

无烟煤工业化冶炼绿碳化硅工艺研究

张建刚¹, 杨忠福², 唐晓舟²

(1. 宁夏理工学院 电气信息工程学院, 宁夏 石嘴山 753000;

2. 神华宁夏煤业集团太西炭基工业有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要:针对宁夏无烟煤具有“三低六高”和世界稀缺性资源的特点,太西炭基公司组织开展了无烟煤冶炼绿碳化硅科研试验和工业化生产,成功生产出煤基绿碳化硅,其产品指标达到了石油焦基绿碳化硅产品指标要求,甚至个别指标优于石油焦基产品。煤基绿碳化硅工业化生产的成功,推动了碳化硅冶炼技术进步,同时产品具有明显的成本优势和市场竞争力,在一定程度上,促进了碳化硅行业的技术革新。

关键词:无烟煤;工业化;熔炼;煤基绿碳化硅

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.008

中图分类号:TD849;TB35; 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0036-04

碳化硅有许多优异的性能,如耐磨削、耐高温、耐腐蚀、高热导率、高化学稳定性以及高硬度等,使碳化硅材料在磨料磨具、耐火材料、高温结构陶瓷、半导体材料、非线性电阻材料以及高温、大功率电子元器件等方面得到广泛应用。所应用的行业涉及到太阳能光伏产业、冶金、石油、化工、建材、航空航天、机械、激光、微电子等。绿碳化硅的传统冶炼工艺主要采用 Acheson 方法,工业冶炼绿碳化硅的碳原料一直是石油焦,而随着石油供应日趋紧张,石油焦作为石油副产品供应受限,价格逐年攀升,造成绿碳化硅成本上升,且石油焦质量指标波动较大,影响产品质量。因此,寻找新的碳原料替代石油焦冶炼绿碳化硅意义重大^[1]。

1 无烟煤主要特性及应用

试验的无烟煤是宁夏北部石嘴山市汝淇沟等矿区的无烟煤资源,与著名的越南鸿基煤齐名,被誉为“煤中之王”,是世界上稀缺的优质煤种。无烟煤为侏罗纪延安组煤系地层,具有低灰、低硫、低磷、高化学活性、高固定碳含量、高镜质组含量、高发热量、高机械强度、高导电性等特点。经洗选加工后,可得到灰分<3%的超低灰无烟煤,超低灰无烟煤的主要技术指标见表1^[2]。

表1 超低灰无烟煤的主要技术指标

Table 1 The main technical indicators of anthracite with low ash content

序号	分类	项目	指标
1	工业分析	灰分(A. ad)/%	<3.00
		水分(M. ad)/%	<1.40
		挥发分(V. ad)/%	<8.00
		硫分(St. ad)/%	<0.10
		固定碳(FC. ad)/%	>89.5
2	元素分析	发热量(Q)/MJ/kg	>33.50
		碳 C/%	90.30
		氢 H/%	3.34
		氮 N/%	0.67
		磷 P/%	0.001
3	煤灰熔融性	氧 O/%	1.73
		变形温度 DT/°C	1220
		软化温度 ST/°C	1250
		流动温度 FT/°C	1500

由表1可知,超低灰无烟煤灰分和氮、磷、硫的含量均很低,而固定碳含量和发热量较高,是生产高品质碳化硅的一种优质原料。

神华宁夏煤业集团利用获国家科技进步二等奖两段等密度重介质旋流技术洗选出超低灰无烟煤,截止到目前超低灰无烟煤的产能已达到100万t/a。宁夏太西炭基公司作为一个集科研、生产、贸易为一

体的国有企业,按照神华宁煤集团“以煤为主,产业延长,优化升级,转型发展”的产业结构调整战略,根据宁煤集团资源、技术等优势,围绕超低灰煤应用深加工,实现100万t/a无烟煤就地消化,延伸产业链,提升附加值的目标,炭基公司自主研发生产煤基石墨、煤基绿碳化硅、煤基多功能活性炭等炭基产品,同时进一步研究富勒烯、石墨烯、碳纳米材料、复合纳米活性炭、锂离子储能材料、超级电容器材料等高端产品或材料方向工艺技术。目前,太西炭基公司生产的煤基石墨、煤基绿碳化硅、煤基活性炭等煤基炭材料,为下游石墨、碳化硅、活性炭等加工制造行业提供了优质原料或产品,实现了煤炭资源利用由传统燃料向煤基炭材料的转变。

