

焦炉上升管内壁结焦炭层的光谱学分析及结焦机理研究

王浩^{1,2}, 金保昇^{1*}, 王晓佳¹, 余波², 曹俊¹

1. 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096
2. 中冶华天工程技术有限公司, 安徽 马鞍山 243005

摘要 以焦炉上升管内壁结焦炭层块为研究对象, 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)对结焦炭层的元素组成, 以及各结焦炭层的矿物组成、组成结构和分子结构进行测试。分析从结焦炭层块外表面向内表面过渡的各结焦炭层的差异性, 揭示焦炉上升管内壁结焦机理。结果表明焦炉上升管内粉尘中 Fe, S 和 Cr 极易催化荒煤气中萘、蒽等稠环芳烃化合物成炭, 在焦炉上升管内壁形成炭颗粒沉积, 为焦油凝结挂壁提供载体, 在荒煤气温度降至结焦温度时易结焦积碳。结焦炭层均含有芳香层结构, 随着结焦炭层从外表面向内表面过渡, 各结焦炭层的面层间距(d_{002})逐渐降低、层片直径(L_a)先降低后增加、层片堆砌高度(L_c)和芳香层数(N)先稳定后增加。结焦炭层石墨化过程是由结焦炭层内表面向外表面进行, 主要包括其片层外缘的羧基和部分 C—O 结构的降解剥离, 从而形成高度规整的共轭结构。结焦炭层块中 C 元素是以结晶碳与无定型碳的混合物形式存在。以上研究为解决焦炉上升管内壁结焦及腐蚀问题, 提高换热器换热效率, 有效回收焦炉荒煤气显热, 降低焦化企业能耗提供实验基础和理论依据。

关键词 结焦机理; X 射线荧光光谱; X 射线衍射光谱; 傅里叶变换红外光谱; 激光共聚焦拉曼光谱; 光谱学分析

中图分类号: TQ522.15 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3148-06

引言

焦炭作为一种重要的工业原料在冶金、能源等领域具有不可或缺的地位^[1]。然而, 炼焦工业既是重要的能源生产部门, 又是耗能大户, 炼焦占总能耗的 70%~80%, 其中荒煤气带走的余热约占炼焦能耗 32%~36%, 位居整个焦炉带出显热的第 2 位, 具有极高的回收利用价值^[2-4]。在焦炉荒煤气显热回收过程中, 荒煤气中所含焦油蒸汽在上升管壁表面的结焦积碳问题是阻碍荒煤气显热回收的关键因素^[5]。焦油蒸汽的冷凝结焦不但会造成换热系数的降低, 还会堵塞整个显热回收管道, 从而导致显热回收难以长期有效进行, 所以研究并解决荒煤气中焦油蒸汽在上升管壁表面的冷凝结焦积碳是当前显热回收面临的主要问题。

目前采用上升管换热器回收荒煤气显热时, 当荒煤气温度低于 450 °C 时, 煤焦油开始在温度较低的换热器表面出现凝结附壁现象^[6-7]。冷凝的煤焦油沿换热器壁面向下流动,

到换热器底部由于受到碳化室的高温辐射, 煤焦油再次分解, 剩余固体炭附着在换热器表面造成积碳^[8-10]; 同时煤焦油凝结在换热器表面部分产生二次分解形成积碳, 上述都是焦炉上升管换热器运行过程中面临的重要难题, 因此换热器表面煤焦油凝结积碳以及结焦机理的研究成为解决问题的关键, 而这方面的研究相对较少。王聿民认为由于荒煤气中各种焦油成分露点温度在 200~350 °C, 容易产生高粘度的液体在管壁表面, 从而导致凝结结焦的发生。焦炉荒煤气的凝结结焦是一个相对复杂的物理与化学耦合过程。荒煤气焦油化学成分达到上万种, 主要包括芳香族化合物、酚、吡啶、喹啉、吡咯、茚、氧茚类等衍生物, 荒煤气中高温成分(如苯并菲, 沸点 448 °C)在上升管内壁温度较低的环境中率先凝结, 而荒煤气中大量的粉尘在上升过程中被凝结成分捕集, 进一步提高融体粘度; 荒煤气中硫元素在高温氧化条件下形成 SO₃, 与荒煤气中大量水蒸气结合形成硫酸蒸汽, 其露点远高于水露点, 硫酸蒸汽在温度降低的换热器壁面形成硫酸液滴, 在换热器壁面造成低温露点腐蚀, 从而使得上升

