

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.05.006

六元熔融还原渣黏度的分析

施 哲¹, 熊洪进²(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 北满特殊钢有限责任公司 技术中心, 齐齐哈尔 161041)

摘 要: 结合高效脱磷能力的熔融还原冶炼惠民高磷铁矿工艺及 HIs melt 熔融还原炼铁技术的特点, 选取 CaO-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 六元熔渣作为研究对象, 其熔渣成分为: 二元碱度 $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 0.8~1.4, Al₂O₃ 质量分数为 6.4%~15.4%, P₂O₅ 质量分数为 0~3%, MgO、FeO 质量分数分别为 4%、6%, 采用纯化学试剂配制熔渣。借助扫描电子显微镜对炉渣矿物组成和微观结构进行研究, 采用 RTW-10 熔体物性综合测试仪研究熔渣成分的变化对黏度产生的影响。研究表明: 该熔渣矿相结构主要以黄长石(钙铝黄长石、钙镁黄长石)为主, 呈方形状、粗大骨架状结构。当 P₂O₅ 或 Al₂O₃ 质量分数一定时, 随着碱度的提高, 熔渣的黏度降低; 当碱度或 P₂O₅ 质量分数一定时, 熔渣的黏度随 Al₂O₃ 质量分数的增加而增大; 当碱度或 Al₂O₃ 质量分数一定时, 黏度均随着 P₂O₅ 质量分数的增加而提高。

关键词: 熔融还原; 熔渣; 黏度; 高磷铁矿

中图分类号: TF557

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)05-037-09

Analysis on the viscosity of six different compound smelting reduction slag

SHI Zhe¹, XIONG Hongjin²(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Technology Center, Beiman Special Steel Co. Ltd., Qiqihaer, Heilongjiang 161041, China)

Abstract: In combination with Huimin high-phosphorus iron smelted by smelting reduction and HIs melt ironmaking technology, which have the advantages of high efficient dephosphorization, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO-P₂O₅ slags with basicity R (mass ratio of CaO to SiO₂) ranging from 0.8 to 1.4, Al₂O₃ ranging from 6.4% to 15.4%, P₂O₅ ranging from 0 to 3% and the content of MgO and FeO fixed as 4% and 6% respectively, are studied. The slags are synthesized by reagent grade. The mineral composition and microstructure of the slags are studied with scanning electron microscope and the effects of changes in the composition of smelting reduction slags on its viscosity are studied by RTW-10 melt comprehensive physical properties measuring apparatus. Results show that the mineral structure of slags are mainly composed of melilite(gehlenite and akermanite), which is characterized by square and thick skeleton form. The viscosity decreases with the increasing of the slag basicity at fixed P₂O₅ or Al₂O₃ mass fraction, increases with the increasing of Al₂O₃ mass fraction at fixed slag basicity or P₂O₅ mass fraction, and increases with the increasing of P₂O₅ mass fraction at fixed slag basicity or Al₂O₃ mass fraction.

Key words: smelting reduction; slag; viscosity; high-phosphorus iron

收稿日期: 2013-11-26

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(ZD2010001)

作者简介: 施哲(1957-), 男, 昆明理工大学教授, 博士, 主要从事钢铁冶金新技术及冶金反应工程学研究, (E-mail) zheshi5@hotmail.com。

云南惠民高磷铁矿资源储量大,但其成分复杂,矿物共生,易采难选,而高炉冶炼不能脱磷,加之物理、化学选矿脱磷、微生物脱磷、铁水预处理脱磷和转炉炼钢脱磷的金属回收率低,脱磷率低,周期长,污染性大^[1-5]。大量的高磷铁矿得不到很好地综合利用。

在熔融还原炼铁技术中,HIsmelt 技术有明显的脱磷效果^[6-11]。澳大利亚 HIsmelt 工厂曾使用含磷为 0.12% 的铁矿石,冶炼出了含磷仅为 0.04% 的铁水,对处理云南惠民高磷铁矿具有强大的优势和潜力。通过引进并吸收消化 HIsmelt 熔融还原工艺,在基于“HIsmelt 炼铁技术”的氧气顶吹熔融还原冶炼惠民高磷铁矿的工业性试验研究中,可将含磷 0.9% 的惠民铁矿冶炼出磷含量为 0.15% 的铁水^[12-14];同时在熔融还原冶炼云南惠民高磷铁矿过程中,铁元素被还原,磷元素也逐渐在熔融还原熔渣中进行富集,渣中有大量的 P_2O_5 与 FeO 等成分,不利于脱硫能力的提高,不同于 FeO 很低、脱硫效率显著的高炉渣,具有独特的物理和化学性质。但是在高磷铁矿的熔融还原试验过程中,磷进渣后会对渣的黏度和流动性产生影响,并没有相应的实验和报道,而国内外对熔融还原冶炼高磷铁矿的熔渣性能研究的报道很少,针对高磷铁矿的研究主要集中在新工艺的探索、操作工艺及其参数的优化,大部分报道都是对 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系的物理化学性能以及添加剂对其性能的影响^[15-17]。

因此,研究该渣系的性能对研究熔融还原冶炼工艺具有理论价值,可以为熔融还原冶炼惠民高磷铁矿提供合理的工艺参数,为有效地利用和控制熔渣的变化特性提供理论依据与重要的理论指导,同时也将进一步丰富和完善熔融还原工艺的内容。

