

2011 钢铁共性技术协同创新中心
工艺与装备研发平台顶层设计
(十一)

2011 钢铁共性技术协同创新中心由北京科技大学与东北大学两所核心协同单位,以及国内主要钢铁行业科研院校、企业等共同组建。目前,该中心已正式通过国家认定。该中心由关键共性工艺与装备研发平台和重大工程高端产品开发平台组成。其中,关键共性工艺与装备研发平台由东北大学 RAL 为主体,协同东北大学材料与冶金学院、北京科技大学、中国钢研科技集团、上海大学、武汉科技大学、宝钢、鞍钢、首钢、武钢等单位组建而成。该平台任务是研发冶、铸、轧等工序的新工艺、新技术、新装备,实现“钢铁绿色制造”。针对工艺与装备研发平台的顶层设计内容,本报特组织相关报道,以飨读者。

超级铁精矿与洁净钢基料绿色制备技术

1 研究背景

超级铁精矿也称为高品位铁精矿、高纯铁精矿、优质铁精矿等,是指含铁量高、脉石含量低的铁精矿,既是选矿的深加工产品,又是一种具有发展潜力的新型功能材料。目前超级铁精矿主要分为两类:一类指铁品位高于 70%,二氧化硅及其他杂质含量小于 2% 的铁精矿,主要用于生产直接还原铁(DRI);另一类是指铁品位高于 71.50%,二氧化硅及其他杂质含量(酸不溶物)小于 0.20% 的铁精矿,是粉末冶金、磁性材料、超纯铁及洁净钢基料的重要原料,以其为原料生产的优质还原铁粉广泛用于交通、机械、电子、航天、航空及新能源等领域。

国外关于超级铁精矿的研究始于 20 世纪 60 年代,前苏联、加拿大、美国、挪威等国先后开展了相关的研究工作,并形成了一定的生产规模,生产出的超级铁精矿铁品位接近 72.00%,二氧化硅小于 0.50%。我国大约在 20 世纪 60 年代就开始采用优质铁精矿生产磁性材料。随着对超级铁精矿需求的增大,生产超级铁精矿的厂家不断增加,规模也在不断扩大。南芬铁矿、保国铁矿、歪头山铁矿等已先后成功地在实验室生产出合格的超级铁精矿。但由于超级铁精矿对二氧化硅含量的要求极为苛刻,且波动范围要求严格,国内生产的超级铁精矿,无论产品的质量和数量均不能满足有关行业的要求,需进一步加强对超级铁精矿的研究与开发。

随着国防、交通、石油、汽车等行业发展和技术进步,对钢材的性能要求日益提高,对钢中杂质元素、夹杂物含量的要求也日益严格。早在 1962 年, Kiessling 率先提出了洁净钢(Clean Steel)一词,洁净钢是指对钢中杂质元素含量具有非常严格的控制要求的钢种,一般要求硫、磷的质量分数小于 0.01%,且对氢、氧以及低熔点金属的含量也有严格的要求。国内外对洁净钢的研究都给予了高度重视和极大关注,洁净钢的生产水平已成为企业综合竞争能力的重要表现之

一。新世纪以来,我国高效率、低成本洁净钢生产技术取得了一定进展,但洁净钢生产的数量、品种、质量和成本均与世界先进水平有很大的差距,这成为我国钢铁生产的短板,无法满足我国国民经济发展的需要,严重影响我国装备制造、国防等工业发展。

洁净钢生产需要低碳、低硫、低磷、有害及残留元素低的铁源原料——洁净钢水或冶炼洁净钢基料。我国目前生产的洁净钢主要采用高炉—转炉传统冶炼流程。我国铁矿资源禀赋差,整体呈现出品位低、嵌布粒度细、组成复杂的特点。虽然经过复杂的选矿工艺处理可以生产出满足高炉冶炼要求的铁精矿,然而冶炼得到的铁水通常含有较多杂质。以高炉铁水为原料生产洁净钢时,铁水中残留元素需在铁水预处理、转炉炼钢等过程中去除,造成了炼钢工艺流程的复杂和成本的上升,不仅生产难度大、消耗高、碳排放量大,同时钢的化学成分及材质稳定性难以控制,限制了我国洁净钢生产技术的发展。此外,高炉炼铁以焦炭为主要能源,排放大量污水、CO₂、硫化物、氮氧化物等污染物,严重污染环境。

