

焦炉上升管中荒煤气余热回收的结焦问题研究

张 政, 郁鸿凌, 杨东伟, 肖博钧, 管晨希

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要:焦炉上升管中荒煤气焦油蒸汽的结焦问题一直是阻碍其余热回收的关键因素。因为荒煤气中的焦油蒸汽在高温条件下存在着缩合结焦反应,生成的结焦物石墨化,并附在换热表面,使传热系数下降,热回收难以长期有效进行下去。研究了荒煤气中焦油蒸汽结焦特性,研究结焦沉积物形成的条件及影响因素,有利于最大程度回收利用荒煤气余热,并防止荒煤气在上升管内冷却时结焦。

关键词:荒煤气; 上升管; 焦油蒸汽; 结焦沉积物; 余热利用

中图分类号: TQ522.51; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)01-0079-03

Analysis on problems of deposited graphite in ascension pipe of coke oven during coke-oven gas heat recovery

ZHANG Zheng, YU Hong-ling, YANG Dong-wei, XIAO Bo-jun, GUAN Chen-xi

(College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In ascension pipe of coke oven, the critical factor that seriously hinders the coke-oven gas heat recovery is that tar steam frequently tends to coke. Because under high temperature, the tar steam reacts condensation reaction, the graphitization of outcome is serious, the coking sediment attach to the heat exchange surface, which decreases the heat transfer coefficient and also make it difficult for long term and effective heat recovery. Investigate the cokability of tar steam in coke-oven gas, also study the formation conditions and influencing factors of coking sediments. The results show that, this study can help to most effectively recycle waste heat, prevent coke-oven gas coking in ascension pipe as it cools.

Key words: coke-oven gas; ascension pipe; tar steam; coking sediments; waste heat recovery

荒煤气离开炭化室时的温度约为 700 ℃,其携带的热量约占焦炉总输出热量的 35%。就焦炉产物带出热而言,其显热位居第 2 位,具有极高的回收利用价值^[1]。目前已研制开发出了各种上升管荒煤气余热回收工艺,回收的荒煤气余热大都用于生产低压蒸汽或其它用能工艺。但目前的上升管余热回收技术仍存在诸多问题,使其不能大规模工业化推广使用。尤其是荒煤气中焦油蒸汽的结焦问题,严重阻碍着荒煤气余热回收利用。因此,将荒煤气中

焦油蒸汽结焦机理和传热方法的研究相结合,是提高荒煤气余热回收效率的关键。

笔者分析了荒煤气在热量释放过程中焦油蒸汽结焦沉积物(石墨)形成的影响因素,可以指导上升管换热器的结构设计和节点温度控制。

1 荒煤气中焦油蒸汽结焦特性

1.1 荒煤气的组成及影响因素

荒煤气是煤在焦炉炭化室高温干馏的过程中,

收稿日期: 2011-10-31 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(自然科学类)(11CX43)

作者简介: 张 政(1985—),男,湖北襄阳人,上海理工大学能源与动力工程学院热能工程研究生,主要从事余热节能方面的研究。

从焦炉上升管逸出的高温热解产物。荒煤气的组成十分复杂,可分为3部分:水汽、干煤气和杂质,表1为荒煤气主要杂质组成及含量^[2]。

表1 荒煤气的主要杂质组成及含量 g/m³

组分	焦油蒸汽	粗笨	氨	硫化氢	萘	氰化氢
含量	80~120	30~35	8~10	0.5~1.5	6	0.5~1.5

炼焦煤的配煤不同,荒煤气组成也不相同。其中影响荒煤气组成的主要因素有:炼焦煤的含水量、煤的挥发分含量、炼焦操作条件等。

1.2 荒煤气中焦油蒸汽冷凝特性

焦油是煤在干馏过程中经历了复杂的热解过程后,生成的成分极其复杂的高分子化合物^[3]。因其馏分重、质量差,尤其金属及沥青质含量较高,是一种非常难处理的原料。焦油的组成及产率因炼焦条件及焦煤挥发分不同而有较大的差异。

在荒煤气的余热回收过程中,当达到一定的温度时,荒煤气中的焦油蒸汽就会在换热界面冷凝析出,随着荒煤气温度的降低,冷凝在传热界面的液态焦油量就会增多。根据不同温度下焦油馏分析出的实际情况,可以推断出荒煤气中重质焦油成分的冷凝开始温度(冷凝点)在常压下为400~500℃。图1为荒煤气温度对焦油馏分析出率的影响。

