

高 Al_2O_3 含量的高炉渣熔化性能研究

宁培峰, 张召, 李志杰, 杨小光

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 以首钢现场高炉渣为基础渣样, 采用三角锥试样变形法, 在高 Al_2O_3 含量的条件下研究了炉渣二元碱度、 Al_2O_3 含量及 MgO 含量对高炉渣熔化性能的影响。结果表明: 三角锥试样变形法可以使炉渣试样的熔化变形过程更明显, 特征温度的判断也更加准确; 炉渣二元碱度(1.0~1.25)以及 Al_2O_3 含量(15%~22%)增加均会使炉渣熔化性温度出现较为明显的升高; 适当地增加 MgO 含量可以在一定程度上改善炉渣的熔化性能。

关键词: 高炉渣; 熔化性能; 研究

中图分类号: TF524

文献标识码: A

文章编号: 1006-5008(2014)12-0015-04

doi: 10.13630/j.cnki.13-1172.T.2014.1204

RESEARCH ABOUT MELTING PROPERTY OF BLAST FURNACE SLAG WITH HIGH CONTENT OF Al_2O_3

Ning Peifeng, Zhang Zhao, Li Zhijie, Yang Xiaoguang

(Metallurgy and Ecological Engineering Institute, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083)

Abstract: With site blast furnace slag of Capital Steel as basic slag sample, and triangular pyramidal specimen deformation method, It is researched the influence of slag binary basicity, Al_2O_3 content and MgO content on the melting property of blast furnace slag. It is showed from the result that triangular pyramidal specimen deformation method can cause melting deformation procedure of slag sample more obvious, judgment of characteristic temperature more accurate; the slag melting temperature would be obvious higher along with the slag binary basicity (1.0~1.25) and Al_2O_3 content (15%~22%) increased; the melting property of slag can be improved to a certain extent with MgO content appropriately increased.

Key Words: blast furnace slag; melting property; research

0 引言

高炉冶炼过程中炉渣性能的好坏直接影响着高炉顺行、生铁质量以及高炉寿命, 在高炉生产条件下炉温相对稳定, 炉渣的性能主要受其成分的影响。高炉终渣中的 Al_2O_3 含量通常在 10%~15%, 一般认为高炉终渣中的 Al_2O_3 含量超过了 16%, 就会给高炉冶炼带来困难^[1,2]。近年来, 由于原料价格及铁矿供求矛盾日趋突出的原因, 国内众多钢铁企业开始大量使用进口矿, 如澳大利亚矿和印度矿, 而这两种矿粉中的 Al_2O_3 含量普遍偏高^[3], 大量使用进口矿不可避免地将会造成炉渣 Al_2O_3 含量升高。另

外, 随着高炉精料技术的进步, 吨铁渣量显著降低, 再加上喷煤量增加等因素的影响, 高炉终渣中 Al_2O_3 含量持续增加, 不少大型企业已接近或超过了 16% 这个界限值。过高的 Al_2O_3 含量将造成炉渣熔化温度升高, 粘度增加, 流动性变差, 易造成炉缸的堆积, 炉缸的透气透液性变差, 渣铁分离困难, 脱硫能力降低, 严重制约高炉的正常冶炼, 影响高炉顺行和产量的提高。

在炉渣中 Al_2O_3 含量日益增加的情况下, 为了保持和提高高炉的各项经济技术指标, 一个重要的方法是分析炉渣中的各项组成对其性能的影响, 制定合理的炉料结构, 优化包括熔化性和流动性在内的炉渣性能。本次试验针对首钢高炉渣的特点, 并以其现场高炉渣为基础渣样, 采用三角锥试样变形

收稿日期: 2014-10-24

作者简介: 宁培峰(1990-), 男, 北京科技大学冶金与生态工程学院冶金工程专业在读研究生, E-mail: ningpeifeng2929@163.com

法来测定不同渣系的熔化温度,分析渣中二元碱度、MgO 及 Al_2O_3 含量对炉渣熔化性能的影响,为寻求合理的终渣成分以及高炉生产过程提供依据。

1 试验原料及方法

1.1 渣样的准备

本试验以首钢现场高炉渣作为基础试样,其主要成分如表 1 所示,通过添加适量 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等化学纯试剂,配制成二元碱度 (1.0 ~ 1.25)、 MgO (8% ~ 13%) 和 Al_2O_3 (15% ~ 22%) 三个因素变化的炉渣系列,分别测定其熔化温度。

