

捣固焦微观结构研究

高冰¹, 张建良¹, 孔德文², 左海滨³

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 河北钢铁集团唐山钢铁股份有限公司, 河北唐山 063020;

3. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 结合捣固炼焦工艺的特点, 研究了高堆积密度配煤炼焦对焦炭微观结构的影响。结果表明, 捣固炼焦工艺对焦炭气孔结构影响明显。采用 N_2 吸附法研究发现, 9 种捣固焦以小于 10 nm 的中、小气孔为主, 平均气孔直径小, 比表面积分布广泛; 3 种顶装焦存在一定数量 20 ~ 50 nm 的中孔, 平均气孔直径大, 比表面积小。捣固焦总气孔率、显气孔率和显气孔比例基本均低于顶装焦, 捣固焦的假密度明显高于顶装焦, 真密度相差不大, 假密度可作为区分捣固焦与顶装焦的简易方法。焦炭光学组织主要取决于配合煤性质, 捣固焦与顶装焦无明显区别。

关 键 词: 捣固焦; 顶装焦; 气孔结构; 光学组织; 假密度

中图分类号: TF 526+.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)01-0064-05

Study on the Microstructure of Stamp Charging Coke

GAO Bing¹, ZHANG Jian-liang¹, KONG De-wen², ZUO Hai-bin³

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Hebei Iron&Steel Group Tangshan Iron&Steel Co., Ltd., Tangshan 063020, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China.

Corresponding author: GAO Bing, E-mail: sjzgaobing@163.com.)

Abstract: Applying the stamp charging technology, the effect of high-bulk-density coal blending on the microstructure of coke was investigated. The results show that the pore structure of coke was greatly influenced by the stamp charging technology. The pore structure of cokes was examined by using N_2 adsorption technology. All 9 kinds of stamp charging coke contained mainly medium and small pores whose sizes were less than 10 nm. The mean pore diameter was small and the specific surface area distributed widely. However, 3 kinds of top charging coke all contained a certain amount of medium pores of 20 ~ 50 nm. The mean pore diameter was larger and the specific surface area was smaller. Compared with the top charging coke, the total porosity, apparent porosity and apparent porosity ratio of total porosity of stamp charging coke were almost all smaller. The true density was nearly the same and the apparent density was lower obviously. So, it is easy to distinguish the top charging coke and stamp charging coke according to the apparent density. The optical textures of coke depend mainly on the quality of coal blends, while there is no significant difference between top charging coke and stamp charging coke.

Key words: stamp charging coke; top charging coke; pore structure; optical texture; apparent density

炼焦过程中, 通过将煤料进行捣固, 可提高堆积密度, 从而达到改善煤料黏结性、提高焦炭强度的目的^[1-3]。然而, 近几年捣固焦并没有成功地应用在大型高炉上^[4]。分析认为, 当前评价焦炭质

量的指标已难以准确模拟焦炭在高炉内的行为; 同时, 对焦炭质量高低的评价, 还应充分考虑高炉的状态, 即冶炼吨铁消耗的焦炭量及高炉顺行^[5-7]。因此, 对于如何准确认识焦炭本质, 从而

收稿日期: 2014-05-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB720401)。

作者简介: 高冰(1987-), 男, 河北石家庄人, 北京科技大学博士研究生; 张建良(1965-), 男, 天津人, 北京科技大学教授, 博士生导师。

合理评价焦炭质量的研究很有意义. 研究者已对捣固炼焦进行大量的研究, 但主要侧重于捣固炼焦工艺和配煤结构方向^[8-10], 对于决定焦炭性能的微观结构研究较少. 本文针对捣固炼焦工艺的特点, 重点研究了捣固焦微观气孔结构和光学组织结构, 并与顶装焦对比, 以期优化捣固炼焦工艺提供参考.

1 实验原料

本次实验所用焦炭样品均取自国内某钢铁厂, 实验样品的化学成分及性能如表 1 所示. 其中捣固焦 9 种, 分别为捣固焦 A, B, C, D, E, F, G, H 和 I, 焦炭反应性指标 CRI 最低仅为 17.08%, 最高为 31.15%. 顶装焦 3 种, 分别为顶装焦 A, B 和 C, 焦炭 CRI 最低仅为 19.44%, 最高为 29.47%.

