

MgO 对高炉生产影响的研究现状及其展望

刘小杰, 李建鹏, 刘颂, 刘凯, 吕庆, 王新蕊

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 对高炉内 MgO 对烧结矿、球团矿和高炉冶炼带来的不利影响进行综述, 并讨论了从风口喷入 MgO 的优势。我国高炉普遍采取三种办法来提高炉渣中 MgO 含量, 一是提高烧结矿中 MgO 含量; 二是提高球团矿中 MgO 含量; 三是从高炉炉顶加入含镁熔剂。但不管采取哪种方式来提高炉渣中 MgO 含量, 都会增加渣量, 恶化软熔带的透气性。而采取从风口喷入含镁熔剂, 则可避免这些不利因素, 以达到降低焦比、改善高炉技术经济指标, 以及“节能减排”的目的。在满足了高炉 MgO 需求的前提下还可以提高资源利用率, 改善高炉冶炼。

关键词: MgO; 高炉; 烧结矿; 球团矿; 煤粉

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.003

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0016-05

高炉造渣是高炉炼铁的主要任务之一, 高炉渣的性能好坏直接对铁水的产质量有重大影响。因此, 高炉的原料中必须含有适宜含量造渣熔剂。目前高炉中加入的造渣剂主要有石灰石 (CaCO_3)、白云石 ($\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$) 等。随着近年来炼铁高炉使用高 Al_2O_3 矿石的比例不断增加, 致使 Al_2O_3 在高炉渣中的含量也相应提高, 这使得高炉渣变得粘稠流动性能变差^[1-4], 对高炉冶炼产生诸多不利影响。于是, 很多企业采取提高渣中 MgO 的方法来解决高 Al_2O_3 矿冶炼带来的问题。

适宜的 MgO 可以改善炉渣的稳定性、流动性和冶金性能, 提高炉渣的脱硫能力^[5-10]。但是, 单靠矿石中含有的 MgO 难以提供炉渣所需的 MgO^[11]。国内外钢铁企业采取提高高炉炉料中 MgO 含量的方法来提高高炉炉渣中 MgO 的含量, 实践证明这是解决高 Al_2O_3 矿冶炼问题的一个有效措施。

提高炉料中 MgO 含量的途径有三种: 1) 将

菱镁石或白云石作为一部分炉料由高炉炉顶直接加入高炉; 2) 向球团矿中配加菱镁石或白云石; 3) 向烧结矿中配加菱镁石或白云石。但这三种途径对烧结矿、球团矿和高炉冶炼都产生了一些负面的影响。

1 MgO 对烧结矿冶金性能的影响

刘然等^[12]研究了不同 MgO 含量对烧结矿低温还原粉化性能的影响。研究表明, 随着 MgO 含量的增加, 烧结矿低温还原粉化性能和还原性指标均先升高后降低。其降低原因与烧结矿中再生赤铁矿含量较高有关, 同时也与垂直烧结速度提高, 烧结矿中的热应力增加有关。由于 MgO 固溶于磁铁矿后稳定了难还原的磁铁矿, 易还原的赤铁矿减少, 导致还原性能下降。荷重软化性能 ΔT 呈上升趋势, 软化温度区间增大, 软熔带宽度增加, 不利于煤气流运动, 容易造成高炉不畅。

范晓慧等^[13]研究了 MgO 对高碱度烧结矿强

收稿日期: 2017-11-03; 改回日期: 2017-12-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (U1360205); 河北省自然基金项目 (E2015209073) 资助

作者简介: 刘小杰 (1985-), 男, 博士, 讲师。

通讯作者: 李建鹏 (1990-), 女, 硕士, 博士生, 15081568349, E-mail: 1358806998@qq.com

度的影响及机理,结果表明,当碱度为2.0的烧结矿MgO质量分数从1.15%提高到3.5%时,转鼓强度从71.33%降低到61.13%。随着MgO质量分数的增大,液相生成温度提高,液相量减少,MgO质量分数太高将造成烧结矿液相量不足;Mg²⁺主要固溶在磁铁矿中,Mg²⁺进入磁铁矿晶格,提高磁铁矿的稳定性,不利于磁铁矿氧化,使得烧结矿中磁铁矿质量分数增大,且针状铁酸钙黏结相质量分数减少;烧结液相量较少以及具有良好强度的针状铁酸钙质量分数降低是MgO降低烧结矿强度的主要原因;白云石的成矿能力比石灰石的弱,随着白云石用量增大,熔剂与铁矿石之间的反应能力下降,因此,烧结矿转鼓强度降低。

