碱金属及氯化物对包钢焦炭热性能影响分析*

高向洲[1],张亚群[2],张 斌[1],段祥光[2]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司炼铁厂,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢金属制造有限责任公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章在研究了不同氯化物及碱金属蒸气对焦炭热性能的影响。研究结果表明: 氯化钾对焦炭的热性能破坏最为严重,氯化钙和氯化镁对焦炭劣化的影响其次,氯化钠对焦炭的劣化影响最小; 单质钾蒸气在焦炭上吸附后,对焦炭热性能的破坏极为严重,使焦炭 *CRI* 提高至60% 以上,*CSR* 也降低至35%以下。

关键词: 焦炭; 质量; 碱金属; *CRI*; *CSR*

中图分类号: TF526$^+$.1 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2020)05-0011-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.05.005

Analysis on Influences of Alkali Metals and Chloride on Thermal Properties of Coke of Baotou Steel

Gao Xiang-zhou[1], *Zhang Ya-qun*[2], *Zhang Bin*[1], *Duan Xiang-guang*[2]

(1. *Iron-making Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Inner Mongolia Baotou Steel Metal Manufacturing Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the effects of different chlorides and alkali metal vapor on the thermal properties of coke are studied. The study results showed that the damage of potassium chloride on the thermal properties of coke is the most serious, the effects of calcium chloride and magnesium chloride on degradation of coke take second place as well as the effects of sodium chloride on degradation of coke are the fewest. After the elemental potassium vapor adsorbs on coke, the thermal properties of coke are seriously damaged so that the *CRI* of coke increases to more than 60% and *CSR* reduces to less than 35%.

Key words: coke; quality; alkali metal; *CRI*; *CSR*

长期以来,我国一直将焦炭的冷态强度作为衡量焦炭质量的重要指标,但在高炉的实际生产中,与冷态强度相比,热性能更能反映焦炭质量[1]。焦炭的反应性(*CRI*) 高、反应后强度(*CSR*) 低,会使高炉料柱块状带透气性变差,软熔带位置下移。表现为高炉中心气流变弱,边缘气流增强; 炉缸中心死料柱增大,风口回旋区的碎焦量增加; 炉缸透液性变差,铁口深度减小等。这些都会严重影响高炉顺行[2]。

包钢高炉入炉碱金属负荷高达到4.00 kg/t以上,由于原燃料中的碱金属硅酸盐在入炉后不能全部进入炉渣排出,部分碱金属在入炉后会以单质蒸

* **收稿日期**: 2020-03-23

作者简介: 高向洲(1987-),男,内蒙古托克托县人,工程师,现从事高炉炼铁技术工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气、氰化物、氯化物、硅酸盐等多种形式在炉内的不同区域循环富集，并附着在下降的炉料上，进而影响炉料的冶金性能，尤其是焦炭的热性能。

1 包钢焦炭热性能测试

为了研究碱金属及其化合物对包钢焦炭热性能的影响，对未加试剂的焦炭空白样进行热性能的测试。按照国标 GB/T 4000—2017[3] 进行了包钢焦炭两组平行样的反应性（*CRI*）和反应后强度（*CSR*）测定。

表1为焦炭空白样的热性能测试结果。可见两组平行样的测试结果在误差允许范围内，得出包钢焦炭的 *CRI* 为 24.67%，*CSR* 为 63.88%。

表1 包钢焦炭的热性能（质量分数） %

项目	*CRI*	*CSR*
平行样1	25.06	63.60
平行样2	24.28	64.17
平均值	24.67	63.89

2 氯化物对焦炭热性能的影响

入炉原燃料中附着的氯化物会影响碱金属在高炉内的存在形式，生成碱金属氯化物。为了明确高炉中存在不同氯化物对焦炭热性能的影响，设计了焦炭吸附氯化物后的热性能试验。

分别取（200±1）g 焦样，浸泡在浓度为5%的氯化钙、氯化镁、氯化钾、氯化钠溶液中，每组浸泡时间相同。

将200 g焦炭样浸泡在氯化钙溶液中，每隔1 h将焦炭取出称重，记录焦炭质量的增加量，即焦炭吸附的溶液量的变化，见图1。

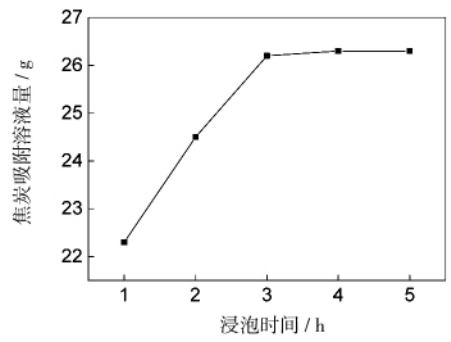


图1 焦炭吸附的溶液量随浸泡时间的变化

由图1可见在最初的3 h焦炭吸附的溶液量增加很明显，从3 h以后，焦炭吸附的溶液量逐渐饱和，到4 h以后焦炭重量基本不再增加，因此确定试验过程中焦样在不同氯化物溶液中的浸泡时间为5 h。

将4组试样浸泡在不同氯化物溶液5 h后将焦炭取出并烘干，按照标准进行焦炭热性能测试，得出其反应性和反应后强度。试验结果见表2。

表2 氯化物与焦炭热性能（质量分数） %

氯化物溶液	*CRI*	*CSR*
空白样	24.67	63.88
5%氯化钙	30.8	60.46
5%氯化镁	29.24	57.05
5%氯化钾	34.24	51.77
5%氯化钠	28.41	61.28

