

中性气氛下钒钛磁铁矿高炉渣系研究

储满生, 冯 聪, 唐 珣, 柳政根

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以钒钛磁铁矿现场高炉渣为基础, 纯化学试剂调制渣样, 在中性气氛条件下研究了炉渣二元碱度及 MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 含量对实验渣系冶金性能的影响。结果表明: 增加碱度和 MgO 含量, 炉渣熔化性温度(t_m)、初始黏度(η_0)和高温黏度(η_h)呈先降低后升高趋势; 增大 Al_2O_3 含量, 炉渣 t_m 升高, η_0 先降低后升高, η_h 呈上升趋势; 增大 TiO_2 含量, 炉渣 t_m 升高, η_0 和 η_h 逐渐下降, 炉渣黏流活化能升高, 热稳定性变差; 增大 V_2O_5 含量, 炉渣 t_m 先降低后升高, η_0 和 η_h 逐渐增大。高炉冶炼钒钛磁铁矿适宜渣系为: 二元碱度 1.15, MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 质量分数分别为 13%, 13%, 7%, 0.30%。

关键词: 钒钛磁铁矿; 高炉渣; 炉渣成分; 冶金性能; 中性气氛

中图分类号: TF 542 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)09-1283-05

Study on Blast Furnace Slag System of Vanadium-Titanium Magnetite Under Neutral Atmosphere

CHU Man-sheng, FENG Cong, TANG Jue, LIU Zheng-gen

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

Abstract: The components of practical blast furnace (BF) slag of vanadium-titanium magnetite were adjusted by adding pure chemical reagents. The effects of binary basicity, MgO , Al_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 on the metallurgical properties of experimental slag were studied under neutral atmosphere. The results showed that with increasing content of basicity and MgO , the melting temperature (t_m), initial viscosity (η_0) and high-temperature viscosity (η_h) of slag first decrease and then increase. As increasing Al_2O_3 content, t_m increases, η_0 first decreases and then increases, η_h increases. When increasing TiO_2 content, t_m increases, η_0 and η_h decrease. The viscosity flow activation energy of slag increases and the heat stability of slag becomes worse. With increasing V_2O_5 content, t_m first decreases and then increases, η_0 and η_h increase. The suitable BF slag for smelting vanadium-titanium magnetite is: binary basicity 1.15, MgO 13%, Al_2O_3 13%, TiO_2 7%, V_2O_5 0.30%.

Key words: vanadium-titanium magnetite; blast furnace slag; slag component; metallurgical properties; neutral atmosphere

钒钛磁铁矿是一种具有显著综合利用价值的复合矿产资源^[1]。目前主要采用高炉法冶炼钒钛磁铁矿, 其炉渣存在泡沫渣、铁损和炉渣黏稠等问题。而造渣制度作为高炉四大基本操作制度之一, 关系到高炉冶炼过程的顺利和炼铁生产中各项指标的优劣。因此, 根据炼铁原料和冶炼品种等条件, 选择一个冶金性能适宜的终渣成分显得尤为

重要。高炉渣系冶金性能主要集中在熔化性温度(t_m)、黏度(η)及脱硫性能等方面^[2-4]。本文以国内某企业现场钒钛磁铁矿高炉渣为基准, 采用分析纯化学试剂配合渣样, 系统探索了渣系二元碱度(R_2)及 MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 含量对钒钛磁铁矿高炉渣系冶金性能的影响规律, 进而得出适宜高炉冶炼钒钛磁铁矿渣系结构, 从而强化高炉

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目(51090384); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA062302); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130602003)。

作者简介: 储满生(1973-), 男, 安徽岳西人, 东北大学教授, 博士生导师。

冶炼,实现节能降耗.

