

氧化亚铁和碱度对高炉渣皮稳定性影响试验研究

郭江, 李荣, 牛海云

(济源职业技术学院冶金化工系, 河南 济源 459000)

摘要: 针对高炉铜冷却壁热面渣皮稳定性下降、脱落的现象, 采用试验研究对济钢高炉渣的软熔性和流动性进行研究。结果表明: 碱度为 1 时, 随着的增加, 炉渣稳定性变差; 为 15% 时, 弱酸性的高炉渣稳定性较差; /R 为 10/1.1 高炉渣的粘度变化对温度最不明显, 稳定性是最好的。

关键词: 氧化亚铁; 碱度; 高炉; 渣皮; 稳定性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.019

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0094-04

在高炉冶炼生产中, 具有较低温度的铜冷却壁热面容易凝结一层具有“自保护”功能的渣皮, 这层固态渣皮能够有效的保护高炉内部承受高温的设备免受高温带来的破坏, 有利于延长高炉使用寿命^[1-2]; 但是随着冶炼条件的变化, 铜冷却壁热面渣皮出现了稳定性下降甚至脱落的现象^[3]。

渣皮稳定性下降或者脱落都会给高炉冶炼带来极大的危害, 影响煤气分布破坏冶炼进程^[4]。因此, 本文通过在试验室配置济钢高炉模拟渣, 在分析模拟渣的软熔性及流动性的基础上, 找出高炉渣在高炉冶炼过程对铜冷却壁带来的影响, 为高炉冷却制度的调整、渣皮传热的数值分析和延长高炉使用寿命提供理论依据。

1 试验原料及方案

本试验以 FeO 试剂 (含 MFe23.14%, FeO 72.34%, Fe₂O₃ 2.56%)、CaO 纯试剂 (98%)、SiO₂ 纯试剂 (99%)、济钢高炉终渣 (见表 1) 为原料, 通过调整 和 来模拟不同氧化性、碱度的高炉渣, 具体方案见表 2。通过改变、碱度和温度来研究炉渣的软熔性和流动性。熔化性温度测定结束后, 将三组模拟渣放入刚玉坩埚, 刚玉坩埚

外层利用石墨坩埚进行保护。将石墨坩埚放入箱式电阻炉中升温, 待渣样温度升至 1500℃ 时保温 10 min 后取出, 待其凝固之前浇在铜板上, 观察其在铜板上凝固后的形态。并利用扫描电镜对凝固渣样进行观察, 观察表面形貌, 并进行能谱分析。

表 1 济钢高炉渣成分 /%

Table 1 chemical composition of BF slag of Jigang

Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	S	F
12.70	35.45	0.56	39.97	9.14	1.02	0.39

表 2 试验用济钢高炉渣的配比方案

Table 2 The proportioning scheme of blast furnace slag in Jigang

变 ω _(FeO) 系列			变 R 系列			变 ω _(FeO) 和 R 系列		
No	ω _(FeO) /%	R	No	ω _(FeO) /%	R	No	ω _(FeO) /%	R
1-1	5	1.0	2-1	15	0.5	3-1	5	1.3
1-2	10	1.0	2-2	15	0.7	3-2	10	1.1
1-3	15	1.0	2-3	15	0.9	3-3	15	0.9
1-4	20	1.0	2-4	15	1.1	3-4	20	0.7
1-5	25	1.0	2-5	15	1.3	3-5	25	0.5

2 结果及分析

2.1 模拟渣的软熔温度

图 1~3 为三组模拟渣在不同条件下测定的软熔温度。其中: 图 1 为变 条件下测得的软熔温度, 图 2 为变碱度条件下测得的软熔温度, 图 3 为同时变 和碱度条件下测得的软熔温度。

收稿日期: 2017-11-14; 改回日期: 2018-09-13

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目 (17B450002)

作者简介: 郭江 (1979-1), 男, 副教授, 硕士, 主要研究方向为冶金技术。

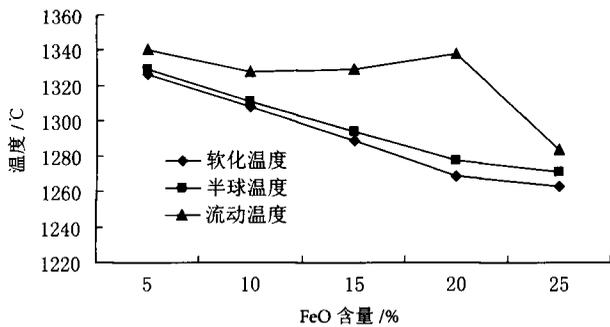


图1 $\omega(\text{FeO})$ 对炉渣软熔性质的影响 (R=1)

