

Study on Formcoke with Shenfu Char as Raw Material

Zhijian Gong¹, Zhaoying Fang¹, Tao Cai¹, Lijun Feng¹, Jianming Zhou², Wenyu Liu²

¹College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, China

²Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing, China

Abstract: The formcoke was prepared by using Shen Fu char as the raw material and pitch as the binder. The influence of particle size proportion of char, air treatment time and air treatment temperature on the compressive strength of formcoke was studied and also, the effect of the heating rate of carbonization, the final temperature of carbonization and the residence time of final temperature on the compressive strength of formcoke was investigated. The results indicated that at a certain particle size proportion, not only when the treatment temperature was 280°C and the time was 1.5h, but when the heating rate of carbonization was 1°C/min, the final temperature was 850°C and the residence time was 1h, the max compressive strength of formcoke could be reached.

Keywords: Char; Formcoke; Compressive strength

神府煤半焦粉制型焦的研究

巩志坚¹, 房兆营¹, 蔡涛¹, 冯立君¹, 周建明², 刘文郁²

¹山东科技大学化工学院, 青岛, 中国, 266510

²煤炭科学研究总院北京煤化分院, 北京, 中国 100013

摘要: 以神府煤半焦为型焦原料, 煤焦油沥青为粘结剂制备型焦。本文主要研究了半焦的粒度级配, 预氧化时间、温度, 以及炭化升温速率、炭化终温和停留时间与型焦抗压强度之间的关系。结果显示, 型焦原料粒度组成须有一定级配, 预氧化温度 280°C, 时间 1.5h, 炭化升温速率 1°C/min, 炭化终温 850°C, 停留时间 1h 时型焦的强度最大。

关键词: 半焦; 型焦; 抗压强度

1 引言

褐煤、长焰煤等低阶煤在我国煤炭储量中占绝对优势, 而低阶煤的热解是其有效利用途径。在低阶煤的热解过程中产生约50%~60%的半焦(粉), 陕北半焦块具有高化学活性、高比电阻、高固定碳、低灰、低磷、低硫等特点, 广泛用于硅铁、电石等生产原料。然而小于3毫米的半焦粉没有很好利用, 因此半焦粉的利用是目前科研部门和企业面临的课题。强黏结性炼焦煤资源在世界范围内的日益紧缺和高炉炼铁对焦炭需求日益增加, 迫切要求使用非炼焦煤生产焦炭。使用半焦粉为原料, 与粘结剂混合后压制成型, 再经过炭化后可以生产型焦, 型焦具有块度均匀、形状规则、强度高、热值高、固定碳含量高等特点^[1]。使用半焦粉生产型焦扩大了炼焦用煤资源, 有效利用低阶煤热解过程中产生的半焦粉。

山东省基金(Y2008B09)

2 实验部分

2.1 实验方法及原料

实验中采用神府煤半焦作为型焦用料, 煤焦油沥青作为粘结剂探讨各种工艺因素对型焦质量的影响。

实验方法如图1所示



Figure 1 The Process flow chart of formcoke
图1 型焦工艺简图

型焦用料: 使用神府低阶煤热解后的半焦, 经过破碎后作为型焦用料。半焦的工业分析见表1。

Table 1 The proximate analysis of Shen Fu char
表1 神府半焦的工业分析

Mad/%	Aad/%	Vad/%	FCad/%
5.11	21.23	12.15	61.51

粘结剂：使用煤焦油沥青作为粘结剂，煤焦油沥青的软化点温度为80℃，粘结剂用量为17%，煤焦油沥青由于它具有较高的固定碳含量和较好的石墨化能力，因此是一种理想的粘结剂和碳骨架的来源。

