高钛型钒钛磁铁矿冶炼条件下焦炭在高炉内的性能变化

蒋 胜

(攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 对取自现场的入炉焦和风口焦进行了受热力作用、碳素溶损、矿物质侵入(TiO_2、碱金属)、渣铁侵蚀等方面的研究, 基本弄清了在高钛型钒钛磁铁矿冶炼条件下, 焦炭在高炉内的蚀损情况。研究结果表明: 随着炉料中碱负荷的增加, 焦炭的反应性升高、反应后强度降低; 在钒钛磁铁矿冶炼条件下, 高炉内焦炭的开始反应温度平均为 862 ℃, 焦炭剧烈反应温度平均为 1 266 ℃; 焦炭的气化反应仍为主要蚀损, 渣铁中 TiO_2 的存在对焦炭有一定的保护作用。

关键词: 高炉; 钒钛磁铁矿; 焦炭强度; 热性能; 特征温度; 碱金属

中图分类号: TF526^{+}.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-7638(2005)04-0007-05

Research on Properties of Coke in BF with High Ti Type Vanadic Titanomagnetite

Jiang Sheng

(Panzhihua Iron and Steel Research Institute, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: A series of study was took out with charging coke and tuyere coke, such as thermal effect active, coal solution loss, mineral(TiO_2, Alkali metal) and slag-iron attack, so the solution loss of coke in BF with high Ti type vanadic titanomagnetite was understood. The results show that the CRI increases and the thermal stength of coke decreases with the alkali load of burden rising. The starting reaction temperature average of coke is 862 ℃ and the violent reaction temperature average is 1 266 ℃ in BF with smelting vanadic titanomagnetite. The gasificating reaction of the coke is the main solution loss reaction, and the TiO_2 in slag-iron protects the coke against solution loss.

Key words: BF; vanadic titanomagnetite; coke strength; thermal properties; characteristic temperature; alkali metal

0 引言

焦炭是高炉冶炼的主要燃料和能源基础, 焦炭在高炉冶炼过程中具有三大作用: ①燃料; ②还原剂; ③料柱骨架。焦炭约占料柱体积的 1/3~1/2, 对料柱透气性具有决定性的影响, 特别是在高炉下部(软熔带及以下), 矿石、熔剂已开始熔化、造渣, 形成液态渣、铁, 只有焦炭仍保持固态, 为渣、铁滴落和煤气上升提供了必要条件。随着喷煤技术的发展, 焦炭作为燃料、还原剂的作用已被部分取代, 而作为料柱骨架的作用却日益加重。尤其是随着高炉大型化和富氧、喷煤水平的不断提高, 焦炭在高炉中的料柱骨架作用显得更为重要。

焦炭从炉喉到炉缸经历了加热、气化反应、料柱内摩擦挤压破碎、初渣侵蚀、风口燃烧、铁水渗碳的过程, 其质量(尤其是热性能)的好坏直接影响到高

收稿日期: 2005-08-10

炉的经济技术指标与操作。在高炉应用高钛型钒钛磁铁矿冶炼的条件下, 对焦炭在高炉内的性能变化研究较少。因此, 为了弄清焦炭在炉内的性能变化情况, 本研究在实验室对近年来取自现场的入炉焦及风口焦样品进行了焦炭受热力作用、碳素溶损、矿物质侵入、渣铁侵蚀后性能变化的研究, 目的是为正确评价攀钢焦炭建立基础, 为进一步改善焦炭质量提供依据。

1 试验条件及方法

1.1 研究方法

根据焦炭在高炉内受到碳素溶损、热力作用、矿物质侵入、渣铁侵蚀的作用机理, 本研究主要是通过测定焦炭反应性来研究焦炭的碳素溶损; 通过测定不同温度热处理后焦炭的强度来研究热力作用对焦炭强度的影响; 测定加入矿物质后焦炭的反应性来研究矿物质侵入对焦炭性能的影响; 通过高温下经渣、铁浸泡后焦炭的体积及重量变化来研究渣、铁对焦炭的性能影响。

