

首钢预处理煤炼焦的产物特性研究

雷 勇¹,蔡九菊¹,廖洪强²,余广炜²,胡云奎³

(1. 东北大学国家环保生态工业重点实验室,辽宁 沈阳 110004;2. 首钢技术研究院,北京 100041;
3. 青岛泰能燃气集团有限公司,山东 青岛 266000)

摘要:以首钢焦化厂常规炼焦配煤和预处理加工后炼焦用煤为实验原料,利用200kg焦炉和2kg焦炉进行对比炼焦实验研究。其中,首钢预处理炼焦煤增大了堆密度,减小了含水率。通过实验研究可得出如下结论:预处理煤炼焦的焦炭质量明显改善;采用首钢预处理煤炼焦,能提高生产能力,减少焦化废水;预处理煤炼焦的副产品中,焦油中芳香烃含量增加,煤气中氢气含量增加,甲烷含量减少;在工艺条件允许的情况下,尽量提高炼焦煤的堆密度和降低炼焦煤的含水率,有益于提高焦炭质量、提高炼焦产能和减少焦化废水。

关键词:炼焦;型煤;煤调湿

中图分类号:TQ52 文献标识码:A 文章编号:1004-7948(2007)02-0012-03

1 引言

当前,资源与环境问题成为制约钢铁工业可持续发展的两大瓶颈问题。对炼焦而言,如何实现炼焦过程的节能环保和进一步提高焦炭质量,已经成为亟待解决的问题。国内外在提高焦炭质量、降低炼焦能耗和改善炼焦环境方面开展了大量的炼焦煤预处理技术研究工作,并取得了大量成果,主要包括配型煤技术^[1,2]、捣固技术^[3]、煤调湿技术^[4,5]和SCOPE-21技术^[6,7]等。上述炼焦煤预处理技术可归纳为两类,即炼焦煤密实技术和炼焦煤水分调节技术。其中,炼焦煤密实技术可增大煤的堆密度,在提高炼焦产能和焦炭质量方面有积极作用;炼焦煤水分调节技术则降低煤入炉炼焦前的水分含量,在减少焦化废水和降低能耗方面有明显优势。为了实现炼焦的高质量、高效、节能和环保等,首钢提出综合利用上述两类技术,即通过配型煤和煤调湿等,对炼焦煤进行预处理,以增大煤的堆密度和减少炼焦煤的水分,然后再炼焦。本文利用200kg焦炉和2kg焦炉,进行了首钢常规炼焦配煤和首钢预处理煤的炼焦实验,重点考查在同时调整炼焦煤的堆密度和含水率时,炼焦产物特性变化情况,以为进一步开发节能环保炼焦新技术提供基础依据。

2 实验部分

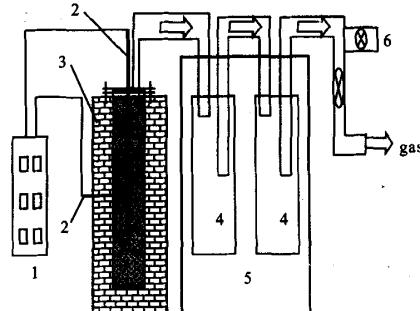
2.1 200kg 焦炉实验

采用200kg焦炉进行炼焦实验,主要考查焦炭

的孔隙率和冶金性能。

2.2 2kg 焦炉实验

采用2kg实验焦炉进行模拟炼焦实验,并收集产物进行检测和分析,其装置流程如图1所示。实验采用程序升温控制炉墙温度,升温程序为:从室温(约10℃),以3℃/min的速率升温至830℃,然后保温30min。上述升温制度能使焦块的温度达到950℃以上,满足炼焦终温要求。



1 - 控制柜;2 - 热电偶;3 - 炉体;4 - 冷凝器;

5 - 冷却柜;6 - 煤气取样点。

图1 2kg 焦炉装置流程图

2.3 实验方案

实验原料为首钢焦化厂的现有炼焦配煤。实验方案为:F₀,常规炼焦方案;F₁、F₂、F₃,首钢预处理煤炼焦方案,综合采用配型煤工艺和煤调湿工艺预处理炼焦煤。在2kg焦炉实验中,不同实验方案的装煤体积同为 $3.62 \times 10^{-3} m^3$ 。相关基础数据见表1。

从表1可以看出,预处理炼焦煤的明显效果是

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50334020)

水分含量降低,堆密度提高。水分减少对于控制焦化废水污染将会产生积极影响。堆密度增大的直接效果是增大了焦炉的装煤量,有利于提高生产能力;而且堆密度增大还会使煤粒之间的间隙减小,有望改善焦炭质量。

