

高炉有害元素

文献汇编



水城钢铁厂科技情报室

一九八三年十一月

前 言

高炉中有害元素(K、Na、Pb、Zn等)对高炉操作、炉衬寿命、环境保护等等都带来极大的影响。因此,它日益为广大炼铁工作者所重视。我厂在这方面也正在开展工作,并成立了“高炉有害元素”攻关组。为配合我厂对高炉有害元素的技术攻关,并向国内同行提供一些这方面较全的资料,自今年五月以来,水钢科技情报室陆续收集了大量的中外文资料,现整理汇编出版,供参考。

《汇编》包括四个方面的内容:一、译文(15篇),二、综述(1篇),三、文摘*(66篇),四、题录(54条)。

在编辑过程中,曾得到冶金部情报研究总所、中国科技文献复制公司、中国科技情报研究所重庆分所、上海科技情报研究所以及全国其它有关单位的大力协助和支持。同时还得到我厂广大科技人员的大力支持。在此,我们谨表谢意。

《汇编》的编辑工作由朱大复、黄霖负责。参加人员有:姜金声、乐德俊、孟庆华、陶光芬。

鉴于我们水平有限,加之时间仓促,人力、物力等条件的限制,错误和不当之处在所难免,敬请指正。

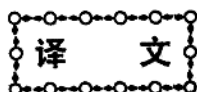
* 文摘按原文发表时间顺序排——编注

——编者

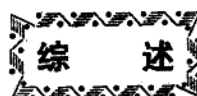
一九八三年十一月

目 录

前 言



冶金工艺过程中有害元素，特别是锌的循环.....	(1)
高炉内碱金属和钾的循环及其对高炉操作的影响.....	(4)
高炉过程中锌的平衡.....	(11)
锌在高炉内的循环.....	(19)
从高炉炉尘中回收锌.....	(20)
从高炉炉尘中回收锌的方法.....	(22)
冶炼含锌原料.....	(24)
以湿法透分.....	(29)
生产生铁.....	(32)
碱和钾.....	(41)
碱钾.....	(42)
关于高炉内碱金属的来源和防止办法.....	(43)
大型高炉内碱金属化合物的分配.....	(46)
高炉砖衬中闪锌矿的形成.....	(50)
高炉渣皮状况的检测.....	(51)



高炉中的有害元素——锌的危害及防治.....	(54)
文 摘.....	(59)
题 录.....	(74)

封面设计：孟庆华

冶金工艺过程中有害元素，特别 是 锌 的 循 环

斯捷方·泽林斯基

高炉炉料中锌和碱的含量。含铁废料封闭循环对有害元素浓度的影响。通过净化高炉煤气从沉渣中去除有害元素的方法。

冶金原料中除了含有从冶金工艺观点来看是有益的元素之外，还经常含有其他一些杂质，不仅对冶金过程的产品质量，而且对冶金过程进行的方法都具有有害的影响。高炉炉料中含有锌、铅和碱时尤其危险，高炉原料可分下面两类：

a、初级原料，这就是矿石、熔剂、矿石代用品和焦炭。它们都含有不同数量的有害元素，并且经过烧结或者直接经过高炉而参加到冶金工艺的物质循环中来。

b、冶炼铁载体废料，在冶炼过程中有一些有害元素和化合物集结其中。废渣中所含的锌、铅和碱这些有害物质，首先是起初级原料中所含的这些有害物质的作用，其次也起调节冶金过程的作用。

在现代高炉实践中，最受注意的是碱和锌。精确地控制和初级原料一起加进高炉的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 及 Z_n 的含量，对于消除或者限制高炉炉料中碱和锌所引起的后果具有重要的意义。根据许多国家的实践经验，确定了可以加入高炉的每一吨块料中碱和锌的极限含量。美国采用的许可极限是每一吨原料中含 Z_n 量 0.5 至 1.0 公斤，英国采用的极限含量是每一吨原料中含 Z_n 量 0.5 公斤，西欧国家则是每一吨原料中含 Z_n 量 0.2 公斤。然而碱的许可含量则为 4.5~5.0 公斤/每吨原料[1]。高炉炉料的组份选择以不超过这些许可含量为限。

就我国冶金业的条件而论，要达到每吨高炉炉料中如此低的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 及 Z_n 含量往往是很困难的。这首先是由炉料的条件造成的，由于炉料的条件而不得不使用那些将大量的碱和锌带进高炉的原料。高炉和烧结原料中锌和碱的含量见表 1。

通过烧结和高炉而利用的初级原料中，含锌量最高的是我国的白云石。所使用的白云石大都含有 0.15~0.30% 的锌，而有几个品种的白云石，这个含量还达到 0.40~0.45%。在高炉原料（小块和大块矿石）中，锌的含量在 0.01~0.06% 的范围内。在烧结的大多是精矿的原料中，含锌量低于 0.01%。

炉料中碱的含量比锌高。焦炭粉灰、Nikopol I 镁(magnanowa)矿和磁铁矿都是最大的碱载体（1% 以上）。其他原料的含碱量测定为 1% 以下。国产的熔剂、巴西(brazylia)矿及某些精矿的含碱量低于 0.1%。在防止高炉中碱的方法中，除了控制加入高炉内的碱的数量和不许它超过许可限量之外，还可从工艺上采取一些措施，将它们从高炉中清除掉。在炉渣碱度(zasadowos'c')降低或炉渣数量增加的情况下，从高炉中去除碱的数量可以提高。

在有锌存在的情况下，只有通过控制初级原料和铁载体废料中的含锌量去控制加入高炉中的锌的数量。但是，这并不减少存在于炉料中的所引起的巨大困难的危险性。废料中的含锌量与初级原料中的总含锌量有关。高炉炉料中含锌量的增加，引起高炉炉尘和沉渣*中含

