

目 录

吹炼卡契卡纳尔含钒生铁工艺的改进	(1)
用卡契卡纳尔矿床钛磁铁矿冶炼含钒生铁的特点	(6)
利用天然气冶炼含钒生铁	(12)
吹炼含钒生铁时氧气转炉熔池中反应动力学特性	(14)
从转炉渣中提取钒	(18)
转炉钒渣的熔盐氯化工业性试经	(20)
转炉钒渣氧化的研究	(23)
处理矿石和炉渣以回收钒	(26)
从钛铁矿中提取氧化钒	(29)
钒的提纯和钒单晶的区域熔融制备方法	(33)
1965年钒的状况	(38)
钛渣在密闭式矿石还原电炉中的熔炼	(44)
高钛渣氯化的热力学	(51)
钛铁矿还原熔炼的热力学分析	(63)
二氧化钛熔盐氯化动力学研究	(71)

吹炼卡契卡纳尔含钒生铁工艺的改进

А.Л.Клейн, А.И.Пастухов等

提 要

用顶吹氧气代替鼓风,同时采用水或粉状氧化剂(氧化铁皮或铁钒精矿)调节金属温度,可以有效地改善吹炼含钒生铁(尤其是卡契卡纳尔含钒生铁)的工艺过程。

由于近几年来卡契卡纳尔采选公司的烧结矿,已经开始在新塔吉尔冶金公司用来冶炼含钒生铁。含钒生铁的吹炼是考虑到丘索夫厂的工艺流程设计的,该厂采用库辛斯克烧结矿和乌拉尔原矿进行生产,因而有必要查明由于炼制库辛斯克含钒生铁和卡契卡纳尔含钒生铁成分不同带来的一些工艺过程的不可避免的特点。库辛斯克含钒生铁成分(分子)和卡契卡纳尔含钒生铁成分(分母):

C	Mn	Si	Cr
4.5	0.25-0.30	0.30-0.60	0.50-0.65
4.4	0.18-0.21	0.42-0.50	0.12-0.16
V	S	P	
0.50-0.55	0.05	0.07-0.10	
0.42-0.44	0.04	0.06	

用几批试验性的卡契卡纳尔烧结矿炼得的生铁在丘索夫厂转炉中进行工业性吹炼时,顺利地得到了适宜于再炼铁的 V_2O_5 含量达12.1%的钒渣[1];但是,这种钒渣流动性大,妨碍炉渣和金属完全分离,降低了生铁的钒回收率。

为了改善由于吹炼钒和铬含量都低的生铁(卡契卡纳尔类型的生铁)而形成的渣子的粘度,必须尽可能提高炉渣中难熔尖晶石相里的钒的浓度。

本文研究的目的在于适当地改进吹炼含钒生铁的工艺和选择适应这种吹炼的合理设备。

一、向转炉内喷吹粉状氧化剂和水,增加渣中钒含量

丘索夫厂底吹转炉吹炼含钒生铁时,采用块状铁矿石做氧化剂。由于铁矿石中有大量脉石(此外,

由于温度较低和将生铁吹炼为钒渣与高碳钢的时间太短,末期渣中还留有未进行反应的铁矿石块),使渣中钒含量减少。

为了提高渣中钒含量,1956年丘索夫工厂采用了通过粘土砖砌成的侧风咀(图1和图2)往转炉内喷吹粉状氧化剂或水的方法。

采用下列成分的氧化铁皮和铁钒精矿作粉状氧化剂:

①化学成分(%):分子——氧化铁皮,分母——精矿:

FeO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
21.6	74.6	—	1.8	—
31.4	56.8	1.0	1.8	4.5

②粒度组成(分子——氧化铁皮,分母——精矿):

级别(毫米)	>3.3	1.4-3.3	0.83	—	1.4
0.59	0.42	0.30	0.21	0.15	0.10
-0.83	-0.59	-0.42	-0.30	-0.21	-0.15
0.074	0.0				
-0.10	-0.074				

数量(%)	0.49	17.11	23.34
	2.03	1.97	1.46

14.02	9.69	7.33	14.59	5.01	3.68
1.02	2.65	3.06	21.62	14.93	16.76
2.17	2.57				
12.02	22.48				

在转炉试吹炼时,没有加入铁矿石,改为从转炉处于垂直位置时起直到停吹倾炉为止往炉内喷吹氧化剂或水。为了进行比较,在同一转炉上按一般工艺进行了相邻的试验熔炼炉号。

在铁水从铁水罐倒入转炉时取铁水样,在吹炼过

程中, 停吹倾炉时从转炉内取金属和炉渣样, 而且测量了金属的温度 (用浸入式铂热电偶)。

铁水流时, 用光学高温计对准铁水流, 补测了铁水温度。

倒出半钢后, 把炉渣倾倒在渣罐内, 从中取出末期渣样。用直径100毫米铁管插入厚度150—200毫米、还是粘性状态的炉渣中, 选取有足够代表性的渣样。

按一般工艺过程进行喷吹水、氧化铁皮的典型试验熔炼的主要指标, 列于表内; 往转炉内吹铁精矿 (图1) 所得结果和吹氧化铁皮时一样, 只是后者输送管道磨损太厉害。

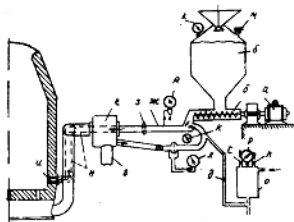


图1 往转炉内喷吹粉状氧化剂用的装置:

a——电动机 (4.5瓩, 1000转/分); b——螺旋式输送机 (0.5吨/分); n——贮斗 (容量4.8米³); r——空气管;

u——供水和调节水量的球阀; c——氧化剂; m——输送管; z——密封套管; u——粘土风阻; k——压力表 (4计示大气压); n——记录式流量计; m——鼓风空气和测量贮斗内料线的孔; n——通向转炉空气总管的输送管道; o——水箱 (容量370升); n——压缩空气进入侧; P——压力计 (10计示大气压); c——水箱满时压缩空气排放阀

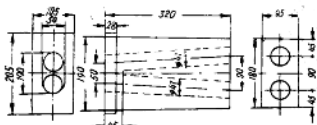


图2 往转炉内吹粉状氧化剂的粘土风阻

下表中, 转炉内吹水 (A)、10—30 公斤/吨的氧化铁皮 (B)、30—50 公斤/吨的氧化铁皮 (B)、一般工艺操作 (Γ——加入块状铁矿石; 括号内——试验炉号的波动数量) 的主要平均指标。

如表所示, 往转炉内吹水或较少量氧化铁皮 (10—30公斤/吨) 时, 虽然半钢中残余钒含量高和碳含量低, 但是吹炼时间最长。

由于氧化剂不足, 炉渣中氧化铁含量较低和吹炼終了时半钢温度相当高, 使得脱钒情况恶化。

指 标	A	B	B	Γ
铁水中钒含量 (%)	0.45 (0.40—0.49)	0.40 (0.30—0.46)	0.41 (0.38—0.42)	0.44 (0.43—0.47)
吹炼时间 (分)	10.9 (10.7—14.1)	11.5 (10.3—12.5)	6.5 (5.5—7.3)	8.41 (6.07—10.3)
水耗量 (公斤)	732* (550—900)	—	—	—
矿石耗量 (公斤)	—	—	—	1000 (1000)
流量 (公斤/吨)	55 (51—57)	55 (52—60)	59 (56—62)	70 (67—75)
吹炼后半钢温度 (°C)	1405 (1390—1420)	1420 (1380—1460)	1347 (1335—1360)	1340 (1340)
吹炼后半钢成分 (%):				
V	0.06 (0.04—0.09)	0.07 (0.06—0.08)	0.04 (0.04—0.05)	0.04 (0.03—0.04)
C	2.69 (2.20—3.18)	2.40 (2.26—2.64)	3.23 (2.97—3.38)	3.15 (2.60—3.42)
末期渣成分 (%):				
V ₂ O ₅	16.26 (15.46—17.36)	16.40 (15.60—17.34)	15.83 (15.31—16.48)	13.12 (11.64—14.27)
Fe _总	25.3 (23.7—28.0)	30.3 (29.5—31.6)	39.6 (37.2—42.4)	39.1 (38.0—40.6)
Fe分散	12.0 (8.2—16.2)	3.4 (2.3—5.0)	3.2 (1.9—5.6)	3.1 (2.0—3.7)

