

文章编号 : 0253-240X(2005)04-0426-05

热重 - 质谱联用研究焦炭在甲烷气氛下的热行为

白宗庆^{1,2}, 陈皓侃¹, 李文¹, 李保庆¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用热重 - 质谱联用技术对焦炭在甲烷气氛下的热行为及气体逸出情况进行了初步研究。考察了温度、停留时间、甲烷体积分数及流量、焦炭品质等因素对焦炭增重的影响, 同时对焦炭在甲烷气氛下及惰性气氛下加热时的气体逸出情况进行了分析。结果表明, 在实验进行的时间范围内焦炭的增重随着温度的升高、停留时间的增长、甲烷体积分数的提高而增加, 实验采用的两种气体流量对焦炭增重影响不大, 焦炭品质越差, 增重程度越明显。质谱分析的结果表明, 焦炭在惰性气氛下加热时的失重主要是由于 CO₂ 和 H₂O 的逸出引起的, 甲烷在焦炭存在下 800 °C 以后开始分解析出 H₂, 在恒温停留阶段 H₂ 的逸出速率变化不大, 同时焦炭的质量增加, 说明甲烷分解成碳和氢气。焦炭对甲烷的分解存在一定的催化作用。

关键词: 焦炭; 甲烷; TG-MS

中图分类号: TQ523 文献标识码: A

随着高炉大型化的趋势以及富氧喷吹煤粉技术的发展, 高炉操作对焦炭质量提出了较高的要求。然而世界优质炼焦煤的短缺使获得满足高炉操作要求的焦炭成本日益提高。炼焦工业采用了很多措施来提高焦炭的强度, 包括捣固炼焦、煤预热、煤调湿等。干熄焦技术也可以使焦炭强度有所提高。在高炉中焦炭主要受到热、机械力和化学侵蚀等多种因素的作用, 强度会逐渐下降。其中与 CO₂ 反应生成 CO 的碳溶损反应使焦炭气孔壁削弱, 造成焦炭粉化, 强度下降, 导致高炉透气性降低, 料柱结构恶化^[1]。因此有效抑制焦炭与 CO₂ 的反应, 即降低焦炭的反应性, 是提高焦炭强度的一个重要手段。国外学者从改善焦炭孔结构出发, 提出了几种降低焦炭反应性, 提高强度的方法。文献[2]提出将重油或沥青等碳氢化合物加入红热焦炭中, 热解碳沉积于焦炭表面和气孔内, 提高了焦炭的强度。Shigeno 等^[3]提出利用甲烷在 1030 °C 分解的碳对焦炭进行处理, 使其反应性降低, 强度提高。甲烷是天然气、煤层气、焦炉气等的主要成分, 储量丰富。因此利用甲烷对焦炭进行热处理来提高其强度具有较好的应用前景。刘军利等^[4]利用炼焦过程中部分煤气返回对焦炭进行脱硫, 取得了较好的效果, 但是对焦炭的强度变化未做研究。目前关于这方面的报道不多, 对焦炭在甲烷气氛下的热行为及气体逸出情况研究也较少。

本文采用热重 - 质谱联用技术分析了焦炭在甲

烷气氛和 900 °C ~ 950 °C 的质量变化以及气体逸出情况。同时考察了温度、停留时间、甲烷体积分数、气体流量及焦炭品质对焦炭质量变化的影响, 并且比较了焦炭在惰性气氛下的焦炭质量以及气体逸出情况的变化。

1 实验部分

1.1 焦炭样品 4 种焦炭样品取自首钢总公司, 分析结果列于表 1; M₄₀、M₁₀、CRI、CSR 分析列于表 2。由表 1 可知, 4 种焦炭挥发分有所差别, 以 1# 焦炭挥发分的质量分数最高; 由表 2 可知, 1# 焦炭的品质

表 1 焦炭的元素分析和工业分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of cokes

Sample	Proximate analysis		Ultimate analysis				
	w _d / %		w _d / %				
	A	V	C	H	O	N	S
Coke1#	12.50	1.58	81.73	0.71	3.37	0.98	0.71
Coke2#	12.69	1.42	84.46	0.62	0.47	1.05	0.71
Coke3#	12.11	1.01	82.44	0.69	3.15	0.91	0.70
Coke4#	12.46	1.06	85.04	0.60	0.11	1.08	0.71

