

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0817- 05

# 合成高炉渣中 TiO<sub>2</sub> 还原的发泡特性参数<sup>①</sup>

吴 铿<sup>1</sup>, 赵 勇<sup>1</sup>, 潜 伟<sup>1</sup>, 牛 强<sup>2</sup>, 左 兵<sup>1</sup>, 张 二 华<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 冶金学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

**[摘 要]** 测定了在不同条件下, 合成高炉渣中 TiO<sub>2</sub> 被碳还原时泡沫渣高度与时间的关系。由实验数据和改进的计算程序确定了该发泡过程的发泡特性参数, 实现了对发泡过程进行定量描述。着重分析了初渣中 TiC 的含量和还原过程产生 TiC 对发泡过程的影响, 确定了引起含高 TiO<sub>2</sub> 渣在发泡时产生多次发泡的原因。

**[关键词]** 泡沫渣; 高炉渣; TiO<sub>2</sub> 还原; 内生气源; TiC

**[中图分类号]** TF 01; O 648. 24

**[文献标识码]** A

高炉冶炼全钒钛磁铁矿过程中, 泡沫渣是冶炼过程中的一个重要问题。炉外泡沫渣会降低炉前装渣的能力, 影响渣铁正常排放; 炉内泡沫渣则会增加鼓风阻力, 造成冶炼强度降低和炉况不顺行<sup>[1]</sup>。钒钛磁铁矿还原过程产生的泡沫属于由内生气源引起的泡沫, 其形状为球状。内生气源与外生气源不同, 它引起的发泡高度随时间变化, 整个发泡过程是一个生成和消亡的动态非平衡过程<sup>[2, 3]</sup>。对高钛泡沫渣的发泡过程已有一些文献进行了讨论, 但对发泡过程都是采用定性的描述, 也发现有二次发泡现象<sup>[4, 5]</sup>。要对发泡过程有深入了解和对整个发泡过程进行控制, 其前提是要对发泡过程进行定量描述。Fruehan 和他的助手将 Birkman 在低温水溶液中得到的泡沫化指数应用到高温冶金熔渣中, 为定量研究高温熔体泡沫化现象和熔渣发泡性能与熔渣物性的关系提供了新思路<sup>[6]</sup>。但这种方法仅仅适用于熔渣为牛顿流体时, 由外生气源形成的泡沫现象, 对由内生气源引起的发泡过程是不适用的<sup>[7, 8]</sup>。在前期的工作中已经建立了内生气源引起的发泡特性方程, 氧化物在熔池中与固体碳还原产生泡沫化现象的发泡特性方程如下所示<sup>[9, 10]</sup>:

$$h = \frac{\Gamma' K_1}{S(k_1 - K_1)}(e^{-K_1 t'} - e^{-k_1 t}) \quad (0 \leq t < t')$$

$$h = h' e^{-k_1(t-t')} \quad (t' \leq t \leq t'') \quad (1)$$

$$\bar{\tau}_1 = \frac{1}{(k_1 - K_1)t' e^{-K_1 t'} \left[ \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-K_1 t}}{K_1} \right) + \frac{1}{K_1} - \frac{1}{k_1} \right]} \quad (0 \sim t \sim t')$$

$$\bar{\tau}_2 = \frac{Sh'}{Qt'k}(1 - e^{kt}) \quad (t' \sim t \sim t'')$$

$$\bar{\tau}_{av} = \bar{\tau}_1 + \bar{\tau}_2 \quad (0 \sim t \sim t'') \quad (3)$$

$$i_1 = \frac{1}{t'^2(k_1 - K_1)e^{-K_1 t'} \left[ \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} - \frac{e^{-K_1 t}}{K_1} \right) + \frac{1}{K_1} - \frac{1}{k_1} \right]} \quad (0 \sim t \sim t')$$

$$i_2 = \frac{Sh'}{t'Qk(t'' - t')} (1 - e^{kt}) \quad (t' \sim t \sim t'')$$

$$i = i_1 + i_2 \quad (0 \sim t \sim t'') \quad (4)$$

通过改进的计算程序和实验数据, 可以求出发泡过程的特性参数。其中发泡系数  $K_1$  和消泡系数  $k_1$  可以定量描述发泡和消泡程度, 平均发泡寿命  $\bar{\tau}_{av}$  和发泡强度  $i$  定量说明对整个过程的发泡情况。由此实现了定量描述内生气源的发泡过程。

