

基于 SEM 与 XPS 对焦炉上升管内壁结焦炭层织构的研究

王浩^{1,2}, 金保昇^{1*}, 王晓佳¹, 余波², 曹俊¹, 吕冬强²

1. 东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 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为研究对象, 采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱仪(XPS)研究各结焦炭层的微观形貌、元素组成及键合状态, 分析结焦炭层结构形成及演化规律。SEM研究表明, 焦炉上升管内壁各结焦炭层形貌呈现较大的差异性, 1[#]结焦炭层呈现0.1~1.0 μm颗粒化炭颗粒松散堆叠的多孔结构, 2[#]和3[#]结焦炭层呈现粒径为1.0~3.0 μm的炭颗粒堆积形貌且致密性有所提高, 4[#]结焦炭层呈现大量花纹状致密结构。以上现象可说明结焦炭层的形成过程为: 首先由荒煤气中多环芳烃形成0.1~1.0 μm的颗粒状初级炭层, 颗粒状初级炭层在荒煤气粉尘中金属元素(如Fe)的催化作用下相互反应, 形成更为致密的1.0~3.0 μm的中级炭层结构, 中级炭层在高温条件下进一步形成致密的终级炭层结构。XPS分析表明, 1[#]—4[#]结焦炭层含C量分别为91.78%, 91.95%, 92.74%和94.01%, 含O量分别为5.58%, 5.42%, 4.39%和2.86%, C/O比分别为16.45, 16.96, 21.12和32.87, 说明在炭层结构变化的同时, 炭层中含氧基团在高温及粉尘中金属元素(如Fe)作用下发生脱除反应, 使得炭层中宏观C/O比逐渐升高。在此基础上, 通过对C元素键合状态分峰发现, 1[#]—4[#]结焦炭层中C—C/C—H结构含量分别为80.42%, 78.00%, 75.50%和81.29%, C—O/C—N结构含量分别为10.22%, 11.93%, 13.54%和9.35%, C=O/C=N结构含量分别为9.36%, 10.07%, 10.96%和9.36%。O元素键合状态分峰发现, 1[#]—4[#]结焦炭层中=O结构含量分别为20.40%, 22.21%, 19.93%, 18.36%, —O—结构含量分别为24.60%, 27.80%, 31.35%, 37.82%, O₂/H₂O结构含量分别为55.00%, 49.99%, 48.72%和43.82%。以上现象说明结焦炭层上发生如下化学变化: 初级炭层中多孔结构会吸附荒煤气中的氧气(O₂)和水分子(H₂O)在高温条件下对炭层进行氧化。脱除反应和氧化反应使得炭层中O元素在微观键合状态发生明显改变, 最终使得炭层中O₂/H₂O和=O结构含量降低, —O—结构含量升高。以上研究揭示了荒煤气上升管结焦炭层结构形成及演化机制, 为解决焦炉荒煤气上升管内壁结焦问题, 提高换热器效能, 降低焦化企业能耗提供了实验基础和理论依据。

关键词 光谱学分析; 结焦机理; 织构; 扫描电子显微镜; X射线光电子能谱; 分峰拟合

中图分类号: TQ522.15 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3333-07

引言

焦炭作为一种重要的工业原料, 在冶金等行业发挥着至关重要的作用^[1-2]。我国作为焦炭生产大国, 每年焦炭产量约占全球70%, 生产的焦炭一方面用于国内冶金行业, 一方面用于出口, 为我国和世界的经济发展提供了有力支撑。同时, 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%, 具有极高的回收利用价值^[3-4]。加强焦炉荒煤气余热回收成为我国节能降耗战略的重要环节^[5]。

上升管换热器技术由于其施工方便, 能源利用效率高而被广泛应用于焦炉荒煤气余热回收。但是, 在焦炉荒煤气余热回收, 荒煤气在上升管内输运过程中, 其中含有的焦油成分极易发生挂壁结焦, 形成的积碳使得系统换热系数明显降低, 严重时甚至会堵塞上升管, 从而导致上升管换热器效能降低甚至引发严重事故^[6-8]。系统研究上升管换热器内壁炭层形成及发展机制, 在此基础上发展结焦抑制技术成为焦炉荒煤

收稿日期: 2019-01-04, 修订日期: 2019-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51676038, 51806035, 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博士研究生 e-mail: wanghao@mcc-ht.com

