钒钛烧结矿高温冶金性能的研究

胡宾生　杨兆祥

（东北工学院）

试验中研究了钒钛烧结矿的高温冶金性能。试验结果指出，在一定范围内，提高碱度和增加烧结矿中MgO含量来改善钒钛烧结矿高温还原性能及软熔性能是有效的。增加MgO还可抑制硅、钛的还原及碳氮化物的生成，有利于渣铁熔融分离而滴落。钒钛磁铁精矿配入普通富矿粉及适当增加烧结混合料配碳量，可以降低炉渣中TiO_2的活度，增加炉渣的氧化能力，有利渣铁分离。但不利于烧结矿的高温还原性和软熔性能的改善。

高炉解剖调查表明，炉料的高温冶金性能（高温还原性、软熔性和透气性等）对高炉生产影响很大[1]。钒钛烧结矿是一种脉石成份特殊的烧结矿，因此，有必要研究它的高温性能。

一、试验方案及条件

试验用的烧结矿采用攀钢原、燃料按正交设计方案配料并在烧结杯中烧结而成。试验按排四个变量：碱度；富矿粉配量；烧结矿MgO含量和混合料配碳量。各变量取值范围如表1所示。

处理数据的回归方程式为：

因　素　水　平　表　　表1

	碱　度（x_1）	配矿量，%（x_2）	MgO，%（x_3）	配碳量，%（x_4）
基　准（0）	1.75	6.00	3.50	4.30
间　隔	0.25	4.20	0.50	0.50
下水平（−1）	1.50	1.80	3.00	3.80
上水平（+1）	2.00	10.20	4.00	4.80
下星号臂（−1.414）	1.40	0.00	2.79	3.59
上星号臂（+1.414）	2.10	12.00	4.21	5.01

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{4} b_i x_i + \sum_{j<i} b_{ij} x_i x_i + \sum_{i=1}^{4} b_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

式中b_0，b_i，b_{ij}和b_{ii}为回归系数，由试验结果求出。

烧结矿软熔性能测定在熔滴炉（图1）中进行。反应管是内径为50mm的刚玉管。石墨坩埚内径为30mm，底部设有7个均匀分布的ϕ4 mm小孔。试样量为烧结矿40g，粒度5～8 mm，上焦炭层5 g，下焦炭层8 g，粒度8—10mm。还原气