• 单位耗量25—40公斤/吨。

提高这类方案末期渣中V₂O₅含量, 炉渣产出率必然低 (不加铁矿石, 而且第二方案喷吹氧化铁皮不多)。

吹水的试验指标被以前丘索夫工厂所进行的和制

定的操作结果所证实。为了使半钢达到标准的碳含量 (3.0—3.2%) 和使钒达到令人满意的渣化 (半钢中残余钒含量<0.04%), 不仅需要吹水, 而且应将加入转炉内的铁矿石量比一般操作减少大约一半 (从加

入900—1300公斤改为加入400—600公斤)。

增加吹入的氧化铁皮量时(30—50公斤/吨)，半钢中残余钒量和碳量同一操作没有区别，但吹炼时间较短，而渣中 V_2O_5 含量却较高(见表)。

采用各种不同吹炼方案时，炉渣具有不同的稠度——从干燥的粒状直至稠糊状。同时，例如在丘索夫工厂的条件下，把渣时为了将炉渣尽量留在转炉内，炉渣应当呈糊状；获得液态流动渣时，金属损失急剧增加，像形成干粒状渣子一样，大部分炉渣在吹炼同时从转炉逸出〔2〕。

为了测定炉渣和金属分离时渣子的稠度，采用了Г.Г.沈丘林测定水玻璃粘度的方法〔8〕。此时，通常是用少许1500℃的炉渣(在氩气气氛中)在3分钟时间内流散所占的面积 F_1 与直径7毫米的初期渣标准试块(重0.4克)的面积 F_0 之比值为炉渣流动性准数(确切地说是炉渣的流散性)。利用上述方法确定了按A—Г吹炼方案获得的炉渣的流散指数(见下表)，而且在括号内列出了用卡契卡纳尔矿石炼出的生铁作试验时所取得的炉渣的流散特性(按一般工艺，Г₁方案)：

吹炼方案	$F_1 : F_0$	炉渣稠度
A	1.1—1.3	干燥，粒状
B	1.3—1.4	
Г	1.6—1.8	从团粒结构至糊状
Г	2.0—3.4	糊状
(Г ₁)	(8.5)	(液态)

由以上数据可以得出结论，以足够数量氧化剂(30—50公斤/吨)喷吹时，炉渣具有大致和一般工艺操作所吹炼的炉渣相同的流散性和稠度；采用这种吹炼(B方案)时，生铁脱钒相当完全，而渣中五氧化二钒含量增高。

对各种不同吹炼方案所获得的炉渣进行岩相研究，可以查明炉渣和金属分离时其稠度与冷炉渣的成份之间的关系：

炉渣和金属分离时的稠度	粒状	糊状	液态
1500℃时的流散性	1.3—1.4	1.6—2.0	8.5

($F_1 : F_0$)

相成分(%)：

难熔相：

尖晶石类矿物	75—85	60—70	50
β-方英石	20—10	1左右	0
易熔相(硅酸盐)	5—10	30—40	50

炉渣的钒回收率按照丘索夫工厂炉渣处理流程图所获得的标准方法来确定：随着渣中钒含量增加，钒的回收率增高，因而粒状炉渣时钒回收率为最大

(V_2O_5 浓度最大的方案)。

丘索夫工厂往转炉内吹粉状氧化剂的方法的第一阶段的工业性试验(吹氧化铁皮和铁钒精矿400多炉)证明，可以获得高 V_2O_5 含量炉渣，这可以下列分析结果比较表看出(%)：

各种方案的炉渣	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3
	MnO	Cr_2O_3	Fe 分散
吹氧化铁皮(35炉)	15.7	20.7	34.3
	5.0	11.7	5.9
吹精矿(35炉)	15.9	20.0	3.35
	4.5	12.2	4.8
一般操作	13.5	22.2	37.5
	5.8	9.9	2.3

半钢的温度和碳含量实际上和一般操作没有区别，但是，在某些炉号中，残余钒含量达0.04%以上，这可以认为是喷粉设备有某些不完善之处所致(并不是经常能把所需要数量的氧化剂吹入炉内；采用通过侧风咀吹入粉状氧化剂的方法，势必给输送管道的使用带来很大困难)：

半钢中残余	≤0.04	0.06—0.08	≥0.09
钒含量(%)：			
炉数(%)：			
吹氧化铁皮	57.2	28.5	14.3
吹铁钒精矿	78.5	19.3	2.2
一般操作	99.1	0.8	0.1

在任何情况下，吹炼卡契卡纳尔生铁时，要获得具有高浓度钒而又足够粘的炉渣，采用粉状氧化剂是适宜的，粉状氧化剂比块矿利用率高，而受外来杂质污染小。

二、炉渣和金属的分离

钒回收率按下式确定：

$$K = K_{\text{渣化}} \cdot K_{\text{除渣}} \quad (1)$$

式中： $K_{\text{渣化}}$ ——钒渣化系数；

$K_{\text{除渣}}$ ——吹炼终了转炉除渣系数。

钒渣化系数与去钒过程的物理条件有关，可按下式计算：

$$K_{\text{渣化}} = \frac{[V_{\text{铁}}] - [V_{\text{半}}]}{[V_{\text{渣}}]} \quad (2)$$

式中： $[V_{\text{铁}}]$ ——生铁中钒含量(%)； $[V_{\text{半}}]$ ——半钢中钒含量(%)。

生铁中钒含量最大，高碳半钢中钒含量最小时，渣化系数值最大。按丘索夫工厂所制定的吹炼工艺，含钒生铁中含钒大约0.52%，半钢中含钒0.04%，因

此渣化系数将近0.92。

除渣系数按下列方程式确定：

$$K_{\text{除渣}} = \frac{T(V_{\text{渣}})}{Q(V_{\text{铁}} - V_{\text{半}})} \quad (8)$$

式中，T——进行化学处理的商品渣重量（公斤）；

$V_{\text{渣}}$ ——商品渣钒含量（%）；

Q——吹炼生铁的重量（公斤）。

用于化学处理的炉渣重量，按下式计算：

$$T = III - II \quad (4)$$

式中，III——炉渣总重量（公斤）；

II——炉渣总损失量（公斤）。

按方程式（8）和（4），根据生铁、半钢和渣中钒含量求出总渣率（重量），取 $K_{\text{sch}} = 1$ ， $II = 0$ ，则 $Q = 1000$ 公斤。当金属中钒烧损 $[V_{\text{铁}} - V_{\text{半}}]$ 为0.53—0.39%，而炉渣 V_2O_5 含量为11—17%，为了简便计算，可以利用图8。

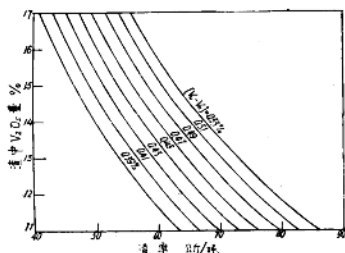


图8 确定炉渣总重量（渣率）与渣中 V_2O_5 含量及生铁的钒烧损（ $V_{\text{铁}} - V_{\text{半}}$ ）的关系的计算图表

这样，在1958年丘索夫厂的条件下，当 V_2O_5 平均含量为13.06%时，钒渣总产率为73.4公斤/吨（包括13.86%金属夹杂在内），或者不包括金属夹杂则为63.2公斤/吨。如果取生铁中钒含量平均为0.53%，半钢中含钒为0.04%，则从图8计算图表可得出，当 $(V_2O_5) = 13.06\%$ 和 $[V_{\text{铁}} - V_{\text{半}}] = 0.49\%$ 时，炉渣总重为67.4公斤/吨，炉渣损失为67.4—63.2=4.2公斤/吨，或为炉渣总重的6.2%。