刘超等^[14]研究了MgO含量对低硅烧结成矿性能的影响,结果表明,MgO含量由1.2%升高到1.6%时,烧结矿的强度得到改善,MgO含量由2.0%升高到2.8%时,烧结矿的强度逐渐变差;随着烧结矿MgO含量的升高,烧结矿的低温还原粉化性能和还原性能逐渐变差,荷重软化开始温度和终了温度升高,软化区间变宽。在低硅烧结工艺中应尽量降低烧结混合料的MgO含量。

崔利民^[15]研究了MgO/Al₂O₃比对铁矿粉烧结液相生成的影响。研究表明,在一定范围内(MgO/Al₂O₃为0.5~1.5),随着MgO/Al₂O₃比值的增大CaO-SiO₂-FeO_x-MgO-Al₂O₃体系液相区域增多,液相区域面积增大,液相线向着富铁区域移动;但是当MgO/Al₂O₃比过大时,液相区域明显远离富铁区向着CaO和SiO₂富集区域移动,这一变化将对烧结产生不利影响。

此外,对于钒钛烧结矿而言,MgO含量的增加对其冶金性能的影响也是十分有害的。

李志民等^[16]研究了MgO对含钛烧结矿矿相结构的影响,结果表明,随MgO配加量的增加,烧结矿结构由熔蚀结构过渡到粒状结构;金属相含量升高,而黏结相含量降低;烧结矿转鼓指数有所降低,低温还原粉化性能有所改善。

一般认为烧结矿中的赤铁矿较之磁铁矿易被还原,但是MgO固溶于磁铁矿时会促进磁铁矿稳定存在,这就使得易被还原的赤铁矿减少;与此同时,随着MgO含量的增加,难以被还原的钙镁橄榄石等矿物也会逐渐增多。这些矿物在烧结过程中会与磁铁矿、铁酸钙等形成熔蚀交织结构,使烧结矿结构变得更加致密,进一步增大了还原的难度;另外,当烧结矿中MgO的含量大于4.2%时,经矿相鉴定,此时烧结矿中游离的MgO也会增多,由于这些游离的MgO会使烧结矿的矿物组成和结构变得不均匀,所以会导致烧结矿强度和抗粉化能力降低,而且这种烧结矿的贮存性能也会随之变差。

目前,白云石或菱镁石是比较常用的含MgO添加剂。菱镁石或白云石与石灰石相比亲水性比较差,而且粘性也不如石灰石的粘性好。在固定碱度进行烧结生产时,如果需要提高烧结矿中的MgO含量,则必然会使石灰石的配加量减少。这样一来,在进行烧结制粒时由于粘结性较好的石灰石配加量降低,混合料的制粒效果就会变差,混合料的透气性也因此而变差。不仅如此,由于这些熔剂分解时大量吸热,会导致烧结矿的单位热量消耗增加。

2 MgO对球团矿冶金性能的影响

以球团矿作为载体将MgO带入高炉的方式,在一定程度上也给球团矿的生产带来了一些问题^[17-22]。球团矿的强度主要是由于球团矿中Fe₃O₄被氧化成Fe₂O₃再结晶产生的晶桥连接而形成的,当含MgO添加剂的含量增加时,会对在结晶过程产生阻碍。同时,由于球团中杂质含量的提高会给球团矿的连晶过程造成困难,使得球团矿的连晶不完全,晶桥变细且分布不均,这对于球团矿的固结过程十分不利;球团矿的孔隙分布及孔隙度也会由于含MgO添加剂的加入受到影响,见图1。