对配好的渣样需要先进行预熔,以使其成分均匀。预熔过程在高温钼丝炉中进行,采用石墨坩埚盛放渣样,升温至 1 450 ℃使渣样完全熔化,并恒温 30 min,其间每隔 10 min 用石墨棒搅拌 1 次,保证预熔过程成分均匀。待保温时间达到后将加热炉断电,降温至 1 000 ℃以下渣样凝固后取出坩埚,置于空气中冷却。最后,将预熔冷却后的块状渣样用制样粉碎机研磨至 200 目以下的细粉备用。

表 1 高炉渣的主要化学成分

Tab. 1 Main chemical composition of blast furnace slag

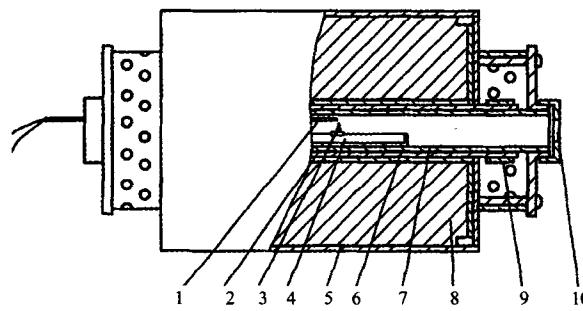
CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO	FeO	TiO_2	S	CaO $/SiO_2$
37.38	33.62	8.71	16.11	0.23	0.57	1.30	0.91	1.112

1.2 试验方法

采用试样变形法^[4]测定每组炉渣试样的熔化温度。依据以往的试验经验,柱状试样在升温熔化过程中容易出现体积膨胀,从而造成熔化过程中对特征温度判断不准确。为此,在本试验中,对试验方法做了一定改进,借鉴国标中关于煤灰熔融性测定的实验方法,将之前柱状炉渣试样做成三角锥形状。经过试验,发现三角锥形状试样在升温熔化过程中没有出现明显的体积膨胀,并且试样变形明显,读数准确。具体方法为:取适量的粉状渣样放在玻璃容器中,加入数滴糊精溶液 (100 g/L) 润湿,均匀研混并调成可塑状,然后用小尖刀铲入锥形模具中挤压成型,模具为由对称的两个半块构成的黄铜制品。最后,用小尖刀将模具内的锥状试样小心地推至托盘上,于空气中放置 4 h 以上,风干备用。

炉渣熔化温度的测定在 HR-1 灰熔点测试定炉中进行,如图 1 所示。具体过程为:将载有试样锥的托盘放置在刚玉舟中间的凹槽内,再将刚玉舟小心地推入加热炉中,使用直尺能够测量刚玉舟距离炉口的距离,保证每次推入后试样都能处于相同

的高温区并且紧邻热电偶热端。之后盖上炉盖,开始加热并控制升温速度为一固定值,在 900 ℃以下时 15 ~ 20 ℃/min,900 ℃以上时 (5 ± 1) ℃/min,升温速度将影响所测的温度值及数据的重现性。加热过程中随时观察试样的形态变化,并记录其 4 个特征温度。①变形温度 DT:试样尖端或棱开始变圆或变弯时的温度;②软化温度 ST:试样变形收缩至原始高度 70% 左右时的温度;③半锥温度 HT:试样变形至原始高度一半时的温度,并取此时的温度为炉渣熔点;④流动温度 FT:试样熔化变形至原始高度 20% 以下时的温度,可以用来表征炉渣达到自由流动状态的最低温度,即熔化性温度。待全部试样都达到流动温度或炉温升至 1 500 ℃时断电,结束本次试验。加热炉冷却后,取出刚玉舟并更换托盘,再进行下一组试验。



