高钛泡沫渣形成过程与炉料结构

杨世泽　　刘清才

（重庆大学）

分析了钛渣物化性能诸因素的相关性及其对起泡的作用，结合实验研究讨论了炉料结构对成渣及泡沫渣形成的影响，并借助热力学计算探讨了高钛渣起泡的控制因素。

高钛泡沫渣及其带铁是严重影响高炉生产和合理利用钒钛矿资源的关键问题，国内外研究表明，泡沫渣的形成与渣中TiO_2的过还原并生成Ti(C,N)密切相关；影响泡沫渣稳定性的主要因素是渣中Ti(C,N)固溶体的出现[1]。生铁中钛的含量或最大溶解量主要受Ti(C,N)的生成反应所控制[2]。还原析出Ti(C,N)受温度、渣中TiO_2的浓度及气氛(P_{CO})等因素的制约[3]。本文试图分析影响泡沫渣生成的因素，结合实验研究讨论烧结矿、球团矿对成渣及泡沫渣形成的影响，探索具有一定消泡作用的炉料结构。

一、高钛型高炉渣的特性

与普通渣相比，高钛渣TiO_2浓度高，SiO_2浓度低，可形成如下化合物：

$$CaO + TiO_2 = CaTiO_3 \quad (1)$$

$$\Delta G_1^0 = -19100 - 0.80T$$

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \quad (2)$$

$$\Delta G_2^0 = -19900 - 0.82T$$

$$CaO + Al_2O_3 = CaAl_2O_4 \quad (3)$$

$$\Delta G_3^0 = 4570 - 4.1T$$

当t=1400℃时，$\Delta G_1 \approx \Delta G_2 = -20kcal$。但是，高钛渣中$a_{TiO_2} \geqslant a_{SiO_2}$，而且$TiO_2$与$SiO_2$间存在强烈排斥力，$CaTiO_3$的结晶性能很强，$TiO_2$是活性物，因而易于形成钙钛矿等高熔点物质。这样，一方面降低了自由氧离子浓度，特别是$CaTiO_3$的早期形成，对脱硫和Ti(C,N)的氧化都不利；另一方面提高了渣的熔点而恶化炉渣的性能。实验研究表明，高钛渣的熔点比普通渣高150℃左右，全烧结矿冶炼或高TiO_2、低FeO渣中早期$CaO \cdot TiO_2$多，见图1，2。

Chareffe等研究[4]提出，高钛渣的结晶性很强，具有短渣性质，其结构与普通硅酸盐渣不同，对炉渣流动性起控制作用的是渣中固体微粒的存在，然而在高温下粘度对泡沫的形成及稳定没有多大影响。Bell等对FeO—MnO—CaO

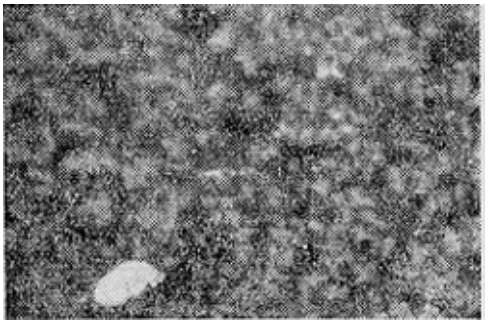

图1　全烧结矿熔炼样21*显微组织
白色粒状—早期$CaTiO_3$

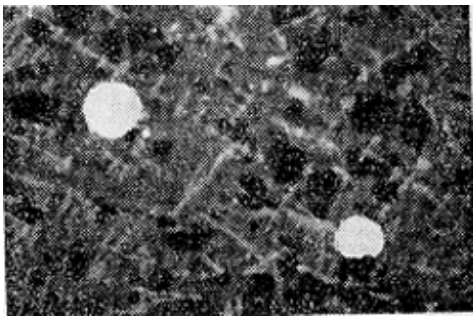

图 2　烧结矿配加CS—7球团熔炼样显微组织
白色树枝状——晚期$CaTiO_3$

—SiO_2—TiO_2五元渣系中TiO_2行为的研究〔5〕推测出，TiO_2结构特征及还原行为与SiO_2很不相同。当TiO_2加入到大多数硅酸盐系渣中时，它将作为网络结构的破坏者而起作用，由此增加自由氧离子的浓度。在还原条件下炉渣的粘度增加，是由于液相线温度的升高和固体粒子的沉积作用引起的。在石墨坩埚中熔炼不同结构的炉料，得到炉渣粘度与温度的关系如图 3 所示。由图 3 可见，全烧结矿熔炼渣的粘度在高温下并不大，但是热稳定性差；

