

汪琦 著

铁矿含碳球团技术

TIEKUANG HANTAN QIUTUAN JISHU



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

国家自然科学基金资助

铁矿含碳球团技术

汪 琦 著

北 京

冶金工业出版社

2005

内 容 简 介

在以煤代焦炼铁技术中,含碳球团技术备受关注。铁矿含碳球团已在高炉、直接还原工艺中成功应用,目前研究人员正在不断探索含碳球团熔融还原新工艺。本书全面介绍了目前含碳球团的制造技术,对含碳球团的自还原和在氧化性气氛中的还原进行了热力学分析,探讨了含碳球团的还原机理和动力学、含碳球团在氧化性气氛中还原时的抗氧化机理和直接燃烧含碳球团还原时排出的可燃性气体进行含碳球团自热还原的可行性,介绍了含碳球团在高炉中的使用情况,分析了含碳球团直接还原和熔融还原的发展趋势。

本书可供冶金专业的研究人员、工程技术人员以及高校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铁矿含碳球团技术/汪琦著. —北京:冶金工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-5024-3624-3

I. 铁… II. 汪… III. 高炉炼铁—铁矿物—制团—技术 IV. TF53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 089762 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 李 梅 美术编辑 李 心

责任校对 王惠欣 李文霞 责任印制 牛晓波

北京万善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2005 年 1 月第 1 版, 2005 年 1 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 6 印张; 160 千字; 182 页; 1-2000 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

铁矿含碳球团是指由含铁粉料配以固体还原剂(煤粉和焦粉等)与适当的黏结剂充分混合后,经造球机造球或压球机压制而成的一种含碳含铁的小球或含碳含铁的冷压块,简称为含碳球团。在以煤代焦炼铁技术中,含碳球团技术备受关注。含碳球团已在高炉、直接还原工艺中成功应用,含碳球团熔融还原新工艺也在探索之中。

含碳球团技术受到重视的原因是:

(1) 含碳球团在使用时不需固结或冷固结,用含碳球团技术可以回收处理钢铁企业的废料,无论从经济上还是从环保观点来看,都具有重要意义。

(2) 可实现在 $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 下的快速还原。

(3) 还原过程中产生的气体从球团内排出,能够抑制气相中氧化性气氛对球团的氧化作用,使含碳球团在氧化性气氛中能够还原,这为在还原反应器内用高温烟气或直接燃烧还原过程中产生的可燃性气体提供还原耗热创造了条件。

20 世纪 60 年代初,美国密执安大学就开始研究冷固结含碳球团生产工艺(MUT 球团工艺),美国匹茨堡 PTC 球团技术公司、德国的 GHW 公司和加拿大的蒙特科姆(Metkem)公司等,将 MUT 球团用于各种化铁炉熔炼铁水,取得一定效果。

20 世纪 60 年代后,由美国的 Ross 公司提出了含碳球团的转底炉(Fastmet)法,用来处理冶金厂的含金属粉尘和氧化铁等废料。经过多年的半工业实验和深入的可行性研究,现已实现了工业化。1977 年北京钢铁学院(现北京科技大学)、1988 年冶金部钢铁研究总院用含碳球团分别在竖炉和化铁炉中生产铸造生铁也都获得成功。90 年代后 Fastmet 法引起了我国冶金界的重视,开始了大量的研究。与此同时,我

国开始研究能够提高含碳球团的高温还原强度的含碳球团黏结剂和生产工艺。90年代以水玻璃为主要黏结剂的含碳球团宣告研制成功,这种球团矿在中小高炉冶炼结果证明,其强度能够保证中小高炉顺行。

根据含碳球团在高温氧化性气氛中能够快速还原,抗高温性能强,高温下不易黏结,冷固结含碳球团强度可以满足竖炉反应器的要求等特点,国内外先后提出了几种含碳球团竖炉熔融还原法,如周渝生等发明的用煤粉和铁矿粉直接冶炼铁水的方法、黄典冰等提出的含碳球团煤气循环熔融还原法、Tecnored的改良竖炉法、本书作者提出的含碳球团铁浴熔融还原法和含碳球团自热还原法等。

