

新一代钢铁材料制备技术

姜茂发 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

国家自然科学基金资助

新一代钢铁材料制备技术

姜茂发 著

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 姜茂发 2005

图书在版编目 (CIP) 数据

新一代钢铁材料制备技术 / 姜茂发著. — 沈阳 : 东北大学出版社, 2005.12

ISBN 7-81102-220-6

I. 新… II. 姜… III. 黑色金属冶金-文集 IV. TF4-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 144215 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: //www. neupress.com

印 刷 者: 沈阳市政二公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 184mm × 260mm

印 张: 28

插 页: 1

字 数: 717 千字

出版时间: 2005 年 12 月第 1 版

印刷时间: 2005 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯淑琴

责任校对: 何 笑

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定 价: 207.00 元



姜茂发，东北大学教授，博士生导师，1955年12月出生，山东省栖霞市人。1988年7月毕业于日本京都大学冶金学科，获得工学博士学位。作为东北大学国家重点学科钢铁冶金系的学术带头人，主要从事生态冶金理论及工艺、稀土功能材料、冶金辅助材料系列化开发等方面的研究工作。先后承担多项国家、省、市及企业攻关项目，发表论文180余篇，出版专著4部，申请专利2项。获得辽宁省普通高等学校中青年学术带头人、辽宁省“五四”奖章、沈阳市优秀专家等称号，入选辽宁省“百千万人才工程”百系列，享受国务院政府特殊津贴。

序

孔子一生弟子三千，贤人七十。屈指算来，吾从事高教以来，业已培养和正在培养硕士、博士研究生亦近九十。回顾坎坷五十载人生，多不尽如人意，唯此尚感欣慰。况毕业生多有成就，或成企业之栋梁，或为行管之大器，或从教为人师，或“下海”成新贵，在读者也朝气蓬勃，呼之欲出，较我辈胜之百倍。

今逢鄙人知天命之年，众弟子皆欲相贺，颇感惭愧，又好意难却，故集众弟子之作编纂成著，供同行批判与借鉴。内容虽只涉猎冶金新工艺、冶金新渣系、新钢种开发、洁净钢生产、冶金生态化、新材料制备等，但均为近年来的新作，目的一为借众人之手续写钢铁是怎样炼成的，二期集细小之收获为巨大之成功，三望众人再接再厉，百尺竿头更进一步，终成国家之栋梁。

姜茂发

2005年12月

目 录

第一部分 冶金新工艺

气体还原生产碳化铁	姜茂发	3
利用 COREX 尾气还原铁矿石生产碳化铁的实验研究	王光辉 姜茂发	8
流化床内生产碳化铁的动力学行为	闵 义 姜茂发	13
碳化铁——一种新型炼钢原料	郑海燕 姜茂发	19
Fe ₃ C 生成机理及物相分析	惠银安 姜茂发	25
铁矿—煤球团和空气在并流条件下的还原实验研究	马兴亚 姜茂发	31

第二部分 冶金新渣系

Thermochemistry of the Systems MO + MX ₂ + Fe _x O (M = Ca, Sr, Ba, and X = F, Cl)	JIANG Mao-fa	39
A Thermodynamic Study of SrO + SrCl ₂ + Fe _x O Fluxes by Means of Solid-Oxide Galvanic Cell	JIANG Mao-fa	47
A Thermodynamic Study of BaO + BaCl ₂ + Fe _x O Slags Used for Dephosphorization of Chromium Hot Metal	JIANG Mao-fa	57
CaO-SiO ₂ -Na ₂ O-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO 渣系的粘性活化能	姜茂发	68
稀土氧化物对连铸保护渣结晶温度的影响	姜茂发	73
连铸保护渣的凝固温度	陈建军 姜茂发	79
CaO-SiO ₂ -Na ₂ O-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO 渣系的黏度和结晶温度	王云盛 姜茂发	85
超低碳钢新型连铸保护渣的开发	刘承军 姜茂发	90
稀土氧化物对连铸保护渣结晶矿相的影响	姚永宽 姜茂发	96
Lithofacies Phases Analysis of Cover Flux in Tundish for Rare Earth Treated Steel	YAO Yong-kuan, JIANG Mao-fa	101
Effects of Rare Earth Oxide on Viscosity of Mold Fluxes for Continuous Casting	WANG De-yong, JIANG Mao-fa	107
稀土氧化物对结晶器保护渣理化性质的影响	王德永 姜茂发	114
Factors on Viscosity Stability of Mold Fluxes	ZHU Chuan-yun, JIANG Mao-fa	120
Crystallization Temperature and Ratio of Mold Flux	ZHU Chuan-yun, JIANG Mao-fa	127
LF 精炼过程中顶渣硫容量、分配比和脱硫率的确定	孙中强 姜茂发	133
1673K 下 BaO - BaF ₂ - Cr ₂ O ₃ 渣系的热力学性质	金成姬 姜茂发	139