2 无烟煤冶炼绿碳化硅工艺

无烟煤冶炼绿碳化硅是在12500kVA绿碳化硅工业化科研试验生产线进行的,冶炼采用Acheson法,以超低灰无烟煤和高二氧化硅含量石英砂为主要原料,在冶炼炉中通入大功率直流电,添加催化剂使之发生化学反应,生成绿碳化硅^[3]。煤基绿碳化硅的生产工艺见图1。

图1中超低灰煤、石英砂、催化剂等物料通过称量、混合、冶炼、冷却、扒炉、出炉、分级、破碎加工,最终形成产品^[4]。

另外,煤基绿碳化硅工业化科研试验生产线,根据低灰煤理化特性,高品质石英砂气化特点,对原有

碳化硅冶炼炉进行了改进,改进后的碳化硅冶炼炉由于炉体是悬空的,解决了煤基碳化硅冶炼过程中透气性差和电耗高的技术难题,同时该炉型可根据碳化硅市场需求情况,实现绿碳化硅与黑碳化硅冶炼之间的转换。

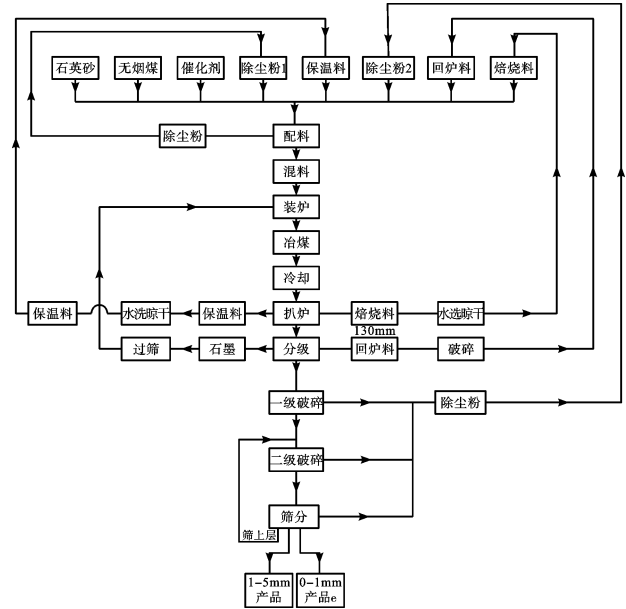


图1 煤基绿碳化硅生产工艺流程

Fig.1 Production flowsheet of coal-based green silicon carbide

煤基绿碳化硅工业化试验的原料配比、送电量、总产量等数据统计见表2。

表2 煤基绿碳化硅工业化试验数据统计

Table 2 Coal-based green silicon carbide industrial test data statistics

炉号	石英砂		无烟煤				用量 /T	催化剂 /T	用量 /T	回炉料		送电量 /Kwh	总产量 /T
	SiO ₂ /%	用量 /T	灰分 /%	挥发分 /%	固定碳 /%	水分 /%				SiC /%	FC /%		
1	98.96	34.6	2.48	7.06	90.54	8.0	26.10	6.00	2.00	89.58	2.59	107100	14.085
2	98.97	34.6	2.15	8.11	89.96	9.0	26.00	6.00	2.00	89.58	2.59	114800	14.749
3	99.15	28.6	2.19	7.72	89.88	4.2	20.70	3.77	2.58	91.50	1.84	120400	17.295
4	99.24	28.6	2.02	7.02	90.01	4.5	21.40	4.47	2.10	91.30	1.12	112000	14.985
5	99.07	30.6	2.44	7.36	90.10	7.0	23.97	5.74	2.49	88.32	4.80	120400	17.429

从以上随机抽取的5炉试验统计数据表2可知,催化剂在整个冶炼过程中起到很大的作用,催化剂在这里起到提纯的作用即促进煤基绿碳化硅生成,在试验过程中催化剂的添加量不仅对煤基绿碳化硅的产生有影响,同时对炉况也产生一定的影响。试验表明催化剂添加量过大,易造成炉体透气性差,阻碍反应的进行,由于喷炉频繁发生,破坏了整体的

原料配比,进而影响煤基绿碳化硅的产量。

原料配比、回炉料的添加量、除尘粉添加量等都对整个冶炼过程及煤基绿碳化硅的生成产生很大的影响。要控制好原料配比,既不能偏碳,也不能偏硅,过于偏碳,会降低原料的纯度;过于偏硅,易造成炉况不稳,造成喷炉现象,二者均会减少煤基绿碳化硅的产量。回炉料及除尘粉的添加量要控制在一定