Fig.1 Effect of $\omega(\text{FeO})$ on softening melting properties of slag (R=1)

综合比较图1各曲线得出,在碱度为1时,随着炉渣中 $\omega(\text{FeO})$ 由5%增加到25%,炉渣的软化温度和半球温度分别从1326℃和1329℃下降到1263℃和1271℃,炉渣的流动温度从1340℃先降到1328℃后升到1338℃最后又降到1284℃。

同时可以得出,当 $\omega(\text{FeO})$ 为5%时,模拟渣的软化温度,半球温度和流动温度最高,分别为1326℃,1329℃和1340℃,当 $\omega(\text{FeO})$ 为25%时,模拟渣的软化温度,半球温度和流动温度最低,分别为1263℃,1271℃,1284℃。试验结果表明,随着增加,流动温度出现波动,高炉渣的稳定性降低。与此同时,高炉渣的软化温度和半球温度会一直降低,使高炉渣更容易熔化,不利于在铜冷却壁热面凝固,从而不利于挂渣^[5]。

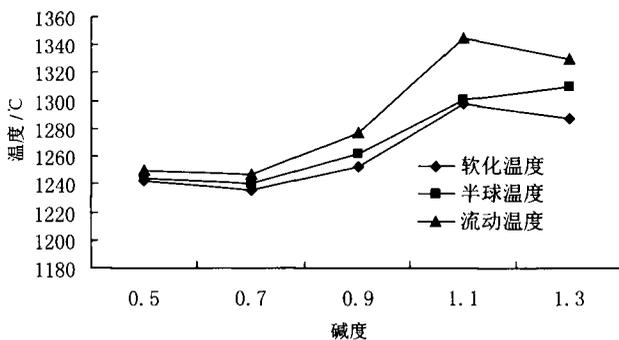


图2 碱度对炉渣软熔性质的影响 ($\omega(\text{FeO})=15\%$)

Fig.2 Effect of $\omega(\text{FeO})$ on softening melting properties of slag ($\omega(\text{FeO})=15\%$)

综合比较图2各曲线得出, $\omega(\text{FeO})$ 为15%时,随着炉渣碱度由0.5增加到1.3,炉渣的软化温度、半球温度、流动温度整体呈上升趋势,但碱度大于1.05后温度均有所下降;碱度为0.7时,炉渣

的软化温度、半球温度、流动温度均最低分别是1236℃、1240℃、1247℃;碱度为1.1,炉渣的软化温度最高达1298℃;碱度为1.3,炉渣的半球温度和流动温度均最高分别是1310℃和1330℃。熔渣矿相从假硅灰石经兰氏体($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)转变为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,半球温度不断升高^[6],因此, $\omega(\text{FeO})$ 为15%的弱酸性高炉渣的稳定性较差。

从图3中可以看出,随着的增加,碱度的下降,高炉渣的软化温度、半球温度及流动温度整体呈现下降趋势。在 $\omega(\text{FeO})/R$ 为5/1.3时,高炉渣的软化温度、半球温度、流动温度均最高分别是1337℃、1341℃、1363℃;在 $\omega(\text{FeO})/R$ 为20/0.7时,高炉渣的软化温度、半球温度、流动温度均最低分别是1240℃、1243℃、1252℃。因此,高炉炼铁过程中,高炉内部软熔带以下从上到下,高炉渣的软化温度从1240℃升高至1363℃,升高幅度为123℃,是制定高炉冷却制度时需要考虑的因素^[6]。

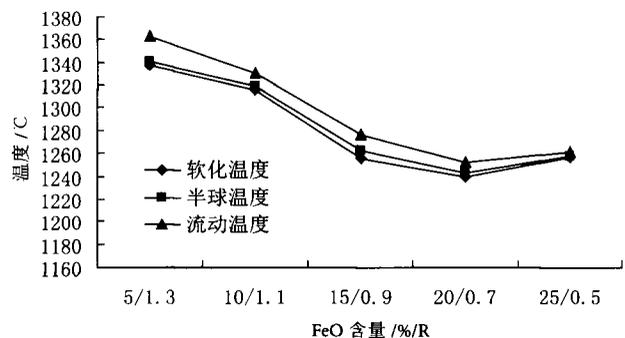


图3 $\omega(\text{FeO})$ 和碱度对炉渣软熔性质的影响

Fig.3 Effect of content of FeO and basicity on softening melting properties of slag ($\omega(\text{FeO})=15\%$)