表 2 焦炭的 M₄₀、M₁₀、CRI、CSR 分析
Table 2 M₄₀、M₁₀、CRI、CSR analysis of coke

Sample	M ₄₀ ^a	M ₁₀ ^b	CRI ^c	CSR ^d
Coke1#	67.0	14.2	30.94	47.44
Coke2#	71.0	9.80	26.11	59.44
Coek3#	69.6	8.80	28.53	55.09
Coke4#	67.6	12.0	28.23	55.09

a : coke crushing strength ; b : coke scuff resistance ; c : coke reactivity index ; d : coke strength after reaction with CO₂

收稿日期: 2004-11-26; 修回日期: 2005-05-03。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2004CB217602); 山西省自然科学基金(20041033)。

作者简介: 白宗庆(1979-), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 物理化学专业。E-mail: baizq@sxicc.ac.cn。

最差,表现在 M_{40} 和 CSR 最低, M_{10} 和 CRI 最高。

1.2 TG-MS 实验 热重实验用美国 CAHN 公司生产的 TG-151 型加压热天平,精度为 10^{-6} g,采用常压气氛;质谱实验采用瑞士 Balzer 公司生产的 Omnistar 小型质谱仪,在线记录质量数为 1~300 的各种物质的瞬时逸出速率曲线。

称取 200 mg 焦样加入坩锅中,分别采用纯甲烷与体积分数为 25% 的甲烷两种不同气氛,流量分别为 180 mL/min 和 90 mL/min,通入 1 h 以置换炉中空气。质谱基线稳定后,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始记录质谱曲线,并与热天平时间信号相对应以计算升温曲线。同时还进行了作为比较的 Ar 气氛下的实验,流量为 180 mL/min,终温为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每次实验均做空白实验,数据均为扣除空白后所得。

