

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.07.016

MgO 和矿焦混装对烧结矿熔滴性能的影响

郭 贺, 沈峰满, 张 枋, 姜 鑫
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以不同质量分数的 MgO 烧结矿为原料,考察了 MgO 质量分数以及矿焦混装对熔化温度、熔化区间以及最大压差的影响,并对熔化温度的变化进行了理论分析. 研究表明:当烧结矿中 MgO 质量分数由 1.3% 增加至 2.0% 时,熔化开始温度基本不变,熔化终了温度升高,熔化区间($t_D - t_S$)由 156℃ 增加到 207℃,最大压差 Δp_{\max} 由 10 kPa 增加到 11 kPa;当 $w(\text{MgO}) = 2.0\%$,且烧结矿与矿焦混装时,熔化开始温度由 1312℃ 增加到 1324℃,熔化终了温度由 1519℃ 降低到 1480℃,熔化区间 $t_D - t_S$ 由 207℃ 降低到 156℃,最大压差 Δp_{\max} 由 11 kPa 降低到 7 kPa,故使用矿焦混装可改善高炉熔滴性能.

关 键 词: 烧结矿; MgO; 矿焦混装; 熔滴性能; 压差

中图分类号: TF 513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)07-0990-05

Effect of MgO and Nut Coke Mixed Charging on the Melting Properties of Sinter

GUO He, SHEN Feng-man, ZHANG Li, JIANG Xin
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Xin, E-mail: jiangx@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Using sinters with different MgO contents as raw material, the effects of MgO content and nut coke mixed charging on the melting temperature, melting zone and maximum pressure drop of sinter bed were investigated, and the change of melting temperature was analyzed. The experimental results show that, when MgO mass fraction in sinter increases from 1.3% to 2.0%, the starting melting temperature (t_S) changes slightly, the dripping temperature (t_D) increases, the melting zone ($t_D - t_S$) increases from 156℃ to 207℃, and the maximum pressure drop increases from 10 kPa to 11 kPa. When sinter with $w(\text{MgO}) = 2.0\%$ is mixed with nut coke, t_S increases from 1312℃ to 1324℃, t_D decreases from 1519℃ to 1480℃, melting zone ($t_D - t_S$) decreases from 207℃ to 156℃, and the maximum pressure drop decreases from 11 kPa to 7 kPa, showing that the mixed charging of sinter with nut coke can improve the melting-dripping property of burden.

Key words: sinter; MgO; nut coke mixed charging; melting-dripping property; pressure drop

高碱度烧结矿配加少量酸性球团矿是高炉炼铁的主要原料,烧结矿在入炉原料中扮演着很重要的角色,占我国高炉炉料的 75% 左右,占高炉炼铁成本的 70% 以上,烧结矿质量与高炉炼铁的降本增效息息相关. 对于烧结矿而言,熔滴性能显得尤为重要. 熔滴性能较优的炉料,会增加高炉透气性指数,保证高炉顺行,从而提高高炉生产效率,降低焦比,产生更好的经济效益.

国内外研究人员对于铁矿石的熔滴性能作了大量的研究^[1-11]. Loo 等^[1]曾经分别研究了块矿和烧结矿以及混合后的熔滴性能. 他们认为当两种炉料混合使用且混合的质量分数为 20% 块矿与 80% 烧结矿时,各自单独使用时的熔滴性能与混合后炉料熔滴性能一致. Matsumura 等^[2]研究了化学成分不同对烧结矿熔滴性能的影响. SiO₂ 和 CaO 含量较少时,熔滴性能较为优越,Al₂O₃ 的

收稿日期: 2017-03-21
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404059,51374061).
作者简介: 郭 贺(1990-),男,河北张家口人,东北大学博士研究生; 沈峰满(1958-),男,黑龙江密山人,东北大学教授,博士生导师.

