

DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0019

焦炭反应性与反应过程中CO气体成分相关性的探讨

于真

(山东石横特钢集团有限公司 炼钢厂, 山东 肥城 271612)

摘要 焦炭反应性试验过程中二氧化碳与焦炭反应生成一氧化碳和残余的二氧化碳。因而反应过程中一氧化碳的含量与反应中消耗的焦炭(焦炭反应性)有必然的联系。通过对反应性试验过程中一氧化碳气体含量的测定,结果表明:反应中一氧化碳气体含量(y)与焦炭反应性结果(x)的曲线几乎平行,两者之间存在较强的相关性,并判定出 $y=kx+b$ (k, b 为常数)。以此来提前预知焦炭反应性,结果较为满意。

关键词 焦炭;一氧化碳;反应性

中图分类号:O659;TD711 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)04-0077-04

Discuss about the Correlation of Coke Reactivity and Carbon Monoxide Composition in the Reaction Process

YU Zhen

(Shandong Shiheng Special Steel Group Co., LTD Steelworks, Feicheng, Shandong 271612, China)

Abstract In a coke reactivity test, carbon dioxide reacts with coke and generates carbon monoxide. So there is an inevitable connection between carbon monoxide content and consumption of coke (coke reactivity) in the reaction. The results of the coke reactivity test showed that carbon monoxide gas content (y) and results(x) of reactivity coke had a linear correlation which was shown by the equation $y=kx+b$ (k, b is a constant). This equation was satisfactorily used to predict reactivity of a unknown coke sample.

Keywords coke; carbon monoxide; reactivity

1 前言

焦炭反应性和反应后强度是炼铁车间重要的参考指标之一。然而焦炭反应时间较长,出数据较慢。提前知道反应结果可以增强数据的时效性,提高车间的生产效率。通过焦炭反应中一氧化碳气体含量的测定,以累积的实验数据为参考,衡量一氧化碳含量与焦炭反应性的关系,以便达到提前预知焦炭反应性的目的,结果较为满意。

2 实验部分

2.1 原理

称取一定质量的焦炭试样,置于反应器中,在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时与 CO_2 反应 2 h 后,以焦炭质量损失的百分数表示焦炭反应性(CRI)。化学方程式为 $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}^{[1]}$ 。

