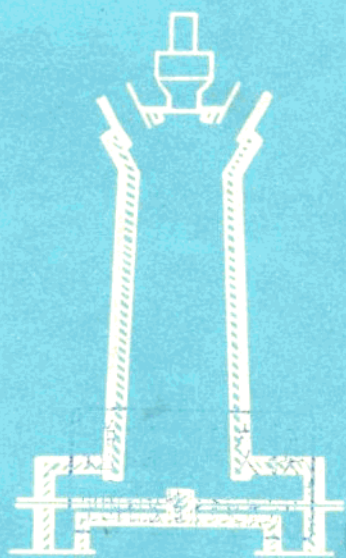


冶金参考资料 (4)

国外竖炉还原

第 二 集



科学技术文献出版社重庆分社

国外竖炉还原

(第二集)

中国科学技术情报研究所重庆分所编辑
科学技术文献出版社重庆分社出版
重庆市市中区胜利路91号

新华书店重庆发行所发行
陕西省宝鸡市人民印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：9.5 字数：30.4万
1977年9月第1版 1977年9月第一次印刷
印数：2000

书号：15176·121 定价：1.00元

75.181
124.2
2

前 言

本集收录译文共27篇，内容包括基础理论研究、国外竖炉直接还原法的动态评述、直接还原法专题论文、竖炉及用于直接还原的其他设备、炼铁用还原气体的生产及其设备等，可供从事冶金工业生产、科研和教学人员参考。

参加本专集编译工作的有重庆大学、重庆钢铁设计院、北京钢铁研究院、成都钢铁厂、四川省化学研究所、浙江冶金研究所、广东韶关钢铁厂、中国科技情报所重庆分所等单位的有关同志。

由于我们水平有限，错误肯定不少，请读者批评指正。来信请寄中国科技情报所重庆分所二室冶金组（或重庆2104信箱冶金组）。

中国科学技术情报研究所重庆分所

一九七七年八月

310522/119



目 录

碱化物在铁矿球团还原时引起膨胀和裂碎过程中的作用.....	(1)
还原氧化铁及铁矿石所得海绵铁的再氧化情况.....	(11)
还原铁矿石的竖炉数学模型.....	(20)
用数学模型研究竖炉还原铁矿石的操作条件.....	(26)
高压竖炉直接还原的基础研究.....	(34)
生产海绵铁时还原气体成份的计算.....	(42)
竖炉还原气体消耗量与生产率的研究.....	(45)
依尔直接还原法的发展.....	(53)
直接还原法的现状与发展趋势.....	(56)
米德雷克斯直接还原法.....	(63)
阿姆科直接还原法电炉炼钢.....	(79)
使用固体还原剂的金洛米托 (KM) 直接还原法.....	(82)
吹入重油流化床还原铁矿石.....	(87)
用循环还原气还原粒状金属矿物为海绵铁的方法.....	(88)
天然气蒸气两段催化转化法制备用于矿石冶炼的还原气.....	(92)
炼铁用还原气的生产.....	(98)
由天然气生产冶金用高品位还原气.....	(105)
转化炉技术资料.....	(111)
关于转化炉内天然气的转化.....	(119)
用气体把铁矿石还原成海绵铁的方法及设备.....	(121)
球团矿直接还原用竖炉.....	(125)
竖炉.....	(127)
竖炉炉顶的封闭装置.....	(132)
海绵铁的冷却设备.....	(134)
直接炼铁原料的评价方法.....	(136)
关于还原海绵铁粉的性质.....	(141)
日本原子能炼铁的现状和未来.....	(147)

碱化物在铁矿球团还原时引起膨胀 和裂碎过程中的作用

观察了加碱添加剂后球团的强烈膨胀现象，研究了用一氧化碳和氢的还原作用，找出了在氧化铁晶格中的碱化物是极度膨胀的原因。用X射线作了微观结构的研究，用显微探测器进行了检验，作了磁性测量，切片后在显微镜下进行了研究。从概念上区分了“常规的”和“异常的”膨胀过程。采取了消除膨胀和裂碎现象的措施。

铁矿球团因有各种良好性能，故对炼铁工业具有很大意义。通过在高炉中使用结果表明，高炉生产率用铁矿球团冶炼虽获得了一些好的经验，但在某些高炉车间仍然出现了一些不好的效果。在高炉中出现的问题大多数是由于，在还原反应中铁矿球团产生膨胀和破裂的结果。事实上，例如较老的马科纳(Marcona)铁矿球团供应厂家，在高炉中使用铁矿球团时发生了严重的炉况失常现象，发现在还原时炉料的体积膨胀率甚至超过300%。关于这一非常厉害的体积增长情况，已有大量的文献予以报导。但“正规的”由体积变异而引起的结构变异并未得到阐明。在什么范围内所出现的体积增大，有时候作为膨胀，或者作为“极端异常”的膨胀来描述，都未找到一个根本的界限。膨胀实验显示，在晶格中出现大量的大孔隙，因而在缝隙处产生破裂。对于这不寻常的铁矿球团在还原作用中产生的剧烈膨胀，直到现在仍未确切地找到它的原因。

关于这一铁矿球团特别厉害的膨胀，应值得注意的是它所含碱化物的量；可以推测到这一铁矿球团产生很高的体积膨胀，总的来说与其碱化物的含量有关。这一想法与下述观察如此接近，即碳化铁与铁(II、III)一价氧化物通过加入少量的碱化物，在1000—1100℃之间，其体积明显地增大。

本文研究了碱化物对铁矿球团还原时的性质及状况的影响。

关于氧化铁的还原过程已有很广泛的文献报导。一系列发表过的文献研究指出了铁矿球团这些膨胀和破裂的性状，并对这些现象作了解释。

相反，关于某些外表物质的影响，如碱式盐对铁

矿球团在受负荷情况下的膨胀和软化性状的影响方面只有很少的报导。姆·提格尔席耳德指出，加岩盐或硼砂之后，虽然铁矿球团的还原性能有轻微的改善，但却又促进了铁矿球团的膨胀。这一关系未能被阿·文什迈茨所确定。可是许多铁矿球团制造者只认识到除一般常用的膨润土粉以外的碱类对铁矿球团的生球强度的改善作用。此外，根据碱金属盐的催化性能指出了碱对化学过程，如对增碳和脱碳反应，而且特别是对还原过程方面所具有的重大意义。

实际试验：用含碱氧化铁 (II、III)一碳化铁粉末所作 的预试验

为了说明一开始就提及的含碱氧化铁(II、III)碳化铁粉末膨胀问题(表I)，把生铁粉(碱化的和未碱化的)置于温度大约为1000℃的氮气中焙烧。作为碱化物的载体使用了碳酸碱性混合物(Na-KCO_3)，按0.5%加入铁粉中。在焙烧中经过与碳化铁反应之后，即发生磁铁矿部分的还原作用。

焙烧铁矿球团的制造

为了生产焙烧的铁矿球团使用了许多矿种(表I)。为了充分混匀，一般与添加剂加在一起磨细(60—65% < 40微米)。在形成生球并使生球在110℃下烘干，而且紧接着在180℃的温度下烘2小时后，将球团放入箱式炉内，在约为1200—1240℃下进行氧化焙烧15—20分钟。

