

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2022.101

Al₂O₃ 对高炉渣物化性能影响的理论分析

戴正多¹, 陈布新², 邓青宇², 扈玫琰²

(1. 北京首钢国际工程技术有限公司, 北京 100043; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:随着优质铁矿资源的消耗, 钢铁企业可利用的铁矿原料品位逐渐降低。因此, 高铝质铁矿资源越来越受到钢铁企业的关注, 但高铝原料在高炉冶炼过程中会带来渣铁黏稠、炉温偏低、冶炼安全等一系列问题。本研究中采用 FactSage 热力学软件分析 Al₂O₃ 质量分数对高炉渣平衡物相、熔化温度、相析出温度的影响以及高铝渣液相区变化和黏度变化, 旨在为高炉冶炼高铝原料提供一定的基础支撑。研究发现: 炉渣为低铝(5%~10%)含量时, 随着 Al₂O₃ 含量增加, 炉渣熔化温度升高, 析出相为黄长石相和纯物质相, 高炉渣黏度变化不大, 炉渣中 SiO₂ 含量高, 炉渣黏度过高, 不适合高炉冶炼; 炉渣为中铝(10%~15%)含量时, 随着 Al₂O₃ 含量增加, 炉渣熔化温度升高, 析出相为尖晶石相、黄长石相和纯物质相, 高炉渣黏度增加幅度略有提高, Al₂O₃ 含量对高炉渣性质影响较小, 增加炉渣二元碱度对炉渣黏度降低效果较明显; 炉渣为高铝(15%~30%)含量时, 随着 Al₂O₃ 含量增加, 炉渣熔化温度升高, 析出相为尖晶石相、黄长石相和纯物质相, 高炉渣的黏度增加速度加快, 黏度增加速率为 0.011 Pa·s/%。为保证炉渣固相析出温度和黏度满足正常高炉冶炼需求, 应调整 MgO/Al₂O₃ 在 0.4~0.5, 调整二元碱度 R₂ 范围为 1.1~1.3, 中性气氛下可以适当增加 TiO₂ 质量分数到 5% 左右。

关键词:高炉渣; 热力学; 高铝原料; 析出温度; 黏度

中图分类号: U448.213

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2022)04-100-11

Theoretical analysis of the effect of Al₂O₃ on the physicochemical properties of blast furnace slag

DAI Zhengduo¹, CHEN Buxin², DENG Qingyu², HU Meilong²

(1. Beijing Shougang International Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100043, P. R. China;
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: With the consumption of high-quality iron ore resources, the grade of iron ore available to iron and steel enterprises gradually decreases. Therefore, high alumina iron ore resources have attracted more and more attention. However, high alumina materials in the smelting process in the blast furnace will bring a series of problems, such as viscous slag iron, low furnace temperature, and smelting safety issues. From the perspective of blast furnace slag, this paper analyzes the effects of Al₂O₃ mass fraction on equilibrium

收稿日期: 2021-12-08 网络出版日期: 2022-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674054)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51674054).

作者简介: 戴正多(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金工程, (E-mail) daizhengduo@sina.com。

通信作者: 扈玫琰(1980—), 女, 教授, 主要研究方向为冶金工程, (E-mail) hml@cqu.edu.cn。

phase, melting temperature and phase precipitation temperature of blast furnace slag, as well as the changes of liquid phase zone and viscosity of high alumina slag by using FactSage thermodynamic software. The results show that 1) when the slag is of low alumina (5% to 10%), with the increase of Al₂O₃ content, the melting temperature of slag increases, and the precipitates are feldspar phase and pure material phase. The viscosity of blast furnace slag increases slowly. The content of SiO₂ in slag is large, and the viscosity of slag is too high, which is not suitable for blast furnace smelting. 2) When the slag is of medium alumina (10% to 15%), with the increase of Al₂O₃ content, the melting temperature of the slag increases, and the precipitates are spinel phase, feldspar phase and pure material phase. The viscosity of the blast furnace slag increases slightly when the content of alumina is low. The Al₂O₃ content has little effect on the properties of the blast furnace slag, and the increase of the binary basicity of the slag has an obvious effect on the decrease of the viscosity of the blast furnace slag. 3) When the slag contains high alumina (15% to 30%), with the increase of Al₂O₃ content, the melting temperature of the slag increases, the precipitated phases are spinel phase, feldspar phase and pure material phase. The viscosity of the blast furnace slag increases at a rate of 0.011 Pa·s/%. In order to ensure that the solid phase precipitation temperature and viscosity of the slag meet the normal blast furnace smelting requirements, it is suggested that MgO/Al₂O₃ should be in the range from 0.4 to 0.5, the binary alkalinity R_2 range should be between 1.1 and 1.3, and the mass fraction of TiO₂ can be appropriately increased to about 5% in neutral atmosphere.

Keywords: blast furnace slag; thermodynamics; high alumina raw materials; precipitated temperature; viscosity

矿石资源开发利用对国民经济发展具有重要支撑作用^[1-4]。随着国际铁矿石价格不断上涨及矿石品位不断恶化,国内钢铁企业高炉冶炼不得不考虑配加成本低、资源丰富的高铝矿,如澳大利亚、巴西和印度的粉矿等,这些典型铁矿粉中 Al₂O₃ 含量普遍偏高。同时,由于国际矿产资源环境恶化,开发国内铁矿资源变得越来越迫切。我国拥有丰富的高铝矿资源,主要分布在安徽、广东、广西等地,是未来国内铁矿的主要资源。