2 实验方法

2.1 焦炭气孔结构分布

焦炭气孔结构及比表面积通过 N_2 吸附法测定, 采用美国康塔公司生产的 QUANTACHR

OME AUTOSOR B-1 型比表面积和孔隙分析仪.

2.2 焦炭气孔率及密度

焦炭的气孔率是指气孔体积与总体积比的百分率. 本实验采取全气孔体积的方法 (即单位质量焦炭中气孔所占的体积) 研究焦炭的气孔率. 焦炭属于多孔材料, 其密度有真密度和假密度之分, 具体定义分别为

显气孔率 = 显露气孔所占体积/整个焦炭体积;

总气孔率 = 全部气孔所占体积/整个焦炭体积;

真密度 = 质量/物质本身体积 (不包括气孔) (g/cm^3);

假密度 = 质量/假体积 (物质体积 + 闭气孔体积) (g/cm^3).

2.3 焦炭光学组织

焦炭光学组织是采用光学显微镜对焦炭中碳分子结构的定向程度所做的定性和定量描述. 本次实验参照 GB/T077—1995 对焦炭光学组织进行测定.

表 1 焦炭化学成分及 (质量分数) 性能
Table 1 Chemical composition (mass fraction) and properties of cokes %

种类	样品	元素分析					工业分析			CRI	CSR
		C	H	N	S	O	挥发分	灰分	固定碳		
捣固焦	A	84.28	0.28	0.85	0.56	0.32	1.96	12.84	85.20	24.28	59.72
	B	85.14	0.47	0.64	0.70	0.43	1.98	12.83	85.19	23.43	69.39
	C	84.30	0.40	0.76	0.61	0.10	2.62	12.84	84.54	19.02	67.20
	D	86.16	0.17	0.43	0.58	0.42	2.78	12.73	84.49	31.15	56.80
	E	85.10	0.16	0.67	0.71	0.04	1.84	12.93	85.23	24.55	62.02
	F	86.10	0.18	0.35	0.66	0.34	2.38	13.28	84.34	21.76	66.35
	G	85.97	0.12	0.24	0.62	0.78	2.48	12.21	85.31	24.03	60.65
	H	86.31	0.15	0.33	0.60	0.09	2.77	12.85	84.38	17.08	67.72
	I	85.42	0.20	0.44	0.54	0.09	2.95	12.75	84.30	25.75	60.12
顶装焦	A	86.44	0.28	0.60	0.64	0.05	1.94	12.75	85.31	25.15	58.08
	B	86.69	0.25	0.42	0.60	0.08	1.33	13.48	85.19	19.44	67.78
	C	84.61	0.18	0.66	0.64	0.15	2.16	13.43	84.41	29.47	55.32

注: 工业分析采用空气干燥基.

3 结果与讨论

3.1 捣固焦气孔结构分布分析

通常情况下, 按照孔径范围可将气孔分为三种: 孔径小于 2 nm 的微孔, 介于 2 ~ 50 nm 之间的中孔, 大于 50 nm 的大孔. 图 1 表示 9 种捣固焦和 3 种顶装焦气孔结构分布图. 可以看出, 9 种捣固

焦气孔结构分为两种, 第一种为捣固焦 A、捣固焦 B 和捣固焦 D, 三种焦炭以孔径 5 ~ 10 nm 的中孔为主 (图中椭圆部分), 并且还有一定数量小于 3 nm 的微孔. 第二种为其余 6 种捣固焦, 主要以孔径小于 3 nm 的微孔为主 (图中矩形部分). 而 3 种顶装焦均以孔径小于 3 nm 的微孔为主, 但是都明显存在一定数量的 20 ~ 50 nm 的中孔 (图中圆圈部分), 而捣固焦中 20 ~ 50 nm 的中孔几乎很

