

钒钛磁铁矿



烧结特性与强化技术研究

孙艳芹 刘小杰 张淑会 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钒钛磁铁矿 烧结特性与强化技术研究

孙艳芹 刘小杰 张淑会 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 提 要

本书针对钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化严重这一影响高炉冶炼的关键问题,介绍了对钒钛磁铁精粉烧结特点、钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化机理、氯化钙抑制机理的研究。同时,介绍了为进一步改善钒钛磁铁烧结矿的低温还原粉化、还原和转鼓强度等性能,对酸、碱料厚料层混合烧结工艺进行的研究试验,为高炉高效、低成本冶炼钒钛磁铁矿提供了理论依据和生产参数。

本书可供钢铁冶金企业职工、冶金专业科研工作者、冶金工程相关的研究人员、研究生、本科生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钒钛磁铁矿烧结特性与强化技术研究/孙艳芹,刘小杰,张淑会著.
—北京:冶金工业出版社,2016.6

ISBN 978-7-5024-7242-9

I. ①钒… II. ①孙… ②刘… ③张… III. ①钒钛磁铁矿—烧结—研究 IV. ①P578.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 116879 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 杨帆 版式设计 杨帆

责任校对 李娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7242-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016 年 6 月第 1 版,2016 年 6 月第 1 次印刷

169mm×239mm;12.5 印张;241 千字;189 页

38.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

钒钛磁铁矿是一种重要矿产资源，它既是铁矿的重要类型，又是钒钛资源的主要载体，往往形成巨大矿床，主要集中在俄罗斯、南非、中国、美国、加拿大、挪威、芬兰、印度、瑞典等国，资源储量巨大，达到470多亿吨，其中我国储量达170多亿吨，主要分布在攀西、承德、马鞍山地区。钒钛磁铁矿是以Fe、V、Ti元素为主，Fe、Ti紧密共生，V以类质同象赋存在钛磁铁矿中，是炼铁、提钒生产的重要原料，也是生产重要的战略金属钛和制造钛白粉的原料，具有很高的综合利用价值。

我国钒钛磁铁矿主要作为高炉炼铁的原料，回收铁和钒。钒钛磁铁矿属难选、难烧矿石，精矿的粒度粗，制粒性能差，烧结料层的透气性差，垂直烧结速度慢，烧结矿的成品率低。烧结原料的初始熔点高，生成液相量少，钙钛矿较多，而铁酸钙较少，导致钒钛烧结矿冷强度差、粒度偏小，高炉槽下返矿量大，还原粉化严重，使高炉块状带的透气性下降，造成高炉上部气流失常，技术经济指标变差，能耗升高，成本增加。这些问题随着高炉大型化而日益突出，甚至一些传统冶炼钒钛磁铁矿高炉转炼普通矿。

本书针对钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化严重这一影响高炉冶炼的关键问题，介绍了钒钛磁铁精粉烧结特点、钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化机理、氯化钙抑制机理和超厚料层烧结新工艺的研究。为进一步

改善钒钛磁铁烧结矿的低温还原粉化、中温还原度和转鼓强度等性能提供了理论依据和生产参数。

在研究和编写过程中,吕庆教授、李福民教授、刘然教授、郝亚娜博士等均为本书做出了很大贡献,在此表示感谢。

由于作者水平所限,书中不妥之处,敬请专家和读者批评指正。

作 者
2016. 2

目 录

1 绪论	1
1.1 钒钛磁铁矿基本情况	1
1.2 钒钛磁铁烧结矿的性能	2
1.2.1 钒钛磁铁烧结矿矿物组成	2
1.2.2 钛在烧结过程中的行为	4
1.2.3 钒钛磁铁烧结矿的冶金性能	6
1.2.4 钒钛磁铁烧结矿冶金性能存在的主要问题	8
1.3 影响钒钛磁铁烧结矿性能的因素	9
1.3.1 化学成分的影响	9
1.3.2 原料种类的影响	11
1.3.3 碱度的影响	11
1.3.4 燃料配比及 FeO 含量的影响	12
1.3.5 工艺操作的影响	12
1.4 影响烧结矿低温还原粉化的因素	13
1.4.1 矿物组成和微观结构的影响	13
1.4.2 工艺参数的影响	14
1.4.3 化学成分的影响	16
1.5 钒钛烧结矿粉化机理及抑制粉化机理研究	19
1.5.1 钒钛烧结矿粉化机理	19
1.5.2 抑制粉化机理研究	21
1.5.3 烧结新工艺	22
参考文献	24
2 钒钛磁铁矿烧结特性	31
2.1 引言	31
2.2 铁矿粉烧结基础特性	32
2.2.1 同化性	32
2.2.2 液相流动性	33
2.2.3 黏结相强度	34