近年来,冶金工作者非常关注含铝原料高炉冶炼的研究,主要集中在氧化铝对炉渣的影响^[5-7]。文献研究表明^[8-9],在二元碱度和 MgO 含量不变时,炉渣黏度随 Al₂O₃ 含量的增加而成正比增加。Du 等^[10]提供了一种 KTH 黏度预测模型,并指出 Al₂O₃ 含量增加,炉渣黏度增加。梁子怡等^[11]和胡夏雨等^[12]发现高炉渣黏度随 MgO 含量和二元碱度增加而减小,随 Al₂O₃ 含量增加而增加。吕学伟等^[13]开展了渣中铝含量在 16%~24% 范围内变化对炉渣黏度、表面张力等影响的研究,并获得了相应的黏度理论模型,表明在现有的操作制度下,当高炉渣二元碱度不变,Al₂O₃ 含量升高,炉渣的熔化性温度相应升高,黏度增加。Masashi 等^[14]发现当炉渣中 Al₂O₃、CaO、MgO 和 SiO₂ 的质量分数分别为 35%、43.1%、7.5% 和 14.4% 时,炉渣的黏度能满足高炉正常冶炼要求。文献[15-17]中的研究结果显示,在 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 熔渣中,Al₂O₃ 含量较低时,随着 Al₂O₃ 含量增加炉渣黏度也增大,但当熔渣中 Al₂O₃ 含量增加到一定值后,炉渣黏度开始降低,也就是说炉渣黏度随 Al₂O₃ 含量增加先增加后减小。研究^[18-19]表明,碱度不变时,随着 Al₂O₃ 含量增加熔渣黏度先增大而后降低,转折点在 Al₂O₃ 含量为 24% 时。孙常余等^[20]发现,固定二元碱度为 1.1 及 Al₂O₃ 含量为 17%,炉渣中 MgO 在 5%~13% 范围内增加,炉渣黏度降低,MgO 含量为 9% 的炉渣具有较好的黏度。

关于 Al₂O₃ 对炉渣流动性影响的研究较多,但是对高炉渣由低铝到高铝过程中 Al₂O₃ 对炉渣流动性变化影响的系统性研究却很少,对炉渣熔化性能影响的研究也不多见。高炉冶炼要求炉渣具有适宜的熔化温度及良好的热稳定性。熔化温度过高会导致炉渣熔化困难,呈半熔融状且流动性差,炉渣和煤气“难行”,渣铁难以分离;熔化温度过低则会导致炉内热量不足,难以维持炉缸区域适宜的温度。因此,研究 Al₂O₃ 对 CaO-SiO₂-8%MgO-Al₂O₃-1%TiO₂ 五元渣系熔化性能的影响,为实际生产中炉渣的熔化性能提供理论支持,对指导高炉冶炼具有重要的实际意义。

本研究以不同 Al_2O_3 含量,即质量分数为 5%~10%的低铝,10%~15%的中铝和 15%~30%的高铝为研究对象,利用 FactSage 热力学软件分析含铝量对高炉冶炼中炉渣熔化性和流动性的影响,并提出相应的理论解决途径,为高炉冶炼高铝原料提供研究基础。

1 计算方法

本研究中采用 FactSage8.0 计算软件中的 Phase Diagram、Equilib、Viscosity 计算模块,开展高炉渣 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 五元体系相平衡、熔化性质及黏度计算。采用 Ftoxid 氧化物和 Fact 纯物质数据库中的数据在标准大气压下计算,为了加快计算速度,体系中加入 O_2 。

热力学性质和相平衡用 Gibbs 能最小算法计算,在等温、等压的多元多相体系中,平衡条件为体系的 Gibbs 自由能 G 最小:

$$G = G_{\min} \quad (1)$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_j (\mu_i^0 + RT \ln \partial_i) \quad (2)$$

式中: G_{\min} 为 Gibbs 自由能最小值; i 为体系中组元; j 为组元 i 中元素; n_i 为组元 i 的物质的量; n_j 为元素 j 的物质的量; μ_i 为组元 i 的化学势; μ_i^0 为组元 i 的标准化学势; ∂_i 为组元 i 在温度 T 下的原子数; R 为理想气体常数。

质量约束条件为:

$$\sum_i \partial_{ij} n_i = b_j \quad (4)$$

式中: ∂_{ij} 为组元 i 中 j 元素的原子数; b_j 为元素 j 物质质量的总量。

根据某钢厂一年内高炉现场渣成分变化范围,确定本研究渣系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-8\%MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-1\%TiO}_2$ 中 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 的质量百分含量,固定二元碱度 R_2 为 1.2, MgO 质量百分含量为 8%, TiO_2 质量分数为 1%,设计多组以 Al_2O_3 质量分数为变量的高炉渣成分,如表 1 所示;采用 FactSage 计算软件中的 Phase Diagram、Equilib、Viscosity 计算模块对该高炉渣中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-8\%MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-1\%TiO}_2$ 五元渣系进行热力学计算,研究 Al_2O_3 含量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对高炉渣平衡物相、熔化温度、相析出温度的影响以及高铝渣液相区变化和黏度变化。

表 1 渣系组分
Table 1 Slag system components %

编号	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{TiO}_2)$
1	46.64	38.86	5	8	1
2	43.91	36.59	10	8	1
3	41.18	34.32	15	8	1
4	38.45	32.05	20	8	1
5	35.73	29.77	25	8	1
6	33.00	27.50	30	8	1

