

碳质还原剂性能对铁合金冶炼指标影响的探讨

赵云 刘聿言 张紫腾 马成

(西京学院 陕西西安 710123)

摘要: 伴随钢铁工业的快速发展, 我国铁合金行业也取得较大进步, 铁合金冶炼行业也在进一步发展, 为了加速产业发展, 碳质还原剂的选用也成为了冶炼的关键。为了选择性能高、反应活性大、成本合适、质量过关的碳还原剂, 本文就碳还原剂性能对铁合金冶炼指标影响进行探讨, 发现兰炭已成为我国硅铁冶炼用主要碳质还原剂, 并对其理化性质进行分析, 对碳还原剂未来发展予以展望。

关键词: 碳还原剂; 性能; 铁合金冶炼; 兰炭

一、引言

中国铁合金行业在产品质量、品种和数量上都取得了长足的进步, 在国际铁合金行业中的地位日益提高。中国已经成为名副其实的世界第一大铁合金生产、消费和出口大国。碳还原剂是铁合金电炉中应用最广泛、价格最便宜的还原剂, 其理化性能对冶炼指标有很大影响。国内外铁合金厂家非常重视还原剂的选择和应用。

近年来, 随着炼焦煤资源受限, 冶金焦价格上涨, 铁合金冶炼行业大量使用兰炭替代冶金焦、气煤焦用作冶炼碳质还原剂。经过长期的操作实践发现, 通过以兰炭搭配或者完全替代冶金焦不仅减少能耗而且降低成本。

随着优质高阶煤资源的不断消耗和减少, 低阶煤资源应用越来越重要, 但低阶煤硬度低、热值低、含水率高、挥发性高、燃烧性好, 直接燃烧会排放大量硫化物和粉尘, 因此, 如何实现低阶煤的高效转化和清洁利用是当务之急。利用低温干馏将低阶煤转化为木炭, 同时产生焦油和气体, 可以实现低阶煤向固体、液体和气体的高效转化和利用, 提高低阶煤的附加值, 是实现低阶煤炭高效利用的有效途径。

二、铁合金冶炼行业现状与发展动态

目前钢铁冶炼行业持续发展, 但是该行业仍旧面临焦炭消耗量逐渐增大以及焦炭资源稀缺的问题。为解决这一问题, 急需寻找可以替代焦炭成为铁合金冶炼的碳质还原剂。

在铁合金生产过程中, 碳质还原剂的使用量是影响铁合金生产的最重要因素之一, 国内铁合金厂均十分重视碳质还原剂的质量。铁合金对碳质还原剂的电阻率、化学活性、机械强度和化学结构(石墨化程度)都有要求, 对还原剂的化学成分、粒度、密度和孔结构也有严格要求, 并受到干馏用煤等生产因素的影响, 干馏温度和干馏时间。其中, 机械强度对电荷的磁导率、还原效率和功耗有重要影响。因此探讨碳质还原剂的特性对于铁合金冶炼行业的影响是十分必要的, 有利于推动我国冶炼行业的发展进程。

三、碳还原剂在铁合金生产中的作用

高炉矿石的还原分为间接还原和直接还原。因为在高温下产生的 CO₂ 立即与焦炭中的碳反应形成 CO。在炼铁和铸铁的过程中, 焦炭要与二氧化碳、氧气和水蒸气发生反应。

在铁合金生产中使用焦炭作还原剂, 对焦炭的固定碳要求越高, 对灰分的要求越低。其粒度对冶炼有很大影响。粒度大的焦炭, 电阻小, 导电性强, 电极插入困难, 电炉热损失增大, 粒度大的焦炭反应面小, 还原能力相应降低, 因此粒度大的焦炭进入炉内会使炉况恶化。焦炭粒径小, 比阻大, 接触面大, 会使电极深插, 热损失少, 但粒径太小又会降低电荷的渗透性, 造成火塌。

四、碳还原剂的种类

碳还原剂有很多种, 主要包含木炭、石油焦、沥青焦、冶金焦、兰炭以及煤等。其中冶金焦是由肥煤、焦煤、气肥煤、瘦煤按照配比生产而成的, 它们之间的配比直接影响成本和焦炭质量。

肥煤在单独炼焦时, 生成的焦炭熔融性较好, 但是裂纹较多且挥发物一般较高, 气孔率高。而气煤变质程度较低, 是煤化度最高的一种烟煤, 可以作为炼焦原料, 但由于粘结性弱, 必须配入焦煤、肥煤来提高焦炭质量。气煤本身可以用作气化和低温干馏等工业的原料。

五、碳还原剂的性能指标

碳还原剂性能主要有电阻率、石墨化性能和化学活性, 大量文献和实践均表明, 兰炭反应活性好, 接近于木炭, 故目前铁合金冶炼行业大部分都会选择使用兰炭作为还原剂进行生产。