收稿日期: 2018-10-10, 修订日期: 2019-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51676038, 51741603), 安徽省重点研究与开发计划面上攻关项目(1804a0802195)资助

作者简介: 王浩, 1981 年生, 东南大学能源与环境学院高级工程师 e-mail: wanghao@mcc-ht.com

* 通讯联系人 e-mail: bsjin@seu.edu.cn

管内表面粗糙度增加,为焦油挂壁提供有利条件,进一步促进了焦油凝结的发生。由于焦油组分的复杂性和实验条件限制,目前业界对于上升管内壁焦油凝结积碳及结焦机制研究较少。

因此,以焦炉上升管内壁结焦炭层为研究对象,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)对结焦炭层的元素组成,以及各结焦炭层的矿物组成、组成结构和分子结构进行测试。从结焦炭层外表面向内表面过渡的各结焦炭层的差异性,揭示焦炉上升管内壁结焦积碳机理。为解决焦炉上升管内壁结焦及腐蚀问题,提高换热器换热效率,有效回收焦炉荒煤气显热,降低焦化企业能耗提供实验基础和理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

目前焦炉上升管荒煤气显热回收技术工艺以 6 m 焦炉为典型代表,故本文以马鞍山钢铁股份有限公司煤焦化厂 6 m 焦炉上升管内壁结焦炭层为研究对象。

1.2 仪器

ARL ADVANT'X Intellipower™ 3600 型扫描 X 射线荧光光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司),D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司),Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司),InVia 型激光共聚焦拉曼光谱仪(采用英国雷尼绍公司)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

首先,在焦炉上升管下部沿内壁采集结焦炭层,结焦炭层分为外表面(与荒煤气接触)和内表面(与上升管内壁面接触),其长度约为 80 mm、宽度约为 30 mm、厚度约为 60 mm。其次,对结焦炭层由外表面向内表面依次切割成 4 层,即:1# 结焦炭层、2# 结焦炭层、3# 结焦炭层及 4# 结焦炭层,各结焦炭层的长度约为 30 mm、宽度约为 20 mm、厚度约为 15 mm。各结焦炭层分布如图 1 所示。

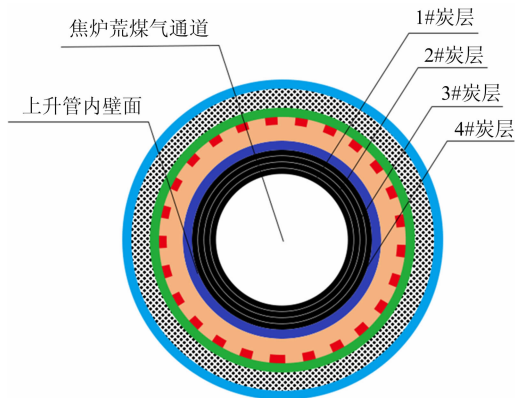


图 1 焦炉上升管内壁各结焦炭层分布
Fig. 1 Distribution of each coke layer in ascension pipe of coke oven

1.3.2 性能测试与表征

采用美国赛默飞世尔科技有限公司 ARL ADVANT'X Intellipower™ 3600 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对结焦炭层的元素组成进行分析,采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对各结焦炭层的矿物组成进行分析,采用美国尼高力仪器公司 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对各结焦炭层的组成结构进行分析,采用英国雷尼绍公司 InVia 型激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)对各结焦炭层的分子结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光光谱分析