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 含量对高炉渣物相的影响

图 1 所示为固定二元碱度 R_2 为 1.2 时不同 Al_2O_3 含量的渣系平衡相图,其中,钛酸钙(s)、钛酸钙(s2)、钙长石(s2)等为纯物质相。

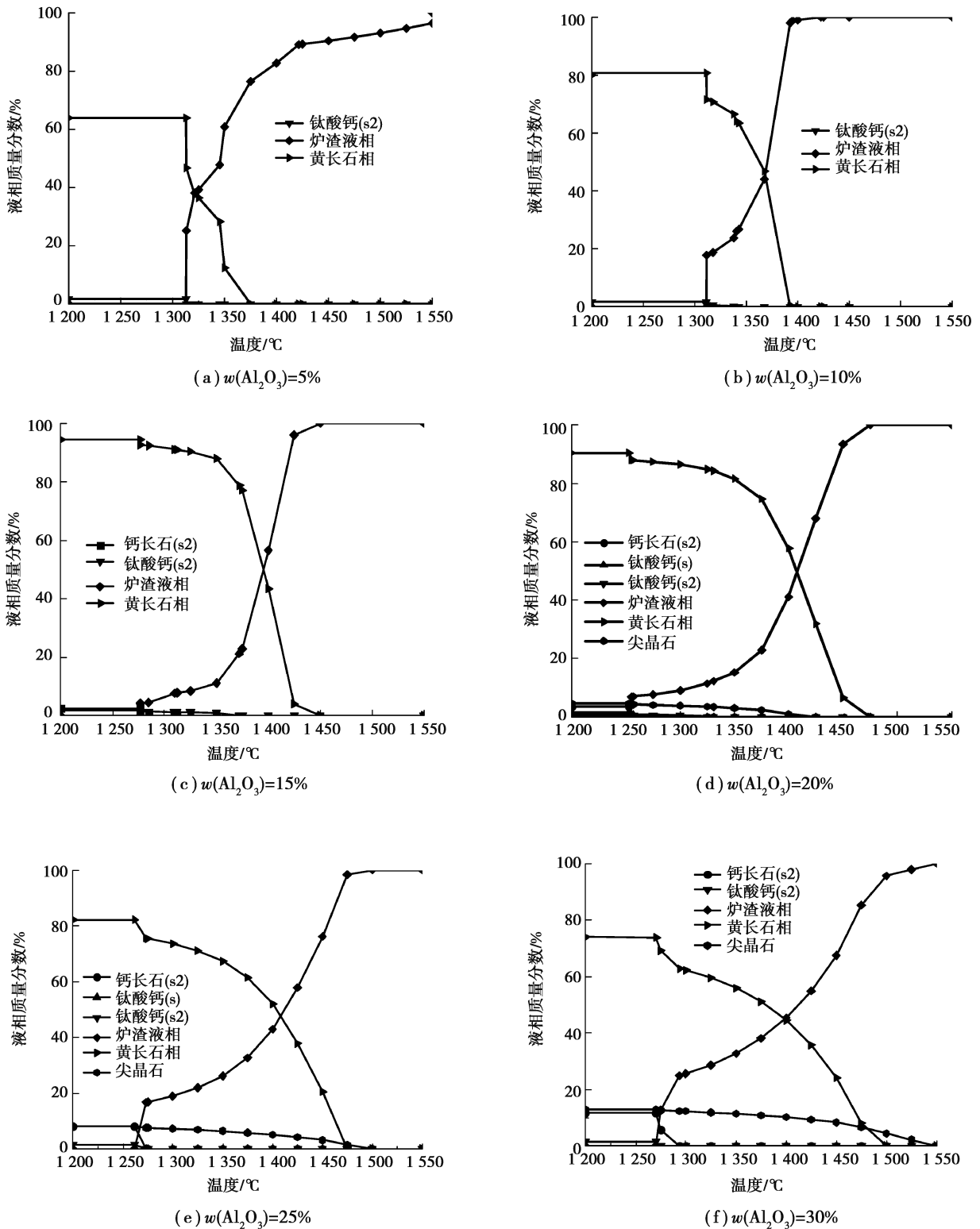


图 1 不同 Al₂O₃ 含量下的渣系平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of slag system with different $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$

从图 1 中可以看出随着温度降低,高炉渣 CaO-SiO₂-8%MgO-Al₂O₃-1%TiO₂五元渣系中的第一析出相为黄长石相,当炉渣为低铝(5%~10%)、中铝(10%~15%)含量时,炉渣析出相为黄长石相和纯物质相;炉渣为高铝(15%~30%)含量时,炉渣析出相为尖晶石相、黄长石相和纯物质相。

基于以上理论计算,建立了高炉渣熔化温度随 Al₂O₃ 含量(5%~30%)变化关系,如图 2 所示。从图中

可以看出, Al_2O_3 质量分数由 5% 升至 10% 时, 高炉渣的熔化温度从 1593 °C 降低至 1422 °C; 炉渣含铝量为中铝(10%~15%)和高铝(15%~30%)时, 炉渣的熔化温度增加。 Al_2O_3 质量分数由 10% 升至 30% 时, 炉渣熔化温度从 1422 °C 增加至 1549 °C。

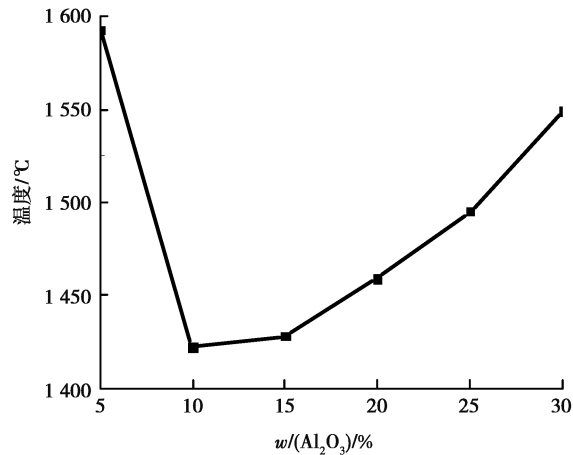


图 2 渣系熔化温度随 Al_2O_3 含量的变化

Fig. 2 Variation of melting temperature of slag system with different $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$

炉渣中 Al_2O_3 的含量不仅对炉渣熔化温度有影响, 对其他物相的析出也有一定的影响。图 3 为高炉渣中各相的析出温度随 Al_2O_3 含量的变化情况。

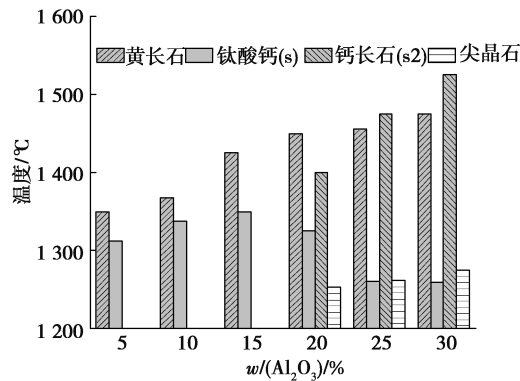


图 3 渣系中各相析出温度随 Al_2O_3 含量的变化

Fig. 3 Variation of precipitated temperature of each phase with different $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in slag system