除采用传统的高炉铁水外,工业纯铁(TFe99.50%~99.90%)和超纯铁(UPH, TFe > 99.90%)是洁净钢的主要基料,但我国工业纯铁和超纯铁主要依靠进口,进口价格高达每吨数万元,严重影响我国洁净钢的生产。此外,纯铁或超纯铁也具有诸多特殊性能,不仅可用于冶炼各种高温合金、耐热合金、精密合金、马氏体时效钢等合金或钢材,还是雷达、通讯、电机、电子管、人造卫星等国防、电子工业中的一种功能材料。因此,开发高效率、低成本洁净钢基料生产技术,成为钢铁行业十分迫切的任务之一。直接还原炼铁是以非焦煤为能源,在不熔化、不造渣的条件下,原料基本保持原有物理形态,铁的氧化物经还原获得以金属铁为主要成分的固态产品的技术方法。其产品直接还原铁中硅、锰、镍、铬、钛、钒、砷、锑、铋等元素含量比高炉铁

水及废钢低 1~2 个数量级,是生产优质钢铁材料不可或缺的原材料。因此,以我国超级铁精矿(TFe > 71.50%)为原料生产高品位直接还原铁(TFe > 98.00%),再通过熔炼生产洁净钢基料(TFe > 99.90%)是我国发展洁净钢工业的重要出路。

东北大学韩跃新教授及其科研团队早在 2003 年就提出了铁矿石优质优用的学术思想,并将超级铁精矿生产作为重要研究方向,以满足直接还原铁和粉末冶金等行业的需要。针对我国铁精矿品质较差、洁净钢基料匮乏的现状,提出了基于源头控制杂质含量的“铁精矿深度提质—直接还原—电炉熔炼”洁净钢基料低成本制备新工艺技术,具有以下优点。

1) 以高品质铁精矿为原料,产品洁净度的控制从原料开始,最大限度地控制残留元素进入生产过程,降低冶金过程去除残留元素的生产成本。

2) 在低温固态下以直接还原的方式完成铁氧化物的还原,还原及熔炼过程中不会引入其他干扰元素,产品化学成分稳定。

3) 直接还原—电炉熔炼工艺与传统高炉—转炉工艺相比,CO₂ 排放量大幅度降低。

4) 该工艺单机生产能力可以大幅度调整,可与洁净钢生产能力相匹配。

5) 产品可多样化,即可生产洁净钢基料(纯铁 TFe > 99.90%),也可生产粉末冶金基料(高品位直接还原铁 TFe > 98.50%)。

在国家和企业项目的支持下,研究团队围绕超级铁精矿和洁净钢基料高效制备过程中存在的矿物加工、冶金、物理化学等关键基础问题开展工作,研发了铁精矿深度去杂、高纯铁精矿直接还原、直接还原铁品质控制等一系列关键技术,基于上述技术最终形成了超级铁精矿和洁净钢基料高效绿色制备成套工艺技术。以国内某高炉用单一磁铁矿为原料,开展了超级铁精矿制备试验,获得了 TFe 72.12%、SiO₂ 含量 0.15%、酸不溶物含量 0.13% 的

超级铁精矿产品;在实验室对生产的超级铁精矿进行了直接还原和电炉熔炼探索性试验,最终获得了 TFe > 99.90%、C < 0.0011%、S < 0.0030%、P < 0.0025% 的超纯铁,为该项技术的工业化生产提供了重要支撑。

