

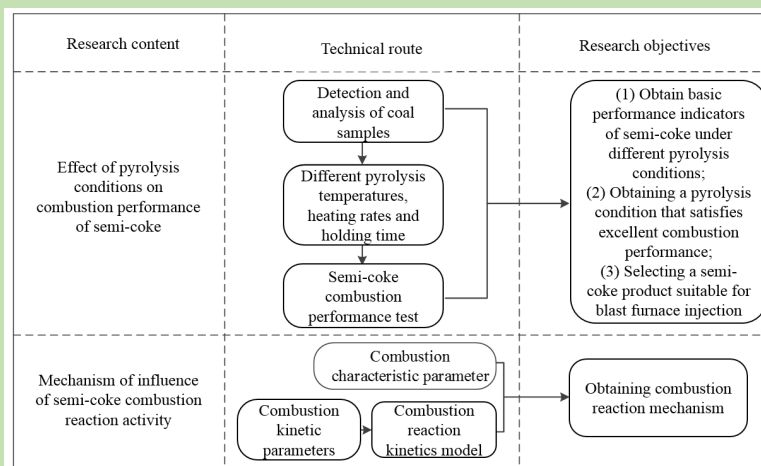
Effect of low-rank coal pyrolysis conditions on combustion performance and kinetic characteristics of semi-coke for blast furnace injection

Hao WU^{1,2}, Chong ZOU^{1*}, Jiangyong HE¹, Kai WANG², Zhanwei LIU², Shuai SHI²

1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China

2. Ironworks of Wuyang Iron and Steel Co., Ltd., Pingdingshan, Henan 462500, China

Abstract: Taking the typical low-rank coal in northern Shaanxi as the research object in this work, the combustion performance and kinetic characteristics of semi-coke under different pyrolysis conditions were studied by thermogravimetric analysis, and the kinetic parameters were obtained using the Ozawa method. The average activation energy of all samples was obtained by the equal conversion method. The results showed that the lower the pyrolysis temperature and the shorter the holding time were, the better the combustion



performance of semi-coke was; the larger the particle size was, the more obvious the difference in combustion performance was. The pyrolysis heating rate had little effect on the combustion performance of semi-coke. Pyrolysis temperature had a large effect on the combustion performance of semi-coke. 550 °C was the suitable pyrolysis temperature for preparing semi-coke with high combustion reactivity in this study. With the increase of the conversion rate, the activation energy of semi-coke prepared with two kinds of raw coal with different particle sizes decreased. When the pyrolysis temperature of 1~3 mm raw coal was 550 °C, the semi-coke obtained during combustion conformed to the reaction order model. The chemical reaction was the limiting link, and the most probable mechanism function of the reaction was $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$.

Key words: pyrolysis condition; semi-coke; combustion performance; thermogravimetric analysis; kinetic characteristics

收稿: 2019-05-14, 修回: 2019-07-27, 网络发表: 2019-09-02, Received: 2019-05-14, Revised: 2019-07-27, Published online: 2019-09-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51704224); 陕西省重点研发计划资助项目(编号: 2017TSCXL-GY-04-01; 2015KtZdsf01-04); 陕西省高校科研青年人才托举计划(编号: 20190603)

作者简介: 吴浩(1995-), 男, 陕西省汉中市人, 本科, 助理工程师, 冶金工程专业, E-mail: whyk20151121@163.com; 邹冲, 通讯联系人, E-mail: zouchong985@163.com.

引用格式: 吴浩, 邹冲, 何江永, 等. 低阶煤热解条件对高炉喷吹半焦燃烧性能及动力学特性的影响. 过程工程学报, 2020, 20(4): 449-457.

Wu H, Zou C, He JY, et al. Effect of low-rank coal pyrolysis conditions on combustion performance and kinetic characteristics of semi-coke for blast furnace injection (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(4): 449-457, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219199.