入炉焦 1 为第一批入炉焦, 其对应为风口焦 1, 以下类推。

1.2 研究设备

(1) 对焦炭的碳素溶损、矿物质的侵入、焦炭热力作用的研究在自制的焦炭反应性试验炉内进行。

(2) 用于研究焦炭的渣铁侵蚀作用的装置为自制高温碳管炉。

(3) 用 HY－4 型全自动显微镜光度计测定入炉焦及风口焦气孔结构和气孔率。

2 结果与分析

2.1 焦炭的碳素溶损

焦炭在高炉炉身内的化学稳定区中要经历碳的气化反应, 其反应方程为: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$, 该反应会导致焦炭碳素消耗。在实验室中就不同 CO_2、CO 浓度对焦炭反应性的影响进行了测定, 同时还测定了焦炭的特征反应温度, 以此来了解焦炭在高炉内大量发生气化反应的位置。

2.1.1 气氛对焦炭热性能的影响

由于高炉内不同高度上 CO_2、CO 的含量(体积分数) 不同, 实验室里设计的气氛中 CO 浓度(固定 N_2 浓度为 20%) 分别为 20%、40%、60%, 测试结果见图 1。从图 1 看出, 焦炭反应性受气氛变化的影响规律是: 随 CO 含量增加焦炭的反应性降低, 特别是 CO 含量

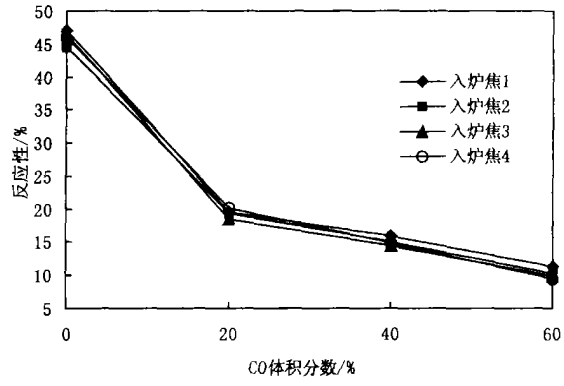

图 1 CO 含量对焦炭反应性的影响

Fig. 1 Effect of CO ratio on *CRI*

从 0 增加到 20% 时, 焦炭的反应性降低较大。其原因是焦炭的气化反应 $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ 的产物是 CO, 当反应趋于平衡时系统中 CO 的分压是 CO_2 的 2 倍, 因此增加 CO 浓度必然导致反应速度降低。

2.1.2 焦炭的特征反应温度

为了解焦炭在炉内反应的开始温度及剧烈反应温度, 在实验室对焦炭进行了连续热失重测定。根据安徽工业大学采用的标准, 当料层中心温度达到 600 ℃时, 通入 0.5 L/min 的 CO_2 气体, 以反应器出口 CO_2 体积分数降至 98% 时的温度作为开始反应温度 T_b, 将出口 CO_2 体积分数下降至 0.5% 时的温度定义为剧烈反应温度 T_r。在应用钒钛磁铁矿的高炉冶炼条件下, 焦炭特征反应温度测定结果示于图 2。

从图 2 中看出, 所取 4 批入炉焦炭的开始反应温度 T_b 和剧烈反应温度 T_r 与焦炭的反应性有较好

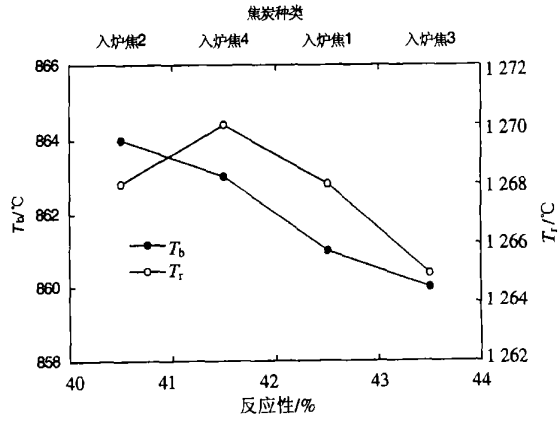

图 2 焦炭特征反应温度与反应性的关系

Fig. 2 Relationship between characteristic temperature and *CRI* of coke

的相关性, 不同批次的入炉焦, 开始反应温度 T_b 和剧烈反应温度 T_r 各不相同, 反应性高的入炉焦批次 T_b 和 T_r 较低。从图 2 中还可了解到, 应用钒钛磁铁矿冶炼的高炉内焦炭的开始反应温度平均为 862 ℃, 即焦炭在炉身中上部就已经开始碳素溶损反应, 而焦炭剧烈反应温度平均为 1 266 ℃, 此时焦炭已经到达炉身下部进入软融滴落带。

