

高
炉
炼
铁

(中册)

冶
金
工
业

76.213/164

社



(中 册)

高 炉 炼 铁

冶 金 工 业 出 版 社

高 炉 炼 铁

中 册

东北工学院炼铁教研室 编

内 容 提 要

《高炉炼铁》系东北工学院炼铁专业教师集体编写的。全书共五篇，分上、中、下三册。上册为高炉冶炼原料部分，重点是烧结矿和球团矿；中册为高炉冶炼原理和操作部分；下册为高炉构造和设计部分。

本书为中册，其内容较好地联系了我国高炉炼铁的生产实际，以大、中型高炉炼铁为主，适当地反映了小型企业的经验。可供冶金高、中等院校炼铁专业教学参考，也可供从事炼铁生产的技术人员、工人和干部使用。

高 炉 炼 铁

中 册

东北工学院炼铁教研室 编

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 17 1/2 字数 417 千字

1978年2月第一版 1978年2月第一次印刷

印数00,001~10,000 册

统一书号：15062·3320 定价（科四）1.80 元

31050/34

目 录

第二篇 高炉冶炼基本原理

第九章 还原过程	2
第一节 炉料的挥发和分解	2
第二节 高炉内氧化物还原的原理	4
第三节 铁氧化物还原的热力学分析	5
第四节 铁的直接还原和间接还原及其对碳素消耗的影响	13
第五节 氢参加还原对碳素消耗的影响	21
第六节 铁氧化物的还原机理和还原速度	24
第七节 加快铁矿石还原的条件	27
第八节 高炉内铁矿石还原过程	34
第九节 高炉内非铁元素的还原	36
第十节 生铁的形成	42
第十一节 高炉冶炼产品和技术经济指标	43
第十章 造渣与脱硫	47
第一节 高炉造渣过程	47
第二节 高炉渣的成分和性质	53
第三节 炉渣脱硫	65
第四节 炉渣的离子结构和矿物组成	71
第五节 造渣对高炉顺行和生铁质量的影响	79
第十一章 燃料燃烧及炉缸工作	83
第一节 燃烧的气相成分及其分布	83
第二节 燃烧温度及炉缸温度分布	86
第三节 燃烧带对炉缸工作的影响	89
第四节 喷吹燃料在高炉风口前的燃烧	94
第十二章 高炉能量利用及计算	98
第一节 高炉热交换	98
第二节 配料计算及物料平衡	103
第三节 热平衡	115
第四节 热能利用分析和进一步节焦的途径	129
第十三章 炉料运动和煤气流分布	132
第一节 炉料的下降及其力学分析	132
第二节 炉料运动规律和冶炼周期	139
第三节 煤气流的合理分布	142
第四节 上下部调剂的综合运用	152

第三篇 高炉强化冶炼

第十四章 精料	154
----------------	-----

33111

第一节	增加熟料配比	154
第二节	提高矿石品位	156
第三节	提高烧结矿强度, 减少粉末, 均匀粒度	157
第四节	提高原料的稳定性	159
第五节	提高焦炭质量	160
第十五章	大风量和高压操作	163
第一节	高强度冶炼的意义	163
第二节	高强度冶炼的操作特点和技术措施	164
第三节	冶炼强度和焦比的关系	167
第四节	高压操作	169
第十六章	高风温	172
第一节	高风温和降低焦比的关系	172
第二节	高风温和喷吹燃料的关系	174
第三节	高风温对高炉顺行的影响	175
第四节	关于界限风温问题	175
第五节	高炉接受高风温的条件	176
第十七章	喷吹燃料	179
第一节	喷吹用燃料的特性	179
第二节	高炉喷吹燃料后的冶炼特点	181
第三节	喷吹燃料后的高炉调剂	186
第四节	喷吹燃料的效果	189
第五节	改善喷吹燃料利用	193
第十八章	富氧鼓风和新技术的发展	203
第一节	富氧鼓风	203
第二节	裂化喷吹(喷吹还原气体)	208
第三节	高炉自动控制	213

第四篇 高 炉 操 作

第十九章	开炉及停炉	219
第一节	开炉前的准备	219
第二节	开炉配料计算实例	224
第三节	开炉操作	229
第四节	高炉的检修和休风	231
第五节	高炉停炉	233
第二十章	炉内操作	239
第一节	高炉的基本操作制度	239
第二节	高炉炉况的判断和调剂	245
第三节	高炉特殊炉况	249
第四节	高炉炉料校正与变料	255
第二十一章	炉前操作	264
第一节	放渣操作与渣口维护	264
第二节	砂口(撇渣器)的操作与维护	264

第三节	铁口操作与维护	265
第二十二章	热风炉操作	269
第一节	热风炉炉顶温度和废气温度的确定	269
第二节	热风炉烧炉过程的煤气调节	270
第三节	热风炉送风制度的选择	271
第四节	热风炉的换炉和休风操作	272

第二篇 高炉冶炼基本原理

高炉内的一切反应都发生于下降炉料和上升煤气流的相互作用之中。下降的固体炉料由于受到上升煤气流的加热和化学作用，物理状态和化学成分不断变化，最后生成液态渣铁流出高炉。上升的煤气流将能量传给炉料，温度不断降低，成分逐渐变化，最后逸出高炉。整个冶炼过程是复杂多变的，也是有规律的、可知的。掌握其变化规律，是提高高炉生产技术水平的关键。

几年来，我国高炉生产技术水平有了较大提高，特别是采用喷吹燃料等先进技术，使高炉技术经济指标提高到了新的水平。总结我国炼铁生产实践中积累的丰富经验，可以更好地充实和发展高炉冶炼理论，对掌握冶炼过程变化规律并运用于高炉生产实践有着重要意义。