2.2.4	连晶强度	34
2.2.5	铁酸钙生成能力	35
2.3	钒钛磁铁矿烧结基础特性	36
2.3.1	单矿烧结基础特性	36
2.3.2	配矿烧结基础特性	41
2.4	钒钛磁铁矿烧结杯特性	43
2.4.1	烧结试验及检测方法	43
2.4.2	单烧性能	48
2.4.3	碱度与烧结矿性能的关系	51
2.4.4	燃料配比与烧结矿性能的关系	52
2.4.5	MgO 含量 (质量分数) 与烧结矿性能的关系	54
2.4.6	TiO ₂ 含量 (质量分数) 与烧结矿性能的关系	55
2.5	印尼海砂对钒钛磁铁矿烧结杯特性的影响	56
2.5.1	试验方案	56
2.5.2	混合料粒度组成	57
2.5.3	烧结过程参数	58
2.5.4	烧结矿机械强度	59
2.5.5	烧结矿冶金性能	60
2.5.6	海砂比对冶金性能的影响	60
2.6	美国精粉对钒钛磁铁矿烧结杯特性的影响	61
2.6.1	试验方案	61
2.6.2	混合料粒度组成	62
2.6.3	烧结过程参数	63
2.6.4	烧结矿机械强度	63
2.6.5	烧结矿冶金性能	64
2.6.6	美国精粉比对冶金性能的影响	65
2.7	澳矿比对钒钛烧结矿质量的影响	66
2.7.1	试验方案	66
2.7.2	烧结过程的技术指标	66
2.7.3	烧结矿的冶金性能	67
2.7.4	烧结矿的矿物组成	69
2.8	印尼海砂比对钒钛磁铁矿烧结过程的影响	69
2.8.1	混合料的粒度组成和堆比重	70
2.8.2	混合料的透气性	71
2.8.3	烧结矿的成分	71

2.8.4 烧结矿烧损率、垂直烧结速度	72
2.8.5 烧结矿粒度组成、成品率和烧结利用系数	72
2.8.6 烧结矿的机械强度	73
2.8.7 烧结矿的还原性和低温还原粉化性能	73
2.8.8 烧结矿荷重软化性能	74
2.8.9 烧结矿的矿物组成及体积分数	74
2.9 结论	74
参考文献	75
3 钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化机理	77
3.1 烧结矿低温还原粉化性能研究	79
3.1.1 试验原料	79
3.1.2 试验方案	80
3.1.3 烧结矿质量对比	82
3.1.4 烧结矿冶金性能对比	83
3.2 烧结矿黏结相分析	86
3.2.1 黏结相数量对比	86
3.2.2 热力学分析	88
3.2.3 相图分析	91
3.3 烧结矿矿相结构研究	93
3.3.1 烧结矿矿相显微结构分析	93
3.3.2 钒钛烧结矿低温还原粉化理论	101
3.4 低温还原粉化抑制剂研究	106
3.4.1 CaCl_2 抑制低温还原粉化机理	106
3.4.2 低氯粉化抑制剂试验	107
3.5 氯化钙抑制低温粉化机理	109
3.5.1 氯化钙对冶炼的作用与危害	109
3.5.2 氯化钙抑制粉化热力学分析	110
3.5.3 CaCl_2 系对 Fe_2O_3 的吸附特性模拟	113
3.5.4 低氯抑制剂的试验	121
3.6 结论	126
参考文献	127
4 酸碱料厚料层混合烧结	129
4.1 研究方法	129

4.1.1	试验装置	129
4.1.2	试验方法及数据处理	129
4.2	钒钛铁矿粉烧结基础性能	133
4.2.1	钒钛铁矿粉基础性能分析	133
4.2.2	小结	136
4.3	酸碱超厚料层混合烧结试验	136
4.3.1	常规烧结试验	136
4.3.2	酸碱超厚料层烧结试验	144
4.3.3	酸碱超厚料层烧结工艺参数	146
4.4	酸碱超厚料层烧结传热特点	170
4.4.1	烧结料层分带原理	170
4.4.2	传热模型的建立	171
4.4.3	酸碱超厚料层烧结过程温度分布分析	182
4.5	结论	187
	参考文献	188

