

文章编号:1000-582X(2006)07-0069-04

ZBS 改性剂对焦炭微观结构和热性能的影响*

朱子宗,戎晨阳,徐红阳

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:对安钢、昆钢的系列焦炭进行喷洒焦炭改性剂(ZBS)溶液实验,用扫描电镜、HY-4型全自动显微光度计对喷洒ZBS前后昆钢焦的微观结构进行检测分析.根据GB/T4000-1996测定焦炭反应性(CRI)和反应后强度(CSR).结果表明:与没喷洒ZBS的焦样比,喷洒ZBS后焦炭孔隙相对小、少,焦炭气孔率 p 降低.在孔隙的周围形成了亮白色的筋带——ZBS碳化物,与碳结合紧密,而且在气化反应2h后仍然存在,有利于反应后强度提高;ZBS能明显改善焦炭热性能,焦炭热性能越差的焦炭,ZBS对其改善的幅度越大.

关键词:焦炭;热性能;改性剂

中图分类号:TF526.1

文献标识码:A

焦炭是重要的冶金能源,在高炉炼铁过程中起着重要的作用,焦炭质量的好坏,尤其是热性能指标的好坏,对高炉顺行和高炉冶炼的技术经济指标具有较大的影响.焦炭热性能主要受焦炭与 CO_2 反应性控制,而CRI又受焦炭气孔结构、气孔壁碳基质结构和焦炭中矿物质含量等影响.研究证明^[1-3],焦炭中某些矿物质对焦炭- CO_2 反应具有抑制作用,它能使焦炭的表面反应活性中心减少,气体扩散到微气孔和过渡孔中的阻力增大而对反应有明显抑制作用,从而可以降低焦炭反应性和提高反应后强度.笔者对昆钢、安钢焦炭在实验室条件下喷洒ZBS,以考察ZBS对焦炭微观结构、热态性能的影响,最终达到降低CRI,提高CSR的目的.

1 实验方法和条件

1.1 实验设备

反应电炉:640 mm(高)×140 mm(内径);电阻丝

尺寸为 $\Phi 3$ mm的 $Cr_{27}Al_7Mo_2$;NiCr-NiSi热电偶.

I型转鼓仪:内径 $\Phi 130$ mm×700 mm,转速20 r/min.

实验条件:装焦200 g/炉,炉内温度 (1100 ± 5) °C,反应时间2 h.

ZBS浓度:0%,1%,2%,3%,4%,5%.

1.2 焦炭微观结构测试方法

利用KY-1000B SEM对喷洒ZBS溶液前后的焦炭进行了检测,利用HY-4型全自动显微光度计对焦炭喷洒ZBS前后的气孔率结构进行检测分析.

2 结果与讨论

2.1 基础实验结果

在重庆大学测试了一系列焦炭喷洒ZBS溶液浓度变化、时间变化等对焦炭CRI、CSR的影响.在此列举其中3组数据,见表1.

表1 喷洒ZBS溶液焦炭试样CRI、CSR测定结果

焦样号	昆钢焦喷洒1 min		安钢焦喷洒1 min		昆钢焦喷洒2 min	
	CRI	CSR	CRI	CSR	CRI	CSR
0#	33.15	60.88	25.45	66.06	33.15	60.88
1#	31.65	62.48	22.50	67.29	31.00	63.56
2#	31.05	61.65	21.70	68.32	30.00	63.75
3#	28.55	65.20	20.95	67.99	27.84	65.91
4#	26.75	67.95	20.00	68.87	25.40	69.91
5#	26.00	69.30	18.30	71.29	23.95	70.48

说明:0#、1#、2#、3#、4#、5#分别代表溶液的浓度为0%、1%、2%、3%、4%、5%.

* 收稿日期:2006-03-15

作者简介:朱子宗(1966-),男,河南淮阳人,重庆大学教授,博士,主要从事冶金新工艺新技术的研究.

从表1可以看出,随着喷洒ZBS浓度、时间的增加,焦炭的CRI降低,CSR提高.喷洒2 min的昆钢焦炭的CRI和CSR改善幅度最大,改善幅度达9.2和9.6个百分点.

