攀钢钒钛烧结矿与莱钢普通烧结矿冶金性能对比研究

李小松[1]，杨广庆[2]，杨文康[2]，尹思博[1]，周子青[1]

（1. 华北理工大学以升创新教育基地，河北 唐山 063009

2. 华北理工大学冶金与能源学院，河北省现代冶金技术重点试验室，河北 唐山 063009）

摘 要： 实验测定了生产中使用的钒钛烧结矿与普通烧结矿的冶金性能，研究结果表明：在还原性能方面，钒钛烧结矿比普通烧结矿低温还原粉化性差；钒钛烧结矿的中温还原性、高温还原性均比普通烧结矿差；在软化熔融性能方面，钒钛烧结矿软化开始的温度较高、软化终了的温度较低、滴落温度略低，压差高，透气性较差。

关键词： 钒钛烧结矿；普通烧结矿；冶金性能

中图分类号： TF046.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2018)01－0010－05

doi： 10.13403/j.sjqt.2018.01.003

Comparative study on metallurgical properties between Pangang vanadium titanium sinter with Laigang ordinary sinter

Li Xiaosong[1], Yang Guangqing[2], Yang Wenkang[2], Yin Sibo[1], Zhou Ziqing[1]

(1. *Yisheng college, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063009, *Hebei*;
2. *College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgical Technique, Tangshan* 063009, *Hebei*)

Abstract This experiment studied on the metallurgical properties of Pangang group Co., Ltd. vanadium-titanium sinter and Laiwu Iron and Steel group Co., Ltd. ordinary sinter, the results show that vanadium titanium sinter is inferior to ordinary sinter in terms of reduction performance. Meanwhile, the medium and high temperature reduction properties of vanadium-titanium sinter are not as good as ordinary sinter. In terms of softening melt performance, the softening temperature of vanadium-titanium sinter is higher, but also with a lower temperature ending, while the dropping temperature is slightly lower, the differential pressure is high, whereas the breathability is poor.

Key words vanadium-titanium sinter; ordinary sinter; metallurgical performance

1 前 言

为了应对钢铁业的不断发展，钢铁企业的原料生产也在不断变化，我国的炉料结构以高碱度烧结矿为主，配加少量酸性球团矿和块矿[1]。通过对高炉解剖研究得出[2,3]，高炉炼铁原料需要具有良好的冶金性能和合理的炉料结构。其中冶金性能主要为低温还原粉化性能（RDI）、还原性（RI）以及软熔性能，而高炉原料的这些冶金性能又直接影响着高炉操作的稳定性和冶炼过

收稿日期： 2018－07－06

基金项目： 国家自然科学基金资助项目（51604120）；河北省自然科学基金——钢铁联合研究基金资助项目（E2015209132）；华北理工大学大学生创新创业训练计划（X2016299）

作者简介： 李小松（1996－），男，学士，主要从事高炉炼铁新技术的研究。

通讯作者： 杨广庆（1983－），男，讲师，主要从事高炉炼铁新技术的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

程中的能耗[4]。钒钛磁铁矿是国际上公认的战略资源，在我国发现很多钒钛磁铁矿矿源，充分利用这一巨大资源，具有重大的战略意义。钒钛烧结矿在攀钢高炉炉料中占有很大比例，钒钛磁铁矿与普通矿在高炉冶炼过程中有很大不同，分析钒钛烧结矿与普通烧结矿冶金性能间的差异有利于了解钒钛烧结矿在高炉冶炼中的特点，对高炉操作具有指导意义。因此，本文分别测定了钒钛烧结矿和普通烧结矿的冶金性能，以期为我国更好地利用钒钛磁铁矿资源提供参考。

2　原料性能与研究方法

2.1　原料性能

实验用普通烧结矿和钒钛烧结矿分别取自莱钢和攀钢生产现场。原料化学成分如表 1 所示。

表 1　烧结矿化学成分(%)

试样种类	TFe	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2
普通烧结矿	56.37	7.93	4.74	10.25	2.02	1.84	0.12
钒钛烧结矿	50.22	10.99	5.32	11.07	2.33	3.21	5.51