随着 Al_2O_3 质量分数从 5% 增加至 30%, 黄长石相的析出温度从 1350 °C 增加到 1475 °C, Al_2O_3 质量分数从 20% 增加至 30%, 尖晶石相的析出温度从 1400 °C 增加到 1525 °C, 因此, 黄长石相和尖晶石相的析出温度随 Al_2O_3 含量增加而增加; 而钛酸钙相的析出温度从 1312 °C 降低到 1260 °C。这表明高炉渣的流动性能随 Al_2O_3 含量增加而降低, 特别是渣中 Al_2O_3 质量分数高于 15% 后, 炉渣流动性能降低幅度较大。

图 4 为 $\text{CaO-SiO}_2-8\%\text{MgO-Al}_2\text{O}_3-1\%\text{TiO}_2$ 渣系液相投影图, 图中圆点表示表 1 中的炉渣组分。当 Al_2O_3 质量分数从 5% 增加至 30% 时, 炉渣物相分别为 $\alpha\text{-(Ca, Sr)}_2\text{SiO}_4$ (1475 °C)、镁硅钙石 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (1450 °C)、黄长石 (1325 °C)、 TiO_2 尖晶石 (1450 °C)。炉渣中液相温度随 Al_2O_3 含量增加先降低后升高, Al_2O_3 质量分数从 5% 升至 10% 时, 液相温度从 1475 °C 降低至 1325 °C; Al_2O_3 质量分数从 10% 升至 30% 时, 液相温度从 1325 °C 增加至 1450 °C。

图 5 为 $\text{CaO-SiO}_2-8\%\text{MgO-Al}_2\text{O}_3-1\%\text{TiO}_2$ 渣系的液相投影截面图, 图中圆点表示表 1 中炉渣组分。当 Al_2O_3 质量分数由 5% 增加 30% 时, 炉渣液相线温度从 Al_2O_3 质量分数为 5% 时的 1600 °C 降低至 Al_2O_3 质量分数为 10% 时的 1400 °C, 再增加至 Al_2O_3 质量分数为 30% 时的 1550 °C。

