

⑥

30-35

安阳钢铁厂高炉最佳造渣制度的研究

Research on Optimum System of
Slag Making of ANYANG Iron & Steel CO. BF

TF534

文光远

Wen Guangyuan

裴鹤年

Peng Henian

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 400044, 第一作者 57 岁, 男, 副教授)

摘要 根据安阳钢铁公司高炉的原料条件和冶炼情况, 实验研究了 Al_2O_3 、二元碱度 (CaO/SiO_2)、 MgO 和 TiO_2 对高炉渣的粘度、熔化性温度和脱硫性能的影响, 为安钢高炉优化造渣制度提供了理论和实验依据。

关键词 高炉; 造渣; 粘度; 脱硫 / 熔化性温度

中国图书资料分类法分类号 TF534

ABSTRACT According to the conditions of raw materials and smelting in ANYANG Iron & Steel CO. BF, influence of Al_2O_3 , CaO/SiO_2 , MgO and TiO_2 on viscosity, melting temperature as well as desulphurizing property of BF slag has been tested, the theory and tested basis for selecting optimum system of slag making of ANYANG Iron & Steel CO. BF has been provided.

KEYWORDS blast furnaces; slag formation; viscosity; desulphurization / melting temperature

0 引言

目前安阳钢铁公司(以下简称安钢)高炉渣的二元碱度 $B(CaO/SiO_2)$ 为 1.20 左右, Al_2O_3 含量为 12%~14%, MgO 含量为 6%~7%。为了进一步改善高炉冶炼的技术经济指标, 特别是进一步提高高炉利用系数和延长高炉寿命尤为急需, 安钢决定调整目前的造渣制度。为此, 我们立项对安钢高炉的最佳造渣制度进行了研究。

1 实验研究内容与方案

根据安钢高炉的冶炼条件和提出的课题, 决定以安钢高炉现场渣作为基础, 添加化学试剂, 配制成 MgO 、 $B(CaO/SiO_2)$ 、 Al_2O_3 和 TiO_2 四个单成分变化的炉渣系列, 分别测定其粘度和熔化性温度; 用化学试剂配制成与此相同的炉渣系列, 测定其脱硫性能。在此基础上, 再进行综合成分变化炉渣系列的实验。

炉渣和生铁的基础样分别取自安钢一号高炉和二号高炉, 其化学成分列于表 1。

表1 安钢高炉渣和生铁的化学成分

成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	FeO	S	Si	P
炉渣	42.30	35.15	13.76	6.98	0.96	0.25	0.54	0.76		
生铁								0.03	0.59	0.086

2 实验研究设备与方法

2.1 粘度的测试

熔渣的粘度采用旋转式粘度计来测试。粘度计的构造如图1所示。测试时采用降温定点测定方法。首先,将炉渣试样的温度升至指定温度(1530℃)下恒温30 min,待熔渣的温度和成分均匀后测定其粘度;而后,开始降温,逐次测定各温度点下熔渣的粘度,直至熔渣粘度过大无法测量为止。

2.2 熔渣性温度的测定

用上述熔渣粘度的测试结果,绘制粘度-温度($\eta-t$)曲线,以曲线的转折点(也即与45°切线相切的切点)温度作为熔渣的熔渣性温度(t_m)。

2.3 脱硫性能的测试

炉渣的脱硫性能实验在高温钼丝炉中采用双层石墨坩埚进行,其实验装置如图2所示。实验时,将盛有渣样的下部石墨坩埚置于钼丝炉内,然后通电升温;在渣样完全熔清后装入盛有铁样的上部石墨坩埚;在铁样完全熔清和温度升至指定温度后,恒温30 min,拔出上部坩埚中的塞棒,让铁液通过上部坩埚底部的小孔,流下穿过下部坩埚渣层沉积于底部,取出上部坩埚;当脱硫反应达到了指定的时间后,用石英玻璃管插入渣层和铁液层取渣样和铁样。