表 1 为焦炉上升管内壁结焦炭层的元素组成。可以看出结焦炭层中除 C 元素以外(XRF 测不出 C 元素)具有多种元素组成,其中含量较多的物质为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MnO 和 S, 含量为 2.03 Wt%~34.06 Wt%; 含量较少的化合物为 Cr_2O_3 , Na_2O , TiO_2 和 MgO , 即含量为 0.97 Wt%~1.73 Wt%; 含量极少的化合物为 K_2O , P_2O_5 , ZnO , Cl , CuO , NiO 和 PbO , 即含量为 0.09 Wt%~0.58 Wt%。同时结合相关文献[11]可知,结焦炭层所具有的元素组成与炼焦原料煤炭中矿石的元素组成较为接近,说明炼焦过程所伴随着荒煤气与粉尘的生成,其中荒煤气中主要成分为萘、萘等稠环芳烃化合物,粉尘中 Fe、S 和 Cr 含量较高,在高温的作用下粉尘中 Fe、S 和 Cr 极易催化萘、萘等稠环芳烃化合物成炭,在焦炉上升管内壁形成炭颗粒沉积,导致结焦积碳。

表 1 焦炉上升管内壁结焦炭层块的元素组成

Table 1 Elementary composition of coke formation in ascension pipe of coke oven

元素	含量/Wt%	元素	含量/Wt%
SiO_2	34.06	MgO	0.97
Al_2O_3	24.17	K_2O	0.58
Fe_2O_3	21.69	P_2O_5	0.48
CaO	8.35	ZnO	0.45
MnO	2.22	Cl	0.28
S	2.03	CuO	0.19
Cr_2O_3	1.73	NiO	0.10
Na_2O	1.14	PbO	0.09
TiO_2	1.12		

2.2 X 射线衍射分析

图 2 为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 XRD。可以看出各结焦炭层分别在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 出现 002 特征峰,在 2θ 为 $40^\circ\sim 45^\circ$ 出现 100 特征峰,表明各结焦炭层均含有芳香层,其中 002 特征峰越窄越高与 100 特征峰越窄越高,说明芳香层定向性越好且芳香层晶片尺寸越大。利用 Bragg 公式和 Scherrer 方程,代入衍射角(θ)和半峰宽(β)可以计算出各结焦炭层的 XRD 结构参数,包括面层间距(d_{002}),层片直径(L_a),层片堆砌高度(L_c)和芳香层堆砌层数(N)^[12],相关参数计算公式如式(1)~式(4)所示^[13],其计算结果列于表 2。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (1)$$

$$L_a = \frac{k_1\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{k_2\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (3)$$

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad (4)$$

式中 λ 为 X 射线波长 (0.154 178 nm); θ_{002} 和 θ_{100} 分别为 002 特征峰、100 特征峰对应 2θ ; β_{002} 和 β_{100} 分别为 002 特征峰、100 特征峰对应半峰宽; k_1 和 k_2 为微晶形状因子, 其中 $k_1 = 1.84$, $k_2 = 0.94$ 。

