

兰炭和焦粉还原活性对比及在含钛高炉渣碳化过程的应用

路瑞芳¹, 邱淑兴^{1,2*}, 赵青娥¹, 吕学明¹, 黄家旭¹, 刘亚东¹

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 在含钛高炉渣“高温碳化-低温氯化”提钛工艺中, 高温碳化是关键且重要的工艺环节。高温碳化过程采用的碳质还原剂直接影响着该工序的成本和高炉渣中二氧化钛的碳化率, 选取更加优质廉价的碳质还原剂是高温碳化工序提质降本的重要手段之一。研究选取兰炭和焦粉进行对比, 通过研磨筛分获得不同粒径范围的碳质还原剂, 并采用 X-射线衍射仪、热重分析仪、比表面积分析仪等研究了兰炭和焦粉还原活性的差异, 提出了与产线当前应用焦粉达到相同还原反应活性时兰炭对应的粒径控制范围, 并进行了工业应用试验。结果表明, 兰炭较焦粉石墨化度弱, 在转化率 0.3 ~ 0.8 的范围内平均活化能低, 粒径在 0.150 mm 以上比表面积大, 导致兰炭反应活性高于焦粉。基于此提出了兰炭的粒径应在 1 ~ 2 mm 和 0.150 ~ 1 mm 的区间内进行协同控制, 工业试验结果表明, 按照此范围控制的兰炭应用于含钛高炉渣高温碳化过程, 吨渣冶炼电耗和碳化率均与当前使用粒径分布的焦粉达到相同控制水平。

关键词: 含钛高炉渣; 兰炭; 焦粉; 高温碳化; 还原活性

中图分类号: TF823.TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)03-0032-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Comparison of the reducing activity of coke powder and semi-coke and its application in the carbonization process of Ti-bearing blast furnace slag

LU Ruifang¹, QIU Shuxing^{1,2*}, ZHAO Qing'e¹, LÜ Xueming¹, HUANG Jiaxu¹, LIU Yadong¹

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the process of titanium extraction from Ti-bearing blast furnace slag by “high temperature carbonization and low temperature chlorination”, high temperature carbonization is very critical and important. The carbonaceous reducing agent used in the high temperature carbonization process directly affects the cost of the process and the carbonization rate of titanium dioxide in the blast furnace slag, so the selection of more high-quality and low-cost carbonaceous reducing agent is one of the important means to improve the quality and reduce the cost of high temperature carbonization process. In

收稿日期: 2025-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 52104323); 中央在川高校院所重大科技成果转化项目(编号: 2022ZHCG0123)。

作者简介: 路瑞芳, 1984 年出生, 女, 河南尉氏人, 博士, 正高级工程师, 主要从事钛资源高效利用研究工作, E-mail: lulu195658@163.com; * 通讯作者: 邱淑兴, 1990 年出生, 男, 山东沂水人, 博士, 高级工程师, 主要从事煤焦净化应用研究工作, E-mail: qiusx105@163.com。

this study, semi-coke and coke powder with different particle size ranges were obtained by grinding and sieving as raw materials. By XRD, TGA, BET and other analytical methods, the difference of the reducing activity between semi-coke and coke powder was studied. The particle size of semi-coke corresponding to coke powder with the same reduction reaction activity was proposed, and the industrial application test was carried out. The results show that the graphitization degree of semi-coke is much lower than that of coke powder. In the range of conversion rate of 0.3~0.8, the average activation energy of semi-coke is lower than that of coke powder. When the particle size is more than 0.150 mm, the specific surface area of semi-coke is greater than that of coke powder, contributing to its higher reactivity than that of coke powder. Based on these, it is proposed that the particle size of semi-coke should be collaboratively controlled in the range of 1~2 mm and 0.150~1 mm. The industrial test results reveal that the power consumption per ton of slag and carbonization rate are the same as those of coke powder with particle size distribution currently used, when this above range-controlled semi-coke is applied to the high temperature carbonization process of Ti-bearing blast furnace slag.

Key words: Ti-bearing blast furnace slag, semi-coke, coke powder, high temperature carbonization, reduction activation

0 引言

钢铁的大规模生产不可避免地伴随着产出大量的炉渣,冶炼钒钛磁铁矿所产出的含钛高炉渣(也称高钛型高炉渣)的处理是钢铁工业可持续发展的一大挑战^[1],也是造成钒钛磁铁矿中钛资源利用率偏低的首要因素。“高温碳化-低温氯化”法的工艺流程短,通过对含钛高炉渣先进行高温选择性碳化,之后再行低温选择性氯化操作,使渣中 Ti 富集,解决了含钛高炉渣中钛元素资源化困难问题^[2],是目前最具有产业化前景的含钛高炉渣提钛处理技术^[3]。2018 年攀钢基于此工艺建设了年处理 10 万 t 高炉渣的高炉渣提钛生产示范线,并在 2019 年时实现连续稳定运行,在全球范围内开创了高炉渣提钛产业化应用先河。在高钛型高炉渣“高温碳化-低温氯化”提钛工艺中,高温碳化是关键且重要的工艺过程。较为成熟且节能的高温碳化过程是将热态的熔融高炉渣加入碳化炉,配以适当的碳质还原剂,通过控制过程的温度和时间,使得高炉渣中的二氧化钛和碳充分反应得到碳化钛的过程,得到的含碳化钛的渣即为碳化渣。

碳质还原剂是高温碳化过程除高炉渣外的唯一原辅料,目前采用的碳质还原剂主要为焦粉。焦粉的来源包括焦炭在运输过程中破碎产生的焦粉、高炉筛分产生的焦粉、焦化工序中的焦炭颗粒等,其成分稳定,固定碳质量分数高、挥发分低、热值高^[4],属于优质的碳质还原剂,目前高温碳化过程应用的焦粉粒度分布主要集中在 1 mm 以下。但是随着中国钛产业(包括海绵钛和钛白粉)产能的迅速增长,降本成了企业提高自身竞争力的主要手段之一。高温碳化过程碳质还原剂的成本直接影响着碳化渣的