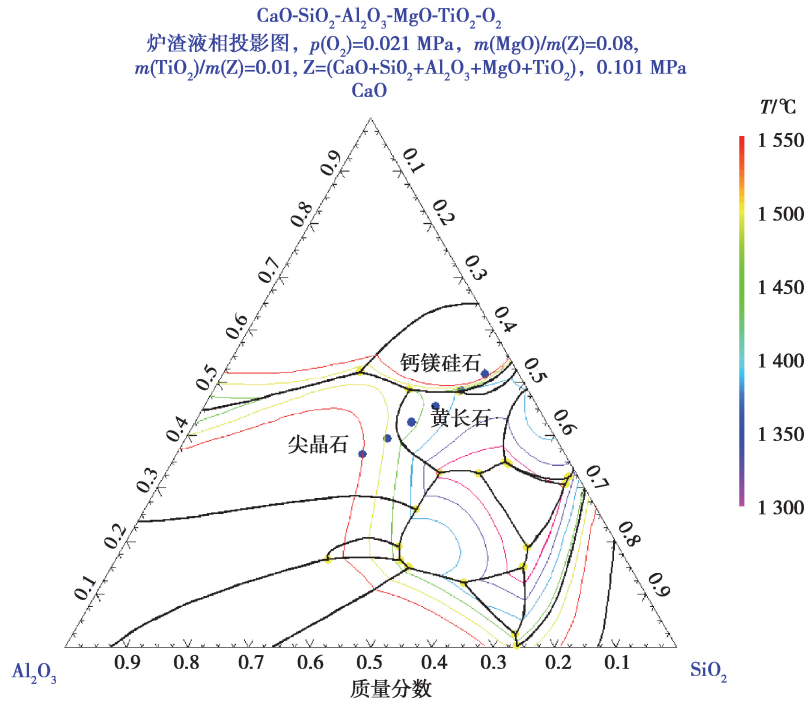


图 4 渣系的液相投影图

Fig. 4 Liquid phase projection of slag system

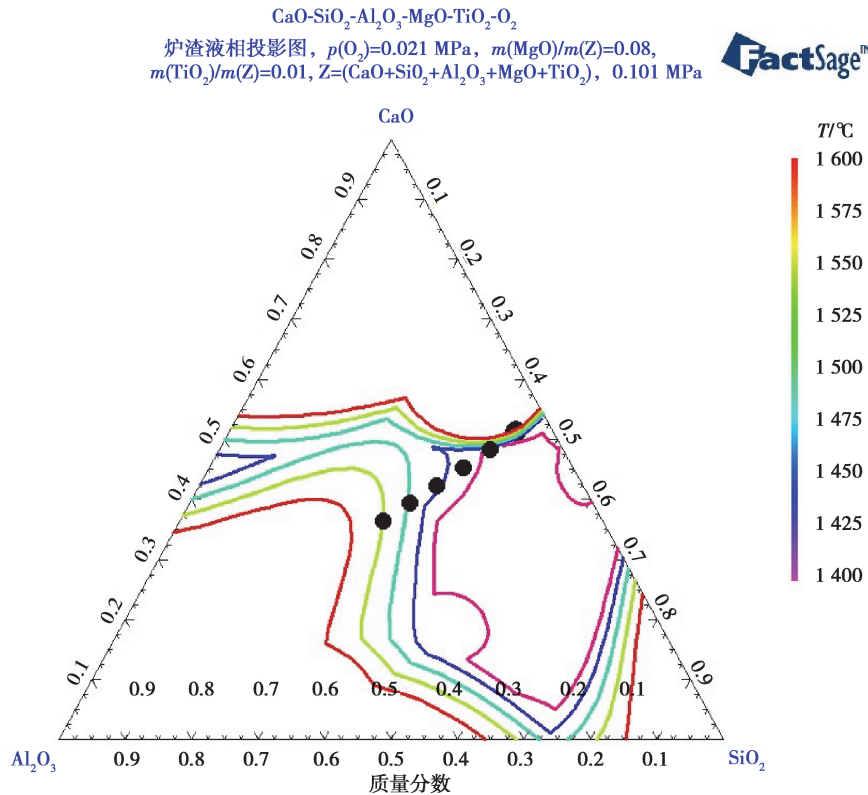


图 5 渣系的液相投影截面图

Fig. 5 Cross section of liquid phase projection of slag system

图 6 为固定二元碱度 R_2 为 1.2 时不同 Al₂O₃ 含量渣系的黏度图。由图可知,炉渣为低铝(5%~10%)含量时,高炉渣的黏度随 Al₂O₃ 含量增加变化不大,黏度增加速率为 0.005 Pa·s/%;炉渣为中铝(10%~15%)

含量时,高炉渣的黏度增加速度较低铝时略有提高,黏度增加速率为 $0.007 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\%$;炉渣为高铝(15%~30%)含量时,高炉渣的黏度增加速度快速升高,黏度增加速率为 $0.011 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\%$ 。炉渣温度越高,炉渣黏度增加速度越小,说明 Al_2O_3 在该高炉渣内主要表现为酸性氧化物, Al_2O_3 含量的增加会在炉渣的熔体内与原本的硅酸盐结构结合形成更复杂的结构,从而使炉渣聚合度增加,黏度变大。

2.2 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比、二元碱度 R_2 和 TiO_2 含量对渣系的影响

众所周知,炉渣结构的复杂程度是影响炉渣流动性的根本原因,而碱性氧化物由于其结合氧的能力强,常作为炉渣结构修饰子而起到改善炉渣流动性的作用。 MgO 是有效的炉渣修饰子,因此,在研究炉渣性能影响因素中是主要考虑的因素之一,本研究中主要以 MgO 和 Al_2O_3 的质量比来考虑其影响。设定 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比、二元碱度 R_2 、 TiO_2 含量 $w(\text{TiO}_2)$ 3 个变量,通过改变单因素变量分别研究 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比、二元碱度 R_2 、 TiO_2 含量对高炉渣固相析出温度和炉渣黏度的影响。黏度计算时,分别取 Al_2O_3 质量分数为 5%、10%、15%、20%、25%、30%,在不同 Al_2O_3 质量分数下,改变单因素变量 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比、二元碱度 R_2 、 TiO_2 质量分数来研究炉渣黏度变化情况。析出温度计算时,固定 Al_2O_3 质量分数为 18%,改变 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比,固定二元碱度 R_2 为 1.2, TiO_2 质量分数为 1%,如表 2 所示;改变二元碱度 R_2 值,固定 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 0.5, TiO_2 质量分数为 1%,如表 3 所示;改变 TiO_2 质量分数值,固定 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 0.5,二元碱度 R_2 为 1.2,如表 4 所示。

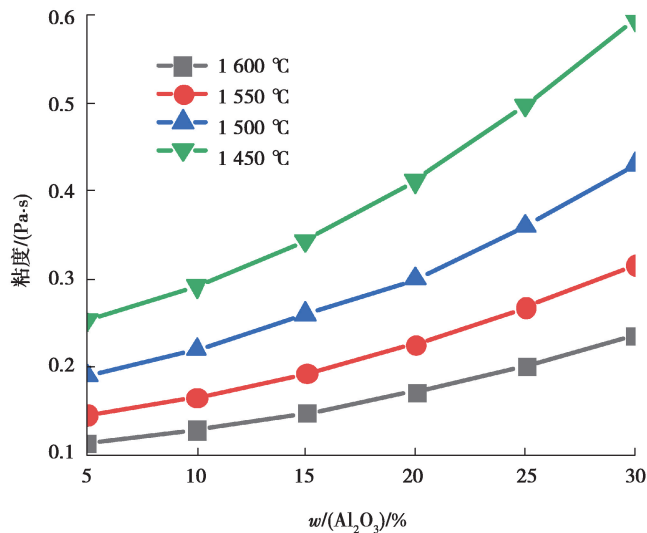


图 6 不同 Al_2O_3 含量的渣系黏度变化曲线

Fig. 6 Viscosity change curve of slag system with different $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$

表 2 不同 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比时的炉渣组分

Table 2 Components and contents with different $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

编号	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{MgO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
1	41.24	34.36	5.4	18	0.3
2	40.25	33.55	7.2	18	0.4
3	39.27	32.73	9.0	18	0.5
4	38.29	31.91	10.8	18	0.6

表 3 不同二元碱度的炉渣组分及其含量

Table 3 Components and contents with different R₂

编号	w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(MgO)/%	w(Al ₂ O ₃)/%	R ₂
1	36.00	36.00	9	18	1.0
2	37.71	34.29	9	18	1.1
3	39.27	32.73	9	18	1.2
4	40.70	31.30	9	18	1.3

表 4 含 TiO₂渣系组分及其含量

Table 4 Components and contents of BF slag with w(TiO₂) %

编号	w(CaO)	w(SiO ₂)	w(MgO)	w(Al ₂ O ₃)/%	w(TiO ₂)
1	38.18	31.82	9	18	3
2	37.09	30.91	9	18	5
3	34.36	28.64	9	18	10
4	31.64	26.36	9	18	15
5	28.94	24.09	9	18	20