依据焦炭的热性质水平的差异可将焦炭分为一般焦炭、高等级焦炭和优异级焦炭^[4-5].从图1看出,安钢、昆钢焦炭喷洒ZBS溶液1 min的条件下,随着ZBS浓度的增加,CSR/CRI逐步增加.安钢焦炭热性质水平要优于昆钢焦炭.从图2看出,在同一浓度下,喷洒ZBS溶液2 min的热性质水平要高于喷洒ZBS溶液1 min的焦炭,而且随着ZBS浓度的提高,CSR/CRI提高幅度变大.即昆钢焦炭喷洒ZBS后由一般热性质水平的焦炭,提高到热性质优异的焦炭.

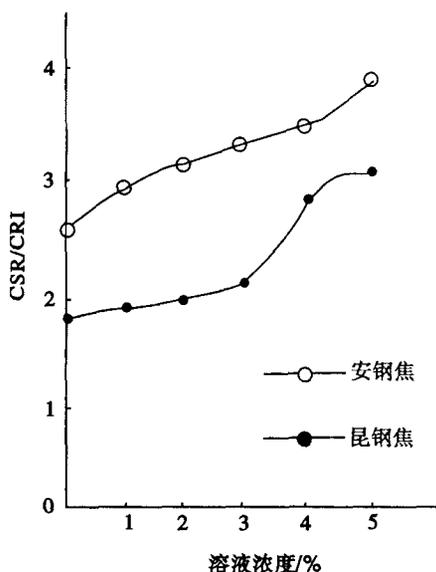


图1 CSR/CRI与ZBS溶液浓度的关系

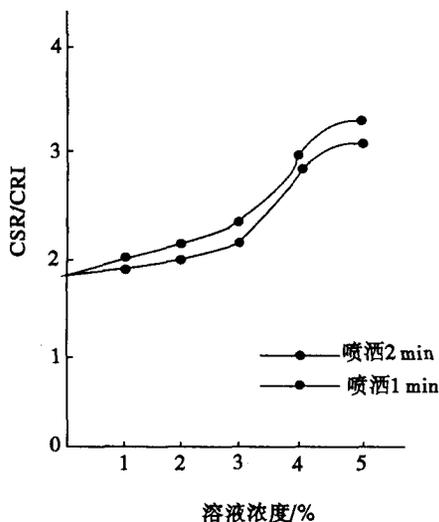
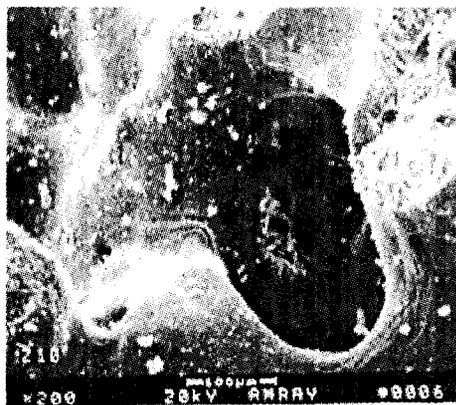


图2 CSR/CRI与ZBS溶液浓度、喷洒时间的关系

2.2 ZBS对焦炭显微结构的影响分析

2.2.1 实验室检测图片

焦炭微观结构见图3、图4.喷前焦样的孔隙大、密、深,呈现浑圆状,较规则,属于开气孔.而喷洒ZBS溶液后焦炭孔隙小、少,并且不规则,呈现封闭状.ZBS呈粒状和片状存在于焦炭孔隙中,堵塞焦炭气孔.对于气化反应后的焦样来说,ZBS溶液处理后的焦样在空隙的周围形成了亮白色的筋带,或以雪花状、或以网络状形式存在,即对反应气体形成了屏蔽又加强了自身强度.

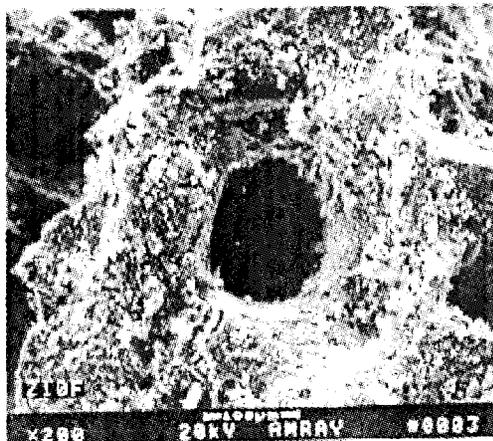


(a) 喷前样



(b) 喷后样

图3 喷洒4% ZBS溶液前后焦炭样的微观结构(×200)



