

硼铁矿煤基直接还原的研究^①

赵庆杰 张海凤

(东北工学院冶金资源工程研究室)

摘 要 研究了硼铁矿中铁的氧化物在固态下, 用煤为还原剂还原时, 还原温度、还原时间及配煤量对还原效果的影响。

1 前言

硼铁矿(原称硼镁铁矿)是我国重要的待开发的硼资源, 约占我国固态硼资源的 80%。但该矿结构复杂, 多元素共生, 用常规工艺处理困难。矿石中铁和硼的分离是该矿开发利用的核心问题之一。根据理论分析和大量的探索性研究证明: 利用选择性还原可将矿石中的铁和硼进行有效分离^[1]。即严格控制还原过程的氧位, 在还原过程中仅将铁的氧化物还原为金属铁, 而硼的氧化物不被还原。然后用熔化分离的方法将金属铁与包括硼氧化物在内的渣相分离, 完成硼铁矿的铁硼分离。

经对各种冶金工艺分析确认: 固相下的直接还原可从满足选择性还原的需要。且世界上煤基直接还原技术的成熟和发展使利用这一技术成为可能。当地的资源条件和交通、运输条件也要求开发利用硼铁矿应尽量利用当地的劣质煤炭资源, 减少或不用电能及冶金焦。

本文对硼铁矿用煤还原时, 铁的氧化物的还原与还原诸因素间关系进行了系统的研究。

2 研究方法的研究方案设计

通过理论分析和探索性研究, 本研究确定以影响固相还原的最重要的因素: 还原温度、还原时间、配煤量为考察因素。

2.1 原料条件

试验研究用矿石为辽宁某地硼铁矿, 矿石由矿山成品矿堆中采取, 矿样对该矿山具有良好代表性。矿石的化学成分见表 1。

试验用还原剂为辽宁某地劣质无烟煤, 这种无烟煤虽质量较差, 但与矿石产地相近, 价格低廉, 地方政府建议采用。其工业分析及对 CO_2 的反应性见表 2、表 3。

表 1 辽宁某地硼铁矿成分

TFe	FeO	B_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	S	P	I_k
31.88	12.59	11.23	24.29	9.36	1.41	0.252	0.141	0.025	7.50

①国家自然科学基金资助项目

表2 试验用无烟煤分析

工业分析 (%)			发热值 ($\times 10^3 \text{ kJ/kg}$)			灰熔点 ($^{\circ}\text{C}$)		
W^{f}	A^{s}	V^{s}	$\text{Q}_{\text{GW}}^{\text{f}}$	$\text{Q}_{\text{br}}^{\text{f}}$	$\text{Q}_{\text{GW}}^{\text{f}}$	T_1	T_2	T_3
0.86	42.00	12.00	19.82	19.90	8233	1240	1390	1490

表3 试验用无烟煤对 CO_2 的反应性

温度 $^{\circ}\text{C}$	800	850	900	950	1000	1050	1100
α 值(%)	0.6	2.4	5.3	11.4	26.8	39.4	63.9

2.2 试验研究方法

试验在 0.1kg 级模拟回转窑实验装置上进行。矿石经破碎、筛分、混匀，取 4~11 毫米为试样，试样成份见表 1。试验装置为电热式外热回转鼓（ $\phi 85 \times 120 \text{ mm}$ ），回转鼓转速为 1 r/min ，控温为任意程序温度控制系统，料温用铠装电偶在鼓中心测出。回转鼓升温速度为 $2 \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，平均温升为 2.5°C/min ，温升速度重现性 $\geq 0.5^{\circ}\text{C/min}$ ，平均温升时间差 $\geq 5 \text{ min}$ 。试验装置简图见图 1。

将试样矿石按试验方案配加还原剂后，一次加入回转鼓内，待炉温在加料温度恒定 30min 后将装完试料的回转管装入电炉中，接通回转系统，按规定速度回转，升温，当管中心的电偶温度到达试验要求温度后，开始记算还原时间。到达还原时间后，将回转管密封，取出，水冷至常温。用磁选法将还原矿石选出，均匀混合后制样，用化学分析法确定金属化率和还原率。金属化率 $M\% = (\text{金属铁含量} / \text{全铁含量}) \times 100\%$ ，还原率 $R\% = (\text{还原铁氧化物失氧量} / \text{还原前铁氧化物含氧量}) \times 100\%$ 。

2.3 研究方案设计

试验采用三因子二次旋转组合设计方法设计试验^[2]。因素确定如下：

X_1 ——还原温度 ($^{\circ}\text{C}$)，考核范围：900~1150 $^{\circ}\text{C}$ 。

X_2 ——配煤量 (G)，考核范围：煤占矿石重量的百分数，36~104%。

X_3 ——还原时间 (t)，考核范围：70~170min。

因素水平，试验设计见表 4，表 5。

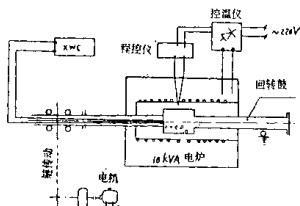


图1 0.1公斤还原管试验装置

表 4 试验设计因素水平表

因素	X_1		X_2		X_3	
记号	x_1	$T(^{\circ}\text{C})$	x_2	$G(\%)$	x_3	$t(\text{min})$
水平						
上星号臂 (+ α)	+1.682	1151.15	+1.682	103.64	+1.682	170.46
上水平 (+1)	+1	1100	+1	90	+1	150
基准水平 (0)	0	1025	0	70	0	120
下水平 (-1)	-1	950	-1	50	-1	90
下星号臂 (- α)	-1.682	898.85	-1.682	36.36	-1.682	69.54

