

首钢高炉炉料碱金属控制技术研究

张勇 魏丽艳 张雪松 苏展 孙健

(首钢技术研究院,北京,100043,中国)

摘要 本文对对碱金属在高炉内循环富集机理和碱金属对高炉炉料的危害进行了阐述,同时对首钢三座4000m³大型高炉的碱金属平衡进行了调研,通过研究发现目前首钢大型高炉的碱负荷维持在2—4kg/t,且高炉炉渣排碱能力较差,本文最终还提出了控制碱金属危害的具体措施。

关键词 有害元素; K₂O; Na₂O; 炉料

1 前言

关于碱金属对高炉炉料和高炉生产危害的认识最早始于二十世纪60年代的日本,到70年有关碱金属对高炉冶炼的影响已取的来一些成果,日本在70年代对广畑1号高炉(1407m³)^[1]和小仓2号高炉(1350m³)^[2]进行了解体研究,并报道了碱金属方面的研究成果。之后,在80年代首钢也进行了相关高炉解剖研究并分析了碱金属在高炉内的反应行为^[3]。

近年来随着原燃料质量的不断劣化和铁矿石价格的上升,原燃料质量下降,同时迫于成本压力,一些富含碱金属的矿粉,如印度矿粉、秘鲁矿粉等,被迫配加在烧结、球团里在高炉上使用。而另一方面,高炉的大型化则要求加强精料,对原燃料质量提出了进一步要求,这就造成了原燃料劣化和高炉大型化的矛盾。在这样的矛盾下,如何有效控制碱金属对高炉炉料的危害显得尤为重要,特别是在4000m³以上的大型高炉上则更为迫切。

2 碱金属在高炉内的循环富集机理

钾、钠是非常活泼的元素,它们极易被氧化,因此在自然界中均以复杂化合物的形式出现并广泛分布在自然界里。通常,碱金属常以复杂硅铝酸盐的形式赋存在矿石和焦炭灰分中,如钾霞石(K₂O·Al₂O₃·2SiO₂)、黑云母(KH₂(Mg, Fe)₃·(Al, Fe)SiO₁₂)、正长石(K₂Al₂Si₆O₁₆)、钠长石(Na₂Al₂Si₆O₁₆)、白榴石(K₂Al₂Si₄O₁₂)、六方钾石(K₂Al₂Si₂O₄)、芒硝(Na₂SO₄·10H₂O)、霓石(NaFeSi₂O₆)等^[4]。

碱金属在高炉内的循环有四种形式:

- (1)碱金属碳酸盐的循环。
- (2)碱金属硅铝酸盐或硅酸盐的循环。
- (3)碱金属氟化物的循环。
- (4)碱金属单质的循环。

以硅酸盐为例阐述碱金属循环机理,高炉常见的硅铝酸盐有钾霞石(K₂O·Al₂O₃·2SiO₂),白榴石(K₂O·Al₂O₃·4SiO₂),钾长石(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂),硅酸盐有K₂SiO₃等,上述硅铝酸盐被碳还原的顺序为:K₂O·Al₂O₃·2SiO₂>K₂O·Al₂O₃·4SiO₂>K₂O·Al₂O₃·6SiO₂。以复杂硅酸盐形式进入高炉的碱金属,在高炉的中、上部是很稳定的,当它们进入温度大于1550℃的高温区后,会进行下列还原反应:



通过上述反应就会生产碱金属蒸气,碱金属蒸汽随煤气流上升运动,随着温度的降低又会与炉料中的

Al_2O_3 和 SiO_2 发生反应,生成硅铝酸盐或硅酸盐(当然也可能与 CO_2 发生反应而形成碳酸盐)。新生产的硅酸盐(或碳酸盐)随着炉料继续下降值高温区(1550°C),继而会再次发生分解反应,再次生产碱金属蒸汽,最终形成碱金属硅铝酸盐、硅酸盐(或碳酸盐)的循环。当然不同类型的化合物循环的位置有所差别,如碳酸盐的循环主要在高炉上部,而硅酸盐的循环相对来说发生的温度高,循环主要集中在高炉的中部和下部。