考虑到高炉内的实际情况: 从风口到炉顶, 温度与 CO 逐步降低, 而 CO_2 逐步升高, 在温度高于 T_r 的区域, CO 较高而 CO_2 较低, 从而抑制了焦炭气化反应的大量发生; 在温度低于 T_r 的区域, 随 CO_2的增加, 气化反应逐渐增强, 但受炉身温度的降低和炉内 CO 还原铁氧化物条件的限制, 使焦炭气化反应达到平衡, 从而形成炉身内的化学与温度稳定区。在这个区域里焦炭的碳素损失主要由其反应性决定。

2.2　热力作用对焦炭性能的影响

高炉内焦炭受到较大的热力作用(即焦炭在燃烧前所受高温热作用), 为了考察热力作用对焦炭性能的影响, 一方面对经过高温处理后的焦炭进行性能测定, 并与经过高炉内反应后的风口焦性能作对比; 另一方面研究了焦炭的光学组织结构, 以此来研究热力作用对焦炭的性能影响。

2.2.1　结构强度和显微强度的变化

焦炭经过热处理后, 结构强度和显微强度的测定结果见图3、图 4。从图中看出, 随热处理温度的提高, 结构强度与显微强度增加。由于结构强度只包含部分微气孔的影响, 而显微强度基本上就是气孔壁的强度。当经过高温处理后, 气孔壁的石墨化

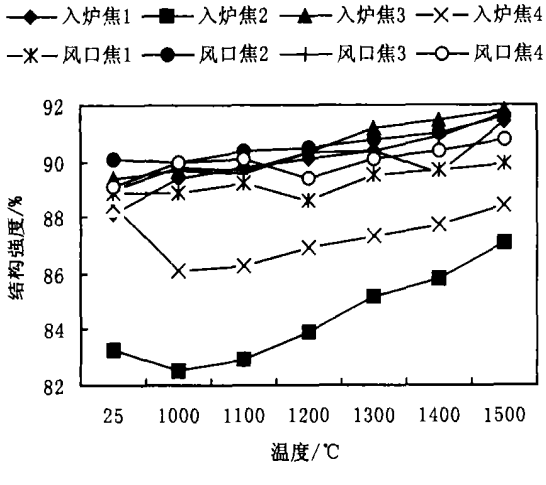

图 3　焦炭经过热处理后的结构强度

Fig. 3　Relationship between structure strength of coke and temperature

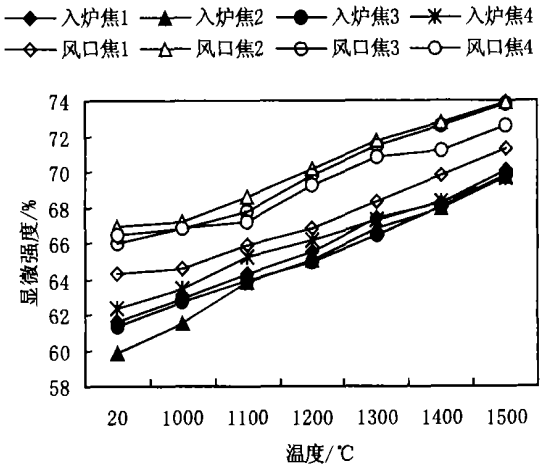

图 4　焦炭经过热处理后的显微强度

Fig. 4　Relationship between micro- structure strength of coke and temperature

程度增加, 镶嵌组织增多, 因而结构强度和显微强度随处理温度的增加而增加。对比风口焦与入炉焦的结构强度可以发现, 入炉焦结构强度的增加幅度要高于风口焦, 这也说明石墨化程度达到一定时就不再对结构强度起作用。