2 结果与讨论

2.1 惰性气氛下焦炭加热时的行为

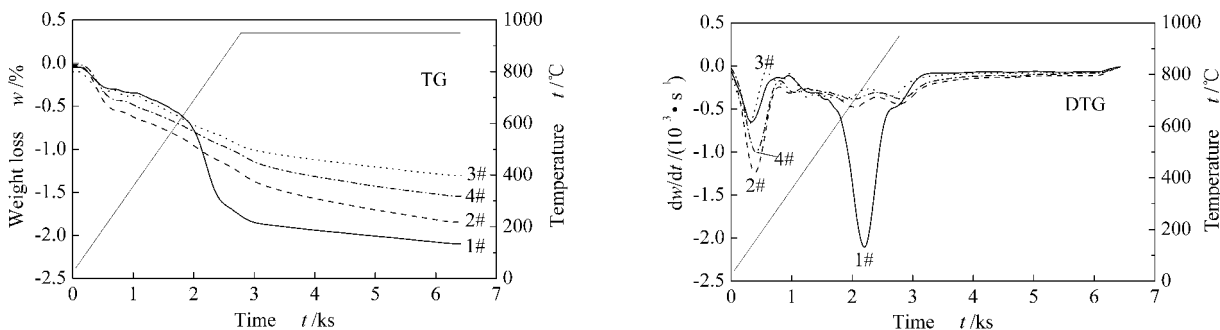


图1 4种焦炭加热时的TG及DTG曲线

Figure 1 TG and DTG curves of four cokes heated in Ar

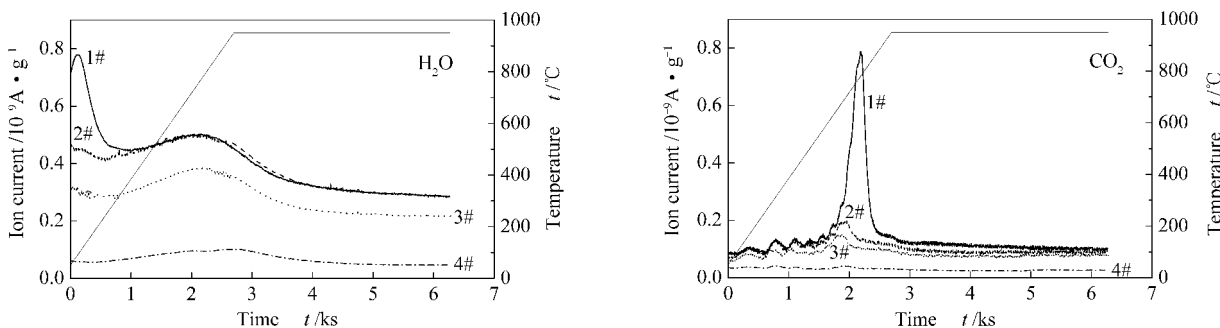


图2 焦炭在 Ar 气氛下加热时 H₂O 和 CO₂ 的逸出曲线

Figure 2 Evolution of H₂O and CO₂ from cokes heated in Ar

2.2 焦炭在甲烷及混合气中的行为 图3给出了 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 CH_4 体积分数 25%、流量 90 mL/min 时程序升温及恒温过程中 4 种焦炭质量的变化情况。从图3中可以看出 4 种焦炭都呈现同样的变化趋势,即

Ar 气氛下加热时的 TG-DTG 曲线及气体逸出曲线分别见图1和图2。由图1可看出 4 种焦炭在加热时都存在两个阶段的失重:第一阶段为从 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始的脱去吸附水阶段;第二阶段为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焦炭中剩余挥发分的缓慢析出。由于炼焦配煤在焦炉中经过长时间的高温加热,析出了大部分的气体、液体,因此焦炭中的挥发分已经很少,最大的 1#焦炭挥发分的质量分数只有 1.58%。焦炭的最大失重率,1#焦最大,只有约 2.1%。2#、3#、4#焦炭的最大失重率差别不大。气体逸出如图2所示,实验中只观察到了明显的 H_2O 及 CO_2 的逸出,其他气体则无明显逸出。因此,可以认定焦炭在惰性气氛下加热时的失重主要是由于 H_2O 和 CO_2 的逸出引起的。从 DTG 曲线上可以看出 1#焦炭在脱挥发分析出阶段表现的失重速率要大于其他 3 种焦炭,并且从图2中还可以看出 1#焦炭 H_2O 和 CO_2 的逸出速率都大于其他 3 种焦炭,因此表现为失重率最大。

质量先降低然后再增加。而且质量下降速度与在惰性气氛下的趋势基本相同,在高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 1#焦炭的质量下降速度明显大于其他 3 种焦炭。4 种焦炭的最大失重率要小于在惰性气氛下的情况,以 1#焦

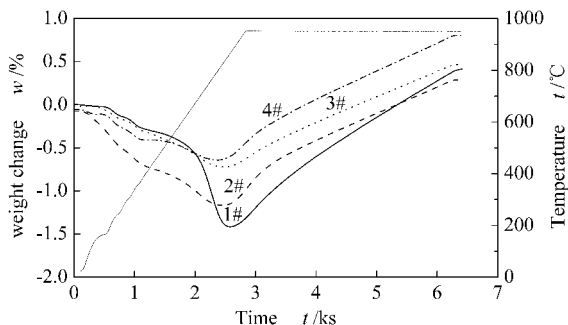


图3 焦炭在 25% CH₄-Ar 气氛下加热时的质量变化

Figure 3 Weight change of the four cokes heated in 25% CH₄-Ar

炭为例,在 860 °C 达到最大失重只有 1.41%,在此温度之后直到恒温停留阶段焦炭的质量是不断增加的,实验后并未在石英坩埚上发现积炭,说明甲烷在焦炭孔内分解为碳的沉积反应是引起焦炭质量增加的原因。在此就涉及到了甲烷的裂解反应:

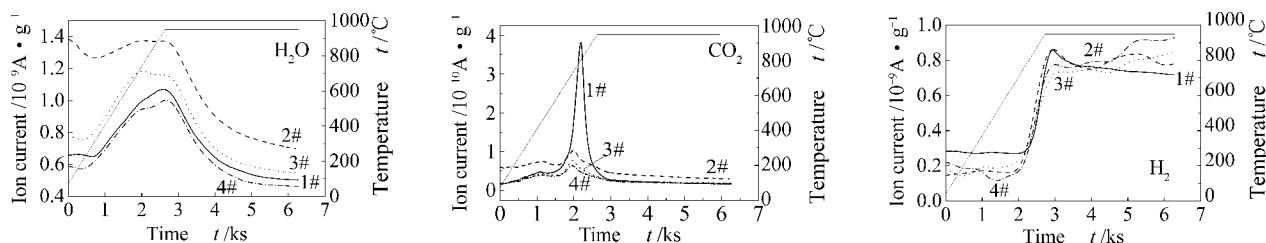
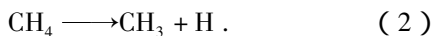


图4 焦炭在 25% CH₄-Ar 气氛下加热时 H₂O、CO₂ 和 H₂ 的逸出情况

Figure 4 Evolution of H₂O, CO₂ and H₂ from cokes heated in 25% CH₄-Ar

2.3 工艺条件对焦炭增重的影响

2.3.1 温度的影响 900 °C 和 950 °C,体积分数为 25% 的甲烷气体与焦炭相互作用 1 h,气体流量相同,结果 4 种焦炭都有不同程度的增重,结果见图 5。从图 5 中可以看出 4 种焦炭在 950 °C 时的增重均明显高于其在 900 °C 时的增重。其中 1# 焦炭在两个温度下增重差别最大,950 °C 比 900 °C 多增重 0.8%。反应(1)为吸热反应,提高温度利于甲烷的分解,因此单位时间内沉积的碳的量也增加。文献[9]表明,甲烷分解反应的引发反应为:



反应(1)为反应(2)后一系列链反应的加和反应。C—H 键具有很高的离解能 421 kJ/mol^[6],其裂解比较困难。温度的提高显然能够增加体系中自由基的体积分数,使反应(2)及后续的链反应速率增加。

2.3.2 气体流量的影响 图 6 给出了体积分数 25% 甲烷气氛下,流量 90 mL/min、180 mL/min 950 °C

$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^0 = 75.6 \text{ kJ/mol}$, (1) 这是工业上甲烷制炭黑采用的方法,一般在 1500 °C 以上的高温。甲烷性质稳定,其非催化分解温度很高,因此很多研究着重于甲烷的催化裂解^[5~8]用来制氢和其他材料。实验发现 860 °C 以后甲烷分解引起焦炭质量的增加,而且在无焦炭存在下的甲烷裂解空白实验中并未发现有甲烷的明显裂解及体系增重,这说明焦炭对甲烷的分解起了一定的催化作用。图 4 给出了在此过程中的气体逸出情况。由图 4 可以看出, H₂O 和 CO₂ 在此过程中也有逸出,这是造成焦炭第一段质量下降的原因。从 H₂ 的逸出曲线可以看出,在经过一个速率峰值后 H₂ 在恒温停留阶段是一直逸出的,而且对 4 种焦炭来说其逸出速率都变化不大,说明甲烷分解在此过程中是不断发生的,焦炭质量一直增加。因此焦炭质量的增加与氢气的逸出情况相互对应,更进一步证实了甲烷的分解是造成焦炭增重的原因。

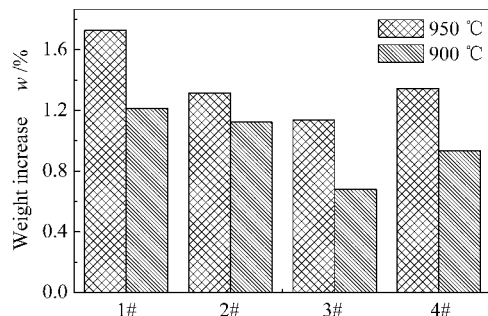


图5 温度对焦炭在 25% CH₄-Ar 气氛中增重的影响

Figure 5 Effect of temperature on weight increase of 4 cokes heated in 25% CH₄-Ar

下与焦炭分别作用 1 h 后 4 种焦炭相应的增重程度。由图 6 可知,两种气体流量对 1# 焦和 4# 焦的增重程度影响不大,差别最大的 2# 焦炭也不过只有 0.2%,因此实验考察的两种气体流量对渗炭反应影