1. 热电偶;2. 硅碳管;3. 锥体炉渣;4. 刚玉舟;5. 炉壳;6. 刚玉外套管;7. 刚玉内套管;8. 泡沫氧化铝保温砖;9. 电极片;10. 观察孔

图 1 HR-1 灰熔点炉

Fig. 1 HR-1 ash fusion point furnace

2 试验结果及分析

2.1 碱度对炉渣熔化温度的影响

图 2 给出了不同碱度条件下炉渣的半锥温度和流动温度的变化情况。从图 2 中可以看出,碱度的增加对炉渣熔化温度的影响非常明显,在 $MgO = 9\%$ 、 $Al_2O_3 = 16\%$ 试验条件下,碱度每增加 0.05,炉渣的半锥温度平均要升高 10 ~ 20 ℃;并且随着碱度的增加,炉渣的半锥温度与流动温度之间的差距在不断减小;当 $R_2 = 1.25$ 时,二者几近相同,这一点从图 3 炉渣软熔温差与碱度的关系中表现得更为明显。图 3 中,软熔温差表示炉渣流动温度 FT 与变形温度 DT 的差值,用以表征炉渣熔化温度区间的大小。从图 3 可以看出,当碱度在 1.00 ~ 1.10 之间时,软熔温差基本保持不变;碱度值大于 1.10 时,软熔温差开始迅速减小,由 40 ℃以上减小到 17 ℃,炉渣的短渣性能不断增强。

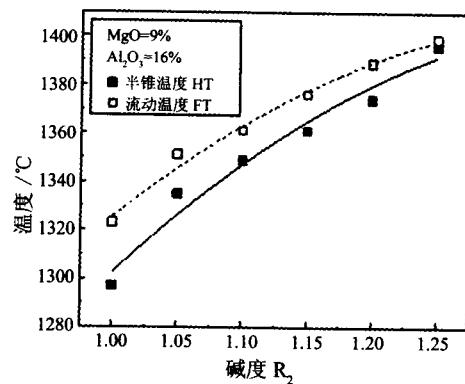


图2 碱度对炉渣熔化温度的影响

Fig. 2 Influence of basicity on slag melting temperature

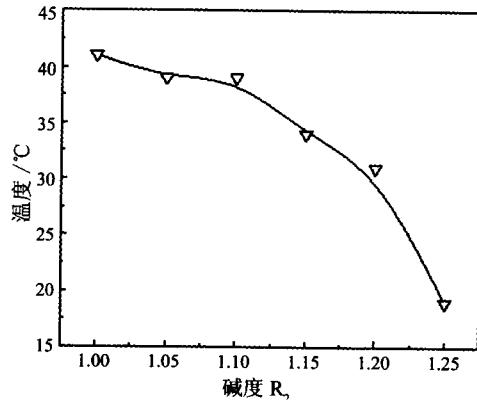


图3 碱度对炉渣软熔温差的影响

Fig. 3 Influence of basicity on slag softening temperature

一般认为,在酸性渣中,碱性氧化物的增加能够使硅酸盐离子团结构简化,降低炉渣粘度和熔化温度。但如果碱度过高(比如 $R_2 > 1.10$),则过剩的碱性氧化物在渣中容易形成高熔点化合物,比如正硅酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{Si}_2\text{O}$),使炉渣熔化温度明显升高。在高炉冶炼炉温一定的情况下,即便炉渣温度处于其流动温度以上,渣中并没有固相析出,但炉渣过热度的减小也会造成粘度的增大^[5]。此外,炉渣过热度的减小以及短渣性能的增强,也会使得炉渣的稳定性变差,一旦遇到炉温波动,炉渣粘度会急剧恶化。因此,在高炉生产过程中,碱度控制不能过高,维持在现有1.10左右为宜。

2.2 Al_2O_3 含量对炉渣熔化温度的影响

图4给出了不同 Al_2O_3 含量条件下炉渣半锥温度和流动温度的变化情况。虽然图4中的数据点有一些分散,不过从整体上可以看出, Al_2O_3 含量的增加对炉渣半锥温度的影响并不是很大。在 $R_2 = 1.15$, $\text{MgO} = 9\%$ 试验条件下, Al_2O_3 含量从15%增加到22%,炉渣半锥温度的增加不超过10℃;另一方面,随着 Al_2O_3 含量增加,炉渣流动温度的升高较为明显。

