

沐继尧
编著

高炉冶炼中的 碱金属

冶金工业出版社

前 言

早在1845年R.W.班逊(Bunsen)就进行了用高炉生产碱金属氯化物的试验。20世纪初,人们曾一度热衷于从高炉回收KCN。凯莱特(Catlett)甚至提出:“高炉最重要的副产品是钾盐”。直到本世纪30年代,随着化学工业的进步,人们才打消了从高炉回收钾的念头^[1-1]。

本世纪60年代以后,随着高炉冶炼技术的进步,排除了许多干扰高炉生产的因素,碱金属对高炉冶炼的危害才充分暴露出来。炼铁工作者通过对许多失常高炉的分析研究,纷纷报道了碱金属对高炉冶炼的不利影响。由于高炉碱害频繁出现,影响日益严重,人们对它的关注与日俱增。到70年代,国外有关碱金属对高炉冶炼影响的研究达到高峰。

我国对高炉冶炼中的碱金属问题早已察觉。苏良赫和杨永宜分别在50年代末和70年代指出,白云鄂博矿所含的碱金属可能是包钢高炉结瘤的重要原因。1975年包钢提出,“钾、钠在高炉中的循环积累是导致高炉结瘤的重要原因”,1979年底包钢开始对高炉原料和产品进行碱金属常规分析及碱平衡计算^[1-2]。1980年应盛明首先介绍了新疆钢铁公司高炉的碱金属问题^[1-3]。接着崔光辉又介绍了国内外高炉碱害的情况^[1-4]。这以后高炉的碱金属问题才引起我国炼铁界应有的重视并对它进行了较全面、深入的研究。

我国对高炉碱金属问题的研究虽起步较晚,但有自己的特点。其中最引人注目的是对包钢高炉结瘤的研究。这项研究不仅在实验室进行了较系统的工作,而且还专门在包钢55m³的试验高炉上进行了多项冶炼试验及高炉取样研究,基本弄清了包钢高炉结瘤的情况,扭转了包钢高炉生产的被动局面。除此之外,我

国的鞍钢、武钢、昆钢、宣钢等厂及有关院、所也对高炉的碱金属问题进行了大量的研究。所有这些工作都直接或间接地提高了我国高炉炼铁生产的经济效益。

本书主要介绍80年代我国关于碱金属对高炉冶炼的影响及防治高炉碱害的研究成果。书中介绍了碱金属在高炉内的行为；碱金属对烧结矿、球团矿及焦炭冶金性能的影响；碱金属对高炉耐火材料的侵蚀和防治高炉碱害的主要途径。希望读者能借鉴本书，根据本厂情况，因地制宜地采取措施，减轻高炉碱害，达到提高炼铁生产经济效益的目的。由于作者水平有限，书中不妥之处，欢迎指正。

编 者

1991年10月

目 录

1 碱金属在高炉内的行为	1
1.1 碱化物的热力学性质	5
1.2 碱金属在高炉内的循环富集	8
1.3 氟在高炉内的循环富集	13
1.4 高炉碱负荷及碱平衡	17
2 碱金属对铁矿石冶金性能的影响	26
2.1 碱金属对烧结矿冶金性能的影响	26
2.2 碱金属对球团矿冶金性能的影响	42
3 碱金属对焦炭冶金性能的影响	65
3.1 高炉冶炼对焦炭质量的要求	65
3.2 碱金属对焦炭冶金性能的影响	73
3.3 高炉内碱金属对焦炭冶金性能的影响	84
4 碱金属对高炉耐火砖衬的侵蚀	95
4.1 碱金属对硅铝质耐火材料的侵蚀	95
4.2 碱金属对碳质耐火材料的侵蚀	102
4.3 碱金属氟化物对高炉耐火材料的侵蚀	103
4.4 新型的高炉耐火材料	110
5 碱金属对高炉炼铁生产的影响	123
5.1 碱金属对冶炼强度的影响	123
5.2 碱金属对焦比的影响	130
5.3 高炉结瘤	134
6 防治高炉碱害的途径	144
6.1 控制冶炼强度	144
6.2 控制炉渣碱度、渣量及炉温	145
6.3 控制压差	150