* 通讯联系人 e-mail: bsjin@seu.edu.cn

气余热回收的技术关键^[9]。

目前,对于焦炉上升管内壁结焦机制研究相对较少。曹先常等研究了 200~800 °C 煤焦油在普通碳钢以及镀镍涂层管道表面的流动特性,发现换热管道表面煤焦油的流动特性与温度呈现近似指数关系,并且镀镍涂层管道抑制结焦性能明显优于普通碳钢^[10]。王聿民等研究认为荒煤气结焦是一个复杂的物理-化学过程,首先由荒煤气中芳香族化合物在上升管输运过程中发生凝结,荒煤气中的粉尘进一步提高凝结核粘度,与此同时,荒煤气中 SO₃ 与水蒸气结合形成硫酸对换热器避免造成低温露点腐蚀,使得上升管内壁粗糙,进一步强化焦油挂壁凝结。Buczynski 等研究发现,当荒煤气温度低于 450 °C 时,焦油在换热器表面发生凝结附壁,凝结后的煤焦油沿换热器壁面流动,在换热器底部受到碳化室强热作用发生分解,附着在换热器内壁形成积碳^[11-12]。王明月等研究认为焦炉上升管结焦过程为:荒煤气中烃类物质受高温辐射作用分解成碳,与荒煤气在上升管壁面析出的少量焦油以及煤尘结合在一起附着在上升管内壁,在高温辐射和热对流条件下形成结焦。随着燃烧周期和工艺操作条件的变化,逐渐形成多孔、分层结构的热解碳^[13]。

由于荒煤气成分复杂及条件限制,目前业界对于上升管内壁焦油凝结及结焦机制研究较少。本工作以焦炉荒煤气结焦炭层为出发点,将焦炉上升管内壁炭层沿径向切割成四等份结焦炭层,分别对应于上升管结焦炭层不同演化阶段。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究荒煤气上升管不同层级炭层组织结构形成及演化规律,在此基础上揭示上升管荒煤气结焦机理,研究为解决焦炉上升管内壁结焦问题,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

目前炼焦行业荒煤气余热回收主流工艺是采用 6 m 焦炉上升管,因此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

JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 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。

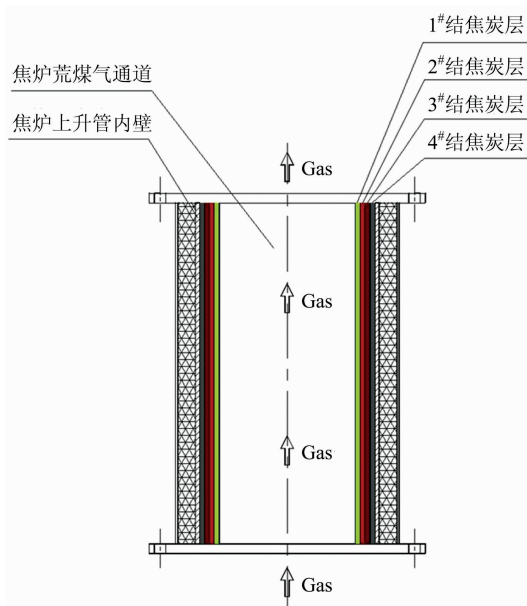


图 1 焦炉上升管内壁各结焦炭层分布
Fig. 1 Distribution of each coke layer in ascension pipe of coke oven

1.3.2 性能测试与表征

采用日本电子株式会社 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对各结焦炭层的微观形貌进行分析,采用美国 Thermo Scientific 公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪测试各结焦炭层的元素组成,并采用 XPSPEAK 41 软件对 C 和 O 元素键合状态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 2 为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 SEM。图 2(a)可以看出 1[#]结焦炭层结构较为松散,其表面呈现显著的凹凸不平;进一步结合图 2(b)可以看出 1[#]结焦炭层表面的颗粒化炭颗粒松散堆叠显著并呈现多孔结构,其炭颗粒的粒径为 0.1~1.0 μm,这是因为焦炉上升管内荒煤气含有的萘、蒽等多环芳烃化合物相互反应后形成初级炭层结构。图 2(c)可以看出 2[#]结焦炭层结构较为致密且规整,说明初级炭颗粒之间进行反应导致其融合性增强;进一步结合图 2(d)可以看出 2[#]结焦炭层表面依然存在颗粒化炭颗粒堆积,其炭颗粒的粒径为 1.0~3.0 μm,这是因为在焦炉上升管内粘稠多环芳烃化合物的粘合作用下,粒径较小的初级炭颗粒表面存在的-COOH 和-OH 等活性官能团与粉尘中含有的 Fe 和 Al 等金属元素发生催化反应,进一步促使初级炭层结构的蒂合过程,形成中级炭层结构。图 2(e)可以看出 3[#]结焦炭层结构致密且规整;进一步结合图 2(f)可以看出 3[#]结焦炭层表面呈现大量颗粒化炭颗粒堆叠的构造,其炭颗粒粒径基本与 2[#]结焦炭层炭颗粒粒径一致,属于中级炭层结构,说明焦炉上升管内壁结焦炭层块中炭颗粒粒径为 1.0~3.0 μm 的中级炭层结构厚度较大。图 2(g)可以看出 4[#]结焦炭层结