1 绪 论

1.1 钒钛磁铁矿基本情况

钒钛磁铁矿是一种重要矿产资源,它既是铁矿的重要类型,又是钒钛资源的主要载体,往往形成巨大矿床,主要集中在俄罗斯、南非、中国、美国、加拿大、挪威、芬兰、印度、瑞典等国,资源储量巨大,世界储量达到 470 多亿吨。

我国钒钛磁铁矿床分布广泛,储量丰富,储量和开采量居全国铁矿的第三位,已探明储量 98.3 亿吨,远景储量达 300 亿吨以上,主要分布在四川攀西(攀枝花—西昌)地区、河北承德地区、陕西汉中地区、湖北郧阳、襄阳地区、山东临沂、广东兴宁及山西代县、辽宁朝阳等地区。其中,攀西(攀枝花—西昌)地区是我国钒钛磁铁矿的主要成矿带,也是世界上同类矿床的重要产区之一,南北长约 300km,已探明大型、特大型矿床 7 处,中型矿床 6 处。钒矿资源较多,总保有储量 V_2O_5 2596 万吨,居世界第 3 位。钒矿主要产于岩浆岩型钒钛磁铁矿床之中,作为伴生矿产出。钒矿作为独立矿床主要为寒武纪的黑色页岩型钒矿。钒矿分布较广,在 19 个省(区)有探明储量,四川钒储量居全国之首,占总储量的 49%;湖南、安徽、广西、湖北、山东、甘肃等省(区)次之。钒钛磁铁矿主要分布于四川攀枝花—西昌地区及河北承德地区,黑色页岩型钒矿主要分布于湘、鄂、皖、赣一带。钒矿成矿时代主要为古生代,其他地质时代也有少量钒矿产出。

资料显示,河北承德地区钒钛磁铁探明矿量仅次于攀西地区,位居国内第 2 位^[1-4]。截至 2006 年底,承德市探明大庙式钒钛磁铁矿 38 处(中型 2 处,小型 36 处)资源总量达 3.57 亿吨,其中钒金属量 44.60 万吨,钛金属量 1535.36 万吨;超贫钒钛磁铁矿 54 处(大型 11 处,中型 3 处,小型 40 处),若以承德钒钛磁铁矿原矿中 $w(TFe)20\%$ 计,该钒钛磁铁矿中铁资源储量约 15 亿吨。按规划承钢 800 万吨/年的铁产量计算,预计可开采约 20 年。承德地区钒钛磁铁矿具有 Fe、 SiO_2 含量低,并含有一定量的磷,与攀枝花地区钒钛磁铁矿相比 V 含量高, TiO_2 低,综合利用价值高。这将提高我国铁、钒、钛、磷资源的供应保障能力,在很大程度上弥补我国钒、钛、磷资源的不足。承德钒钛磁铁矿资源储量及分类见表 1-1。

表 1-1 承德钒钛磁铁矿资源储量及分类 (质量分数/%)

钒钛磁铁矿类别	$w(\text{TFe})$	$w(\text{V}_2\text{O}_5)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	资源储量/亿吨
大庙式钒钛磁铁矿	21 ~ 38	0.30 ~ 0.50	7 ~ 9	—	3.57
含磷超贫钒钛磁铁矿	17 ~ 20	0.10 ~ 0.20	5 ~ 7	3 ~ 6	3.60
普通超贫钒钛磁铁矿	10 ~ 20	0.06 ~ 0.30	1 ~ 3	<2	74.65

承德地区钒钛磁铁矿大多属超贫钒钛磁铁矿, 为岩体型矿化, 矿体厚大, 主要为含磁铁矿的基性、超基性岩浆岩侵入体。全铁品位为 10% ~ 20%, 磁性铁品位 $w(\text{MFe})$ 为 5% ~ 6%, 钒平均品位 0.02% ~ 0.3%, 钛平均品位 1% ~ 6%, 磷平均品位 2% ~ 3%, 矿石易采易选, 平均 10t 矿石可选出 1t 精矿, 精矿品位可达 64% ~ 66%, 目前承德地区由超贫钒钛磁铁矿生产的铁精矿年产量达到 1500 万吨/年。

目前我国攀钢、承钢钒钛磁铁精矿主要作为高炉炼铁的原料, 回收铁和钒。由于高炉冶炼钒钛磁铁矿的特殊性, 一些关键技术问题尚待进一步解决和完善, 其中提高钒钛磁铁烧结矿的产量、质量是急需解决的关键问题之一。