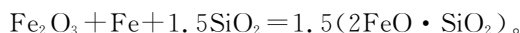
1 实验方案

1.1 实验方案设计

本实验研究结合高效脱磷能力的熔融还原冶炼惠民高磷铁矿工艺及 Hismelt 熔融还原炼铁技术的特点,选取 CaO-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 六元熔渣作为研究对象,其熔渣成分为:二元碱度 $R(CaO/SiO_2)$ 0.8~1.4, Al₂O₃ 质量分数为 6.4%~15.4%, P₂O₅ 质量分数为 0~3%、分别固定 MgO、FeO 质量分数为 4%、6%,采用纯化学试剂配制熔渣。借助扫描电镜与 X 射线衍射仪研究其矿相结构,RTW-10 熔体物性综合测试仪研究熔渣成分的变化对黏度产生的影响。

1.2 实验渣料准备

FeO 采用还原铁粉和分析纯 Fe₂O₃ 在高温下进行化学反应并以 SiO₂ 固定的方式获得,其化学反应方程式^[18-19]为

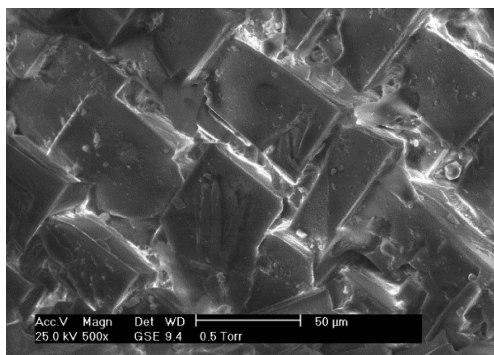


首先按照设计的成分称取还原铁粉和分析纯 Fe₂O₃,用玛瑙研钵充分研磨均匀,然后再按照比例称取其他成分,研磨均匀后,压制成块,放入内径 60 mm,高 75 mm 的刚玉坩埚内,置于 1 450 °C MoSi₂ 炉内保温 30 min 进行预熔,整个预熔过程通以氩气,防止熔渣氧化,以便使熔渣的成分均匀和稳定。预熔好的熔渣,待冷却后,捣碎研磨至 200 目后,封装干燥保存,以备使用。

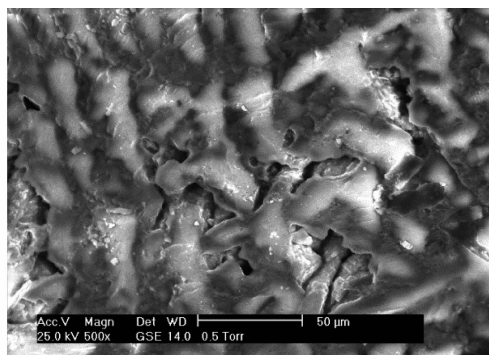
2 结果与分析

2.1 熔融还原高效脱磷熔渣的矿相结构

熔融还原渣的电镜和矿相结构照片如图 1 所示。



(a)



(b)