6.4	洗炉.....	160
6.5	控制煤气流分布.....	163
6.6	采用抗碱侵蚀的耐火内衬.....	165
6.7	降低高炉碱负荷.....	171
7	烧结矿和球团矿氯化脱碱.....	173
7.1	氯化脱碱的热力学依据.....	173
7.2	球团矿的氯化脱碱.....	175
7.3	烧结矿的氯化脱碱.....	186
7.4	氯化脱碱对球团矿及烧结矿冶金性能的影响.....	200
7.5	脱碱烧结矿的高炉冶炼效果.....	203
7.6	氯化脱碱存在的问题及对策.....	204

1 碱金属在高炉内的行为

化学元素周期表中第I_A族元素中的锂、钠、钾、铷、铯、钫，由于其氢氧化物都是易溶于水的强碱，故称为碱金属。它们的某些特征见表1-1^[1-5,6]。

表 1-1 碱金属元素

名 称			原子价电子		原子量	原子半径, Å	离子半径, Å	熔点 ℃
中	英	符号	序数	层结构				
锂	Lithium	Li	3	2s ¹	6.939	1.52	0.60	180.5
钠	Sodium	Na	11	3s ¹	22.9898	1.86	0.95	97.83
钾	Potassium	K	19	4s ¹	39.102	2.31	1.33	63.25
铷	Rubidium	Rb	37	5s ¹	85.47	2.44	1.48	39
铯	Cesium	Cs	55	6s ¹	132.905	2.62	1.69	28.7
钫	Francium	Fr	87	7s ¹	223	2.7		

名 称			沸点℃	熔化热 kJ/mol	汽化热 J/mol·℃	比热(25℃) J/mol·℃	密度 (20℃) g/cm ³	硬度 (20℃) 金刚石 =10
中	英	符号						
锂	Lithium	Li	1324	3.90	146.96	3.31	0.534	0.6
钠	Sodium	Na	883	2.69	98.10	1.24	0.9712	0.4
钾	Potassium	K	758	2.35	80.30	0.74	0.817	0.5
铷	Rubidium	Rb	694	2.26		0.33	1.53	0.3
铯	Cesium	Cs	682	2.18		0.22	1.873	0.2
钫	Francium	Fr						

由表1-1看出，碱金属原子的电子结构为 ns^1 型。鉴于碱金属原子最外层只有一个电子，而次外层对核电荷的屏蔽效应又较高，所以最外层的那个价电子特别容易失去。碱金属在周期表各自周期的元素中，具有最大的原子半径。而在同族中，不同碱金属元素的原子半径则随原子量的增加而增大。其失去电子的难易程度

亦随原子半径的增大而递增。由于其外层电子容易失去，碱金属元素很容易生成稳定的正离子，所以在自然界里不存在碱金属的单质。

碱金属和其他金属一样，具有金属光泽，良好的导热性、导电性和延展性。但碱金属的密度、硬度、熔点及沸点又不同于其他金属（见表1-1）。它的密度小，属于轻金属。它的硬度很低，可以用小刀切割。它的熔点和沸点也很低，以致在常温下能形成液态合金，如钾的合金（熔点 -12.3°C ）、钠汞齐（熔点 -36.8°C ）等。前者由于具有高的比热和宽的液化范围而被用作核反应堆的冷却剂；后者由于具有缓慢的还原性而常在有机材料的合成上用作还原剂。

目前发现，对高炉冶炼有重要影响的碱金属元素是钾和钠，因此本书讨论中所涉及的“碱金属”专指钾、钠或钾、钠的化合物。

钾、钠是很活泼的元素，它们极易被氧化，故均以复杂化合物的形式出现并广泛地分布在自然界里。它们常以复杂硅铝酸盐的形式赋存于各种矿石中。如正长石（ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ）、钠长石（ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ）、石榴石（ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ）、六方钾石（ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、黑云母 $\text{KH}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3 \cdot (\text{Al}, \text{Fe})\text{SiO}_{12}$ 、斜长石 $[(100-n)\text{Na}][\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot n\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 、角闪石 $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]$ 、霓辉石 $m\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{Mg} \cdot \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 、白云母 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2$ 、黑电气石 $[\text{NaFe}_3\text{B}_3\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27})]$ 、铁海泡石 $[\text{MgFe}_3^{1+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_5\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、霓石（ $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ）、金云母 $\text{KMg}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{F}, \text{OH})_2$ 、云母（ $\text{KH}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$ ）及海绿石（ KFeSi_2O_6 ）等。这些复杂化合物在铁矿石中的含量通常并不多，但通过一般的选矿过程不容易将它们除掉；在常规的烧结和球团过程中去除的碱金属也很少，很难将矿石中的碱含量降低到不危害高炉冶炼的程度。因此，碱金属总是或多或少地随铁矿石（或焦炭）进入高炉。