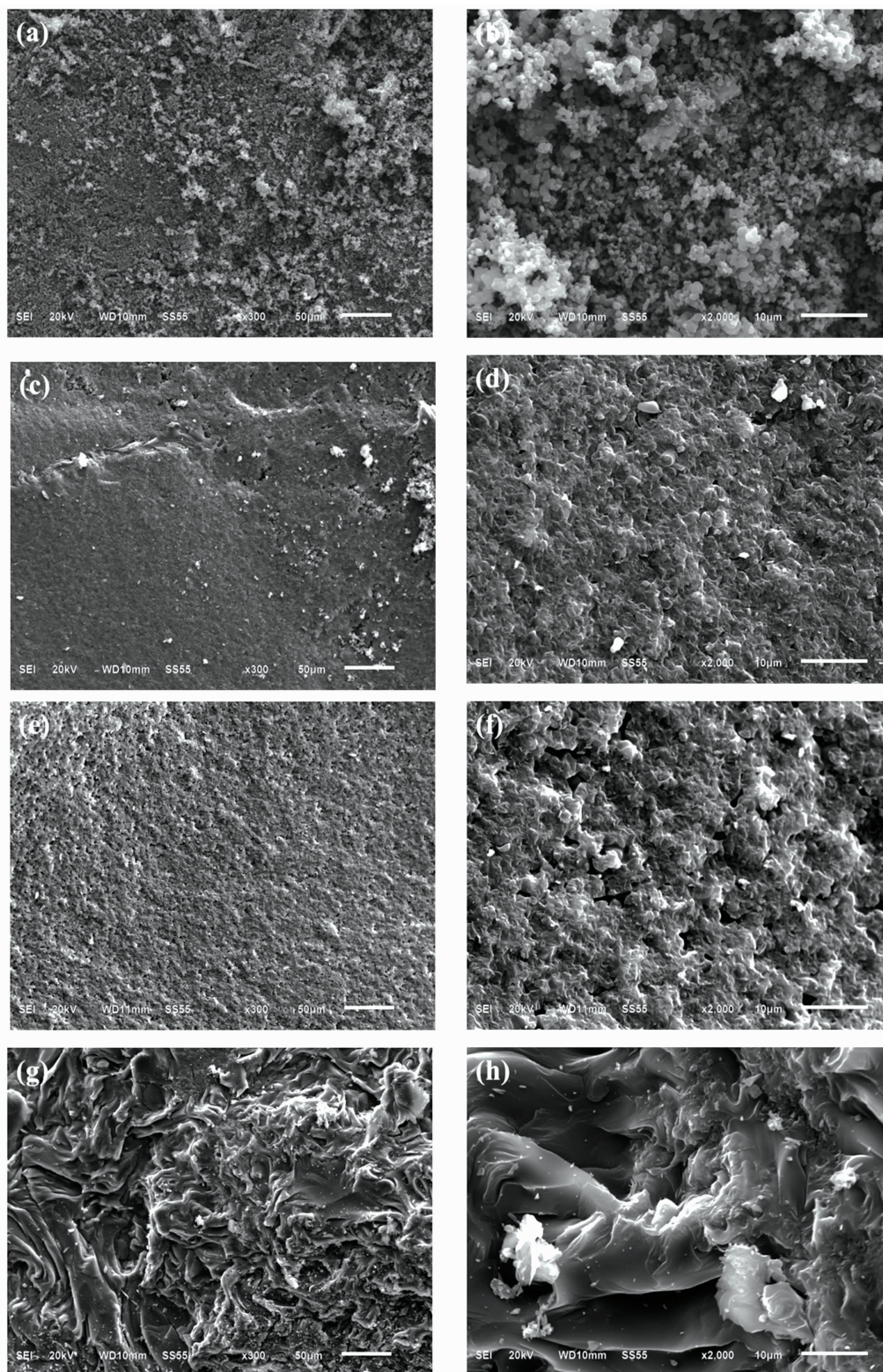


图 2 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 SEM 照片

(a, b): 1[#] 结焦炭层; (c, d): 2[#] 结焦炭层; (e, f): 3[#] 结焦炭层; (g, h): 4[#] 结焦炭层

Fig. 2 SEM images of each coke layer in ascension pipe of coke oven

(a, b): 1[#] coke layer; (c, d): 2[#] coke layer; (e, f): 3[#] coke layer; (g, h): 4[#] coke layer

