

# 未燃煤粉及其还原产物在高钛型高炉渣中的行为研究

谢洪恩, 郑魁, 胡鹏, 唐文博, 令新科

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000)

**摘要:** 采用旋转柱体法对配加未燃煤粉的高钛型高炉渣的黏度进行了测量, 结合试验样品的宏观形貌和不同部位微观结构的表征, 对未燃煤粉及其还原产物在高钛型高炉渣中的行为进行了分析。结果表明, 未燃煤粉不可避免地会与渣中  $\text{TiO}_2$  反应, 残余的未燃煤粉及其还原产物, 如  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  或  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  等高熔点物相不均匀分布于渣中。随着初始未燃煤粉含量从 0 增加至 5.51%, 渣中  $\text{TiC}$  和  $\text{TiN}$  含量之和从 0.456% 升高至 2.515%, 反应生成的高熔点物质向下沉降聚集, 残余的未燃煤粉则向上运动, 与上部炉渣中的  $\text{TiO}_2$  继续反应生成高熔点物质或形成泡沫渣, 并导致炉渣黏度显著升高, 波动显著加剧, 炉渣中部则几乎没有残余未燃煤粉和高熔点还原产物。

**关键词:** 高钛型高炉渣; 未燃煤粉; 还原行为; 黏度; 碳氮化钛

中图分类号: TF533

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)06-0119-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.06.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Study on the behavior of unburnt pulverized coal and reduction productions of $\text{TiO}_2$ in high-titanium blast furnace slag

Xie Hong'en, Zheng Kui, Hu Peng, Tang Wenbo, Ling Xinke

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** In this study, the viscosity of high-titanium blast furnace slags uniformly mixed with unburnt pulverized coal (UPC) was measured by using the method of rotating cylinder firstly. Then the distribution and behavior of the residual UPC and the reduction products were analyzed according to the macro morphology of these samples and their microscopic morphology of different parts. It was found that  $\text{TiO}_2$  would inevitably be reduced by UPC, the high melting point reduction products such as  $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ ,  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , and unburnt UPC distributed nonuniformly in the slag. As the initial UPC content increased from 0% to 5.51%, the total content of  $\text{TiC}$  and  $\text{TiN}$  increased from 0.456% to 2.515%. The high melting point reduction products deposited downwards and aggregated, while the unburnt UPC floated upwards and continued to react with  $\text{TiO}_2$  to form foam slag, resulting in a significant increase in both viscosity and its fluctuation. However, there were negligible residual unburnt UPC and high melting point reduction products in the middle of the slag.

**Key words:** high-titanium blast furnace slag, unburnt pulverized coal, reduction behavior, viscosity, titanium carbonitride

收稿日期: 2023-08-24

作者简介: 谢洪恩, 1977 年出生, 男, 四川内江人, 正高级工程师, 主要研究方向: 钒钛矿高炉冶炼, E-mail: pzhxiehongen@163.com。

## 0 引言

随着高炉冶炼技术的发展,喷吹煤粉与富氧鼓风技术逐渐从最初部分代替焦炭逐渐发展为一项独立的强化冶炼技术。但研究<sup>[1-3]</sup>表明,煤粉从进入喷枪至离开风口回旋区一共只有 10~30 ms,在喷吹过程中并不能完全燃烧。例如,宝钢高炉喷煤比为 175 kg/t 和 210~230 kg/t 时,其燃烧率分别只有 84.9% 和 70.5%~72.0%<sup>[1]</sup>。朱子宗等<sup>[4]</sup>的研究结果表明,当攀钢 4<sup>#</sup>高炉的富氧率为 4%、喷煤比为 120 kg/t 时,煤粉的燃烧率只有 70.3%。

在冶炼过程中,未燃煤粉主要以残碳颗粒、微变原煤、气孔原煤和灰渣等形式聚焦于回旋区前端、软熔带根部和内侧<sup>[5-7]</sup>。虽然未燃煤粉的气化速率比焦炭快<sup>[8-11]</sup>,可以延缓焦炭的破损,但是未燃煤粉仍能以沉积碳或形成高熔点物质恶化炉渣性能<sup>[12-13]</sup>。特别是对于高钛型高炉渣,未燃煤粉能与其中 TiO<sub>2</sub> 反应生成熔点高达 3 160 °C 的 TiC 以及熔点为 2 927 °C 的 TiN 及其固溶体 Ti(C,N),使高钛型高炉渣性能显著恶化<sup>[14-18]</sup>。

关于未燃煤粉对炉渣性能的影响,以前的研究主要集中于对配加一定比例煤粉后炉渣的黏度和熔化性温度的测量<sup>[19-20]</sup>,几乎未涉及对未燃煤粉及其与 TiO<sub>2</sub> 的还原产物在渣中行为的研究。为此,笔者在实验室开展了配加未燃煤粉炉渣黏度—温度曲线的测量。然后,对渣中残余未燃煤粉及其与 TiO<sub>2</sub> 的

还原产物在渣中的含量和分布进行了微观分析,由此确定未燃煤粉及其还原产物在炉渣中的行为,为加深未燃煤粉对高钛型高炉渣影响的理解和寻找相应的预防措施提供理论参考。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料

