

高炉渣均质化行为及其粒化效果研究^①

康月, 刘超, 张玉柱, 邢宏伟

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063009)

摘要: 利用动态黏度实验法研究了高炉渣的均质化行为, 构建熔渣调质过程动力学模型, 同时对高炉渣均质化状态进行验证, 并对最终粒化效果进行了分析。结果表明, 均质化时间随调质剂添加量增加先减少后增加, 添加量为 15.43% 时均质化时间最短; 高炉渣粒度大于 1.75 mm 时, 均质化时间明显增加; 随炉渣温度升高, 均质化时间逐渐缩短, 通过与充分均质化高炉渣的成分及矿相进行对比, 验证了高炉渣在黏度值达到稳定时已完成了均质化。粒化渣珠粒径主要位于 1~2.5 mm, 基本呈正态分布; 高炉渣均质化处理后非晶相含量均高于 85%, 满足国家标准要求。

关键词: 高炉渣; 粒化; 均质化; 扩散; 黏度; 气淬

中图分类号: X756

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.026

文章编号: 0253-6099(2023)04-0119-06

Homogenization and Granulation Effect of Blast Furnace Slag

KANG Yue, LIU Chao, ZHANG Yuzhu, XING Hongwei

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: Base on the study on homogenization behavior of blast furnace slag (BFS) by dynamic viscosity experiment, a kinetic model was constructed for molten slag conditioning process. The homogenization state of BFS was verified and the final granulation effect was analyzed. It is found that the homogenization time becomes shorten first and then prolonged as the addition of conditioner increases, which is the shortest when an addition of conditioner is at an amount of 15.43%. As for BFS with grain size greater than 1.75 mm, the homogenization time increases obviously. As slag temperature increases, the homogenization time is gradually shortened. Based on the comparison with the composition and mineral phases of fully homogenized BFS, it is verified that homogenization is completed when viscosity value becomes stable. The granulated slag particles with size mainly in the range from 1 mm to 2.5 mm present approximately normal distribution, and the homogenized BFS has amorphous phase content higher than 85%, meeting the requirements in the national standard.

Key words: blast furnace slag (BFS); granulation; homogenization; diffusion; viscosity; gas quenching

高炉渣干式气淬粒化法^[1-2]因能够克服传统水淬法^[3-5]的各种缺点、可制备水泥优质原料而逐渐受到研究者的关注^[6-7]。但受高炉渣自身成分条件的限制, 直接进行喷吹粒化会产生较多纤维, 粒化不完全。前期研究发现对高炉渣进行碱性方面的调质有利于高炉渣破碎粒化^[8-9]。目前对炉渣均质化方面的研究大多停留在静态法溶解行为研究^[10-12], 而更接近于实际生产、能够近似反映各工艺参数对炉渣各组分之间相互作用的动态均质行为研究较少。本

文通过动态黏度测定实验, 对高炉渣均质化行为进行研究, 确定高炉渣中调质剂添加量、炉渣温度和调质剂粒度与均质化时间的关系, 构建熔渣调质过程动力学模型, 为高炉渣气淬成珠调质工艺提供理论指导。

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

选用冶金固体废弃物钢渣作为调质剂, 对高炉渣

① 收稿日期: 2023-02-17

基金项目: 河北省钢铁联合基金(E2021209079); 河北省重点研发计划(22373805D)

作者简介: 康月(1989—), 女, 河北衡水人, 博士, 讲师, 主要研究方向为冶金节能减排与资源综合利用。

通信作者: 刘超(1989—), 男, 河北唐山人, 博士, 讲师, 主要研究方向为冶金节能减排与资源综合利用。

进行碱度方向的调质。高炉渣和钢渣均选自河北唐山某钢铁厂,二者均属于大宗固体废弃物,对其加以利用可以达到以废利废的目的,其化学成分如表1所示,调质实验方案如表2所示,其中1~5组实验研究不同调质剂添加量对均质化时间的影响,6~10组实验研究不同调质剂粒径对均质化时间的影响,11~15组实验研究不同温度对均质化时间的影响。