少,这主要是由捣固焦和顶装焦炼焦工艺决定,捣固炼焦的煤料堆密度一般为顶装炼焦的 1.2 ~ 1.4 倍左右,故捣固炼焦不利于较大气孔的形成。

3.2 捣固焦平均孔径及比表面积分析

图 2 表示捣固焦与顶装焦平均气孔直径对比图。由图可知,3 种顶装焦的平均孔径均大于 16 nm,均高于捣固焦的平均气孔直径。其中,捣固焦 E 的平均孔径最小,仅为 6.3 nm,而顶装焦 C 的平均孔径最大,达到 20.46 nm,是捣固焦 E 的 3 倍多。由焦炭的气孔分布结果可知,9 种捣固焦的

气孔几乎全部由小于 10 nm 的微气孔组成,而顶装焦中含有一定数量的 20 ~ 50 nm 的中气孔。因此,捣固焦平均气孔直径低于顶装焦。图 3 表示捣固焦与顶装焦比表面积对比图。可以看出,捣固焦比表面积分布范围较广,最小为 $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$,最高可达 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$;而顶装焦由于平均气孔直径相对较大,因此,比表面积相对较小,最小仅为 $0.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 。捣固焦与顶装焦比表面积无明显差异。

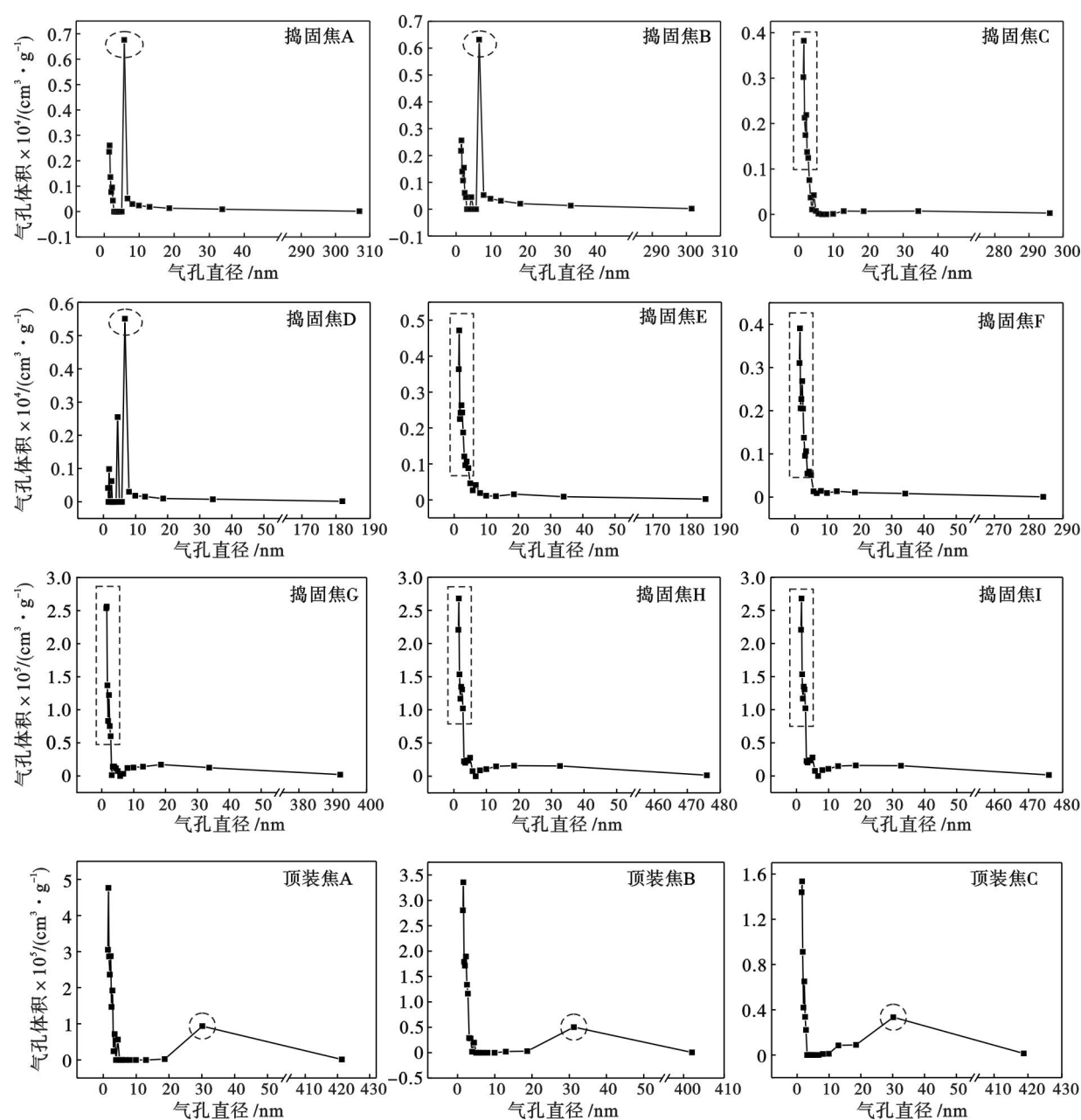


图 1 捣固焦与顶装焦气孔结构分布图

Fig. 1 Pore structure distribution of stamp charging cokes and top charging cokes

