高炉高钛渣冶炼泡沫渣形成机理及影响因素的研究

刘建明　贾学庆　卢贤俊　王益临

（攀枝花钢铁研究院）

本文立足于全钒钛矿高炉冶炼实际过程的模拟，利用X光高温透视法和气体收集法，连续观察和测定了坩埚炉内气泡产生速度及泡沫渣涨泡高度的变化。讨论了各种冶炼因素对二者的影响及作用过程，推导出了泡沫渣形成的机理过程及条件，通过主成分分析法确定了影响泡沫渣形成的主要因素。

前　言

高炉冶炼钒钛磁铁矿，当渣中TiO_2在20%以上时，出现泡沫渣现象，炉渣流入罐内上涨外溢，使渣罐不能充分利用，影响出渣出铁。在高炉内表现为压差升高，遇有休风常自动灌渣，随着TiO_2含量升高泡沫渣更加激烈，因此，泡沫渣是高炉高钛渣冶炼的难题之一[1]。有关研究院所对此进行了大量的研究工作[2,3,4]，试图弄清机理，以寻求解决的途径，过去的研究中多半在坩埚内采用合成渣进行还原，用插棒法测量涨泡高度，不易准确，对泡沫渣的生成过程也难以搞清。

本试验在总结他人研究的基础上，采用X光透视办法，通过屏幕可以清楚地观察泡沫渣生成的全过程和能准确地测出涨泡高度，发现了涨泡有二个峰值，同时搜集反应产生的气体量，从而计算涨泡过程中气体产生速度。试验结合高炉生产实际，就影响涨泡的一些因素和成泡机理等进行了论述。

1　实验装置及研究方法

图1为主体实验装置。$MoSi_2$高温炉，具有>200mm的恒温区，程序升温，控温

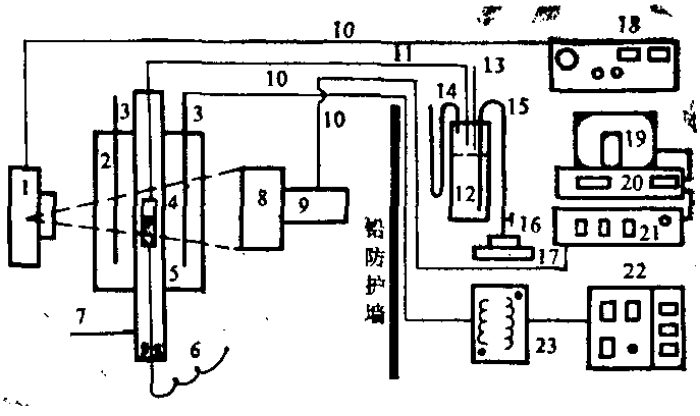
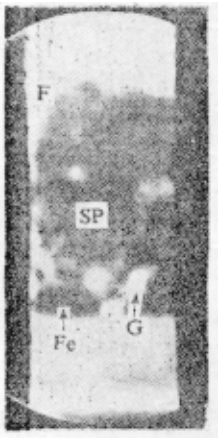


图1　实验装置示意图

1—X光源；2—高温炉；3—电热体；4—坩埚及样；5—刚玉管；6—LL热电偶；7—进气管；8—图像增强器；9—摄像管；10—电缆；11—气管；12—排水取气器；13—温度计；14—U形压力计；15—水管及阀；16—水杯；17—天平；18—探伤机控制器；19—工业电视；20—录相机；21—中心控制器；22—WZK—1高温控制仪；23—干式变压器

精度为±1℃。利用X光—坩埚—图象增强器，摄像管—工业电视系统，连续观察矿石软熔，渣铁形成及铁、渣、焦反应的情况，并在电视屏上测定渣和泡沫高度，照片1是电视屏上所摄照片，可以清楚地分辩出软熔层和泡沫层。在测定泡沫高度的同时利用坩埚加盖，气体收集，排水取气测量法连续测定气体产生量。