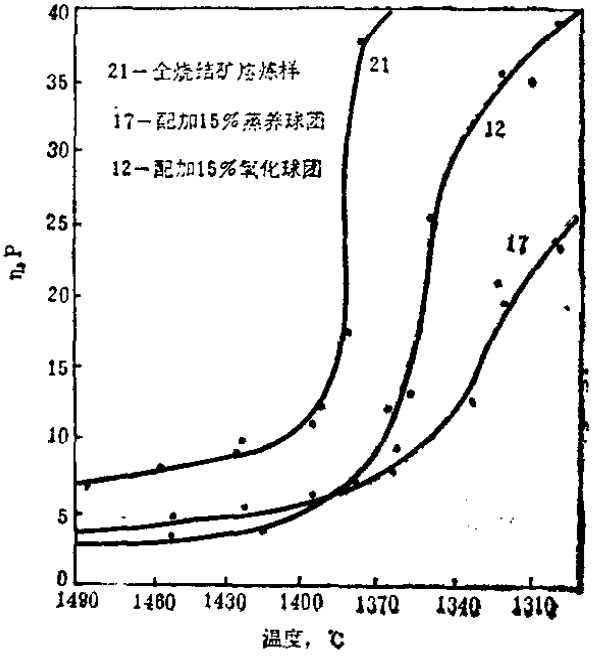

图 3　几种炉料结构的炉渣粘度

配加球团矿后炉渣的粘度有所降低，同时，热稳定性变好。

二、钛氧化物的还原

冶炼钒钛矿时，大量铁氧化物是从铁钛的复合化合物或铁钛固溶体中分解还原出来的，其还原历程要比普通铁矿复杂得多〔6〕。在还原铁氧化物的同时，将伴随钛氧化物的还原。

$$FeTiO_5 + CO = TiO_2 + CO_2 + 2FeO \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_4 = -4691 - 4.63T$$

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ_5 = 120460 - 85.52T$$

此两反应按其热力学条件在高炉内是完全可以进行的。钛氧化物可按下列顺序还原：$TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiC_{0.67}O_{0.33} \rightarrow TiC$，还原出来的Ti部分进入生铁，另一部分在渣中以TiC或TiN形态存在。生铁中的Ti也可以TiC或TiN的形态析出，其析出反应为：

$$[Ti] + C = TiC_{(s)} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ_6 = -34700 + 11.49T$$

$$[Ti] + [C] = TiC_{(s)} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ_7 = -39800 + 22.26T$$

$$[Ti] + \tfrac{1}{2}N_2 = TiN_{(s)} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ_8 = -66900 + 30.91T$$

在高炉内，由于有过剩碳存在及渣焦的良好润湿，故反应以(6)式建立平衡；在炉外，反应则主要为(7)式，同时(6)式也将进行。

炉内生铁中钛的最大溶解量可按(6)式计算：

$$K_P = a_{TiC}/(a_{Ti} \cdot a_C)$$

因　$a_{TiC} = a_C = 1$

则　$\lg[\%Ti]_H = -7584/T + 2.51 - \lg f_{Ti}$　(9)

在炉外，由(7)式，取$a_{TiC}=1$

则$\lg[\%Ti]_A=-8699.5/T+4.87-\lg f_{Ti}-\lg[\%C]-\lg f_C$ (10)

