

粒径对造气炉内煤燃烧反应的影响及动力学分析

李壮, 李福民, 刘小杰, 徐庆伟

(华北理工大学冶金与能源学院, 教育部现代冶金技术重点实验室,
河北 唐山 063009)

摘要: 为了克服喷吹煤粉给高炉冶炼带来的不利影响, 提出了由造气炉燃烧普通煤经过气化产生煤气, 自风口喷入高炉替代喷吹煤粉的新工艺。研究煤球粒径对炉内燃烧反应的影响及动力学分析。根据造气炉反应特点, 采用实验室高温气固反应试验台进行粒径 6~18 mm 下的煤燃烧试验, 结果表明, 随着粒径的增大, 完全燃烧时间逐渐升高。利用未反应核模型进行动力学分析, 得出: 改变粒径不能影响煤球燃烧反应的限制性环节, 在不同粒径下, 限制性环节均为外扩散和化学反应混合限制; 另外, 通过计算得出, 随着煤球粒径的增大, 化学反应速率常数逐渐降低。

关键词: 粒径; 煤球; 燃烧反应; 限制性环节; 反应速率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.031

中图分类号: TD526 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0148-04

高炉喷吹煤粉是目前高炉节焦, 降低铁水生产成本的主要技术手段^[1-2]。而随着近几年高炉喷吹的进步, 我国无烟煤含量越来越少, 满足高炉喷吹要求的煤种逐渐减少, 并且高炉喷煤也给高炉炼铁带来一系列负面影响, 需要通过创新手段去解决难题^[3]。国内外研究机构和钢铁企业对此已做了大量研究, 并取得了一定成果。例如, 高炉富氢冶炼、炉顶煤气循环利用等技术已成为当今的研究热点^[4]。

造气炉为高炉提供冶金煤气是一种全新工艺, 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, 造气炉运用煤气化原理, 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^[5-10]。造气炉相对高炉而言, 对煤种要求较低, 有助于资源综合利用。GAVALAS 等^[11]研究表明, 随着煤炭粒径的增大, 气体产率有所减小。常娜等^[12]不仅对不同粒径煤热解过程中气体产率进行了分析, 而且探讨了不

同粒径煤炭热解后的煤焦结构特性差异, 结果表明大粒径煤炭热解生成的煤焦结晶程度较高。肖三霞等^[13]利用热分析法将燃尽度带入化学动力学参数燃烧模型, 对不同恒定温度下的燃烧速率进行了预测。Lee J M 等^[14]研究发现在整个煤燃烧的过程中热解对失重比增加的影响并不大, 其试并没有直接提升燃烧反应的整体速率。虽然国内外众多学者对煤燃烧动力学的研究很多, 但并不满足新工艺反应状态, 因此并不具有代表性。粒径作为煤粉的一项基本物理参数, 是煤燃烧反应重要的影响因素, 而煤球粒径对造气炉内燃烧反应影响及动力学的研究就显得尤为重要。

本研究采用实验室高温反应炉模拟造气炉环境, 探究了不同粒径煤球对煤燃烧反应的影响, 对其等温共燃烧动力学进行了分析, 为炉内反应机理及炉型设计提供了有力的参考。

1 试验

1.1 试验原料

收稿日期: 2018-07-09

基金项目: 国家自然科学基金—钢铁联合基金重点项目 (U1360205)

作者简介: 李壮 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事炼铁理论与工艺研究。

试验使用烟煤和无烟煤作为煤试验原料，烟煤和无烟煤的配比为 92.5%、7.5% 时造气效果较好^[15]。两种煤工业分析见表 1。将煤样用制样机破碎，制成粒径为 0.15 mm 的煤粉。然后利用圆盘造球机进行造球。

表 1 煤粉工业分析/%
Table 1 Analysis of industry coal powder

煤种	工业分析				Q/(MJ·kg ⁻¹)
	FCd	Ad	Vd	Sd	
烟煤	57.59	4.94	34.46	0.3	23.48
无烟煤	81.5	10.3	7.26	0.39	27.25

1.2 试验装置

试验仪器为自制高温悬浮态气固反应试验台，采用精度为 0.01 的福州市华志科学仪器有限公司生产的 PTQ-A30 型号天平实时记录失重数据。该试验装置具有：（1）与造气炉内反应更接近，使得结果更准确；（2）试验样品用量较少，不会产生大量有毒有害气体，操作简便，安全性能高等优点。

