

国家自然科学基金项目 (51274081) 资助

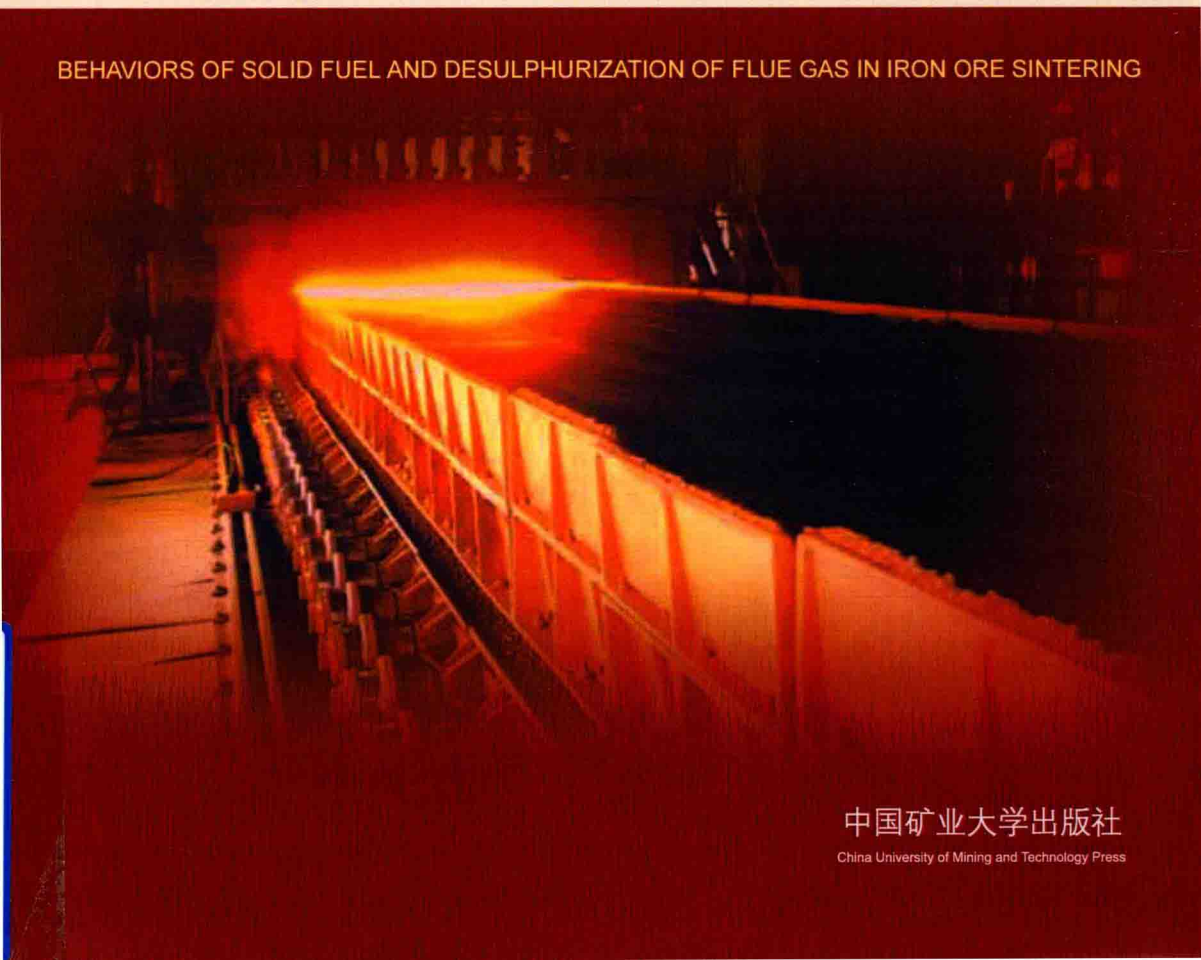
河北省自然科学基金 - 钢铁联合基金项目 (E2014209213) 资助

河北省高等学校科学研究计划项目 (Q2012076) 资助

铁矿 初 烧结过程中 固体燃料的行为及烟气脱硫技术

贵永亮 张 伟 宋春燕 胡宾生 著

BEHAVIORS OF SOLID FUEL AND DESULPHURIZATION OF FLUE GAS IN IRON ORE SINTERING



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

目(51274081)资助

河北省自然科学基金-钢铁联合基金项目(E2014209213)资助

河北省高等学校科学研究计划项目(Q2012076)资助

铁矿粉烧结过程中固体燃料 的行为及烟气脱硫技术

BEHAVIORS OF SOLID FUEL AND DESULPHURIZATION
OF FLUE GAS IN IRON ORE SINTERING

贵永亮 张 伟 宋春燕 胡宾生 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了铁矿粉烧结过程中固体燃料的种类和结构优化,以及利用软锰矿浆进行烧结烟气脱硫的热力学和动力学过程。全书结合作者近年来在铁矿粉烧结领域的研究成果,反映了铁矿粉烧结工艺和理论研究的最新进展。全书共分6章,主要包括:铁矿粉烧结概述、固体燃料种类和粒度对烧结过程的影响、固体燃料结构对烧结过程及烧结矿冶金性能的影响、利用软锰矿浆进行烧结烟气脱硫的热力学研究、软锰矿用于烧结烟气脱硫的工艺参数研究和软锰矿用于烧结烟气湿法脱硫的动力学过程,内容新颖、翔实。