球团还原时的膨胀性状

为了能够求得每一球团品种的膨胀倾向的数量，首先研究了一种简单的测定方法，以此方法可以探求

表 1

原始材料的化学成份

原始材料	% 全Fe	%FeO	% SiO ₂	% CaO	% MgO	% Al ₂ O ₃	% K ₂ O	% Na ₂ O	%Mn	%P	%S	% F ₂ O ₃
生铁粉	88.8	8.64	0.04	0.01	0.01	—	0.01	0.02	—	0.040	0.020	—
斯瓦帕瓦拉矿	67.8	19.86	1.09	1.39	0.57	0.50	0.06	0.04	0.07	0.380	0.010	74.93
尼姆巴矿	66.5	1.81	0.67	0.07	0.02	0.67	0.01	0.01	0.10	0.110	0.010	93.08
马耳姆贝格特精粉	71.4	29.67	0.20	0.07	0.25	0.20	0.03	0.05	—	0.008	0.005	69.10
卡罗尔-拉克精粉	64.8	8.00	6.10	0.41	0.38	0.16	0.02	0.02	0.19	0.010	0.010	83.77
奥累诺果尔斯克精粉	63.2	22.7	10.26	0.43	0.58	0.27	0.05	0.05	0.06	0.017	0.050	65.27

每一球团品种所发生的膨胀过程。这一试验是在1000℃的管式炉中进行的。图1示出了这一试验程序。这一试验方法能够观测整个还原过程中铁矿球团的膨胀性状。但它仅能检测单个的球团而不能试验可说明问题的大量装料。因为它仅能观察到球团外形，故它只能提供所出现的膨胀现象的顺序大小尺寸的近似值。

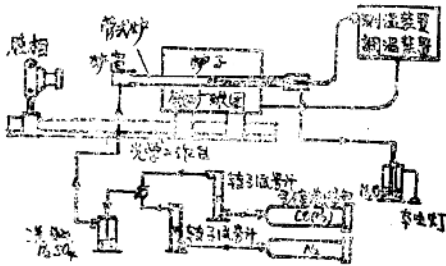
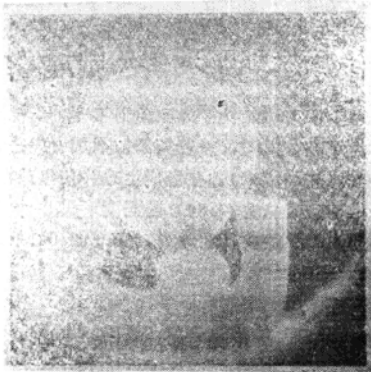
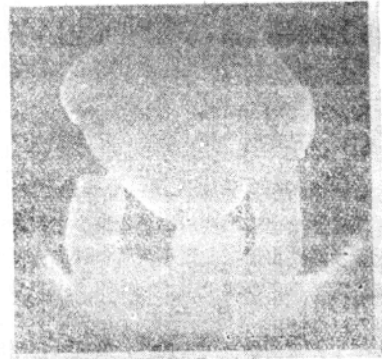


图1 研究铁矿球团膨胀性状的试验程序

还原反应是用一氧化碳或氮与氮气按40/60混合的气体进行的。气体的总量为22.5升/小时，在还原



还原反应前 面积 $F_0 = 122$ 毫米²
体积 $V_0 = 32125$ 毫米³ 比值 $V_0/V_0 = 1.00$



还原反应10分钟后 $F_{10} = 1856$ 毫米²
 $V_{10} = 60148$ 毫米³ $V_{10}/V_0 = 1.872$



还原反应40分钟后 $F_{40} = 2912$ 毫米²
 $V_{40} = 118211$ 毫米³ $V_{40}/V_0 = 3.680$

图2 对一老式的马科纳铁矿球团在生产过程中求得膨胀度在有负荷的情况下，在还原作用中铁矿球团的形状变异

反应中(60分钟)及时地对铁矿球团的体积变化进行

了照像，并通过轮廓平面的面积测量及其计算求得球体容积（图2）。

除了用单个的铁矿球团在管式炉中进行膨胀实验之外，还用数量较多的铁矿球团（1000克），在压力还原装置中试验了还原时的稳定性。这一试验表明，测量了还原气体通过料层时的压差变化，特别是能量的变化，这里还注意到了铁矿球团还原时对流过气体的阻力变化。

粒度为10—12.5毫米的每1000克铁矿球团，在（5000标准升/小时）恒定压力为0.45或0.5公斤/厘米²的氮气中预热到1050℃，然后在CO40%和N₂60%的混合气体（总量5000标准升/小时）中还原。试样最后在氮气气氛中冷却。

试验结果

脉石少的含碱的铁矿球团还原时的性状。

图3a首先示出了在预试验中用氧化铁-碳化铁粉经孕育后表现出来的膨胀现象。可以明显地看出，放0.5%NaKCO₃于试粉中以与未孕育的试样在焙烧后相比较，则前者为一厚而易碎的膨胀了的料层。同样的情况可以在一已焙烧的斯瓦帕瓦拉铁矿球团的还原反应试验中得到，这里仍然是加了0.5%NaKCO₃以致铁矿球团表面发生了强烈的膨胀和胀裂（图3b）。

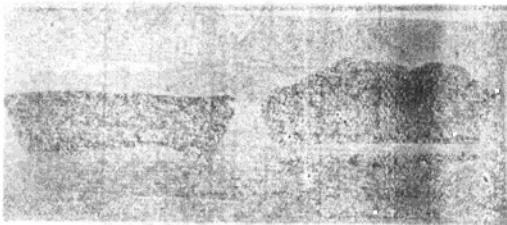


图3a 在1000℃下经一小时焙烧以后的未加NaKCO₃（左）和加了0.5%NaKCO₃（右）的铁粉。



图3b 在1000℃的管式炉中用CO-N₂混合气体还原后的未加（左边）和加了NaKCO₃（右边）的，用斯瓦帕瓦拉矿石焙烧的铁矿球团

为了比较充分地掌握和说明碱对已硬化的铁矿球团在还原反应中的性状的影响，必需首先使铁矿球团尽可能少含脉石。因此这里对脉石少的矿石和精矿粉进行了基础研究。实验表明，随着碱金属盐含量的升高，铁矿球团的膨胀变得强烈起来。如（图4）在用2%和4%NaKCO₃所孕育的斯瓦帕瓦拉铁矿球团，在管式炉中经短时间（1—6分钟）还原之后，即很明显地观察到一种“隆起”现象，它最后使体积增大到400%以上。