3 碱金属对高炉炉料和高炉生产的危害

3.1 碱金属对原料的危害

碱金属会促使烧结矿和球团矿的低温还原粉化指数($\text{RDI}_{-3.15}$)升高,升高的幅度随铁矿石种类的不同而不同。当烧结矿和球团矿中的碱金属含量增加后,烧结矿和球团矿的 $\text{RDI}_{-0.5}$ 、 $\text{RDI}_{-3.15}$ 升高,而 $\text{RDI}_{+6.3}$ 降低。碱金属引起烧结矿和球团矿大量粉化的原因主要有两个:①在还原过程中,碱金属会逐渐进入氧化铁的晶格。当还原到 Fe_xO 时,碱金属大量进入 Fe_xO 晶格,由于碱金属对还原反应的催化作用,使该区域的金属铁晶体生长比较快,在界面上产生应力,当应力积累到一定程度,便产生大量的裂纹,导致烧结矿和球团矿低温还原粉化率升高。②在还原过程中,碱金属矿物中的碱金属元素会产生迁出和再集中,迁出的碱金属元素与硅、铝等元素再结合,形成新的碱金属硅铝酸盐。这些新形成的碱金属硅铝酸盐由于析晶困难,往往会形成一些超显微的集晶(即微晶集合体)。这种集晶随着还原反应的持续,会进一步晶化,温度愈高,晶化愈强,结构也会更加疏松,从而使烧结矿和球团矿低温还原粉化率升高。

碱金属是球团矿产生异常膨胀的重要原因,不同产地的球团矿,异常膨胀的幅度有差异。异常膨胀的原因是 K 和 Na 离子侵入 Fe_2O_3 晶格,在还原过程中,晶格变形及产生的内应力使球团矿产生异常膨胀。此外,碱金属还会提高烧结矿和球团矿的软熔温度,软熔温度区间变宽。

3.2 碱金属对焦炭的危害

碱金属对焦炭冷态强度的影响不大,但碱金属会使焦炭的反应性(CRI)明显增加,焦炭的反应后强度明显降低。其原因如下:

碱金属的吸附首先从焦炭的气孔开始,而后逐渐向焦炭内部的基质扩散,随着焦炭在碱蒸气内曝露时间的延长,碱金属的吸附量逐渐增多。向焦炭基质部分扩散的碱金属会侵蚀到石墨晶体内部,破坏了原有的层状结构,产生层间化合物。当生成层间化合物时,会产生比较大的体积膨胀。例如,生成 KC_8 时,体积膨胀 61%,生成 KC_{60} 时,体积膨胀 12%。体积膨胀的结果是焦炭产生裂纹进而使焦炭崩裂。

还有一种观点:碱金属被碳原子吸附后,在石墨晶格上形成一种放电体,使碳的边界连接变弱,从而有利于焦炭反应性的提高。

碱金属是焦炭熔损反应($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$)的催化剂,不同的焦炭在碱金属的作用下,焦炭熔损反应增长的速率不同,这种差异就是焦炭抗碱性指标的差距^[6]。

3.3 碱金属对高炉生产的危害

碱金属对高炉冶炼有许多不利影响,如降低高炉透气性,使高炉软熔带变宽,碱金属还会对耐火材料的产生侵蚀,使高炉水温差异常升高。首钢迁钢 1、2 高炉长期处于高强度冶炼之下,造成碱金属在高炉内的循环富集加剧,碱金属的加剧会使焦炭热强度明显下降,致使死焦堆的焦炭透气、透液性下降,高炉环流加剧,炉缸侵蚀变快。另一方面高强度下,碱金属富集加剧,来不及在上部还原的碱金属硅铝酸盐和碳酸盐会随炉渣和焦炭进入炉缸,其中部分碱金属盐会沿碳砖的空隙进入炉缸碳砖,如碱金属碳酸盐大约在 $850-900^\circ\text{C}$ 融化成液体,进入碳砖空隙与碳砖发生还原反应生成碱蒸气,碱蒸气继续沿空隙深入碳砖内部并通过碳晶格扩散,最后与碳形成层间化合物,这种层间化合物会引起体积膨胀,导致碳砖组织的破坏。此外,碳砖在炉内易被 CO_2 氧化,当有碱金属时,反应会从 1000°C 以上开始反应变为 900°C 即可剧烈反应,其反应速率会提高几倍,从而加速碳砖的化学侵蚀,对炉缸安全生产造成极大危害。此外,碱金属由于对炉料的危害还会使高炉内粉末增多,使炭黑从气相中沉积出来,增加烟尘量堵塞焦窗。

4 首钢大型(4000m³以上)高炉碱金属平衡分析

首钢现有三座 4000m³ 以上高炉,分别是迁钢 3 号高炉(4000m³),京唐 1 号高炉(5500m³)和京唐 2 号高炉(5500m³)。大型高炉的最大特点是容积大,炉料在高炉内所受纵向和径向的压力将比小型高炉更大,这就要求高炉炉料的冷热强度指标要更好,而由上可知,碱金属大量存在会使高炉原燃料的强度产生严重劣化,因此必须对高炉原燃料的碱金属平衡进行定期分析和长期监控。