本书可供从事铁矿粉造块及相关专业领域的研究人员参考,也可以作为环境保护及冶金工程等学科高校教师、研究生的科研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铁矿粉烧结过程中固体燃料的行为及烟气脱硫技术 /
贵永亮等著. —徐州:中国矿业大学出版社,2016.6

ISBN 978-7-5646-3113-0

I. ①铁… II. ①贵… III. ①铁矿物—烧结—固体燃料—研究②铁矿物—烧结—烟气脱硫—研究 IV.

①X757

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 114459 号

书 名 铁矿粉烧结过程中固体燃料的行为及烟气脱硫技术
著 者 贵永亮 张 伟 宋春燕 胡宾生
责任编辑 陈红梅
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏徐州新华印刷厂
开 本 787×960 1/16 印张 8.5 字数 154 千字
版次印次 2016 年 6 月第 1 版 2016 年 6 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

铁矿粉经烧结工艺进行造块以适应高炉炼铁的工艺需要,在钢铁工业的发展过程中扮演着不可替代的作用。随着我国钢铁工业的发展和化石燃料面临耗尽的压力,烧结过程中固体燃料的消耗不得不进行优化。此外,烧结原燃料的多样化和污染物排放治理的需要,烧结烟气脱硫脱硝等环境问题也显得日益突出。因此,如何实现铁矿石烧结过程的固体燃料结构优化以及开发适用于烧结烟气治理的新技术,这些已经成为我国亟待解决的重大问题。

铁矿粉造块作为冶金工业中一个相对独立的领域,需要矿物加工学、传输理论、物理化学和燃烧学等学科的高度交叉。在我国,从事铁矿粉造块研究的主题主要集中在工艺和技术优化方面,偏重于应用研究,对基础研究重视不够,导致在铁矿粉造块及烟气治理方面缺乏基础理论的支撑。近年来,随着烧结工艺和技术的进步,我国在铁矿粉造块领域也取得了一些理论成果,但有关铁矿石烧结过程固体燃料结构的优化和烟气脱硫方面的专门书籍相对较少。

本书结合作者近年来在铁矿粉造块和冶金环保领域的研究成果,比较系统地介绍了固体燃料在烧结过程中的作用与机理、烧结烟气利用软锰矿浆进行湿法脱硫的原理和工艺,并提出了烧结过程中优化的固体燃料结构和粒度构成,具有基础性、先进性和实用性。

全书共分为6章。第1章主要介绍了铁矿粉烧结概述,对烧结的基本流程、烧结工艺的进步、烧结成矿机理等内容进行了论述。第2章介绍了固体燃料种类和粒度对烧结过程的影响,尤其固体燃料在烧结过程中燃烧的热力学和动力学、固体燃料种类和粒度对烧结矿的矿物构成及冶金性能的影响。第3章是固体燃料结构对烧结过程和烧结矿性能的影响,介绍了烧结固体燃料结构中焦粉和煤的组成比例变化时的烧结工艺参数、烧结矿化学成分和矿物组成、烧结矿高温冶金性能的变化规律。第4章利用软锰矿浆进行烧结烟气脱硫的热力学分析,总结了烧结烟气脱硫的技术现状,系统论述了运用E-pH图分析烧结烟气脱硫的反应机理,提出了利用软锰矿进行烧结烟气脱硫的化学反应机理。第5章

则比较系统地介绍了软锰矿用于烧结烟气脱硫的工艺参数研究,讨论了 SO_2 浓度、液固比、烟气流量等参数对脱硫效率的影响规律。第 6 章对软锰矿用于烧结烟气脱硫的动力学过程进行了分析,建立了脱硫过程的动力学模型和宏观动力学方程。

本书出版得到了国家自然科学基金项目(51274081)、河北省自然科学基金-钢铁联合基金项目(E2014209213)和河北省高等学校科学研究计划项目(Q2012076)的资助。同时,硕士研究生胡桂渊、闫奇操、袁宏涛和张顺雨在本书的编写和校对过程中给予了许多帮助,感谢他们为之付出的辛劳。

由于水平和时间所限,疏漏和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

著 者

2016 年 3 月

目 录

第 1 章 铁矿粉烧结概述	1
1.1 引言	1
1.2 铁矿粉烧结的目的和意义	3
1.3 铁矿粉烧结工艺流程	4
1.4 烧结工艺进步及成矿机理	13
1.5 铁矿物种类对烧结过程的影响	15
本章参考文献	17
第 2 章 固体燃料种类和粒度对烧结过程的影响	19
2.1 引言	19
2.2 固体燃料在烧结过程中燃烧的热力学与动力学	20
2.3 研究方法	23
2.4 试验用原燃料	24
2.5 固体燃料种类对烧结过程和烧结矿性能的影响	26
2.6 焦粉粒度对烧结过程和烧结矿性能的影响	47
本章参考文献	61
第 3 章 固体燃料结构对烧结过程及烧结矿性能的影响	62
3.1 引言	62
3.2 试验方案	62
3.3 固体燃料结构对烧结过程的影响	63
3.4 固体燃料结构对烧结矿化学成分的影响	67
3.5 固体燃料结构对烧结矿矿物组成的影响	68
3.6 固体燃料结构对烧结矿矿物结构的影响	69
3.7 固体燃料结构对烧结矿冶金性能的影响	70
3.8 烧结用固体燃料结构的优化选择	75