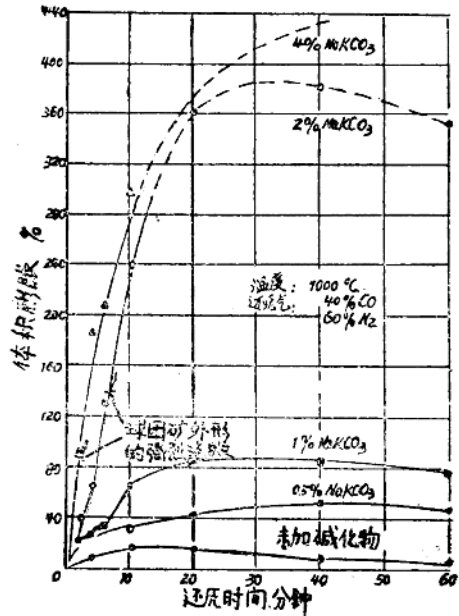


图4 斯瓦帕瓦拉铁矿球团在还原反应中的体积膨胀率

除了获得在管式炉中单个球团还原反应的结果之外，还对铁矿球团料层在负荷下还原反应时的性状进行了研究。对同样的斯瓦帕瓦拉矿的试验铁矿球团获得了如图5所示的压差增长率 $\Delta P/H$ 。选择了用焙烧球团所求得氧化碱（氧化钾+氧化钠）总数作为参数。结果与在管式炉中的膨胀试验完全一致，即压差增长率是随着氧化碱含量的增加而大大增长。在掺入1和2%NaKCO₃的添加剂情况下，测量最终超过100和200毫米水柱/厘米，压差直到超过800毫米水柱，在负荷特别高的 $\Delta P/H$ 增长值下，还原之后的孕化球团与未加处理的相比较，变形强烈而且结构破碎（图6），这种变形或破碎可使料柱的容积空隙减小，因此产生很高的气流阻力。

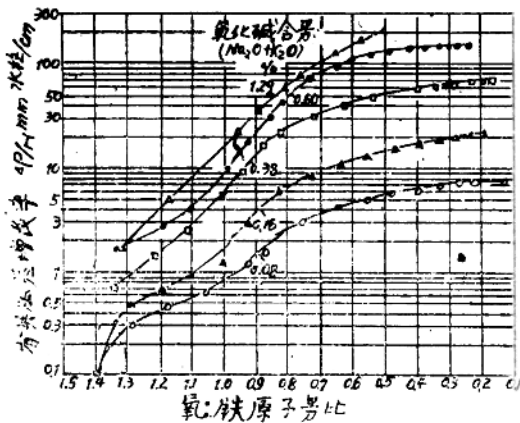


图5 碱化斯瓦帕瓦拉铁矿球团在负荷下还原时的压差增长率变化
 还原气体: 40%CO, 60%N₂; 空管流速: 0.54米/秒;
 温度: 1050℃; 机械负荷: 0.45公斤/厘米²; 粒度:
 10—12.5毫米

这种含碱试样的强烈压差增长率, 在使用其它矿种制成的球团时是同样可以观察到的, 例如用磁铁矿式的马耳姆贝格特 (MAC) 精矿粉, 以及从赤铁矿式的尼姆巴矿石所制造的球团都肯定了这一点 (图7)。

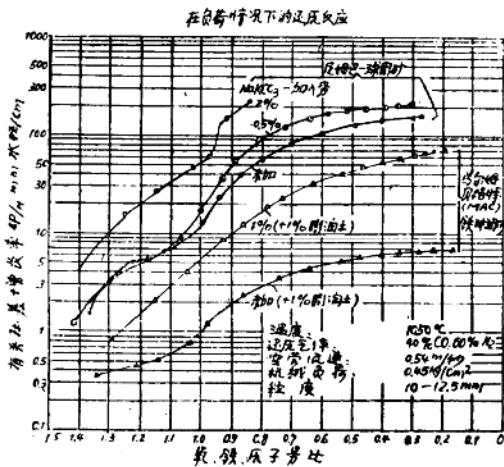
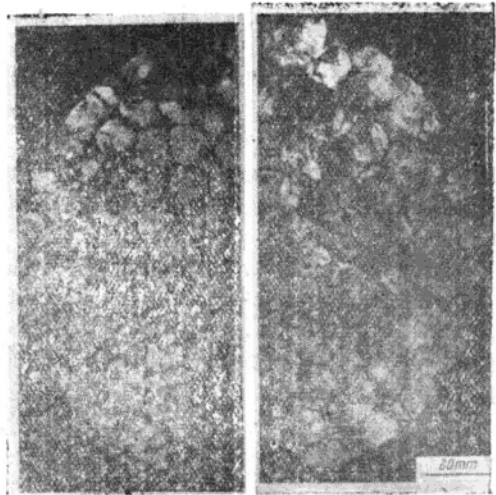
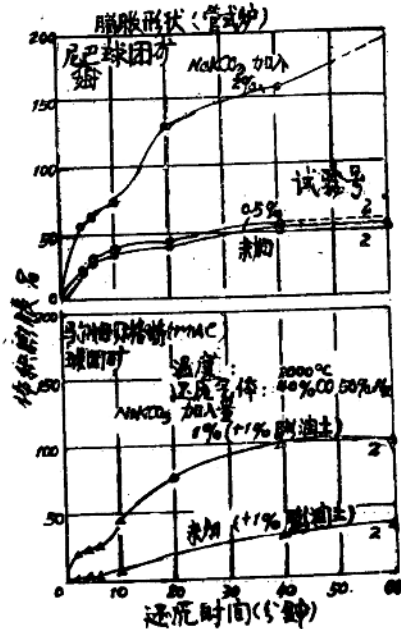


图7 碱化马耳姆贝格特 (MAC) 和尼姆巴球团还原时的变化情况

为了补充使用一氧化碳作为还原气体的还原试验, 有必要试验在氢气作用下, 是否仍然会发生非常高的体积膨胀。试验表明, 铁矿球团在氢气作用之



未加碱化物(0.08%氧化碱) 加入碱化物(0.38%氧化碱)
 图6 在1050℃和0.45公斤/厘米²负荷下, 一氧化碳-氮气混合气还原后的斯瓦帕瓦拉铁矿球团



下, 仍然有剧烈的膨胀现象和 $\Delta P/H$ 值, 而且, 还原时间之短和用一氧化碳一样。

含碱的、富脉石铁矿球团还原时的变化

假如造球时用的不是贫脉石的而是富二氧化硅的精矿粉(奥累诺果尔斯克精矿粉,含 SiO_2 约10%,或卡罗尔-拉克精矿粉,含 SiO_2 约5%),则验证仅有很低的压差和膨胀值(图8)。在用卡罗尔-拉克球团时,随着碱化物加入量的增加,上述数值甚至进一步降低。碱对铁矿球团的还原变化的不良作用,可以

通过硅酸予以抑制。

当矿石混合物加入了石灰石之后,这一膨胀现象又会再次出现。这一现象可在使用一系列的马耳姆贝格特精矿粉(MAC)和斯瓦帕瓦拉矿时被验证(图9)。马耳姆贝格特铁矿球团的碱度为0.02时(相当于加入5% SiO_2),显示很低的压差增长率,约为0.4毫米水柱/厘米,随着碱度提高,压差也增长约30毫米水柱/厘米,随着碱度升得更高(6.9),压差值又降低。对斯瓦帕瓦拉铁矿球团在碱度为1.4左右时的试验表明,管式炉中对两个球团品种的膨胀试验的变化类似。