表 5 试验设计及结果

试验号	编号	矩 阵			试验方案			试验数据及结果 (%)					
		x_1	x_2	x_3	$T(^{\circ}\text{C})$	$G(\%)$	$t(\text{min})$	T_{Fe}	FeO	M_{Fe}	B_2O_3	金属化率 M	还原率 R
7	1	-1	-1	-1	950	50	90	37.53	25.46	11.64	13.10	31.02	41.76
31	2	1	-1	-1	1100	50	90	41.60	4.75	34.27	14.15	82.38	82.96
11	3	-1	1	-1	950	90	90	39.73	7.92	27.97	14.14	70.40	74.40
28	4	1	1	-1	1100	90	90	39.01	3.67	35.10	14.14	89.98	91.79
13	5	-1	-1	1	950	50	150	39.88	15.09	22.29	13.79	55.89	65.35
30	6	1	-1	1	1100	50	150	45.04	3.67	41.23	13.43	91.54	91.92
8	7	-1	1	1	950	90	150	40.47	7.92	29.71	13.10	73.41	74.32
29	8	1	1	1	1100	90	150	42.03	3.26	38.70	13.43	92.08	93.02
17	9	-1.682	0	0	898.85	70	120	36.66	21.88	13.58	11.67	37.04	49.65
24	10	1.682	0	0	1151.15	70	120	42.42	3.17	38.78	13.32	91.42	92.19
18	11	0	-1.682	0	1025	36.36	120	42.23	9.24	31.02	13.10	73.45	74.92
19	12	0	-1.682	0	1025	103.64	120	42.15	3.70	36.54	13.44	86.69	87.25
14	13	0	0	-1.682	1025	70	69.54	40.17	7.92	29.91	13.79	74.46	76.95
15	14	0	0	1.682	1025	70	170.46	43.40	4.15	36.16	16.60	83.32	82.89
34	15	0	0	0	1025	70	120	37.90	4.90	31.14	15.60	82.16	84.29
20	16	0	0	0	1025	76	120	41.05	6.41	32.84	14.14	80.00	81.14
36	17	0	0	0	1025	70	120	42.98	5.10	35.63	14.80	82.90	83.27
21	18	0	0	0	1025	70	120	39.29	5.66	32.84	15.20	83.58	86.17
22	19	0	0	0	1025	70	120	44.33	7.10	35.53	13.79	80.15	80.44
23	20	0	0	0	1025	70	120	43.46	5.10	35.63	13.79	81.99	81.48

3 试验结果及分析

对矿石性能、还原剂种类、矿石粒度、及工艺方案进行的探索、预备试验表明:

①矿石在还原过程中无明显膨胀、粉化、破碎现象。

②硼铁矿结构致密,还原性较差,在预备试验中发现矿石粒度对还原效果影响甚大。

③无烟煤、烟煤、褐煤均可作为还原剂,矿石直接用褐煤还原也不产生膨胀、粉化,从综合利用资源等社会及经济因素角度考虑,试验研究以当地劣质无烟煤为还原剂。

④还原矿石可以用磁选方法与过剩煤、煤灰、焙烧石灰石良好分离,可保证还原矿石不受还原剂、脱硫剂的污染贫化,还原矿中 B_2O_3 含量因铁氧化物还原失氧及矿石烧损失重而提高。

按试验设计进行的试验结果见表 5。依据试验结果,经计算可获得以下回归方程:

(1) 金属化率回归方程:

$$M\% = 81.83 + 15.87x_1 + 6.39x_2 + 3.96x_3 - 6.34x_1^2 - 0.74x_2^2 - 1.16x_3^2 - 6.10x_1x_2 - 2.08x_1x_3 - 3.62x_2x_3$$

回归方程的方差分析见表 6, 方差分析表明, 回归方程 F 检验显著, 方程与试验结果拟合较好, 可以用来预报。

表 6 金属化率回归方程方差分析

变差来源	平方和	自由度	均方和	F 值
总计 $S_{总}$	5345.528	19		
回归 $S_{回}$	5250.110	9	583.340	$F_1 = 8.085$
剩余 $S_{剩}$	95.48	10	9.540	$F_1 < F_{5, 10}^{0.01} = 11.0$
失拟 S_{Lr}	84.915	5	16.983	$F_2 = 61.136$
误差 $S_{误}$	10.503	5	2.100	$F_2 > F_{9, 10}^{0.01} = 5.26$

(2) 还原率回归方程

$$R\% = 82.9 + 12.89x_1 + 5.27x_2 + 3.19x_3 - 4.33x_1^2 - 0.58x_2^2 - 0.99x_3^2 - 3.93x_1x_2 - 1.65x_1x_3 - 3.92x_2x_3$$

回归方程的方差分析见表 7。方差分析表明, 回归方程与试验结果拟合良好, F_1 在 $\alpha = 0.10$ 水平上显著, 这与矿石本身不够均匀造成误差有关, 但回归方程仍可用来预报。

表 7 还原率回归方程方差分析

变差来源	平方和	自由度	均方和	F 值
总计 $S_{总}$	3430.63	19		
回归 $S_{回}$	3351.71	9	342.41	$F_1 = 2.35$
剩余 $S_{剩}$	78.92	10	7.89	$F_1 < F_{5, 10}^{0.10} = 3.45$
失拟 S_{Lr}	55.36	5	11.072	$F_2 = 47.19$
误差 $S_{误}$	23.56	5	4.712	$F_2 > F_{9, 10}^{0.01} = 5.26$