2 关键共性技术内容

2.1 超级铁精矿高效绿色制备技术

我国铁矿资源种类繁多、品位低、组成复杂、矿物结晶粒度微细,造成经选矿加工生产的铁精矿物质组成迥异。因此,首先要对铁精矿的工艺矿物学特性进行系统的研究,针对不同的铁精矿,采用不同的技术方案进行提质。此外,铁精矿是经过磨矿、磁选、重选、浮选一系列选矿工艺处理后得到的产品,其中所含的杂质多为结晶粒度微细且与铁矿物结合紧密的脉石矿物,难以实现高效解离,即便实现了解离,现有的选别技术也无法实现铁矿物与杂质的高效分离。为此,要针对铁精矿的高效解离和深度提质开发新的选矿技术与装备,需进行如下关键技术的研究。

1) 基于工艺矿物学的超级铁精矿制备可行性评价体系。并非所有的铁精矿都适合作为超级铁精矿的生产原料,矿物的结晶粒度、脉石矿物的种类、铁矿物与脉石矿物的共生和嵌镶关系,都影响着最终超级铁精矿的品位和酸不溶物的含量。通过详尽的工艺矿物学研究和系统的分选试验,形成基于铁矿石工艺矿物学特性的超级铁精矿制备可行性评价体系,实现超级铁精矿原料的高效、快速、便捷筛选。

2) 铁矿物与脉石矿物高效解离技术开发。超级铁精矿制备过程中,铁矿物与脉石矿物解离十分关键。铁矿物的过磨和欠磨都不利于超级铁精矿的制备,欠磨导致脉石和铁矿物连生体增加;过磨一方面导致物料粒度超出物理选矿设备分选的下限,降低分选效率,同时会导致物料的表面积增大,团聚及细颗粒表面罩盖不利于杂质的去除。从铁矿物与脉石矿物晶体间结合关系着手,研究矿物颗粒的力学响应行为,

揭示矿物颗粒破碎与受力之间的作用规律,为铁矿物高效解离工艺优化提供指导。依据矿物颗粒力学响应规律,本项目采用以研磨作用为主的搅拌磨磨矿技术,并对其工艺进行优化,实现铁精矿的窄级别粉磨。

3) 复合力场磁选新技术与装备。复合力场的分选有利于剔除脉石颗粒,确保超级铁精矿的品位。研究矿物颗粒在磁力场、重力场、流体力场中的受力情况和运动状态,建立矿物颗粒在复合力场中的运动轨迹方程,据此设计出包含 3 种力场的新型磁选设备,并对其选别工艺进行优化,开发出超级铁精矿复合力场分离技术与装备。

4) 常温高效浮选提质新型药剂研发。浮选是超级铁精矿制备最为关键的环节,是超级铁精矿产品质量稳定性的可靠保证。从矿物颗粒表面悬键和药剂分子作用基团入手,研究药剂分子与矿物表面的作用规律,设计新型药剂的分子结构,结合浮选性能对分子结构进行优化,最终研制出具有针对性强、低温捕收效果好、无毒、可降解、绿色浮选药剂。

5) 超级铁精矿高效绿色生产工艺优化及工业化实施。将铁精矿工艺矿物学特性、窄级别磨矿技术、复合力场分选新装备及新型常温浮选药剂等研究成果有机结合,建立最佳流程结构优化机制以及流程参数调控机制,最终形成超级铁精矿高效绿色生产工艺与装备集成体系,实现高品质铁精矿的高效化、稳定化、绿色化生产。建成实验室超级铁精矿高效绿色中间试验系统,生产出 TFe > 71.50%、杂质含量 < 0.20% 的超级铁精矿,形成超级铁精矿工业化生产技术原型。

2.2 洁净钢基料高效绿色制备技术

超级铁精矿虽然经过深度提质,其中仍然含有一定量的非铁元素化合物,还原过程中控制非铁元素的还原对于保证产品质量至关重要。如采用高炉工艺对其进行冶炼,冶炼过

上接 B04 版

程中铁氧化物还原的同时杂质元素的氧化物也会被还原并进入铁液,导致高炉铁水中含近饱和的 C,以及 Si、P、S、Mn、Cr、Ni 等杂质元素,同时高炉冶炼时焦炭、造渣剂参与冶炼过程,对产品的杂质也有较大影响。杂质元素可以通过铁水脱杂、钢水精炼等工艺加以去除,然而脱除工艺复杂,极大地增加了生产成本。直接还原工艺在低温、不熔化、不造渣的条件下进行,可以实现精矿中铁氧化物的选择性还原,保持精矿中的非铁杂质仍以氧化物状态存在,不进入金属相,在冶炼过程中实施脱除。因此,直接还原—熔炼技术是以超级铁精矿为原料制备洁净钢基料的最佳途径。依据超级铁精矿自身特性及还原铁品质要求,开展以下关键技术的研发。