表1 高炉渣和钢渣化学成分(质量分数) %

| 名称 | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|-----|------------------|-------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 高炉渣 | 33.53 | 36.25 | 8.64 | 15.82 | 1.57 | 1.38 |
| 钢渣 | 15.38 | 40.30 | 9.05 | 2.54 | — | — |
| 名称 | K ₂ O | Na ₂ O | MnO | FeO | S | P |
| 高炉渣 | 0.54 | 0.32 | 0.17 | — | 0.84 | 0.012 |
| 钢渣 | — | — | 1.88 | 14.06 | — | — |

表2 实验方案

| 序号 | 温度/℃ | 调质剂添加量/% | 平均粒径/mm |
|----|------|----------|---------|
| 1 | 1500 | 2.64 | 1.75 |
| 2 | 1500 | 9.27 | 1.75 |
| 3 | 1500 | 15.43 | 1.75 |
| 4 | 1500 | 21.18 | 1.75 |
| 5 | 1500 | 26.55 | 1.75 |
| 6 | 1500 | 2.64 | 0.15 |
| 7 | 1500 | 2.64 | 0.65 |
| 8 | 1500 | 2.64 | 1.75 |
| 9 | 1500 | 2.64 | 3.75 |
| 10 | 1500 | 2.64 | 9.00 |
| 11 | 1350 | 2.64 | 1.75 |
| 12 | 1400 | 2.64 | 1.75 |
| 13 | 1450 | 2.64 | 1.75 |
| 14 | 1500 | 2.64 | 1.75 |
| 15 | 1550 | 2.64 | 1.75 |

1.2 实验方法

1.2.1 高炉渣均质化测定

将高炉渣原料在120℃下烘干6h后备用。按照实验方案称量一定质量(高炉渣与调质剂总质量140g)的高炉渣试样放入石墨坩埚中,然后将石墨坩埚放入RTW-13熔体物性综合测定仪中,按照固定升温程序通电升温,经过3h左右升温至1500℃后恒温30min,保证试样充分熔化。之后称取实验方案中对应质量的调质剂沿送料管加入高炉渣中,保温10min使其初步熔化,然后将与刚玉杆连接的钼头插入熔渣液面下35~40mm处,点击测试黏度程序,定温测定调质高炉渣黏度。程序设定的间隔时间一般为45s,当黏度显示数值与完全均质化高炉渣黏度值一致且连续3个数值偏差小于0.01Pa·s时,停止测量,认定高炉渣达到

均质化。

1.2.2 充分均质化对比高炉渣的制备及黏度测定

利用颚式破碎机和行星式球磨机(QM-1SP)对高炉渣和调质剂进行研磨,取0.074mm筛下物,按照表2中1~5组和11~15组配比方案,采用平铺直取的方法将高炉渣按一定比例进行混合(混匀5次);之后将140g高炉渣装入石墨坩埚中,放入程控节能高温电阻炉(STLGΦ27-D757)内升温至1500℃后恒温3h,使试样充分熔化,之后将试样随炉冷却至室温,得到充分均质化试样作为对比渣。将得到的充分均质化试样破碎,放入坩埚中,利用RTW-13熔体物性综合测定仪测量试样黏度,得到不同调质剂添加量下充分均质化对比高炉渣的黏度值。

1.2.3 高炉渣成分测定

按图1所示取样测量高炉渣成分。待黏度值稳定后对坩埚进行切割,对充分均质化高炉渣的3个不同位置进行成分检测,同时根据表1中高炉渣化学成分组成计算加入不同含量调质剂后高炉渣中CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂成分值作为基准参数,计算结果如表3所示。

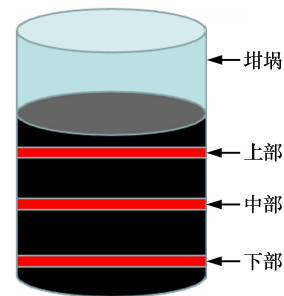


图1 成分含量测定示意图

表3 不同调质剂添加量下充分均质化对比高炉渣化学成分

| 调质剂添加量/% | 充分均质化对比高炉渣成分(质量分数)% | | | |
|----------|---------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| 2.64 | 36.36 | 8.65 | 15.47 | 33.05 |
| 9.27 | 36.63 | 8.68 | 14.59 | 31.85 |
| 15.43 | 36.87 | 8.70 | 13.77 | 30.73 |
| 21.18 | 37.11 | 8.73 | 13.01 | 29.69 |
| 26.55 | 37.33 | 8.75 | 12.29 | 28.71 |

