

高温下高炉渣与碳的还原

吴 铨 陈春元 刘兴慧 姚克虎 杜春荣

北京科技大学冶金学院, 北京 100083

摘 要 在高温条件下合成和实际高炉渣与碳的还原过程中, SiO_2 在 2 123 K 以上全部被碳还原, MgO 在 2 173 K 以上可全部被还原, 而 Al_2O_3 即使在 2 273 K 只被还原 63 %。合成高炉渣在碱度不变时, 增加 MgO 含量, 可使渣中还原 SiO_2 生成的 SiC 增加和 SiO 减少。随着温度升高和与碳混合均匀, 实际高炉渣中氧化物的还原和反应后渣中 Al_2O_3 的含量都增加, 而生成 SiC 的量减少; 渣中 MgO 的含量明显降低, 在较高的温度下渣中 MgO 全部被还原。

关键词 高炉渣; 合成渣; 碳还原; 高温

分类号 TF 524

SiO_2 在高温下被碳还原的行为对不同的炼铁工艺都产生重要的影响^[1-3]。在熔融气化炉和全富氧高炉采用全氧的流程中, 风口前的理论燃烧温度因富氧而大大升高, SiO_2 被还原后形成的气态 SiO , 一部分被排出炉外。与此类似, 高炉进行高富氧大喷煤和熔融气化法煤造气时, 因风口前的温度大幅度地升高, 灰分中的 SiO_2 被还原, 形成的 SiO 又可能被排出到炉外, 使得硅负荷在炉内下部大量减少, 这将给冶炼过程带来一些不利的影 响。对熔渣来讲, 由于低硅冶炼 CaO 和 Al_2O_3 的含量会大幅度上升, 使熔渣粘度升高和流动性变差, 导致熔渣不易排出。

在一些新的炼铁工艺中增加了纯氧的使用, 使理论燃烧温度增加许多。但因在较高温度试验的难度较大, 有关这方面的研究报道较少。本文在实验室条件下, 测定了合成和实际高炉渣在 2 123~2 273 K 时和碳反应。对还原后的试样进行化学分析和 X 射线的衍射分析, 讨论了不同因素对渣中 SiO_2 还原后生成产物的影响, 为深入地 了解不同炼铁流程中 SiO_2 在较高的温度下被碳还原的行为提供基础数据。

1 试验设备和过程

试验是在高温碳管炉中进行的, 碳管电阻

炉的功率为 30 kW, 碳管内径为 60 mm, 长度为 500 mm, 其恒温带长约 110 mm, $\pm 10^\circ\text{C}$ 。控温仪为 JWT-702 型控温仪, 钨铼热电偶测温, 温度误差 1 %, 总的控温精度为 $\pm 15^\circ\text{C}$ 。石墨坩埚是在直径为 40 mm 和高为 100 mm 石墨上均匀钻成 3 个直径为 15 mm 和深为 80 mm 的孔, 在每孔内放入合成渣。在碳管炉内上下各安装 1 个钨铼热电偶, 下面的热电偶作为控温, 而上面的热电偶是作为测温的。在试验时炉内管通入氩气进行保护。炉口用炉盖封上, 炉盖上有排气管。

试验过程是, 首先在石墨坩埚各孔中放入按不同成分配好的试剂, 试剂在入炉前烘干。采用容许电流升温至 1 673 K 恒温 2 min, 而后采用最大容许电流快速达到试验的温度, 恒温 12 min。关电降温, 降温过程一直通入保护气体。试验冷却后将渣样取出, 称重, 并对渣样进行化学成分分析和 X 射线衍射分析。每个试验点进行 3 次取其平均值作为最后的结果。

试验所用纯氧化物和合成渣均为分析纯试剂, 所用的单元渣的成分 w/%: MgO 76.9, 碳粉 23.1; SiO_2 83.3, 碳粉 16.7; Al_2O_3 73.6, 碳粉 26.4。合成渣样各组元的成分和加入的碳粉量如表 1 所示。

试验所用高炉渣为鞍钢九高炉生产制钢生铁的实际炉渣, 其化学成分如表 2 所示。10 g 高炉渣配 2 g 碳粉, 高炉渣一种是小 于 149 μm 的粉渣, 另一种是 2 mm 左右的粒渣。

1999-10-29 收稿 吴铨 男, 48 岁, 副教授, 博士

*国家自然科学基金资助课题 (No. 59974002)

国家教委回国留学人员资助项目 (No. 95-135)

表 1 合成高炉渣和碳的组成

Table 1 The composition of synthetic slags and carbon

$w_{CaO}/\%$	$w_{MgO}/\%$	$w_{SiO_2}/\%$	$w_{Al_2O_3}/\%$	$w_{碳粉}/\%$	$r_{(CaO+MgO)/SiO_2}$
31.9	4.6	31.9	13.7	18.0	1.14
30.5	6.0	31.9	13.7	18.0	1.14
27.5	9.0	31.9	13.7	18.0	1.14
24.0	12.5	31.9	13.7	18.0	1.14