高炉生产的基本任务是在较长的一代炉龄内，以最低的消耗，多出铁，出好铁，更好地为我国社会主义革命和建设服务。研究高炉冶炼理论应该和这一基本任务紧紧联系在一起。为此，编者在编写高炉冶炼原理过程中，力图从冶炼过程入手，将高产、优质、低耗贯穿始终，努力作到理论与生产实际相结合，体现理论来源于实践，又反过来指导和服务于实践的辩证唯物主义认识论的精神。

高炉冶炼原理在本书中分在二篇中进行讨论。本篇“高炉冶炼基本原理”侧重分析高炉冶炼的基本规律；第三篇“高炉强化冶炼”着重基本原理的应用。

本篇共分五章，归纳为两个内容：物理化学变化；炉料运动和煤气运动。前一部分包括还原、造渣、燃料燃烧、能量利用等四章。

“还原过程”一章，通过热力学和动力学分析，对获得最低碳素消耗和氢参加还原做一些论述。

“造渣”一章，从当前高炉冶炼条件出发，以炉渣四元组份为基础阐明造渣对冶炼的影响及其与提高生铁质量的关系。

“燃料燃烧和炉缸工作”一章，研究喷吹燃料的燃烧过程，重点讨论炉缸工作的均匀、活跃和稳定性的问题。

“高炉能量利用及计算”一章着重分析在喷吹燃料条件下，高炉内热交换的过程以及进一步改善能量利用的问题。

最后一章“炉料运动和煤气流分布”，分析炉料和煤气运动的基本规律，力求把高炉顺行和合理的煤气流分布统一起来，从而达到高产、优质和低耗。

第九章 还原过程

第一节 炉料的挥发和分解

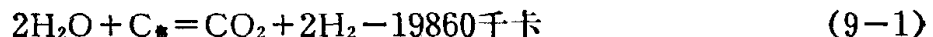
炉料从炉顶装入高炉，在下降过程中受到上升煤气流的加热，首先进行水分蒸发，挥发分的挥发和碳酸盐的分解等。这些对高炉冶炼有一定的影响。

一、水分蒸发和水化物的分解

炉料中水分可分吸附水及化合水两种。吸附水存在于焦炭和矿石颗粒及其孔隙的表面，加热到105°C即可蒸发除去。吸附水的蒸发对高炉冶炼过程一般没有坏影响，因炉顶煤气温度用冷料时为150~300°C，用热料时则达400~500°C或更高，加之煤气流速很大，使炉料水分在高炉上部不大距离内就能蒸发完毕，蒸发时利用了煤气的余热，不会引起焦比升高。在当前使用热烧结矿和大喷吹量的条件下，炉顶煤气温度升高到500°C以上，容易烧坏炉顶设备，限制了炉顶压力的提高。因此，刻不容缓地要求降低炉顶煤气温度。炉料水分蒸发一方面降低了炉顶温度，另一方面由于煤气体积缩小，流速降低，也可以减少炉尘损失。为了降低炉顶温度，往往有意识地人工加湿炉料。鞍钢高炉炉顶打水后，炉顶煤气温度由550°C降到500°C以下，平均降低50~80°C，取得了成功的经验。首钢高炉过去炉顶温度高达500~600°C，实行炉顶雾化喷水后，把炉顶温度有效地控制在320~420°C，从而，保证了高炉正常生产。

炉料中化合水一般以铁的水化物和高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)状态存在。褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)在200°C时开始分解，400~500°C分解速度激增。高岭土自400°C开始分解，但分解速度很慢，到500~600°C时才迅速进行。化合水分解时间与矿石粒度、气孔度等有关。部分在较高温度分解出的水气可与焦炭中碳起反应，消耗高炉下部热量。

500~1000°C时



1000°C以上时



这些反应都会引起焦炭消耗增加。当高炉下部冷却设备漏水时，消耗大量热量，是造成炉凉或炉缸冻结的一个重要原因。

化合水分解后被碳还原的程度(还原率)一般为30~50%。如炉料中化合水很少，可不考虑水分被还原的问题。

二、燃料挥发分的挥发

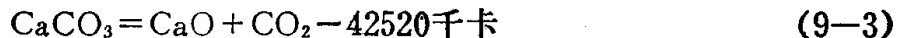
焦炭中一般含挥发物0.7~1.3% (按重量计)。焦炭达到风口前，被加热到1400~1600°C时挥发物全部被逐出。由于挥发分量少，对煤气成分和冶炼过程影响很小。但在高炉喷吹燃料的条件下，特别是大量喷吹含挥发分较高的煤粉时，将引起炉缸煤气成分明显变化，这对还原反应等是有影响的。

三、碳酸盐分解

炉料中碳酸盐以 CaCO_3 、 MgCO_3 、 FeCO_3 、 MnCO_3 等状态存在，而以前二者为主，很大部分是来自熔剂——石灰石或白云石。

1. 碳酸盐的分解

碳酸盐分解，如 CaCO_3 是按下式进行的。



在 CO_2 气氛中，当压力为一个大气压时，碳酸盐的分解温度为： CaCO_3 900~921°C； MgCO_3 640~660°C； $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ 735~905°C； $\text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$ 520~550°C。当碳酸盐分解压力（ CO_2 分压） P_{CO_2} 大于气氛中 CO_2 分压 P'_{CO_2} 时，碳酸盐才开始分解。大气中 CO_2 平均含量为0.03%时，即 $P'_{\text{CO}_2} = 0.0003$ 大气压时， CaCO_3 开始分解的温度为530°C，而当温度达900~925°C时， P_{CO_2} 可达一个大气压以上，此时 CaCO_3 强烈分解，即产生化学沸腾。

高炉内 CaCO_3 的分解温度与炉内总压力以及煤气中 CO_2 分压有关。图9—1中，曲线1为 CaCO_3 分解压力（ P_{CO_2} ），曲线2为煤气的 CO_2 分压。当 $P_{\text{CO}_2} = P'_{\text{CO}_2}$ 时，交点A即为 CaCO_3 在高炉内开始分解的温度（740°C）。随着温度的升高， CaCO_3 逐渐分解。当 P_{CO_2} 等于炉内煤气总压力（曲线3），达到交点B化学沸腾的温度（>960°C）时，石灰石才激烈分解。高炉内石灰石分解开始和化学沸腾的温度，随煤气压力及石灰石结晶构造等不同而有差异。

