回转炉还原攀矿钠化球团的结圈机理

梁文阁　陈广志　刘淑桂

（冶金部钢铁研究总院）

本文阐述了回转炉还原攀矿钠化浸钒球团时形成的结圈料的化学组成和结构，讨论了结圈机理，并根据实验室的研究结果，提出了防止回转炉结圈的高温还原新工艺。

一、前　言

攀西地区钒钛磁铁矿由于铁钛矿物致密共生，嵌布极细，钛呈类质同相存在于铁矿中，机械磨选不能达到铁钒钛分离。为综合利用铁精矿中有价元素钒、钛、铁，从当地煤炭和水电资源特点出发，提出了回转炉北方流程（即钠化球团水浸提钒—回转炉直接还原—电炉熔化分离铁和钛—炼钢钛渣硫酸法制取钛白流程）。经过半工业试验，这一流程取得良好成果。但在回转炉还原攀矿钠化浸钒球团时，粉化和结圈问题十分严重。在首钢试验厂 $\phi_{内}$ 0.57×10m炉半工业扩大试验中，粉化率最高达51.7%；结圈周期平均为7天，最长14天，最短1天。结圈产生后，炉内热制度受到破坏，炉料不能正常向前运行，甚至使生产中断。这就不仅使产品产量和质量受到极大影响，生产效率和炉衬寿命也大大降低。这一问题成了回转炉北方流程不能完全打通的症结所在。

国外对于回转炉结圈问题的研究已经发表一些文章，并提出一些改进措施〔1～6〕，但对于钠化球团的结圈问题尚无人研究。钠化球团的结圈问题比普通球团更为突出。为此，本文基于结圈料的化学组成和结构分析，讨论了攀矿钠化浸钒球团的结圈机理，并根据实验室的研究结果，提出了防止结圈的新工艺。

二、结圈料的来源

结圈料来自首钢试验厂 $\phi_{内}$ 0.57×10m炉的一次半工业试验。试验所用原料为矿冶研究总院实验厂制备的攀矿钠化浸钒球团，Na_2SO_4添加量为5%，浸后球团强度为60kg/个球，孔隙度为30—35%，其化学成分如表1所示。燃烧煤采用大同烟煤，还原剂为80%京西大安山无烟煤+20%大同烟煤。煤的化学分析如表2所示。

浸后球团的化学成分　　表1

成　分	TFe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	V	Na	K	S	MnO
%	54.59	2.16	2.83	2.84	0.64	1.86	11.50	0.14	1.4	0.055	0.14	0.46

煤的化学分析　　表2

煤种	工业分析，%						灰分分析，%						
	A^f	V^f	W^f	S^f	$C_{固}$	Q kcal/kg	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	T_1，℃	T_2，℃
大同烟煤	9.57	24.81	1.96	0.66	63.66	6699	52.36	19.87	15.16	5.6	1.44	1200	1255
京西无烟煤	13.03	7.64	0.70	0.31	78.63	6664	48.28	19.87	7.58	14.80	1.58	1090	1190

本次试验仅进行一天即在炉头1m范围和距炉端3—4m处产生严重结圈。在距炉端6—7m处还有一个厚250mm、约占圆周1/4的局部结圈。其中，炉中结圈只剩下180×100mm椭园形小孔（图1），炉料无法通过，被迫停炉。