本章参考文献	76
第 4 章 利用软锰矿浆进行烧结烟气脱硫的热力学分析	77
4.1 烧结烟气的特点	77
4.2 烧结烟气脱硫技术的应用现状	80
4.3 软锰矿用于烧结烟气脱硫	87
4.4 运用 E - pH 图分析软锰矿进行烧结烟气脱硫	91
4.5 软锰矿进行烧结烟气脱硫的热力学分析	98
本章参考文献	103
第 5 章 软锰矿用于烧结烟气脱硫的工艺参数研究	106
5.1 引言	106
5.2 研究方法流程	108
5.3 试验方案	110
5.4 工艺参数对烧结烟气脱硫效率的影响	111
5.5 菱锰矿与软锰矿的混合矿浆进行烧结烟气脱硫	118
本章参考文献	121
第 6 章 软锰矿用于烧结烟气湿法脱硫的动力学过程	122
6.1 软锰矿浆吸收烧结烟气中 SO_2 的过程分析	122
6.2 传质阻力的判别	124
6.3 界面化学反应阻力的判别	125
6.4 宏观动力学方程	127
本章参考文献	129

第 1 章

铁矿粉烧结概述

1.1 引言

铁矿粉烧结是通过铁矿粉造块制得人造富矿的主要方法之一,其工艺流程是将天然贫铁矿经过选矿得到的铁精矿、富铁矿在破碎和筛分过程中产生的粉矿、生产中回收的含铁粉料(高炉和转炉炉尘、连铸|轧钢铁皮等)、熔剂(石灰石、生石灰、消石灰、白云石和菱镁石等)和固体燃料(焦粉和无烟煤)等,按照要求比例配合,加水混合制成颗粒状烧结混合料,平铺在烧结台车上,经点火抽风烧结成块。

烧结生产起源于英国和德国,大约在 1870 年,这些国家就开始使用烧结锅,用来处理矿山开采、冶金工厂、化工厂等产生的废弃物。1887 年,英国人亨廷顿(T. Huntington)和赫伯莱茵(F. Heberlein)首次申请了硫化矿鼓风烧结法和用于此法的烧结盘设备的专利。1906 年,美国人德怀特(A. Dwight)和劳埃德(R. Lloyd)在美国取得抽风带式烧结机的专利。1911 年,世界上第一台有效面积为 8.325 m^2 ($1.07 \text{ m} \times 7.78 \text{ m}$) 的连续带式抽风烧结机(DL 型烧结机)在美国宾夕法尼亚州的布罗肯钢铁公司建成投产,当时用于处理高炉炉尘,每天生产烧结矿 140 t。这种设备的出现引起了烧结生产的重大变革,从此带式烧结机得到了广泛的应用,很快取代了压团机和烧结盘等造块设备。随着钢铁工业的发展,烧结矿的产量也迅速增加,到了 20 世纪 80 年代全世界烧结矿的产量达到 5 亿多吨。

我国铁矿石资源十分丰富,但由于历史原因,新中国成立前钢铁工业十分落后,烧结生成更为落后。中国最早的带式抽风烧结机于 1926 年 3 月在鞍山建成投产,烧结机有效面积为 21.63 m^2 ($1.067 \text{ m} \times 20.269 \text{ m}$)。1935—1937 年,又有 4 台 50 m^2 烧结机相继投产,1943 年烧结矿最高年产量达 24.7 万吨。新中国成立后,我国钢铁工业迅速发展,烧结能力和产量均有很大提高。1952 年,鞍

钢从前苏联引进 75 m² 烧结设备和技术,这套在当时具有国际先进水平的设备,对新中国的烧结工业起到了示范作用。2012 年,全国钢铁行业烧结机存量约 1 230 台,总面积达到 14.6 万平方米以上,其中重点钢铁企业有 520 台,总面积约 9.6 万平方米。2013 年我国钢铁行业脱硫烧结机面积已达 8.7 万平方米。