1.2.4 中试实验

高炉渣气淬喷吹工艺系统如图2所示。首先在电弧炉中加入炭粉作为燃料对炉底加热,温度达到800℃后开始向炉中加入定量高炉渣,采用直流电弧炉设备对高炉渣加热,温度达到设定温度后恒温30min使高炉渣充分熔化保持可流动状态,开动电机带动电弧炉将高炉渣顺着溜槽倾倒至出口下方,与水平拉瓦尔喷

嘴保持垂直,对高炉渣进行喷吹,粒化液渣随空气射流一同进入冷渣机进行热量回收,液态渣珠经冷却凝固

后于冷渣机尾部出渣口排出,之后对渣珠进行收集和筛分。

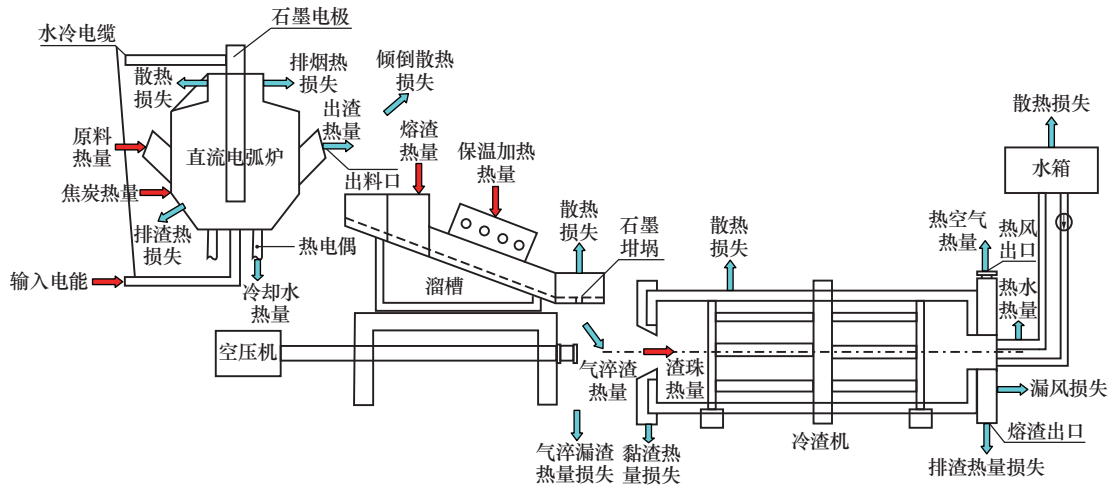


图 2 高炉渣气淬喷吹工艺系统

2 结果与讨论

2.1 碱性调质剂对高炉渣均质化的影响

2.1.1 调质剂添加量对均质化时间的影响

炉渣温度 1 500 ℃、调质剂粒度 1.75 mm,不同碱性调质剂添加量下高炉渣黏度达到基本稳定且数值与充分均质化对比高炉渣一致时所用时间的变化情况如图 3 所示。可以看出,随均质化时间增加,高炉渣黏度逐渐减小,最终逐渐趋于稳定,达到与充分均质化对比高炉渣黏度值一致。

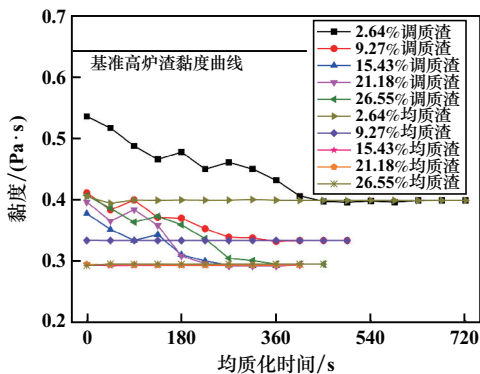


图 3 不同调质剂添加量下黏度随均质化时间变化曲线

随调质剂添加量增加,均质化所用时间整体呈逐渐缩短趋势。添加量为 2.64%时,均质化时间为 720 s,用时最长;添加量到 15.43%时,完全均质化时间为 270 s,用时最短;之后再增加调质剂添加量到 21.18%和 26.55%,均质化时间分别增加到了 360 s 和 450 s。可见均质化所用时间的长短与熔渣黏度紧密相关,其变化趋势也与黏度变化趋势一致,黏度较大时,熔渣内