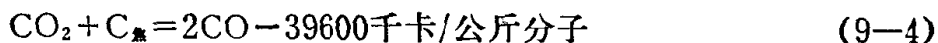
石灰石分解是由料块表面开始逐渐向内进行的。分解一定时间后，石灰石表面形成一层（ CaO ）石灰层。在相同条件下，无论大、小块石灰石，其分解生成的石灰层厚度几乎相等。因此总的分解度，大块就比小块的要小。粒度愈小则反应的总面积愈大，在石灰层厚度相同的条件下，小块分解的总是要比大块多。此外，由于 CaO 层导热性差，石灰石中心不易达到分解的温度，同时要获得分解所需的热量也较困难，因而当石灰石中心达到900°C时，表面的温度可能已超过1000°C了。因此高炉内石灰石的分解一直要到高温区方能结束。

2. 对高炉冶炼的影响

石灰石分解对高炉冶炼有较大影响：

（1） CaCO_3 的分解是吸热反应，要消耗一部分热量。 CaCO_3 分解热为966千卡/公斤 CO_2 或425千卡/公斤 CaCO_3 （ MgCO_3 为594千卡/公斤 CO_2 或315千卡/公斤 MgCO_3 ）。

（2） CaCO_3 在高温区分解时的部分 CO_2 （至少有1/2）与焦炭中的碳作用，消耗一部分热量，



同时减少了在风口前燃烧的碳量：



这两项引起热量的总消耗为69570千卡/公斤分子。

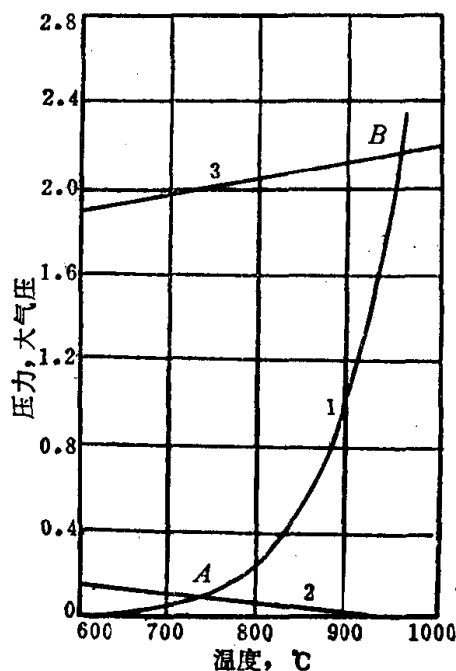


图 9—1 在高炉条件下的 CaCO_3 分解
1— CaCO_3 分解压力；2—高炉煤气中 CO_2 分压；3—高炉煤气总压力

(3) 一部分 CaCO_3 分解放出的 CO_2 ，冲淡了还原气氛。影响还原效果。

由于 CaCO_3 分解，造成以上三项热能和化学能的损失，因而引起焦比升高。根据生产实践和理论计算，每吨铁少加100公斤石灰石，可以降低焦比约30公斤（只考虑分解热及 CO_2 的影响）。

3. 消除石灰石分解不良影响的措施

(1) 采用熔剂性烧结矿（或球团矿），不加或少加石灰石。使用熟料率低的高炉可以配用高碱度或超高碱度的烧结矿；

(2) 缩小石灰石粒度，改善石灰石分解条件，这对使用生矿的高炉尤为重要；

(3) 使用生石灰代替石灰石。

一些厂的高炉，使用大量生矿的同时，以生石灰作熔剂，获得显著效果。上钢高炉实践指出，每吨铁增加100公斤生石灰，可降低焦比41.6~48.5公斤，生石灰使用率每提高10%，可增产3.16~6.64%。

四、其它物质的挥发

炉料中经常含有少量的碱金属（K、Na等）化合物，比其它化合物易于挥发，一般有70%进入炉渣，30%挥发后凝成固体被煤气带走。

碱金属化合物在其挥发过程中成分变化的。首先在炉缸高温区生成碳酸盐，然后变成氰化物。另外生成硫酸盐及氯化物，但其量少，挥发温度也较低。800~1200℃时K和Na的氰化物或氯化物可被氧化铁氧化成 K_2O 或 Na_2O 。

K_2O 、 Na_2O 大量存在时对高炉行程不利，因能降低砖衬熔化温度（900~1000℃），引起渣化，最后逐渐粘结炉料微粒，形成炉瘤。

高炉冶炼含氟矿石时，有少量的氟（主要以HF形态）转入煤气中去。HF对高炉煤气系统的金属结构有腐蚀作用，对人的健康也有影响。

第二节 高炉内氧化物还原的原理

高炉冶炼的主要目的就是要将铁矿石中的铁或某些有用元素还原出来。因此，还原过程也是高炉冶炼最基本的物理化学反应。还原反应从技术上来看，是利用某种还原剂夺取氧化物中的氧使之变为元素或该元素低价氧化物的过程。

各种氧化物的热效应和不同温度下的分解压力

表 9—1

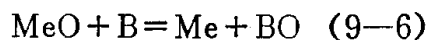
	标准热效应 (千卡)	T(K) 时的 分解 压力 ($\lg P_{\text{O}_2}$)			
		500	1000	1500	2000
FeO	129000	- 49.1	- 20.8	- 11.2	- 6.9
MnO	186200	—	- 28.8	- 17.1	- 11.5
SiO_2	207850	- 81.7	- 36.1	- 20.9	- 13.3
Al_2O_3	262200	- 103.8	- 46.4	- 27.3	- 17.7
MgO	292200	- 116.3	- 52.5	- 31.2	- 20.6
CaO	303400	- 121.7	- 55.4	- 33.3	- 22.2

