论文

炉料软熔过程还原度对微观结构影响规律

刘迎立, 郭文涛, 薛庆国, 王静松*

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083

* E-mail: wangjingsong@ustb.edu.cn

收稿日期: 2016-10-09; 接受日期: 2017-05-26; 网络出版日期: 2017-08-11

国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0601304)资助项目

摘要 针对不同还原度球团矿、烧结矿及两者混合矿, 通过单颗粒荷重软化实验, 考察炉料软熔过程微观结构演变规律. 结果表明, 还原度决定炉料的软熔行为. 低还原度下, 熔化后炉料边缘形成渣相基体和蠕状金属铁结构, 中心形成渣相基体和岛状浮氏体结构, 炉料中心的低熔点渣相导致金属铁壳破裂导致渣相流出. 高还原度下, 炉料边缘和中心均形成渣相基体和蠕状金属铁相结构. 渣铁分布状态更倾向于渣相被分割在金属铁相内, 炉料中低熔点渣相数量减少使熔化温度升高. 且渣相中低熔点的 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 含量大幅降低, 导致渣铁分离温度升高. 球团矿和烧结矿界面间(Ca/Si)变化规律表明, 还原度大幅提高使混合矿间交互作用开始温度升高, 交互作用距离减小.

关键词 还原度, 微观结构, 渣相, 软熔

1 引言

在高炉中软熔带厚度减薄和位置降低, 利于改善高炉透气性和顺序, 以实现低碳操作^[1-4]. 含铁炉料的软熔性能决定软熔带的位置和厚度. 炉料的化学成分、矿物组成、矿物结构和孔隙结构等影响含铁炉料软熔性能. 从高炉本身来说, 含铁炉料的间接还原发展程度同样是影响炉料软熔性能的重要因素.

近年来, 高炉炼铁工作者致力于提高铁矿石还原间接反应率, 降低 CO_2 排放量, 进而实现炼铁的节能减排, 这些工艺包括铁焦炼铁^[5-7]、高炉喷吹焦炉煤气技术^[8,9]、炉顶煤气循环-氧气鼓风高炉技术^[10-12]等. 这些工艺均提高了高炉炉料在块状带的间接还原度, 喷吹焦炉煤气技术和炉顶煤气循环-氧气鼓风高炉技术

可使含铁炉料还原度达到90%以上, 这与传统高炉有较大差别, 对高炉炉料的软熔性能产生影响. 本研究针对不同还原度的球团矿和烧结矿, 通过单颗粒荷重软化实验, 考察炉料软熔过程微观结构演变规律及混合矿间交互作用, 揭示软熔性能变化机理.

2 实验

2.1 实验原料

实验用球团矿和烧结矿的化学成分和碱度如表1所示. 为消除烧结矿形状不规则影响, 将烧结矿加工成直径15 mm, 高度10 mm的圆柱形试样^[13]. 选取球团矿的粒径为14~15 mm.

引用格式: 刘迎立, 郭文涛, 薛庆国, 等. 炉料软熔过程还原度对微观结构影响规律. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 933-940
Liu Y L, Guo W T, Xue Q G, et al. Influence of reduction degree on the burden microstructure during the softening and melting process (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 933-940, doi: 10.1360/N092016-00359

表 1 烧结矿、球团矿化学成分(wt%)和碱度

名称	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R
球团矿	61.32	3.27	8.83	1.18	0.84	0.7	0.01
烧结矿	54.44	8.69	5.75	2.6	10.76	2.48	1.87

2.2 实验方法

本文实验包括两部分: 预还原实验和单颗粒荷重软化实验. 预还原实验的目的是得到不同预还原度的炉料, 获得进入软熔带之前的炉料状态; 单颗粒荷重软化实验是将不同还原度炉料进行软化.

(1) 预还原实验. 根据韩毅华等人^[14]多区域约束综合数学模型和Liu等人^[15]已进行含铁炉料的还原实验, 证实含铁炉料在高还原势下, 炉料在进入软熔带之前, 还原度可到达90%, 而传统高炉仅为56%. 因此, 设定预还原炉料的还原度为90%和56%.

