

冶金焦粉的综合利用

曾丹林,舒大凡,严铁军,石晓明,马亚丽,田永胜,王光辉

(武汉科技大学 化学工程与技术学院 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室 湖北 武汉 430081)

摘要:为了更好地利用冶金焦粉,分析了其来源和性质。详细分析了其在配煤炼焦、气化型焦、活性炭、分子筛、电极材料以及其它领域的应用。通过分析其在这些领域的应用,发现冶金焦粉可以降低生产成本,同时实现资源的合理利用。最后对焦粉的利用前景进行了评述。

关键词:焦粉;综合利用;炼焦;电极材料;活性炭;分子筛

中图分类号:TD849;TQ520

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)04-0076-04

Utilization of metallurgical coke powder

ZENG Dan-lin, SHU Da-fan, YAN Tie-jun, SHI Xiao-ming, MA Ya-li, TIAN Yong-sheng, WANG Guang-hui

(Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: To better the utilization of metallurgical coke powder, analyse the sources and characteristics of coke powder. Research its application in coal blending for coking, preparation of formed coke for gasification, activated carbon, molecular sieve, electrode materials and the like. The application of metallurgical coke powder could remarkably decrease the cost, realize the rational utilization of resources. At last, forecast its exploration prospects.

Key words: coke powder; comprehensively utilization; coking; electrode material; activated carbon; molecular sieve

冶金焦粉(简称焦粉)是冶金行业在破碎焦炭过程中产生的粒径小于5 mm的焦炭。焦粉作为焦化企业副产品之一,约占焦炭成品的4%。中国每年约产生40 Mt的焦粉,因其粒径小,在高炉内堆积时会堵塞空气的通道,不能满足工业冶金焦的要求。但是其具有固定碳含量高、灰分和挥发分低、强度高、原料来源广泛等优点,尤其是近年来随着人们环保意识的增强以及资源的日益紧张,焦粉作为一种宝贵的原料,在配煤炼焦和制备气化用焦、活性炭、分子筛以及其它领域有着广泛的应用。本文主要针对焦粉的综合应用进行论述。

1 焦粉的应用

1.1 配煤炼焦中的应用

钢铁行业的飞速发展使优质炼焦煤资源日趋紧缺,目前中国炼焦煤资源中适用于冶金生产的炼焦煤仅占27%,在炼焦煤中,气煤比约为50%,而肥煤、焦煤仅分别占12.2%和21.8%,优质炼焦煤储量少且消耗过大^[1]。国内许多焦化厂大都存在炼焦煤资源紧张的现象,优质肥煤、焦煤供应量持续偏紧、煤价持续上涨、炼焦成本逐年升高。扩大生产配煤原料,节约不可再生

收稿日期:2012-04-16 责任编辑:宫在芹

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2008CDB025);武汉科技大学校基金(2010XZ012);武汉科技大学绿色制造与节能减排科技研究中心开放基金(B1014)

作者简介:曾丹林(1977—)男,湖北十堰人,武汉科技大学副教授,博士,研究方向为清洁能源与化工环保。

引用格式:曾丹林,舒大凡,严铁军,等.冶金焦粉的综合利用[J].洁净煤技术,2012,18(4):76-79.

资源是目前面临的紧迫任务。

焦粉在配煤中主要起瘦化及骨架作用,在结焦过程中本身并不熔融,无黏结性,在其颗粒表面会吸附相当一部分配合煤热裂解生成的液相产物,使塑性体内液相量减少。因此,在配合煤中添加适量焦粉,一方面可以降低装炉煤的半焦收缩系数,改善半焦气孔结构,达到提高半焦强度的作用;另一方面可减小相邻半焦层间的收缩差,减少焦炭裂纹,提高焦炭强度^[2]。