2.2.2　焦炭气孔结构及气孔率的变化

焦炭的光学组织及气孔率含量的高低反映出焦炭气化反应的难易程度。一般认为, 具有各向同性结构的焦炭易同 CO_2 反应, 反应的容易顺序为: 各向同性> 丝质状> 镶嵌状> 破片状> 纤维状> 片状。

风口焦已在炉内经过热力作用及碳素溶损, 对比研究入炉焦与风口焦的光学组织结构, 可以得到焦炭在高炉内的性能变化。因此在实验室对入炉焦及风口焦进行了光学组织和气孔测定, 结果见表 1 及图 5。表 1 显示, 光学组织中各向同性与细粒镶嵌组织之和以入炉焦 3 最大, 入炉焦 4 最小, 分别为 20.0% 和 14.8%; 焦炭丝质状与破片状结构以风口焦较大。从粗粒镶嵌组织来看, 四批入炉焦中以入炉焦 4 最大, 而入炉焦 2、3 较小, 几乎与风口焦 1 一样, 这与焦炭生产时的焦化配煤比有密切关系。

从图5 可以看出, 批次 3(入炉焦 3) 的气孔率最大, 为 52.6%, 其反应性也最高 43.4% (见图 2)。相比之下风口焦的气孔率值大于入炉焦, 这是因为风口焦已在炉内进行了气化反应。

通过入炉焦和风口焦光学组织及气孔率的研究, 说明风口焦在经过炉内气化反应及热力作用后, 焦炭的光学组织结构和气孔结构发生了变化 焦炭

表 1 高炉入炉焦和风口焦光学组织

Table 1 The optics microstructure of tuyere coke and raw coke %

	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	丝质与破片	基础各向异性	各向同性+细粒镶嵌
入炉焦 1	4.6	14.6	18.5	31.5	12.6	8.7	2.7	6.6	0.2	19.2
入炉焦 2	2.5	15.3	16.8	7.3	15.3	6.8	5.0	29.8	1.5	17.8
入炉焦 3	4.8	15.2	24.9	7.5	8.2	6.0	5.0	28.2	0.3	20.0
入炉焦 4	2.2	12.6	20.0	46.2	9.4	3.0	4.0	1.8	1.0	14.8
风口焦 1	5.8	14.5	22.5	6.4	0.7	6.5	4.3	31.3	0.0	20.3
风口焦 2	4.5	8.3	27.5	14.0	5.3	4.5	2.5	33.5	0.0	12.8
风口焦 3	4.8	14.8	27.8	9.0	4.0	4.8	2.3	32.2	0.3	19.6
风口焦 4	4.6	12.7	26.1	11.1	3.8	5.1	3.7	32.7	0.2	17.3

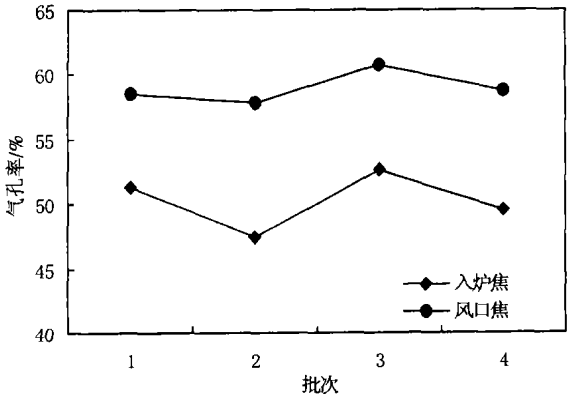

图 5 焦炭气孔率变化

Fig. 5 Change of coke porosity

光学组织中易于与 CO_2 反应的物质增多，一些小气孔受破坏后连成大气孔，因此强度也相应发生变化。

2.3 矿物质侵入对焦炭性能的影响

高炉冶炼高钛型钒钛磁铁矿，最典型的特征是炉渣中含有大量的 TiO_2，因此在实验室进行了钛的存在对焦炭性能影响的研究；此外，本研究条件下，高炉碱金属含量较高，一方面通过煤气夹带与焦炭接触，另一方面在低温区碱金属沉积物直接与焦炭摩擦接触，使碱金属粉尘沉积在焦炭表面或气孔中，造成碳与碱金属发生反应，从而影响焦炭性能。

