

# 不同钒钛磁铁矿炉料冶金性能的对比研究

何占伟, 薛向欣  
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 取两种典型的钒钛磁铁矿对应的烧结矿和球团矿, 研究其物相组成和微观结构并进行比较分析. 模拟现场高炉条件, 在实验室测定炉料软熔滴落性能, 并对未滴落渣进行物相分析和微观结构分析. 结果表明: 高铬钒钛磁铁矿烧结矿以磁铁矿、赤铁矿为主, 有少量的铁酸钙和硅酸盐, 而高钛钒钛磁铁矿烧结矿铁酸钙和硅酸盐较多, 还出现明显的钙钛矿; 两种钒钛磁铁矿球团矿没有明显差异. 相比高钛钒钛磁铁矿炉料, 高铬钒钛磁铁矿炉料有高的熔化温度, 较窄的熔化区间, 其更有利于高炉的顺行. 高铬钒钛磁铁矿未滴落渣以黄长石为基质相, 而高钛钒钛磁铁矿未滴落渣以辉石为基质相, 在金属铁周围遍布较多粒状 TiC.

**关 键 词:** 钒钛磁铁矿; 软熔滴落; 微观结构; 烧结矿; 球团矿

中图分类号: TF 542      文献标志码: A      文章编号: 1005-3026(2019)02-0207-05

## Comparative Study on Metallurgical Performance of Different Vanadium-Titanium Magnetite Burdens

HE Zhan-wei, XUE Xiang-xin  
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XUE Xiang-xin, E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The phase composition and microstructure of sinter and pellet of two typical vanadium-titanium magnetites were studied. The softening-smelting-dripping properties of burden (sinter + pellet) were measured through simulation in laboratory. The results show that high chromium vanadium-titanium magnetite sinter is mainly composed of magnetite, hematite and a small amount of calcium ferrite and silicate, while high titanium vanadium-titanium magnetite sinter contains more calcium ferrite, silicate and perovskite. However, there are no significant differences in phase composition and microstructure between the two pellets. Compared with high titanium vanadium-titanium magnetite burden, high chromium vanadium-titanium magnetite burden has higher melting temperature and narrower melting range, which are beneficial to blast furnace. The matrix phase of non-dripped slag of high chromium vanadium-titanium magnetite is melilite, but the non-dripped slag of high titanium vanadium-titanium magnetite contains pyroxene as matrix phase and TiC around metallic iron.

**Key words:** vanadium-titanium magnetite; softening-melting-dripping; microstructure; sinter; pellet

钒钛磁铁矿是以铁、钒、钛元素为主, 并与其他有用元素(铬、钴等)的多元共生铁矿, 具有较高的综合利用价值, 目前高炉—转炉流程是其进行大规模工业化利用的主要选择<sup>[1-3]</sup>. 不同地域的钒钛磁铁矿有不同的矿物形态和成分, 因此烧结矿和球团矿制备以及高炉生产的条件都有所差异. 在国内外, 实验室条件下对钒钛磁铁矿的研究有很多<sup>[4-8]</sup>, 但对现场试样的分析对比研究较少.

本实验中, 作者在不同炼铁厂现场取了两种典型钒钛磁铁矿(高铬钒钛磁铁矿和高钛钒钛磁铁矿)所制成的烧结矿和球团矿. 通过考察物相组成、微观结构和软熔滴落特性等, 对两种烧结矿

和球团矿进行对比研究, 以期为高炉冶炼钒钛磁铁矿提供一定的理论指导.

1 实验原料与方法

取国内钢铁企业 A 所用高铬钒钛磁铁矿粉 (HCVTM) 和对应的烧结矿 (sinter1)、球团矿 (pellet1) 以及钢铁企业 B 所用高钛钒钛磁铁矿粉 (VTM) 和对应的烧结矿 (sinter2)、球团矿 (pellet2), 其化学成分见表 1.

由表 1 可知, 高铬钒钛磁铁矿粉的  $\text{TFe}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量比高钛钒钛磁铁矿的高, 而  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  含量都比高钛钒钛磁铁矿的低, 两种钒钛磁铁矿的  $\text{FeO}$  含量基本相同. XRD 物相分析表明<sup>[9]</sup>, 两种钒钛磁铁矿粉的主要物相组成为磁铁矿.

