

煤种对煤球气化及燃烧反应动力学的影响研究

徐超, 王新蕊, 车智超, 刘小杰, 兰臣臣, 徐庆伟

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要:采用高温悬浮态气固反应试验台,对烟煤和无烟煤不同配比进行煤气化试验,并通过未反应核模型对其进行动力学分析。结果表明,随着烟煤配比的减小,气化反应速率降低,气化反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比由90%降低至60%时,气化反应的限制性环节始终为化学反应;随着烟煤配比的减小,燃烧反应速率降低,燃烧反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比由90%降低至60%时,燃烧反应的限制性环节始终为化学反应。

关键词:煤种; 气化反应; 燃烧反应; 动力学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.032

中图分类号: TD951 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 04-0149-04

现代高炉在工艺、设备和技术等方面基本趋于成熟,开创高炉炼铁新的节能减排技术将成为今后研究的重点。国内外研究机构和钢铁企业对此已做了大量研究工作,并取得了一定成果。例如,高炉富氢冶炼^[1-3]、炉顶煤气循环利用^[4-8]等技术已成为当今的研究热点。

高炉喷吹炉顶煤气虽然取得了较大进展,但该技术的推广和应用依赖于低价制氧技术、脱CO₂技术以及CO₂固定技术的发展。在目前技术条件下,高炉喷吹炉顶煤气技术的使用会增加炼铁成本^[9]。焦炉煤气组分相当复杂,高炉喷吹焦炉煤气,必须对其进行净化处理,防止焦油和萘等物质的析出,导致其生产投资增大。另外,我国优质焦炉煤气供应紧缺^[10]。上述研究表明高炉喷吹混合煤气工艺虽然可行,但仍然存在成本和气源问题。

高炉喷吹煤造气是我国高炉生产的一种全新工艺,它通过对煤进行气化,把高炉风口区域煤的燃烧放到炉外,然后喷入高炉,使高炉喷煤系统简化。喷煤气高炉运用煤气化原理,将煤的燃烧从高炉内部转移到外部,解决了高炉由于喷煤

所带来的问题,使得高炉顺行,提高生产效率^[11-16]。

为了进一步对造气炉进行充分的改造设计,需对造气炉内反应机理及技术进行更深入的研究。本文研究了烟煤和无烟煤在不同配比条件下,煤球气化和燃烧反应的动力学特性。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用煤粉来源于某钢铁公司,工业分析见表1。前期通过对造气炉进行热平衡计算及模拟试验研究,得出造气炉采用烟煤与无烟煤以92.5:7.5的比例混合为原料造气效果最好的结论。

表1 煤粉工业分析
Table1 Industrial analysis of pulverized coal

名称	Ad/%	Vdaf/%	FCad/%	St,d/%
无烟煤	10.30	7.26	81.50	0.39
烟煤	4.94	34.46	57.59	0.30

1.2 试验装置

试验主体设备是高温电阻炉,通过DWK-720型控温仪控制试验温度,温度波动范围±5℃。试验所用的气体都由钢瓶提供,混合气体由反应管

收稿日期: 2018-11-20; 改回日期: 2019-06-21

基金项目: 大学生创新项目(X2018065)资助

作者简介: 徐超(1995-),男,本科生。

通讯作者: 刘小杰(1985-),男,博士,讲师, E-mail: xiaojie19851003@163.com

底部通入, 经过反应管底部的刚玉球均匀分散后通过炉料。试验样品失重过程由热天平实时记录。

1.3 试验方法

每组试验样品重 20 g。将煤球称量后放置于管式炉内。向管式炉内通入保护气体 N_2 , 流量为 5 L/min。待排净管式炉内空气后, 利用控制程序以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行升温。待试样到达预定温度后, 通入 CO_2 、 H_2O 和 N_2 的混合气体, 用热天平实时记录试样的失重曲线直至完全气化(或试样质量不再发生变化), 结束试验, 保存数据。分别研究不同煤种对比对煤球气化和燃烧反应的影响。具体试验方案见表 2、3。

表 2 煤种对造气炉内煤气化的影响研究方案

Table 2 Test scheme for the effect of coal type on gasification reaction

序号	CO_2 /%	H_2O /%	N_2 /%	气化温度 / $^\circ\text{C}$	粒度 /mm	气体流量 /($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	烟煤: 无烟煤
1	60	10	30	1100	10~12.5	5	9:1
2	60	10	30	1100	10~12.5	5	8:2
3	60	10	30	1100	10~12.5	5	7:3
4	60	10	30	1100	10~12.5	5	6:4