取现场喷吹煤粉 100 g 置于刚玉坩埚内。将盛放好煤粉的坩埚放入试验竖炉内,在 30% CO+70% N<sub>2</sub>、15 L/min 的条件下以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 1 350 °C,恒温 30 min 后降温至 100 °C,以获得未燃煤粉。制备未燃煤粉的竖炉示意图见图 1,喷吹煤粉和未燃煤粉的化学成分见表 1。与喷吹煤粉相比,未燃煤粉的固定碳含量从 80.60% 升高至 88.70%,而挥发份含量则从 9.78% 降低至 0.17%。

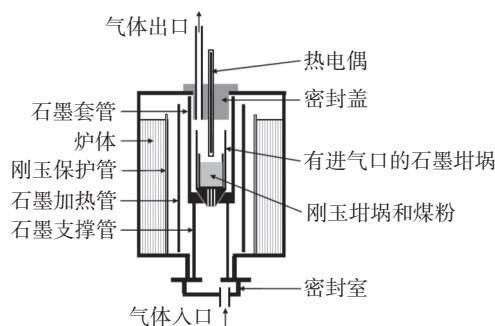


图 1 制备未燃煤粉竖炉示意

Fig. 1 Schematic diagram of the shaft furnace

表 1 喷吹煤粉和未燃烧煤粉的化学成分  
Table 1 Chemical compositions of PCI and UPC

名称	C <sub>ad</sub>	V <sub>dar</sub>	A <sub>d</sub>	S <sub>t</sub>	灰分分析							
					CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
喷吹煤粉	80.60	9.78	11.74	0.78	1.88	49.51	0.44	38.13	3.90	1.18	0.722	1.32
未燃煤粉	88.70	0.17	11.97	0.48	2.10	50.54	0.54	37.65	3.36	1.38	0.66	1.13

取生产现场高炉渣破碎后研磨至粒度小于 0.05 mm 作为基准渣,化学成分见表 2。可见基准渣样中 TiC 和 TiN 含量之和为 0.456%,根据已有的研究结果<sup>[18,21]</sup>,这样的炉渣在未凝固前的黏度值

仍然很低。根据生产实际,在渣铁比为 600 kg/t、喷煤比为 140 kg/t 的条件下,制定了不同煤粉燃烧率时的未燃煤粉配加方案,如表 3 所示。将基准渣样与未燃煤粉混合均匀,进行炉渣黏度—温度曲线测量。

表 2 基准高炉渣化学成分  
Table 2 Chemical composition of on-site blast furnace slag

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	TiC	TiN
26.46	25.52	8.40	13.70	0.63	1.03	21.20	0.897	0.504	0.100	0.356

### 1.2 试验方法

采用旋转柱体法在 RTW-10 型熔体物性测定仪上测量炉渣的黏度—温度曲线,测量方法在以前的文献<sup>[21]</sup>中已有报道。将 170 g 炉渣置于内衬金属

钨片的石墨坩埚内,在高纯 Ar 气(2 L/min)保护下从常温升温至 1 480 °C 并恒温 180 min 后,采用金属钨测头测量温度降低过程中(2 °C/min)炉渣的黏度。

表 3 炉渣未燃煤粉配加方案  
Table 3 Adding scheme of UPC to slag

编号	燃烧率/%	炉渣质量/g	未燃煤粉质量/g	未燃煤粉含量/%
M0	100	170.00	0	0
M1	90	168.04	1.96	1.15
M2	80	166.12	3.88	2.28
M3	70	164.25	5.75	3.38
M4	60	162.42	7.58	4.46
M5	50	160.63	9.37	5.51

测量结束后, 将残余的未燃煤粉从炉渣中清理干净, 收集整理后分析其化学成分和微观形貌的变化。将炉渣沿纵向从中部剖成两半, 一部分用于化学成分分析, 一部分采用扫描电镜和光学显微镜进行物相确认和显微结构表征。根据试验样品的化学成分、残余未燃煤粉和炉渣不同部位的宏观和微观形貌以及物相分布, 得到未燃煤粉及其与 TiO<sub>2</sub> 的还原产物在炉渣中的分布和行为。

采用 X 射线荧光光谱法分析试验原料和样品的化学成分, 采用扫描电镜(美国, 俄勒冈, 希尔斯伯勒, FEI)确定炉渣不同部位还原产物的物相, 采用光学显微镜(德国, 耶拿, ZEISS Axio Imager M2m)表征煤粉和炉渣不同部位的微观形貌。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 未燃煤粉的变化

测量结束后, 将样品从坩埚中取出, 在样品顶部和粘附在铂测头上的炉渣中可见少量未消耗完的残

余未燃煤粉。在 Xiang 等<sup>[12]</sup>对 TiO<sub>2</sub> 含量为 0.59% 的炉渣黏度的研究中有类似现象, 但并没有报道未消耗的未燃煤粉的数量和 C 含量。

不同样品的残余未燃煤粉的照片见图 2, 质量和 C 含量见表 4。可见, 随着未燃煤粉配比升高, 残余未燃煤粉从深棕色逐渐变为暗灰色, 粒度逐渐变粗, 质量和 C 含量逐渐升高。图 3 为未燃煤粉和 M4 试验残余未燃煤粉样品的光学显微照片, 其它试验残余未燃煤粉的微观形貌与 M4 试验样品类似。由图 3 可见, 残余未燃煤粉中混合有少量炉渣和碳氮化钛, 且煤粉颗粒的孔洞数量增加、孔径增大。这表明残余未燃煤粉经过一定程度的消耗, 因此 C 含量降低。