成本,进而影响四氯化钛的成本,因此采用价格较低的还原剂代替价格昂贵的焦粉是降低高炉渣提钛成本的有效措施之一。

无烟煤价格较低,但是无烟煤资源紧缺,且质量波动非常大,影响生产的稳定进行^[5],不适宜作为替代焦粉的还原剂。兰炭作为近年来发展起来的一种新型优质固体燃料,价格低于焦粉,质量和性能均优于无烟煤^[5-6]。兰炭(又称半焦)是弱黏结性煤在 750 ℃ 以下经过干燥脱气、软化、熔融、流动、膨胀、固化后形成的浅黑色块状多孔体^[7],是一种新型固体燃料,具有硫低、固定碳高和发热值高等优点^[8]。目前已有学者^[9]开展了兰炭替代焦粉应用于铁矿烧结的试验研究,重点研究优化了兰炭替代部分焦粉作为烧结燃料的配料和粒度,提出当兰炭替代焦粉占比为 60%,且控制兰炭 ≤ 0.5 mm 粒级占比为 10% 时,烧结矿的性能指标最佳;王和喜等人^[10]则在论述高炉喷吹兰炭研究进展的基础上,提出在解决兰炭可磨性低等问题后,高炉能实现高比例喷吹兰炭,有利于支撑我国能源优化战略的总体要求的进一步落实。

若能用兰炭作为还原剂替代焦粉应用于高钛型高炉渣高温碳化制备碳化渣的工艺过程,有利于支撑高炉渣提钛进一步降本,提高高炉渣“高温碳化-低温氯化”提钛技术产业化的可行性和竞争力。针对兰炭在高温碳化过程中的应用,黄家旭等人^[11]提出了一种复合还原剂冶炼含钛高炉渣的方法,即分别将兰炭、铁粉混合均匀后添加有机黏结剂进行造粒作为还原剂,将无烟煤、萤石、铁粉混合均匀后添加有机黏结剂进行造粒作为还原剂,在高温碳化过程中依序加入两种还原剂,将含钛高炉渣中的 TiO_2 还原为 TiC 。除此之外,尚未见采用兰炭全部或部

分替代焦粉直接应用于高温碳化过程的相关文献报道,关于基础理论方面的报道仍比较匮乏。同时不同粒径还原剂对还原过程的影响规律也不明确,粒径太细则应用过程火焰过大、存在较大的安全隐患;粒径太粗则反应效率受到影响。因此,探究不同粒径兰炭还原活性与当前生产使用的焦粉还原活性的差异,进而提出对应的兰炭粒径选择范围,既能消除安全隐患,又能保证反应效率,对含钛高炉渣高温碳化过程工艺优化有着重要意义,对实际的高炉渣提钛生产降本起到指导作用,有望在节约能源、降

低成本的前提下稳定生产并提高高温碳化过程的碳化率。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验所用原料主要为来自攀钢集团的高钛型高炉渣(TiO_2 含量 21%~23%)、攀钢集团高炉渣提钛生产示范线高温碳化过程稳定应用的焦粉和某公司的兰炭,均为工业级原料。高钛型高炉渣的典型化学成分见表 1,焦粉和兰炭的主要成分见表 2。

表 1 高钛型高炉渣的典型化学成分
Table 1 Typical chemical composition of high-titanium blast furnace slag

TiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	TFe	V_2O_5
20.90 ~ 23.64	12.60 ~ 14.69	6.98 ~ 7.85	27.31 ~ 29.23	24.20 ~ 25.12	1.70 ~ 2.88	0.26 ~ 0.28

表 2 粒径筛分前焦粉和兰炭的主要成分
Table 2 The main components of coke powder and semi-coke

样品名称	成分/%			粒径分布/%				
	固定碳	灰分	挥发分	>2 mm	1 ~ 2 mm	0.15 ~ 1 mm	0.075 ~ 0.15 mm	<0.075 mm
焦粉	85.44	13.17	1.19	3.47	4.69	31.51	22.47	37.86
兰炭	83.14	9.97	3.90	33.28	60.72	5.83	0.06	0.11

1.2 试验设备

试验所用主要仪器如下: X-ray 衍射仪(型号 X'Pert Pro, 帕纳科 Malvern Panalytical)、全自动快速比表面积测试仪(型号 Gemini VII 2390, 美国 Micromeritics 公司)、热重分析仪(型号 TGA/DSC1, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 不同粒度样品制备方法

采用玛瑙研钵对兰炭样品进行充分研磨,研磨后采用标准筛对其进行粒度筛分;焦粉因本身粒径较细,故采取不研磨直接筛分的方法获得不同粒度的样品。兰炭和焦粉均筛分为-0.075、0.075~0.150、0.150~1、1~2 mm 和+2 mm 累计 5 个梯度的粒级。

1.3.2 分步活化能的分析计算方法

依据差热-热重分析结果,采用公式(1)所示的分步活化能计算公式^[12]按照以下步骤计算兰炭和焦粉的分步活化能。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

其中: β 为升温速率, K/s; T 为温度, K; A 为指前因子, 1/s; R 是通用气体常数 8.314 J/(mol·K); E_a 是活化能, J/mol。

1) 求出不同时刻的转化率 α , $\alpha = (m_t - m_0) / (m_f - m_0)$, 其中 m_0 为升温前即 25 °C 时样品的初始质量、 m_f 为升温至 1 200 °C 时对应的样品最终质量、 m_t 为升温过程任一时刻样品的质量;

2) 找出不同升温速率 β 下对应的转化率 $\alpha=0.1$ 、0.2、……、0.9、1.0 时分别对应的温度 T ;

3) 分别求出不同转化率 α 和升温速率 β 对应的 $\ln(\beta/T^2)$ 和 $1/T$;

4) 以 $\ln(\beta/T^2)$ 为纵坐标、 $1/T$ 横坐标作图, 求出不同 α 下的斜率 k 和截距 b ;

5) 根据斜率 $k = -E_a/R$ 求得不同转化率下的活化能 E_a , 根据截距 $b = \ln(AR/E_a) + 0.6075$ 和活化能 E_a 求出不同转化率下的指前因子 A 。

1.3.3 失重率和失重速率分析

根据热重数据, 失重率和失重速率计算方法如下:

