

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20170268

还原条件对COREX球团显气孔率和金属化率的影响

刘颖¹, 李正一^{1,3}, 狄瞻霞^{1,2}, 龙红明^{1,2}, 春铁军^{1,2}, 王平^{1,2}

(1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002; 2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室 (安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002; 3. 北京科技大学国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

摘 要: 球团金属化率是COREX还原过程的重要指标, 球团显气孔率直接影响球团在COREX竖炉中的还原程度。模拟COREX竖炉荷重还原条件, 研究了不同还原条件对球团还原后金属化率和显气孔率的影响规律, 并针对COREX竖炉炉料黏结现象, 在球团表面涂覆固体制剂, 对还原后涂层球团金属化率和显气孔率进行了分析。研究表明, 当温度为800~950℃时, 随着温度上升, 金属化率增大, 同时球团显气孔率提高; 还原气体中H₂增加时, 球团金属化率和显气孔率也会提高, H₂体积分数每增加5%, 还原后球团金属化率增加2.6%。在850℃时, 轻烧白云石与塑料比值为1:1时的涂层球团还原后显气孔率和金属化率分别为53.8%和60.2%。

关键词: COREX; 涂层; 金属化率; 显气孔率

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)02-0010-04

Effects of reducing condition on apparent porosity and metallization degree of COREX pellets

LIU Ying¹, LI Zheng-yi^{1,3}, DI Zhan-xia^{1,2}, LONG Hong-ming^{1,2},
CHUN Tie-jun^{1,2}, WANG Ping^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China;
2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Resources Utilization, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 3. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The metallization degree of pellets is an important indicator in the COREX reduction process, and the apparent porosity of pellets after reduction significantly affects the reduction condition of pellets in COREX shaft furnaces. Effects of reducing condition on apparent porosity and metallization degree of COREX pellets were investigated under simulating load reduction of COREX, and the metallization degree and the apparent porosity of coated pellets whose surface coated the coating material after reduction, were analyzed for easing the sticking phenomenon of COREX shaft furnace. The experimental results indicate that the increase of the apparent porosity of the pellets is beneficial to the increase of the metallization degree. With the temperature increasing from 800 to 900℃, the metallization degree increases, at the same time the apparent porosity increases. When the volume percent of H₂ in the reducing gas increases, the metallization degree and the apparent porosity of the pellets also increases. When the volume percent of H₂ increases by 5%, the metallization rate increases by 2.6% after reduction. At 850℃, the apparent porosity and metallization degree of the reduced coating pellets which coat the light burden dolomite mix plastic with the ratio of 1:1, are 53.8% and 60.2% respectively.

Key words: COREX; coating; metallization degree; apparent porosity

COREX炼铁工艺是最早实现工业化的熔融还原炼铁工艺^[1-2], 先后在南非、印度、中国等国建厂投产^[3]。该工艺不需要配套建设烧结厂, 缩短了炼铁流程^[4], 同时避免了烧结工序对环境的污染, 减少了污染物的排放^[5-7]。

COREX熔融还原工艺中, 影响金属化率的因素有很多。韩国浦项生产实践表明, 降低还原温度、

提高还原气体流速, 金属化率会有所降低, 吨铁煤消耗高达800 kg^[8-9]。宋文刚^[10]对提高COREX-3000炉料金属化率进行了研究, 表明竖炉球团金属化率是保证炉况持续稳定的重要参数, 还原气体温度对竖炉球团金属化率有一定的影响。狄瞻霞^[11]等研究了COREX竖炉球团黏结状况, 发现随着H₂在还原气体中比例提高, 球团金属化率及黏结情况均改善。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404005)

作者简介: 刘颖(1994—), 女, 硕士生; **E-mail:** 15755593480@163.com;