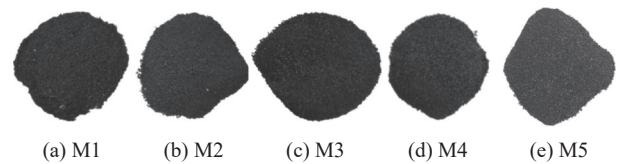
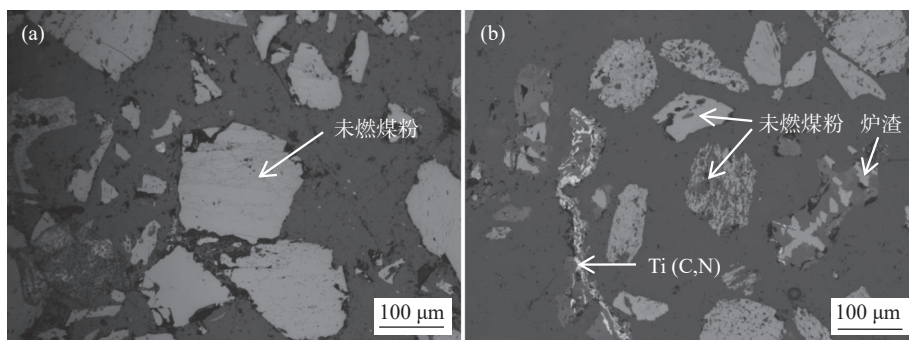


图 2 残余未燃煤粉照片  
Fig. 2 Photos of residual UPC

表 4 残余未燃煤粉的质量和 C 含量  
Table 4 The mass and C contents of unconsumed UPC

编号	质量/g	C/%
M1	0.87	84.40
M2	2.77	84.80
M3	4.00	85.80
M4	6.82	86.00
M5	7.50	86.90



(a) 未燃煤粉; (b) 残余未燃煤粉

图 3 未燃煤粉和残余未燃煤粉的光学显微照片  
Fig. 3 Optical micrographs of UPC and residual UPC

### 2.2 未燃煤粉对黏度的影响

配加未燃煤粉后炉渣的黏度-温度曲线测量结果见图 4。由图 4 可见, 当温度较高时, 随着渣中初始未燃煤粉增加, 在相同温度下炉渣的黏度显著升高、波动明显加剧。样品 M0 和 M1 的黏度低于

0.25 Pa·s, 随温度降低缓慢升高。而样品 M2、M3 和 M4 的黏度显著升高, M3 和 M4 的黏度值随温度降低剧烈波动。M4 在 1 460 ~ 1 475 °C 的黏度大于 3.5 Pa·s, 在 1 400 ~ 1 420 °C 的黏度却低于 1.0 Pa·s。样品 M5 的黏度超出试验设备测量范围, 未得到测

量结果。炉渣黏度—温度的测量结果表明,未燃煤粉对高钛型高炉渣的黏度影响显著,随着渣中初始未燃煤粉增加,炉渣的黏度以及波动程度均显著增大。

图5为测量结束后样品的俯视照片,图6为将泡沫渣去除后的样品沿纵向从中心剖开的照片。可见,随着初始未燃煤粉增加,在样品顶部逐渐可见明显的泡沫渣。在样品底部可见黑色的沉积物,初始未燃煤粉越多,沉积物越厚。以样品M4为例,其底部以及沉积物的扫描电镜照片和微区能谱分析结果见图7。可见,沉积物富含如Ti(C,N)、碳氮氧化钛等TiO<sub>2</sub>的还原产物。图8(a)为样品M4顶部泡沫渣的光学显微照片。在泡沫渣中可以观察到大量灰色的TiC和金黄色的Ti(C,N),有的团聚在一起,有的以链状形式分布于渣中。图8(b)为样品M4中部的的光学显微照片。可见,M4中部的主要物相

为钙钛矿和辉石,几乎观察不到TiC或Ti(C,N)。图8(c)为样品M4底部的光学显微照片,可以观察到大量TiC和Ti(C,N)聚集于炉渣底部,金属铁的聚集程度有所增加。

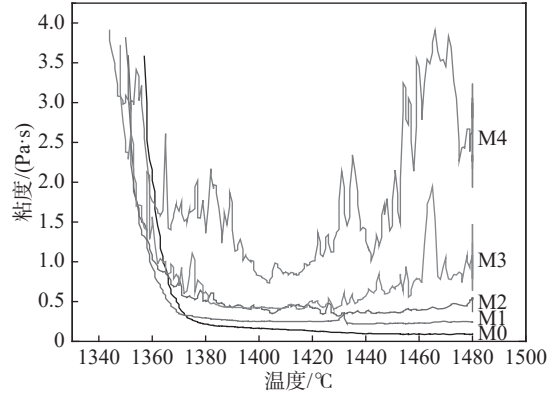


图4 不同炉渣的黏度—温度曲线  
Fig. 4 Viscosities varying with temperatures of different slags