表 3 煤种对造气炉内煤燃烧的影响研究方案

Table 3 Test scheme for the effect of coal type on combustion reaction

序号	CO_2 /%	H_2O /%	N_2 /%	粒度 /mm	点火温度 / $^\circ\text{C}$	气体流量 /($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	烟煤: 无烟煤
5	4	36	60	10~12.5	900	5	9:1
6	4	36	60	10~12.5	900	5	8:2
7	4	36	60	10~12.5	900	5	7:3
8	4	36	60	10~12.5	900	5	6:4

2 煤球燃烧与气化反应的动力学模型

煤球气化与燃烧的动力学模型由下式表述,

$$\frac{x}{3Kg} + \frac{r_0}{6Dg} [1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)] + [1-(1-X)^{1/3}] = \frac{C_A^0-C_A^*}{P_C-r_0} t \quad (1)$$

其中:

k_g - 在气相边界层的质量传质系数 mol/min ;

r_0 - 试样的初始半径 (m);

D_e - 反应气体在产物层的有效扩散系数 (m^2/min)

k_r - 反应速率常数;

C_A^0 - 反应气体的初始浓度 mol/m^3 ;

C_A^* - 反应气体的平衡浓度 mol/m^3 ;

ρ_c - 固定 C 含量 mol/m^3 ;

t - 化学反应时间;

$$\text{外扩散限制: } X = \frac{3Kg(C_A^0-C_A^*)}{P_C-r_0} \text{tg} \quad (3)$$

$$\text{内扩散限制: } [1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)] = \frac{6De(C_A^0-C_A^*)}{P_C-r_0} \text{ti} \quad (4)$$

$$\text{化学反应限制: } [1-(1-X)^{1/3}] = \frac{K+(C_A^0-C_A^*)}{r_0^2-\rho_c} \text{ti} \quad (5)$$

由于试验过程中煤气流速较大, 外扩散条件较好, 本试验条件下气体的外扩散阻力可忽略不计。分别做 $t-[1-(1-X)^{1/3}]$ 、 $t-[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ 的线性拟合直线, 比较上边三条线性拟合直线的拟合度, 拟合度高的为本试验的限制性环节。且可通过限制性环节的控速拟合直线的斜率求得传质系数、化学反应速率常数以及扩散系数。

3 结果及分析

3.1 煤种对煤球气化反应动力学的影响

煤种不同配比条件下煤球气化反应过程的转化率与时间的关系见图 1。不同配比条件下, 煤球气化反应速率与时间的关系拟合图见图 2。

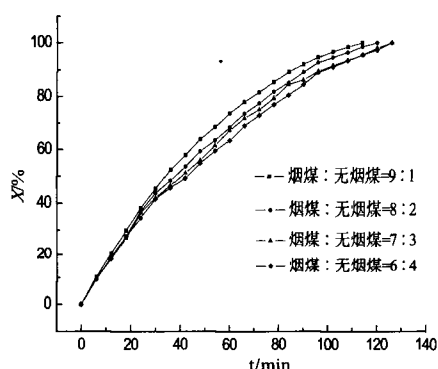


图 1 煤种对比对煤球气化反应的影响

Fig.1 Effect of different coal proportion on gasification reaction

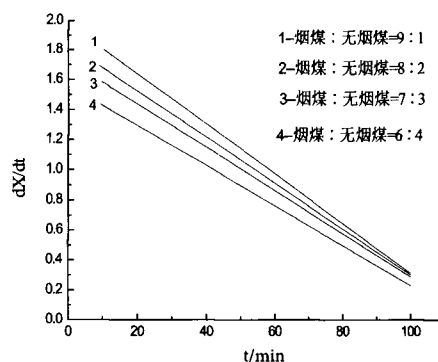


图 2 不同煤种配比的煤球气化反应速率与时间关系

Fig.2 The relationship between rate of gasification reaction of different coal proportion and time

由图 1、2 可知，随着烟煤配比的减小，煤球完全气化所用时间变长，气化反应速率降低，降低幅度相对较小。反应初期，气化反应速率随烟煤配比的降低变化幅度较小，随着反应的进行，气化反应速率的变化幅度要比反应初期有所变大。气化反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比降低，使得煤球内挥发分降低，由挥发分挥发产生的气孔量减少，使得气化反应速率降低。

不同煤种配比条件下气化反应的限制性方程的线性拟合见图 3 所示。由图 3 可知，当烟煤与无烟煤的配比分别为 9:1、8:2、7:3 以及 6:4 时，内扩散限制方程的拟合度分别为 0.958、0.944、0.955 和 0.941，化学反应限制方程的拟合度分别为 0.990、0.984、0.990 和 0.986，化学反应限制方程的拟合度都高于内扩散限制方程的拟合度，即烟煤配比由 90% 降低至 60% 时，气化反应的限制性环节始终为化学反应。