徐革联等^[3]针对气煤添加焦粉后黏结性的变化进行了研究。结果表明,焦粉的加入使气煤胶质层的透气性逐渐增加,膨胀压力逐渐减小;焦粉还有分散应力源的作用,使焦炭粒度增大,强度增加。但若焦粉添加量过大,煤的黏结性会过低,从而使焦炭强度下降。徐伟蓉^[4]进行了20 kg实验焦炉焦粉回配炼焦实验。结果显示,根据现有煤种情况,在常规散装煤工艺条件下,若煤质相同且不添加黏结剂,要保证焦炭质量,则要求回配工艺添加焦粉的质量分数不大于3%,焦粉的细度(<0.2 mm)占80%以上。此外孙红蕾、杨明平、王大力、陈昌华等^[5-8]通过焦粉配煤实验也验证了配入焦粉替代瘦煤的可行性。

焦粉还可与其它废弃物混合配煤炼焦,王国强等^[9]将焦化厂产生的固体废弃物在5 kg小焦炉上进行配煤炼焦实验,在保证焦炭质量及配合煤配比不变的情况下,配合煤中同时添加1.0%焦粉、2.0%焦油渣和1.0%活性污泥时,所炼制的焦炭质量可以满足工业生产要求。贾金贵等^[10]进行了焦粉和焦油渣的混合配煤实验。结果发现,二者混合效果不明显,建议分开使用。金雷等^[11]采用气煤为主焦化煤种,用焦粉做瘦化剂,并添加一定量的沥青作黏结剂,获得了一级铸造焦合格产品。

使用焦粉替代瘦煤回配炼焦时,焦粉的添加量与基础炼焦煤的质量有密切联系。当基础煤容惰能力有富余时,焦粉可以适当多配入。此外,焦粉的粒度分布要适中,原因:一方面颗粒过大,焦粉在结焦过程中会形成裂纹中心,降低焦炭强度;另一方面颗粒过细,焦粉比表面过大,会过多吸附周围的胶质体,使胶质体不能包裹全部煤粒,黏结性降低,也会降低焦炭质量。

1.2 制备气化型焦

型焦是一种形状规则、块度均匀的新型焦炭,由煤粉、焦粉等型焦用料加压成型煤,再经过氧化、炭

化等后处理制成的。用于生产发生炉煤气或水煤气的型焦称为气化型焦^[12]。使用焦粉制备气化型焦,具有原料来源广泛,配入量大,成本低廉等特点。

张立其^[12]利用铁合金焦粉与煤气发生炉产生的焦油渣按一定比例在一定温度下混合、成型后进行氧化、炭化而制成气化用型焦,该气化型焦的各项理化指标都达到了气化焦的标准,为进行工业生产提供了理论基础。沈延春等^[13]除了以焦粉、25%~30%的烟煤及5%的煤泥为原料,还加入纸浆黑液和菱苦土作为黏结剂,制得的型焦达到了煤气发生炉入炉原料的要求。还有学者研究了以焦粉为主要原料,适当加入一定量的添加剂,开发出了冷强度 ≥ 70 kgf/球、热强度 ≥ 30 kgf/球、灰熔融性大于1500℃的高质量气化型焦。该气化型焦完全符合工业化造气用煤要求,可替代焦炭作为生产半水煤气的原料^[14-15]。

利用焦粉制备气化型焦,成本低廉,焦粉配入量大,焦粉转化为水煤气,相对于焦粉单纯作为燃料燃烧更加清洁高效,是焦粉利用的另一种重要途径。

1.3 制备活性炭

活性炭是一种优良的多孔性吸附材料,具有丰富的内部孔隙结构和较高的比表面积,广泛应用于化工、环保、食品加工和军事化学防护等各个领域。工业上以焦粉为原料制备活性炭已成为活性炭制备的重要途径。

目前用焦粉制备活性炭主要采用化学活化法和物理活化法^[16-17]。杨春杰等^[16]以焦化企业生产过程中的干熄焦粉尘为原料,将原料干熄焦粉尘粉碎至不同粒度等级,再以KOH为活化剂,在 N_2 保护下,在炭化活化炉中将其活化得到活性炭,所制活性炭的比表面积高达 1500 m²/g。

