

焦炭钝化技术研究现状

王 彬

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013)

摘要:对国内外焦炭钝化添加剂的研究现状进行综述,总结出不同钝化剂钝化效果、钝化方式的特点以及钝化作用机理。指出钝化技术有可能成为炼焦过程或后步处理的新技术,进一步研究钝化机理对钝化剂的开发极为重要。

关键词:钝化剂;热性质;焦炭

中图分类号:TF526⁺.2

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)04-0023-04

长期以来,许多学者从焦炭在高炉中的作用着手,寻找改善焦炭质量,满足高炉需求的新途径。焦炭在高炉冶炼过程中主要起着提供热源、还原剂、渗碳剂和对高炉料柱的支撑骨架等作用。随着喷煤量的增加,高炉料柱中矿焦比大幅度提高,焦炭在高炉内的停留时间延长,焦炭在风口回旋区的粉化加重,煤气的压差也随之升高,料柱的透气性有下降的趋势,这时焦炭作为疏松料柱骨架的作用显得更为重要。为保证高炉料柱的透气性,对焦炭的热性质,即CRI(反应性)和CSR(反应后强度)提出了更高的要求。于是近年来提高焦炭质量的工作就集中在降低CRI、提高CSR,即焦炭的钝化。

焦炭钝化处理技术是指在炼焦过程中或后,利用某些添加剂改进焦炭热态性能的一种处理技术。其原理是通过加入添加剂降低CRI,即降低高温下焦炭与CO₂的反应能力,抑制焦炭在高炉内的气化反应,进而提高CSR,减轻焦炭粒度的破损劣化程度,最终使高炉生产运行状况得以改善。以下通过对国内外焦炭钝化技术研究现状的综述,分析其发展方向。

1 研究现状

1.1 国外研究现状

早在20世纪60年代,Roscoe C和Thomas

J. M^[1-2]就提出了硼可以降低焦炭的反应性这一观点,因为硼酸根在没有水蒸气的情况下能与晶格周围的碳原子结合并堵塞通道,因而产生负催化作用。Allardice D. J和Walker P. L^[3]通过在天然石墨层中掺入硼,在925~1050℃温度下,研究它们在干燥的CO/CO₂气氛中的碳溶损率,发现石墨硼化可以降低碳的气化速率,但是不能改变整个反应的活化能,没有证据表明石墨与CO₂的反应被抑制是由于液态B₂O₃(它们将覆盖石墨表面的活性点)的形成。硼化作用增加了Langmuir-Hinshelwood模型反应(C + CO₂ ⇌ 2CO)的反应级数,但是降低了其反应速率常数。

M. Saksua等^[4]认为影响CSR的决定性因素是煤中矿物质组成和最大流动度,并提出用碱度指标BI = (CaO + MgO + Fe₂O₃ + K₂O + Na₂O)/(SiO₂ + Al₂O₃)和煤的流动度(MF)来预测CSR。H. S. Valia等人^[5]也获得了相似的结果。J. Goscinski^[6]研究了约70种单煤焦炭的CSR和矿物质组成关系,结果表明:Fe₂O₃、CaO、K₂O和Na₂O对焦炭溶损反应存在催化作用,使CSR降低,而Al₂O₃和SiO₂能使CSR提高,并提出当Fe₂O₃和CaO含量的比值以及SiO₂和Al₂O₃含量的比值不同时,炼焦煤的变质程度、粘结性和灰分组成中K₂O和Na₂O对CSR的影响也会不同。J. T. Price等^[7]通过把不同量的18种矿物

收稿日期:2010-05-19

作者简介:王彬(1979—),男,河北邯郸人,工程师,从事煤炭热解、焦化等研究工作。

质分别加入煤中炭化,发现硫对焦炭结构影响较大,使焦炭光学结构中细粒和极细镶嵌结构明显增加而使 CSR 略有下降;含镁、钙(除磷灰石外)和铁类矿物质使 CSR 降低,且结构中光学结构单元尺寸变小,尤其是铁类矿物质使 CSR 成线性下降。Grigore M 和 Sakurovs R^[8] 等人通过试验研究发现,焦炭的反应性随着晶相中催化剂总量的增加而增加,而对焦炭反应性的变化起作用的最有可能是来自于氧化铁和硫化钙的铁离子和硫离子。

1.2 国内研究现状

针对如何改善焦炭热性质的问题,国内学者开展了大量的工作,以成本低廉、实施方便、效果突出等角度为出发点,提出采用钝化添加剂来改善焦炭热性质的思路,并进行了大量的实验工作,研究钝化添加剂的作用机理与添加剂种类。

