

①19 112-116

未燃烧煤粉对焦炭石墨化程度的影响

Effects of Unburnt Pulverized Coal on
the Degree of Graphitization of Coke

TF526.1

朱子宗 邹德余 张丙怀 沈勇玲
Zhu Zizong Zou Deyu Zhang Binghuai Sheng Yongling
(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044) (重庆大学电气工程系)

A 摘要 在实验室条件下,研究了纯焦炭恒温处理,纯焦炭气化反应以及焦炭层喷吹UPC气化反应一小时后的焦样石墨化程度。

关键词 未燃烧煤粉; 焦炭; 气化反应; 石墨化程度

中国图书资料分类法分类号 TF525.1

ABSTRACT In order to clarify the effect of unburnt pulverized coal (UPC) on the degree of graphitization of coke, the experiments were carried out. Pure coke was in a laboratory heated at constant temperature for an hour, and then gasified for another hour. Next, UPC was injected into the coke and gasification was continued for one more hour.

KEYWORDS unburnt pulverized; coke; gasification reaction; degree of graphitization

0 引 言

在研究高炉节能,进行热平衡计算时,国内外的研究历来多以假定焦炭石墨化程度为50%来计算碳素氧化放热,这是不正确的。因此,研究高炉内焦炭的石墨化程度具有重要意义。目前,测定碳素石墨化程度多是在热处理温度高的情况下进行的。对碳的结构和石墨化程度的判断方法也进行过研究^[1-3],对入炉前焦炭的石墨化程度及高炉采样分析也有少量研究^[4-5]。本文主要在模拟高炉状态下,对气化反应及N₂气条件下的焦炭石墨化程度以及UPC对焦炭石墨化程度的影响进行了研究。

1 焦炭石墨化程度的表示方法

利用X-ray衍射方法分析温度变化和气化反应对焦炭晶体大小的影响,可采用碳晶体的网状平面尺寸 l_a 及堆垛高度 l_c 来表示。 l_c 和 l_a 的值可由SCHERRER'S公式求得:

$$l_{(hkl)} = \frac{A\lambda}{(\beta \cos \theta)}$$

式中： λ ——X 射线波长(\AA)
 β ——半高宽(rad)
 A ——常数 ($L_{(002)} \rightarrow A = 0.9$)
 ($L_{(10)} \rightarrow A = 1.84$)

通常,对于石墨化程度较低的碳,(100)和(101)晶面容易出现,并成为一个峰。由(10)作表示。在做焦样的 X-ray 衍射时进行了图线的平滑和 $K\alpha$ 剥离,因而,消除了对半高宽的影响因素。

2 实验内容及装置

2.1 实验装置如图 1 所示

2.2 实验内容

- 1) 焦炭在 N_2 气氛下分别在 $950 \sim 1450^\circ\text{C}$ 间每隔 100°C 恒温处理 1 小时;
- 2) 焦炭在气氛 $CO_2:N_2 = 2:3 \text{ L/min}$ 下,分别在 $950^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 之间,每间隔 100°C 气化反应 1 小时;
- 3) 喷吹 UPC 的焦炭层,在 2) 的条件下,气化反应 1 小时。

分别取以上各反应后的试样进行 X-ray 衍射分析,衍射条件如下:

采用日本 D/max-1200 全自动 X-ray 衍射仪进行分析,电压 34 kV ; 电流 24 mA ; 样品宽 0.020° ; 扫描速度 $1.000 (^\circ)/\text{min}$ 。

根据晶体的衍射图及相应的卡片分析焦样的(002)晶面的石墨化程度。

3 实验结果

1) 纯焦炭在 N_2 气氛下,恒温处理 1 小时的衍射图(图 2)。

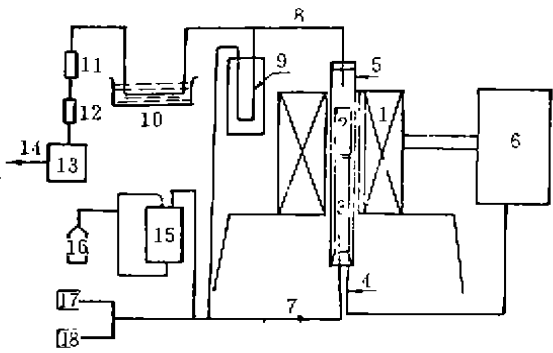


图 1 焦炭气化反应实验装置图

- 1) 硅碳管电阻加热炉; 2) 刚玉坩埚; 3) 支承管; 4) 热电偶; 5) 刚玉管; 6) DWT-720 精密温度自动控制柜; 7) 进气管道; 8) 出气管道; 9) 压差计; 10) 水冷槽; 11) 除尘缓冲瓶; 12) 旋子流量计; 13) 红外线气体分析仪; 14) 废气排出口; 15) 喷粉罐; 16) N_2 气瓶; 17) CO_2 气瓶