这样一来，按所制定的去钒工艺，炉渣总损失取决于：

- （1）转炉内残留的渣量；
- （2）吹炼时转炉喷出的渣；
- （3）和金属分离时的损失；
- （4）输送时的损失。

因为丘索夫厂将转炉吹炼的高碳半钢在平炉内炼成钢，转炉内剩余的渣转入下一炉内，所以炉衬寿命

（1000炉以上）高时，实际上不会造成损失。

吹炼1分钟含钒生铁，在丘索夫厂转炉沉渣室下积聚的炉尘量为0.68公斤〔2〕。当吹炼24吨生铁，时间为12分钟时，钒渣产出率为67.4公斤/吨，其 V_2O_5 含量为13.0%，炉尘含 V_2O_5 8%， V_2O_5 和炉尘的损失量不超过0.0204公斤/吨，而相应的渣损失为0.156公斤/吨，或为总渣重的0.23%。因之，这种方案的炉渣损失可以降至相当小。

输送时损失的渣量也不大，随输送工具的改善而减少。

因此，主要的渣损是在炉渣和半钢分离时产生，所以应指出丘索夫厂改进渣铁分离方法的可能性，特别是在在用转炉吹炼卡契尔含钒生铁的情况下。

丘索夫厂试验了两种除渣的方法：①在罐内装设专用的挡渣板；②在转炉上通过特殊的放出口放出半钢。

研究在罐内除钒渣方法的目的在于考验已采用的方法，消除繁重的以木耙除渣的操作（缩短冶炼周期），改善劳动条件。

为了进行罐内除渣，将30吨的罐按图4改装，将内衬碳质泥料的挡渣板用双头螺栓固定在罐的上部；装上挡渣板后，渣罐上边有两个尺寸为 140×120 毫米的孔作为流口。

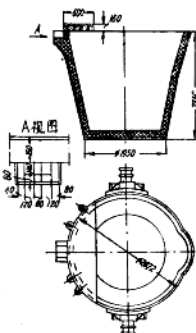


图4 装有挡渣板的渣罐示意图

虽然试验证明，可以用这种挡渣装置除渣，但是在丘索夫厂条件下，主要由于长时间占用吊车设备，看来这种方法不合理，因此，1959年该厂试验了在转炉上采用放出口流出半钢进行渣铁分离的方法。该放出口距炉咀下缘630毫米（图5），在炉壳上切割出直径180毫米的孔。砌炉衬时，在孔洞处装上内径100

毫米的石墨座砖，座砖在转炉炉役期中可以更换。转炉进行一般操作时，流出孔填满耐火泥料。

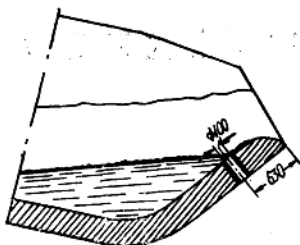


图5 转炉装设流出半钢用的石墨座砖示意图

除完渣后，流出孔用里面凸出30—40毫米、外面凸出500—550毫米的长木塞塞住，在其四周涂满耐火粘土。木塞里面凸出处涂少量耐火泥料。

按通常的工艺进行吹炼，在获得末期糊状炉渣之后，到开始倒出半钢而转炉倾斜到水平位置时，拔出木塞。熔炼期间，在3—8分钟内倒出了半钢（用一般方法——从炉口倒出半钢，照通要在3—4分钟）。

把试验熔炼的半钢倒在罐内时，没有加焦末防止随同半钢一起倒在罐内的炉渣的暴露，而且在准备倒入半钢前，也把罐内焦末和残渣清除掉。

试验表明，通过流出孔倒出半钢，炉渣实际上不会流进罐内（罐内金属面上甚至连少量炉渣也没有）。

倒出半钢的时间，第一次试验时达到8分钟，这是因为转炉倾斜度比设想的为小，原来可以允许的倾斜度以金属不从炉口溢出为限。

从炉内将金属和炉渣倒出后，流出孔仍然是畅通的（在下一炉时不要清理流出孔就可把木塞插入孔内）。

由于在转炉内除渣的试验获得良好的结果（虽然在底吹操作时，放出孔的维护有某些困难），丘索夫厂决定采用这种方法。

显然，即使在转炉内吹炼卡契卡纳尔生铁时，也应该设计流出金属的孔洞。

三、用氧和选择合理设备

采用富氧鼓风吹炼含铁生铁可以显著加速杂质的氧化反应〔1、2〕。因为，在高频感应炉的开口镁砂坩埚中〔2〕，吹氧将铁氧化到金属中残余含量为0.02—0.03%只需要10分钟；若用空气，则需要25分

钟，而且还增加碳的烧损。

甚至在50公斤试验用的转炉内，也获得类似的结果〔1〕，用氧吹炼成分接近卡契卡纳尔类的生铁时，渣中 V_2O_5 的含量达14%。

在8吨顶吹氧气转炉进行炉渣初步试验吹炼查明，可以获得残余铁量足够低的金属，而渣中 V_2O_5 含量可达14.5%。在转炉内进行这类试验吹炼时，加入铁矿石，而且采用氧气鼓风并喷入水。

甚至在15吨旋转式炉内试验吹炼炉渣时，吹炼金属只用一次氧（无二次氧），在炉内加入铁矿石或烧结矿，也顺利地进行了去铁。

因此，为了强化吹炼含铁生铁过程，应该创造用氧的基本条件。同时应该考虑实验室和半工业性试验时，用氧代替空气以提高温度来补偿大量的热损失。显然，即使在生产条件下，也必须采用冷却剂（金属附加料和固体氧化剂），同时往转炉内喷吹水或粉末氧化剂。

苏联生铁提纯比其最初在碱性平炉（用木耙扒铁渣，将金属精炼成商品钢）中进行时的产量大为增加，这是通过采用碱性转炉—碱性平炉双联法实现的。用这种方法吹炼库辛斯克和原乌拉尔矿炼的生铁，铁回收率大约为85%（而以前为60%），渣中 V_2O_5 含量为12—14%（以前为8—9%）。

显然，用氧代替鼓风可以进一步大大改善含铁生铁吹炼的技术经济指标。因此，把两种比较相近的吹炼含铁生铁的设备顶吹氧气转炉和旋转式炉的技术特性对比一下是有必要的。

虽然生铁在旋转式炉内氧化极为充分，但是采用这种设备吹炼含铁生铁以获得铁渣和高碳半钢，受到下列因素影响：

（1）不能利用旋转式炉在炉膛内燃烧一氧化碳的优点；

（2）炉衬寿命低；

（3）铁渣回收不完全（液体渣和糊状渣一样）；

（4）比生产能力相同的转炉更复杂。

吹炼含铁生铁多采用顶吹氧气转炉，它与底吹氧气转炉比较有下列优点：

（1）提高了生产能力（往转炉内喷水或粉状氧化剂，可以大大提高生铁去铁效果和渣中铁的含量）；

（2）转炉上装设金属放出孔，减少了炉渣损失；

（3）由于气体体积和速度减小以及转炉抬炉和停吹倾炉时能切断鼓风，从而减少了吹炼时炉渣逸出量；

（4）不用修建炉底工场以及由于更换炉底和风咀砖而造成的停工。

用卡契卡纳尔钛磁铁矿冶炼含钒生铁的特点

Е.З.Фреидензон, И.И.Пушкаш等

苏联下塔吉尔钢铁公司, 已经掌握了生产优质含钒生铁(钒在金属中的回收率为84.6%)的工艺。炉料中含钛量提高, 由于生成钛的难熔化合物和由生铁及炉渣熔体形成的异质体, 特别是由此而使渣铁不能很好地分离, 从而使冶炼的进行发生困难。所以, 保持稳定而优质的烧结矿和提高焦炭强度是特别重要的。建议冶炼含钒生铁在高矿石负荷和低湿度高温条件下进行; 炉渣的碱度应不低于1.05—1.10。

