

烧结矿中 MgO 对钒钛矿综合炉料软熔滴落的影响

柳政根, 储满生, 陈立杰, 付小佼
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以钒钛磁铁矿炼铁原料为基础, 系统研究了烧结矿中 MgO 质量分数对高炉冶炼钒钛磁铁矿综合炉料软熔滴落性能和 V, Cr 在渣铁中迁移规律的影响, 并进行了理论分析. 研究表明, 随着烧结矿中 MgO 质量分数的提高, 综合炉料的软化区间 $t_{40} - t_4$ 变宽; 熔化区间 $t_D - t_S$ 稍有收窄, 软熔带变薄且位置略微下移; 熔滴性能总特征值 S 先减小后增大, 综合炉料透气性先变好后恶化, 在 MgO 质量分数为 2.98% ~ 3.40% 时透气性最好; 滴落率逐渐变小; V, Cr 在滴落铁中的收得率略有降低; 因此, 烧结矿中 MgO 质量分数在 3.40% 左右为宜, 此时高炉渣中 MgO 质量分数约为 12%.

关 键 词: 高炉冶炼; 钒钛磁铁矿; MgO; 软熔滴落性能; V, Cr 还原

中图分类号: TF 531

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0655-05

Effects of MgO Content in Sinter on Softening-Dripping Behavior of Vanadium-Titanium Magnetite Composite Burdens

LIU Zheng-gen, CHU Man-sheng, CHEN Li-jie, FU Xiao-jiao

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHU Man-sheng, professor, E-mail: chums@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Effects of MgO content in sinter on softening-dripping behavior of vanadium-titanium magnetite composite burden and the migration patterns of V, Cr in slag-iron were studied. The results showed that with the increasing of MgO in sinter, the softening range $t_{40} - t_4$ tends to be wider, the melting range $t_D - t_S$ is narrowed slightly. The cohesive zone tends to be narrow and its location is shifted down but not obvious. Softening-dripping characteristics S decreases at first then increases, the permeability tends to be better then worse, when the content of MgO is between 2.98% and 3.40%, the permeability is the best. The dripping ratio tends to be declining; when MgO is increased, it is not conducive to the reduction of V, Cr. The optimal content of MgO in the sinter is around 3.40% and the content of MgO in BF slag is about 12%.

Key words: BF smelting; vanadium-titanium magnetite; MgO; softening-dripping behavior; the reduction of V, Cr

我国钒钛磁铁矿资源丰富, 四川攀枝花地区、河北承德地区是我国重要的钒钛磁铁矿产地^[1]. 钒钛磁铁矿不仅可以炼铁, 还可以提取经济价值很高的钒钛, 综合利用价值很高^[2-3]. 国内钢铁企业在钒钛磁铁矿高炉冶炼方面取得了巨大的进步, 但也存在着一些尚待解决的难题, 包括高炉软熔滴落性能较差, 钒收得率不高等问题. 随着人们对高炉炉料结构与冶炼关系认识的不断深入, 寻求合理的炉料结构已成为改善高炉钒钛磁铁矿冶

炼的必然方向, 烧结矿作为高炉冶炼的主要含铁炉料, 调节烧结矿中 MgO 含量成为寻求合理炉料结构的重要手段之一.

炉渣中含有适量 MgO 对高炉生产至关重要, 主要表现在: 可以改善炉渣的流动性和炉渣的脱硫能力、抑制碱金属在炉内循环积累, 提高炉渣排碱率等^[4-5]. 但烧结矿中 MgO 含量过高, 会影响烧结矿的冶金性能, 从而影响高炉生产. 因此, 在特定原料条件下, 优化并控制烧结矿中 MgO

收稿日期: 2014-03-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA062302, 2012AA062304); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N110202001).

作者简介: 柳政根(1983-), 男, 江西宜春人, 东北大学博士研究生; 储满生(1973-), 男, 安徽岳西人, 东北大学教授, 博士生导师.

的含量具有重要意义. 国内外关于 MgO 对普通烧结矿烧结过程及质量的影响已进行多年研究^[6-8], 但缺乏钒钛烧结矿中 MgO 含量对钒钛磁铁矿综合炉料软熔滴落性能的影响研究. 因此, 本研究以现场钒钛烧结矿和钒钛球团矿为原料, 模拟高炉升温制度和气氛, 研究钒钛烧结矿中 MgO 含量对综合炉料软熔滴落性能的影响, 并考察 MgO 含量对 V , Cr 等组元在初铁中含量以及收得率的影响, 旨在为现场高炉冶炼钒钛磁铁矿合理使用 MgO , 改善高炉操作、提高钒收得率、降低生产成本等提供理论依据.