综合图1~3得出,在碱度为1时, $\omega(\text{FeO})$ 的增加对高炉渣的软熔性能影响明显;为15%时,碱度的变化对高炉渣的软熔性能影响明显;在 $\omega(\text{FeO})$ 和碱度同时变化的条件下,高炉渣的软熔温度在为20%、碱度为0.7时最低。

2.2 模拟渣的粘度

表3是在原来第三组试样成分的基础上,模拟不同温度来分别计算每个试样的粘度,表中的温度范围是1100~1500℃,适用于高炉冶炼的温度区间^[7]。

表3 不同成分不同温度的模拟渣粘度

Table 3 Average values of viscosity for various factors /Pa · s

试样编号	温度 /℃	粘度 /($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)				
3-1	1500	0.155	0.268	0.496	1.001	2.245
3-2	1400	0.065	0.104	0.175	0.319	0.631
3-3	1300	0.131	0.215	0.379	0.721	1.512
3-4	1200	0.123	0.198	0.341	0.634	1.292
3-5	1100	0.106	0.168	0.282	0.510	1.007

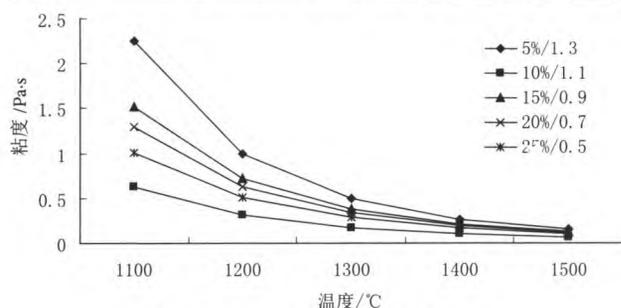


图4 模拟渣粘度随温度变化曲线

Fig 4 Relation curves between the viscosity of slag and temperature

表4和图4表示变碱度,变 $\omega(\text{FeO})$ 含量的条件下高炉渣粘度随温度的变化曲线。由图中可以看出,对于同一成分的模拟渣,温度越低,渣的粘度越大。由此说明适当的降低温度,提高炉渣的粘度,有利于提高炉渣的粘结性,使炉渣容易粘结在冷却壁表面。综合表4和图4得出, $\omega(\text{FeO})/R$ 为5/1.3时,高炉渣的粘度变化对温度最敏感; $\omega(\text{FeO})/R$ 为10/1.1时,高炉渣的粘度变化对温度最不明显; $\omega(\text{FeO})/R$ 为10/1.1时,高炉渣的稳定性最好; $\omega(\text{FeO})/R$ 为5/1.3时,高炉渣的稳定性最差。

2.3 凝固模拟渣(有偏析现象)显微结构

图5为碱度为0.9, $\omega(\text{FeO})$ 为15%的凝固模拟渣扫描电镜观察结果。从图中可以看出,图5(a)标记的区域表面呈现细密的折皱条纹,条纹的走势呈同一方向,比较粗糙。图5(b)标记的区域表面光滑发白,呈粒状突起。图5(c)标记的区域表面最粗糙,呈沟状排列,沟的走向排列整齐。沟的峰和谷的高度相差很大。

Element	Wt%	At%
OK	22.32	39.86
FK	00.35	01.03
MgK	03.70	04.35
AlK	06.31	06.68
SiK	16.94	17.23
SK	00.95	00.85
CaK	24.30	17.32
FeK	24.80	12.69
Matrix	Correction	ZAF

(a)

Element	Wt%	At%
OK	20.34	36.31
FK	00.19	00.29
MgK	05.42	06.36
AlK	07.65	08.09
SiK	18.34	18.64
SK	00.44	00.40
CaK	27.67	19.71
FeK	19.95	10.20
Matrix	Correction	ZAF

(b)

Element	Wt%	At%
OK	18.77	36.49
FK	01.06	01.74
MgK	05.11	06.54
AlK	03.99	04.60
SiK	08.86	09.81
SK	00.47	00.46
CaK	27.24	21.14
FeK	34.49	19.21
Matrix	Correction	ZAF

(c)

图5 凝固渣样显微结构

Fig.5 Microstructure of solidified slag sample

从图5(a)、(b)、(c)中的元素含量可以看出,三个不同形貌区域的F元素,Al元素、Si元素和Fe元素含量相差很大。F元素的含量最高为1.06%,存在于图5(c)标记的区域中,此区域表面形貌最为粗糙,图5(b)标记的区域中,F元素含量最低,为0.19,此区域表面形貌最光滑平整。Al元素含量最高为7.65%,最低为3.99%,分别存在于表面形貌最光滑的图5(b)和表面形貌最粗糙的图5(c)中。Si元素含量最高为18.34%,最低为8.86%,分别存在于表面形貌最光滑的图5(b)和表面形貌最粗糙的图5(c)中。Fe元素含量最高为34.49%,最低为19.95%,分别存在于表面形貌最粗糙的图5(c)和表面形貌最光滑的图5(b)中。观察结果表明,碱度为0.9, $\omega(\text{FeO})$ 为15%的高炉渣在铜冷却壁表面冷却过程中存在元素偏析现象,表面比较光滑的部位容易聚集Al元素,元素含量分别为7.65%和18.34%。表面比较粗糙的部位比较容易聚集F元素和Fe元素,两元素含量分别1.06%,19.95%。