锌量的明显升高。这一点说明了我国冶金业的情况。在将锌生产中的碱性很强的含锌量1.45%的熔渣用作烧结过程中的熔剂的试验中，发现烧结矿中的含锌量从0.2%增加到了0.64%，高炉总炉料中的含锌量从0.14%增加到0.30%。这就使得高炉炉尘中的含锌量从0.6%增加到了2.7%[2]。

当每吨原料的含锌量保持稳定、高炉的工作出现波动时，高炉炉尘和沉渣中的含锌量也有增加。国内有一座高炉加了含锌量为0.46%（一吨原料含锌0.9*公斤）的烧结矿，在高炉运行正常的情况下，炉尘中的含锌量为0.52%，在高炉工作情况波动（锌引起）时期，炉尘中的含锌量增加到0.98%[3]。锌集结于高炉铁载体废料，大大限制了利用它们的可能性。迄今为止，在包括初级原料和烧结系统——高炉废料在内的物质循环中，高炉过程中锌的数量是通过部份单独使用废料而进行调节的。只有烧结过程的废料及高炉炉尘得到利用。含锌量最高的高炉沉渣从循环中排除出去。现在沉渣都堆放在冶炼厂内围出来的堆场上。从循环中排除出去的还有块料（含锌量0.02~0.03%），熔渣（含量0.005~0.007%）以及净化煤气中的炉灰（根据文献[3]介绍，净化煤气中的含锌量为7.6%）。若将100%的锌加到高炉中去，那末有20~25%的锌与初级除尘器(odpylnik)中的炉灰一起回到循环中去，约有

表1 某些高炉炉料和烧结炉料中锌和碱的含量

炉 料	含 量			
	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O
“Zelatowa”白云石原料	0.16	0.06	0.03	0.09
Tarnog白云石厂，白云石原料	0.29	0.07	0.03	0.10
高炉焦炭粉灰	0.06	2.09	1.70	3.79
富菱铁矿	0.038	0.79	0.04	0.83
MPD大块料(Grudki)	0.036	0.04	0.06	0.10
Fe—Mn生产熔渣	0.025	0.12	0.29	0.41
“Rubble”巴西矿	0.019	0.01	0.01	0.02
Malmberget“A”矿	0.014	0.019	0.39	0.58
MPB大块料(Grudki)	0.013	0.08	0.08	0.16
“Czatkowice”石灰石	0.013	0.05	0.02	0.07
Nikopol I 镁(manganona) 矿	0.011	1.39	0.68	2.07
BSKiruna矿	0.010	0.18	0.19	0.37
Fosdaolén精矿	0.006	0.06	0.09	0.15
赤铁矿	0.007	0.19	0.12	0.31
磁铁矿	0.007	0.76	0.9	1.67
Mo—I—Rana精矿	0.004	0.08	0.12	0.20
精磁铁矿	0.005	0.05	0.03	0.08
“Ostro’wka”石灰石	0.005	0.06	0.01	0.07

* 原文如此，与0.46%不符，请读者注意。——译注

* 应为瓦斯泥，下同——本刊注。

10~30%的锌留在高炉中，而约有45~70%的锌从循环中排除出去。但是在高炉工作出现故障的情况下，与炉灰一起排出的锌的排放量可能增加到50~70%。

现在有一种趋向，特别出于经济的和环境保护的观点而全面利用冶炼厂的铁载体废料，这从锌的观点看来，实行起来可能要遇到巨大的困难。因为除了利用高炉炉灰之外，还利用了含锌量比炉灰高得多的高炉熔渣，使从循环中排除锌受到限制。还可能存在一个来自炼钢炉煤气除尘(odpylanie)的熔渣类中锌的附加源。

表2中列出了我国冶金业中铁载体废料的标准物理化学性能。注意一下废料的颗粒度，废料颗粒度构成的急变对烧结炉料来说是合乎逻辑的发展。因为在烧结过程中没有把非常有害的锌去除掉，所以烧结矿中的含锌量增加了，并且超过了高炉炉料每吨块料的容许含锌量的极限。只要成功地减少冶炼厂铁载体废料中的含锌量，那末将它们综合利用用于烧结过程是可能的。首先从经济的观点出发来分析一下从废料中去除锌的机械处理方法。为此，对高炉沉渣中的含锌量分布情况进行研究，以探讨具有最高含锌量的机械分级的可能性。证明含锌量最高的是低于 $17\mu\text{m}$ 的一级(例如，含锌量1.35%的沉渣中，粒度等级是 $17\mu\text{m}$ ，这一级的产量是64.10%，含锌量是1.91%，占总含锌量的91.3%)。其余的各个粒度等级，含锌量几乎是平均分布的。从沉渣中分出含锌量最高的这个等级，在技术上来说是可以的，但是，这个等级的产量可能超出沉渣总量的一半，注意到它用于冶锌业含锌量太低，因而不是冶锌业的有价值的材料[4,5]。用浮选法和氨水浸提碱份法去锌的试验也未获积极的结果。尔后用机械处理法以求大幅度降低铁载体废料中的含锌量，也未达到目的[5]。

因而采取一项提倡的废料处理办法来减少锌和其他有害元素的含量，从而可以直接地用于高炉炉料，此乃最安全地解决铁载体废料利用问题的方法。可惜的是这种方法也并不合适，因为它要求制造专用的处理设备，而处理的费用又十分高。现时采用的是经常将废料并成块料(zgrudkowane)进行还原焙烧的方法。这种方法在工艺上没有什么新东西，它是从非铁金属工业还原(przewatowy)处理锌载体材料的过程移用过来的，这种方法已被用于我国分解非铁金属冶炼厂氧化锌而丰富锌矿。加有稳定还原剂的混合材料放在转炉中在 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 温度下进行还原焙烧。氧化锌还原成金属锌。金属锌在 900°C 以上温度时呈飞粉状，从炉料层隙中飞出，经过氧化，就和炉子煤气一起进入除尘室。在除尘室中集中了含锌量很高的材料，这些材料适宜于进一步的处理。但是，在炼锌厂所使用的还原过程中，转炉炉料中含有比铁载体废料高得多的锌。这种方法移用于处理铁载体废料时，在給料中的含锌量大多只达到1.0%的情况下，可以达到把锌除掉的程度，这是很重要的。