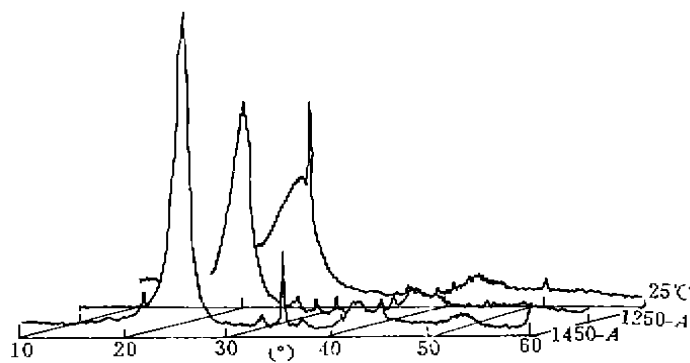


图 2 纯焦炭在 N_2 气氛下,分别在室温、 1250°C 、 1450°C 恒温处理 1 小时后的衍射图

A——代表纯焦炭恒温处理 1 小时焦样

由图可见,在室温下,图上出现宽大的衍射峰并伴随着细窄峰出现。随着热处理温度的提高,宽大的衍射峰移向高角度侧,且逐渐地变得尖锐,到了石墨阶段,便能看到(002)衍射峰。定性来说,随着热处理温度的提高,焦炭的晶面间距 $d_{(002)}$ 减小,堆垛高度 L_c 增大,即焦炭的石墨化程度逐渐增大。

2) 纯焦炭气化反应一小时后试样衍射图(图3)。

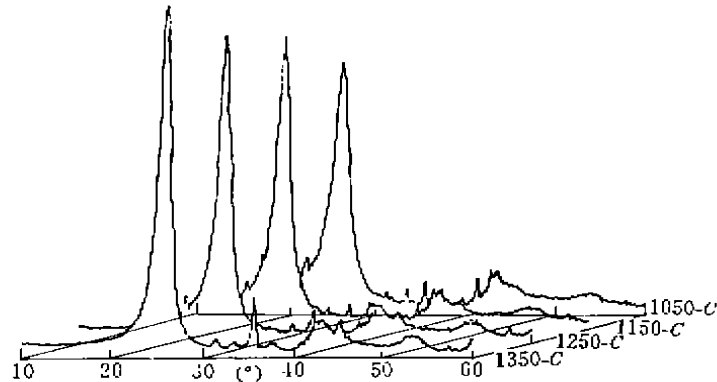


图3 纯焦炭气化反应一小时后焦样的衍射图

由图可见,温度低(1050°C)气化反应后焦样的(002)晶面的衍射峰宽且高度低。随着反应温度的提高和气化反应的发生,焦样的(002)晶面的衍射峰变高变窄,即非结晶碳向结晶碳转变增多,晶体的堆垛高度 L_c 增大,晶面间距 $d_{(002)}$ 变小,焦炭的石墨化程度增高。

3) 喷吹 UPC 的焦炭层气化反应后焦样的衍射图(图4)。

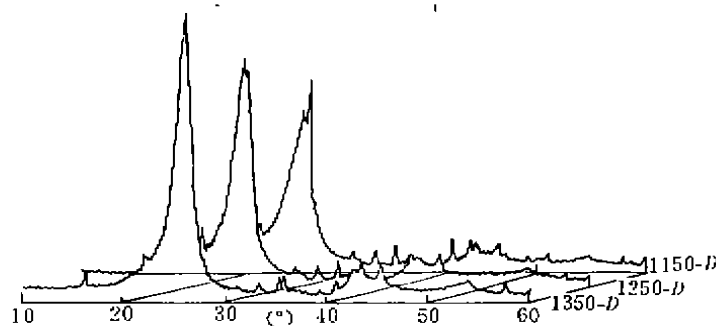


图4 焦炭层喷吹有20克UPC 气化反应一小时后的焦炭样衍射图

1150°C 喷吹20 g UPC 反应后焦样的(002)晶面衍射峰已经出现,并且左侧出现了很多杂峰,峰较宽。随着温度的升高,衍射峰变窄、变高,说明焦炭的石墨化程度随之增高。