表1 不同实验方案的基本数据

方案	含水率/%	2kg 装煤量/g		堆密度/kg·m ⁻³	
		收到基	干基	收到基	干基
F ₀	10.0	2355.5	2120.0	651.2	586.1
F ₁	6.5	2643.5	2471.9	730.8	683.4
F ₂	5.1	2712.1	2574.2	749.8	711.6
F ₃	3.0	2794.0	2710.7	772.4	749.4

3 结果与讨论

3.1 对焦炭质量的影响

利用美国 AutoPore II 9220 型压汞仪测量 200kg 焦炉炼焦实验所得焦炭的孔隙率,并按 GB/T2006-94 和 GB/T4000-1996 检测焦炭的冷热强度,结果见表 2。

表2 焦炭的强度特性

方案	孔隙率/mL·g ⁻¹	M ₄₀ /%	M ₁₀ /%	CRI/%	CSR/%
F ₀	0.4259	68.0	10.2	36.5	47.3
F ₁	0.3334	71.2	7.6	34.3	52.2
F ₂	0.3771	72.4	7.2	30.8	57.9
F ₃	0.3983	73.6	7.6	30.0	60.2

从表 2 可以看出,预处理煤炼焦所得焦炭的孔隙率均明显降低。主要原因可能是预处理使煤粒相互结合紧密,在炼焦过程中产生的胶质体能充分填充煤粒之间的间隙,胶质体的流动性加强,热解气体逸出均匀;而且由于煤的水分含量降低,减少了炼焦过程中水分逸出可能导致焦炭孔隙率增加的机会。

进一步考查焦炭的强度指标,可知预处理煤炼焦的抗碎强度(M₄₀)、耐磨强度(M₁₀)、CO₂反应性(CRI)和反应后强度(CSR)均明显变好。上述实验现象的主要原因在于煤预处理炼焦提高了炼焦煤的堆密度,以及降低了煤的含水率。首先,提高入炉煤料的密度,可能使炭化过程中膨胀压力增加,半焦化阶段的收缩降低,焦炭裂纹减少,孔隙率降低;其次,煤的含水率低,结构致密,内部颗粒之间的间隙小,可能使煤料中的粘结组分和惰性组分的胶结作用可以得到改善,从而提高了煤的结焦性能。因此,煤预处理炼焦能达到大幅改善焦炭质量的目的。

从表 2 还可以看出,方案 F₃ 的焦炭质量明显好于其他两个预处理方案。这说明,在工艺条件和生产条件允许的情况下,尽量增大炼焦煤堆密度和降低炼焦煤水分含量,将有助于获得高质量焦炭。

3.2 对产物的产量和产率的影响

利用 2kg 焦炉进行不同实验方案的模拟炼焦试验。炼焦实验结束后,固体焦炭冷却后直接收集称重,即可得焦炭产量;收集冷凝器内的液体产物,经 7000r/min 离心分离,可得到焦油和水,分别称重即可得焦油和焦化水的产量;煤气产量由原料量减去固体和液体产物总量之和得出。通过产量可以计算出产物的产率。表 3 给出了不同方案炼焦产物的产量和产率。

表3 炼焦产物的产量和产率

方案	产量/g				产率/%			
	焦炭	焦油	水	煤气	焦炭	焦油	水	煤气
F ₀	1620.0	199.1	279.9	256.5	68.8	8.4	11.9	10.9
F ₁	1897.0	218.6	221.4	306.5	71.8	8.3	8.4	11.6
F ₂	1964.1	238.0	193.2	316.9	72.4	8.8	7.1	11.7
F ₃	2065.3	250.1	142.4	336.2	73.9	9.0	5.1	12.0

从表 3 可以看出,煤预处理炼焦方案的焦炭、焦油和煤气产量均明显提高,焦化水产量则明显降低;对于预处理煤炼焦,随着堆密度的提高和含水率的降低,焦炭、焦油和煤气产量提高,焦化水产量降低。上述结果表明,煤预处理方案增加了炼焦煤的装煤量和堆密度,因而能够增加焦炭、焦油和煤气等有用产品的产量;由于预处理后的煤中含水率较低,故炼焦产物中焦化水的产量大幅降低。上述结果也说明,在工艺条件允许的情况下,尽量增大炼焦煤的堆密度和减少炼焦煤的水分含量,对提高炼焦产能和减少焦化废水有积极意义。

炼焦产物的产率反映炼焦原料转化为各产物的转化率,本文进一步考查了炼焦产物的产率。从表 3 可以看出,几个预处理方案的焦炭产率均明显提高,焦油和煤气的产率也呈上升趋势,焦化水产率则明显降低。上述结果表明,在炼焦条件一定的情况下,影响产率的主要因素是炼焦煤的水分含量。由于预处理方案减小了炼焦煤的外部水含量,进而增大了炼焦原料中实际炼焦煤的比例,使得炼焦产物中由煤热分解后生成的焦炭、焦油和煤气的产率增加;又由于炼焦原料中外部水的比例减小,使焦化水