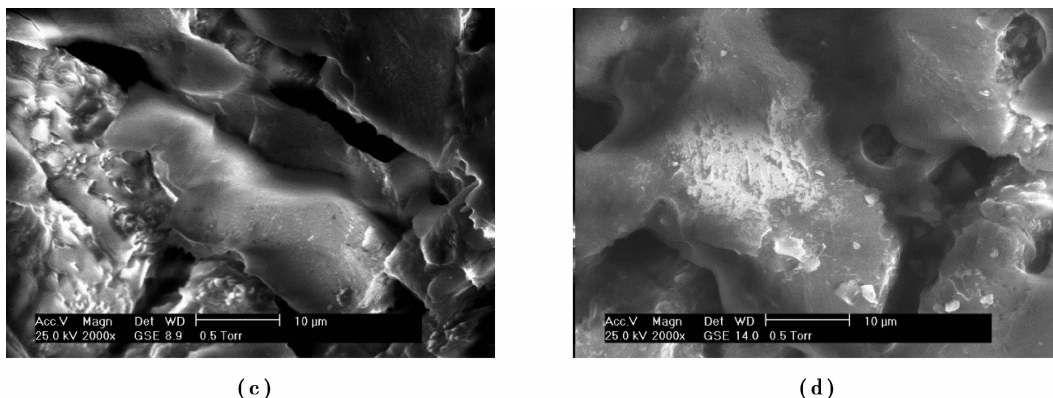


图 1 编号 12643 熔渣 SEM 图

熔融还原高效脱磷的熔渣(编号 12640,12643)X-ray 衍射物像如图 2 所示。

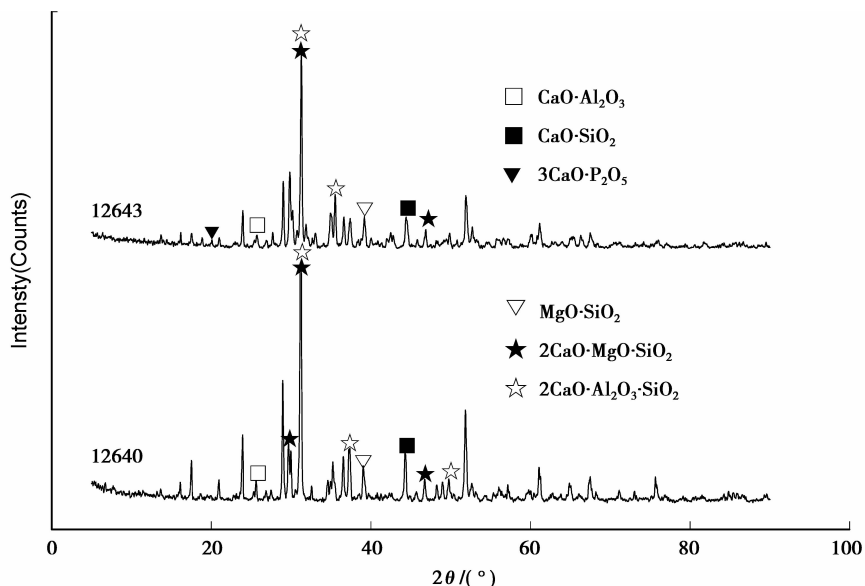


图 2 编号 12640 熔渣 X-ray 衍射物像

由图 1、图 2 可以看出熔渣的矿物结构呈方形状、粗大骨架状结构,主要以黄长石(钙铝黄长石、钙镁黄长石)为主。

2.2 熔融还原高效脱磷熔渣的黏度

实验测得熔渣的黏度列于表 1,温度对黏度的变化曲线如图 2 所示。

表 1 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO-P₂O₅ 渣系的黏度

编号	8640	8641	8642	8643	8940	8941	8942	8943	81240	81241	81242	81243	81540	81541	81542	81543
R	0.8															
$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)\%$	6.4				9.4				12.4				15.4			
$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)\%$	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
$\eta/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	0.213	0.22	0.229	0.233	0.283	0.289	0.292	0.296	0.332	0.341	0.343	0.35	0.352	0.361	0.378	0.384

续表 1

编号	10640	10641	10642	10643	10940	10941	109642	10943	101240	101241	101242	101243	101540	101541	101542	101543
R	1.0															
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	6.4				9.4				12.4				15.4			
$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	0.165	0.17	0.174	0.191	0.234	0.24	0.245	0.255	0.27	0.273	0.271	0.289	0.295	0.301	0.308	0.312
编号	12640	12641	12642	12643	12940	12941	12942	12943	121240	121241	121242	121243	121540	121541	121542	121543
R	1.2															
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	6.4				9.4				12.4				15.4			
$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	0.129	0.137	0.149	0.159	0.199	0.199	0.21	0.228	0.226	0.232	0.238	0.242	0.252	0.265	0.269	0.282
编号	14640	14641	14642	14643	14940	14941	14942	14943	141240	141241	141242	141243	141540	141541	141542	141543
R	1.4															
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	6.4				9.4				12.4				15.4			
$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	0.109	0.122	0.128	0.137	0.149	0.158	0.168	0.181	0.179	0.187	0.195	0.199	0.208	0.219	0.234	0.239

由图 3 可以看出,温度对熔渣黏度有较大的影响,黏度随着温度的升高而降低,这是因为升高温度使原子热运动的能量增加,供给质点移动所需要的活化能,质点的热震动加强,使熔渣中尺寸较大的流动单元解体,如熔渣中的聚合离子解体成为尺寸较小的流动单元,有利于质点的移动迁移,因而熔渣的黏度会下降。

由图 3 可知,该熔渣渣型为短渣。对于传统高炉实际生产中,在炉缸温度范围内,最适宜的熔渣黏度为 $0.4\sim 0.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[20],然而,在所研究的熔渣成分范围内, $1480\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,熔渣的黏度为 $0.1\sim 0.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,比传统高炉炼铁的熔渣黏度低,对炉衬的冲刷大,炉衬侵蚀快,因此,对于 HIs melt 熔融还原炼铁工艺,一代炉龄仅 12~18 个月。

2.2.1 碱度对熔渣黏度的影响

当 P_2O_5 质量分数分别为 0%、1%、2%、3% 时,碱度对熔渣黏度的影响如图 4 所示,当 Al_2O_3 质量分数分别为 6.4%、9.4%、12.4%、15.4% 时,碱度对熔渣黏度的影响如图 5 所示。

由图可以看出,当 P_2O_5 、 Al_2O_3 质量分数一定时,碱度从 0.8 逐渐提高到 1.4,熔渣的黏度降低,这是因为,随着熔渣碱度的提高, CaO 的质量分数增加, $\text{CaO}=\text{Ca}^{2+}+\text{O}^{2-}$, CaO 离解产生的 O^{2-} 随之增加, O^{2-} 进入到硅氧复合阴离子,可使熔渣中聚合而成的复杂结构的硅氧复合阴离子离解成比较简单的硅氧络离子,熔渣中结构单元的半径减小,迁移的阻力减小,因此熔渣的黏度会降低,增加了熔渣的流动性,对比两组碱度对黏度的影响变化曲线,还可以发现,当 P_2O_5 质量分数分别为 0%、1%、2%、3% 时,碱度对熔渣黏度的影响变化曲线较当 Al_2O_3 质量分数分别为 6.4%、9.4%、12.4%、15.4% 时,碱度对熔渣黏度的影响变化曲线稀疏,表明 Al_2O_3 对熔渣黏度的影响程度要大于 P_2O_5 。