体经过清洗、脱水等处理，达到H_2＜1％，CO_2＜0.5％，H_2O＜0.5％。

试验操作制度示于图2。

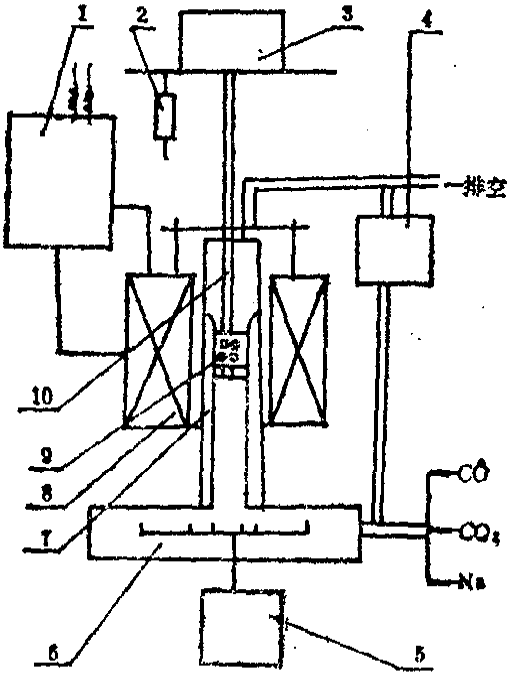

图1　熔滴试验装置示意图

1.程序升温仪；2.位移传感器；3.荷重；4.差压变送器；5.电机；6.接收器；7.石墨坩埚；8.电炉；9.试样；10.压杆

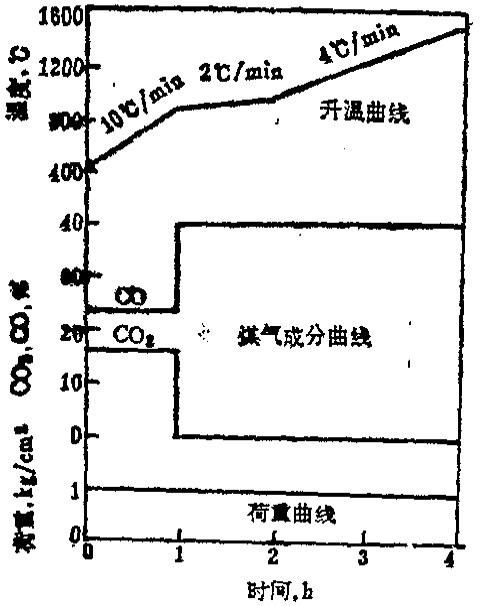

图2　熔滴试验操作制度

煤气流量3 L/min；400℃以前快速升温，通N_2

试验终点确定为：滴落终止，而随温度上升整个料层不再收缩或温度升高到1550℃。

高温还原试验采用气相分析法，其装置示于图3。

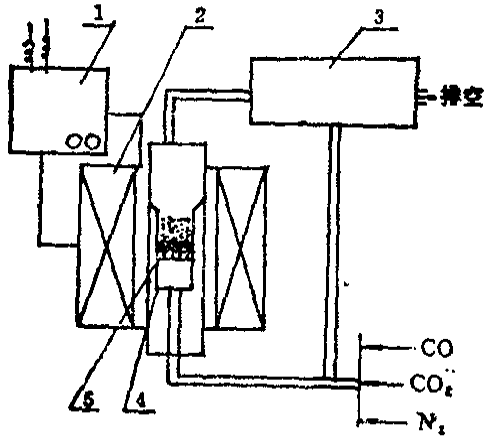

图3　高温还原装置示意图

1.温控仪；2.还原炉；3.红外线气体分析仪；4.石墨坩埚；5.试样

试验所用反应管为内径75mm的氧化铝管。石墨坩埚内径50mm，底部设有均匀分布的φ3 mm小孔。坩埚下面有100mm厚的φ10mm空心氧化铝球。试样100g，粒度10—15mm。

预还原温度为900℃，还原气体成分$\frac{CO}{CO_2}=\frac{60}{40}$，流量为5 L/min。还原接近平衡时，预还原结束。

预还原后的试样在N_2保护下快速升温到1250℃。通入成分为$CO/N_2=30/70$，流量为5 L/min的还原气体。高温还原时间定为120min。

进出气成分由红外线气体分析仪交替分析得出（5 min变换一次），H_2含量由热导式H_2分析仪得出，利用分析出的成分来确定还原度。

二、实验结果

本文采用以下的标准评价烧结矿的软熔性能和高温还原性能：

（1）T_{10}——收缩率（用最终收缩值（mm）作为收缩率100%计）为10%时的温度（℃），表示软化开始温度，但它对软熔层的透气性影响较小；

（2）T_S——压差陡升温度（℃），相当于软熔开始温度；

（3）T_m——滴落开始温度（℃）；

（4）$R_H = O_{高失} / (O_{原} - O_{预失}) \times 100\%$ （2）

式中，R_H：高温还原率；

$O_{原}$：试样的原始含氧量，g；

$O_{预失}$：预还原阶段失氧量，g；

$O_{高失}$：高温还原阶段失氧量，g。

其中失氧量(g/计算时间)的计算公式如下[2]：

$$O_{失} = 0.714V\left[I\left(n_{CO} + 2n_{CO_2} - n_{H_2}\right) + N_{H_2} - 2N_{CO_2} - N_{CO}\right] \quad (3)$$

$$I = \frac{1 - N_{CO_2} - N_{CO} - N_{H_2}}{1 - n_{CO_2} - n_{CO} - n_{H_2}} \quad (4)$$

V：计算时间内所用还原气体流量，L；

N_{CO_2}，N_{CO}，N_{H_2}，n_{CO_2}，n_{CO}，n_{H_2}分别为进气和出气的CO_2，CO，H_2组成的百分浓度，%。

矩阵试验结果见表2。由此导出各因素与考查指标的回归方程如式（5）（6）（7）（8）所示。

收缩10%的温度T_{10}（℃）：

$$T_{10} = 1117 + 11.80x_1 - 8.25x_2 + 3.99x_3 - 6.79x_4 - 4.38x_1x_2 - 1.00x_1x_3 - 0.75x_1x_4 - 1.63x_2x_3 - 0.88x_2x_4 - 2.75x_3x_4 - 5.00x_1^2 - 0.25x_2^2 - 3.00x_3^2 + 6.50x_4^2 \quad (5)$$