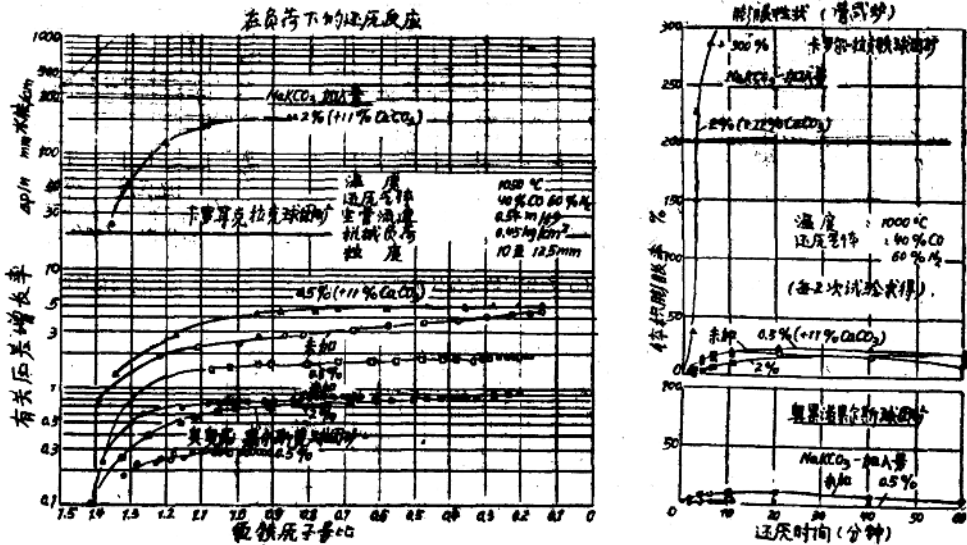


图8 碱化卡罗尔-拉克和奥累诺果尔斯克铁矿球团还原时的变化

膨胀的原因——在分段控制还原试验中对膨胀过程的观测

上述用一氧化碳和氮气混合气进行的还原试验未能阐明,在什么情况下的还原阶段中会出现异常强烈的体积增长。为了阐明这一问题,用不同比例的一氧化碳/二氧化碳进行了还原试验。如果在通常的还原试验时对单磁铁矿,郁氏体和铁等各还原相都未能确定变化的时刻,以及各还原产物在不同点同时出现的一些情况,则通过选择恰当的CO-CO₂分压,即可定量地表示希望得到的还原反应。为了调整磁铁矿、郁氏体和铁等三个还原阶段,选用了在1000℃下采用CO/CO₂的比率为10/90、60/40和100/0的气体混合

方法。从这些试验得出下述结果:

含碱球团表明赤铁矿/磁铁矿在第一还原阶段发生相当剧烈的体积膨胀,磁铁矿/郁氏体在第二还原阶段仅有少许的增大,而浮氏体/铁在第三还原阶段又再次出现强烈的体积增长。如果第一阶段以后结束试验,而且将球团在氮气中冷却下来,则这些球团非常容易碎和破裂而很少有完整的。如果通过所有三个阶段将还原进行到直至铁还原阶段,则由于铁生成而球团重新固结。

相反,未孕育的球团矿表明,仅有微小的体积增大,而且这些球团在下一阶段大多数绝不膨胀,甚至经常是缩小。

有关这些结果的例子示于图10。这里强调的是,膨胀程度明显取决于采用的混合还原性气体的流速;随着很小的流速变化,都将增加体积增大的程度。

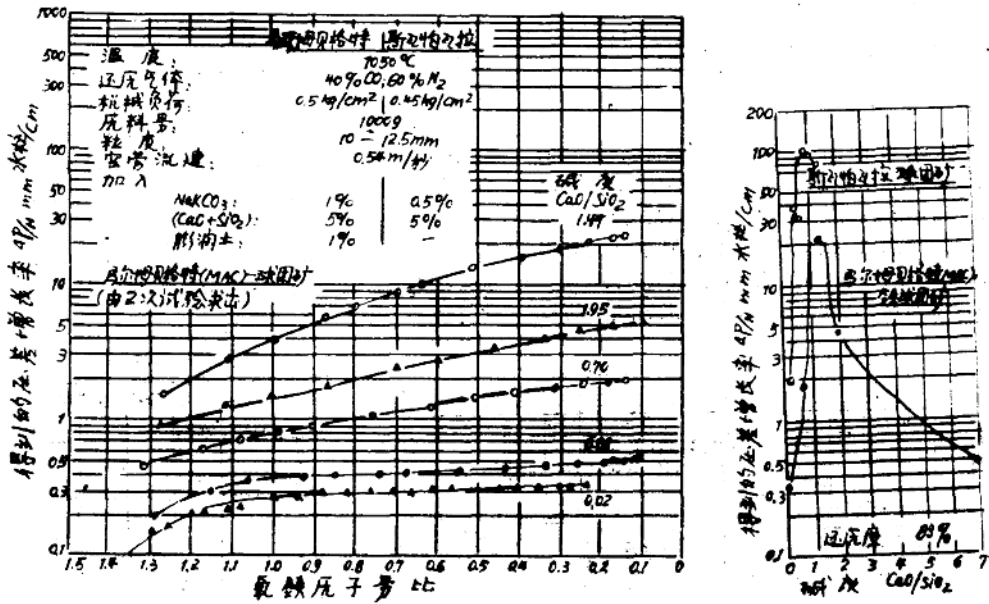


图9 碱化马耳姆贝格特 (MAC) 和斯瓦帕瓦拉铁矿球团在不同的碱度下的压差增长的变化情况

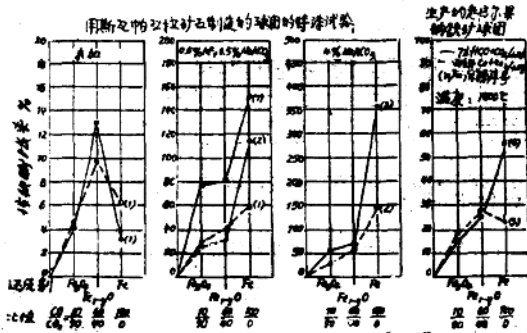


图10 各个还原阶段铁矿球团体积增长率的分布状况 (平均值)

用显微镜所作的郁氏体/铁还原研究

有关碱化铁矿球团还原时的膨胀现象, 在郁氏体/铁的还原阶段显然具有特殊意义。为了解释转化阶段的还原过程, 将碱化和未碱化的斯瓦帕瓦拉铁矿球团用60%CO和40%的CC₂在1000℃下还原至郁氏体(还原气流速为12升/小时), 此后在100%CO下继续作短时间处理(气流速度为12升/小时), 继而在

水中猝冷。通过快速冷却即可使其余的郁氏体相得以保存。通过两个矿种球团的显微组织照像的比较, 可以确定, 含碱化物球团的还原作用在继续进行(图11a)。此外, 在郁氏体还原的铁晶格中存在着明显的差异。在未孕育的试样(图11b)中的郁氏体晶粒边缘上生成铁的稀薄嵌镶块。这一反应为局部化学反应, 从晶粒边缘进入晶粒内部。反之, 则发现孕育球团, 铁不仅在郁氏体晶粒的边缘上, 而且可能首先出现于郁氏体晶粒的内部(图12a)。作为非局部反应试验结果, 这里生成一种内聚性的、形状不规则的海藻状构造。

孕育的 (4% NaKCO₃) 未孕育的 1000℃ 90分钟在
 1000℃ 90分钟 CO 60% + CO₂ 40% 中, 10分
 CO₂ 40% 中, 6分钟在 100% CO 中
 的 CO 中