含量无论高低,只对其产生较小的影响,当白云石作为添加剂替代蛇纹石时,所生产的高 MgO 烧结矿具有较好的熔滴性能. 一些学者^[3]将酸性球团矿和橄榄石熔剂性球团矿作为原料,考察了这两种原料的熔滴性能:在 1 150 ℃时,酸性球团矿以及橄榄石熔剂性球团矿快速软化,当温度到达 1200 ℃时,酸性球团矿的收缩率为 40%,温度为 1 350 ℃,橄榄石熔剂性球团矿收缩率大约为 30%. 另外一些学者^[4]考察了还原度对熔滴性能的影响,他们认为具有较高还原度的烧结矿微观结构会发生明显的改变,浮氏体的含量降低,金属铁含量升高,但对于低还原度的烧结矿不会发生上述变化,由于上述微观结构的变化会导致烧结矿增加对变形的抵抗能力,进一步提高熔滴性能. 具有较高还原度的烧结矿的渣相被金属铁分割,

具有这种特殊结构烧结矿和 2FeO·SiO₂ 相共同作用导致熔化温度增加.

可见,前人对于烧结矿的熔滴性能进行了较多研究,但关于 MgO 对烧结矿高温熔滴性能的影响规律和机理目前还不明确. 本文主要在原有基础上,使用相图分析等对机理进行了深入的研究. 并在此基础上,考察矿焦混装对烧结矿熔化区间的影响,为该种烧结矿的使用效果提供了参考依据.

1 实验内容及步骤

1.1 实验原料

本实验所用的不同 MgO 含量的烧结矿来自于国内某炼铁厂的烧结杯实验,化学成分如表 1 所示. 烧结矿粒度为 10 ~ 12 mm.

表 1 烧结矿化学成分(质量分数)						
Table 1 Chemical composition of sinter (mass fraction)						
w(MgO)/%	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
1.3	57.63	9.02	8.76	5.15	1.31	1.91
1.7	57.65	9.01	8.63	5.05	1.69	1.89
2.0	57.55	8.89	8.65	5.09	2.02	1.93

1.2 实验设备和方法

本实验使用的设备为矿石冶金性能综合测定仪,由东北大学自主研发,设备型号为 RSZ-03 型. 计算机系统对矿石冶金性能综合测定仪进行控制,主要对铁矿石的高温熔化滴落性进行评估,压差、收缩率、熔化温度等一系列实验数据可通过实验装置直接给出,设置在底部的摄像头可看到滴落时的实时影像. 实验时使用 N₂ 作为加压气体,为了模拟高炉气氛,反应气体使用 CO、CO₂, N₂. 实验步骤如下:

- 1) 装料. 在石墨坩埚底部,均匀地铺 30 g 焦炭,500 g 烧结矿放在焦炭上,在实验前将烧结矿烘干,减少实验误差;烧结矿上面放 90 g 焦炭,均匀铺好,焦炭的主要作用是保证坩埚内部透气性. 在完成装料后,压杆放入石墨坩埚内,然后一起放入到熔滴炉内,接好热电偶,密封实验装置,即可开始实验.
- 2) 温度及气氛条件. 实验时,900 ℃之前升温速度为 10 ℃/min,所需负荷为 0.5 kg/cm³,0 ~ 400 ℃气氛为 3 L/min N₂ (100%);400 ~ 900 ℃气氛为 9 L/min N₂ (60%),3.9 L/min CO (26%),2.1 L/min CO₂ (14%);900 ~ 1 020 ℃升温速度为 3 ℃/min;1 020 ℃后为 5 ℃/min,所需负荷为 1.0 kg/cm³,实验气氛为 10.5 L/min N₂ (70%),

4.5 L/min CO (30%). 当炉温达到 1 570 ℃时,在此温度下保持 10 min,然后关闭 CO 和加压氮气,保证炉内无残余气体,保存实验数据. 为了防止样品在高温时被氧化,需通 3 L/min 的 N₂,主要作用为防止样品氧化,当炉温达到 500 ℃以下,需将实验仪器以及实验气体关闭,对初渣以及滴落铁进行检测.