虽然进行了很多含碳球团还原的基础研究和工艺开发工作,在一些专著中也涉及了这方面的一些研究成果,但目前还没有一部关于这方面详细内容的专著。本书全面介绍了目前含碳球团的制造技术,对含碳球团的自还原和在氧化性气氛中的还原进行了热力学分析,探讨了含碳球团的还原机理和动力学、含碳球团在氧化性气氛中还原时的抗氧化机理和直接燃烧含碳球团还原时排出的可燃性气体进行含碳球团自热还原的可行性,介绍了含碳球团在高炉中的使用情况,分析了含碳球团直接还原和熔融还原的发展趋势。

本书可供冶金专业的研究人员、工程技术人员、高等学校师生阅读参考。希望本书的出版能够进一步推动含碳球团还原技术的发展。

东北大学的杨兆祥、邹宗树、翟玉春教授,鞍山科技大学的李文忠、马兴亚等教授,参加了书稿的初审,提出了不少有益的建议。鞍山科技大学领导、冶金工程系的老师为本书的出版给予了大力支持和帮助。本书还得到国家自然科学基金委员会(科学出版资助项目,批准号:50424403)的支持。作者在此表示诚挚的谢意。

书中不足之处,恳请读者批评指正。

作 者

2004年10月于鞍山

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定 价
高炉生产知识问答 (第2版)	35.00 元
烧结生产管理概论	25.00 元
高炉炼铁生产技术手册	118.00 元
高炉炼铁设计原理	25.00 元
高炉炼铁理论与操作	33.00 元 (估)
现代高炉粉煤喷吹	19.00 元
高炉喷吹煤粉知识问答	25.00 元
实用高炉炼铁技术	29.00 元
高炉布料规律 (第3版)	30.00 元 (估)
高炉过程数学模型及计算机控制	28.00 元
钢铁冶金学 (炼铁部分) (第2版)	29.00 元
钢铁冶金概论	28.00 元
非高炉炼铁工艺与理论	28.00 元
冶金原燃料生产自动化技术	45.00 元 (估)
炼铁生产自动化技术	48.00 元 (估)
高炉炼铁基础知识	32.00 元
高炉内气-固反应动力学	13.50 元
高炉富氧煤粉喷吹	24.00 元
钢铁企业原料准备设计手册	106.00 元
烧结设计手册	199.00 元
烧结生产技能知识问答	46.00 元
球团理论与工艺	24.80 元
高炉炼铁设计原理	23.80 元
高炉炼铁过程优化与智能控制系统	28.00 元
炼铁机械 (第2版)	38.00 元
电炉炼钢 500 问	20.00 元
转炉炼钢问答	29.00 元
现代含铌不锈钢	45.00 元
现代铸铁学	38.00 元

目 录

1 含碳球团的制造	(1)
1.1 含碳球团的压团	(2)
1.1.1 压团方法	(2)
1.1.2 影响压团的因素	(2)
1.2 含碳球团的固结	(8)
1.2.1 水泥固结法	(8)
1.2.2 高压蒸养法	(13)
1.2.3 碳酸化固结法	(15)
1.2.4 水玻璃固结法	(21)
1.2.5 含碳球团其他冷固结法	(22)
参考文献	(22)
2 含碳球团的反应过程	(24)
2.1 含碳球团还原过程中的化学反应	(24)
2.1.1 含碳球团自还原的化学反应	(24)
2.1.2 含碳球团自还原特性	(25)
2.1.3 气氛对含碳球团“自还原”性的影响	(26)
2.2 煤的热解过程	(27)
2.3 含碳球团的还原及其碳素消耗量	(29)
2.3.1 间接还原热力学	(30)
2.3.2 直接还原热力学	(32)
2.3.3 含碳球团还原的碳素消耗量	(35)
2.4 含碳球团自热还原	(38)
2.4.1 自热还原	(38)
2.4.2 含碳球团还原过程中排出的可燃性	

