

焦炉石墨生成规律研究

房永征¹, 黄萍², 张琢¹, 曹银平³, 金鸣林¹

(1. 上海应用技术学院 材料科学与工程学院, 上海 200235;

2. 上海宝钢建设监理有限公司, 上海 201900;

3. 宝山钢铁股份公司 炼铁厂, 上海 201900)

摘要: 使用实验室模拟装置考察了 4 种煤在不同条件下的石墨生长情况。研究了水分、温度及炼焦煤的其它性质对石墨生成速度的影响。结果表明, 石墨的沉积过程可以分为 3 个阶段。石墨沉积量在原料煤水分 7% 时取得最小值。所用煤源的挥发分越高, 同样条件下产生的石墨量越多; 较高的硫含量导致石墨沉积量增大; 煤中的氧促进沉积碳的生成。

关键词: 焦炉石墨; 结焦; 炼焦煤; 沉积过程

中图分类号: TQ520.1; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0036-04

在炼焦生产过程中, 焦炉炉墙及炉顶很容易附着石墨。由于煤属于多种化学元素的混合物, 而煤在炼焦炉中进行高温干馏的温度随结焦时期不同而变化, 所以了解煤的全部化学反应是比较困难的。目前认为炭化室结石墨为荒煤气在高温作用下某些大分子碳氢化合物分解产生 CH_4 或其它烃, 部分 CH_4 及烃在高温作用下热解, 析出游离碳和 H_2 , 游离碳附着于炭化室炉墙砖和炉顶砖上, 最终形成炉墙石墨和炉顶石墨。当焦炉开工率较高时, 石墨的生成速度明显加快。石墨的附着不仅会造成推焦电流上升, 引起推焦困难, 损伤炉墙, 缩短焦炉寿命; 还会减小焦炉的有效容积, 降低炼焦产能。炭化室顶部结石墨严重, 造成平煤困难, 大、小炉门冒烟着火严重。总之, 炭化室结石墨会引起节能与环保方面的问题。

龙菊兴等^[1-3]研究了石墨的清除方法。虽然使用机械等方法可以清除焦炉石墨, 但是会造成空炉时间过长, 既影响了焦炭的产量和质量, 又降低了

炭化室温度, 损坏炉墙, 缩短了炉体的使用寿命, 因此应该减少在炼焦生产过程中焦炉石墨的生成。研究焦炉石墨的生成规律, 可为炼焦生产中控制或减缓焦炉石墨的生长提供科学依据, 保证焦炉稳产高产, 延长焦炉使用寿命, 实现节能、环保。国外学者曾对焦炉石墨生成机理开展过相关研究^[4-6], 国内对此研究较少。笔者使用实验室模拟装置, 研究了炼焦煤水分、温度及炼焦煤其它性质对石墨生成的影响。

1 实验部分

1.1 原料煤、石墨工业分析及元素分析

原料煤工业分析参照 GB/T 2001—91《焦炭工业分析方法》进行, S 含量测定参照 GB/T 2286—91《焦炭全硫含量的测定方法》进行。

1.2 石墨 EDS 能谱分析

在日本日立公司生产的 S-570 型扫描电镜上进行测定。

收稿日期: 2011-05-17 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 上海市教委创新项目(08YZ166); 上海市科委项目(09530500800)

作者简介: 房永征(1970—), 男, 山东沾化人, 博士, 教授, 从事煤炭高效利用等方面的研究。

1.3 石墨生成规律

石墨生成模拟装置如图 1 所示。煤放入反应器底部坩埚中,受热产生荒煤气。坩埚中煤的质量为 1 kg,粒度组成为-3 mm 占 85%。薄硅砖片置于坩埚上方,并通过细铂丝与加热炉上方的天平相连,以记录石墨的生成量。