## 1 实验过程和数据处理

含 TiO<sub>2</sub> 熔渣与碳还原时熔渣发泡的实验是在图 1 所示的碳管电阻炉中进行的。其型号为 RTG-30-250, 碳管内径 × 长度 =  $d60 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ , 高温区长度为 80 mm, 采用氩气作为保护气体, 炉体和电极都采用水冷却。控温设备为四川仪表十五厂生产的 JWT-70-702 型控温仪, 采用钨铼热电偶, 温度误差 1%, 总控温精度为  $\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。合成渣的成分为 37.20% CaO, 33.80% SiO<sub>2</sub>, 18.00% MgO 和 11.00% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。含 TiC 的熔渣是在石墨坩埚中加入 200 g 合成渣和 40 g TiO<sub>2</sub>, 在 1 500  $^\circ\text{C}$  温度下, 还原 1 h, 还原后熔渣中 TiC 的含量为 1.95%。试验条件

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50034010)  
[作者简介] 吴 铿(1951-), 男, 教授, 博士。

[收稿日期] 2001- 09- 11; [修订日期] 2002- 01- 04

如表 1 所示。

石墨坩埚尺寸为  $d40\text{ mm} \times 130\text{ mm}$ 。在其上面

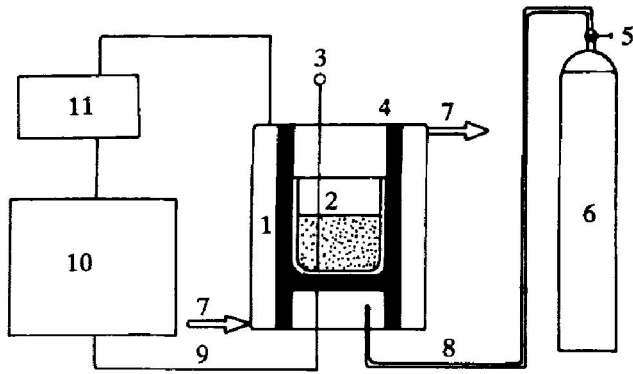


图 1 实验设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1—Tammann furnace; 2—Crucible and slag;
- 3—Molybdenum wire; 4—Carbon tube; 5—Valve;
- 6—Gas; 7—Cooling water; 8—Gas inlet tube;
- 9—Thermocouple; 10—Power supply;
- 11—Temperature control unit

表 1 实验条件

Table 1 Conditions of experiment

Exp. No.	Amount/g		$t/^\circ\text{C}$	Adding amount/g	
	Synthetic slag	Containing TiC slag		TiO <sub>2</sub>	Fe
1	40	20	1 480	10	0
2	40	20	1 580	10	0
3	40	20	1 480	5	0
4	20	40	1 480	10	0
5	20	40	1 480	15	0
6	0	70	1 580	5	0
7	0	70	1 580	10	0
8	0	70	1 580	15	0
9	30	30	1 580	10	0
10	30	30	1 580	10	30