氧化物还原的难易取决于元素对氧亲和力的大小，也即取决于氧化物分解压力的大小。对氧亲和力大，氧化物分解压力小的元素还原就较难，反之就较易。氧化物分解压力愈小，反应热效应的绝对值也愈大，说明元素对氧的亲和力愈强，就愈难还原。各种氧化

物分解达到平衡时的分解压力 (P_{O_2}) 和标准热效应见表9—1。

由表9—1可见铁氧化物的分解压力比其它一些氧化物大。而铁的高价氧化物的分解压力更大, 如 Fe_2O_3 在 $1375^\circ C$ 时其分解压力为 0.21 大气压。所以 Fe_2O_3 在空气流中加热到 $1375^\circ C$ 就有可能直接转化为 Fe_3O_4 。但 Fe_3O_4 和 FeO 的分解压力较 Fe_2O_3 要小得多, 在高炉所能达到的温度下, 只靠加热分解而不用还原剂是困难的。因此在高炉中需要利用还原剂夺取氧化物中的氧, 使铁及其它元素还原。

还原反应一般可用下式来表示:



式中 MeO ——被还原的氧化物;

B ——还原剂。

凡是对氧亲和力较元素 Me 对氧之亲和力为大的物质 B 都可作为 MeO 的还原剂。由此可以根据各氧化物分解压力或其生成自由能的大小来选择适当的还原剂, 如图9—2对氧亲和力大和氧化物分解压力小以及生成自由能小的 Al 、 Si 和 C 就可作为 FeO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO 等氧化物的还原剂。

高炉冶炼则用 CO 、 H_2 和固体碳作为还原剂。

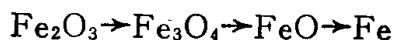
由表9—1和图9—2 亦可看出各氧化物还原难易的顺序。在高炉条件下 Cu_2O 、 NiO 、 FeO 较易还原, 因此铁在高炉中几乎全部被还原。 Cu 、 Ni 更是如此。 Cr_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 TiO_2 等属于较难还原的氧化物。这些元素 (Cr 、 Mn 、 Si 、 Ti 等) 在高炉内只能还原一部分。 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 在高炉内不能被还原而全部进入炉渣。

第三节 铁氧化物还原的热力学分析

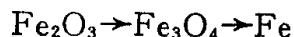
高炉冶炼以还原铁氧化物为主。

研究指出, 铁氧化物的还原是从高级氧化物逐次变为低级氧化物, 最终变为金属铁。

当温度 $> 570^\circ C$ 时, 还原顺序为:



当温度 $< 570^\circ C$ 时, 还原顺序为:



在温度低于 $570^\circ C$ 时, Fe_3O_4 不经过 FeO 而直接变为 Fe , 是因为此时 Fe_3O_4 的分解压力 (生成自由能) 比 FeO 要小, FeO 处于不稳定状态 (图9—3)。

用 CO 、 H_2 和固体碳还原铁氧化物, 其热力学过程是不相同的。

一、用 CO 还原铁氧化物

铁的各级氧化物用 CO 还原的反应式如下:

当温度高于 $570^\circ C$ 时

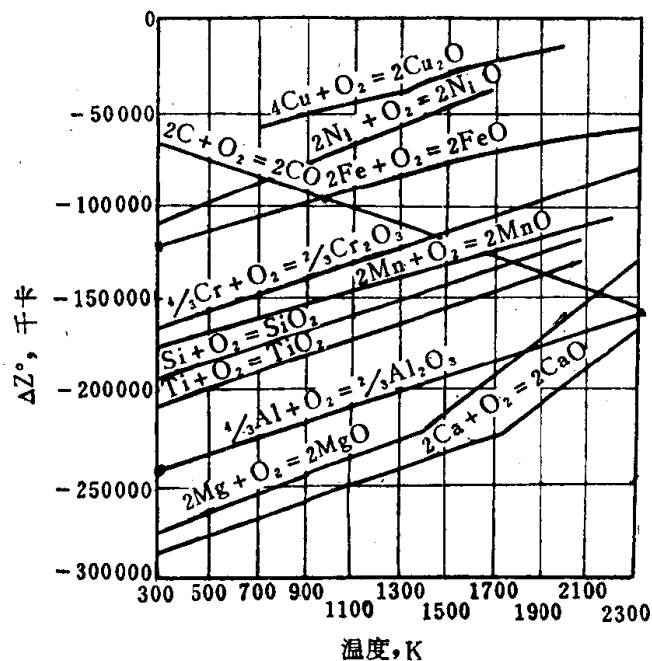
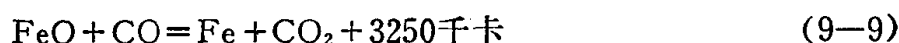
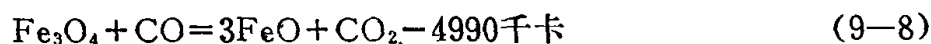
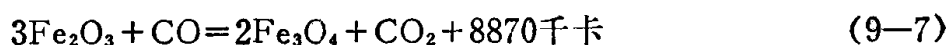
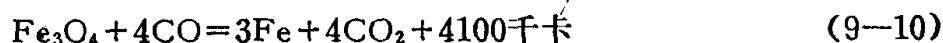


图 9—2 各种氧化物的生成自由能与温度的关系



当温度低于570°C时, Fe_3O_4 将直接还原为金属铁:



反应(9-7)是不可逆的, 这是因为 Fe_2O_3 分解压力很大, CO_2 不可能氧化 Fe_3O_4 , 甚至当气相差不多全由 CO_2 组成时, Fe_3O_4 也不会被氧化。上述其它反应都是可逆的。在某一温度下, 当反应达到平衡时, 即有一固定的平衡气相成分。

上面各反应的平衡常数皆可用下式表示:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})} \quad (9-11)$$