1.3 试验方法

采用电阻丝编制的小篮盛放煤球，在管式炉上搭接一个可以容纳天平的支架，天平下部设有挂钩，将小篮与天平通过电阻丝与挂钩相连，放入管式炉内，使其悬浮；升温前向管式炉内通入保护气体 N₂，流量为 5 L/min。待排净管式炉内空气后，利用控制程序以 10℃ /min 的升温速进行升温。待管式炉内达到 1000℃，停止升温，15 min 后通入 O₂+N₂ 的混合气体，气体总流量为 5 L/min，用热天平实时记录试样的失重曲线。气体采用实购买的瓶装气体。试验反应时间为 2 h，2 h 后停止通入混合气体并保存数据，试验方案见表 2 所示。

表 2 工艺参数试验方案
Table 2 Scheme of process parameters test

试验编号	CO ₂ /%	O ₂ /%	N ₂ /%	煤球粒径/mm
1	4	36	50	6
2	4	36	40	10
3	4	36	30	14
4	4	36	20	18

2 结果与讨论

不同粒径下的煤球燃烧率与时间关系见图 2。

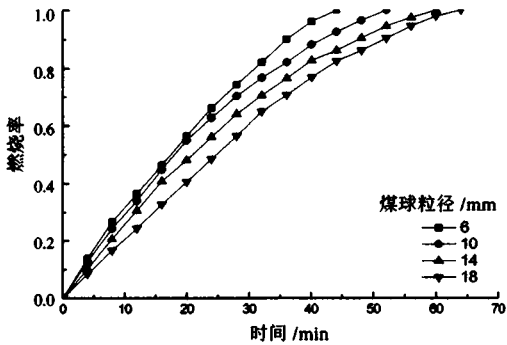


图 2 不同粒径下的燃烧率曲线

Fig. 2 Burning rate curves at different particle sizes

从图 2 可知，煤球粒径对燃烧反应影响较大，当煤球粒径为 6 mm 时，煤燃烧完全反应时间较短，为 44 min，煤球燃烧率变化较快，粒径为 10 mm 时，反应时间增加至 52 min，粒径为 14 mm 时，反应时间为 60 min，粒径为 18 mm 时，反应时间较长，为 64 min，煤球燃烧率变化较慢。由此可推出：随着煤球粒径的增加，煤完全燃烧所用时间逐渐变长。这是由于煤粒径较小时，氧气与煤接触表面积较大，而煤球内部反应阻力较小，有助于燃烧反应的快速进行，反应时间减少；而当粒径较大时，氧气与煤球内部反应阻力变大，煤球内部反应迟缓，有碍于反应快速进行，致使其反应时间增加。

3 燃烧反应动力学

3.1 动力学模型

为了更全面的了解煤燃烧反应规律，国内外大多数学者采用动力学模型预测其反应进程，其中最简单的为体积反应模型和未反应核反应模型，已被大多数研究者采用，且与试验数据符合良好^[16]。郭文涛^[17]等利用未反应核模型较为详细的描述了燃烧反应的动力学，本研究在其模型的基础上对该试验进行了动力学分析。假设煤球反应期间形状、密度保持不变，该反应为一次性不可逆的，当达到稳定状态后，每个步骤反应速率相等。动力学模型表达式为：

$$\frac{X}{3k_g} + \frac{r_0}{6D_g} \left[1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{k_i} \left[1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{C_a^0 - C_a}{\rho_c r_0} t \quad (1)$$

式中：

k_g —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_+ - 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) ;

p_c - 固定 C 含量 (mol/m^3) ;

t - 化学反应时间;

X 为 t 时刻试样的失重率, 其求解方程为:

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 \cdot C} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为加入的试样重量; m_t 为反应 t 时刻试样的重量; C 为固定 C 含量。

煤粉气化动力学模型经转变得到 3 个控制方程, 分别为外扩散控制, 化学反应控制, 内扩散控制。

$$\text{外扩散控制方程: } t_g = \frac{X}{3k_g} \cdot \frac{\rho_c r_0}{C_A^0 - C_A^*} \quad (3)$$

内扩散控制方程:

$$t_i = \frac{r_0^2 \rho_c}{6D_e (C_A^0 - C_A^*)} \left[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] \quad (4)$$