表 2 不同条件下的发泡特性参数

Table 2 Foaming behavior parameters at different test conditions

No.	Variety	Parameter	$K_1/10^{-5}\text{ min}$	$k_1/\text{min}$	$\tau_{av}/\text{min}$	$i$	Error/%
1	$t/^\circ\text{C}$	1 480	2.535 1	0.096 1	3.512 7	0.418 3	3.09
2	$t/^\circ\text{C}$	1 580	2.246 2	0.398 5	2.088 7	0.273 6	3.25
3	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	5	4.839 2	0.053 4	2.966 2	0.480 7	5.81
4	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	10	0.891 1	0.563 9	1.937 5	0.217 6	0.91
5	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	15	0.524 1	0.200 1	4.334 7	0.418 1	0.88
6	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	5	3.837 0	1.485 0	0.766 5	0.198 2	8.49
7	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	10	1.415 4	0.244 4	3.250 2	0.326 1	4.71
8	Adding amount of TiO <sub>2</sub> /g	15	2.285 7	0.075 1	7.616 3	0.539 6	3.00
9	Adding amount of Fe/g	0	0.706 0	0.068 5	2.373 6	0.471 9	3.88
10	Adding amount of Fe/g	30	2.280 8	0.779 5	1.336 8	0.341 4	1.14

加尺寸为  $d43\text{ mm}$  的石墨材质保护套管，一直加到炉口。这样可以防止熔渣在发泡时溢出坩埚和使加入的发泡剂全部进入到坩埚，而且起到了对碳管的保护作用。TiO<sub>2</sub> 为分析纯，每包为 5 g，熔渣熔化后，按所需量加入。加入后每隔 0.25 min 用钼丝测量发泡高度，直到熔体完全消泡为止。熔渣发泡增加的高度  $h$  是熔渣发泡前后高度之差。由实验得到不同时间的  $h$  数据，利用改进的计算程序可求出发泡性能参数。

## 2 结果和讨论

含 TiO<sub>2</sub> 熔渣在还原时产生的发泡高度会产生一些波动，波动的幅度和频率与实验条件有关，特别是与熔渣中的 TiC 含量有关。表 2 给出了在不同实验条件下和通过实验数据计算出的发泡特性参数和相对应的误差。

图 2 给出了不同温度条件下 TiO<sub>2</sub> 还原引起的发泡过程的曲线。温度不同时，熔渣发泡过程有差异，在温度 1 580 °C 时，达到最大发泡高度比在 1 480 °C 时要高，而发泡时间要短。对比表 2 实验 1 和 2 的发泡特性参数可见，1 480 °C 时发泡系数、平均发泡寿命和发泡强度比 1 580 °C 大，而消泡系数要比 1 580 °C 时小。消泡系数越小，表明消泡速度越慢。温度升高，氧化物与碳的反应速度加快，产生气体量的速度也提高，这将使泡沫达到的高度变高。但是，温度升高时熔渣粘度下降。反应生成的小气泡易于聚集生成大气泡，气泡的上升速度也会加快，这会加速泡沫的衰减。

表 2 中试验编号 3 和 1 是加入不同含量 TiO<sub>2</sub> 引起发泡的特性参数。含 TiC 熔渣 33% 的情况下，加入 TiO<sub>2</sub> 由 5 g 增加到 10 g 后，整个发泡高度增加

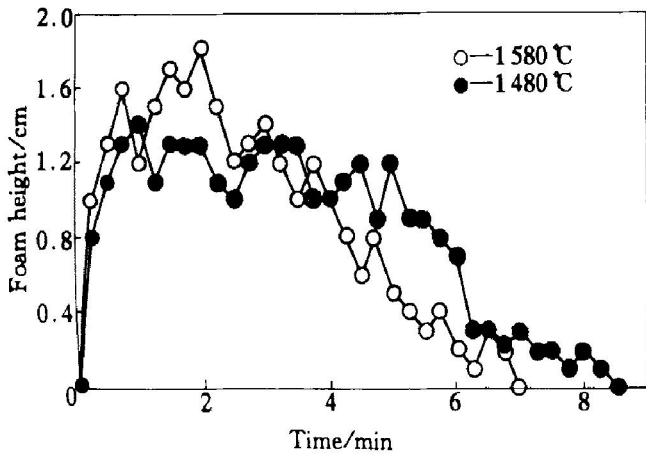


图 2 温度对 TiO<sub>2</sub> 还原引起的发泡过程的影响

Fig. 2 Influence of temperature on foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub>