2.2 主要仪器与试剂

QUJO-1 块焦反应试验装置;SB9902 奥式气体

收稿日期:2011-07-29 修回日期:2011-09-17

作者简介:于真,女,主要从事炼铁原材料、炼钢原材料、铁水和钢产品的成分检测研究。E-mail:rixunhuanssy@163.com

分析仪;ZGK-3 转鼓试验装置。

焦性没食子酸;浓硫酸;无水 CaCl_2 和硅胶;
 CO_2 ($\geq 99.99\%$) 和 N_2 ($\geq 99.99\%$)。

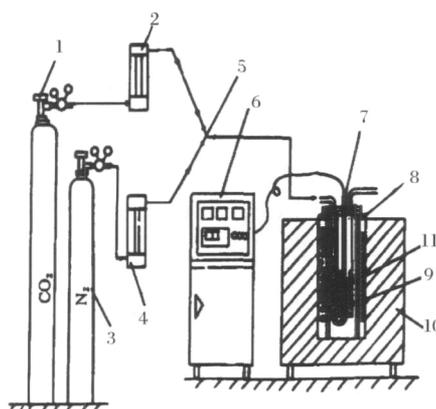
2.3 试样的采取与制备

(1)按 GB/T 1997 规定的取样方法,按比例取大于 25 mm 焦炭 20 kg,弃去泡焦和炉头焦。用颚式破碎机破碎、混匀、缩分出 10 kg,再用 $\varphi 25$ mm、 $\varphi 23$ mm 圆孔筛筛分,大于 $\varphi 25$ mm 的焦块再破碎、筛分。取 $\varphi 23$ mm 筛上物,去掉薄片状焦和细条状焦,保留较厚片状焦和较粗条状焦,并将较厚片状焦和较粗条状焦用手工修整成颗粒状焦块,用 $\varphi 23$ mm 圆孔筛筛分后与未经修整的颗粒状焦块混匀。缩分得焦块 2 kg,分两次(每次 1 kg)置于 I 型转鼓中,以 20 r/min 的转速,转 50 r,取出后再用 $\varphi 23$ mm 圆孔筛筛分,将筛上物缩分出 900 g 作为试样,用四分法将试样分成四份,每份不少于 220 g。试验焦炉的焦炭可用 40~60 mm 粒级的焦炭进行制样。

(2)将制好的试样放入干燥箱,在 170~180 °C 温度下烘干 2 h,取出焦炭冷却至室温,称取 200 g \pm 0.5 g 待用。

2.4 实验步骤

实验流程如图 1。



1—二氧化碳钢瓶;2、4—流量计;3—氮气钢瓶;5—三通活塞;
6—精密温度控制装置;7—热电偶;8—托架;9—试样;
10—电炉;11—反应器;12—排气口

图 1 实验流程图

Figure 1. The chart of the experimental setup.

(1)将反应器置于炉内,平放筛板,在反应器底部铺高铝球,以确保焦炭装入时反应器内的焦炭层处于电炉恒温区内。

(2)当使用耐高温合金钢反应器时,反应器倾斜装入已备好的焦炭试样 200 g \pm 0.5 g,并记录焦块颗粒数。将与上盖相连的热电偶套管插入料层中心

位置,然后将该反应器直立,用螺丝将盖与反应器筒体固定。将反应器置于炉顶的托架上吊放在电炉内,托架与电炉盖间放置石棉板隔热。在反应器法兰周围砌上高铝轻质砖,减少散热。

(3)当使用高铝质反应器时,装入已备好的 200 g \pm 0.5 g 焦炭试样约一半的颗粒,然后插入热电偶套管,再装入另一半焦炭,将热电偶套管穿过反应器盖子上的中心孔,盖上反应器盖子。周围上保温棉,减少散热。

(4)将测温热电偶插入反应器热电偶套管内(热电偶用高铝质双孔绝缘管及高铝质热电偶保护管保护)。

(5)将反应器进气管、排气管分别与供气系统、排气系统连接。检查气路,保证严密。

(6)接通电源,用精密温度控制仪调节电炉加热。先用手动调节,电流由小到大,在 15 min 之内,逐渐调至最大值。然后将按钮拨到自动位置。当料层中心温度达到 400 °C 时,以 0.8 L/min 的流量通氮气,保护焦炭,防止其烧损。

(7)当料层中心温度达到 1050 °C 时,接通带预热装置的二氧化碳减压表的电源插头,预热二氧化碳气瓶出口处,保证二氧化碳气体稳定流出。当料层中心温度达到 1100 °C 时,切断氮气,改通二氧化碳,流量为 5 L/min,反应 2 h。通二氧化碳后料层温度应在 5~10 min 内恢复到 1100 °C \pm 5 °C。

(8)反应开始 5 min 后,在排气口取气分析,以后分别在反应后每半小时取气分析,分析反应中一氧化碳含量并记录。

(9)反应 2 h,停止加热。切断二氧化碳气路,改通氮气,流量控制在 2 L/min。

(10)使用耐高温合金钢反应器时,拔掉排气管,将反应器从电炉内吊出,放在支架上继续通氮气。(当使用刚玉质反应器时,反应器仍然置于炉内,自然冷却至室温。)

