

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.08.006

用于高炉炼铁的低 CSR 焦炭机理探讨

李 杰¹, 程 欢², 梁英华², 黄世平³

(1. 河钢集团石钢公司 技术中心, 河北 石家庄 050031; 2. 华北理工大学 化学工程学院, 河北 唐山 063210; 3. 河钢股份有限公司 钢研院, 河北 石家庄 050023)

摘 要:通过对多温度条件下的热性能及微观结构研究, 探讨可用于高炉炼铁的低 CSR 焦炭机理。采用自主研发的焦炭多温度条件下的热性能检测方法, 考察不同温度条件下焦炭的热性能变化, 并采用微观组织和气孔结构分析, 解释宏观热性能随温度的变化规律。结果表明, 低 CSR 的 CH 焦炭虽然低温区(1 050 ℃、1 100 ℃)的热强度 CSR₂₅ 值较低, 但在 1 150 ℃与 XY 焦炭实现交叉, 高温区(>1 150 ℃)的热强度 CSR₂₅ 值较高。CH 焦炭的组织各向异性程度偏低, 中小孔径气孔数量多。低 CSR 的 CH 焦炭在高温区具有较高的热强度值, 这是该焦炭可用于高炉炼铁的主要原因, 说明国标 CRI、CSR 方法只检测 1 100 ℃一个温度点是不够的。CH 焦炭组织各向异性程度低导致气孔壁基质与 CO₂ 发生化学反应速率快, 结构中小孔径气孔数量多导致内扩散阻力大, 两者之间的竞争关系导致 CH 焦炭的溶损反应模式很快达到表面劣化, 保护了焦炭内核, 使 CH 焦炭在高温区具有较高的热强度, 这是低 CSR 的 CH 焦炭可用于高炉炼铁更深层次的机理。

关键词:焦炭; 温度条件; 热强度; 溶损反应模式**中图分类号:** TF526.1**文献标识码:** A**文章编号:** 1000-8365(2019)08-0778-05

Study on the Mechanism of Low CSR Coke Used in Blast Furnace Iron Smelting

LI Jie¹, CHENG Huan², LIANG Yinghua², HUANG Shiping³

(1. Technical Centre, HBIS Group Shisteel Company, Shijiazhuang 050031, China; 2. School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 3. Steel Institute, HBIS Group, Shijiazhuang 050023, China)

Abstract: The mechanism of low CSR coke used in blast furnace ironmaking was discussed by studying its thermal properties under multi-temperature conditions and microstructure. The self-developed thermal performance test method for coke under multi-temperature conditions was adopted to investigate the changes of thermal performance of coke under different temperature conditions, and the microstructure and stomatal structure were analyzed to explain the changes of macroscopic thermal performance with temperature. The results show that low CH coke though the low temperature zone of CSR (1 050 ℃ and 1 100 ℃) thermal intensity CSR₂₅ value is low, but in 1 150 ℃ and XY coke to realize cross, high temperature (>1 150 ℃) thermal intensity CSR₂₅ value is higher. The anisotropy of CH coke is low, and the number of small and medium diameter pores is high. Low CH coke at high temperature of CSR has high thermal strength value, this is the main cause of coke can be used for blast furnace ironmaking, it is indicated that the national standard method of CRI, CSR only testing one temperature of 1 100 ℃ is not enough. The low degree of anisotropy in CH coke structure leads to the rapid chemical reaction rate between the stomatal wall matrix and CO₂. The number of pores with small and medium diameter in the structure leads to large internal diffusion resistance. The competitive relationship between the two results in the dissolution loss reaction mode of CH coke quickly reaching the surface degradation, which protects the core of the coke and makes the CH coke have higher thermal strength in the high temperature area. This is the deeper mechanism that the low CSR CH coke can be used in blast furnace ironmaking.