BaO 基渣系对高铬不锈钢脱磷的研究.....	吴永来	姜茂发	144
LF 炉脱硫精炼渣的研究与开发	李平	姜茂发	149

第三部分 新钢种开发

不同氧硫条件下稀土在 BNbRE 重轨钢中的作用机制	姜茂发	157	
Effects of La on Structure and Properties of Heavy Rail Steel	LI Chun-long, JIANG Mao-fa	164	
稀土在洁净 BNbRE 重轨钢中的作用机制	李春龙	姜茂发	171
稀土对 BNbRE 重轨钢组织和性能的影响作用	陈建军	姜茂发	179
稀土对重轨钢冲击韧度的影响作用机制.....	王云盛	姜茂发	186
中间包喂稀土水口结瘤机理的研究.....	朱明伟	姜茂发	192
Cu-P-Cr-Ni-Nb 系超细组织高强度耐大气腐蚀钢带开发	许家彦	姜茂发	197
SCM822H 钢高温性能的研究	左秀荣	姜茂发	202

第四部分 洁净钢生产

大方坯连铸结晶器内流场及自由液面数值模拟.....	姜茂发	209	
IF 钢深脱碳冶炼控制的生产实践	任子平	姜茂发	216
Effects of Mineral Composition and Microstructure on Crack Resistance of Sintered Ore	YING Zi-wei, JIANG Mao-fa	221	
不锈钢冶炼过程几个相关问题的热力学计算.....	武拥军	姜茂发	229
大型电炉炼钢的炉料结构三角形.....	刘润藻	姜茂发	251
较高硅含量铁水预处理脱磷研究.....	钟良才	姜茂发	255
LF 炉精炼过程钢水温度预报模型	武拥军	姜茂发	260
Production of Ba Bearing Alloys and the Secondary Refining Effect to Pipe Steel	LI Yang, JIANG Mao-fa	267	
本钢连铸中间包底吹氩物理模拟和工业实践.....	陶力群	姜茂发	277
Water Modeling Experiment of Ar Bubbling Curtain in a Slab Continuous Casting Tundish	ZHONG Liang-Cai, JIANG Mao-fa	284	
Physical Simulation of Powder Injection Process in Torpedo-car	LUO Zhi-guo, JIANG Mao-fa	291	
Comparison between Standard and Renormalization Group $k-\epsilon$ Models in Numerical Simulation of Swirling Flow Tundish	HOU Qin-fu, JIANG Mao-fa	301	
减少冷轧 IF 钢表面夹杂物的生产实践	孟劲松	姜茂发	312
蓄热式钢包烘烤过程中包内高温低氧特性数值模拟.....	欧俭平	姜茂发	317
Electrochemical Pickling of Hot Rolled 304 Stainless Steel in Sodium Sulphate	LI Lian-fu, JIANG Mao-fa	324	