为了能够反映高炉冶炼全钒钛矿的实际情况，本试验以攀枝花精矿粉为原料进行全钒钛矿烧结，通过预还原使金属化率



F—泡沫；
SP—软熔层料柱；
Fe—铁珠；
G—气泡孔

照片1　电视屏上所摄渣层和泡沫层

达65%左右，然后在石墨坩埚中进行坩埚熔炼，制取接近于高炉炉缸内的渣样。将渣样65g放在石墨坩埚中（熔化后约15mm厚），考虑炉温、初始还原度、还原度、炉渣碱度、配碳量、渣中带铁及形式和还原时间、TiO_2含量等各种因素对涨泡高度（体现泡沫稳定性）和气泡产生速度的影响，以这种炉渣的行为模拟高炉炉缸中炉渣的涨泡行为。

2　坩埚熔炼试验结果及分析

在试验中，选择普通矿（拉克矿）、攀钢现用烧结矿和实验室烧制的全钒钛烧结矿，在不同的冶炼条件下进行坩埚熔炼。结果表明，无论是哪种矿，坩埚熔炼时都要涨泡，但不同的是，钒钛矿均存在第二涨泡高峰，而普通矿没有，如图2所示。

第一次泡沫峰一般不高，持续时间也不长，经取样分析表明，它是由于FeO的还原所造成。而第二次峰来势凶猛，涨泡高度高而持久，此时TiO_2大量还原。经分析表明TiC不断增加，该峰的产生是由于TiO_2还原、TiC等产生所引起，它反映了钒钛矿泡沫渣产生的特性。

由于矿种不同，冶炼条件不同，第二次峰出现的时间也不同，如表1所示。普通矿不存在第二次涨泡峰。攀钢现用烧结矿，由于具有良好的高温还原性，不具备抑制TiO_2还原的能力，而表现为第二次涨泡高峰极易到来。此外，熔炼温度越高，

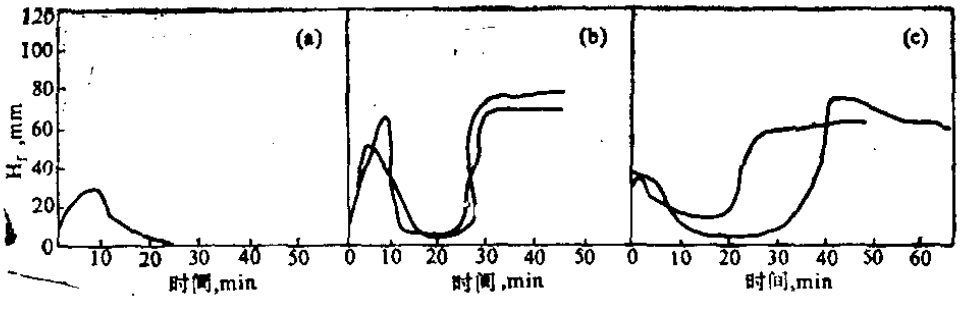


图2　不同矿种在不同冶炼条件下涨泡高度(H_f)与时间(t)的关系

(a) 坩埚熔炼普通矿（样号G1470）升温到1470℃，恒温30min；
(b) 坩埚熔炼攀钢现用烧结矿（样号PT1470）升温到1470℃，恒温30min；
(c) 坩埚熔炼全钒钛烧结矿（样号PT1500）升温到1500℃，恒温一定时间

配碳越足，越加剧 TiO_2 的还原，因此，第二次涨泡峰也越早出现。

3 炉渣涨泡过程的定量研究

以相同的升温制度测定各种条件下炉渣的气泡产生速度曲线（即 V_t-t 曲线）和涨泡高度曲线（H_f-t），表2是试验的条件及炉渣成分。图3是实验结果的典型曲线。从图中的 H_f-t 和 V_t-t 曲线可以求到泡沫破裂的曲线，从而可以对泡沫渣的形成和条件做定量研究。

在一定温度下坩埚熔炼第二次涨泡高峰出现时间 **表1**

样　号	TiO_2，%	试样种类	配焦炭量，%	熔炼温度，℃	二次峰出现时间，min
T1470	31.71	全钒钛烧结矿	过剩5	1470	40
T1470/C	31.71	全钒钛烧结矿	不足10	1470	54
T1450	31.71	全钒钛烧结矿	过剩5	1450	58
PT1500	31.71	全钒钛烧结矿	过剩5	1500	10～15
PT1470	25.86	攀钢现用烧结矿	过剩5	1470	20
PT1470/C	25.86	攀钢现用烧结矿	不足10	1470	35
PT1450	25.86	攀钢现用烧结矿	过剩5	1450	37
G1470	0	普通矿	过剩5	1470	无穷大