压差陡升温度T_S（℃）：

$$T_S = 1200 + 38.64x_1 - 23.93x_2 + 3.64x_3 - 18.16x_4 - 19.94x_1x_2 + 0.31x_1x_3 - 7.44x_1x_4 + 8.56x_2x_3 + 0.31x_2x_4 - 8.44x_3x_4 + 7.08x_1^2 + 10.33x_2^2 + 7.58x_3^2 + 15.83x_4^2 \quad (6)$$

开始滴落温度T_m（℃）：

$$T_m = 1401 + 23.61x_1 - 8.39x_2 + 1.80x_3 - 10.52x_4 - 2.13x_1x_2 - 3.50x_1x_3 - 2.50x_1x_4 - 0.88x_2x_3 - 4.63x_2x_4 - 3.50x_3x_4 + 2.25x_1^2 + 7.00x_2^2 + 3.75x_3^2 + 3.00x_4^2 \quad (7)$$

高温还原率R_H（%）：

$$R_H = 80.23 + 1.38x_1 - 3.15x_2 + 0.82x_3 - 0.84x_4 - 0.12x_1x_2 - 0.15x_1x_3 - 0.23x_1x_4 - 0.89x_2x_3 + 0.17x_2x_4 + 0.01x_3x_4 + 0.003x_1^2 - 3.03x_2^2 - 1.19x_3^2 - 0.91x_4^4 \quad (8)$$

矩　阵　试　验　结　果　　表2

编　号	T_{10}	T_s	T_m	R_H
1	1109	1213	1397	75.64
2	1100	1198	1391	74.86
3	1118	1219	1407	78.84
4	1113	1203	1395	77.66
5	1110	1196	1393	71.87
6	1097	1190	1372	69.72
7	1107	1212	1405	72.20
8	1099	1175	1380	72.57
9	1135	1366	1461	77.56
10	1139	1328	1443	75.54
11	1161	1348	1457	82.59
12	1127	1281	1446	79.64
13	1114	1219	1444	74.13
14	1113	1212	1433	73.45
15	1127	1297	1460	73.46
16	1101	1216	1396	71.77
17	1076	1170	1381	75.77
18	1134	1249	1430	84.80
19	1129	1230	1434	81.25
20	1110	1202	1396	67.17
21	1090	1195	1400	77.73
22	1128	1226	1417	78.07
23	1147	1261	1422	80.37
24	1109	1193	1392	76.55
25	1127	1219	1403	80.06

杭钢球团R_H为16.11%

回归方程（5）至（8）在运算中自变量x_1，x_2，x_3及x_4均须用矩阵设计中的规范变量。方程（5）至（8）的显著性检验列于表3。

方差分析证实，用试验数据建立的回归方程是理想的，得出的数学表达式能够正确反映钒钛烧结矿的高温冶金性能。

三、各种因素与软熔性能的关系

将方程（5）至（7）中任意三个变量定为基准水平，并将规范变量转换成自然变量，则可得四组一元二次方程，作图4，5。

图4实线表明：随烧结矿碱度的提高，软熔性能得以改善。碱度对烧结矿软熔性能的影响与渣相成分（尤其是CaO/SiO_2）有密切联系。图6表明，滴落渣相的碱度随烧结碱度增加而缓慢升高，而残留渣碱度升高很快，其碱度大大高于滴落渣。可见，随烧结矿碱度提高生成高熔点高碱度渣相促使其软熔性能改善。

图4虚线表明，增加普通富矿粉配入量导致烧结矿中SiO_2含量升高和TiO_2含量降低。这些都有利于低熔点渣相的形成和不利于软熔性能的改善。

图5表明，随MgO量增加，软熔性能有所改善。MgO同FeO形成完全固溶体（见图7），随浮士体中MgO的升高，熔点也随之提高。当含MgO浮士体与硅质渣相共存时，沿接触面形成高MgO层。抑制了FeO溶入渣中，使渣相熔点提高。这些都有利于改善烧结矿的软熔性能[3]。

从图5还可看到，增加烧结料配碳量不利于软熔性能的改善。因为随配碳量的增加，烧结矿中钛磁铁矿数量增多[4]，还原性变差，使渣相中FeO升高（表4）。这将导致渣相熔点降低，软熔性能变差。