1) 失重率 (%) = $(m_0 - m_t) / m_0 \times 100\%$, 最大失重率 = $(m_0 - m_f) / m_0 \times 100\%$, 此处 m_f 为恒温结束时样品的最终质量;

2) 将时间与不同时刻的失重率一一对应, 绘制失重率(纵坐标)对时间(横坐标)的曲线, 并进行一阶求导, 一阶导数的极值点即为样品的最大失重速率。

1.3.4 比表面积分析

采用全自动快速比表面积测试仪, 以氮气为吸

附气体,以氦气为载气,基于 BET 理论计算得到样品的比表面积。BET 理论公式如式 (2) 所示。

$$\frac{1}{Q[(P^0/P)-1]} = \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P^0} \right) + \frac{1}{Q_m C} \quad (2)$$

其中: P 为平衡压强, P^0 为饱和蒸汽压; Q 为单位质量样品的平衡气体吸附量, cm^3/g ; Q_m 为单位质量样品的单层饱和气体吸附量, cm^3/g ; C 为 BET 常数。

样品的比表面积为仪器自动计算,具体计算方法如下:

1) 以检测得到的 P/P^0 (0.05 ~ 0.35 范围内) 和对应的 Q 计算得到 $1/[Q(P^0/P-1)]$, 以 P/P^0 为横坐标、以 $1/[Q(P^0/P-1)]$ 为纵坐标作图,求得斜率 k 和截距 b ;

2) 根据 $k=(C-1)/(Q_m C)$ 和 $b=1/(Q_m C)$ 求得 $Q_m=1/(k+b)$, 求出 Q_m ;

3) 根据 $S_{\text{BET}}=Q_m N_A S/V$ 计算得到比表面积, 其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, S 为氮气分子在 77.35 K 时的截面面积, 为 $0.162\ 0\ \text{nm}^2$, V 为吸附物种, 即氮气的摩尔体积。

1.3.5 石墨化度计算

针对粒径分布在 0.15 ~ 1 mm 的兰炭和焦粉样品, 采用 XRD 法测量石墨化度^[13], 即先根据 XRD 测量结果采用公式 (3) 计算石墨 (002) 晶面层间距 d_{002} , 然后代入公式 (4) 所示的 Mering-Maire 公式计算石墨化度 g 。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_c} \quad (3)$$

式中: λ 为入射的 X 射线的波长, $\lambda=0.154\ 056\ 2\ \text{nm}$

$$g = \frac{d_{\max} - d_{002}}{d_{\max} - d_{\min}} \quad (4)$$

式中: $d_{\min}$ 为六方石墨 c 轴点阵长度的 1/2, 也是理想石墨晶体的层间距, $d_{\min}=0.335\ 4\ \text{nm}$; $d_{\max}$ 为完全非石墨结构的 (002) 晶面的层间距, $d_{\max}=0.344\ 0\ \text{nm}$ 。

2 试验结果与讨论

对比分析兰炭和焦粉的石墨化程度、分布活化能和比表面积, 探究其还原反应活性差异的原因; 基于热重分析不同粒径分布的兰炭和焦粉的失重率和失重速率的差异, 找出不低于当前使用焦粉反应活性下对应的兰炭粒度要求, 并进行工业试验验证。

2.1 石墨化程度

对于均质碳材料, 石墨化度在宏观上的含义是指完整石墨晶体结构的占比, 在微观上是指不同过渡状态的碳结构接近理想石墨晶体的程度, 目前表征碳材料石墨化度的参数主要有石墨化度 g 或石墨 (002) 晶面层间距 d_{002} ^[14]; 对于人造石墨的结构表征,

目前大多研究只限于用 XRD 法测量石墨化度^[15]。

文中样品的石墨化度通过 XRD 法测量, XRD 检测采用 Cu 靶, 电压为 40 kV、电流为 40 mA、步长为 0.02° 、扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ(2\theta)$, 试验数据由随机附带的 Highscore 软件进行处理。图 1 为兰炭和焦粉的 XRD 检测图谱, 表 3 所示为根据试验方法中石墨化度计算方法计算得到的兰炭和焦粉的石墨化度结果。

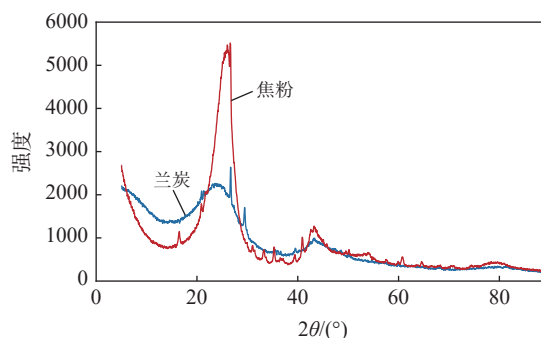


图 1 兰炭和焦粉的 XRD 检测图谱

Fig. 1 XRD detection pattern of coke powder and semi-coke

表 3 兰炭和焦粉石墨化度计算结果

Table 3 Graphitization degree of coke powder and semi-coke

样品名称	$2\theta/(^\circ)$	d_{002}/nm	g
兰炭	26.058	0.341 7	0.270 6
焦粉	26.342	0.338 1	0.691 5

高温有利于焦粉石墨片层的堆砌和石墨网面的发育, 从而使 d_{002} 减小^[16], 焦粉的制备温度高于兰炭, 因此焦粉的 d_{002} 小于兰炭的 d_{002} , 石墨化度 g 远高于兰炭, 即焦粉的石墨化性能更好。碳质还原剂的石墨化性能越好, 则其化学活性越差, 对反应越不利^[17], 因此, 从石墨化程度来看, 兰炭的化学活性优于焦粉, 推断更有利于二氧化钛碳化反应的发生。

2.2 分布式活化能

TGA 的基本原理是在受控气氛中在线测量样品质量变化与温度或时间的关系, 近些年分布式活化能在基于 TGA 开展煤热解动力学研究方面取得了很大进展。本节主要基于 TGA 开展兰炭和焦粉在 CO_2 气氛中发生热解和还原反应的动力学研究, 获得不同转化率下的动力学参数, 为兰炭和焦粉在工业生产中作为还原剂的应用提供技术指导。