本部分实验为得到不同还原度炉料, 实验装置如图1所示, 首先, 将500 g烧结矿或球团矿加入到反应管内, 在5 L/min的N₂气氛保护下, 将炉料加热到1173 K, 此时将天平清零; 然后, 将气体切换为15 L/min的还原气, 还原气体为30% CO和70% N₂, 还原过程通过失重量控制还原度; 最后, 将气体再次切换为5 L/min的N₂, 关闭电源, 炉料冷却至200℃以下取出使用. 炉料还原度达到56%的时间为73 min, 炉料还原度达到90%的时间为165 min.

(2) 单颗粒荷重软化实验. 传统软熔实验料层的软熔是由炉料颗粒结构的变化引起. Inayoshi和Hayashi^[16], Paulo和Richard^[17,18]使用小型软熔实验装置, 考察了2个或6个炉料颗粒的软熔行为, 得到了稳定实验结果. 因此, 通过单颗粒荷重软化实验, 研究不同预还原度炉料的软熔行为, 实验装置示意图见图2. 进行单一炉料实验时, 将2个试样放入内径18 mm, 高70 mm的刚玉坩埚中. 试样底部铺一层质量为1 g, 粒径为3~4 mm的焦炭. 球团矿试样周围用粒度2~3 mm的焦炭适当填充. 进行混合矿实验时, 球团矿置于坩埚底层, 烧结矿置于上层. 在1 L/min的N₂气氛下以9 K/min从室温加热到1173 K, 1173 K以上升温速率为5 K/min. 参考荷重软化实验^[16], 定义炉料收缩率10%的温度($T_{10\%}$)为软化开始温度, 收缩率40%的温度($T_{40\%}$)为软化结束温度, 软化区间为 $\Delta T_B=(T_{40\%}-T_{10\%})$. 为考察炉料微观结构演变规律, 在试样收缩率10%、40%和

60%下中止实验. N₂气氛下迅速冷却至室温. 试样镶嵌在环氧树脂中, 沿施加荷重方向切割. 通过SEM观察如图3所示炉料不同位置微观结构, 能谱分析(EDS)分析元素分布.

图 1 预还原实验装置. 1, 气瓶; 2, 气体流量计; 3, 气体控制柜; 4, 反应管; 5, 加热炉; 6, 天平; 7, 控温柜; 8, 电脑

图 2 单颗粒荷重软化实验装置. 1, 荷重; 2, 刚玉杆; 3, 刚玉压头; 4, 刚玉坩埚; 5, 进气孔; 6, 位移计; 7, 出气孔; 8, 硅碳加热棒; 9, 预还原炉料; 10, 焦炭; 11, 支撑台; 12, 热电偶

图3 (网络版彩图)不同还原度炉料横截面的SEM观察位置. A, 还原度为54%炉料的边缘; B, 还原度为54%炉料的中心; C, 还原度为90%的炉料

3 结果与分析

3.1 荷重软化实验结果

不同还原度下, 球团矿、烧结矿及混合矿收缩率随时间变化曲线和特征温度如图4所示. 与低还原度相比, 高还原度下球团矿的 $T_{10\%}$ 降低21 K, $T_{40\%}$ 升高18 K, ΔT_B 由144 K增加到183 K, 且软化结束后收缩速率减慢. 烧结矿的 $T_{10\%}$ 和 $T_{40\%}$ 分别升高了62和85 K, ΔT_B 由97 K增加到122 K. 混合矿的 $T_{10\%}$ 和 $T_{40\%}$ 分别升高了23和110 K, ΔT_B 由95 K增加到182 K. 可见高还原度下由于金属铁含量大幅提高, 抑制炉料的软化收缩. 且炉料的 $T_{60\%}$ 均高于低还原度条件. 通过对比混合炉料特征温度可知, 球团矿的软化开始温度相对较低, 在软化初期球团矿首先开始变形. 混合炉料的 $T_{10\%}$ 和 $T_{40\%}$ 都介于球团矿和烧结矿之间. 但混合炉料的软熔特性不是单一炉料软熔特性简单的加权结果, 而是混合炉料间交互作用对软熔行为产生影响^[18,19].