1 实验原料与方法

现场高炉渣化学成分(质量分数,%)为CaO 33.69, SiO₂ 31.46, MgO 10.87, Al₂O₃ 13.30, TiO₂ 6.66, V₂O₅ 0.11. 该渣熔化性温度高(1 310 °C), 初始黏度大(1.22 Pa·s), 特别是低温(1 280 °C)黏度大, 影响了高炉生产的各项指标. 为探究炉渣成分对钒钛磁铁矿高炉渣系冶金性能影响规律, 设计了炉渣单因素实验, 其中, R_2 变化范围为 1.100 ~ 1.200, MgO 质量分数变化范围 10% ~ 14%, Al₂O₃ 质量分数变化范围 13% ~ 17%, TiO₂ 质量分数变化范围 7% ~ 11%, V₂O₅ 质量分数变化范围 0.10% ~ 0.40%.

本研究运用RTW-10熔体物性综合测定仪进行炉渣黏度测定. 炉渣黏度测量采用钼质测头, 石墨坩埚盛渣, 渣量为 140 g. 为防止炉渣渗碳, 其内部衬有钼片; 为防止炉渣喷溅, 坩埚上放置和坩埚外径尺寸相同的石墨套筒. 实验过程从炉管底部通入氩气, 流量为 1.5 L/min. 当炉渣温度达到 1 500 °C, 恒温 30 min, 而后降温测黏度, 降温速度为 -3 °C/min, 得到相应渣系黏度 - 温度($\eta - t$)曲线, 将熔化性温度 t_m (渣系 $\eta - t$ 曲线与横坐标成 135 °的斜线相切点的温度)、初始黏度 η_0 (t_m 对应的渣系黏度)及高温黏度 η_h (1 500 °C 对应的渣系黏度)作为本研究所考察的渣系冶金性能指标^[5].

2 实验结果及分析

2.1 碱度(R_2)对渣系冶金性能的影响

炉渣的 t_m , η_0 及 η_h 随渣系 R_2 变化规律如图 1 所示. 可见, R_2 小于 1.15 时, 增大炉渣 R_2 , 渣系 t_m , η_0 和 η_h 呈降低趋势; R_2 大于 1.15 时, 继续提高 R_2 , 炉渣 t_m , η_0 和 η_h 反而增大. 这是因为起初提高 R_2 , CaO, MgO 等碱性氧化物能使对炉渣流动性影响较大的硅氧络离子 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 解体, 炉渣黏度下降, 流动性得到改善^[6]. 而继续增大 R_2 , 由于渣中 CaO 本身熔点高(2 614 °C), 且渣中会形成如钙钛矿等高熔点化合物, 导致炉渣冶金性能变差^[3].

由于实验炉渣 V₂O₅ 含量较少, 本文对渣系进行相图分析时暂不考虑该相. 采用 FactSage6.4 绘制 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 13.3\%$, $w(\text{TiO}_2) = 6.66\%$ 的

CaO - SiO₂ - MgO - Al₂O₃ - TiO₂ 五元炉渣的等温线 - 初晶区相图, 如图 2 所示. 从图中可以看出, 各实验渣系均处于等温线分布稀疏的黄长石初晶区内, 炉渣熔化性温度较低, 炉渣黏度低, 流动性较好. 并且, 随 R_2 升高, 该钒钛磁铁矿高炉渣的熔点逐渐增大, 可能是由于渣中高熔点物质增多, 这也进一步说明了该炉渣 R_2 不宜太大.

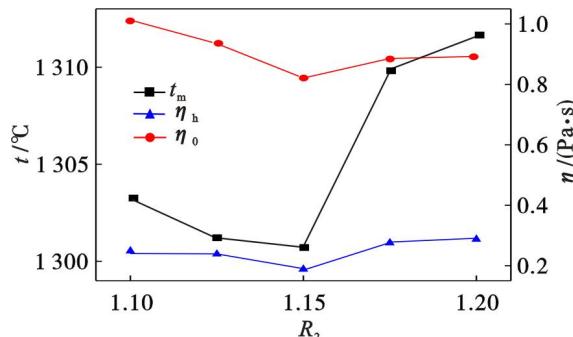


图 1 不同 R_2 渣系冶金性能的变化规律
Fig. 1 Changes of metallurgical performance of slag with different R_2