根据所使用的烧结设备和供风方式的不同,烧结工艺可以大致分为图 1-1 所示的各种方法。

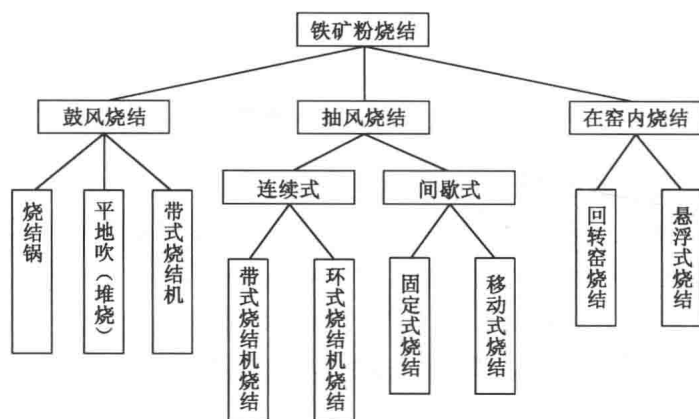


图 1-1 铁矿粉烧结方法分类图

目前,带式抽风烧结机被广泛采用,这是因为它具有生产效率高、原料适应性强、机械化程度高、劳动条件好等特点,而且便于大型化、自动化。据不完全统计,世界上有 90% 以上的烧结矿是用这种工艺生产的。间歇式抽风烧结机具有投资少、见效快、易掌握和就地取材等优点,但生产效率低、劳动条件差。带式抽风烧结法出现后,不仅烧结矿的生产规模和产量有了很大提高,而且生产技术也有了很大进步:

(1) 加强了烧结原料的加工处理,如矿粉混匀,燃料和熔剂的破碎,混合料的准确配料、制粒和预热等。

(2) 开发了各种增产、节能和改善质量的新工艺,如厚料层烧结、低温烧结、小球烧结、双球烧结、细精矿烧结、双层烧结、热风烧结、新点火工艺、烧结矿整粒等。

(3) 烧结设备大型化、机械化和自动化,计算机用于生产管理和操作控制。

(4) 应用了除尘、脱硫和去除氮的氧化物等环保技术。

1.2 铁矿粉烧结的目的和意义

在高炉炼铁冶炼过程中,为了保证料柱的透气性良好,要求炉料粒度均匀、粉末少,机械强度(冷强度和热强度)高。为了降低高炉焦比,要求炉料含铁品位高、有害杂质少,并且具有自熔性和良好的还原性能。采用铁矿粉造块方法(烧结或球团)后,上述要求几乎可以完全达到。

所谓铁矿粉烧结,就是将细粒含铁物料与细粒燃料、细粒熔剂按一定比例配合,在加水混匀和制粒成烧结料,加于烧结设备上,点火、抽风,借助燃料燃烧产生的高温和一系列物理化学变化,生成部分低熔点物质,并软化熔融产生一定数量的液相,将铁矿物润湿黏结起来,冷却后,即成为一定强度的多孔块状产品——烧结矿。在铁矿粉烧结过程中,物料的固结主要是靠固相反应以及颗粒表面软化、局部熔化和渣相生成,扩散黏结仅起次要作用,而主要作用是靠液相黏结,故称为熔化烧结。由于烧结过程中所需的热量是由混合料中添加的碳与通入过剩的空气燃烧而产生的,故又称为氧化烧结。

贫矿经过选矿后所得到的颗粒细小的精矿,天然富矿开采过程中和破碎分级过程中所产生的粉矿,这些都必须经过烧结或球团等造块工艺后才能进入高炉。含碳酸盐和结晶水较多的矿石,经过破碎进行烧结,可以除去挥发分而使铁富集。某些难还原的矿石,或还原期间容易破碎或体积膨胀的矿石,经过烧结可以变成还原性良好和热稳定性高的炉料。

铁矿石中的某些有害元素,如硫、氟、钾、钠、铅、锌、砷等,都可以在烧结过程中全部去除或部分去除,为高炉冶炼降低焦比。通过烧结工艺,还可以利用工业生产中的副产品,如高炉炉尘、转炉炉尘、轧钢皮、硫酸渣等,使其变废为宝,合理利用资源,扩大原料来源,降低生产成本,并且可以保护环境。

高炉使用天然块矿或熟料(烧结矿和球团矿)时,是否需要添加生石灰、石灰石或白云石等作为熔剂,可能有以下3种情况:

- (1) 生产酸性烧结矿,造渣所需要的熔剂加到高炉中。
- (2) 生产熔剂性烧结矿,达到高炉渣同样的碱度,高炉中只加入为满足块矿、球团矿和焦炭灰分等所需的熔剂。
- (3) 生产高碱度烧结矿,在高炉中再加入部分块矿或酸性球团矿,调整到高炉炉渣碱度。

通常在高炉炉料结构中包含一定比例的非熔剂性球团矿或自熔性烧结矿,对这种炉料结构(块矿和酸性球团矿加熔剂性烧结矿)必须使用高碱度烧结。如

果成品烧结矿中的熔剂量,使烧结矿冶炼成铁并足以产生成分适当的炉渣,则叫做自熔性烧结矿,即所有加入的含铁原料是自熔性烧结矿时,高炉冶炼所需其他原料仅仅是焦炭。如果烧结矿中所含有的熔剂超过炉渣所需熔剂量同时加入部分块矿或酸性球团矿,这种烧结矿叫做高碱度烧结矿。