低阶煤热解条件对高炉喷吹半焦燃烧性能及动力学特性的影响

吴浩^{1,2}, 邹冲^{1*}, 何江永¹, 王凯², 刘占伟², 师帅²

1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055

2. 舞阳钢铁有限责任公司炼铁厂, 河南 平顶山 462500

摘要: 采用热重分析法研究了不同热解条件下半焦的燃烧性能和动力学特征, 利用 Ozawa 法求取动力学参数。结果表明, 热解温度越低、保温时间越短时, 半焦的燃烧性能越好; 热解升温速率对半焦燃烧过程的反应程度影响不大; 粒度越大, 燃烧性能差异性越明显。热解温度对半焦燃烧性能影响较大, 550℃是本研究制备高燃烧反应性半焦的适宜热解温度。两种不同粒度原煤制得的半焦均随转化率增大, 活化能减小。1~3 mm 原煤在热解温度为 550℃时所得半焦在燃烧过程中符合反应级数模型, 化学反应为限制性环节, 反应最概然机理函数为 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ 。

关键词: 热解条件; 半焦; 燃烧性能; 热重分析; 动力学特性

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)04-0449-09

1 前言

高炉喷吹燃料用煤粉替代部分价格昂贵的冶金焦炭, 可降低焦比、改善炉内煤气流分布、降低炼铁成本, 还可与高风温、富氧鼓风相结合, 有效提高高炉操作的稳定性。为优化热量供应及节约成本, 多数高炉用无烟煤和烟煤的混合煤喷吹, 但以无烟煤为主^[1,2]。随着高品质无烟煤储量日益减少, 寻求新的喷吹燃料迫在眉睫。将褐煤和高挥发分烟煤通过低温热解可生产具有高化学活性、高固定碳、低灰、低硫等特点的高品质半焦^[3], 此燃料替代喷吹用无烟煤具有很好的经济价值^[4]。

目前, 半焦已被国内部分钢铁企业应用于高炉喷吹, 但并未大规模普及, 在高炉喷吹方面的基础研究也较少^[5-7]。大部分半焦因某些性能较差而无法很好的应用于高炉生产, 其中燃烧性能不足是制约半焦应用的重要因素。目前热解工艺主要以制备焦油为主, 不适宜的热解条件会导致燃烧反应性能较差, 原因是燃料在风口回旋区停留时间很短(约 200 ms), 若燃烧效率过低会使大量未燃煤粉进入焦窗, 导致高炉透气性变差。可见改善喷吹半焦的燃烧性能对工业生产具有重要意义。

热解条件对半焦的燃烧性能影响较大。杨帆等^[8]在不同热解温度下研究了内蒙古胜利褐煤, 发现温度为 450~650℃时, 随热解温度升高, 半焦产率下降, 其中 500℃时, 半焦燃烧性能最好。薛新巧等^[9]在不同热解温度、保温时间和热解气氛下研究了内蒙古不连沟次烟煤, 发现随热解温度升高, 半焦挥发分含量和燃烧反应性均降低, 活化能逐渐增加。胡召永等^[10]研究了不同热

解温度下的印尼褐煤, 发现在 500~750℃范围内, 随热解温度升高, 印尼褐煤半焦的着火温度和活化能均呈增加趋势。戴财胜等^[11]和马淞江等^[12]分别研究了不同热解温度及保温时间下的内蒙褐煤和陕西烟煤, 结果表明相同煤种随热解温度升高和保温时间延长, 半焦燃烧性能变差, 且着火温度和活化能均呈增加趋势。刘典福等^[13]以温度和煤种为影响因素, 采用煤热解动力学考察了制备的半焦性能, 发现半焦的着火点随制备温度升高而增大, 活化能随之提高。Tian 等^[14]在不同热解温度和热解升温速率下研究了山东烟煤, 发现随煤粒径增加, 煤颗粒灰分含量增加, 较大颗粒具有较高热解反应性, 降低粒度将扩大燃烧区间。邹冲等^[15]从半焦的基础性能、工艺性质、喷吹效果等方面论述了中低温热解半焦为高炉喷吹燃料的研究现状, 提出控制热解过程及与其它燃料共热解等方法可改善低温热解半焦的燃烧性能。目前已有大量热解条件与半焦燃烧性能关系的研究, 但以高炉喷吹为导向的半焦制备条件仍不明确。

