冷固结钛精矿高炉护炉球团制备研究

代梦博[1]，孙彩虹[1]，孟庆民[1]，春铁军[1]，赵 强[2]
(1. 安徽工业大学 冶金工程学院，安徽 马鞍山 243002；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205)

摘 要： 含钛量高的优质氧化球团矿可作为高炉护炉原料。采用冷压成型低温固结工艺，对 TiO_2 质量分数约为36%的3种钛精矿进行球团制备，并将球团炉外冷却试验与焖炉试验结果进行对比分析。结果表明：在1#矿∶2#矿∶3#矿的配比为34.4∶27.5∶38.1时，添加剂、黏结剂和水分的质量分数分别为3.0%、5.0%和7.4%，在热处理总时间为93 min的焖炉冷却条件下可获得优质的高炉护炉球团矿，其TFe和 TiO_2 质量分数分别为25.82%和34.10%，还原粉化指数(-3.15 mm)为4.13%，常温抗压强度为2 776 N/P，热抗压强度为1 882 N/P。该制备工艺降低了黏结剂消耗量，缩短了球团干燥、热处理时间，提高了成品球的机械强度。

关键词： 钛精矿；高炉护炉料；炉外冷却；焖炉冷却；冶金性能
中图分类号： TF046.6 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000-8764(2020)04-0041-06
doi： 10.13403/j.sjqt.2020.04.053

Study on preparation of the pellets for blast furnace lining protection made from cold-bonded titanium concentrate

Dai Mengbo[1], Sun Caihong[1], Meng Qingmin[1], Chun Tiejun[1], Zhao Qiang[2]
(1. *School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan* 243002, *Anhui*; 2. *Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha* 410025, *Hunan*)

Abstract High-quality oxide pellets with high titanium content could be adopted as raw materials for blast furnace lining protection. Pellets are prepared and researched from 3 titanium concentrates with roughly 36% mass fraction of titanium dioxide, and tests results are compared between pellets cooling outside the furnace and cooling inside the furnace by technique of cold-bonded pelletizing and low temperature consolidation. High-quality pellets for blast furnace lining protection could be obtained under the inside cooling condition of the concentrates proportion of 1#∶2#∶3# is 34.4∶27.5∶38.1, the mass fractions of additives, binders and moisture are 3.0%, 5.0% and 7.4% respectively, and the total heat treatment time is 93 min. The mass fractions of TFe and TiO_2 are 25.82% and 34.10%. The low-temperature reduction powdering rate(-3.15 mm) of pellets for blast furnace lining protection is 4.13%, the compressive strength at room temperature is 2 776 N/P, and the thermal compressive strength is 1 882 N/P. The consumption of the binder is reduced, the time of pellet drying and heat treatment is shortened, and the mechanical strength of the finished pellets is improved by the preparation technique.

Key words titanium concentrates; materials for blast furnace lining protection; cooling outside the furnace; cooling inside the furnace; metallurgical performances

高炉寿命的长短，很大程度上取决于炉缸、炉底的侵蚀状况[1]。添加含钛护炉料后，在高炉内的高温还原气氛下，钛积物保护层与炉缸、炉底的耐火材料之间有很强的附着能力，从而保护了炉缸、炉底，延长了高炉寿命[2]。

国内外高炉冶炼理论与实践证明：使用含钛物料护炉是一项工艺简单、操作方便、使用灵活、见效快的护炉措施，也是高强度冶炼生铁高

收稿日期： 2019-12-04
基金项目： 国家科技部科技支撑计划基金资助项目(2012BAB07B04)
作者简介： 代梦博(1994—)，男，硕士研究生，主要从事铁矿烧结球团研究。
通讯作者： 春铁军(1984—)，男，博士，副教授，主要从事烧结球团工艺及冶金固废资源综合利用方面的研究与教学工作。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