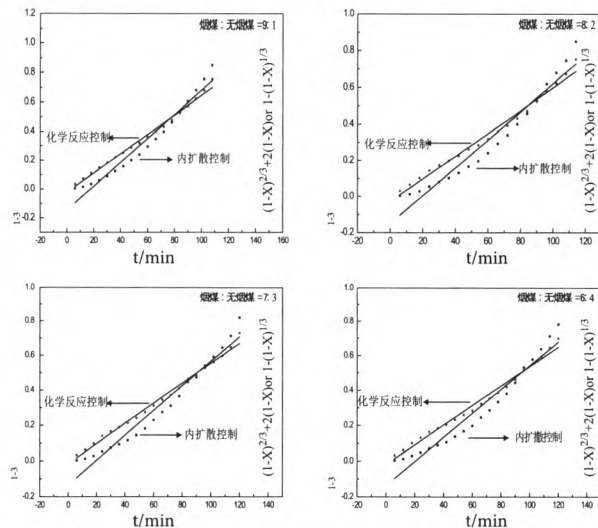


图 3 不同煤种配比下限制性方程的线性拟合图

Fig.3 Linear fitting of restricted equations for different coal blending proportion

3.2 煤种对煤球燃烧反应动力学的影响

煤种不同配比条件下煤球燃烧反应过程的转化率与时间的关系见图 4。不同配比条件下煤球燃烧反应速率与时间的关系拟合图见图 5。

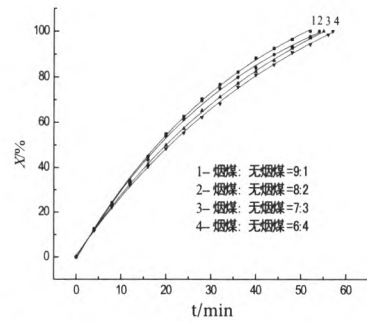


图 4 煤种对比对煤球燃烧反应的影响

Fig .4 Effect of different coal proportion on combustion reaction

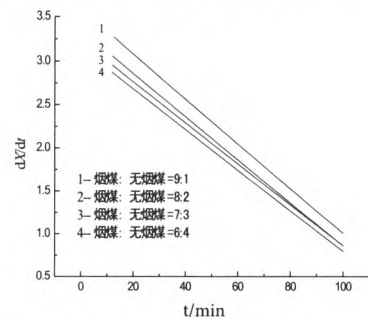


图 5 不同煤种配比的煤球燃烧反应速率与时间关系

Fig .5 The relationship between rate of combustion reaction of different coal proportion and time

由图 4、5 可知，随着烟煤配比的减小，煤球完全燃烧所用时间变长，燃烧反应速率降低，降低幅度相对较小。反应初期，燃烧反应速率随烟煤配比的降低变化幅度较小，随着反应的进行，燃烧反应速率的变化幅度照比反应初期有所变大。燃烧反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比降低，使得煤球内挥发分降低，由挥发分挥发产生的气孔量减少，使得燃烧反应速率降低。

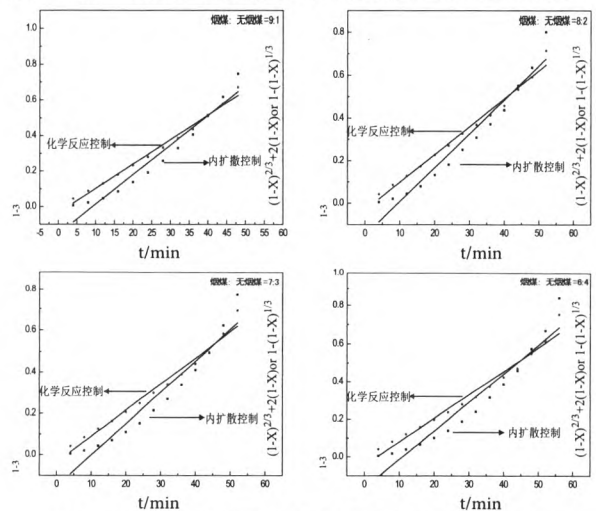


图 6 不同煤种条件下限制性方程的线性拟合图

Fig.6 Linear ritting of restricted equations for different coal blending proportion

不同煤种配比条件下燃烧反应的限制性方程的线性拟合见图 6。由图 6 可知, 当烟煤与无烟煤的配比分别为 9:1、8:2、7:3 以及 6:4 时, 内扩散限制方程的拟合度分别为 0.943、0.944、0.921 和 0.917, 化学反应限制方程的拟合度分别为 0.989、0.984、0.976 和 0.969, 化学反应限制方程的拟合度都高于内扩散限制方程的拟合度, 即烟煤配比由 90% 降低至 60% 时, 燃烧反应的限制性环节始终为化学反应。