1 试验原料与方案

1.1 试验原料

本试验采用的原料为 4 种钒钛烧结矿和 1 种钒钛氧化球团, 钒钛烧结矿二元碱度相同而 MgO 含量不同, 其化学成分列于表 1 和表 2.

表 1 不同 MgO 质量分数钒钛烧结矿的化学成分 (质量分数)

编号	MgO	TFe	SiO_2	CaO	Al_2O_3	V_2O_5	TiO_2
SA	2.75	53.46	5.40	10.22	2.51	0.368	1.68
SB	2.98	53.14	5.42	10.28	2.52	0.366	1.67
SC	3.40	52.86	5.44	10.33	2.52	0.364	1.66
SD	3.56	52.58	5.45	10.38	2.53	0.362	1.65

表 2 钒钛氧化球团的化学成分 (质量分数)

TFe	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	V_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3
59.43	5.64	1.75	1.39	1.57	0.373	2.53	0.22

1.2 试验设备

软熔滴落实验采用的设备为 RSZ-03 型铁矿石高温荷重还原软熔滴落实验装置. 其基本原理为: 中立式电炉内装有内径为 75 mm 的石墨坩埚, 坩埚底部设有 $\phi 10$ mm 的滴落孔. 试验过程中初始含铁炉料总质量为 500 g, 并在试样上下均铺有焦炭, 下层焦炭厚度为 30 mm. 含铁炉料粒度为 10 ~ 12.5 mm, 焦炭粒度为 8 ~ 10 mm. 试验结束后, 取滴落物分析成分. 测试过程中, 升温速度、煤气量以及荷重等试验条件均模拟高炉实际生产情况制定^[9].

1.3 试验方案

本试验含铁炉料及其配比保持不变, 均与某

钢厂实际生产一致 (66% 烧结矿 + 34% 球团矿), 依次使用表 1 中的 4 种烧结矿和表 2 中的球团进行试验.

2 试验结果与分析

高炉的操作条件对软熔带的位置、形状以及厚薄有一定的影响, 但是矿石的软熔滴落特性将起决定性作用^[10]. 依据相关规范进行了如下定义: t_4 , t_{40} 分别为试样收缩率 4% 和 40% 时的温度; t_s , t_D 分别为压差陡升 (熔化开始温度) 和滴落温度; $t_{40} - t_4$, $t_D - t_s$ 分别为软化区间和熔化区间 (软熔带); 滴落率和滴落压差分别为滴落渣铁质量占含铁炉料理论可滴落质量的百分数和滴落温度 t_D 所对应的压差; 某组元的收得率为滴落铁中此组元质量占其在含铁炉料中总质量的百分比.

2.1 综合炉料软化性能

烧结矿中 MgO 含量对综合炉料软化性能的影响如图 1 所示.

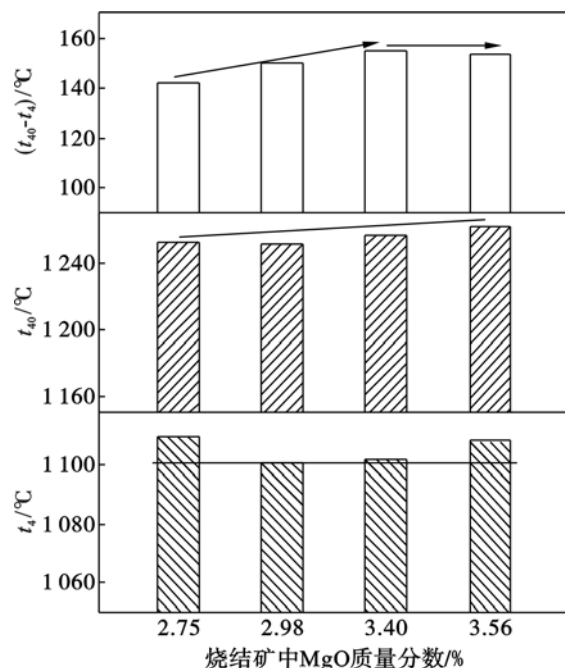


图 1 烧结矿 MgO 质量分数对综合炉料软化性能的影响
Fig. 1 Effects of MgO in sinter on softening properties of composite burden

由图 1 可以看出, 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 综合炉料的软化开始温度 t_4 先略微降低后升高, 但总体上维持在 1104 °C 左右, 软化终了温度 t_{40} 从 1252.3 °C 略微上升到 1261.7 °C, 软化区间 $t_{40} - t_4$ 先变宽后趋缓, 从 142.5 °C 加宽到 154.9 °C, 后略微降低至 153.5 °C; 对高炉冶炼钒钛磁铁矿而言, 软化区间适当变宽有利于气-固相还原反应的进行, 可以促进钒钛矿的还原, 保持

炉况稳定. 可见烧结矿中 MgO 含量提高, 综合炉料软化性能变好.