炉头和炉中结圈料外观如图2、3所示。由图可知，所有结圈料都是粉末聚集体，看不到球团的迹象。

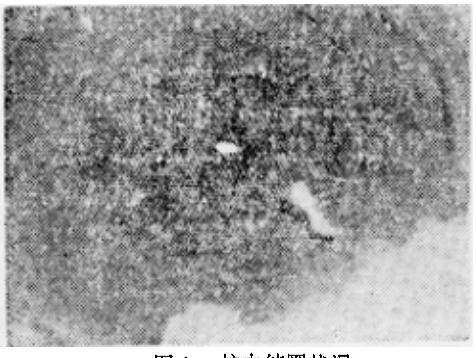


图1　炉内结圈状况

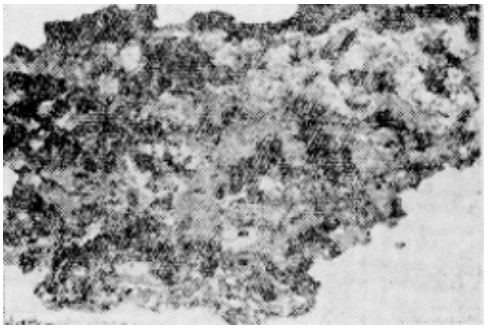


图2　炉头结圈料外观

图3　炉中结圈料外观

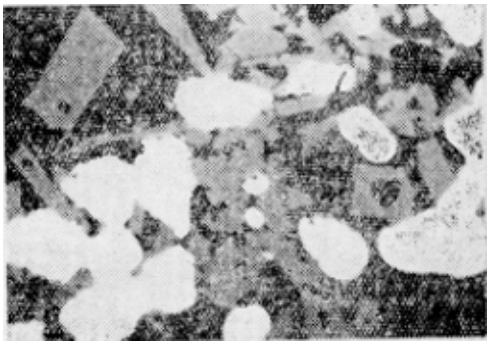
三、检验结果及讨论

1.检验结果

采用化学分析、岩相观察、X光衍射等方法对炉头、炉中及炉尾三种结圈料进行了检验。其化学分析如表3所示，代表性显微结构示于图4、5、6、7。

（1）炉头结圈料

该部分结圈料质地坚硬，较为致密，表面有熔化现象。其金属铁含量较多，里层（靠近炉墙）的结圈料金属化率达93.35%这与其它两部分结圈料有明显不同。

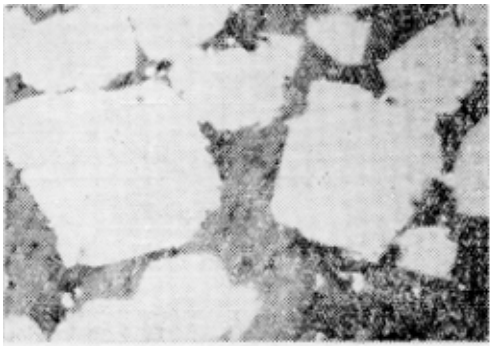


白色：金属铁
灰色：黑钛石
深灰色：玻璃相

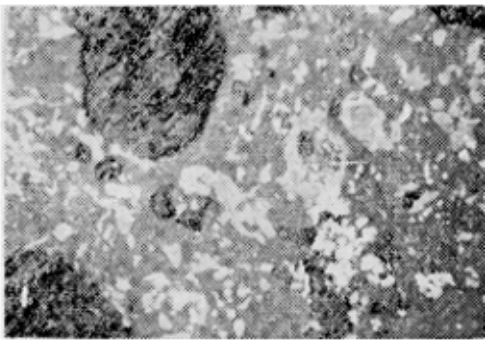
图4　炉头结圈料（里层）显微结构 400×

结圈料的化学组成（%） 表3

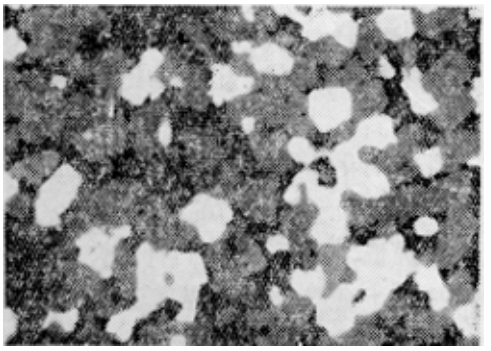
取样部位		TFe	MFe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
炉头	表	50.49	23.79	28.45	13.38	10.30	2.89	1.78	10.77
	中	58.34	34.81	19.40	11.74	4.81	2.35	1.53	10.27
	里	68.26	63.72	4.45	8.92	5.32	1.66	1.63	11.18
炉中	表	57.00	10.59	33.48	5.79	3.94	1.36	1.85	11.99
	中	51.19	1.95	26.44	8.55	4.26	1.60	1.95	11.11
	里	52.42	0.60	18.03	6.44	3.75	1.67	1.41	11.40
炉尾	表	22.65	1.03	10.56	30.61	11.67	7.97	1.64	4.30
	中	9.91	0.13	3.38	50.11	15.55	11.24	1.60	1.52
	里	26.62	0.28	4.45	33.13	10.92	7.39	1.63	5.13