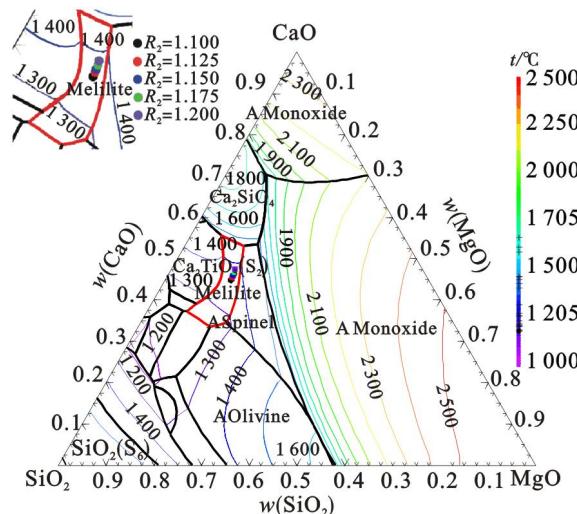


图 2 CaO - SiO₂ - MgO - 13.3% Al₂O₃ - 6.66% TiO₂ 相图
Fig. 2 CaO-SiO₂-MgO-13.3% Al₂O₃-6.66% TiO₂ system

2.2 MgO 对炉渣冶金性能的影响

炉渣的 t_m , η_0 及 η_h 随 MgO 含量变化规律如图 3 所示. 可见, 随炉渣 MgO 含量增加, 炉渣 t_m , η_0 和 η_h 呈先降低后升高趋势. 这是因为渣中 MgO 较少时, 增加渣系 MgO 含量能使部分 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 阴离子结构解体, 同时渣中生成熔点低于 1 400 °C 的低熔点复杂化合物, 如镁蔷薇辉石 ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) 等, 进而渣系流动性得到改善; 而进一步提高渣系 MgO 含量, 渣中易形成非均匀相高熔点化合物, 如尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 熔

点为2 135 ℃)等,进而使渣系黏度和 t_m 升高,渣系流动性变坏^[7].

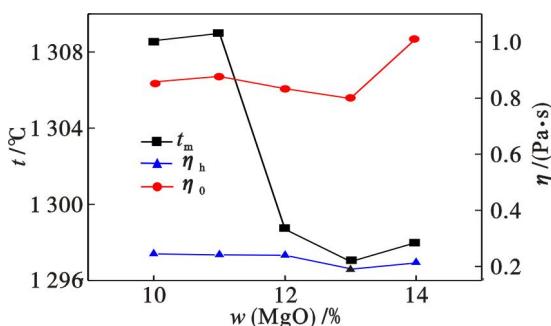


图3 不同MgO含量渣系冶金性能的变化规律
Fig. 3 Changes of metallurgical performance of slag with different MgO content

Factsage6.4绘制的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=13.3\%$,
 $w(\text{TiO}_2)=6.66\%$ 的CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂五元炉渣等温线-初晶区相图,如图4所示.可知,随炉渣MgO含量升高,钒钛磁铁矿高炉渣系逐渐由黄长石初晶区向尖晶石初晶区过渡.黄长石初晶区内,等温线分布稀疏,且随MgO含量升高,炉渣液相线温度变化不大,渣系热稳定性和化学稳定性较好,炉渣冶金性能优良;而尖晶石初晶区内,等温线分布较为密集,改变炉渣中MgO含量,易引起渣系波动,炉渣稳定性不易控制.因此权衡考虑,钒钛磁铁矿高炉渣系MgO质量分数控制在13%左右为宜.