炉长期护炉的常规做法，对于延长高炉炉龄，提高高炉综合效益具有重要作用[3]。含钛护炉氧化球团矿是若干含钛物料中应用最广泛的一种高炉护炉料，国内企业如宝武、重钢、太钢、新钢[5]等都在使用。一般的钒钛氧化球团矿中 TiO_2 质量分数不超过13%[4-5]，入炉要求较高的厂家对其使用有限，迫切需要 TiO_2 质量分数较高的护炉球团矿。开发含 TiO_2 较高的球团产品填补市场缺口，将使企业具有更大的竞争优势。因此，通过对钛精矿冷固球团低温固结的试验研究，期望获得优质的高炉护炉球团矿。

1 原料性能及试验方法

1.1 原料性能

1.1.1 钛精矿

试验所用钛精矿有3种，分别为1#(211 kg)、2#(169 kg)和3#(234 kg)钛精矿，三者的质量比为34.4∶27.5∶38.1，其化学成分和粒度组成分别如表1、2所示。

表1 3种钛精矿的化学成分和烧损(质量分数) %

物料名称	TFe	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	K	Na	烧损
1#钛精矿	27.68	36.44	11.85	3.53	2.94	5.77	0.28	0.06	0.16	1.86
2#钛精矿	28.64	35.66	14.05	3.57	2.72	5.76	0.23	0.06	0.16	1.71
3#钛精矿	26.30	35.51	14.88	3.43	3.55	6.08	0.15	0.04	0.16	1.95

表2 3种钛精矿的粒度组成(质量分数) %

物料名称	+0.850 mm	0.235~0.850 mm	0.150~0.235 mm	0.10~0.15 mm	0.074~0.150 mm	0.045~0.074 mm	−0.045 mm
1#钛精矿	0.00	0.20	0.80	0.60	12.24	52.03	34.13
2#钛精矿	0.24	10.48	29.76	15.74	19.19	19.35	5.24
3#钛精矿	0.54	15.65	32.21	15.65	17.82	14.57	3.55

由表1、2可知：3种钛精矿的化学成分相差不大，全铁品位均为27%左右，TiO_2 质量分数为36%左右；1#钛精矿为微细粒钛精矿，−0.074 mm粒级占比达到了86.16%，粒度分布集中。由于使用普通民用对辊煤球机，其对微细粒的钛精矿(1#钛精矿)压团成球率低，因此考虑配入粒度相对较大的2#、3#钛精矿，使混合料的粒度分布区间更合理。

1.1.2 添加剂和黏结剂

添加剂的化学成分如表3所示，黏结剂的理化性能如表4所示。试验过程中将黏结剂破碎至粒度小于1 mm。对黏结剂的热重分析表明，其挥发分在500 ℃前已基本析出完全，在387.7 ℃左右达到最大析出速度，当温度低于160~200 ℃时基本不析出。这一热性能为使用该黏结剂的球团，选择合理的热处理制度提供了试验基础。

表3 添加剂的化学成分和烧损(质量分数) %

TFe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K	Na	烧损
0.90	70.29	14.50	1.43	2.15	1.39	1.49	4.44

表4 粘结剂的理化性能

质量分数/%			软化温度/℃
挥发分	甲苯不溶物	灰分	
68.40	15.20	0.25	81.50

1.2 试验方法

试验所制备的钛精矿球团主要用于国内大型高炉护炉，其机械强度、化学成分要求较为严格，结合该钛精矿的资源特点，确定采用冷压成型低温固结的造块方案。

低温固结法是以有机物为黏结剂，在热处理过程中黏接剂发生氧化缩聚反应，生成碳质连接桥而获得高强度的球团。试验方法：①将钛精矿、添加剂、黏结剂和水称重配料后，将混合料装入轮碾机混合轮碾15 min，使混合料混匀并改善其表面性能，以利压团；②把轮碾后的混合料装入MQJ型民用对辊式煤球机进行压团，制得生团的尺寸为38 mm×32 mm×21

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

mm，测定生团自 0.5 m 高处自由落体的落下强度指标，并将生团和干团(烘干后的生团)按《高炉和直接还原用铁球团矿抗压强度的测定》(GB/T 14201—2018)测定抗压强度；③生团放入自制的干燥和氧化热处理炉，按顺序进行 80 ℃低温干燥和 380 ℃氧化热处理；④球团氧化热处理完成后，趁热放入自制的非氧化热处理炉，进行 640 ℃非氧化热处理(脱焦油)。相关试验设备参数如表 5 所示。