四、熔滴过程中Si，Ti的还原和熔渣行为

在熔融滴落过程中，Si和Ti的还原可以认为以下列方式进行（热力学数据见资料[5]）：

方 差 分 析 表 表3

指 标	$S_{总}$	$S_{回}$	$S_{剩}$	$F=\frac{S_{回}/14}{S_{剩}/10}$	显 著 性 α
T_{1s}	7980.00	6502.70	1477.30	3.14	0.05
Ts	66275.04	61441.62	4833.42	9.08	0.001
T_m	17236.00	16232.69	1003.31	11.56	0.001
RH	414.37	370.19	44.18	5.99	0.005

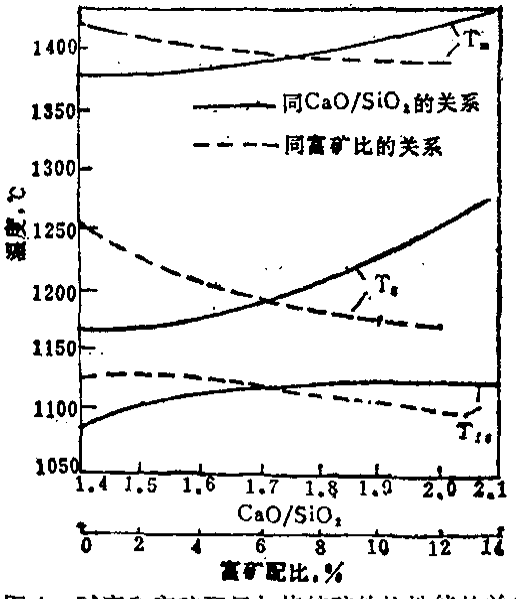

图4 碱度和富矿配量与烧结矿软熔性能的关系

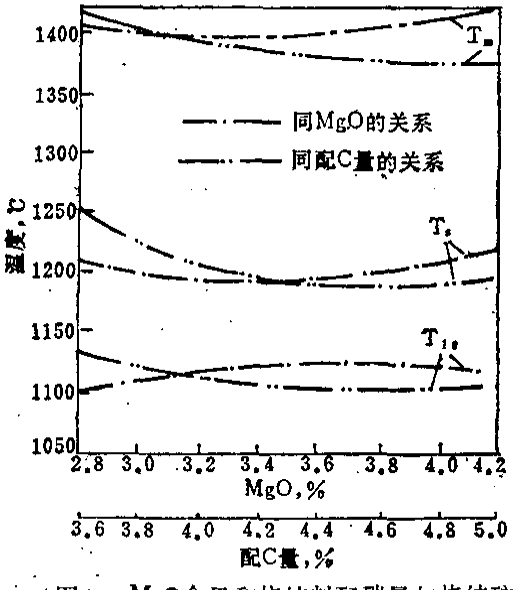

图5 MgO含量和烧结料配碳量与烧结矿软熔性能的关系

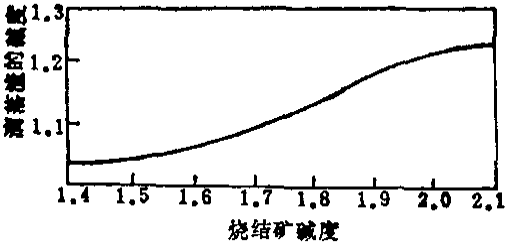

图6 滴落渣的碱度同烧结矿碱度的关系

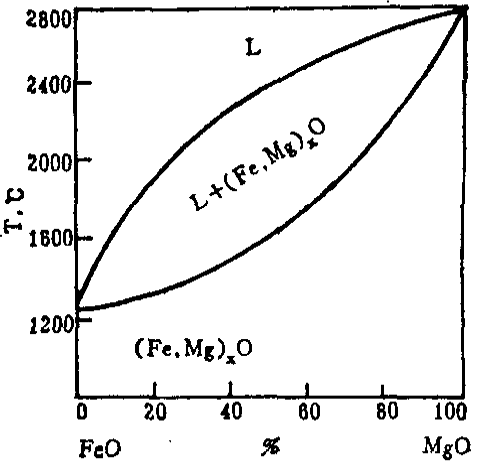

图7 FeO-MgO体系状态图

滴落渣中FeO与配碳量之间的关系 表4

编 号	S-23	S-25	S-24
配 碳 量	3.6	4.3	5.0
渣中FeO	5.27	6.84	8.10

$$(SiO_2)_{滴落物}+2[C]\rightarrow[Si]+2CO\uparrow \quad (9)$$

$$\Delta F^\circ = 130400 - 72.99T$$

$$Ti_2O_3 + C \rightarrow 2TiO + CO\uparrow \quad (10)$$

$$\Delta F^\circ = 8770 - 40.40T$$

$$TiO + C \rightarrow Ti + CO\uparrow \quad (11)$$

$$\Delta F^\circ = 95950 - 42.35T$$