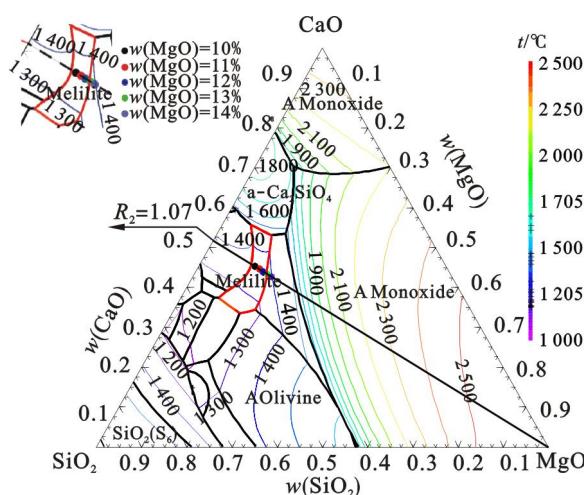


图4 CaO-SiO₂-MgO-13.3% Al₂O₃-6.66% TiO₂相图

Fig. 4 CaO-SiO₂-MgO-13.3% Al₂O₃-6.66% TiO₂ system

2.3 Al₂O₃对炉渣冶金性能的影响

炉渣的 t_m 、 η_0 及 η_h 随Al₂O₃含量变化规律如图5所示.可见,炉渣Al₂O₃含量升高,渣系 t_m 、 η_h 逐渐增大, η_0 呈先降低后升高趋势.炉渣初始

黏度 η_0 降低可能是由于Al₂O₃含量较低且在渣中扩散不充分,高熔点化合物生成较少,炉渣黏度较低^[8].而进一步提高Al₂O₃含量时,渣中(A₂O₄)⁵⁻复合阴离子团数量增加较快,促使如镁铝尖晶石(MgO·Al₂O₃,熔点为2 135℃)等高熔点复杂化合物快速生成.同时,随着这些化合物增加,渣中会生成对渣系冶金性能影响更大的矿相,使渣系 t_m 升高,黏度变大,流动性变差^[9].

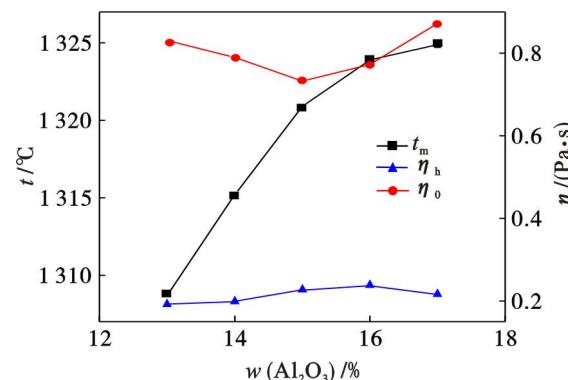


图5 不同Al₂O₃含量渣系冶金性能的变化规律
Fig. 5 Changes of metallurgical performance of slag with different Al₂O₃ content

Factsage6.4绘制的 $w(\text{MgO})=10.87\%$,
 $w(\text{TiO}_2)=6.66\%$ 的CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-TiO₂五元炉渣等温线-初晶区相图如图6所示.可见,Al₂O₃含量越高,渣系越偏向于尖晶石初晶区,炉渣熔点逐渐增大.综合考虑实验结果与热力学相图分析,认为该钒钛磁铁矿高炉渣的Al₂O₃质量分数应保持在13%.