因此,铁矿粉烧结工艺不仅能使粉矿成块,还对高炉炉料起着火法预处理的作用,使高炉冶炼可以达到高产、优质、低耗和长寿的目的。

1.3 铁矿粉烧结工艺流程

铁矿粉烧结过程是将铁矿粉(精矿、富矿粉)烧结成烧结矿的加工过程。现代烧结工艺包括3部分:烧结原料的准备、混合料的烧结、烧结矿的处理。每个部分由若干工序所组成,烧结原料的准备部分包括原料的储存混匀、熔剂和燃料的加工、配料、混合和制粒以及布料等工序,混合料的烧结部分包括点火及抽风烧结等工序。烧结矿的处理部分包括冷却和破碎筛分整粒等工序。具体铁矿粉烧结工艺流程如图1-2所示。

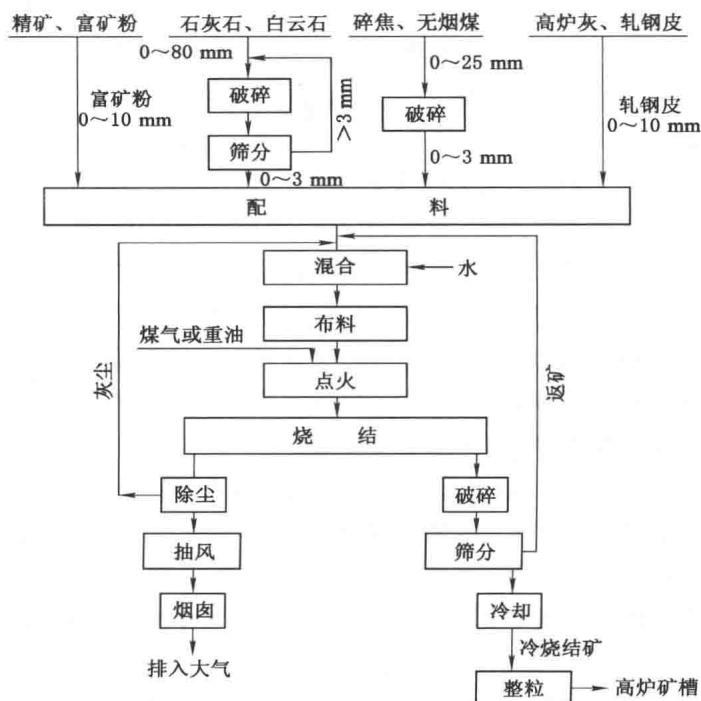


图 1-2 铁矿粉烧结工艺过程流程图

1.3.1 烧结原料的准备

烧结生产所使用的原料是多种多样的,主要是含铁矿粉(富矿粉、精矿粉);燃料有无烟煤粉或焦粉;熔剂有石灰石、白云石、生石灰或消石灰;还有高炉灰、轧钢铁皮、转炉炉尘、硫酸渣等各种原料。原料是烧结生产的基础,为保证烧结过程顺利进行,实现计算机控制,获得优质高产的烧结矿,必须精心备料,使烧结用料供应充足,成分稳定,粒度适宜。为此,要做好原料的接收、贮存、中和混匀、破碎、筛分等各项准备工作。

铁矿粉烧结生产所使用的各种原燃料,其物理化学性质差异也很大。为保证烧结矿的化学成分和物理性质稳定,以满足高炉冶炼的要求,同时保证烧结料具有良好透气性以获得较高的烧结生产率,必须对各种不同成分、性质的原料,根据烧结过程的要求和烧结矿质量的要求严格按一定比例进行配料。烧结配料是将各种准备好的烧结原燃料,按照配料计算所确定的配比和烧结机所需要的给料量,准确地进行配料,组成烧结混合料的作业过程。烧结配料是整个烧结工艺中的一个重要环节,与烧结产品的质量有着密切的关系。对配料的基本要求是准确,即按照计算所确定的配比,连续稳定地配料,把实际下料量的波动值控制在允许的范围内,不发生大的偏差。生产实践表明,当配料发生偏差时,将影响烧结过程的正常进行,并且引起烧结矿产量的波动。

目前的配料方法主要有:

(1) 容积配料法。当原料堆积密度一定时,其质量和体积成正比。通过给料设备控制所配物料的容积给料量,达到所要求的配加量。该配料方法所使用的设备简单,操作方便,但误差较大。主要是因为各种料的堆积密度不是固定不变的,受原料化学成分、粒度、水费及在料槽中所受压力的影响,而这些因素在生产过程中是经常变换的,因此按容量进行配料时,各种料的实际质量经常发生波动。

(2) 质量配料法。此法是按原料的质量进行配料的一种方法,分为间歇式和连续式两种,通常指的是后者。主要装置是胶带电子秤—自动控制调节系统—调速圆盘给料机。配料时,每个料仓配料圆盘下的胶带电子秤发出瞬时送料量信号,此信号输入到调速圆盘自动调节系统,调节部分即根据给定值信号与电子胶带秤测量值信号的偏差,自动调节圆盘转速,达到所需要的给料量。该配料方法较容积配料法精确度高,对配比少的原料,如燃料和生石灰,更能显示出其优越性。

(3) 按化学成分配料。目前,国内外已有按化学成分配料的方法,这是在质

量配料法基础上发展起来的一种较为理想的配料方法。借助于连续 X 荧光光谱分析仪分析配合料中的化学成分,并通过电子计算机来控制其化学成分的波动,从而实现了按原料化学成分配料。该方法可进一步提高配料的精确度。