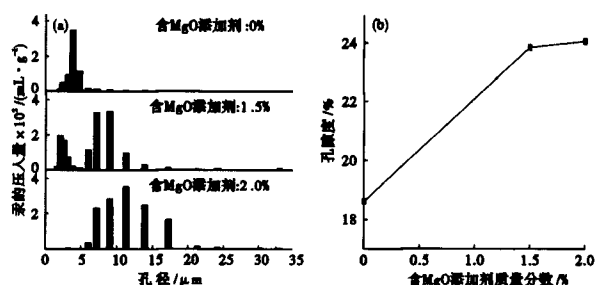


图 1 含 MgO 添加剂含量对球团矿孔隙分布及孔隙度的影响^[22]

Fig. 1 Effect of MgO-bearing on the pore distribution and porosity of pellet^[22]

龙跃等^[23]研究了在固定碱度为 1.0 前提下, MgO 含量变化对高镁碱性球团矿强度的影响规律。研究表明:随着 MgO 含量的增加,高镁碱性球团矿焙烧球液相生成量减少;球团矿生球机械强度呈先增大后减小的趋势发生变化;焙烧球强度呈先上升后下降的趋势发生变化,且在碱度为 1.0, MgO 含量为 1.0% 时强度达到最大。

青格勒等^[24]研究了低硅球团矿的还原膨胀率及 MgO 对低硅球团矿抗压强度和冶金性能的影响。研究表明:随着 MgO 含量的增加,低硅球团矿抗压强度明显下降,需要提高焙烧温度才能满足抗压抗压强度要求。MgO 的质量分数超过 2.8% 以上时,焙烧温度需要提高到 1300℃。焙烧温度相对低时,球团内产生的铁酸镁数量相对少,且均匀性低。

如果球团矿中含 MgO 添加剂的量增加,球团矿中的孔隙度及孔径也会随之变大,由于孔隙度和孔径直接影响球团矿的抗压强度,所以在这一情况下将会导致球团矿的抗压强度下降。此外,在制造球团的工艺过程中,由于加入含 MgO 添加剂会使球团的成球率受到影响。同时,成球的球团中含铁品位也必然会降低,整个的球团生产工艺效率也会降低。然而在当前生产实际中,我们国家的许多钢铁企业仍然还在使用高镁球团来作为满足高炉内对 MgO 要求的主要措施。

3 MgO 对高炉冶炼的影响

将菱镁石或白云石直接由高炉炉顶加入时会造造成高炉焦比大幅度升高。其主要原因是由于菱

镁石或白云石在进入高炉后会大量吸热而进行热分解反应,在反应的过程中释放出大量的 CO₂。高炉中 CO₂ 含量增加会降低煤气的利用率和焦碳强度,同时也使得高炉内的直接还原率和焦比明显升高。

向烧结矿、球团矿中加入 MgO 后改善了高炉终渣性质,但同时也给高炉炉料软熔滴落性质带来了一定的影响。

柳政根等^[25]研究了烧结矿中 MgO 对钕钛矿综合炉料软溶滴落的影响。研究表明,随着烧结矿中 MgO 质量分数的提高,综合炉料的软化区间 40% ~ 4% 变宽;熔化区间 Td-TS 稍有收窄,软熔带变薄且位置略微下移;熔滴性能总特征值 S 先减小后增大,综合炉料透气性先变好后恶化;滴落率逐渐变小;V, Cr 在滴落铁中的收得率略有降低。

吕庆等^[26]研究了 MgO 含量对含钕钛炉料熔滴性能影响,结果见表 1。

表 1 MgO 对烧结矿融滴性能的影响^[26]

Table 1 Effect of MgO content on droplet performance of sinter^[26]

ω MgO /%	t_{10} /℃	t_{40} /℃	Δt_1 /℃	t_s /℃	t_d /℃	t_{ds} /℃	ΔP_{max} /℃	S / (kPa·℃)
1.85	1194	1307	113	1221	1411	190	16.090	1497
2.05	1201	1329	128	1242	1420	178	17.560	1509
2.25	1189	1316	127	1258	1427	169	17.990	1517
2.55	1220	1392	172	1267	1437	170	18.780	1525