随着下塔吉尔钢铁公司卡契卡纳尔选矿厂和氧气转炉车间的开工投产, 该公司高炉车间也开始正式使用卡契卡纳尔钛磁铁矿烧结矿冶炼含钒生铁。正如大家所知道的那样, 炉料中钛化合物的存在, 给高炉冶炼带来一系列的困难; 在渣量不大和炉子冷行条件下, 既要获得低硫生铁, 同时又要要求有极大的钒回收率的操作就更困难了。

为在转炉中吹炼获得富钒渣, 含钒生铁中硅的含量应是低的。

一、焦炭和烧结矿的特征

正式冶炼含钒生铁的大容积高炉系用自熔性铁钒烧结矿进行生产的, 作为辅料有时向炉内加入乌拉尔一级原矿、氧化铁皮和石灰石等。

所采用的焦炭是普通质量的, 其特点是机械强度低(平均转鼓指数为312.8公斤)且波动范围大——提供入炉的所有焦炭中, 仅64%的焦炭的转鼓指数波动在±2公斤的范围内。

焦炭中>60毫米的焦炭的含量为31.4—57.6%

(平均为51.3%), 在这种情况下, 在转鼓下的产品中<10毫米粒级的焦炭含量常常达到47—52公斤(平均为43.5公斤), 这表明焦炭在和炉料一起运行, 可能有很大的磨损。

当高炉转为冶炼含钒生铁时, 块度为40—25毫米的焦炭禁止入炉, 然而, 这仍然不能保证对焦炭在炉内的装载密度所需要的状态。

焦炭中硫和灰份的含量是不高的(%):

灰份	硫	挥发份	水份
10.33	0.40	0.80	10.33

铁钒烧结矿(1)在含钒量(0.22%)和有害

结 束 语

从转炉上部通过水冷风咀送氧代替鼓风, 同时可以喷入水或粉状氧化剂以调节金属温度, 这是完善冶炼含钒生铁工艺过程的一种措施。

顶吹氧气转炉装设金属流出孔可以改善钒渣的回收。

这些改进都有助于提高钒的回收率和设备的生产率, 同时改善劳动条件。

顶吹氧气转炉可推荐用来吹炼卡契卡纳尔矿石冶炼的含钒生铁。

参 考 文 献

1. А. И. Пастухов и М. А. Третьяков, «Сталь», 1959, №12.
2. Ю. А. Поляков, «Основы металлургии ванадия», Металлургиздат, 1959.

3. Г. Г. Сентюри, «Труды Мхтн им. Менделеева», вып. XVII, изд. «Советская наука», 1952.

【攀钢钢研所译自《Сталь», 1960, №12, 1081—1086】

杂质质量 (P0.34%, S0.023%) 不高的情况下, 具有含铁量高 (Fe 56%) 和含镁量高 (MgO 2.76%) 的特点, 平均的钒、铁含量比超过 0.005。所有这些都有利于制取用于转炉炼钢的优质生铁以及高钒渣。

同时, 卡契卡纳尔精矿中, 二氧化硅和二氧化钛含量的波动范围很大, 因此就不能保证必要的成份稳定的炉渣。在渣量不大而又多变的情况下, 相邻两次放出之炉渣成份之间的差别, 按 TiO_2 含量来说达到 2.0—2.5% (绝对值), 按碱度 (CaO/SiO_2) 来说超过 0.1。

由于公司烧结厂对细精矿粉的烧结作业不能适应, 所以铁钒烧结矿的质量较差 [1], 烧结矿的化学成份也是不够稳定的。在烧结矿强度不足的情况下, 高的氧化亚铁含量和低的还原度, 其结果使高炉冶炼过程更加复杂化。

二、冶炼工艺的特点

当高炉转入冶炼含钒生铁时, 鼓风机量降低了 7.64%; 冶炼强度 (按焦炭燃烧计) 减少了 7.33%; 尽管炉料中含铁量增加了, 但焦比仍然保持在原来的水平; 炉子出铁量大大减少。

高炉技术经济指标的变坏, 是由于原料质量低劣和运行不顺而造成的。

由于通过渣口排放出大量的生铁, 所以随着上渣的排放出现了一些很大的问题: 渣口小套的磨损急剧地增长 (每月增加到 26 次或者说增加到冶炼普通生铁时渣口小套烧损次数的 3—4 倍)。

由于在出铁之前不可能将上渣放净和降低鼓风量, 因此, 每昼夜的出铁次数增加到 9 次。

渣铁分离不好, 不仅造成渣口小套的烧损, 而且还导致大量的金属损失——达到总入炉铁的 6.65%。在日本的实际生产中, 这个损失更大些 (7.8%)。

公司高炉工作者能够冶炼出如下化学成份 (%) 的标准含钒生铁:

Si	Ti	V	P	S	Mn
≤0.55	0.30	≥0.35	≤0.11	≤0.06	≤0.40

在最具有代表性时期 (1964 年 5—9 月、9—11 月), 高炉操作达到如下指标 (按商品生铁计算), 有效容积利用系数 (米³/吨·昼夜) 0.755
焦比 (干焦, 吨/吨生铁) 0.616
生铁化学成份 (%):

Si	0.46
Ti	0.30
V	0.43
S	0.044

钒的回收率 (%)	84.63
炉渣成份 (%):	
SiO ₂	29.75
TiO ₂	8.03
Al ₂ O ₃	16.63
CaO	31.65
MgO	9.82
FeO	0.88
MnO	0.48
Na ₂ O + K ₂ O	1.99
V ₂ O ₅	0.19
S	0.58
炉渣碱度 (CaO/SiO_2)	1.06
渣量 (吨/吨生铁)	0.454
金属损失 (包括炉渣夹带和其它 碎铁损失, %)	5.32

三、工艺过程的试验研究

生铁和炉渣的某些性质已初步研究过了。

根据已有资料 [3、4], 把二氧化钛 (达 20%) 加入普通炉渣使其接近于冶炼含钒生铁时高炉渣的成份, 在普通冶金过程的温度条件下, 炉渣的粘度不仅没有提高, 甚至还降低了。但是, 将此炉渣在还原性气氛中静止数小时以后, 其粘度便大大提高 [5]。关于钛渣的稠化文献中有种种解释——或者是难熔的钛的低价氧化物的影响 [6], 或者是由于形成在高于 3000℃ 才能熔化的钛的碳化物、氮化物和氟化物 [5、7] 所引起的。

试验主要用高钒渣进行, 而高炉型钛渣的性质, 主要以合成熔体进行研究 [8]。

首先研究了自然炉渣的粘稠特性、流动性同化学组成的关系。

炉渣粘度是用电振式粘度计和扭摆式粘度计在缓慢 (2—8 度/分) 冷却或加热熔融情况下测定的 [2]。

向碱度为 1.20、含 TiO_2 5% 的原始炉渣熔体加入二氧化钛, 使其二氧化钛含量接近 10% 和 15% (图 1, A)。

原始炉渣在高于 1550℃ 的温度区间具有满意的流动性, 加入二氧化钛达 10% 时, 炉渣的粘度显著下降, 当进一步提高炉渣中 TiO_2 的浓度时, 炉渣的粘度几乎重新增大到原始炉渣的粘度值, 在高温情况下, 所有这些半合成渣的液态流动性仍然比制钢生铁炉渣的液态流动性好 (图 1, B—E)。

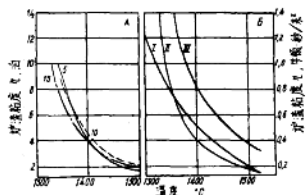


图1 炉渣粘度同二氧化钛含量及碱度的关系：

A——碱度 (CaO/SiO_2) 为1.20的半合成渣 (线上的数字为二氧化钛的%) ;
B——含氧生铁和普通炼钢铁的自然渣 (I—II)