根据上述方程对各考察因素分别讨论如下:

1) 还原温度

温度是影响硼铁矿固相还原的最重要因素,在配煤量,还原时间一定的条件下,还原产物金属化率和还原率随温度升高而升高,见图2~4。

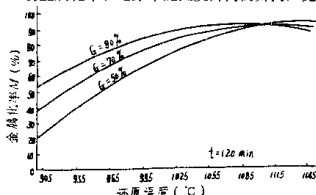


图2 还原温度与金属化率的关系

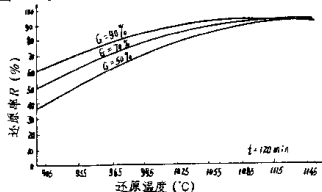


图3 还原温度及配煤量与还原率的关系

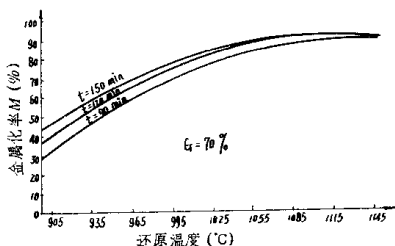


图4 还原温度、还原时间与金属化率的关系

在配煤量 $>70\%$ 时,在 $M\%>90\%$ 区域出现随配煤量和温度升高,金属化率有下降的现象,配煤愈高,下降趋势愈大。经检验表明这一现象是由于还原生成的大量新生金属铁与CO反应生成铁的碳化物的渗碳反应($3\text{Fe}+2\text{CO}=\text{Fe}_3\text{C}+\text{CO}_2$, $2\text{Fe}+\text{CO}+\text{H}_2=\text{Fe}_3\text{C}+\text{H}_2\text{O}$)引起金属铁—零价铁数量减少而产生的,从还原率随温度升高、配煤增加而升高(图3)得到证实。

在温度超过 1100°C 时,温度对金属化率及还原率的程度逐步减弱。这与矿石某些成分出现软化、收缩、恶化了反应动力学条件有关。

2) 配煤量

硼铁矿固相还原过程煤是还原剂的唯一来源。在实际生产中煤同时是反应所需热量的来源之一。同时也是防止还原后矿石再氧化的保护剂,因此配煤量通常超过理论还原需要量。

试验结果表明:在还原温度,还原时间一定时,金属化率、还原率随配煤量增加而提高,见图5~6。还原温度愈低,配煤量影响愈显著。在配煤量大于还原需碳的条件下,还原温度在 1100°C 时,配煤量对 $M\%$ 、 $R\%$ 影响不明显。这也证明还原过程中温度是最主要因

素,配煤量影响相对较小,实际生产中配煤量还与工艺经济效益等因素相关,因而通常应力求降低配煤量。

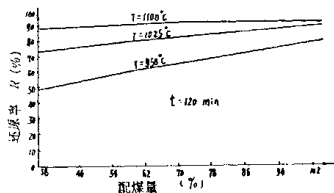
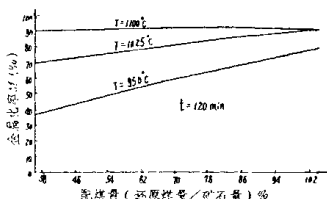


图5 配煤量、还原温度对金属化率的关系 图6 配煤量、还原温度对还原率的关系

3) 还原时间

还原时间是决定生产效率和设备规模的重要因素。随还原时间延长, $M\%$ 、 $R\%$ 升高, 见图7。但随时间延长金属化率, 还原率增长的速度逐渐减小。当配煤量一定时, 还原时间过长, 会造成煤的损耗过多, 引起再氧化使 $M\%$ 、 $R\%$ 下降。对磁铁矿适宜的还原时间应根据配煤量, 还原温度及原燃料条件综合考虑确定。

4 结论

(1) 磁铁矿在固相下用煤为还原剂, 可以将大部分铁的氧化物还原成金属铁, 而碳的氧化物不会被还原, 可以实现选择性还原。

(2) 磁铁矿在还原过程中无明显膨胀、粉化, 可以用块矿直接入炉。还原后矿石可以用磁选方法从炉料中分离。

(3) 使用当地的劣质无烟煤为还原剂, 可以将矿石还原到满足熔化分离要求的水平 ($M\% > 80\%$)。

(4) 磁铁矿还原后产品的金属化率及还原率与还原温度、还原时间、配煤量密切相关, 研究获得的回归方程, 对该矿的还原制度有较好的参考价值。

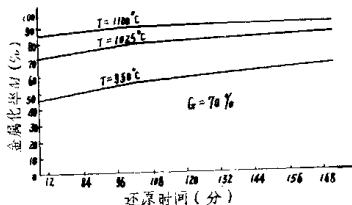


图7 还原时间、还原温度对金属化率的影响

参考文献

- [1] 赵庆杰:《辽宁冶金》, 1989, No2.
- [2] 朱唯勇:《最优设计理论与应用》, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1983年.