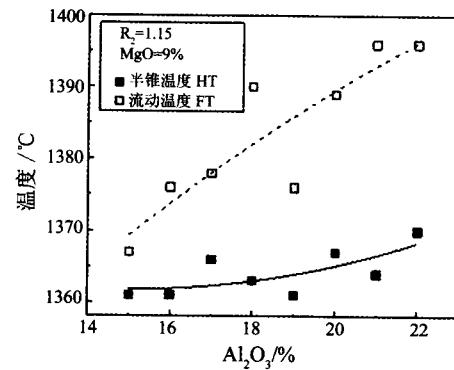
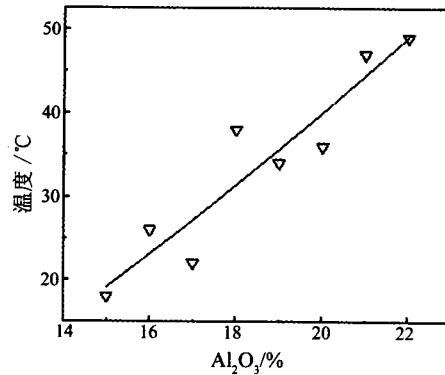
图4 Al_2O_3 含量对炉渣熔化温度的影响Fig. 4 Influence of Al_2O_3 content on slag melting temperature

图5给出了炉渣软熔温差与 Al_2O_3 含量的关系, Al_2O_3 含量增加使炉渣软熔温差有了较大程度的增加,炉渣自开始熔化至完全流动的固液共存区域有所扩大,这主要是由于炉渣流动温度的迅速升高引起的。

图5 Al_2O_3 含量对炉渣软熔温差的影响Fig. 5 Influence of Al_2O_3 content on slag softening temperature

炉渣中 Al_2O_3 含量较小时,对炉渣的粘度及熔化温度影响并不大。不过,随着渣中 Al_2O_3 含量的不断增加,过多的 Al_2O_3 会吸收氧离子构成 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 等复合阴离子团,使炉渣的结构变得更为复杂;而且当 Al_2O_3 含量过高时,在渣中容易形成结晶能力很强的高熔点复杂化合物,如矿物尖晶石、铝酸一钙等,在炉渣中极易结晶形成固体,使得炉渣流动温度(即熔化性温度)进一步升高。另外,渣中 Al_2O_3 含量的增加使炉渣流动温度快速升高,在一定程度上会使高炉下部软熔带的厚度增加,影响高炉下部的透气性。所以,在现有冶炼条件下,需要尽量控制 Al_2O_3 含量的升高。

2.3 MgO 含量对炉渣熔化温度的影响

图6给出了不同 MgO 含量条件下炉渣的半锥温度和流动温度的变化情况。从图6可以看出, MgO 含量的增加对炉渣半锥温度和流动温度的影响

大体一致。在 $R_2 = 1.15$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16\%$ 试验条件下, 当炉渣中的 MgO 质量分数在 8% ~ 12% 之间时, 增加炉渣中的 MgO 含量, 炉渣的半锥温度和流动温度均有所下降, 且降幅超过 30 ℃; 而当 MgO 含量大于 12% 时, 炉渣的熔化温度又开始出现了明显的上升趋势。

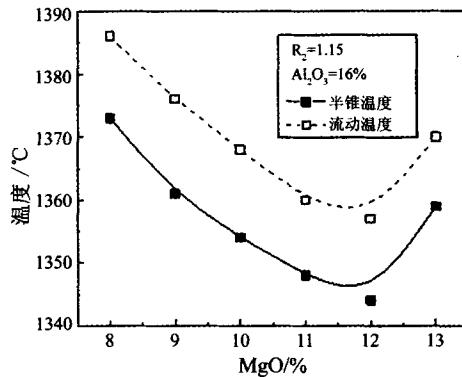


图 6 MgO 含量对炉渣熔化温度的影响

Fig. 6 Influence of MgO content on slag melting temperature

图 7 为炉渣软熔温差与 MgO 含量的关系, MgO 含量在 9% ~ 11% 之间时, 软熔温差有一定的减小, 不过整体上幅度不大(只有 8 ℃左右), MgO 对炉渣熔化性能的影响主要体现在熔化温度上; 在 MgO 含量大于 11% 后, 炉渣软熔温差基本保持不变。