黑色金属研究所(IMZ)在长5米的试验炉中完成的试验，证明可以轻而易举地把90%以上的锌和50%左右的碱从炉料中清除出去。同时，废料块(grudka)上的金属喷镀率达到 $\eta=40\sim 60\%$ 。炉子的长度较短，金属喷镀率也较小。现在，这种方法已经有了多种多样的工业解决办法。废料多半在还原焙烧之前先并成块料，再放在活动炉栅上进行初步硬化。在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 温度下进行焙烧的过程中，去除锌、铅90%以上，去除碱50~90%，块料的金属喷镀率约为90%，此时块料获得了适当的强度，以便经受进一步的冶金学处理。日本和法国用于去除铁载体炉灰中的锌的此类设备是大家熟悉的[1,6,7]。日本的Sumitono公司除了采用将废料块还原焙烧的方法之外，还使用工业规模的方法生产在转炉中受金属喷镀的烧结块。在转炉中除锌率也达到了90%以上，烧结块上的金属喷镀率约达到80%[8]。

因而冶炼厂铁载体废料的还原焙烧法是有效的，它成功地除去了锌、铅和碱，并且获得了适于高炉使用的镀有金属的并块或烧结块的炉料。此外，还通过转炉的燃烧产物的除尘获

得了含锌量40~60%的炉灰，这种炉灰成了炼锌工业上使用的商品。现在，废料还原焙烧法业已成为发挥废料作用的最有成效的方法，达到了将废料制品重新投入冶金工艺过程的物质循环的目的。这种方法无疑是有价值的，要求冶炼厂拨出基建费用兴建处理废料的转炉车间。还原得到的锌的数量，甚而至于有可能利用铁（废料中的），这在金属喷镀状态下可能还抵消不了基建费用和处理费用。但是，从环境保护和解决每家冶炼厂都感到十分讨厌的铁载体废料堆积问题的观点出发，采用此种方法还是适当的。

表2 波兰冶金业中铁载体废料的物理化学性能

废料种类	颗粒度成份，%				化学成份，%		
	>1.0mm	1.0~0.5 m/m	0.5~0.1 m/m	<0.1mm	Fe	Zn	Na ₂ O+K ₂ O
烧结沉渣	1.0	2.0	17.0	80	28~35	0.03~0.05	0.2~1.0
高炉炉灰	15.0	20.0	35.0	30	30~38	0.2~0.8	0.7~1.2
高炉沉渣	1.0	1.5	12.5	85	22~30	0.8~2.8	0.3~1.0
转炉沉渣	1.0	1.0	8.0	90	56~62	0.2~0.8	0.1~0.3

（委托上海情报所译，本刊技术校对）

高炉内碱金属和锌的行为及其对 高炉操作的影响

田口整司等

提要：在千叶厂第1号高炉，将垂直探测器从上部插入高炉，取出从气相中凝结出来的粉尘作为试样。取样之后，通过化学分析和X射线衍射对试样进行检验。根据检验结果，通过热力学计算，讨论了碱金属和锌及其化合物在炉内的循环。对计量数据进行计算的结果可以很好地解释停炉高炉解剖调查分析的结果。

另外，报告中还指出了，这类循环的物质，特别是锌及其化合物，在形成炉瘤与形成炉壁惰性带的过程中所起的重要作用。

一、导 言

虽然碱金属和锌在高炉炉料中含量不高，但是，它们会加速炉瘤的生成和炉壁砖的损坏，因此，很久以来，人们就认为这些元素在炉内的富集是一个值得考虑的问题。另外，有不少报告谈到，炉内焦炭因吸收了碱金属而强度下降，矿石的软融过程也受到碱金属和硫的影响。最近，有人报导了高炉综合指标：燃料比、煤气利用率和炉内压力损失与碱金属和锌的循环量关系的研究实例。此外，还有关于炉气中碱金属和锌的浓度的具体数值的报告。

在本报告中，通过分析炉气中析出的粉尘，明确了碱金属和锌的存在形态；着重研究了

气相状态下碱金属与锌在高炉内的循环行为；还考察了与高炉操作有关的若干问题。

二、测 定 方 法

测定是在即将停炉的千叶炼铁厂第1号高炉(内容积为966m³)上进行的,在一九七七年一月,腾出三个星期的时间,进行了两次测定。每个实验日的高炉日平均操作指标示于表1。实验I针对低温操作,实验II针对高温操作。

表1 高 炉 操 作 指 标

操 作 指 标	实 验 №	
	I	II
生铁产量 (吨/日)	1290	1320
风 量 (标米 ³ /分钟)	1390	1430
富 氧 率 (%)	0.87	0.91
喷 油 率 (升/小时)	2400	1700
矿石/焦炭	3.15	2.93
铁水温度 (℃)	1490	1500
炉顶温度 (℃)	204	233

在距离高炉中心线2.7米的位置,探测器一边下降,一边进行炉气取样。探测器是用全长25米,内径 $\phi 30$ 毫米的钢管制成,在其探测端部开了许多 $\phi 5$ 毫米的孔以便于导入气体,一般测定范围是从炉身上端即炉喉到炉腹上部约15米区域。为了防止导入气体中的水分凝结,取样管系统全部保温。将约100升气体导入孔径为 $\phi 0.3$ 微米的膜滤器中得以采集气体中的粉尘,用与以往的垂直探测器实验同样的方法,测定了炉内温度,压力以及CO、CO₂、H₂、N₂的浓度等。因为所采集的试样吸湿性强,所以,试样连同膜滤器一起置于放有五氧化二磷的干燥器中保存,取样完毕后立即进行X射线衍射、化学分析和X射线显微分析。