3.2 不同还原度对炉料微观结构演变规律

3.2.1 球团矿微观结构演变规律

不同还原度球团矿软熔过程微观结构如图5所示. 由图5(a)和(b)可知, 软化开始阶段, 低还原度球团矿边缘区域是大量金属铁颗粒, 中心区域含大量未还原浮氏体. 由于还原过程受动力学因素影响, 球团矿边缘形成一个金属铁壳, 中心是浮氏体核心^[20]. 高还原度下金属铁壳厚度大幅增加, 浮氏体核心几乎消失, 球团矿边缘和中心的微观结构相同, 其微观结构见图5(c). 软化结束时金属铁相聚集长大, 呈蠕状分布, 随收缩率增加气孔基本消失. 高还原度下由于 $T_{40\%}$ 相对较高, 金属铁相更加粗大. 收缩率为60%时均形成粗大金属铁相, 脉石和浮氏体发生反应生成渣相. 低还原度球团矿边缘金属铁相被包裹在渣相和浮氏体间, 中心是

图4 球团矿、烧结矿及混合矿荷重软化实验结果. G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

渣相基体和岛状浮氏体. 高还原度下渣相被分割在金属铁相间.

图5(h)和(i)中渣相的EDS结果如图6所示. 低还原度下渣相为 SiO_2 与浮氏体生成的低熔点 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 和少量浮氏体. 高还原度下, 由于浮氏体含量大幅降低, 渣相中不仅含 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 和浮氏体, 还存在少量 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.

3.2.2 烧结矿微观结构演变规律

不同还原度烧结矿软熔过程微观结构如图7所示. 图7(a)和(b)是软化开始阶段, 低还原度烧结矿边缘和中心微观结构. 同样, 烧结矿边缘形成金属铁壳, 中心是浮氏体核心. 高还原度烧结矿边缘和中心均由细小

图5 不同还原度球团矿软熔过程的微观结构. G边缘: (a) 10%; (d) 40%; (g) 60%. G中心: (b) 10%; (e) 40%; (h) 60%. H: (c) 10%; (f) 40%; (i) 60%. G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

图6 收缩率60%, 不同还原度球团矿中渣相的EDS结果. (a) G, 还原度为54%; (b) H, 还原度为90%

金属铁构成, 其微观结构如图7(c)所示. 收缩率为60%时, 金属铁相进一步聚集长大, 低还原度烧结矿边缘出现部分渣相被分割在金属铁相间, 中心岛状浮氏体和少量金属铁分布在渣相基体中. 高还原度下渣相同

样被分割在大量金属铁相间.

图7(h)和(i)中渣相EDS结果如图8所示. 由于烧结矿是碱性炉料, 且 Al_2O_3 含量较高. 所以低还原度下, 渣相为 CaO , SiO_2 和 Al_2O_3 生成的 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和少量

图7 不同还原度烧结矿软熔过程的微观结构. G边缘: (a) 10%; (d) 40%; (g) 60%. G中心: (b) 10%; (e) 40%; (h) 60%. H: (c) 10%; (f) 40%; (i) 60%. G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

图8 收缩率60%, 不同还原度烧结矿中渣相的EDS结果. (a) G, 还原度为54%; (b) H, 还原度为90%

浮氏体. 高还原度下, 渣相中只存在 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

3.3 还原度对炉料软熔行为影响

高还原度炉料中心浮氏体核心基本消失, 金属铁壳厚度明显增加, 能够有效抑制炉料变形. 使炉料收

缩速率减慢, 软化区间变宽. 图9是 Al_2O_3 含量1.18%和2.6%的 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系相图的液相等温线. 收缩率为60%时, 低还原度炉料中心大量浮氏体与 SiO_2 相形成低熔点 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, 随温度升高, 低熔点渣相冲破炉料边缘金属铁壳后流出, 使炉料熔化温度较低. 如

图9 (网络版彩图) Al_2O_3 含量1.2%和2.6%的 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系相图的液相等温线。G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