3.1 原燃料碱金属含量分析

从表 1 可以看出,各种入炉炉料中含铁原料中碱金属的含量相对较低,其中烧结矿的碱金属含量属于高值,保持在 0.1%左右,球团矿较低,澳矿最低;熔剂中锰矿含碱金属很高,达到了 2%以上,萤石的碱金属含量也较高;燃料中,焦炭和煤粉灰分中的碱金属含量较高,其中煤粉灰分中碱金属含量最高可达 2.54%,而且与其他不同的是煤粉中的 Na₂O 含量要高于 K₂O。

在各种出炉物料中干法灰中所含碱金属最高,最高可达 18.33%,必须对干法灰中碱金属进行有效脱除后再二次利用,其他炉尘的碱金属含量相对较高,炉渣中碱金属含量相对较低。

表 1 迁钢 3 炉炉料 1 月 24 日化学分析成分表 (%)

迁钢 3 号高炉			京唐 1、2 号高炉				
名称	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O	名称	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O
氧化球	0.055	0.035	0.090	球团	0.088	0.090	0.178
一烧结矿	0.14	0.027	0.167	烧结矿	0.10	0.034	0.134
二烧结矿	0.093	0.024	0.117	澳矿	0.022	0.014	0.036
澳矿	0.009	0.008	0.017	锰矿	2.02	0.026	2.046
萤石	0.34	0.022	0.36	萤石	0.55	0.086	0.636
炉渣	0.42	0.18	0.60	1 炉炉渣	0.59	0.27	0.86
旋风灰	0.64	0.18	0.82	2 炉炉渣	0.37	0.27	0.64
重力灰	0.38	0.099	0.48	1 炉旋风	1.27	0.88	2.15
干法灰	7.72	1.25	8.97	2 炉旋风	0.81	0.63	1.44
炉前除尘灰	0.41	0.16	0.57	1 炉干法	13.00	5.33	18.33
准一级焦炭	0.72	0.44	1.16	2 炉干法	8.12	7.93	16.05
一级焦炭	0.95	0.47	1.42	1 炉炉前除尘灰	0.89	0.78	1.67
混煤	0.94	1.60	2.54	2 炉炉前除尘灰	0.42	0.49	0.91
				焦炭	0.85	0.73	1.58
				1、2 炉混煤	0.99	1.78	2.77

3.2 碱金属平衡分析

碱金属平衡计算的目的是要确定高炉目前的碱负荷(由吨铁炉料带入的碱金属总量,kg/t)、高炉冶炼中各种入炉物料和出炉物料所带入和带出的碱金属量的收支明细、高炉目前所处的碱金属富集状态(是排碱期还是富集期)以及高炉渣排碱能力。我们对首钢高炉进行了多次取样分析和平衡计算,以 2011 年 1 月份的平衡计算结果为例进行分析。

表 2 和表 3 分别是迁钢 3 高炉和京唐 1、2 高炉的碱金属平衡表,从表中可以看出迁钢 3 高炉的碱金属负荷为 2.765kg/t,高炉处于富集状态,炉渣的排碱能力为 66.17%;京唐 1 高炉由于炉况不顺,使用锰矿恢复炉况,造成碱金属负荷偏高,碱金属负荷为 4.979kg/t,京唐 2 高炉碱金属负荷为 3.288kg/t。京唐 1 高炉处于排碱状态,2 高炉处于富集状态,两座高炉的炉渣排碱能力都不到 60%,排碱能力较弱。

通过碱金属平衡计算还可以得到各种物料带入和带出的碱金属量的比例,图 1 为各种入炉物料带入的碱金属比例饼状图,通过饼状图可以直观的看出,烧结矿是碱金属带入的大户,尽管其碱金属含量较低,但由于烧结矿的用量大,因而其带入的碱金属量最大,占总入炉量的 34%—42%。其次是燃料带入的碱金属最多,焦炭和煤粉总计带入比例可以达到 30%以上,球团矿带入比例为 20%左右,澳矿带入比例最低。

通过以上分析可以发现①降低碱金属负荷重点是要控制烧结矿中的碱金属含量,由于其用量大烧结矿中碱金属含量的微量升高将会使高炉负荷提高很多;②降低燃料比,可以降低由燃料带入的碱金属量,降

