

高炉炼铁工艺 及 计 算

成兰佐 主编

冶金工业出版社

16.213

211

高炉炼铁工艺及计算

成兰伯 主编

364.4/29

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

高炉炼铁工艺及计算

成兰伯 主编

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷88号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 34 字数 814 千字

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

ISBN 7-5024-0849-5

TF·198 定价26.20元

前 言

建国以来,我国炼铁生产技术有了很大提高,大、中、小型高炉几乎遍布全国,积累了丰富的经验,有些方面已达到世界先进水平。本书着重介绍高炉炼铁实践经验、工艺参数和计算方法,以及必要的基本理论;此外,还涉及炉体结构和原、燃料;并介绍了一些国外新工艺和新技术。本书可供设计、科研、教学等方面的工程技术人员、干部参考,并希望它能成为高炉生产技术人员工具。

技术发展日新月异,资料文献浩如烟海,编者囿于水平,立论观点及方法、数据等可能有不够精确或偏失错误之处,期待批评指正。

参加本书编写工作的人员还有:杜鹤桂、刘秉铎、杜荣山、张景智、孙克勤、马树涵、尹怡、莫燧炽、高光春、夏忠庆、裴伟、周济民、许彦斌、杨国盼、黎超玉、李安宁、张万仲、游开铸、张家乐、张俊芳、吴锦文、梁家义、徐同宴、李素杰、黄俊立、李士源、任世铭、刘鹏、张殿有、吴延辉、李仁、王兴仁、罗汝泉等同志。

本书部分章节曾请北京科技大学杨永宜、晏伟、刘述临、王筱留,梅山铁厂李国安、徐甫根、华铃,首钢刘云彩、李连仲,新余钢铁厂史俊、刘传鑫、王朝正,包钢王正山、叶绪恕,宝钢金心、奚兆元,酒钢蔡化南,北京钢铁设计研究总院戴杰、马魁铎、刘丛模,本钢王在本、冯汝明、冯开盛,济南炼铁厂吕鲁平,冷水江铁厂林家生、王志,杭钢吴家麟,济南钢铁厂朱桂峰,凌源钢铁厂范广权,中科院化冶所刘德华、袁孝悌,鞍山黑色冶金矿山设计研究院哈良、蔡波光、孙立宴,鞍山钢铁学院康日章、李文忠、张致良,鞍钢陈诗读、邬恩荣、魏明生、杨士农、崔玉玮等同志修改。此外,承蒙冶金工业部徐矩良、贝念明,重庆钢铁设计研究院陈华穗,梅山铁厂唐前达,中国金属学会陶少杰,北京科技大学董一诚,首钢苏少雄、钱人毅、白鸿钧,冶金部规划院潘启礼,宝钢赵超、吕辅成,包钢柴国安,攀钢王喜庆、姚其美、徐乃魁,湘钢谢祚昌,本钢胡高强、郭光祖、谭启勤、曲元春,武钢张寿荣、谢本环、樊哲宽、于仲洁,马钢李宗泌、陈明仁,新抚钢赵玉琛,济南炼铁厂杨伯森,冷水江铁厂申元良,宣钢张文煌、杨天予、郭建怀,北台钢铁厂戚剑波,莱芜铁厂齐万正,邢钢张兆兰、高树洪,北京钢铁设计研究总院刘丛模,中南工业大学王笃阳,重庆大学林衍先,武汉钢铁设计研究院郑执信等同志来信提出宝贵意见或提供资料。在本书编写过程中,鞍钢钢研所关山、傅作宝、刘振达、刘宝信、曹荫之、胡嘉第、张若松、汤清华等同志给予了大力支持。均此致谢。

成兰伯

1990年6月

目 录

第一章 高炉炼铁基本理论1	二、烧结矿的碱度与烧结矿的冶金性能.....62
第一节 高炉内的基本状况.....1	第三节 球团矿.....65
一、炉内状况的描述.....1	一、球团矿的矿物组成.....65
二、炉内冶炼过程.....1	二、球团矿的特性及其在高炉内的行为.....66
三、炉内煤气流分布.....2	第四节 天然铁矿石及锰矿石.....68
第二节 炉料还原过程.....4	一、天然铁矿石.....68
一、铁氧化物还原热力学.....4	二、天然锰矿石.....75
二、铁氧化物还原动力学.....6	第五节 熔剂.....75
三、直接还原度.....7	一、石灰石(CaCO_3).....75
四、直接还原与间接还原的发展程度.....8	二、白云石.....76
五、硅、锰、硫、磷、碱金属及其它元 素的还原.....8	三、硅石.....76
六、渗碳.....13	第六节 辅助原料.....77
第三节 炉料在高温中的性状变化 及造渣.....14	一、各种碎铁.....77
一、炉料受热分解.....14	二、轧钢皮及各种渣.....77
二、矿石高温性能变化及软化、熔融、 滴落过程.....15	三、洗炉剂.....78
三、造渣过程及成渣理论.....15	第七节 焦炭.....78
第四节 高炉气体动力学.....23	一、焦炭在高炉内的作用和变化.....78
一、流体动力学的基础理论.....23	二、焦炭的性质与高炉对焦炭质量的要 求.....80
二、散料层中气体的流动.....27	第三章 高炉炉体结构与维护94
三、炉内煤气流动特点及分析.....32	第一节 炉体结构.....94
四、高炉气体动力学的理论计算与模拟 试验.....39	一、鞍钢高炉炉体结构的演变.....94
第五节 高炉内的热量利用和热平 衡.....46	二、高炉炉体的破损调查、研究和结构 发展.....94
一、风口前燃料燃烧反应和理论燃烧温 度.....46	三、炉体冷却.....106
二、高炉内的热交换.....48	四、高炉内型.....116
三、高炉热平衡.....50	第二节 炉体维护.....124
四、理论最低燃料比.....52	一、重视控制煤气流和炉体监测工作.....125
第二章 炼铁原、燃料53	二、炉体灌浆和喷补.....127
第一节 精料与炉料结构合理化.....53	三、采用含钛矿石维护炉体.....132
一、原料性能对高炉冶炼过程的影响.....53	第四章 热风炉134
二、精料.....55	第一节 热风炉燃料及燃烧计算.....134
三、炉料结构合理化.....55	一、热风炉燃料.....134
第二节 烧结矿.....55	二、燃烧计算.....135
一、烧结矿的矿物组成、显微结构.....55	第二节 各种因素对热风温度的影响138
	一、拱顶温度.....138
	二、废气温度.....139