同时渣中的氧化物（主要是FeO）又会将还原出来的Si，Ti氧化。图8—11示出滴落铁中Si含量同烧结矿碱度、富矿配比、MgO含量和烧结料配碳量的关系。由图可见，随温度升高，硅还原增加。提高烧结矿碱度，增加MgO含量和烧结料配碳量，都可以降低滴落生铁的含Si量，而增加富矿配比则有利于Si的还原。

图12至15示出滴落铁中Ti含量同烧结矿碱度等因素的关系。由图可见，随碱度升高、富矿配比增加、MgO升高和烧结料配C量的增加，滴落铁中的Ti含量降低。表明上述因素的变动对高炉内TiO_2的还原有抑制作用。

钒钛矿高炉冶炼时，钛的碳氮化物的生成是一个非常重要的问题。它是钛渣变稠的根本原因。滴落渣中TiC及TiN的含量很低，总量低于0.1%，对熔滴过程影响不大。但残留渣的含量大大高于滴落渣的含量，严重影响炉渣的滴落。

钛的氮化物和碳化物较低价氧化物优先生成，氮化物又较碳化物先生成，但在1400℃以上碳化物占优势，氮化物转变成碳化物。因此，在残留渣内，由于试验结束时的温度高于1400℃，故以TiC为主，从而只讨论TiC的变化。

图16，17示出残留渣中TiC和残渣率同烧结矿碱度等因素的关系。由图可见，提高烧结矿碱度、增加普通富矿的配比、提高烧结矿中MgO含量和增加烧结料配碳量对抑制渣中TiC的形成有一定的作用。

钒钛矿的残渣率（残留渣量占总渣量的百分比）高于普通矿。碱度升高，虽可

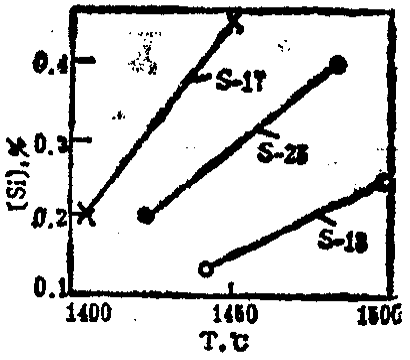

图8　碱度与滴落铁硅含量的关系

碱度：S-17为1.4；S-25为1.75，S-18为2.1

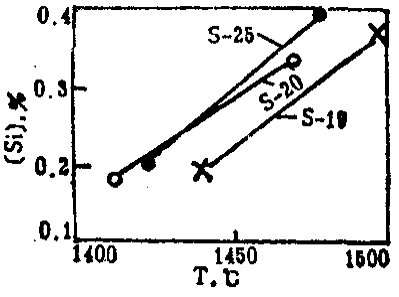

图9　富矿配量与滴落铁硅含量的关系

富矿配量：S-19为0%；S-25为6%；S-20为12%

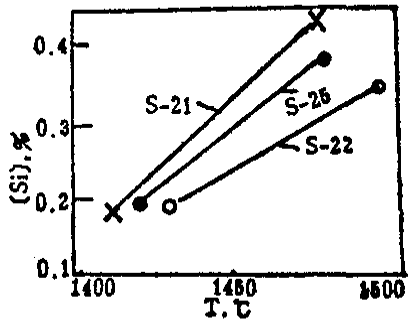

图10　MgO含量与滴落铁硅含量的关系

MgO量：S-21为2.8%；S-25为3.5%；S-22为4.2%

抑制TiC的形成，但由于形成高熔点矿物（钙钛矿等）而使脉石熔点提高，故残渣率大幅度提高。这对改善炉腹部分的透气性可能不利。增加其它变量的数值，都可不同程度地减少残渣量。这同TiC在残渣中的含量降低有关。