白色：金属铁
灰白色：磁铁矿
灰色：玻璃相
图5 炉头结圈料（表层）显微结构 400×



白色：赤铁矿 灰白色：磁铁矿
灰色：玻璃相 深灰色：孔洞
图7 炉尾结圈料显微结构 400×



白色：金属铁
深灰色：磁铁矿
黑色：玻璃相
图6 炉中结圈料（表层）显微结构 400×

由显微照片可以看到，该结圈料主要由金属铁、黑钛石、磁铁矿和玻璃相组成。电子探针分析表明，磁铁矿中固溶着大量的钛（其它结圈料的磁铁矿也是如此）。玻璃相约占30%以上，主要充填在其它几种矿物之间，起着粘结作用。经X光衍射，玻璃相主要由铁橄榄石（$2FeO \cdot SiO_2$）、铁尖晶石($FeO \cdot Al_2O_3$)和霞石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）组成。其中霞石是钠化球团带进的，是在钠化氧化焙烧过程形成的。实际测定，该玻璃相熔点为1210℃，表明该区域温度已超过1200℃。图5中的

磁铁矿还表明，炉头存在严重的还原铁再氧化。

（2）炉中结圈料

该部分结圈料较为疏松，呈层状结构，各层带有红、灰、深灰、绿等不同颜色。其表层显微结构由磁铁矿、金属铁和少量玻璃相组成。X光衍射结果，其它层的结圈料主要由赤铁矿和磁铁矿组成。从化学分析看，这部分结圈料与球团的基本成分是一致的。结圈位置的温度在1000～1100℃之间。该结圈料主要是矿粉烧结体。

（3）炉尾结圈料

炉尾结圈料比炉中结圈料还要疏松，粘结强度很低。其SiO_2、Al_2O_3和CaO含量很高，钠含量也有所增加(2.2～3.3%)，而矿物含量很少。玻璃相约占80%，经X光衍射，其主要物相为钙长石（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）和霞石。实际测定的结圈料熔点为1150℃。结圈位置的温度为900～1000℃。其SiO_2、Al_2O_3和CaO含量和京西大安山无烟煤的灰分成分比较接近，是一种以煤灰为主的粉末烧结体。

2.讨论

综上所述，炉头结圈是由玻璃相熔化后将粉料粘结在一起而形成的；炉中结圈料是由球团粉化烧结而成的；而炉尾结圈则由煤灰和少量矿粉烧结而成。攀矿钠化球团的结圈行为可用图8来描述。由图8可知，构成结圈的主要条件是球团大量粉化、低熔点化合物的形成和炉头再氧化。

在回转炉内，超过900℃煤要急剧气化，产生煤灰。若以京西大安山无烟煤（CaO含量较高、灰分熔点低）作还原剂，很容易产生钙长石等低熔点化合物，使煤灰熔点进一步降低，粘结炉壁。但在炉尾一段温度不会太高，因此这里不会发生熔化，只能产生烧结。