三、热风炉工作周期	140	一、每昼夜出铁次数的确定	176
四、蓄热面积与格子砖重量	141	二、出铁工作指标	177
五、其它因素	142	三、铁口、铁沟、撇渣器及下渣沟	179
第三节 提高热风炉理论燃烧温度	143	四、出铁操作及铁口维护	185
一、配用高热值煤气	143	五、出铁事故及处理措施	190
二、预热助燃空气或煤气	145	第三节 特殊情况的炉前操作	190
三、空气过剩系数对理论燃烧温度的影响	145	一、开炉	190
四、煤气含水量对理论燃烧温度 $t_{理}$ 的影响	146	二、长期休风及复风	192
第四节 热平衡及热效率	146	三、停炉	194
一、热风炉热平衡基础参数的计算	146	四、直吹管烧穿	195
二、热平衡计算	148	五、风口灌渣	195
第五节 热风炉操作	152	六、风口大量烧坏或个别风口连续烧坏	195
一、燃烧制度	152	第四节 炉前常用的不定形耐火材料	196
二、送风制度	154	一、原料	196
三、热风炉换炉操作	156	二、炮泥	197
四、高炉休风、送风时的热风炉操作	157	三、铺沟泥	201
五、助燃空气预热系统的操作	158	四、撇渣器泥料	201
第六节 热风炉事故及处理	159	五、铁口泥套泥料	201
第七节 热风炉烘炉、保温及凉炉	161	第六章 高炉冶炼操作	203
一、烘炉目的及方法	161	第一节 基本规律与调节控制手段	203
二、烘炉实例	162	一、基本规律	203
三、硅砖热风炉的维护保温	165	二、操作制度和调节手段	204
四、热风炉凉炉	165	三、“下部调节是基础，上、下部调节相结合”是基本准则	204
五、日本小仓高炉硅砖热风炉凉炉试验	166	第二节 炉况判断	205
第八节 热风炉寿命	166	一、判断炉况的方法	205
一、热风炉破损及其原因	169	二、高炉操作的计算机控制	210
二、热风炉炉壳晶间应力腐蚀及预防措施	169	第三节 下部调节	217
第九节 热风炉耐火材料	169	一、适宜的风口面积和合理的送风制度	217
一、理化性能指标	169	二、回旋区适宜的理论燃烧温度	230
二、蓄热室格子砖的热工特性	172	三、日常操作调节	235
第五章 炉前操作	173	第四节 上部调节	239
第一节 出渣	173	一、钟式炉顶布料	239
一、出渣时间的确定及上、下渣比	173	二、无钟炉顶布料	249
二、渣口及渣沟	174	三、炉顶布料实测结果	256
三、出渣操作及渣口维护	174	四、装料制度的作用	258
四、出渣事故及处理措施	175	五、矿、焦混装	260
第二节 出铁	176	第五节 负荷调节	262

一、变料的有关计算	263	十四、喷吹燃料置换比计算	325
二、负荷调整	271	十五、影响焦比和产量的因素	328
第六节 造渣制度	273	十六、校正焦比	328
一、我国高炉渣性能	273	第七章 高炉冶炼过程失常及事故的处理	339
二、炉渣与排碱	277	第一节 低料线	339
三、国外某些厂的高炉渣性能	278	第二节 管道行程和崩料	339
第七节 富氧鼓风和综合鼓风	281	一、原因、征兆和处理措施	339
一、富氧鼓风的特点	281	二、实例	340
二、富氧鼓风对主要技术指标的影响	282	第三节 悬料	341
三、综合鼓风	283	一、原因、征兆和处理方法	341
四、富氧与喷煤	284	二、实例	341
五、富氧鼓风设施	290	第四节 炉缸堆积(包括风口灌渣)	342
第八节 冶炼铸造生铁	291	一、炉缸堆积的征兆、原因和处理	342
一、影响生铁含硅量的主要因素及冶炼操作制度	291	二、风口灌渣	343
二、几项新工艺	292	第五节 大凉及炉缸冻结	344
三、高纯铸造生铁	294	一、原因、征兆和处理方法	344
第九节 冶炼低硅炼钢生铁	297	二、实例及参考意见	344
一、冶炼低硅生铁的途径	297	第六节 高炉结瘤	349
二、铁水预脱硅	300	一、原因和征兆	351
第十节 炉外脱硫	301	二、预防及处理	351
一、炉外脱硫的意义	301	三、实例	353
二、脱硫剂及其脱硫机理与使用特点	302	第七节 中部炉墙结厚	355
三、脱硫工艺	306	一、原因和征兆	355
四、脱硫场地选择	311	二、预防及处理	356
第十一节 影响高炉焦比和产量的因素	311	三、实例	356
一、炉顶高压操作的效果	311	第八节 上部炉衬脱落	357
二、富氧鼓风的增产效果	312	一、原因、征兆及处理措施	357
三、减风、休风影响产量的计算	312	二、实例	357
四、提高风温节省焦炭量的计算	314	第九节 炉缸、炉底烧穿	358
五、碱性熔剂影响焦比的计算	314	一、原因、征兆及预防	358
六、焦炭含硫量影响焦比的计算	315	二、实例	359
七、焦炭灰分影响焦比的计算	316	第十节 其它事故处理	362
八、矿石含硫量影响焦比的计算	317	一、水压降低或停水	362
九、矿石含铁量变化1%影响焦比的计算	318	二、停电	362
十、生铁含硅量变化0.1%影响焦比的计算	320	三、停风	363
十一、一氧化碳利用率(η_{CO})的计算	321	第八章 开炉、停炉、封炉、休风、复风及煤气操作	364
十二、氢利用率(η_H)的计算	322	第一节 开炉	364
十三、高炉内还原度的计算	322	一、新建或大修后高炉开炉	364
		二、中修后高炉开炉	373