试验用炉渣的成分及试验条件 **表2**

试样名称	成分，%												试验条件
	C	S	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2	FeO	MFe	V_2O_5	R	Ti(C,N)	$Ti^{2+,3+}$	
全钒钛矿熔炼炉渣	0.41	0.086	20.35	21.39	9.88	31.71	1.74	0.55	0.41	1.05	0.10	3.11	碱度：0.85～1.25 温度：1380～1540℃ 带铁：粉状饱和铁10～30%，块状铁 外配碳：2～4% 还原时间：0～140min
全钒钛矿过还原炼制炉渣	4.20	0.098	16.29	19.76	10.17	33.80	0.85	1.13	0.21	1.21	0.94	6.76	
攀钢现场烧结矿炉渣	1.24	0.115	22.82	26.28	8.81	25.04	1.42	0.05	0.23	1.15	0.49	3.26	
攀钢现用烧结矿过还原炉渣		0.065	22.32	26.6	8.8	25.1	2.70	7.34	0.30	1.16	0.33	1.95	
普通矿炉渣		0.060	42.5	38.2	4.15		4.07	0.05		0.91			

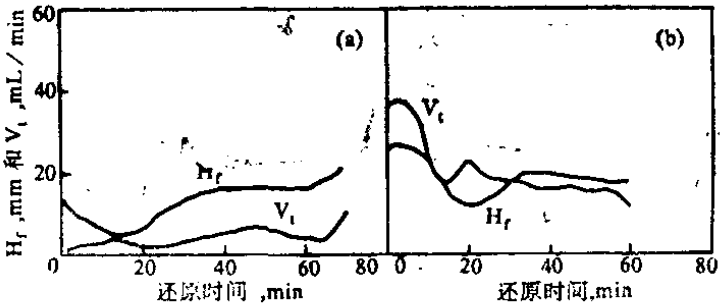


图3　全钒钛渣1500℃时涨泡高度(H_f)、气泡产生速度(V_t)与还原时间(t)的关系
(b) 为外配碳2%（−200目）

3.1　影响泡沫渣形成的主要因素和作用过程

为了从众多的因素中选出影响气泡产生速度和涨泡高度的主要因素，采用主成分分析法[5]优选得到：影响气泡产生速度的主要因素是炉温、渣中残碳量、渣中带铁和TiO_2含量，它们占所有影响因素的85%。影响涨泡高度的主要因素是渣中残碳、分散铁珠和还原时间，它们对涨泡高度的影响占80%。从这些主因素的向量特征值来看，均在0.15～0.35之间，不存在特别突出的影响因素。泡沫渣的产生是这几个因素综合作用的结果。

下面分别讨论这些因素是如何影响泡沫渣形成的。

3.1.1　温度的影响

图4,5是全钒钛矿炉渣气泡生成速度（V_t）、涨泡高度（H_f）与炉温的关系。图中曲线方程中T为温度。随着温度升高，反应速度在1450℃以下呈稍有下降的趋势，然后逐渐增大，当温度达1470～1480℃以上时气泡产生速度增加极快，成为气泡产生速度的敏感区。涨泡高度随温度上升在1420℃以下是急剧下降的，到1420℃以后，缓慢升高，到1480℃时涨泡高度急剧升高，表现出与气泡产生速度十分相似的规律。