2.2.1 MgO/Al₂O₃ 质量比对渣系固相析出温度和黏度的影响

图 7 所示为 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂渣系固相析出温度、黏度随 MgO/Al₂O₃ 质量比的变化。图 7 (a)中计算所用渣系成分如表 2 所示;图 7(b)中,固定二元碱度 R₂ 为 1.2 和 TiO₂ 质量分数为 1%, Al₂O₃ 质量分数分别取 5%、10%、15%、20%、25%、30%,改变单因素变量 MgO/Al₂O₃ 质量比研究炉渣黏度变化情况。

由图 7(a)可知,MgO/Al₂O₃ 质量比由 0.3 增加至 0.6,渣系固相析出温度先降低后升高,MgO/Al₂O₃ 的质量比为 0.5 时,渣系固相析出温度最低,为 1 445 °C。MgO/Al₂O₃ 质量比由 0.3 增加至 0.5 时,渣系固相析出温度降低速度较低;MgO/Al₂O₃ 质量比由 0.5 增加至 0.6 时,渣系固相析出温度急速增加。

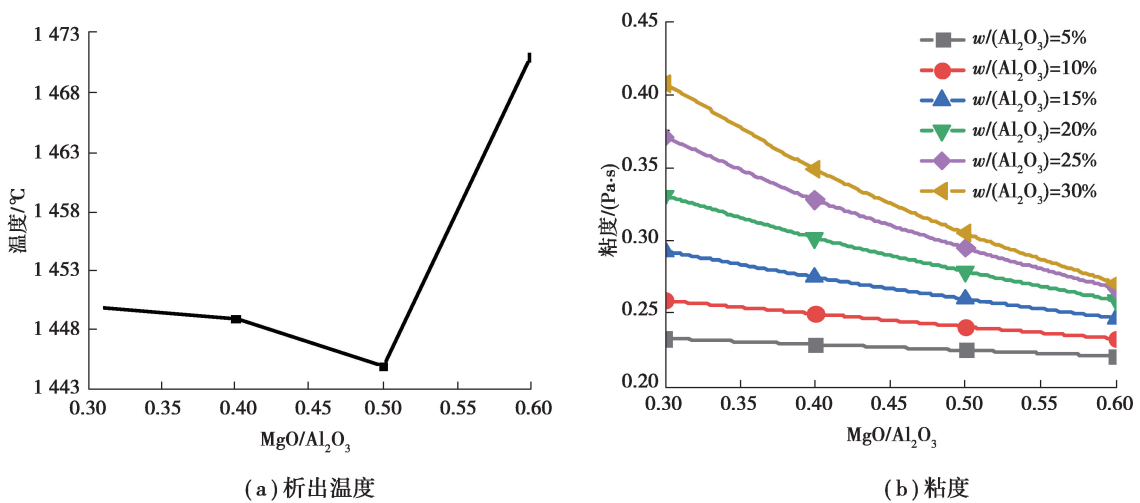


图 7 渣系固相析出温度、黏度随 MgO/Al₂O₃ 的变化

Fig. 7 Variation of solid phase precipitated temperature and viscosity of slag system with different MgO/Al₂O₃

由图 7(b)可知, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比由 0.3 增加 0.6 时, 炉渣黏度降低, 说明 MgO 提供 O^{2-} 离子, 破坏了熔渣的网络结构, 因此适度增加 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比有利于降低炉渣的黏度, 改善炉渣流动性。 Al_2O_3 质量分数越高, 炉渣黏度降低速度越大。

2.2.2 二元碱度 R_2 对渣系固相析出温度和黏度的影响

图 8 所示为 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-1\%\text{TiO}_2$ 渣系固相析出温度、黏度随 R_2 的变化。图 8(a) 中计算所用渣系成分如表 3 所示; 图 8(b) 中, 固定 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 0.5, TiO_2 质量分数为 1%, Al_2O_3 质量分数分别取 5%、10%、15%、20%、25%、30%, 改变单因素变量二元碱度 R_2 研究炉渣黏度变化情况。

由图 8(a) 可知, 渣系固相析出温度随着二元碱度 R_2 增加而增加, 二元碱度 R_2 由 1.0 增加至 1.3 时, 渣系固相析出温度由 1404 °C 增至 1451 °C。二元碱度 R_2 由 1.0 增加至 1.2 时, 渣系固相析出温度增加速度较快, 二元碱度 R_2 由 1.2 增加至 1.3 时, 渣系固相析出温度增加较小。

由图 8(b) 可知, 二元碱度 R_2 由 1.0 增至 1.3 时, 炉渣黏度降低, 这是因为随着二元碱度 R_2 增加, 炉渣中碱金属氧化物分子增加, 在熔体内产生了大量的 O^{2-} , 从而破坏了高炉渣熔体内的 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 等复合阴离子团的结构, 使熔体结构变得简单, 有利于熔体内离子的迁移, 最终表现为熔体黏度下降。 Al_2O_3 质量分数越高, 炉渣黏度降低速度越小。二元碱度 R_2 由 1.0 增至 1.1 时, 炉渣黏度降低速度较快, 二元碱度 R_2 由 1.2 增至 1.3 时, 炉渣黏度降低速度变缓。