Key words: coke; temperature conditions; thermal strength; solution loss reaction mode

焦炭作为高炉的主要炉料之一, 在高炉内起到供热、还原、料柱骨架和渗碳等一系列作用^[1]。因此, 模拟焦炭在高炉中的碳溶反应条件, 试验得到热性质指标对焦炭的热性能进行评价。20 世纪 60 年代末, 新日铁对 3 座高炉进行解剖后发现, 越接近高炉下部的高温区, 焦炭反应的越快, 焦炭的强度和粒度下降的越多^[2]。基于高炉解剖结果, 日本新日铁公司提出了评价焦炭热性能的反应性 CRI 及反应后强度 CSR 试验方法, 得到了世界范围内的广泛认可^[3]。

收稿日期: 2019-03-24**基金项目:** 国家自然科学基金资助重点支持项目(U1361212); 唐山市科技计划应用基础研究项目(18130209a)**作者简介:** 李 杰(1978-), 河北石家庄人, 硕士, 工程师。主要从事高炉炼铁与配煤炼焦方面的工作。**电话:** 17331120285, **E-mail:** 2609229075@qq.com**通讯作者:** 程 欢(1989-), 辽宁阜新人, 博士, 讲师。研究方向:

高炉炼铁与配煤炼焦。电话: 15100539106,

E-mail: chenghuanfuxin@163.com

虽然反应后强度 CSR 目前是衡量焦炭质量最重要的技术指标,但一些学者对该指标的科学性提出了质疑。Goleczka 等^[4]认为由于铁氧化物中氧含量的限制,焦炭在高炉中由碳溶反应导致的溶蚀量只有 20%~30%,日本方法恒时间 2 h 试验条件的合理性有待商榷。Nomura 等^[5]认为高反应性焦炭同样可以用于高炉炼铁,并尝试解释其原因。汪琦等^[6]认为日本方法只检测 1 100 ℃ 一个温度点,对焦炭在高炉中由低温到高温的溶损行为模拟存在缺陷。总之,如何充分模拟焦炭在高炉中的劣化行为,提出可以准确评价焦炭质量的热性质检测方法及指标,是炼铁和炼焦工作者一直努力的方向。

焦炭是一种多孔体材料,宏观性质由气孔壁和气孔结构决定。通常采用光学组织表征焦炭的气孔壁性质,根据气孔结构参数表征焦炭的气孔结构。有研究表明^[7,8],光学组织对焦炭的热性质具有重要影响,各向异性组织含量越高,焦炭的反应后强度 CSR 有增高的趋势。焦炭与 CO₂ 反应时,气孔率上升,孔径增加,气孔壁减薄,同时小气孔合并发展成大气孔。随着气孔率增大,CO₂ 与焦炭的接触面积增大,反应速度相对增快,反应性增大,反应后强度降低^[9]。但是,气孔率与反应性之间也并非是绝对的递增关系,有资料显示^[10],当气孔率大于 44% 时,反应性随气孔率增加而降低。孔径的大小对焦炭的热性能也有影响,金慧军等^[11]针对 4 种含各向异性程度不同的焦炭研究结果证实,不同孔径的气孔与 CO₂ 反应的程度是不同的。

本文针对国内某钢铁公司高炉采用的 2 种高炉焦炭,探讨低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁的机理。

1 试验材料与方法

选取国内某钢铁公司高炉同时使用的 2 种高炉焦炭,分别为 XY 和 CH。

热性质测定:将焦炭破碎并制成 23~25 mm 的球形待测试样,缩分出 7 组,每组焦炭的质量为 200±0.5 g。焦炭热性质采用两种方法进行检测:一是根据国标 GB/T4000-2008,采用 KF-2008H 型焦炭热性质检测装置检测焦炭的反应性 CRI,反应后的强度指标 CSR;另一种是采用自主研制的焦炭综合热性质检测装置(见文献[6]),检测焦炭在 1 050、1 100、1 150、1 200、1 250 和 1 300 ℃ 六个温度点的热性质指标,等溶损反应后强度 CSR₂₅。该方法的原理是分别将焦炭试样升温至上述各温度,与 CO₂ 气体发生反应直至溶损量达到 25%,再采用与国标相同的 I 型转鼓法测定焦炭的热强度。

光学组织测定:将焦炭粉碎至 0.071~1.00 mm,然后与镶嵌粉以 4:2 的比例混合后放入小坩锅中,加热超过 100 ℃ 温度使其融合,再通过镶嵌机制成块状光片。先用砂纸对样品表面进行细磨,再抛光,采用德国蔡司 MY-6000 偏光显微镜测定其光学组织结构。

气孔结构测定:将焦炭试样制成厚度超过 10 mm,表面积在 20 mm×20 mm 左右的块状样品,进行细磨和抛光后,采用 MCA SmartScope 2000 series 型全自动焦炭气孔分析仪测定。