1.3 参数定义

传统的熔滴分析方法认为, t_{10} 和 t_{40} 为矿石软化开始和软化终了的温度点. 但图 1 所示的熔滴实验示意图表明, t_{10} 和 t_{40} 时料柱压差并没有升高. 因此,本文重点分析矿石的熔化温度区间. 首

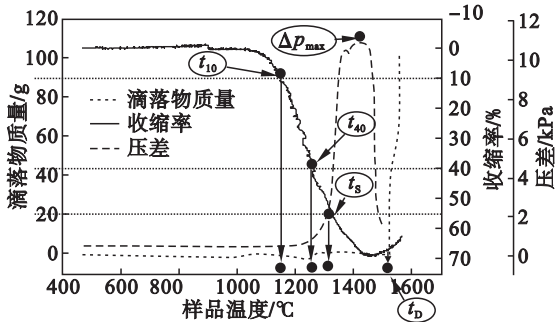


图 1 熔滴实验温度定义

Fig. 1 Definition of softening and melting temperatures on experiment curves

先,对以下温度进行定义: t_s 为熔化开始温度,(压差为 2 kPa 的温度); t_D 为熔化结束温度(滴落温度),滴落物出现的温度; $t_D - t_s$ 为熔化温度区间。

2 MgO 对烧结矿熔滴性能的影响

2.1 不同 MgO 含量的熔滴实验结果

表 2 为具体的代表性温度值. 由表 2 可见: MgO 质量分数由 1.3% 增加到 2.0%, t_s 差别不大,约为 1 300 ℃; t_D 由 1 447 ℃ 提高到 1 519 ℃,上升了 72 ℃. 熔化区间呈上升趋势,熔化温度区间分别为 156,173,207 ℃,增加了 51 ℃.

表 2 代表性温度			
Table 2	Representative temperatures		
$w(\text{MgO})/\%$	t_s	t_D	$t_D - t_s$
1.3	1 291	1 447	156
1.7	1 304	1 477	173
2.0	1 312	1 519	207

图 2 和图 3 分别表示温度与收缩率以及压差的关系. 由图 2 可知:温度达到 1 000 ℃ 时,两种试样开始收缩. 高、低含量 MgO 时收缩率曲线基本一致. 由图 3 可知:高含量 MgO 烧结矿的最大压差比低含量 MgO 烧结矿的高. 当 $w(\text{MgO}) = 2.0\%$ 时,最大压差为 11 kPa; 当 $w(\text{MgO}) = 1.3\%$ 时,最大压差为 10 kPa.

表 3 熔化开始时烧结矿化学成分(质量分数)						
Table 3	Chemical composition of sinter at t_s (mass fraction)					
$w(\text{MgO})/\%$	Al_2O_3	CaO	MgO	TFe	SiO_2	FeO
2.0	2.16	10.95	2.68	69.26	5.36	87.49
1.3	2.43	11.07	1.53	68.29	6.05	87.64

由表 3 可见:样品中主要成分为 FeO,金属 Fe 还没有出现. 可假设矿石中主要存在 Fe^{3+} ,即以 Fe_2O_3 形式存在,由 Fe_2O_3 还原到 FeO,还原度约为 33%,故 MgO 对烧结矿还原性的影响在本实验中没有得到体现,因此高、低含量 MgO 烧结矿的熔化开始温度基本一致.

以下分别对 t_s 和 t_D 进行解释.

1) t_s 差别不大原因. 高、低含量 MgO 烧结矿大约 1 300 ℃ 开始熔化. $w(\text{FeO})$ 与熔点关系如图 4 所示. 当 FeO 质量分数为 80%,碱度为 1.7 时,液相温度为 1 300 ℃,即熔点为 1 300 ℃,且此温度是渣的最低液相线温度. 实验中的实际温度约为 1 300 ℃,试样中 FeO 质量分数约为 87%,且烧