选取粒径为 0.150 ~ 1 mm 的兰炭和焦粉, 以氮气作为保护气、 CO_2 气体作为载气, 分别按照 10、15、20 K/min 的升温速率, 由 $25\ ^\circ\text{C}$ (298 K) 升温至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ (1 498 K), 进行热重分析, 依据试验方法中公式 (1) 分布式活化能的分析计算方法求出兰炭和焦粉的分布式活化能。图 2 为不同转化率时兰炭和

焦粉在 CO_2 气氛中的动力学曲线, 表 4 为兰炭在 CO_2 气氛中的动力学求解结果; 表 5 为焦粉在 CO_2

气氛中的动力学求解结果; 图 3 为不同转化率下兰炭和焦粉的活化能变化曲线。

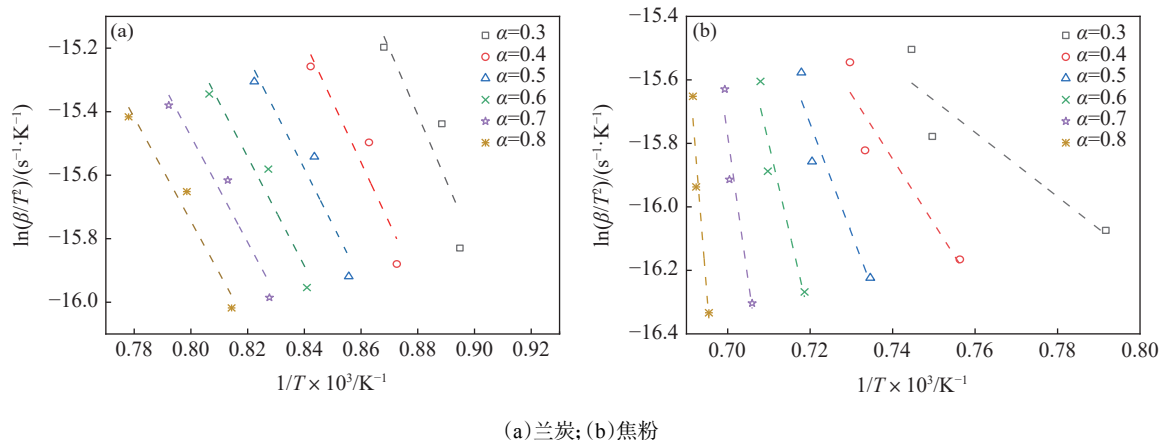


图 2 兰炭和焦粉在 CO_2 气氛下的动力学曲线
Fig. 2 Kinetic curves of semi-coke and coke powder in CO_2 atmosphere

表 4 兰炭在 CO_2 气氛下的动力学求解结果

Table 4 Kinetic calculation results of semi-coke in CO_2 atmosphere

转化率 α	斜率 k	截距 b	活化能 E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	指前因子 A	相关系数 R
0.3	-20.710	2.815	172.182 9	188.341 450	0.919 5
0.4	-19.120	0.883	158.963 7	25.185 660	0.944 5
0.5	-17.618	-0.780	146.476 1	4.397 609	0.954 5
0.6	-17.151	-1.478	142.593 4	2.129 945	0.969 2
0.7	-16.664	-2.146	138.544 5	1.061 084	0.974 5
0.8	-16.318	-2.691	135.667 9	0.602 847	0.979 9
平均			149.07		

表 5 焦粉和 CO_2 还原反应的动力学求解结果

Table 5 Kinetic solution results of coke powder in CO_2 atmosphere

转化率 α	斜率 k	截距 b	活化能 E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	指前因子 A	相关系数 R
0.3	-10.134	-8.063	84.254 1	0.001 738	0.919 5
0.4	-20.335	-0.801	169.065 2	4.972 801	0.944 2
0.5	-34.393	9.025	285.943 4	155 685.45	0.954 5
0.6	-55.791	23.809	463.846 4	6.65×10^{11}	0.959 8
0.7	-91.952	48.591	764.488 9	6.35×10^{22}	0.963 3
0.8	-162.740	96.828	1 353.020 4	9.99×10^{43}	0.972 9
平均			520.10		

由图 2(a)、图 3 和表 4 可知, 兰炭的转化率从 0.3 到 0.8, $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 的线性相关性较好, 相关系数 R 在 0.91 到 0.98 之间; 随着反应的进行(转化率从 0.3 到 0.8), 兰炭的反应活化能由 172.182 9 kJ/mol 缓慢降低至 135.667 9 kJ/mol , 平均活化能为 149.07 kJ/mol 。

由图 2(b)、图 3 和表 5 可知, 在不同转化率下, 焦粉的 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 的线性相关性同样较好, 相关系数 R 均大于 0.91; 随着反应的进行(转化率从 0.3 到 0.8), 焦粉的反应活化能从 84.254 1 kJ/mol 快速增加至 1 353.020 4 kJ/mol 。在反应的初始阶

段, 焦粉中高反应活性部分的存在使得反应体系表现出较低的活化能。之后, 在反应进行的后期阶段, 焦粉的活化能呈现几乎倍速增加的趋势。在转化率 0.3 ~ 0.8 的区间内, 焦粉的平均活化能为 520.10 kJ/mol 。

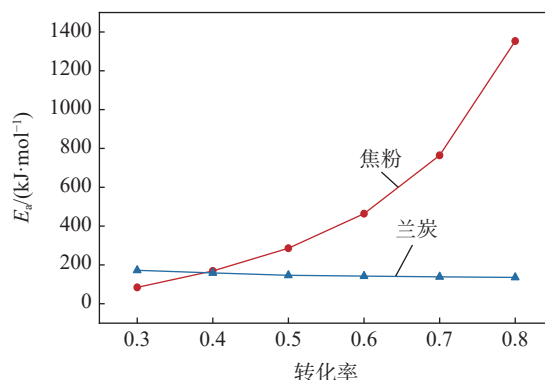


图 3 不同转化率下兰炭和焦粉的活化能
Fig. 3 Activation energy of semi-coke and coke powder at different conversion ratio