第二节 停炉.....	374	二、冶炼锰铁对锰矿石的要求.....	474
一、碎焦停炉.....	374	三、锰矿石的处理.....	475
二、石灰石停炉.....	375	四、焦炭、熔剂、附加物.....	478
三、砾石停炉.....	375	第三节 锰铁冶炼操作.....	479
四、空料线停炉.....	376	一、高炉冶炼锰铁的特点.....	479
第三节 封炉.....	383	二、提高锰的回收率.....	480
一、封炉焦比.....	384	三、高炉操作制度.....	484
二、封炉操作.....	384	四、开炉与停炉.....	487
第四节 休风、复风.....	386	五、炉前操作.....	488
一、短期休风和复风.....	387	六、富锰渣冶炼.....	490
二、长期休风和复风.....	387	第四节 有关计算.....	492
三、特殊休风.....	389	第五节 环保与综合利用.....	494
第五节 煤气安全操作.....	389	一、锰尘及锰烟.....	494
一、煤气的输出与引入.....	389	二、污水处理.....	495
二、驱尽煤气系统中的残余煤气.....	390	三、综合利用.....	496
三、特殊情况的煤气安全操作.....	391	第十一章 附 录.....	498
四、煤气事故实例.....	395	一、常用面积、体积计算公式.....	498
第九章 高炉炼铁综合计算.....	399	二、元素的物理性质.....	500
第一节 原始资料.....	399	三、常用氧化物的若干物理性质.....	502
一、收集和整理必要的原始资料.....	399	四、各种物质的密度和热学性能.....	502
二、各种入炉物料的化学成分.....	399	五、空气及煤气的饱和水蒸气含量.....	504
三、生产数据整理.....	401	六、水和水蒸气的物理参数.....	506
第二节 高炉配料计算.....	404	七、各种物料的堆密度和堆角.....	507
一、高炉配料联合计算.....	404	八、标准筛.....	508
二、简易配料计算.....	424	九、各种耐火砖的主要特性.....	511
第三节 物料平衡与热平衡.....	429	十、化合物的生成热.....	512
一、物料平衡.....	429	十一、高炉冶炼过程的主要化学反应.....	514
二、热平衡.....	443	十二、某些物质的标准生成热、自由能 和熵.....	516
第四节 理论最低碳比计算.....	457	十三、某些反应的标准自由能.....	517
一、计算所需条件.....	457	十四、高炉冶炼中主要化学反应的平衡 常数 K_p 与温度 T 之间的关系式.....	518
二、氢还原 FeO 的还原度 r_H	457	十五、铁氧化物还原反应的平衡气相成 分.....	519
三、作为发热剂需要的碳量.....	457	十六、有关元素与化合物的比热容.....	519
四、作为还原剂需要的碳量.....	458	十七、比热容与温度的关系.....	526
五、理论最低碳比.....	459	十八、生铁、炉渣及烧结矿的熔.....	528
第五节 高炉操作线的计算和应用.....	460	十九、各种元素在炉渣中的损失(μ)及 挥发损失(λ).....	529
一、操作线作法实例.....	460	二十、燃料在空气中的着火温度.....	529
二、操作线图的应用.....	463	二十一、常用燃料的发热值 Q_{DW}	530
三、喷吹燃料时的操作线计算与实例.....	467	二十二、煤和煤粉的若干性质.....	530
第十章 高炉冶炼锰铁.....	474	二十三、生铁标准.....	533
第一节 高炉锰铁.....	474		
第二节 高炉锰铁原料.....	474		
一、锰矿石及其分类.....	474		

第一章 高炉炼铁基本理论

第一节 高炉内的基本状况

一、炉内状况的描述

从50年代起至80年代初，苏联、美国和日本解剖了多座高炉，观察发现了软熔带新结构、炉料分布状况、各元素还原过程、煤气流和温度场、压力场的分布等等，获得许多新的知识，对生产操作和理论发展都产生了重要意义。我国1979年在首钢 23m^3 试验炉、1982年在攀钢410厂 0.8m^3 小高炉上也进行了解剖研究。