第五部分 冶金生态化

热处理制度对铁尾矿微晶玻璃微观结构的影响·····	姜茂发	337
Al ₂ O ₃ 对 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系微晶玻璃晶化和性能的影响·····	史培阳 姜茂发	343
CaO 对 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系微晶玻璃析晶和性能的影响·····	史培阳 姜茂发	349
Preparation and Characterization of Glass-ceramics from Ferrous Tailing, Boron Mud and Fly Ash·····	WANG Yuan-yuan, JIANG Mao-fa	355
北钢煤气资源回收利用的实践与探讨·····	陶子玉 姜茂发	360
脱硅渣合成钾肥的结晶性能·····	沈建国 姜茂发	366
Physical Modeling of Slag Splashing in a Converter·····	LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa	372
铬矿熔融还原不锈钢直接合金化的热力学分析·····	刘 岩 姜茂发	385
Study on the Process of Stainless Steelmaking by Chromium Ore Smelting Reduction and Direct Alloying·····	LIU Yan, JIANG Mao-fa	391
Experimental Study on Sulphuric Acid Leaching of Chromite·····	····· SUN Li-feng, JIANG Mao-fa	399

第六部分 新材料制备

NaCo ₂ O ₄ 及其 Na 位掺杂热电材料的制备研究·····	姜茂发	405
(Na _{1-y} M _y) _{1.6} Co ₂ O ₄ (M=K、Ca、Sr) 的制备及电学性能·····	厉 英 姜茂发	411
Na _x Co ₂ O ₄ 热电材料的研究·····	张丽华 姜茂发	417
Cr 掺杂对 NaCo ₂ O ₄ 热电材料性能的影响·····	张大勇 姜茂发	422
隔热不定形耐火材料的开发与应用·····	杜景云 姜茂发	426
添加轻烧氧化镁及氧化铝微粉对镁铝尖晶石轻质耐火材料烧结性能的影响·····	····· 孙丽枫 姜茂发	431

第一部分 冶金新工艺

气体还原生产碳化铁

姜茂发

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:通过热力学计算,分析温度、气体组成等对于 CO-CO₂-H₂ 系气体还原铁矿石生成碳化铁的影响,并据此选择适当条件进行实验,研究矿石的失重情况以及温度和气体组成对还原度、碳化铁生成率的影响。通过分析产物成分确定了利用 CO-CO₂-H₂ 系气体还原铁矿石生成碳化铁的可行性。

关键词:碳化铁;气体还原;析碳

The Preparation of Iron Carbide by Gas Reduction

JIANG Mao-fa

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

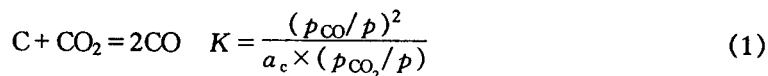
Abstract: Influences of temperature and composition of CO-CO₂-H₂ gas mixtures on the formation rate of iron carbide during iron ore reduction are discussed through thermodynamic calculation and corresponding experiments. Based on the examination of the composition of reduction products, the feasibility is confirmed for the preparation of iron carbide by CO-CO₂-H₂ gas reducing iron ore.

Keywords: iron carbide; gas reduction; carbon deposition

碳化铁作为电炉炼钢的原料——废钢的代用品,与直接还原铁(DRI)相比较,具有诸多优点。Stephens Jr 在 20 世纪 70 年代初便提出了用碳化铁作为炼钢原料的设想,而后又成立了碳化三铁股份有限公司(ICH),以使碳化铁生产工艺商业化。碳化铁生产目前尚未摆脱对天然气的依赖。1994 年, Nucor 公司的碳化铁工厂在 570℃ 下得到了碳化三铁,所用的气体成分(体积分数)为 60% CH₄, 34% H₂, 2% CO 和 1% H₂O, 余为 CO₂ 和 N₂。由于许多冶金工艺尾气的主要成分为 CO, CO₂ 和 H₂, 在天然气匮乏的地区能否利用 CO-CO₂-H₂ 系气体还原铁矿石生成碳化铁具有较大的实用价值,本文将就此进行探讨。