注: t_{10} 为软化开始温度; t_{40} 为软化结束温度; Δt_1 为软化温度区间; Δt_s 为熔化开始温度。

研究表明, MgO 质量分数由 1.92% 增加到 2.40% 后,炉料的软化温度无明显变化;炉料的滴落温度 Td 升高,熔化温度区间 ΔT_{ds} 增大;炉料的最大压差 ΔP_{max} 升高,炉料透气性变差;炉料熔滴的总特性值 S 增大,熔滴性能变差。MgO 对高炉熔滴性能的影响,主要是由于在炉料还原过程中,随着反应的进行在初渣中形成了镁橄榄石(熔点 1890℃)、钙镁橄榄石(熔点 1454℃)、镁硅钙石 $[Ca_3Mg(SiO_4)_2]$ 、镁黄长石、镁方柱石 $[Ca_2MgSi_2O_7]$ 、钙钛矿 $(CaTiO_3)$ 、正硅酸钙 (Ca_2SiO_4) 等高熔点的物质,进而影响了炉渣的性能,造成高炉顺行受阻。

此外,高 MgO 烧结矿比高碱度烧结矿的软熔温度提高了 80 ~ 100℃,使冶炼混合矿时造渣区拉长,高炉的透气性变差。烧结矿的矿物组成和特性对烧结矿的软熔滴落会产生明显的影响,烧结矿中 MgO 含量提高时,由于出现了含镁磁铁矿、钙镁橄榄石等高熔点矿物,烧结矿的矿物组成和特性会发生变化。这样在高炉冶炼过程中随着还原反应的进行,大部分原存在于铁相中的 MgO 由于铁元素被还原而从铁相中分离出来,不断地进入渣相,致使 MgO 在渣相中的含量不断提高,这就使得渣相中镁硅钙石、钙镁橄榄石及镁铝尖晶石等高熔点矿物的生成量增加,在高炉冶炼过程中这些矿物会使炉料的软化温度、熔化温度均上升,并且由于这些高熔点的矿物的产生,高炉炉渣的流动性能也会变差,最终导致炉料的熔滴性能变差。

4 喷吹含 MgO 煤粉的优势

从高炉风口喷吹熔剂是近年来高炉应用的一项新技术,将部分碱性熔剂随煤粉从风口喷入,不仅可降低高炉炉腹的渣量,且可减少液相集中,有利于消除其对脱硫和脱硅平衡过程的不良影响^[27]。

喷吹含有 MgO 的煤粉主要有以下三点优势:

(1) 根据前人的研究表明^[28],MgO 的加入对煤粉的燃烧有很大的促进作用,随着 MgO 的添加量增多,煤粉的燃烧率也会不断提高,见图 10 所示。添加 MgO 后未燃煤粉出现较多的小颗粒及碎片,大颗粒表面变得不规则,表面出现较大孔洞及部分小孔结构。这是因为 MgO 对未燃煤粉颗粒具有很好的分散作用,并且 MgO 对大分子挥发分产生吸附作用,从而有利于固定碳表面局部过热,促进芳香环的进一步缩聚,所以未燃煤粉颗粒的粒径明显变小。同时,逸出的小碎片会加大与喷吹过程中氧化性气氛的接触,进一步促进喷吹煤粉的燃烧。另外,郭宪臻等^[29-30]研究均表明,添加 MgO 有助于提高煤粉燃烧率,风口喷吹氧化镁可以部分取代炉顶加入的氧化镁熔剂量。

(2) 将含 MgO 熔剂与煤粉混合,经由喷煤工艺由高炉风口喷入,不仅可以提高含铁炉料的质量,而且可以降低高炉初渣中的高熔点物质,

从而使高炉初渣的流动性改善,整个料柱的透气性也因此得到改善。

(3) 通过喷吹的方式添加 MgO 熔剂从成分上可以满足高炉造渣的需要;同时由于 MgO 对煤粉燃烧的催化作用,可以提高煤粉的燃烧率,减少未燃煤粉,从而降低进入炉渣的未燃煤粉,保护了炉渣^[31]。