2 试验结果及讨论

2.1 两种焦炭的 CRI 和 CSR 指标评价结果

采用国标方法检测得到的两种焦炭的反应性 CRI 及反应后强度 CSR 指标见表 1。由表 1 可知,两种焦炭对比,CH 焦炭的反应性 CRI 指标明显高于 XY 焦炭,高出约 8%,而反应后强度 CSR 指标明显低于 XY 焦炭,低出约 7%。按国标 CRI、CSR 方法评价,XY 焦炭的质量显著高于 CH 焦炭。

表1 两种焦炭的CRI和CSR指标
Tab.1 The CRI and CSR indexes of the two coke samples

焦炭	CRI(%)	CSR(%)
XY	20.70	65.73
CH	28.69	58.93

然而,从该公司高炉的实际应用效果看,CH 焦炭可部分替代 XY 焦炭用于高炉炼铁,替代量可达到 30%~50% 左右。这说明,低 CSR 的 CH 焦炭同样可以用于高炉炼铁,单纯依靠 CSR 指标评价焦炭质量和指导高炉炼铁,可能在一定程度上造成误导。本文将从多温度条件下的宏观热性能及微观结构,探讨低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁的机理。

2.2 多温度条件下热性能

国标 CRI、CSR 方法只检测了 1 100 ℃ 一个温度点条件下焦炭的溶损行为,而焦炭在高炉中实际经历了由低温到高温一系列温度条件下的溶损。因此,首先通过多温度条件下的热性能分析,探讨低 CSR 的 CH 焦炭可用于高炉炼铁的机理。两种焦炭在指定的六个温度点(1 050、1 100、1 150、1 200、1 250 和 1 300 ℃)条件下的失重率与反应时间的关系如图 1 所示,不同温度条件溶损之后测得的焦炭等溶损反应后强度指标 CSR₂₅ 见表 2。热强度指标 CSR₂₅ 与反应温度 T 的关系,如图 2 所示。

由图 1 可知,两种焦炭随着反应温度升高,均呈现出溶损至 25% 时所需时间缩短、曲线斜率增大的趋势。说明随着反应温度升高,两种焦炭的溶损速率

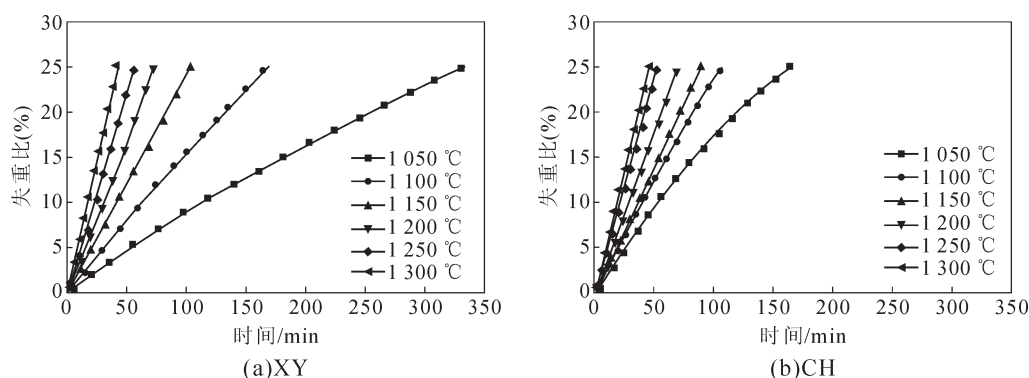
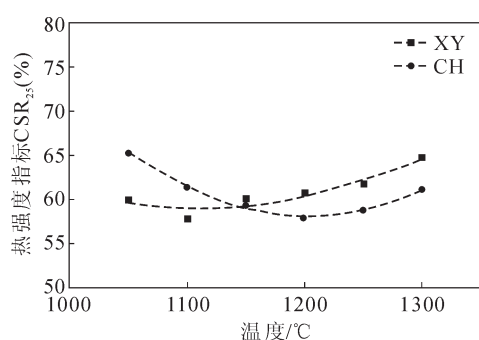


图1 焦炭失重率与反应时间的关系

Fig.1 The relationship between weight loss percentage of coke and reaction time

图2 焦炭的热强度指标 CSR_{25} 与反应温度 T 的关系Fig.2 The relationship between the coke thermal strength index of CSR_{25} and reaction temperature T

均增大。对比分析两种焦炭的溶损速率可知,当温度低于 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,CH 焦炭的溶损速率明显高于 XY 焦炭,当温度超过 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,两种焦炭的溶损速率逐渐接近。