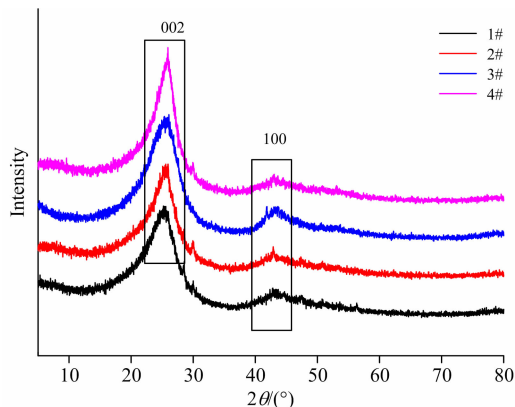


图 2 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 XRD

Fig. 2 XRD of each coke layer in ascension pipe of coke oven

结合图 2 与表 2 可以看出, 随着结焦炭层从外表面向内

表面过渡, 各结焦炭层的 002 特征峰与 100 特征峰均有所增强, 结焦炭层的面层间距 (d_{002}) 逐渐降低, 即 1# 结焦炭层的面层间距为 0.353 4 nm、2# 结焦炭层的面层间距为 0.352 2 nm、3# 结焦炭层的面层间距为 0.350 8 nm 和 4# 结焦炭层的面层间距为 0.343 5 nm, 这是因为结焦炭层中单层的石墨片层面上少量的反应性基团 (羧基, 羰基, 羟基) 在高温条件下可以相互反应, 使得结焦炭层片层之间的距离逐渐减小。进一步分析表 2 可以看出, 随着结焦炭层从外表面向内表面过渡, 各结焦炭层的层片直径 (L_a) 呈现先降低后增加的趋势, 其中 1# 结焦炭层的层片直径为 179.64 nm、2# 结焦炭层的层片直径为 65.38 nm、3# 结焦炭层的层片直径为 23.91 nm 和 4# 结焦炭层的层片直径为 147.11 nm, 这是因为在结焦初期荒煤气中稠环芳烃成分形成的炭层稳定性较差, 在石墨化过程中, 部分石墨片层之间醚、酯等键合形式相对薄弱, 在强热作用下发生断键, 使得炭颗粒石墨片层发生分裂导致 1# 结焦炭层、2# 结焦炭层和 3# 结焦炭层的层片直径逐渐降低; 而 4# 结焦炭层处于结焦炭层内表面且与上升管内壁面接触, 形成较为规整的石墨化片层在金属盐 (Fe 盐等) 催化作用下发生反应, 导致结焦炭层的层片直径增大。同时可见, 从结焦炭层外表面到内表面, 各层片堆砌高度 (L_c) 呈现先稳定后增加的趋势, 其中 1# 结焦炭层、2# 结焦炭层和 3# 结焦炭层的层片堆砌高度为 10.26~11.30 nm, 而 4# 结焦炭层的层片堆砌高度为 13.10 nm, 分析认为在结焦初期炭颗粒的纵向堆砌不明显, 而在纵向强热的作用下, 结焦炭层的炭颗粒进一步融合, 提高结焦炭层的层片堆砌高度。此外各结焦炭层的芳香堆砌层数 (N) 也进一步佐证了 4# 结焦炭层在纵向高度上存在堆砌行为。

表 2 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 XRD 结构参数

Table 2 XRD structure parameters of each coke layer in ascension pipe of coke oven

结焦炭层	$2\theta_{002}$	$2\theta_{100}$	d_{002}/nm	$\text{FWHM}_{002}/\text{nm}$	L_a/nm	$\text{FWHM}_{100}/\text{nm}$	L_c/nm	N
1#	25.176	42.339	0.353 4	0.753	179.64	0.097	11.30	32.97
2#	25.262	42.878	0.352 2	0.829	65.38	0.267	10.26	30.13
3#	25.368	43.181	0.350 8	0.793	23.91	0.731	10.73	31.59
4#	25.919	43.677	0.343 5	0.650	147.11	0.119	13.10	39.14

2.3 傅里叶红外光谱仪分析

图 3 为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 FTIR。可以看出各结焦炭层分别在 $3\ 200\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现以氢键状态缔合的—OH, —NH 和酚类特征吸收峰^[14], 在 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现—COOH 特征吸收峰^[15], 在 $1\ 086\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 C—O 键特征吸收峰^[16], 在 $740\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现芳环的特征吸收峰, 其中 $869\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰对应于苯环上的孤立氢的 C—H 伸缩振动, $744\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰对应于苯环上有 4~5 个相邻氢的 C—H 伸缩振动。进一步分析图 3 可以看出, 1# 结焦炭层在 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰强度较弱, 2# 结焦炭层在 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰增强, 这是由于荒煤气中携带的少量氧气对稠环芳烃中边缘烷基进行氧化形成—COOH 结构所致; 然而 3# 结焦炭层与 4# 结焦炭层在 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰强度减弱, 这可能是由于上升管内温度较