所研究的自然高炉渣 (图1, B) 具有下列的化学成份 (% , B—碱度 CaO/SiO_2) :

	I	II	III
TiO_2	8.0	7.0	1.05
V_2O_5	0.16	0.06	—
SiO_2	30.1	30.0	34.2
CaO	31.0	36.8	40.2
Al_2O_3	16.2	13.1	13.6
MgO	10.8	10.7	7.6
MnO	0.5	0.3	1.0
FeO	1.0	0.57	0.67
FeS	0.1	—	—
S	0.50	0.72	0.50
B	1.23	1.08	1.31

显然, 含氧生铁炉渣 (图1, B—I和II) 比普通炼钢生铁 (III) 炉渣粘度低, 这是由于在含氧生铁炉渣中有二氧化钛存在的缘故。

在1370—1500℃温度范围内, 随着炉渣的碱度由1.03提高到1.23 (图1, B—I和II), 炉渣粘度稍有降低, 但是, 炉渣变成较短渣。因此, 出渣时不致因液态流动性不佳而产生困难。

用三种不同成份的渣 (图2, a—b) 进行了氧化镁对其液态流动性的影响的研究:

	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2 (%)
a	9.5	31.1	27.5	18.2	9.4
b	14.4	29.2	25.8	15.3	8.5
b	20.9	27.3	27.0	14.2	7.3

氧化镁加入量达到14%时, 炉渣粘度下降; 当进一步提高氧化镁浓度时, 熔体开始结晶的温度显著提高, 而粘度实际上保持不变。可见, 提高氧化镁的浓度到10—14%以上, 显然是不适宜的。

用三种不同二氧化钛含量的炉渣研究了炉渣的过

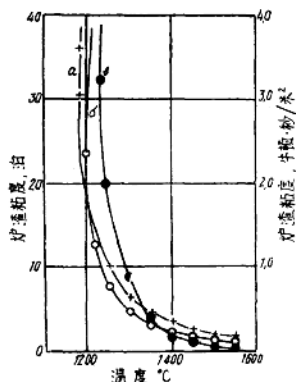


图2 在含氧生铁的冶炼中氧化钛的含量对炉渣粘度的影响 (图中a—c——不同成份的渣)

热度对其粘度的影响 (图8)。试验是在石墨坩埚中进行的, 且在1650℃的温度下保温2.5小时。

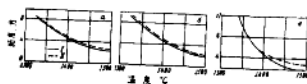


图3 炉渣中二氧化钛含量 (a—8.2%; b—10.0%; c—15.0%) 对炉渣熔体在石墨坩埚中高温下恒小时以后粘度变化的影响:

● I—高温恒温静置以前; ● II—高温恒温静置以后

含二氧化钛8.2%的自然高炉渣 (a) 同含二氧化钛10%的炉渣一样, 在恒温静置以后实际上并未改变其自身的粘度。然而, 含二氧化钛15%的炉渣 (c) 在高温下恒温静置以后, 变得更粘稠了。

炉渣粘度的增加, 能引起炉渣异质的产生。显然, 在高炉炉缸的还原条件下, 由于生成铁的氮化物和碳化物, 炉渣熔体的异质度大大地增高了。

高炉冶炼铁磁铁矿时, 大粒渣屑的形成过程的极大发展, 使冶炼操作尤为困难。

在化学组成方面, 大粒渣屑炉渣 (分子) 不同于出铁时的下渣 (分母), 而含有较高的氧化亚铁和碳 (% , 而且碱度也是较低的):

SiO_2	CaO	MgO	FeO	V_2O_5	TiO_2	S	C
28.54	28.34	11.41	1.69	0.19	6.71	0.67	1.50
27.50	30.00	12.38	1.04	0.19	6.98	0.74	痕量

这证明大粒渣屑炉渣接近于高炉初期渣。同样,大粒渣屑中的金属(分子)与高炉所产生铁(分母)在成份方面也有很大的差别(%):

Si	S	V	Ti	C
11.84	0.400	0.40	3.00	5.20
0.47	0.038	0.41	0.41	4.75

将大粒渣屑中的铁粒和含钒生铁及平炉生铁试样切片,在不经酸洗和经过酸洗两种情况下进行了金相研究。

在这些试样中,发现了两种类型的夹杂:氮化钛(TiN)和钒酸铁($FeO \cdot V_2O_5$)。

在含钒生铁和铁粒中,第一类夹杂占多数,且其含量随生铁中含钒量的增加而增多。

在炉渣中也发现了这两种类型的夹杂,钛的氮化物很少,而钒酸铁约多一倍多,它们的含量与炉渣中 V_2O_5 的含量成正比地增加。

同乌拉尔黑色金属科学研究所一起,在有效容积为6米³的实验高炉上专门进行了含钒生铁的冶炼。在炉腰和炉腹区域的熔毕的生铁中,含有大量的硅、钛和钒。随着生铁的向下沉降,这些元素的浓度提高;在呈还原气氛的风口水平部位,其各平均浓度分别为最终产物中该元素的130%,74%和67.5%。

沿炉半径取出的所有铁样中,硅含量都超过最终生铁中的硅含量。

仅在高温区域的试样中,钛含量比最终生铁中的钛含量高,而温度很低的炉缸各点的试样中,含钛量都比最终生铁中的含量低。

在炉腰、炉腹和炉缸区域的所有试样中,铁珠的含钒量均比最终生铁中的含钒量低,但是,在更高的温度条件下,其含钒量是有所提高的。

这样,就可以推定,随着炉料的下降,铁的氧化物以及二氧化钛的还原过程得到发展,以及,在高温下,二氧化钛最终被固体碳还原成金属钛,而且,由于钛的氮化物和碳化物的形成,致使二氧化钛的还原过程更复杂了。这些氮化物和碳化物是极其难熔的,它们不形成共晶熔系,既不溶于铁中,又不溶于渣中,它们以低分散相形式析出而引起铁和渣的异质体的生成。异质系的粘度可按阿·爱因斯坦公式确定[9]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\varphi) \quad (1)$$

式中 φ ——系统的异质度

根据已有的资料[2],含Ti 0.3—0.4%的生铁的粘度为普通炼钢生铁粘度的20倍,即等于 40×10^{-3} 牛·秒/米²(40厘泊),根据这些数据,生铁的异质度达到7.6%,约含 TiO_2 8.5%的自然炉渣的异质度接近于2%。

按照公式[1]计算的和按照显微镜观测的金属

和炉渣的异质度的数据,彼此结果是相接近的。

因而,低分散相(不熔的钛化合物)在生铁和炉渣之间的分配是不平衡的,主要是进入到生铁中。

如果假定生铁的异质度与其含钛量成正比,那么,对于大粒渣屑(TiO_2 8—5%)来讲,金属颗粒的粘度几乎应为高炉生产的含钒生铁粘度的10倍多,即约为 $(300-500) \times 10^{-3}$ 牛·秒/米²(3—5泊)。

和上述情况相类似,大粒渣屑炉渣的粘度应接近于 2.8 牛·秒/米²(28泊),如此粘稠的渣和糊状物质相似,其四周包以由金属小珠形成的外壳。显然,这个外壳的厚度是不大的,但是它足以抑制金属和炉渣之间的扩散过程。因此,在化学组成方面,大粒渣屑中的金属和炉缸中生铁成份有很大差别,而同炉腰、炉腹中的铁珠的成份相近。

所以,钛的还原度及其碳化物、氮化物的形成,决定着铁和渣的异质体的形成,也决定着大粒渣屑形成效应发展的充分性。

在高炉操作条件下,大粒渣屑生成的数量取决于炉子温度、烧结矿中氧化亚铁含量以及烧结矿的强度。在高温度($Si > 0.7\%$)和高氧化亚铁烧结矿($FeO > 18\%$)的情况下,大粒渣屑在上、下渣中的数量都有增加。和硅相似,钛的还原度也当然地随着温度的升高而增加。