为提高实验的精确性, 样品均是在高炉操作稳定后多次取得. 将所取样品充分混匀后, 取部分

研磨至 200 目 ( $74\text{ }\mu\text{m}$ ) 制样, 并使用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行物相分析 (扫描角度为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 铜靶, 电压 50 kV, 电流 30 mA); 再取部分样品采用德国卡尔蔡司公司 ULTRA PLUS 型场发射扫描电镜进行微观结构分析, 分析前试样需经过镶样、研磨、抛光和喷金处理. 钒钛磁铁矿的软熔滴落性能实验使用 RDL-2000A 型铁矿石高温荷重还原软熔滴落仪测定. 实验系统如图 1a 所示, 主要包括加热系统、气体控制系统、温度控制系统和数据记录系统; 图 1b 所示坩埚下部和上部各填充 20 mm 和 40 mm 粒度为  $10 \sim 12.5\text{ mm}$  的焦炭, 中部为直径 75 mm、高度为 60 mm 的料柱, 底部有多个直径 5 mm 的圆孔用于通入气体, 升温制度和气氛条件如表 2 所示. 温度从室温升至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  过程中, 只通入  $\text{N}_2$  对试样进行保护; 从  $400\text{ }^\circ\text{C}$  至滴落结束, 根据表 2 中气氛条件通气; 滴落结束后通入 Ar 至室温.

表 1 现场样品化学成分 (质量分数)  
Table 1 Chemical composition of on-site samples (mass fraction) %

样品	TFe	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO
HCVTM	60.93	5.55	1.00	0.62	1.47	3.33	1.06	0.15	31.28
VTM	54.45	13.10	0.61	—	3.25	3.78	2.72	1.09	31.89
sinter1	46.98	1.63	0.36	0.25	5.40	1.91	3.04	16.28	—
sinter2	50.20	7.88	0.37	0.11	5.71	3.17	2.57	9.99	—
pellet1	60.83	3.69	0.64	0.39	6.37	2.48	2.06	0.58	—
pellet2	53.41	9.90	0.52	0.22	6.11	3.55	2.50	1.91	—

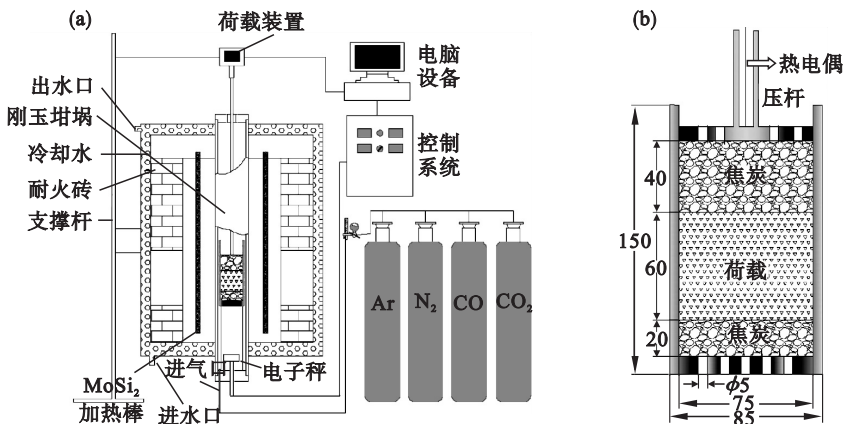


图 1 实验系统示意图  
Fig. 1 Schematic of experimental apparatus  
(a)—系统构成; (b)—坩埚尺寸 (单位 mm) 及布料.

2 炉料物相组成及微观结构分析

由图 2a 可知, 两种烧结矿的物相组成主要都为磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、钙钛矿

( $\text{CaTiO}_3$ ) 和铁酸钙 ( $\text{CaFe}_4\text{O}_7$ ). sinter2 中磁铁矿和赤铁矿物相特征衍射峰强度明显比 sinter1 中的高, 表明两种矿物的相对含量较高. sinter1 和 sinter2 中钙钛矿和铁酸钙物相特征衍射峰强度基本一致. 由图 2b 可知, 两种球团的物相组成主要

均为赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、铁板钛矿 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) 和  $\text{MgTiO}_3$ 。这两种球团的各物相特征衍射峰强度均没有较大差异。

表 2 实验升温制度和气氛条件

Table 2 Temperature profile and atmosphere of experiment

升温制度和气氛条件	温度/℃			
	0~400	400~900	900~1 020	1 020~结束
升温速率 ℃·min <sup>-1</sup>	10	10	3	5
升温时间 min	40	50	40	>100
气体组成	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO	
体积分数 %	100	60, 26, 14	70, 30	
气体流量 L·min <sup>-1</sup>	3	9, 3.9, 2.1	10.5, 4.5	