从解剖研究的结果看出，高炉内炉料基本上是按装料顺序层状下降的。依状态的不同，可划分为以下五个区域（图1-1）：

1）块状带：固体料软熔前所分布的区域。

2）软熔带：炉料从开始软化到熔化所占的区域。矿料熔结成为软熔层，两软熔层之间夹有焦炭层，多个软熔层和焦炭层构成完整的软熔带，其纵剖面可呈倒V形、V形或W形等。软熔带位置较高时，其占据空间高度也较大，焦炭夹层较多，允许冶炼强化但能耗较高；软熔带位置较低时，其占据的空间高度相对也小，而块状带则相应扩大，即增大了间接还原区，利于提高炉身效率，改善煤气利用。

3）滴落带：渣、铁全部熔化滴落，穿过焦炭层下到炉缸的区域。由于煤气大量通过，渣、铁滴落时继续进行还原、渗碳等反应，是高温物理化学反应的主要区域。

4）风口带：风口前燃料燃烧的区域。焦炭燃烧时被高速气流带动形成回旋区，其大小和鼓风动能以及焦炭强度等因素直接有关。是高炉热能和气体还原剂的发源地，也是初始煤气流分布的起点。

5）渣铁贮存区：是形成最终渣、铁的区域。

二、炉内冶炼过程

1. 料层及粒度的变化

在炉料熔化滴落前，矿石、焦炭分层明显，下降时层厚变薄，倾斜度趋于平坦。

烧结矿在下降过程中，大粒级数量逐渐减少，在炉身中部减至最少，到炉身下部中心温度较高区又有所增多，这是由于小颗粒发生软化、粘结所致^[1]。

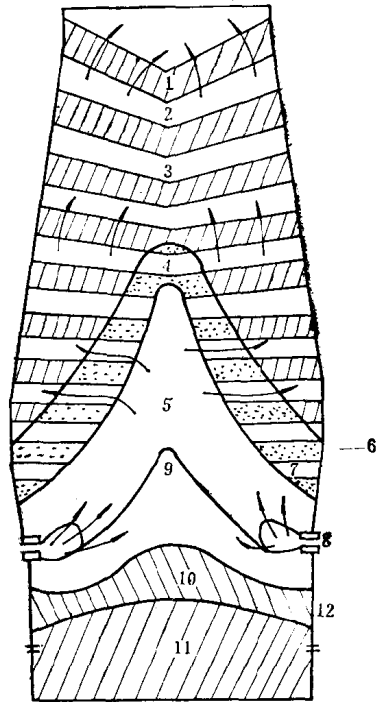


图 1-1 高炉内各区分布示意

1—矿石；2—焦炭；3—块状带；4—软熔带；5—滴落带；
6—软熔层；7—焦炭夹层；8—风口带；9—死料柱；10—
炉渣；11—铁水；12—炉缸

2. 炉内各种物理化学反应

高炉内各种变化和还原过程示意于图1-2和图1-3。

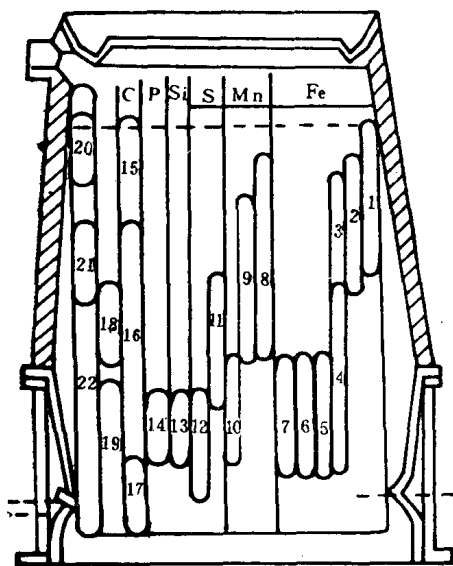


图 1-2 高炉内各种变化示意图

1— $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2$; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; 3— $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ; 4— $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) ; 5— $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$; 6— $3\text{FeO} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}_2$; 7— $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$; 8— $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$; 9— $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 3\text{MnO} + \text{CO}_2$; 10— $\text{Fe} + \text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{Mn} + \text{CO}$; 11— $\text{CaSO}_4 + \text{Fe} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaO} + \text{FeS} + 3\text{CO}$; 12— $\text{FeS} + \text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CaS} + \text{Fe} + \text{CO}$; 13— $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSi} + 2\text{CO}$; 14— $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} + 6\text{Fe} \rightarrow (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 5\text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{P}$; 15— $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (析出碳) ; 16— $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$; 17— $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; 18— $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; 19— $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{硅酸盐}$; 20—吸附水蒸发 ; 21—化合水 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$; 22— $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$

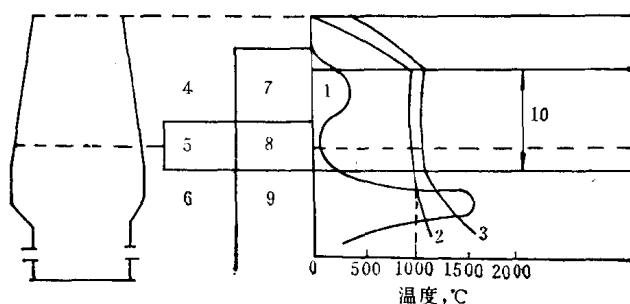


图 1-3 沿高炉高度的还原过程

1—还原速度；2—固体温度；3—煤气温度；4—上部还原带；5—化学贮备区；6—下部还原带；7— $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ；8— FeO ；9— $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ；10—温度保存带