1 热力学分析

根据反应式



定义气体的碳活度

$$a_c = \frac{(p_{\text{CO}}/p)^2}{K \times (p_{\text{CO}_2}/p)} \quad (2)$$

其中, K 是反应平衡常数, p 是气体总压, p_{CO} 和 p_{CO_2} 是平衡气体中 CO 和 CO_2 的分压。用 $\ln a_c$ 表示气体的析碳能力, 称作碳化度; 用 $\ln(p_{CO_2}/p_{CO})$ 表示气体氧化度。设 $p = 1.01 \times 10^5 Pa$, 根据 $Fe-C-O-H$ 系各反应的热力学数据获得图 1。碳化度达到一定程度, Fe_3C 稳定存在, 并且在两相平衡时根据不同的气体氧化度与不同的相共存。设定平衡状态下 $CO-CO_2-H_2$ 系气体中 H_2 含量(体积分数)为 20%, 常压情况下 $Fe-C-O-H$ 系稳定区域图示于图 2。从图可以看出, 温度越低 Fe_3C 的稳定区越大; 而温度升高, 生成 Fe_3C 所需的还原气体中 CO 含量变大。例如, $400^\circ C$ 时需要 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 大于 0.25; 而 $700^\circ C$ 时, 只有 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 值大于 2.5 才有可能得到 Fe_3C 。

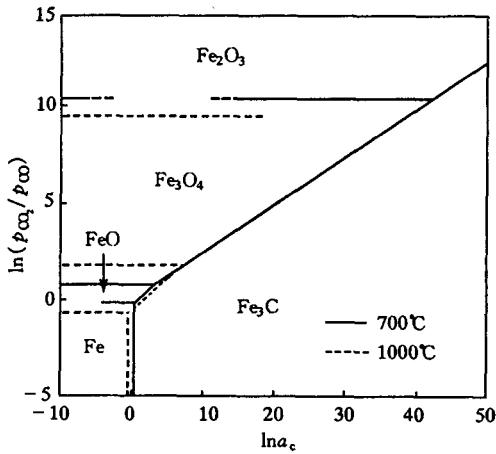


图 1 $\ln a_c$ 和 $\ln(p_{CO_2}/p_{CO})$ 对 Fe_3C 生成的影响
Fig. 1 Influence of $\ln a_c$ and $\ln(p_{CO_2}/p_{CO})$ on the formation of Fe_3C

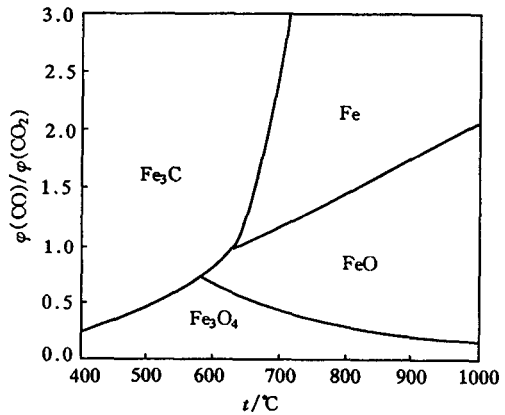


图 2 平衡 H_2 含量为 20% 时的优势区域图
Fig. 2 Dominant diagram for H_2 equilibrium Content (volume fraction) of 20%

2 实验方法

实验用矿石选自澳大利亚 Hamersley 富矿, 粒度为 $2mm \sim 5mm$, 矿石的组成(质量分数, %)为: T. Fe 66.34, FeO 0.77, SiO_2 2.91, CaO 0.06, Al_2O_3 1.44, MgO 0.12, MnO 0.07, P 0.052, S 0.014。