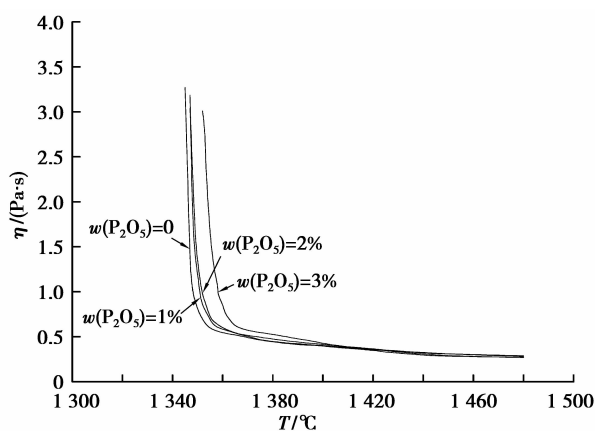


图 3 熔渣黏度曲线
($R=1.0$; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=12.4\%$)

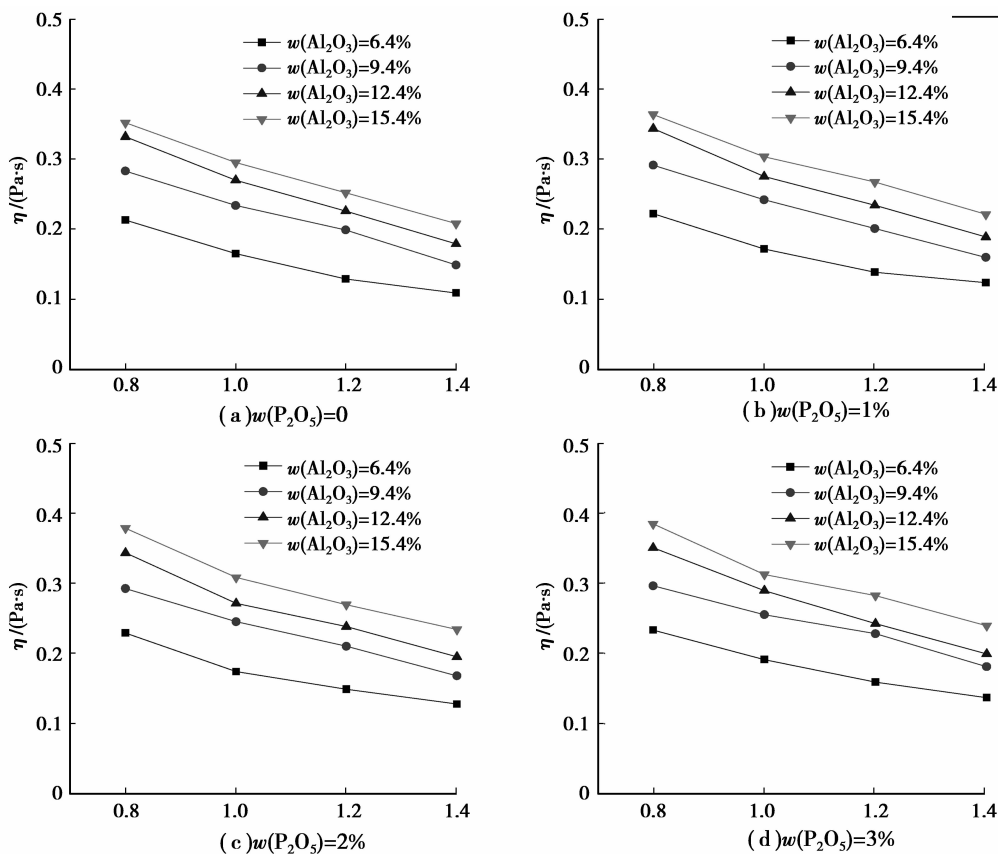