2.2 综合炉料熔化性能

烧结矿中 MgO 含量对综合炉料熔化性能的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 综合炉料的熔化开始温度 t_s 逐渐升高, 从 1 217.2 °C 上升到 1 235 °C, 熔化终了温度 t_D 上升, 从 1 449 °C 升至 1 458.6 °C, 熔化区间 $t_D - t_s$ 收窄, 从 235.1 °C 收窄至 223.6 °C.

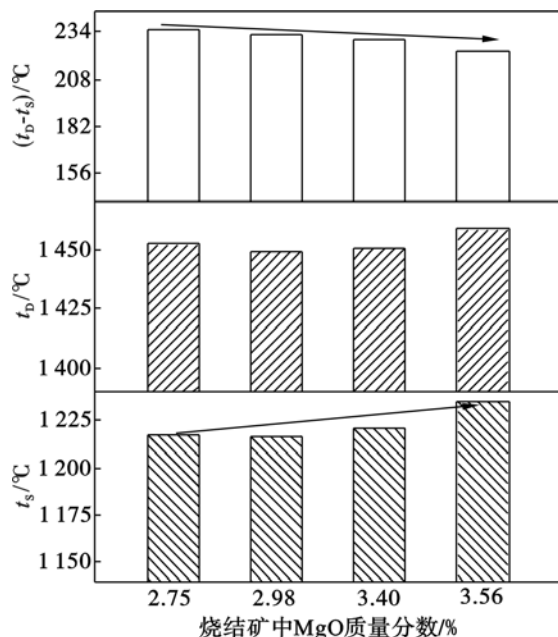


图 2 烧结矿 MgO 质量分数对综合炉料熔化性能的影响
Fig. 2 Effects of MgO in sinter on melting properties of composite burden

2.3 软熔带位置

烧结矿 MgO 含量对综合炉料软熔带位置的影响如图 3 所示. 由图 2 和图 3 可以看出, 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 软熔带变薄, 位置下移, 但变化幅度较小. 因此烧结矿中 MgO 含量的提

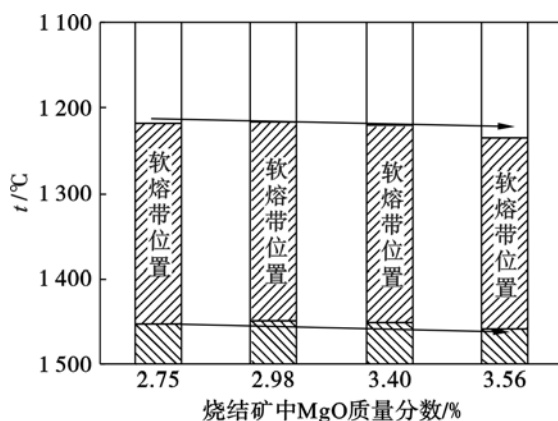


图 3 烧结矿 MgO 质量分数对综合炉料软熔带位置的影响

Fig. 3 Effects of MgO in sinter on the cohesive zone location of composite burden

高对综合炉料软熔带起到一定改善作用.

2.4 综合炉料透气性

为了更好地衡量炉料的熔滴性能, 引入了熔滴性能总特征值 S 的概念, S 值越小, 综合炉料透气性越好, 炉料熔滴性能更好. 其计算式为

$$S = \int_{t_s}^{t_D} (P_m - \Delta P_s) \cdot dt \quad (1)$$

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

烧结矿中 MgO 含量对综合炉料透气性的影响如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 透气性指数 S 值先减小后增大, 说明综合炉料透气性先变好后恶化, 当 MgO 质量分数为 2.98% ~ 3.40% 时炉料的透气性能最好.