热处理后采用以下两种方式进行球团冷却：①炉内冷却即焖炉冷却，球团热处理完毕后，随炉冷却至 300 ℃以下再卸出；②炉外冷却，球团热处理完毕后，趁热出炉并在焦粉覆盖下进行冷却。对冷却后的成品球团测定抗压强度、热抗压强度等机械强度，以及低温还原粉化性和软融性等高温性能。

表 5　低温固结法相关试验的设备参数

轮碾机				对辊式煤球机				氧化热处理炉直径/mm	非氧化热处理炉直径/mm
碾盘直径/mm	碾轮直径/mm	转速/(r·min^{-1})	处理量/(kg·次$^{-1}$)	直径/mm	宽度/mm	辊压压力/MPa	转速/(r·min^{-1})		
460	220	34	3	300	100	7.84	22	300	300

2　结果与讨论

2.1　球团炉外冷却试验

2.1.1　压团条件试验

影响球团强度的因素有多种，除黏结剂与添加剂的种类与配比外，精矿的粒度组成、混合料水分、轮碾混合时间、成型压力等均对其有不同程度的影响[9-10]。另外，干燥与热处理制度对球团强度的影响也较明显。压团条件试验重点考察黏结剂配比、添加剂配比、压团水分质量分数及钛精矿粒度组成对压团过程及球团强度的影响，选定各因素的变动水平见表 6，影响球团强度的其他固定因素见表 7。按正交表 $L_9(3^4)$ 安排并进行试验，结果见表 8。对表 8 的结果进行直观分析，结果如表 9 所示。

表 6　压团条件试验的因素与水平(质量分数)　%

水平	试验因素					
	钛精矿配比(A)			黏结剂配比(B)	添加剂配比(C)	压团水分(D)
	1#	2#	3#			
1	34.4	27.5	38.1	7.0	3.0	6.8
2	25.0	50.0	25.0	8.0	3.5	7.4
3	20.0	40.0	40.0	9.0	4.0	8.0

表 7　压团条件试验固定因素水平

轮碾时间/min	入炉前球团水分/%	380 ℃氧化热处理时间/min	640 ℃非氧化热处理时间/min	对辊压力/MPa
10	<1	60	60	7.84

表 8　压团条件试验计划及结果

试验编号	试验条件				生团		干团抗压强度/(N·P^{-1})
	A	B	C	D	落下强度/(次·(0.5 m)$^{-1}$)	抗压强度/(N·P^{-1})	
P-014	1	1	1	1	2.4	46.1	2 381
P-015	1	2	2	2	3.8	42.7	2 228
P-016	1	3	3	3	2.8	40.8	2 043
P-017	2	1	2	3	2.8	37.8	2 384
P-018	2	2	3	2	3.4	47.4	2 023
P-019	2	3	1	1	2.2	39.8	1 978
P-020	3	1	3	2	3.6	41.4	2 459
P-021	3	2	1	3	2.4	38.6	2 381
P-022	3	3	2	1	2.2	39.2	2 312

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表9 压团条件的试验结果分析

项目		生团落下强度/(次·(0.5 m)$^{-1}$)				生团抗压强度/(N·P^{-1})				干团抗压强度/(N·P^{-1})			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
水平和	$K1$	9.0	8.8	7.0	6.8	129.6	124.5	124.5	125.1	6 652	7 224	6 740	6 671
	$K2$	8.4	9.6	8.8	10.8	125.0	128.7	119.7	131.5	6 385	6 632	6 924	6 710
	$K3$	8.2	7.2	9.8	8.0	119.2	119.8	129.6	117.2	7 152	6 333	6 525	6 808
平均值	$k1$	3.0	2.9	2.3	2.3	43.2	41.5	41.5	41.7	2 217	2 408	2 247	2 224
	$k2$	2.8	3.2	2.9	3.6	41.7	42.9	39.9	43.8	2 128	2 211	2 308	2 237
	$k3$	2.7	2.4	3.3	2.7	39.7	39.9	43.2	39.1	2 384	2 111	2 175	2 269
极差		0.3	0.8	0.9	1.3	3.5	3.0	3.3	4.8	3.5	297	133	46
主次顺序		D→C→B→A				D→A→C→B				B→A→C→D			
最优水平组合		$A_1B_2C_3D_2$				$A_1B_2C_3D_2$				$A_1B_2C_3D_2$			