分子扩散阻力增加,均质化用时延长。添加量为 15.43%时黏度值为最小值,所以加快了调质剂熔化后在渣中的扩散速度,也更容易达到均质化。

调质剂添加量与均质化时间的关系如图 4 所示。对图 4 曲线进行拟合,得到调质剂添加量($w, %$)与均质化时间(t, s)的关系式为:

$$t = 1.39w^2 - 51.39w + 845.70 \quad (1)$$

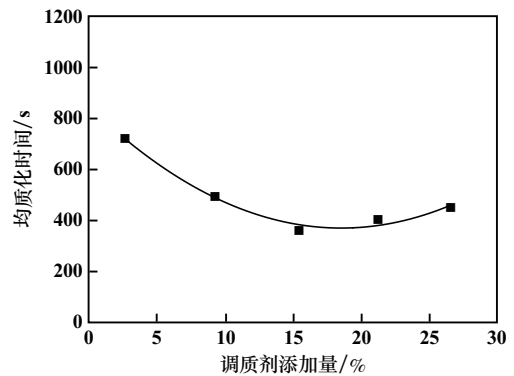


图 4 调质剂添加量对高炉渣均质化时间的影响

2.1.2 调质剂粒度对均质化时间的影响

炉渣温度 1 500 ℃、调质剂含量占总渣量的 2.64%,调质剂粒度对高炉渣均质化时间的影响如图 5 所示。由图 5 可知,随均质化时间延长,高炉渣黏度逐渐减小,最终趋于稳定,达到与充分均质化对比高炉渣黏度值一致。

调质剂粒度对均质化时间的影响如图 6 所示。由图 6 可知,调质剂粒度大于 1.75 mm 时,均质化时间明显延长。粒度增大,调质剂分子与熔渣之间的接触面积减小,从而延长了调质剂的溶解时间。调质剂粒度

(D, mm)与高炉渣均质化时间(t, s)的拟合关系式为:

$$t = -8.07D^2 + 171.07D + 463.71 \quad (2)$$

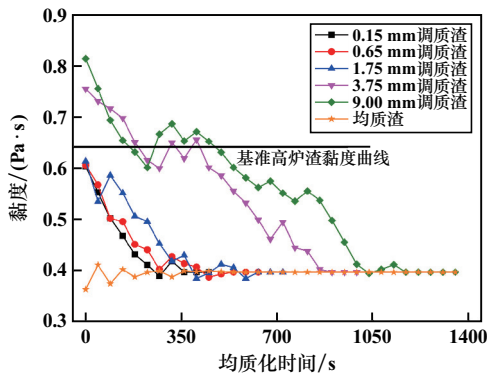


图5 不同调质剂粒度下黏度随均质化时间变化曲线

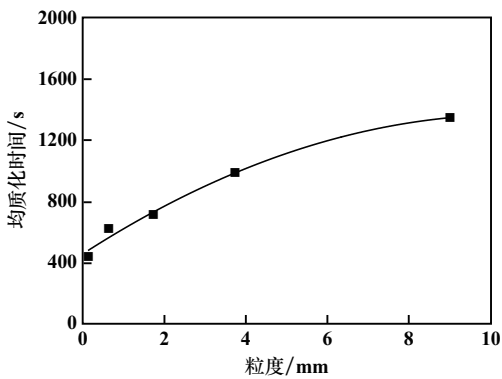


图6 调质剂粒度对高炉渣均质化时间的影响

2.1.3 炉渣温度对均质化时间的影响

温度变化直接影响的是高炉渣黏度,根据高炉渣自身特性,随温度降低,黏度值逐渐增大,从而阻碍调质剂在高炉渣中的扩散。调质剂含量占总渣量的2.64%、调质剂粒度1.75 mm,不同炉渣温度下黏度变化曲线如图7所示。由图7可知,黏度值随均质时间延长逐渐减小,最终达到平稳。