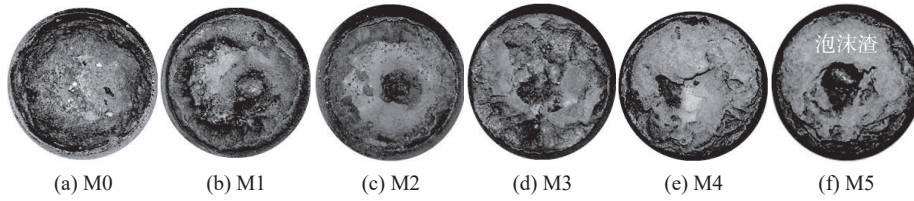


图5 测量结束后试验样品的俯视照片  
Fig. 5 Top views of the samples after viscosity measurements

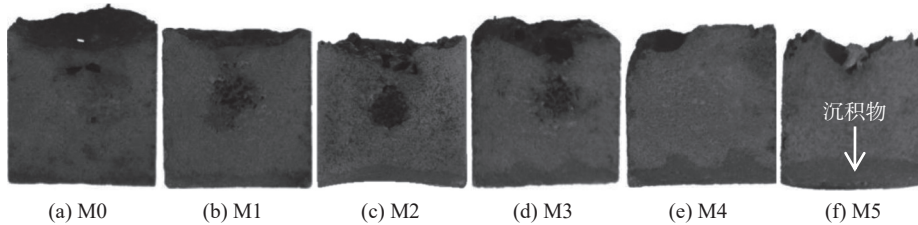
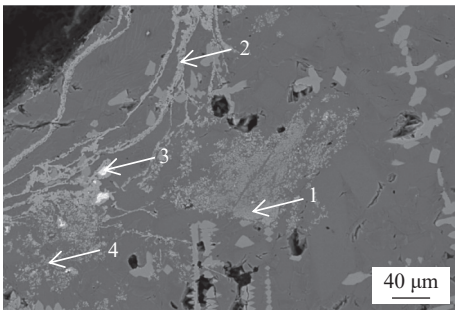


图6 测量结束后试验样品的纵向剖面照片  
Fig. 6 Cross-section photos of the samples after viscosity measurements



探测点	原子百分比/%												物相
	C	O	Mg	Al	N	Si	Ca	Ti	V	Fe	Ni		
1	22.79	34.39	1.59	2.19		3.42	3.52	30.74	1.36				Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
2	18.15	6.79	1.35	2.08	28.8	4.75	7.55	30.54					TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub>
3		5.66		1.32				2.86		89.21	0.95		金属铁
4	19.93				28.30		0.51	46.72	4.54				Ti(C,N)

图7 样品M4底部沉积物的扫描电镜(SEM)照片及元素含量  
Fig. 7 SEM image and element contents of depositions at the bottom of sample M4

以上结果表明,在高温下未燃煤粉与渣中TiO<sub>2</sub>发生了反应,反应产物主要是TiC、Ti(C,N)和

TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>,主要分布于样品的底部或聚集于顶部的泡沫渣中,样品中部几乎没有这些还原产物。在黏

度—温度曲线的测量过程中, 钼测头没有直接接触到底部的沉积物, 沉积物对测量的黏度值的影响很小。样品中部的还原产物少, 也不会使炉渣黏度显著升高。在测量过程中, 有部分未燃煤粉悬浮于样品顶部并持续与渣中  $TiO_2$  反应生成高熔点的物质和气泡, 从而形成泡沫渣<sup>[22]</sup>。泡沫渣将钼测杆包

围并阻碍测杆的旋转, 导致测量的黏度显著升高且剧烈波动。渣中初始未燃煤粉越多, 顶部的残余未燃煤粉、生成的高熔点物质和泡沫越多, 它们对测杆的阻碍越严重, 所测得的黏度越大, 黏度的波动越剧烈。

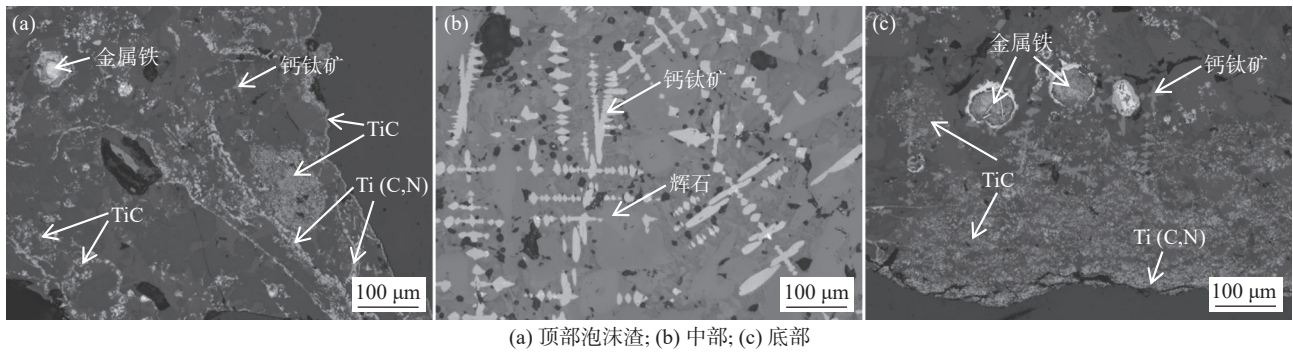


图 8 样品 M4 顶部泡沫渣、中部和底部的光学显微照片  
Fig. 8 Optical micrograph of foam slag at the top, middle part and bottom of sample M4