2.2　研究方法及设备

烧结矿的冶金性能主要包括低温还原粉化性能、还原性能、荷重还原软化熔融滴落性能。其各自的检测方法如下:

2.2.1　低温还原粉化性能

采用 GB/T13242 - 91 国标规定的《铁矿石低温粉化试验静态还原后使用冷转鼓方法》进行。同时，国标规定 $RDI_{+3.15}$ 为考核目标，$RDI_{+6.3}$ 和 $RDI_{-0.5}$ 为参考目标。

2.2.2　还原性能

中温还原性: 采用 GB/T13241 - 91 国标规定的《铁矿石的还原性测定方法》测定 900 ℃中温还原性。

高温还原性: 采用熔滴炉测定了 1 400 ℃高温还原性能，实验方法同荷重还原软化熔融滴落性能测定方法，实验过程中不加荷重，用 RI 表示还原度。CO 不能还原 TiO_2，因此认为失重量全部是由铁氧化物还原失氧所致，计算公式如式(1)所示[5]。

$$RI=\left[\frac{m_0-m_t}{m_0\times(0.430A-0.111B)}\times 100\right]\times 100\% \quad (1)$$

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。

2.2.3　荷重还原软化熔融滴落性能

烧结矿软熔性能在熔滴炉中测定。其实验设备如图 1 所示。主要包括了炉体、供给气体控制系统、温控系统和数据采集系统。

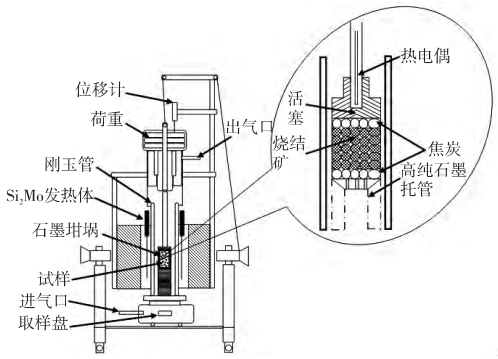


图 1　试验装置示意

试验的布料方式如下: 烧结杯上下为粒度 10 ~ 12.5 mm 的 10 g 焦炭; 中部为半径 25 mm，高度为 60 mm 的料柱; 试验过程中使用的是石墨坩埚，为了方便下部通入还原性的气体，使气固更加充分的接触，坩埚底部增加十二个孔洞。通入 CO 和 N_2 的混合气体，其通入比例为 3: 7，流量为 10 L/min。升温制度: 小于 900 ℃时，8 ℃/min; 大于 900 ℃时，5 ℃/min: 900 ℃时恒温 30 min。室温至 500 ℃的升温过程中，通入 N_2，500 ℃以后，通入还原气体，当有渣铁滴落时结束试验，同时通入 N_2 保护一直降到室温。试验过程中炉料的荷重为1 kg/cm^2。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 实验结果及讨论

3.1 低温还原粉化性能

低温还原粉化性是指烧结矿在低温还原过程中发生碎裂粉化的特性，是烧结矿冶金性能的一项重要指标。烧结矿在还原时会产生破碎粉化现象，高炉在运行过程中存在很大风险，主要表现在高炉透气性差，压差高，冶炼强度难以提高，产量下降，焦比升高[6]。表2为钒钛烧结矿与普通烧结矿低温还原粉化性对比表。

表2 钒钛烧结矿与普通烧结矿低温还原粉化性

样品名称	实验温度/℃	$RDI_{+6.3}$/%	$RDI_{+3.15}$/%	$RDI_{-0.5}$/%
钒钛烧结矿	500	98.40	99.24	0.46
	600	85.61	91.85	3.38
	700	22.08	41.94	18.55
	800	74.40	88.35	3.46
普通烧结矿	500	71.76	83.80	5.26