炉内实际还原的钛量$[\%Ti]_r$可按下式计算：

$$(TiO_2)+2C=[Ti]+2CO$$

$$\Delta G^\circ=157400-90.72T$$

$$K_P=(a_{Ti}\cdot p^2_{CO_2})/(a_{TiO_2}\cdot a_C^2)$$

$$a_C=1$$

则 $\lg[\%Ti]_r=-34404/T+19.83-\lg f_{Ti}-2\lg p_{CO}+\lg r_{TiO_2}+\lg N_{TiO_2}$ (11)

由(9)及(11)式可得：

$\lg[\%Ti]_r/[\%Ti]_H=-21820/T+17.32-2\lg p_{CO}+\lg r_{TiO_2}+\lg N_{TiO_2}$ (12)

从(12)式可见，炉内实际钛还原量受气氛、温度及TiO_2浓度的制约。温度影响最大，温度升高、氧化性气氛弱及TiO_2浓度增加均有利于钛的还原。当取$p_{CO}=1$，$a_{TiO_2}=0.20$时计算得表1。

整理得下式：

$[\%Ti]_r/[\%Ti]_H=5.28\times10^{14}\times e^{-50286/T}$ (13)

表1

T, ℃	1400	1450	1500	1550	1600	1650
$[\%Ti]_r/[\%Ti]_H$	4.89	14.30	39.20	101.9	251.6	593

由此可见，为减少钛的过还原采取低炉温、高氧势、低碱度渣操作也是有利的。Chukukere and Ross[7]的研究也指出渣中FeO较TiO_2更易于还原。酸性渣中TiO_2还原并转入生铁的钛要比碱性渣为少。

不同的炉料结构对钛铁氧化物还原的影响不一样，其对泡沫渣生成的作用也各异。实验研究用的烧结矿及球团矿矿物组成如表2[8,9]，软化温度如表3，还原性如图4。

烧结矿及球团矿矿物组成（%） 表2

炉料	钛磁铁矿	钛赤铁矿	钙钛矿	铁板钛矿	玻璃质
原矿	30～50	10～20	/	/	
烧结矿	28.7	46.4	15～20	/	5～10
氧化球团	5～10	60～70	微量	5～10	2～4
蒸养球团	30～40	15～20	/	5～10	10～15

烧结矿及球团软化温度（℃） 表3

炉料	软化开始温度	软化终了温度	软化温度区间
烧结矿	1298	1356	68
氧化球团	1156	1248	92
蒸养球团	1112	1188	76

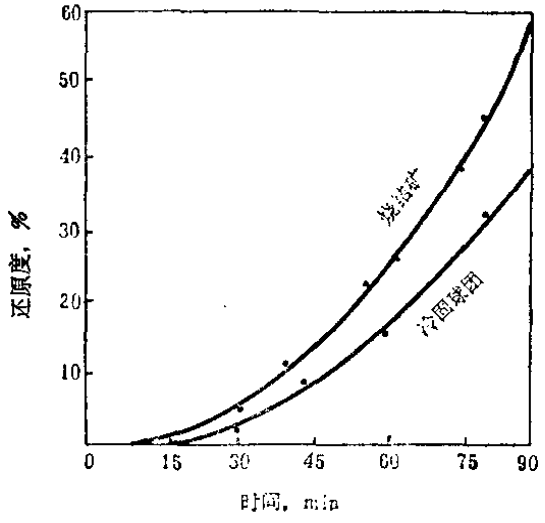

图 4　还原度与时间的关系

烧结矿及球团矿和不同炉料结构的高温熔滴试验结果如表 4 及图 5，6，7。

高碱度烧结矿软化、滴下温度高，还原性好，钙钛矿多，初渣中FeO低，这些均有利于钛氧化物的还原；S值大，对下部顺行不利。而球团矿则相反，软化、滴下温度低，还原性差，无早期钙钛矿，初渣内FeO含量高，并且S值小，这些都有利于炉子顺行和抑制钛的还原。实验室试验表明，用烧结矿配加10～15%的球团，特别是蒸养球团，预还原度70%左右的炉料在石墨坩埚中配碳熔炼时，起泡高度最低[10]。