显然,当烧结矿中氧化亚铁含量高时,由于烧结矿的强度低和粒度组成不均匀,造成高炉内炉料和煤气流的不合理分布,致使还原过程和初期造渣过程极不均匀地发展。这种情况已为堵渣口时,炉子下部一定区域内的压差增大和高炉鼓风压力提高的不稳定所证实。

沿炉身周边区域,用探测的方法发现在炉身下部水平部位有很高的温度(达1150—1200℃),而要穿透由风口根部到炉缸中心这一区间是极困难的。

因此,硅和钛在高炉边缘和中心区域的过还原,以及氧化铁在中间区域间接还原过程进行的不充分性,促使着大粒渣屑的生成,并造成炉缸工作的不能令人满意的状态。

四、工艺的改进方向

根据对炉子操作情况的观测、试验数据的分析以及冶炼指标的统计整理,公司对于利用自熔性铁钒烧结矿冶炼含钒生铁的工艺提出了一些建议。

首先,必须保证高质量的原材料。

高炉生产率、焦比、钒的回收率和烧结矿强度转数指数之间的相关系数分别为-0.26, +0.37和

-0.25。这证明烧结矿的强度起着重要的作用。对烧结矿进行过筛和去除炉料中<5毫米的粉状颗粒以后,应能从根本上改善高炉炉况。

烧结矿的还原度几乎不影响高炉冶炼的主要指标,这是由于烧结矿的还原度在比较窄的范围内(40—43%)变化。当烧结矿的还原度改善时,仅使铁的分配系数有明显提高。

烧结矿中的氧化亚铁对炉缸中各种过程的进行和对大粒渣屑的生成效应产生成直线关系的负作用,故烧结矿中氧化亚铁的含量不应超过14—16%。

焦炭的转鼓指数对高炉生产率的影响没有测定,但是,这也并不意味着这两个因素之间没有联系。炉子生产率同风口至炉喉间压力差的相关系数为0.47;可见,由于排放冶炼产品困难,所以难于实现焦炭机械强度的短时间的改善;焦炭的转鼓指数对铁的还原有显著的影响;焦炭的强度愈好,则生铁中铁含量愈低。焦比、铁和硫的分配系数同样在很大程度上是由焦炭的转鼓指数所决定的。

希望提高焦炭的强度到325—330公斤(以转鼓内的指标计),而落在鼓下的要小于35—38公斤。

在冶炼铁磁铁矿时,原材料的化学成份和粒度组成的稳定是特别重要的。因此,焦炭转鼓指数的波动不应超过 ± 2 公斤;烧结矿的强度波动不应超过 $\pm 1\%$,烧结矿中含铁量的波动不应超过 $\pm 0.5\%$,其碱度的波动不应超过 $\pm 0.08\%$,氧化亚铁含量的波动不应超过 1.0% ,二氧化钛含量的波动不应超过 $\pm 0.05\%$ 和还原度的波动不应超过 $\pm 0.5\%$ 。

造渣制度应保证最大的铁回收率和生铁的更充分脱硫,并阻碍铁和硅的还原,为炉子高效率作业建立条件。

然而,要同时充分满足这些互相矛盾着的要求是不可能的。例如,提高相对出渣量,虽降低生铁中铁和硫的含量,但其余所有的冶炼指标就会变坏;随着炉渣碱度的提高,虽改善了铁的回收率和金属的脱硫,但别的指标又变坏了。按我们的看法,炉渣碱度的这些影响,与其说是由于渣中氧化钙活度的提高所引起,不如说是由于炉渣熔点的提高而使炉缸有更高的物理热所造成的。

当自然炉渣的碱度为1.10时,它具有最低的粘度,而提高炉渣碱度(在1.00—1.20范围内)又导致炉子生产率降低、焦比升高和铁的过度还原。因此,冶炼含铁生铁时最合理的炉渣碱度,显然应不低于1.05—1.10。

向炉渣(本来就是低粘度的)内添加稀释剂是不合理的,因为对分散相的粘度的主要影响因素用这些添加物是不能排除的,仅仅对那些能够降低炉渣的异

质度并能阻碍铁的氯化物形成的添加物,能期望有些效果。

渣中二氧化钛含量增加,相应地提高了铁的还原度和强化了铁的碳、氯化物的生成,从而使炉况变坏,但是,这个影响可利用炉内能阻碍铁还原的另外一些因素来抵消。

后期渣中的氧化亚铁对铁的分配系数有着显著的影响。随着渣中氧化亚铁含量的增加,铁还原进入生铁中的量减少了。显然,这同样是因为炉缸中热量不足之故。因此,后期渣中氧化亚铁的含量不具有独立的功用,而为炉子的热状态所决定。既然渣中氧化亚铁阻碍铁的还原,所以它还是有益处的,然而它对炉渣的脱硫过程和对炉渣的起泡性起负作用。因此,进入炉缸中之炉渣的氧化亚铁含量必须予以限制。

出渣量低于0.450吨/吨生铁时,脱硫过程大大地恶化。因此,需要提高炉渣的碱度和炉缸的温度。根据在马格尼托哥尔斯克钢铁公司的一座高炉上进行的低渣量冶炼试验的结果,也得出了类似的结论[10]。

因此,必须明确地规定出卡契卡纳尔铁磁铁矿的最佳的选别程度。

根据转炉炼钢的要求条件,生铁中的含硅量必须保持在一个狭小的范围内(0.3—0.5%)。

高炉内硅的还原,不仅取决于炉温,而且还取决于其它一系列因素。可以认为,在其它条件相同的情况下,对生铁含硅量起决定性作用的是矿石负荷。

冶炼的所有主要指标,都与生铁中含硅量有相当紧密的联系;提高生铁含硅量对炉子生产率、焦比和铁的分配系数都有不良的影响,相反,铁的回收和金属的脱硫却能得到改善。

对炉子要求的狭小的加热范围,还因为当炉子过热时,大粒渣屑的生成极大地发展,渣口烧损以及导致更大的金属损失;而当炉子冷行时,炉渣的粘度又增大、风口灌渣而造成渣皮损失等等。

所以,仅在热状态稳定和每相邻炉次生铁中含硅量变化不大的情况下,才能达到冶炼的顺利进行。

冶炼含铁生铁时的鼓风量,应根据相应于炉料平稳下降时的压力差决定。然而,由于炉缸处于极强的热状态,因此,风口和炉喉之间的压力差,必须控制在比冶炼平炉生铁时的压力差有稍大的余量的程度。仅在原材料的强度和粒度组成得到改善的条件下,才能增加向炉内的鼓风量。

在高压下进行冶炼,具有无可争辩的优越性。

采用高温鼓风与高矿石负荷相配合的方法是非常有利的。这可阻止硅和铁过早的在炉腹进行还原(当提高炉渣的碱度时,这些元素在炉缸中进行还原是困难的)。

鼓风的温度不仅影响到焦炭的消耗量,而且还影响到高炉的生产率(矿石负荷强度)。因此,风温应不低于1000℃。

鼓风湿度与焦比有紧密的联系:鼓风加湿过分导致焦炭过耗。冶炼含钒生铁时,鼓风的湿度应最低,以保障随时调整炉子的热状态。

冶炼含钒生铁时,采用富氧鼓风应是有益的。正如大家所知道的,当向炉内吹入天然气时,沿炉子断面上的平均温度和温度梯度都有所降低,这应有利于

风咀数量的减少,而在风咀处钛是要过还原的。

以表压为0.6—0.8兆牛顿/米²(6—8大气压)的氧气流直接供入炉缸中应是特别有益的,它可减小进行还原过程的炉缸的体积,使钛难于还原,甚至还使氧化已经还原了金属钛。