钒钛磁铁矿利用的直接还原新工艺研究

侯希伦

(冶金部钢铁研究总院)

摘 要 攀枝花钒钛磁铁矿采用水法提钒, 直接还原、电炉炼钢, 同时生产涂料钛白新工艺, 使铁、钒、钛全面利用并获得三种元素很高的总回收率, 通过十七个科研, 生产单位的试验研究工作, 获得成功。水法提钒后的球团, 含有残余 Na_2O 1.3%。一般情况下, 还原含钠球团时发生灾难性膨胀, 使球团严重粉化。经采取措施解决了还原粉化问题。本文研究了钒钛磁铁矿氧化球团的直接还原相变和脱硫规律, 对本工艺建立了数学模型。模型可以预报还原炉的温度分布和球团的金属化率, 也可用于球团直接还原的设计和工艺操作参数的控制。

本研究所用设备为 $\phi 1.2 \times 13m$ 回转炉, 从炉子排料端排出的热料再用冷却筒冷却至 $60^\circ C$ 。生产出的还原铁供炼钢和回收铁。工艺流程如图 1。

本还原工艺特点为: ①使用煤做炉子加热燃料, 还原剂从排料端输入 (国内首次采用); ②回转炉料床内部从加料端的 40% 炉长区域控制为氧化性气氛或弱氧化性气氛, 其余 60% 的炉长控制为还原性气氛; ③为测定炉料停留时间, 国内首次使用了 Fe^{55} 同位素并用 γ 射线探测仪准确测出炉料停留时间 (5.0~5.5h) 和运动规律。

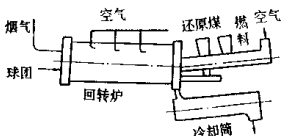


图 1 氧化球团还原流程

试验用原燃料成分列于表 1。

表 1 氧化球团和燃料的化学成分%

	TFe	SiO ₂	TiO ₂	CaO	V ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	S
氧化球团	54.56	2.17	14.41	0.32	0.12	1.24	0.02	0.143
	灰分	挥发分	硫	碳	发热值			
燃料煤	11.74	25.80	0.42	60.16	6081×4.18kJ/kg			
还原煤	22.44	20.59	0.56	55.23	6910×4.18kJ/kg			

氧化球团还原工艺经 40 天的连续稳定操作, 解决了高钠球团的还原粉化问题 (小于 3mm 的粉化率仅为 2.46%)。在整个操作运转期间, 炉子始终可以正常加料和排料。

1 氧化球团的还原相变

氧化球团在回转炉内的还原可划分为四个阶段。

第一阶段: 加料端到 5m 区域球团中的赤铁矿有一部分还原为磁铁矿, 铁板钛矿相变为铁钛晶石。磁铁矿和铁钛晶石又生成高铁钛铁晶石, 如图 2。球团中 TFe、mFe、FeO 和金属化率的变化过程见图 3。

第二阶段: 距加料端 5~7m 区域, 球团继续还原为浮氏体和高铁钛铁晶石的矿物组合, 还出现少量金属铁。球团的 FeO 含量增至最大值 (图 3)。浮氏体逐渐从高铁钛铁晶石中熔离

出来生成固熔体的分离结构。



图2 距加料端5m 区间球团的显微结构
灰白色:高铁钛铁晶石, 深灰色:硅酸盐玻璃,
黑色:孔洞 反光 $\times 500$

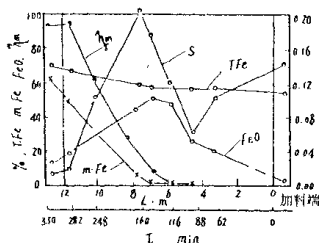


图3 氧化球团在炉内的还原和
脱硫过程以及利用 Fe^{55} 同位素
测定炉料停留时间

第三阶段: 距加料端7~10m 区间, 球团的 FeO 量逐渐降低, mFe 量逐渐升高。球团的矿物主要为金属铁和钛铁晶石组合以及硅酸盐玻璃。

第四阶段: 距加料端10~13m 区域浮氏体转变为金属铁, 钛铁晶石也变为金属铁及黑钛石。在排料端区域完成最终还原。金属化球团成品中金属铁相占 69.06%; 黑钛石占 21.23%; 硅酸盐玻璃占 9.71%。影响球团还原粉化率 (y) 的因素主要是还原温度 (x_1)、还原铁的抗压强度 (x_2) 以及氧化球团和还原煤的配比 (x_3)。进行回归分析后得到下列回归方程:

$$\hat{y} = 20.8466 - 0.01586x_1 - 2.779 \times 10^{-3}x_2 + 0.54124x_3$$

表2 给出氧化球团还原的热平衡。每吨金属化球团产品的净总热耗为 $6.08 \times 4.18 \text{ MJ}$, 试验的最后阶段做了节能试验, 结果净总热耗降低到 $4.38 \times 4.18 \text{ MJ/t}$ 产品。热平衡表明, 排出的烟气带走大量热能 (23.45%), 这可以回收利用, 另外试验回转炉容积小热损失高 (15.34%)。考虑这些因素, 工业装置的还原炉的净总热耗可以降低到 $2.8 \sim 3.0 \times 4.18 \text{ MJ/t}$ 产品。

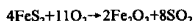
2 氧化球团还原的脱硫工艺

表3 每吨产品的硫平衡 %

收 入		支 出	
还原煤	57.60	回收过剩煤	33.94
燃烧煤	23.82	石灰吸硫	28.57
球 团	18.54	烟气带走硫	19.42
石灰石	0.04	炉尘带出硫	9.63
		金属化球团产品	3.07
		磁性粉	2.94
		其 他	2.43
	$\Sigma 100.00$		$\Sigma 100.00$