各种物料及结构熔滴试验结果　　表 4

指标 / 物料	ΔH＝4 % ℃	ΔH＝40% ℃	开始滴下 ℃	最大压差 mmH_2O	S值 $kg\cdot min/cm^2$	开始滴下时渣中 FeO, %
氧化球团 (Mg15)	1210	1290	1350	60	156	33.95
蒸养球团 (CS—7)	1155	1275	1320	60	276	44.66
烧 结 矿	1220	1300	1380	62	1032	23.81
烧结矿＋15%Mg15	1210	1280	1360	40	208	27.31
烧结矿＋15%CS—7	1200	1270	1315	50	216	32.84

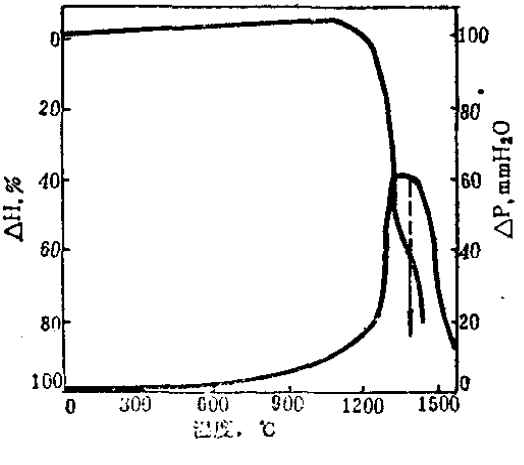

图 5　全烧结矿熔滴试验结果

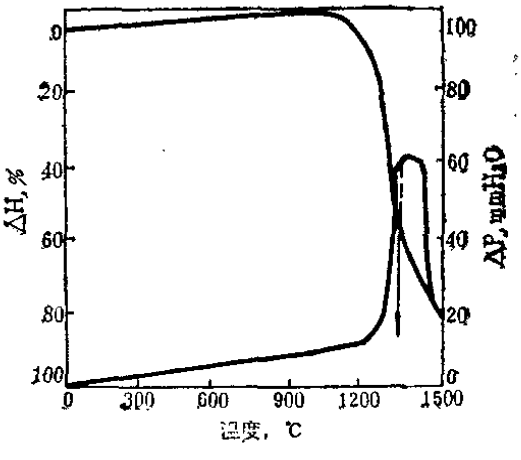

图 6　烧结矿＋15%蒸养球团熔滴试验结果

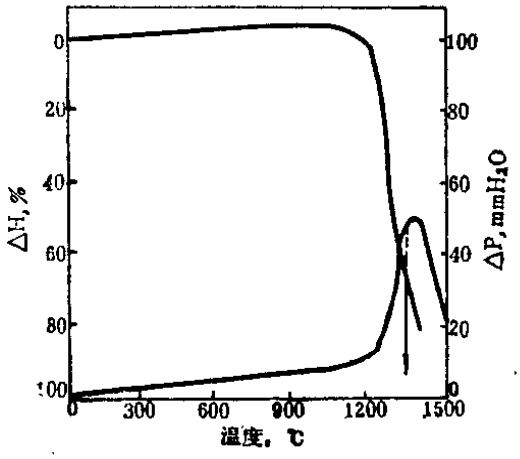

图7 烧结矿+15%MgO球团熔滴试验结果

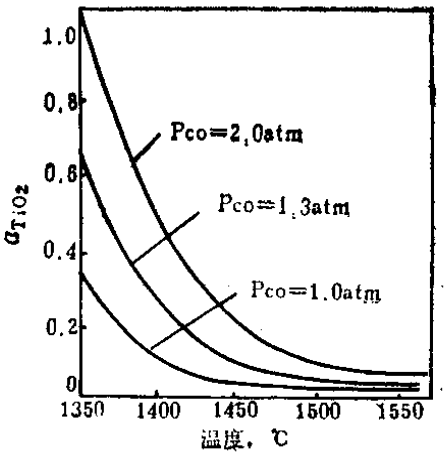

图8 TiC析出时TiO_2活度与T，Pco的关系

三、Ti(C,N)的生成条件

由热力学计算：

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO \quad (14)$$

$$\Delta G^0_{14} = 120460 - 85.52T$$

$$TiO_2 + 2C + \tfrac{1}{2}N_2 = TiN + 2CO \quad (15)$$

$$\Delta G^0_{15} = 84160 - 60.95T$$

(14)，(15)式反应正向进行开始温度分别为1136℃及1108℃，即TiN生成略早于TiC，实际炉内反应更复杂，反应温度会更低。因此，高炉内强还原气氛，过剩焦炭及P_{N_2}较大时，TiC及TiN是会在一定TiO_2浓度下生成的。

由反应$(TiO_2) + 3C_{(s)} = TiC_{(s)} + 2CO$ (16)

$$\Delta G^0_{16} = 125300 - 79.74T$$

可以计算TiC析出时TiO_2的临界活度：

$$\lg a_{TiO_2临} = 2\lg P_{CO} + \lg a_{TiC} + 27388/T - 17.436 \quad (17)$$

分别求$P_{CO}=1.0$，1.5，2.0时$a_{TiO_2临}$及相应生铁平衡时钛的活度，见图8。