收稿日期: 2017-05-26

通讯作者: 狄瞻霞(1982—), 女, 博士, 讲师; **E-mail:** dzx2012@ahut.edu.cn

王兆才^[12]等研究了还原温度对球团反应速率的影响,结果表明,当温度为 850~950 ℃时,还原温度上升有利于还原反应的进行。徐辉^[13]等通过对 CO-REX 煤气中 H₂ 体积分数的对比分析,表明随着还原煤气中 H₂ 和 CO 体积分数的升高,竖炉内海绵铁的金属化率会相应提高。Panigrahy S C^[14]等研究表明,球团的气孔率影响还原后球团在 COREX 竖炉中的还原程度,进一步影响还原后球团质量。

本文通过模拟 COREX 竖炉荷重还原条件,研究了不同还原温度和还原气体成分对球团显气孔率和金属化率的影响,并针对 COREX 竖炉炉料黏结现象,在球团表面涂覆涂层材料,对还原后涂层球团金属化率和显气孔率进行了分析,为改善 COREX 还原工艺提供理论支持。

1 试验

1.1 试验原料及条件

试验采用某钢铁公司提供的氧化球团,球团矿形貌如图 1 所示,粒度为 10~16 mm。其化学成分见表 1。根据实际竖炉入炉气体组成,还原气体流量为 0.88 m³/h,保护气体为高纯 N₂,流量为 0.2 m³/h,

荷重为 1.4 kg/cm²。

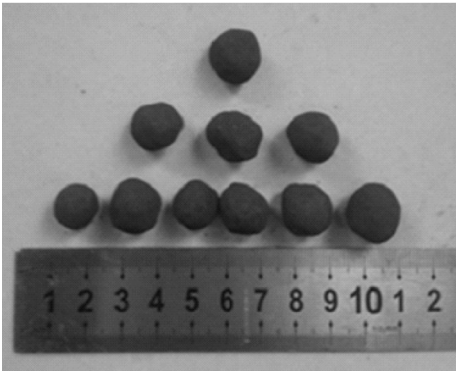


图 1 球团矿形貌
Fig. 1 Morphology of pellets

表 1 球团的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of pellet %

TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	TiO ₂	MgO
61.70	8.48	1.25	0.75	0.33	0.23	0.22

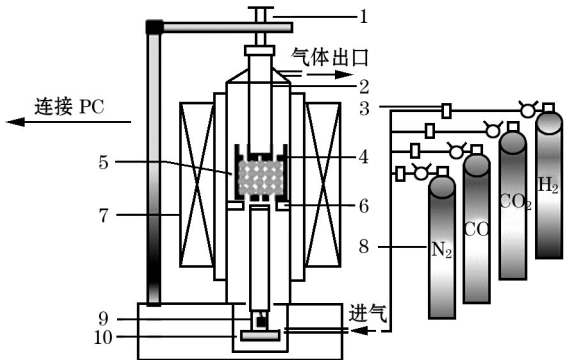
本试验用涂层材料有分析纯试剂 Ca(OH)₂ 和 MgO,工业试剂白云石、轻烧白云石、轻烧白云石和塑料复合涂层,原料研磨成粉末后使用,成分见表 2。

表 2 固体涂层化学成分(质量分数)
Table 2 Material compositions of solid inhibitor %

涂层	w(CaO)	w(MgO)	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(P ₂ O ₃)	LOI
白云石	33.09	19.46	0.97	0.21	0.10	0.01	46.00
轻烧白云石	42.64	24.78	1.14	0.27	0.08	0.01	31.00

1.2 试验步骤

将 500 g 的球团样品装入特制的石墨坩埚内,将石墨坩埚放入硅钼棒荷重还原软化炉炉管(φ90 mm × 1 000 mm)内,反应装置如图 2 所示。物



1—荷重; 2—SiC 导棒; 3—流量计; 4—石墨坩埚; 5—热电偶; 6—SiC 支座; 7—加热炉; 8—气瓶; 9—压力传感器; 10—平衡配重。

图 2 球团荷重还原炉

Fig. 2 Pellet load reduction furnace

料在 N₂ 保护下以 6 ℃/min 的升温速率升到预定温度,保温 30 min 后通入混合还原气体,在荷重条件下(模拟竖炉中料柱压力)还原 150 min,还原结束后通氮气冷却至室温,检测还原后球团显气孔率和金属化率。

