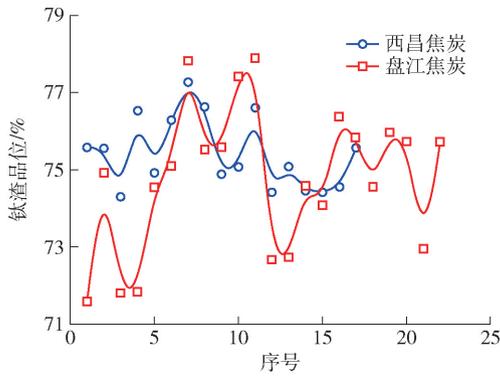


图5 钛渣品位

Fig.5 Grade of titanium slag

4 结论

焦炭的成分、性能(反应活性)、结构会影响钛渣冶炼过程及产品质量。以西昌焦炭为基准还原剂,通过分析盘江焦炭和西昌焦炭的成分、粒度、还原性与结构之间的差别,结合生产实践,研究盘江焦炭对攀枝花钛精矿冶炼钛渣的影响行为,得到如下结论。

1) 盘江焦炭的固定碳含量较西昌焦炭高1.09%,粒径分布优于西昌焦炭,但盘江焦炭的石墨化程度较西昌焦炭高,微晶体积较西昌焦炭大,单位微晶体积上反应活性点较少,比表面积小,导致盘江焦炭的反应活性低于西昌焦炭。

2) 相比西昌焦炭,在相同冶炼功率下,使用盘江焦炭冶炼钛渣导致配碳量增加、吨料电耗偏高,钛渣品位偏低,这主要由于盘江焦炭与西昌焦炭的反应活性与结构差别导致。

[参考文献]

[1] 肖军. 硫酸法钛白与攀枝花钛渣产业发展浅析[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(5): 31-35.
Xiao Jun. A brief analysis of the industrial development of titanium dioxide by sulfuric acid method and Panzhihua titanium slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(5): 31-35.

[2] 王志, 袁章福. 中国钛资源综合利用技术现状与新进展[J]. 化工进展, 2004(4): 11-14.
Wang Zhi, Yuan Zhangfu. Progress and status reporting on the comprehensive utilization technology of titanium resources in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004(4): 11-14.

[3] 黑月, 孙雪, 付雅君, 等. 由高钛渣制备钛白粉的研究进展[J]. 化工管理, 2016, 410(13): 167-167.

Hei Yue, Sun Xue, Fu Yajun, et al. Research progress on preparation of titanium dioxide from high titanium slag[J]. Chemical Enterprise Management, 2016, 410(13): 167-167.

- [4] 阎守义. 中国海绵钛的投资状况及技术水平分析[J]. 轻金属, 2010(4): 49-52.
Yan Shouyi. Investment status and technical analysis of titanium sponge China[J]. Light Metal, 2010(4): 49-52.
- [5] 陈晓风. 优化高钛渣项目设计为氯化钛白粉生产提供优质钛原料[J]. 有色金属设计, 2019, 46(2): 47-50.
Chen Xiaofeng. Optimization of high-titanium slag project design for providing good quality titanium material for titanium dioxide production by chloride method[J]. Nonferrous Metals Design, 2019, 46(2): 47-50.
- [6] 马翔, 韩丰霞, 雷霆. 密闭直流电弧炉钛渣生产还原剂碳因素分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2013(5): 6-10.
Ma Xiang, Han Fengxia, Lei Ting. Factor of reductant carbon during titanium slag smelting in closed direct current arc furnace [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013(5): 6-10.
- [7] 肖军. 不同还原剂对攀枝花钛精矿冶炼钛渣影响研究[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(2): 43-46, 69.
Xiao Jun. Study on the influence of different reductants on titanium slag of Panzhihua titanium concentrate smelting [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(2): 43-46, 69.
- [8] 高旭. 基于低温氮吸附法的焦煤孔隙表面分形特征[J]. 煤矿安全, 2014, 45(12): 20-23.
Gao Xu. Surface fractal characteristics of coking coal pore based on low temperature nitrogen adsorption[J]. Safety in Coal Mines, 2014, 45(12): 20-23.
- [9] GUPTA S, SAHAJWALLA V, CHAUBAL P, et al. Carbon structure of coke at high temperatures and its influence on coke fines in blast furnace dust [J]. Metallurgical Materials Transactions B-process Metallurgy Materials Processing Science, 2005, 36(3): 385-394.
- [10] GUPTA S, YE Z, KANNIALA R, et al. Coke graphitization and degradation across the tuyere regions in a blast furnace [J]. Fuel & Energy, 2013, 113: 77-85.
- [11] SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy [J]. Energy, 2010, 35(12): 5347-5353.
- [12] RADOVIC L R, WALKER P L, JENKINS R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars [J]. Fuel, 1983, 62(7): 849-856.
- [13] WU X, TANG J, WANG J. A new active site/intermediate kinetic model for K_2CO_3 -catalyzed steam gasification of ash-free coal char [J]. Fuel, 2016, 165: 59-67.
- [14] XIE K CH. Structure and reactivity of coal [M]. Berlin: Springer, 2015.