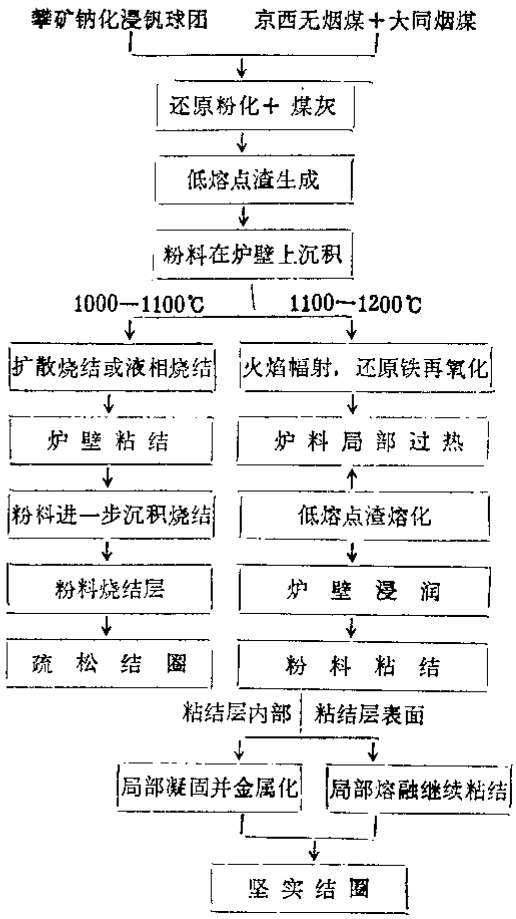


图8　攀矿钠化球团结圈机理示意图

实验室试验结果表明，攀矿钠化球团大量粉化时，正是有FeO大量存在（见表4）。这就不仅易与煤灰及球团脉石成分反应生成低熔点化合物（例如：铁橄榄石、铁尖晶石等），而且易与炉衬耐火砖（试验采用高铝砖）发生反应，降低炉衬熔点。

攀矿钠化球团还原时，由于铁橄榄石、铁尖晶石和钙长石的形成，使炉料熔点大大降低，这不仅因为它们本身熔点低，更由于它们的共晶温度只有1070—1100℃[2]。同时，球团中还残留着少量的硫酸钠和偏钒酸钠，它们的熔点分别为884℃和630℃，使钠化球团、尤其是该球团的粉化料更易软化和粘结。

不同粉化率的FeO含量* 表4

还原温度，℃	球：煤	粉化率，%	FeO含量，%
750	1：0.8	0	5.25
800	1：0.8	30.93	22.92
900	1：0.8	61.54	58.20
1000	1：0.8	46.75	36.07
1050	1：0.8	20.27	14.16

* 以京西大安山无烟煤为还原剂

攀矿钠化球团粉化后的粒度大多在200目以下，显微镜下还可观察到小到几微米的粉末颗粒。这种细粉的比表面大，活性强，容易烧结。按塔曼公式，氧化物的烧结温度为：

$$T_{粘}=0.57T_{熔}$$

式中，$T_{粘}$为发生粘结状态的温度，

$T_{熔}$为绝对熔化温度。

用上式计算，炉尾结圈料熔点为1150℃，其烧结温度则为811℃，在900—1000℃下可得到充分烧结。炉中结圈料的熔点为1420℃，其烧结温度则为965℃，在1000—1100℃下可得到充分烧结。这与实际情况是比较一致的。

粉状物料不仅容易烧结，而且优先在炉壁上沉积、污染和粘附，使得炉壁表面实际上与炉料没有多少差别。当炉内具备烧结条件时，炉壁上的粘结物就逐渐长厚，形成疏松结圈。

从首钢实验厂$\phi_{内}$ 0.57×10m炉还原攀矿钠化球团时实测结果（见表5）[7]可以看到，在4#孔到0#孔之间还原铁出现再氧化（再氧化率最高10%）。这与上述炉头结圈料的检验结果是一致的。

炉内金属化率的变化 表5

取样地点	成品	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
至炉端距离，mm		1040	1840	2340	2890	3355	4055	4760	5510	5995	6725
金属化率，%	93.94	93.03	93.25	86.79	91.06	97.22	73.04	42.57	18.74	10.9	—
温度，℃		1210	1200	1160	1170	1110	—	1070	—	—	890

还原铁再氧化主要是由于料层碳的不足造成的。它的出现将增加料层FeO含量，进一步促使低熔点化合物的生成。料层中碳的缺乏（或因还原剂过早耗完，或因炉料偏析）又使贝—波反应减少，吸热和冷却作用随之减少，加上有火焰辐射，极易产生局部高温。当温度超过低熔点化合物的熔点或它们的共晶温度时，就会产生液相，使炉壁润湿。而粉末炉料的粘附又使液相粘度下降。在这种情况下，即使粘附料离开料层，转到上方，也不会象大颗粒料那样因自重而脱落，或因液相粘度低而掉下，从而形成致密的结圈。