和发泡过程变长(见图 3)。对应的平均发泡寿命增加了 0.18 倍, 而发泡强度则降低了 0.15 倍, 发泡系数变小, 消泡系数增大。图 4 所示是含 TiC 熔渣 66% 的发泡过程曲线。对比图 3 和图 4 可以发现, 熔渣中 TiC 的含量增加后, 熔渣发泡过程曲线由原来仅是曲线波动(图 3), 到形成一些峰(图 4), 峰的个数和峰值随 TiO<sub>2</sub> 加入量增多而增加。其原因是熔渣含高 TiC, 而 TiO<sub>2</sub> 还原后又形成 TiC, 使得还原反应动力学条件进一步变差, 产生还原气体的速度也下降。另一方面熔渣粘度升高后, 气体在渣中停留时间变长, 导致发泡过程出现一些峰值现象。含 TiC 熔渣为 66% 时, 当加入 TiO<sub>2</sub> 由 10 g 增加到 15 g, 除发泡和消泡系数降低, 平均发泡寿命和发泡强度增加。对比表 2 试验编号 1 和 4, TiO<sub>2</sub> 加入量都为 10 g 时, 当渣中 TiC 含量增加时, 除消泡系数增加, 其他参数都明显变小。表明在 1 480 °C 时, 渣中

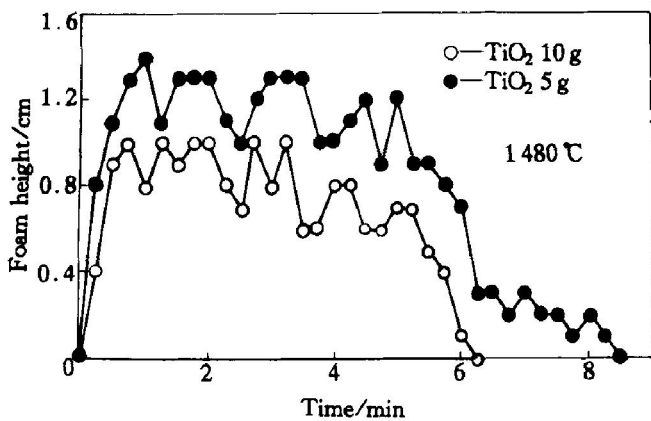


图 3 加入不同 TiO<sub>2</sub> 量对发泡过程的影响( w (TiC) = 33%)

Fig. 3 Influence of adding TiO<sub>2</sub> amount on foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub>( w (TiC) = 33%)

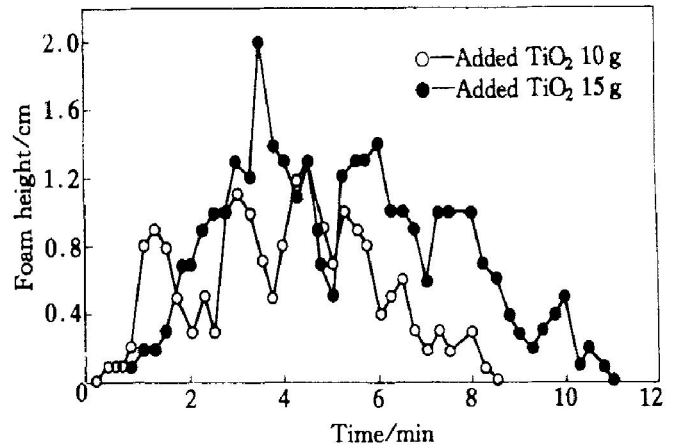


图 4 加入不同 TiO<sub>2</sub> 量对发泡过程的影响( w (TiC) = 66%)

Fig. 4 Influence of adding TiO<sub>2</sub> amount on foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub>( w (TiC) = 66%)