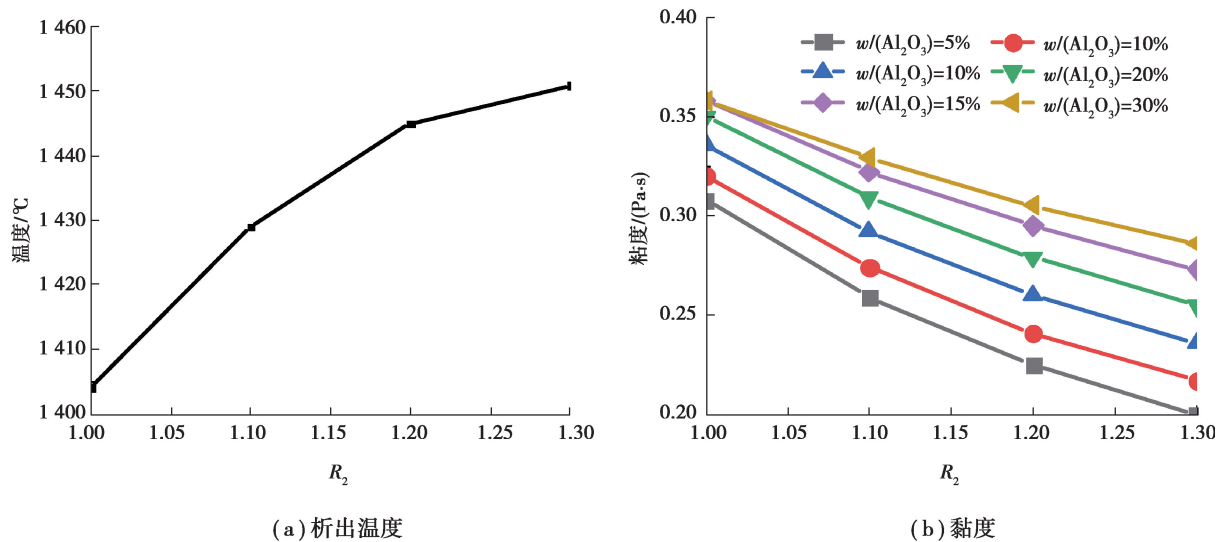


图 8 渣系固相析出温度、黏度随二元碱度 R_2 的变化

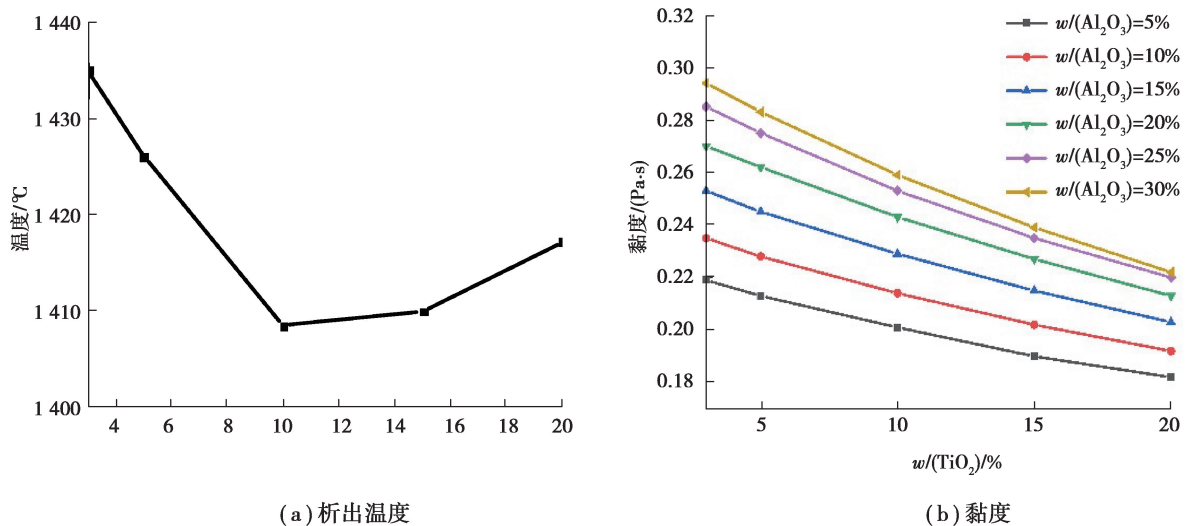
Fig. 8 Variation of solid phase precipitated temperature and viscosity of slag system with different basicity R_2

2.3 TiO_2 含量对渣系固相析出温度和黏度的影响

图 9 所示为 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 渣系固相析出温度、黏度随 TiO_2 含量的变化。图 9(a) 中计算所用渣系成分如表 4 所示; 图 9(b) 中, 固定二元碱度 R_2 为 1.2, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 0.5, Al_2O_3 质量分数分别取 5%、10%、15%、20%、25%、30%, 改变单因素变量 TiO_2 质量分数研究炉渣黏度变化情况。

由图 9(a) 可知, 渣系固相析出温度随 TiO_2 质量分数增加先降低后升高。 TiO_2 质量分数为 10% 时, 渣系固相析出温度最低, 为 1408 °C; TiO_2 质量分数由 3% 增加至 10% 时, 渣系固相析出温度下降速度较快; TiO_2 质量分数由 10% 增加至 20% 时, 渣系固相析出温度增加不大。

由图 9(b) 可知, TiO_2 质量分数由 3% 增加至 20% 时, 炉渣黏度降低, 这说明 TiO_2 以 Ti 六配位离子居多, 在未还原条件下起着稀释炉渣的作用, 温度越低, 稀释作用越强。 Al_2O_3 质量分数越高, 炉渣黏度降低速度越大。

图9 渣系固相析出温度、黏度随TiO₂质量分数的变化Fig. 9 Variation of solid phase precipitated temperature and viscosity of slag system with different $w(\text{TiO}_2)$

3 结 语

利用 FactSage 热力学软件分析了 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对高炉渣平衡物相、熔化温度、相析出温度的影响以及高铝渣液相区变化和黏度变化规律,为高炉冶炼高铝原料的研究提供一定的基础。

1) 炉渣为低铝含量(5%~10%)时,随着 Al₂O₃ 含量增加,炉渣熔化温度增加,析出相为黄长石相和纯物质相,高炉渣黏度变化不大,由 5% Al₂O₃ 含量时的 0.191 Pa·s 增加到 10% Al₂O₃ 含量的 0.219 Pa·s,炉渣中 SiO₂ 含量高,炉渣黏度过大,不适合高炉冶炼。

2) 炉渣为中铝含量(10%~15%)时,随着 Al₂O₃ 含量增加,炉渣熔化温度增加,析出相为尖晶石相、黄长石相和纯物质相,高炉渣的黏度增加幅度略有提高,由 10% Al₂O₃ 含量时的 0.219 Pa·s 增加到了 15% Al₂O₃ 含量的 0.255 Pa·s, Al₂O₃ 含量对高炉渣性质影响较小,增加炉渣二元碱度对炉渣黏度降低效果较为明显。