1.2 钒钛磁铁烧结矿的性能

1.2.1 钒钛磁铁烧结矿矿物组成

根据 TiO_2 含量的高低, 钒钛磁铁烧结矿可分为高钛型 (攀钢)、中钛型 (承钢) 和低钛型 (马钢), 烧结矿的化学成分见表 1-2。

表 1-2 国内钒钛磁铁烧结矿的化学成分 (质量分数)

厂名	$w(\text{TFe})$ /%	$w(\text{FeO})$ /%	$w(\text{SiO}_2)$ /%	$w(\text{CaO})$ /%	$w(\text{MgO})$ /%	$w(\text{S})$ /%	$w(\text{V}_2\text{O}_5)$ /%	$w(\text{TiO}_2)$ /%	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ /%	$w(\text{CaO})/$ $w(\text{SiO}_2)$
攀钢	47.85	7.38	5.71	10.12	3.08	0.035	0.40	8.85	4.26	1.77
承钢	55.09	12.15	3.32	6.43	2.63	0.051	0.75	3.40	2.89	1.95
马钢	53.28	16.54	6.22	11.63	3.08	0.078	0.42	1.32	2.00	1.87

钒钛磁铁矿烧结过程中的石灰石分解、铁氧化物的氧化及还原过程与普通矿烧结基本相同^[5]。但由于钒钛磁铁精粉的烧结特性, 其矿物形成过程 (包括固相反应、熔体形成、冷却结晶等方面) 具有自身的特点。

钒钛磁铁烧结矿和普通烧结矿两者磁铁矿含量相差不大, 钒钛磁铁烧结矿中赤铁矿含量比普通烧结矿高出 5.31%, 但其铁酸钙含量较普通矿低 13% 左右; 玻璃相和硅酸二钙含量比普通矿高 1.5% 左右^[6]。对钒钛磁铁烧结矿矿物组成和微观结构的研究表明, 随着钒钛磁铁矿比例的提高, 烧结矿中钙钛矿含量增加, 铁酸钙含量减少。且骸晶与散骨结构的赤铁矿含量增加, 铁酸钙的形态逐渐由针

状向柱状、粒状转变；由于液相生成难度增大，脆性的钙钛矿含量增加，以及强度好的针状铁酸钙含量减少，使得烧结矿的成品率和转鼓强度随着钒钛磁铁矿比例的提高而降低^[7]。

钒钛磁铁烧结矿的主要矿物组成有：钛磁铁矿、钛赤铁矿、铁酸钙、钙钛矿、钛榴石、钛辉石和玻璃体等。其次，还可能存在钙硅酸盐、钙铁硅酸盐、浮氏体、游离 CaO 和金属铁等^[8-10]。

1.2.1.1 钛赤铁矿

钛赤铁矿是钒钛磁铁烧结矿的主要含铁物相之一，是钛铁矿—赤铁矿固溶体，除 Ti、Fe 以外，还有 Al、Mg、Mn 等元素固溶在其中。它一般出现在孔洞周边，或沿钛磁铁矿晶粒边缘，形成花瓣结构，有的占据钛磁铁矿立方体面呈网格状结构，有的呈板条状或片状独立存在。在一些氧化度高的烧结矿中，钛赤铁矿不仅局限在空洞和裂缝附近，而往往是大片出现，表明磁铁矿的氧化是在液相尚未完全固结时进行的。钛磁铁矿、钛赤铁矿是钒钛磁铁烧结矿的主要含 Fe 物相。

1.2.1.2 钛磁铁矿

钛磁铁矿也是钒钛磁铁烧结矿主要的含铁物相，是以 Fe_3O_4 为基的复杂固溶体，有 Mg、Al、Ti、Mn 和 V 等元素固溶其中。低温时保持原精矿中磁铁矿的颗粒形状，但其内部的网格状钛铁矿已转变成赤铁矿—钛铁矿固溶体。原矿中的镁铝尖晶石破碎，钛铁晶石消失。但内部网格状的钛磁铁矿已转变成赤铁矿—钛铁矿固溶体。在中等温度时，磁铁矿多数以菱面体和粒状形状存在，其边缘为钛赤铁矿的固溶体。在高温时，磁铁矿为连晶发育，有些同铁酸钙和钙钛矿形成连晶^[11-14]。