图 4 P_2O_5 质量分数不同时碱度对熔渣黏度的影响

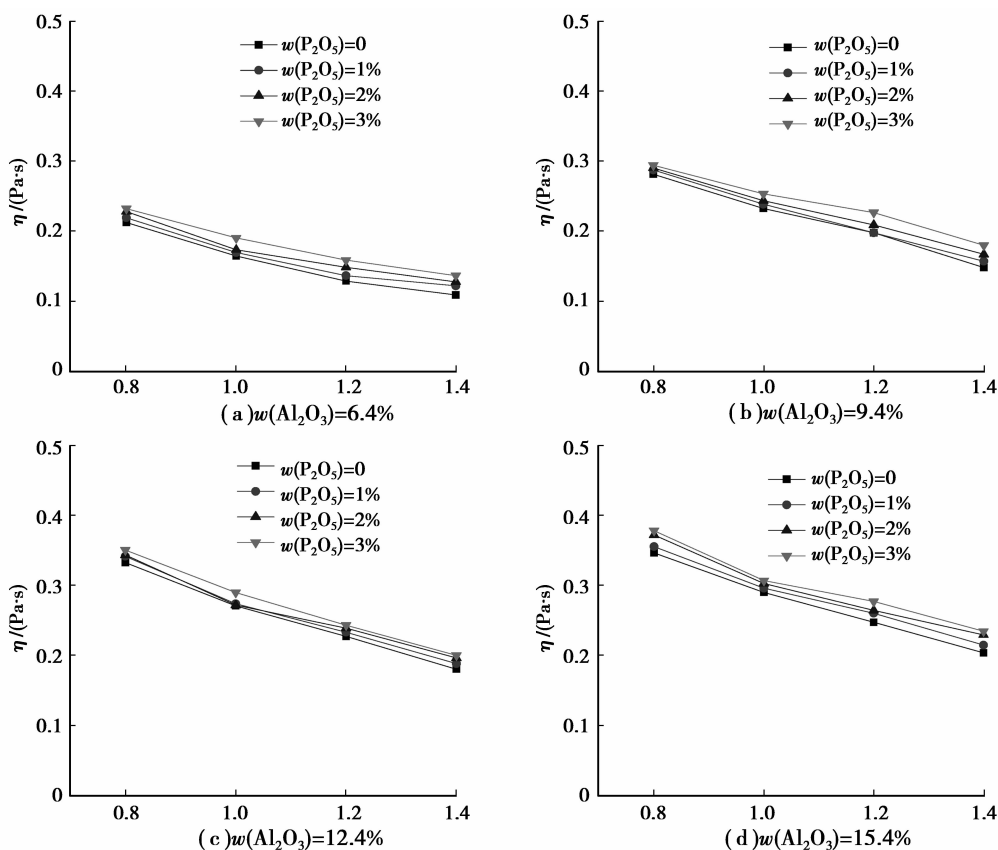
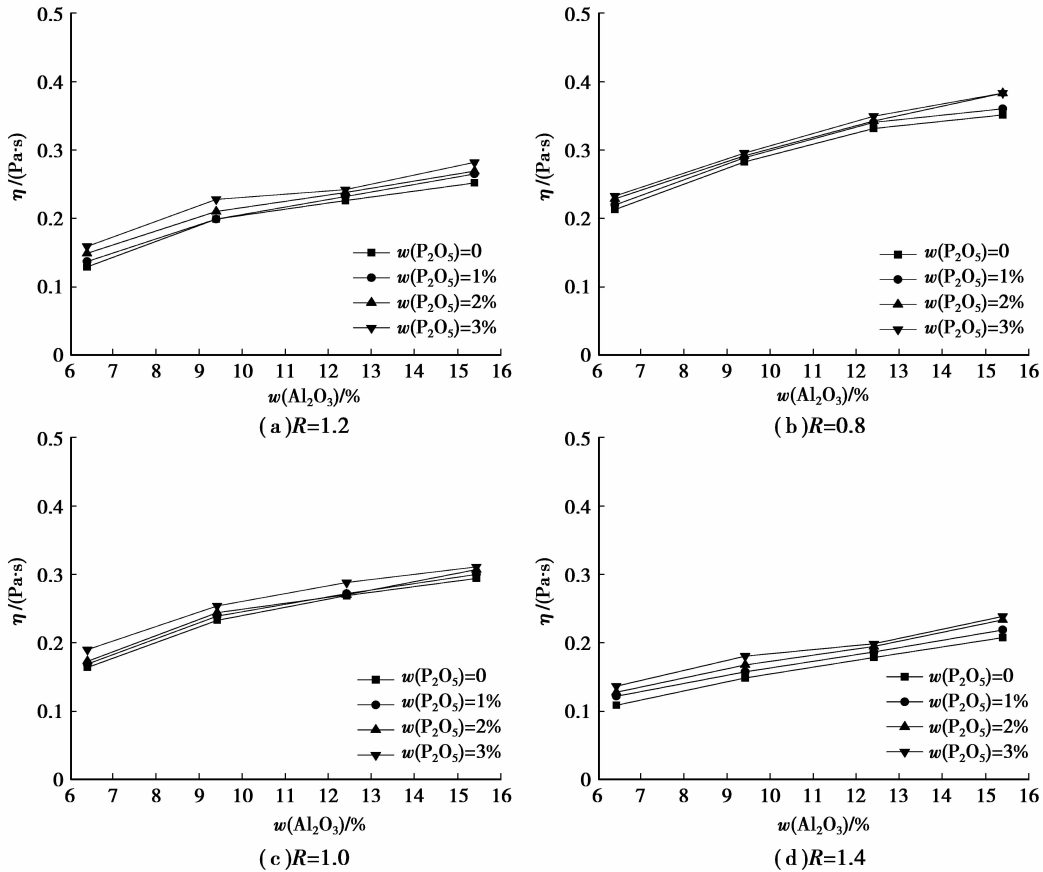
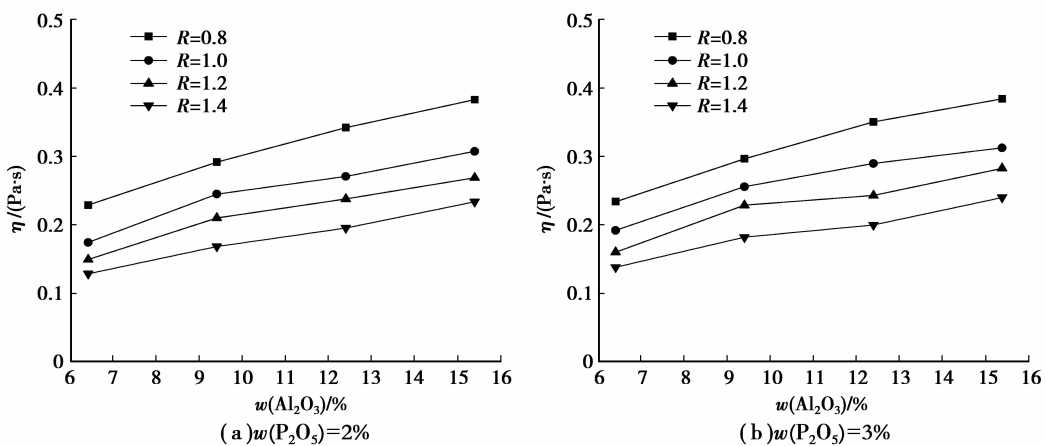