三、炉内煤气流分布

炉内气流经过三次分布：首先自风口向上和向中心扩散；然后穿过滴落带并在软熔带焦炭夹层中作横向运动；而后曲折向上通过块状带。初始煤气流的流向线与回旋区大小有

关。软熔带的煤气运动取决于软熔带的位置、形状、焦炭夹层厚度、焦炭强度以及滴落带的阻力。块状带煤气流分布取决于炉料透气性。

高炉内煤气流的分布状态可从其热能和化学能的利用结果，即温度和还原度的分布（如图1-4、1-5）得到反映。

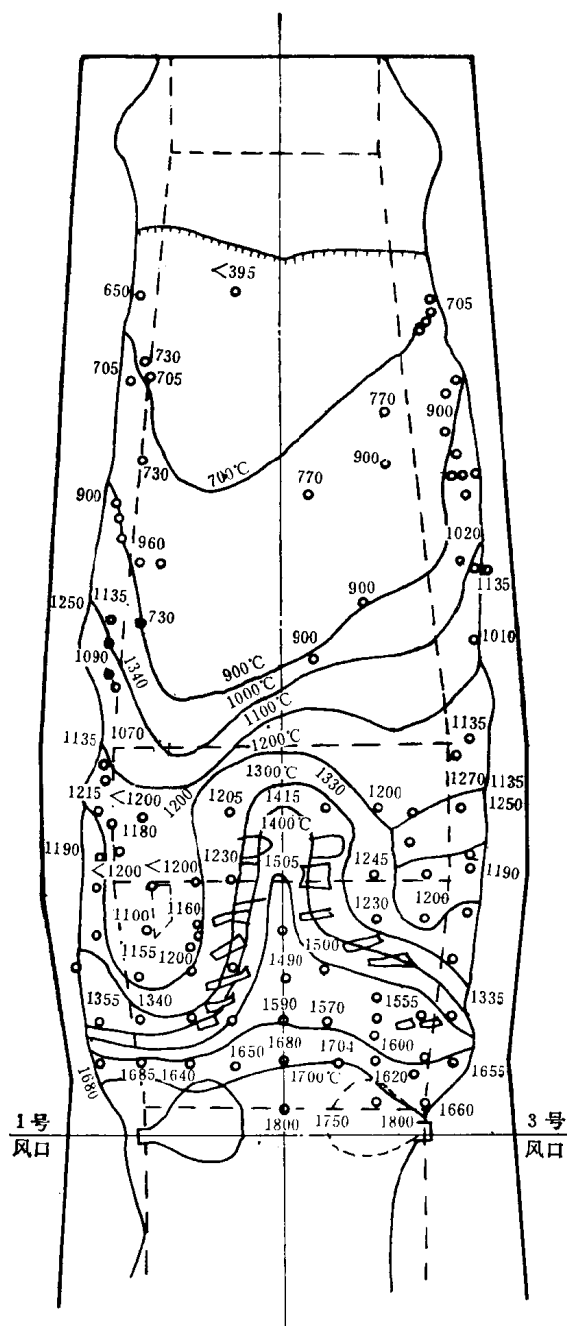


图 1-4 首钢试验炉等温线（根据测温片及焦炭石墨化法绘制）

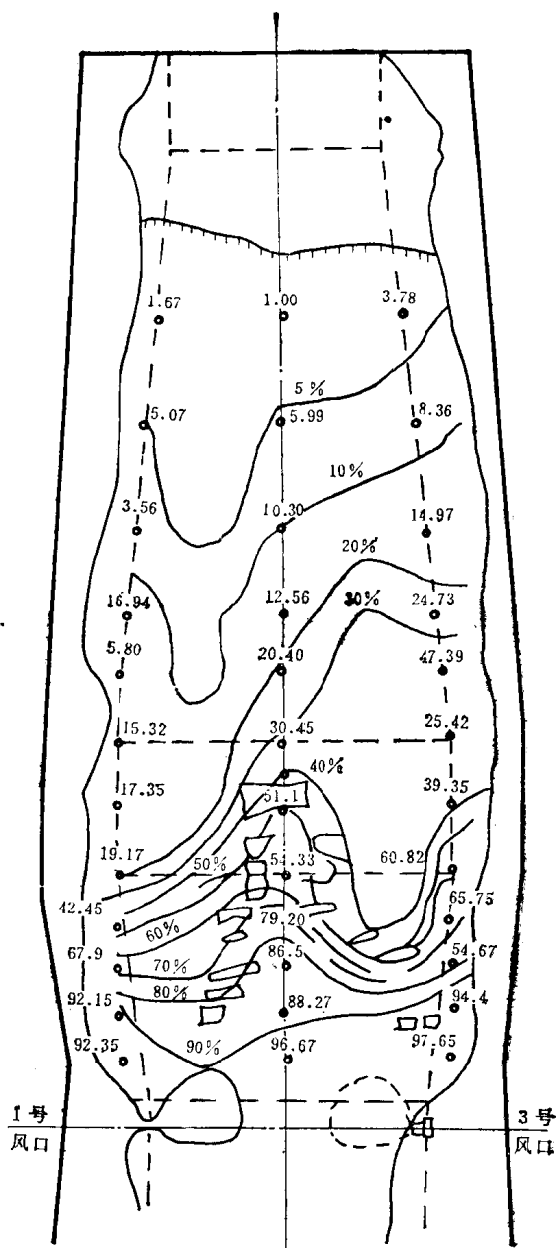


图 1-5 首钢试验炉等还原度线（根据普样15~25mm烧结矿绘制）

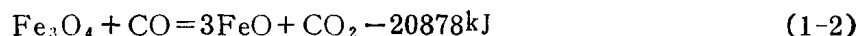
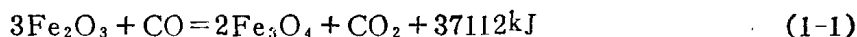
第二节 炉料还原过程〔2〕