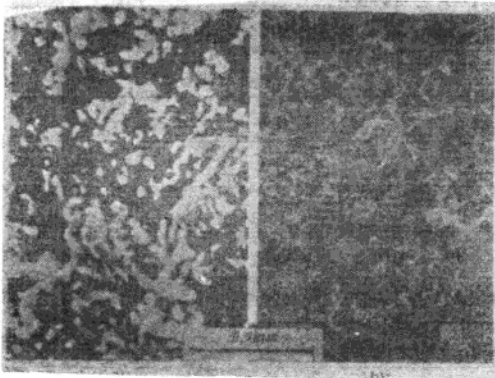
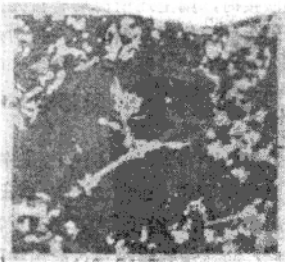


图11a和11b 斯瓦帕瓦拉铁矿球团部分还原的组织结构状况

碱对氧化铁晶格结构的影响

因为当含碱化物的贫脉石铁矿球团的这一异常强烈的膨胀现象出现时, 表明它的还原反应过程经历了明显的变异, 故必须弄清楚碱化物的反应位置, 即在氧化铁面上还是在内部, 以及碱化物在还原过程中对氧化物的晶格畸变的影响。因此, 用显微探测器根据选定的测量线的强度曲线确定了在氧化物中碱化物的分布。

由多数照片中得出的结果的例子示于图12b, 该图示出了钾在部分还原的郁氏体晶粒里的分布状况。这种晶粒的特征是郁氏体中钾含量接近于均匀相且在已还原的铁份的晶体界面富集有钾。使用显微探测器还可以探明在未还原的含碱原料内含有钾的氧化物。



A—B = 切片度

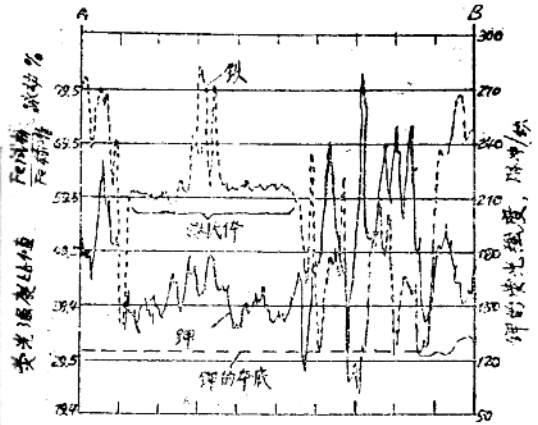


图12a和b 铁和钾在部分还原的郁氏体中的分布状况

碱化物在氧化铁晶格中的晶状还可以通过测定晶格常数来证实, 测定方法和精确性根据由计数管摄取的通常使用的扫描图仍不足以达到此目的。因此, 对于用孕育的和非孕育的铁矿球团还原成磁铁矿和郁氏体的粉末试样的精密测定, 是用一种配有闭环式脉冲等效按键的步进式选择传动装置来进行的。试样粉末是用硅酸磁铁矿和硅化郁氏体在适当的配量下作为内在的标准, 予以混合。数据处理是用计算机进行的。如表2所示的碱化试样的晶格常数明显地比任何一个非碱化试样的晶格常数大。对三角形赤铁矿晶格常数的测定要用较多的时间。但是必需指出, 在磁铁矿和郁氏体中都存在着同样的晶格长大的倾向, 可用测定赤铁矿晶格常数的方法准确地观测出来。

由上述结果作出的有关碱化物在氧化铁晶格中晶状的结论, 是以含碱铁矿球团中的磁铁矿相的试片检验为依据的。与未孕育的试验相反, 磁铁矿相强烈地被孕育, 未被还原的试样中显出有特殊的研磨解理性的一些线纹, 它们都是按一定方向取向的。这些线纹是由一些相互顺序排列着的三角布成的原点组成的链构成的。产生这些现象的原因, 可以从被孕育的氧化铁内部膨胀现象中去寻找。

为了证明铁氧化物磁性铁(II、III)氧化物的晶格畸变, 用一台顺磁天秤进行了磁性测量。众所周知, 铁氧化物磁性材料的晶体, 无需外部磁场的作用就自生地磁化了。同时, 在每一种温度下自生磁化所规定的方向按照热力学稳定平衡方法来调整, 自生磁化的方向首先与结晶方向平行。为了调整对结晶各向异性占优势的位能的磁矩, 需要一定的外力, 这种外力可以通过设置一个磁场激发而产生。

研究了未孕育和用碱化物孕育的、而且还原成磁

表 2

还原氧化铁的晶格常数

试 样	磁铁矿还原阶段	孕育的	未孕育的
	处 理	a(A°)	a(A°)
斯瓦帕瓦拉铁矿球团	4%NaKCO ₃	8.3996	8.3914
斯瓦帕瓦拉铁矿球团	4%NaKCO ₃ ; 2小时在1300℃下焙烧	8.4106	—
马尔姆贝格特(MAC)球团矿	1%NaKCO ₃	8.3971	8.3948
铁(Ⅲ)-氧化物粉末	2%K ₂ CO ₃	8.3956	—
铁(Ⅲ)-氧化物粉末	5%K ₂ CO ₃	8.3976	—
郁氏体还原阶段			
斯瓦帕瓦拉铁球团矿	4%NaKCO ₃	4.3036	4.2970
斯瓦帕瓦拉铁球团矿	4%NaCO ₃ ; 2小时在1300℃下焙烧	4.3076	—
马尔姆贝格特(MAC)球团矿	1%NaKCO ₃	4.3007	4.2987
铁(Ⅲ)-氧化物粉末	2%K ₂ CO ₃	4.3015	4.2987
铁(Ⅲ)-氧化物粉末	5%K ₂ CO ₃	4.3031	4.2987

铁矿的斯瓦帕瓦拉铁矿球团试样以及铁(Ⅲ)氧化物粉末的试样。如果给试样设置一个外加磁场,使之在室温下能够克服晶体的各向异性并使试样能够饱和,那末在这里为未孕育试样所选择的磁场强度随着温度的上升使磁化达到预期的减弱(图13)。在采用掺入5%K₂CO₃的粉末情况下,结果相反地出现了异常的磁化过程。根据初始时磁化率上升的情况,说明出现这种情况的原因是由于在室温下磁场不能使试样达到饱和所致。因晶体的各向异性是随着温度的上升而减弱的,因此磁场在室温下产生了较高的磁化作用。采用孕育的斯瓦帕瓦拉铁矿球团能够确定类似的磁化过程。

晶格畸变的结果,正如氧化物晶格内嵌入了碱化物而会引起晶格畸变一样。

试验结果的讨论和解释

试验表明,碱化物能使还原时的富铁矿球团发生厉害的膨胀和碎裂。由碱化物引起的膨胀过程无论在质量上或数量上都与无碱试样膨胀过程不同,故必须从概念上区分清楚两种膨胀现象。

“正常的”膨胀

在每一颗矿石颗粒内或是在氧化铁结构的每一晶粒内部都出现了一些还原反应过程。由于每颗矿石颗粒内所出现的复杂现象而引起一些力,这些力致使结构削弱和使试样膨胀。当没有塑性的粘相结作为“缓冲剂”(掺进某些焙烧球团的渣和掺进冷结球团内的水泥和沥青),或者由于焙烧不足在矿石颗粒和脉石之间没有坚固联接时,则上述情况均将首先发生。可能由于生球团生成时体积强烈增大。特别是在赤铁矿带有片状的情况下矿石颗粒不是按统计学排列,而是按择优取向排列,然后还有可能按择优取向产生上述张力。