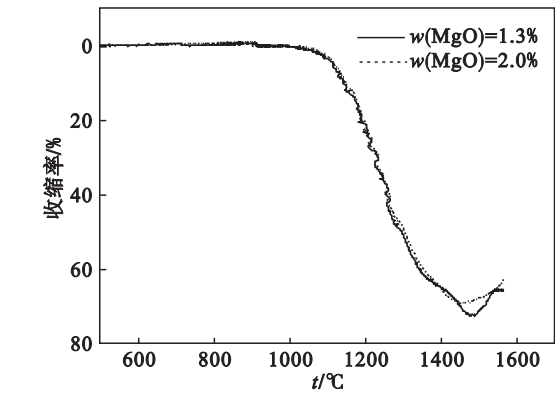


图 2 温度和收缩率的关系
Fig. 2 Relation of contraction and temperature

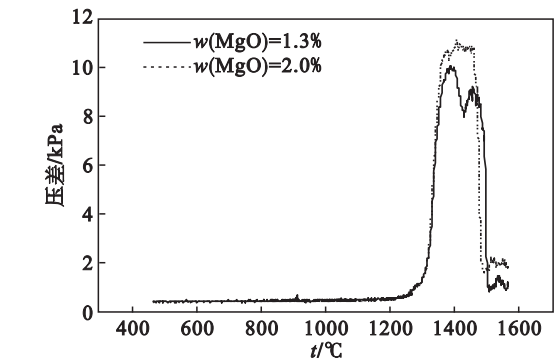


图 3 温度和压差的关系
Fig. 3 Relation of pressure drop and temperature

2.2 MgO 对熔滴性能影响的机理分析结果

$w(\text{MgO}) = 1.3\%$ 以及 $w(\text{MgO}) = 2.0\%$ 时, t_s 基本没有差别,约为 1 300 ℃. 温度为 t_s 时化学成分如表 3 所示.

烧结矿内除了含有 CaO, SiO_2 , FeO, 还有其他物质, 会形成复杂的化合物, 导致实验温度与理论分析温度产生差别.

2) t_D 随 MgO 质量分数增加而升高的原因. 本文研究中, 炉渣的主要变化量为 MgO, Al_2O_3 , 其他成分如 SiO_2 , FeO, CaO 暂不考虑. 初渣成分如表 4 所示, 参考 MgO - Al_2O_3 二元相图^[12], 以此来分析 MgO 含量不同时 t_D 出现差异的原因.

由 MgO - Al_2O_3 相图和表 4 可见: 初始烧结矿 MgO 质量分数为 1.3% 时, 在 t_D 时初渣中 MgO 质量分数为 7.49%, MgO - Al_2O_3 二元相图中的液相线温度约为 2 030 ℃; 初始烧结矿 MgO 质量分数为 2.0% 时, 在 t_D 时初渣中 MgO 质量分

数为 12.23%,液相线温度约为 2 170 ℃,这是高含量 MgO 烧结矿滴落温度 t_D 较高的根本原因.实际炉渣成分比较复杂,熔点也会相应变低,但 MgO 含量增加导致渣熔点升高的规律不变.

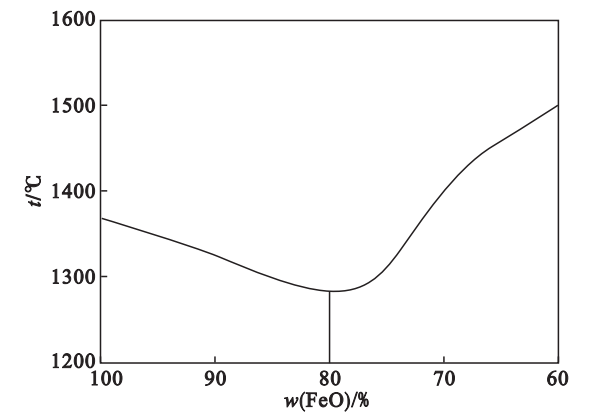


图 4 碱度为 1.7 时,渣的熔点变化图
Fig. 4 Variation of melting point with FeO content of slag at $R=1.7$

表 4 初渣化学成分 Table 4 Chemical components in primary slag at t_D			
烧结矿 $w(\text{MgO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ $w(\text{MgO})$		$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
			$w(\text{MgO}) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
2.0	10.7	12.23	46.7
1.3	11.55	7.49	60.7

3 矿焦混装对熔滴性能的影响

3.1 矿焦混装方式

通过上文研究可知, $w(\text{MgO})=2.0\%$ 的初始烧结矿熔化温度区间最宽.为体现出矿焦混装对烧结矿熔滴性能的影响效果,本节选取 $w(\text{MgO})=2.0\%$ 的烧结矿进行矿焦混装实验.根据焦炭负荷为 5 kg 计算,实验前,将 500 g 烧结矿和 25 g 小焦丁均匀混合放入石墨坩埚内,焦丁粒度为 3 ~ 5 mm.