构呈现大量花纹状致密结构; 进一步结合图 2(h) 可以看出 4[#] 结焦炭层表面颗粒化炭颗粒堆积与堆叠现象消失, 表面光

滑程度增加, 这是因为 4[#] 结焦炭层的炭颗粒形成时间最长, 且在高温的作用下促使炭颗粒融合性较好, 形成终级炭层结

构。综上所述,焦炉上升管内壁形成结焦炭层是一个渐进的过程,首先焦炉上升管内荒煤气含有的萘、蒽等多环芳烃化合物形成炭颗粒粒径为 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的初级炭层结构;其次在焦炉上升管内粘稠多环芳烃化合物的粘合以及粉尘中含有Fe等金属元素的催化作用下,初级炭层结构缔合形成炭颗粒粒径为 $1.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的中级炭层结构;最后在时间和高温的作用下,促使炭颗粒融合性更好,形成表面光滑的终级炭层结构。

2.2 元素结合形态分析

图3为焦炉上升管内壁各结焦炭层的XPS光谱,表1为焦炉上升管内壁各结焦炭层的元素含量。可以看出 $1^\#-4^\#$ 结焦炭层均在 $284\ \text{eV}$ 附近谱峰出现 $\text{C}1\text{s}$ 特征峰, $532\ \text{eV}$ 附近谱峰出现 $\text{O}1\text{s}$ 特征峰;同时 $1^\#-4^\#$ 结焦炭层中主要成分为C, O, N, Al, Si, Ca, Fe, S和P等元素,其中C, O, S和P等元素主要来源于焦炉上升管内荒煤气含有的多环芳烃化合物, Al, Si, Fe和Ca等元素来源于煤炭中矿石成分在炼焦过程中以粉尘形式伴随荒煤气一起上升,并被荒煤气中粘稠的多环芳烃流挂,滞留在上升管内壁,参与成炭过程。

进一步分析图3与表1可以看出, $1^\#-4^\#$ 结焦炭层中N, Al, Si, Ca, Fe, S和P等元素含量波动性较小;但是 $1^\#-4^\#$ 结焦炭层中C与O元素含量变化较大,即C元素含量分别为 91.78% , 91.95% , 92.74% 和 94.01% ,呈现逐渐

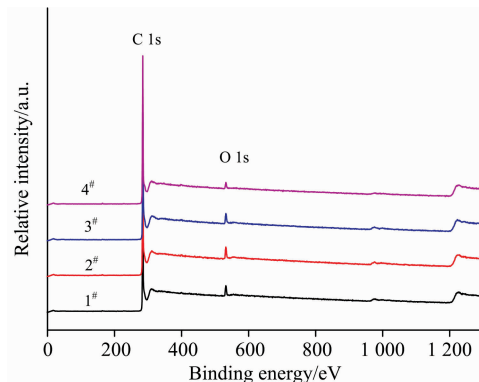


图3 焦炉上升管内壁各结焦炭层的XPS光谱

Fig. 3 XPS spectra of each coke layer in ascension pipe of coke oven

上升的趋势, O元素含量分别为 5.58% , 5.42% , 4.39% 和 2.86% ,呈现逐渐下降的趋势, $1^\#-4^\#$ 结焦炭层中C/O分别为 16.45 , 16.96 , 21.12 和 32.87 ,呈现逐渐升高的趋势。分析认为 $1^\#$ 结焦炭层的初级炭层结构中酚、醇或醚的 $\text{C}-\text{O}$, $-\text{COO}-$ 等结构不够稳定,随着结焦炭层形成及发展过程中,初级炭层结构中含有的酚、醇或醚基 $\text{C}-\text{O}$, $-\text{COO}-$ 等不稳定基团在高温下发生降解,形成中级炭层结构,并进一步形成高C/O比的终级炭层结构。

表1 焦炉上升管内壁各结焦炭层的XPS测试结果(At. %)

Table 1 XPS test data of each coke layer in ascension pipe of coke oven(At. %)

No.	C/%	O/%	N	Al	Si	Ca	Fe	S	P	C/O
$1^\#$ 结焦炭层	91.78	5.58	0.66	0.63	0.32	0.32	0.29	0.25	0.17	16.45
$2^\#$ 结焦炭层	91.95	5.42	1.12	0.45	0.20	0.30	0.30	0.27	—	16.96
$3^\#$ 结焦炭层	92.74	4.39	0.99	0.55	0.26	0.37	0.23	0.24	0.23	21.12
$4^\#$ 结焦炭层	94.01	2.86	1.14	0.54	0.31	0.36	0.30	0.24	0.25	32.87