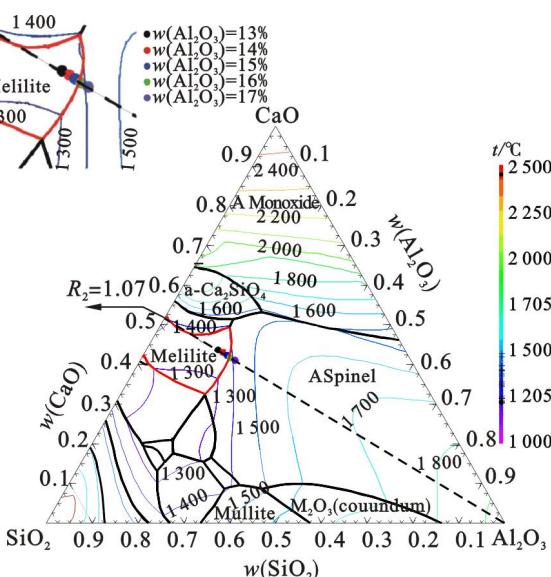


图6 CaO-SiO₂-Al₂O₃-10.87% MgO-6.66% TiO₂相图

Fig. 6 CaO-SiO₂-Al₂O₃-10.87% MgO-6.66% TiO₂ system

2.4 TiO_2 对炉渣冶金性能的影响

炉渣的 t_m , η_0 及 η_h 随 TiO_2 含量变化规律如图 7 所示。可见, TiO_2 含量增加, 炉渣 t_m 增大, η_0 和 η_h 下降。据熔渣离子理论, Ti^{4+} 离子半径比 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 大, 可使硅氧复合阴离子 $\text{Si}_{x,y}\text{O}^{z-}$ 网状结构部分解体, 因此, 炉渣含有一定 TiO_2 能降低炉渣黏度^[3]。但随 TiO_2 含量升高, 渣中钙钛矿 CaTiO_3 (熔点 1 970 °C)等高熔点物质数量增多, 炉渣 t_m 升高。

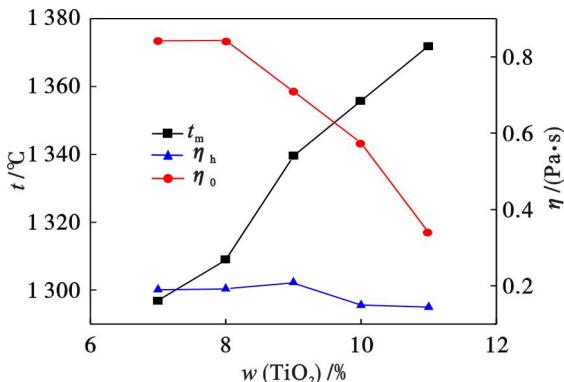


图 7 不同 TiO_2 含量渣系冶金性能的变化规律

Fig. 7 Changes of metallurgical performance of slag with different TiO_2 content

Factsage6.4 绘制的 $w(\text{MgO}) = 10.87\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 13.3\%$ 的 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ 五元系炉渣等温线 - 初晶区相图如图 8 所示。 TiO_2 含量增大, 钒钛磁铁矿高炉渣系逐渐由黄长石初晶区移动到钙钛矿初晶区, 炉渣熔点

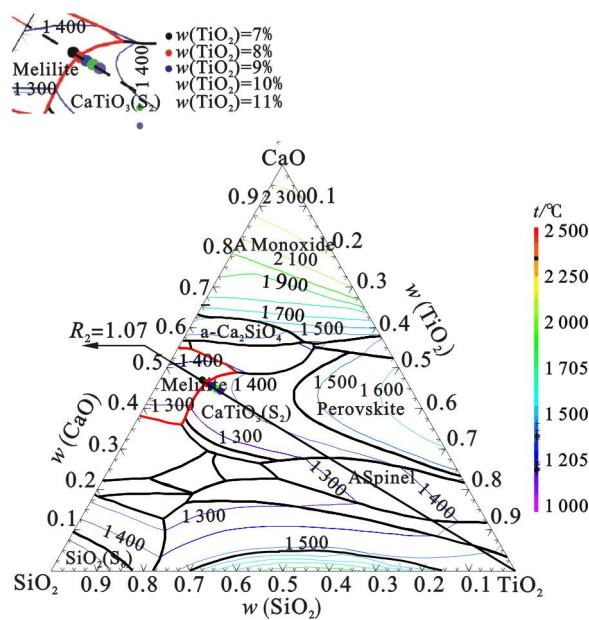


图 8 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - 10.87\% \text{MgO} - 13.3\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图

Fig. 8 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-10.87\% \text{MgO}-13.3\% \text{Al}_2\text{O}_3$ system

增大, 总体上来说, 渣系化学稳定性和热稳定性均变差, 且不易控制与调整。综合考虑, 应将该钒钛磁铁矿高炉渣中的 TiO_2 质量分数调整至 7%。

参照阿伦尼乌斯黏度公式^[6] ($\eta = A \exp(E_\eta / RT)$) 并运用实验数据对不同 TiO_2 含量炉渣黏流活化能 E_η 进行计算, 计算结果列于表 1。可见, TiO_2 含量升高, 钒钛磁铁矿高炉渣的黏流活化能呈升高趋势, 炉渣黏度的变化对温度敏感性增大, 渣系热稳定性变差。