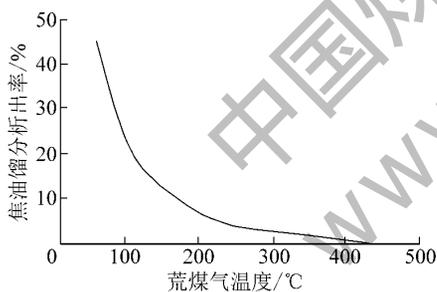


图1 荒煤气温度对焦油馏分析出率的影响
焦油馏分析出率定义为:

$$\varepsilon = \frac{M_x}{M}$$

式中 M_x 为荒煤气中焦油蒸汽的质量浓度, kg/m³; M 为析出的焦油馏分质量浓度, kg/m³。

1.3 温度对荒煤气中焦油蒸汽结焦的影响

目前焦油回收工艺中,常压状态下焦油连续蒸馏所采用的一次蒸发温度为380℃,因此将蒸馏温度维持在380℃以上,焦油馏分分解时,其质量的减少率随时间的变化如图2所示。焦油蒸馏后的残留物是焦油沥青,焦油沥青中的甲苯不溶物(TI)或苯不溶物(BI)分子质量大。该组分有热可塑性,结焦值可达90%~95%。在结焦产物中,TI或BI是其主

要成分,喹啉不溶物也难以处理。随着蒸馏温度的升高,结焦物中BI成分急剧增加。

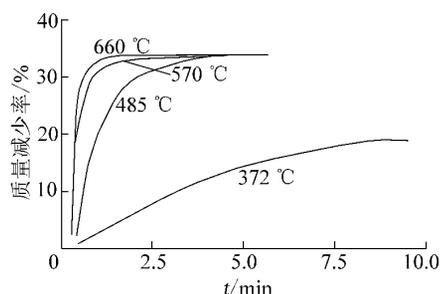


图2 焦油质量减少率与时间的关系

焦油结焦反应速率为二次方程式,反应的速度常数可由下式求得^[2]:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_{\max} - c)^2 \quad (1)$$

初始条件: $t=0, c=0$; 对(1)式两边积分得:

$$kt = \frac{c}{c_{\max}(c_{\max} - c)} \quad (2)$$

式中 c_{\max} 为焦油从开始气化到最后的残留物所得的最大质量减少率,%; c 为焦油 t 时间内的质量减少率,%; t 为时间, min; k 为反应速度常数, min⁻¹%⁻¹

反应速度常数 k 用阿雷尼厄斯方程计算的结果表示为:

$$k = 1.9 \times 10^8 \exp\left(\frac{-25400}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 R 为气体常数, J/(kg·K); T 为温度, K。

根据式(1)、式(3)可以得出质量减少率 c 与时间 t 的关系式如下:

$$t = 5.26 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{25400}{RT}\right) \times \frac{c}{c_{\max}(c_{\max} - c)} \quad (4)$$

从而得出结焦沉积物非粘化时间曲线如图3所示。

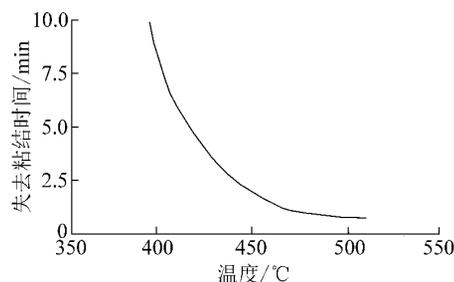


图3 结焦物失去粘化时间与温度的关系

由图3可以看出,荒煤气温度越高,焦油结焦物失去粘化的时间就越短,当结焦物沉积速度大于失

去粘结速度时,结焦沉积物就会越积越多。这样不仅影响荒煤气余热回收的继续进行,危害焦炉的安全生产,而且还会对焦油回收的产量和质量造成影响。因此,选择合适的荒煤气冷却温度点,对荒煤气余热回收尤为重要。