根据安钢高炉的冶炼条件,本实验的铁样为150

g,炉渣样75 g,即渣铁比为1:2;生铁试样的硫含量配制(事先用现场生铁样和FeS试剂进行熔融配制)为0.400%,相当于高炉的硫负荷为每吨铁4 kg左右;脱硫反应的温度定为1500℃;根据预备脱硫实验的结果,正式实验脱硫反应的时间定为60 min。

3 实验结果与分析讨论

3.1 单成分变化炉渣系列

3.1.1 实验结果

MgO、B(CaO/SiO₂)、Al₂O₃和TiO₂4个单成分变化炉渣系列的粘度、熔渣性温度和脱硫性

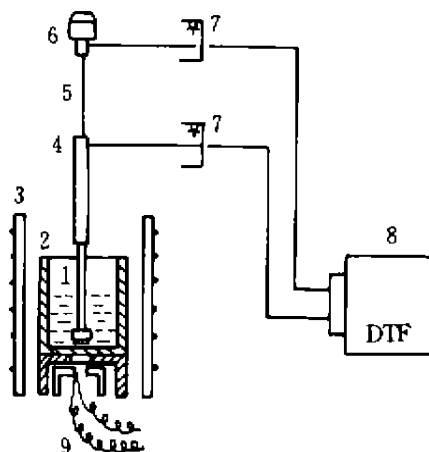


图1 炉渣粘度计示意图

1 熔渣; 2 坩埚; 3 刚玉管; 4 测杆; 5 钢丝; 6 电机; 7 光控门; 8 时频数显仪; 9 热电偶

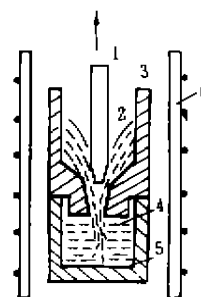


图2 脱硫装置示意图

1 塞棒; 2 铁液; 3 上部石墨坩埚; 4 渣层; 5 下部石墨坩埚; 6 钼丝炉

能的测试结果列于表 2. 将 1500℃ 下的粘度(η)、熔化性温度(t_m)、脱硫实验后生铁的硫含量(w_s)、硫在渣铁间的分配系数(L_s)与 MgO 含量、二元碱度 B(CaO/SiO₂)、Al₂O₃ 含量和 TiO₂ 含量的关系分别示于图 3~图 6.

表 2 单成分变化炉渣系列的理化性能

渣系		粘度, $\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$		熔化性温度	脱硫性能	
		1500℃	1450℃	$t_m/^\circ\text{C}$	$w_s/\%$	L_s
MgO 系 列	Mg-1(6.98% MgO)	0.231	0.342	1398	0.030	24.67
	Mg-2(8.0% MgO)	0.179	0.233	1404	0.026	28.77
	Mg-3(10.0% MgO)	0.247	0.353	1406	0.021	36.10
	Mg-4(12.0% MgO)	0.265	0.414	1416	0.018	42.44
B 系 列	B-1(B=1.20)	0.231	0.342	1398	0.030	24.67
	B-2(B=1.15)	0.223	0.353	1396	0.038	19.05
	B-3(B=1.10)	0.227	0.318	1380	0.050	14.00
	B-4(B=1.05)	0.246	0.372	1368	0.058	11.79
	B-5(B=1.00)	0.223	0.306	1360	0.067	9.94
Al ₂ O ₃ 系 列	Al-1(8.0% Al ₂ O ₃)	0.263	0.325	1382	0.018	42.44
	Al-2(10.0% Al ₂ O ₃)	0.192	0.267	1384	0.021	36.10
	Al-3(12.0% Al ₂ O ₃)	0.219	0.306	1396	0.026	28.77
	Al-4(13.76% Al ₂ O ₃)	0.231	0.342	1398	0.030	24.67
	Al-5(16.0% Al ₂ O ₃)	0.403	0.625	1430	0.034	21.53
TiO ₂ 系 列	Ti-1(0.96% TiO ₂)	0.231	0.342	1398	0.030	24.67
	Ti-2(1.5% TiO ₂)	0.221	0.308	1396	0.030	24.67
	Ti-3(2.5% TiO ₂)	0.176	0.252	1382	0.031	23.81
	Ti-4(3.5% TiO ₂)	0.254	0.355	1384	0.034	21.53
	Ti-5(5.0% TiO ₂)	0.293	0.379	1386	0.040	18.00