各种原料经过配料室,按照一定比例组成配合料,在点火烧结前,还必须进行充分混匀并制粒。其目的是将配合料中各个组分充分混匀,获得化学成分均一的混合料,以利于烧结并保证烧结矿成分的均一稳定。同时还要对混合料进行加水润湿和制粒,有时还通入蒸汽使之预热,以获得良好的粒度组成和必要的料温,改善烧结料的透气性,促使烧结顺利进行。

现阶段多数烧结工艺都采用圆筒混料机进行混匀与制粒。为获得良好的混匀与制粒效果,要求根据原料性质合理选择混合段数,生产中一般采用一段混合和两端混合两种作业模式。一段混合是混匀、加水润湿和粉料成球在同一混料机中完成。由于时间短、工艺参数难以合理控制,特别是在使用热返矿的情况下,制粒效果很差,所以只适用于处理富矿粉。因为富矿粉的粒度较粗,易接近造球要求,能满足烧结过程的需要,混合的目的仅在于使各种组分混合均匀和调到适宜水量,对制粒可以不做要求。该工艺和设备简单,在用料单一的中小型烧结车间有采用的。但是我国主要用细磨精矿进行烧结,由于其粒度很细,除要求混匀外,还必须加强制粒,此时一段混合难以满足要求。所以,大中型烧结车间多采用两端混合的方式,即混合料依次在两台设备上进行。一次混合的主要任务是加水润湿和混匀,使混合料的水分、粒度和物料中各组分均匀分布;当使用热返矿时,可以将物料预热;当加入生石灰时,可使 CaO 消化。二次混合除有继续混匀的作用外,其主要任务是制粒,并进行补充润湿,还可以通入蒸汽预热,从而改善混合料粒度组成,使混合料具有透气性最好的水分含量和必要的料温,保证烧结料层具有良好的透气性。

布料作业是指将铺底料及混合料铺在烧结机台车上的操作,通过设在机头上的布料器来完成。在铺混合料之前,首先在烧结机台车的篦条上铺一层粒度为 $10\sim 25\text{ mm}$ 的冷烧结矿(或者是粒度较粗的基本不含燃料的烧结料),称为铺底料。铺底料的作用是:① 将混合料与篦条隔开,防止烧结时燃烧带的高温与篦条直接接触,既可以保证烧好烧透,又能保护篦条,延长其使用寿命,提高作业率;② 铺底料组成过滤层,可防止粉料从篦条缝隙被抽走,减少烟气含尘量,从而减轻除尘设备的负担,延长抽风机转子的使用寿命;③ 防止细颗粒物料或烧结矿堵塞与黏结篦条,保护篦条的有效抽风面积不变,使气流分布均匀,减少抽风阻力,加速烧结过程;④ 改善烧结机操作条件,便于实现烧结过程的自动控制,同时,因消除了台车黏料现象,劳动条件大为改善。

铺底料一般是从成品烧结矿中筛分出 10~25 mm 粒度级别的铁矿石,通过胶带运输系统送到混合料仓前专设的铺底料贮矿槽,再经单独的布料系统铺到台车上。铺底料工艺只有采用冷矿流程才能实现,同时还需要增设专门的铺底料设备^[1]。

布混合料是紧接着铺底料布完之后进行的,合理均匀地布料是获得高质量烧结矿的重要一环。布料的均匀合理性既受混合料缓冲料槽内料位高度、料的分布状态、混合料水费、粒度组成和各组分堆积密度差异的影响,又与布料方式密切相关。布料作业应该保证以下几个方面:① 布料应连续供给,防止中断,保持料层厚度一致。② 按规定的料层厚度,使混合料的粒度、化学成分及水分等沿台车长度和宽度方向皆均匀分布,料面应平整,保证烧结料具有均一的良好透气性,应使料面无大的波浪和拉沟现象,特别是在台车挡板附近,避免因布料不满而形成斜坡,加重气流的边缘效应,造成风的不合理分布和浪费。③ 使混合料粒度、成分沿料层高度方向分布合理,能适应烧结过程的内在规律。最理想的布料应该是自上而下粒度逐渐变粗,含碳量逐渐减少,从而有利于增加料层透气性和利于上下部烧结矿质量的均匀。双层布料的方法就是根据这一原理提出来的。采用一般布料方法时,只要合理控制反射板上料的堆积高度,有助于产生自然偏析,也能收到一定效果。④ 保证布到台车上的混合料具有一定的松散性,防止产生堆积和压紧。但在烧结输送多孔、粒度粗大、堆积密度小的烧结料,如褐铁矿粉、锰矿粉和高碱度烧结矿时,可适当压料,以免透气性过好,烧结和冷却速度过快而影响成型条件和烧结矿强度。