图10所示, 当收缩率为60%时, 温度是1163℃, 金属铁壳已经破裂, 部分渣相流出后, 在试样边缘留下一个孔洞。高还原的炉料还原度达90%, 浮氏体含量大幅降低, 形成 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 高熔点渣相, 且炉料不存在低熔点核心, 渣相熔点升高导致熔化温度升高, 且大量金属铁相进一步阻碍了渣相的渗出。如图11所示, 在球团矿边缘区域熔化后渣相从金属铁相间渗出。因此, 球团矿和烧结矿的 $T_{60\%}$ 分别为1650和1627 K, 均高于低还原度炉料的 $T_{60\%}$ 。

低还原度球团矿渣相黏度较低, 与金属铁的界面张力大, 促进形成渣相围绕金属铁结构^[20]。而高还原度下浮氏体含量降低, 渣相黏度增加, 界面张力减小。

图10 低还原度收缩率60%时渣相流出微观结构。(a) Pellets; (b) sinter

图11 高还原度收缩率60%时渣相流出微观结构。(a) Pellets; (b) sinter

并且金属铁相数量明显增加, 使渣相被分割在金属铁相内。烧结矿与球团矿相比碱度升高, 其黏度增加到

一个数量级, 界面张力相应降低, 渣相被分割的结构更加明显^[20]. 可见高还原度炉料渣相性质利于改善炉料熔化行为, 使料层透气性更好.

3.4 不同还原度下混合炉料间交互作用

不同炉料间交互作用导致界面间碱度(Ca/Si)发生变化. 通过EDS元素线扫描得到垂直界面方向Ca和Si元素的分布. 并粗略估计球团矿和烧结矿界面间(Ca/Si)过渡区的长度作为交互作用距离^[18]. 不同还原度下混合矿界面间(Ca/Si)变化规律和交互作用距离如图12和13所示. 软化开始阶段, 两种还原度下界面间存在(Ca/Si)的突变, 未发生交互作用. 软化结束时, 低还原度下混合矿界面间存在(Ca/Si)的突变, 由烧结矿向球团矿过渡过程中, 在界面两侧1 mm范围内(Ca/Si)的变化趋于平缓. 交互作用开始发生, 此时对应温度为1413 K. 而高还原度下, 由于浮氏体含量降低, 导致界面处未生成低熔点的 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. 导致收缩率为60%

图12 不同还原度下混合矿软熔过程的界面碱度变化规律. G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

图13 不同还原度下混合矿软熔过程的界面交互作用距离. G, 还原度为54%; H, 还原度为90%

时才出现交互作用现象. 在界面两侧1.5 mm范围内(Ca/Si)趋于一个稳定的值, 对应温度是1639 K. 可见随还原度提高, 混合炉料的融化温度升高, 有利于减小熔融区间, 改善软熔带透气性.

4 总结

与低还原度相比, 高还原度炉料微观结构发生变化, 中心浮氏体含量降低, 金属铁相数量增加. 炉料抗变形能力增强, 软化行为得到改善.

低还原度下, 熔化后炉料边缘区域形成渣相基体和蠕状金属铁相结构, 中心形成渣相基体和岛状浮氏体结构. 高还原度下, 熔化后炉料形成渣相基体和金属铁相交织结构, 渣相被分割在金属铁相内. 渣铁分布状态和渣相中低熔点 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 含量的降低导致炉料熔化温度升高.

与低还原度炉料相比, 高还原度炉料形成的渣铁分布和渣相性质阻碍了混合矿界面间渣相渗出, 极大改善了烧结矿和球团矿的软融性能. 因此, 建议烧结矿和球团矿还原度尽可能高, 但不宜超过90%, 否则恶化炉渣的流动性影响高炉顺行.

参考文献

- 1 Sunahara K, Natsui T, Shizawa K, et al. Effect of coke reactivity on sinter softening-melting property by simultaneous evaluation method of carbonaceous and ferrous burdens in blast furnace. *ISIJ Int*, 2011, 51: 1322–1332
- 2 赵改革, 范晓慧, 陈许玲, 等. 含铁炉料在高炉各区的冶炼特性. *中南大学学报*, 2010, 41: 2053–2059
- 3 Ueda S, Miki T, Murakami T, et al. Agenda for low reducing agent operation of blast furnace-reduction and melting phenomena of iron ore-.