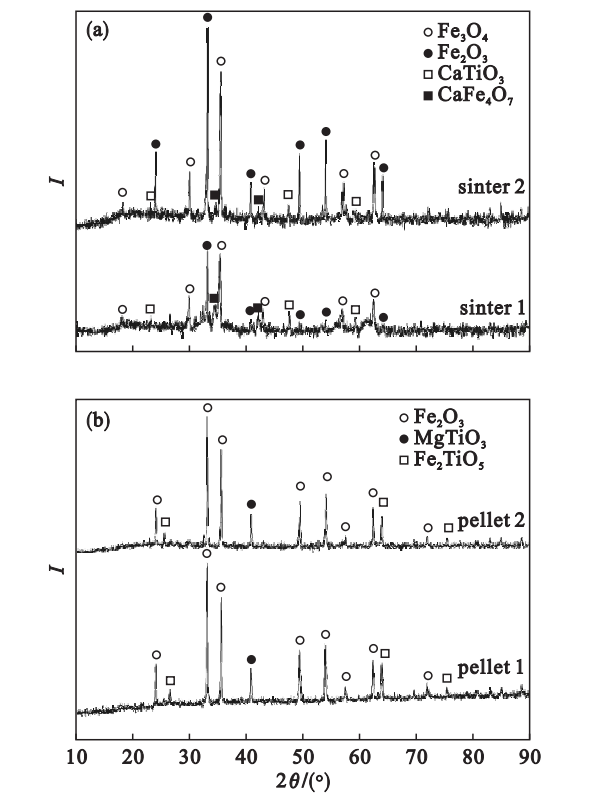


图 2 两种烧结矿和球团矿的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of sinter and pellet  
(a)—烧结矿；(b)—球团矿。

由图 3a 可知,sinter1 中以磁铁矿和赤铁矿为主,有少量的铁酸钙和硅酸盐作为主要黏结相,还存在大量的孔洞;由图 3b 可知,sinter2 中主要为赤铁矿和磁铁矿,有一定量的硅酸盐和铁酸钙作为黏结相,结构较为致密,并出现了明显的块状钙钛矿,因为其中 Ti 含量较高.图 3c 中 pellet1 为多

孔结构,以赤铁矿为主,有一定量的铁板钛矿和硅酸盐,其中硅酸盐为黏结相;由图 3d 可知,pellet2 以赤铁矿为主,少量铁板钛矿嵌于赤铁矿中,还存在一定量的孔洞。