根据热力学分析, 实验温度范围为 $550 \sim 700^\circ C$, 还原气的 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 值在 $1 \sim 3$ 之间。将 20g 矿石装入钼制吊篮置于反应炉中, 在 N_2 气氛下升温至预定温度后恒温。根据所需配比将 H_2 , CO 和 CO_2 按体积流量混合均匀, 洗气后通过 CO, CO_2 FGA-106C 红外分析仪确定还原气体成分无误。当矿石恒重后, 以流量 $1.0L \cdot min^{-1}$ 的还原气体代替氮气通入反应炉并开始计时, 反应过程中用电子天平数字显示吊篮和试料蹬质量变化, 实验结束后取吊篮中部还原矿进行分析研究。

3 实验结果与分析

3.1 反应条件对还原过程中矿石失重的影响

根据矿石成分计算得到其氧含量(质量分数)为 28.344%, 矿石失重率 γ_{wl} (矿石减重质量 m_{wd} 与总氧含量的比)为

$$\gamma_{wl} = \frac{m_{wd}}{20 \times 28.344\%} \times 100\% \quad (3)$$

图 3 分别给出不同温度下矿石还原时的失重情况。由图 3a 看到, 700°C 下用纯 H₂ 进行还原时, 矿石失重速度很快, 最初 5min 失重率便达到 13%, 100min 时达到 97%。如果还原气中

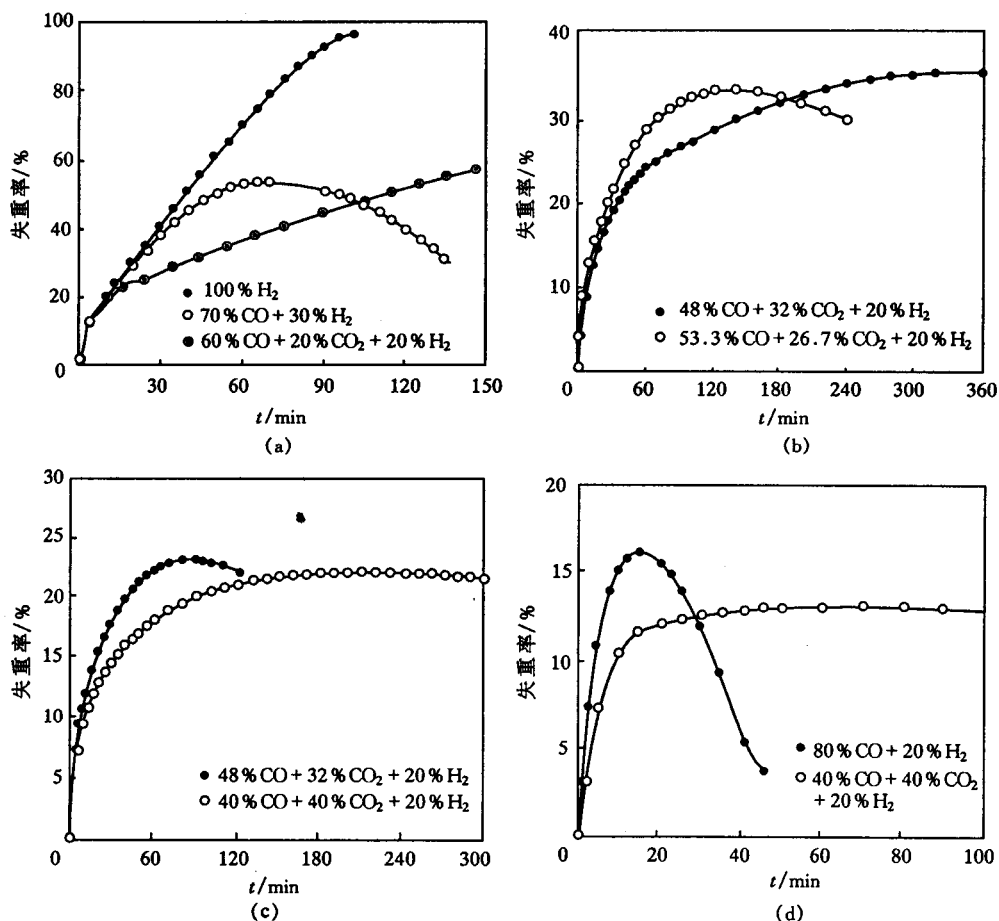


图 3 不同温度下的失重曲线图

Fig.3 Curves of weight loss at different temperatures

(a)700°C; (b)650°C; (c)600°C; (d)550°C

含有 CO, CO 气体的析碳反应会造成试样的增重, 所以当矿石由失重变为增重时, 并不代表还原已经停止, 只不过是失氧数量较吸附的炭黑量小。700°C 时用 70% CO + 30% H₂ 作还原气