TiC 增加后, 最高点的高度降低, 整个发泡过程时间变长, 即发泡激烈程度下降。

图 5 所示为 1 580 °C 下, 100% 的 TiC 渣中加入不同 TiO<sub>2</sub> 量的发泡过程。发泡过程同样出现数个峰, 随 TiO<sub>2</sub> 加入量的增加, 峰的个数和幅值明显增多。在加入 TiO<sub>2</sub> 量为 15 g 时会出现在两个峰之间持续时间变长的情况, 出现了数次发泡现象。TiO<sub>2</sub> 还原后在碳饱和的情况下, 极易在反应界面生成更多的 TiC, 引起表面粘度急剧上升, 阻碍了 TiO<sub>2</sub> 还原。当界面上高含量的 TiO<sub>2</sub> 向内部扩散后, TiC 浓度下降, TiO<sub>2</sub> 会被进一步还原。如界面上 TiC 扩散速度较低时, 两个峰之间持续时间变

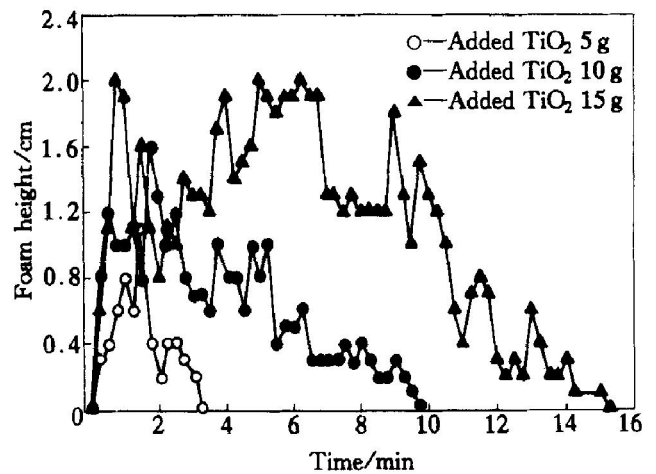


图 5 加入不同 TiO<sub>2</sub> 量对发泡过程的影响( w (TiC) = 100%)

Fig. 5 Influence of adding TiO<sub>2</sub> amount on foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub>( w (TiC) = 100%)

长。TiC 是引起发泡过程出现数个峰现象的主要原因。从试验编号6~ 8结果(表 2)可见, TiO<sub>2</sub> 加入量为 10 g(试验编号 7) 的平均发泡寿命和发泡强度比加入 5 g(实验编号 6) 分别增加了 3.24 倍和 0.65 倍, 加入 15 g(实验编号 8) 则分别增加了 8.94 倍和 1.70 倍。发泡系数先下降后又回升, 而消泡系数却分别降低了 5.08 倍到 18.77 倍。

刘建民等<sup>[5]</sup>在研究含高 Ti 渣冶炼泡沫渣的机理时, 使用的熔渣是在石墨坩锅中熔炼后的钒钛渣。在加入不同含 Ti 烧结矿后, 发现有二次发泡现象, 即发泡过程出现两个高峰。他认为第一次高峰是 FeO 还原所致, 二次发泡是由于 TiO<sub>2</sub> 还原。而杨兆祥等<sup>[4]</sup>研究高 Ti 渣发泡过程时, 是直接将含高 TiO<sub>2</sub> 合成渣与碳反应, 发泡过程没有发现二次发泡现象。依据本文中研究结果, 在高 TiC 的情况下, 可能出现二次以上的峰。由热力学看, 铁氧化物比钛氧化物易还原, 但这两种氧化物均以不同价态的氧化物存在, 而且它们都是逐级还原<sup>[1]</sup>。在文献[4]中, 并没有发现 TiO<sub>2</sub> 呈逐级还原。含铁氧化物的发泡过程也没有发现逐级还原的现象, 即只有一个峰<sup>[9]</sup>。综合上述分析认为, 含高钛渣还原发泡过程是否出现多个峰值主要与界面的 TiC 含量和扩散速度有关, 初渣中和反应过程中生成的 TiC 对此有很大影响。