随矿石和焦炭带入高炉的碱金属其数量及矿物种类随来源不

同而有很大差别。例如,我国新疆高炉所用的雅满苏铁矿是一种含碱金属相当高的矿石。该矿石中,碱金属主要是以硅酸盐的形式存在,也有相当一部分是以芒硝或其他盐类的形式存在。新疆高炉用的各种原、燃料的含碱量见表1-2。高炉在不结瘤期间的碱负荷为16.88kg/t铁,结瘤期间竟高达25.52kg/t铁^[1-3];鞍钢烧结矿及焦炭碱金属的含量见表1-3,碱负荷约7kg/t铁^[1-7];包钢高炉所用的白云鄂博矿是一种特殊的复合矿、含有氟、铌、钽、钾、钠、锰、磷等72种元素,30余种矿物。其中对高炉影响较大的是氟及碱金属。氟主要赋存于萤石(CaF_2)及氟碳铈矿(CeCO_3F)中,钾主要赋存于微斜长石(KAlSi_3O_8),白云母及金云母中,钠主要赋存于霓石,钠闪石($\text{Na}_2\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{-1}(\text{Si}_4\text{O}_{11})\text{OH}$)及斜长石中。白云鄂博矿中碱金属的分布见表1-4^[1-8]。高炉炉料中氟及碱金属的含量见表1-5^[1-9]。国内其他高炉所用的铁矿石也含有较高的碱金属(见表1-6)。这些资料表明我国高炉的碱负荷较高,高炉的碱金属问题不容忽视。

表 1-2 新疆高炉原、燃料中碱金属($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)含量, %

时 间	雅满苏 块 矿	烧结矿(用雅 满苏矿粉烧 结)	焦 炭 (本厂)	石灰石	白云石	菱铁矿 (硫磺沟)
1965.10~1966.1	0.90	2.18	0.18	0.39		1.12
1978.6		0.68	0.38	0.38	0.20	

表 1-3 鞍钢烧结矿、焦炭碱金属含量, %

名 称	Zn	K_2O	Na_2O	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
一烧	0.0050	0.20	0.028	0.228
二烧	0.0035	0.35	0.062	0.412
三烧	0.0025	0.258	0.050	0.308
东烧	0.0028	0.22	0.080	0.300
焦 炭	0.0023	0.148	0.046	0.193

表 1-4 白云鄂博矿中 K_2O 、 Na_2O 分布情况

成 分	富 铁 矿		萤石型中贫矿			混合型中贫矿			注
	主矿	东矿	萤石型		白云石型	钠辉石型	闪石型	云母型	
			主矿	东矿	主矿	东矿	东矿	主矿	
$K_2O, \%$	0.09	0.33	0.68	0.09	0.60	0.57	0.92	2.19	资料来源于地质部105队
$Na_2O, \%$	0.25	0.46	0.46	0.24	0.46	4.06	0.62	0.63	
总计, %	0.34	0.79	0.54	0.33	1.06	4.63	1.54	2.82	

表 1-5 包钢高炉原料中钾、钠、氟含量, % (1980年1~6月)

原 料	TFe	F	K_2O	Na_2O	$K_2O + Na_2O$
高碱度烧结矿	50.23~53.28	1.64~1.96	0.117~0.280	0.168~0.391	0.285~0.671
白云富块矿	47.85~51.49	4.30~4.75	0.172~0.418	0.263~0.469	0.569~0.681
白云中贫块矿	35.05~36.16	10.00~10.5	0.19~0.29	0.162~0.40	0.352~0.67
进口矿	65.83~66.39	—	0.015~0.021	0.012~0.023	0.027~0.044
焦炭灰分					0.89~1.29