3 结论

(1) 高炉渣软熔温度表明:碱度为1时,随着的增加,高炉渣的稳定性变差,高炉渣更易熔化;为15%时,弱酸性的高炉渣稳定性较差;在5%~25%,碱度在0.5-1.3范围内变化时, $\omega(\text{FeO})/R$ 为20/0.7的高炉渣稳定性最差。

(2) 高炉渣粘度表明: $\omega(\text{FeO})/R$ 为10/1.1时,高炉渣是最稳定的, $\omega(\text{FeO})/R$ 为5/1.3时,高炉渣的稳定性最差。

(3) 碱度为 0.9, $\omega(\text{FeO})$ 为 15% 的高炉渣在铜冷却壁表面冷却过程中存在元素偏析现象, 表面比较光滑的部位容易聚集 Al 元素和 Si 元素。表面比较粗糙的部位比较容易聚集 F 元素和 Fe 元素。

参考文献:

[1] 黄希祐, 钢铁冶金原理 [M], 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 211.
[2] 魏丽, 我国高炉使用铜冷却壁 10 年来的回顾 [J]. 炼铁, 2012, 31 (3): 13-15.

[3] 刘景瑞, 为航宇, 胡文强, 等. 邯钢 5 号高炉稳定渣皮生产实践 [J]. 炼铁, 2011, 30 (6): 23-24.
[4] 刘云彩, 高炉渣皮脱落分析 [J]. 中国冶金, 2014, 24(12): 32-35.
[5] 张建良, 王志宇, 焦克新, 等. 高炉炉缸耐火材料抗渣侵蚀性及挂渣性 [J]. 钢铁, 2015, 50 (11): 27-31.
[6] 张芳, 安胜利, 罗果萍, 等. 高炉初渣及中间渣软熔性质的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35 (5): 98-102.
[7] 张士举, 胥有利, 谢金洋, 等. 高炉渣主要组分对其熔化特性及黏度的影响 [J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 50-54.

Experimental Research on the Stability of Blast Furnace Slag Skull by Ferrous Oxide and Basicity

Guo Jiang, Li Rong, Niu Haiyun

(Jiyuan Vocational and Technical College Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan, Henan, China)

Abstract: In view of the phenomenon that the stability of hot surface slag of copper cooling stove of blast furnace is decreased and shedding, the soft melting property and fluidity of blast furnace slag in Jinan Iron and Steel Co. The results show that the stability of BF slag becomes worse with the increase of $\omega(\text{FeO})$ while the basicity is 1; the weakly acidic BF slag is most unstable while $\omega(\text{FeO})$ is 15%; the viscosity change of BF slag on the temperature is not obvious and the stability of BF slag is the best while $\omega(\text{FeO})/R$ is 10/1.1.

Keywords: Ferrous oxide ; Basicity ;BF;Slag skull;Stability

////////////////////////////////////
(上接 119 页)

Study on the Low-grade Copper Waste Ore with Biological Leaching Process

Fan Daoyan¹, Wu Zengling^{1,2}, Xie Hongzhen¹, Wang Meijun¹

(1.Xiamen Zijin Mining and metallurgy technology, Co., Ltd., State key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low grade refractory gold ores, Xiamen, Fujian, China; 2.College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian, China)

Abstract: A low-grade copper bearing waste rock in Inner Mongolia contains 0.16% copper on average, among which primary copper sulfide and secondary copper sulfide are 79.38%, 14.17% respectively. Biological column leaching - extraction - electrodeposition process was used to recover copper. Experimental research on leaching population, ore granularity, column leaching temperature was carried on. The results showed that the copper leaching rate can reach 27.34% by using ZJ domesticated bacteria for leaching for 185 days under optimized conditions as: particle size of the ore of 50mm, leaching temperature of 40 °C. And the comprehensive recovery rate of copper is more than 27.20% by using bioleaching-extraction-electrodeposition process. The cathode copper obtained by extraction electrodeposition from leaching solution coincidences the national standard of cathode copper.

Keywords: Waste rock containing copper; Chalcopyrite; Biological leaching; Microbial species