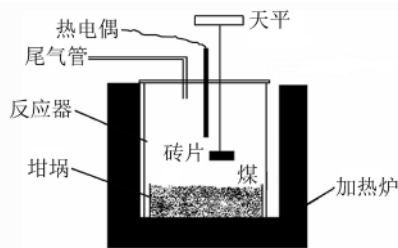


图 1 石墨生成模拟装置

2 结果与讨论

2.1 原料煤的基本性质

考察了 4 种煤在不同条件下石墨的生长情况。所用原料煤的工业分析及硫含量见表 1。CX 为气煤,CG 为焦煤,CH 为肥煤,CS 为长焰煤。CG,CH 挥发分较低,但 CG 的硫含量较高。

表 1 原料煤组分含量

煤种	$\omega(S) / \%$	灰分 / %	挥发分 / %
CX	0.424	8.74	33.57
CG	1.228	10.49	22.29
CH	0.360	10.95	27.88
CS	0.410	7.55	32.99

2.2 水分对石墨生成规律的影响

将各单种煤粉碎到-3 mm 占 85%。调节水分含量,使水分质量分数分别为 1%、4%、7%、10%、15%。首先使炉壁温度达 1150 ℃,将放置原料煤及砖片的反应杯快速放入炉膛中,将铂丝与反应炉上方的天平连接好。开始将控温点改为反应杯内,反应杯内控制温度设定为 1100 ℃。

图 2 为 CX 的石墨生成量与加热时间的关系。由图 2 可看出,无论煤中水分如何变化(在研究范围内),石墨的沉积过程可以分为 3 个阶段:第一阶段为将反应杯放入加热炉至石墨的沉积量缓慢增加的阶段。该阶段反应杯中的煤经加热升温,煤软化分解生成少量挥发分,焦油等重质组分开始在砖片上凝聚。第二阶段为石墨沉积量快速增加的阶

段;此阶段反应杯内温度达到最大值,挥发分大量生成,并进一步分解生成石墨。第三阶段为石墨的生成量趋缓至平衡的阶段。该过程处于原料煤炭化后期,挥发分生成量减少,石墨沉积量相应降低。石墨生成主要在 200 min 内,此后石墨的沉积量基本恒定。

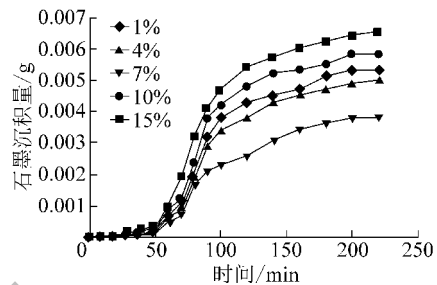


图 2 不同含水量的 CX 石墨沉积量与时间的关系

图 3 为石墨沉积量随原料煤水分的变化情况。由图 3 可看出,水分小于 7% 时,石墨沉积量随着原料煤水分增加而逐渐减少,在水分为 7% 时取得最小值;超过 7% 时,石墨沉积量随原料煤水分增加而有所增加。Dryden 等对煤水分与焦油质量关系的研究表明:煤中水分促进焦油的生成,提高焦油生成量;同时使焦油成分发生改变,焦油中小分子组分含量升高。Minkova 等认为水在煤中可以起两方面的作用:首先是物理作用,水在煤中加强了热传递并促进小分子产物的脱附;其次为化学作用,水分子促进了煤分子网络结构的解聚,因而促进了焦油生成量的提高。据此可以解释煤中水分对石墨生成量的影响。水分对石墨生成量的影响分为 2 个方面:①抑制石墨的生成。水分在高温下可以与沉积石墨反应,减少了石墨沉积量;②促进石墨的生成。由于煤中水分的增加促进了荒煤气中焦油生成量的提高,因而炉墙及炉顶的焦油吸附量增加,炭化后导致沉积石墨量增加。2 个方面同时对石墨的生成