1994年,华东冶金学院的糜克勤和李家新^[9]用 0.85% 高铝粘土悬浮液以及质量分数为 0.5% 和大于 0.5% 的硼化物溶液来处理焦炭,比较处理前后的焦炭在升温过程中的溶损特性。实验结果表明:对焦炭气孔壁进行钝化处理比向配煤中加入钝化剂的效果要好得多,钝化剂用量要少得多;焦炭钝化处理尤其适用于劣质焦炭,对缺少焦煤区域更好。

宝钢在炼焦配煤中添加不同比例的负催化剂进行小焦炉炼焦试验,负催化剂的配入量平均每提高 4.1%,CRI 降低 2.8%,而 CSR 提高 4.1%,具有工业实施的可行性,可在配煤或熄焦过程中进行负催化剂溶液的喷洒与加载^[10]。重庆大学与安钢合作在 300 m³ 高炉上进行的焦炭钝化处理应用试验也取得明显效果,CRI 降低了 16.95% ~ 24.19%,CSR 提高了 6.80% ~ 8.63%^[11]。柳钢的余水生、游坚^[12] 等将焦炭试样分别用 2 种钝化剂(钝化剂 A: H₃BO₃ + BaCO₃,钝化剂 B: H₃BO₃ + 微量元素)溶液处理,结果表明,经过质量分数 1% 的钝化剂 A 钝化的焦炭,其 CSR 提高 6.09%。随着钝化剂 B 的质量分数的不断增加,CSR 不断提高,最大提高幅度为 9.42%。从而推断,钝化剂 B 的钝化效果优于钝化剂 A,这可能与钝化剂 B 中含有微量元素有关。

王存政、廖洪强^[13] 等通过试验研究得出:硼酸对改善焦炭热性质是可行的,整体上钝化后 CRI 降低,CSR 提高;硼酸溶液浓度对钝化效果的影响比较明显,在一定浓度范围内,浓度越大,其作用效果越显著;硼酸对不同焦炭热性质的改善程度是不同的,对中等强度焦炭的作用效果最为明显;钝化方

式对钝化效果无明显影响。崔平^[14] 等通过试验发现: B₂O₃、TiO₂ 和 AlF₃ 对 CRI 有负催化作用;同时加入 B₂O₃ 和 TiO₂ 对 CRI 起负催化作用,其影响程度介于 B₂O₃ 和 TiO₂ 单独作用之间;同时加入 BaO、CaO、B₂O₃ 和 TiO₂ 4 种氧化物对 CRI 的影响因吸附量的不同而不同,当氧化物总量低于 0.5% 时,CRI 随着氧化物含量增大而增大,当氧化物总量大于 0.5% 时,CRI 随着氧化物含量的增加而减小。史世庄、周尽晖^[15] 等在试验中发现:湿法熄焦的焦炭与干法熄焦的焦炭相比,湿法熄焦所得焦炭具有更强的吸硼能力,其焦炭热性能的改善也更好。重庆大学的朱子宗^[11,16] 更是开发出了专门的焦炭钝化剂 ZBS,将它配成适当浓度的溶液喷洒焦炭,分别用于安钢和昆钢的生产实际中,使得高炉的产量提高,燃料比明显下降。

焦炭钝化技术除了通过表面附着的方法钝化外,还可以直接向煤中添加钝化剂炼焦,从而改善焦炭的热性质。

钱湛芬等研究发现: K、Na、Ba、Fe 使 CRI 提高,CSR 下降,其中 Ba 的作用甚至超过 K、Na;而 Ti、V 使 CRI 和 CSR 有改善的趋势;Fe 基本上没有影响。杨俊和、冯安祖^[17] 等把 13 种矿物质(氧化物)添加到不同变质程度煤中炼焦,研究其对焦炭溶损反应性的作用,发现氧化物对焦炭溶损反应的作用分为 3 类,使溶损反应性增大: MgO、CaO、BaO、V₂O₅、MnO₂、Fe₂O₃、CuO、PbO₂、ZnO;使溶损反应性减小: B₂O₃;基本无作用: Al₂O₃、TiO₂、SiO₂。杨俊和与张群^[18] 等通过把负催化剂的无机酸(A)、氧化物(B)和单质(C)添加到配煤中炼焦的方式,研究了它们对所得焦炭热性质的作用。结果表明,A、B 均使焦炭冷态强度下降,C 加入煤中炼焦,无论对单种煤或是配煤,均能明显改善焦炭热性质,且在所研究的范围内,随着加入量的增大,热性质改善增大;对于焦炭热性质越差的焦炭,C 对其改善的程度越大。