型煤制备：将半焦粉和粘结剂使用水泥砂浆搅拌机充分混合，使用手动式液压机在15.4Mpa的压力下压制成型。型煤模具为自制的圆柱形磨具。单个型煤质量约23g。

型煤氧化处理：将型煤放入管式炉中，以8.2ml/min的速度通入空气，处理温度为200℃~350℃，处理时间为1h~3h。

型煤炭化：将处理后的型煤放入管式炉中，在氮气的保护下进行炭化处理。升温速率为1℃/min~4℃/min，炭化终温为650℃~850℃，终温停留时间为1h~5h。

2.2 型焦强度的检测方法

将圆柱形型焦放在手动液压机施压，直至型焦破碎，当型焦破碎时压力突然下降记下最大的压力。根据型焦的受压面积得到型焦受的力W，用以下公式计算出型焦的抗压强度。

$$P = \frac{2W}{\pi Dt}$$

其中D表示型焦的直径，t表示型焦的高度，P为型焦的抗压强度^[2-4]。计算出每一个型焦的抗压强度再计算其算术平均数。

3. 结果与讨论

3.1 原料粒度级配与型焦质量的关系

型焦用料的粒度级配对型焦质量有很大的影响。粒度范围越窄型焦的抗压强度越差。在成型过程中大的颗粒容易破碎，导致粘结剂分布不均匀，在炭化过程型焦容易产生裂缝，对型焦的耐压强度影响较大。

实验中将半焦破碎后筛分为四种粒度组分。取其不同比例进行了粒度级配对型焦强度影响的实验研究。结果见表2和图2

Table 2 The particle size proportion of char
表2 半焦粒度配比

粒径/mm	1号/%	2号/%	3号/%	4号/%	5号/%	6号/%
3.0~2.0	3	3	3	3	3	3
2.0~0.9	17	17	17	17	17	12
0.9~0.45	55	45	35	25	15	15
<0.45	25	35	45	55	65	70

将上述配比方案的半焦粉配上煤焦油沥青，以及6%的水混合后压制成型煤，再经氧化处理和炭化后制得型焦。

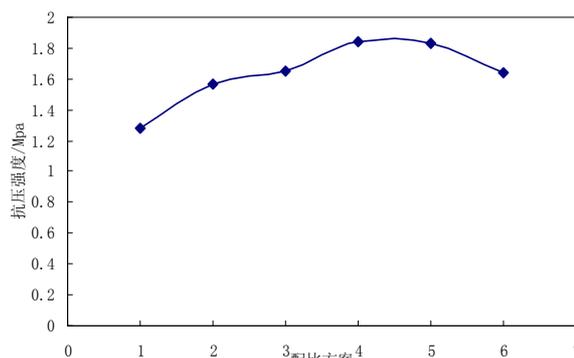


Figure 2 The influence of particle size proportion on the strength of formcoke

图2 粒径配比与强度的关系

由图2可以看出，随着<0.45mm粒径的半焦含量增加时，型焦的抗压强度不断上升，在达到55%时强度最大。但是并不是含量越高越好，当<0.45mm含量达到70%时，型焦抗压强度有明显下降。同时使用细粒径半焦越多，型煤成本越高，因此需要选取一定的粒度级配。由研究结果可见使用神府半焦做型焦用料时，粒度组成0.9~0.45mm为25%~15%，<0.45mm为55%~65%时型焦强度最大。

3.2 氧化预处理与型焦强度的关系

有研究表明型煤的预处理过程对型焦的质量有很大的影响，通过型煤在处理前后抗压强度的测试发现经过处理后的型煤强度要高出10~40%^[5]，而型煤经过空气处理后的强度在添加同样量的粘结剂条件下得到的型焦的强度要比经过氮气处理的好^[6]。由此可见

对型煤进行预处理后可以促进粘结剂和煤颗粒之间的相互作用，极大的提高型煤的机械强度。而且通过预处理过程可以去除粘结剂带来的水分，挥发份。而且型煤在氧化性气氛下处理后可以使型煤在炭化前有较坚固的外壳，保证在内部粘结剂受热软化时，型煤不变形、粘结或破损。

本文实验主要考察预处理时间和温度对型煤强度的影响。

3.2.1 空气处理时间与型煤强度的关系

将半焦粉，煤焦油沥青和6%的水充分混合后，压成型煤。实验中选取的处理时间为1h、1.5h、2h、2.5h和3h。实验结果如图3所示。

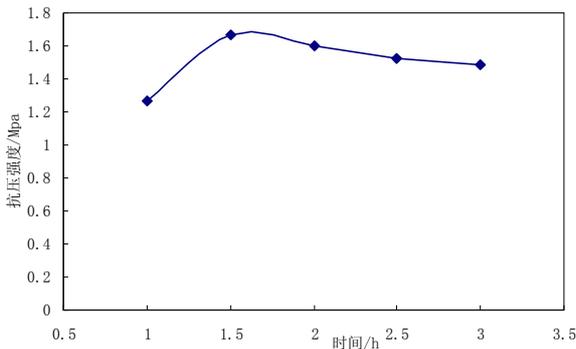


Figure 3 The influence of treatment time on the strength of form-coke
图3. 处理时间与型煤强度的关系