表 2 实际高炉渣的组成

Table 2 The composition of the practice blast furnace slag

$w_{CaO}/\%$	$w_{MgO}/\%$	$w_{SiO_2}/\%$	$w_{Al_2O_3}/\%$	$w_{其他}/\%$	$r_{(CaO+MgO)/SiO_2}$
41.22	4.49	38.50	10.49	5.3	1.19

2 试验结果和讨论

图 1 为纯物质在反应后还原率和温度的关系图. 从图 1 可见, 在本试验条件下纯 SiO_2 在 2123 K 的温度以上可被碳完全还原, 纯 MgO 要在 2173 K 温度以上. SiO_2 和 MgO 都是等摩尔配碳, SiO_2 在被还原都形成了 SiO 气体. 在高温反应时, 随炉内排出的气体中有许多白色的细小颗粒, 这是被还原的 SiO 和 Mg 冷凝后的产物. 高温炉反应冷却后, 在炉内管壁上附着许多这种白色细小颗粒. 纯 Al_2O_3 在高温条件下也与碳进行反应, 产生一些气态的铝氧化物, 随炉内的气体排出, 但还原率在 2273 K 也不超过 63%, 在 2123 K 还原率仅为 15.6% 左右, 在 2223 K 后还原率变化趋于平稳. 在氧势图上 CO

和 Al_2O_3 的交点在 2273 K^[4], 由于反应气体产物随着炉内热气体不断地被排出, 使 Al_2O_3 在 2123 K 温度下也能够与碳发生还原反应.

表 3 给出了在 2223 K 和 MgO 含量的变化条件下, 渣样失重率和试验后渣样化学成分分析的结果. 由于在渣样中含有碳, 表 3 中给出的成分是将渣样中的碳含量除去后重新计算的结果. 从分析结果可见, 在 2223 K, 渣中的 SiO_2 和 MgO 也都可以被还原. 随着 MgO 的增加, 渣样的失重率也增加. 这是因为在较高温度下, 渣中的 MgO 可以全部被还原.

图 2 是 2 号样反应后渣样的 X-射线衍射分析的结果. 从图 2 可见, 反应后渣中的产物是 SiC , $3CaO \cdot Al_2O_3$, $1.8 CaO \cdot Al_2O_3$ 和碳. 依据表 3 的结果通过计算可以得到 SiO_2 被还原后形成

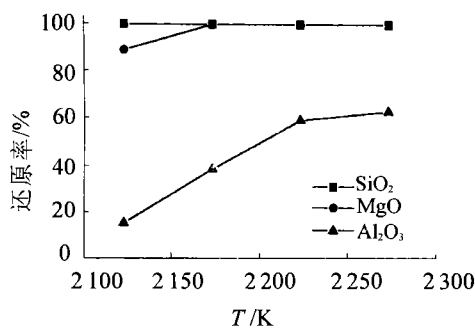


图 1 氧化物被碳还原率与温度的关系

Fig.1 The relationship between reduction rate of oxides with carbon and temperature

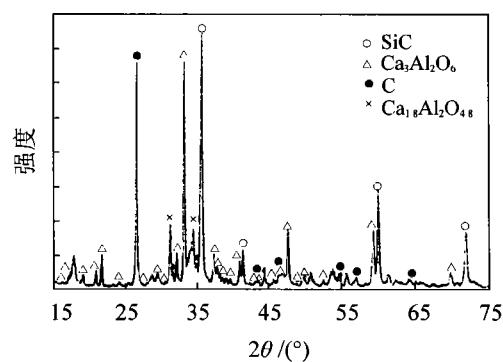


图 2 合成熔渣还原后的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the reduced synthetic slag

表 3 合成渣样失重率和试验后成分

Table 3 The rate of lose weight and composition of reduced synthetic slags

序号	原渣质量/m/g	失重率/%	$w_{CaO}/\%$	$w_{Al_2O_3}/\%$	$w_{SiC}/\%$	$w_{MgO}/\%$	$w_{其他}/\%$
1	8.78	55.7	32.36	26.61	32.84	0	8.19
2	8.62	56.6	31.56	28.31	33.90	0	6.23
3	8.51	57.0	32.78	29.60	35.20	0	3.42
4	8.12	60.1	27.96	28.59	38.30	0	5.15

SiO 和 SiC 比例, 图 3 给出了在三元碱度不变条件下, 随 MgO 量的增加生成 SiO 和 SiC 的示意图. 由图 3 可见, 随 MgO 含量的增加还原生成 SiO 的量略有较少, 而 SiC 的含量略有增加.