4) 同一实验温度下,焦炭恒温处理(A)、气化反应(C)、喷吹 UPC(O)反应后焦样的衍射图比较。

由图5可见,在1350°C下,焦炭恒温处理后焦样的(002)晶面的衍射峰最宽,最低。纯焦炭气化反应后焦样的(002)晶面的峰最窄、最高。即:峰宽 $A > D > C$,而峰高 $A < D < C$,定性来说,C 焦样的堆垛高度 L_c 最大, $d_{(002)}$ 最小;而 A 焦样的 L_c 最小, $d_{(002)}$ 最大。因此,纯焦炭气化反应一小时焦样的石墨化程度最高,喷吹 UPC 的焦炭次之,而恒温处理1小时焦样的石墨化程度最低。

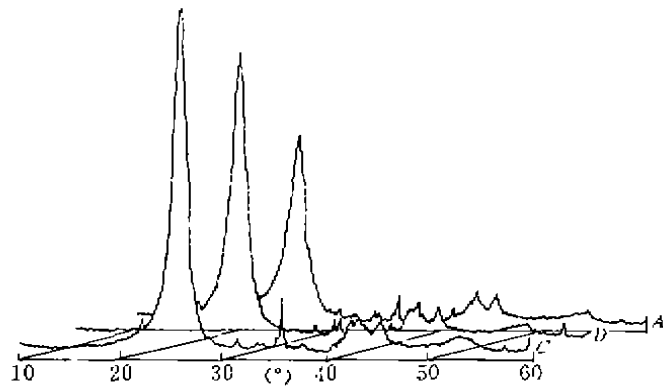


图 5 1350°C 条件下, A、C、D 焦样(002)晶面衍射图比较

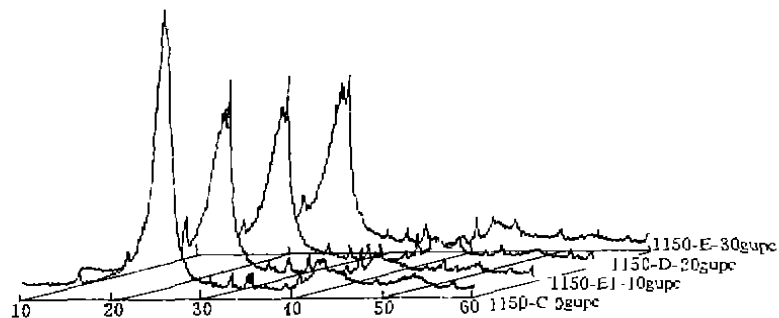


图 6 1150°C 条件下, 焦炭层喷吹不同量的 UPC 反应后焦样衍射图

5) 在同一温度条件下, 焦炭层喷吹不同量的 UPC 反应后焦样的衍射图(图6)。由图可见, 在同一温度(1150°C)条件下, 当焦炭料层喷吹 UPC 量变化后, 焦炭气化反应1小时的焦样出现了细尖峰, 左侧伴随许多杂峰出现, 而纯焦炭气化反应后的试样衍射峰尖锐、高、并且对称性很好; 如果从同一水平面看, 衍射峰的高度为: $C > E_1 > D > E$, 而衍射峰的宽度则相反。因此, 随着焦炭料层内喷吹 UPC 量的增加, 气化反应1小时后焦样的石墨化程度反而降低。

4 分析与讨论

4.1 焦炭的 L_c 与温度的关系(图7)

1) 在同一温度条件下, 纯焦炭气化反应1小时后的焦样 L_c 大于喷吹 UPC 焦样的 L_c , 大于在该温度条件下恒温处理1小时焦样的 L_c 。

2) 对于同一实验系列范围, 不同温度条件下, L_c 随着温度的升高呈线性增加。

4.2 1150°C, 喷吹 UPC 量 G_{UPC} 变化时气化反应后焦样的衍射图分析

在1150°C条件下, G_{UPC} 分别为10 g, 20 g, 30 g, 40 g 气化反应1小时后焦样的衍射图分析结果见图8。

由图可见, 同一温度条件下, 随着 G_{UPC} 量的增加, L_c 成直线降低。可用下式表示:

$$L_c = 33.76 - 0.06 k$$

k ——未燃煤粉量(g)