体, 70min 失重率达到最大值 53.66%, 继续还原, 试样开始增重且增重速度越来越大, 135min 时失重率降至 31.7%。从实验结束后取出的吊篮和试样上可以看到析出了大量炭黑。

从图 3 还可以看出, 温度升高将提高矿石的还原速度及还原程度, 而低温有助于析碳反应的发生。气体成分同为 48% CO + 32% CO₂ + 20% H₂, 600℃ 下反应, 在 90min 失重率达到最大值 23.2%; 而在 650℃ 下反应, 90min 失重率已达 27.1%, 并且将继续升高, 直到 340min 才有增重的趋势。在混合还原气中佩入 CO₂, 会使铁矿石的还原速度降低, 但可有效抑制析碳反应。以 550℃ 为例, 当还原气不含 CO₂ 时, 15min 失重率便达到最大值 16.05%, 随后便由于析碳反应的迅速进行而下降, 如果配加 40% CO₂, 15min 时失重率仅为 11.50%, 但直至 100min 反应仍然能够稳定进行, 失重率未出现大幅度回落现象。

可见, 利用 CO-CO₂-H₂ 系气体还原铁矿石生成碳化铁, 必须综合考虑还原和析碳两方面因素。根据温度变化选择不同的气体成分, 才可以保证反应的正常进行。还原气中 H₂ 含量为 20%, 对应 700℃, 650℃, 600℃ 和 550℃, $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 值分别取 3.0, 1.5, 1.0 和 1.0 时, 在实验范围内未发现矿石失重率的降低。

3.2 还原产物的还原度、碳化铁生成率及其成分

定义还原度 R_r 为矿石的失氧率; 认为剩余的铁氧化物全部是 Fe₃O₄, 将其所占的铁除外, 定义金属化率为还原出的金属铁和碳化铁中的铁所占全铁的比例; 设还原矿中的化合碳以 Fe₃C 的形式存在, 碳化铁生成率 $R_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 定义为其中的铁占全铁的比率。分析还原产物中的全铁量 T_{Fe} , 总碳量 w_t 和化合碳量 w_h , 根据铁平衡与铁矿石的初始成分, 可以计算还原度、金属化率和碳化铁生成率。得到的碳化铁生成率有时大于金属化率, 这是因为大量析碳引起 Fe₂C 甚至 FeC 的生成, 此时可认为碳化铁生成率与金属化率相同, 即还原出的铁全部与化合碳结合。同时, 还可以计算出产物中的 Fe₃O₄, Fe₃C, Fe, 游离碳以及脉石含量。表 1 为不同条件下的还原度 R_r , 碳化铁率 $R_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 及对应的产物成分, 其中 $w_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 和 $w_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 分别是还原产物中 Fe₃O₄ 和 Fe₃C 的含量(质量分数/%)。

表 1 实验条件及结果

Table 1 Experimental conditions and results

Temperature ℃	Time min	Gas composition volume fraction, %				$\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$	R_r %	$R_{\text{Fe}_3\text{C}}$ %	$w_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ %	$w_{\text{Fe}_3\text{C}}$ %
		H ₂	$\varphi(\text{CO})$ $\varphi(\text{CO}_2)$							
1	600	300	20	40	40	1.0	22.20	12.76	84.22	9.56
2	600	100	20	48	32	1.5	36.65	28.96	68.76	21.75
3	600	300	20	48	32	1.5	41.91	34.86	63.86	26.51
4	650	360	20	48	32	1.5	62.25	57.67	43.77	46.27
5	650	240	20	53.3	26.7	2.0	48.25	27.15	59.93	21.75
6	700	240	20	60	20	3.0	95.02	94.42	6.49	85.15