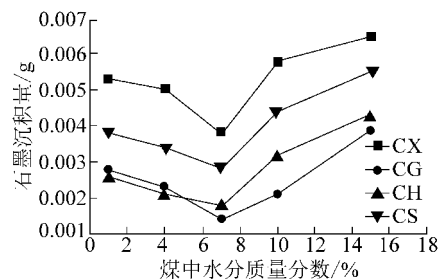


图 3 煤中水分与石墨沉积量的关系

发生作用。水分浓度较低时,第1个方面起主导作用,因而石墨生成量随水分的增加而减少。水分含量较高时,第2个方面起主导作用,石墨生成量随煤中水分含量的增加而升高。

2.3 温度对石墨生成规律的影响

将各单种煤粉碎到-3 mm 占85%,调节原料煤水分质量分数为10%。预先调节炉壁达到一定温度,使反应杯放入反应炉后杯内最终温度达到实验要求。温度对石墨沉积量的影响如图4所示。由图4可以看出,石墨沉积量与温度的关系分为2段,石墨沉积量在某一温度范围内可达到最小。温度小于该值时,石墨沉积量随温度增加而降低;温度高于该值时石墨沉积量随温度升高而增加。这是因为在较低温度下,温度降低时石墨生成量减少,但焦油等重质成分凝聚量增加。在较高温度下,温度升高导致挥发分解为石墨的速度加快,因而随着温度的升高沉积石墨的量也有所升高。在生产实际操作中,焦炉炉墙温度及炉顶空间温度较高,处于第二段,温度的升高对石墨的沉积速率影响很大。温度稍有升高,焦炉石墨的沉积量即明显增加。

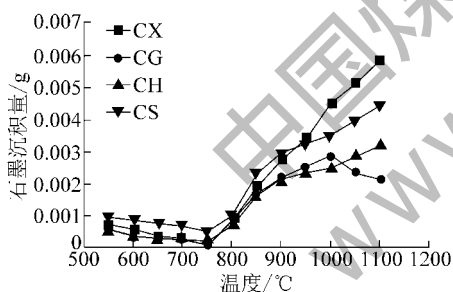


图4 不同温度下石墨的沉积量

对CG来说,其沉积石墨生成特点稍有不同。超过1000 °C后,焦炉石墨的沉积量随着温度的升高又有所下降。这是由于CG含硫量较高,低温下促进了低分子物质的凝聚;而温度较高时,沉积石墨中的硫又会部分挥发,导致沉积石墨总量降低。由于炉顶空间温度较低,可以推断高硫煤更容易在炉顶空间结石墨。

2.4 煤性质对石墨生成规律的影响

除工艺条件外,煤的基本性质也会对焦炉石墨的沉积产生影响,本部分内容研究了煤的挥发分、硫含量及氧含量对沉积石墨生成的影响。表2为使用不同煤源时石墨的生长情况。总体来讲,所用煤

源的挥发分越高,同样条件下产生的石墨量就会越多。这是因为煤源挥发分越高,所产生的净煤气量越多,其中的 C_2H_4 和 CH_4 就越多,其在高温下分解产生的沉积碳越多。结合表1,由表2可以看出,虽然CX及CS挥发分大致相同,但是石墨的生成量并不相同。CG挥发分最低,但是在1000 °C下石墨的生成量较高。这是因为石墨的生成量不但与所用煤源的挥发分有关,同时还受到其它性质的影响。对CG来说,较高的硫含量导致石墨沉积量增大,硫的存在导致小分子挥发物的交联,生成重质焦油附于砖片上进而生成石墨。

煤中氧含量对石墨生成也有影响。首先,煤中的氧可以促进原料煤网络结构的解聚,使挥发分升高;其次,在炼焦过程中初焦油发生氧化热解。少量的氧也能急剧强化热解过程,形成高分散炭,造成沉积碳的增加。为了验证氧含量对石墨沉积的影响,对4种煤进行了氧化,然后考察氧化前后石墨生成量的变化,氧化条件为:将煤在100 °C下通氧48 h。具体见表2。由表2可以看出,无论温度为1000 °C或1100 °C,所用煤源氧化后石墨的生成量有了较大提高。低挥发分煤氧化后沉积石墨量的增加程度更加明显。