由图 3 可知, 在转化率为 0.3 时, 焦粉的活化能低于兰炭, 即在反应的初始阶段, 焦粉比兰炭表现出更高的反应活性。在转化率为 0.4 时, 焦粉和兰炭较为接近, 两者反应活性相近。在转化率 0.5 ~ 0.8 时, 兰炭的活化能低于焦粉, 且随着转化率的增加, 两者活化能差距加大, 即在反应的中后期, 随着反应的进行, 兰炭表现出更高的反应活性。在转化率 0.3 ~ 0.8 的范围内, 兰炭的平均活化能低于焦粉。基于分布式活化能的研究结果, 可知兰炭的反应活性优于焦粉。

2.3 比表面积

采用全自动快速比表面积测试仪, 以氮气为吸

附气体,以氦气为载气,基于公式 (2) BET 理论计算得到不同粒径分布兰炭和焦粉样品的比表面积。

图 4 为兰炭和焦粉的 BET 表面积图,表 6、7 分别为兰炭和焦粉的 BET 表面积求解结果。

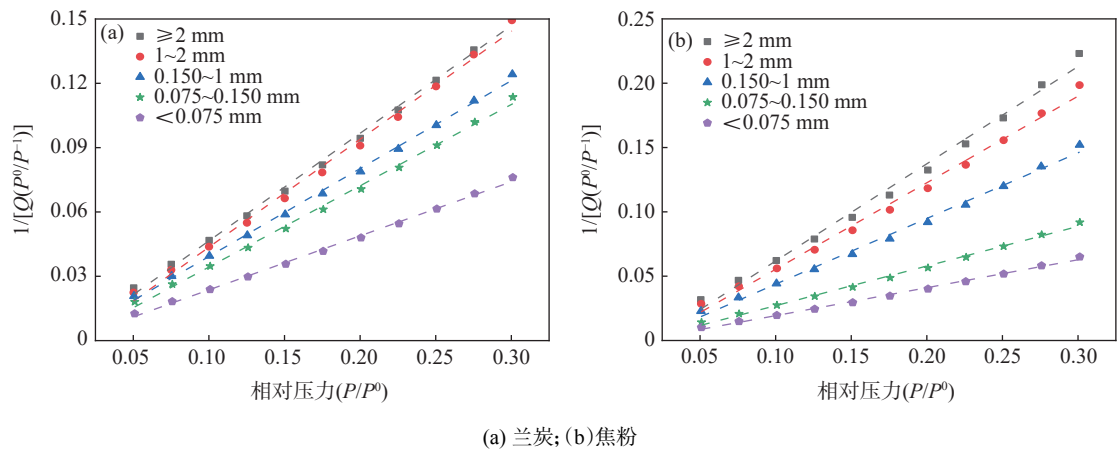


图 4 兰炭和焦粉的 BET 表面积
Fig. 4 BET surface area plots of semi-coke and coke powder

表 6 兰炭的 BET 表面积求解结果
Table 6 BET surface area calculation results of semi-coke

粒径区间/mm	斜率 k	截距 b	单层饱和和气体吸附量 $Q_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	相关系数 R
≥ 2.000	0.501 750	-0.003 670	2.007 7	8.744 0	0.998 6
1 ~ 2	0.503 270	-0.006 758	2.014 1	8.771 6	0.997 8
0.150 ~ 1	0.410 177	-0.001 802	2.448 7	10.664 7	0.999 1
0.075 ~ 0.150	0.379 030	-0.003 601	2.663 6	11.600 6	0.998 6
< 0.075	0.252 099	-0.001 549	3.991 2	17.382 5	0.998 9

表 7 焦粉的 BET 表面积求解结果
Table 7 BET surface area calculation results of coke powder

粒径区间/mm	斜率 k	截距 b	单层饱和和气体吸附量 $Q_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	相关系数 R
≥ 2	0.756 079	-0.013 836	1.347 3	5.867 6	0.996 5
1 ~ 2	0.672 806	-0.011 914	1.513 1	6.589 9	0.996 9
0.150 ~ 1	0.510 554	-0.007 256	1.986 9	8.653 3	0.997 4
0.075 ~ 0.150	0.308 090	-0.003 710	3.285 4	14.308 4	0.998 2
< 0.075	0.217 021	-0.002 348	4.658 2	20.287 6	0.998 2

由图 4 和表 6、7 可知: ①无论是兰炭还是焦粉, $1/[Q(P^0/P-1)]$ 对 P/P^0 的线性相关性均较好, 线性相关系数 R 均在 0.995 以上; ②随着粒径逐步变小, 兰炭和焦粉的比表面积均逐渐增加, 表面积越大, 与反应物的接触面积也越大, 反应速率随之加快; ③在 ≥ 2 、1 ~ 2 mm 和 0.150 ~ 1 mm 三个粒径相对较粗的分布区间内, 兰炭的比表面积均大于焦粉, 也因此在 0.15 mm 以上的粒径范围内, 兰炭具有更好的反应活性; ④在 0.750 ~ 0.150 mm 和 < 0.075 mm 两个粒径相对较小的分布区间内, 焦粉的比表面积高于兰炭, 推测可能是因为兰炭样品原始粒径较粗, 较细的粒子为研磨后筛分所得, 而研磨过程增加了兰炭颗粒表面的平整度, 导致比表面积有所降低。

由比表面积的对比分析结果直观来看, 由于大的比表面积意味着与反应物更大的接触面积, 提供了更多的反应位点, 使得反应物分子之间能够更频繁地碰撞, 从而增加了发生反应的机会。由此推断当粒径大于 0.150 mm 时兰炭比焦粉具有更高的反应活性, 当粒径在 0.150 mm 以下时, 则焦粉具有更高的反应活性。

2.4 失重率和失重速率对比

以氮气作为保护气、 CO_2 气体作为载气, 不同粒径分布的焦粉和兰炭均按照 15 K/min 的升温速率由 25 $^{\circ}\text{C}$ (298 K) 升温至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ (1 498 K), 然后在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 20 min 进行热重分析。依据热重分析结果, 按照试验方法中失重率和失重速率方法分析, 图 5 为兰炭和焦粉的 TG 曲线, 图 6 为兰炭和