Impact of Panjiang coke on titanium slag smelting with Panzhihua titanium concentrate

QIU Shu-xing^{1,2}, XIAO Jun^{1,2}, LI Kai-mao^{1,2}, SONG Bing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;

2. Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co. Ltd. of Pangang Group, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Coke, as a reductant in electric furnace smelting of Ti-slag, has a certain influence on the Ti-slag smelting process and the product quality. The Xichang coke is taken as the benchmark reductant, analysis on the basic properties of Panjiang coke and Xichang coke is made. By combining the field use of the two kinds of coke, the impact of Panjiang coke on the Ti-slag smelting of Panzhihua titanium concentrate is studied. The result shows that the graphitization extent of Panjiang coke is 10.83% higher than that of the Xichang coke, it has larger micro-crystal volume, with small ratio of corresponding surface active carbon elements to the total carbon elements, so that the reactivity of Panjiang coke is lower than that of Xichang coke. Although the fixed carbon content and particle size distribution of Panjiang coke are superior to those of Xichang coke, the reactivity and structure of the former are inferior to the latter, in some extent, compared with the Xichang coke, the carbon proportioning of Panjiang coke is increased in the reduction of smelting Ti-slag of Panzhihua titanium concentrate, with higher power consumption per ton material and lower Ti grade of the Ti slag.

Key words: coke; reactivity; graphitization extent; micro-crystal structure; Ti-slag smelting; production indicator

(上接第 18 页)

Optimization of fence-type aluminum-based lead alloy anode plate

LONG Hao¹, LENG He^{2,3}, PU Shao-yuan^{2,4}, LI Xue-long², CHEN Bu-ming^{2,3,4},

YAN Wen-kai^{2,4}, GUO Zhong-cheng^{2,4}

(1. Laibin China-Tin Smelting Co. Ltd., Laibin 546115, China;

2. Hengda Technology Co. Ltd. of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650106, China;

3. Metallurgical Electrode Materials Engineering Technology Research Center of Yunnan Province, Kunming 650106, China;

4. Metallurgy and Energy Engineering Institute of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The traditional rolled anode plate has the problems of short service life, high cost, low intensity, etc., the new fence type aluminum based composite anode plate of Pb-0.3% Ag-0.12% (Ca + Sr) is developed, which has reduced the anode plate cost and improved the strength and corrosion resistance of anode plate. To realize the industrial application of this new type of composite anode plate, further optimization is made for it. By means of pilot test, by comparison of 15 d electrolysis production indicators, anode slime etc. between traditional anode plate and fence type coated anode plate of different flat wire widths, and comparison of the cathode zinc products of the fence type coated anode plate of different bar clearances, the following conclusions are obtained: compared with the traditional anode plate, the narrow strip fence type coated composite anode plate can make large improvement in electric current efficiency, cell voltage and cathode zinc quality; the narrow strip anode plate has larger effective active area than that of wide strip, however, in the later stage cleaning of anode slime, it is more difficult to clean narrow strip anode plate, which is prone to bending; the too large bar clearance of fence type coated composite anode plate will result in the appearance of “#” traces on the cathode zinc, affecting the output and electric efficiency, the proper bar clearance is 9 ~ 14 mm.

Key words: zinc electrolysis; anode plate; aluminum-based lead alloy; cathode zinc; anode slime; bar clearance