1) 超级铁精矿直接还原动力学研究。开展超级铁精矿直接还原动力学研究,探明还原剂种类、还原温度、时间等条件对还原动力学、微观结构及物相演化的影响规律,揭示超级铁精矿还原反应过程及机理,确定限制性环节,建立动力学方程,为铁精矿高效还原提供指导。研究还原剂组分在还原生成的金属铁中的渗入及富集行为,确定其赋存状态,揭示富集路径及过程,建立动力学模型,形成还原剂组分在还原铁中富集的调控机制。

2) 超级铁精矿高效直接还原技术。基于超级铁精矿还原热力学和动力学规律,依据我国现有的直接还原工艺,开发超级铁精矿选择性高效还原技术。研究黏结剂成分在还原过程中的分解及其对还原产品的污染规律,研制新型的还原后无残留黏结剂。研究还原过程中热量传输规律,构建传热数学模型,对还原设备进行优化。研究还原过程中物料的黏性变化规律、黏结相的形成及生长机理,建立物料粘滞性调控机制。研究还原温度、还原时间、还原剂种类及用量等条件对还原产品品质的影响规律,确定适宜的直接还原工艺参数。依据上述基础研究,在实验室开展还原试验,建立超级铁精矿直接还原试验系统,制备出金属化率 $> 95.00\%$ 、 $\text{TFe} > 98.00\%$ 的直接还原铁粉。

3) 高效除杂—零污染金属铁熔炼技术。超级铁精矿还原铁中仍然含有少量的铁氧化物及杂质成分,需要进一步熔炼除杂才能制备出 $\text{TFe} > 99.90\%$ 的洁净钢基料。根据还原铁中杂质种类选取熔炼渣系组成,研究杂质组分向熔渣中的迁移规律,对熔渣及熔炼工艺进行优化,形成高效无污

染熔炼除杂技术。在熔炼过程中,炉衬与金属铁可能发生化学反应,炉衬组分渗入金属铁中,进而增加金属铁的杂质含量。为解决这一问题,开展金属铁与炉衬材料之间相互作用规律的研究,选择适宜的炉衬材质及熔炼条件,形成炉衬污染的控制理论和技术。在实验室建立还原铁粉高效除杂—零污染熔炼体系,对熔炼技术及熔炼炉衬进行整体优化,制备出 $\text{TFe} > 99.90\%$ 的洁净钢基料。

3 研究技术路线与实施方案

选取我国典型的铁精矿为研究对象,以原料的基本物理化学特性为基础,围绕铁精矿深度提质、高纯铁精矿直接还原、直接还原铁熔炼技术中的关键问题开展研究工作,研发出铁矿物高效解离、常温绿色高效浮选、高效直接还原、直接还原铁无污染熔炼等一系列关键技术,开发出低成本、高品质、绿色化的基于杂质源头控制的“铁精矿深度提质—直接还原—零污染熔炼”一体化技术与装备,生产出可用于冶炼洁净钢的原料,项目具体实施方案如下。

1) 工艺矿物学研究:选取我国大型铁矿选矿厂生产的铁精矿为研究对象,通过化学分析、光学显微镜、EPMA、XRD、FSEM-EDS 等分析手段研究化学组成、矿物组成、微观形貌、结晶粒度、晶体结构特征,重点查明铁矿物与脉石矿物之间的嵌布特征,根据工艺矿物学特性制定相应的铁精矿深度除杂选矿工艺原则流程。