范围内,控制较好,起到晶种作用,促进煤基绿碳化硅的产生,增加产量;添加过多,在一定程度上起到增加杂质作用,反而可能造成无烟煤基绿碳化硅生成。

通过工业化试验得出结论:原料的碳硅比、催化剂的添加量、回炉料的添加量以及除尘粉的添加量要相互匹配,才能达到冶炼较佳效果。

3 煤基绿碳化硅产品主要指标

太西炭基公司根据小炉型低灰煤冶炼绿碳化硅

表 3 检测数据对比

Table 3 Testing data contrast table

项目 类别	太西超低灰无烟煤冶炼绿碳化硅			石油焦冶炼绿碳化硅			增或减(+/-)
	样品 1	样品 2	平均	样品 1	样品 2	平均	
SiC/%	99.5	99	99.25	98.67	98.87	98.77	+0.48
C _F /%	0.11	0.09	0.1	0.19	0.08	0.13	-0.03
SiO ₂ /%	0.02	0.34	0.18	0.21	0.15	0.18	0.00
Si _F /%	0.08	0.16	0.12	0.25	0.52	0.38	-0.26
Fe ₂ O ₃ /%	0.07	0.21	0.14	0.37	0.11	0.24	-0.10
维氏硬度 HV0.1	3240.3	3308.3	3274.3	3139.9	3123.9	3131.9	+142.40
物相分析	样品均由大量 α-SiC II 构成			样品均由大量 α-SiC II 构成			

由表 3 可知,无烟煤冶炼绿碳化硅产品整体指标优于石油焦冶炼绿碳化硅。石油焦冶炼绿碳化硅生产的一级品碳化硅含量在 98.5% ~ 99% 之间,而无烟煤冶炼绿碳化硅的一级品含量在 98.5% ~ 99.5% 之间;无烟煤冶炼绿碳化硅杂质与石油焦冶炼相比:游离碳减少 0.03%、三氧化二铁降低 0.1%、游离硅降低 0.26%;物相分析结果表明:无烟煤和石油焦冶炼的绿碳化硅均含大量 α-SiC II (绿碳化硅);且煤基绿碳化硅产品技术指标优于行业标准(碳化硅含量 ≥ 98.5%,三氧化二铁含量 ≤ 0.5%,游离碳含量 ≤ 0.5%)。同时,无烟煤冶炼绿碳化硅产品维氏硬度高于石油焦冶炼绿碳化硅产品,在碳化硅磨料磨具应用方面优于石油焦冶炼的产品性能。

另外,根据试验冶炼的产品结晶形态分析,石油焦冶炼的绿碳化硅片状结构较多,结晶疏松,致密度略低,密度相对较小,而无烟煤冶炼绿碳化硅链型针状结构较多,结晶紧凑,致密度高,密度大。

12500kVA 绿碳化硅工业化科研试验生产线突破了石油焦冶炼绿碳化硅的传统炉型,通过调整优化工艺参数,增加了炉体整体透气性,减小了炉阻,提高了炉温,进而提高了热能利用率,促进了绿碳化硅产品的纯化。

试验结果,在国内率先研究应用无烟煤工业化生产绿碳化硅。12500kVA 绿碳化硅工业化科研试验生产线的最大处理能力为 150 t/炉,通过为期 3 个月的无烟煤冶炼绿碳化硅工业化试验,取得了理想效果。试验样品与石油焦冶炼绿碳化硅样品委托国家权威机构进行了检测,检测数据对比见表 3。

同时,在绿碳化硅工业化科研试验生产线上,研究人员又开展了超低灰无烟煤冶炼黑碳化硅的试验。试生产的煤基黑碳化硅产品平均每炉一级品碳化硅含量 > 98.0%,三氧化二铁含量 < 0.4%,游离碳含量 < 0.3%,达到并优于国标要求的黑碳化硅一级品碳化硅含量 ≥ 97.5%,三氧化二铁含量 ≤ 0.5%,游离碳含量 ≤ 0.4%;且产品结晶紧凑,致密度高,密度大。

通过以上煤基绿碳化硅和煤基黑碳化硅工业性科研试验,证明了 12500kVA 绿碳化硅科研试验生产线具备黑绿兼容工艺技术,能够根据市场情况,实现绿碳化硅与黑碳化硅工业生产的灵活转换。

4 结 论

神华宁煤太西炭基公司充分利用无烟超低灰煤技术优势,通过系统的科研试验和工业化生产,自主研发无烟煤冶炼绿碳化硅的生产工艺技术,项目工艺技术已取得实质性突破,并实现了工业化生产,且煤基绿碳化硅产品技术指标达到了石油焦基碳化硅产品技术指标,甚至个别指标优于石油焦基产品。煤基绿碳化硅工业化生产的成功,推动了碳化硅冶炼技术的进步,且产品具有明显的成本优势和市场竞争力,在一定程度上,促进了碳化硅行业的技术革新。

(下转 30 页)