2 焦炭钝化机理研究

对钝化机理研究不多,主要有:①考虑化学反应动力学条件的影响,添加剂能影响气化反应界面的面积和活化点的数量,从而改变气化反应的速度。例如碱金属能与碳形成层间化合物,使体积膨胀造成微裂纹,不断生成新的反应表面积和活化点,从而起正催化作用;相反,非金属三价磷和卤族元素及有些硼化合物,是氧化性气体的抑制剂,能在碳结构中的活化点上吸附形成稳定的络合物,使

活性点消失。②认为添加剂影响或阻断了扩散过程。钼等形成的钼酸根,在无水汽的情况下,可与晶格周边的碳原子结合并堵塞扩散通道,从而抑制反应速度;钛也有同样的抑制作用。通过对焦炭微晶结构研究发现负催化剂能形成层间化合物,但碳的六方晶格的片层堆垛高度减小,使二氧化碳的扩散通道受阻。也有研究推测,焦炭表面吸附的钝化物质,一部分填充到焦炭气孔,阻止二氧化碳向焦炭的内层扩散,在低温时主要是这种作用;一部分在入炉后经过温度变化转化为相应的碳化物,在焦炭表面形成屏蔽保护膜,或负催化剂在焦炭表面上富集,阻断了焦炭与二氧化碳溶损(气化)反应的进行。③配煤中添加负催化剂在炼焦过程中影响焦炭的光学组织成分。负催化剂在成焦过程中,使微晶结构中微晶层片直径增加,说明负催化剂能俘获煤热解时放出的氧,有利于各向异性组织的增长。试验证明,随着负催化剂量的增加,焦炭的光学显微组织中各向同性和细粒镶嵌组织减少,粗粒镶嵌和片状组织增加,光学组织尺寸增大,各向异性发展。而显微组分中各向异性和碳石墨化的程度高,可使焦炭气化反应活化能增大、反应速率降低。但是,这并不能解释焦炭采用后步处理方式所发生的钝化作用。

3 钝化方式

实验研究的钝化方式主要有2种:在配煤中添加和焦炭表面液态附着。其中,焦炭表面液态附着方法主要包括煮沸、喷洒和浸泡3种方式。实验表明,焦炭表面液态附着方法仅能在焦炭表面分布添加剂,而要实现钝化添加剂在焦炭中的均匀分布,主要是通过配煤中添加的方法。而根据焦炭钝化添加剂的实验研究报道,采用在配煤中添加的方式难以收到明显的效果,同时加大了钝化剂的用量,导致焦炭灰分明显提高,炼铁焦比上升,带来不利的影响,不宜在工业生产中应用。对于焦炭表面液态附着方法,现有资料报道的结果有一定的差异。对于硼系化合物水溶液,大多认为采用煮沸、喷洒和浸泡3种方式对于改善焦炭热性质均能取得较好的效果,但也有文章指出常温浸泡方式的改善效果不明显,而采用喷洒方式效果比较明显,尤其是通过在熄焦水中添加钝化剂对高温红焦进行喷洒熄焦效果更为突出。焦炭表面液态附着方法是指通过焦炭表面吸附钝化剂的形式达到钝化的目的,钝化剂用量较少,相应的消耗钝化剂成本低,便

于实际推广应用。目前国内有对入炉焦炭进行喷洒处理和通过熄焦水进行喷洒熄焦2种方式的工业性试验或应用的焦炭钝化报道。

4 结 语

(1)钝化剂采用喷洒、浸泡和熄焦3种方式均可达到降低CRI的目的,从而为高炉炉况的稳定“顺行”增产节焦,为增加喷煤量提供了保证;但以熄焦方式可操作性好,效果也好。

(2)在焦炭生产现有技术条件下,钝化处理技术是一个既节省投资又能快速提高焦炭热性质的好办法,高炉增产节焦的经济效益显著。

(3)在改进配煤、焦炉大型化和采用新装备技术的基础上,钝化处理能进一步改善焦炭的热性质;或者在保持焦炭原指标水平不变条件下,钝化处理可作为多配劣质煤的技术手段。因此,钝化技术有可能成为炼焦过程或后步处理的新技术。

(4)深入研究钝化机理对钝化剂的开发极为重要。

参考文献:

- [1] Thomas J. M., Roscoe C. The influence of structural faults on the nonuniform oxidation of boronated graphite [J]. Carbon, 1968, 6(2): 224.
- [2] Thomas J. M., Roscoe C. Non-basal glide graphite [J]. Journal of Nuclear Materials, 1965, 15(3): 245 - 246.
- [3] Allardice D. J., Walker P. L. The effect of substitutional boron on the kinetics of the Carbon-carbon dioxide reaction [J]. Carbon, 1970, 8(6): 773 - 780.
- [4] M. Saksua, Mitsuhiro, Sakurai. Influence of Coal Characteristics on CO₂ Gasification [J]. Fuel, 1982, 61(7): 717.
- [5] H. S. Valia. Prediction of Coke Strength after Reaction with CO₂ from Coal Analyses at Inland Steel Company [J]. Transactions of the ISTE, 1989(5): 77 - 87.
- [6] John S. Goscinski, Raymond M. Patafsky. "CSR Control"-A coal producers point of view [C]. 1990 Ironmaking Conference Proceedings, 1990, 50: 53 - 74.
- [7] T. W. Todoschuk, John. T. Price, J. F. Gransden. Simulation of Industrial Coking-Phase I [C]. 1997 Ironmaking Conference Proceedings, 1997.
- [8] Grigore M., Sakurovs R., French D., et al. Influence of mineral matter on coke reactivity with Carbon dioxide [J]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2006, 46(4): 503 - 512.
- [9] 糜克勤,李家新. 焦炭钝化处理的探索 [J]. 华东冶金学院学报, 1994, 11(4): 22 - 26.
- [10] 张群,吴信慈. 采用负催化剂改善焦炭热性质研究

- [J]. 炼铁, 2005, 24(增): 146 - 149.
- [11] 朱子宗, 沈勇玲, 苗铁岭, 等. ZBS 添加剂与安钢焦炭作用行为研究[J]. 河南冶金, 2003, 11(4): 13 - 15.
- [12] 余水生, 游坚, 余铁峰, 等. 硼酸盐钝化剂钝化柳钢焦炭的研究试验[J]. 柳钢科技, 2005(4): 4 - 10.
- [13] 王存政, 廖洪强, 薛立民, 等. 焦炭钝化技术的研究[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(4): 71 - 73.
- [14] 崔平, 杨敏, 彭静, 等. 焦炭反应性的多元素催化研究[J]. 钢铁, 2006, 41(3): 16 - 19.
- [15] 史世庄, 周尽晖, 乔国强, 等. 对干、湿法熄焦焦炭的催化性能研究[J]. 燃料与化工, 2006, 33(9): 18 - 21.
- [16] 朱子宗, 沈勇玲, 徐红阳, 等. 改善安钢焦炭热性能工业试验研究[J]. 钢铁, 2004, 39(2): 5 - 7.
- [17] 杨俊和, 冯安祖, 杜鹤桂. 矿物质催化指数与焦炭反应性关系[J]. 钢铁, 2001, 36(6): 5 - 10.
- [18] 杨俊和, 吴信慈, 张群, 等. 煤中加入负催化剂对焦炭热强度作用研究[J]. 煤炭转化, 2004, 27(4): 69 - 76.

Current situation in coke passivating techniques

WANG Bin

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Summarize the current research situations on coke passivator. The passivating effects of different passivators, the distinction of different passivating methods and the passivating mechanism were introduced. It indicates that a new technique in coking process or post-process is passivating process, and further research on passivating mechanism is much more important for developing the passivator.

Key words: passivator; thermal performance; coke

(上接第 34 页)

Reservoir characteristics and evaluation of Shuangmiao area to the South of Puguang gas field

LEI Ke-hui^{1,2}, TAO Shu¹, CHANG Xiu-fen³, HU Han-min⁴

(1. Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, China; School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. American PST Corp., Beijing 100101, China; 3. Halliburton (Tianjin) Beijing branch of energy service companies, Beijing 100004, China; 4. CNPC. NILE., Beijing 100034, China)

Abstract: The characteristics of rock association, reservoir space, pore structure, pore distribution of Jia 2 and Fei 4 reservoir in Shuangmiao structure, Puguang gas field were expounded. Meanwhile, the study of reservoir evaluation was done, and the correlations among the porosity, dolomite content and grained clastic content were discussed. The results show that Jia 2 reservoir is mainly composed of dolomite, whereas, Fei 4 reservoir is mainly composed of limestone. Jia 2 and Fei 4 reservoirs are mainly pore-fracture and fracture types, and Jia 2 reservoir develops more fractures than Fei 4 reservoir. Jia 2 and Fei 4 reservoirs have strong heterogeneity and different distribution characteristics, in which the physical property of Jia 2 is relatively superior to Fei 4. The relationship between the porosity of Jialingjiang reservoir and the degree of dolomitization shows significant positive correlation in three-steps. Meanwhile, it shows significant positive correlation between the porosity of Jialingjiang reservoir and the grained clastic content too, which is nearly two-steps.

Key words: Puguang gas field; Shuangmiao structure; reservoir characteristics; reservoir space