荒煤气中焦油蒸汽结焦的过程是:荒煤气中的焦油蒸汽受到冷却或遇到冷的换热界面(上升管内壁)冷凝析出,荒煤气冷却温度越低,焦油析出量就越大。当析出的液态焦油遇到上升管内的高温环境时(如荒煤气上升管入口处高温荒煤气及炉内的辐射热)^[4],焦油发生热解和热缩聚重新汽化生成石墨,而且温度越高,上升管内石墨的层积量也会越多,层积的残留物附在换热界面使热回收难以长期进行。

综合来说荒煤气焦油蒸汽结焦的条件为:

(1) 荒煤气冷却温度过低,致使煤气中某些高沸点焦油馏分达到凝结点时在内壁面上冷凝。

(2) 上升管内壁温度较低,荒煤气中焦油蒸汽遇到冷的上升管内壁时凝结。实践证明,当上升管内壁温度为 260 ~ 270 °C 时,焦油沉积物较多;当内壁温度升到 430 ~ 470 °C 时,焦油沉积物少且酥松^[5]。

(3) 炉内辐射或高温荒煤气对流传热使冷凝焦油发生热解和热缩聚而固化。

2 荒煤气焦油防止结焦措施

防止荒煤气中焦油蒸汽结焦的前提是荒煤气冷却必须有下限温度,且下限温度不能太低。在这个前提下,提出以下几点荒煤气焦油蒸汽防止结焦措施:

(1) 提高上升管内壁温度。针对上升管不同内壁温度可选用不同导热系数的金属耐高温材料,将这些材料混搭卷制焊接成上升管内壁,即低温壁面处选用导热系数较小的材料,减少导热,提高壁温;高温壁面处选用导热系数较大的材料,加强导热,降低壁温。同时,布置合理的上升管换热面,严格控制荒煤气冷却温度。

(2) 对上升管采取保温措施。对上升管进行保温处理,可以很好的提高上升管内壁温度,同时也有利于改善焦炉炉顶的操作环境。

(3) 上升管内设焦油导流装置^[6]。设置导流装置可以将冷凝的焦油直接引导流淌到炉顶空间的煤

料或焦饼上烧掉,避免了冷凝的液态焦油流淌到上升管根部而重新汽化、固化堆积;同时设置导流装置还有增强管内扰动、加强换热、加速焦结物脱落的功能。

(4) 保证上升管内壁光滑。结焦沉积物的生长要有附着位置,凹凸不平的上升管根部的粘土砖表面就是结焦物生长的绝佳位置。可以采用在其表面涂硅酸钠或釉等材料,形成玻璃状覆膜来保证壁面光滑。

(5) 改变换热工质的流量。煤在炭化室内成焦后期或延迟推焦时,荒煤气生成量减少,温度降低。若换热工质流量不变,就会造成荒煤气在上升管内温降过大,析出大量焦油。因此,可以配备必要的仪表及自动监控系统对不同时期的荒煤气流量和温度加以监测,及时调控工质流量,严格控制荒煤气冷却温度。

3 结 语

荒煤气中焦油蒸汽的组成及性质受到装炉煤的质量、种类和炼焦操作条件等因素的影响,在余热回收时,荒煤气最低可冷却温度对焦油析出的影响是不同的。如 20 世纪 80 年代初,武钢、鞍钢、北京焦化厂等企业采用汽化冷却装置回收荒煤气余热时,荒煤气温度甚至可降至 350 °C,有的企业荒煤气冷却温度可降至 430、446.2 °C 等^[7]。因此,企业要根据实际情况来控制荒煤气冷却的下限温度,在保证焦油不结焦或少量结焦的前提下,尽可能多地回收荒煤气显热,以提高热回收效率。

参考文献:

- [1] 周庆中,王文改.荒煤气显热的回收[J].煤气与热力,1998,18(1):18-20.
- [2] 欧阳福承,王振凡.焦炉荒煤气显热回收利用的研究[J].吉林化工学院学报,1993,10(3):1-8.
- [3] 黄澎.高温煤焦油悬浮床加氢裂化研究[J].洁净煤技术,2011,17(3):61-63.
- [4] 房永征,黄萍,张琢,等.焦炉石墨生成规律研究[J].洁净煤技术,2011,17(5):36-39.
- [5] 王晓琴,郝志强.炼焦工艺[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [6] 宋为焕,洪素屏.焦炉上升管汽化冷却装置推广应用问题[J].冶金能源,1983,2(3):12-15.
- [7] 王文堂.炼焦节能技术进展[J].煤化工,1996(4):56-62.