由图8可看到，温度及气氛中Pco对TiC析出的临界活度影响很大，要减少Ti(C,N)的生成，应控制较低的温度（特别是滴落带）和较高的炉内压力，这些有利于提高$a_{TiO_2临}$，抑制TiC的生成。

对TiN的形成：

$$(TiO_2) + 2C + \tfrac{1}{2}N_2 = TiN + 2CO \quad (18)$$

$$\Delta G^0_{18} = 84386 - 72.95T$$

$$\lg a_{TiO_2} = 2\lg P_{CO} + \lg a_{TiN} - \tfrac{1}{2}\lg P_{N_2} + 18345/T - 15.86 \quad (19)$$

抑制炉温及P_{N_2}和提高P_{CO}均有利于减少TiN生成。

炉内钛的过还原可用下式表示[3]：

$$d(\Delta[\%Ti]) = \frac{2.303}{0.048 + [\%Ti]^{-1}} \times \left(\frac{26994.5}{T} dT + \frac{dN_{TiO_2}}{N_{TiO_2}} - \frac{dP_{CO}}{2.303P_{CO}} \right) \quad (20)$$

对(12)式微分有：

$$d\left(\frac{[\%Ti]_r}{[\%Ti]_H}\right) \cdot \frac{[\%Ti]_H}{[\%Ti]_r} = \frac{26820}{T^2} \times 2.303dT - \frac{2\,dP_{CO}}{P_{CO}} + \frac{da_{TiO_2}}{a_{TiO_2}} \quad (21)$$

根据(20)，(21)式，说明了钛的过还原量主要受温度、气氛条件、TiO_2的活度三

因素所控制，它们的变化对高炉内钛的过还原起着决定性的作用。

对（21）式积分有：

$$\lg\left(\frac{[\%Ti]_r}{[\%Ti]_H}\right)=K\ (A-B/T-2\lg P_{CO}+\lg a_{TiO_2}) \qquad (22)$$

式中，K是与生铁中饱和钛含量有关的函数，A，B是和T，P_{CO}及a_{TiO_2}无关的常数。

当T，P_{CO}一定时，（21）式为

$$d\left(\frac{[\%Ti]_r}{[\%Ti]_H}\right)/da_{TiO_2}=A_0/a_{TiO_2} \qquad (23)$$

式中，A_0为大于零的常数。由此可知，随着TiO_2活度增加，在其它条件相同时，过剩的钛还原量也增多。这些过还原的钛必以Ti(C,N)形态弥散于渣中，严重恶化炉渣物化性能。