2.3.1 TiO_2 侵入对焦炭性能的影响

实验室利用不同 H_3TiO_3 质量分数的熔渣浸泡焦炭来检验焦炭在不同 TiO_2 含量条件下其性能的变化，结果见图 6。从图中看出，焦炭浸泡 H_3TiO_3 后，其反应性降低，反应后强度升高，在低浓度时其升高幅度较大。这说明 TiO_2 的存在对焦炭有一定的保护作用，即对焦炭进行了钝化，降低其反应性，增强反应后强度，钒钛磁铁矿冶炼的高炉炉渣中含有较高的 TiO_2，对焦炭起到了一定的保护作用。

2.3.2 碱金属侵入对焦炭性能的影响

根据高炉碱金属调查和高炉大修调查结果[1,2]，在实验室配好 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 混合物的溶液，将焦炭浸泡于碱金属溶液后测定焦炭反应性，以此来分析焦炭在高炉内可能发生的性能变化，结果示于图 7。从图 7 可以看出，随着碱金属含量从 1% 升高到 7%，焦炭反应性升高，反应后强度降低，特别是其量超过 3% 时，增加的速度较快，原因在于焦炭在高炉内发生

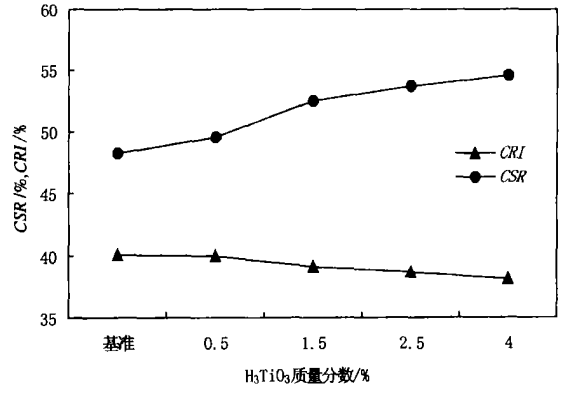

图 6 H_3TiO_3 含量对焦炭性能的影响

Fig. 6 Effect of H_3TiO_3 content on thermal properties of coke

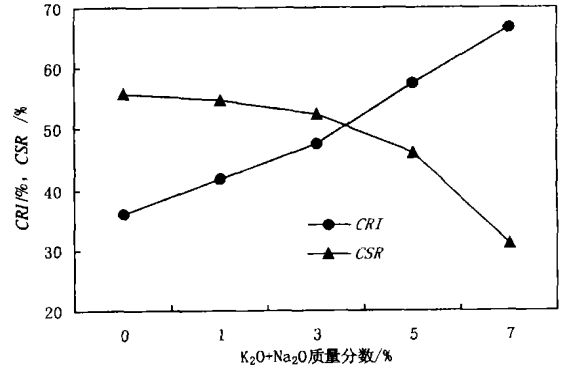

图 7 碱金属浸泡后焦炭热性能变化

Fig. 7 Relationship between the content of alkali metal and thermal properties of coke

碳的气化反应后, 焦炭的气孔结构与碳结构发生变化, 在高温下 K、Na 随之侵入碳结构中, 可发生(1)、(2) 式反应, 从而消耗 C 产生 K、Na 蒸汽, 放出的 K、Na 蒸汽进入炉内参与碱金属的循环。

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO \quad (2)$$

通过对焦炭加入碱金属的实验可知, 碱金属的侵入对焦炭性能产生影响的原因在于焦炭发生气化反应后, 焦炭的气孔结构及光学组织发生了变化, 而碱金属的侵入加快了气化反应的速度, 使焦炭的反应性升高、反应后强度降低。