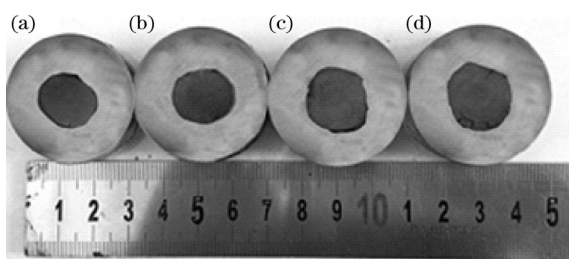
2 试验结果与分析

2.1 温度对球团金属化率和显气孔率的影响

将未涂层球团置于 φ(H₂)=23%、φ(CO)=68%、φ(CO₂)=9% 的还原气氛下还原,图 3 所示为不同温度下还原后球团切面的宏观形貌。由图 3 可以看出,800 ℃时球团半球切面表面光滑且平整,950 ℃时出现明显的裂纹,说明随着还原温度升高,球团半球切面气孔逐渐增多且气孔逐渐变大。

还原后球团显气孔率和金属化率随温度变化规律如图 4 所示。950 ℃时球团显气孔率为 63.5%,相比未还原球团显气孔率 21.2%,升高 42.5%,可以

看出,还原后球团显气孔率随还原温度的增加呈现明显的上升趋势;在 800 °C 时球团金属化率最低为 60.3%,在温度为 950 °C 时球团金属化率达到最大,为 71.8%,可以看出,随着温度的升高,球团金属化率逐渐增大。这是由于随着温度的升高,球团内气孔增多,气体更易进入球团内部,加快球团内还原反应的进行,球团金属化率也升高。因此,在保证球团强度满足要求的条件下,适当升高温度,有利于球团还原反应的进行。



(a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C。

图 3 还原后球团切面的宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of section of pellet after reduction

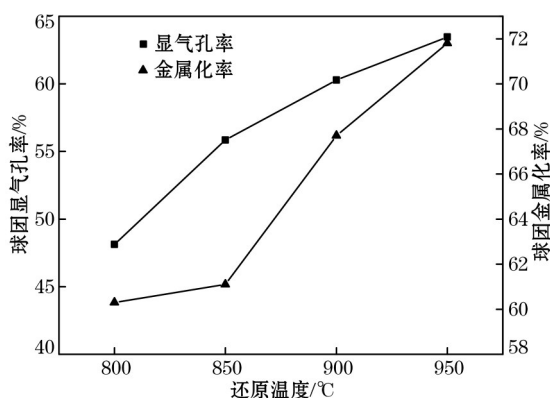


图 4 不同温度下球团显气孔率和金属化率

Fig. 4 Apparent porosity and metallization degree of pellets at different temperatures

2.2 还原气体对球团金属化率和显气孔率的影响

在荷重为 1.4 kg/cm²、还原温度为 850 °C 时,还原气体成分对球团显气孔率的影响如图 5 所示。当 $\phi(\text{H}_2)$ 为 43% 时,球团显气孔率为 67.84%,相比 $\phi(\text{H}_2)$ 为 23% 时增大 11.9%。随着 H_2 体积分数的增多,球团显气孔率有明显的上升趋势。850 °C 时,随着 H_2 体积分数的增多,球团金属化率逐渐增大, H_2 体积分数每增加 5%,球团金属化率平均增加 2.6%, H_2 体积分数增加到 43% 时,球团金属化率为 71.5%。可以看出,随着 H_2 体积分数的增加,金属化率也不断升高。

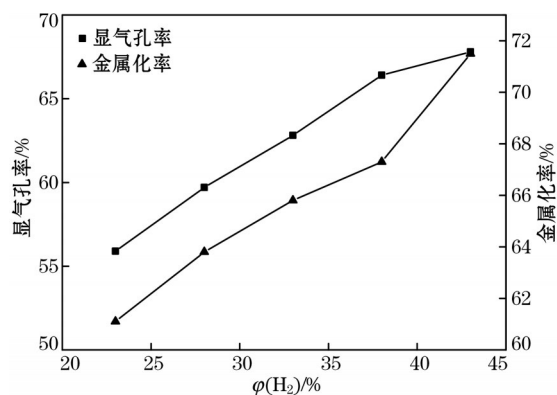


图 5 850 °C 不同 $\phi(\text{H}_2)$ 下球团显气孔率和金属化率

Fig. 5 Apparent porosity and metallization degree of pellets under different $\phi(\text{H}_2)$ at 850 °C