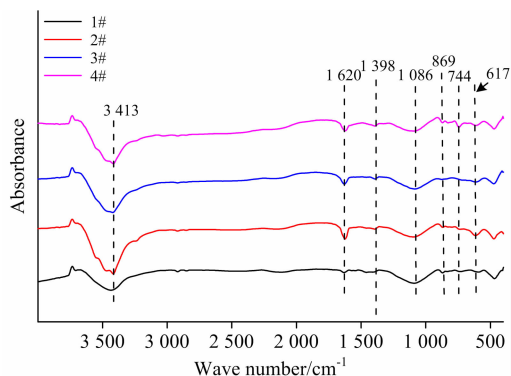


图 3 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 FTIR

Fig. 3 FTIR of each coke layer in ascension pipe of coke oven

高时,使得部分—COOH 基团发生断键降解。随着结焦炭层从外表面向内表面过渡,各结焦炭层在 1 086 cm⁻¹ 的特征吸收峰强度逐渐减弱,这是因为随着结焦时间的积累,由稠环芳烃及杂环形成的炭层并不稳定,在石墨化过程中其表面的 C—O 键(醚、酯、酚)在强热作用下发生部分降解脱落。随着结焦炭层从外表面向内表面过渡,各结焦炭层在 869 cm⁻¹ 的特征吸收峰逐渐增强,分析认为稠环芳烃在强热作用下发生反应,主要包括其片层外缘的羧基和部分 C—O 结构的降解剥离,促使结焦炭层进一步形成致密石墨层并形成高度规整的共轭结构。

2.4 激光共聚焦拉曼光谱分析

图 4 为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 Raman 光谱。可

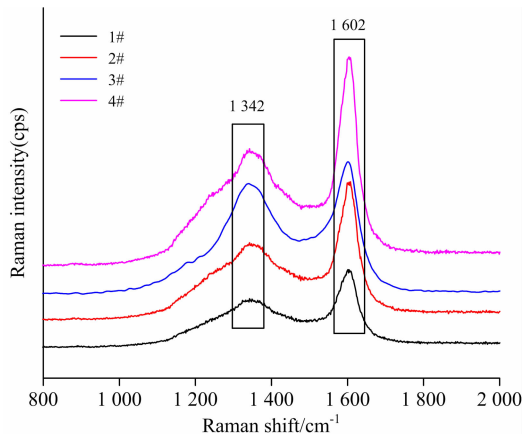


图 4 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 Raman
Fig. 4 Raman of each coke layer in ascension pipe of coke oven

以看出各结焦炭层分别在 1 342 和 1 602 cm⁻¹ 处出现炭材料典型散射峰,其中在 1 602 cm⁻¹ 处出现的典型拉曼峰称为 G 峰,对映于石墨状微晶芳香层的 E_{2g2} 振动,表明结焦炭层中存在以石墨化微晶状态存在的结晶碳;在 1 342 cm⁻¹ 处出现的典型拉曼峰称为 D 峰,对映于平面内缺陷以及杂原子的 A_{1g} 振动,表明结焦炭层块中存在无定型碳和排列不规整的微晶碳^[12],说明各结焦炭层中 C 元素是以结晶碳与无定型碳的混合物形式存在。

2.5 结焦积碳分析

图 5 为焦炉上升管内壁结焦机理。可以看出首先荒煤气中含有蒽、萘等稠环芳烃化合物形成石墨化的结焦炭层,其边缘存在大量羧基、羰基、酯键等基团。其次,焦炉上升管内壁所处温度相对较高,在长时间热的作用下下层边缘部分极性结构(醚键 C—O—C 结构,羧基—COOH 结构)发生断裂或降解,造成结焦炭层的分裂以及小分子化合物的生成(苯, CO₂),导致结焦炭层的层片直径减小,并形成更加稳定规整的石墨化结构;上述稳定的石墨化结构在荒煤气中 Fe, S 和 Cr 等元素催化作用下,结焦炭层中石墨化结构通过边缘官能团在横向之间进一步反应,形成高稳定性的石墨化片层,促使结焦炭层的层片直径进一步增加。而在结焦炭层中石墨化结构纵向,由于石墨化二维平面上反应性基团相对较少,化学反应较少,导致结焦炭层的层片堆砌高度稳定,即 1# 结焦炭层、2# 结焦炭层和 3# 结焦炭层;对于处于结焦炭层块内表面且与管内壁面接触的结焦炭层,即 4# 结焦炭层,在长期热的作用下石墨化片层间在纵向进一步反应,提高了结焦炭层的层片堆砌高度,形成了结构密实、层片直径大,层片堆砌高度高的石墨化结焦炭层。