还有学者使用改性后焦粉制备的活性炭处理废水、废气。张劲勇等^[18]为了解决目前焦化厂生化脱酚废水的化学需氧量(COD)普遍超标的问题,采用焦化厂自产的熄焦粉经酸化处理后,吸附处理焦化厂生化废水,活化后熄焦粉脱除率为76%;用熄焦粉取代废水的三级处理时,当最高可处理生化废水COD值达400 mg/L时,废水可以达到国家石油化工工业一级排放标准。刘宪等^[19]提出利用焦粉代替常规活性炭对废水进行二次吸附深度处理的方法,深度处理后的废水达到了企业回用水质要求。

王平山等^[20]在焦炉气预处理工艺中应用焦粉过滤吸附焦炉气,处理后的焦炉气可以满足后续工艺要求,失效后的吸附剂焦粉可回收作为燃料。此外,采用固定床过滤池吸附形式,用滤沙焦粉深度处理含油废水也取得很好的效果。

此外,也有学者针对焦粉制备的活性炭的吸附机理进行深入研究^[21-22]。

焦粉制备的活性炭主要用于冶金企业废水的处理,相较于利用其它原料制备活性炭,焦粉制备的活性炭更具有优势,主要体现在:①自产自销,成本低廉,效益明显;②供应稳定,产量大,适宜大规模工业生产;③活性炭比表面积大,对污水处理效果好。

1.4 制备分子筛

炭分子筛(Carbon Molecular Sieve, CMS)是一种新型的炭质吸附材料,在气体分离方面有广阔的应用前景。以焦粉为原料合成 CMS,是焦粉增值和利用的新途径,具有较好的发展前景^[23]。

宋春来^[23]以焦粉为原料,煤焦油、环氧树脂为黏结剂,采取先浸渍再碳化的方法制备空分制氮用的炭分子筛。结果表明,当用煤焦油与树脂为黏结剂,黏结剂质量分数为 20%,炭化温度为 700 °C,恒温时间为 30 min,浸渍时间为 30 min 时制备的炭分子筛的空分性能最佳,可使空气中的 N₂ 含量达到 90%。徐革联等^[24]利用焦粉制备空分制氮用的炭分子筛,也得到了类似的结论。

应用焦炭作为炭分子筛的原料相较于其它原料优势明显,主要体现在:价格低廉,产量大,能满足工业化生产要求;由于焦炭由高温碳化而得,本身孔隙发达,所以炭化时可以适当缩短碳化的恒温时间,节约了能源,缩短了制备周期。

1.5 作为电极材料

近年来,随着冶金和焦化行业的蓬勃发展,人们发现以焦粉为原料制备的电极材料在很多方面表现出了一些独特的性质。

何绪文等^[25]以焦粉为粒子电极,研究三维电极法深度处理高氨氮焦化废水,取得相应的适宜工作参数。结果表明,焦粉在深度处理焦化废水中氨氮时起到良好的催化电极作用,可使废水的氨氮去除率达到 90%,出水氨氮值低于 15 mg/L,达到 GB 13456—1992《钢铁工业水污染物排放标准》的标准要求。Hamada 等^[26]利用焦粉进行了锂电池阳

极实验,研究发现,在第 1 个充放电循环中,焦粉表现出显著的不可逆容量,焦粉不可逆容量的减少与 BN 和 B₂O₃ 的分解无关,只与不可溶解硼浓度增加有关;相反的,焦粉的放电容量随着不可溶解硼浓度的升高而增加。

1.6 其它应用

焦粉作为一种类石墨化的高炭原料,在炭材料、焦粉团矿、烧结、硅铁生产等方面也有很广泛的应用。

刘朗等^[27]以金属钛粉、煅焦粉和中温沥青按一定的质量配比在 2000 ~ 2600 °C, 30 MPa 下热压成型,即得到低电阻石墨材料,制取的石墨炭材料电阻率为 1.5 ~ 5.0 μΩm。