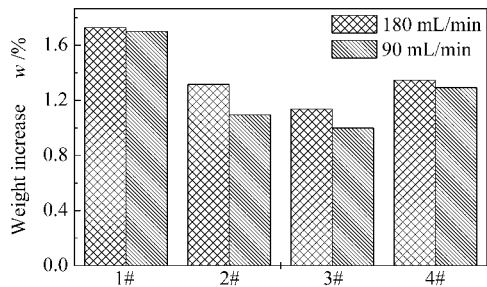


图 6 不同气体流量下焦炭在 25% CH₄-Ar 的增重

Figure 6 Weight increase of cokes heated in 25% CH₄-Ar at different flow rates

响不大。这说明两种流量下已经消除了外扩散的影响,甲烷在焦炭上的分解主要是化学反应控制。

2.3.3 甲烷分压对渗炭的影响 900 °C 纯甲烷和体积分数为 25% 的甲烷气体与焦炭作用 1 h 后,焦炭的增重情况如图 7。图 7 中记时零点为焦炭失重最低点(以下同)。对 1#焦炭而言,纯甲烷气体下比 25% 甲烷气体下其增重程度要高出 1% 多,即最高增重增加了近一倍,可见甲烷分压是影响渗炭效果的一个重要因素。甲烷分压增大,其在气相中的体积分数就大,因而分解的速率明显增加,使反应(1)向

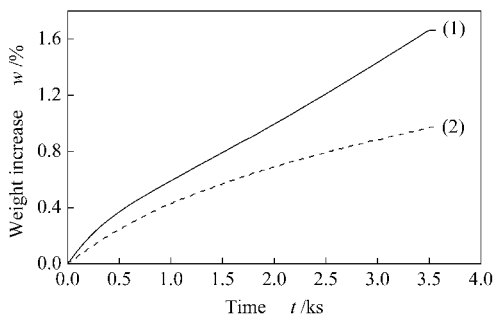


图 7 甲烷体积分数(分压)对 1#焦炭增重的影响

Figure 7 Effect of CH₄ concentration (partial pressure) on the weight increase of 1# coke (1) 100% ; (2) 25%

有利于正方向进行,是动力学有利的。但应该指出的是,反应(1)为增体积的反应,因此对甲烷分解的平衡转化率而言,甲烷分压的升高是不利的。

2.3.4 反应时间和焦炭品质的影响 950 °C 4 种焦炭与体积分数为 25% 的甲烷气体作用 1 h 的质量变化曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,4 种焦炭的质量都随着反应时间的增加而增加。反应初期,4 种焦炭的增重速率都比较大,随着反应的进行,增重速率逐渐降低,继而以恒定的速率增加。是因为反应初期焦炭有较多的活性位催化甲烷的分解,随着反应的进行,积炭逐渐覆盖了反应活性位,温度对甲烷的分解起主要作用,因此甲烷以恒定的速率分解,表现在焦炭质量上就是直线增加。从图 8 中还可以看出,950 °C 品质最差的 1#焦增重幅度最大,其余 3 种焦样增重幅度相差不大,这可能与 1#焦有较高的挥发分有关。从图 3 可以看出,甲烷气氛下 860 °C 前 4 种焦炭的脱挥发分过程,1#焦炭表现了最大的失重率,其产生的新的内表面和孔隙也相对较多,有利于甲烷扩散吸附的活性位也相对较多,有利于甲烷裂解以及热解碳的沉积。因此反应时间对品质差的效果焦炭比较明显。

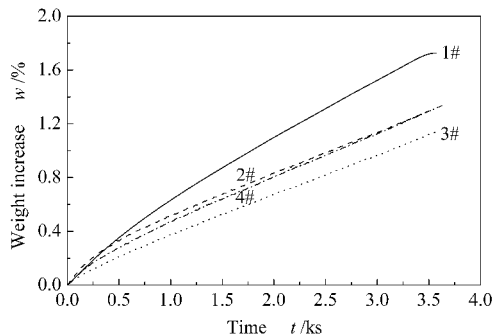


图 8 4 种焦炭在 25% CH₄-Ar 下 950 °C 恒温时质量的变化

Figure 8 Weight increase of 4 cokes at 950 °C isothermally for 1 h

参考文献：

[1] 姚昭章. 炼焦学[M]. 北京:冶金工业出版社,1992. (YAO Zhao-zhang. Coking[M]. Beijing : Metallurgical Industry Press ,1992.)