气体的燃烧	(39)
2.5 含碳球团在氧化性气氛中还原时的氧化反应	(41)
2.5.1 在氧气中还原时的氧化反应	(41)
2.5.2 在高温烟气中还原时的氧化反应	(42)
参考文献	(44)
3 含碳球团还原机理	(45)
3.1 引言	(45)
3.2 含碳球团还原机理的研究方法	(47)
3.2.1 实验方法	(47)
3.2.2 反应速率的计算	(49)
3.3 挥发分析出规律	(51)
3.4 挥发分的还原作用	(54)
3.4.1 挥发分的还原作用及其规律	(54)
3.4.2 挥发分的还原作用开始时的还原反应	(56)
3.4.3 影响挥发分的还原作用的因素	(58)
3.5 碳的还原作用	(59)
3.6 含碳球团的还原过程	(60)
3.7 含碳球团内的还原反应	(62)
3.7.1 恒温还原时的含碳球团内的还原反应	(62)
3.7.2 升温还原时含碳球团的还原反应	(65)
3.8 煤的性质对含碳球团反应过程的影响	(68)
3.8.1 煤及其铁矿-煤压块的失重规律	(69)
3.8.2 煤的性质对含碳球团反应过程的影响	(72)
参考文献	(76)
4 含碳球团反应过程动力学	(78)
4.1 煤热解动力学方程	(78)
4.2 含碳球团还原动力学方程	(84)
4.2.1 含碳球团固-固还原动力学模型	(84)
4.2.2 含碳球团气-固还原动力学模型	(85)
4.2.3 目前含碳球团还原动力学模型存在的问题 ...	(90)

4.3 含碳球团还原度的测试方法	(91)
4.3.1 含碳球团还原度的基本测试方法	(91)
4.3.2 测量含碳球团还原度的修正失重法	(92)
4.4 含碳球团还原动力学	(95)
4.4.1 快速加热时含碳球团的还原特点	(95)
4.4.2 还原动力学模型 ^[23]	(96)
4.5 含碳球团反应热重动力学	(104)
4.5.1 用热重法研究含碳球团反应过程的可行性	(104)
4.5.2 含碳球团失重率与温度的关系	(105)
4.5.3 含碳球团反应热重动力学方程	(108)
4.5.4 含碳球团反应热重动力学方程的应用	(111)
参考文献	(112)
5 含碳球团在氧化性气氛中的还原	(114)
5.1 含碳球团在氧化性气氛中还原时的 抗氧化机理——双向气-固反应	(114)
5.1.1 含碳球团在 CO ₂ -CO 气氛中的还原特点	(114)
5.1.2 双向气-固反应	(115)
5.1.3 双向气-固反应的特征参数	(117)
5.2 含碳球团在空气中的还原	(121)
5.2.1 含碳球团在空气中的还原特点	(121)
5.2.2 含碳球团还原产生的可燃性气体的燃烧 特点 ^[5]	(123)
5.2.3 燃烧过程的数学解析	(125)
5.2.4 含碳球团在空气中的还原机理	(132)
5.3 含碳球团自热还原过程模拟 ^[6]	(133)
5.3.1 含碳球团和空气在并流条件下的还原	(133)
5.3.2 含碳球团自热还原时的燃烧	(138)
5.4 含碳球团自热还原工艺过程分析 ^[7]	(150)
5.4.1 研究方法	(150)
5.4.2 自热还原工艺过程的计算结果	(153)

参考文献	(155)
6 含碳球团的应用	(156)
6.1 含碳球团技术在高炉炼铁中的应用	(156)
6.1.1 含碳球团的冶金性能	(157)
6.1.2 含碳球团在高炉上的应用	(159)
6.2 含碳球团直接还原工艺	(161)
6.2.1 概述	(161)
6.2.2 含碳球团直接还原工艺——转底炉法 ^[8-11]	(161)
6.2.3 对转底炉法的评述	(165)
6.3 含碳球团熔融还原法	(167)
6.3.1 对目前熔融还原法的评价	(167)
6.3.2 含碳球团熔融还原法	(169)
6.3.3 含碳球团自热熔融还原法	(179)
参考文献	(182)

1 含碳球团的制造

铁矿含碳球团是指由含铁粉料配以固体还原剂（煤粉和焦粉等）与适当的黏结剂充分混合后，经造球机造球或压球机压制而成的一种含碳含铁的小球或冷压块，简称为含碳球团。

采用造球的方法生产的含碳球团，因其强度低，只能在固定床上（如转底炉）使用，而不能在竖炉上使用。为了提高含碳球团强度，人们一直在研究冷固结技术和压团技术。迄今所开发的这方面技术主要有压力造块法、黏结剂固结法、黏结剂加压固结法和黏结剂低温固结法。