图 6 中比较了加入生铁对 TiO<sub>2</sub> 还原引起熔渣发泡的影响。由试验编号 9 和 10 的发泡特性参数可见, 加入铁水使发泡和消泡系数分别增加了 2.24 倍和 10.38 倍, 平均发泡寿命和发泡强度均降低, 这是由于发泡时间变短所致。上述结果表明试验编号 10 的发泡过程进行地较快, 即发泡和消泡速度

都很快。从图 6 发泡过程曲线可见, 加入生铁后发泡过程曲线比较平滑。这是因为铁液存在时, 熔渣中的 TiO<sub>2</sub> 会与铁水中的碳在渣金界面上进行反应, 这时会发生 Marangoni 效应, 引起渣金界面激烈扰动, 加速界面的传质速度。

### 3 结论

含 TiC 熔渣中碳还原 TiO<sub>2</sub> 引起的发泡过程相当复杂, 初渣中 TiC 含量较高和 TiO<sub>2</sub> 量较多时, 发泡过程会出现数个峰。反应界面上的 TiC 浓度和扩散速度影响峰的个数、幅度和出现的频率。采用发泡系数  $K_1$  和消泡系数  $k_1$ , 可以定量描述发泡和消泡程度, 用平均发泡寿命  $\tau_{av}$  和发泡强度  $i$ , 对整个过程的发泡情况可进行定量描述。这为深入研究含高 TiO<sub>2</sub> 熔渣的泡沫现象提供了必要的基础。

#### 符号表

- $h'$  —还原终了时刻发泡高度, cm;
- $h$  —发泡高度, cm;
- $K_1$  —发泡系数, 1/min;
- $k_1$  —消泡系数, 1/min;
- $Q$  —还原气体产生的, cm<sup>3</sup>;
- $S$  —坩锅截面积, cm<sup>2</sup>;
- $t'$  —还原终了的时间, min;
- $t$  —时间, min;
- $\Gamma'$  —发泡方程常数, cm<sup>2</sup>;
- $\tau_{av}$  —平均发泡寿命, min;
- $\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_2$  —发泡和消泡过程的平均发泡寿命, min;
- $i$  —发泡强度, %;
- $i_1, i_2$  —发泡和消泡过程的发泡强度, %。

#### [ REFERENCES ]

[ 1 ] 马家源, 孙希文, 刁日升. 高炉冶炼钒钛磁铁矿理论与实践 [ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 10- 14.  
MA Jia-yuan, SUN Xi-wen, DIAO Ri-sheng. Theory and Practice of Smelting Vanadium-Bearing Titanomagnetite With BF [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 10- 14.

[ 2 ] 吴 铿, 潜 伟, 储少军, 等. 制备泡沫铝时增粘过程的基础研究 [ J ]. 中国有色金属学报, 1998, 8( Suppl. 1 ): 80- 85.  
WU Keng, Qian Wei, CHU Shao-jun, et al. The pro-

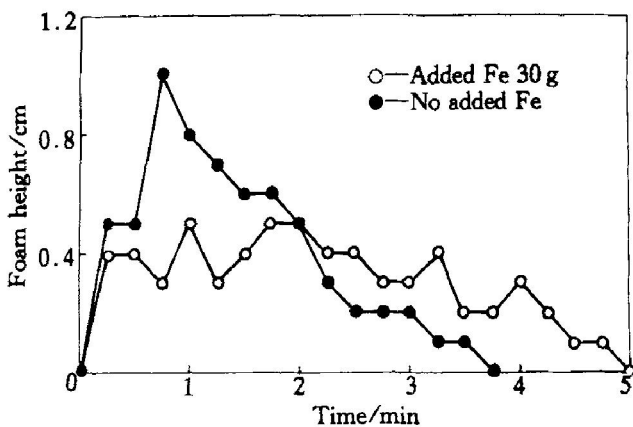


图 6 加入不同液态 Fe 量对发泡过程的影响

Fig. 6 Influence of adding Fe amount on foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub>