焦粉的DTG曲线,表8为兰炭、焦粉总失重率和最大失重速率的结果汇总。

由图5(a)兰炭的热重曲线和表8可知,随着粒径的减小,兰炭的初始失重温度显著降低,整体失重率先显著增加后缓慢降低;同时可以看出在时间4 000 s(图中竖直虚线为界,对应温度1 000 ℃附近)左右,失重率的下降趋势出现了明显的变化。由

于兰炭和CO₂气体的反应是一个质量减少的过程,故由热重分析结果推测,随着兰炭粒径的减小,还原反应速率加快;但粒径降低至0.150 mm以下时,随着粒径的进一步减小,还原反应速率变化不大。

由图5(b)焦粉的热重曲线可知,随着粒径由+2 mm降低至-0.075 mm,焦粉的初始失重温度逐步降低,整体失重率逐步增加。

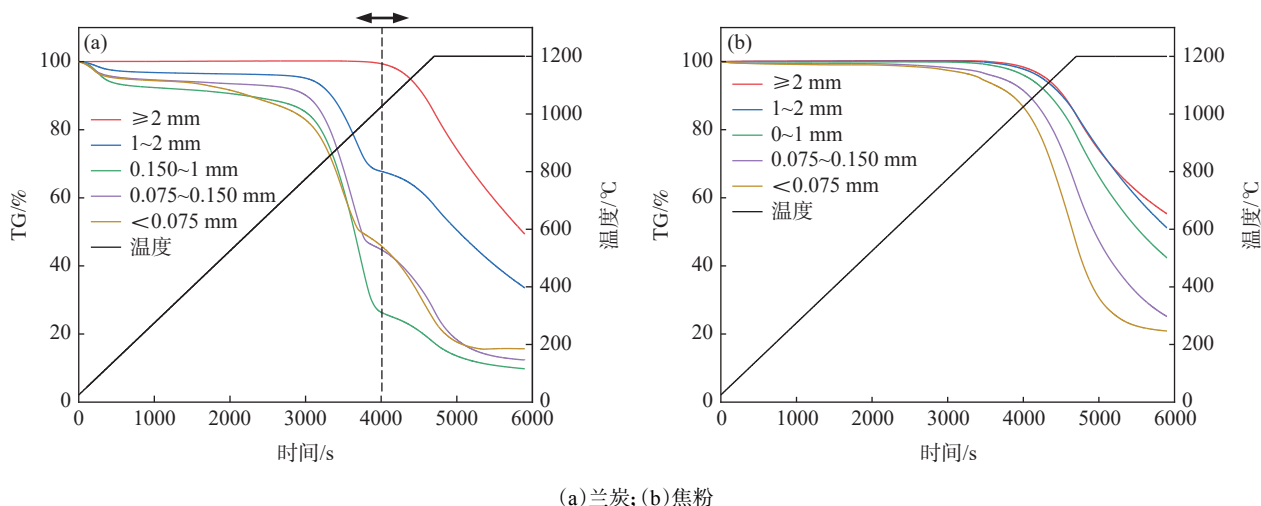


图5 兰炭和焦粉的热重曲线

Fig. 5 TG curves of semi-coke and coke powder

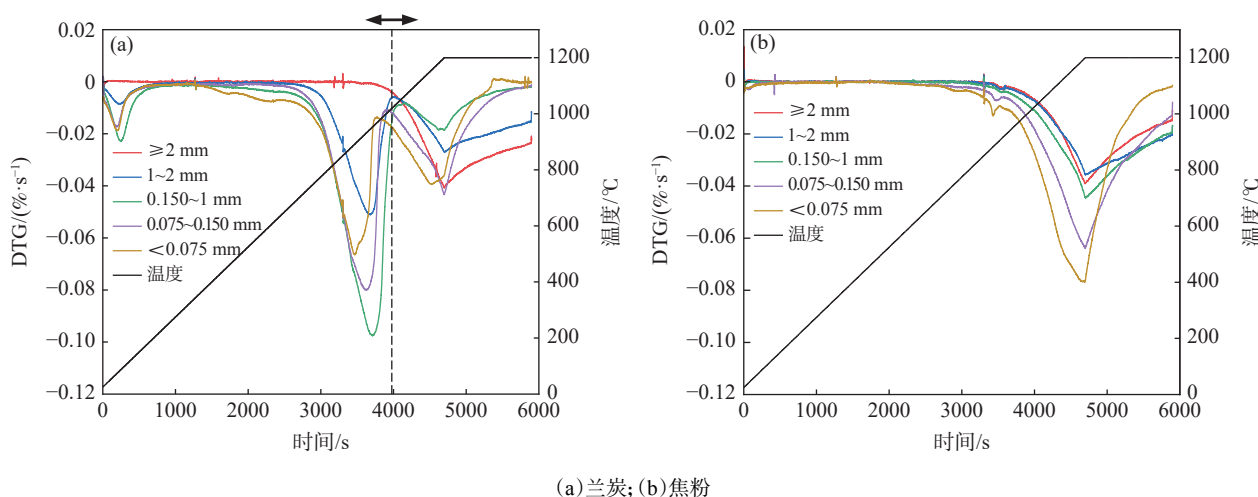


图6 兰炭和焦粉的DTG曲线

Fig. 6 DTG curves of semi-coke and coke powder

表8 兰炭和焦粉的失重率与最大失重速率

Table 8 Weight loss and maximum weight loss rate of coke powder and semi-coke

粒径区间/mm	焦粉		兰炭		
	失重率/%	失重速率/(%·s ⁻¹)	失重率/%	失重速率-I/(%·s ⁻¹)	失重速率-II/(%·s ⁻¹)
≥2	44.68	0.039	46.27	0.041	0.041
1~2	48.80	0.036	66.43	0.051	0.027
0.150~1	57.63	0.044	89.31	0.100	0.018
0.075~0.150	74.83	0.064	87.63	0.080	0.044
<0.075	79.11	0.076	84.32	0.066	0.039