低碱负荷;③通过合理的炉料结构,提高配澳矿,也可以有效降低碱负荷。

表2 2011年1月首钢迁钢3高炉碱金属平衡计算

原燃料	单耗/kg·t ⁻¹	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O
一烧	281.00	0.393	0.076	0.469
二烧	843.01	0.784	0.202	0.986
氧球	277.62	0.153	0.097	0.250
澳矿	209.91	0.019	0.017	0.036
锰矿	0.00	0.000	0.000	0.000
萤石	0.00	0.000	0.000	0.000
一级焦干基	211.02	0.257	0.127	0.384
准一级焦+焦丁干基	105.51	0.099	0.061	0.160
煤粉	178.27	0.178	0.303	0.481
总收入		1.883	0.883	2.765
炉渣	305.00	1.281	0.549	1.830
铁水	1000.00	0.000	0.000	0.000
重力灰	3.03	0.012	0.003	0.015
干法灰	3.03	0.234	0.038	0.272
旋风	1.85	0.012	0.003	0.015
炉前除尘灰	1.41	0.006	0.002	0.008
总支出		1.544	0.595	2.140
炉内剩余量		0.339	0.287	0.626
炉渣排出率,%		68.04%	62.20%	66.17%

表3 2011年1月首钢京唐1、2高炉碱金属平衡计算

原燃料	单耗	京唐1号炉收支量/kg·t ⁻¹			京唐2号炉收支量/kg·t ⁻¹		
		K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O+Na ₂ O
烧结矿	1187.59	1.188	0.404	1.591	1.035	0.352	1.387
自产球	401.90	0.354	0.362	0.715	0.352	0.360	0.712
澳矿	100.79	0.022	0.014	0.036	0.031	0.020	0.051
锰矿	65.80	1.329	0.017	1.346	0.000	0.000	0.000
萤石	10.21	0.056	0.009	0.065	0.000	0.000	0.000
唐焦	607.26	0.642	0.551	1.194	0.373	0.320	0.694
小焦块	15.96	0.017	0.014	0.031	0.044	0.037	0.081
煤粉	0.00	0.000	0.000	0.000	0.130	0.234	0.363
总收入		3.608	1.371	4.979	1.965	1.323	3.288
炉渣	325.00	1.918	0.878	2.795	1.121	0.818	1.939
铁水	1000.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
重力灰	29.61	0.376	0.261	0.637	0.104	0.081	0.185
干法灰	9.87	1.283	0.526	1.809	0.348	0.340	0.688
炉前灰	33.60	0.299	0.262	0.561	0.018	0.021	0.039
总支出		3.875	1.926	5.802	1.591	1.260	2.851
剩余量		-0.268	-0.555	-0.822	0.374	0.063	0.437
渣排出率/%		53.15%	63.98%	56.13%	57.06%	61.83%	58.98%

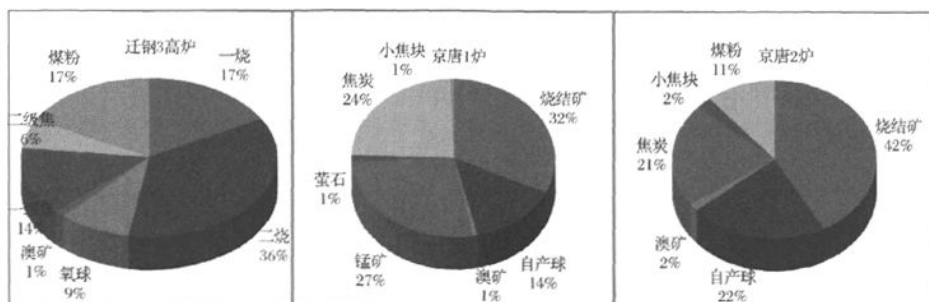


图1 首钢高炉各种炉料带入碱金属比例

图2为各种物料带出的碱金属量,从图中可以看出铁水带出的碱金属为零,是不会排出碱金属的,碱金属的排出主要通过炉渣和炉尘实现。炉尘中二次灰的带出的比例较大。值得注意的是京唐高炉炉渣的排碱能力差,应通过调节炉渣碱度及化学组成改善炉渣排碱能力。