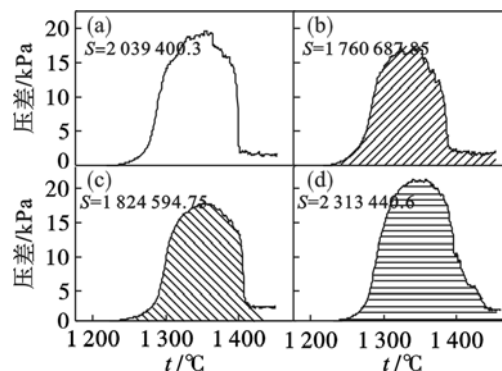


图 4 烧结矿 MgO 质量分数对综合炉料透气性的影响
Fig. 4 Effects of MgO in sinter on the permeability of composite burden

(a) — $w(\text{MgO}) = 2.75\%$; (b) — $w(\text{MgO}) = 2.93\%$;
(c) — $w(\text{MgO}) = 3.4\%$; (d) — $w(\text{MgO}) = 3.56\%$.

2.5 综合炉料滴落性能

滴落性能一般包括滴落温度、滴落率和滴落压差等, 烧结矿中 MgO 含量对综合炉料滴落性能的影响如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 随着烧结矿中 MgO 含量的提高, 综合炉料滴落率逐渐下降, 滴落压差先升高后降低, 在 MgO 质量分数为 3.40% 时, 滴落压差最大, 为 2.783 kPa.

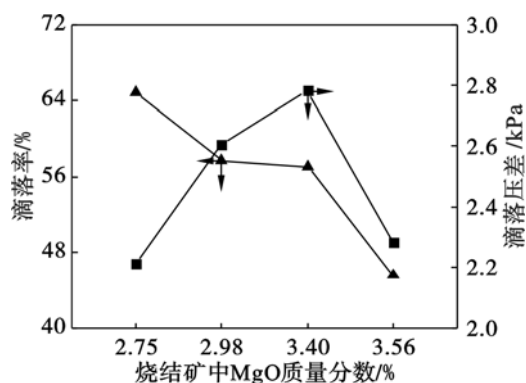


图 5 烧结矿 MgO 质量分数对综合炉料滴落性能影响
Fig. 5 Effects of MgO in sinter on the dripping properties of composite burden

2.6 烧结矿 MgO 含量对 V, Cr 迁移的影响

对软熔滴落性能试验的滴落物(初铁和初渣)进行高温熔分,使渣铁分离,化验铁中各元素的含量. 烧结矿中 MgO 含量对滴落铁中 V, Cr 元素含量及其收得率的影响分别如图 6 和图 7 所示. 由图 6 和图 7 可以看出随着烧结矿中 MgO 含量的提高, V, Cr 还原到铁水中的含量及其收得率均略微减小. 当烧结矿中 MgO 质量分数不超过 3.40% 时, V, Cr 的收得率略有下降,但当烧结矿中 MgO 质量分数超过 3.40% 时,下降幅度更为明显. 因此,仅从 V, Cr 的收得率角度来说,高炉冶炼钛铁矿时,烧结矿中 MgO 质量分数不宜超过 3.40%.

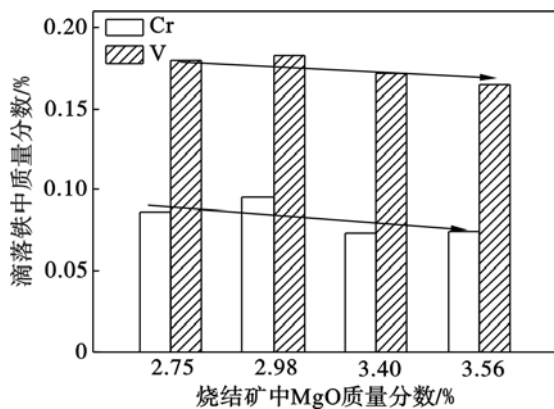


图 6 烧结矿 MgO 质量分数对滴落铁中 V, Cr 含量的影响

Fig. 6 Effects of MgO in sinter on the contents of V, Cr in the dripped iron

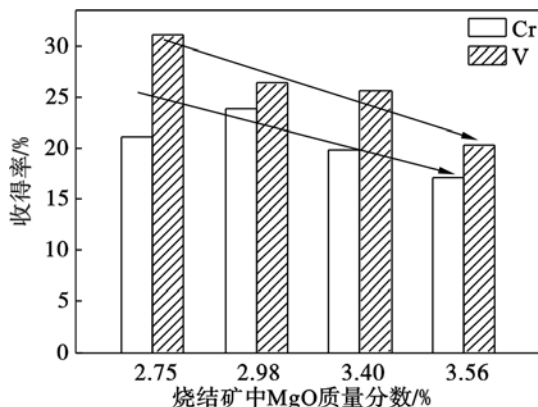


图 7 烧结矿 MgO 质量分数对 V, Cr 在初铁中收得率的影响

Fig. 7 Effects of MgO in sinter on the recovery rate of V, Cr in the initial iron