压团是在一定压力下，使粉末物料在模型中受压成为具有一定形状、尺寸、密度和强度的块状物料。成块后一般还需经过相应的固结，使之成为具有较高强度的团块。压团技术已广泛应用于有色冶金、煤炭工业、化工、水泥、耐火材料、建筑材料等。近几十年来，世界各国大力采用压团方法处理钢铁厂废弃物料，应用于炼铁或炼钢，用含铁和含碳物料混合物生产含碳球团。该方法与一般传统的方法比较，具有以下优点：（1）粉矿粒度最大可为 10mm，不需进行破碎；（2）能耗低，无环境污染；（3）各种含铁和含碳物料混合物均可用于制造强度良好、特性稳定的团矿，所需要的混合料种类的选择取决于团矿所需具有的化学性质、物理性质和冶金特性。其缺点是规模较小，适用于中小规模的生产。

在黏结剂直接固结和黏结剂加压固结法中，所试验的黏结剂包括有机黏结剂和无机黏结剂。有机黏结剂主要有蜡、糖浆、各种胶、淀粉、糨糊、纸浆废液、海生植物、泥煤、塑料、高黏重油、沥青等；无机黏结剂主要有石灰、水玻璃、氢氧化钠、碳酸盐、氯化物（ MgCl_2 、 CaCl_2 ）、硼酸盐、膨润土、黏土、硅藻土

等。使用有机黏结剂以各种方法制成的冷固结团矿目前尚无一成功。尽管这种团矿在常温下获得过良好的机械强度，但在高温下，几乎所有的有机黏结剂在冷固结团矿还原过程中出现金属铁联晶黏结之前就完全消失其黏结能力，只有少数几种以无机物为黏结剂的冷固技术尚具生命力。

1.1 含碳球团的压团^[1]

1.1.1 压团方法

通常采用的压团机是对辊成型机，其剖面图见图 1-1。它由一个加料箱和两个对辊型轮组成。在两个对辊型轮中，一个是固定型轮，另一个是加压型轮。成球混合料经加料箱在 A 处加入到球窝内，随着型轮转动，球窝内的物料在 B 处进行预压，到 C 处进行最终压制，压制好的压团到 D 处和 E 处脱模，从球窝中脱出。

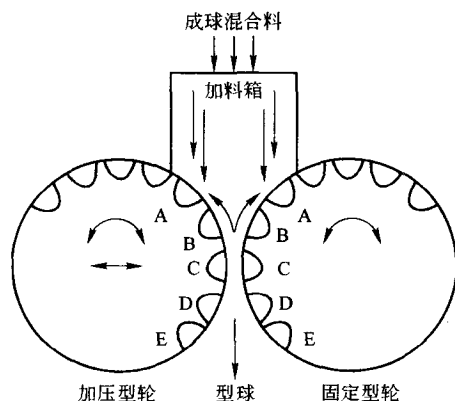


图 1-1 对辊成型机剖面示意图

1.1.2 影响压团的因素

影响压团过程的因素很多，它们往往是互相联系、互相促进

和互相制约的。因为有些因素对团块性能（如密度和强度）的影响是一致的，有些又是相互矛盾的，有些物料的良好特性又弥补了它的缺点。因此，对影响压团过程的因素进行认真的研究，有助于提高团块质量。

1.1.2.1 压团物料的天然性质对压团过程的影响

影响压团过程的原料天然性质主要是物料的塑性、颗粒形状和粒度及粒度组成。

物料的塑性愈大，压团阻力愈小，颗粒愈易产生塑性变形，在比较小的压团压力下，就能达到较大的密度，并能发挥强大的分子黏结力的作用，因此要求压团原料应具有一定的塑性。压团原料的塑性，除了决定于原料本身外，在很大程度上还取决于所含的脉石成分。一般认为 SiO_2 、石灰石总是降低压团物料的塑性。与此相反，黏土或高岭土，总是提高物料的塑性。

颗粒形状对压团的强度和密度的影响是相反的。通常，物料松装密度较大，表面比较光滑和流动性比较好的物料，对提高压团的密度有利。因为在压团过程中，这种类型物料的颗粒能够迅速地产生位移和变形。因此，在相同压力下，用相同成分的物料进行压团时，球形颗粒的物料所获得的团块的密度较大，多角形次之，树枝状和针状粉末最差。

但是形状比较复杂的颗粒，对提高压团的强度有利。因为形状复杂的颗粒能使压团中粉末颗粒之间的机械契合力增加。因此，在相同的压力下，用相同的物料进行压团时，与密度的影响相反，树枝状颗粒所得的压团的强度较好，球形颗粒强度较差。