表 4 给出了实际高炉渣在不同温度下的失重率和还原后熔渣成分分析. 从表 4 可见, 随着温度的升高, 2 种渣样的失重率在逐步增加, 渣中的氧化镁的含量逐渐较少, 在温度达到 2273 K 时实际渣中都没有 MgO 存在. 而温度的变化, 对反应后渣中由 SiO₂ 还原生成 SiC 量的影响不大.

图 4 给出了反应后渣中 Al₂O₃ 的比率 r ($r =$

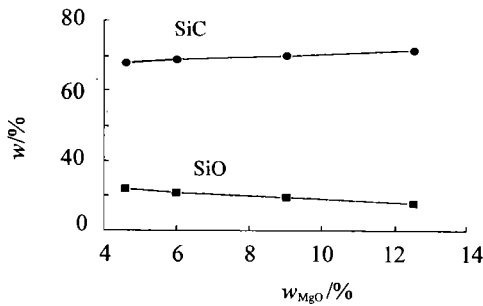


图 3 合成渣中 MgO 含量对生成 SiC 和 SiO 的影响

Fig.3 Influence of MgO content in the synthetic slag on formation of SiC and SiO

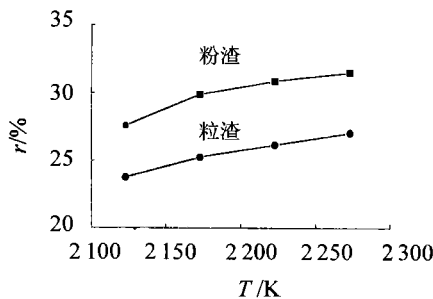


图 4 温度对还原后渣中 Al₂O₃ 比率的影响

Fig.4 Influence of temperature on Al₂O₃ content in the reduced practice blast furnace slag

$w_{Al_2O_3}/(w_{CaO}+w_{Al_2O_3}+w_{SiC}+w_{MgO})$) 随温度的变化, 从图 4 可见, 随着温度升高被还原后渣中 Al₂O₃ 的含量在逐步升高; 细小渣粉粒比颗粒 r 值要高, 在同一温度下, 反应的失重率和还原后渣中 Al₂O₃ 的比率都高, 而 SiC 的比率却下降.

图 5 为表 4 中序号 3 试验后渣样的 X-射线衍射分析结果, 与图 2 中衍射分析得到的物质组成完全相同. 衍射图的背底略有些高, 使一些峰值确定不了为何物质. 同样由化学分析结果可见, 也存在一些未确定的物质. 这些物质可能是在过高的温度下形成的、较为少见的物质. 由表 4 可见, 当渣中 MgO 含量增加时, 生成 SiC 和失重率都有所提高. 通过计算可以得到随 MgO 增加 SiO₂ 还原后生成 SiC 的比例增加. 这是因为当 MgO 还原增加后, 气相中 Mg 的分压增加, 使 SiO 的分压减少, 这样有利于在碳过剩的情况下硅进一步被还原和生成 SiC.

从高炉合成渣的试验结果看, 在碳过剩和碱度一定条件下, 增加 MgO 的含量可以使还原的 SiO₂ 生成 SiO 气体的量减少, 而使产生的 SiC 量增加. 前面已经讨论过, 高温条件下生成 SiC

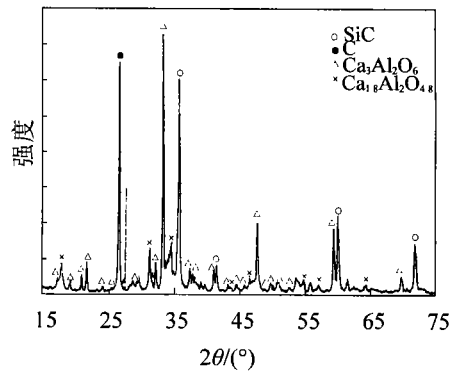


图 5 实际高炉渣还原后的 X-射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction pattern of the reduced practice blast furnace slag

表 4 实际高炉渣失重率和试验后成分

Table 4 The rate of lose weight and composition of reduced practice blast furnace slag

序号	T/K	粒度/mm	失重率/%	w _{CaO} /%	w _{Al₂O₃} /%	w _{SiC} /%	w _{MgO} /%	w _{其他} /%
1	2123	149×10 ⁻³	63.8	41.65	24.87	15.87	7.69	9.92
2	2173	149×10 ⁻³	65.0	43.59	26.45	15.45	2.98	11.53
3	2223	149×10 ⁻³	66.1	45.72	27.03	14.83	微量	12.42
4	2273	149×10 ⁻³	66.9	46.23	28.29	15.33	0	10.15
5	2123	2	53.9	40.94	21.68	20.28	8.16	8.94
6	2173	2	55.2	42.88	22.88	21.35	3.35	9.54
7	2223	2	56.8	43.50	23.53	22.86	微量	10.11
8	2273	2	57.6	44.02	24.07	20.88	0	11.03

对熔渣的影响比生成 SiO 有利. 在进行熔融还原气化工业模拟试验中, 已发现在排出的炉顶煤气中含有 SiO, 这些 SiO 会被再氧化成 SiO₂ 凝结在煤气排出管路上^[5]. 总而言之, 减少气体中 SiO 的含量对于生产操作是有利的.