[2] KEIZO I , KAZUTA U. Improvement of the quality of metallurgical coke[P]. Japan Patent :06-184541 , 1994.

[3] SHIGENO Y , WILLIAMS J , YOH I. Infiltration of metallurgical coke by pyrolysis of CH₄ and its effect on enhancement of CSR[J]. ISIJ Int , 1998 , 38(1) 28-35.

[4] 刘军利,唐惠庆,郭占成. 煤气部分返回炼焦过程焦炭脱硫[J]. 燃料化学学报,2004 , 32(3) :268-273. (LIU Jun-li , TANG Hui-qing , GUO Zhan-cheng. Desulfurization of coke by recycling coke oven gas during coking process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2004 , 32(3) :268-273.)

[5] LI Y , CHEN J , CHANG L. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor[J]. Appl Catal A , 1997 , 163(1-2) :45-47.

[6] OTSUKA K , KOBAYASHI S , TAKENAKA S. Catalytic decomposition of light alkanes , alkanes and acetylene over Ni/SiO₂[J]. Appl Catal

- A, 2001, **210**(1-2): 371-379.
- [7] SNOECK J W, FROMENT G F, FOWLES M. Filamentous carbon formation and gasification : Thermodynamics , driving force , nucleation , and steady-state growth[J]. J Catal , 1997 , **169**(1) : 240-249.
- [8] 潘智勇, 沈师孔. Ni/SiO₂ 催化剂上甲烷催化裂解制氢[J]. 燃料化学学报, 2003 , **31**(5) : 466-470.
(PAN Zhi-yong , SHEN Shi-kong. Hydrogen production via direct cracking of methane over Ni/SiO₂ catalys[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2003 , **31**(5) : 466-470.)
- [9] PIERSON H O. Chemically vapor deposited coatings[M]. J Am Ceram Soc , 1981 , **64**(1) : 54-66.

Study on the thermal performance of metallurgical coke under methane by TG-MS

BAI Zong-qing^{1,2} , CHEN Hao-kan¹ , LI Wen¹ , LI Bao-qing¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion , Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract : Using methane as the carbon source to lower the coke reactivity and enhance its strength is a promising method. However , there is little literature on the thermal performance of metallurgical coke under methane. In this work , thermal performances of metallurgical coke and the gas evolution under methane were studied by TG-MS to well understand the interaction between methane and metallurgical coke. Effects of experimental conditions including temperature , holding time , partial pressure and flow rate of methane , and the quality of cokes on the weight gain of cokes were investigated. The gas evolution including CO₂ , H₂O and H₂ during the process was examined by MS. The results show that only weight loss is found when the metallurgical coke is heated under inert gas while the weight gain begins at 860 °C when it is heated under methane. It is found that no weight gain and methane decomposition reaction occur in the absence of metallurgical coke in the reactor. It indicates that the metallurgical coke has some catalytic effects on the decomposition of methane. The results of MS analysis show that the weight loss at the initial stage is mainly caused by the evolution of CO₂ and H₂O , while the weight gain of coke above 800 °C is due to the carbon formation on the coke by the CH₄ decomposition to release H₂. At the constant temperature , the rate of H₂ evolution does not change greatly in the holding time. The experimental conditions and the quality of the coke also have great effects on the methane decomposition. The weight of cokes increases with increasing temperature , holding time and partial pressure of methane. Flow rates of methane in the experiment have little effect on the weight gain of cokes. The poorer the quality of metallurgical coke is , the higher the increase of the coke weight will be , which shows that the thermal processing in methane could improve the quality of metallurgical coke.

Key words : metallurgical coke ; methane ; TG-MS

Foundation item : Major State Basic Research Development Program of China (973 Program , 2004CB217602) ; Natural Science Foundation of Shanxi Province (20041033).

Author introduction : BAI Zong-qing (1979-) , male , Ph. D. student , majoring in physical chemistry.
E-mail : baizq@sxicc. ac. cn.