V_t-温度曲线的形成是因为：温度较低时一般是炉渣还原初期，还存在多余的FeO，还原速度较高，随着温度升高，还原时间增长，FeO含量减少，还原速度变

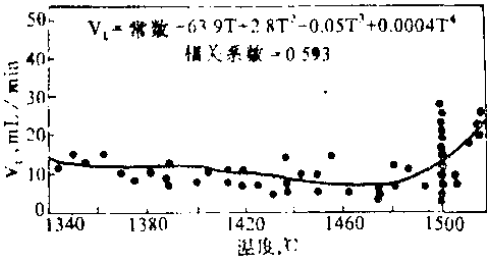


图4　温度对气泡生成速度(V_t)的影响

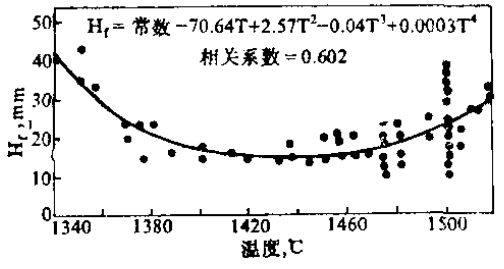


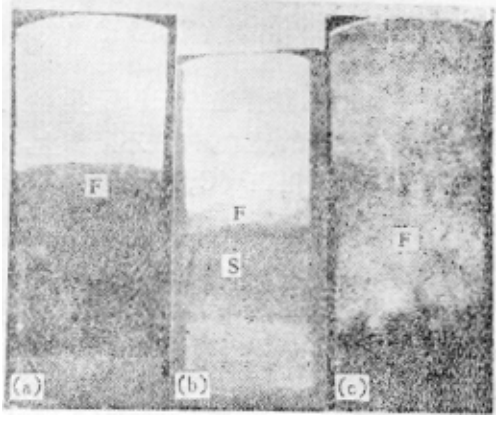
图5　温度对气泡高度(H_f)的影响

慢，但TiO_2还原量逐渐增多，当温度达1470～1480℃后强烈地促进TiO_2还原，产生大量的气体和TiC等低价钛氧化物。对于H_f-温度曲线，是因为还原初期由于FeO的还原，有一定的气体量，同时高钛渣低温粘度很大，造成气泡逸不出来而形成很高的涨泡高度，这种泡沫不同于后期TiO_2还原所产生的泡沫，前者属于整体渣的泡沫化，后者则是首先表面层泡沫化，并随着泡沫化程度严重而逐步达到炉

渣整体泡沫化，此时涨泡高度非常高，如照片2所示。温度升高，炉渣粘度变小，泡沫稳定性变差，同时气泡生成速度也减小，因此，涨泡高度下降。但当温度进一步提高时，TiO_2还原增多，气体量增大，Ti(C, N)等稳定泡沫的因素增多，所以温度>1470～1480℃时涨泡高度显著增大，表现出与V_t-温度相对应的一致关系。由此可以得知，1470～1480℃以上属于泡沫渣形成的温度敏感区。

3.1.2 渣中残碳的作用

渣中残碳是坩埚熔炼过程中因物理、化学作用而进入渣中的碳。试验表明，凡是反应激烈、涨泡高度高的炉渣，渣中残碳都很高，在1%以上，有的可达3%以上；若反应不太激烈，涨泡高度低的炉渣，即便是入炉成分与上述样相同，其结果渣中残碳也都不高，仅在0.5%以下。这是因为气泡生成反应激烈时，泡沫化程度高，在气泡运动作用下将焦炭向渣中分散，大粒焦进



照片2 全钒钛渣泡沫化过程

(F—泡沫;S—炉渣)

(a) 低温时低水平的整体泡沫化情况，与普通渣一致;

(b) 高温时泡沫化初期;

(c) 高温时高水平的整体泡沫化情况

一步分解为小颗粒焦，同时，这种分散在渣中的焦粒不断参与TiO_2还原产生气泡和TiC等的反应，由于Ti (C, N)的作用使它们被炉渣良好地浸润而不易上浮出渣表面而残留于渣中。这种能被炉渣润湿的固体颗粒对泡沫渣起良好的稳定作用[6,7]。因此残存碳既能加强反应又能稳定泡沫，对泡沫渣的形成起着催化作用。外配碳由于不能被炉渣所润湿表现出与残存碳完全不同的规律，如图6所示，外配碳增加，气泡生成速度要增大，但涨泡高度并没增加，这表明外配碳没有稳定泡沫的