从上图可以看出，当型煤处理时间为1.5h时，型焦的抗压强度最大。当处理时间超过1.5h后，随着时间的延长，型焦强度有所下降。可能是由于煤焦油沥青被氧化的原因。因此，将处理时间选为1.5h~2h。

3.2.2 空气处理温度与型煤强度的关系

在上述实验中发现，型焦的强度都不是很高，考虑到可能是由于在压制型煤过程中加入了6%的水，增大了型煤的水分。在预处理过程中水分被蒸发后留下空隙，使得型焦的强度不高。因此，改变沥青添加方式进行研究。

将半焦粉和煤焦油沥青在90℃下搅拌、捏合（不加水）。然后压制成型煤，对型煤进行预处理，处理温度选为200℃、250℃、280℃、300℃和350℃。实验结果如图4所示。

从图可以看出，在改进工艺后型煤强度有了显著的提高，由此可以得知，型煤的水分对型煤强度有很大的影响。而且搅拌温度高于煤焦油沥青的软化点，

可以使沥青充分包围半焦粉，提高型焦强度。

当氧化处理温度为280℃时型焦强度最大，随后随着温度升高强度降低幅度较大，可能是由于粘结剂在高温下与氧气充分接触被氧化热解了。因此，应选择氧化处理温度为250~280℃。

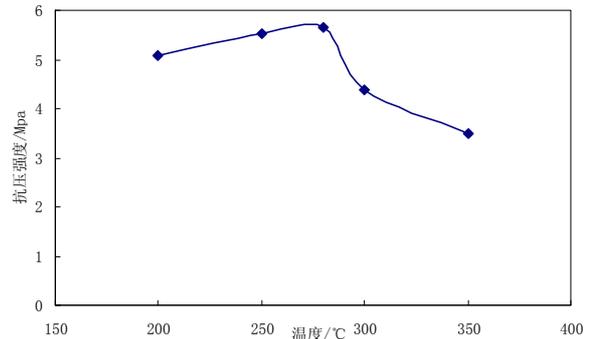


Figure 4 The influence of treatment temperature on the strength of form-coke
图4 处理温度与型煤强度的关系

3.3 炭化段升温速率与型煤强度的关系

对炭化升温速率对型煤强度影响进行了研究，结果见图5

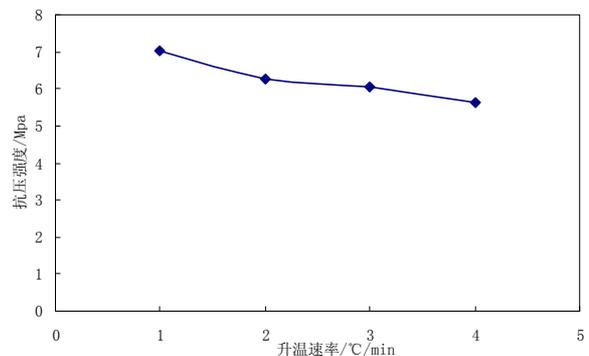


Figure 5 The influence of the heating rate of carbonization on the strength of form-coke
图5 炭化段升温速率与型煤强度的关系

随着升温速率的加快，型焦的抗压强度降低，升温速率由1℃/min提高到4℃/min时，型焦强度降幅达到20%。可能是由于，在煤软化熔融阶段，较快的升温速率会使挥发分析出速度加快，使型煤产生裂痕，同时减少了胶质体数量，使型焦抗压强度下降。在固化收缩阶段，由于型煤是导热性差的块状物，升温速率较快会使型煤中心与边缘温差较大，收缩速度较