注: 烧结矿为月平均范围, 其余为成批取样。

表 1-6 我国部分高炉铁矿石的含碱量

厂 名	包 钢		鞍钢	武钢	宣钢	杭 钢	苏钢	新疆八一
矿石种类	白云矿	烧结矿	球团矿	烧结矿	烧结矿	球团矿	烧结矿	雅满苏矿
$K_2O, \%$	0.18	0.225	0.20	0.35	0.25	0.63	0.2982	0.1775
$Na_2O, \%$	0.37	0.26	0.23	0.062	0.13	0.68	0.0485	0.04
$K_2O + Na_2O, \%$	0.55	0.485	0.43	0.412	0.38	0.71	0.3467	0.2175
资料	刊物, 页次	钢铁, 6		钢铁, 146	钢铁, 16	炼铁, 51	炼铁, 28	钢铁, 35
来源	时间, 期号	1983, 12		1983, 10	1981, 7	1982, 3	1982, 4	1984, 1

K.P.亚伯拉罕采用新的热力学数据, 订正了可能在高炉内出现的某些含碱化合物(以下简称碱化物)的标准生成自由能; 论证了在高炉冶炼条件下某些碱化物的热力学稳定性^[1-10]。通过热力学计算可以使我们大致了解碱金属在高炉内的行为。

1.1 碱化物的热力学性质

1.1.1 碱金属氧化物

纯 Na_2O 在 1132°C 熔化, 而 K_2O 的熔点尚未确定。据文献报道, 固体氧化钾约在 881°C 分解为钾蒸气和氧。由图1-1看出, 在 101kPa 下, 温度高于 815°C 时, 纯 K_2O 会被碳还原为钾蒸气和 CO 。 Na_2O 类似的还原温度约为 1000°C 。若碱金属的蒸气压低于 101kPa , 则反应可能在较低的温度下发生。

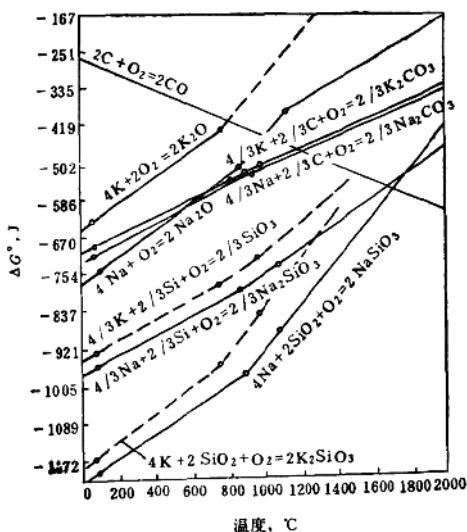
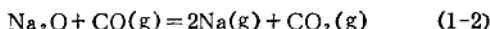
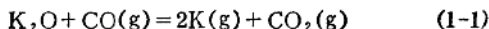


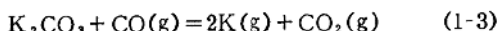
图 1-1 钠和钾的氧化物, 碳酸盐、硅酸盐的标准生成自由能

由上述反应看出,碱金属蒸气的分压决定于CO/CO₂之比。沿高炉高度煤气取样分析结果表明,在800℃(刚好接近钾的沸点)时,CO/CO₂之比约2.8。钾的平衡蒸气压为55.6kPa。上述数据表明氧化钾在炉身能迅速地被还原。

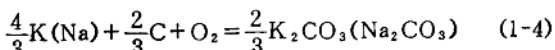
对Na₂O的类似计算得出,在1000℃钠蒸气的分压为6.06 kPa,所以在炉身Na₂O比K₂O更稳定。

1.1.2 碱金属碳酸盐

Na₂CO₃和K₂CO₃分别在850℃和901℃熔化。从图1-1看出,碱金属碳酸盐比碱金属氧化物更稳定。在高炉内,纯碱金属碳酸盐在101kPa下温度达到1200℃之前不会被碳还原生成碱金属蒸气和CO气体。当碱金属蒸气的分压较低时,还原反应可能在温度低于1200℃时发生:



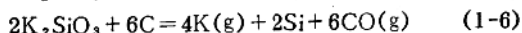
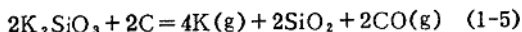
计算结果表明,在800℃钾蒸气的分压约为1Pa,可以认为K₂CO₃在900℃以下是很稳定的。因此,在温度低于900℃的高炉上部,碳酸钾和碳酸钠都可由它们的蒸气形成,反应如下:



由于上述固体碳酸盐是直接由气相形成的,故其粒度很小,估计有部分会随煤气流带走,另一部分则沉积在炉料上,随炉料下降,在到达高温区之后又重新分解为碱蒸气。

1.1.3 碱金属硅酸盐

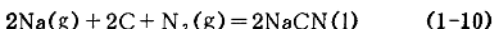
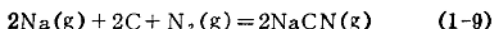
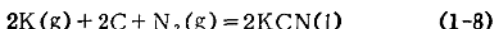
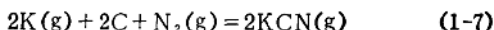
由图1-1看出,在101kPa及温度高于1550℃时,碳能还原碱金属硅酸盐生成碱金属蒸气和二氧化硅(或硅)。反应式如下:



硅酸钠被还原的相应温度约为1700℃。复杂碱金属硅铝酸盐的还原将更困难。

1.1.4 碱金属氰化物

通过热力学计算，可以认为高炉内的碱金属氰化物是由下列反应形成的：



氰化钾在622℃熔化，1625℃气化；氰化钠在562℃熔化，1530℃气化。因此在风口区它们能以气态的形式存在，它随煤气流向上运动，当温度降低后它们便转变为液态。所以在炉身下部、炉腰、炉腹和炉缸碱金属氰化物完全可能以液体的形式出现。

为了分析上述碱化物在高炉里的行为，我们还应了解它们的相对稳定性。

由图1-2看出，由二氧化硅与氰化物形成硅酸盐的线段在我们关心的所有温度下都低于CO线。这就意味着氰化物不如硅酸

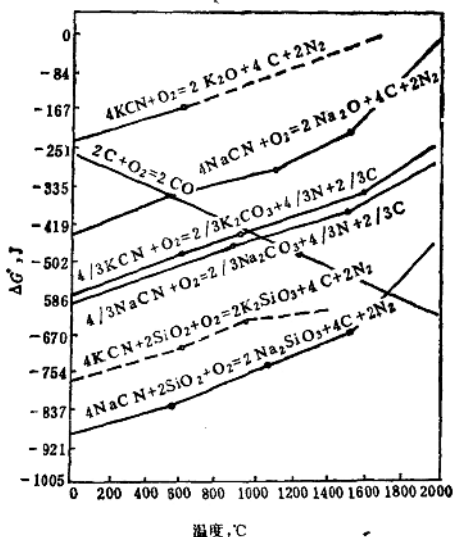
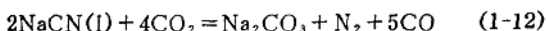
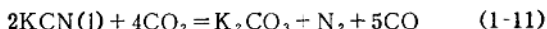


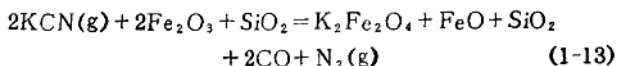
图 1-2 各种碱化物标准生成自由能的变化

盐稳定，当有二氧化硅存在时，会消耗氰化物生成硅酸盐。

由图1-2还看出，在较高的温度下，氧化物转变为氰化物的线都高于CO线。所以氧化物不如氰化物稳定；当温度低于1100℃时，能靠消耗氰化物形成碱金属碳酸盐；在低温区，碱金属氰化物的氧化是通过CO₂进行的，反应如下：