由表9可知：影响生团落下强度的主要因素为压团水分(D)、添加剂配比(C)，而钛精矿配比(A)、黏结剂配比(B)的影响相对较小，要提高生团的落下强度，压团水分质量分数应取D_2(7.4%)，添加剂配比应取C_3(4.0%)，黏结剂配比应取B_2(8.0%)，钛精矿配比应取A_1(1#矿∶2#矿∶3#矿=34.4∶27.5∶38.1)；对生团抗压强度而言，压团水分D也是主要的影响因素，且钛精矿的粒度组成(A)、黏结剂配比(B)及添加剂配比(C)也对其产生明显的影响，要提高生团的抗压强度，各因素的水平取值应为$A_1B_2C_1D_2$；干团的抗压强度是试验主要技术指标，对其影响最大的因素为钛精矿配比(A)，其次为黏结剂配比(B)，添加剂配比(C)对其有一定影响，而压团水分(D)对其影响甚微，要提高干团的抗压强度，钛精矿配比应取A_3，黏结剂配比应取B_1，添加剂配比应取C_2，压团水分在6.8%~8.0%之间对其影响不大。由于试验条件的限制(如辊压压力仅为7.84 MPa)，导致试验的个别指标并不是很理想，不能完全达到工厂的要求。

2.1.2 干燥与热处理条件试验

生团干燥与热处理条件试验在压团条件试验所确定的最优工艺制度下进行，其钛精矿配比为1#矿∶2#矿∶3#矿=34.4∶27.5∶38.1，黏结剂配比为8.0%，添加剂配比为4.0%，压团水分质量分数为7.4%，试验其他固定条件见表7。选定试验的因素与水平见表10，按正交表$L_4(2^3)$安排并进行试验，试验结果见表11。用直观分析法分析表11的试验结果，得出各因素影响成品球团抗压强度的主次顺序及各因素水平的最优组合见表12。

表10 热处理条件试验的因素与水平 min

水平	试验因素		
	80 ℃低温干燥时间(A)	380 ℃氧化热处理时间(B)	640 ℃非氧化热处理时间(C)
1	40	60	40
2	60	80	60

表11 热处理条件试验计划及结果

试验编号	试验条件			试验结果
	A	B	C	干团抗压强度/(N·P^{-1})
1	1	1	1	2 432
2	1	2	2	2 020
3	2	1	2	2 248
4	2	2	1	2 067

表12 热处理条件试验结果分析

项目		干团抗压强度/(N·P^{-1})		
		A	B	C
部分和	$K1$	4 452	4 680	4 499
	$K2$	4 315	4 087	4 268
平均值	$K1$	2 226	2 340	2 250
	$K2$	2 157	2 043	2 134
相对极差/%		69	297	116
影响因素主次顺序		B→A→C		
最优因素水平组合		$A_1B_1C_1$		

由表12可知：球团在380 ℃下氧化处理时间的长短是影响成品球团抗压强度的最主要因素，而球团在80 ℃下低温干燥时间的长短及640 ℃下非氧化热处理时间的长短对其影响次

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

之，要获得最佳抗压强度，各因素水平最佳组合为 $A_1B_1C_1$。

2.2　球团的焖炉冷却试验

上述钛精矿冷固球团－低温固结－炉外冷却试验，其结果虽达到了试验要求，但黏结剂配比高、热处理时间长且球团需在焦粉覆盖下进行冷却，工艺复杂，实际应用困难。为了克服这些缺点，进行球团焖炉冷却试验。焖炉冷却试验程序及操作与炉外冷却试验基本相同，二者的区别为前者在球团非氧化热处理完成后，不立即卸出而随炉冷却，球团卸出温度控制在 300 ℃以下，然后取出进行理化性能检测。