- cess of increasing viscosity for producing foam Al [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(Suppl. 1): 80– 85.
- [3] 吴 铿, 梁志刚, 张炳哲, 内生气源发泡过程的平均寿命和发泡强度 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 909– 913.  
WU Keng, LIANG Zhir-gang, ZHANG Bing-zhe, et al. Average foaming life and foaming intensity of foaming process originated from reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 909– 913.
- [4] 杨兆祥, 王克然. 高炉冶炼钒钛磁铁矿理论与实践 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 147– 151.  
YANG Zhao-xiang, WANG Ke-ran. Theory and Practice of Smelting Vanadium-Bearing Titanomagnetite With BF [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 147– 151.
- [5] 刘建明, 贾学庆, 卢贤俊, 等. 高炉高钛渣冶炼泡沫形成机理及影响因素的研究 [J]. 钢铁钒钛, 1991, 12(2): 33– 37.  
LIU Jian-ming, JIA Xue-qing, LU Xian-jun, et al. Research on foaming slag of smelting vanadium-bearing titanomagnetite with BF [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1991, 12(2): 33– 37.
- [6] Zhang Y. Fruehan R J. Effect of the bubble size and chemical reactions on slag foaming [J]. Met Trans, 1995, 26(B): 803– 812.
- [7] Wu K, Chu S, Qian W, et al. Investigation into rheological characteristic and foaming behaviour of molten slags [J]. Steel J Research, 1999, 70(7): 247– 251.
- [8] 吴 铿, 潜 伟, 储少军, 等. 几种典型冶金熔渣体结构方程的实验研究 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 407– 412.  
WU Keng, QIAN Wei, CHU Shaor-jun, et al. Rheological characteristic of some metallurgical metal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous, 1999, 9(2): 407– 412.
- [9] 吴 铿, 姚克虎, 储少军, 等. 合成渣中还原高炉粉尘的发泡特性参数 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(3): 268– 271.  
WU Keng, YAO Ke-hu, CHU Shaor-jun, et al. The foam behavior parameters in foaming process caused by reduction of blast furnace dust and sludge [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2001, 1(3): 268– 271.
- [10] 吴 铿. 泡沫冶金熔体的基础理论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 125– 130.  
WU Keng. Fundamental Theory on Melts of Bubble Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 125– 130.
- [11] 吴 铿, 窦力威, 姚克虎, 等. 高炉粉尘在铁浴熔融还原发泡过程的研究 [J]. 中国环境科学, 2001, 21(4): 335– 338.  
WU Keng, DOU Li-wei, YAO Ke-hu, et al. Research on the foaming process of smelting reduction of blast furnace dust and sludge in iron bath [J]. China Environmental Science, 2001, 21(4): 335– 338.

## Foam behavior parameter in foaming process originated from reducing TiO<sub>2</sub> in synthetic blast furnace slag

WU Keng<sup>1</sup>, ZHAO Yong<sup>1</sup>, QIAN Wei<sup>1</sup>, NIU Qiang<sup>2</sup>, ZUO Bing<sup>1</sup>, ZHANG Er-hua<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**[Abstract]** The relationship between the foam height and time is measured for foaming processes originated from reducing TiO<sub>2</sub> in the synthetic blast furnace slag under different condition. The foam behavior parameter is determined by means of the experimental results and the modified computer program. In this way, this foaming process can be described quantitatively and the influence of TiC content in original slag and the TiC in the reducing TiO<sub>2</sub> on the foaming processes can be analyzed. The reason is determined why more times foaming phenomenon can take place in slag containing high TiO<sub>2</sub>.

**[Key words]** foaming slag; blast furnace slag; reducing TiO<sub>2</sub>; foam caused by reduction; TiC

(编辑 朱忠国)