三、测 定 结 果

实验I得到的炉内温度和气体组成的分布状态示于图1(略)。因为在实验I中炉内压力P的测定失败了,所以,炉顶压力、送风压力都用基本相同的实验II所得到的曲线来代表,从炉顶到炉腹上端,炉内压力基本上成直线增加。在实验II中,由于针对高炉高温操作的结果,从1000℃开始的炉温分布曲线的位置升高了大约1米。实验I和实验II这种相同的炉内分布状况与以往的垂直探测器实验结果相比,看不出有何特别的差异。

所采试样的化学分析值示于表2。实验I比实验II,锌的浓度高,总的看来,粉尘浓度也高。而两个实验共同之点是,越接近高炉下部,Na、K、和CN的浓度就越高,Zn和Cl的浓度随之减小。实验I的№8试样是在实验完毕后,气体取样管中塞满了粉尘的情况下采集的,因此,表中所示出的是全测定时间中的平均组成。还有,№15试样采集时,由于取样管系统中堵满了粉尘,气体不流通,为此,在探测器头顶部使用了孔径大的过滤器,这样采集的粉

表2 所采集试样的化学成分

实验 №	试样 №	到炉喉的距离 (米)	粉尘浓度 克/标米 ³	化 学 成 分					
				Na	K	Zn	CN	Cl	S
I	1	4.0 (860℃)	0.5						
	2	7.0 (930℃)	1.09	0.47	6.5	70	0.4	3.2	
	3	10.0 (975℃)	1.46	0.40	3.9	80	0.4	1.9	
	4	11.0 (950℃)	1.44	1.04	6.0	58	0.5	1.3	
	5	12.5 (1030℃)	3.58	0.40	22.0	47	2.6	1.3	
	6	13.5 (1170℃)	3.05	1.50	37.2	12	12.0	0.1	
	7	15.0 (1240℃)	1.05	2.30	39.5	9	15.1	0.9	
	8	(※)	—	0.50 (Fe)	24.1 (Si)	25 (Al)	6.0 (Ca)	1.3 (Mg)	1.7
II	9	7.0 (983℃)	0.36	1.10	32.6	17	0.03	2.2	
	10	10.0 (920℃)	0.33	0.60	28.5	19	0.03	0.9	
	11	11.0 (984℃)	0.20	0.50	32.4	14	3.2	0.3	
	12	12.0 (1104℃)	0.44	0.50	39.8	10	0.02	0.2	
	13	13.0 (1217℃)	1.53	0.60	38.9	11	9.6	0.04	1.2
	14	14.0 (1256℃)	1.52	0.90	46.6	6	17.3	0.01	0.5
	15	15.0 (1273℃)	—	3.50 (Fe)	30.4 (Si)	<0.2 (Al)	8.0 (Ca)	<0.01 (Mg)	0.2
				8.3	5.9	0.66	1.28	0.28	

※试样凝结在探测器内壁上。

尘的浓度是不清楚的。在实验中所测定的气体中粉尘浓度值与板谷等人的报告中所谈到的冶炼制钢生铁时的测定值相比，就可知，板谷等人的测定值与实验 I 的测定值基本上相等。但是，№ 7 试样的粉尘浓度因取样管系统的堵塞而比板谷等人测定的相应值低。如表中所示，对于№ 8 和№ 15 试样，还进行了五个主要元素的化学分析，而且，十分明显，气体中这些元素的浓度也是不低的。另外，关于分析方法，对于 Na、K、Zn、Fe、Ca、Al、Mg 用的是原子吸光法，S 用的是燃烧容量法，Cl 用容量法，Si 用重量法，CN 用 JIS 法（日本工业标准法）。

各个试样的 X 射线衍射结果如表 3 所示，在表中以峰值大小为序，仅仅列出了能确认的三条主要特征谱线，这个结果与化学分析值具有良好的定性对应关系。但是，当考虑到 K 和 Na 的碳酸盐水合物 $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$ 或 $NaKCO_3 \cdot 6H_2O$ 是在高温区域采集的这一因素，就可认为，在炉内是金属 K 和金属 Na 的物质，采集后就成了碳酸盐水合物。从表中可知，对于在 1100℃ 以下的温度区域中采集的粉尘来说，通过鉴定证明，K 是以氯化物存在，Zn 是以金属 Zn 存在；对于 1100℃ 以上的温度区域中采集的粉尘来说，K 和 Zn 都主要是以金属及其形成的氰化物的形成存在。

表 3

采集试样的 X 射线衍射分析鉴定结果

实验 №	试样 №	到炉喉的距离 (m)	X 射 线 分 析 结 果
	1	4.0 (860℃)	Zn,
	2	7.0 (930℃)	Zn, KCl
	3	10.0 (975℃)	Zn, KCl
	4	11.0 (950℃)	Zn, KCl
	5	12.5 (1030℃)	Zn, KCl
	6	13.5 (1170℃)	Zn(CN) ₂ ·KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn
	7	15.0 (1240℃)	Zn(CN) ₂ ·KCN, NaKCO ₃ ·6H ₂ O
	8	※※	Zn, Zn(ON) ₂ ·KCN, KCl
	9	7.0 (983℃)	KCl Zn(CN) ₂ ·KCN, Zn Zn(CN) ₂ ·KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn KCN, 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Zn(CN) ₂ ·KCN KCN, α-Fe
	10	10.0 (920℃)	
	11	11.0 (984℃)	
	12	12.0 (1104℃)	
	13	13.0 (1217℃)	
	14	14.0 (1256℃)	
	15	15.0 (1273℃)	

※※试样凝结在探测器内壁上。

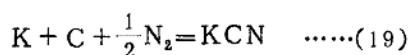
对于所采集的试样,用肉眼观察是呈灰白色的极微小的粉状。若用 X 射线扫描显微分析摄下各元素的分布图象的话,各元素分布均匀,见不到具有数微米大的粒子。也就是说,由此我们可以认为,得到的粉尘是极微小的粒子,而且,是从炉内气相中析出来的。