球团的焖炉冷却实际上是在冷却过程中继续对球团进行热处理，外部供热停止后相当长的一段时间里，球团内部的各种反应仍将继续进行，使球团得以“熟化”，并解除球团的内部应力。实施球团焖炉冷却的热处理制度通过如下试验确定。

2.2.1　热处理时间对球团强度的影响

生团干燥及热处理制度对其强度的影响结果见表 13。由表 13 可知：与炉外冷却的试验结果相比，实施球团焖炉冷却后，其热处理时间大大缩短，成品球团抗压大幅度提高。如 M－04号试验，其热处理时间仅为 93 min，干团抗压强度为 2 694 N/P；另外，成品球团的机械强度除受热处理总时间长短的影响外，热处理总时间按不同温度区段的分配也对其产生重要影响。据此认为，在试验采用的配料、压团条件下，M－04 试验确定的球团热处理制度比较合适。

表 13　焖炉冷却条件下球团热处理时间及时间分配对球团强度的影响

试验编号	不同温度区段的热处理时间/min						总时间/min	干团抗压强度/(N·P^{-1})
	0～160 ℃	160 ℃	160～380 ℃	380 ℃	380～640 ℃	640 ℃		
M－01	20	16	15	20	5	40	116	2 769
M－02	10	0	15	40	15	20	100	2 766
M－03	30	16	10	40	5	20	121	2 759
M－04	20	8	15	20	10	20	93	2 694
M－05	30	8	5	20	15	60	138	2 303
M－06	20	0	5	40	10	60	135	2 453
M－07	10	8	5	60	5	40	128	2 475
M－08	30	0	5	20	5	20	80	1 682

2.2.2　黏结剂配比对球团强度的影响

黏结剂配比是影响球团强度和加工成本的重要因素。在达到试验指标的前提下应尽可能降低黏结剂配比，为此在 M－04 球团热处理制度的焖炉冷却条件下，进行黏结剂配比对球团强度影响的试验，结果见表 14。由表 14 可知：随着黏结剂配比从8.0% 降至3.5%，成品球团抗压强度从 2 837 N/P 下降至 1 813 N/P，变化明显；球团机械强度要达到试验要求，黏结剂配比最低可下降至 5%，在此黏结剂配比条件下，成品球团的抗压强度为 2 776 N/P。因此，实施球团焖炉冷却，不仅缩短了热处理时间，而且降低了黏结剂配比。

表 14　焖炉冷却条件下黏结剂配比对成品球团强度的影响

试验编号	混合料配比/%			干团抗压强度/(N·P^{-1})
	钛精矿	添加剂	黏结剂	
M－10	93.5	3.0	3.5	1 813
M－11	92.0	3.0	5.0	2 776
M－12	90.5	3.0	6.5	2 819
M－13	89.0	3.0	8.0	2 837

3　成品球团的化学成分及高温性能分析

按前述工艺制备的钛精矿球团，具有满意的常温机械强度，但作为一种高炉原料，其化学成分及高温性能的好坏也将对高炉冶炼产生重要影响。

3.1　成品球团的化学成分分析

成品球团的化学成分分析见表 15。由表 15

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

可知：两种成品球团分别含有4.5%及3.7%的固定C，S、K、Na和其他造渣元素质量分数与原矿相当。因黏结剂与添加剂的加入，球团的TFe及TiO_2质量分数较原矿略有降低。

表15 成品球团的化学成分分析(质量分数) %

名称	TFe	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	K	Na	C
干团A	25.51	33.35	13.74	3.26	2.98	4.60	0.24	0.11	0.17	4.5
干团M	25.82	34.10	13.50	3.12	3.02	4.75	0.25	0.09	0.18	3.7