还原因回转炉的炉料是通过铁矿、还原煤、燃烧煤和脱硫剂之间的气固相反应而实现硫的再分配，最终达到产品脱硫的目的。表3给出本工艺的硫平衡数据。

入炉的煤是主要载硫体（占81.42%）。每吨金属球的硫负荷为10.43kg/t。煤中的硫分为有机和无机硫化物。后者的硫酸钙不危及球团吸硫。氧化球团的硫和煤中的一部分无机硫呈黄铁矿或硫化物形态，在300~400℃即可开始挥发，较易去除。如反应式：



实测炉子加料端的沉降室内气相中的 SO_2 为135ppm， SO_3 为111ppm。

图3表明距加料端4.5m的预热段内，反应床球团中未出现金属铁。球团为挥发去硫（从0.143%降低至0.116%和0.053%）。

距加料端4.5~7.5m区间出现金属铁，还原煤在此段比较集中，所以带入大部分硫。脱硫剂由排料端输入在此区域较少，加之脱硫剂高处于预热和分解阶段。炉料温度已达到1000℃以上（炉气温度比炉料温度高50℃）。这些因素促使球团吸硫（从0.053%增至0.125%和0.20%）。从距加料端7.5m到排料端区域是球团脱硫的有利区间，脱硫剂已分解并且比较集中。在11.7m附近炉气温度上升到最高值（1200℃），球团已经金属化到合格标准，含硫下降到最低值（0.015%）。

根据以上分析可以判定球团的脱硫过程是挥发脱硫→铁相反应吸硫→脱硫剂反应脱硫。按H·Rausch公式^[1]石灰的吸硫速度为：

$$V'_{S, \text{CaO}} = K_{\text{CaO}} \left(P_{\text{COS}}^{\text{实际}} - P_{\text{COS}}^{\text{CaO平衡}} \right) \frac{M_S}{RT}$$

$$K_{\text{CaO}} = \frac{S_{\text{max}}}{\rho_1 \cdot S \frac{r_0}{3K_{\text{CaO}} \cdot (1-U)^{1/3}} + \frac{r_0^2}{3D_{\text{COS}}} \left[\frac{1}{1-U^{2/3}} - 1 \right]}$$

石灰颗粒吸硫后在石灰粒外层生成CaS膜，内层仍为CaO核心这属于局部化学反应。石灰吸硫的控制步骤开始取决于临界层扩散和相界反应，以后则主要取决于CaS膜反应层的气孔扩散。由于石灰的气孔率和气孔半径均比铁矿的小，故通过CaS膜的气孔扩散较慢。CaO的利用率仅为8~10%，提高其利用率是一个重要的研究课题。按H·Rausch的模型^[1,4]，计算出本还原工艺的球团 P_{COS} 值如下：

$$P_{\text{COS}}^{\text{实际}} = \frac{\frac{S_0}{C_0} \cdot \frac{dc}{dt} \cdot \frac{RT}{MS} + K_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{COS}}^{\text{Fe平衡}} + K_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{COS}}^{\text{CaO平衡}}}{RT \cdot \frac{dc}{dt} / Mc \cdot P_S} + K_{\text{Fe}} + K_{\text{CaO}}$$

$$P_{\text{COS}}^{\text{实际}} = 5.98 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

计算的 $P_{\text{COS}}^{\text{实际}} > P_{\text{COS}}^{\text{Fe平衡}}$ ，所以球团吸硫（距加料端4.5~7.5m区间）。

本文作者在实验室及工业回转炉中进行的球团还原过程的脱硫试验列于表4。实验室试验证明，只要选择的脱硫条件合适，氧化球团固体碳还原的脱硫工艺很成功，脱硫率可达到99.88%。

表4 工业及实验室脱硫试验

各次试验	含 S, %				脱硫率	脱硫剂占矿石	硫负荷 kg/l	脱硫剂
	矿石	还原煤	燃烧煤	还原铁	%	%	还原铁	加入方式
1978 年 ^[2] 福州 半工业试验	1.42	1.84~ 2.08	1.37	0.035	98.3	18.50	48.8	自加料端 加入
本次半工业 试验	0.143	0.658	0.66	0.023~ 0.015	97.0	10.00	10.43	自排料端 加入
1983 年 ^[3] 某矿 试验室试验	0.0095	0.41~ 0.64	电加热	0.005~ 0.008	99.88	13.30	12.38	自加料端 加入

3 氧化球团还原的数学模型^①

模型建立在固态炉料和气态组份的物料平衡和热平衡的基础上并给出一系列微分方程, 描述沿炉长方向的物料浓度和气体温度的分布。对于本稳态模型做了常规的假定

1) 炉长可分割为许多微小长度段 (见图 4)。

针对这样的微小长度段的炉体列出一组物料平衡和热平衡:

$$dG_r / dx = -(1/3) r_R \cdot S_r$$

$$dG_c / dx = r_c \cdot S_r$$

$$(G_r \cdot C_r + G_c \cdot C_c) \frac{dt_g}{dx} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_c - Q_R - Q_w - Q_{er \cdot a_{er} \cdot \rho_{er}}$$

$$V_g (C_g + C_w Y) \frac{dt_g}{dx} = Q_1 + Q_4 + Q_5 - Q_r$$

$$Q_4 - Q_3 - Q_2 = Q_6$$

有关参数为:

$$Q_1 = \alpha_c F_1 (t_g - t_r) + \sigma_0 Z_{01} \left[\left(\frac{t_g + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_r + 273}{100} \right)^4 \right]$$