4 结 论

(1) 随着烟煤配比的减小, 气化反应速率降低, 气化反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比由 90% 降低至 60% 时, 气化反应的限制性环节始终为化学反应。

(2) 随着烟煤配比的减小, 燃烧反应速率降低, 燃烧反应速率随转化率的增加而逐渐降低。烟煤配比由 90% 降低至 60% 时, 燃烧反应的限制性环节始终为化学反应。

参考文献:

- [1] 刘颖昊, 刘涛. 基于 LCA 的高炉喷吹塑料节能减排研究 [J]. 钢铁, 2012, 47(9):79-83.
- [2] Chu MS. Study on super high efficiency operations of blast furnace based on multi-fluid model[D]. Serldai, Japan:TOHOKU University, 2004.
- [3] Ryzhenkov AN, Yaroshevskii SL, Zamuruev VP, et al. Study of a blast-furnace smelting technology which involves the injection of pulverized-coal fuel, natural gas and an oxygen-enriched blast into the hearth [J]. Metallurgist, 2006, 50(5-6):235-240

[4] Tseitlin MA, Lazutkin SE, Styopin GM. A flow-chart for Ironmaking on the basis of 100% of usage of process oxygen and hot reducing gases injection [J]. ISIJ International, 1994, 34(7): 570-573.

[5] Mural R, Sato M and Ariyama T. Science and Technology of Innovative Ironmaking for Aiming at Energy Half Consumption[C]. Tokyo, Japan: MEXT, 2003: 205-208.

[6] Nogami H, Yagi JI, Kiatmura SY, et al. Analysis on material and energy balances of ironmaking systems on blast furnace operations with metallic charging, top gas recycling and natural gas injection[J]. ISIJ International, 2006, 46(12):1759-1766.

[7] 陈永星, 王广伟, 张建良, 等. 高炉富氧喷吹焦炉煤气理论研究 [J]. 钢铁, 2012, 47(2):12-16.

[8] Natsui S, Ueda S, Nogami H, et al. Dynamic analysis of gas and solid flows in blast furnace with shaft gas injection by hybrid model of DEM-CFD [J]. ISIJ International, 2011, 51(1): 51-58.

[9] 胡俊鸽, 车玉满, 周文涛. 高炉喷吹炉顶煤气技术的进展 [J]. 炼铁, 2010, 29(5):56-59.

[10] 沙永志, 曹军, 王凤岐. 高炉喷吹焦炉煤气 [C]. 第七届中国钢铁年会论文集, 2009, 692-697.

[11] 于勇, 王立, 李京社等. 国内外高炉喷煤技术现状及发展趋势 [J]. 河南冶金, 2008, 16(5): 1-6.

[12] 陈树森. 高炉煤粉喷吹技术及发展趋势 [J]. 现代冶金, 2010, 38(2): 1-4.

[13] 张生军. 高炉喷吹技术进展 [J]. 现代冶金, 2013, 41(6): 1-4.

[14] 胡俊鸽, 周文涛, 郭艳玲. 高炉喷吹焦炉煤气技术的研究进展 [J]. 世界钢铁, 2011(4): 1-9.

[15] 戴厚良. 何祚云. 煤气化技术发展的现状和进展 [J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(4): 1-7.

[16] 孙凤伟. 煤气化技术研究与发展 [J]. 辽宁化工, 2010, 39(5): 526-528.

Effect of the Coal Type on Reaction Kinetics of Gasification and Combustion of Coal

Xu Chao, Wang Xinrui, Che Zhichao, Liu Xiaojie, Lan Chencheng, Xu Qingwei

(North China University of Science and Technology; College of Metallurgy & Energy, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Using the high-temperature and suspended test bench for gas-solid reaction, the experiments with different proportion between bitumite and anthracite were carried out. And the reaction kinetics was analyzed by unreacted nuclear model. The result shows that, with decrease in the proportion of bitumite, the rate of gasification reaction decreases. And it also gradually decreases with the increasing of conversion rate. When the proportion of bitumite decreases from 90% to 60% the is the controlling step of gasification is a chemical reaction, In addition, with the decreasing of bitumite, the rate of combustion reaction also reduces, and it also gradually reduces with the increasing of conversion rate. When the proportion of bitumite decreases from 90% to 60% the controlling step of combustion is a chemical reaction.

Keywords: Coal type; Gasification reaction; Combustion reaction; Kinetics