(11)至反应器中的焦炭冷却到 100 °C 以下,停止通氮气。打开反应器上盖,倒出焦炭,称其质量、记录结果^[2-4]。

2.5 实验结果

2.5.1 焦炭反应性计算

焦炭反应性指标以损失的焦炭质量占反应前焦炭总质量的百分数表示。焦炭反应性 CRI 按(1)式计算

$$\text{CRI}/\% = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

m —焦炭试样质量, g;

m_1 —反应后残余焦炭质量, g。

通过 38 个试样试验, 将试验结果统计分析。

反应过程中各时间点一氧化碳含量及焦炭反应

2.5.2 焦炭反应性实验

性记录如表 1 所示。

表 1 一氧化碳含量及焦炭反应性实验结果

Table 1 Test results of carbon monoxide content and coke reactivity

试样 编号	一氧化碳含量/%						5 个平均	前 2 个平均	反应性/%
	5 min	30 min	60 min	90 min	120 min				
1	40.00	40.00	40.00	38.00	37.00	39.00	40.00	32.00	
2	32.00	38.00	30.00	33.00	30.00	32.60	35.00	24.50	
3	37.00	38.00	37.00	36.00	38.00	37.20	37.50	29.85	
4	38.00	41.00	45.00	39.00	37.00	40.00	39.50	32.14	
5	32.00	48.00	45.50	45.00	37.00	41.50	40.00	37.25	
6	42.50	36.00	35.00	32.00	35.00	36.10	39.25	27.50	
7	39.00	35.00	32.00	32.00	31.00	33.80	37.00	25.69	
8	46.00	43.00	44.00	42.50	37.00	42.50	44.50	34.32	
9	44.00	46.20	45.00	40.00	39.00	42.84	45.10	34.25	
10	46.00	48.00	49.00	46.00	41.00	46.00	47.00	38.10	
11	50.10	48.50	47.50	43.00	39.00	45.62	49.30	38.50	
12	35.00	36.20	34.50	32.20	32.00	33.98	35.60	27.75	
13	38.00	39.00	36.50	32.50	31.00	35.40	38.50	29.00	
14	47.00	43.00	42.00	40.00	38.00	42.00	45.00	35.00	
15	49.00	49.50	47.00	47.00	45.20	47.54	49.25	37.50	
16	49.30	52.80	50.20	48.70	46.00	49.40	51.05	40.25	
17	49.60	51.40	51.60	46.80	49.80	49.84	50.50	41.25	
18	48.00	47.50	46.80	45.50	40.00	45.56	47.75	37.00	
19	49.00	46.00	45.60	44.00	42.00	45.32	47.50	37.05	
20	49.50	49.60	48.20	44.50	40.00	46.36	49.55	38.75	
21	45.00	44.00	45.00	42.00	43.00	43.80	44.50	34.85	
22	48.00	47.00	45.00	41.00	39.00	44.00	47.50	34.00	
23	54.00	53.80	51.00	45.00	40.00	48.76	53.90	41.25	
24	42.00	43.00	40.00	36.00	38.00	39.80	42.50	33.25	
25	44.00	43.50	45.00	44.00	40.00	43.30	43.75	34.00	
26	40.00	40.00	38.00	39.00	38.00	39.00	40.00	32.75	
27	41.00	40.00	43.00	38.00	38.00	40.00	40.50	33.25	
28	41.00	43.00	46.00	40.00	36.00	41.20	42.00	34.25	
29	39.00	45.00	44.00	44.00	40.00	42.40	42.00	35.41	
30	45.00	44.00	45.00	40.00	38.00	42.40	44.50	35.55	
31	45.00	45.00	44.00	40.00	38.00	42.40	45.00	35.25	
32	53.00	48.00	47.60	44.00	44.00	47.32	50.50	40.65	
33	50.40	49.00	47.00	45.00	45.00	47.28	49.70	39.10	
34	49.00	49.00	49.00	45.80	40.00	46.56	49.00	39.60	
35	44.00	39.00	36.00	37.00	37.00	38.60	41.50	30.25	
36	43.00	44.00	37.50	38.00	36.00	39.70	43.50	31.20	
37	48.20	49.00	49.00	49.00	45.30	48.10	48.60	39.65	
38	50.00	47.00	48.00	46.60	45.00	47.32	48.50	39.40	