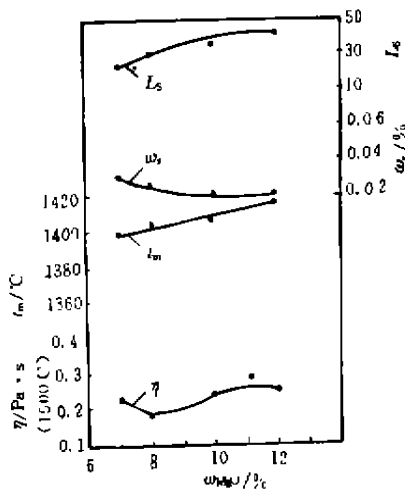


图 3 炉渣的理化性能与 MgO 含量的关系

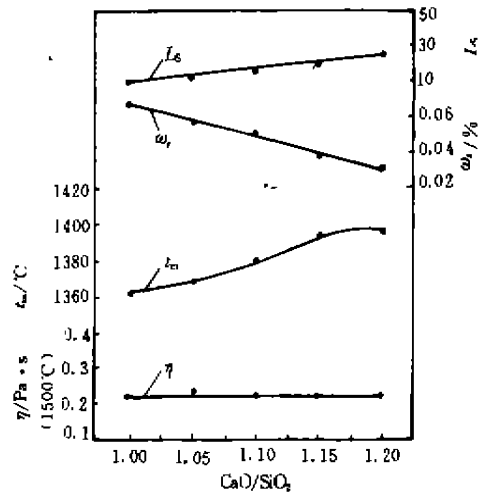


图 4 炉渣的理化性能与二元碱度的关系

3.1.1.1 粘度

由上述图表可以清楚地看到炉渣成分对熔渣粘度的影响。当炉渣中 MgO 含量由 6%~7% 增加到 8% 时, 熔渣粘度 η 有所降低; 当 MgO 由 8% 进一步增加时, η 就有所升高。炉渣的

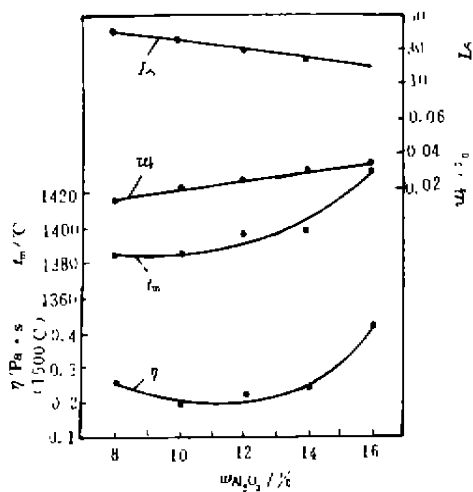


图 5 炉渣的理化性能与 Al₂O₃ 含量的关系

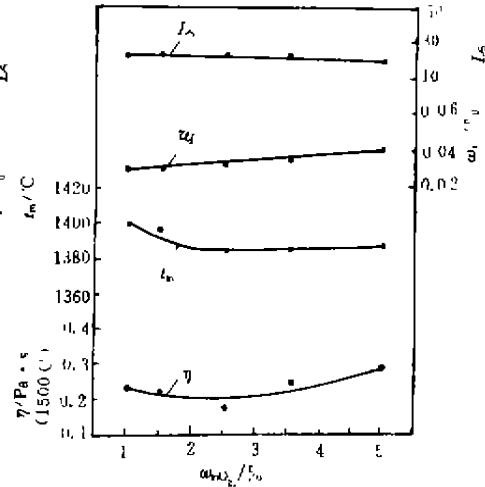


图 6 炉渣的理化性能与 TiO₂ 含量的关系

二元碱度在 1.00~1.20 范围内变化,η 变化不大。炉渣中 Al₂O₃ 由 13.76% 降到 10% 时,η 有所降低;但由 10% 进一步降到 8% 时,η 就有所升高;而由 13.76% 增加到 16% 时,η 急剧升至 0.4 Pa·s 左右。炉渣中 TiO₂ 由 0.96% 增加到 1.5% 和 2.5% 时,η 有所降低;但由 2.5% 进一步增加到 3.5% 和 5% 时,η 就有所升高。