由以上讨论得出各种碱化物的稳定性按下列顺序排列：硅酸盐→碳酸盐→氰化物→氧化物。此外，在氧化性很强的炉身上部还能进行下述反应，它能加速氧化铁的还原：



1.2 碱金属在高炉内的循环富集

从热力学观点看，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，能按反应式（1—5,6）进行还原。由于鼓入高炉的空气中并无钾蒸气，反应理应进行至达到平衡蒸气压时为止。但由于煤气以高速运动，达不到碱金属的平衡蒸气压。因此，只有小部分碱金属硅酸盐参加还原。反应生成的碱蒸气随煤气流向上运动。由于鼓风中氮的浓度很高（约占79%），高炉内的任何高度都具有很高的氮势。在高温区产生的碱蒸气离开风口区以后，可能按反应式（1-7~10）与氮反应生成碱金属氰化物（KCN和NaCN）蒸气并随煤气流向上运动。当温度低于1625~1530℃之后，它们转变为很小的液滴，仍随煤气向上运动。煤气进入氧化性较强的炉身中、上部时，它们将分别按反应式（1-4）及反应式（1-11）生成更加稳定的K₂CO₃。新产生的碳酸钾由于是由碱蒸气及碱金属氰化物的小液滴形成的，故它们中的大部分将以烟尘的形式出现。

携带着碱蒸气、碱金属氰化物及碱金属碳酸盐的高炉煤气在

自下而上的运动过程中，所携带的上述碱化物会沉积在内衬和炉料上，来不及反应和沉积的碱金属随煤气和炉尘从炉顶排出。大部分未还原的碱金属硅酸盐则随炉渣排出。

沉积在炉衬上的碱金属会通过砖衬的孔隙渗入砖衬并对其进行侵蚀（详见第4章）。沉积在炉料上的碱金属到达高炉的高温区后，将再次挥发。挥发出的碱金属又重新进入向上运动的煤气流，上述过程重复进行。碱金属在高炉内就这样不断循环（见图1-3）。循环到一定的程度，高炉内的某些部位就会形成碱金属的富集，进而加剧碱金属对高炉冶炼的危害。

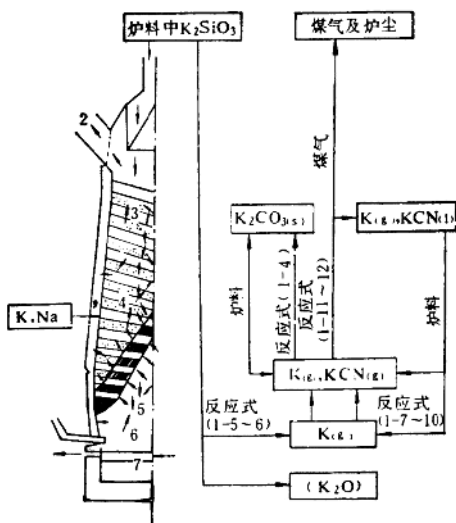


图 1-3 碱金属在高炉内循环示意图

碱金属在高炉内的循环富集已为国内外大量的高炉解剖及高炉取样分析研究所证实。图1-4是对日本广畑1号高炉解剖研究得到的高炉碱金属的分布图。该图表明，在块状带碱金属富集到

表 1-7 鞍钢7号高炉炉身不同位置煤气、烧结矿、焦炭碱金属含量

位 置		I 层(炉身下部)				
		1	2	3	4	5
煤气, g/m ³	Na ₂ O + K ₂ O	0.042	0.083	0.134	1.984	0.127
1981年烧结矿%	Na ₂ O + N ₂ O	4.329	4.864	0.682	2.281	1.35
1982年烧结矿%	Na ₂ O + K ₂ O	2.27	0.278	0.392	2.81	2.284
焦炭, %	Na ₂ O + K ₂ O	3.81	0.281	1.135	1.936	3.067
位 置		II 层(炉身中部)				
		1	2	3	4	5
煤气, g/m ³	Na ₂ O + K ₂ O	11.609	0.892	1.507	—	1.617
1981年烧结矿%	Na ₂ O + K ₂ O	8.273	0.602	0.271	0.384	0.451
1982年烧结矿%	Na ₂ O + K ₂ O	2.734	0.208	0.2755	0.283	0.985
焦炭, %	Na ₂ O + K ₂ O	2.266	0.345	0.562	0.242	0.572
位 置		III 层(炉身上部)				
		1	2	3	4	5
煤气, g/m ³	Na ₂ O + K ₂ O	0.037	0.259	0.184	0.231	0.108
1981年烧结矿%	Na ₂ O + K ₂ O	1.093	0.341	0.357	0.583	0.744
1982年烧结矿%	Na ₂ O + K ₂ O	0.685	0.178	0.277	0.174	0.405
焦炭, %	Na ₂ O + K ₂ O	1.615	0.308	0.310	0.255	1.175