由表2可知，钒钛烧结矿在还原温度500 ℃时，低温还原粉化指数$RDI_{+3.15}$高达99.24%，几乎不发生粉化。随着还原温度的提高，$RDI_{+3.15}$的值迅速降低，在700 ℃时达到最低值(41.94%)，低温还原粉化性能最差，温度继续升高，$RDI_{+3.15}$的值升高，低温还原粉化性能较之前大大改善，具体变化趋势如图2所示。

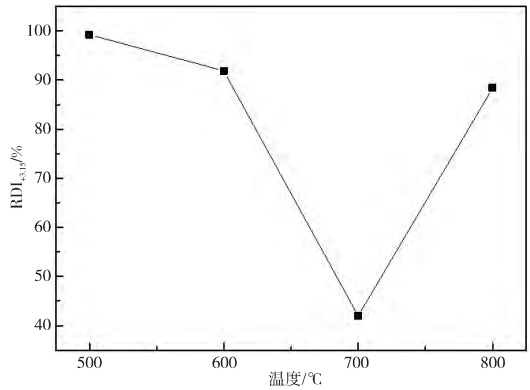


图2 钒钛烧结矿低温还原粉化率随温度的变化

普通烧结矿低温粉化原因是六方体的赤铁矿(Fe_2O_3)还原成立方体的磁铁矿(Fe_3O_4)时发生体积膨胀，还原温度通常为500 ℃左右[7]，而钒钛烧结矿中主要含铁物相是钛赤铁矿，其化学式为$[m(Al、Fe)_2O_3 \cdot n(Fe、Mg、Mn)O \cdot TiO_2]$，是非常复杂的固溶体，在相同的气氛下还原到钛磁铁矿需要更高的温度，在700 ℃时钛赤铁矿大量还原为钛磁铁矿，钒钛烧结矿的低温还原粉化最差，温度继续升高，出现浮士体和金属铁，降低了粉化率[8]。

研究表明普通烧结矿在400～600 ℃低温区粉化严重，通常以500 ℃下还原粉化指标表示[9]。如表2所示，在500 ℃时，普通烧结矿低温还原粉化指数$RDI_{+3.15}$为83.80%。钒钛烧结矿在700 ℃时粉化最严重，$RDI_{+3.15}$仅有41.94%。

可见，钒钛烧结矿的低温还原粉化指数$RDI_{+3.15}$不足普通烧结矿的一半。这是由于钒钛磁铁矿烧结过程中，TiO_2更容易与CaO生成钙钛矿($CaO \cdot TiO_2$)，减少了粘结相，而在加热还原过程中钙钛矿等物相膨胀系数不同，从而加剧了钒钛烧结矿的低温还原粉化性，最终导致高炉上部透气性非常差。

3.2 还原性能

还原性是铁矿石的根本性能，不仅直接影响煤气利用率和燃料比，同时由于还原程度的不同，也将影响烧结矿的软熔性能。

实验分别测定了两种烧结矿的900 ℃中温还原性和1 400 ℃高温还原性，实验结果如表3所示。

表3 烧结矿还原度(%)

样品名称	900 ℃	1 400 ℃
钒钛烧结矿	76.78	86.80
普通烧结矿	84.90	96.45

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由表 3 可知，900 ℃时钒钛烧结矿的还原度为 76.78%，普通烧结矿还原度为 84.90%；1 400 ℃时钒钛烧结矿还原度为 86.80%，普通烧结矿还原度为 96.45%，可见，钒钛烧结矿的中、高温还原性要低于普通烧结矿。

钒钛烧结矿中的主要含铁物相钛赤铁矿是非常复杂的固溶体，较普通烧结矿中的赤铁矿更难还原，这是钒钛烧结矿还原性差的主要原因。随着还原的进行，铁氧化物中固溶的钛氧化物含量增加，形成钛铁晶石、黑钛石等更难还原的物相，从而使钒钛烧结矿高温还原性更差[10]。

3.3　荷重还原软化熔融滴落性能

试验主要测定了炉料的以下主要特性，分别为：软化开始温度 T_{10}、压差陡升的温度 T_S、软化区间 ΔT_B、滴落温度 T_d、熔融区间 ΔT、最大压差 ΔP_m、透气性 S 等指标，实验结果见表 4。