3) 炉渣为高铝含量(15%~30%)时,随着 Al₂O₃ 含量增加,炉渣熔化温度增加,析出相为尖晶石相、黄长石相和纯物质相,高炉渣的黏度增加速度升高,由 15% Al₂O₃ 含量时的 0.255 Pa·s 增加到了 30% Al₂O₃ 含量的 0.433 Pa·s,黏度增加速率为 0.011 Pa·s/%。为保证炉渣固相析出温度和黏度满足正常高炉冶炼需求,应调整 MgO/Al₂O₃ 在 0.4~0.5,调整二元碱度 R_2 范围为 1.1~1.3,中性气氛下可以适当增加 TiO₂ 质量分数到 5% 左右。

参考文献:

- [1] 许俊凯,林喜珊,闫彬彬,等.露天煤矿区黄土高切坡稳定性分析[J].三峡生态环境监测,2019,4(2):45-52.
Xu J K, Lin X S, Yan B B, et al. Stability analysis of loess high cutting slope in opencast coalmine area[J]. Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges, 2019, 4(2): 45-52. (in Chinese)
- [2] 郁文,丁国轩,樊小鹏,等.基于层次分析-模糊综合模型的矿山地质生态环境评价研究[J].三峡生态环境监测,2021,6(2):26-35.
Yu W, Ding G X, Fan X P, et al. Evaluation of mine geo-ecological environment based on analytic hierarchy process-fuzzy synthetic model[J]. Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges, 2021, 6(2): 26-35. (in Chinese)
- [3] 王丽,李宗泽,陈结,等.废弃煤矿采空区抽水蓄能水库初步可行性研究[J].重庆大学学报,2020,43(4):47-54.
Wang L, Li Z Z, Chen J, et al. Preliminary feasibility analysis of abandoned coal goafs as PHES reservoirs[J]. Journal of Chongqing University, 2020, 43(4): 47-54. (in Chinese)

- [4] 秦飞龙, 刘剑, 颜文勇. GPD 建模及其在矿产预测中的应用[J]. 重庆大学学报, 2020, 43(4): 64-72.
Qin F L, Liu J, Yan W Y. The study of GPD and its application in mineral prediction[J]. Journal of Chongqing University, 2020, 43(4): 64-72. (in Chinese)
- [5] 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]. ISIJ International, 2004, 44(8): 1291-1297.
- [6] Kim G H, Sohn I. Effect of Al₂O₃ on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing Na₂O and CaF₂[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(12/13): 1530-1537.
- [7] Machin J S, Yee T B, Hanna D L. Viscosity studies of system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂: III, 35, 45, and 50% SiO₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1952, 35(12): 322-325.
- [8] Tang X L, Zhang Z T, Guo M, et al. Viscosities behavior of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ slag with low mass ratio of CaO to SiO₂ and wide range of Al₂O₃ content[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(2): 1-17.
- [9] Kou T, Mizoguchi K, Sugihara Y. The effect of Al₂O₃ on the viscosity of silicate melts[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 1978, 42(8): 775-781.
- [10] Du S C, Bygd'En J, Seetharaman S. A model for estimation of viscosities of complex metallic and ionic melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994, 25(4): 519-525.
- [11] 梁子怡, 宁晓钧. 高铝渣黏度和热力学性质分析[J]. 金属世界, 2019(1): 16-19, 35.
Liang Z Y, Ning X J. Analysis of viscosity and thermodynamic properties of high alumina slag[J]. Metal World, 2019(1): 16-19, 35. (in Chinese)
- [12] 胡夏雨, 林李全, 李辽沙. 高 Al₂O₃ 炉渣性能的研究[J]. 中国冶金, 2006, 16(2): 36-41, 45.
Hu X Y, Lin L Q, Li L S. Laboratory research on property of higher Al₂O₃ content slag[J]. China Metallurgy, 2006, 16(2): 36-41, 45. (in Chinese)
- [13] 吕学伟, 严志明, 庞正德, 等. Al₂O₃ 对高炉渣物化性能和结构影响研究综述[J]. 钢铁, 2020, 55(2): 1-10.
Lü X W, Yan Z M, Pang Z D, et al. Effect of Al₂O₃ on physicochemical properties and structure of blast furnace slag: review[J]. Iron & Steel, 2020, 55(2): 1-10. (in Chinese)
- [14] Nakamoto M, Tanaka T, Lee J, et al. Evaluation of viscosity of molten SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ slags in blast furnace operation[J]. ISIJ International, 2004, 44(12): 2115-2119.
- [15] Park J H, Min D J, Song H S. Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO-SiO₂ (-MgO)-Al₂O₃ slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(2): 269-275.
- [16] Sun C Y, Liu X H, Jing L I, et al. Influence of Al₂O₃ and MgO on the Viscosity and Stability of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Slags with CaO/SiO₂=1.0 [J]. ISIJ International, 2017, 57(6): 978-982.
- [17] Yan Z M, Lv X, Liang D, et al. Transition of blast furnace slag from silicates-based to aluminates-based: viscosity[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 1092-1099.
- [18] 严志明. 铝硅酸盐基高炉渣结构和性能基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
Yan Z M. Fundamental research on the structure and physicochemical properties of aluminosilicate based blast furnace slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019. (in Chinese)
- [19] 张杰. 高铝高炉渣流动性及结构研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
Zhang J. Study on fluidity and structure of blast furnace slag bearing high Al₂O₃[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)
- [20] 孙长余, 陈亚春, 李静, 等. MgO 对高铝高炉渣脱硫的影响及其动力学分析[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(4): 82-87.
Sun C Y, Chen Y C, Li J, et al. Influence and dynamics analysis of MgO content on the desulfurization of blast furnace slag with high Al₂O₃ content[J]. Journal of Chongqing University, 2016, 39(4): 82-87. (in Chinese)