2.4　高温渣、铁对焦炭性能的影响

针对焦炭在炉内受到渣铁的滴落包裹及与炉缸渣铁发生反应, 实验室中将入炉焦切成长方形样品, 在通氩气保护条件下将焦样预热后压入 1 500 ℃恒温的渣、铁熔液中高温浸泡不同时间, 检验焦样的蚀损程度, 结果见图 8。从图 8 中可看出: 随着焦炭在炉渣和铁液中浸泡时间的延长, 体积减少量略有增加, 从表观上看, 焦炭上没有侵入及粘附有炉渣、铁液, 这是因为铁液和渣液在该条件下都不湿润焦炭。在同一条件下炉渣浸泡后焦炭重量比铁液浸泡后减轻较多, 说明焦炭与渣中氧化物会发生还原反应, 热力学研究表明[3], TiO_2 在 780 ℃就能发生还原, 在 1 314 ℃下发生还原时就可观察到 CO 气体的分压接近大气压。而炉渣中 TiO_2 含量较高, 定有部分 C 参与还原, TiO_2 被消耗。

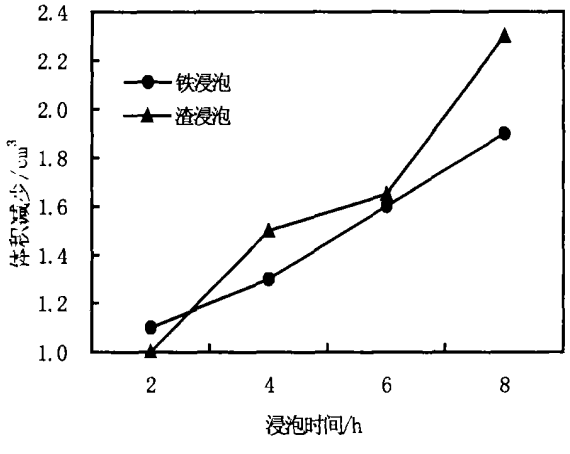

图 8　焦炭被渣、铁浸泡不同时间的体积变化

Fig. 8　Change of coke volume with the soaking time

通过该实验可以看出, 进入高炉炉缸的焦炭被渣液和铁液侵蚀的程度是很轻的, 主要损失途径是参与铁液渗 C 和直接还原炉渣中的 FeO、TiO_2、V_2O_5、MnO、SiO_2 等氧化物。

3　结论

(1) 除燃烧外, 高炉内焦炭蚀损的主要原因是焦炭的气化反应, 其反应速度受温度、气氛及焦炭本身反应性的影响。

(2) 碱金属侵入提高了焦炭反应性, 加速破坏焦炭的气孔结构, 使焦炭蚀损粉化, 强度降低。

(3) 焦炭经高炉内高温加热后, 裂纹变大, 焦炭强度下降, 但由于石墨化程度增加, 其基质强度增加, 高温劣化焦炭性能的作用较气化反应小。

(4) 冶炼高钛型钒钛磁铁矿时, 渣中 TiO_2 的存在一定程度上保护了焦炭。

(5) 随着高炉冶炼强度的提高, 焦炭在炉内蚀损程度增大, 必须采取合理配煤和采用新技术来降低焦炭的反应性, 从而提高反应后强度与焦炭的抗碱能力。

参考文献:

[1]　Fu Weiguo, Rao Jiating, Cheng Qianhua, *et al*. Distribution of Alkaline Metal in BF at PZH Steel[J]. PZH Steel Technical Report, 2002, 25(6): 1- 5.
(付卫国, 饶家庭, 程千华, 等. 攀钢高炉碱金属分布[J]. 攀钢技术, 2002, 25(6): 1- 5.)

[2]　Fu Weiguo, Diao Risheng. Investigation and Analysis of Third Generation Service Attack for PZH Steel No. 1 BF[J]. PZH Steel Technical Report, 2004, 27(3): 1- 7.
(付卫国, 刁日升. 攀钢一高炉第三代炉役破损调查分析[J]. 攀钢技术, 2004, 27(3): 1- 7.)

[3]　Ma Jiayuan. Theory and Practice of BF Smelting Vanadium- titanomagnetite[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 35- 41.
(马家源. 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. 35- 41.)

编辑　苟淑云