表2 不同条件下石墨的沉积量 g

煤样	原煤		氧化煤	
	1000 °C	1100 °C	1000 °C	1100 °C
CX	0.00452	0.00580	0.00484	0.00613
CG	0.00283	0.00210	0.00342	0.00321
CH	0.00247	0.00317	0.00313	0.00427
CS	0.00353	0.00442	0.00376	0.00466

3 结 论

(1) 石墨的沉积过程可以分为3个阶段。石墨生成主要在加热开始后的200 min内。石墨沉积量与温度的关系分为2段,石墨沉积量在约750 °C附近可达到最小。温度小于该值时,石墨沉积量随温度增加而降低;温度高于该值时石墨沉积量随温度升高而增加。

(2) 石墨沉积量受原料煤水分的影响。石墨沉积量随原料煤水分增加而逐渐减少,在水分为7%时取得最小值;超过7%时,石墨沉积量随原料煤水

分增加而有所增加。

(3) 煤性质影响石墨生成。所用煤源的挥发分越高,同样条件下产生的石墨量越多;较高的硫含量导致石墨沉积量增大。煤中的氧可以促进原料煤网络结构的解聚,使挥发分升高,并强化初焦油热解过程,形成高分散炭,造成沉积碳的增加。

参考文献:

[1] 龙菊兴. 炭化室清除石墨的新方法[J]. 燃料与化工, 2003, 34(3): 120-121.

- [2] 张广荣, 朱波. 水钢1号焦炉炭化室炉墙石墨的控制与处理[J]. 水钢科技, 2003(2): 22-25.
- [3] 卢瑜. 新1号、2号焦炉炭化室石墨生长过快原因分析及处理措施[J]. 四川冶金, 2007, 29(2): 28-32.
- [4] 中川朝之. 向焦炉炉顶空间喷射雾化水并抑制石墨粘附的研究[J]. 世界钢铁, 2003(2): 24-30.
- [5] Nakagawa T., Furusawa A., Maeno Y., et al. Influence of fine particles on carbon deposition in the coke oven chamber[J]. Fuel, 1998, 77(11): 1141-1146.
- [6] Krebs V., Furdin G., Mareche J. F., et al. Effects of coal moisture content on carbon deposition in coke ovens[J]. Fuel, 1998, 77(11): 1141-1146.

Analysis on the growth mechanism of carbon deposit in coke oven

FANG Yong-zheng¹, HUANG Ping², ZHANG Zhuo¹, CAO Yin-ping³, JIN Ming-lin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;

2. Shanghai Baosteel Construction Supervision Co., Ltd., Shanghai 201900, China;

3. Baosteel Ironmaking Plant, Shanghai 201900, China)

Abstract: The formation of carbon deposit from four kinds of coal samples pyrolysis in an analog carbonization oven was studied. The effect of moisture, coking temperature and other characteristics of coking coal on carbon deposition was researched. The results show that the process of carbon deposit can be divided into three stages. When the moisture content is 7%, the quantity of carbon deposit reaches its minimum. The quantity of carbon deposit increases with the increasing of volatile matter of coal under same conditions. Oxygen and high sulfur content is beneficial to carbon deposit.

Key words: carbon deposit in coke oven; coking; coking coal; deposit process

(上接第11页)

Comparison between dense medium coal preparation and jigging in Xinji No. 2 coal and electricity plant

YAO Xiang-zheng

(Beijing Huayu Zhongxuan Clean Coal Engineering Technology Co., Ltd., Beijing Huayu Engineering Co., Ltd., Beijing 100120, China)

Abstract: Introduce the coal quality characteristics of main coal samples in Xinji No. 2 coal and electricity plant. Compare the dense medium coal preparation with jigging from the aspects of technological process, economic benefits, advantages and disadvantages. The results show that the first one has lots of benefits such as easy operation, highly automatic, high recovery of fine coal, environmentally friendly and few operation workers, as well as better economical operation index.

Key words: dense medium; jigging; technological process; raw coal characteristics; economic benefits