3 结果与讨论

(1) 从表 1 可看出前 60 min 的一氧化碳含量较高, 说明前 60 min 的反应性较快, 而含量的递增或递减趋势则与焦炭本身结构和致密程度有关。

(2) 从图 2 和图 3 中可看出一氧化碳气体含量

曲线与相应的反应性曲线几乎平行, 表明两者存在较强的相关性。不同时间点一氧化碳气体含量值的选定尤为重要。通过比较, 选 5、30、60、90、120 min 5 次测量的平均值与对应反应性的相关系数较高为 0.97, 而取其他不同时间点平均值与对应反应性相关系数基本在 0.9 以上, 从时间上考虑, 选定 5 和

30 min 测定的平均值可最先预测反应性结果,有一定的时效性,其相关系数为 0.91。因而仅对 5 次测量的平均值和前 2 次测定的平均值做分析比较。(考虑焦炭配煤质量、结焦时间、气孔结构和灰成分等影响因素,5~30 min 以内焦炭反应波动差异较大,所测数据不具代表性,不建议中间时段取样。)

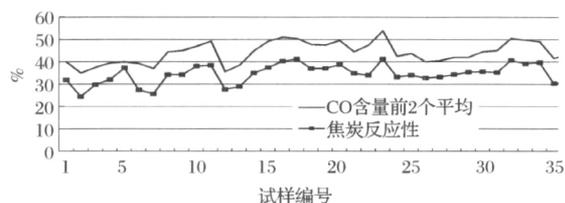


图 2 前 2 个 CO 气体含量平均值与反应性的对照
Figure 2. The comparison of the average values of the first two CO gas contents and the reactivities

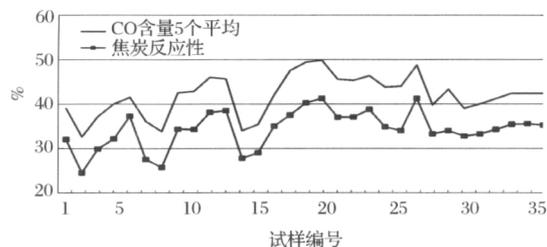


图 3 5 个 CO 气体含量平均值与反应性的对照
Figure 3. The comparison of the average values of five of CO gas contents and the reactivities

(3) 一氧化碳气体含量与焦炭反应性之间关系的确定:设一氧化碳气体含量为 y 、焦炭反应性为 x , $y=kx+b$ (k, b 均为常数)。以累积的试验数据为

依据,当取 5 次测量的平均值时,用函数关系求得 $k=1.11, b=3.90$;当取前 2 次测定的平均值时,求得 $k=0.99, b=9.95$ 。(注:在不同环境和试验条件下 k, b 值会有所不同。)

4 结语

对焦炭反应性试验过程中不同时间点一氧化碳气体含量与反应性结果之间相关性的初步探究。发现一氧化碳气体含量与相应的反应性相关性较强,相关系数达到 0.97。从图中看出一氧化碳气体含量曲线与相应的反应性曲线几乎平行,如果完全平行则 $y=x+b$,两者存在一个固定差值 b ,因而设定了一个关系方程 $y=kx+b$,以提高两者关系的准确性。如果能够有线连续测定一氧化碳气体含量,并对其积分,其含量值对反应性也会有较强的对应关系,也不排除两者之间存在其他的对应关系。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T4000-200X 焦炭反应性及反应后强度试验方法[S]. 北京:冶金工业信息标准研究院,1984:1-8.
- [2] 魏以和,李文洁,周高云. 燃烧法测定氧化矿捕收剂吸附量的方法[J]. 中国无机分析化学,2011,1(2):42-46.
- [3] 张杰,田秀梅,戚淑芳,等. 钢渣中游离氧化镁含量的测定[J]. 中国无机分析化学,2011,1(2):54-57.
- [4] 杨春晟,杨峥,刘爽,等. 铝基复合材料中不同形态碳分析方法的研究[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):73-77.