表 4　烧结矿软化熔融滴落性能

名称	软化性能			熔滴性能				
	T_{10}/℃	T_S/℃	ΔT_B/℃	ΔP_m/Pa	T_m/℃	T_d/℃	ΔT/℃	S/kPa·℃
钒钛烧结矿	1 138	1 268	130	20 757	1 330	1 504	235	2 969
普通烧结矿	1 116	1 300	184	12 779	1 403	1 517	217	1 612

烧结矿在升温还原过程中的软熔特性主要取决于烧结矿在此过程中产生的高、低熔点矿物数量，烧结矿的软化终了（初熔）温度主要受高熔点矿物的影响。由表 4 可知，钒钛矿软化开始温度 T_{10} 为 1 138 ℃，比普通烧结矿软化开始温度 1 116 ℃高 22 ℃，这是由于烧结矿软化还原过程中，铁氧化物被还原为 FeO（浮士体）和金属铁，FeO 不仅与 SiO_2、CaO 等生成低熔点液相，FeO 还与 TiO_2 生成高熔点的固溶体[11]，减少了钒钛烧结矿中的液相量，致使钒钛烧结矿的软化温度较普通烧结矿高；陡升温度即为软化终了温度，钒钛烧结矿的软化终了温度为 1 268 ℃，而普通烧结矿的软化终了温度高于钒钛烧结矿为 1 300 ℃，同时，钒钛烧结矿软化区间为 130 ℃，普通烧结矿的软化区间平均为 184 ℃，钒钛烧结矿的软化区间小于普通烧结矿的软化区间，相差 58 ℃；钒钛烧结矿的最大压差为 20 757 Pa，普通烧结矿最大压差为 12 779 Pa，钒钛烧结矿比普通烧结矿最大压差高 7 978 Pa。达到最高压差温度反而低 73 ℃；滴落温度方面，相差无几，但是熔融区间攀钢钒钛烧结矿比莱钢烧结矿高 18 ℃。而攀钢钒钛烧结矿的总特征值为 2 969 kPa·℃，莱钢烧结矿总特征值为 1 612 kPa·℃，攀钢钒钛烧结矿的总特征值是莱钢烧结矿总特值的 2 倍左右。这些都说明钒钛烧结矿的透气性比普通矿的透气性、熔滴性能差。

4　结　论

（1）钒钛烧结矿的低温还原粉化率随还原温度的升高先增加后降低，在 700 ℃时粉化最严重。其低温还原粉化性能比普通烧结矿差。

（2）同普通烧结矿相比钒钛烧结矿还原性能差。

（3）同普通烧结矿相比钒钛烧结矿软化开始的温度高、软化终了的温度较低，软化区间窄，滴落温度较低，熔融区间相差不大；钒钛烧结矿最大压差、总特征值是普通烧结矿的 2 倍左右，钒钛烧结矿的透气性远远不如普通烧结矿。

参考文献

[1] 王海涛，李光辉，范晓慧，等. 几种高炉炉料冶金性能的对比研究[J]. 钢铁，2006，(01)：23－27.

[2] 袁进恩，李永镇. 攀钢原料冶金性能的研究[J]. 钢铁钒钛，1987，(03)：50－54.

[3] 李砚芳. 小高炉解剖用钒钛烧结矿冶金性能的研究[J]. 钢铁钒钛，1984，(02)：58－65，49.

[4] 许满兴. 烧结矿冶金性能对其质量和高炉主要操作指标的影响[J]. 烧结球团，2014，39(3)：1－5.