钛对高炉冶炼过程和冶炼技术经济指标起着不良的影响,然而,又不可能将它完全清除掉。显然,这就使含钒生铁的冶炼比普通平炉生铁的冶炼更困难些。

参 考 文 献

1. Равикович И.М. и др., «Сталь», 1965, № 8
2. Коротака К. и др., «铁与钢», 1964, 50, № 1
3. Соколов И. А., «Доменный процесс», ГОНТИ, 1938, 71页
4. Schenck H, Froberg M. G., «Archiv für das Eisenhüttenwesen», 1962, 33, № 7, 421—425
5. Семик И. П., «Известия АН СССР; отд. техн. наук», 1941, № 4
6. Корязин И. А. и Резниченко В. А., Сб. статей. «Титан и его сплавы», вып. 4, Изд. АН СССР, 1960
7. Михайлов В. В. и Белякова Е. П., «Сталь», 1942, № 1—2
8. Миллер В. Я. и Бабушкин Н. М., «Сталь», 1961, № 5
9. «Краткая химическая энциклопедия», 1, Москва, 1961, 719页
10. Бабарыкин Н. Н. и др., «Сталь», 1964, № 12

[四川省科技情报所译自《Сталь》, 1965, № 6, 492—497]

利用天然气冶炼含钒生铁

А.А.Фoфaнoв, И.И.Пyшкaш 等

利用天然气把卡契卡纳尔铁磁铁矿烧结矿冶炼为含钒生铁的工艺, 已为苏联下塔吉尔钢铁公司与乌拉尔黑色金属科学研究所共同掌握。冶炼含钒生铁时, 必须保证最充分地还原钒, 同时限制对于随后将生铁冶炼为钒液和半钢所不需要的杂质硅和钛的还原。

将天然气吹入炉缸, 起着两种作用。提高炉缸气体的还原能力, 有助于钒的还原, 但因铁得以更充分

的还原而使熔炼产品的处理复杂化; 同时, 温度和氮的分压力的降低则起了相反的作用。

1965年5月15日, 第一次利用天然气在下塔吉尔钢铁公司的一座有效容积为1242米³的高炉中冶炼了含钒生铁。为了对天然气的利用率进行鉴定, 在容积相同的两座高炉上进行了对比试验。烧结矿的大约化学成分(%)为:

	Fe	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO SiO ₂
卡契卡纳尔烧结矿	54.9—55.5	11.2—12.4	0.58—0.60	2.90	2.8—3.2	2.6—3.2	1.2—1.3
列别日含钒烧结矿	53.3—56.4	18.1—20.7	0.40—0.45	2.2—3.0	2.3—3.1	2.3—2.8	1.24—1.31
列别日普通烧结矿	53.4—53.8	17.0—17.7	0.13	—	2.0—2.3	2.3—2.5	1.17—1.23

与列别日的含钒烧结矿及普通烧结矿相比, 卡契卡纳尔烧结矿强度转好(转鼓强度指数为22.37—23.33%, 而列别日含钒烧结矿为30.2—31.0%, 普通烧结矿为30.6—31.9%), 所含粉末量更少(级别为0—5毫米者达10.0—15.5%, 而不是18.6—

26.8%)。焦炭含灰分10.7%, 硫0.4%, 挥发物0.8%, 水分2.2%, 转鼓试验强度指数为314公斤。

试验期间高炉作业的主要技术经济指标如下表所列。

指 标	对比期	高 炉 作 业 期			
		A		B	
		I	II	I	II
天然气耗量(米 ³ /吨生铁)	—	49.8	53.6	81.9	84.0
炉料中Fe含量(%)	55.03	55.16	55.13	55.04	55.22
利用系数(米 ³ ·昼夜/吨)	0.681	0.656	0.642	0.649	0.642
鼓风:					
耗量(标米 ³ /分)	1739	1913	1893	2024	2060
压力(计示大气压)	1.96	2.05	2.07	2.29	2.32
温度(℃)	981	996	1001	995	1020
湿度(克/米 ³)	31.5	21.9	23.9	12.3	9.2
高炉煤气:					
温度(℃)	268	310	298	324	292
压力(计示大气压)	1.00	0.98	0.99	1.15	1.12
成分(%):					
CO ₂	17.36	17.04	17.02	16.60	16.75

CO	24.76	23.22	22.43	22.58	22.49
CH ₄	0.28	0.27	0.23	0.22	0.20
H ₂	2.53	4.66	4.75	5.53	5.93
炉料耗量 (公斤/吨生铁) :					
焦炭 (干)	561	525	514	519	522
卡契卡纳尔烧结矿	1396	1392	1591	1657	1731
列别日含钒烧结矿	—	146	—	—	52
列别日普通烧结矿	349	204	174	119	—
天然气代替焦炭系数 (公斤/米 ³)	—	0.73	0.88	0.51	0.46
氢利用率 (%)	45.14	46.22	49.78	50.20	45.41
直接还原度 (Rd)	0.35	0.27	0.27	0.24	0.25
渣量 (公斤/吨生铁)	448	445	450	423	442
生铁成分 (%) :					
Si	0.41	0.36	0.36	0.32	0.31
S	0.040	0.034	0.029	0.017	0.018
V	0.45	0.43	0.45	0.44	0.46
Ti	0.27	0.27	0.29	0.35	0.38
炉渣成分 (%) :					
SiO ₂	29.75	29.16	30.20	30.05	29.70
Al ₂ O ₃	15.42	16.72	15.51	15.42	15.39
CaO	31.84	30.19	30.50	32.92	30.91
MgO	10.10	10.25	10.46	10.70	11.98
FeO	0.82	0.71	0.69	0.61	0.64
S	0.62	0.51	0.51	0.51	0.52
TiO ₂	8.79	9.16	9.27	8.09	8.52
V ₂ O ₅	0.19	0.16	0.16	0.14	0.13
碱度 (Ca/SiO ₂)	1.07	1.04	1.01	1.10	1.04
K _v = [V] / (V)	4.25	4.75	4.87	5.43	6.16

在高炉A中,在同时将鼓风温度升高15—20℃,湿度降低到7.6—9.6克/标米³的情况下,将49.8—53.6米³/吨生铁的天然气吹入炉缸,保证了间接还原过程更充分地发展(Rd从0.35减至0.27),并使高炉总压差从0.96升到1.08工程大气压时,更好地保持炉况顺行。由于增大了风耗量和矿石负荷量,高炉生产能力增长3.7—6.1%,而焦比降低6.5—8.4%。换算为相同的条件后,天然气代替焦炭的当量为0.73—0.88公斤/米³。

利用天然气的高炉炉况的改善,可以在炉缸加热制度低限的情况下,即生铁中硅的含量从0.41%减少到0.36%情况下作业。同时,虽然炉渣碱度从1.07降低到1.04—1.01,但生铁中硫含量仍从0.040%下降到0.034—0.029%。

大家知道,随着含钒生铁中硅浓度降低,钒和钛含量也相应地减少。但是,在试炼时,这种现象并没有发生,其原因有二:①气体的还原能力提高后,这

些元素还原更充分;②炉料加入大部份含钒钛烧结矿后,炉料与这些元素的收入量增大。

天然气耗量增大到82—84米³/吨生铁后,高炉B可以在炉缸加热还要低些的情况下,即生铁中硅含量平均为0.31—0.32%情况下作业。增大天然气耗量相应地加速了间接还原过程,为钒钛更充分地还原创造了条件——在生铁与炉渣之间,其分配系数达到了最大值;K_v = 6.16, K_r = 0.074。

天然气耗量提高后,相应地要求焦比最低,而生铁中硫含量最少(甚至在降低炉渣碱度时也是如此)。但是,天然气利用率却随着耗量的增大而减少——在这种情况下,天然气代替焦炭的当量减少到0.46—0.51公斤/米³。