热分析动力学是研究燃料燃烧性能、表征物质运动和能量的有效手段^[16]。本工作以陕北地区的典型低变质煤为研究对象, 分析保温时间、热解温度和升温速率等热解条件对制备半焦的燃烧特性的影响, 构建反应机理与燃烧反应特性间的关系, 为制备高燃烧反应性半焦提供理论支撑。

2 实验

实验所用煤样为陕北地区典型的长焰煤, 陕北神木市碱房沟原煤(JFG Coal), 煤的工业及元素分析见表 1。

表 1 JFG Coal 的工业分析及元素分析结果
Table 1 Proximate and ultimate analysis results of JFG Coal

Proximate analysis/wt%				Ultimate analysis/wt%			
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	St _{ad}	H _{ad}	C _{ad}	N _{ad}
3.83	7.53	37.06	55.97	0.20	4.38	71.97	0.93

Note: ad, air dry basis.

表 2 1~3 mm 粒径的 JFG Coal 热解实验方案
Table 2 Experimental schemes for pyrolysis of JFG Coal with 1~3 mm particle sizes

No.	Pyrolysis temperature/℃	Heating rate/(℃/min)	Holding time/min
1	650	10	30
2	650	5	30
3	450	15	30
4	550	15	30
5	650	15	30
6	650	15	120
7	650	15	180

2.1 半焦样品制备

为研究原煤粒度的影响, 将其破碎通过筛分分别选取 20 g 粒度差异较大, 处于 1~3 mm 和 16~20 mm 的原煤, 置于管式炉中通入氩气, 流速为 50 mL/min。每种粒度的原煤制备 7 种半焦产品, 以便研究不同热解温度、升温速率和保温时间对半焦燃烧特性的影响。以 1~3 mm 的原煤为例, 具体的制备要求如表 2 所示。所得样品研磨至规定粒度, 于烘箱中加热至 120℃干燥 4 h, 置于干燥皿中保存备用。

将保温时间 30 min、热解升温速率 15℃/min、热解温度分别为 450, 550, 650℃制备的半焦记作 GL450, GL550, GL650; 保温时间 30 min、热解温度 650℃、热解升温速率分别为 5, 10, 15℃/min 时制备的半焦记作 RJV5, RJV10, RJV15; 热解升温速率 15℃/min、热解温度 650℃、保温时间分别为 30, 120, 180 min 的半焦记作 T30, T120, T180; 其中 GL650, RJV15, T30 为相同实验条件制备的半焦。热解升温速率 10℃/min、保温时间 30 min、热解温度 650℃所制的半焦, 燃烧升温速率分别为 5, 10, 15℃/min 的燃烧过程记作 RS5, RS10, RS15。

2.2 燃烧特性和动力学实验条件

用电子分析天平分别称取 10.0±0.1 mg 的原煤样品于热分析仪天平的坩埚(6 mm×8 mm)内, 向 STA449F3 综合热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)中通入空气, 流量为 100 mL/min, 温度达 50℃时以 10℃/min 的升温速率升温至 120℃, 保温 10 min, 再以 10℃/min 的升温速率升温至 850℃, 保证试样完全燃烧, 为消除加热过程中气体密度降低导致的浮力下降而引起的增重和气流上升造成的减重, 采用空载热重对比法, 即在热分析天平上左端放一个空坩埚进行校正。将气体转换为

高纯 Ar 气氛, 采用相同方法测定半焦的燃烧过程。

2.3 燃烧性能评价指标

非等温燃烧反应性包含的特征参数有着火温度 T_i : 采用 TG-DTG 法获得, 即 DTG 曲线燃烧最大速度对应的温度作垂线与 TG 曲线交于 A 点, 以 A 点为切点作 TG 曲线的切线与 BC 线的交点即为着火温度 T_i (图 1)。燃尽温度 T_f : 燃烧过程失重量超过 98%时的温度, 确定燃尽率为 98%而不是 100%的原因是避免燃烧末期失重过慢使燃尽温度拖后失真, 最大燃烧速率 $(dw/dt)_{\max}$, 最大燃烧速率对应温度 T_m , 平均燃烧速率 $(dw/dt)_{\text{mean}}$, 综合燃尽指数 S_N 表征煤的综合燃烧性能, 其值越大, 表明原煤的燃烧特性越好, 其定义式为

$$S_N = \frac{(dw/dt)_{\max}(dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_f}$$