1.3.2 混合料的烧结

烧结方法按气体在料层中的流向分为抽风烧结法和吹风烧结法两种。吹风烧结法虽然具有松动料层和提高料层透气性的透气的作用,但是此法有严重污染环境和矿粉吹损高等重大缺点。目前,吹风烧结法已完全被抽风烧结法所取代。烧结设备有带式烧结机和间歇盘式烧结机。带式烧结机由于单机产量高和机械化、自动化程度高,已取代了间歇盘式烧结机。

在配料室混合料按一定的比例配料后,经混合和制粒再输送到烧结机的台车上,台车沿着烧结机的轨道向排料端移动。台车上的点火器将烧结料表面进行点火,于是烧结反应便开始了。点火时或点火后,由于下部风箱强制抽风,通过料层的空气和烧结料中焦炭燃烧所产生的热量,使烧结混合料经受物理和化学的变化,生产烧结矿。达到排料端时,烧结料层中进行的烧结反应就完成了。

对烧结过程料层中的物理化学变化,曾经有很多研究,所用方法是在烧结锅

或烧结盘上,对烧结料层进行冷却,并对不同高度的烧结矿进行研究。用 N_2 或 CO_2 强制抽风冷却,或让其自然冷却,烧结料层冷却后注入树脂,将料层中的物料相对位置固定,然后将其剖开,部分烧结的剖面显示出一系列的层次,其中发生了不同的物理变化。

铁矿粉烧结包括许多物理和化学反应过程。无论采用何种烧结方法,烧结过程基本上可以分为:干燥去水、烧结料预热、燃料燃烧、高温固结和冷却等阶段。这些过程是在烧结料中分层依次进行的。如图 1-3 所示,抽入的空气通过已烧结好的热烧结矿层被预热,在燃烧层中使固体燃料燃烧,放出热量,获得高温($1\ 250\sim 1\ 500\ ^\circ C$)。从燃烧层抽出的高温废气将烧结料预热和脱水干燥。根据温度和气氛条件,在各层进行着不同的物理和化学反应:游离水和结晶水的蒸发和分解,碳酸盐的分解,铁氧化物的分解、还原和氧化,硫、砷等杂质的去除,一些氧化物(CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 MgO)的固相和液相反应;液相的冷却结晶和固结等。

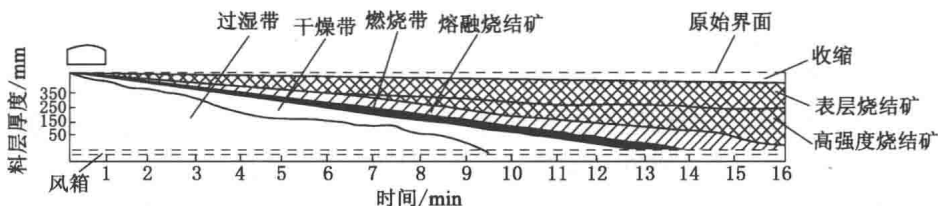


图 1-3 抽风条件下烧结过程各层的示意图

固体碳的燃烧可以提供烧结过程热收入中 80% 以上的热量和 $1\ 250\sim 1\ 500\ ^\circ C$ 的高温(在燃烧层),保证了烧结过程中脱水、石灰石分解、铁氧化物的分解与还原、去硫、液相生成固结等物理和化学反应的进行。燃烧反应对烧结机产量也有影响。烧结料层中碳的燃烧反应较复杂,一般可表示为: $C+O_2=CO_2$; $2C+O_2=2CO$; $CO_2+C=2CO$; $2CO+O_2=2CO_2$ 。在碳集中的区域,气相中 CO 浓度高, CO_2 浓度低,气氛呈还原性;在少碳和无碳的区域, CO 浓度低, CO_2 浓度高,气氛呈氧化性。料层中碳燃烧应具备两个最重要的条件:燃料颗粒表面加热到着火温度和灼热的燃料表面必须接触足够氧浓度的气流。提高气流中氧的浓度、气流温度、气流速度和增加燃料的反应表面积等均有助于提高燃烧反应速度。烧结常用的燃料是焦粉和无烟煤;高挥发分的煤种,因大量挥发分在着火前挥发,容易堵塞管道,故不宜用于烧结。

烧结过程中传热速度很快。烧结料都是小颗粒物料,传热效率很高,而且还

存在水分蒸发、分解等吸热过程,所以热传导在烧结料中进行得很快。烧结过程中热量利用好,主要表现在废气温度低和烧结过程的“自动蓄热作用”。后者是指被抽空气通过灼热的烧结矿层(相当“蓄热室”作用)时被预热到 1 000 ℃ 以上,增加了燃烧层中的热收入量(占燃烧层总热收入的 40%~60%),提高了燃烧层的温度,随烧结矿层的增厚,这部分热收入增多;燃烧层温度升高,烧结液相增多,烧结矿强度提高,但烧结速度降低。燃烧层温度受燃料配加量和自动蓄热作用以及燃烧层中各种化学反应的热效应等因素所影响,增加配碳量、增加放热反应和减少吸热反应,这些将有利于提高燃烧层温度,当然提高料层也有同样的作用。