高炉内铁氧化物的还原可分为三种：用气体CO还原，生成产物CO₂，称间接还原；用固体碳还原，生成产物CO，称直接还原；一部分氢在低温代替CO还原，另部分氢在高温代替碳进行直接还原，统称氢的还原。根据温度不同，高炉内还原过程划分三个区：低于800℃的块状带是间接还原区；800~1100℃的是间接还原和直接还原共存区；高于1100℃的是直接还原区。

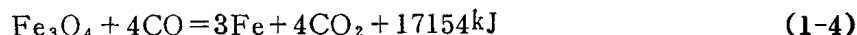
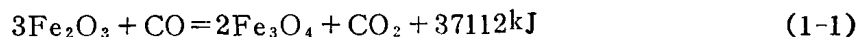
一、铁氧化物还原热力学

1. 用CO还原

高于570℃时：



低于570℃时：



反应(1-1)是不可逆的。

上述反应的平衡常数可用下式表示：

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})}$$

$$(\% \text{CO}) = \frac{100}{1 + K_P} = f(T) \quad (1-5)$$

Fe—O—C系气相平衡见图1-6。

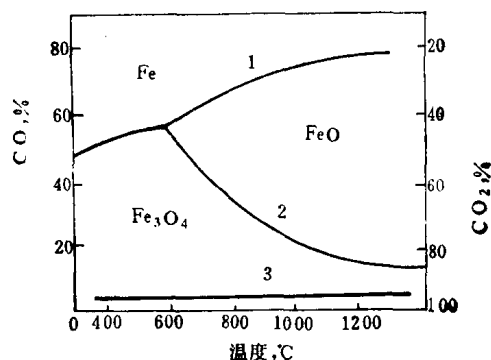
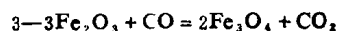
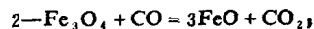
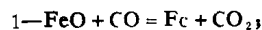
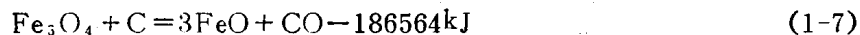
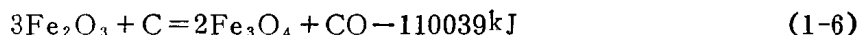


图 1-6 Fe—O—C系气相平衡图

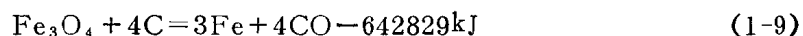


2. 用固体碳还原

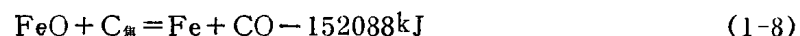
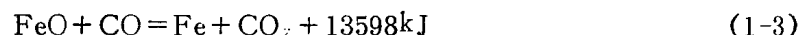
高于570℃时:



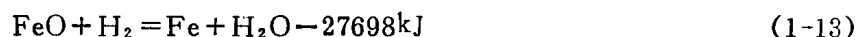
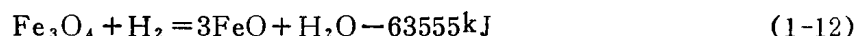
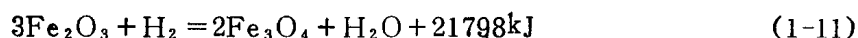
小于570℃时, 由于FeO不能稳定存在, 进行下列反应:



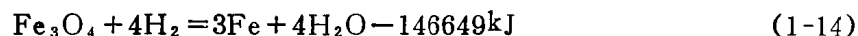
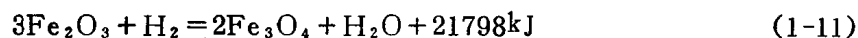
实际上固体碳直接还原主要通过以下二步反应进行:


 3. 用H₂还原

大于570℃时:



小于570℃时:



上列反应平衡常数为:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)} \quad (1-15)$$

式(1-11)的反应是不可逆的。Fe—O—H平衡图见图1-7。

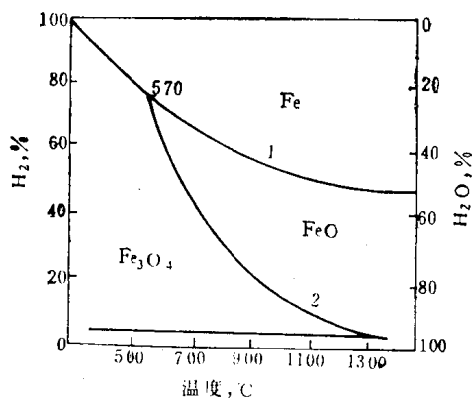
 比较Fe—O—C和Fe—O—H平衡图(见图1-8)可见, 大于810℃时, H₂的还原能力


图 1-7 Fe—O—H系气相平衡图

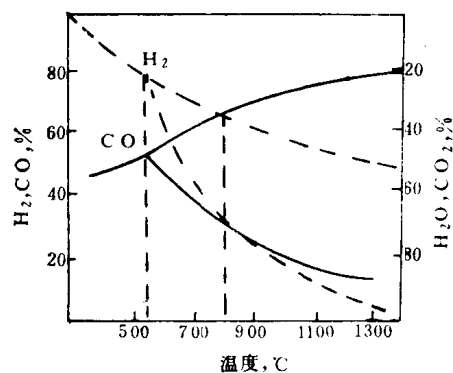
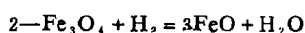
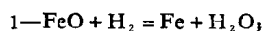