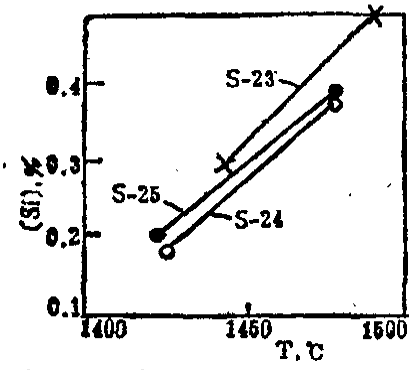

图11 配碳量与滴落铁硅含量的关系
配碳量：S-23为3.6%；S-25为4.3%；S-24为5.0%

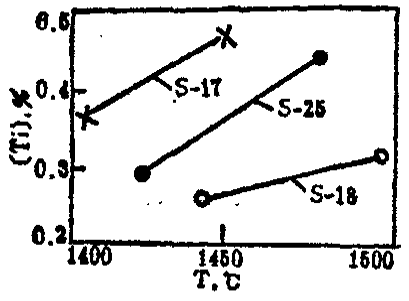

图12 CaO/SiO_2与滴落铁钛量的关系
CaO/SiO_2：S-17为1.4；S-25为1.75；S-18为2.1

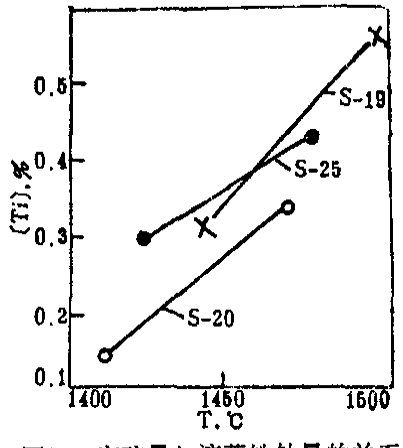

图13 富矿量与滴落铁钛量的关系
富矿量：S-19为0%；S-25为6%；S-20为12%

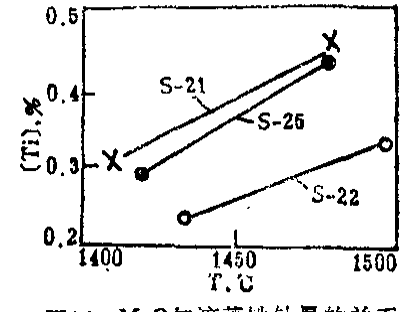

图14 MgO与滴落铁钛量的关系
MgO：S-21为2.8%；S-25为3.5%；S-22为4.2%

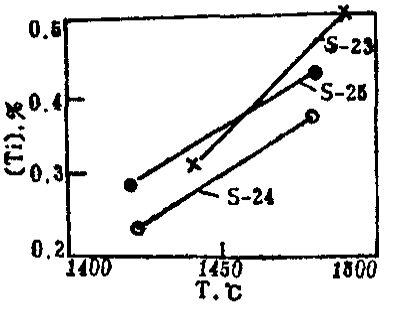

图15 配碳量与滴落铁钛量的关系
配碳量：S-23为3.6%；S-25为4.3%；S-24为5.0%

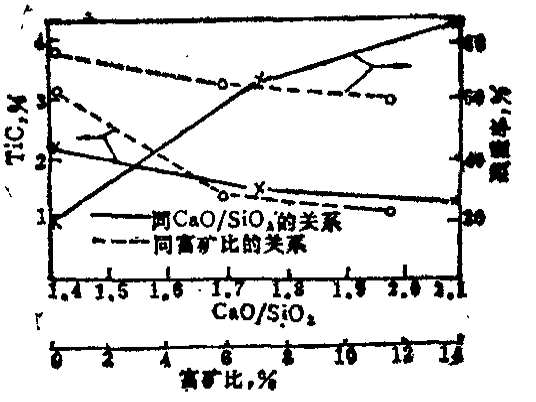

图16 残渣中TiC量和残渣率同烧结矿碱度和富矿配比的关系

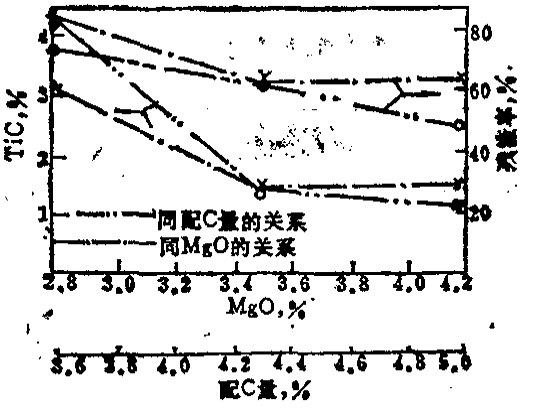

图17 残渣中TiC量和残渣率同MgO含量和烧结料配C量的关系

五、各种因素与高温还原性的关系

将方程（8）中任意三个变量定为基准水平，并将规范量转换成自然变量作图

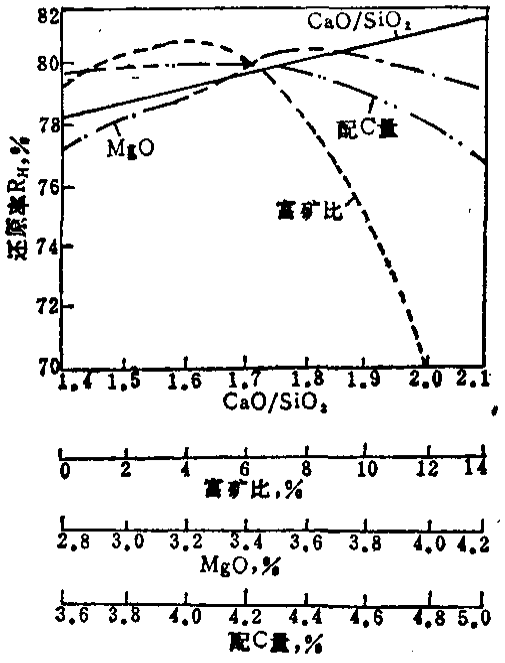

图18　烧结矿碱度、富矿配比、MgO含量和烧结料配碳量同高温还原性的关系