六、铁合金焦对铁合金冶炼指标的影响

铁合金是钢铁产业和铸造工业不可或缺的重要能源, 主要用作炼钢的脱氧剂、合金剂、铸造晶核孕育剂等, 铁合金能改善钢和铸件的物理化学性质和机械性能, 从而提高钢和铸件的质量^[1]。

铁合金焦炭适用于在矿石炉中熔炼铁合金, 铁合金焦炭被用作矿石炉中的固体还原剂进行还原反应。反应主要进入中下部炉膛的高温区。焦炭的灰成分对不同种类的铁合金质量的影响应该更加注意。铁合金焦是主要的碳质还原剂, 但铁合金焦炭资源的稀缺限制了铁合金的生产, 同时因其灰分高、反应活性和电阻率低的缺点导致生产铁合金的电耗较高^[2]。一般来说, 铁合金焦炭的质量要求是扎实的含碳量高, 灰分低, 灰分 Al₂O₃、P₂O₅ 含量低, 焦炭反应性好, 特别是焦炭电阻率高, 耐高温电阻率高, 挥发性低, 具有强度适当, 粒度小, 无水分, 稳定。

七、兰炭对铁合金冶炼指标的影响

由于铁合金焦其灰分高、反应活性和电阻率低的缺点, 因而铁合金行业都在积极采用低灰、高挥发分的非炼焦煤生产铁合金专用焦用来代替部分紧缺的冶金焦^[3-5]。兰炭以其固定碳含量高、高反应活性、高电阻、低灰等特点脱颖而出。我国低阶煤资源储量丰富, 占已探明煤炭总量的 55%以上, 其中陕北神府地区的低阶煤资源占全国低阶煤储量的 37.95%。而陕北低阶煤低灰、低磷的特点决定了其生产出兰炭也具有低硫低磷低灰的属性。因此, 由低阶煤经中低温干馏所制备兰炭的各项指标技术都与铁合金专用焦非常接近, 所以兰炭成为铁合金焦的理想替代品。有大量实验表明, 在原材料和配比不变的情况下, 加入兰炭回收率将升高。

(一) 兰炭的电阻率对于铁合金冶炼的影响

兰炭入炉前常温电阻率、高温电阻率和热处理后的常温电阻率之间存在差异, 兰炭在入炉受热后碳结构发生的剧烈变化

导致的晶格重构,进而导致导电能力的剧烈变化,低温电阻率指标不应构成影响兰炭导电能力的关键指标,其中高温电阻率更应受到重视,传统认识只考虑了铁冶炼使用碳质还原剂的高温还原性能,忽视了中低温下的性能。

(二) 兰炭的粒度对于铁合金冶炼的影响

颗粒尺寸越小,碳积聚阻力越高的主要是因为颗粒尺寸越小,每个颗粒的表面积就越大,接触面积越大,累积造成的间隙就越多,气体的导电性不好,因为碳堆的晶粒直径小,积累堆积电阻大,故优化的颗粒尺寸理论上可以降低功耗。

目前兰炭粒度的分类方式不够详细,应该通过理论分析和应用实践确定不同炉容量对应的最大值,可以优化炉内气流条件的最佳粒度间隔和平均粒度,提高电阻率,优化反应条件,将冶炼能耗降低很重要。

(三) 兰炭的强度对于铁合金冶炼的影响

然而,随着铁合金产业的大型化,兰炭相对较差的反应后强度限制了其大量应用于铁合金冶炼领域^[9]。其中,兰炭的机械强度较差,粉末量大,在冶炼过程烧损率高,容易导致炉底缺碳,熔融的铁矿石可能还未与炭反应即离开电炉,导致铁合金产量降低及电耗升高。另外,由于兰炭的反应后强度差而损耗大,打乱原来的层次分明的料层结构,形成不稳定的残碳层,炉料透气性降低也会影响炉内运行功率的均衡分布,从而恶化炉况^[7,8]。因此,改善兰炭的强度是实现兰炭在铁合金冶炼中高比例应用的关键。

碳质还原剂的强度对铁合金冶炼起着重要的作用,包括冷态强度(抗碎强度 M40、耐磨强度 M10)和热态强度(高温反应后强度指标 CSR、高温反应性指标 CRI),其中碳质还原剂的冷态强度与热态强度之间没有很好的相关性,而反应性与反应后强度有较好的线性相关性^[9,10]。根据冶金焦强度的研究可知,兰炭的强度主要与灰分、原煤堆密度及细度、煤岩特征、碳化学结构及孔结构等因素相关,主要有以下几方面的影响:

首先,灰成分中 Fe₂O₃、CaO 等碱金属氧化物在冶炼过程中对碳质还原剂溶损反应存在催化作用使 CSR 降低,从而影响炉况的透气性^[11],其中碱金属能降低气化反应温度进而提高反应性。另外灰分中的 Al₂O₃ 含量对铁合金产品的质量影响很大,相比较冶金焦,兰炭的灰分含量较低,而据前期的研究中可知兰炭在破碎过程中容易出现灰分富集偏析现象,是否对兰炭的强度有影响需要进一步研究。