为了进一步研究C以及O元素在炭层中的键合状态及其变化规律,采用XPS PEAK41软件对XPS中C元素以及O元素进行分峰拟合处理。图4为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 $\text{C}1\text{s}$ 光谱分峰拟合结果,其中 $284.7\ \text{eV}$ 对应于炭层中以 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键存在的C元素,主要对应于炭层中的石墨炭结构; $285.5\ \text{eV}$ 对应于以 $\text{C}-\text{O}$ 以及 $\text{C}-\text{N}$ 键形式存在的C,这主要对应于石墨片层表面以及边缘以醇、醚、酚以及 $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ 等结构; $287.4\ \text{eV}$ 对应于炭层中以 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ 键形式存在的C,这主要对应于石墨片层表面以及边缘以羰基、酮基、羧酸(盐)、酯基以及以芳香杂环化合物形式存在的C。表2是焦炉上升管各结焦炭层中C元素键合形式相对含量, $1^\#$ 结焦炭层中 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 结构含量分别为 80.42% , 10.22% 和 9.36% , $2^\#$ 和 $3^\#$ 结焦炭层中 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ 结构有所下降, $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 结构有所上升,这主要是由于形成的初级炭层表面具有一定的多孔结构,吸附一定的氧气(O_2)和水分子(H_2O),可以对炭层骨架进行氧化,这在一定程度上补充了初级炭层中酚、醇或醚基中 $\text{C}-\text{O}$, $-\text{COO}-$ 结构的脱除; $4^\#$ 炭层中 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ 含量上升至 81.29% ,相对于 $3^\#$ 炭层有所上升, $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 含量分别

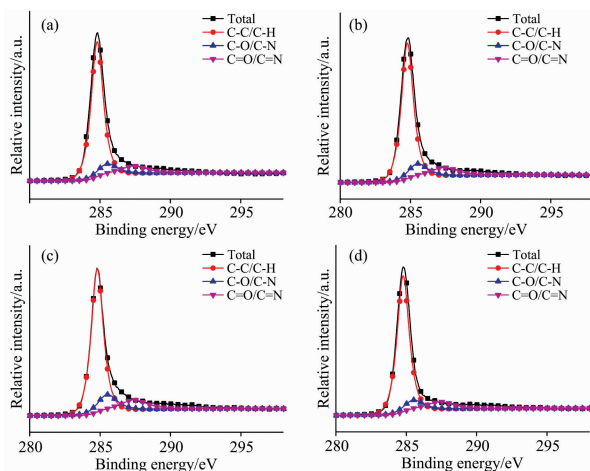


图4 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 $\text{C}1\text{s}$ 光谱

(a): $1^\#$ 结焦炭层; (b): $2^\#$ 结焦炭层;
(c): $3^\#$ 结焦炭层; (d): $4^\#$ 结焦炭层

Fig. 4 $\text{C}1\text{s}$ spectra of each coke layer in ascension pipe of coke oven

(a): $1^\#$ coke layer; (b): $2^\#$ coke layers;
(c): $3^\#$ coke layer; (d): $4^\#$ coke layer

9.35%和 9.36%，相对于 3# 有所下降，这主要是由于 1#—3# 炭层中氧化反应已经将吸附的 O₂、水分子(H₂O)消耗殆尽，4# 炭层中发生的主要是酚、醇或醚基中 C—O、—COO—结构的脱除反应，从而使得 C—C/C—H 结构相对含量提高，C—O/C—N、C=O/C=N 结构相对含量下降。

表 2 焦炉上升管内壁各结焦炭层中 C 元素键合形式含量
Table 2 Bonding state content of C element of each coke layer in ascension pipe of coke oven

结焦炭层	C—C/C—H 284.7 eV	C—O/C—N 285.5 eV	C=O/C=N 287.4 eV
1#	80.42	10.22	9.36
2#	78.00	11.93	10.07
3#	75.50	13.54	10.96
4#	81.29	9.35	9.36