### 2.3 $TiO_2$ 的还原

黏度—温度曲线测量结束后, 不同样品的低价钛化合物含量见表 5, 表 5 中  $TiO_2$  含量为将不同价态的 Ti 化合物按  $TiO_2$  换算后的总和。进行化学成分分析时,  $Ti_2O_3$  和  $TiO$  为  $TiO_2$  的中间还原产物,  $TiC$  和  $TiN$  为最终还原产物。由表 5 可见, 随着渣中初始未燃煤粉增加, 渣中  $TiC$  和  $TiN$  含量之和从 0.456% 增加至 2.515%,  $Ti_2O_3$  和  $TiO$  的含量先升高后降低, 这种变化规律与 Xie 等<sup>[23]</sup> 的研究结果一致。

表 5 不同样品的低价钛化合物含量  
Table 5 Mass fractions of different titanium compounds of slags after viscosity measurements %

编号	$TiO_2$	$Ti_2O_3$	$TiO$	$TiC$	$TiN$
M0	21.20	0.897	0.504	0.100	0.356
M1	21.43	2.570	0.955	0.905	0.681
M2	21.64	2.570	1.050	1.110	0.727
M3	21.55	2.270	1.250	1.360	0.681
M4	21.19	0.247	1.910	1.730	0.526
M5	21.24	0.648	1.880	2.190	0.325

$TiC$  和  $TiN$  的生成可按式 (1) 和式 (2) 表示。  
 $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$   
 $\Delta G^0 = 527\,400 - 336.56T$  (1)

$TiO_2 + 2C + 1/2N_2 = TiN + 2CO$   
 $\Delta G^0 = 375\,900 - 255.86T$  (2)

在标准状态下,  $TiC$  和  $TiN$  的开始生成温度分别为  $1\,294\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1\,196\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据高炉解剖的结果<sup>[24]</sup>,

在软熔带顶部就有  $TiC$  和  $TiN$  生成。本试验的温度最高达到  $1\,480\text{ }^\circ\text{C}$ , 远高于  $TiC$  和  $TiN$  的生成温度, 因此  $TiO_2$  不可避免地会与未燃煤粉反应生成  $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ 、 $TiC$  和  $TiN$ 。

初始未燃煤粉是影响  $TiO_2$  还原以及  $TiC$  和  $TiN$  含量的关键因素。以  $R_O$  表示  $TiO_2$  的失氧率,  $R_{TiCN}$  表示  $Ti(C,N)$  的生成率,  $R_C$  表示未燃煤粉的碳消耗率, 如式 (3) ~ (5) 所示。

$$R_O = O_{\text{loss}}/O_{TiO_2} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_{TiCN} = Ti_{TiCN}/Ti_{TiO_2} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_C = C_{\text{coms}}/C_{UPC} \times 100\% \quad (5)$$

其中,  $O_{\text{loss}}$  为  $TiO_2$  分别还原为  $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ 、 $TiC$  和  $TiN$  时失去的 O 的质量;  $O_{TiO_2}$  为将  $Ti_2O_3$ 、 $TiO$ 、 $TiC$  和  $TiN$  换算为  $TiO_2$  时失去的 O 的质量;  $Ti_{TiCN}$  为以  $TiC$  和  $TiN$  存在的 Ti 的总质量;  $Ti_{TiO_2}$  为渣中 Ti 的总质量;  $C_{\text{coms}}$  为还原  $TiO_2$  时消耗的 C 的质量;  $C_{UPC}$  为  $TiO_2$  未被还原时渣中未燃煤粉中 C 的质量。

根据炉渣和未燃煤粉的化学成分, 可计算得到  $R_O$ 、 $R_C$  和  $R_{TiCN}$ , 如表 6 所示。以初始未燃煤粉含量为自变量,  $R_O$ 、 $R_C$  和  $R_{TiCN}$  随初始未燃煤粉含量变化的拟合结果见表 7 和图 9。可见, 随着初始未燃煤粉增加,  $R_O$  和  $R_{TiCN}$  几乎呈线性增大, 而  $R_C$  则呈指数函数形式逐渐减小。这种差异表明未燃煤粉中 C 的消耗速率和渣中  $TiO_2$  的还原速率远低于渣中初始未燃煤粉的增加速率。由此可知, 未燃煤粉在渣

中可以向上运动,其中一些来不及与渣中 TiO<sub>2</sub> 反应就到达了炉渣顶部。如果初始未燃煤粉的含量很低,绝大多数的未燃煤粉会被炉渣捕获而被消耗掉。随着初始未燃煤粉含量增大, TiO<sub>2</sub> 与未燃煤粉的接触机会增加,促进了还原反应的发生,使消耗的未燃煤

粉和还原产物增加,因此 R<sub>O</sub> 和 R<sub>TCN</sub> 增大。另一方面,未燃煤粉消耗的增加幅度小于初始未燃煤粉含量的增加幅度,相应地,残余的未燃煤粉迅速增加,因此 C<sub>coms</sub> 与 C<sub>UPC</sub> 的比值显著减小, R<sub>C</sub> 呈指数函数形式减小。

表 6 R<sub>O</sub>、R<sub>C</sub> 和 R<sub>TCN</sub> 的计算结果  
Table 6 The calculation results of R<sub>O</sub>, R<sub>C</sub> and R<sub>TCN</sub>