入炉前的2倍,高炉内碱金属的分布与温度及软熔层的分布一致[1-11]。图1-5是我国首钢试验高炉(23m³)解剖研究获得的沿高炉高度烧结矿中碱含量的变化,由该图看出,在炉身烧结矿的

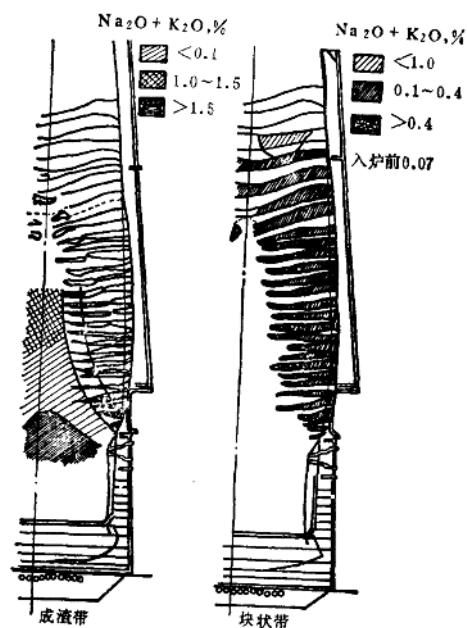


图 1-4 日本广畑1号高炉碱金属的分布

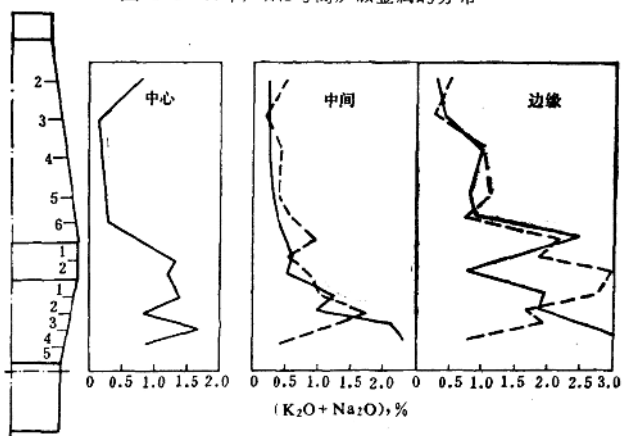


图 1-5 首钢试验高炉沿高度烧结矿碱金属含量的变化
——1号风口, ----3号风口

含碱量变化不大,从炉腰开始,含碱量增加,到炉腹达到最大值,然后又降低^[1-12]。煤气流发展的地方,碱金属的富集较多,温度高的地方,碱金属较早达到最大值^[1-7]。表1-7列出了我国鞍

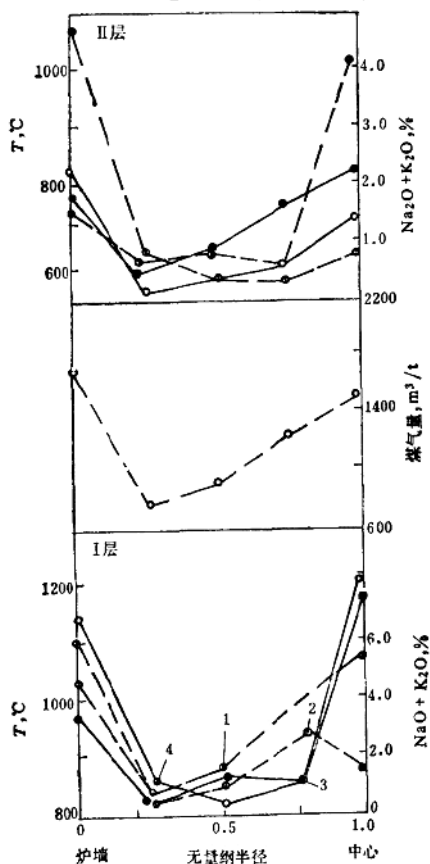


图 1-6 鞍钢7号高炉炉料碱金属含量与煤气量、温度的关系

1—1982年, $K_2O + Na_2O$; 2—1981年, $K_2O + Na_2O$,
3—1982年, 温度; 4—1981年, 温度