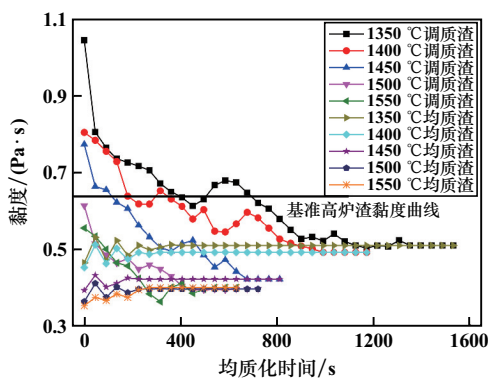


图7 不同炉渣温度下高炉渣黏度变化曲线

炉渣温度对均质化时间的影响如图8所示。由图8可以看出,随炉渣温度升高,均质化时间逐渐缩短。由

高炉渣黏温曲线可知,高温下碱性渣黏度较小,熔渣内部阻力较小,调质剂扩散速度较快,从而更快达到均质化。炉渣温度($T, \text{°C}$)与均质化时间(t, s)的拟合关系式为:

$$t = 0.02T^2 - 71.61T + 56\ 039.14 \quad (3)$$

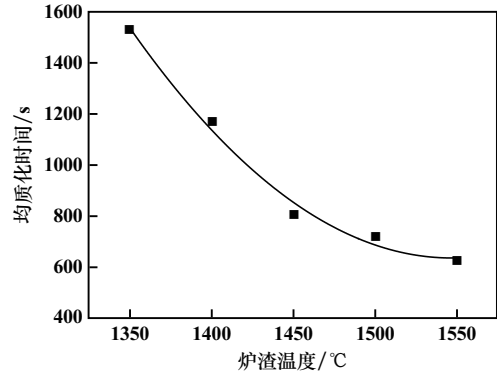


图8 炉渣温度对高炉渣均质化时间的影响

2.2 高炉渣均质化状态验证

2.2.1 成分检测

为了验证高炉渣是在黏度值达到稳定时已经完成均质化,还是在后续冷却过程中达到均质化,随机选取黏度值达到稳定的高炉渣试样进行水淬处理,并对不同位置处水淬渣样各成分及含量进行检测,同时与充分均质化对比高炉渣各成分及含量计算值进行对比,结果如表4所示。不同调质剂添加量下高炉渣中不同部位成分及含量与充分均质化对比高炉渣各成分及