$$Q_2 = \alpha_{cond} F_2 (t_w - t_r) + \sigma_0 Z_{21} \left[\left(\frac{t_w + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_r + 273}{100} \right)^4 \right]$$

$$Q_3 = \sigma_0 Z_{31} \left[\left(\frac{t_w + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_r + 273}{100} \right)^4 \right]$$

$$Q_4 = \alpha_c F_3 (t_g - t_w) + \sigma_0 Z_{03} \left[\left(\frac{t_g + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_w + 273}{100} \right)^4 \right]$$

$$Q_5 = Y \cdot C_w (t_g - t_0)$$

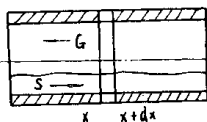


图4 炉子剖面及微小段示意图

①参加本工作的还有董学敏

$$Q_{\varepsilon} = \alpha_0 F_{0w} (t_{0w} - t_0) + \sigma_0 \varepsilon F_{0w} \left[\left(\frac{t_{0w} + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_0 + 273}{100} \right)^4 \right]$$

$$Q_F = B_T \cdot Q \cdot \frac{d}{dx}$$

3.1 系数选择

3.1.1 还原速率和煤的气化速率

许多文献提出过铁氧化物的反应速率,但不适用于本过程,因为他们要求测量许多参数,诸如扩散性能、孔隙度、反应常数,在实际工作中很难取得,而且未考虑球团的粉化和开裂。因此我们选用 Bogdanhy 提出的经验公式^[6]

$$r_R = 4.48(10)^{-2} A_p \exp(-E_R / RT_s) (1-F) M_{Fe} \left[\frac{P_{CO_2}(R) - P_{CO_2}}{P_{CO_2}(R)} \right]$$

相应地煤的气化反应速率用下式表示:

$$r_c = M_c H_c \exp(-E_B / RT_s) \left[\frac{P_{CO_2} - P_{CO_2}(B)}{RT_s} \right]$$

3.1.2 辐射热角系数的计算

$$Z_{01} = \frac{\varepsilon_p \left(1 - \varepsilon_s + \frac{F_1}{F_2} \right)}{\frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} [\varepsilon_p + \varepsilon_s (1 - \varepsilon_s)] + \frac{F_1}{F_2}} \cdot F_2$$

$$Z_{03} = \frac{\varepsilon_w \left(1 - \varepsilon_s + \frac{F_2}{F_1} \right)}{\frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} [\varepsilon_w + \varepsilon_s (1 - \varepsilon_s)] + \frac{F_2}{F_1}} \cdot F_1$$

$$Z_{23} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_p} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1} \cdot F_2$$

$$Z_{31} = F_1$$

3.1.3 传热系数

α_c 的计算是利用一般的在直圆管中的气体涡流运动方程确定。

$$\alpha_c = Nu \cdot \lambda_g / d$$

传导热交换系数由下式确定:

$$\alpha_{cond} = 1.13 \sqrt{\lambda_s \cdot C_s \cdot r_s} \cdot (\Delta t)^{-0.5}$$

为了计算 η_s , $C_{m,s}$ 利用下列各式:

$$\eta_s = 0.36[0.1603 + 0.44634(0.001tg) - 0.1539 \times (0.001tg)^2 + 0.0319(0.001tg)^3]$$

$$C_{s,s} = 0.239 + 0.0202(0.001tg) + 0.142(0.001tg)^2 - 0.0312(0.001tg)^3]$$

$$C_g = 0.442 + 0.0755(0.001t_g) + 0.142(0.001t_g)^2 - 0.066(0.001t_g)^3$$

$$\lambda_g = 0.01964 + 0.07296(0.001t_g) + 0.0012(0.001t_g)^2 - 0.00022(0.001t_g)^3$$

回转炉的气相和炉料为逆流操作给出了混合型的边界条件。有关球团的数据在炉子加料端给出，气体参量在炉子的排料端给出。从炉子的排料端开始计算较为方便。

3.2 数值计算

表 2 氧化球团还原的热平衡

收入项	× 4.17kJ	%	支出项	× 4.18kJ	%
燃料煤	2286642.9	26.60	铁氧化物的分解热	1285467.80	14.96
			水分蒸发及分解热	493723.61	5.74
还原煤	6309069.9	73.40	碳酸盐分解热	57980.50	0.67
			排出炉料物理热	405640.45	4.7
			烟气物理热	2015006.10	23.45
			炉尘物理热	36310.44	0.42
			烟气可燃气体热及机械性不完全燃烧热	473101.92	5.50
			炉壳及其他热损失	1317391.58	15.34
			回收过剩煤热	2511090.40	29.22
合 计	8595712.8	100	合 计	8595712.8	100