四、讨 论

4.1、气相中各成分气体分压的计算 (略)

4.2、气相中碱金属和锌的循环量

根据在图 2 中已求出来的各成分的分压值,换算出与生成的生铁吨数 (t) 相当的碱金属和锌在气相中不同存在形态的循环量,并示于图 5 (略)。因为在与垂直探测器实验日基本上同一时间,从风口水平带采集的炉气中得到 KCN 的含量为 4.7 克/标米³,那末,根据前节讨论分析结果,应用 (19) 式,就得出了与 2000K 时的 P_{KCN} 相平衡的金属钾的分压 P_K , 这样就可求出口水平带气体中 K 和 KCN 的循环量。



但是,这时,我们是设 $a_c=1$, 且 P_{N_2} 为 1.15。

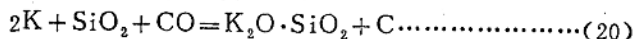
在图中示出了作为炉内上升气体中碱金属的 K 及其化合物的循环量,而对于钠来说,循环量低 10 倍。在风口处,每吨生铁的 K 的循环量为 11 Kg/t—Fe, 在刚刚出现熔融带的 1200℃,

附近, K的循环量为2.2Kg/t—Fe。在低于1000℃的温度区域内, 实际上几乎没有碱金属的循环, 就可以不予考虑了。在这次垂直探测器测定中, 因为不可能在1250℃以上的温度区域采集试样, 所以在1250℃以上的温度区域, 气体中碱金属的浓度是不清楚的。因此, 根据该高炉停炉后钾在炉内填充物中的浓度, 将其作为钾的最大浓度, 从而计算出在1250℃~1300℃范围内的钾的循环量, 并示于图中15米处。在探测器测定时的温度分布中, 15米处为1240℃这与解剖调查时的温度分布不大相符, 但是, 我们主要是注意到在图中这个区域内的循环量的大小。K与KCN的含量之比由(19)式确定。

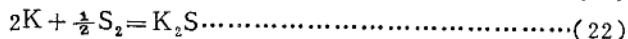
另外, 锌与碱金属相反, 主要是在1200℃以下的温度区域内循环, 在炉身中部, 锌的循环量也达到1.5kg/t—Fe, 这比炉料带入的含锌量约大10倍。

4.3、碱金属和锌的循环区域的差异

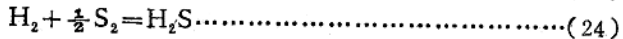
在图2和图3中所示出的碱金属和锌及其化合物的气体分压在整个测定温度区域内部比各自的饱和蒸气压低得多, 并且没有考虑气相中的熔融体凝结的问题。因此, 我们认为, 碱金属和锌的循环区域的差异是由于各元素的气—液和气—固反应的结果以及作为凝结相的稳定化合物的存在温度范围不同所引起的。与各种钾的化合物相平衡的钾蒸气计算分压同测定的 P_K 的比较示于图6(略)。因为认为在气相中平衡是成立的, 那么可以说, 关于气相中钾的分压 P_K 的讨论是充分的。在图中, 设凝结相的活度为1, CO、CO₂、H₂的分压值由图1给出, 在炉身部位的平均 P_{H_2S} 假定为 10^{-4} 大气压。还有, 反应的标准自由能变化值用(21)式、(23)式、(25)式计算。



$$\Delta G^\circ = -149000 + 79.25T \text{ ④} \dots\dots\dots(21)$$



$$\Delta G^\circ = -143800 + 61.7T \text{ ⑤} \dots\dots\dots(23)$$



$$\Delta G^\circ = -21540 + 11.73T \text{ ⑥} \dots\dots\dots(25)$$

因为在测定区域内K₂O是不稳定的, 所以在图6中没有表示出来。关于风口水平线的测定, 假定温度为1600℃~1800℃, 而在图中是以1300℃来表示前节中所述解剖调查得到的最大循环量位置的温度。从图来看, 我们认为钾将向作为K₂O、SiO₂系炉渣的凝结相中转移。

在熔融带下方的高温区域, 如4.1节所述的那样, 因为气相中氧的分压受(17)式所制约, 所以, 其值甚低, 炉内 P_K 的推标值比用(20)式计算出的平衡值低得多。但是, 在熔融带的上方, 因为氧化铁的还原反应使得气体中氧的分压升高, 因此, 有必要比较一下炉内 P_K 的测定值与在变换(20)式以及用(18)式来制约 P_{C_2} 的条件下的平衡值。在图中低于1250℃的温度区域中, 给出炉内气体中的 P_{CO} 和 P_{CO_2} , 用实线表示出了与K₂O、SiO₂平衡的 P_K 值, 可见, 测定值比平衡值大。也就是说, 在这个区域内, K从气相中转入到凝结相中。因为从熔融带为界, P_{C_2} 和温度急剧发生变化, 所以在这部分凝结相中有大量从气相中析出的钾的化合物。这一事实充分说明了高炉解剖调查结果: 在软融带中碱金属的存在浓度很大。还有, P_{H_2S} 值高时, 也会析出K₂S。

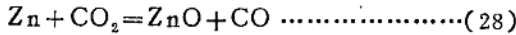
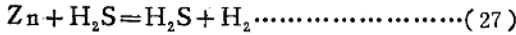
钠的行为与钾是相同的, 不过, 与钾相比, 钠在气体中的存在浓度较低, 我们认为这是由于二者被焦炭吸收的量不同而引起的。其原因是, 钾可能比较容易以形成间隙化合物的形式被焦炭中的碳所吸收。