1.2.1.3 钙钛矿

钙钛矿是熔剂性钒钛磁铁烧结矿中的主要含 Ti 矿物，其形态多以粒状、树枝状、纺锤状和骨架状零散分布于硅酸盐渣相中，或在钛赤铁矿和钛磁铁矿的晶间。最新研究表明钙钛矿并不属于黏结相^[15]，主要是因为钙钛矿熔点高达 1970°C ，在冷却过程中首先析出，并被其他低熔点硅酸盐或玻璃相所包围，而且钙钛矿本身并没有黏结作用，即使可以在钛磁铁矿晶粒间起到某种“连晶”界面作用，但在外力作用下，极易受到破坏，因此，在烧结过程中，控制钙钛矿的生成，对改善熔剂性钒钛磁铁烧结矿强度有重要意义。

1.2.1.4 铁酸钙

铁酸钙的化学式一般为 $n\text{CaO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，实际上其本身还固溶了一部分的 SiO_2 和 Al_2O_3 。铁酸钙的形状有粒状、针状和柱状。由于其熔点较低，所以在冷凝时析出较晚，可同其他低熔点硅酸盐共同起到黏结作用。对普通熔剂性烧结矿，特别是高碱度烧结矿，铁酸钙是改善烧结性能的重要因素。对于钒钛磁铁烧结矿，它同样也是要求大力发展的矿物组成^[16]。

1.2.1.5 CaO-SiO_2 体系矿物

生产熔剂性烧结矿时, 烧结料中的 CaO 与 SiO_2 反应生成的化合物有: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 其中, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 是熔剂性烧结料固相反应阶段最可能产生的硅酸盐化合物。其冷却过程中将发生晶型转变, 引起体积膨胀 (由 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转变为 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 体积膨胀 10%), 结果导致已经固结成形的烧结矿发生粉碎^[17,18]。

1.2.1.6 铁榴石

铁榴石是熔剂性钒钛磁铁烧结矿中常见的含钛硅酸盐矿物, 化学分子式较复杂, 熔点低, 结晶晚, 烧结矿中多呈粒状、浑圆状和树枝状集合体, 对钒钛磁铁烧结矿起到一定的黏结作用。

1.2.1.7 钛辉石

钛辉石熔点较低、成分复杂、含钛的硅酸盐矿物。在熔剂性烧结矿中, 常呈块状集合体、短柱状存在, 填充于钛磁铁矿、钙钛矿之间, 是重要的硅酸盐黏结相。

另外, 在钒钛磁铁烧结矿中还存在有一定量的玻璃体。它属于熔点低凝固最晚的硅酸盐黏结相。其中含有一定量的含钛化合物, 呈板粒状, 性脆、还原性差, 对烧结矿的冶金性能产生不利影响^[19~21]。

1.2.2 钛在烧结过程中的行为

与普通烧结矿相比, 钒钛磁铁烧结矿最突出的特点是存在大量钙钛矿, 其外观与结构如图 1-1 所示。由图 1-1 可知, 钙钛矿一般为立方体或八面体形状。微观结构是理想的立方结构, 八面体略有扭转。钛离子处于立方晶胞体心, 氧离子

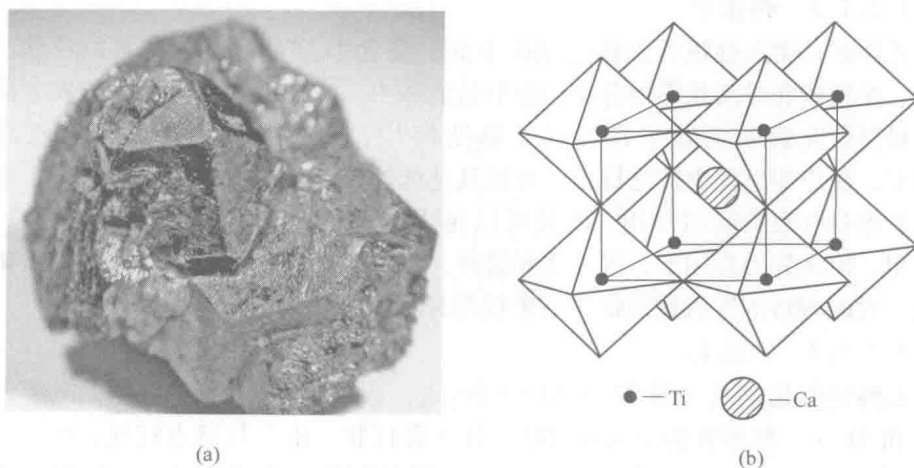


图 1-1 钙钛矿的外观与结构

(a) 钙钛矿外观; (b) 钙钛矿结构

处于面心，钙离子位于角顶。钙钛矿立方晶体常具平行晶棱的条纹，这是高温变体转变为低温变体时产生聚片双晶的结果^[22~24]。

钙钛矿熔点很高（1970℃），在冷却过程中最先析出，且被其他低熔点硅酸盐或玻璃相所包围黏结，它本身并无黏结作用。即使它存在于钛磁（赤）铁矿晶粒间起某种“连晶”界面，但在外力作用下，此“连晶”界面也易破坏，使烧结矿强度下降。可见，控制和限制钙钛矿的形成，对改善熔剂性钒钛磁铁烧结矿强度有重要意义^[5]。