因为

$$(\% \text{CO}_2) + (\% \text{CO}) = 100$$

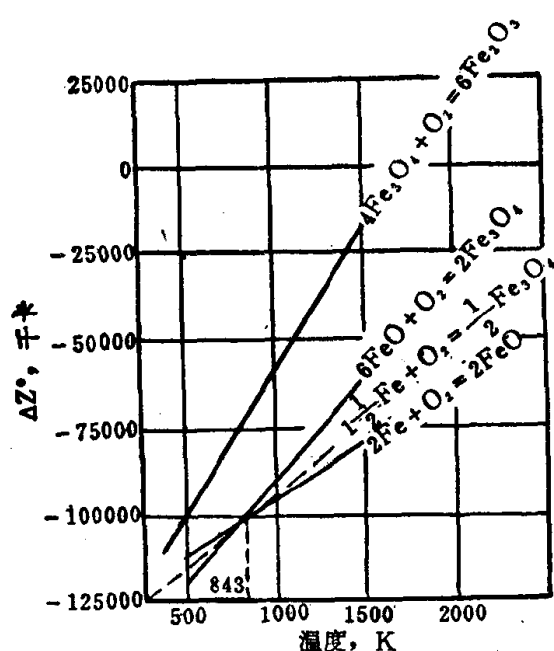


图 9-3 氧对铁的化学亲和力(生成自由能)的变化与温度的关系

所以 $(\% \text{CO}) = \frac{100}{1 + K_P} = f(T) \quad (9-12)$

用(9-12)式即可计算出平衡气相中CO浓度。

用(9-7)、(9-8)、(9-9)、(9-10)四个反应式, 求出各反应在不同温度下的平衡气相组成($\% \text{CO}$), 则得到图9-4中1、2、3、4四条曲线。

图9-4中曲线2、3和4分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$, $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ 反应的平衡气相成分曲线。570°C时曲线2、3与4相交于一点。

高于570°C时, 曲线2与曲线3将平衡图分成三个区域, 曲线2以下为 Fe_3O_4 的稳定区, 因为在曲线2以下的任何一点, 气相成分中 CO_2 含量大于曲线2上的平衡气相中的 CO_2 含量, 故 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ 向左进行, FeO 被氧化成 Fe_3O_4 。同理, 曲线2与曲线3之间为 FeO 的稳定区, 曲线3以上为 Fe 的稳定区。低于570°C时, 曲线4将平衡图分成两个区域, 曲线4以下为 Fe_3O_4 的稳定区, 曲线4以上则为 Fe 的稳定区。由于反应式(9-7)不可逆, 当 Fe_2O_3 足够多时, 平衡气相成分中 CO_2 接近100%, 而 CO 趋于零。故其平衡气相曲线1与横坐标几乎重合。这样整个 Fe-O-C 体系平衡气相曲线总的将平衡

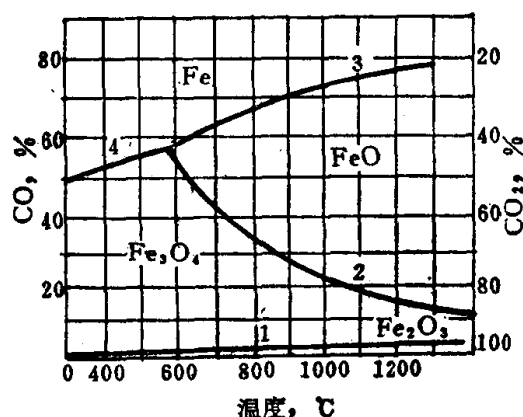


图 9-4 Fe-O-C 体系气相平衡组成图

图分成三个区域：曲线2和4以下为 Fe_3O_4 稳定区；曲线2和3之间为 FeO 稳定区；曲线3和4以上则为 Fe 稳定区。

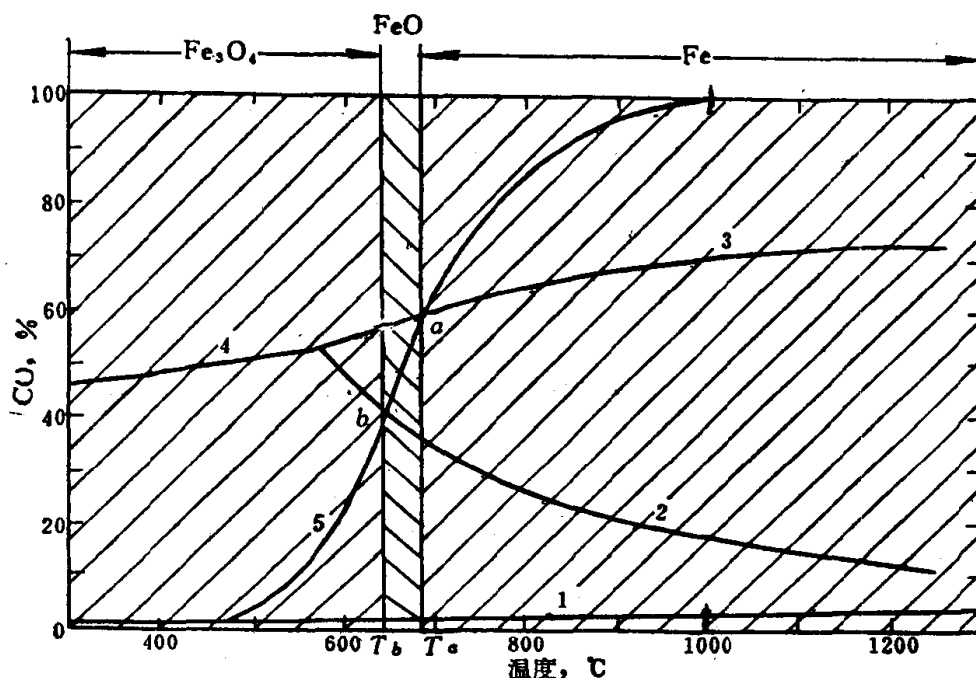
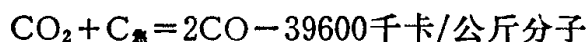