对攀钢高炉渣作近似计算，其TiO_2浓度可知：

设　CaO = 26%，

SiO_2 = 24%，

Al_2O_3 = 14%，

MgO = 8 %，

TiO_2从20%到25%，则TiO_2浓度从0.188变到0.214。当P_{CO} = 1.2atm，t = 1400℃，0.188刚好接近临界TiC析出的a_{TiO_2}。当达25%时，N_{TiO_2}已远超过其a_{TiO_2}临值，这时由量变发生炉渣性能的质变，当TiO_2<25%，泡沫明显减弱，这说明在现今的操作条件下，25%是泡沫形成的一个突变值。但实验研究表明，当适当调整炉料结构，从而改变炉渣成渣过程及物相组成，有可能用大于25%的高钛渣冶炼。图9所示为配加球团矿与涨泡关系的实验结果。由图 9 可见，烧结矿、配加球团矿都具有较好的消泡作用，它们的TiO_2都略大于25%，其消泡程度和配入球团矿种类及用量有关，蒸养球团效果最好，其次为 MgO 球团。

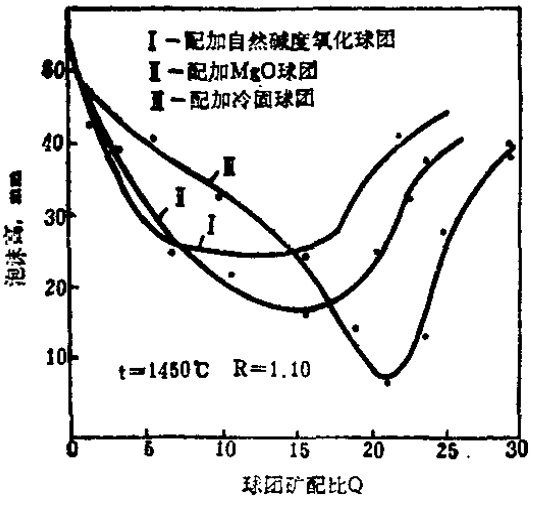

图 9　球团配比对涨泡的影响

四、成渣过程与泡沫渣形成

实验室模拟生产条件研究不同间接还原度试样，在石墨坩埚内直接熔炼所得渣中TiC(C,N)含量列于表 5；炉料间接还原度与涨泡高度的关系如图10。

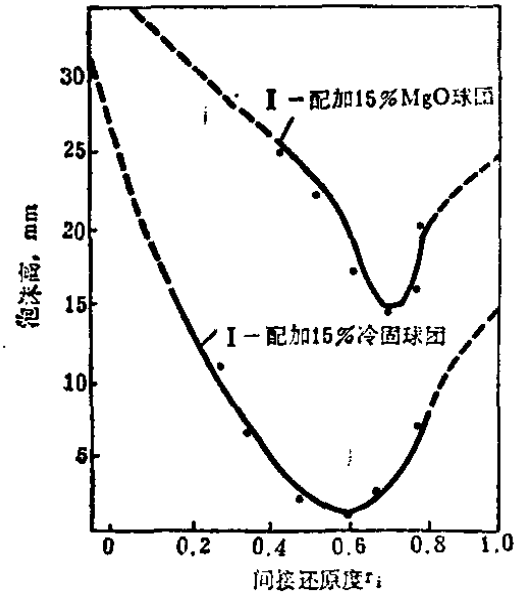

图10　间接还原度r_i与涨泡高度的关系

间接还原度（r_i）与渣中TiC+TiN关系* 表5

炉料 \ r_i	0	0.50	0.60	0.70	0.80
全烧结矿	2.58	2.06	1.83	2.94	4.26
配15%自然碱度球团	1.58	1.24	1.15	1.43	2.29
配15%MgO球团	1.43	/	0.57	/	/
配15%蒸养球团	1.43	1.73	1.00	1.86	2.87

*熔炼温度均为1450℃，R=1.10

由表5及图10可见，降低间接还原度并保持在60～70%，加入球团矿改变造渣过程均有抑制TiC及TiN形成和减弱泡沫的效果。

高钛渣冶炼应采用合理的造渣制度。碱度过低会降低生铁质量，但有利于抑制钛的还原，过高则恶化炉渣性能，提高生铁成本，这都是不利的。而在碱性渣中，TiO_2以TiO_6^{8-}及$Ti_xO_y^{-1}$等复杂离子团存在。温度的微小波动，又易与CaO结合形成熔点高的$CaTiO_3$，降低渣的热稳定性，恶化物化性能，同时，FeO和TiO_2同时受到还原，使Ti(C,N)增加。