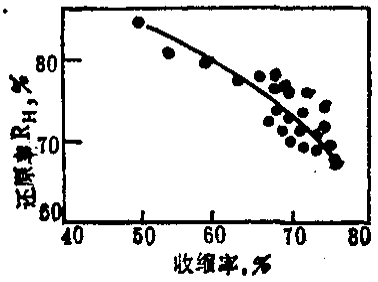

图19　1250℃收缩率与高温还原率的关系

18。在高温还原过程中，试样由于局部软熔而发生体积收缩，阻碍还原气体的扩散，使还原度降低。烧结矿在1250℃时的收缩率同高温还原率（1250℃）的关系示于图19。由图可见，随收缩率的降低，即软熔性能的改善，高温还原率提高。因此，提高碱度和增加MgO含量，可以改善高温还原性；而增加富矿配比和烧结料配碳量，不利于改善高温还原性能（见图18）。这同它们对软熔性能的影响是吻合的。

此外，在同样的试验条件下，还测定了杭钢球团的高温还原性能为16.11%，较钒钛烧结矿的高温还原性差。

六、结论

1．提高烧结矿碱度和增加MgO含量可以改善其高温冶金性能，抑制硅钛还原。但碱度过高，由于脉石不易熔化，使残渣率升高，渣铁分离困难。而增加MgO可以减少残渣率。

2．增加富矿量和烧结料配碳量，有助于抑制炉腹部分钛的还原和碳化钛的生成，有利于渣铁熔融分离滴落，但对改善高温冶金性能不利。

3．钒钛烧结矿熔滴试验中残留物比例较高，对炉腹透气性可能不利。影响残渣率的主要因素是脉石熔点和碳化钛含量。

参考文献

〔1〕 Yamaoka, Y.etal., Trnsactions ISIJ, vol.22, 3 (1982), P164～171
〔2〕 东北工学院钢冶系编，钢铁冶金实验技术（内部资料），1982
〔3〕 佐佐木稔等，日本金属学会会报，vol.21, 2 (1982), P87—96
〔4〕 詹　星，小高炉冶炼钒钛磁铁矿解剖研究（内部资料），1983
〔5〕 东北工学院冶金物理化学专业编，无机物热力学数据（内部资料），1979