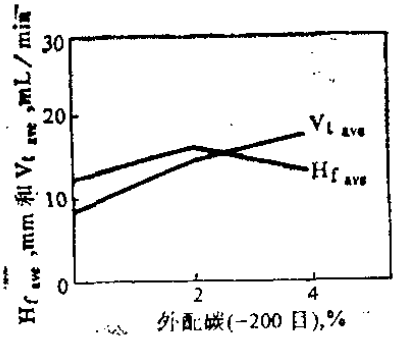


图6 平均涨泡高度($H_{f\ ave}$)、平均气泡产生速度($V_{t\ ave}$)与外配碳的关系

作用。这也是残碳稳定泡沫极好的反证。

3.1.3 渣中带铁的作用

10%及10%以上的碳饱和铁粉加入后使高钛渣涨泡高度显著提高，气泡产生速度也明显增大，并且与未加铁的高钛渣同等气泡生成速度条件下相比，涨泡高度显著增大，这表明分散铁粉加入后泡沫稳定性变好，如图7所示。这是因为含碳5%左右的铁粉中的石墨碳析出参与反应，大大地加强了TiO_2还原和TiC等的生成[6]，气泡产生速度提高，由于分散铁珠与渣接触面相当大，这种作用就更加明显。从岩相可观察到铁珠边沿厚厚的TiC层及周围弥散的TiC微粒。另一方面，铁珠一边参与反应产生气泡，一边由气泡带动并搅动整个熔池，在熔池中循环运动或上下窜动，阻止着气泡的合并，同时自身也不能

合并下沉，起着泡沫的稳定作用。

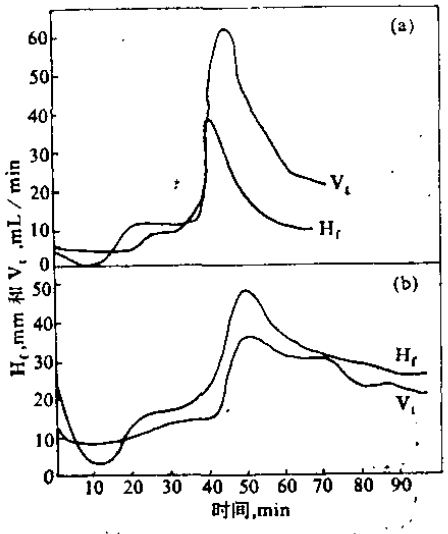


图7　分散铁粉加入，增加了泡沫的稳定性
(a) 1540°C，全钒钛渣不带铁；
(b) 1500°C，全钒钛渣带铁粉10%

3.1.4　还原时间的影响

随着还原时间的增长，涨泡高度表现明显的两种规律，如图8所示。一种是还原时间增长，涨泡高度增高，呈直线关

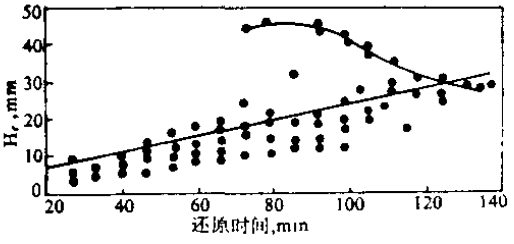


图8　原还时间(t) 对涨泡高度(H_f)的影响

系，考察此时的气泡产生速度表明，它随还原时间增长无明显变化，H_f 的提高是泡沫稳定性提高所致，因此很明显还原时间增长，渣中Ti（C，N）和TiO增多，渣中残存碳增多，各固体质点分散度增大，而造成了这种结果。另一种规律是，在某种条件下（比如，配碳高、铁粉高、反应温度高等）气泡生成反应激烈，涨泡高度很高的炉渣还原时间进一步增长，气泡产生速度下降，涨泡高度降低，此时渣中TiC等含量很高，在3%以上，粘度过大而化学反应动力学条件恶化使反应变慢，气泡大，膜厚但不稳定。

3.1.5　TiO_2含量的影响

从试验结果的H_f-t，V_t-t曲线整理出的平均涨泡高度（$H_{f\,ave}$）和平均气泡产生速度（$V_{t\,ave}$）与（TiO_2）含量的关系图（图9）可见，（TiO_2）的增加，加速了反应而对泡沫稳定性无大的影响。