在高炉A上,研究了吹入天然气时,以及停止从试验性风口供给天然气后气体组成沿炉缸半径变化的情况。

炉缸气体组成的特点是CO浓度沿着离风口的距

吹炼含钒生铁时氧气转炉熔池中 反应动力学特性

С. И. Попель, Л. А. Смирнов等

在以前的两篇文献中已经指出,在底吹转炉中,反应速度受到氧气通过金属表面层这一过程的限制,而氧气在某些个别组分间的分布则是根据这些组分对氧气的标准亲和力,以及表面浓度来完成的。生铁组分氧化的相对速度(根据耗氧量)由下式决定:

$$\begin{aligned} U_{Fe} : U_s : U_{Si} : U_{Mn} : U_T : U_{P} \\ = K_{Fe} \cdot C_{Fe}^{*} : K_s \cdot C_s^{*} : K_{Si} \cdot C_{Si}^{*} : K_{Mn} \cdot \\ C_{Mn}^{*} : K_T \cdot C_T^{*} : K_P \cdot C_P^{*} \quad (1) \end{aligned}$$

式中 K_i ——为 $[Me] + [O] = (MeO)$ 反应的平衡常数,按氧原子的平均值(克)计算; C_{Ti}^{*} 为杂质的表面浓度。

在顶吹转炉中,气体和金属的单位接触表面要比底吹时小得多,生铁组分从反应表面所通过的行程太大,而且熔池比较平静,因此可以预料到在转炉中扩散困难的作用增大。在扩散状态下,杂质氧化速度的关系则不同〔3〕,即:

$$\begin{aligned} U_{Fe} : U_s : U_{Si} : U_{Mn} : U_T : \dots \\ = D^{2/3}_{Fe} \cdot C_{Fe} : D^{2/3}_s \cdot C_s : 2D^{2/3}_{Si} \cdot C_{Si} : \\ D^{2/3}_{Mn} \cdot C_{Mn} : 1.5D^{2/3}_T \cdot C_T : \dots \quad (2) \end{aligned}$$

离而急剧增大。在氧化带以外,气体中的CO的含量达到90—95%,从而证明这里的直接还原过程进展剧烈,同时存在着低还原材料堵塞,以及气体从风口中心渗透入炉缸中心带很弱等现象。

在普通鼓风时,炉缸氧化带的深度在 CO_2 消失后为1200毫米, O_2 消失后为900—1000毫米。在供给天然气的时候(78米³/吨生铁),鼓风机从风口流出后立即与天然气相互作用,因而在600毫米距离时就相当早地从气相中消失(与氧的消失一致)。并且比普通鼓风时更早地在气体中出现 CO 。送入天然气使风口中心温度下降,从而减低 CO_2 还原反应速度,並扩大其消失范围。

式中 C_i ——用体积表示的组分浓度(克分子/厘米³); D_i ——为氧化时静止熔池中分子扩散系数(2和1.5是氧化1克原子杂质所用去的氧原子)。当存在转炉反应所特有的湍流波动时,应该用湍流扩散系数代替湍流波动。此外,包括数值 D_i 的指数也可以稍加变动。

因为,温度变化程度、炉渣的组成和质量、铁的烧损以及反应的其它指标均取决于氧化速度,所以最好能对反应状况进行一番估计。

本文大致评价了扩散环节及动力学环节在顶吹氧吹炼含钒生铁时杂质氧化顺序中的作用。这里研究的只是在渣相中的扩散。

沿熔池深度的组分浓度差

既然氧气传到生铁和钢中的速度常数直到现在还不清楚,那么,看来就不可能与扩散的速度常数进行比较。但是,知道沿熔池深度的浓度差,就可以对反应的扩散阻力部份进行估计;对于扩散状态,表面附近的相应组分含量近似于零,容积和表面间浓度

因此,经过在大容积高炉上进行的上述这些研究和试验,终于掌握了利用天然气冶炼含钒生铁的工艺。这一工艺可以使高炉生产率提高3.7—6.1%,焦比降低6.5—8.4%。

天然气的利用率决定于因提高鼓风温度、降低湿度或者送氧而耗用天然气的多少,以及分解碳氢化合物耗用热量的补偿程度。随着天然气耗量的增加,代替焦炭系数及高炉生产率的增长都会减少,而焦炭节约量及钒回收率则会提高。

利用天然气可以改善生铁与炉渣间钒、硫、钛的分配系数,並提高含钒生铁的质量。为了提高天然气冶炼含钒生铁的利用率,富氧鼓风是合理的。

〔四川省科技情报所译自《Металлург》, 1968, №9, 6—8〕

差 ΔC_i 实际上等于杂质总浓度 C_i ；在动力学状态， ΔC_i 近似于零，而在过渡状态，则 $0 < \Delta C_i < C_i$ 。

在罐中用氧气吹炼液态生铁时，发现金属表面锰和硅的浓度比内层更低〔4〕。

在文献〔5〕中，作者通过在顶吹转炉不同深度取样的方法，查明上部水平面的碳、硫含量比容器的更低，然而他们并没有发现其他组分也有这种差别。

在文献〔6〕中，已经注意到熔池中上部水平面的金属中Si、Mn的浓度升高的现象，虽然下部水平面和上部水平面试样的组成的区别比较小。

为了弄清楚关于扩散环节的作用的问题，我们在用氧将含钒生铁吹炼成半钢的10吨转炉熔池的不同深度取金属试样，反应第一阶段的特点是熔池温度比较低〔7、8〕。为了在这一系列试验时保持这一温度，除了在兑铁水之前将氧化铁皮加到转炉底部或液态金属表面之外，还与氧气一起喷吹了水。氧气压力

为11—14计示大气压，氧气单位消耗量为5—6米³/分，氧化皮为40—80公斤，水为6—13升/吨铁。

为了在不停止鼓风的情况下用钢索在风咀附近进行取样，架了一付有三个水口砖的杆柱，这三个水口砖分布在距柱脚及炉底50毫米（第一水平面）、300毫米（第二水平面）和600毫米（第三水平面）的位置上。静止熔池的深度约为650毫米。

最后一个水口砖位置的高度的确定，应当使其开初用木盖盖住的砖口能够对着金属和气体的分界面为宜。看来，水口砖的位置是靠近表面的，因为有几次试验在炼制半钢时，上面的一个水口砖由于没有浸到熔体内，仍然是空的。而在其他情况时，金属水平面稍高一些，水口砖就充满金属。

表1列出一系列试样分析结果和取样时间（包括上部水平面试样的资料）。

熔池不同水平面上氧化杂质的含量（%）

表1

炉次*	t (°C)	τ (分/秒)	取样的水平面**	含 量 (%)					
				C	Si	Mn	Cr	V	Ti
A	1270 1400	1—30	I	4.01	0.10	0.11	0.27	0.20	0.03
			II	3.97	0.09	0.10	0.27	0.18	0.03
			III	3.90	0.05	0.07	0.19	0.12	0.02
			α	8	50	36	30	40	33
B	1290 1425	1—00	I	4.01	0.15	0.19	0.37	0.26	0.05
			II	3.75	0.14	0.16	0.32	0.25	0.05
			III	3.76	0.08	0.10	0.30	0.20	0.04
			α	6	44	47	19	23	20
		2—00	I	3.96	0.12	0.12	0.27	0.22	0.05
			II	3.88	0.11	0.12	0.27	0.20	0.04
			III	3.29	0.11	0.08	0.17	0.14	0.02
			α	17	8	33	37	36	60
		4—05	I	3.17	0.02	0.03	0.06	0.08	0.03
			II	2.71	0.03	0.03	0.06	0.08	0.05
			III	1.08	痕迹	0.10	无	0.09	0.02
			α	2.10	痕迹	0.10	0.03	0.06	0.02
B	1340 1600	2—00	III	1.80	痕迹	0.09	0.06	0.08	0.03
			α	9—15	痕迹	10	—100	10	—50
		4—05	I	0.88	痕迹	0.09	无	0.08	0.05
			II	0.92	痕迹	0.09	0.10	0.08	0.03
			III	0.70	痕迹	0.06	0.10	0.07	0.03
			α	20—25	痕迹	33	—100	12	40

*A、B——吹炼成半钢；B——将半钢吹炼成钢（在转注半钢和分离炉渣的时间）