3 理论分析

3.1 综合炉料的软熔滴落过程

含铁炉料经还原后会有一部分滴落,另一部分残留于坩埚中. 残留于坩埚内的炉料,有区分度

较高的亮相和暗相,可知其分别为铁相和渣相,滴落的铁和渣以及未滴落的铁和渣如图 8 所示.

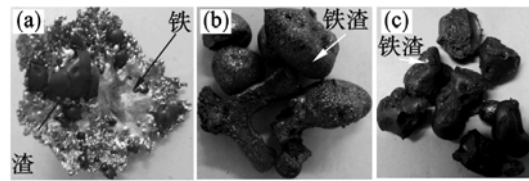


图 8 实验滴落物及未滴落物照片

Fig. 8 Photos of dripping and un-dripping substances in tests

(a)—滴落物; (b), (c)—未滴落物.

铁矿石还原后分为铁相和渣相两部分,前者包括金属铁、浮士体等,后者包括各种硅酸盐和少量铁酸盐等. 铁相熔点主要取决于浮士体熔点(1396℃)和还原渗碳后金属铁的熔点;渣相熔点因组成的不同主要在 1100℃~1500℃变化. 它们在温度达到各自的熔点后开始滴落,综合炉料的熔滴性能依赖于它们的熔点和比例,哪一相比比例大,其影响也越大.

3.2 MgO 含量对炉料软熔性能的影响

铁矿石还原时,外部首先被还原,形成一层由金属铁和浮士体组成的铁壳;内部则由浮士体和渣相形成一个未还原核. 温度升高到一定程度后,未还原核中的渣相渗出铁壳,同时,金属铁渗碳后也开始熔化,二者在温度达到各自的熔点后开始滴落,综合炉料软熔性能由铁相和渣相共同决定. 一方面烧结矿中 MgO 含量增加,造成初渣中含 MgO 的高熔点物质增多,如镁黄长石[Ca₂MgSi₂O₇]、钙镁橄榄石[CaMgSiO₄]和镁硅钙石等,造成渣相熔点高,流动性变差;另一方面浮士体相中 MgO 含量增加,熔点升高. 因此软化终了温度 t_{40} 、熔化开始温度 t_s 、熔融滴落温度 t_D 均有所增高,而 t_4 主要取决于炉料本身性质, MgO 含量对它的影响不是很大.

3.3 MgO 含量对炉料透气性和滴落性能的影响

根据综合炉料中的炉渣化学成分,利用 FactSage6.4 热力学计算软件绘制了 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ (其中, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 11.4\%$, $\omega(\text{TiO}_2) = 11.1\%$) 五元炉渣的等温线-初晶区相图,示于图 9. 在本试验条件下,渣中 MgO 质量分数在 10%~14% 之间变动,从图 9 可以看出,烧结矿碱度一定时, MgO 含量的提高,使烧结混合料中形成了高熔点物质,渣相熔点升高,渣中 MgO 质量分数越高越不易滴落,降低了高炉料柱的透气性和滴落性. 对于透气性而言,由于软熔带变薄对其的改善作用, MgO 质量分数由 2.75% 增

大到 2.98%, 透气性变好, 之后才随 MgO 含量的提高逐渐变差; 此外熔化开始温度 t_s 、熔融滴落温度 t_D 升至较高水平 (t_D 达 1458.6 °C), 可以促进 Ti 的直接还原, 生成固相 Ti(C, N), 这种高熔点物质不溶于渣和生铁, 而是悬浮、弥散在渣中, 使渣变稠, 不易滴落。因此, 对于高炉冶炼钒钛铁矿而言, 烧结矿中 MgO 质量分数不宜过高, 最好不要超过 3.40%