压团物料粒度对压团过程也有影响。粒度太细的物料，松装密度小，流动性差，不易压制；粒度太大的物料，它们的单个颗粒体积大，压团时移动和变形都很困难，所以压制性也差。因此很细和很粗的物料对提高压团的密度和强度都是不利的。

具有一定粒度组成的物料压团性能较好。因为颗粒大小不一，有利于颗粒填充到大颗粒之间的孔隙中去，以达到紧密的排列，所以压制一定粒度组成的物料时，压团的密度和强度增加。

1.1.2.2 添加物对压团过程的影响

在原料中加入一定类型和数量的添加物,不仅能使压团过程顺利进行,提高压团的密度和强度,而且能改善团矿的热稳定性和还原性,有利于冶炼过程。特别需要强调的是,对某些矿粉来说,若不加入一定数量的添加物,很难得到符合要求的团块。

一般来说,添加物对压团过程的作用有:

(1) 减少物料颗粒间及颗粒与模壁间的摩擦,以有利于压团过程的进行。添加物多半是软而易于变形的物质,甚至是流体。当加入添加物后,一方面由于颗粒表面较均匀地包裹了一薄层添加物,大大减少了物料颗粒表面的粗糙状况,使物料颗粒间的摩擦状况得以改善;另一方面,当物料相对于压模壁运动时,物料表面的添加物——软而易于变形的物质,又会填充到模壁的凹坑中去,使模壁得到润滑,这样就改变了它们之间的摩擦性质,使摩擦表面的摩擦系数大大降低,因摩擦而引起的压力损失便会大大减少,因而使团块密度和密度分布的均匀性得到提高。例如,加有沥青、纸浆废液、水玻璃、膨润土、石灰等添加物的物料,均可在较低的压力下进行压团。

(2) 促使压团物料的变形,减少由于密度分布不均匀和弹性后效造成的团块开裂。加入适当类型和数量的添加物,能促使压团物料变形的原因,除了因为减少摩擦阻力外,另一个主要原因就是增大了压团物料的塑性,从而使它易于塑性变形和在较低的压力下密集成型。

在相同条件下,加入适当添加物,例如石灰或膨润土等,压团的强度要比不加的大些,这是因为这些添加物是比铁矿粉更软和易于变形的物质,它们降低了矿粉与压模间的摩擦系数,使其因外摩擦引起的压力损失减小。也就是说,提高了净压力,使压团强度提高。另外这些高度分散的添加物能吸附到矿物的表面,在压力作用下,渗透到颗粒表面裂缝的深处或脆性破裂的孔隙中,增大了颗粒间的接触面积,传递着分子力,促使物料的塑性变形,从而使团块强度提高。

1.1.2.3 压团工艺条件对压团过程的影响

压团工艺条件包括压团的压力、加压方式、持压时间、加压速度和物料水分等,其中压团的压力和物料的水分对团块的质量影响起着主导作用。

A 压团的压力和压团前物料的水分含量对压团过程的影响

压团的压力和水分含量,在不加添加物的压团过程中起着决定性的作用,它们是两个紧密相关、互为影响的因素。在一定的压力下,则要求一定的水分,反之亦然。

在压团过程中,物料颗粒发生紧密作用,此时毛细管中的、内部裂缝中的一部分水被压制到颗粒的表面,减少颗粒表面间的摩擦而起润滑剂的作用,使物料颗粒能在一定的压力下达到更大的密集。如果物料的水分不足,则排出的水量较少,在压力一定时,就不能得到必要的密集,团块结合力不牢。当物料中的水分过大时,则最初阶段的密集进行很容易,但是,由于水是不可压缩的,则没被排出的水量大,使颗粒间的水膜妨碍颗粒间直接接触,颗粒间的分子黏结力大大降低。