3.3 捣固焦气孔率及密度

图 4 和图 5 分别表示焦炭的总气孔率、显气孔率和显气孔占总气孔比例。从图中可以看出,9

种捣固焦总气孔率均较低,基本都小于顶装焦。捣固焦总气孔率最小值为 46.08%,而顶装焦总气孔率最大值可达 53.23%。捣固焦显气孔率明显

低于顶装焦,最大差值可达 10%。捣固焦显气孔比例也低于顶装焦,差值在 0 ~ 15%。因此,与顶装焦相比,捣固焦总气孔率、显气孔率和显气孔比例均较低,而闭气孔比例相对较高。

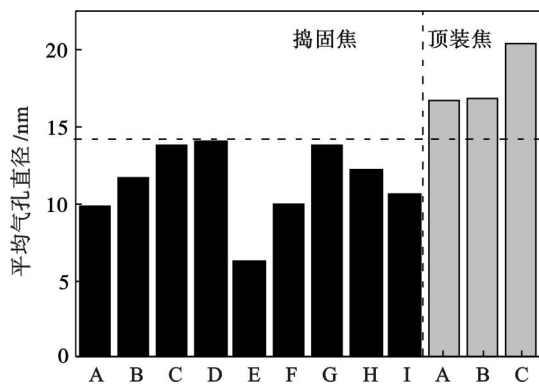


图 2 捣固焦与顶装焦平均气孔直径

Fig. 2 Mean pore diameter of stamp charging cokes and top charging cokes

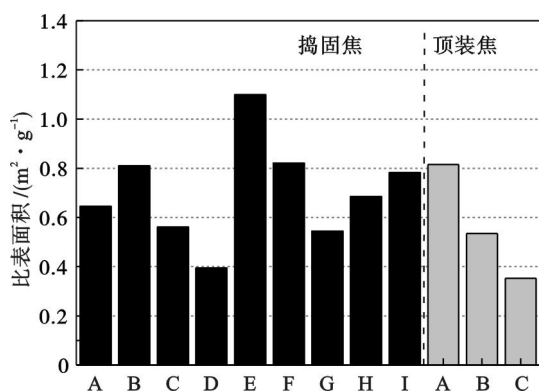


图 3 捣固焦与顶装焦比表面积

Fig. 3 Specific surface area of stamp charging cokes and top charging cokes

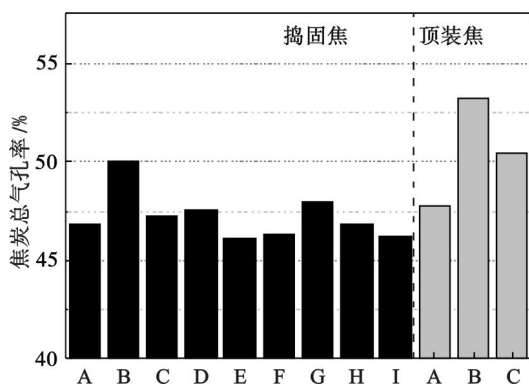


图 4 捣固焦与顶装焦总气孔率

Fig. 4 Total porosity of stamp charging cokes and top charging cokes

从动力学角度分析,捣固焦气孔率较低,并且闭气孔比例较高,对于比表面积较高的捣固焦,当气化反应进行到一定程度时,由于其闭气孔打开,比表面积进一步增加,可能导致气化反应速率加快,劣化加剧。因此,按照常规焦炭反应性的测定