3.2 矿焦混装熔滴实验结果

表 5 所示为矿焦混装实验的代表性温度,由表 5 可见,无矿焦混装的熔化开始温度(t_s)为 1 312 ℃,采用矿焦混装时的熔化开始温度为 1 324 ℃,提高了 12 ℃;无矿焦混装的滴落温度(t_D)为 1 519 ℃,采用矿焦混装时 t_D 为 1 480 ℃,降低了 39 ℃;由于 t_s 和 t_D 同时变化,导致熔化区间有着较为明显的差异,无矿焦混装的熔化区间为 207 ℃,采用矿焦混装时的熔化区间为 156 ℃,较前者减少了 51 ℃,说明矿焦混装方式对于高炉透气性以及熔滴性能有着较为明显的改良效果.

图 5 为矿焦混装实验的压差曲线,由图可见,温度约 1 400 ℃时,压差达到最大值,无矿焦混装最大压差为 11 kPa,矿焦混装最大压差为 7 kPa.可见,通过矿焦混装方式,压差会降低 30%.

表 5 不同试样的代表性温度 Table 5 Representative temperatures of different specimens			
试样	t_s	t_D	$t_D - t_s$
无矿焦混装	1 312	1 519	207
矿焦混装	1 324	1 480	156

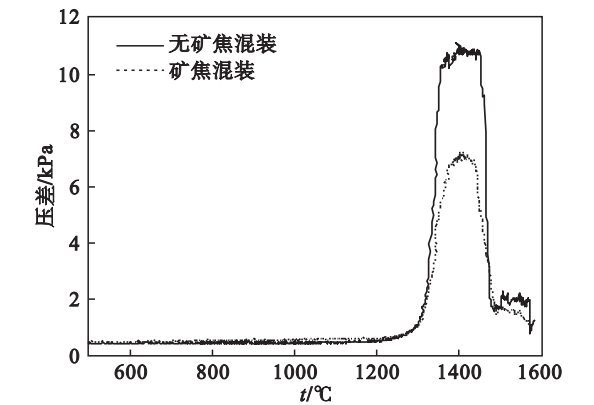


图 5 温度和压差关系 ($w(\text{MgO})=2.0\%$)
Fig. 5 Relationship between pressure drop and temperature ($w(\text{MgO})=2.0\%$)

3.3 矿焦混装的机理分析

1) t_s 升高原因.当改变装料方式,采用烧结矿和焦炭混合后进行实验时,焦炭和烧结矿混合后,烧结矿内的小焦丁与 CO_2 反应,产生更多的 CO ,此反应被称为 C 的熔损反应.由于产生了更多的 CO , CO 浓度增大,加剧了烧结矿的还原反应,从而减少了 FeO 含量,提高了液相线温度,即渣的熔点,如图 4 所示,从而 t_s 温度上升.

2) t_D 减少原因.当采用矿焦混装的方式进行实验时,焦炭中会产生灰分,假设该灰分是以 SiO_2 形式存在,且全部进入到初渣中,从而导致初渣成分改变,如表 6 所示.由表 6 可见:使用矿焦混装方式进行实验, SiO_2 质量分数由 22.23% 上升到 23.76%,提高了 1.53%,从而改变炉渣碱度,使得碱度降低,从 1.7 降低到 1.52.图 6 为

表 6 不同试样的化学成分(质量分数) Table 6 Chemical composition of different burdens (mass fraction)				
试样	CaO	SiO_2	FeO	R (碱度)
无矿焦混装	37.77	22.23	40	1.7
矿焦混装	36.24	23.76	40	1.52

FeO – SiO₂ – CaO 在 1 500 ℃ 的等温截面图,在相图中,当碱度由 1.7 降低到 1.52 时,炉渣成分由原来的两相区向液相区靠近,从而熔点降低,即 t_D 降低。