由图6(a)兰炭的DTG曲线可知:①兰炭的挥发分在时间进行至1 000 s(温度300 ℃以内)以前已经完全脱除。②除了粒径在2 mm以上的兰炭仅有一个失重速率极值点外,其他较细粒径的兰炭的失重速率均存在两个极值点;以图中的竖直虚线为界,第一个极值点在左侧的850~950 ℃,第二个极值点在右侧的1 100~1 200 ℃;表明兰炭在升温过程的热解和还原反应包括两个阶段,失重速率先增

加后放缓再增加再放缓。③兰炭粒径由+2 mm 逐步减小至 0.150~1 mm, 第 I 阶段(分界线左侧)最大失重速率迅速增加;第 II 阶段(分界线右侧)最大失重速率则逐渐减小。④兰炭粒径由 0.150~1 mm 逐步减小至-0.075 mm, 第一阶段(分界线左侧)最大失重速率逐步减小。总体来看,随着兰炭粒径变小,在第 I 阶段较低温度下兰炭的失重速率先增加后减小,第 II 阶段较高温度下失重速率整体为先减小后增加的趋势(表 8)。

由图 6(b)焦粉的 DTG 曲线可知:①不同粒径的焦粉均只有一个显著的失重速率极值点,发生在升温至 1 200 ℃ 前后。②随着焦粉粒径的减小,最大失重速率增加;但粒径为+2 mm 和 1~2 mm 的焦粉最大失重速率无显著差异。

表 8 对比了不同粒径分布的焦粉和兰炭的失重率和失重速率。兰炭粒径在 1~2 mm 时,失重率高于焦粉粒径在 0.150~1 mm 时的失重率;兰炭两个阶段的失重速率之和随着粒径由+2 mm 减小至 0.075~0.150 mm 逐步增加,粒径降低至-0.075 mm 时两个阶段的失重速率之和反而降低;综合来看,若要兰炭与当前使用粒径分布的焦粉(表 2)达到相同的还原反应效率,则建议通过研磨或筛分兰炭的粒径在 1~2 mm 和 0.150~1 mm 的区间内协同控制。

2.5 兰炭和焦粉在含钛高炉渣高温碳化过程的应用

将表 2 所示粒径分布的兰炭(原兰炭)、焦粉和磨后将粒径分布控制在 1~2 mm 和 0.150~1 mm 两个区间内的兰炭(研磨筛分后的兰炭粒径分布为+2 mm 占比 4%,1~2 mm 占比 38%,0.150~1 mm 占比 53%,-0.150 mm 占比 5%)分别在含钛高炉渣高温碳化制备碳化钛的过程进行了应用。应用过程还原剂配比焦粉与高炉渣的质量比按照 13.5% 加入,按照固定碳折算兰炭与高炉渣的质量比按照 13.87% 加入,批次高炉渣加入量、供电制度、碳化时间等碳化工艺制度保持不变,各开展 15 批次应用试验,结果如表 9 所示。由表 9 可知,原兰炭由于粒径较粗,吨渣电耗均值为 866.64 kWh/t,较焦粉高 25.60 kWh/t,同时吨渣电耗的标准差和极差更大;平均碳化率为 85.86%,较焦粉低 1.35%,标准差差别不大,极差较大。研磨筛分后的兰炭由于粒径分布更为合理,吨渣电耗均值为 839.43 kWh/t,标准差为 11.97 kWh/t,极差为 50.90 kWh/t;碳化率均值为 87.27%,标准差为 0.56%,极差为 1.81%;无论是吨

渣电耗还是碳化率,研磨筛分后的兰炭均与焦粉达到相当水平。

表 9 兰炭和焦粉在含钛高炉渣高温碳化过程的应用
Table 9 Application of semi-coke and coke powder in high temperature carbonization of Ti-bearing high furnace slag

编号	吨渣电耗/(kWh·t ⁻¹)			碳化率/%		
	焦粉	原兰炭	研磨筛分后兰炭	焦粉	原兰炭	研磨筛分后兰炭
1	845.82	886.69	814.75	87.12	85.82	87.39
2	826.81	904.77	852.49	86.30	85.69	86.23
3	860.55	874.45	843.06	86.54	85.13	87.66
4	869.25	855.05	845.70	87.35	84.82	86.47
5	834.28	836.47	840.28	87.64	85.78	88.04
6	842.20	837.67	832.87	86.92	85.96	87.92
7	850.25	861.88	840.44	88.10	86.13	87.88
8	832.87	874.12	842.20	87.67	85.74	87.67
9	835.38	840.34	834.92	86.38	86.25	87.89
10	836.53	861.56	835.25	86.60	86.86	86.71
11	841.90	864.89	821.53	87.42	86.14	87.21
12	828.90	857.01	835.38	88.13	85.98	86.62
13	848.62	854.29	834.28	87.42	84.77	86.89
14	814.44	871.92	865.65	87.63	86.92	87.40
15	847.88	918.49	852.63	86.88	85.84	87.09
标准差	13.20	22.45	11.97	0.57	0.59	0.56
均值	841.04	866.64	839.43	87.21	85.86	87.27
极差	54.81	82.02	50.90	1.83	2.15	1.81

备注:吨渣电耗为每批次加入高炉渣开始至碳化终点消耗的总电耗除以每批次加入的高炉渣量;碳化率为高炉渣中TiO₂转变为TiC的比例。

3 结论

通过对不同粒径分布的兰炭和焦粉进行 XRD 表征、热重分析、比表面积分析等,研究了兰炭和焦粉还原反应活性的差异,提出了与当前焦粉达到相同还原反应活性时兰炭的粒径控制建议,并进行了工业试验验证,得到以下结论:

- 1) 兰炭的石墨化度为 0.270 6,焦粉的石墨化度为 0.691 5,兰炭的石墨化度远低于焦粉。
- 2) 转化率为 0.3 时,焦粉的活化能低于兰炭;在转化率 0.4 时,焦粉和兰炭活化能接近;在转化率 0.5~0.8 时,兰炭的活化能低于焦粉,且随着转化率的增加,两者活化能差距加大;在转化率 0.3~0.8 的范围内,兰炭的平均活化能低于焦粉。
- 3) 粒径在 0.150 mm 以上时,兰炭的比表面积大于焦粉;粒径在 0.075~0.150 mm 和-0.075 mm 范围内时,兰炭的比表面积小于焦粉的比表面积。
- 4) 在高钛型高炉渣碳化过程应用的工业试验结果表明,兰炭粒径较粗时,吨渣冶炼电耗较高、碳化率较低;兰炭的粒径在 1~2 mm 和 0.150~1 mm 的区间内协同控制时,吨渣冶炼电耗和碳化率均与当前使用粒径分布的焦粉达到相同控制水平。