与锌的化合物平衡的锌的蒸气压和测定的 P_{Zn} 示于图7(略)。凝结相的活度和 P_{H_2S} 与

图 6 相同。(26)式的反应的标准自由能变化根据K_{URASCHEW-KI}®等人的饱和蒸气压曲线求出。



对于锌来说, ZnO 、 SiO_2 比 ZnO 更不稳定, 因此在图中省略了关于 ZnO 、 SiO_2 的曲线。对于 P_{Zn} 较高的实验 I 来说, 在 1000°C 时测得最大值, 我们认为, 因为温度降低, 根据(27)式和(28)式, $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 较高时析出 ZnS , $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 较低时析出的主要是 ZnO , 这样, 气体中的锌的浓度就降低了。



例如, 对于实验 I 来说, 若 P_{Zn} 是 10^{-8} 大气压级, 而 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 也是 10^{-8} 大气压级的话, 那么, 在物质收支方面就以(27)式的反应为主。对于在 P_{Zn} 较低的情况, 我们估计气体中锌的浓度从 800°C 左右开始降低, 因为高炉内的高度方向的温度变化在 1000°C 左右将十分缓慢, 形成了所谓恒温带, 所以, 锌析出开始的区域扩大了, 在炉身部分的广阔范围内, P_{Zn} 保持较高的值。若根据千叶厂第 1 号高炉解剖调查的结果锌的高浓度区域为 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 范围, 这与上述锌的析出行为完全对应。这就造成了碱金属和锌的循环区域的显著差异。

五、气相析出物对高炉操作的影响

5.1、气相析出物与炉瘤的关系

将气相中析出的元素存在比和炉瘤中的元素存在比与装入矿面中这些元素的存在比进行

表 4 炉料、炉瘤和实验试样中的化学成分的比较

	炉 料	炉瘤(※)	炉瘤(※※)	实验 I	实验 II
T·Fe/SiO ₂	10~20	0.5~8	1.5~8	0.1	0.7
T·Fe/Al ₂ O ₃	30~35	0.5~20	4~20	0.4	7
T·Fe/CaO	~60	2~20	1~10	0.4	5
T·Fe/MgO	~120	10~60	7~40	0.6	18
T·Fe/Na ₂ O	~1200	7~40	6~70	2.0	2
T·Fe/K ₂ O	~600	5~20	3~15	0.04	0.15

※千叶厂的高炉 ('69~'70)

※※东田厂第 4 号高炉

比较, 并示于表 4 中。装入矿石与形成炉瘤是在自熔性烧结矿配比较低时出现的情形。表中实验 I 和实验 II 的数值是分别根据№8 和№15 试样的分析值求出的。从表中可以看出, 对于T·Fe/K₂O和T·Fe/Na₂O的值来说, 炉瘤中的元素存在比比矿石中的元素存在比要低得多; 对于T·Fe/SiO₂、T·Fe/Al₂O₃、T·Fe/CaO、T·Fe/MgO的值来说, 矿石中的元素存在比也是炉瘤中的元素存在比的数倍。另外, 对于气相析出物与炉瘤来说, 从炉腹上部 1273°C 区

域采集的试样（实验Ⅱ）中的 $T \cdot Fe/K_2O$ 比炉瘤中的该元素存在比更大幅度降低了，而此试样中的 $T \cdot Fe/SiO_2$ 和 $T \cdot Fe/Na_2O$ 值比炉瘤中相应的元素存在比稍低，此试样中的其他元素存在也是基本上比炉瘤中相应的元素存在比稍低。实际上，所观察到的炉瘤与装入的矿石掺杂在一块的部分也是存在的，不过，组成炉瘤的物质的主要供给源是气相析出物。再者，在实验Ⅱ的试样中，Fe的浓度变为8.3%，这个温度区域的气体中粉尘浓度高，含铁量也高。从表3中所示的X射线衍射结果来看，铁的存在形态为 $\alpha-Fe$ ，即金属铁。根据这一情况，可以断言，作为炉瘤的金属铁壳在不断地牢固地长大着，而在这些金属铁中也有来自气体中的 $\alpha-Fe$ 。还有，我们认为，在风口附近的高温区域，Si、Al、Fe、Ca、Mg等元素将从 SiO_2 、 Al_2O_3 、Fe、Ca、Mg的形式转入到气相中去。

5.2、高炉半径方向上气流的分布与惰性带的形成之间的关系

从一九七九年到一九八〇年，川崎炼铁公司所属全部高炉都在谋求无油化，并转入全焦炭操作。千叶厂第2号高炉刚刚转入全焦炭操作，在炉身下部的炉壁附近，形成了惰性带，炉料下降不稳定，即造成了崩料现象增加。对刚刚转入全焦炭操作的高炉，用探测传感器进行了在炉子半径方向上的多点测温，炉内温度分布的测定结果示于图8（略）。图中（a）和（b）是表示喷油操作时的情形，其中（a）表示稳定期的温度分布，（b）表示不稳定期的温度分布。（c）表示刚刚转入全焦炭操作后的温度分布，在靠近炉壁的四周区域，随着温度的降低而崩料现象增加。如（a）所示，在炉料下降稳定时，大约1000℃的恒温带一直扩大到炉料表面附近，相反地，在（c）中，从炉身上部遍及炉身下部，炉壁附近四周区域的温度都大幅度地降低。这就是在炉壁附近四周区域，炉料与气体的热流比增大的原因。如图7所示，炉气中锌的浓度在1000℃时为最大，温度一旦降低，锌就急剧析出。因此，我们认为，在图中（c）的情况下，在从炉身下部到中部的炉壁附近，锌将从气相中析出。这一结果说明，锌的循环仅仅发生在高度方向上，而不是发生在从高炉中心和中间的高温区指向炉壁的方向上，并且大量的锌集聚到炉壁附近的炉料中。

在千叶厂第3号高炉，从炉身下部炉壁区所形成的惰性带采集了试样，试样的分析值示表5。与装入时的组成相比，含锌量显著升高，碳的含量更高。与此相反，碱金属的浓度与装入时相比基本上不变，这大概是因为在这个区域内，碱金属在气体中的浓度已经降低了的缘故吧。