[5] 张建良，杨广庆，国宏伟，等. 含钒钛铁矿球团还原过程中微观结构变化[J]. 北京科技大学学报，2013，35(1)：41－47.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[6] 傅菊英. 姜涛. 朱德庆. 烧结球团学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社,1996. 2.
[7] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分) [M]. 北京: 冶金工业出版社,2016.
[8] 包毅成,赖其萃. 钒钛烧结矿低温还原粉化性能的研究 [J]. 烧结球团,1991,(02):10-16.
[9] 周取定,藏桂兰,孟世民. 铁矿石烧结矿、球团矿低温还原粉化静态检验参数的研究 [J]. 烧结球团,1984(2):8-15.
[10] 周素华,刘清才,裴鹤年. 钒钛铁矿石的还原、熔滴性能及高炉炉料结构的探讨 [J]. 钢铁钒钛,1992,(05):48-53.
[11] 邓朝枢. 钒钛烧结矿在高炉内的还原相变 [J]. 钢铁,1985,20(12).

(上接第9页)

对比图4和图6可以发现,利用FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线与试验所得温度-黏度曲线趋势相似,温度升高,复合铁酸钙黏度减小。但是在FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线中,均存在明显拐点,表现为短渣特性,拐点对应的温度以下,随温度的升高,复合铁酸钙黏度急剧减小。该拐点对应温度为熔化性温度,对不同MgO/Al_2O_3比值的复合铁酸钙黏度进行模拟具有很高的参考价值。

4 结 论

(1)随MgO/Al_2O_3比值的增大,润湿角整体呈现先减小后增大的趋势,在$MgO/Al_2O_3=0.66$附近取得最小值。且润湿角下降的趋势较其增长的趋势更为剧烈,即在此阶段,MgO/Al_2O_3比对润湿角的影响更为明显。

(2)当温度升高,复合铁酸钙黏度变小,且不同MgO/Al_2O_3比值的复合铁酸钙表现的熔渣特性有所差别;同一温度下,复合铁酸钙的黏度随MgO/Al_2O_3比值的增大而减小,且温度越高复合铁酸钙黏度减小的趋势越有规律并且更平缓。MgO/Al_2O_3比值对复合铁酸钙黏度在不同温度条件下的影响相近。

(3)用FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线与试验所得温度-黏度曲线趋势相似,且拐点较为明显,呈现短渣特性,具有较高的参考价值。

参考文献

[1] 郭兴敏,张俊,李春增,等. 准化学平衡条件下MgO对多元铁酸钙生成的影响 [J]. 钢铁,2009,44(4):16-19.
[2] 吴胜利,韩宏亮,姜伟忠,等. 烧结矿中MgO作用机理 [J]. 北京科技大学学报,2009,31(4):428-432.
[3] Manoj Kumar Choudhary,D. Bhattacharjee,P. S. Bannerjee,et al. Effect of variation of alumina on development of phase during iron ore sintering [J]. ISIJ International,2008,48(12):1804-1806.
[4] 何环宇,王庆祥,曾小宁. MgO含量对高炉炉渣粘度的影响 [J]. 钢铁研究学报,2006,18(6):11-13.
[5] 耿明山,张玉柱,项利,等. MgO含量和碱度对高炉渣粘度的影响 [J]. 河南冶金,2005,13(3):7-8.
[6] 李福民,吕庆,胡宾生,等. 高炉渣的冶金性能及造渣制度 [J]. 钢铁,2006,41(4):19-22.
[7] 李光森,金明芳,魏国,等. 含氟烧结矿粘结相润湿性研究 [J]. 钢铁,2007,42(8):12-16.
[8] 李光森. 粘结相对烧结矿强度的影响机理及其合理组分的探讨 [D]. 沈阳: 东北大学,2008.
[9] Nakashima K,Saito N,Shinozaki S,et al. Wetting and Penetration Behavior of Calcium Ferrite Melts to Sintered Hematite [J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan,2007,44:2052-2056.
[10] 喻彬. 铁矿石烧结过程中的润湿行为研究 [D]. 重庆: 重庆大学,2016.
[11] N Eustathopoulos,MG Nicholas,B Drevet. Wettability at high temperatures [M]. New York,1999.
[12] ORIMOTO T,NODA T,ICHIDA M,et al. Desulfurization technology in the blast furnace raceway by MgO-SiO_2 flux injection [J]. Report of the ISIJ Internationgal,2008,48(2):141.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net