这种“常规的”膨胀,在赤铁矿/磁铁矿的还原阶段,经常显著地出现,而在磁铁矿/郁氏体转变时仅有少量的膨胀,最后还原到铁时,甚至常常发生体积缩小。因此,晶粒结构越粗糙、渣化越强烈,或者晶粒结构越是熔化,则这种膨胀显得越小,这一论断

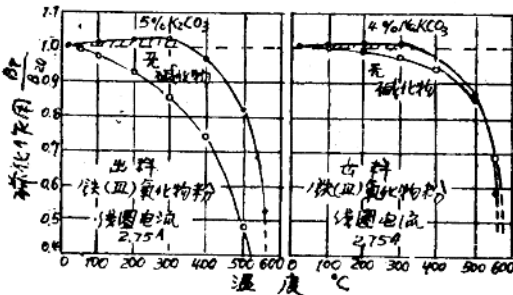
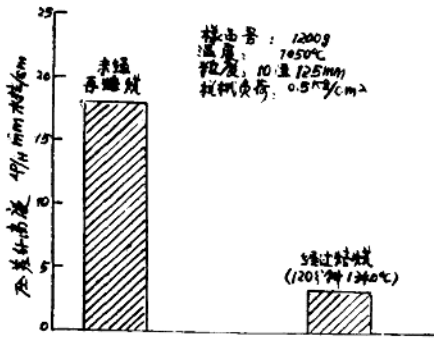


图13 用预还原成磁铁矿的铁(Ⅲ)-氧化物粉末和斯瓦帕瓦拉铁矿球团随温度上升而磁化的过程

在室温下晶体各向异性性能的增加,只可以说明为

为还原时的烧结矿的性状所证实。烧结矿通常要强烈地再结晶，但仅表现出很小的体积增大。

由风化的褐铁矿制成的铁矿球团具有细粒结晶和聚集结构，因此证实具有通过焙烧处理的组织粗糙的未经再焙化



有利影响(图14)，通过的高温(1250°C)下焙烧生成具有粗糙颗粒的再结晶结构，一部分仍为圆形，在其周围区域有熔融的赤铁矿颗粒。与其它矿石制成的球团相比较，它的特征是具有很高的还原性。

未经再焙化

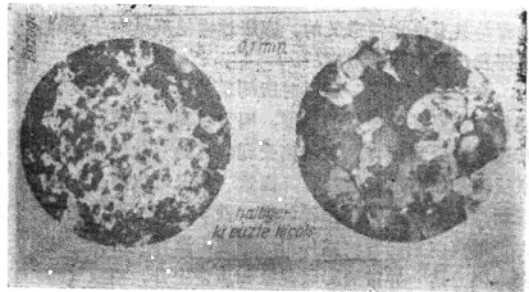
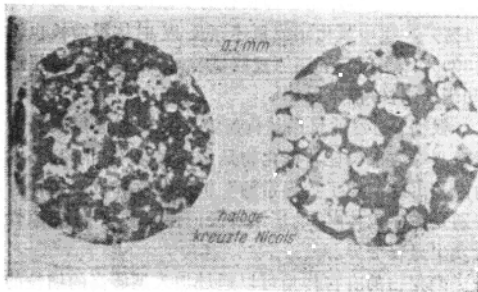
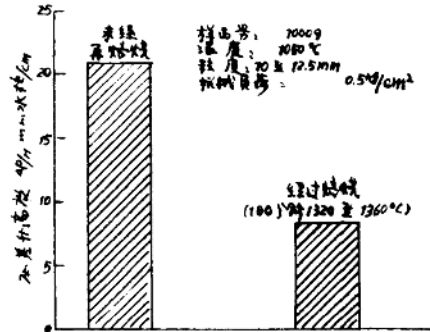


图14 焙烧处理对褐铁矿球团的组织结构和还原变化的影响

由于掺入碱化物而造成的“异常”膨胀

含碱化物铁矿球团出现了相反的膨胀现象，根据它的强烈性和膨胀过程，这样的膨胀现象可以称之为“异常”的。它的特征是极端强烈的体积增大以及在第一还原阶段的裂碎和表现为郁氏体向铁转化时的更强烈的体积增大。

这种膨胀过程出现在碱化物铁矿球团内和晶粒结构已变化的再焙烧试样内以及甚至在强烈地再结晶烧结矿内。再焙烧试样几乎都含有这么多的碱化物和原矿，此外，晶格常数也很明显地增大(表2)。因此可以作出结论，碱化物与氧化度及氧化铁的组织形成无关，而在还原反应中极其异常的体积增大都是碱化物造成的。

可以通过掺入足够多的硅酸抑制碱化物的影响，这可以用生成碱金属硅酸盐的过程来阐明。在富含硅酸的铁矿球团内经过掺入碱化物后，同未掺入碱化物比较，所测的压差值非常低，这与脉石在焙烧中有较

好的熔融性有关(熔点降低)。

据此关系说明，铁矿球团中晶粒度较高的砂子特别适合于消除膨胀和裂碎现象。试验结果：碱化球团矿的膨胀性能随着混入砂子的颗粒细度提高而明显地减弱。随着细度的增加，反应物中大多数都明显地生成碱金属硅酸盐。

含硅酸和含碱球团内掺入氧化钙以后，膨胀现象重新出现的原因如前所述：是由于逐步增加球团矿的碱度，其还原性能恶化，但在很高的碱度下它又再好转。假定随着石灰石的加入量的增加，首先在加入的氧化钙和硅酸之间形成化合物，碱化物又游离出来，因而消除了对球团矿的膨胀作用的影响。 $\Delta P/H$ 值在高碱度下的再次下降，与钾-铁素体生成有关。值得考虑的是铁素体在还原反应中使郁都氏体的钙阳离子有规律地分布着，因而碱化物被阻止，氧化物的晶格被穿透，造成了膨胀现象。

碱化球团矿异常强烈的体积增长的原因，文献中

都假定为，在还原反应中存在着扩散和晶核生成之间的联系。试验结果表明，碱化物是嵌入氧化铁晶格中的。在晶格扩大的情况下，错位点的数目将增加，在此情况下错位点或者碱化物本身在晶格中可以推测为无规律性的分布。因为晶体的错位排列，决定着成份的扩散系数值，因而可以认为，氧化铁的晶格错位是复杂的，并且在一定晶格区域中，促进铁（II）离子的扩散过程。同样值得考虑的是，经常存在的还原反应速度的各向异性，由于碱化物的嵌入而时常变化。

因此，含碱化物球团，还原反应性状的郁氏体/铁还原反应阶段的膨胀现象是郁氏体晶格不规则排列的结果。这种不规则的排列按标准确定了空位扩散和晶界反应的总反应情况。同时可以发现，部分还原的含碱铁球团内在郁氏体晶粒内部按各向异性形成的铁的析出，最后可使这些颗粒断裂，而且形成不规则形状的海绵状结构。