3.2　泡沫渣形成的机理及条件

从上面各种单因素对泡沫渣形成过程

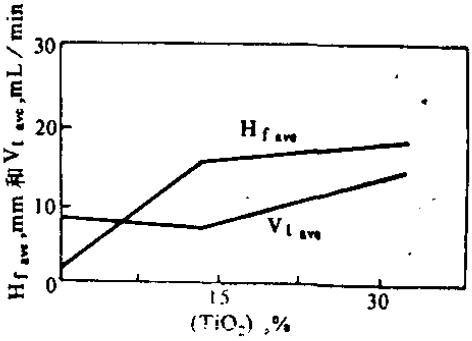
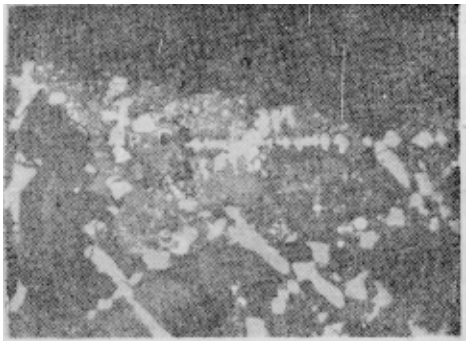


图9　$H_{f\,ave}$和$V_{t\,ave}$ 与（TiO_2）含量关系

的作用可以看到：较普遍的过程是随着TiO_2等在高温下的还原，气泡不断产生，炉渣中Ti^{3+}，Ti^{2+}和Ti（C，N），TiO等增多，因此炉渣性质也不断变化，这种过程作用下的炉渣逐渐变得易于稳定气泡，达到气泡在渣中逐渐积累而形成泡沫渣。在这过程中气泡的运动使得铁珠不易合并，沉降而乳化于渣中，造成渣中残碳量增多，分散度增大，也造成Ti（C，N）更进一步地分散于渣中。正如试验结果所表明的气泡产生速度越大，反应越激烈，渣中Ti(C，N)、残碳量和铁珠就越多，越分散。这种具有分散度大，被炉渣良好浸湿的Ti（C，N），固体残碳微粒及渣中的铁珠易于存在于组成泡沫的各液膜之中，如照片3所示，炉渣表面层（即：泡沫渣

的沉积层）中TiC和铁珠多而细小。从理论上分析，如图10所示，这种被炉渣良好浸润的固体颗粒阻碍液膜排液和变薄，起着泡沫的稳定作用。从上述分析可以总结出泡沫渣的形成过程可简要地由图11所描述。



照片3 渣表面层的TiC及铁珠分布，表明它们易存在于泡沫中

在图11所示的泡沫渣形成过程中，并非一开始就能形成泡沫，而是需满足一定气泡产生速度条件和泡沫稳定条件。

以$V_t/V_d=1.05$时定义为泡沫渣产生的临界点（V_d是泡沫破裂速度，从H_f-t曲线求得），在全钒钛高炉渣范围内进行统计分析，以Ti（C，N）含量代表泡沫稳定性（它的值与渣中铁珠含量及残碳量有对应关系），从而得到泡沫渣产生的条件是：