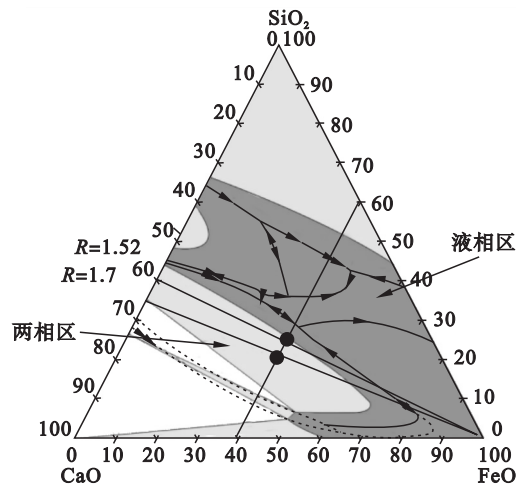


图 6 FeO – SiO₂ – CaO 三元相图 (1 500 ℃ 等温截面图)
Fig. 6 Phase diagram of FeO-SiO₂-CaO (1 500 ℃ isothermal section)

4 结 论

- 1) 随着初始烧结矿中 MgO 质量分数提高,烧结矿高温熔滴性能变差. MgO 质量分数从 1.3% 提高到 2.0%, t_s 差别不大,约为 1 300 ℃; t_D 由 1 447 ℃ 提高到 1 519 ℃,上升了 72 ℃; 熔化区间呈上升趋势,熔化温度区间分别为 156, 173, 207 ℃,增加了 51 ℃,最大压差 Δp_{max} 由 10 kPa 增加到 11 kPa.
- 2) 当采用矿焦混装时,可有效对高含量 MgO 烧结矿熔滴性能较差的缺点进行改善. 高含量 MgO 烧结矿与 5% 的焦丁混合后, t_s 由 1 312 ℃ 上升到 1 324 ℃, t_D 由 1 519 ℃ 降低到 1 480 ℃,因此熔化区间由 207 ℃ 下降到 156 ℃. 最大压差 Δp_{max} 由 11 kPa 降低到 7 kPa.

参考文献:

[1] Loo C E, Matthews L T, Odea D P. Lump ore and sinter behaviour during softening and melting [J]. *ISIJ International*, 2011, 51 (6) : 930 – 938.

[2] Matsumura M, Hoshi M, Kawaguchi T. Improvement of sinter softening property and reducibility by controlling chemical compositions [J]. *ISIJ International*, 2005, 45 (4) : 594 – 602.

[3] Kempainen A, Ohno K, Iljana M, et al. Softening behaviors of acid and olivine fluxed iron ore pellets in the cohesive zone of a blast furnace [J]. *ISIJ International*, 2015, 55 (10) : 2039 – 2046.

[4] Guo W T, Xue Q G, Liu Y L, et al. Microstructure evolution during softening and melting process in different reduction degrees [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2016, 43 (1) : 22 – 30.

[5] Takeshi S U Y, Shoji S, Osamu T U, et al. High temperature reduction and softening properties of pellets with magnesite [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, 23 (2) : 153 – 160.

[6] Nandy B, Chandra S, Bhattacharjee D, et al. Assessment of blast furnace behavior through softening-melting test [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2006, 33 (2) : 111 – 119.

[7] Nishimura T, Higuchi K, Naito M, et al. Evaluation of softening, shrinking and melting reduction behavior of raw materials for blast furnace [J]. *ISIJ International*, 2011, 51 (8) : 1316 – 1321.

[8] Kaushik P, Fruehan R J. Mixed burden softening and melting phenomena in blast furnace operation part 2—mechanism of softening and melting and impact on cohesive zone [J]. *Ironmaking & Steelmaking: Processes, Products and Applications*, 2013, 33 (6) : 520 – 528.

[9] Guha M, Sinha M. Tracking softening melting behaviour of blastfurnace burden [J]. *ISIJ International*, 2015, 55 (9) : 2033 – 2035.

[10] Sterneland J, Lahiri A K. Contraction and meltdown behaviour of olivine iron ore pellets under simulated blast furnace conditions [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 1999, 26 (5) : 339 – 348.

[11] 姜鑫, 吴钢生, 金明芳, 等. MgO 对烧结矿软熔性能的影响 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2006, 27 (12) : 1358 – 1361.
(Jiang Xin, Wu Gang-sheng, Jin Ming-fang, et al. Effect of MgO content on softening-melting property of sinter [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2006, 27 (12) : 1358 – 1361.)

[12] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Slag atlas [M]. 2nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995 : 44.