编号	O <sub>loss</sub> /g	O <sub>TiO<sub>2</sub></sub> /g	R <sub>O</sub> /%	C <sub>coms</sub> /g	C <sub>UPC</sub> /g	R <sub>C</sub> /%	Ti <sub>TCN</sub> /g	Ti <sub>TiO<sub>2</sub></sub> /g	R <sub>TCN</sub> /%
M1	2.28	14.40	15.85	1.392	1.74	80.08	2.10	21.61	9.73
M2	2.52	14.38	17.51	1.633	3.44	47.44	2.41	21.57	11.17
M3	2.70	14.16	19.04	1.845	5.10	36.17	2.65	21.24	12.49
M4	2.76	13.77	20.05	2.008	6.72	29.86	2.91	20.65	14.09
M5	3.02	13.65	22.10	2.342	8.31	28.18	3.22	20.47	15.72

表 7 R<sub>O</sub>、R<sub>C</sub> 和 R<sub>TCN</sub> 的拟合结果  
Table 7 The calculation results of R<sub>O</sub>, R<sub>C</sub> and R<sub>TCN</sub>

	equation	a	b	c	Adj. R <sup>2</sup>
R <sub>O</sub>	y = a + bx	14.28	1.38		0.988
R <sub>TCN</sub>	y = a + bx	8.05	1.37		0.996
R <sub>C</sub>	y = aexp(-x/b) + c	136.27	1.23	26.70	0.999

炉渣黏度降低可能是 R<sub>C</sub> 呈指数函数减小的主要原因。炉渣黏度与温度的关系通常可表示为 Weymann-Frenkel's 方程<sup>[25]</sup>,如式 (6) 所示。

$$\eta = A \exp(E_\eta / RT) \quad (6)$$

其中, A 为比例常数; E<sub>η</sub> 为粘流表现自由能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

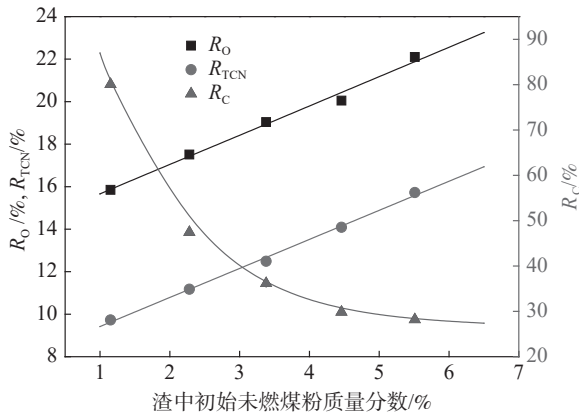


图 9 R<sub>O</sub>、R<sub>TCN</sub> 和 R<sub>C</sub> 随初始未燃煤粉含量的变化  
Fig. 9 The changes of R<sub>O</sub>, R<sub>TCN</sub> and R<sub>C</sub> with the initial UPC contents in slags

随着黏度降低,与 TiO<sub>2</sub> 反应的未燃煤粉中的 C 以及 R<sub>O</sub> 和 R<sub>TCN</sub> 随着初始未燃煤粉含量线性增加。当炉渣变为液态以后,黏度随着温度升高以指数函数形式减小,炉渣对未燃煤粉向上浮动的阻力也以指数函数形式减小,促使未与渣中 TiO<sub>2</sub> 反应的未燃煤粉中的 C 以指数函数形式增加,因此 R<sub>C</sub> 以指数

形式减小。

#### 2.4 未燃煤粉及其还原产物在渣中的分布和行为

根据试验结束后对残余未燃煤粉的收集和分析,由图 5、图 6 所示的炉渣宏观照片以及图 8 所示的不同部位的光学显微照片可知,试验前混合均匀的炉渣和未燃煤粉在试验结束后,残余的未燃煤粉向上运动并继续参与还原反应,已生成的高熔点物质则向下沉降聚集,由此可推测得到未燃煤粉及其还原产物在炉渣中的分布和行为,如图 10 所示。可见,在试验开始时,炉渣与煤粉混合均匀(图 10(a))。随着温度升高,炉渣逐渐熔化变为液态。在此过程中,随着 TiO<sub>2</sub> 被未燃煤粉还原,还原产物逐渐增加(图 10(b))。温度进一步升高,未被还原的炉渣黏度减小,对未燃煤粉上升和还原产物沉降的阻力减小。因此,残余的未燃煤粉逐渐向上浮动并聚集在炉渣顶部,还原产物则逐渐向下沉降并聚集在炉渣底部(图 10(c)),在炉渣中部则没有未燃煤粉残留以及少量的还原产物(图 10(d))。这样,残余的未燃煤粉和还原产物并没有均匀分布于渣中。大多数的还原产物沉降聚集于底部,部分分布于顶部的泡沫渣中,极少数分布中部。而残余的未燃煤粉聚集于顶部或泡沫渣中。

还原产物比液态炉渣的密度大,如 TiC 的密度为 4.92 ~ 4.938 g/cm<sup>3</sup>、TiN 的密度为 5.43 g/cm<sup>3</sup><sup>[14]</sup>,而液态炉渣的密度约 2.8 ~ 3.2 g/cm<sup>3</sup><sup>[26]</sup>,因此,还原产物会向下沉降并逐渐聚集于渣样底部。未燃煤粉的密度只有 1.25 ~ 1.8 g/cm<sup>3</sup><sup>[27]</sup>,远低于液态炉渣的密度,当未燃煤粉的重力和液态炉渣对它的阻力之和小于煤粉颗粒受到的向上的浮力时,残余的未燃煤粉就会从液态炉渣内部向上运动,最终在顶部与渣中 TiO<sub>2</sub> 反应形成泡沫渣。