图 5 Al_2O_3 质量分数不同时碱度对熔渣黏度的影响

2.2.2 Al₂O₃ 对熔渣黏度的影响

当碱度 R 分别为 0.8、1.0、1.2、1.4 时, Al₂O₃ 对熔渣黏度的影响如图 6 所示, P₂O₅ 质量分数分别为 0%、1%、2%、3% 时, Al₂O₃ 对熔渣黏度的影响如图 7 所示。

图 6 不同碱度 R 时, Al₂O₃ 对熔渣黏度的影响图 7 不同 P₂O₅ 含量时 Al₂O₃ 对熔渣黏度的影响

从图中可以看出,当碱度和 P₂O₅ 质量分数一定时,熔渣的黏度随 Al₂O₃ 质量分数的增加而增大,这是因为 Al₂O₃ 在熔渣中能够形成复合阴离子 Al_xO_y^{z-}, 并且 Al³⁺ 可以取代一部分 Si_xO_y^{z-} 中的 Si⁴⁺, 形成硅-铝-氧复合阴离子,复合阴离子的半径变大(Al³⁺ 的离子半径为 5.0×10^{-11} m 大于 Si⁴⁺ 的离子半径为 4.1×10^{-11} m),同时熔渣中铝酸-钙、尖晶石等高熔点的复杂化合物也比较容易形成,熔渣内部结构变得复杂,形

成大量的非均匀相,因此,随着 Al_2O_3 质量分数的增加,熔渣的黏度升高,熔渣的流动性开始变差。对比两组碱度对黏度的影响变化曲线疏密程度,可以得出,碱度对熔渣黏度的影响程度要大于 P_2O_5 。

2.2.3 P_2O_5 对熔渣黏度的影响

当碱度 R 分别为 0.8、1.0、1.2、1.4 时, P_2O_5 对熔渣黏度的影响如图 8 所示,当 Al_2O_3 质量分数分别为 6.4%、9.4%、12.4%、15.4% 时, P_2O_5 对熔渣黏度的影响如图 9 所示。