由表 2 可知, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温条件下,CH 焦炭的热强度指标 CSR_{25} 分别为 59.96% 和 57.88% ,明显低于 XY 焦炭,分别低出 5.40% 和 3.61% 。然而,当温度达到 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,CH 焦炭的强度反而高于 XY 焦炭, 1150 、 1200 、 1250 、 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别高出 0.66% 、 2.79% 、 2.88% 和 3.68% ,高出幅度呈现逐渐增大的趋势。

表 2 两种焦炭多温度条件下的热强度 CSR_{25} 指标Tab.2 The thermal strength indexes of CSR_{25} under multi-temperature conditions of the two kind coke samples

焦炭	$1050\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1150\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1300\text{ }^{\circ}\text{C}$
XY	65.36	61.49	59.48	57.91	58.85	61.17
CH	59.96	57.88	60.14	60.70	61.73	64.85

图 2 表明,两种焦炭随着反应温度 T 的升高,热强度指标 CSR_{25} 均呈现先降低再升高的趋势。然

而,CH 焦炭 $CSR_{25}-T$ 曲线的凹口在低温区,XY 焦炭的 $CSR_{25}-T$ 曲线的凹口在高温区。低温条件下 ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$),XY 焦炭的热强度值较高。当温度达到 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$,两种焦炭的热强度值实现交叉。随着温度 T 进一步升高 (高于 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$),CH 焦炭的热强度值反而高于 XY 焦炭。

两种焦炭多温度条件下的热性能检测结果说明,CH 焦炭之所以可以替代 XY 焦炭用于高炉炼铁,是因为虽然 CH 焦炭低温条件下 ($<1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 热强度值低于 XY 焦炭,但高温区 ($>1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) CH 焦炭的热强度值高于 XY 焦炭。由此可见,两种焦炭的热性能大致相当。这与国标方法 CSR 指标判定的结果差异很大。低温条件下的热强度检测结果 CSR_{25} 与国标方法 CSR 指标评价结论一致,均是 XY 焦炭优于 CH 焦炭,但高温条件下的热强度检测结果 CSR_{25} 与低温条件截然相反,CH 焦炭优于 XY 焦炭。因此,温度条件对焦炭热性能检测结果具有重要影响,国标方法只检测 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一个温度点,可能会对某些焦炭的质量产生误判。

上述分析可知,多温度条件下的宏观热性能表明,低 CSR 的 CH 焦炭可替代高 CSR 的 XY 焦炭用于高炉炼铁。其机理是,不同温度条件下焦炭的溶损反应模式存在不同,这需要结合焦炭的基础结构进一步深入分析。

2.3 焦炭的光学组织分析

两种焦炭的光学组织含量检测结果见表 3。为了综合表征焦炭光学组织的各向异性程度,通过对各组织进行赋值,得到各向异性程度指数 OTI,赋值方法见表 4^[12],计算得到的 OTI 指数见表 5。

表 3 两种焦炭的组织含量 $w(\%)$

Tab.3 The contents of the two coke samples

焦炭	各向同性	细粒镶嵌	中粒镶嵌	粗粒镶嵌	不完全纤维	完全纤维	片状	丝质及破片	基础各向异性	热解碳
XY	2.2	18.0	23.8	12.1	8.8	3.8	2.9	28.4	0.0	0.0
CH	9.4	23.4	12.5	5.6	8.9	2.6	5.4	32.2	0.0	0.0

表 4 计算焦炭各向异性程度指数 OTI 的赋值方法

Tab.4 The evaluation method for calculating the anisotropic degree indexes OTI of coke