$$V_t \geqslant 15.56u^{-0.3018}$$

$$C_{Ti(C,N)} \geqslant 0.457+0.092u$$

式中，u为参数，取值1～8；C为Ti(C,N)浓度。这一结果可由图12直观地表示出来，图中的阴影部分就是泡沫渣形成区。

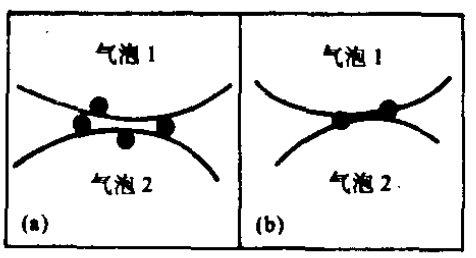


图10 固体质点的稳泡作用比较

(a) 固体颗粒不被炉渣浸润，不起稳定泡沫的作用；

(b) 固体颗粒被炉渣浸润，起稳定泡沫作用

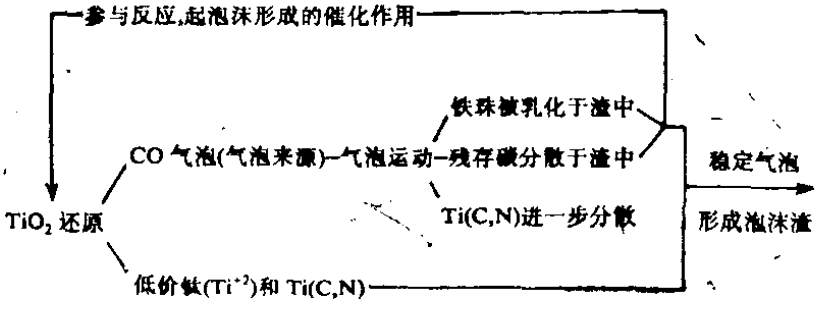


图11 泡沫渣形成过程机理示意图

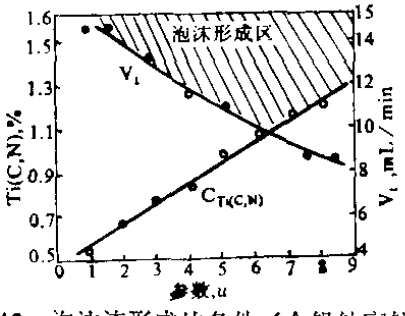


图12 泡沫渣形成的条件（全钒钛高钛渣）

结 语

（1）坩埚熔炼第二次涨泡高峰的出现，反映了钒钛矿冶炼泡沫渣产生过程的特性，说明泡沫渣形成需要一定的气体条件和炉渣稳泡条件。影响第二次涨泡峰的

（下转第48页）

钢材交货检验性能　　表12

钢种规格	项目	炉数	σ_s,MPa	σ_b,MPa	δ_5,%	ψ,%	a_k（常温）J/cm²	落锤挠度,mm
U71Mn (60kg/m)	试验钢	5		930～1005 975	9～11 9.6			37～40 38.4
	对比钢	11		925～995 962	8～11 9.1			36～40 38.2
	标　准			≥882	≥8			
U71Mn (50kg/m)	试验钢	11		920～1005 964.8	9～11 9.8			39～49 43.6
	对比钢	7		920～1015 996.2	6～11 9.23			36～49 41.4
	标　准			≥882	≥8			
34Mn2V (200²)	试验钢	2	552～645 595	819～895 875	20.0～24.4 22.2	57.6～62.5 59.8	78.9～148.4 101.8	
	对比钢	12	475～651 551	725～906 800	18.4～22.6 20.3	52.2～58.9 56.6	66.2～116.0 80.0	
	标　准		≥510	≥745	≥16	≥45	≥69	

参考文献

〔1〕攀钢脱氧工艺调查及合理脱氧制度的建立（攀枝花钢铁研究院内部资料），1990年

〔2〕Fe-Si-Al复合脱氧试验研究鉴定材料(攀枝花钢铁研究院内部资料)，1990年

（上接第39页）

主要因素是炉温、矿石的高温还原性和配碳量。

（2）影响泡沫渣形成的主要因素是：炉温、渣中残碳、渣中带铁、渣铁在炉缸中停留时间及TiO_2含量。泡沫渣的产生是由于这几个因素共同作用的结果。

（3）泡沫渣形成的过程可由图11描述。

（4）全钒钛矿高钛渣泡沫形成的条件是（在65g渣中）：

气泡产生速度$V_t \geqslant 15.56u^{-0.3016}$，mL/min（u=1～8）；渣中Ti(C,N)含量$C_{Ti(C,N)} \geqslant 0.457 + 0.092u$,%(u=1～8)。

参考文献

〔1〕攀钢等，钒钛矿冶炼泡沫渣问题（内部资料），1973年

〔2〕徐采栋等，《钢铁钒钛》，1980（2，3），1

〔3〕攀钢钢研所，探讨攀钢高炉消泡增钒途径（内部资料），1982年2月

〔4〕杜鹤桂等，《钢铁钒钛》，1986(4)，20

〔5〕罗积玉，《经济统计分析方法及预测》，清华大学出版社，1987年8月

〔6〕Copper C.F.Kitcherer J.A.，《J. of Iron and Steelt Inst》，1959(9)，48

〔7〕Paul Kozakevitch，《J. of Met》，1969(7)，57