2) 高效磨矿技术开发:采用岩石破裂过程软件 RFPA^{3D} 对矿物颗粒在外力作用下的塑性、蠕变、膨胀等力学响应行为模拟计算;基于离散元方法建立矿物颗粒随机解离模型,分析表征颗粒的各向异性力学特性,在此基础上分析力学各向异性对矿物颗粒变形、破坏的影响规律;根据矿物颗粒的受力粉碎规律,对磨矿形式、介质尺寸、形状等条件进行设计优化,实现铁精矿窄级别磨磨。

3) 复合力场磁选设备研发:采用 Fluent 软件对重力场、磁力场、流体力场三场叠加作用下各种矿物颗粒的受力状态及运动状态进行模拟,分析力场作用强度、作用深度、叠加形式等参数对颗粒运动的影响规律,建立颗粒复合力场运动模型,据此设计新型磁选设备的分选空间,研发出复合力场磁选装备,分选示意图如图 1 所示。

4) 常温浮选药剂研制:运用 Materials Studio 软件对矿物晶体结构、表面组成、表面能、表面悬键进行模拟计算;基于晶体表面性质计算结果,以脂

肪酸为基体,通过在其 α 位碳原子引入 Cl、Br、胺基等原子或基团的方法设计新型药剂的分子结构,并采用 Materials Studio 软件计算模拟新型药剂在矿物表面的作用过程,通过差分电子密度分析二者作用强弱及药剂选择性,对药剂分子进行优化;在实验室合成出新型药剂,对其溶解性、常温捕收性能、毒性等进行检测,据此对药剂分子进一步优化,最终确定常温药剂的分子结构及合成工艺。

5) 超级铁精矿制备技术体系:将上述研发的新技术、新设备、新产品用于普通铁精矿的深度提质,基于典型铁精矿的工艺矿物学性质,对分选工艺流程进行组合优化,针对不同种类铁精矿确定最佳制备超级铁精矿的技术,建立以我国普通铁精矿为原料的超级铁精矿制备技术体系数据库,为超级铁精矿的高效、快速制备提供技术支撑。

6) 超级铁精矿直接还原技术:采用恒温程序和升温两种热分析技术进行超级铁精矿还原动力学研究,确定铁矿物反应历程、各反应阶段的动力学方程和动力学参数,确定反应的环节。采用 TG、XRD、EPMA 等检测技术对添加剂组分在还原过程中的分解及转化规律进行研究,同时分析还原后添加剂残留程度及对还原产品的污染程度;采用软

件对还原过程中的热量传输进行模拟分析;依据上述结果,对直接还原技术进行优化,确定直接还原工艺的最佳参数范围。

7) 熔炼过程外源杂质控制理论及技术:利用 SEM-EDS、EPMA 等先进检测技术分析还原铁粉中杂质组分在熔渣中和熔渣组分在金属铁中的富集迁移规律,通过优化渣系组成及熔炼条件最大限度地去除还原铁粉中的杂质组分,并消除熔渣组分对金属铁的污染;分析熔炼过程中炉衬组分与金属铁发生化学作用的可能性,查明炉衬组分在金属铁中渗透的行为规律,据此选择最适宜的炉衬材质,防止炉衬材质对金属铁造成污染。

8) “铁精矿深度提质—高效直接还原—零污染熔炼”一体化技术优化:基于上述研究,对超级铁精矿制备、还原、熔炼技术进行整体优化和开发,在实验室建立“铁精矿深度提质—高效直接还原—零污染熔炼”试验系统,并针对各流程工艺条件开展试验,确定适宜的工艺参数;在实验室试验基础上,开发建立半工业试验系统,并进行半工业试验,为超级铁精矿和洁净钢基料制备技术的工业化推广提供技术原型。

4 研究计划

在上述原有相关技术研究

与开发基础上,计划利用 4 年

时间完成超级铁精矿和洁净钢基料高效绿色制备技术及装备开发。

◆ 2014 年:完成工艺矿物学特性、矿物高效解离技术、复合力场磁选设备、常温特效浮选药剂的研究与开发,初步集成超级铁精矿高效绿色制备技术体系,建立实验室及半工业试验系统,提出超级铁精矿质量标准。