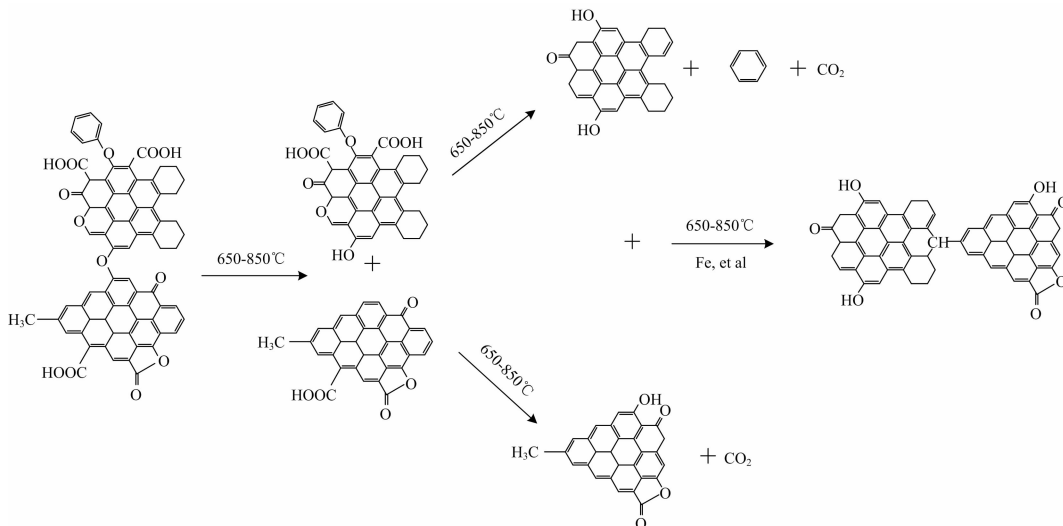


图 5 焦炉上升管内壁结焦积碳机理
Fig. 5 Schematic diagram of coking mechanism in ascension pipe of coke oven

3 结 论

以 6 m 焦炉上升管内壁结焦炭层为研究对象, X 射线荧

光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)和激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)对结焦炭层的元素组成,以及各结焦炭层的矿物组成、组成结构和分子结构进行测试,分析焦炉上升管内壁结焦积碳机理。其结果如

下:

(1) 焦炉上升管内粉尘中 Fe、S 和 Cr 极易催化荒煤气中蒽、萘等稠环芳烃化合物成炭, 在焦炉上升管内壁形成炭颗粒沉积, 为焦油凝结挂壁提供载体, 在荒煤气温度降至结焦温度时易结焦积炭;

(2) 结焦炭层均含有芳香层, 随着结焦炭层从外表面向

内表面过渡, 各结焦炭层的面层间距逐渐减小、层片直径先减小后增加、层片堆砌高度先稳定后增加;

(3) 结焦炭层石墨化过程是由内表面向外表面进行, 主要包括其片层外缘的羧基和部分 C—O 结构的降解剥离, 从而形成高度规整的共轭结构。结焦炭层中 C 元素是以结晶碳与无定型碳的混合物形式存在。