钒钛磁铁烧结矿低温还原粉化除与赤铁矿还原成磁铁矿体积膨胀有关外，还与烧结矿中含钛化合物组成及性质有关。CaO-TiO₂ 状态图如图 1-2 所示^[25]，由图 1-2 可知，随着温度和 TiO₂ 含量的不同，CaO 与 TiO₂ 可以形成 3CaO·2TiO₂、CaO·TiO₂ 和 CaO·3TiO₂ 三种化合物。CaO 与 TiO₂ 比例为 1:1 时，随着温度降低，在 1915℃ 时首先析出 CaO·TiO₂，温度继续降低，分别共晶析出 3CaO·2TiO₂ 和 CaO·3TiO₂。

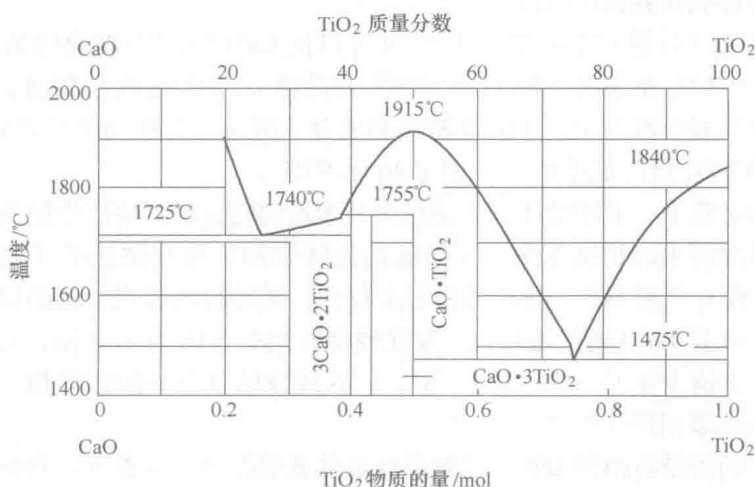


图 1-2 CaO-TiO₂ 状态图

根据热力学分析，CaO 与 SiO₂、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 的固相反应可以生成硅酸钙、铁酸钙和钙钛矿。TiO₂ 与 CaO 的亲合力大于 Fe₂O₃ 与 CaO 的亲合力。钙钛矿在烧结过程中的行为严重影响到铁酸钙的形成，它们的生成自由能如式（1-1）和式（1-2）所示^[26]：



由式（1-1）和式（1-2）可知，随着温度升高，均有利于两个反应向右进

行,在烧结温度条件下,钙钛矿的形成比铁酸钙容易得多,且随着烧结原料中 TiO_2 含量的增加,提高了式(1-1)的反应物浓度,增大了反应向右进行的趋势,有利于钙钛矿的生成。同时参与式(1-2)的 CaO 浓度降低,不利于铁酸钙生成。所以在烧结工艺条件相同时,随着 TiO_2 含量增加,钙钛矿增加,铁酸钙减少,二者互为消长关系。

任允芙研究发现^[25],含钛铁精矿在烧结过程中首先生成铁酸钙,之后随温度升高铁酸钙和硅质物料发生反应生成硅酸盐熔体。最后成品矿由玻璃相,铁酸钙固结,钛赤铁矿的连晶也起一定的固结作用。烧结前 92.24% 的 TiO_2 固溶于钛磁铁矿中,随着烧结过程一系列物理化学变化,钛的赋存状态也发生了变化。对于熔剂性钒钛磁铁矿烧结料,钛磁铁矿中的钛一部分转到钛赤铁矿中,一部分直接进入熔体;钛赤铁矿中的钛部分转入铁酸钙,部分进入熔体;脉石中的钛随着与铁酸钙、氧化钙、铁相的反应进入硅酸盐熔体中。钛铁矿在 800°C 左右与紧密接触的磁铁矿结合生成钛铁晶石,钛铁晶石和镁铝尖晶石在 1150°C 时固溶于磁铁矿中,最终形成钛磁铁矿固溶体^[27,28]。