(a) 喷前样

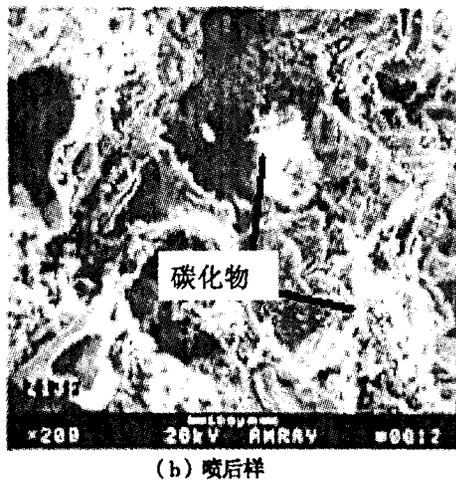


图 4 喷洒 4% ZBS 溶液前后焦炭样
反应 2 h 后的微观结构 ($\times 200$)

2.2.2 气孔率检测

利用 HY-4 型全自动显微光度计对喷洒 ZBS 溶液前后的焦炭进行了检测, 检测结果见表 2。

研究表明, 气孔结构出现变化的原因是焦炭在炉内由于受到碳溶反应、矿物质侵蚀等在焦炭气孔壁造成扩孔、串孔、蚀孔等变化, 从而导致焦炭气孔壁变薄, 气孔增加, 气孔形状更加复杂。而焦炭的气孔结构及基质强度就决定了焦炭的物理性质, 最终决定焦炭的反应后强度。所以要提高焦炭的反应后强度, 需改善焦炭气孔直径分布和气孔率, 增强气孔壁厚。由表 2 测定计算数据可见, 焦炭经喷洒 ZBS 后, 气孔率下降, 气孔壁平均厚度增加了 $23.35 \mu\text{m}$, 气孔率减少了 0.5 个百分点。因此喷洒 ZBS 后焦炭抵抗上述情况的能力得到加强, 即 ZBS 可以改善焦炭气孔分布, 降低气孔率, 增大气孔壁厚度, 提高焦炭强度。

表 2 焦炭气孔率分布

试样	气孔壁 厚度/ μm	P	气孔直径分布/ μm					%
			0 ~ 60	61 ~ 120	121 ~ 180	181 ~ 240	241 ~ 300	
喷前样	145.58	40.30	49.65	20.21	14.89	8.16	2.84	4.25
喷后样	168.93	39.80	49.37	19.75	9.62	8.35	3.80	9.11

2.2.3 理论分析

大量研究表明, 焦炭与 CO_2 的溶损反应是焦炭在高炉内粉化最重要的因素之一^[6]。影响焦炭溶损反应的因素包括焦炭气孔与气孔结构、气孔壁的碳微晶结构以及无机杂质含量和组成等。气孔壁薄、气孔率大、正催化组分多的焦炭热性能差, 粉化严重, 影响高炉透气性^[7-8]。蒂森·克鲁伯钢铁公司研究表明^[9], 高炉透气性主要取决于焦炭热态强度, CSR 提高和 CRI 降低可有效减少炉内焦炭的粉末量。多发斯科、CANMET、美国国家钢铁公司报道^[10-11], 焦炭的 CSR 取决于焦炭耐磨性, 抗磨损性较高或者表面较硬的焦炭, 反应区宽度较小。由于焦炭的气化是从表面到内部开始的, 气体往里面的渗透取决于表面硬度, 表面硬度越高, 气化反应越少。增加其硬度, 优化其碳形态和减少催化组分含量, 可防止气化反应渗进焦炭深处, 减少焦炭碎裂, 提高高炉料柱透气性, 改善高炉渣铁排放, 使高炉顺行。

焦炭喷洒 ZBS 溶液可以降低 CRI, 增强 CSR, 减少焦炭的粉化。ZBS 的组成物质吸附到焦炭表面, 与焦炭气孔紧密结合, 一方面堵塞气孔, 阻止气化反应向焦炭内层扩散, 抑制溶损反应, 增加其抗磨损性和耐磨性; 另一方面可以与碳紧密结合, 形成碳化物, 通过 SEM