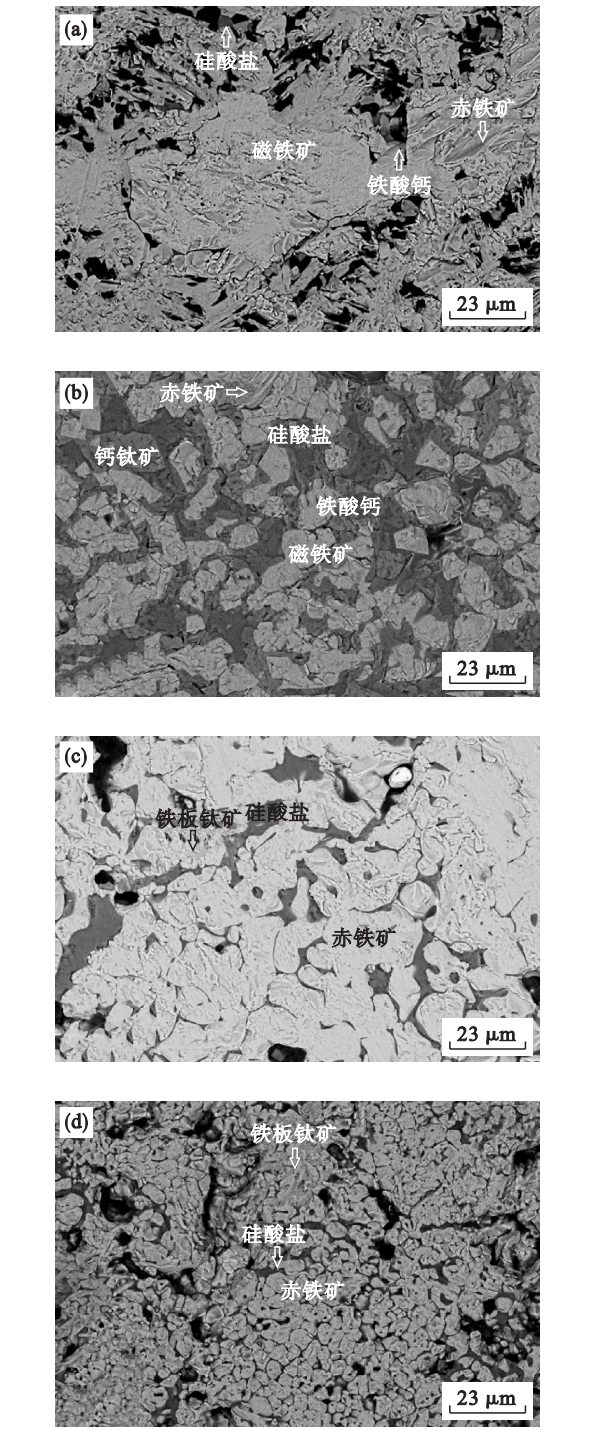


图 3 两种烧结矿和球团矿的 SEM 图像  
Fig. 3 SEM images of sinter and pellet  
(a)—sinter1；(b)—sinter2；(c)—pellet1；(d)—pellet2。

### 3 软熔滴落性能结果及分析

为了掌握炉料在高炉中的变化情况,用烧结



矿和球团矿模拟现场炉料配比进行软熔滴落实验,主要测定软化开始温度( $T_4$ )、软化终了温度( $T_{40}$ )、熔化开始温度( $T_s$ )、滴落温度( $T_d$ )、最大压差( $\Delta P_m$ )、软化区间( $T_{40} - T_4$ )、熔融区间( $T_d - T_s$ )等指标,其中  $T_4$  和  $T_{40}$  分别为炉料收缩率 4% 和 40% 时的温度; $T_s$  为压差陡升温度; $T_d$  为滴落开始温度.

3.1 软化性能分析

图 4 为两种炉料软化开始温度( $T_4$ )、软化终了温度( $T_{40}$ )、熔化开始温度( $T_s$ )、滴落温度( $T_d$ )和软化区间( $T_{40} - T_4$ )、熔化区间( $T_d - T_s$ )的对比图.

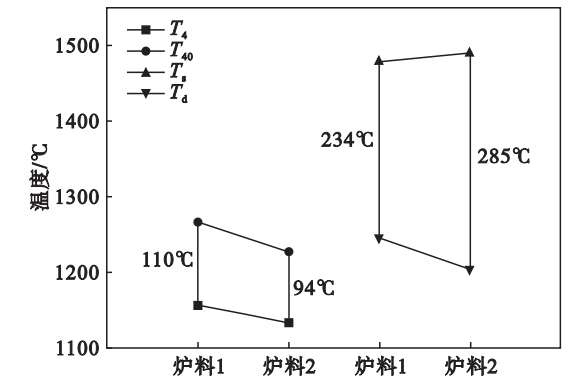


图 4 两种炉料的软化熔化性能  
Fig. 4 Softening properties and melting properties of burden1 and burden2

由图 4 可以看出,炉料 1 (sinter1 + pellet1) 的软化开始温度  $T_4$  比炉料 2 (sinter2 + pellet2) 的高,但均在 1 100 °C 以上;炉料 1 的软化终了温度  $T_{40}$  比炉料 2 的高;炉料 1 的软化区间比炉料 2 的宽;炉料 1 的熔化开始温度比炉料 2 的高,而滴落温度却比炉料 2 的略低;炉料 1 的熔化区间比炉料 2 的小 51 °C. 炉料软化温度主要取决于低熔点渣相的熔点,而炉料 2 为高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结矿,在软化过程中会生成富铝渣相,有较低的熔点<sup>[10]</sup>,因此炉料 2 软化温度低于炉料 1. 对高炉冶炼钒钛磁铁矿而言,软化开始温度高、软化区间适当宽,有利于气-固相还原反应的进行,可以保持炉况的稳定.可见炉料 1 的软化性能优于炉料 2. 王喆等<sup>[10]</sup>也指出,高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结矿在熔化滴落过程中滴落温度以及熔融区间都有所提高. 高炉操作要

求熔化开始温度高一些,熔化区间窄一些,这对炼铁操作是非常有利的.

3.2 软熔带位置和透气性分析

图 5 是两种炉料软熔带位置对比图. 由图 5 所示,炉料 1 的软熔带较炉料 2 的窄,但软熔带下沿有所上移. 其次透气性指数 ( $S$ ) 也能更好地反映炉料的熔滴性能, $S$  值越小透气性越好,炉料的熔滴性能也就越好. 其计算式为

$$S = \int_{T_s}^{T_d} (P_m - \Delta P_s) \cdot dt .$$

式中: $P_m$  为任一温度  $t$  时的压差,Pa; $\Delta P_s$  为熔化开始时的压差,Pa.