5 展 望

炉渣决定着高炉的产量、能耗,造渣的目的是依靠碱性溶剂与炉料中酸性脉石的反应形成熔点合适、流动性与渣铁分离性良好、脱硫能力强的炉渣,以满足高炉冶炼要求。高炉添加 MgO 的最终目的就是造出理想的炉渣,以完成炼铁任务。

近几年来,高炉采取三种办法来提高炉渣中 MgO 含量,一是提高烧结矿中 MgO 含量,但烧结中 MgO 提高到一定程度后会造成烧结质量的下降,进而影响高炉的稳定和顺行;二是提高球团矿中 MgO 含量,球团矿的抗压强度会随 MgO 含量的提高逐渐下降;三是从高炉炉顶加入含镁熔剂,如白云石等。但不管采取那种方式来提高炉渣中 MgO 含量,都会增加渣量,恶化软熔带的透气性。而采取从风口喷入含镁熔剂,则可避免这些不利因素,以达到降低焦比、改善高炉技术经济指标,以及“节能减排”的目的。

在此,为我国高炉合理有效利用 MgO 的途径,提出以下几点建议:

(1) 尽量降低烧结矿中 MgO 的含量,以提高烧结矿的冶金性能;

(2) 在满足球团矿质量要求以及高炉冶炼对 MgO 的最大需求条件下,生产含镁熔剂性球团矿;

(3) 采用从风口随煤粉同时喷入 MgO 的方法,在提高煤粉燃烧率的同时,改善炉渣的流动性,提高高炉的冶炼效率。

利用喷煤的工艺设备完成对含 MgO 熔剂的喷吹,在满足了高炉 MgO 需求的前提下还可以提高资源利用率,改善高炉冶炼。

参考文献:

[1] 王喆,张建良,左海滨,等. MgO/Al₂O₃ 比对烧结矿矿物组成及冶金性能的影响[J]. 烧结球团, 2013, 38(5): 1-4.