图 9—5 铁氧化物、碳氧化物和碳的平衡与温度的关系

在高炉内进行上述各级铁氧化物的还原反应是在有碳素存在的情况下进行的。而碳素在较高温度下会发生如 (9—4) 式的反应：



如果把上式在不同温度下达到平衡时的气相组成 (CO%) 和 CO 还原各级氧化铁的 Fe-O-C 气相平衡图 9—4 绘于同一图上，则可得出铁氧化物、碳氧化物和碳的平衡与温度关系图 9—5。

由于有过剩固体碳的存在，最后的气相组成总是力图达到碳的气化反应的平衡曲线上。这就影响到铁氧化物还原反应的进行。

从图 9—5 可以看出，曲线 5 与曲线 2 相交于 b 点 ($T_b = 647^\circ\text{C}$)。此点表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ 与 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 的平衡气相成分相等 (大约 40% CO 和 60% CO_2)，也即 647°C 是 Fe_3O_4 开始还原成 FeO 的温度。当温度低于 647°C 时， Fe_3O_4 不可能还原成 FeO 。譬如，在 600°C 时，反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ 的平衡气相成分为：CO 44.8%， CO_2 55.2%。可是由于 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 反应存在，气相成分应按此反应建立平衡，其平衡气相成分大约为 25% CO 和 75% CO_2 。在此情况下，气相中 CO 含量不能满足于曲线 2 上平衡气相成分所需的 CO 含量，反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ 只能向左进行不能向右进行，故低于 647°C 是 Fe_3O_4 的稳定区。

曲线 5 与曲线 3 相交于 a 点 ($T_a = 685^\circ\text{C}$)。此点表示 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 与 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 的平衡气相成分相等 (大约是 59% CO 和 41% CO_2)，亦即 685°C 是 FeO 开始还原为金属铁的温度。根据上述同样理由，在 $647 \sim 685^\circ\text{C}$ 之间为 FeO 稳定区， FeO 不能还原成金属 Fe。在温度高于 685°C 时则为金属 Fe 稳定区，金属 Fe 不能氧化成 FeO 和 Fe_3O_4 。

综上所述，由于 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 反应的存在，从形式上看，划分各级铁氧化物和金属

Fe稳定区的根据改变了。它们不再是根据Fe-O-C平衡气相曲线所决定的气相成分，而根据温度高低来划分：低于647°C是 Fe_3O_4 的稳定区，高于685°C是Fe的稳定区，在647~685°C之间是FeO的稳定区。但本质上它却仍是根据气相成分划分的，不过它不只是由各级铁氧化物与CO作用的平衡气相成分所决定，而是由它们和 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 的平衡气相成分所共同决定划分的。

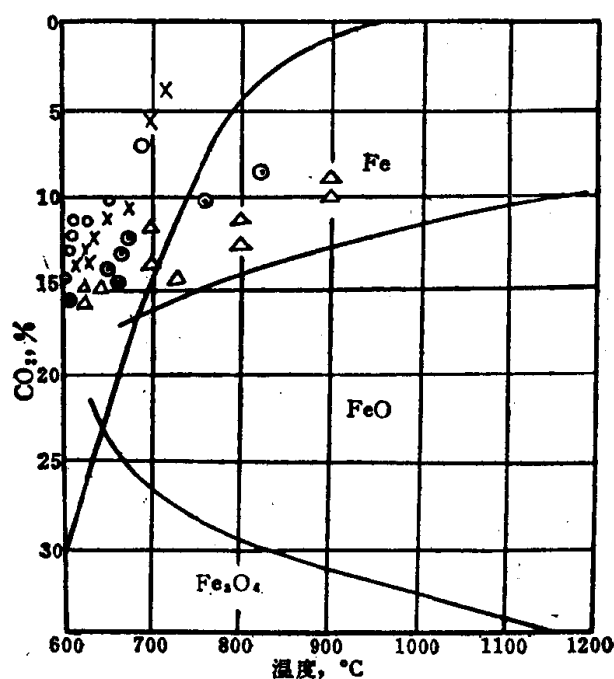


图 9—6 煤气成分与温度的关系

△—鞍钢高炉 (1) (喷油)；○—鞍钢高炉 (2)；
×—本钢高炉；⊙—首钢高炉

由于 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 反应前后有体积变化，因此当压力增高时，平衡气相中 CO_2 含量增加，CO含量降低。故图9—5中曲线5将随压力的升高逐渐向右移动。相反，当压力降低时，曲线5将向左移动。但在一般情况下，压力变化不大，曲线移动也是不大的。如曲线移动时，划分稳定区的温度也会随之而改变：向右移，温度升高；向左移，温度降低。

以上是从还原反应的热力学方面探讨的。实际上在高炉内温度低于685°C的区域仍有金属铁还原出来。主要是因为高炉内煤气流速很大，煤气在炉内停留时间仅仅几秒钟(2~6秒)。在这种情况下，上述各反应都是不可能达到平衡的。此外，反应 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 在较低温度下，进行很缓慢，而煤气中CO浓度较高。在高炉内的温度条件下，

CO与 CO_2 的比值远大于CO还原铁氧化物的平衡气相中CO与 CO_2 的比值。我国高炉实践证明了这一点(图9—6)。

图9—6是统计了我国几座高炉煤气中CO、 CO_2 成分与温度的关系得出的。

纵坐标表示煤气中(CO+ CO_2)总和接近40%时， CO_2 所占的百分数。这里 $\text{CO} + \text{CO}_2 = 40\%$ 相当于图9—5中纵坐标 $\text{CO} + \text{CO}_2 = 100\%$ 。由图9—6可见，高炉煤气成分大都在 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ， $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 平衡曲线上方的范围内，离铁氧化物还原的气相平衡还远。一般情况下，喷吹燃料量较少，焦比低的高炉，温度在700~1000°C，煤气成分接近 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 的气相平衡成分。当焦比高，冶炼强度也较高，煤气成分接近 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 气相平衡成分。