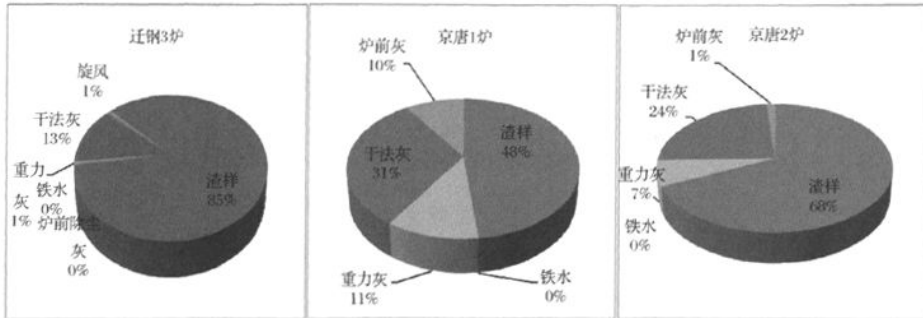


图2 首钢高炉各种物料带出碱金属比例

3.3 碱金属负荷控制标准

关于碱金属负荷的控制标准,各厂都有各厂的规定,主要是根据自己原燃料实际情况及高炉的排碱能力而定,如宝钢4000m³以上高炉的碱金属控制标准为2.0kg/t,而太钢4000m³以上高炉的碱金属控制标准为2.5kg/t。首钢80年代的碱金属负荷控制标准为4kg/t,随着首钢高炉的大型化,这样高的控制标准显然对大型高炉的生产是十分不利的,因此有必要对碱金属的控制标准进行修正,目前首钢参照太钢控制标准对碱金属负荷2.5kg/t进行控制。

4 首钢大型高炉碱金属控制措施

首钢应对碱金属危害的措施主要包括以下几点:

(1)从源头控制高碱金属矿粉的使用

对新使用和原有各种矿粉的碱金属进行检测,挺配或现配碱金属含量较高的矿粉从源头控制碱金属入炉。

(2)切断碱金属循环链

碱金属在高炉内循环富集主要是通过烧结中配加各种固废来实现的,要避免碱金属危害,就要切断循环链,对高炉除尘灰及转炉除尘灰等固废进行有害元素处理后,待处理合格后再使用,或直接停配。

(3)提高炉渣排碱能力

加强高炉渣排碱、排锌能力,如增加渣量,降低炉渣二元碱度。此外碱金属的硅酸盐还原是个强吸热过程,降低炉温有利于炉渣排碱。

(4)改进高炉操作

煤气是热能和化学能的携带者和传递者,同时也是碱金属的携带者和传递者,根据经验,当边缘煤气流过开时,高炉的排碱率会降低,因此应当发展中心,控制边缘可以提高排碱率。此外,控制冶炼强度,保持合理压差也可以提高高炉排碱能力。

通过以上措施,首钢高炉的碱负荷保持在一个较低水平,碱金属未对高炉产生严重危害,但对于碱金属的治理仍需加强。

5 结论

(1)碱金属在高炉内存在四种形式的碱金属富集循环,碱金属硅铝酸盐随炉料下降到高温区发生分解生成碱蒸气,碱蒸气随煤气流上升冷却再形成化合物,附着在炉料上再次下降,再次分解,即形成了碱金属循

环。

(2)碱金属会造成烧结矿和球团矿的低温还原粉化加剧,球团矿异常膨胀,焦炭反应性提高,反应后强度下降,还会对高炉生产带来许多危害。

(3)首钢三座高炉正常炉况下的碱负荷处于 2.0—3.5kg/t,高炉炉渣排碱能力较差,有待提高,同时建议 4000m³ 以上高炉碱金属控制在 3.0kg/t 以下为宜。

(4)碱金属不仅在炉内循环,还在高炉和烧结工序间形成循环链,控制碱金属危害的不仅要限制使用高碱金属含量的原料,更要通过限制各种固废的使用来切断循环链,并提高炉渣的排碱能力,改进高炉操作来控制碱金属危害。

参考文献

- [1]神原健二郎. 刘晓侦译. 高炉解体研究. 冶金工业出版社, 1980, 348—349(ShenYuanJian-er etc. Liu Xiaozhen translation. Research on blast furnace cross-section. Metallurgical industry press).
- [2]傅永宁. 炼铁学术年会论文集. 钢铁编辑部. 1988. 11, 1—3(Fu Yongning. Ironmaking Proceedings Annual Conference. Iron and Steel editorial department. 1988. 11, 1—3).
- [3]孔令坛. 高炉内烧结矿的性状. 钢铁. 1982, 17(11):18—32(Kong Lingtan. Character of the Sinter in BF. Iron and Steel. 1982, 17(11):18—32).
- [4]沐继尧. 高炉冶炼中的碱金属. 冶金工业出版社. 1992, 2(Mu Jiyao. Alkali metal in the BF smelting. Metallurgical industry press. 1992, 2).