参考文献

- [1] HAO B C, LI Z Y, JIA D F, *et al.* Comprehensive utilization of blast furnace slag containing titanium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 1-2.
(郝百川, 李子越, 贾东方, 等. 含钛高炉渣的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 1-2.)
- [2] WANG J X, YUE D, WEN L Y, *et al.* Experimental characterization of chemical mineral composition and morphology of titanium in carbonized slag particles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 34: 1571-1581.
- [3] LONG Y, ZHANG X J, LI S L, *et al.* Study on influence factors of high temperature carbonization of Ti-bearing blast furnace slag for preparation of TiC[J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2017, 31(8): 93-97,119.
(龙雨, 张新建, 李书兰, 等. 含钛高炉渣高温碳化制备 TiC 影响因素研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2017, 31(8): 93-97,119.)
- [4] PENG Z F, ZHANG J L, BI C G, *et al.* Effect of coke powder and semi-coke on combustion characteristics of blast furnace blended coal[J]. Iron and Steel, 2019, 54(12): 10-18.
(彭政富, 张建良, 毕传光, 等. 焦粉与兰炭对高炉混煤燃烧特性的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(12): 10-18.)
- [5] FU L L, SUN T, FANG J J, *et al.* Production test of blue carboon as fuel instead of pulverized coke in sintering process[J]. Henan Metallurgy, 2012, 20(4): 6-8,16.
(付林林, 孙涛, 方俊杰, 等. 烧结过程用兰炭作为燃料替代焦粉的生产试验[J]. 河南冶金, 2012, 20(4): 6-8,16.)
- [6] WANG X, ZHANG H Y, ZHAO J W, *et al.* Discussion on adding semi-coke to replace part of coke powder on all fine powder sintering process[J]. Xinjiang Iron and Steel, 2017(3): 36-39.
(王星, 张海燕, 赵金巍, 等. 全精粉烧结配加兰炭替代部分焦粉的探讨[J]. 新疆钢铁, 2017(3): 36-39.)
- [7] LI S, ZHU Z Z, XU J, *et al.* Optimization and modification of semi-coke blending for conventional coke-making[J]. Iron and Steel, 2012, 47(8): 17-21.
(李硕, 朱子宗, 徐军. 兰炭改性及配煤炼焦优化[J]. 钢铁, 2012, 47(8): 17-21.)
- [8] YANG S P, GUO S Q, ZHANG P H, *et al.* Influence of semi-coke used as sintering fuel on metallurgical properties of sinter[J]. Iron & Steel, 2016, 51(9): 6-11.
(杨双平, 郭拴全, 张攀辉, 等. 兰炭作烧结燃料对烧结矿冶金性能的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(9): 6-11.)
- [9] QIN L B, QIN W L, CHEN W S, *et al.* Experimental research on application of semi-coke instead of breeze in iron ore sintering[J]. Sintering and Pelletizing, 2023, 48(4): 95-102.
(秦林波, 秦万里, 陈旺生, 等. 兰炭替代焦粉应用于铁矿烧结的试验研究[J]. 烧结球团, 2023, 48(4): 95-102.)
- [10] WANG H X, WU X X, WEI H N, *et al.* Research on property of semi-coke and its application in blast furnace injection technology [J]. Fuel & Chemical Processes 2024, 55 (2): 1-6.
(王和喜, 吴泉雄, 魏会宁, 等. 兰炭特性及在高炉的应用研究进展[J]. 燃料与化工, 2024, 55 (2): 1-6.)
- [11] HUANG J X, ZHAO Q E, LIU Y D, *et al.* A method for smelting Ti-bearing blast furnace slag with composite reducing agent[P]. China, CN202211141504.6, 2023.12. 15.
(黄家旭, 赵青娥, 刘亚东, 等. 一种复合还原剂冶炼含钛高炉渣的方法[P]. 中国, CN202211141504.6, 2023.12. 15.)
- [12] QIU S X, ZHANG S F, ZHOU X H, *et al.* Thermal behavior and organic functional structure of poplar-fat coal blends during co-pyrolysis[J]. Renewable Energy, 136 (2019): 308 - 316.
- [13] SHI Y, FAN Q M, LIU Z B, *et al.* Study on optimization method for calulation of graphitization degree of calcined petroleum coke[J]. Petroleum Processing ang Petrochemicals, 2022, 53(4): 89-94.
(施洋, 范启明, 刘自宾, 等. 煅后石油焦石墨化度计算的修正方法研究[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(4): 89-94.)
- [14] ZHANG Y, DENG H J, LI M, *et al.* The evaluation of graphitization degree P1 M odeland M easurement of C/C composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2001(4): 29-33.
(张赟, 邓海金, 李明, 等. C/C 复合材料石墨化度 P1 模型的表征及测定[J]. 材料工程, 2001(4): 29-33.)
- [15] XU J L, YAN W, WU D J. Measuring the graphitization and crystallinity of carbon material by XRD peak separation method[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2009, 32(5): 522-525.
(许聚良, 鄢文, 吴大军. XRD 分峰拟合法测定炭材料的石墨化度和结晶度[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(5): 522-525.)
- [16] DANG X E, TAGN C, LÜ J, *et al.* Exploratory study on graphitization of semi-coke powder[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1438-1444.
(党晓娥, 唐晨, 吕军, 等. 兰炭焦粉的石墨化探索性研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1438-1444.)
- [17] REN S S, WANG H, YANG S. Research progress in ruding agents for producing industrial grade silicon[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(12): 2627-2629, 2631.
(任思帅, 王辉, 杨帅. 工业硅生产过程中还原剂研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(12): 2627-2629, 2631.)