Wiratmoko 等^[28]将焦炭碾磨成焦粉和沥青混合,然后在高温下成型,最终制得强度达到 10 ~ 60 MPa,密度为 1.1 g/cm³ 的炭材料,这种材料比普通混凝土强度高,但密度小。

此外,杨华明^[29]用有机黏结剂将焦粉黏结成团矿,这种工艺过程简单,固定碳含量稳定,强度高,反应性好,比电阻大,有利于提高炉料比电阻,降低电耗。张朝晖等^[30]利用硅石粉和焦粉进行压块试验。试验表明,压块的质量满足硅铁冶炼生产要求,可以用于硅铁生产。张中等^[31]通过对现有烧结厂生产数据进行统计分析,进行了大量的烧结杯实验,结果发现提高焦粉的配加比例明显有利于烧结各项技术经济指标的改善,焦粉粒度对烧结指标也有重要影响。

2 焦粉利用前景与展望

利用焦粉回配炼焦、焦粉制备气化型焦、活性炭、分子筛、炭材料、电池阳极材料等,在治理污染的同时实现了废物的再利用,焦粉配煤炼焦和焦粉制备活性炭处理废水、废气已经开始在工艺生产中得到大规模应用,这不仅降低了生产成本,提高了经济效益,还实现了资源利用的合理化和最优化,取得了良好的经济效益和社会效益,具有广阔的应用前景。

虽然焦粉在配煤炼焦、废水废气的处理以及材料方面的研究取得一定进展,部分实现工业化生产,但总体而言对焦粉的综合利用研究还处于低附加值阶段,针对焦粉在高附加值产品如新型炭材料、锂电池阳极材料以及纳米材料的研究还需要继续深入。

参考文献:

- [1] 申明新. 中国炼焦煤的资源与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 师国利. 焦粉回配工艺技术[J]. 神华科技, 2010, 8(1): 74-76.
- [3] 徐革联, 邵景景, 熊楚安, 等. 焦粉添加对煤粘结性影响的研究[J]. 黑龙江矿业学院学报, 1999, 9(3): 18-21.
- [4] 徐伟蓉. 焦粉在配煤中的应用[J]. 煤化工, 1999(3): 50-54.
- [5] 孙红蕾, 段敬稳, 何永会, 等. 焦粉回配的实验研究[J]. 河北冶金, 2002(6): 18-19.
- [6] 杨明平, 彭荣华, 文杰强, 等. 焦粉配煤炼焦的研究[J]. 煤炭科学技术, 2003, 31(11): 6-10.
- [7] 王大力, 刘平, 刘开明. 焦粉替代瘦煤的配煤炼焦试验研究[J]. 煤化工, 2009(2): 14-18.
- [8] 陈昌华, 房克朋, 李德瑾, 等. 配焦粉炼焦的焦炭冷、热态性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2003, 31(4): 30-35.
- [9] 王国强, 王光辉, 陈飞飞. 焦化固体废弃物对焦炭质量的影响研究[J]. 燃料与化工, 2007, 38(3): 18-21.
- [10] 贾金贵, 聂林柱. 焦粉和焦油渣的配煤炼焦试验[J]. 山东煤炭科技, 2009(1): 102-105.
- [11] 金雷, 王雷, 丁一慧, 等. 利用气煤和焦粉制备优质铸造焦的研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(2): 84-86.
- [12] 张立其. 焦粉与焦油渣配合制取气化型焦的实验与研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2005(5): 89-92.
- [13] 沈延春, 王检. 焦粉制造气化型焦技术的研究[J]. 煤气与热力, 2002, 22(1): 37-38.
- [14] 武建军, 韩甲业, 谯天兵, 等. 型焦制备与气化试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(6): 779-783.
- [15] 武建军, 卫正义, 陈虎全, 等. 以焦粉为原料的气化型焦及其生产方法[P]. 中国专利: 1718691, 2006-01-11.
- [16] 杨春杰, 周峰. 以干熄焦粉为原料制备活性炭的研究[J]. 冶金能源, 2008, 127(14): 48-50.
- [17] 雒和明, 刘杰, 冯辉霞, 等. KOH-K₂CO₃ 活化废弃焦粉制备活性炭的研究[J]. 燃料与化工, 2008, 39(4): 42-45.
- [18] 张劲勇, 王环宇, 徐大东. 焦粉活化酸化后处理焦化厂生化废水的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2002, 30(12): 35-37.
- [19] 刘宪, 李娅, 沈毅, 等. 焦粉吸附法深度处理焦化生化废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(11): 19-22.
- [20] 王平山, 李久明, 杨任全. 焦粉在焦炉气净化和废水处理中的应用[J]. 河南化工, 2008(25): 44-46.
- [21] 雒和明, 冯辉霞, 赵霞, 等. 焦粉基活性炭对 Cr(VI) 吸附热力学及其动力学研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 81-83.
- [22] 雒和明, 俞树荣, 冯辉霞, 等. 改性焦粉对亚甲基蓝吸附特性及其机理[J]. 煤炭学报, 2009, 34(7): 971-976.
- [23] 宋春来. 以焦粉为原料制备空分制氮用碳分子筛的研究[J]. 黑龙江环境通报, 2009, 33(2): 45-47.
- [24] 徐革联, 由栋元, 秦华. 焦粉制备炭分子筛的研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 55-58.
- [25] 何绪文, 张弓, 王建兵, 等. 三维电极深度处理高氨氮焦化废水的影响因素[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(5): 54-58.
- [26] T Hamada, K Suzuki, T Kohno, et al. Coke powder heat-treated with boron oxide using an acheson furnace for lithium battery anodes[J]. Carbon, 2002, 40(13): 2317-2322.
- [27] 刘朗, 张光晋, 郭全贵, 等. 一种低电阻炭材料的制备方法[P]. 中国专利: 1304870, 2003-10-22.
- [28] A Wiratmoko, J W Halloran. Fabricated carbon from minimally processed coke and coal tar pitch as a carbon-sequestering construction material[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(8): 2097-2100.
- [29] 杨华明. 焦粉利用新技术的研究[J]. 矿产综合利用, 1993(6): 11-13.
- [30] 张朝晖, 宋世雄, 巨建涛, 等. 硅石粉和焦粉粘结压块试验[J]. 钢铁研究, 2009, 37(3): 11-13.
- [31] 张中中, 罗秀传, 农之建, 等. 烧结厂配用焦粉煤粉比例及其粒度组成的初步研究[J]. 柳钢科技, 2007(3): 1-3.

(上接第 56 页)

副产甲烷,但对原料粒度有要求,粉煤气化虽合成气几乎不含甲烷,但可利用粉煤具有效率高、环保性好的特征^[4]。鉴于型煤大型应用技术成熟度还不是很,从工业实施角度暂不考虑型煤与该方案的综合比较,虽然一个项目采用 2 种气化工艺在操作管理、运营等方面存在一定的难度,但从资源合理利用角度,采用该组合方案却是一种合理的选择,同时可以充分利用煤泥、矸石等劣质燃料与粉煤进行掺混,进一步提高煤炭资源的使用效率。

参考文献:

- [1] 刘志光, 龚华俊, 余黎明. 我国煤制天然气发展的探讨[J]. 煤化工, 2009(2): 1-5, 13.
- [2] 张玮玮, 郑文凯. CFB 锅炉掺烧技术探讨[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 67-70.
- [3] 刘光启, 白亮, 余晓忠. 新疆伊犁地区煤制天然气技术经济分析[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 5-8.
- [4] 廖汉湘. 现代煤炭转化与煤化工新技术新工艺实用全书[M]. 合肥: 安徽文化音像出版社, 2004.