方法得到的反应性较低、反应后强度较高的优质焦炭,如果在高炉中气化反应失重率较高时,可能会出现焦炭性能指标与实际使用效果不符的情况。

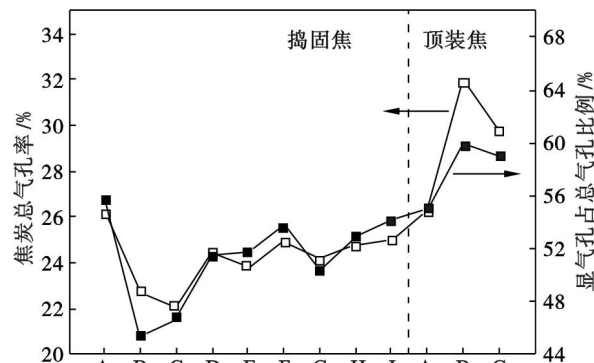


图 5 捣固焦与顶装焦显气孔率及显气孔占总气孔比例

Fig. 5 Apparent porosity and apparent porosity ratio of total porosity of stamp charging cokes and top charging cokes

图 6 表示捣固焦与顶装焦真密度和假密度对比图。从图中可以看出,捣固焦与顶装焦的真密度相差不大,分布区间在 $1.85 \sim 1.96 \text{ g/m}^3$ 。但是,捣固焦的假密度明显高于顶装焦,捣固焦假密度均在 0.98 g/m^3 以上,顶装焦假密度均低于 0.97 g/m^3 。

捣固焦气孔分布以微小气孔为主,气孔率低,假密度高,主要是由捣固炼焦工艺的特点决定的。捣固炼焦工艺的煤料堆密度高,气体膨胀压力大,不利于较大气孔的生成,降低了捣固焦的气孔率。因此,焦炭的假密度是区分捣固焦和顶装焦简易有效的方法。

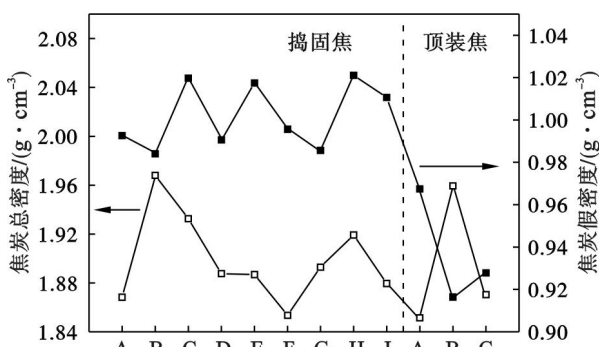


图 6 捣固焦与顶装焦真密度与假密度

Fig. 6 True density and apparent density of stamp charging cokes and top charging cokes

综上所述,从提高强度的角度考虑,捣固炼焦工艺对焦炭气孔结构有改善作用,具体表现为:大气孔比例减少,中、小气孔比例增加,总气孔率降低,焦炭结构更致密。然而,捣固焦总气孔率低,闭

气孔比例高,可能使焦炭指标的检测结果好于在高炉中实际的使用效果,需进一步研究。

3.4 捣固焦光学显微结构分析

捣固炼焦工艺可以改变焦炭的气孔结构,但是不能改变焦炭的基质结构。焦炭的基质结构主要取决于炼焦配煤性质。通常情况下,用焦炭光学组织指数(OTI)来表征光学组织各向异性程度。