经计算,炉料 1 和炉料 2 的透气性指数分别为 2 426 和 2 952  $\text{kPa} \cdot ^\circ\text{C}$ ,可看出炉料 1 的透气性比炉料 2 的好.

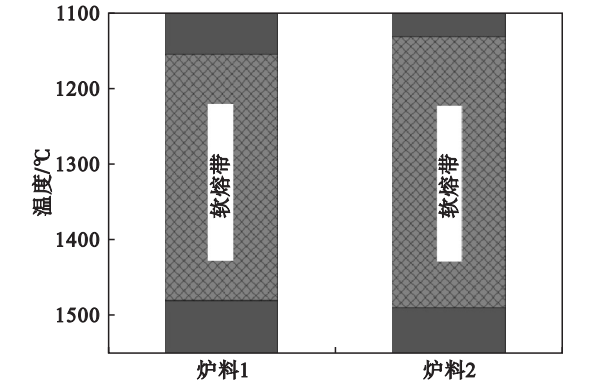


图 5 两种炉料的软熔带位置  
Fig. 5 Cohesive zone locations of burden1 and burden2

3.3 未滴落渣分析

实验结束后收集未滴落的渣样分别制样,进行化学成分分析、XRD 衍射分析和 SEM 分析,如表 3、图 6 和图 7 所示. 由表 3 可知,未滴落渣 1(ndslag1)和未滴落渣 2(ndslag2)的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量有较大差异,碱度几乎相同. 由图 6 可知,未滴落渣 ndslag1 的主要物相为黄长石、钙钛矿、辉石和镁铝尖晶石,而未滴落渣 ndslag2 的主要物相为钙钛矿、辉石和镁铝尖晶石. ndslag2 中辉石和钙钛矿物相特征衍射峰强度明显比 ndslag1 中的高,这表明辉石和钙钛矿的相对含量高;镁铝尖晶石物相特征衍射峰强度比 ndslag1 中的低. 相比 ndslag1, ndslag2 中没有出现黄长石物相特征衍射峰.

表 3 未滴落渣的化学成分(质量分数)									
Table 3 Chemical composition of non-dripped slags (mass fraction)									
渣样	TFe	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	$m_{\text{CaO}}/m_{\text{SiO}_2}$
ndslag1	5. 81	8. 48	0. 77	0. 32	26. 50	12. 65	11. 96	33. 44	1. 26
ndslag2	4. 20	19. 67	0. 32	0. 03	24. 63	12. 48	7. 12	31. 25	1. 27

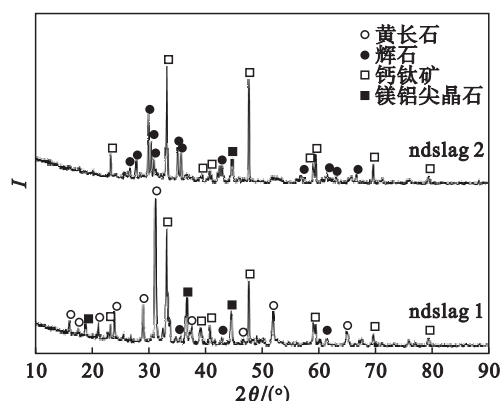


图 6 两种未滴落渣的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of non-dripped slags

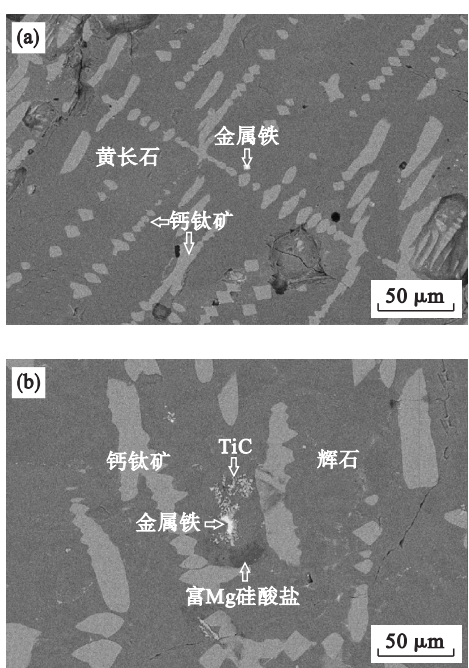


图 7 未滴落渣的 SEM 图像  
Fig. 7 SEM images of non-dripped slags  
(a)—ndslag1; (b)—ndslag2.