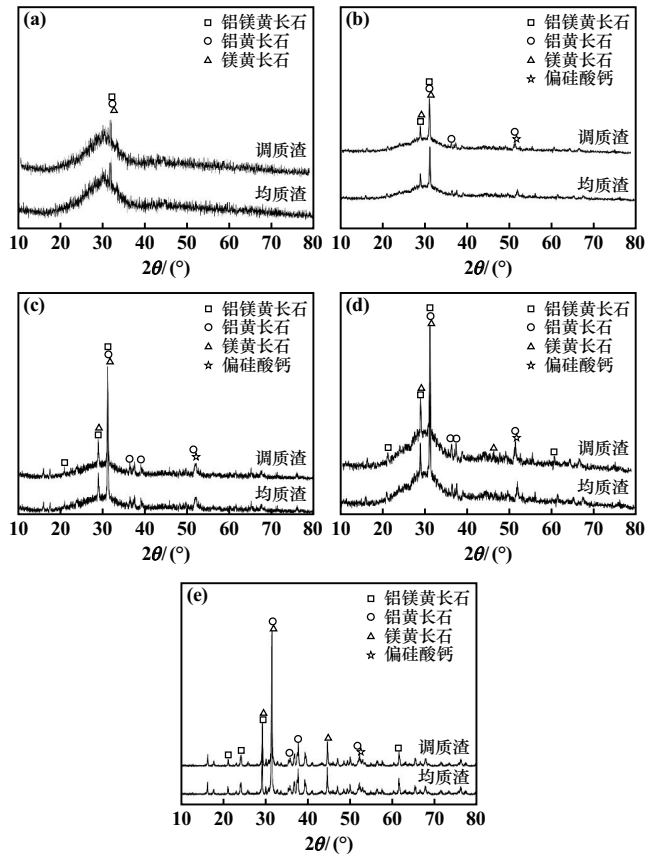
表4 高炉渣不同部位成分及含量

| 调质剂添加量/% | 取样位置 | 成分及含量/% | | | |
|----------|------|------------------|-------|------|--------------------------------|
| | | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
| 2.64 | 上 | 33.03 | 36.33 | 8.60 | 15.43 |
| | 中 | 33.05 | 36.35 | 8.61 | 15.47 |
| | 下 | 33.03 | 36.39 | 8.67 | 15.49 |
| | 计算值 | 33.05 | 36.36 | 8.65 | 15.47 |
| 9.27 | 上 | 31.85 | 36.66 | 8.65 | 14.57 |
| | 中 | 31.83 | 36.65 | 8.63 | 14.55 |
| | 下 | 31.90 | 36.60 | 8.71 | 14.63 |
| | 计算值 | 31.85 | 36.63 | 8.68 | 14.59 |
| 15.43 | 上 | 30.75 | 36.85 | 8.75 | 13.76 |
| | 中 | 30.74 | 36.86 | 8.70 | 13.75 |
| | 下 | 30.71 | 36.87 | 8.75 | 13.75 |
| | 计算值 | 30.73 | 36.87 | 8.70 | 13.77 |
| 21.18 | 上 | 29.73 | 37.13 | 8.77 | 13.28 |
| | 中 | 29.73 | 37.15 | 8.75 | 13.05 |
| | 下 | 29.67 | 37.09 | 8.69 | 13.07 |
| | 计算值 | 29.69 | 37.11 | 8.73 | 13.01 |
| 26.55 | 上 | 28.75 | 37.30 | 8.77 | 12.26 |
| | 中 | 28.77 | 37.39 | 8.76 | 12.27 |
| | 下 | 28.69 | 37.33 | 8.70 | 12.33 |
| | 计算值 | 28.71 | 37.33 | 8.75 | 12.29 |

含量基本一致,验证了高炉渣在黏度值达到稳定时已经完成了均质化。

2.2.2 矿相分析

高炉渣矿相析出与其成分密切相关,成分相同的高炉渣矿相组成也应该相同。分别将不同调质剂添加量下黏度值达到稳定的高炉渣取出,破碎筛分后进行矿相分析,并与充分均质化对比高炉渣进行矿相对比,结果见图9。不同调质剂添加量下,黏度值达到稳定状态的调质渣与充分均质化对比高炉渣矿相析出种类基本一致,矿相衍射峰强度也基本相同。调质剂添加量2.64%时,高炉渣析出矿相为铝镁黄长石、铝黄长石和镁黄长石;继续增加调质剂添加量,矿相析出种类增多,衍射峰强度也逐渐增强,添加量增加到9.27%时,开始有偏硅酸钙析出。综上所述,黏度值达到稳定时的高炉渣可以认定为已经达到均质化状态。



(a) 调质剂添加量 2.64%; (b) 调质剂添加量 9.27%
(c) 调质剂添加量 15.43%; (d) 调质剂添加量 21.18%
(e) 调质剂添加量 26.55%

图9 不同调质剂添加量高炉渣矿相分析结果

2.2.3 气淬粒化高炉渣中试实验

采用不同调质剂添加量下的均质化高炉渣进行喷吹粒化中试实验(实验原料总重 30 kg),研究高炉渣粒化效果,并对粒化渣珠进行粒径筛分和矿相分析。

炉渣倾倒温度 1 600 ℃,喷嘴出口孔径 3 mm,冷渣器转速 5.5 r/min,喷吹压力 0.2 MPa,将气淬制备的渣珠按照粒径 0.15 mm、0.28 mm、1 mm、2.5 mm 和 5 mm 分为 6 个区间,不同调质剂添加量下渣珠粒径分布结果见图 10。由图 10 可知,随调质剂添加量增加,纤维含量逐渐减少,其中小粒径渣珠数量增加,大粒径渣块数量明显减少;粒径主要位于 1~2.5 mm 之间,基本呈正态分布,粒径分布较均匀。