由以上粘度测试结果可见,在现有安钢高炉渣中适当增加 MgO 含量(到 8% 左右)和 TiO₂ 含量(到 2%~3%)以及适当降低 Al₂O₃ 含量(到 10% 左右),可以改善炉渣的流动性;除 Al₂O₃ 含量高达 16% 的 Al-5 以外,各系列熔渣在 1500°C 下的粘度均在 0.1~0.3 Pa·s 范围内,流动性能都是良好的。

3.1.1.2 熔化性温度

由表 2 和图 3~图 6 可见:随着渣中 MgO 含量由 6.98% 增加到 12.0%,炉渣的熔化性温度 t_m 由 1398°C 逐渐升高到 1416°C。二元碱度由 1.00 增加到 1.20 时,t_m 由 1360°C 逐渐升高到 1398°C。Al₂O₃ 由 8.0% 增加到 13.76% 时,t_m 由 1382°C 升高到 1398°C;当 Al₂O₃ 进一步增加到 16% 时,t_m 就猛升到 1430°C。TiO₂ 由 0.96% 增加到 2.5% 时,t_m 由 1398°C 降低到 1382°C;但当 TiO₂ 进一步增加到 5.0% 时,t_m 却稍有升高。

3.1.1.3 脱硫性能

由表 2 和图 3~图 6 可见:炉渣中 MgO 含量由 6.98% 增加到 12% 时,炉渣的脱硫能力显著提高,硫在渣铁间的分配系数 L_s 由 24.67 逐渐增大至 42.44,生铁的硫含量 w_s 由 0.030% 逐渐降低到 0.018%。二元碱度由 1.00 增大到 1.20 时,炉渣的脱硫能力显著提高,L_s 由 9.94 逐渐增大至 24.67,w_s 由 0.067% 逐渐降低到 0.030%。Al₂O₃ 由 8.0% 增加到 16.0% 时,炉渣的脱硫能力显著降低,L_s 由 42.44 逐渐减小到 21.53,w_s 由 0.018% 逐渐升高到 0.034%。TiO₂ 由 0.96% 增加到 5% 时,炉渣的脱硫能力有所降低,但降低不显著,尤其是 TiO₂ 由 0.96% 增加到 1.5% 和 2.5% 时,炉渣的脱硫能力基本保持不变。

3.1.2 分析讨论

3.1.2.1 MgO 的作用

MgO 是一种碱性氧化物,像 CaO 一样能向熔渣提高 O²⁻。因此,增加渣中 MgO 的含量,能使渣中复杂的硅氧复合阴离子 Si₂O₇²⁻ 解体,使其简单化,从而降低熔渣的粘度,改善熔渣的流动性。同时,增加渣中 MgO 的含量,使熔渣的 O²⁻ 的活度提高了,因而也可以有效提高

炉渣的脱硫性能。

炉渣中 MgO 含量的增加,使含氧化镁的矿物($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)增加。当 Al_2O_3 含量为 10%~15%,MgO 含量为 10%左右时,从 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系相图^[1]可以看出,炉渣成分处于黄长石($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的固溶体)、镁硅钙石($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)和钙镁橄欖石区域。该矿相区域,特别是黄长石区域,其炉渣的熔化性、流动性、稳定性和脱硫性能均良好。前述的实验结果很好地证实了这一点。因此,从 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 四元系相图来看,高炉渣成分应尽可能选在黄长石区域内。