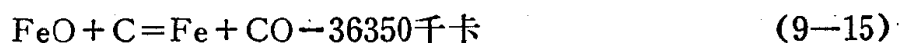
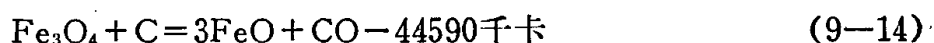
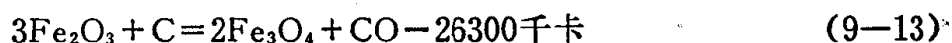
因此，实际上，高炉中低于上面用热力学分析所得的开始还原温度时，可以获得FeO和金属铁。

铁氧化物还原热力学条件虽然和高炉实际不尽一样，但通过气相平衡分析，用图9—4、图9—5可以查出在一定温度下，平衡气相中CO/ CO_2 的比例，这样就可求出还原铁氧化物时CO还原剂的需要量，这对计算理论碳素消耗是不可缺少的，同时也是理论分析的重要依据。

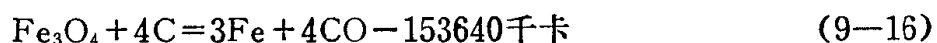
二、用固体碳还原铁氧化物

高炉内有过剩固体碳存在，铁的各级氧化物可被固体碳进行直接还原。其反应可用下列式表示：

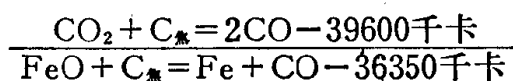
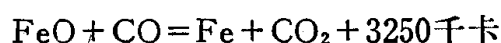
当温度高于570°C时



当温度低于570°C时，由于FeO不能稳定存在，故进行下列反应



由于固体碳同铁氧化物的接触面积很小，同时，当铁氧化物表面已被还原时，固体碳要进入矿石中心去还原就更困难。实验室研究表明，就是用还原能力最好的碳黑（540~580°C即可还原）来还原铁矿石时，还原过程也非常缓慢（6~10小时）。因此固体碳直接与铁氧化物相互作用在高炉内是受到很大限制的。实际上在高温下它主要是通过以下两步反应来进行：



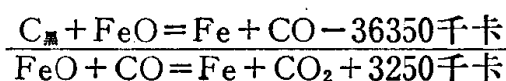
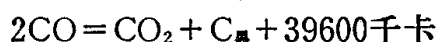
所以上面还原反应仅代表固体碳还原铁氧化物的最终结果，而在该反应中起作用的仍是气体CO，最终消耗的是碳素。（9-15）式还原反应的进行完全决定于反应 $\text{CO}_2 + \text{C}_\text{黑} = 2\text{CO}$ 的速度。

由此，据图9-5，当压力为1大气压时，用固体碳开始还原FeO的温度也应该是686°C，实际上在高炉炉身部分，用固体碳开始还原FeO的温度将要随反应 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 与压力的关系略微升高，大约在700~730°C。同样在平衡条件下，用固体碳开始还原 Fe_3O_4 的温度为647°C， Fe_2O_3 则为500°C左右。但在低温下 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 反应速度很慢，甚至在600°C时， Fe_2O_3 被碳还原只能生成气体 CO_2 （ $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ），说明低温下用固体碳还原是很困难的。

由于高炉内煤气流速大，只有温度高于700~730°C的下部区域反应 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 有可能达到平衡。从理论上FeO可进行固体碳的还原。但在这个温区 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 的反应还是很慢的。实验指出， CO_2 与C作用达到平衡，在650°C时大约需12小时，在800°C时需要9小时。因此高炉内用固体碳开始还原铁氧化物的温度并不十分肯定，除受热力学条件的限制外，还受到动力学因素的影响，如各种燃料的反应性。当炉内温度分布不变时，燃料的反应性愈高，固体碳的还原就可在较低温度下进行。一般焦炭的气化反应在800°C开始。

因此高炉内固体碳还原铁氧化物在800~850°C时才较明显，激烈进行则在1100°C以上。

高炉内在较低温度（400~600°C）下，由于存在铁氧化物或海绵铁等接触剂，煤气中CO将被分解并沉积出碳黑 $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}_\text{黑}$ 。碳黑颗粒极细，附在矿石表面和沉积在矿石气孔中，在540°C时就能还原氧化铁，其还原反应：



由上各式可以看到，碳黑实际只是参与CO的还原，由于其还原速度极慢，故所还原

的铁矿石量也极少。但是碳黑的沉积对高炉内400~600°C温区的砖衬却起破坏作用，影响其寿命。故应尽量降低耐火砖的孔隙度，减少砖中Fe₂O₃含量，以防止砖衬中CO的分解或减少其分解。

高炉内固体碳直接还原铁氧化物还是存在的。表现在液态炉渣中的铁氧化物和焦炭中碳的反应。



此外，在渣铁界面上，渣中的FeO还可和铁水中的碳作用



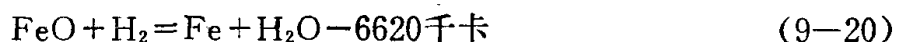
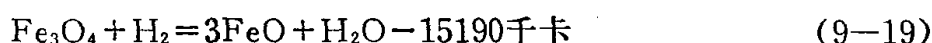
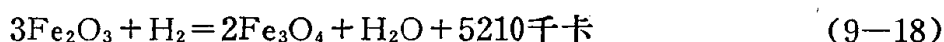
总的说来，高炉内用固体碳还原铁氧化物主要还是通过CO₂ + C = 2CO反应进行。

三、用H₂还原铁氧化物

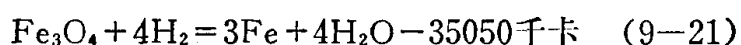
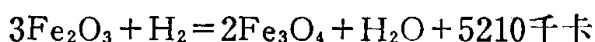
高炉冶炼过程的还原剂除CO和固体碳外，还有燃料带入以及鼓风水分分解等产生的氢气。特别是高炉喷吹重油等碳氢化合物后，煤气中H₂含量明显增加。因此H₂作为还原剂的作用亦愈来愈大了。