化学反应控制方程:

$$t = \frac{\rho_c r_0}{k_+ (C_A^0 - C_A^*)} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (5)$$

3.2 动力学分析

煤燃烧动力学模型经转变得到 3 个控制方程, 分别为外扩散控制, 化学反应控制, 内扩散控制。

分别作 $t-X$ 、 $t-[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]$ 、 $t-[1-(1-X)^{1/3}]$ 的线性拟合直线, 比较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。

不同粒径煤球燃烧反应三个环节的拟合曲线见图 3。

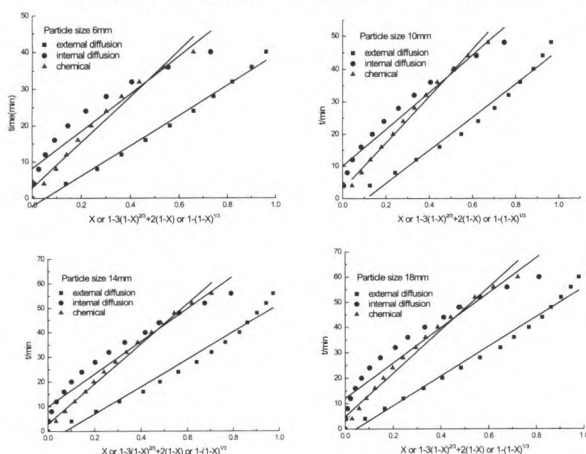


图 3 不同粒径下三个环节的线性拟合

Fig.3 Linear fitting of three links under different particle sizes

由图 3 可得不同粒径下三个环节的拟合度, 见表 3。

表 3 不同粒径下三个环节拟合度

Table 3 Single link fitness at different particle sizes			
粒径/mm	R^2 / 外扩散	R^2 / 内扩散	R^2 / 化学反应
6	0.989	0.874	0.969
10	0.972	0.943	0.989
14	0.969	0.927	0.988
18	0.982	0.903	0.977

由表 3 所示, 粒径为 6 mm 时, 外扩散、内扩散和化学反应三个环节的拟合度分别为 0.986、0.874 和 0.969, 很明显, 内扩散环节拟合度最低, 而外扩散和化学反应环节的拟合度很高且极为接近, 故粒径为 6 mm 时, 外扩散和化学反应为限制性环节, 为混合限制。随着粒径的提高, 内扩散环节的拟合度波动范围在 0.874 ~ 0.943 之间, 拟合度较低, 而外扩散和化学反应两个环节的拟合度波动范围在 0.969 ~ 0.989 之间, 拟合度很高且相差极小, 很显然外扩散和化学反应为限制性环节, 为混合限制, 即煤球粒径的变化并不能改变该反应的限制性环节。

通过式 (5) 可求得不同粒径下的反应速率常数, 式中 r_0 已知, 而 $\rho_c = \frac{n}{v}$ (6)

n 为物质的量 (mol), v 为煤球体积 (m^3),

t 为反应时间 (min)。同理可求得反应气体初始浓度 C_A^0

$$C_A^0 = \frac{n}{v} = \frac{P_{O_2}}{RT} \quad (7)$$

式中 P_{O_2} 为 O_2 分压, R 为气体常数, T 为反应温度。当燃烧反应达到平衡时 $CA^* \approx 0$ 。

根据曲线拟合得到的斜率, 再结合式 (5) ~ (7) 计算可得不同粒径下的反应速率常数, 见图 4。

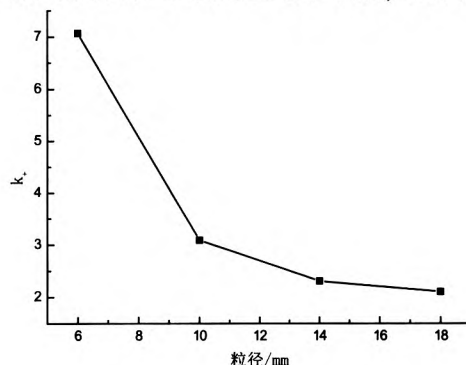


图 4 不同粒径下的反应速率

Fig.4 Reaction rates at different particle sizes

由图4可知,随着煤球粒径的增大,燃烧反应速率呈现降低的趋势,且在6 mm到10 mm时最为显著,而由10 mm到18 mm时速率降低较为缓慢,这是由于煤球相对较为致密,反应仅能在宏观表面上进行,随着粒径的增大,宏观表面积减小,其上处于不饱和键的原子或分子数减少,吸附反应气体分子的作用力变弱,反应速率就降低。