组织	各向同性	细粒镶嵌	中粒镶嵌	粗粒镶嵌	不完全纤维	完全纤维	片状	丝炭及破片	基础各向异性	热解碳
赋值	0	1	1.5	2	2.5	3	4	0	0	0

表5 两种焦炭的各向异性程度指数 OTI

Tab.5 The anisotropic degree indexes OTI of the two coke samples

焦炭	各向异性程度指数 OTI
XY	122.9
CH	104.9

由表 3 可知,CH 焦炭的各向同性和细粒镶嵌组织含量明显高于 XY 焦炭,分别为 9.4%和 23.4%,而中粒和粗粒镶嵌组织含量显著低于 XY 焦炭,分别为 12.5%和 5.6%。从表 5 中的光学各向异性程度指数 OTI 来看,CH 焦炭的光学各向异性程度低于 XY 焦炭。一般认为,光学各向异性程度越低,焦炭与 CO_2 发生溶损反应的速率越快^[7,8,12]。由于在低温条件下,焦炭与 CO_2 发生溶损,化学反应速率是控制性环节,这恰好解释了 CH 焦炭在低温条件下的溶损速率明显高于 XY 的原因。正是由于 XY 焦炭各向异性程度高,基质与 CO_2 发生的化学反应速率慢,XY 焦炭在低温条件下的劣化呈整体破损,从而保持了较高的热强度值。但随着温度升高,焦炭的溶损反应模式逐渐发生变化,内扩散有可能成为控制性环节,焦炭的热性质不仅与气孔壁性质有关,还与气孔结构有关。

2.4 焦炭的气孔结构分析

两种焦炭的气孔结构参数见表 6,包括平均孔径 D、平均壁厚 LD 和气孔率 P,孔径分布曲线如图 3 所示。

表 6 两种焦炭的气孔结构参数

Tab.6 The pore structure parameters of the two coke samples

焦炭	平均孔径 D/ μm	平均壁厚 LD/ μm	孔隙率 P(%)
XY	115.08	81.73	59.97
CH	80.76	46.68	64.70

表 6 中的气孔结构参数表明,CH 焦炭的平均孔径 D 和平均壁厚 LD 均明显小于 XY 焦炭,分别为 80.76 和 46.68 μm ,而孔隙率 P 却显著高于 XY 焦炭,为 64.70%,说明 CH 焦炭中小气孔的数量比 XY 焦炭多,这可从图 3 中的孔径分布曲线得到证实。图 3 显示,CH 焦炭 $<120 \mu\text{m}$ 气孔的数量大幅高于 XY 焦炭, $>300 \mu\text{m}$ 气孔的数量低于 XY 焦炭。

CH 焦炭的光学组织各向异性程度低,气孔壁基质与 CO_2 发生化学反应的速率快,但气孔结构中小气孔多,内扩散阻力大,溶损反应模式由低温的

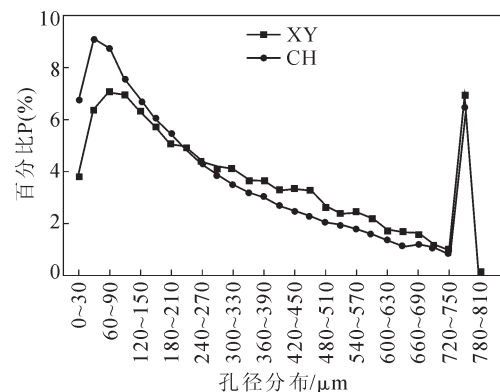


图 3 两种焦炭的孔径分布

Fig.3 The pore size distribution of the two coke samples

整体反应(1 050 $^{\circ}\text{C}$),很快达到区域劣化的最佳劣化温度(1 100 $^{\circ}\text{C}$),随着温度进一步升高,内扩散成为控制性环节,CH 焦炭的溶损反应模式转为表面劣化,内核被保护,因此热强度值较高。由气孔结构可解释 CH 焦炭高温区热强度值较高的原因。

综上所述,由多温度条件下的焦炭热性能可揭示出低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁的原因,而由微观结构可揭示出不同温度条件下焦炭的溶损反应模式转变,才是低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁更深层次的机理。

3 结论

(1)溶损反应温度对焦炭的热性能具有重要影响,由多温度条件下的热性能变化可揭示出低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁的原因。

(2)由焦炭的微观结构可揭示出低 CSR 焦炭可用于高炉炼铁更深层次的机理,焦炭气孔壁基质与 CO_2 发生化学反应速率的快慢和气孔结构决定的内扩散之间的竞争关系,导致不同温度条件下焦炭的溶损反应模式发生转变,使一些低 CSR 焦炭在高温区保持了较高的热强度值,因而可用于高炉炼铁。

参考文献:

- [1] 王筱留. 钢铁冶金学. 炼铁部分(第三版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [2] Ishikawa Y, Kase M, Abe Y, et al. Influence of post reaction strength of coke on blast furnace operation[C]. Proc. 42th Ironmaking Conf., ISS-AIME, 1983: 357-368.
- [3] 傅永宁. 高炉焦炭[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [4] Goleczka J, Tucker J. Coke quality and its assessment in the CRE laboratory [C]. Proc. 44th Ironmaking Conf., ISS-AIME, 1985:

[illegible]