这是由于在球团还原过程中, H_2 体积分数增加,球团气孔增多,使得更多还原气体通过球团,加速球团还原,促使球团金属化率增大。同时,球团中 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 时由于晶格转变以及浮氏体还原成金属铁时而引起的体积膨胀,加速球团还原。因此,在 COREX 生产过程中,为加快 COREX 球团还原反应的进行,应该适当提高还原气体成分中 H_2 体积分数。

2.3 涂层对球团金属化率和显气孔率的影响

COREX 竖炉中炉料产生的黏结现象造成了竖炉频繁清炉,严重影响了 COREX 生产稳定性。通过在球团表面涂覆 0.1 mm 的固体制剂,抑制球团的黏结。850 °C 下 5 种涂层球团还原后的金属化率和显气孔率如图 6 所示,其中轻烧白云石、白云石、轻烧白云石与塑料(按 1:1 混合)的涂层属于工业制剂, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgO 属于纯制剂。

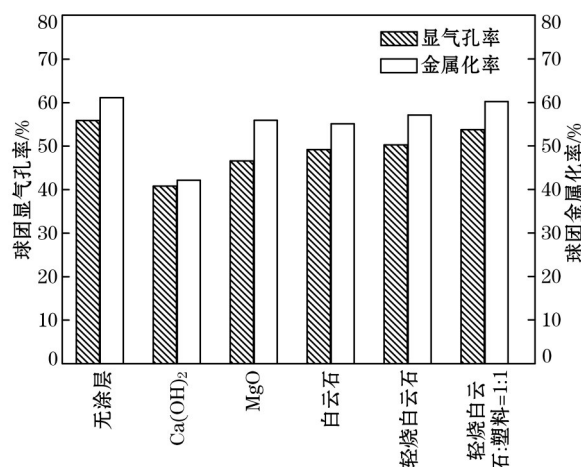


图 6 不同涂层下球团显气孔率和金属化率

Fig. 6 Apparent porosity and metallization degree of pellets under different coating materials

从图 6 可以看出,涂层球团还原后的显气孔率和金属化率相比未涂层球团还原后的显气孔率略有降低。工业制剂的涂层球团显气孔率比纯制剂的涂层球团还原后显气孔率升高,其中轻烧白云石与塑料混合比例为 1:1 的涂层球团还原后金属化率与显气孔率相比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为涂层时分别升高 18.1% 和 13%。综上所述,工业制剂的涂层效果优于纯制剂涂层。这是由于涂层就像一层独立的壳状结构,将球团与球团隔开,以高熔点脉石相为主要原料的涂层,阻止球团黏结,但涂覆这种涂层阻碍了气体交换效率,使得还原后球团金属化率降低。3 种工业制剂中,轻烧白云石与塑料混合比例为 1:1 的涂层球团还原后,金属化率和显气孔率为 3 种工业制剂中最高,分别为 60.2% 和 53.8%。这是由于轻烧白云石与塑料混合比例为 1:1 的涂层球团,温度达到 850 °C 前塑料已燃烧殆尽,球团表面的涂层形成了“蜂窝状”结构,阻碍气体交换的作用降低,促使更多还原气体进入球团,加速球团还原,从而涂层球团显气孔率增大,金属化率提高。

3 结论

(1) 当温度为 800~950 °C 时,还原温度升高,球团金属化率逐渐增大,还原后球团金属铁质量分数逐渐增大,同时显气孔率有明显上升趋势,在 950 °C 时球团显气孔率和金属化率均达到最大值,分别为 63.5% 和 71.8%。