综上所述，影响高钛渣起泡的因素很多，但除采用低炉渣、低碱度操作和进一步完善喷吹制度外，改善造渣过程并调整初渣成分对抑制钛的过还原和消泡都将有良好的作用。

结　　语

1．高钛泡沫渣的形成与钛的过还原、渣中Ti(C,N)量及炉渣性能有关。酸性渣或渣中二价碱性氧化物，如FeO，MgO及MnO等可减缓钛的还原，抑制Ti(C,N)的生成。

2．调整造渣过程，初渣中增加一定量FeO及MgO或MnO，将使Ti(C,N)量减少并有效地改善炉渣性能，因而可减少泡沫渣的形成。

3．钒钛高碱度烧结矿钙钛矿多，软化温度高，成渣晚，还原性好，有利于钛的还原和Ti(C,N)的生成，可促进泡沫渣的形成。

4．球团矿的冶金性能异于烧结矿，能改变初渣组成；较高的氧势有助于抑制钛的过还原及Ti(C,N)的生成，对泡沫渣的形成具有较好的抑制作用。高碱度烧结矿配加一定量的球团矿，特别是膨胀小、还原强度高的蒸养球团可能是较好的炉料结构。

参　考　文　献

〔1〕朱元凯等，含钛高炉渣泡沫稳定性的研究，钢铁钒钛，1(1983)
〔2〕车荫昌，高炉中析出Ti(C,N)的热力学探讨，钢铁钒钛，2(1982)
〔3〕王茂华，高炉冶炼钒钛铁矿的热力学分析，马钢科研，2(1982)

（下转第10页）

钢轨技术”中有关技术要求。

1.淬火层形状符合帽形淬火技术条件要求。

2.硬化层深度：端面下达10 mm 以上，下腭处可深入到6 mm以上。

3.硬化区能保证在30～70 mm，过渡区能保证大于80mm。

4.硬化层硬度已达HB280～350，由表及里均匀过渡。纵向过渡区的硬度递减比较满意。

5.硬化层的金相组织为细珠光体组织，没有过热现象和由淬火引起的裂纹。

6.淬火层机械性能比轧态有很大提高。

致　　谢

提供资料和参加试验工作的有刘秉能、刘光华、李国安等同志，在此表示感谢。

参　考　文　献

〔1〕包钢轨梁厂汇编，包钢重轨轨端帽形淬火鉴定资料二，1982. 8 .26

〔2〕攀枝花钢铁研究院，重轨轨端帽形淬火感应器的研制（包钢重轨帽形淬火鉴定资料四），1982. 8 .26

〔3〕包钢轨梁厂，包钢重轨轨端头帽形淬火鉴定资料五，1982. 8 .26

〔4〕包钢钢研所，全长淬火热处理工艺的基础研究，包钢科技，3(1981)

〔5〕攀研院，包钢帽形淬火温度场测量总结报告（包钢重轨轨端帽形淬火鉴定资料六），1982. 8 .26

（上接第17页）

〔4〕Handfied, G., Vicosity and structures of industrial high TiO_2 slags, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.10, 3(1971)

〔5〕Bell, B., The Behaviour of Titania in Metallurgical slags, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.21, 2(1982)

〔6〕詹星，小高炉冶炼钒钛磁铁矿解剖研究，钢铁钒钛，2(1984)

〔7〕Chukukere, E.U.and Ross, M.U., Reduction Kinetics in Titaniferous slags, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.11, 12(1972)

〔8〕攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编（内部资料），1982

〔9〕重庆大学，钒钛铁精矿球团氧化固结机理（内部资料），1983

〔10〕杨世泽，燕养球团及其冶金性能考查（内部资料），1984