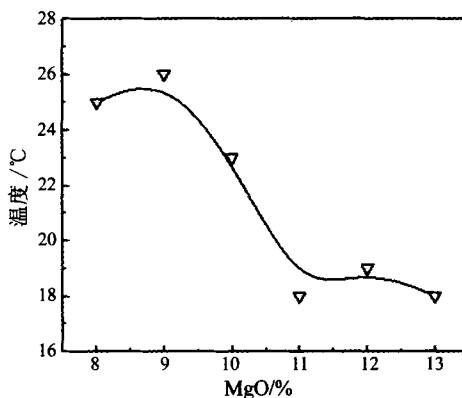


图 7 MgO 含量对炉渣软熔温差的影响

Fig. 7 Influence of MgO content on slag softening temperature

在高炉渣中 MgO 作为碱性氧化物, 可以带入较多的 O^{2-} 离子, 减少 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 阴离子团的聚合度, 破坏它们的网状结构, 形成简单的单、双四面体结构; 另一方面, MgO 含量增加可以避免渣中出现高

熔点的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 同时还能与 Al_2O_3 生成一系列低熔点物质。此外, 从相图^[6]上看, 在高炉冶炼温度条件下和高炉渣的成分范围内, 适当增加渣中 MgO 含量, 往往使炉渣组成向低熔点的黄长石初晶区的中心移动, 使炉渣熔化性温度和粘度都有所下降, 流动性得到改善。在当前的冶炼条件下, 可以增加渣中 MgO 含量至 12% 左右, 在一定程度上缓解 Al_2O_3 含量升高带来的影响。

3 结论

(1) 在试样变形法试验过程中, 将炉渣试样做成三角锥形状, 可以使试样在熔化过程中的变形更加明显, 对特征温度的判断也更加准确。

(2) 二元碱度的增加会使炉渣的半锥温度和熔化性温度升高, 且短渣性能都强, 稳定性降低。因此, 高炉生产过程中, 碱度控制不能过高, 维持在现有的 1.10 左右为宜。

(3) 炉渣中 Al_2O_3 含量大于 15% 情况下, 其含量的增加对炉渣的半锥温度影响不大; 但是会使炉渣的熔化性温度快速升高。为保证炉渣在高炉冶炼温度下保持良好的流动性, 应尽量控制渣中 Al_2O_3 含量的过快增加。

(4) MgO 含量的增加在一定程度上可以改善炉渣的熔化性能, 而过多的 MgO 又会使炉渣熔化性温度明显升高。在当前冶炼条件下, 应提高 MgO 含量到 12% 为宜。

参考文献

- [1] 陈培敦, 孙守建, 赵树民. 高 Al_2O_3 炉渣对高炉生产的影响 [J]. 山东冶金, 2005, 27(1): 12 ~ 13.
- [2] Kohei S, Kaoru N, Masahiko H, et al. Effect of High Al_2O_3 Slag on the Blast Furnace Operations [J]. ISIJ International, 2008, 48(4): 420 ~ 429.
- [3] 常久柱, 赵勇. Al_2O_3 对唐钢高炉炉渣性能的影响 [J]. 炼铁, 2004, 23(3): 10 ~ 13.
- [4] 陈伟庆. 冶金工程实验技术 [M]. 冶金工业出版社, 2009.
- [5] Young S L, Dong J M, Sung M J, et al. Influence of Basicity and FeO Content on Viscosity of Blast Furnace Type Slags Containing FeO [J]. ISIJ International, 2004, 44(8): 1283 ~ 1290.
- [6] 何环宇, 王庆祥, 曾小宁. MgO 含量对高炉炉渣粘度的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(6): 11 ~ 13.