其次,原煤堆密度及细度对碳质还原剂的强度有显著的影响,随着入炉煤堆密度的增大,煤颗粒之间的接触变得紧密,抑制入炉煤热解气相产物向外逸出,从而提高入炉煤的黏结性与结焦性,有助于提升制备碳质还原剂的 M40, CRI 呈下降趋势,CSR 呈升高趋势。入炉煤的细度与其堆密度是密切相关的,从而间接对碳质还原剂的强度产生影响。兰炭的原料煤属于不黏煤或弱黏结性煤,关于此类低阶煤的堆密度及细度对产物兰炭强度影响的研究很少。

最后,在煤岩特征与强度关系的研究方面,炼焦煤与镜质组平均最大反射率与碳质还原剂强度指标相关性较好^[16,17],炼焦煤的镜质组平均最大反射率在一定的范围内时,则所制备冶金焦的冷态强度(M40、M10)与热态强度(CSR、CRI)均较好。但低阶煤资源的煤岩特征与所制备兰炭强度的关联性尚未见报道。

八、改善兰炭强度从而提升冶金质量的措施

基于大量文献和实验证明,低阶煤和炼焦煤的固有性质的差别是造成兰炭和冶金焦强度差异的主要原因,而干馏工艺条件通过对兰炭的组成和结构的影响,进而对兰炭强度产生影响。

通过适当改变干馏工艺,以期得到性能更加符合铁合金碳质还原剂要求的兰炭产品。进而在尽可能不影响其焦油收率的情况下(焦油是低温干馏企业的主要目标),主动调整干馏工艺,适应兰炭产品用户需求的思路,并经预研试验证明了其可行性。

通过对兰炭干馏制备条件与其性能对应关系的系统研究,建立低变质煤在不同干馏温度和干馏气氛条件下的兰炭的微观结构演变及相关性能的联系,揭示干馏温度以及干馏气氛对兰炭强度的影响机制,为解决兰炭应用于铁合金碳质还原剂中存在的强度不佳问题提供理论支撑,也为通过调控干馏条件制备强度良的好半焦奠定基础。

九、结语

由上文我们知道碳还原剂的主要性能指标就是电阻率、化学性能、粒度、强度、石墨化性能等,目前铁合金冶炼对于碳质还原剂要求还是比较高的,例如需要其反应性能好、比电阻高、固定碳含量高、块度也要适宜、强度大、热稳定性好且透气性高,除以上外,还要考虑成本及能耗问题,这样来看兰炭的确是不错的选择,但是目前兰炭强度不佳依旧是需要解决的问题,也期望通过调控干馏条件可以制备强度良的好半焦。

参考文献:

- [1]戴维,舒莉.铁合金工程技术[M].冶金工业出版社,2015.
- [2]V M Strakhov, I V Surovtseva, V M Dincl, et al. Improving coke for use in smelting silicon ferroalloys[J]. Coke&Chemistry, 2008.51(12):30-37.
- [3]Pavlov A V, Kazakov A S, Chadaeva O V, et al. Research of Reducing Ability of Carbon Reductants for Ferroalloy Production by Dilatometric Method[C]. The thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient. Kazakhstan. 2013, 6.9-6.13
- [4]Meng QB, Meng FY, Zhan L, et al. Attempts to replace nut coke with semi-coke for blast furnace ironmaking[J]. Metallurgical Research & Technology. 2021, 118(3):301-308.
- [5]Pan X. Effect of South Africa Reductants on Ferrochrome Production[J]. IFAC Proceedings Volumes, 2013, 46(16):352-358.
- [6]V. P. Vorob'ev, Orlov P P, Islamov S R, et al. Lignite-coke briquets in ferroalloy production[J]. Steel in Translation, 2015, 45(3):207-211.
- [7]时进吉、程晓曼、宋斌、李亚超、张蕊红、程树森.无烟煤代替部分焦炭对料层透气性的影响[J].铁合金, 2020, 287(06):29-32.
- [8]顾凯,吴胜利,寇明银.焦炭热态性能对高炉产质量影响的统计解析[J].钢铁, 2019, 54(02):26-31.
- [9]李杰,程欢,黄世平等.焦炭基础结构对其综合热性能的影响[J].煤炭转化, 2019, 42(5):1-8.
- [10]Kla B, Jza B, Mb D, et al. Influence of alkaline (Na, K) vapors on carbon and mineral behavior in blast furnace cokes[J]. Fuel, 2015, 145:202-213.
- [11]Miroshnichenko D V. Preliminary estimation of coke's CRI and CSR values on the basis of the physical properties of coal ash[J]. Coke & Chemistry, 2008, 51(11):447-450.

作者简介:赵云, 2002.12, 陕西榆林人, 男, 汉, 本科在读, 研究方向:高性能碳质还原剂的制备。

基金项目:2022年陕西省大学生创新创业训练计划项目《铁合金冶炼高强度碳质还原剂的制备》(项目编号:S202212715043)