从 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系相图还可看出,适宜的 MgO 含量与 Al_2O_3 含量和二元碱度有关。随着 Al_2O_3 的增加,适宜的 MgO 含量下降,同时黄长石区域中液相线温度有升高的趋势;二元碱度升高,适宜的 MgO 含量下降;当二元碱度过高时,有可能脱离黄长石区域。根据安钢高炉渣 Al_2O_3 含量高的特点和从实验结果来看,将 MgO 含量从目前的 6%~7%增加到 8%~10%是适宜的。

3.1.2.2 CaO/SiO_2 的作用

提高炉渣的二元碱度(CaO/SiO_2),能使熔渣中 O^{2-} 活度增大,从而使熔渣粘度下降,流动性改善和脱硫性能提高。此外,随着二元碱度的提高,渣中正硅酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)数量增加,炉渣的熔化性温度急剧升高。

从实验结果来看,由于安钢高炉渣中 Al_2O_3 较高,为了保证炉渣具有足够的脱硫能力,保持较高的二元碱度是必要的,即保持 1.2 左右的二元碱度是适宜的。

3.1.2.3 Al_2O_3 的作用

Al_2O_3 是一种弱酸性氧化物,在碱性渣中能够象 SiO_2 那样形成复合阴离子 AlO_4^- 。并且, Al^{3+} 可以部分取代 $\text{Si}_4\text{O}_7^{4-}$ 中的 Si^{4+} ,形成硅-铝-氧复合阴离子。因此,随着渣中 Al_2O_3 含量的增加,当其超过一定值(10%~15%)时,熔渣的粘度增大,流动性下降;此外,随着 Al_2O_3 含量的增加,由于 O^{2-} 的活度降低,因此炉渣的脱硫能力下降。在 Al_2O_3 含量为 15%的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系相图中渣相已发生了变化,在高炉渣成分范围内有黄长石、镁硅钙石和尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)等相存在。但由于尖晶石区的扩大和钙铝黄长石的增加,液相线温度低于 1450℃ 的黄长石区域缩小了。因此,随着 Al_2O_3 含量的增加,炉渣的熔化性温度升高。

安钢高炉渣的 Al_2O_3 含量较高(12%~14%),这是安钢高炉渣的一大特点。从实验结果来看,为了保证炉渣有良好的性能, Al_2O_3 含量应控制在 14%以下,不宜再增加。

3.1.2.4 TiO_2 的作用

TiO_2 是弱酸性氧化物。 Ti^{4+} 的静电势(为 5.88)比 Si^{4+} 的静电势(为 9.76)小得多,因而 Ti-O 键比 Si-O 键弱得多,所以, TiO_2 在熔渣中不能像 SiO_2 那样形成复合阴离子网状结构。相反, TiO_2 在熔渣中的最小结构单位 TiO_4^{4-} 具有八面体的结构,它弥散地镶嵌在硅氧复合阴离子网状结构中,使网状结构部分解体,从而在一定程度上成为硅氧复合阴离子团的破坏者。因此,在炉渣中保持一定的 TiO_2 含量时,炉渣的熔化性温度有所降低,炉渣的流动性有所改善^[2]。

从脱硫性能来看,由于 TiO_2 使 O^{2-} 的活度降低,故随着 TiO_2 含量的增加,炉渣的脱硫性能降低。但与普通高炉渣相比,含有少量 TiO_2 的低钛型炉渣的脱硫性能具有特殊性。从热力学来看, TiO_2 使 O^{2-} 活度减小,因而使脱硫性能降低;从动力学来看,由于 TiO_2 使炉渣流动

性改善,有利于脱硫的扩散过程,因而又使炉渣的脱硫性能提高。所以,在 TiO_2 含量 $< 5\%$ 的低钛渣,由于这二者相反的作用大体相等,故炉渣的脱硫性能变化不会太大。前述实验结果,很好地证实了这一点。

国内许多高炉的生产实践说明,高炉渣中含有 $2\% \sim 3\% \text{TiO}_2$ 时,具有良好的保护炉缸、炉底砖衬的作用。重钢高炉长期使用含 TiO_2 $2\% \sim 3\%$ 的低钛型炉渣冶炼,炉缸、炉底始终完好无损,这个经验值得安钢高炉借鉴。