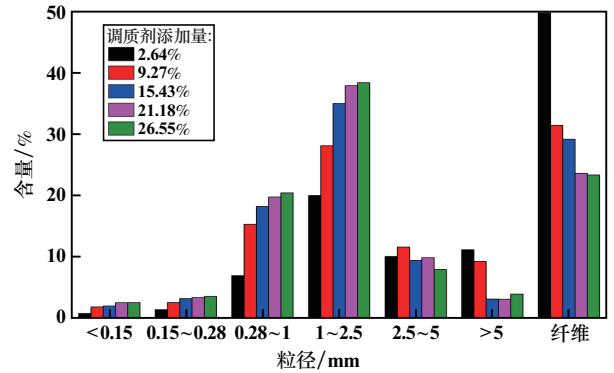
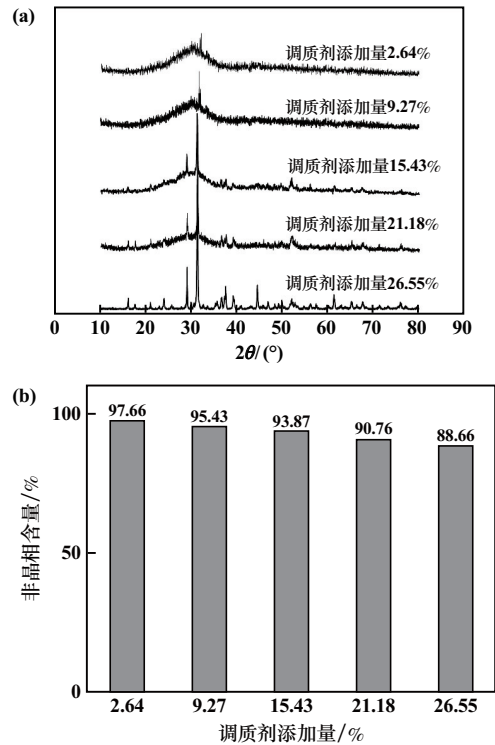


图10 不同调质剂添加量下渣珠粒径分布

不同调质剂添加量下渣珠矿相及非晶相含量分析结果见图 11。由图 11 可知,随调质剂添加量增加,渣珠矿相析出相增加,衍射峰强度逐渐增强,矿相数量也逐渐增多,但非晶相含量均符合国家标准 GB/T 18046—2008 矿渣中非晶相含量不得低于 85%的要求。



(a) 渣珠矿相; (b) 非晶相含量

图11 不同调质剂添加量下渣珠矿相及非晶相含量分析结果

渣珠外观形貌如图12所示。渣珠表面光滑平整,呈椭球形,粒径越小,渣珠透明度越高,由此可知粒径越小,渣珠非晶相含量也越高;随添加量增加,粒径整体有所增大,形状也越来越不规则。

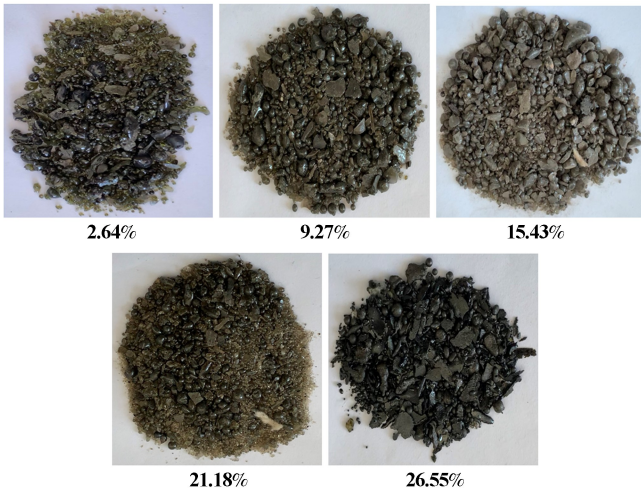


图12 渣珠外观形貌

综上所述,高炉渣粒化效果良好,满足国标要求。高炉渣均质化研究对于高炉渣高附加值综合利用具有重要价值。

3 结 论

1) 均质化时间随调质剂添加量增加先减少后增加,添加量为15.43%时均质化用时最短;粒度大于1.75 mm时,均质化时间明显增加;随炉渣温度升高,均质化时间逐渐缩短。