由图 7a 可知,ndslag1 大部分为黄长石,钙钛矿呈珠状和十字状嵌入基质相中,有少许金属铁、裂纹和孔洞;由图 7b 可知,ndslag2 是以辉石(硅酸盐基质相)为主,少量深灰色富 Mg 硅酸盐和呈珠状的钙钛矿嵌入基质相中,金属铁周围有许多粒状 TiC。

4 结 论

1) 高铬钒钛磁铁矿的烧结矿以磁铁矿、赤铁矿为主,有少量的铁酸钙和硅酸盐;而高钛钒钛磁铁矿的烧结矿中铁酸钙和硅酸盐较多,还出现明显的钙钛矿. 两种钒钛磁铁矿的球团矿没有明显差异。

2) 相比高钛钒钛磁铁矿炉料,高铬钒钛磁铁矿炉料有高的软化开始温度、软化终了温度、熔化开始温度,还有较窄的软熔带和好的透气性,其熔滴性能更优。

3) 高铬钒钛磁铁矿未滴落渣以黄长石为基质相,钙钛矿和金属铁嵌于其中;而高钛钒钛磁铁矿未滴落渣以辉石为基质相,钙钛矿和金属铁嵌于其中,金属铁周围遍布较多粒状 TiC。

参考文献：

[ 1 ] 杨松陶,周密,姜涛,等. 配碳量对含铬型钒钛烧结矿质量的影响[ J ]. 材料热处理学报,2015,36(4) :104 - 109.  
( Yang Song-tao,Zhou Mi,Jiang Tao,et al. Effect of carbon content on quality of chrome-bearing vanadium-titanium sinter[ J ]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015,36(4) :104 - 109. )  
[ 2 ] Zhou M,Yang S T,Jiang T,et al. Influence of MgO in form of magnetite on properties and mineralogy of high chromium, vanadium, titanium magnetite sinters [ J ]. *Ironmaking and Steelmaking*,2015,42(3) :217 - 225.  
[ 3 ] Feng C,Chu M S,Tang J,et al. Effects of MgO and TiO<sub>2</sub> on the viscous behaviors and phase compositions of titanium-bearing slag [ J ]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*,2016,23(8) :868 - 880.  
[ 4 ] Liu Y L,Wang J S,Zhang H J. Reduction behavior of ferrous burden under simulated oxygen blast furnace conditions[ J ]. *Ironmaking and Steelmaking*,2015,42(5) :358 - 365.  
[ 5 ] Loo C E,Matthews L T, O'Dea D P. Lump ore and sinter behavior during softening and melting[ J ]. *ISIJ International*, 2011,51(6) :930 - 938.  
[ 6 ] 杨文康,杨广庆,邢宏伟,等. 钒钛烧结矿与普通烧结矿软熔性能对比研究[ J ]. 钢铁钒钛,2017,38(4) :118 - 122.  
( Yang Wen-kang, Yang Guang-qing, Xing Hong-wei, et al. Comparative study on softening-melting properties between vanadium titanium sinter and ordinary sinter[ J ]. *Iron Steel Vanadium Titanium*,2017,38(4) :118 - 122. )  
[ 7 ] Cheng G J,Xue X X,Jiang T,et al. Effect of TiO<sub>2</sub> on the crushing strength and smelting mechanism of high-chromium vanadium-titanium magnetite pellets [ J ]. *Metallurgical and Materials Transactions;B*,2016,47(6) :1713 - 1726.  
[ 8 ] Pal J,Ghorai S,Goswami M C,et al. Development of pellet-sinter composite agglomerate for blast furnace [ J ]. *ISIJ International*,2014,54(3) :620 - 627.  
[ 9 ] He Z W, Liu J X, Yang S T, et al. Partition of valuable components between slag and metal in the blast furnace operating with high chromium, vanadium, titanium, magnetite ores [ J ]. *Metallurgical Research and Technology*,2016,113(6) :607-1 - 10.  
[ 10 ] 王喆,张建良,左海滨,等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数对高碱度烧结矿软熔滴落性能影响[ J ]. 钢铁,2015,50(7) :20 - 25.  
( Wang Zhe,Zhang Jian-liang,Zuo Hai-bin,et al. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on softening-melting property of high basicity sinter[ J ]. *Iron and Steel*,2015,50(7) :20 - 25. )