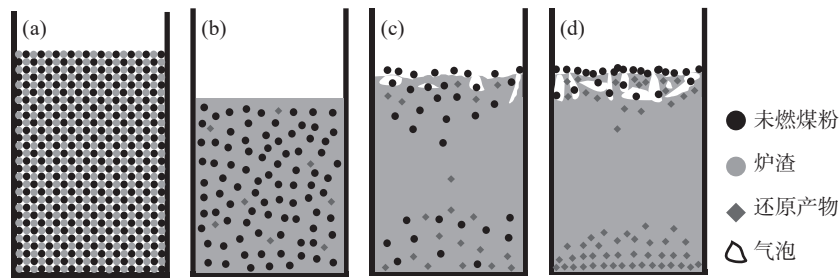


图 10 未燃煤粉及其还原产物在渣中的分布和行为

Fig. 10 The distribution and behavior of reduction products and UPC in slags

因此, 配加未燃煤粉的炉渣最终将变为底部聚集高熔点还原产物、顶部形成泡沫渣和残余未燃煤粉、中间为正常炉渣的混合物。由此可以推断, 在实际生产过程中, 进入炉缸的未燃煤粉不可避免地会与渣中  $\text{TiO}_2$  反应, 高熔点的还原产物如  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$  和  $\text{Ti(C,N)}$  等将沉积于渣铁界面或焦炭表面。随着未燃煤粉增加, 沉积的还原产物增加, 严重时可能导致炉缸堆积。而残余的未燃煤粉随煤气流向上运动, 部分随煤气流从炉顶逸出炉外, 部分被滴落的炉渣捕获, 进一步反应生成高熔点物质或泡沫渣, 这可能导致滴落带焦炭柱透气透液性的恶化。而在此

过程中形成的高熔点还原产物最终仍将进入炉缸中。

### 3 结论

1) 未燃煤粉对高钛型高炉渣的黏度有显著影响, 随着渣中初始未燃煤粉增加, 在相同温度下炉渣的黏度显著升高, 黏度波动明显加剧。

2) 未燃煤粉不可避免地会与渣中  $\text{TiO}_2$  反应生成如  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  或  $\text{Ti(C,N)}$  等高熔点物质。高熔点物质向下沉降聚集, 残余的未燃煤粉则向上运动与上部炉渣中的  $\text{TiO}_2$  继续反应生成高熔点物质或形成泡沫渣, 并导致炉渣黏度显著升高。

### 参考文献

- [1] Xu Wanren, Wu Ken, Zhu Renliang, *et al.* Influence of increasing PCI rate on characteristics of tuyere coke in blast furnace[J]. Iron and Steel, 2005, 40(2): 11-14.  
(徐万仁, 吴铿, 朱仁良, 等. 提高喷煤量对高炉风口焦性状的影响[J]. 钢铁, 2005, 40(2): 11-14.)
- [2] Yuji Iwanag. Investigation on behavior of unburnt pulverized coal in blast furnace[J]. ISIJ International, 1991, 31(5): 494-499.
- [3] Tang Qinhu, He Dahua, Ma Shuhan. Combustion of pulverized coal injected with oxygen enriched blast and its influence on blast furnace operation[J]. Iron and Steel, 1989, 24(1): 5-9, 21.  
(汤清华, 何大华, 马树涵. 高炉富氧喷煤的煤粉燃烧及其对高炉冶炼的影响[J]. 钢铁, 1989, 24(1): 5-9, 21.)
- [4] Zhu Zizong, Zhang Binghuai, Xu Chushao. Limit of injected coal rate under oxygen-rich high PCI rate at Pangang 4<sup>#</sup> BF[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1998, 19(4): 1-5.  
(朱子宗, 张丙怀, 徐楚韶. 攀钢 4<sup>#</sup>高炉富氧大喷煤条件下喷煤极限研究[J]. 钢铁钒钛, 1998, 19(4): 1-5.)
- [5] Liu Xin, Chen Xingqiu. Experimental investigation on behavior of UPC (unburnt pulverized coal) in blast furnace[J]. Journal of Northeast University (Natural Science), 2000, 21(2): 177-180.  
(刘新, 陈星秋. 未燃煤粉在高炉内的分布特性的实验研究[J]. 东北大学学报, 2000, 21(2): 177-180.)
- [6] Wang Zhumin, Lü Qin, Wang Lei. Analysis of UPC in BF coal injection process[J]. Journal of Northeast University (Natural Science), 2010, 31(2): 389-393.  
(王竹民, 吕庆, 王磊. 高炉喷煤过程中未燃煤粉分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(2): 389-393.)
- [7] Zhen Tao, Wu Ken, Xu Wanren, *et al.* Ratio between unconsumed pulverized coal and coke in BF dust[J]. Iron and Steel, 2006, 41(3): 20-24.  
(郑涛, 吴铿, 徐万仁, 等. 高炉炉尘中未消耗煤粉和焦炭比例的研究[J]. 钢铁, 2006, 41(3): 20-24.)
- [8] Li Yanjiang, Zhang Jianliang, Wang Guangwei, *et al.* Assessment on the effect of unburnt pulverized coal on the properties of coke in blast furnace[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2020, 47(3): 228-237.