表 1 不同 TiO_2 含量炉渣的 E_η

Table 1 The E_η of the slags with series TiO_2 content

$w(\text{TiO}_2) / \%$	$- \ln A$	$E_\eta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	温度范围/°C
7	18.74	2.44×10^5	1 278 ~ 1 500
8	19.60	2.56×10^5	1 291 ~ 1 500
9	27.04	3.61×10^5	1 305 ~ 1 500
10	32.27	4.33×10^5	1 297 ~ 1 500
11	41.12	5.56×10^5	1 307 ~ 1 500

2.5 V_2O_5 含量对炉渣冶金性能的影响

渣系冶金性能随 V_2O_5 含量变化规律如图 9 所示。

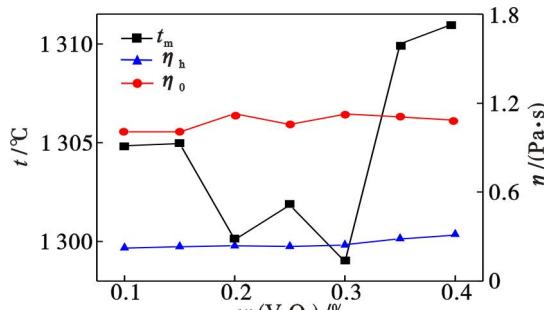


图 9 不同 V_2O_5 含量渣系冶金性能的变化规律

Fig. 9 Changes of metallurgical performance of slag with different V_2O_5 content

随炉渣 V_2O_5 含量升高, 渣系 t_m 大致呈先降后升高趋势, η_0 和 η_h 逐渐升高。这可能是由于渣中 CaO 与钒生成钒酸钙($m\text{CaO} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$), 其相对于高熔点复杂化合物来说, 熔点较低, 结构较简单, 可稀释炉渣, 从而渣系 t_m 和黏度较低。而高炉渣中 V_2O_5 含量较高时, 炉渣中会生成钒尖晶石($\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$)等矿相, 其熔点高于 1 700 °C, 进而使渣系 t_m 和黏度均有所上升^[10]。

2.6 高炉冶炼钒钛磁铁矿的适宜渣系

通过对渣系单因素变化规律实验结果的分析可知, 高炉冶炼钒钛磁铁矿的适宜渣系结构为: 碱度 1.150, MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 质量分数分别为 13%, 13%, 7%, 0.30%。为验证该适宜渣系的

合理性,本文又进一步检测了该炉渣的冶金性能并对其进行相图分析(见图10).

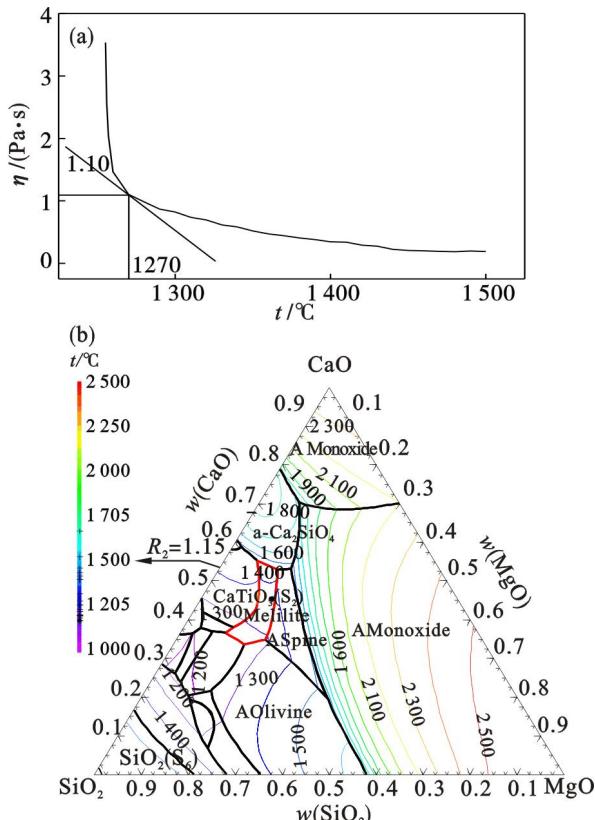


图10 适宜渣系 η - t 曲线和相图分析
Fig. 10 η - t curve and phase diagram analysis for suitable slag

(a)— η - t 曲线; (b)—相图分析.