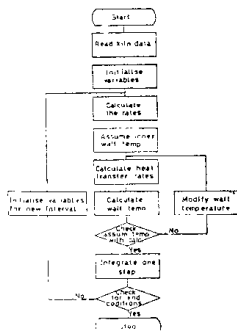


图 5 计算程序框图

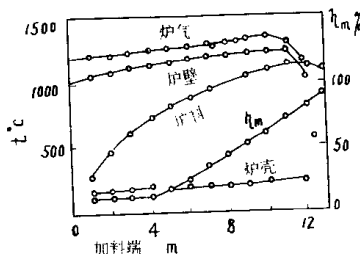


图 6 温度分布和金属化率计算值

采用四阶隆格-库塔法联立求解前面的方程组，在炉子的每一区间完成迭代计算以满足炉壁的热平衡，计算过程示于图 5。计算从炉子排料端开始沿炉长以预定步长顺序进行计算

炉温和球团金属化率, 计算结果如图 6。计算是在 NEC 公司的 ACOS-300 计算机上完成的。

4 结论

(1) 用煤作热源和还原剂的氧化球团还原法, 为综合利用钛磁铁矿的铁、钒、钛全流程打开通路。

(2) 回转炉的氧化球团还原脱硫效率很高, 入炉硫负荷可以是高炉的几倍, 仍可在经济的前提下获得低硫 (0.035—0.010%) 还原铁。

(3) 本半工业试验可以作为建设工业试验工厂的依据。

(4) 对本工艺建立的数学模型和进行的数值计算是成功的。

参考文献

- [1] Raush H. et al: Arch Eisenhüttenwes, 1975, 10.
- [2] 侯希伦等: 福州铁厂 $\phi 1.4 \times 14\text{m}$ 回转炉第九次试验报告, 1978 年 12 月。
- [3] 侯希伦等: 某矿实验室还原剂选择及脱硫试验报告, 1983 年 8 月。
- [4] Сёмик И.П.: Металлургия чугуна, 1957.
- [5] Venkateswaran V. et al: Metallurgical Transactions B. Vol. 8B, Sep. 1977, 387—398.
- [6] Bogdandy L.V. et al: The Reduction of Iron Ores, 1971.

符 号

G_p, G_c 入炉球团和还原煤量;

γ_R, γ_c 铁氧化物还原速率和还原煤的气化速率;

S_c 固态床截面积;

C_p, C_c, C_g, C_w 球团、还原煤、气体和水蒸汽的热容;

t_w, t_g 球团和气体温度;

Y 二次风的含水量;

Q_1 气体传给固态床的热量;

Q_2 覆盖炉壁传给固态床的热量;

Q_3 开放炉壁传给固态床的热量;

Q_4 气体传给开放炉壁的热量;

Q_5 气体中水分的汽化热;

Q_6 炉壳向环境的散热;

Q_F 煤的燃烧热;

Q_c 还原煤的燃烧热;

Q_w 还原煤水分的汽化热;

$Q_{\text{evol Vol}}$ 煤热解的吸收热;

α_{cond} 炉壁对炉料的热传导传热系数;

α_c 气体对炉壁或炉料的对流传热系数;

α_0 炉壳向环境的对流热交换系数;

F_1, F_2, F_3 炉料层的开放表面积, 炉壁内表面的覆盖面积, 炉壁内表面的开放表面积;

- F_w 炉外壁表面积;
 σ_0 绝对黑体辐射系数;
 t_w, t_{ow} 炉内壁和外壁温度;
 t_0 环境温度;
 ε 炉外壁黑度系数;
 $Z_{01}, Z_{21}, Z_{31}, Z_{03}$ 气体对物料开放面的、炉壁覆盖面对物料开放面的、炉壁开放面对物料开放面以及气体对炉壁开放面的辐射热角系数;
 Q 燃烧煤发热量;
 B_T 燃烧煤消耗率;
 q 火焰热分布函数;
 A_p 球团的还原率;
 H_c 煤的反应率;
 E_R, E_B 还原和汽化反应的活化能;
 M_{Fe}, M_C 炉料床中铁和碳的浓度;
 $P_{CO_2(R)}, P_{CO_2(B)}$ 还原和煤的气化反应中 CO_2 平衡分压;
 P_{CO_2} 炉料床中 CO_2 的分压;
 $\varepsilon_p, \varepsilon_g, \varepsilon_w$ 球团、气体和炉壁的黑度系数;
 λ_s 球团的热传导系数;
 C_s 球团的热容量;
 γ 球团的堆比重 ($1.2 \sim 1.4 t / m^3$)。

含碳锰矿团块固态还原的研究

徐匡迪 蒋国昌 徐建伦 李光义

(上海工业大学 冶金及材料研究所)

在二步法熔融还原中预还原是重要的一环。而从高炉炼铁使用金属化球团获得成功①可以看到：预还原对高炉炼铁或矿热炉炼硅锰也都能起显著改善生产指标的作用。在含碳锰矿团块的固态还原过程中我们用气体吸收法、化学物相分析法、x光衍射、电子探针和光学显微镜等方法相互配合，进行了基础研究。本文是此项研究的主要结果。表1是试验方案。所用原矿的主要组成是 $21.22\%T \cdot Fe$ ， $33.57\%T \cdot Mn$ ， $14.12\%SiO_2$ 。其中的矿相以 MnO_2 和 Fe_2O_3 为主。

表1 试验方案

Run	团块内的配比 矿：石灰：焦	还原温度 (℃)	还原时间 (min)
1	100:20:10	1000	90
2	100:20:20		
3	100:20:20*		
4	100:20**		
11	100:20:10	1100	90
12	100:20:20		
13	100:20:20*		
14	100:20**		
21	100:20:10	1200	90
22	100:20:20		90
23	100:20:20*		90
24	100:20**		90
26	100:20:20		60
28	100:20:20		20

* 焦粉较细

** 无内配碳，只有外配碳

①国家自然科学基金资助项目

1 阶段反应特征及矿中所含铁对锰还原的促进作用

试验是在两种不同的还原条件下进行的。Run1~4 和 11、12、14 为一组，属弱还原条件，其余属强还原条件。图 1 是各种条件下的还原率曲线。显然，弱还原条件下整个过程可分为三期：即孕育期、高速反应期和后期。但强还原条件下孕育期不明显，所以仅分为高速反应期和后期两个阶段。