- [Tetsu-to-Hagane](#), 2013, 99: 1–11
- 4 Takeuchi N, Iwami Y, Higuchi T, et al. Evaluation of sinter quality for improvement in gas permeability of blast furnace. [Tetsu-to-Hagane](#), 2013, 99: 448–457
 - 5 张国富. 日本开发铁焦新技术. *燃料与化工*, 2010, 41: 58
 - 6 Nomura S, Higuchi K, Kunitomo K, et al. Reaction behavior of formed iron coke and its effect on decreasing thermal reserve zone temperature in blast furnace. [ISIJ Int](#), 2010, 50: 1388–1395
 - 7 史世庄, 孙超祺, 毕学工, 等. 铁矿粉配比对铁焦性能影响的试验研究. *钢铁*, 2014, 49: 7–12
 - 8 曹京慧. 高炉喷吹焦炉煤气技术. *炼铁*, 2009, 28: 60–62
 - 9 饶昌润, 毕学工, 田志兵, 等. 高炉喷吹焦炉煤气降焦效果的数值分析. *炼铁*, 2011, 4: 52–55
 - 10 Qin M S, Gao Z K, Wang G L, et al. Blast furnace operation with full oxygen blast. *Ironmak Steelmak*, 1988, 15: 287–292
 - 11 齐渊洪, 严定鏊, 高建军, 等. 氧气高炉工业化试验研究. *钢铁*, 2011, 46: 6–8
 - 12 高建军, 郭培民, 齐渊洪, 等. 工艺参数对氧气高炉能耗的影响规律. *钢铁研究学报*, 2011, 23: 14–17
 - 13 An X W, Wang J S, Lan R Z, et al. Softening and melting behavior of mixed burden for oxygen blast furnace. [J Iron Steel Res Int](#), 2013, 20: 11–16
 - 14 韩毅华, 王静松, 李燕珍, 等. 炉顶煤气循环—氧气鼓风高炉综合数学模型. *工程科学学报*, 2011, 33: 1280–1286
 - 15 Liu Y L, Wang J S, Zhang H J, et al. Reduction behaviour of ferrous burden under simulated oxygen blast furnace conditions. *Ironmak Steelmak*, 2015, 42: 358–365
 - 16 Inayoshi A, Hayashi S. Influence of hydrogen on reaction behavior of sinter under a blast furnace simulated condition. [Tetsu-to-Hagane](#), 2010, 96: 586–591
 - 17 Nogueira P F, Fruehan R J. Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part I. Pellet bulk interaction observation. [Metall Mater Trans B](#), 2004, 35: 829–838
 - 18 Nogueira P F, Fruehan R J. Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part II. Evolution of the structure of the pellets. [Metall Mater Trans B](#), 2005, 36: 583–590
 - 19 吴胜利, 庾必阳, 张丽华, 等. 预还原含铁炉料在高炉内的软熔滴落行为. *钢铁*, 2013, 48: 11–16
 - 20 Turkdogan E T. Blast furnace reactions. [Metall Trans B](#), 1978, 9: 163–179

Influence of reduction degree on the burden microstructure during the softening and melting process

LIU YingLi, GUO WenTao, XUE QingGuo & WANG JingSong

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

For pellet, sinter, and a mixture of both, microstructure evolution of different burdens during the softening and melting process were investigated by softening experiment of single particle load. The results showed that the reduction degree have an influence on the softening and melting behavior. In the case of a low reduction degree, a slag phase substrate and a myrmekitic iron structure were formed on the periphery area of the molten burden. While the substrate of slag phase and the islands of wustite structure were formed in the center area. In the case of a high reduction degree, there were a slag phase substrate and myrmekitic iron texture both the peripheral and central areas. The slag-iron distribution had a structure in which the slag phase was cut in the metal iron phase. $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ content as a low melting point phase in the slag decreased sharply, and this resulted in the increase of the slag-iron separation temperature. The variation of the Ca/Si ratio in the interface between the pellet and the sinter indicated that enhancement of the reduction degree caused the increase of initial temperature and the decrease of interaction distance.

reduction degree, microstructure, slag, softening and melting

doi: 10.1360/N092016-00359