2) 黏度值稳定后的高炉渣各成分及含量与充分均质化对比高炉渣成分及含量基本一致,且矿相析出基本一致,验证了高炉渣黏度值达到稳定状态时已经完成均质化。

3) 粒化渣珠粒径主要位于1~2.5 mm,基本呈正

态分布,矿相数量随调质剂添加量增加而增加,黏度值稳定后的高炉渣粒化效果良好,非晶相含量均高于85%,满足国家标准要求。

参考文献:

- [1] 康月,刘超,张玉柱.高炉渣作为气淬喷吹原料的可行性分析[J].中国冶金,2021,31(5):127-131.
- [2] 康月,刘超,张玉柱,等.气淬法粒化高炉渣实验研究[J].东北大学学报(自然科学版),2020,41(2):212-216.
- [3] 郝帅,罗果萍,陈银胜,等.MgO掺杂对高炉渣熔融调质钢渣物相组成及结构的影响[J].矿冶工程,2023,43(1):95-98.
- [4] 胡心光,沈峰满,郑海燕,等.温度对CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO高炉渣系Al₂O₃活度的影响[J].钢铁,2022,57(4):1-14.
- [5] 顾晓薇,张延年,张伟峰,等.大宗工业固废高值建材化利用研究现状与展望[J].金属矿山,2022(1):2-13.
- [6] 徐国伟,秦勤,于庆波.转杯粒化装置中高炉渣颗粒换热特性模拟[J].材料与冶金学报,2021,20(3):167-172.
- [7] 张士理,赵明,马萍,等.转杯离心粒化熔融高炉渣数值模拟[J].钢铁,2020,55(7):127-133.
- [8] KANG Y, LIU C, ZHANG Y Z, et al. Influence of crystallization behavior of gas quenching blast furnace slag on the preparation of amorphous slag beads[J]. Crystals, 2020, 10(1):30-43.
- [9] KANG Y, LIU C, ZHANG Y Z, et al. Granulation mechanism of gas quenching blast furnace slag with different basicities[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2020, 47(10):1206-1216.
- [10] 夏云进,李孝攀,李杰,等.氧化钙颗粒在CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅体系炉渣中的溶解行为[J].过程工程学报,2017,17(5):1041-1046.
- [11] 喻彬,吕学伟,向升林,等.Al₂O₃、SiO₂在铁酸钙系熔体中的溶解动力学[C]//“第十届中国钢铁年会”暨“第六届宝钢学术年会”论文集,2015:909-917.
- [12] Nobuhiro M, Hiroshi N. Rapid Dissolution of quicklime into molten slag by internally formed gas[J]. Metall Mater Trans B, 2017, 48(1):113-118.

引用本文:康月,刘超,张玉柱,等.高炉渣均质化行为及其粒化效果研究[J].矿冶工程,2023,43(4):119-124.

(上接第118页)

- [5] 马福宝,陈晨,雷占昌.湿法炼锌净化渣碱浸提钴试验研究[J].矿冶工程,2022,42(3):112-114.
- [6] 张登凯,张伟,周科华.铋盐正向净化工艺在3.2 m²大极板锌电解中的应用[J].有色金属工程,2014,4(2):45-48.
- [7] 金鑫.湿法炼锌主流程β-萘酚除钴生产实践[J].中国有色冶金,2016,45(1):33-36.
- [8] 郑淑萍,任锐,杨溪野.有机除钴剂在湿法炼锌工艺中的应用[J].矿冶,2019,28(6):45-48.
- [9] 彭造伟,刘文生.B除钴剂除钴机理及其在净化除钴中的应用[J].中国有色冶金,2021,50(6):29-33.
- [10] 梁艳辉,王国栋.新型有机剂净化除钴方法在生产实践中研究与应用[J].矿冶,2018,27(3):75-78.
- [11] 张强,李伟强,金山,等.两段高温除钴三段深度净化工艺的改进与实施[J].有色金属(冶炼部分),2017(11):14-17.
- [12] XU R, Ma K, GUO Z. Activation mechanism of Sb₂O₃ during removal of cobalt from zinc sulphate solution[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3-4):150-153.

引用本文:周科华.铋粉在铋盐净化除钴生产中的工艺参数优化试验[J].矿冶工程,2023,43(4):115-118.