OTI 值越高,焦炭各向异性程度越高。

焦炭的 OTI 值计算式为

$$OTI = \sum f_i (OTI)_i$$

式中: f_i 为焦炭各光学组织结构的质量分数; $(OTI)_i$ 为焦炭各光学组织相对应的赋值。焦炭 OTI 赋值方法如表 2 所示。

表 2 焦炭 OTI 赋值方法
Table 2 OTI value of various optical textures

分类	细粒镶嵌	中粒镶嵌	粗粒镶嵌	不完全纤维	纤维	片状	各向同性	破片与丝碳	惰性	基础各向异性
OTI	1	2	2	3	3	4	0	0	0	0

通常,在不富碱条件下,焦炭与 CO_2 气化反应能力与各向同性组织含量呈正比,与各向异性组织含量呈反比。图 7 和图 8 分别表示捣固焦与顶装焦 OTI 值和各向同性组织含量。

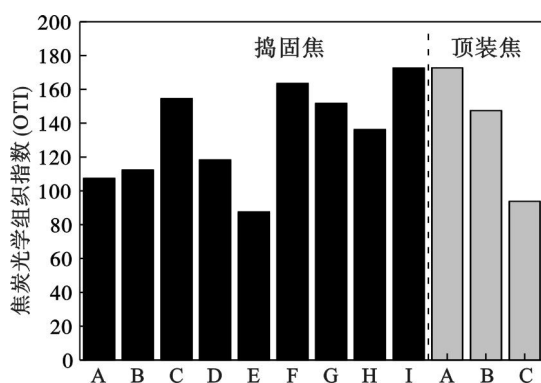


图 7 捣固焦与顶装焦光学组织指数 (OTI)
Fig. 7 Optical texture index of stamp charging cokes and top charging cokes

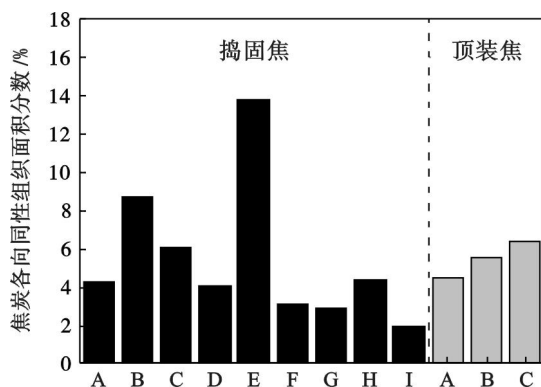


图 8 捣固焦与顶装焦各向同性组织
Fig. 8 Isotropic texture content of stamp charging cokes and top charging cokes

可以看出,焦炭 OTI 值及各向同性组织含量分布范围广泛,无规律,捣固焦与顶装焦无明显区

别。但是也可以看出,捣固焦 E 各向同性组织含量明显高于其他焦炭,从而也导致其 OTI 值低于其他焦炭,焦炭光学组织主要取决于配合煤的煤化度和煤岩组成,炼焦工艺对其影响不大。因此,捣固焦 E 各向同性组织含量较高的原因可能主要是由于其炼焦配煤中配入了较多的难以软化、熔融的煤,如低变质程度煤。实验结果表明,捣固炼焦工艺对焦炭性能影响的主要原因表现在对焦炭气孔结构的改变。

4 结 论

1) 捣固焦与顶装焦气孔结构差异明显,9 种捣固焦气孔结构分布以小于 10 nm 的中、小气孔为主,平均气孔直径小,有利于提高焦炭强度;3 种顶装焦则存在一定数量 20 ~ 50 nm 中孔,比表面积小。

2) 9 种捣固焦总气孔率、显气孔率和显气孔比例基本均低于顶装焦,捣固焦的假密度明显高于顶装焦,真密度相差不大。假密度可以作为区分捣固焦与顶装焦的简易方法。

3) 焦炭光学组织主要取决于配煤性质,与炼焦工艺关系不大,捣固焦与顶装焦光学组织结构无明显区别。

参考文献:

- [1] Dash P S, Krishnan S H, Sharma R, et al. Laboratory scale investigation to improve the productivity of stamp charge coke oven through optimisation of bulk density of coal cake [J]. *ISIJ International*, 2005, 45 (11): 1577 - 1586.
- [2] Krishnan S H, Dash P S, Guha M, et al. Application of binder in stamp charge coke making [J]. *ISIJ International*, 2004, 44 (7): 1150 - 1156.

(下转第 73 页)