的产率相应的减少。上述产率指的是对于收到基的产率,通过计算可发现,煤预处理方案的焦炭、焦油、焦化水和煤气的干基产率无明显变化,也就是说,影响收到基产率的主要因素是原料的含水率。

3.3 对焦油成分的影响

采用日本 SHTMADZU GC-17A/QP-5000MS 型色质联检分析仪对焦油进行成分检测,主要检测焦油中含量较大的约 100 种有机物。本文对焦油成分检测结果进行分类整理(见表 4)。

表 4 焦油的主要成分 (%)

方案	芳香烃	烷烃	烯烃	其他
F ₀	72.9	14.8	4.0	8.3
F ₁	74.0	12.8	5.8	7.4
F ₂	73.9	13.1	6.8	6.2
F ₃	74.0	11.9	8.0	6.1

从表 4 可以看出,在炼焦煤配比不变的情况下,预处理煤炼焦的焦油中,芳香烃含量增加,其他成分总量减少。上述结果表明,改变煤初始物理状态将会影响炼焦过程中的化学反应产生影响。在堆密度增大和含水率降低的情况下,煤热解自由基可能易于发生聚合反应生成较稳定的芳香烃类有机物,使焦油中芳香烃含量增加,相应的焦油中其他成分减少。可能的原因是:由于煤粉堆密度增加,煤粉颗粒之间的距离变小,在炼焦过程中活性组分不易逸出,导致其停留时间延长,这有利于自由基之间的相互反应,尤其是芳构化反应发生,进而导致焦油中芳香烃含量增加,而其他烃类有机物含量降低。

3.4 对煤气成分的影响

在 2kg 炼焦实验的中心温度为 150℃ 至 950℃ 之间,按温度每增加 50℃ 收集等量煤气,利用 GC112 型气相色谱仪对最终所得混合气体进行成分检测,结果见表 5。

表 5 气体的体积分数 (%)

方案	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
F ₀	74.7	1.1	2.0	17.8	3.9	0.5
F ₁	79.1	0.8	1.5	14.3	3.7	0.6
F ₂	76.6	1.6	2.9	14.5	3.9	0.5
F ₃	76.5	0.9	1.9	15.1	4.9	0.7

从表 5 可以看出,煤预处理方案炼焦的煤气中

氢气含量增加,甲烷含量减少。氢气含量增加可能与焦油中芳香烃含量增加有关,即可能是热解自由基发生聚合反应后脱氢的结果,而聚合反应加强的另一结果是减少了脂肪烃类物质的二次分解反应,从而使煤气中甲烷的含量降低。

4 结论

首钢预处理炼焦煤增大了堆密度,减小了含水率,通过实验研究可得出如下结论:

- (1) 预处理煤炼焦的焦炭质量明显改善;
- (2) 预处理煤炼焦的焦炭、焦油和煤气产量明显提高,焦化水产量明显降低;
- (3) 预处理煤炼焦的焦炭、焦油和煤气产率总体呈上升趋势,焦化水产率明显下降;
- (4) 预处理煤炼焦的焦油中,芳香烃含量增加;
- (5) 预处理煤炼焦的煤气中,氢气含量增加,甲烷含量减少;
- (6) 在工艺条件允许的情况下,尽量提高炼焦煤的堆密度和降低炼焦煤的含水率,有益于提高焦炭质量、提高炼焦产能和减少焦化废水。

参考文献

- [1] Valentina V. Zubkova. X-ray investigation of transformation in coal organic mass during heating. Part 2. Influence of coal charge density and heating rate on structural-transformation in organic mass of poor caking coals. Fuel, 2005, 84: 755~762.
- [2] Steven A. Paul, Ashley S. Hull, Henry Plancher, etc. Use of asphalts for form coke briquettes. Fuel Processing Technology, 2002, 76: 211~230.
- [3] Pauru Antonenko; Reenu Buushiyu. Machine For Maintaining and Repairing Stanz of coke oven feeder [P]. JP3294389, 1991-12-25.
- [4] Seiji Nomura, Takashi Arima, Kenji Kato. Coal blending theory for dry coal charging process. Fuel, 2004, 83: 1771~1776.
- [5] Valentin Plesu, Gheorghe Bumbac, Petrica Iancu etc. Thermal coupling between crude distillation and delayed coking units. Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 1857~1869.
- [6] Kunihiko Nishioka, Hironobu Oshima, Isao Sugiyama etc. Development of the innovative cokemaking process (SCOPE21) for the 21st century[J]. Tetsu-to-Hagane. 90: 17~21.
- [7] 大冢纯一(张国富译). SCOPE21 炼焦工艺的开发及其焦炉结构特点[J]. 燃料与化工, 2001(2): 100~105.

作者简介:雷勇(1977 年-),男,湖南常德人,博士研究生,主要从事炼焦、能源、环境等方面的工作。

收稿日期:2007-01-10