图 5 为焦炉上升管内壁各结焦炭层的 O1s 光谱分峰拟合结果。其中，531.5 eV 对应于炭层中以羰基、醌基、羧酸(盐)、酯基等存在的 =O 结构，532.6 eV 对应于炭层中以醇、酚、醚形式出现—O—结构，533.7 eV 对应于以吸附氧(O₂)和水(H₂O)形式存在的氧。表 3 是焦炉上升管各结焦炭层中 O 元素键合形式相对含量，1# 炭层中 =O、—O—、O₂/H₂O 三种结构含量分别为 20.40%，24.60%和 55.00%，可见 1# 炭层中大量的 O 是以吸附氧以及水的形式存在，2# 炭层中 O₂/H₂O 形式存在 O 含量下降至 49.99%，与此同时以 =O 和—O—形式存在的 O 元素分别上升至 22.21%和 27.80%，这主要是由于炭层存在两种对立过程，即炭层中吸附的 O₂/H₂O 参与到炭层的氧化过程，可以有效增加 =O 和—O—结构含量，同时炭层在强热作用下由于羰基、醌基、羧酸(盐)、酯(=O 结构)和醇、酚、醚(—O—结构)

导致 =O 和—O—结构含量占比降低；3# 炭层中 O₂/H₂O 形式存在 O 含量进一步下降至 48.72%，与此同时 =O 形式存在的 O 含量下降至 19.93%，而以—O—形式存在的 O 含量升高至 31.35%，说明 3# 炭层中吸附的 O₂/H₂O 继续参与炭层的氧化反应，生成 =O 和—O—结构，但是由于羧酸(盐)、酯等结构稳定性欠佳发生大量降解，从而使得 =O 结构占比降低；4# 炭层中延续 3# 炭层的规律，O₂/H₂O 和 =O 形式存在 O 含量进一步下降至 43.82%和 18.36%，而以—O—结构存在的 O 含量进一步上升至 37.82%。以上数据说明，炭层中总的氧键合形式是一个动态变化的过程，涉及到吸附 O₂/H₂O 对炭层的氧化，以及 =O、—O—结构的脱除，最终使得以—O—结构存在的 O 元素(醇、酚、醚)占比增加。

表 3 焦炉上升管内壁各结焦炭层中 O 元素键合形式含量(%)
Table 3 Bonding state content of O element of each coke layer in ascension pipe of coke oven(%)

结焦炭层	=O 531.5 eV	—O— 532.6 eV	O ₂ /H ₂ O 533.7 eV
1#	20.40	24.60	55.00
2#	22.21	27.80	49.99
3#	19.93	31.35	48.72
4#	18.36	37.82	43.81

2.3 结焦炭层的织构形成及演化机制

通过 SEM 以及 XPS 分析，可以得出焦炉荒煤气上升管内壁结焦炭层织构形成及演化机制。如图 6 所示：焦炉荒煤气中萘、蒽等多环芳烃化合物相互反应后形成颗粒状(0.1~1.0 μm)初级炭层结构，初级炭层具有多孔结构，可以吸附荒煤气中的氧气(O₂)和水分子(H₂O)；形成的初级炭层由于荒煤气中粘稠多环芳烃化合物的粘合作用，粘附上升管荒煤气中的粉尘(含有 Fe 等元素)，初级炭层颗粒表面带有羰基、醌基、羧酸(盐)(含有 =O 结构)以及酯、醇、酚、醚(含有—O—结构)，初级炭层颗粒表面带有的反应性官能团—COOH、—COOR、—OH 等相互反应促进初级炭层颗粒的缔合，形成 1.0~3.0 μm 的中级炭层结构。在炭层形成过程中，O 元素呈现动态变化的过程：炭层中吸附的氧气(O₂)和水分子(H₂O)在高温条件下与炭层发生氧化反应，从而使得炭层中 O₂/H₂O 含量下降，并转化为 =O 和—O—结构的键合 O，从而完成 O 元素在炭层结构中不同键合状态的变化；与此同时，在粉尘中金属元素(特别是 Fe 元素)作用下，炭颗粒表面的羰基、醌基、羧酸(盐)(含有 =O 结构)以及酯、醇、酚、醚(含有—O—结构)结构发生脱除反应，使得炭层中 =O 和—O—结构含量降低，同时 =O 结构相对于—O—结构更易脱除，其最终反应生成的终级炭层中，总 O 含量降低，O₂/H₂O 以及 =O 结构比例降低，—O—结构占比上升。