由表2可见，吸附氯化物后焦炭的热性能都有所变差，氯化钾影响焦炭热性能最为严重，*CRI* 由原始的 24.67% 增加至 34.24%，*CSR* 由原始的 63.88% 降低至 51.77%；氯化钙和氯化镁对焦炭热性能的影响次之；氯化钠对焦炭热性能的影响最小。反应后观察，浸泡氯化钾和氯化镁溶液的焦炭反应后焦样气孔较多，而浸泡氯化钠溶液的焦炭反应后焦样结构相对较为致密，这也说明了前二者和 CO_2 更多接触及反应，对焦炭的熔损反应起到了促进的作用。

将不同焦样用扫描电镜放大1 000倍后进行比较和元素分析，发现不同焦样在放大1 000倍后的形貌基本一致，但只有浸泡氯化钾的焦样可以检测出 K 和 Cl 元素。

氯化钙和氯化镁虽然在一定程度上可以抑制烧结矿的低温还原粉化[4-5]，但是在加入高炉后会对焦炭的热性能造成破坏，还会和硅酸钾反应生成对焦炭热性能破坏更大的氯化钾[6]，因此应该尽量减少各种形式的氯化物进入高炉。

由于氯化物中氯化钾对焦炭热性能的破坏最为严重，继续试验了将焦炭浸泡在10%和15%浓度的氯化钾溶液后进行热性能测试，得出焦炭反应性和反应后强度随不同氯化钾溶液浓度变化的结果，见表3。当氯化钾溶液的浓度超过5%后，对浸泡后焦炭的热性能影响不大。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　氯化钾溶液与焦炭热性能(质量分数)　%

氯化钾浓度	*CRI*	*CSR*
0	24.67	63.88
5%	34.24	51.77
10%	32.45	51.34
15%	33.82	51.60

3　钾蒸气对焦炭热性能的影响

通过对碱金属在包钢高炉内的存在形式和循环富集研究得知[7]，碱金属硅酸盐在炉缸高温区被还原后，在软熔带区域主要以单质碱金属蒸气的形式存在，为了模拟碱金属气体上升过程中在焦炭上的吸附和对焦炭冶金性能的影响，设计了不同量的钾在焦炭上的吸附以及对焦炭热性能影响的试验。

3.1　试验方法

(1) 由于单质钾暴露在空气中被迅速氧化，因此将单质钾和煤油一起放入小刚玉坩埚内，将小坩埚放置在焦炭反应管底部，在坩埚上放置透气垫片，在垫片上放置焦炭。

(2) 将盛放有钾和焦炭的反应管放入反应炉中，在 200 ℃下通入氮气排除空气，逐渐加热升温至 800 ℃后单质钾开始转变为蒸气挥发。

(3) 继续升温到 1 100 ℃后停止通入氮气(在此过程中钾将全部挥发)，改通焦炭反应性测试所需的 CO_2，并在 1 100 ℃恒温反应 2 h。反应结束后对焦炭热性能进行测定，观察焦炭粒度大小，判断是否对焦炭造成破坏。

3.2　试验结果及分析

按照上述试验步骤完成了不同钾加入量(对应 200 g 焦炭，钾的加入量分别为 3%、5% 和 8%) 焦炭的热性能测试，试验结果如表 4 所示。

表 4　碱金属加入量与焦炭热性能(质量分数)　%

钾的加入量	*CRI*	*CSR*
0	24.67	63.88
3%	35.05	65.97
5%	68.18	28.96
8%	64.70	32.29

单质钾蒸气在焦炭上吸附后，对焦炭热性能的破坏极为严重，反应后盘中大粒度的基本都为预热用的氧化铝球和刚玉片，且小坩埚中已无残余单质钾，说明钾和煤油都已经完全挥发。

随着钾加入量的增加，尤其是从 3% 增加到 5% 后，焦炭的热性能急剧变差，*CRI* 提高至 60% 以上，而 *CSR* 也降低至 35% 以下，反应后的焦炭大部分都以小于 10 mm 的碎焦存在。

对吸附钾蒸气反应后的焦炭进行扫描电镜分析，发现单质钾蒸气吸附在焦炭后在焦炭的层状结构间形成了数个凸起的小球，进而破坏了焦炭的层状结构，加剧了焦炭的粉化。对不同位置的小球进行元素分析发现 Al、K、Si、O 等元素存在，即可能形成了钾霞石及类似的化合物。

4　结论

(1) 氯化钾对焦炭的热性能破坏最为严重，氯化钙和氯化镁对焦炭热性能的影响次之，氯化钠对焦炭热性能的影响最小。

(2) 单质钾蒸气在焦炭上吸附后，对焦炭热性能的破坏极为严重，使焦炭 *CRI* 提高至 60% 以上，*CSR* 降低至 35% 以下。

参　考　文　献

[1] 纪同森，李维忠，常宇，等. 提高焦炭热性能的研究与应用[J]. 山东冶金，2004，(3)：37－39.

[2] 孟超慧，吕铮. 焦炭质量对高炉生产的影响[J]. 鞍钢技术，2004，(5)：9－12.

[3] GB/T 4000—2017，焦炭反应性及反应后强度[S].

[4] 梁南山. 氯化钙对烧结矿低温还原粉化的微观影响分析[J]. 金属材料与冶金工程，2010，(1)：42－48.

[5] 隋孝利，高建辉，董志刚，等. $MgCl_2$ 溶液对烧结矿低温还原粉比率的影响[J]. 北方钒钛，2011，(1)：1－2.

[6] 周传典. 高炉炼铁生产技术手册[M]. 北京：冶金工业出版社，2012.

[7] 林东鲁，李春龙，邬虎林. 白云鄂博特殊矿采选冶工艺攻关与技术进步[M]. 北京：冶金工业出版社，2007.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net