References

- [1] Gao Y L, Chen S L, Wei Y Q, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 528.
- [2] YUE Yi-feng, ZHANG Zhong-xiao, HU Guang-tao(岳益锋, 张忠孝, 胡广涛). Clean Coal Technology(洁净煤技术), 2012, 18(4): 61.
- [3] Lin W, Feng Y H, Zhang X X. Applied Thermal Engineering, 2015, 81: 353.
- [4] Smolka J, Slupik L, Fic A, et al. Fuel, 2016, 165: 94.
- [5] ZHANG Zheng, YU Hong-ling, YANG Dong-wei, et al(张政, 郁鸿凌, 杨东伟, 等). Clean Coal Technology(洁净煤技术), 2012, 18(1): 79.
- [6] Buczynski R, Weber R, Kim R, et al. Fuel, 2018, 225: 443.
- [7] Wiatowski M, Kapusta K, Stańczyk K. Fuel, 2017, 208: 595.
- [8] SHI Qiang, ZHANG Zhong-xiao, CAO Xian-chang, et al(史强, 张忠孝, 曹先常, 等). Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 35.
- [9] CAO Xian-chang, SHI Qiang, XU Zheng, et al(曹先常, 史强, 徐正, 等). Clean Coal Technology(洁净煤技术), 2014, 20(3): 83.
- [10] Zazraq R, Li C S, Zhang S J. Fuel, 2013, 113(11): 287.
- [11] HOU Kang, WU Jian-jun, SHANG Xiao-ling, et al(侯康, 武建军, 尚晓玲, 等). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2017, 36(3): 900.
- [12] ZHANG Shuo, ZHANG Xiao-dong, YANG Yan-hui, et al(张硕, 张小东, 杨延辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(10): 3220.
- [13] SONG Yin-min, LI Na, BAN Yan-peng, et al(宋银敏, 李娜, 班延鹏, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2017, 45(12): 1417.
- [14] Georgakopoulos A. Energy Sources, 2003, 25(10): 995.
- [15] ZHAO Yi-jun, FENG Dong-dong, ZHANG Yu, et al(赵义军, 冯冬冬, 张宇, 等). Journal of Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学学报), 2017, 49(7): 74.
- [16] LEI Ming, SUN Cen, WANG Chun-bo(雷鸣, 孙岑, 王春波). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学), 2018, 46(8): 925.

Spectroscopical Analysis and Coking Mechanism of Char Layer in Ascension Pipe of Coke Oven

WANG Hao^{1,2}, JIN Bao-sheng^{1*}, WANG Xiao-jia¹, YU Bo², CAO Jun¹

1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China
2. Huatian Engineering & Technology Corporation, Metallurgical Corporation of China, Ma'anshan 243005, China

Abstract In this research, the coke layer on the surface of ascension pipe is investigated, and X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Laser confocal Raman spectrometer (Raman) are applied to investigate mineral composition of the coke, component structure and molecular structure of different coke layer. The research focuses on the differences of coke layer from outer surface to inner surface, and further reveals coking mechanism of ascension pipe heat exchanger. The research displays that the elements of ferrous, sulfur and chromium in dust can catalyst polycyclic aromatic hydrocarbons (anthracene, naphthalene et. al) in raw gas to form carbon particles and deposit on the surface of ascension pipe, providing carrier for tar condensation when the temperature decreases to coking temperature. All of the coke layers contain aromatic structure, and from outer surface to inner surface, the aromatic lamellas spacing (d_{002}) gradually decreases, the value of diameter (L_a) firstly decreases then increases, and the stack high (L_c) and layer number (N)

are stable first then increase. The graphitizing process of the coking layer is from inner layer to outer layer, and —COOH and C—O structures on the edge of the aromatic layers degrade and peel out to form highly regular conjugate structure. The C element in the coke layer is in the form of mixture of crystalline carbon and amorphous carbon. The above research provides experimental and theoretical basis for solving problems of coke and corrosion of ascension pipe, improving heat exchange efficiency, effectively recovering sensible heat of raw gas and decreasing energy consumption of coking enterprises.

Keywords Coking mechanism; X-ray fluorescence spectrometer; X-ray diffractometer; Fourier transform infrared spectroscopy; Laser confocal Raman spectrometer coke layer; Spectroscopy analysis

(Received Oct. 10, 2018; accepted Feb. 2, 2019)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：本刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。交费后本刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070，62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日