4 结 论

(1) 随着煤球粒径的增大,完全燃烧时间逐渐升高,燃烧率变化越来越慢,燃烧速度降低。

(2) 煤球燃烧反应的限制性环节与煤球粒径无关,在不同粒径下均为外扩散和化学反应混合限制,而随着煤球粒径的增大,化学反应速率逐渐降低,且煤球粒径由6 mm增加到10 mm时,速率降低的最为明显。

参考文献:

- [1] 杨华明,张广业. 钢渣资源化的现状与前景[J]. 矿产综合利用,1999(3):35-37.
- [2] 王婷婷. 2012年钢铁生产及2013年消费需求分析[J]. 中国钢铁业,2013(3):26-27.
- [3] 侯兴. 国内外高炉喷煤现状和发展[J]. 炼铁技术通讯,2011(1):5-6.
- [4] Nagata K, Ishii K, Yag J, et al. Science and technology of innovative ironmaking for aiming at energy half consumption[C]. Tokyo, Japan: MEXT, 2003.
- [5] 于勇. 国内外高炉喷煤技术现状及发展趋势[J]. 河南冶金,2008,16(5):1-3.
- [6] 陈林森. 高炉煤粉喷吹技术及发展趋势[J]. 现代冶金,2010,38(2):1-4.
- [7] 张生军. 高炉喷吹技术进展[M]. 现代冶金,2013,41(6):1-4.
- [8] 胡俊鸽,周文涛,郭艳玲. 高炉喷吹焦炉煤气技术的研究进展[M]. 世界钢铁,2011(4):1-9.
- [9] 戴厚良. 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.
- [10] 孙凤伟. 煤气化技术研究与发展[J]. 辽宁化工,2010,39(5):526-528.
- [11] Gavalas G R, Wilks K A. Intraparticle mass transfer in coal pyrolysis[J]. Aiche Journal, 1980, 26(2):201-212.
- [12] 常娜,陈延信,甘艳萍. 微负压系统中不同粒径煤粉热解半焦特性研究[J]. 煤炭转化,2014,37(1):65-68.
- [13] 肖三霞,方庆艳,傅培舫,等. 煤的热天平燃烧反应动力学特性的研究[J]. 工程热物理学报,2004,25(5):891-893.
- [14] Lee J M, Kim D W, Kim J S. Reactivity study of combustion for coals and their chars in relation to volatile content[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(2):506-512.
- [15] 王岩,刘长江,刘小杰,等. 直接还原用煤热稳定性的试验研究[C]. 苏州:非高炉炼铁学术年会,2014.
- [16] D.P. Ye. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies[J]. Fuel, 1998, 77(11):1209-1219.
- [17] Wentao Guo. Kinetic analysis of gasification reaction of coke with CO₂ or H₂O[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(39):13306-13313.

Effect of Particle Size on Coal Combustion Reaction in Gas Generator and its Dynamic Analysis

Li Zhuang, Li Fumin, Liu Xiaojie, Xu Qingwei

(1. College of Metallurgy and Energy, Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology, Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: In order to overcome the adverse effects of pulverized coal injection on blast furnace smelting, a new process of burning ordinary coal from gas-making furnace through gasification to produce gas, and spraying from blast furnace into blast furnace instead of pulverized coal powder is proposed. The effect of coal ball size on the combustion reaction in the furnace and the kinetic analysis were studied. According to the characteristics of gas-making furnace reaction, the coal combustion test with particle size of 6~18mm was carried out by using laboratory high-temperature gas-solid reaction test bench. The results show that the complete combustion time increases with the increase of particle size. Using the unreacted nuclear model for kinetic analysis, it is concluded that changing the particle size can not affect the restrictive link of the briquette combustion reaction. Under different particle sizes, the limiting links are the diffusion limits of the external diffusion and chemical reaction; As the particle size of the briquettes increases, the chemical reaction rate constant decreases.

Keywords: Particle size; Briquettes; Combustion reaction; Restrictive link; Reaction speed