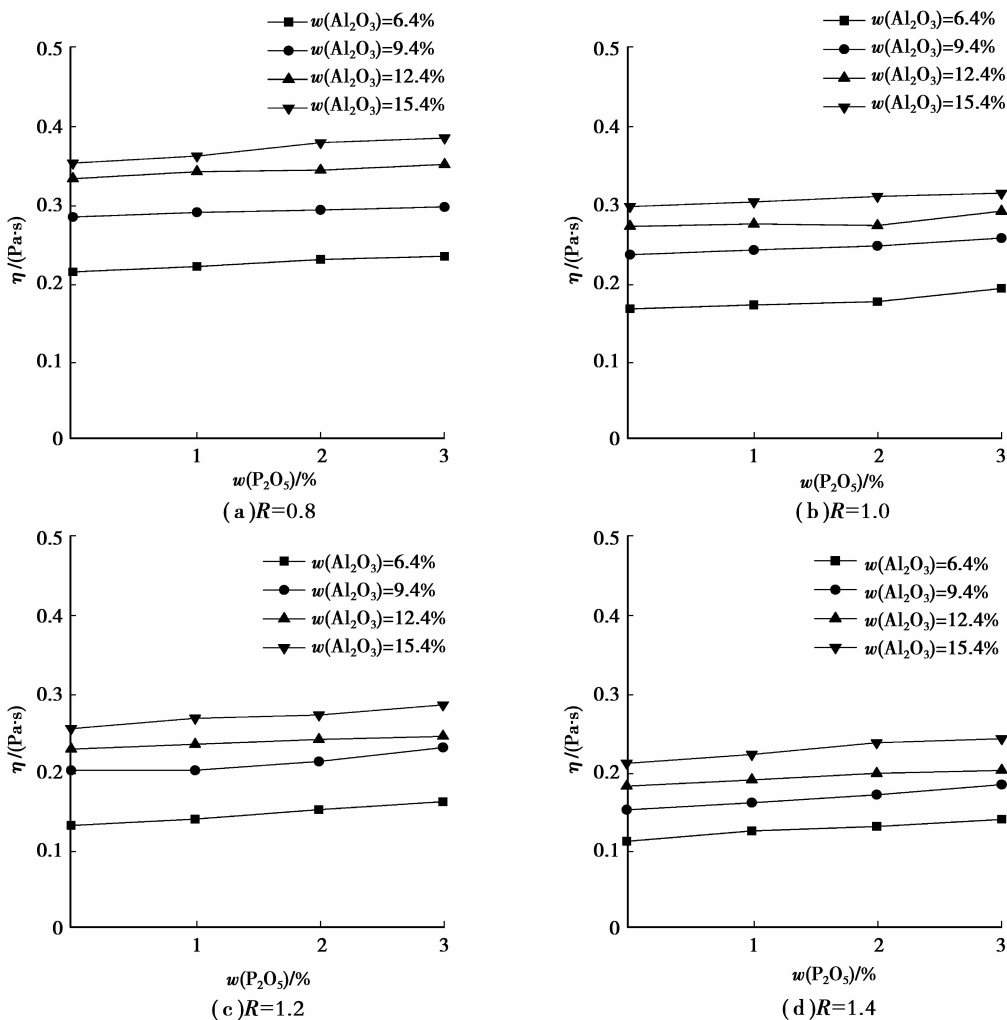
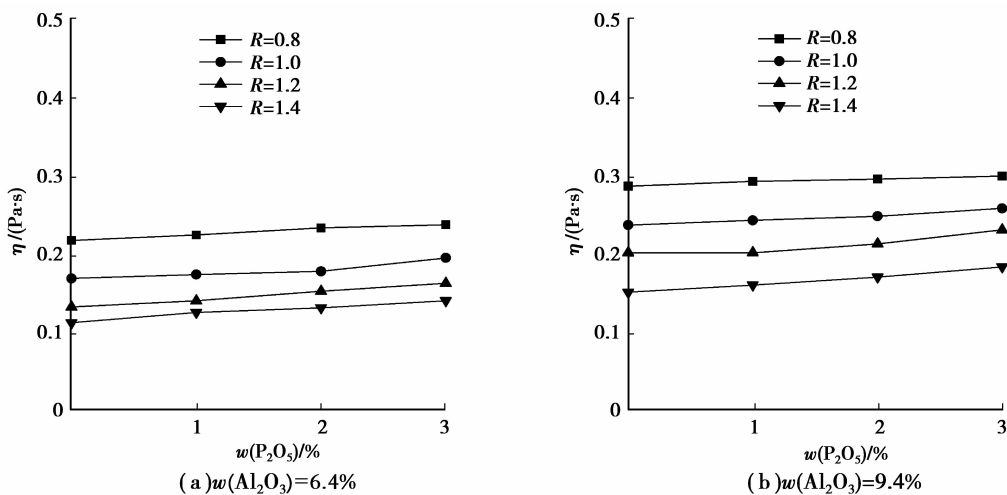
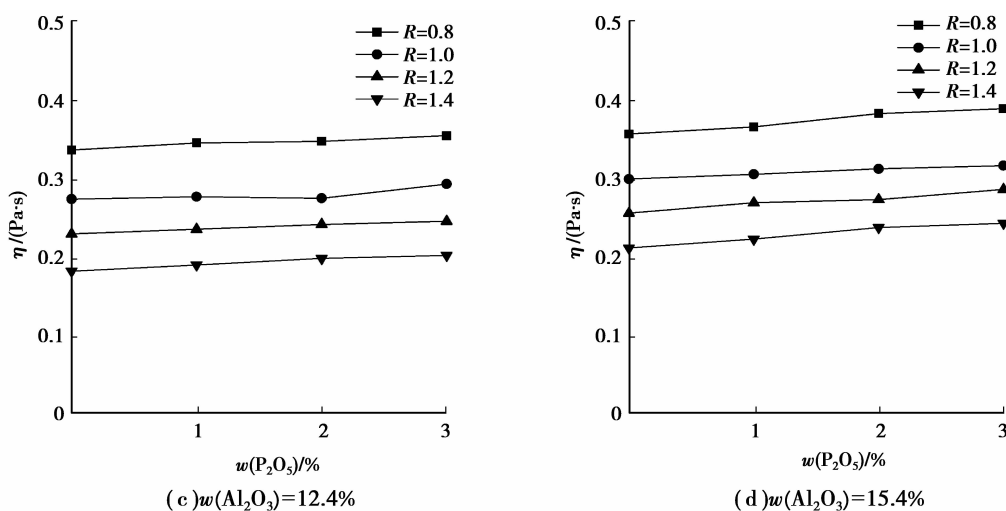


图 8 碱度 R 质量分数不同时 P_2O_5 对熔渣黏度的影响



图 9 Al_2O_3 质量分数不同时 P_2O_5 对熔渣黏度的影响

从图中可以看出,当碱度和 Al_2O_3 质量分数一定时, P_2O_5 质量分数在 0~3% 之间增加时,熔渣的黏度逐渐变大,这是因为在液态熔渣中逐渐生成了异分熔化合物 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 是稳定的脱磷产物,熔点高,熔渣中高熔点的结构增多,黏度增大;在脱磷过程中,熔渣的黏度会变大,因此,在实际操作过程中,可适当添加溶剂来调节熔渣的黏度;但从变化曲线的斜率来看, P_2O_5 对熔渣黏度的影响程度明显小于碱度和 Al_2O_3 对熔渣的影响,其原因是, P^{5+} 的离子半径 ($3.4 \times 10^{-11} \text{ m}$) 较 Ca^{2+} ($1.06 \times 10^{-10} \text{ m}$)、 Si^{4+} ($4.1 \times 10^{-11} \text{ m}$) 小, PO_4^{3-} 的离子半径 ($2.76 \times 10^{-10} \text{ m}$) 较 SiO_4^{4-} ($2.79 \times 10^{-10} \text{ m}$) 小,所形成的高熔点结构单元的半径较小,因此, P_2O_5 对熔渣黏度的影响程度明显小于碱度和 Al_2O_3 对熔渣的影响。

3 结 论

从 $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 熔融还原渣黏度的研究中,可以得出以下结论:

- 1) 该熔渣的矿物结构呈方形状、粗大骨架状结构,主要以黄长石(钙铝黄长石、钙镁黄长石)为主;
- 2) 当 P_2O_5 或 Al_2O_3 质量分数一定时,在碱度 0.8~1.4 范围内,随着碱度的提高,熔渣的黏度降低;
- 3) 当碱度或 P_2O_5 质量分数一定时, Al_2O_3 质量分数在 6.4%~12.4% 范围内增加时,熔渣的黏度逐渐增大;
- 4) 当碱度或 Al_2O_3 质量分数一定时,黏度均随着 P_2O_5 质量分数在 0~3% 范围内增加,熔渣黏度增大。

参考文献:

- [1] 孟嘉乐,曹晶,沈少波,等.高磷铁矿湿法脱磷研究[J].冶金研究,2008(12):287-290.
MENG Jiale, CAO Jing, SHEN Shaobo, et al. Study on the phosphorus removal from the phosphorus-containing iron ore by hydrometallurgy [J]. Metallurgy Research, 2008(12): 287-290.
- [2] 何良菊,胡芳仁,魏德洲.梅山高磷铁矿石微生物脱磷研究[J].矿冶,2000,9(1):31-35.
HE Liangju, HU Fangren, WEI Dezhou. Research on biodephosphorization of Meishan high-phosphorus iron ore [J]. Mining & Metallurgy, 2000, 9(1): 31-35.
- [3] 王承宽,王勇,李中金,等.铁水脱磷技术的发展概况[J].炼钢,2002,18(6):46-50.
WANG Chengkuan, WANG Yong, LI Zhongjin, et al. Development of hot metal dephosphorization technology [J]. Steelmaking, 2002, 18(6): 46-50.
- [4] Delvasto P, Ballester A, Muñoz J A, et al. Mobilization of phosphorus from iron ore by the bacterium Burkholderiacaribensis FeGLO3 [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(1): 1-9.
- [5] Pradhan N, Das B, Acharya S, et al. Removal of phosphorus from LD slag using a heterotrophic bacteria [J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2005; 21(3): 149-152.
- [6] Davis D P, Dry R J, Schwarz M P. The role of CFD modeling in development of the HIs melt process [C] // Iron & Steel

- Society International Technology Conference and Exposition 2003, Indianapolis, 2003:201
- [7] Buckley M J. Value of HIs melt pig iron to steelmakers mini and intergrated mills in the new millennium[J]. Georgia, 1999(4):3-5.
- [8] 杨天钧. 熔融还原[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.
- [9] 陈津,林万明,赵晶. 非焦煤冶金技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [10] 郭培民,赵沛,庞建明,等. 熔融还原炼铁技术分析[J]. 钢铁钒钛,2009,30(3):1-9.
GUO Peimin, ZHAO Pei, PANG Jianmin, et al. Technical analysis on smelting reduction ironmaking process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(3):1-9.
- [11] 胡俊鸽,高战敏. Corex、Finex 和 HIs melt 技术的发展近况[J]. 钢铁研究,2007,35(4):55-58.
HU Junge, GAO Zhanmin. Development of Corex, Finex and HIs melt technologies [J]. Research on Iron & Steel, 2007, 35(4):55-58.
- [12] 齐翼龙,王华,卿山,等. 氧气顶吹熔融还原炼铁试验研究[J]. 昆明理工大学学报:理工版,2009,34(4):14-18.
QI Yilong, WANG Hua, QING Shan, et al. Oxygen top-blown smelting reduction [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology, 2009, 34(4):14-18.
- [13] 汤村江. 基于 HIs melt 冶炼技术处理高磷铁矿试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2010.
- [14] Li Y L, Li H B, Wang H, et al. Smelting potential of HIs melt technology for high phosphorus iron ore and ilmenite[C]// Proceedings of 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, February 19-20, 2011, Changsha. Piscataway: IEEE Press, 2011:1283-1286.
- [15] Kim J R, Lee Y S, Min D J, et al. Influence of MgO and Al₂O₃ contents on viscosity of blast furnace type slags containing FeO [J]. Iron and Steel Institute of Japan, 2004, 44(8):1291-1297.
- [16] 董凌燕,邱贵宝,张丙怀. 铁浴法熔融还原熔渣的粘度计算模型[J]. 重庆大学学报,2002,25(7):63-66.
DONG Lingyang, QIU Guibao, ZHANG Binghuai. Viscosity calculating model of iron-bath smelting reduction slag [J]. Journal of Chongqing University, 2002, 25(7):63-66.
- [17] 胡纯,龚文琪,李育彪,等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧及微生物脱磷试验[J]. 重庆大学学报,2013,36(1):133-138.
HU Chun, GONG Weiqi, LI Yubiao, et al. Experiments on reduction roasting and bio-dephosphorization of high-phosphorus oolitic hematite [J]. Journal of Chongqing University, 2013, 36(1):133-138.
- [18] 戴曦,张传福. FeO-MgO-CaO-SiO₂ 系炉渣导电的测定与研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2005(4):2-4.
DAI Xi, ZHANG Chuanfu. Electrical conductivity measurement of FeO-MgO-CaO-SiO₂ slag [J]. Nonferrous Metals (Smelting), 2005(4):2-4.
- [19] Stadler S A C, Eksteen J J, Aldrich C. An experimental investigation of foaming in acidic, high FexO slags [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(12):1121-1128.
- [20] 仁贵义. 炼铁学[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.

(编辑 王维朗)