含钛矿物(钛铁矿和钛铁晶石)也可以同 CaO 作用形成较低熔点的液相(在 CaO-FeO-TiO_2 系中有 1288°C 和 1299°C 共晶物)。初生液相在高温下可以同周围的固态物质起熔蚀作用,不断改变液相成分。通过计算矿物的相对含量表明,钙钛矿中的 TiO_2 量占烧结矿 TiO_2 总量的 38.93%。

在冷却过程中,液相熔体首先结晶出高熔点的钙钛矿,熔体中的铁氧化物浓度提高。继之析出的是钛赤铁矿(如氧化性气氛强)和钛磁铁矿(如还原性气氛强)。因 SiO_2 含量不高,故硅酸钙析出较少,其后析出熔点较低的铁酸钙。由于 TiO_2 、 CaO 及 Fe_xO 的优先析出,因此残余液相中 SiO_2 含量升高,随后析出的是低熔点、含有少量 Ca 、 Fe 、 Mg 、 Al 、 Ti 等成分的复杂硅酸盐矿物,来不及结晶的液相以玻璃相形式存在。

烧结矿的固结将由铁酸钙和低熔点硅酸盐液相黏结、钛赤铁矿和钛磁铁矿的连晶来实现。由于高温的烧结层是液固共存体系,它的冷却结晶过程要比单一液态熔体的冷却结晶过程复杂得多。如在 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$,熔融的铁酸钙可同尚处于固态的钛铁矿和钛铁晶石反应生成钙钛矿^[29],其化学反应式为:



与普通烧结相比,钒钛磁铁矿烧结液相熔体是一个十分复杂的体系。

1.2.3 钒钛磁铁矿烧结矿的冶金性能

1.2.3.1 单矿物的还原性和抗压强度

Fe_2O_3 有最好的还原性,其次是 Fe_3O_4 。钛铁矿和钛铁晶石在开始阶段还原性较 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 差,但后期好于 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。铁酸钙的还原性随其中 CaO 的

增加而降低, 钛辉石和钛榴石等硅酸盐的还原性较差。对于钒钛烧结矿, 虽然含铁品位低, 但由于 SiO_2 低, 形成难还原的硅酸盐相少, 氧化度高, FeO 低, 故还原性不比普通烧结矿差, 有时还比普通烧结矿好^[30]。

Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 虽未熔化, 但有收缩固结。 Fe_3O_4 由于再结晶良好, 故强度高, 而 Fe_2O_3 在 1420°C 焙烧时可发生分解反应, 影响再结晶, 故强度差。铁酸钙的强度随其中 CaO 量的升高有所下降, 但 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的强度较高。所有硅酸盐矿物的强度也较高。钛铁矿和钛铁晶石的强度较差, 特别是钛铁矿。在 1420°C 通过固相反应合成的钙钛矿强度很差, 硬而脆, 强度较差, 一触即溃。钒钛烧结矿中的主要矿物是钛赤铁矿, 其次是钛磁铁矿和钙钛矿, 而铁酸钙和硅酸盐相对较少, 故其转鼓强度较普通烧结矿为低^[31]。可见, 提高烧结矿碱度, 采用低温氧化性烧结, 可以抑制钙钛矿生成和发展铁酸钙, 适当配加普通矿粉以发展硅酸盐液相, 对于提高烧结矿强度有利。

钒钛烧结矿的转鼓强度较普通烧结矿低。其原因是: 矿粉含 TiO_2 高, 加 CaO 后易于形成脆性的钙钛矿; 含 SiO_2 低, 可作黏结相的硅酸盐少; 精矿含 TiO_2 高, 其熔化温度高, 在一般烧结温度下液相少。

增加配碳量可使转鼓强度提高, 但 FeO 增加和脱 S 率降低。当配碳量超过一定配比时, 转鼓强度反而下降。因为, 增加配碳量有使液相增多改善转鼓强度的作用, 但也有不利提高转鼓强度的影响。例如 FeO 升高, Fe_2O_3 减少, 铁酸钙减少, 钙钛矿增多。在低碱度区, 增加配碳量可以改善强度; 而在高碱度区, 增加配碳量则降低强度^[32-34]。由此可见, 在生产高碱度烧结矿时, 增加配碳量不一定能提高强度, 因为这有助于钙钛矿形成。控制适当配碳量、发展铁酸钙和抑制钙钛矿对提高强度有利。