快而使型焦开裂。而且升温速率过快会使得粘结剂的作用降低,使其在还没有充分流淌包围半焦粉就缩聚了。

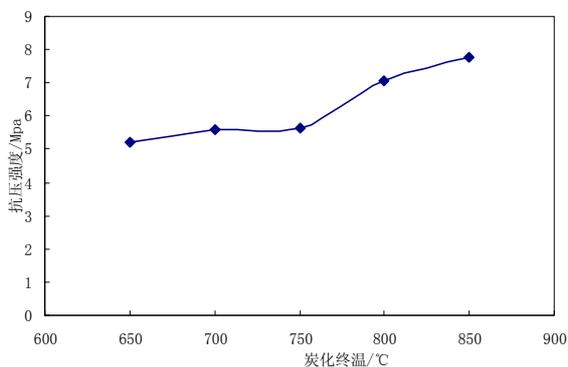


Figure 6 The influence of the final temperature of carbonization on the strength of formcoke

图6 炭化终温与型焦强度的关系

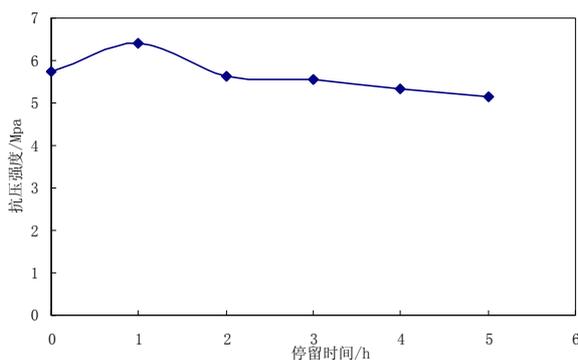


Figure 7 The influence of the residence time of final temperature on the strength of formcoke

图7 终温停留时间与型焦强度的关系

3.4 炭化终温与型焦强度的关系

由实验结果可以发现,随着炭化终温的升高,型焦的强度增大。其中炭化终温由650°C提高到750°C时,型焦强度增长较慢,而温度超过750°C后,型焦强度随温度升高增大很快。炭化终温主要取决于对型焦成熟度的要求,而型焦的成熟度由残留在型焦中的挥发分含量来表示。提高炭化终温,有利于提高型焦强度,但是会降低生产能力。

3.5 终温停留时间与型焦强度的关系

由实验结果(图7)可知,型煤达到炭化终温后,

适当的停留时间可以提高型焦的抗压强度,但停留时间不能过长,从图7可以看出当停留时间超过1h后型焦强度反而下降。一定的恒温时间可以使型焦表面以及中心的温差减小,防止生焦的出现,并且使型焦充分收缩,进一步脱氢缩聚,减小型焦的气孔率,提高型焦强度。但是恒温时间过长不仅会降低型焦强度,还会降低炉子的生产能力。因此需要严格控制型焦的终温停留时间。

4 结论

(1) 神府半焦做型焦用料时,粒度组分0.9~0.45mm为25%~15%,<0.45mm为55%~65%时型焦强度最大。半焦粒径过大或过细不利于型焦的强度。

(2) 型煤成形过程中的含水量对型焦的强度有很大的影响,含水量过高,型煤不仅不好脱模,而且型焦强度很低。因此需要严格控制型煤成形过程中的含水量。

(3) 型煤经过氧化预处理可以提高型焦的抗压强度,最佳处理条件为:当空气流量为8.2ml/min时,在280°C下处理1.5h。

(4) 型煤炭化过程对型焦的抗压强度有很大的影响。当升温速率1°C/min,炭化终温850°C,终温停留时间1h时型焦的强度最大。

References (参考文献)

- [1] Feng An-zu et al. The Volume of Cokemaking of China Metallurgical Encyclopedia(M).Metallurgic Industry Press, 1992
冯安祖等.中国冶金百科全书(炼焦化工)[M].冶金工业出版社,1992.
- [2] Ayse Benk, Muzaffer Talu,Abdullah Coban. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part I[J]. Fuel Processing Technology,2008, 89 (1): 28-37.
- [3] J.W. Patrick, A.E. Stacey, H.C. Wilkinson, The strength of industrial cokes: Part 2. Tensile strength of foundry cokes[J]. Fuel, 1972, 51 (3): 174-179.
- [4] H. Sato, J.W. Patrick, A. Walker, Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke[J]. Fuel, 1998, 77 (11): 1203-1208.
- [5] Henry Plancher, Pradeep K. Agarwal, Richard Severns. Improving form coke briquette strength[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79 (2): 83-92.
- [6] H. Cengizler, M. Kemal. Formcoke production from char fines of hard brown coals by air curing[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2006, 115 (3): 132-138.