可知,该适宜渣系的 t_m 为 1 270 °C, η_0 为 1.10 Pa·s, η_h 为 0.19 Pa·s, 各指标均远优于现场渣,且渣系处于黄长石初晶区内,炉渣稳定性和流动性较好,有利于强化高炉冶炼钒钛磁铁矿.

3 结 论

1) 钒钛磁铁矿高炉渣的碱度和 MgO 含量增加,炉渣的 η_0 , η_h 和 t_m 均呈先降低后升高趋势; Al₂O₃ 含量增加, η_0 呈先降低后升高趋势, η_h , t_m 逐渐增大, t_m 增幅较大.

2) 钒钛磁铁矿高炉渣的 TiO₂ 含量增加,炉渣的 η_0 和 η_h 逐渐下降,其中 η_0 下降显著, t_m 逐渐增大,同时炉渣黏流活化能逐渐升高,渣系热稳定性变差; V₂O₅ 含量增加, η_0 和 η_h 逐渐升高, t_m 总体呈先降低后升高趋势.

3) 由单因素实验获得的高炉冶炼钒钛磁铁

矿的适宜渣系为:二元碱度 1.15, MgO, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅ 质量分数分别为 13%, 13%, 7%, 0.30%. 该渣系的 t_m 低(1 270 °C), η_0 (1.10 Pa·s) 和 η_h (0.19 Pa·s) 小, 稳定性和流动性较好,有利于高炉强化冶炼钒钛磁铁矿.

参考文献:

- [1] Sadykhov G B, Karyazin I A. Titanium-vanadium slags produced upon the direct reduction of iron from titanomagnetite concentrates [J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2007, 2007(6): 447–454.
- [2] Logachev G N, Gostenin V A, Pishnograev S N, et al. Mobility of blast-furnace slag [J]. *Steel in Translation*, 2013, 43(12): 805–807.
- [3] Shankar A, Gornerup M, Lahiri A K, et al. Experimental investigation of the viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2007, 38(6): 911–915.
- [4] Ren Z S, Hu X J, Chou K C. Calculation and analysis of sulfide capacities for CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-TiO₂ slags [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013, 20(9): 21–25.
- [5] Zhang Y, Tang J, Chu M S, et al. Optimization of BF slag for high Cr₂O₃ vanadium-titanium magnetite [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014, 21(2): 144–150.
- [6] Gao Y M, Wang S B, Hong C, et al. Effects of basicity and MgO content on the viscosity of the SiO₂-CaO-MgO-9wt% Al₂O₃ slag system [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, 21(4): 353–362.
- [7] 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.
(Li Fu-min, Lü Qing, Hu Bin-sheng, et al. Metallurgical properties of BF slag and slagging regime [J]. *Iron and Steel*, 2006, 41(4): 19–22.)
- [8] Jan Y C, Hae G L, Jeong S K. Dissolution rate of Al₂O₃ into molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags [J]. *ISIJ International*, 2002, 42(8): 852–860.
- [9] Zhang G H, Chou K C, Mills K. Modelling viscosities of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ molten slags [J]. *ISIJ International*, 2012, 52(3): 355–362.
- [10] 储满生, 冯聪, 唐珏, 等. 基于综合加权评分法的钒钛磁铁矿高炉渣系优化 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2014, 35(8): 1146–1150.
(Chu Man-sheng, Feng Cong, Tang Jue, et al. Optimization of BF slag system for vanadium-titanium magnetite by comprehensive weighted scoring method [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2014, 35(8): 1146–1150.)