烧结过程中的一切反应和变化都是在气流不断通过料层的条件下进行的。气流运动对烧结矿的产量和质量有很大影响。垂直烧结速度与通过料层的气流量成正比。而气流量又与抽风负压、燃烧层温度和料层透气性有关。由于烧结过程中各层在不断变化,因此料层透气性和气流量也在变化。烧结矿层气孔较多,透气性好;燃烧层温度高,有液相,透气性差。成球性好的湿料层透气性好,但有时因水汽冷凝使料层湿度过大,破坏料球,对气流产生较大阻力。若料球干燥后碎裂,则干燥层和预热层也会产生较大阻力。烧结料的透气性指数 P 可用下式表示:

$$P = \frac{F}{A \left(\frac{h}{S} \right)^n}$$

式中 F ——风量, m^3/min ;

A ——抽风面积, m^2 ;

h ——料层厚度, m ;

S ——抽风负压, kPa ;

n ——同气流性质,原料特性及烧结过程中物料状态有关的系数,一般 $n=0.5\sim1.0$ 。

烧结料层的透气性同矿粉粒度、返矿数量和质量、混料加水量、矿粉成球性、黏结剂的使用、烧结料预热和烧结温度等有关。气流沿料面分布得是否均匀会影响烧结过程的均匀性,特别是对于大型烧结机。不均匀的气流分布导致不均匀的烧结,从而成品率下降,返矿多而质量差,使烧结矿产质量下降。布料均匀,烧结台车结构合理而完好,将有利于气流的分布均匀。

烧结料中加入一定量的水是粉料制粒的需要。当烧结料温度达到 100 ℃ 或更高时,水分剧烈蒸发,烧结废气湿度增加。当废气离开干燥层进入湿料层后,

由于冷却使温度降低到露点以下,废气中的水汽冷凝在湿料层中,使湿料层的湿度超过原始湿度,这就是“过湿现象”。过湿现象会破坏料球和降低料层透气性,而采用预热烧结料可以减少或消除过湿现象。研究表明,细精矿烧结时的过湿现象比富矿粉烧结时更严重。以结晶水形态存在的水分是一种化学结合水,需在较高温度下才能分解脱除。

烧结过程中的主要分解反应是碳酸盐(CaCO_3 、 MgCO_3 和 FeCO_3 等)和一些氧化物的分解。碳酸盐的分解压为 101.325 kPa 时,分解温度分别为: CaCO_3 在 910 °C, MgCO_3 在 630 °C, FeCO_3 在 400 °C。因此,在烧结过程中它们是完全可以分解的。如果石灰石粒度较粗,则不但分解时间延长,并且不能完全分解并与其他氧化物充分进行矿化,烧结矿中残留的自由 CaO,会导致烧结矿的粉化。因此,石灰石粒度要求小于 3 mm。碳酸盐分解为吸热反应,增加石灰石用量一般要相应地增加配碳量。

铁氧化物在烧结过程中,可根据其形态、温度和气相成分,而进行分解、还原或氧化反应。 Fe_2O_3 的分解压在 1 383 °C 时为 20.6 kPa,烧结过程中氧的分压较低(6.8~18.6 kPa),故在 1 300~1 350 °C(燃烧层)即可发生热分解($6\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$)。 Fe_3O_4 和 FeO 的分解压很小,在烧结过程中不可能产生热分解。 Fe_2O_3 分解压高,烧结废气中常含少量 CO,可在 300~400 °C 开始还原,所以 Fe_2O_3 在预热层和燃烧层中即被还原; Fe_3O_4 的分解压低,只有在 CO 浓度高的气氛下才能被还原,所以还原仅在燃烧层中燃料颗粒附近的温度和 CO 浓度都较高的区域进行。 FeO 只有在燃料配比很高(>10%)的条件下才能被还原成部分金属铁。在燃料配比低的条件下, Fe_2O_3 热分解和还原反应相对较少。在烧结矿层中,由于无碳存在, Fe_3O_4 和 FeO 可部分地被氧化成 Fe_2O_3 。

在铁矿粉烧结过程中,矿石所带来的非铁元素的高温行为也各不尽相同。 MnO_2 和 Mn_2O_3 的分解压很高(分解压在 20.6 kPa 时的温度分别为 460 °C 和 927 °C),故它们在预热层中就可分解和被还原,生成的 Mn_3O_4 与 SiO_2 形成低熔点的 Mn_2SiO_4 。 FeS_2 在 565 °C 时开始热分解($2\text{FeS}_2 \longrightarrow 2\text{FeS} + \text{S}_2$),但在分解前即可进行氧化($4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$),在 565~1 383 °C,氧化和热分解同时进行,温度更高时氧化产物是 Fe_3O_4 ; FeS_2 (FeS)也可被 Fe_2O_3 氧化,生成的 SO_3 可以被 CaO 吸收生成 CaSO_4 。缩小矿粉粒度,配合合适的燃料量以保持充分的氧化气氛和较高的温度,有利于去脱硫;提高碱度降低去硫率,一般烧结过程可除去 90% 以上的硫。硫酸盐(BaSO_4 等)的分解温度较高,去硫率在 80%~85%。 As_2O_3 易挥发去除,但 As_2O_5 却很稳定。 PbS 和 ZnS 可被氧