表 2 是不同阶段里还原反应的特点及其依据。

表 2 不同阶段里还原反应的特点及其依据

还原条件	阶段	反应特征	依据
弱	孕育期	1. 在比给定值更低的温度下进行的非等温过程 $2. MnO_2 \xrightarrow{\text{无氧}} Mn_2O_3$ $3. Fe_2O_3 \xrightarrow{\text{无氧}} Fe_3O_4 \xrightarrow{\text{无氧}} FeO$	1. 反应放出的气体中 CO 极少，见图 2 2. MnO_2 全部转变成 Mn_2O_3 的还原率为 17%， Fe_2O_3 全部转变成 FeO 的还原率是 10.6%，而孕育期结束时的还原率约是 10%
	高速反应期	$1. Mn_2O_3 \xrightarrow{\text{无氧}} Mn_3O_4 \xrightarrow{\text{无氧}} MnO$ $2. Fe_3O_4 \xrightarrow{\text{无氧}} FeO \xrightarrow{\text{无氧}} Fe$	1. 此阶段结束时还原率达到 45~50%，而 Fe 完全还原出来时相应还原率约 32%， MnO_2 全部转变成 MnO 的还原率约 34% 2. 光谱及探针检测到金属铁的析出 3. 化学物相测定指出 (%MnO) 上升， η_{Mn} 很低，见图 3、4
	后期	$1. Mn_3O_4 \sim MnO$ $2. FeO \sim Fe$	1. 图表明 (%MnO) 继续上升，图 4 中 η_{Mn} 仍很小 2. 终点还原率超过 66% 3. EPMA 指出金属析出相中 %Fe 在 97% 左右，表 2
强	高速反应期	1. 检测出了弱还原条件下所有的反应步骤 2. 图块内各处还原程度差别很大，既有残存高价氧化锰，又看到金属相开始聚集，且 MnO 有某种程度的还原	1. 此阶段结束时还原率达 60~65% 2. 图 3 及 4 3. 图 5，x 光衍射分析 4. 图 6 光谱照片
	后期	1. $MnO \sim Mn$ 为主，但金属相仍为铁基，没有生成碳化物 2. 渣相出现	1. 图 3 及 4，%MnO 曲线下落而 η_{Mn} 曲线上升 2. 表 2 3. 图 6，葡萄球形成，球间是渣相

按照热力学计算，纯 MnO 的碳热还原要在 1400℃ 以上开始，若生成的是碳化锰也须大约 1300℃。但寺山等在配碳 (mol 比) 1:1 的条件下 (相当本试验中，矿:焦 = 100:20)，将纯 MnO 于 1150℃ 下加热 2 小时得到了金属锰^[3]，两者之间的矛盾显而易见。本试验中温度高于 1100℃ 时图块内 (%MnO) 趋向减少而金属化率 η_{Mn} 大大增加，见图 3 和 4。这与寺山等有别，而和 Ладун 等^[3]的观点一致。本试验所用原矿含铁较多，还原时铁领先析出，同时其毗邻氧化物相内 %MnO 上升，然后才是金属析出相中 %Mn 逐渐增加^[4]。由于金属析出相中 η_{Mn}

小，反应起始温度较低是合理的，即原矿所含的铁有促进锰还原的作用。

2 三个子反应

含碳锰矿团块的固相还原包含了三个子反应，即氧化物由高价到低价的转变，金属相的析出和渣相的形成。由图 6 可见， Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 及 Fe 共存于试样 Run2 中，而 Run22 中有渣相出现。又曾在其中检出少量残存的高价氧化锰，说明在一个微区里这些子反应虽然是逐一发生的，但就整个试样来看它们往往是平行推进的，这种各微区内还原程度参差不齐的现象在强还原条件下的高速反应期里特别严重。

2.1 高价氧化锰向低价氧化锰转变过程的特征

光谱检验发现有 Mn_3O_4 包围 Mn_2O_3 以及 MnO 包围 Mn_3O_4 的现象。这些矿相芯部与边缘的组成为 EPMA 证实^[4]。这说明高价锰到低价锰的转变呈现未反应核模型的规律，另一方面，又发现图 7 所示的现象，看来高价锰到低价锰的转变在三维方向上不一定是均匀推进的。图 7 就是 MnO 在和画面成某一角度的方向上优先析出的结果，有时也会导致多个未反应核。

表 3 金属析出相组成的 EPMA 点测结果

Run	22	28	3	23
%Fe 平均	73.08	97.11	97.43	85.66
%Mn 平均	20.73	0.98	0.52	11.55
%C	0.91-1.03	0.67-0.86	0.57-1.32	1.37-2.35

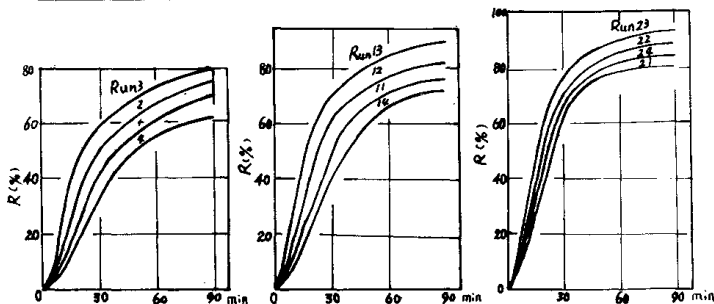


图 7 用气体吸收法在线测定的还原率曲线