(2) 在 850 °C 时,还原气体中 H_2 体积分数增加,球团金属化率和显气孔率均有所增加。 H_2 体积分数每增加 5%,球团金属化率平均增加 2.6%。

(3) 850 °C 在球团表面涂覆不同固体制剂还原,球团金属化率比未涂层球团有所降低。轻烧白云石与塑料比值为 1:1 的涂层球团还原后,金属化率和显气孔率在 5 种涂层球团中最高,分别为 60.2% 和 53.8%,更适合作球团涂层。

参考文献:

- [1] 杨天钧,黄典兵,孔令坛. 熔融还原[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998.(YANG Tian-jun, HUANG Dian-bing, KONG Ling-tan. Smelting Reduction[M]. Beijing: Press of Metallurgical Industry, 1998.)
- [2] 刘浩,钱晖. 宝钢 COREX 煤压块技术分析[J]. 钢铁, 2015, 50(1): 27.(LIU Hao, QIAN Hui. Analysis on coal briquetting technology for COREX in Baosteel[J]. Iron and Steel, 2015, 50(1): 27.)
- [3] Gojic M, Kozuh S. Development of reduction processes and smelting reduction processes for the steel production[J]. Kem Ind KUI, 2006, 55(1): 1.
- [4] Kurunov I F. The direct production of iron and alternatives to the blast furnace in iron metallurgy for the 21st century[J]. Metallurgist, 2010, 54(5/6): 335.
- [5] Suika D. COREX and FINEX technology process update[C]// The Second Baosteel Biennial Academic Conference. Shanghai: Baosteel Group Co, 2006: 1.
- [6] Kumar P P, Barman S C, Reddy B M, et al. Raw materials for COREX and their influence on furnace performance[J]. Iron-making and Steelmaking, 2015, 36(2): 87.
- [7] 王海洋, 张建良, 王广伟, 等. 高炉除尘灰用于 COREX 气化炉喷吹的可行性研究[J]. 钢铁, 2017, 52(8): 29.(WANG Hai-yang, ZHANG Jian-liang, WANG Guang-wei, et al. Feasibility research of injection of BF dust into melter gasifier of COREX[J]. Iron and Steel, 2017, 52(8): 29.)
- [8] ZHANG B, GONG X, WANG Z, et al. Relation between sticking and metallic iron precipitation on the surface of Fe_2O_3 particles reduced by CO in the fluidized bed[J]. ISIJ International, 2011, 51(9): 1403.
- [9] ZHANG S R, ZHANG S X. FINEX process at POSCO steel corporation in Korea[J]. Iron and Steel, 2009, 44(5): 1.
- [10] 宋文刚. 提高 COREX-3000 竖炉金属化率的探讨[J]. 炼铁, 2011(5): 60.(SONG Wen-gang. The discussion on improving the metallization rate of COREX shaft furnace[J]. Ironmaking, 2011(5): 60.)
- [11] 狄瞻霞, 李正一, 龙红明, 等. COREX 竖炉球团粘结机理[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 181.(DI Zhan-xiao, LI Zheng-yi, LONG Hong-ming, et al. The sticking mechanism of pellets in COREX shaft furnace[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 181.)
- [12] 徐少兵, 许海法. 熔融还原炼铁技术发展情况和未来的思考[J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 33.(XU Shao-bing, XU Hai-fa. Development of smelting reduction iron making technology and future thinking[J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 33.)
- [13] 徐辉, 林金嘉. COREX 煤气中 H_2 含量的对比分析[J]. 宝钢技术, 2011(6): 29.(XU Hui, LIN Jin-jia. Comparative Analysis of H_2 Content in COREX gas[J]. Bao-Steel Technology, 2011(6): 29.)
- [14] 沈峰满, 姜鑫, 高强健, 等. 直接还原铁生产技术的现状及展望[J]. 钢铁, 2017, 52(1): 7.(SHEN Feng-man, JIANG Xin, GAO Qiang-jian, et al. Situation and prospect on production technology of direct reduction iron. Iron and Steel, 2017, 52(1): 7.)