图 1-2 为磁铁矿压团时,压团的压力和混合料水分与生

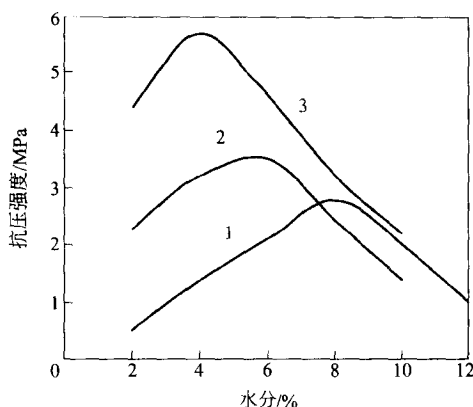


图 1-2 压力与水分对磁铁矿精矿压团强度的影响

1—压力 25MPa; 2—压力 50MPa; 3—压力 100MPa

团块强度的关系。由图可见，在每一个压团的压力下，均有最适宜的水分值，即在最适合的水分条件下，生团块的强度最大。在一般情况下，压团的压力愈大，最适宜的水分值愈低。所以，在水分最适宜的条件下，压团的压力升高，物料的密集程度也增大。就理论上来说，如果造成足够大的压力，则任何物料都可压制成团，只不过压力过高时，密集的团块内的颗粒不能承受这么大的压力发生开裂，这时生成的新表面间的内聚力非常小。当压团结构的连续性部分被破坏严重时，团块则失去强度。

B 加压方式、速度和持压时间对压团过程的影响

加压方式对压团过程影响很大。例如在相同的压力下，若采用双向压制便可使团块的密度及密度分布的均匀性提高；若在加压时，同时附加振动或预先振动，其压团效果也会很好。这些现象表明，为了达到相同的团块密度，加压方式不同，会大大影响所需要的压团的压力。

在压团生产中，通常当物料压团性能好或在加热状态下进行压团时，加压速度及持压时间往往不会产生明显的影响。所以，通常含碳球团（用煤作还原剂时）在辊式压球机上压团时生产效率非常高，每排压模（凹槽）每分钟成形 286 个团块或更多。但是，对于那些硬度较高、流动性较差、粒度太粗的物料，减慢加压速度和延长持压时间却有一定意义。因为这样可以使压力缓慢传递，促进细粒物料的位移和变形，促使颗粒重新排列，填充孔隙，产生弹塑性变形等，从而使团块密度和强度提高。此外，为了得到牢固的团块，重要的不仅是压团压力的总时间，而是各个压团阶段中的时间分配。物料在最大压团压力下作用的时间愈长，团块就愈牢固。因此，压团机应该设计成在最初阶段压团进行得较快，然后在接近压团压力最大值时压团速度应较慢。

除此之外，加料方式对压团过程也有影响。加料方式有

重力加料和强力加料两种。压团一般都采用强制加料（又称预压）。强制加料方法很多，最普遍的是采用螺旋加料（见图 1-3）。强制加料的作用除加料外，同时对物料进行预压，破坏物料“拱桥效应”，排出物料中一部分气体，产生初步位移，提高压团物料的密度，减少压团脱模后的弹性后效。从图 1-3 可知，在 A 处球窝被充满，在 B 和 C 处每一个型球所需的物料保持在球窝内，很少受到外界加料压力的作用。由于型轮的几何形状、旋转方向和混合料的性质，在型轮的咬入口（B 处和 C 处）物料必须留在球窝内。但采用重力加料时，B 处的物料有可能被挤回到加料箱内。如果它被挤回到加料箱内，那么留在咬入口上的部分则不足以使型轮“正常”操作，结果会导致团块产量低、密度小和质量差。采用强制加料方式，螺旋加料器将预压压力施加于物料上，不仅可以克服物料被挤回到加料箱内的现象，而且对最佳型轮直径、成形压力、设备尺寸和成本等都有很大影响。例如，当强制加料预压压力由重力加料时的 700Pa 提高到强制加料时的 7kPa 时，理论上需要的型轮直径可减小一半。预压压力增加，则所需型轮直径和作用力减小，于是压团机的尺寸和重量、成本也相应减少。

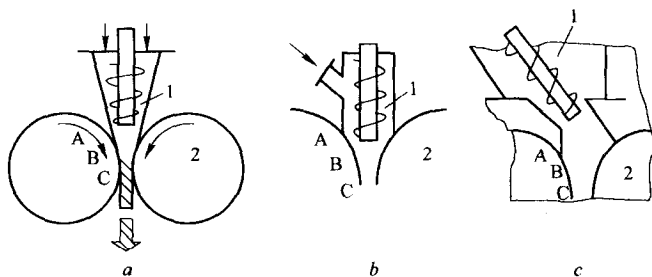


图 1-3 竖螺旋预压器

a—宝塔螺旋；b—直螺旋；c—斜螺旋

1—料斗；2—型轮