总之可以认为，掺入碱化物后的晶核生成过程以及晶核长大过程对还原物的结构形成过程和体积变化过程是具有决定性意义的。膨胀过程绝不是由孕育剂中挥发出来的碳酸造成的。

在机械负荷下，还原时所测量的还原反应速度不能作为还原条件变化的量度，因为试料的局部粗糙使其还原性受到损害。在晶格受到破坏的氧化铁中的还原反应是加速进行的过程，而这一情况可以用显微镜观测得出定论。某些作者认为，铁矿球团的膨胀乃是由于解离碳素起着喷溅作用的缘故，这种看法未能证实，因为这一异常的膨胀现象和压差上升，用氢气进行还原反应时也能获得同样的结果。

当碱化物嵌入氧化铁晶格中即能引起膨胀现象，必须使其它元素在碱入时同样可以达到这一情况。

作为高炉炉料组份的碱化物

这些结果强调了这样一个要求，即在高炉炉料中

碱化物含量要尽可能低。在采用贫脉石铁矿球团时，铁矿球团禁止任何组份含有碱金属盐，以提高干球强度。

这一考虑涉及到本来就含有碱化物的炉料，并可作出结论，即不含碱的矿石、铁矿球团和烧结矿不会出现上述不利的过程。在高炉炉身下部炉料的主要部分中产生碱化物富集情况，有关碱化物蒸气对炉料还原变化所起的作用，目前正在进行研究。

结 语

所有用赤铁矿焙烧而成的铁矿球团在还原反应中均表现出体积增长，这些体积增大现象是由晶格畸变引起的，特别是在赤铁矿/磁铁矿转化时，出现晶格“适应困难”和部分还原层相对移动的现象。

除此之外还观察了铁矿球团的严重的膨胀和裂碎现象。这些现象是由碱化物所引起的。广泛的研究结果证明，贫脉石球团即使含有少量的碱化物（约0.1%），用一氧化碳或氢还原反应时体积增长也超过300%，在负荷下还原反应试验时其压差值可超过150毫米水柱/厘米。

根据X射线的显微结构研究、磁性测量以及显微镜观测等结果确证，碱化物是嵌入氧化铁的晶格中的，并由此造成了“异常的”扩散条件和反应条件，特别是在浮氏体/铁的还原阶段，使铁矿球团还原性状发生显著变异。

碱化物的有害作用可以通过加入足够高的细粒的酸性脉石，使之生成稳定的硅酸碱金属化合物而予以消除。在提高碱度时，膨胀和裂碎现象又重新表现出来，在很高的碱度下则未观察到这一现象。

许多人都指出：碱化物在烧结矿中当进行还原反应时同样出现不良的现象。可以进一步证明，在高炉中部分还原的无碱铁矿球团，由于碱化物的循环而同样发生膨胀和裂碎现象。

[宋德元译自《Stahl und Eisen》，1970，№13，667—676]

还原氧化铁及铁矿石所得 海绵铁的再氧化情况

井口义章

井上道雄

一、绪言

过去,关于海绵铁粉的活性知道得较多,但是由各种铁矿石所得到的海绵铁,其特性有何不同尚不清楚。但使用海绵铁和预还原球团矿时,显然需要极力防止再氧化。因此,本文研究在氧化气氛下各种铁矿石的再氧化特性,试图进一步掌握不同矿石的物理、化学性质与再氧化特性的关系。

用赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿、铁砂、硫酸渣、红土矿以及 Fe_2O_3 试剂作为试料。海绵铁的性质本身不仅不随反应时间变化,而且由于氧化反应是强烈的放热反应,必须采用非等温体系。同时,又由于氧化铁产生体积膨胀而使海绵铁的性质发生变化,所以严格的对氧化反应作定量分析是困难的。这里将研究定性的分析结果。

在研究海绵铁这种多孔物质的反应时,最重要的是它的比表面积,所以用 BET 法测定其比表面积。同时在试料容器中插入热电偶间接地测定由反应热而产生的海绵铁温度变化,该变化也是氧化反应中的一个重要因素。

再氧化率由下式计算:(全部铁量氧化为 100%的 Fe_2O_3)

$$\text{再氧化率(\%)} = \frac{\text{由再氧化所增加的重量(克)}}{\text{试料中全铁量(克)} \times \frac{3(\text{氧的原子量})}{2(\text{铁的原子量})}} \times 100$$

二、实验所用试料

供实验用的试料列在表1,它由特级 Fe_2O_3 试剂以及哥塔巴托矿、淡满根矿、果阿矿、圣大非矿、肯尼迪湖矿、铁砂、红土矿、硫酸渣等组成。并将这些矿石筛分到42—65目的粉矿进行实验。

三、实验设备及实验方法

图1为实验设备简图,图2为试料容器,图3为气体净化系统,用反应管上方的直视天秤进行重量测定。反应气体通过净化系统从反应管下部进入,用氧化铝球进行预热。图2a的试料容器为钟表皿形,用20毫米白金制成。在有必要测定反应中试料的温度时,用图2b的试料容器,并由插入该容器下部石英管中的热电偶进行测定。

BET法是以 N_2 及氩作为吸附气体进行比表面积的测定。比表面积大的试料使用 N_2 作吸附气体,比表面积小的试料用氩(Kr)作吸附气体。为了修正由不同吸附气体所引起的比表面积测定值的误差,用氩所得的值要乘以1.3。

实验方法是:先用 N_2 气将反应管内的空气完全赶走,在确认炉温稳定后,把试料放入容器并将容器装在白金丝下端,使之与直视天秤连成整体。此后一定时间内继续通 N_2 气尽可能除去试料中的水分。含有化合水的铁矿石,在本文研究的最低还原温度400℃的情况下,若加热30分钟最少能除去含水量的90%,因此水分不影响还原率计算。在水分除去,确认试料重量再无变化后,用 H_2 气取代 N_2 气进行还原。还原结束后,就用这种 H_2 气氛下的炉温作为再氧化温度,若温度稳定,又以 N_2 气取代 H_2 气,接着用一定氧浓度的 O_2-N_2 混合气体对试料进行氧化。

当海绵铁进行再氧化时,由于要保持海绵铁的温度使性质不变,故本实验必须用较低的还原温度。本来已还原的铁粉活化度是极高的,但是由于气氛中微量的氧,也容易产生惰性化,所以正确控制这个条件是困难的。因此,本实验用与室温接近的温度来寻求其再氧化率,然而误差往往较大,要求出不同矿石的再氧化率是困难的。所以,除个别情况外,再氧化温度选定为400℃。

表1

原料化学成分

	全Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	Cu	CW
淡 滴 根 矿	53.13	0.14	75.92	3.36	1.06	0.24	0.05	0.022	0.058	—	—
果 阿 矿	58.78	1.58	82.42	2.70	4.87	0.06	0.19	0.037	0.062	0.002	6.05
哥 塔 巴 托 矿	56.55	1.08	79.65	3.64	0.59	0.16	微	0.420	0.330	—	12.73
圣 大 非 矿	69.18	28.47	67.27	0.94	0.78	—	—	—	—	—	0.30
肯 尼 迪 湖 矿	65.17	26.82	63.39	2.10	0.78	0.78	2.26	0.054	0.016	0.003	0.75
红 土 矿	61.10	0.688	87.30								
硫 酸 渣	54.00	5.00	71.60								
铁 砂	53.60	29.60	43.70								
Fe ₂ O ₃	70.00										