表5 从千叶厂3号高炉炉壁附近的惰性带采集的试样的化学分析结果

C	T·Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	S
50.2	21.8	4.8	1.8	3.6	8.3	0.24	0.04	0.013

注：单位为重量百分数

我们认为，在这样的炉壁附近，一旦气流减少，温度下降，根据下式，碳就析出，又进一步加速气流变少，这样，温度较低的惰性带就向高炉中心方向扩展，这就是炉料下降异常的原因之一。



对于我国的现状来说，高炉炉料中的碱金属浓度低，只要确保终渣的正常排出，是不会

有问题的。但是，对于锌来说，因为它会积蓄到以恒温带为中心的块状带区域中，所以，如在高热流比(低燃料比)或降低熔融带水平线的定向操作时，注意维持其正常的排出量以及采用防止锌向炉壁沉积的方法是十分重要的。通过确保上面所提到的炉壁附近的气流，以便维持适当的高炉半径方向上的温度分布，是防止锌在炉内积蓄的必要条件。

六、结 论

在千叶厂第1号高炉，将探测器插入炉内，采集了炉气中析出的粉尘，并进行了化学分析，X射线衍射等测定以及热力学讨论，根据测定和讨论结果，明确了炉内碱金属和锌的循环机理及其循环区域。在本报告中，通过对碱金属和锌从气相中转入凝结相的行为的考察，充分说明了高炉解剖调查的炉内状况。如果在今后，特别是解决了碱金属被焦炭所吸收的机理及其定量化问题的话，那末，在炉内各个部位的气相与凝结相之间的转移机理将会更明确。另外，在报告中还研究了气化物质对高炉操作的影响，同时还指出了气化物质在形成炉瘤和惰性带过程中所起的重大作用。

杨麦云译自《铁と钢》

钟昌栋校

高炉过程中锌的平衡

罗曼·斯德茨等

提要：本文根据文献资料提出高炉过程中锌的守恒问题，介绍高炉过程中锌的试验平衡，讨论原料中含硅量对含锌量的影响。本文供配制炉料的工艺员和高炉运行方面的专家作参考。

序 言

锌，特别是锌的氧化物 ZnO 与炉料一起加到高炉后，对炉衬材料的强度施加了不利的影响，促使产生附着物，造成高炉工作的不稳定，降低高炉的生产效率。高炉过程中锌的循环也会导致热量损失，因而也是焦炭消耗量的增加。高炉过程中锌的有害影响迫使对炉料中的含锌量和锌的平衡状况（从炉料中排除超过许可值的含锌量的基础）作定期的检查。

高炉过程中锌的守恒

锌的主要载体是矿石，烧结矿和白云石。这些材料中含有的锌化合物在高炉中通过 CO_2 、 H_2 和C而被还原。最常见的锌化合物是 ZnO ，它在658K温度下开始被碳化合物还原，而其完全还原则发生在1473K以上的温度，即高于金属锌蒸发的温度（1181K）。一部份锌汽化

上升，在873至1173K温度下与CO₂和H₂O发生反应而氧化成ZnO。

也有可能产生尖晶石一类的锌—铁化合物 (Zn、Fe)O·Fe₂O₃、橄榄石一类的化合物 2(Zn、Fe、Mg)O·SiO₂和锌的硫酸盐ZnSO₄。E Mazanek的研究〔1〕证明，高炉附着物中产生的ZnO化合物和其他矿物成份的数量是十分大的。沉积于炉壁上的附着物主要由锌及其化合物构成，它给高炉的运行带来消极的影响。处于炉砖缝隙之间的锌可能被氧化，因而伴随有20%的体积增加，导致炉衬鼓起而掉落。J. Willems〔2〕和J. H. Galemin〔3〕两人的研究证明，锌和碱是灰 (pylasty) 炉料的粘结剂 (lepiszcz)。H. Dimers和他的同事们创立了附着物形成的重要理论〔4〕。他们证实，附着物生成的基本因素是，高炉周边上由于碱的局部浓度很高而产生隔层 (pofka) 状粘结物 (nalep)，碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐类粘结物。在作者回忆得起的一些试验中都证明了在附着物的基底中存在着大量的锌，而在基底的边缘区域则存在着大量的油烟和少量的焦炭。在此基础上，附着物大大膨胀起来。E. Mazanek对列宁冶炼厂高炉附着物矿物成份所作的研究〔5〕证实了这种理论。附着物经常在炉膛砖上形成，但也常常碰到炉腰和炉腹上的附着物。对这个问题的研究证实了这样一个观点，即降低与炉料一起加入的锌的百分比，是阻止附着物形成的主要办法。

高 炉 过 程 中 锌 的 平 衡

文献资料中见到的为具体条件编制的高炉过程中锌的平衡，它们相互之间的差别是十分大的。有些作者〔6，7〕没有对这些平衡给出锌在原料中的含量，而仅仅乎考虑了炉渣、炉尘和沉渣※中的锌。平衡分析表明，烧结矿是载锌的炉料的主要组元〔8〕，而以百分比表示的锌的含量变动范围很大，从0.01%到0.035%，但是，从消耗方面说，最高（高于5%）含锌量出在炉尘中〔5〕（超过200克/1吨原料）和沉渣中（超过170克/1吨原料）（表1）。E. Mazanek的平衡研究也证实，原料中的含锌量与高炉的操作过程有关：在过程不稳定时期，含锌量是0.071%，而在过程正常时，仅只0.021%。平衡也证明了在高炉工作正常时期，有一部份锌留存于高炉中，并在高炉中循环，但在高炉工作情况波动时期，析出的锌多于炉料带入的锌。正如J. Vesely〔8〕所指出的，原料中的平均含锌量为0.0023%（而极大