铁氧化物用H₂还原的顺序和用CO还原时一样。

温度高于570°C:



温度低于570°C



上述反应平衡常数为

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)} \quad (9-22)$$

和用CO还原一样，反应(9-18)是不可逆的，而反应(9-19)、(9-20)、(9-21)是可逆的，在某一温度下达到平衡时，有一定的平衡气

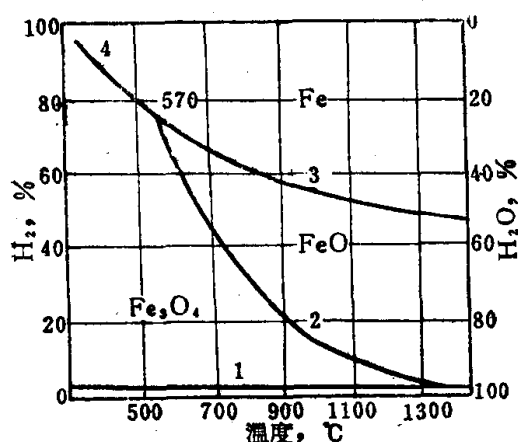


图 9-7 Fe-O-H 体系中平衡气相组成 相成分。根据这些数据可作出气相平衡成分和温度的关系图9-7。

图9-7中1、2、3、4曲线相应表示(9-18)、(9-19)、(9-20)、(9-21)四个反应。当温度高于570°C，平衡图也分为Fe₃O₄、FeO、Fe三个稳定区域；低于570°C时分为二个稳定区域(Fe₃O₄和Fe)。

为了便于比较，将图9-4和图9-7合并在一起，成图9-8。

由图9-8看出，由于反应(9-19)、(9-20)、(9-21)都是吸热反应，因此随温度的增高，平衡气相中H₂O含量均增加，而H₂含量则降低。这是与用CO还原时不同之点。另外，用H₂和

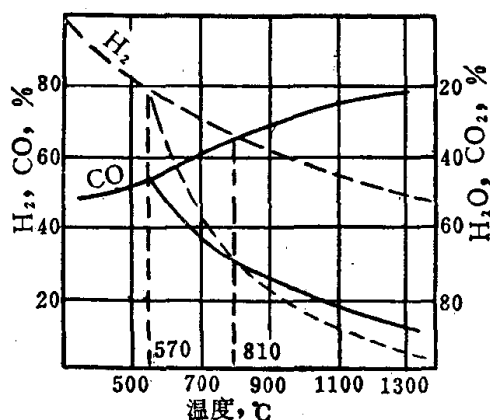


图 9-8 Fe-O-C和Fe-O-H体系中平衡气相组成

CO还原 Fe_3O_4 和 FeO 时的平衡曲线都交于 810°C 。

当温度低于 810°C 时

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} < \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

当温度等于 810°C 时

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

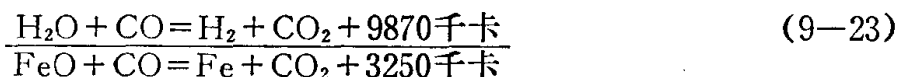
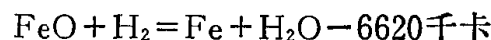
当温度高于 810°C 时

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} > \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

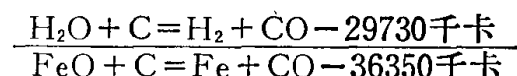
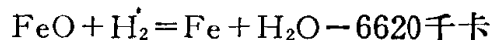
这说明 H_2 的还原能力随着温度的增高不断提高。当温度高于 810°C 时， H_2 的还原能力比CO强。温度低于 810°C 时，CO的还原能力则比 H_2 强。这是因为高于 810°C 时， H_2 对 O_2 亲和力大于CO对 O_2 的亲和力，低于 810°C 时则相反。

在高炉冶炼条件下，用 H_2 还原铁氧化物时还可促进CO或C还原的加速进行。因为 H_2 还原时，产物 H_2O （汽）会同CO或C作用放出氧，而 H_2 又重新被还原出来，继续参加还原反应。如此 H_2 在CO或C还原过程中，把铁氧化物中夺取的氧转给CO或C，起着媒介传递作用，这可用下列反应式来表示：

低温区，用 H_2 还原生成水蒸气与CO作用时



高温区，与C作用时



在这种情况下 H_2 在中间积极参与还原，而最终消耗的是C和CO。

由此可知， H_2 在高炉冶炼过程中只能一部分参加还原。根据生产实践统计，在入炉总 H_2 量中，约有30~50%的 H_2 参加还原并且变成 H_2O 。而大半的 H_2 则随煤气逸出炉外。如何提高 H_2 的利用率是改善还原，强化冶炼的一个重要课题。实践分析表明， H_2 在高炉下部区域还原激烈，约占炉内参加还原 H_2 量的85~100%。而直接代替碳素还原的 H_2 约占炉内参加还原 H_2 量的80%以上，另一少部分则代替CO还原。

四、复杂化合物中铁氧化物的还原

高炉原料中的铁氧化物常与其他氧化物结合成复杂的化合物，例如烧结矿中的硅酸铁（ Fe_2SiO_4 ），熔剂性烧结矿中的铁酸钙（ $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ），钒钛磁铁矿中的钛铁矿（ FeTiO_3 ）等。这些复杂铁氧化物的还原首先必须分解成自由的铁氧化物，而后再被还原剂所还原，因此还原就比较困难，常常会消耗更多的燃料。

1. 硅酸铁（ Fe_2SiO_4 ）的还原

用CO或 H_2 还原硅酸铁，要在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 以上才能开始，而且还原速度很慢。硅酸铁在高炉中属于难还原的物质，这是因为一方面由于含硅酸铁的炉料结构致密，气孔率小；