由实际高炉渣与碳还原的试验结果看, 在较高理论燃烧温度的条件下, 渣中 Al₂O₃ 的含量会明显升高. 在高于 2223 K 的温度条件下, 渣中的 SiO₂ 和 MgO 都会被还原. 而温度变化对由 SiO₂ 还原生成 SiC 的影响却不大.

综上所述, 温度对熔渣中氧化物还原起到决定性的作用. 在一些炼铁工艺中风口前温度较高, 虽然采用加水的方法能显著降低理论燃烧温度, 可以抑制 SiO₂ 被还原, 又使气体中 H₂ 的含量增加. 但这使燃料比显著升高, 并且在 1083 K 还原其他氧化物所产生 H₂O, 使得一些氧化物成为氢氧化物, 使之强度下降并易于粉化. 所以用加水的方法来降低理论燃烧温度是不可取的. 近年来, 随着高炉喷煤量的不断提高和为改善环保采用喷吹方法处理粉尘, 使喷吹技术发展很快^[6,7]. 采用高于 200 kg/t 以上的喷煤量和在喷煤过程中加入一些含铁氧化物的粉尘, 都可以使风口前的理论燃烧温度降低. 这样既可以保持风口前的理论燃烧温度不至于过高, 又可以降低焦比和处理工业细粉尘.

3 结论

(1) 在本试验温度条件下, 纯 SiO₂ 将被碳几

乎全部还原. 纯 MgO 在 2173 K 以上几乎全部被还原, 而纯 Al₂O₃ 即使在 2273 K 的温度下也不能完全被还原. 温度是影响 SiO₂ 和碳还原的主要因素.

(2) 在 2223 K 的温度条件下, 四元渣与过剩碳的还原, 在碱度保持一定时, 随着 MgO 含量的增加也会使由 SiO₂ 还原生成的 SiO 减少并使生成的 SiC 增加.

(3) 在较高的温度下, 实际高炉渣被过剩的碳还原后, 渣中的 Al₂O₃ 所占的比率较大幅度的升高, 这对生产的正常操作产生不利的影响. 对在过高的理论燃烧温度的情况, 可采取增大喷煤量和加入含铁氧化物的细粉尘等措施, 将理论燃烧温度控制在工艺允许的最低的水平.

参考文献

- 1 Turkdogan E T, Kor G, Rruehan R. Studies of Blast Furnace Reactions. Ironmaking and Steelmaking, 1980, 7(6): 268
- 2 德田昌则, 追谷畅男, 大谷正康. 高炉内 Si 移动に関する热力学的考察. 铁と钢, 1972, 58(2):3
- 3 上谷年男, 高桥洋光, 山崎信, 等. 高炉の低 Si 操作. 川崎制铁技报, 1985, 17(4):9
- 4 黄希祜. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 5 杨守礼, 张建良, 黄典冰, 等. 富氧煤气化直接还原中几个工艺技术问题的研究. 庆祝林宗彩教授八十寿辰论文集. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- 6 吴铿, 杨天钧, Gudenau H W. 采用喷吹的方法处理钢铁冶炼过程产生的粉尘. 钢铁, 1999, 34(12):60
- 7 郭可中, 李肇毅. 宝钢高炉高煤比的新进展. 钢铁, 1999, 34(中国钢铁年会论文集 增刊): 147

Reduction of Blast Furnace Slags with Carbon at High Temperature

WU Keng, CHEN Chunyua, LIU Xinghui, YAO Kehu, DU Chunrong

Metallurgy School, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The reduction of the synthetic and practice blast furnace slags with carbon at high temperature was carried out. Over 2123 K and 2173 K the SiO₂ and MgO can all be reduced respectively, but at 2273 K the Al₂O₃ will be reduced only 63%. In the increasing of MgO at constant basicity of the synthetic slag, SiC and SiO formed by reducing SiO₂ in the slag can be increased and decreased respectively at the relative high temperature and enough carbon. By increasing the temperature and well mixing the practice slag and carbon, the reduction of oxides in the slag and Al₂O₃ in the reduced slag will be increased, SiC and MgO in the reduced slag will be decreased. The MgO in the slag can all be reduced at relative high temperature.

KEY WORDS blast furnace slag; synthetic slag; reduction with carbon; high temperature