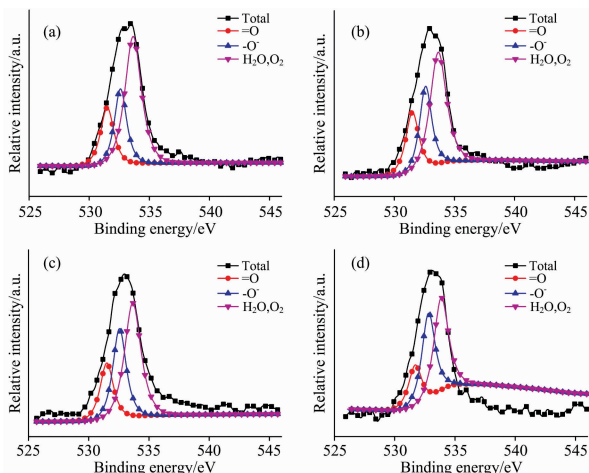


图 5 焦炉上升管内壁各结焦炭层的 O1s 光谱

- (a): 1# 结焦炭层; (b): 2# 结焦炭层;
(c): 3# 结焦炭层; (d): 4# 结焦炭层

Fig. 5 O1s spectra of each coke layer in ascension pipe of coke oven

- (a): 1# coke layer; (b): 2# coke layer;
(c): 3# coke layer; (d): 4# coke layer

3 结论

以焦炉上升管内壁结焦炭层为研究对象，将焦炉上升管

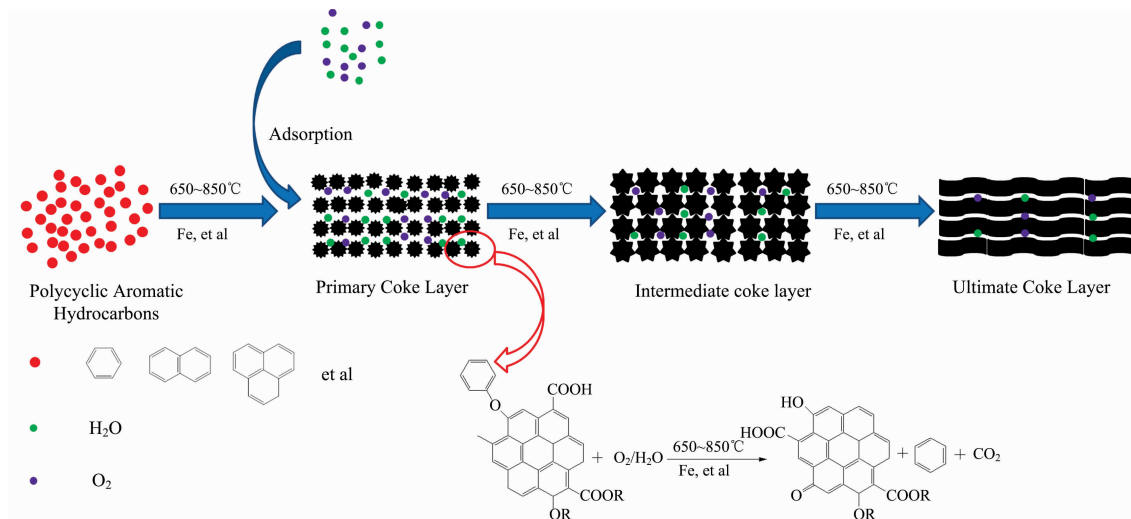


图 6 焦炉上升管内壁结焦炭层结构形成及演化机制

Fig. 6 Texture formation and evolution mechanism of the coke layer in ascension pipe of coke oven

内壁结焦炭层分割为四个结焦炭层。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对各结焦炭层的微观形貌、元素组成及结合状态进行分析, 揭示焦炉上升管荒煤气结焦炭层结构形成及变化规律。

(1) 焦炉上升管内壁形成结焦炭层是一个渐进的过程, 首先由荒煤气中多环芳烃化合物形成炭颗粒粒径为 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的初级炭层结构, 初级炭层结构通过表面反应性基团的相互作用形成炭颗粒粒径为 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 的中级炭层结构; 最终在时间和高温的作用下形成表面光滑, 结构致密的终级炭层结构。

(2) 炭层结构变化的同时, 由于炭层中羰基、酮基、羧酸

(盐)(含有 $\text{C}=\text{O}$ 结构) 以及酯、醇、酚、醚(含有一 O —结构) 结构稳定性不高, 在高温及粉尘中金属元素(特别是 Fe 元素) 作用下发生脱除反应, 从而使得炭层中宏观的 C/O 比逐渐提高。

(3) 形成的初级炭层中由于其颗粒状多孔结构, 会吸附荒煤气中的氧气 (O_2) 和水分子 (H_2O), 在高温作用下, 氧气 (O_2) 和自由水会与荒煤气中炭层发生氧化反应, 使得炭层中 O 元素在微观键合状态上发生改变, $\text{C}=\text{O}$ 结构以及 $\text{C}-\text{O}$ —结构的脱除反应以及 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 对炭层的氧化反应最终使得炭层中 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 占比降低, $\text{C}=\text{O}$ 结构占比降低, $\text{C}-\text{O}$ —结构占比提高。