当反应条件为 600℃, $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2) = 1.5$ 时, 100min 还原度即达到 36.65%; 300min 还原度为 41.91%, 仅上升 5.26%。可见, 矿石还原初期速度较快, 随后逐渐减慢, 这一点从失重曲线上亦可看出。还原气中 CO₂ 含量增至 40%, 则 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2) = 1.0$, 反应 300min 还

原度为 22.20%，碳化铁率 12.76%，较 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2) = 1.5$ 的情况分别降低了 19.71% 和 22.10%。若反应时间均为 240min，650℃ 时 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2) = 2.0$ 与 700℃ 时 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2) = 3.0$ 的情况比较，后者的还原度和碳化铁率较前者分别升高 46.77% 和 67.27%。另外，700℃ 时还原气体成分(体积分数)为 20% H_2 + 60% CO + 20% CO_2 条件下还原铁矿石 240min，还原度还可达 95.02%，碳化铁率达到 94.42%，最终产物的成分(质量分数)为： Fe_3C 85.15%， Fe_3O_4 6.49%，游离碳 1.24%，余为脉石。

4 结 论

(1) 在热力学方面，低温有助于碳化铁的生成，并且需要一定的气体碳化度。

(2) $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2$ 系气体在 550~700℃ 还原铁矿石时， CO 有着还原和析碳两方面的作用。当矿石还原出金属铁后，析碳加剧，失重曲线上升缓慢，甚至出现回落温度升高，还原速度加快。

(3) CO_2 能够有效抑制析碳反应的发生，低温时还原气中应配加较大量的 CO_2 以保证还原反应正常进行。

(4) 700℃，还原气成分(体积分数)为 20% H_2 + 60% CO + 20% CO_2 ，还原铁矿石 240min，还原度可达 95.02%，碳化铁率 94.42%；最终产物的成分(质量分数)为： Fe_3C 85.15%， Fe_3O_4 6.49%，游离碳 1.24%，余为脉石。其他低温条件下还原度和碳化铁率均未达到 70%。

参考文献

- [1] 金国范. 炼钢, 1994, 10(2):62
- [2] Stephens F A Jr. Steel Times Int.
- [3] Smithyman C M. Iron Steel Eng., 1996, 73(8):48
- [4] Correnti J D. Ironmaking Conf Proc., 1993(52):347
- [5] Garraway R. Iron Steelmaker, 1996, 23(6):27
- [6] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993:458

利用 COREX 尾气还原铁矿石生产 碳化铁的实验研究

王光辉, 姜茂发

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:根据热力学分析, 在 550~700℃ 范围内选择相应条件进行还原铁矿石的实验, 研究温度及 CO-CO₂-H₂ 系气体成分不同时矿石失重情况的变化, 并论述二者对于还原、析碳以及碳化铁生成的影响, 确定利用 COREX 尾气还原铁矿石生产碳化铁的可行性。

关键词:碳化铁; COREX 尾气; 还原; 析碳

Experimental Study on the Production of Iron Carbide by COREX Waste Gas During Iron Ore Reducing

WANG Guang-hui, JIANG Mao-fa

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Based on thermo-dynamical analysis, the experiment is carried out at temperature range of 550~700℃ under selected corresponding conditions. The change of weight loss of iron ore in different temperatures and different CO-CO₂-H₂ series gas components are investigated respectively. Based on the discussion of the effect of temperature and gas composition on reduction, carbon deposition and formation of iron carbide, the feasibility of iron carbide production by COREX waste gas in ore reduction has been proved.