在直接还原炉的实际操作中，入炉球团或还原剂中的粉料多，使用灰分熔点低的还原剂且煤耗过高，炉内温度偏高，炉内气氛控制不当等都将促使结圈的发生。当二次风偏离炉子中心，吹向炉壁时，往往产生局部高温，形成局部结圈。

四、防止结圈的措施

根据上述讨论，要解决攀矿钠化球团的结圈问题，必须解决以下两个问题：（1）球团还原粉化问题。（2）炉头再氧化问题。特别是球团还原粉化问题。

实验室研究结果表明[8]，使攀矿钠化球团在较高温度（1000℃以上）开始还

原；通过将煤预热来保证上述还原温度；通过控制还原剂量来减低$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$相变速度，都可以抑制球团粉化。据此提出采用回转炉高温还原工艺作为防止结圈的措施。该工艺特点是：（1）开始还原温度和还原剂配比可以控制。（2）炉尾至开始还原位置可基本保持氧化焙烧气氛，炉头可保证充分的还原气氛。（3）还原煤可以预热。

回转炉高温还原半工业试验首次于1980年3月在首钢试验厂$\phi_{内}$0.57×10m炉上进行，取得一定成功[8]。1981年9月开始在矿冶实验厂$\phi_{内}$0.85×13m炉上进行扩大试验，使回转炉连续稳定运转40天（后按计划停炉），延长了结圈周期，在解决结圈问题上取得了较大进步。试验全面达到和超过了冶金部规定的指标[9]。

五、结论

1.结圈料检验结果表明，回转炉还原攀矿钠化球团时，炉料中生成了低熔点化合物。这些化合物主要是钙长石（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、铁橄榄石（$2FeO \cdot SiO_2$）和铁尖晶石（$FeO \cdot Al_2O_3$）。结圈料中的霞石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）是球团钠化一氧化焙烧时产生的。

2.攀矿钠化球团回转炉还原过程的结圈机理在于：含有低熔点化合物的粉料（包括煤灰）在炉壁上沉积、污染、粘附和烧结，或低熔点化合物熔化产生液相，使炉壁润湿和粉料粘结。球团大量粉化、低熔点化合物的形成和硫酸钠、偏钒酸钠的残留以及炉头再氧化物是结圈的基本条件。

3.采用回转炉高温还原工艺可有效防止攀矿钠化球团的粉化和结圈。该工艺半工业试验结果表明，粉化率可降至2％以下，金属化率可达90％以上，结圈周期大大延长。该项技术可在工业炉上采用，并适宜采用挥发分高、反应性强的煤作还原剂，有利炉内强化。

致　谢

在本研究中，曾得到本院有关检验部门的有力支持，以及首钢试验厂陈捷伦和冶金部矿冶研究总院韩德荣等同志的大力协助，谨致谢意。

参　考　文　献

〔1〕Heinrich usw, Stahl und Eisen, 17 (1979).
〔2〕Gudenau, H.W.usw, Fachberichte Huttenpraxis Metallweterverarbeitung, 10 (1978).
〔3〕八浪一温，铁と钢，8 (1978).
〔4〕马场 孝等，クボタ技报，第2卷，1977.
〔5〕荒川秀雄，铁と钢，1 (1966).
〔6〕Chatterjee, A.etal, Ironmaking and Steelmaking, 6 (1981).
〔7〕首钢实验厂等，攀枝花钒钛磁铁矿生产金属化球团新工艺试验研究报告，1979.8.
〔8〕梁文阁等，回转窑高温还原抑制攀枝花矿钠化球团还原粉化的研究，1980.3.
〔9〕北方流程试验组，攀枝花钠化浸钒球回转窑直接还原（第二次扩大试验总结），1982.3.