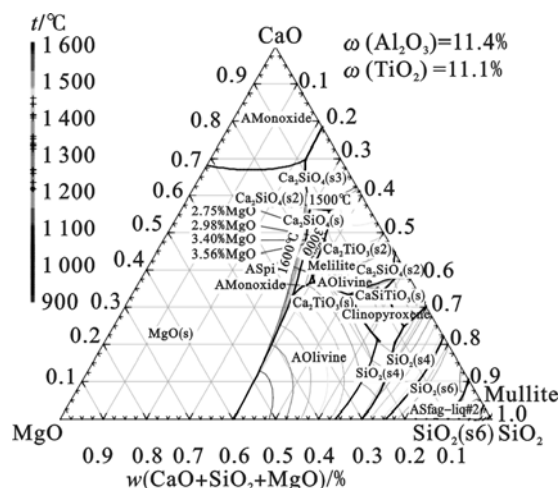


图9 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ 炉渣相图
Fig. 9 Phase diagram of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂

3.4 MgO 含量对 V, Cr 迁移的影响

当烧结矿中 MgO 提高时, 有铁酸镁生成, 其生成量愈多, 铁酸钙含量就愈少, 故 Fe 还原性能变差。而 V 的还原和 Fe 的还原呈现正相关关系, 造成还原到 Fe 中的 V 减少; 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 一方面 Fe 中还原的 V 减少, 另一方面渣铁的滴落率逐渐减小, 造成 V 的收得率逐渐减小。Cr 随 MgO 含量的变化机理与 V 相似。

4 结 论

1) 烧结矿中含有一定量的 MgO 有利于改善钒钛铁矿高炉冶炼综合炉料的软熔滴落性能。

2) 随着烧结矿中 MgO 含量提高, 综合炉料的软化区间 $t_{40} - t_4$ 变宽, 从 142.5 °C 加宽到 154.9 °C; 熔化区间 $t_D - t_s$ 收窄, 从 235.1 °C 收窄至 223.6 °C; 软熔带变薄且位置略微下移。

3) 熔滴性能总特征值先减小后增大, 综合炉料透气性先变好后恶化, MgO 质量分数 2.98% 时透气性最好; 滴落率逐渐变小; 仅从综合炉料的软

熔滴落性能考虑, 烧结矿适宜 MgO 质量分数在 3.40% 左右, 此时高炉渣中 MgO 质量分数约为 12%。

4) 烧结矿中 MgO 含量提高, 还原到滴落铁中的 V, Cr 含量及其收得率均略有降低, 烧结矿中适宜的 MgO 质量分数不宜超过 3.40%。

参考文献:

- [1] 朱俊士. 钒钛铁矿选矿及综合利用[J]. 金属矿山, 2000, 283(1): 1-5.
(Zhu Jun-shi. Ore dressing and comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite [J]. *Metal Mine*, 2000, 283(1): 1-5.)
- [2] 杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1-16.
(Du He-gui. Smelting principle of vanadium-titanium magnetite in blast furnace[M]. Beijing: Science Press, 1996: 1-16.)
- [3] Jena B C, Dredler W, Reilly I G. Extraction of titanium, vanadium and iron from titanomagnetite deposits at pipestone lake, Manitoba, Canada [J]. *Minerals Engineering*, 1998, 8(1/2): 159-168.
- [4] 姜鑫, 吴钢生, 金明芳, 等. MgO 对烧结矿软熔性能的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2006, 27(12): 1358-1360.
(Jiang Xin, Wu Gang-sheng, Jin Ming-fang, et al. Effects of MgO on sinter softening-dripping behavior [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2006, 27(12): 1358-1360.)
- [5] 姜鑫, 吴钢生, 魏国, 等. MgO 对烧结工艺及烧结矿冶金性能的影响[J]. 钢铁, 2006, 41(3): 9-11.
(Jiang Xin, Wu Gang-sheng, Wei Guo, et al. Effects of MgO on the sintering process and the sinter metallurgical properties [J]. *Iron and Steel*, 2006, 41(3): 9-11.)
- [6] Ichiro S, Mineo S, Masahiro M. Melting property of MgO containing sinter [J]. *Transactions ISIJ*, 1981, 21(6): 862-869.
- [7] Yadav U S, Pandey B D. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, 29(2): 91-94.
- [8] Gunther S. Experiment and study on effects of different basicity and contents of MgO and SiO₂ in sinter [J]. *ISIJ International*, 1998, 38(7): 457-462.
- [9] 储满生. 钢铁冶金原燃料及辅助材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
(Chu Man-sheng. Fuel and auxiliary materials of iron and steel metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.)
- [10] Tocarovskii I G, Bolshakov V I, Togobitskaya D N, et al. Influence of the softening and melting zone on blast-furnace smelting [J]. *Steel in Translation*, 2009, 39(1): 34-44.