References

- [1] Lin W, Feng Y H, Zhang X X. Applied Thermal Engineering, 2018, 81: 353.
- [2] Gao Y L, Chen S L, Wei Y Q, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 528.
- [3] 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.
- [4] Smolka J, Slupik L, Fic A, et al. Fuel, 2016, 165: 94.
- [5] Li G S, Cheng H W, Zhao H B, et al. Catalysis Today, 2018, 318: 46.
- [6] 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.
- [7] Zhang H, Fang Y. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 201.
- [8] Zazzaq R, Li C S, Zhang S J. Fuel, 2013, 113(11): 287.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Buczynski R, Weber R, Kim R, et al. Fuel, 2018, 225: 443.
- [12] Wiatowski M, Kapusta K, Stańczyk K. Fuel, 2017, 208: 595.
- [13] WANG Ming-yue, BAO Xiang-jun, CHEN Guang, et al(王明月, 包向军, 陈光, 等). Energy for Metallurgical Industry(冶金能源), 2017, 36(6): 31.

Research of Texture Structure for Coke Layer in Ascension Pipe of Coke Oven Based on SEM and XPS

WANG Hao^{1,2}, JIN Bao-sheng^{1*}, WANG Xiao-jia¹, YU Bo², CAO Jun¹, LÜ Dong-qiang²

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, MCC, Ma'anshan 243005, China

Abstract In this work, the coke layer on the surface of ascension pipe is investigated, and scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS) are applied to research microscopic appearance, elemental composition and bonding state of different coke layers, and further analyze texture formation and evolution law of the coke layer. SEM analysis displays that: coke layer on the surface of ascension pipe presents different microscopic appearance, 1[#] coke layer presents porous structure with 0.1~1.0 μm carbon particle loosely stacked; 2[#] and 3[#] coke layer show enhanced compactness with 1.0~3.0 μm carbon particle stacked; 4[#] coke layer displays lots of compact patterned structure. The phenomenon indicates the formation process of the coke layer as follows: the polycyclic aromatic hydrocarbons react to form primary coke layer with particle size of 0.1~1.0 μm ; primary coke layer react with each other to form compact intermediate coke layer with particle size of 1.0~3.0 μm in catalysis of metal element (Fe, et al) of dust in raw gas; intermediate coke layer further to form ultimate layer at high temperature. XPS analysis displays that, 1[#]—4[#] coke layer present C element content of 91.78%, 91.95%, 92.74% and 94.01%, O element content of 5.58%, 5.42%, 4.39% and 2.86%, corresponding to the C/O ratio of 16.45, 16.96, 21.12 and 32.87, indicating at the same time of structure change for the coke layers, oxygen-containing groups in coke layer conduct removal reaction under the condition of metal element (Fe, et al) of dust in raw gas, resulting the macroscopic increase of C/O ratio. Furthermore, peak fitting for bonding state of C element shows that 1[#]—4[#] coke layer present C—C/C—H structure content of 80.42%, 78.00%, 75.50% and 81.29%, C—O/C—N structure content of 10.22%, 11.93%, 13.54% and 9.35%, C=O/C=N structure content of 9.36%, 10.07%, 10.96% and 9.36%. Peak fitting for bonding state of O element shows that 1[#]—4[#] coke layer present =O structure content of 20.40%, 22.21%, 19.93%, 18.36%, corresponding to —O— structure content of 24.60%, 27.80%, 31.35%, 37.82% with O₂/H₂O structure content of 55.00%, 49.99%, 48.72% and 43.82%. The above phenomenon indicates that the following chemical process are conducted on the coke layer: the porous structure of primary coke layer absorbs oxygen gas (O₂) and water molecule (H₂O), which oxidizes coke layer at high temperature. The oxidation reaction and removal reaction result in significant change of microscopic bonding state of O element in coke layer, decreasing content of O₂/H₂O and =O structure and increasing —O— structure. The above research reveals texture formation and evolution mechanism of coke layer on the surface of ascension pipe, providing experimental and theoretical basis for solving coke problem of ascension pipe, enhancing heat exchange efficiency and decreasing energy consumption of coking enterprises.

Keywords Spectroscopy analysis; Coking mechanism; Texture; Scanning electron microscope; X-ray photoelectron spectrometer; Peak fitting

(Received Jan. 4, 2019; accepted Apr. 26, 2019)

* Corresponding author