对焦炭气化反应后的焦样检测发现该种碳化物仍然存在, 它能与晶格周边的碳原子结合, 并堵塞通往活化区域的通道, 进而使焦炭的表面反应活性中心减少, 气体扩散到微气孔和过渡孔中的阻力增大而对反应有明显抑制作用, 对焦炭起负催化作用, 抑制焦炭与催化组分发生正催化反应, 增加焦炭表面硬度, 降低焦炭反应性, 提高反应后强度。因此, 在一定的 ZBS 溶液浓度范围内, ZBS 溶液浓度的增加使其所含主要物质随之增加, 在喷洒时间相同时, 吸附在焦炭表面和进入焦炭气孔的 ZBS 要多, 因此其作用效果要好于喷洒 ZBS 浓度低的效果, 随着喷洒 ZBS 浓度的增加 CRI 降低。在 ZBS 溶液浓度相同时, 随着喷洒时间的延长, 焦炭的 CRI 降低。

3 结论

通过对昆钢、安钢的一系列焦炭喷洒 ZBS 溶液, 并对焦炭显微结构研究, 揭示了 ZBS 与焦炭相互作用机理及特征。结果表明:

1) 喷洒 ZBS 后, 昆钢、安钢焦炭热性质水平提高, CRI 大幅度降低, CSR 显著升高。

2) ZBS 可以改善焦炭气孔分布, 降低气孔率, 增加表面硬度和耐磨性。

参考文献:

- [1] ISHIKAWA, CASE, ABE, et al. Influence of Post-reaction Strength of Coke on Blast Furnace Operation [M]. Tokyo: The Iron and Steel Society, 1990. 37-48.
- [2] 张群, 杨俊和, 李依丽. 煤中矿物质对焦炭溶损反应的作用[J]. 煤炭转化, 2002, 25 (1): 62-66.
- [3] IWANAGE Y. Disintegration of Coke by Mechanical Impact Under Gasification Reaction [J]. IS T J International, 1991, 31: 32-39.
- [4] 朱子宗, 沈勇玲, 苗铁岭, 等. 改善安钢焦炭热性能研究 [A]. 2003 年中国钢铁年会论文集 [C]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 657-660.
- [5] 李运勇, 唐小平. 焦炭强度影响因素研究 [J]. 煤炭科学技术, 2001, (29): 23-27.
- [6] 杨俊和. 矿物质对高炉焦炭溶损反应的催化作用与机理 [D]. 沈阳: 东北大学材料与冶金学院, 2000.
- [7] 崔平, 钱湛芬, 杨俊和. 焦炭显微强度、结构强度实验条件研究 [J]. 钢铁研究, 1997, (4): 3-6.
- [8] 杨俊和, 冯安祖, 杜鹤桂. 矿物质对焦炭热性质影响研究现状 [J]. 冶金能源, 1999, 18(2): 12.
- [9] VOGTD. Coke Strength After Reaction [Z]. 59th Ironmaking Conference, ISS-AIME, 2000.
- [10] NASHAN G, ROHDE. Long Term Perspectives for Cokemaking Technology from Individual Country's View [J]. Cokemaket, 2000, 12 (1): 44-47.
- [11] DONNELL E M, POVEROMO J J. Coke Quality Requirements from a North American Perspective [Z]. 4th European Coke and Ironmaking Congress, Paris, 2000.

Effective of ZBS Additive on Coke Microstructure and Thermal Properties

ZHU Zi-zong, RONG Chen-yang, XU Hong-yang

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: A series of experiments were carried out on the coke sprayed with ZBS of Anyang and Kunming Iron & Steel Co., Ltd on the reaction electrical furnace. The microstructure of coke before and after spraying with ZBS were investigated with SEM and HY-4 Automatic microdensitometer. Coke reaction index and coke strength reaction were investigated according to the GB/T4000-1996. The results are as follows: Compared to original coke sample, the pore space become relatively little and small, and the coke hole rate is reduced. The ZBS carbide with brilliant white rib formed around the gap, existed in the coke reacted 2 hours, and it can improve CSR. ZBS can obviously improve coke thermal properties. The worse coke thermal properties are, the bigger the margin improved by ZBS are.

Key words: coke; thermal properties; additive

(编辑 李胜春)