注：干团A为球团炉外冷却综合条件试验制备的球团；干团M为按焖炉冷却推荐工艺条件制备的球团。

3.2 成品球团的热抗压强度的测定

测试方法：取干团A、干团M各10个，置于规格为200 mm×140 mm×100 mm的耐火容器内，盖以焦粉；放入马弗炉升温至900 ℃，恒温20 min；趁热状态取出，在LJ-500型拉力试验机上测定抗压强度，取10个团测定平均值。

两种成品球团(干团A、干团M)的热抗压强度分别为1 820 N/P和1 880 N/P，这表明球团具有较好的热稳定性。

3.3 成品球团的低温还原粉化和软融性能测定

按照《铁矿石低温粉化实验静态还原后使用冷转鼓的方法》(GB/T 13242—1991)测定成品球团的低温还原粉化性。两种成品球团(干团A、干团M)的还原粉化指数(-3.15 mm)分别为3.56%和4.13%，表明其具有优良的抗低温还原粉化性。对干团M进行软融性能检测，结果表明：软化开始温度为1 135 ℃，软化终了温度为1 209 ℃，软化区间为74 ℃，与普通酸性球团相比(软化开始温度为1 050 ℃左右，软化终了温度为1 150 ℃左右[11])，软化开始温度和终了温度均提高50~90 ℃。

4 结 论

采用冷压成型低温固结工艺对3种钛精矿进行试验研究，在1#矿∶2#矿∶3#矿的配比为34.4∶27.5∶38.1，添加剂质量分数为3.0%，黏结剂质量分数为5.0%，水分质量分数为7.4%的压团条件下，在热处理总时间为93 min的焖炉冷却条件下可获得优质的高炉护炉球团矿，其TFe质量分数为25.82%，TiO_2质量分数为34.1%，低温还原粉化率(-3.15 mm)为4.13%，成品球团抗压强度为2 776 N/P、热抗压强度为1 882 N/P。试验结果表明：新工艺大幅度降低了黏结剂消耗，缩短了球团干燥、热处理时间，提高了成品球的机械强度，简化了工艺流程；试验可为新工艺的工业化提供良好的技术经济基础，具备广泛的实用性。

参考文献

[1] 陶玲，聂长果，曹海，等. 2 500 m^3 高炉炉缸炉底侵蚀检测模型的开发与应用[J]. 钢铁研究学报，2016，44(4)：48-52.

[2] 侯兴. 含钛护炉料的选择和新钢高炉护炉操作[J]. 四川冶金，2005，27(5)：38-39.

[3] 孙健，柳政根，储满生，等. 高炉加钛护炉用含钛炉料优选[J]. 材料与冶金学报，2018，17(2)：81-83.

[4] Wang S，Guo Y F，Jiang T，et al. Reduction behaviors of iron，vanadium and titanium oxides in smelting of vanadium titano-magnetite metallized pellets[J]. Jom，2017，69(9)：1 646-1 652.

[5] Tang W D，Yang S T，Xue X X. Effect of Cr_2O_3 addition on oxidation induration and reduction swelling behavior of chromium-bearing vanadium titanomagnetite pellets with simulated coke oven gas[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials，2019，26(8)：963-969.

[6] Zhao W，Chu M S，Wang H T，et al. Reduction behavior of vanadium-titanium magnetite carbon composite hot briquette in blast furnace process[J]. Powder Technology，2019，342(1)：214-222.

[7] 饶家庭，林文康，刘文彬，等. 钒钛磁铁精矿复合烧结技术试验研究[J]. 烧结球团，2018，43(5)：24-26.

[8] 胡鹏，崔庆爽，唐文博. 白马钒钛精矿厚料层烧结技术研究[J]. 烧结球团，2019，44(1)：9-11.

[9] Hasan M T，Li C L，Shen Y S，et al. Finite element analysis of briquetting of iron ore fines. Powder Technology，2019，353(7)：398-406.

[10] Copeland C R，Claremboux V，Kawatra S K. A comparison of pellet quality from straight-grate and grate-kiln furnaces[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review，2019，40(3)：218-233.

[11] 朱德庆，潘润润，姜涛，等. 酸性护炉球团矿焙烧工艺及固结机理[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2016，47(6)：489-492.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net