图 1-8 Fe—O—C和Fe—O—H气相平衡比较

比CO强, 因为此时 H_2 对 O_2 的亲合力大于CO对 O_2 的亲合力。小于 $810^\circ C$ 时则相反。

高炉冶炼过程中, 约有30~50%的 H_2 参加还原, 其中高温还原即直接代替碳还原的约占80%以上; 其余则是代替CO还原。

另有部分 H_2 在参加还原时生成 H_2O 后又被CO、C还原成 H_2 , 此时 H_2 起着媒介、加速还原的作用。

二、铁氧化物还原动力学

1. 还原机理

铁氧化物还原反应是经过内、外扩散过程和界面化学反应等步骤完成的, 即气流中CO (或 H_2) 通过矿石周围的边界层向矿石表面扩散; 气体反应物CO (或 H_2) 及气体生成物 CO_2 (或 H_2O) 通过固相还原层的裂纹和微孔扩散, 以及铁、氧离子在固相还原层晶格结点间和空位上的扩散和矿石内反应界面的结晶化学反应, 包括CO (或 H_2) 的吸附和 CO_2 (或 H_2O) 的脱附以及晶格的重建等。

2. 还原反应的扩散速度和化学反应速度范围

铁氧化物的还原速度取决于下列二个环节:

- 1) 气体还原剂或反应的气体产物的扩散速度;
- 2) 反应界面上的化学反应速度。

当第一个环节慢时, 还原过程受扩散速度限制, 此时处于扩散速度范围; 当第二个环节慢时, 还原过程受化学反应速度限制, 此时处于化学反应速度范围。当两个环节都影响反应速度时, 反应处于过渡速度范围。

反应范围可由S准数判定:

$$S = \sqrt{\frac{K'}{D'}} \times R \quad (1-16)$$

式中 $K' = \alpha K$; $D' = \beta D$

α ——单位体积内的孔隙表面积;

K ——化学反应速度常数;

D ——扩散系数;

β ——矿块中的体积气孔率;

R ——固体反应物半径。

S 大于10, 反应处于扩散速度范围; S 小于0.1, 反应处于化学反应速度范围; $S =$

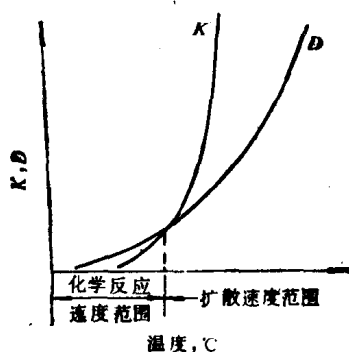


图 1-9 反应速度常数 K 和扩散系数 D 与温度的关系

0.1~10时处于过渡速度范围。

图1-9表明,在相同冶炼条件下,随温度升高,反应逐渐由化学反应速度范围转入过渡和扩散速度范围。

3. 影响铁矿石还原速度的因素

(1) CO和H₂浓度

增加煤气中CO和H₂浓度,对增大化学反应速度和提高还原剂向矿石的扩散速度都有利。

(2) 温度

矿石在高温下的还原速度很快。因此保证煤气有较高温度,扩大800~1100℃的中温区,对加速还原过程特别重要。化学反应速度常数(K)和扩散系数(D_T)与温度(T)成指数关系:

$$K = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1-17)$$

$$D_T = D_0 T^n \quad (1-18)$$

式中 A 、 D_0 为常数; E 、 R 分别为活化能和气体常数。

(3) 煤气流速

在一定条件下,增加煤气流速可加快铁矿石的还原速度。但流速超过一定值后,还原速度不再增加,此时的流速即为“临界速度”。煤气流速达到临界值后,反应过程开始由外部扩散速度范围过渡到内部扩散速度范围或化学反应速度范围,因而再增大流速将无助于加速还原。

煤气流速较慢,能达到还原反应的平衡成分,此时煤气利用最好。煤气流速虽小于临界值,但未达到平衡成分,则煤气利用较差。

(4) 煤气压力

提高煤气压力,使碳的气化反应 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 变慢,此时气相中全部 CO_2 消失的温度由800℃提高到1100℃左右,扩大了中温区,有利于加速还原过程。由于压力提高,增大了煤气密度,也增加了与矿石表面碰撞的分子数。但还原速度的增加并不与升高压力成正比。

(5) 矿石粒度

缩小矿石粒度可增加煤气和矿石的接触面积,利于加速还原过程。

(6) 矿石孔隙度和矿物组成

提高矿石孔隙度(气孔率)可加快矿石还原速度。

根据含铁物料的矿物组成和结构,其还原由易到难的一般顺序为:球团矿→褐铁矿→烧结矿→菱铁矿→赤铁矿→磁铁矿→平炉渣及均热炉渣。

三、直接还原度

1. 铁直接还原度 r_d

假定高价氧化铁还原成FeO为间接还原,则FeO被固体碳还原的铁量与全部被还原的铁量之比,称铁的直接还原度,用 r_d 来表示。

$$r_d = \frac{\text{Fe}_\text{直}}{\text{Fe}_\text{总} - \text{Fe}_\text{不}} \quad (1-19)$$

式中 $\text{Fe}_\text{直}$ ——从FeO中直接还原的铁量, kg/t;