关于氧的浓度，由于再氧化使温度上升，将氧的浓度控制在不太大的范围内，造成重现性的较好条件是合乎要求的。因此，以下实验除个别情况外，用5%和8%左右的O₂-N₂混合气体。

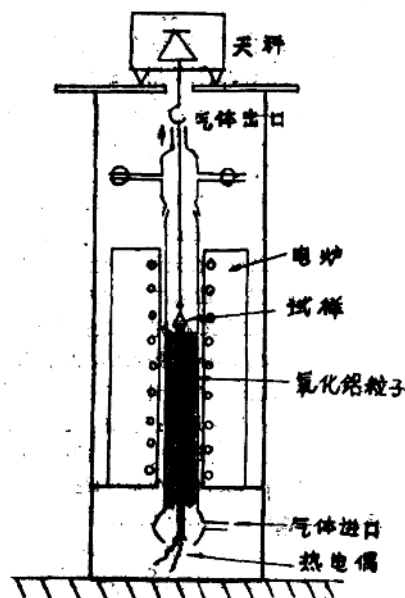


图1 实验设备

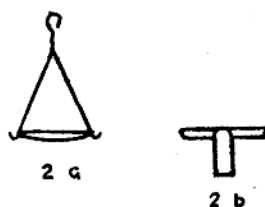


图2 试样容器

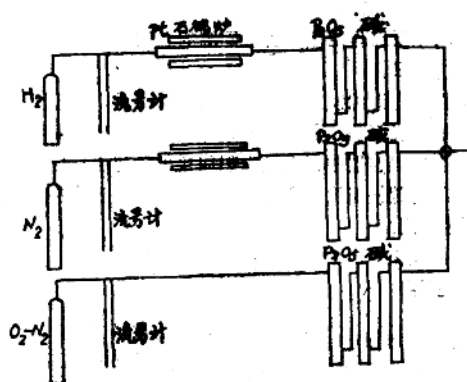


图3 气体洗净系统图

四、实验结果

观察影响还原海绵铁的再氧化因素，由于氧化反应是在粉状充填试样与气体之间发生放热反应，因此影响从气相向试样输送氧分子的因素以及试样所产生的热量散失的因素有：1) 粉状试样充填体的形状和

大小, 2) 气体的流速, 3) 氧的浓度; 关于试料受到再氧化影响试料性质的因素有: 4) 还原前氧化铁的性能, 即铁矿石的种类, 5) 还原温度, 6) 还原剂的种类和浓度, 7) 还原后的海绵铁的滞后; 关于氧化反应本身的影响因素有: 7) 氧的浓度, 8) 再氧化温度。

这次对实验条件 6) 还原剂的种类和浓度, 采用纯 H_2 , 不用 N_2 等稀释剂。对条件 7) 还原后海绵铁的滞后进行研究, 不准将还原铁加热至比还原温度更高的温度来研究其影响。但是这些因素中包括对防止再氧化的问题, 今后再作详细的研究。这次研究将以 4) 铁矿石种类的影响为中心, 并进行 1)、8)、4)、5)、7)、8) 六个因素的各种实验的探讨。以下依次进行说明。

1. 粉状试料填充体的形状和大小

将粉状试料装入图 2a 所示的容器中进行实验, 这样, 填充体就成为凸透镜的形状。氧化气体接触的部分只在透镜状填充体的上面。热量的散逸是由下面试料容器经传导再从透镜填充体上面散至气体中。

试料填充体的大小由试料重量的增减而变化。使用纯 Fe_2O_3 试剂, 还原温度 $600^\circ C$, 再氧化温度 $400^\circ C$, 氧化气体为 $4.9\% O_2-N_2$ 时变化试料重量的结果, 由图 4 表示。重量增加, 从而再氧化率上升, 其原因是随着重量的增加, 试料经过长时间的氧化发热而使温度上升, 试料受这种长时间的高温作用后, 再氧化

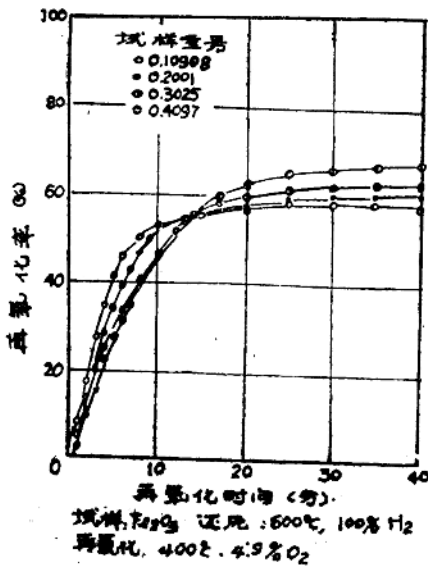


图 4 试料重量与再氧化率的关系

率上升。图 5 表示用接近试料容器的热电偶测定的温度—时间曲线。随着重量的增加, 散热不良, 试料内热量有保持的倾向, 这也促进再氧化, 但是在这种情况下, 由于单位重量与气体的接触面积变小, 而使气相送氧情况有变坏的倾向。

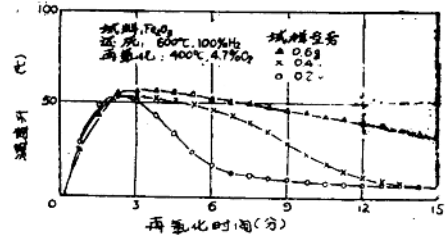


图 5 不同重量的海绵铁再氧化时的温升

在下面的试验中试料重量为, 纯 Fe_2O_3 试剂用 0.2 克左右, 铁矿石用 0.3 克左右。

2. 气体流速

用纯 Fe_2O_3 试剂在 $500^\circ C$ 温度下还原的海绵铁进行再氧化, 氧化气体为 $400^\circ C$ 的 $17.2\% O_2-N_2$, 气体流量在 0.5 、 1.0 、 1.5 升/分三个标准内变化, 其结果是, 流量即试料周围氧化气体流速的影响, 在本实验条件下未发现规律。在以下的实验中, 一切氧化气体的流量都用 1.0 升/分。

3. 氧的浓度

用纯 Fe_2O_3 所得的海绵铁进行实验, 观察氧浓度对再氧化的影响, 其结果如图 6 所示。该结果表明, 氧浓度增加, 再氧化率上升。而且初期再氧化速度几乎与氧的浓度成比例地变化。氧浓度对初期再氧化速度的影响结果列于表 2。图 7 是用接近试料容器的热电偶所测得的温升—时间曲线。氧的浓度增加, 温度上升加大。

表 2 在 $600^\circ C$ 还原的海绵铁, 在 $400^\circ C$ 下进行再氧化时初期再氧化速度与氧压的关系

氧 压	初期再氧化速度
0.0021 大气压	$0.52 \text{ 毫克} \cdot \text{秒}^{-1}$
0.0106 大气压	$1.90 \text{ 毫克} \cdot \text{秒}^{-1}$
0.0516 大气压	$7.4 \text{ 毫克} \cdot \text{秒}^{-1}$

氧的浓度不仅与气相中氧分子的输送有关, 而且与铁表面的氧化反应有直接关系。关于气相中氧分子