即: 焦炭料层中 G_{UPC} 每增加 10 g, L_c 降低 0.06 Å, 而 d_{002} 则增加。因此, 随着焦炭层中未

燃煤粉量的增加,焦炭的石墨化程度降低。

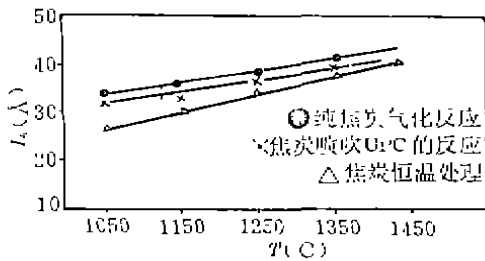


图 7 各实验条件下 L_c - T 的变化关系

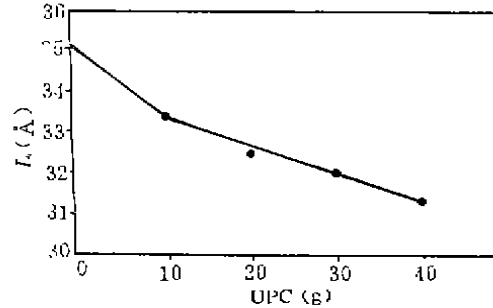


图 8 焦样的 L_c 与焦炭层喷吹 UPC 量 G_{UPC} 的关系图

4.3 焦炭的石墨化程度与温度的关系

根据鲍曼公式和用 X-ray 衍射法测得的各种实验条件下焦样的 $d_{(002)}$, 计算出焦样的石墨化程度 P , 见图 9。

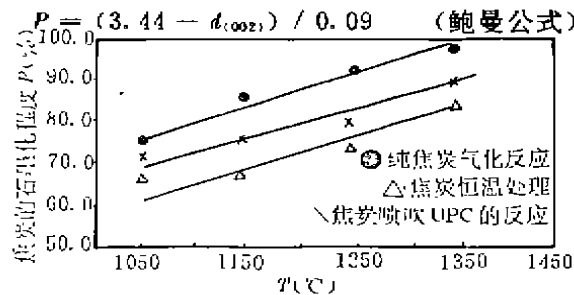


图 9 各种焦样的石墨化程度与温度的关系

图中: 1) 随着反应温度 t 的升高和气化反应的进行, 焦炭的石墨化程度也随之增高。当温度升高到 1350 °C, 焦炭气化反应 1 小时后, 石墨化程度 P 接近 100%, 即非结晶碳基本上都转变成了结晶碳, 对于喷吹 UPC 的焦炭层以及在 N_2 气氛下恒温处理样也存在类似的趋势。

2) 同一温度条件下, 纯焦炭气化反应后的石墨化程度 P 最大, 其次为喷吹 UPC 的焦炭样, 而纯焦炭恒温处理后的 P 最小。

5 结 论

1) 焦炭晶体的堆垛高度 L_c 与反应温度呈线性关系。随着温度的升高, 焦炭的石墨化程度升高。当温度升高到 1350 °C 左右, 石墨化程度接近 100%。

2) 同一温度条件下, 如果焦炭层喷吹 UPC, 气化反应后焦样的石墨化程度随 UPC 量的增加而降低。

参 考 文 献

- 1 张德品. 冶金焦炭石墨化的研究. 首都钢铁公司设计研究所, 1984
- 2 程鸿申. 人造石墨的石墨化度的判断方法. 炭素, 1984, (3)
- 3 贺福. 碳的结构. 炭素, 1984, (3): 12~20
- 4 [日] 丹羽康夫等. 高炉死料柱、风口回旋区附近铁水、炉渣和焦炭的行为调查. 国外钢铁, 1991, (1): 13~20
- 5 [日] 柏谷悦章, 石井邦宜. 炭素の结晶・非结晶の割合を考慮し尤コーケスカス化反応の速度解析. 铁と钢, 1990, (8): 52~59