$Fe_{\text{生}}$ 、 $Fe_{\text{料}}$ ——分别为生铁中的和炉料带入的金属铁量, kg/t。

2. 高炉直接还原度 R_d

高炉直接还原度以 R_d 来表示, $R_d = 1 - R_i$ 。 R_i 为炉料氧化物中被 CO 和 H_2 夺去的氧量与由炉料氧化物转入煤气中的总氧量之比, 称为高炉的间接还原度 (包括 H_2 还原)。 R_d 通常没有 r_d 应用得广泛。

四、直接还原与间接还原的发展程度

高炉内直接还原和间接还原发展的程度, 直接影响碳 (燃料) 的消耗。 CO 间接还原是放热反应, 化学热量消耗少, 但还原剂碳量消耗大; 直接还原是吸热反应, 消耗化学热量多, 但还原剂碳量消耗比间接还原少。因此, 获得高炉内最低碳消耗量, 在于两种还原的发展比例合适。在当前高炉冶炼条件下, 理论最低直接还原度为 20~30%, 实际中高得多。

五、硅、锰、硫、磷、碱金属及其它元素的还原

1. 硅

硅的还原从渣铁滴落开始, 还原的途径有三种:

1) 渣铁反应, 铁滴和渣接触进行下列反应:



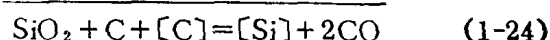
但滴落带中渣、铁滴接触机会不多, 还原动力学条件很差。

2) 渣焦反应, 渣滴和焦炭接触发生以下反应:



此反应 1300℃ 就可进行, 1500℃ 时还原出的大部分 Si 会被渣中含量很高的 FeO 重新氧化为 SiO_2 。

3) 气相 SiO 还原, 还原分两步进行:



气态 SiO 随煤气上升, 与 $[C]$ 反应的动力学条件很好, 这是 Si 还原的主要途径。

高炉内 SiO 来源于炉渣和焦炭灰分中的 SiO_2 。焦炭灰分中的 SiO_2 以游离状态存在, 含量高, 可由固态直接气化为 SiO , 而且活度 a_{SiO_2} 一般比炉渣高 10~20 倍, 是气态 SiO 的主要来源。焦炭在风口前燃烧时氧化硅在 1600℃ 开始气化, 1800℃ 时, 其 $P_{SiO_{\alpha}}$ 可达 1.013 MPa。表 1-1 中焦炭 SiO_2 含量的变化说明其在风口区的气化量很大。

SiO_{α} 随煤气上升时与滴下的铁水相遇, 发生还原反应使铁水含 $[Si]$ 增加的速度可用下式表示: [3]

$$\frac{d[Si]\%}{dt} = K_f \frac{A}{M} \cdot P_{SiO_{\alpha}} \quad (1-25)$$

表 1-1 高炉内焦炭 SiO_2 含量变化

厂 名	取 样 处	SiO_2 含量, %		铁 种	取 样 时 间
		原 焦	样 焦		
鞍 钢	风 口	7.13	4.81	炼 钢 铁	1982.3
首 钢	铁 口	6.00	3.80	铸 造 铁	1981.10

式中 t ——时间, min;

K_1 ——表观速度常数, $\% / (\text{min} \cdot \text{Pa})$;

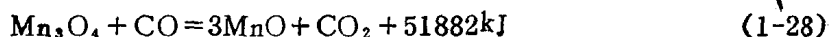
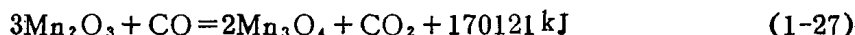
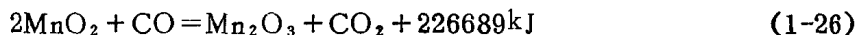
A —— SiO_2 与铁水接触的表面积, cm^2 ;

M ——铁水量, g;

P_{SiO_2} —— SiO_2 的分压, Pa。

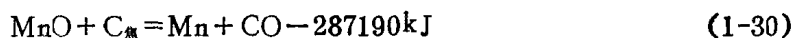
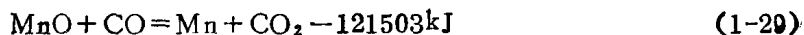
2. 锰

锰氧化物还原顺序为 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$ 。用气体还原剂CO (或 H_2) 还原高价氧化锰到低价氧化锰比较容易。



反应(1-26、1-27)不可逆, 反应(1-28)是可逆的。

MnO 只能以固体碳还原:



大部分锰是从液态炉渣中还原出来的。因为 MnO 在渣中多成硅酸锰状态, 所以要求还原温度在 $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ 以上。

锰可溶于铁水中, 这有助于 MnO 还原顺利进行(1030°C 即开始还原)。渣中有大量 CaO 也促进锰的还原:

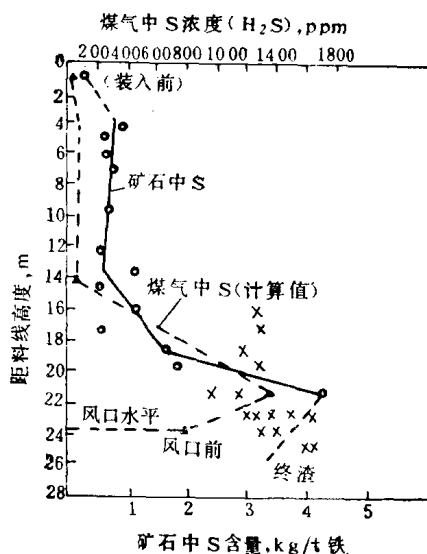


图 1-10 矿石和煤气的含硫量变化

▲—筛选块矿, ○—未筛选块矿, ×—滴下物(滴下金属中S+滴下渣中 $\text{S} \times 0.285$)