增加 TiO_2 含量, 有助于钙钛矿形成, 故使转鼓强度降低。因此, 在有条件的情况下配加适量普通矿则可降低 TiO_2 含量, 并可增加 SiO_2 量, 从而可以改善强度。在全钒钛烧结的条件下, 就不能配加普通矿, 而需另寻其他改善措施, 如提高碱度和采用低温烧结, 这可发展铁酸钙和减少钙钛矿的形成^[35]。

1.2.3.2 钒钛烧结矿的还原性

钒钛烧结矿的还原性能一般比普通烧结矿好, 因为钒钛烧结矿 FeO 含量低, 氧化度高。在还原过程中, 由于 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 时晶型转变, 引起微裂纹, 改善了气体的扩散条件^[36]。

一般增加 TiO_2 含量, 烧结矿中含铁量和含铁物质减少 (如钛赤铁矿和铁酸钙等), 而脉石矿物增加 (如钙钛矿和钛辉石), 增加了还原气体在矿石内部向铁矿物扩散的阻力, 所以还原性变差。

钒钛烧结矿也随其碱度升高, 铁酸钙增加, 还原性改善, 同普通烧结矿相似。

1.2.3.3 高温冶金性能

钒钛烧结矿的高温冶金性能一般比普通烧结矿好,因为其中含有高熔点矿物。随含量增加,渣相熔点升高,烧结矿的软熔温度提高。因此高温还原性能有所改善。提高碱度,软熔温度也有改善,因为高熔点钙钛矿增加,高温还原性也有改善,同时还可以抑制炉内高温区的 Si、Ti 还原。由于钙钛矿增加和渣相熔点升高,故滴落后的残渣率增加^[37,38]。所以,提高烧结矿碱度,不仅有利于提高强度和利用系数,而且也可以改善高炉冶炼过程。因此,发展双碱度和炉料结构对承钢是有益的。

随配碳量增加,FeO 增高,软化熔滴温度降低,高温还原性能变差,但可抑制还原 Si、Ti,残渣率和渣中 TiC 减少。因此烧结矿中应控制合适的 FeO 含量^[10]。此外,适当增加烧结矿中 MgO 的含量,也可以改善高温冶金性能和抑制在高温区熔滴带的还原。

1.2.4 钒钛磁铁烧结矿冶金性能存在的主要问题

烧结矿冶金性能主要包括:熔滴性能、软化性能、还原性能和低温还原粉化性能等。其中低温还原粉化性能严重制约钒钛磁铁烧结矿在高炉中的使用。烧结矿还原时,在 400~600℃ 的温度范围粉化显著,这种现象称为低温还原粉化。高炉冶炼还原粉化严重的烧结矿时,炉尘量大增、频繁结瘤、煤气分布不良、焦比升高、产量降低、生铁质量变坏。彭甲平^[39]研究了矿石粉化率同冶炼指标的关系。研究发现,矿石粉化率同冶炼指标的关系是:矿石自然粉化率降低 5%,高炉焦比下降 5%,产量上升 10%。 $RDI_{+3.15}$ 每提高 5%,煤气中 CO 的利用率将提高 0.5%,高炉焦比下降和产量提高各 1.5%^[40~42]。

与普通烧结矿相比,钒钛磁铁精粉除含 TiO_2 和 V_2O_5 外,还具有“二低三高”的特点,即铁品位、 SiO_2 含量低, TiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 含量高^[43]。承德钒钛磁铁精粉粒度粗,呈比较规则的圆球状,颗粒之间的黏附力很弱,混匀制粒后小球热稳定性比较差,抗冲击能力比较弱。这种精粉制粒性能差,直接用于烧结工艺太细,用于球团工艺又太粗,属难烧矿粉。生产出的烧结矿 SiO_2 含量低,硅酸盐黏结相少,存在大量不起黏结作用的钙钛矿,且妨碍钛赤铁矿和钛磁铁矿间的连晶作用^[44];同时钒钛磁铁烧结矿中矿物的多样性和不同的热膨胀性引起的内应力比普通矿大,在低温还原阶段($\leq 500^\circ C$)会导致大量微裂纹的形成,为更高温度范围内形成粗大裂纹和碎化程度的加剧提供了有利条件^[45]。普通矿的 $RDI_{+3.15}$ 一般大于 70%,而钒钛磁铁烧结矿的 $RDI_{+3.15}$ 一般只有 20%~40%。上述原因导致钒钛磁铁烧结矿粒度偏小、粉化率高、冷强度差。因此,钒钛磁铁烧结矿的质量远远不能满足大高炉生产的需要,严重制约了高炉的顺行和炼铁系统成本的降低。