Keywords: iron carbide; COREX waste gas; reduction; carbon deposition

碳化铁作为新的电炉炼钢原料, 化学性能稳定, 不会自燃或再氧化; 含有害元素低; 所含碳可以作为炼钢热源; 炼钢时碳氧化成 CO 造成熔池沸腾有利于降低钢中所含氮、氢等有害气体和非金属夹杂量。由于这些优点, 美国 Frank M. Stephens 在 70 年代初便产生用碳化铁作炼钢原料的设想, 提出了现今碳化铁生产工艺的基础。1994 年 7 月, 纽柯公司日产 900t 的碳化铁工厂投产, 在 570℃ 下成功得到了碳化三铁(Fe₃C), 所用的气体成分为(体积分数)60% CH₄, 34% H₂, 2% CO 和 1% H₂O(其余为 CO₂ 和 N₂)。目前, 碳化铁生产工艺对资源要求较高, 在天然气匮乏的地区受到很大限制。而 COREX 熔融还原法是各种熔融还原工艺中惟一实现工业化的炼铁新技术, 其预还原炉尾气含 CO+H₂(体积分数)大于 60%, 具有很强的还原能力, 并且前人也曾有过利用 CO 还原铁矿石得到碳化铁的先例。本文根据热力学分析结果, 在温度 550~700℃ 范围内进行实验, 研究 CO-CO₂-H₂ 系气体对铁矿石的还原情况, 探讨利用 COREX 尾气生产碳化铁的可能性。

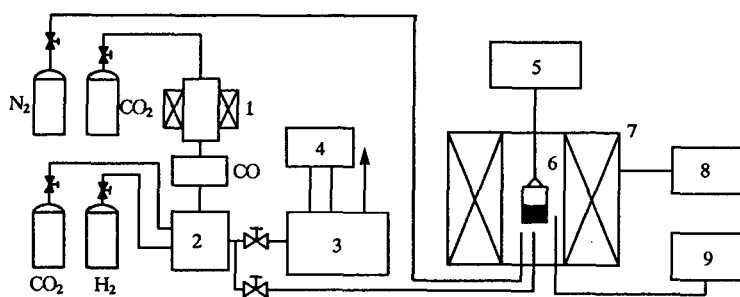
1 实验方法

1.1 实验装置与条件

实验装置示于图 1。

氢气、氮气、二氧化碳采用钢瓶装高纯气；一氧化碳由二氧化碳与 1050℃ 左右的木炭发生反应生成；吊篮采用钻孔的铝片制作，用铂丝悬挂连接到电子天平。

实验用矿石取自澳大利亚哈默斯莱富矿，其 T.Fe 含量为 66.34%、FeO 含量为 0.77%，粒度为 2~5mm。



1 - CO 气体发生炉；2 - 气体清洗、检量和混合装置；3 - CO、CO₂ 红外分析仪；
4 - 计算机数据采集系统；5 - 电子天平；6 - 吊篮；7 - 反应炉；8 - 温控仪；9 - 数字温度表

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验过程

将 20g 矿石装入吊篮置于反应炉，在氮气气氛下升温到预定温度后恒温。根据所需配比将 H₂、CO 和 CO₂ 按体积流量在混合瓶中混合均匀，洗气后通过 CO、CO₂ 红外分析仪确定还原气体成分无误。当矿石恒重后，以流量 1.0L·min⁻¹ 的还原气体代替 N₂ 通入反应炉并开始计时，炉口点燃。吊篮和试料的重量变化由电子天平数字显示，实验结束后将试料在氮气保护下冷却至室温，取吊篮中部还原矿进行分析研究。

2 实验结果与分析

2.1 反应条件对还原过程中矿石失重的影响

根据矿石成分计算其含氧量为 28.344%，可用下式定义矿石失重率。

$$\text{失重率} = \frac{\text{矿石减重量}}{20 \times 28.344\%} \times 100\% \quad (1)$$

图 2 分别给出 700℃、650℃、600℃、550℃ 温度下矿石还原时的失重情况。

由图 2(a)看到，700℃ 下用纯氢进行还原时，矿石失重速度很快，最初 5min 失重率便达到