◆ 2015 年:开发超级铁精矿高效直接还原技术,研制新型无残留黏结剂,进行还原过程中物料间黏结优化控制,提出超级铁精矿高效直接还原工艺参数,研发还原铁粉零污染熔炼技术,获得适宜的熔炼渣系、炉衬材质及熔炼工艺参数,建立实验室直接还原—熔炼系统。

◆ 2016 年:整体上进一步完善优化超级铁精矿和洁净钢基料制备理论、技术和装备体系,形成“铁精矿深度提质—高效直接还原—零污染熔炼”一体化技术与试验系统,进行从原料(普通铁精矿)到产品(洁净钢基料)的连续性试验。

◆ 2017 年:实施超级铁精矿和洁净钢基料制备半工业规模试验和工艺完善及应用,建成年产 2 万吨的洁净钢基料工业化示范生产线,批量生产 $\text{TFe} > 99.90\%$ 的洁净钢基料。

5 预期效果

超级铁精矿和洁净钢基料绿色高效制备技术的成功研发及应用,不仅给我国洁净钢基料生产开辟了新途径,而且对钢铁生产流程的变革和节能减排的影响深远。该技术生产出的纯铁产品($\text{TFe} > 99.90\%$)可作为洁净钢生产的优质基料,改变我国纯铁、超纯铁主要依赖进口的局面,促进我国钢铁产品品质的提升。该技术缩短了钢铁冶炼流程,杂质组分在源头和还原及熔炼过程中得以有效控制,省去了铁水脱硅、脱硫、脱磷、脱碳等工艺,从而缩短生产流程、提高生产效率、降低生产成本。高效直接还原技术摆脱了钢铁生产对焦炭的依赖,可有效地减少 CO_2 排放和污染,促进我国直接还原铁技术的发展,对改变钢铁生产的能源结构和流程具有重要意义。经初步测算,与传统的高炉—转炉生产洁净钢工艺相比,吨纯铁 CO_2 排放量可减少 165.0—180.0kg。总之,超级铁精矿和洁净钢基料绿色制备技术发展潜力巨大,具有显著的经济、社会及环境效益。

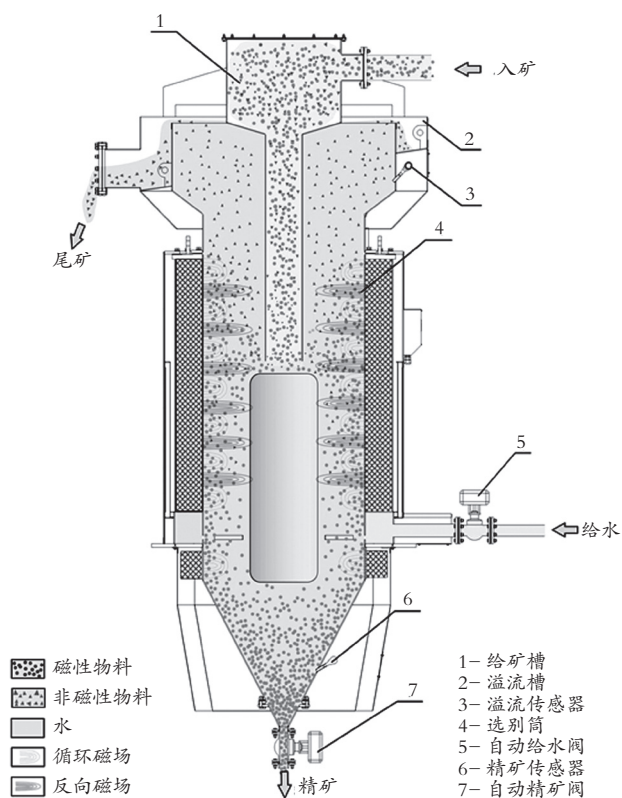


图1 复合力场磁选装备示意图



東北大學
Northeastern University



RAL