综上所述,鉴于炉渣中含有 2% 左右的 TiO_2 时,能改善炉渣的理化性能,并使炉渣具有良好的护炉作用,因此,将安钢高炉渣中的 TiO_2 含量提高到 2% 左右是适宜的。

3.2 综合成分变化炉渣系列

在单成分变化炉渣系列实验研究的基础上,为了进一步考查 MgO 和 TiO_2 含量对安钢高炉渣性能的影响,对前述单成分变化炉渣系列的 Mg-3 和 Ti-3 两个类型的炉渣进行了综合成分变化的实验研究,其结果列于表 3。由此表可见, Mg-3 (MgO 含量为 10%) 和 Ti-3 (TiO_2 含量为 2.5%) 两个类型的炉渣,在其他成分有一定变化的情况下,仍能保持较低的粘度和熔化性温度,保持良好的流动性和脱硫性能。这就验证了前面单成分变化炉渣系列实验研究结果的正确性,证明了将炉渣的 MgO 含量提高到 $8\% \sim 10\%$ 和 TiO_2 含量提高到 2% 左右的意见是正确的。

表 3 综合成分变化炉渣系列的理化性能

方 案	炉渣主要成分	粘度 η Pa·s (1500℃)	熔化性 温 度 ℃/℃	脱硫性能	
				$w_s/\%$	L_s
Mg-3-A	$\text{MgO } 10\%, \text{Al}_2\text{O}_3 14\%, \text{CaO/SiO}_2 = 1.20, \text{TiO}_2 0.96\%$	0.247	1406	0.021	36.10
Mg-3-B	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.15$, 其余同 A	0.171	1398	0.030	24.67
Mg-3-C	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.10$, 其余同 A	0.162	1390	0.040	18.00
Mg-3-D	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.15, \text{TiO}_2 2.5\%$, 其余同 A	0.218	1382	0.030	24.67
Mg-3-E	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.15, \text{TiO}_2 2.5\%, \text{Al}_2\text{O}_3 12\%$, 其余同 A	0.216	1378	0.025	30.00
Ti-3-A	$\text{TiO}_2 2.5\%, \text{CaO/SiO}_2 = 1.20, \text{MgO } 7\%, \text{Al}_2\text{O}_3 14\%$	0.176	1382	0.031	23.81
Ti-3-B	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.15, \text{MgO } 10\%$, 其余同 A	0.218	1382	0.030	24.67
Ti-3-C	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.15, \text{MgO } 10\%, \text{Al}_2\text{O}_3 12\%$, 其余同 A	0.216	1378	0.025	30.00
Ti-3-D	$\text{Al}_2\text{O}_3 12\%$, 其余同 A	0.186	1376	0.027	27.63
Ti-3-E	$\text{Al}_2\text{O}_3 10\%$, 其余同 A	0.178	1370	0.022	34.36
Ti-3-F	$\text{CaO/SiO}_2 = 1.25$, 其余同 A	0.184	1392	0.023	32.78

4 结 论

1) 安钢高炉渣的 Al_2O_3 含量偏高 ($12\% \sim 14\%$), 为了保证炉渣有足够高的脱硫能力, 保持较高的二元碱度是必要的。但 Al_2O_3 含量不宜超过 14% , 二元碱度不宜超过 1.20。

2) 为了改善安钢高炉渣的理化性能, 应将炉渣的 MgO 含量由目前的 $6\% \sim 7\%$ 提高到 $8\% \sim 10\%$, 相应地可适当降低二元碱度。

3) 为了延长安钢高炉的寿命和进一步改善高炉渣的理化性能, 可将炉渣的 TiO_2 含量提高到 2% 左右。

参 考 文 献

1. Е. Ф. Вегман, П. Д. Балон и др. Доменное пропеоведство, справочник в двух томах, том 1, Москва, Металлургия, 1989. 358~360
2. 文光远. 铁冶金学. 重庆: 重庆大学出版社, 1993. 79~82