表 1 锌的平衡（克/1吨原料）〔1〕

项 目	正常过程	波动时期
锌的入炉量	902	902
原料中的Zn	210	710
炉渣中的Zn	52	150
静电除尘器中炉灰中的Zn	204	386
水洗槽熔渣中的Zn	174	174
净煤气中炉灰中的Zn	2	2
Zn的消耗量	642	1422
加入和消耗之差	+ 260	- 520

※：应为瓦斯泥，以下同——本刊注

值甚至有0.25%的)，但炉渣中含锌量的下限为平均0.0050%，而极大值则为0.73%。

为了检查在具体条件下高炉过程中锌的分布情况，针对B.Bierut冶炼厂B2高炉，以七天为一周期编制了连同误差分析一起的锌的平衡。在此周期内，炉料由烧结矿、石灰石、铁锰炉渣和焦炭组成。平衡的各个组成部份的含锌量，根据每天取样的平均值加以测定；原料中的含锌量用五次测定；根据七天周期内取样的平均值，以及用四种具有分析期内形成的不同含Si量的原料试样进行测定。

为了考查所编制的锌铁平衡（表2和3）的正确性，还编制了同样周期的材料综合（zbiorczy）平衡（表4）。该材料平衡表反映了加入量和消耗量，列出了根据炉长值班记录摘下来的产品和基料的总量。加入量的所有组成部份都是用精确度达50公斤的称重车（Wagono-waga）称定的。原料的称量精确度为100公斤，而炉渣量则是以体积来计算，精确度达1/4桶。炉尘以每次10公斤的精确度进行测定，沉渣量根据1立方米用于煤气湿过

表2 一星期内铁和锌的平衡

加 入 量								
序 号	材 料	数量 吨	Fe		Fe的 百分比 %	Zn		锌的百 分比%
			%	吨		%	吨	
1	烧结矿	15371.60	52.03	7997.84	99.33	0.03	4.611	78.9
2	熔 渣	545.97	0.7	3.82	0.05	0.02	0.109	1.9
3	Fe-Mn炉渣	446.80	2.5	11.17	0.15	0.15	0.670	11.5
4	焦 炭	4553.90	0.84	38.25	0.47	0.01	0.455	7.7
总 计				8051.08	100.0		5.845	100.0
消 耗 量								
1	原 料	8406.6	93.8	7885.39	97.94	0.01	0.840	14.37
2	炉 渣	4175.0	0.5	23.58	0.29	0.02	0.943	16.14
3	炉 尘	222.2	42.5	94.40	1.17	0.16	0.357	6.10
4	沉 渣	38.77	25.5	9.89	0.13	9.0	3.489	59.69
5	留在高炉中的			37.82	0.44		0.216	3.46
				8051.08	100.0		5.845	100.0

滤的水中所含沉渣的平均值来测定。知道了一小时内的供水量，就可以算出沉渣量，精确度为1小时1公斤。高炉炉料中加入一吨原料0.695公斤的锌，同时烧结矿中含有最高量的锌（0.548公斤），铁锰炉渣也具有最高的含锌量（0.080公斤）。

高炉产物中含有按1吨原料折算的总含锌量0.669公斤，在这种情况下，有最高量的锌（0.415公斤）从炉料中转到沉渣中去（占加入的锌量59.69%）。平衡中的0.026公斤的差额，应该用测量误差以及有一部份锌留存在高炉中的事实来解释。铁平衡中的差额为0.47%，证明所进行的测量的精度是十分高的，从而相应地影响到锌平衡的计算精确度。在所研究的周期内，还分析了熔炼原料的品种对原料中含锌量的影响。发现原料中锌的数量变动范围十

表 3

1 吨原料折算的铁和锌的平衡

加 入 量								
序 号	材 料	数量 公斤	Fe		Fe占 的百分 比%	Zn		Zn占 的百分 比%
			%	公斤		%	公斤	
1	烧结矿	1828.5	52.03	951.37	99.33	0.03	0.548	78.9
2	熔 渣	64.9	0.7	0.45	0.05	0.02	0.013	1.9
3	Fe-Mn炉渣	53.1	2.5	1.32	0.15	0.15	0.080	11.5
4	焦 炭	541.7	0.84	4.55	0.47	0.01	0.054	7.7
总 计				957.69	100.0		0.695	100.0
消 耗 量								
1	原 料	1000	93.8	938.0	97.94	0.01	0.100	14.37
2	炉 渣	560.9	0.5	2.80	0.29	0.02	0.112	16.14
3	炉 尘	26.5	42.3	11.21	1.17	0.16	0.042	6.10
4	沉 渣	4.6	25.5	1.17	0.13	9.0	0.415	59.69
5	留存在高炉中的			4.51	0.47		0.026	3.46
总 计				957.69	100.0		0.695	100.0

分大，并与原料中的含硅量有着密切的联系（表 5）。对所得的结果进行分析，对所研究的条件进行统计计算，证明锌与硅之间存在一种函数关系，即 $\%Zn=f(\%Si)$ ，写成近似公式有：

$$y = 0.02345 \frac{1}{x} - 0.008436 \quad (1)$$

式中 y = 原料中的 $\%Zn$ ； x = 原料中的 $\%Si$ 。

这个函数的误差平方数总和为 0.0000468，小得可以说不影响函数关系。为了证明所作的测量和计算的正确性，对铁、锌量的误差也作了分析（表 6、7）。提出审核的平衡中铁和锌的数量的误差由两部份组成：某些炉料材料和高炉产物称重不精确引起的误差及这两个元素测定不精确所引起的误差。根据由称重和测定引起的总相对误差，可以算出含铁量和含锌量的绝对误差。由表 6 和 7 得出，铁的总相对误差约为 1.0%，锌加入量的总相对误差约为 16%，而消耗量的总相对误差约为 6.3%。锌的误差比较大，源于称重精确度比较低，以及含锌量的测定精确度比较低。