- [2] 龙防, 周国凡. 富 Al_2O_3 高炉炉渣黏度试验研究 [J]. 河南冶金, 2006, 14(1): 11-14.
- [3] 常久柱, 赵勇. Al_2O_3 对唐钢高炉炉渣性能的影响 [J]. 炼铁, 2004, 23(3): 10-13.
- [4] 张振峰, 吕庆, 李福民. 高 Al_2O_3 钒钛炉渣熔化性能的试验研究 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2007, 28(10): 1414-1416.
- [5] 王筱留. 钢铁冶金学: 炼铁部分 [M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008. 107-125.
- [6] 张玉柱, 耿明山, 项利, 等. MgO 含量和碱度对高炉渣的黏度的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(4): 253-256.
- [7] Kimura K, Tsukihashi F. Effect of Al_2O_3 and MgO addition on melting behavior of sinter[J]. CAMP-ISIJ, 2004, 17: 574-577.
- [8] 蒋大军, 林千谷, 甘勤, 等. MgO 对烧结矿与高炉渣冶炼性能及工艺参数影响的试验 [J]. 中国冶金, 2010, 20(1): 35-41.
- [9] 何环宇, 王庆祥, 曾小宁. MgO 含量对高炉炉渣粘度的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(6): 11-13.
- [10] SHEN Feng-man, JIANG Xin, WU Gang-sheng. Proper MgO addition in blast furnace operation[J]. ISIJ International, 2006, 46(1): 65-69.
- [11] 关雪芳, 侯慧军, 欧韬. 提高烧结矿 MgO 含量的途径及高炉冶炼效果 [J]. 烧结球团, 2001, 26(2): 1-5.
- [12] 刘然, 李红玮, 李豪杰, 等. MgO 含量对低钛烧结矿质量的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 73-77.
- [13] 范晓慧, 李文琦, 甘敏, 等. MgO 对高碱度烧结矿强度的影响及机理 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(9): 3325-3330.
- [14] 刘超, 张玉柱, 康月, 等. MgO 含量对低硅烧结成矿性能的影响 [J]. 铸造技术, 2017, 38(4): 885-888.
- [15] 崔利民. $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比对铁矿粉烧结液相生成的影响 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2016.
- [16] 李志民, 刘丽娜, 段珊, 等. MgO 对含钛烧结矿矿相结构的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 3(6): 69-73.
- [17] 青格勒, 吴铿, 屈俊杰, 等. 不同含镁添加剂对球团矿工艺参数及质量的影响 [J]. 钢铁, 2013, 48(7): 17-2.
- [18] 许斌, 熊林, 杨永斌, 等. 白云石强化含氟铁精矿球团的研究 [J]. 钢铁, 2008, 43(11): 7-9.
- [19] Fan X H, Gan M, Jiang T, et al. Influence of Flux Additives on Iron Ore Oxidized Pellets[J]. Journal of Central South University of Technology, 2010(17): 730-732.
- [20] 吴钢生, 边美柱, 沈峰满. 碱性含镁球团矿的应用及合理炉料结构研究 [J]. 钢铁, 2006, 41(12): 17-19.
- [21] 陈铁军, 张一敏, 王昌安, 等. 镁橄榄石在铁矿球团中的应用试验研究 [J]. 烧结球团, 2005, 4(2): 1-2.
- [22] 高强健, 魏国, 何奕波, 等. MgO 对球团矿抗压强度的影响 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(1): 103-106.
- [23] 龙跃, 徐晨光, 张彦辉, 等. MgO 对高镁碱性球团矿强度的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(4): 99-104.
- [24] 青格勒, 王朝东, 侯恩俭, 等. 低硅含镁球团矿抗压强度及冶金性能 [J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(4): 7-12.
- [25] 柳政根, 储满生, 陈立杰, 等. MgO 对钒钛矿综合炉料软溶滴落的影响 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2015, 36(5): 655-659.
- [26] 吕庆, 王福佳, 陈树军. 烧结矿 MgO 含量对含钒钛炉料熔滴性能影响 [J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(9): 24-27.
- [27] 徐辉, 邹宗树. 浅谈高炉风口喷吹熔剂 [J]. 中国冶金, 2008, 18(1): 24-27.
- [28] 李燕江. 提高承钢高炉喷煤量的研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2016. 47-50.
- [29] 郭宪臻, 魏国, 周永平, 等. 添加 MgO 对高炉喷煤粉燃烧率的影响 [J]. 钢铁, 2011, 46(7): 7-9, 25.
- [30] 秦延华, 高斌, 周永平, 等. 高炉喷吹用煤添加氧化镁混合喷吹的试验研究 [J]. 河南冶金, 2010, 18(2): 4-6.
- [31] 许莹, 胡宾生, 吴复尧, 等. 未燃煤粉对攀钢高炉炉渣冶金性能的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2005, 45(1): 1-4.

Research and Development for the Effect of MgO on the Blast Furnace Production

Liu Xiaojie, Li Jianpeng, Liu Song, Liu Kai, Lv Qing, Wang Xinrui

College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China

Abstract: The negative influences of MgO on the sinter, pellet and the smelting in the BF were investigated. And the advantage that the MgO was injected into the BF with the coal also was analysed. As we know, there are three method to increase the content of MgO in the slag. Firstly, we can increase the MgO content of sinter. Secondly, the MgO content of pellet can be improved. Thirdly, the MgO of the slag can be increased by adding the magnesium flux from the top of the BF. However, no matter which it is taken, the slag will increase, and the permeability of the cohesive zone will deteriorate. In order to avoid these negative effects mentioned, the technology, the magnesium flux was injected into the BF from the tuyeres, was researched. It could achieve the goals that the coke rate was decreased, the technical and economic indexes of the BF were improved, the energy was saved, and the emission of the CO_2 was reduced. In addition, the injecting of the magnesium flux from the tuyeres not only met the requirement of the blast furnace for the content of the MgO , but also increased the utilization rate of the resources, as a result, the smelting of the blast furnace could be improved.

Keywords: MgO ; Blast furnace; Sinter; Pellet; Pulverized coal