- [ 9 ] Yuji Iwanag. Gasification rate analysis of unburnt pulverized coal in blast furnace[J]. ISIJ International, 1991, 31( 5 ): 500-504.
- [ 10 ] Chai Yifan, Luo Guoping, An Shengli, *et al.* Influence of unburned pulverized coal on gasification reaction of coke in blast furnace[J]. High Temp. Mater. Proc, 2019, 38: 733-738.
- [ 11 ] Xiang D W, Shen F M, Jiang X, *et al.* Protective mechanism of unburned pulverized coal to coke in blast furnace[J]. J. Min. Metall. Sect. B-Metal, 2019, 55 (3): 371-380.
- [ 12 ] Xiang Dongwen, Shen Fengman, Jiang Xin, *et al.* Effect of unburned pulverized coal on the melting characteristics and fluidity of blast furnace slag[J]. Crystals, 2021(11): 579.
- [ 13 ] Gao Peng, Wei Jun, Li Huajun, *et al.* An experimental study of effect of unburned pulverized coal on properties of coke and slag[J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2018, 35(1): 1-4.  
(高鹏, 魏军, 李华军, 等. 未燃煤粉对焦炭和炉渣性能影响的实验研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2018, 35(1): 1-4.)
- [ 14 ] Jams F Shackelford, Yong Hwan Han, Sukyoung Kim, *et al.* CRC materials science and engineering handbook[M]. 4th ed. London New York, Boca Raton, CRC Press, 2016: 344-400.
- [ 15 ] Morizane Y, Ozturk B, Fruehan R J. Thermodynamics of TiOx in blast furnace-type slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30B: 29-43.
- [ 16 ] Liu Y X, Zhang J L, Zhang G H, *et al.* Influence of Ti(C<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>) on viscosity of blast furnace slags[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2017, 44(8): 609-618.
- [ 17 ] Jiang Tao, Liao Demin, Zhou Mi, *et al.* Rheological behavior and constitutive equations of heterogeneous titanium-bearing molten slag[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2015, 22(8): 804-810.
- [ 18 ] Bai Chengguang, Pei Henian, Zhao Shijin, *et al.* An investigation of the relationship between the particle size of titanium carbonitride and the viscosity of blast furnace slag bearing high titania[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1995, 16(3): 6-9.  
(白晨光, 裴鹤年, 赵诗金, 等. 碳氮化钛粒度与熔渣粘度关系的研究[J]. 钢铁钒钛, 1995, 16(3): 6-9.)
- [ 19 ] Diao Risheng, Hu Binsheng. Influence of unburned PCI on the blast furnace slag viscosity in Panzhihua Steel Co. [J]. Iron and Steel, 2004, 39(9): 14-16.  
(刁日升, 胡宾生, 攀钢高炉未燃煤粉对炉渣流动性的影响[J]. 钢铁, 2004, 39(9): 14-16.)
- [ 20 ] Zhu Zizong, Zhang Binhuai, Qiu Guibao. Effect of UPC on the properties of high titanium-bearing slag of blast furnace slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1999, 11(4): 1-4.  
(朱子宗, 张丙怀, 邱贵宝. 未燃煤粉对高钛型高炉渣性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 1999, 11(4): 1-4.)
- [ 21 ] Xie Hong'en, Qin Xinguo, Zheng Kui, *et al.* Analysis of effect factors of smelting temperature of high-taitaium-tpye blast furnace slag[J]. China Metallurgy, 2017, 27(9): 13-19.  
(谢洪恩, 秦兴国, 郑魁, 等. 高钛型高炉渣熔化性温度影响因素分析[J]. 中国冶金, 2017, 27(9): 13-19.)
- [ 22 ] Du Hegui, Guo Xingmin. Study on the formation of foamed slag in blast furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1986, 7(6): 12-17.  
(杜鹤桂, 郭兴敏. 高炉泡沫渣成因的研究[J]. 钢铁钒钛, 1986, 7(6): 12-17.)
- [ 23 ] Xie Dongsheng, Mao Yuwen, Guo Zhaoxin. Viscosity-changing rule of titanium-containing blast furnace slags under reducing conditions[M]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1985, 6(6): 16-26.  
(谢冬生, 毛裕文, 郭昭信, 等. 高炉钛渣高温还原变粘规律[M]. 钢铁钒钛, 1985, 6(6): 16-26.)
- [ 24 ] Zhan Xing. Anatomical study on smelting vanadium titano-magnetite by small blast furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1984, 5(2): 3-14.  
(詹星. 小高炉冶炼钒钛铁磁铁矿解剖研究[J]. 钢铁钒钛, 1984, 5(2): 3-14.)
- [ 25 ] Urbain G. Viscosity estimation of slags[J]. Steel Res., 1987, 58: 111-116.
- [ 26 ] Huang Xihu. Principles of iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018: 315.  
(黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018: 315.)
- [ 27 ] China Research Institute, Beijing Institute of Coal Chemistry. A laboratory manual of coal[M]. Beijing: China Coal Industry Press, 1981: 550.  
(煤炭科学研究院, 北京煤化学研究所. 煤炭化验手册[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1981: 550.)