(1)

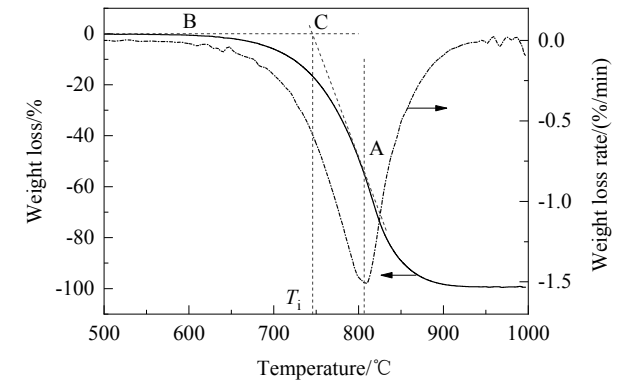


图 1 着火温度示意图
Fig.1 Schematic diagram of ignition temperature

2.4 活化能和机理函数的获取

半焦燃烧反应速率可看作非等温过程, 遵循非等温

反应动力学方程^[17]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

式中, α 为转化率(%), β 为升温速率($^{\circ}\text{C/s}$), $f(\alpha)$ 为反应机理函数, E 为反应活化能(kJ/mol), $R=8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, A 为指前因子(s^{-1}).

应用等转化率法求取活化能 E . 采用等转化率法中的 Ozawa (FWO) 法计算反应活化能, 公式如下:

$$\ln \beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

对三组不同升温速率用等转化率从 0.1~0.9 间等间隔取 9 组数据进行线性拟合, 得到各转化率下对应的活化能及活化能随转化率变化的关系, 并计算平均反应活化能。

由实验数据转化成的两个定义函数 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 的形状和特征值(峰值、纵坐标区间长度等)确定动力学机理函数 $f(\alpha)$ 形式。定义函数 $y(\alpha)$ 与 α 的关系曲线及最概然机理函数 $f(\alpha)$ 的获取^[18,19]。

由反应速率方程和 Coats-Redfern 方程:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{ART^2}{E\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

可得:

$$G(\alpha) = \frac{ART^2}{E\beta} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{f(\alpha)} \quad (5)$$

函数 $y(\alpha)$ 的表达式 $y(\alpha) = G(\alpha)/G(0.5)$, 即:

$$y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}} = \frac{f(\alpha)G(\alpha)}{f(0.5)G(0.5)} \quad (6)$$

将人为数据 $\alpha_i, y(\alpha_i)$ ($i=1, 2, \dots$) 和 $\alpha=0.5, y(0.5)$ 代入式(6)得到的曲线为标准曲线; 将实验数据 $\alpha_i, T, (d\alpha/dt)_i$ ($i=1, 2, \dots, L$) 和 $\alpha=0.5, T_{0.5}, (d\alpha/dt)_{0.5}$ 代入式(6)得:

$$y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}} \quad (7)$$

$z(\alpha)$ 的表达式:

$$z(\alpha) = \frac{\pi(u) \frac{d\alpha}{dT} T}{\beta} = f(\alpha)G(\alpha) \quad (8)$$

将人为数据 $\alpha_i, z(\alpha_i)$ ($i=1, 2, \dots, L$) 和 Ozawa 法所得的活化能代入式(8), 得到的曲线为标准曲线; 将实验数据 $\beta, \alpha_i, T, (d\alpha/dt)_i$ ($i=1, 2, \dots, L$) 和 Ozawa 法所得的活化能代入式(8), 此时得到的曲线为实验曲线。

若实验数据均落在或非常接近于某一标准曲线上, 则该标准曲线所对应的 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 就是最概然的动力学机理函数。本研究中结合 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 两条曲线的对应关系, 选取动力学机理函数。将活化能 E 和机理函数 $f(\alpha)$ 代入式(2)中求取指前因子 A 。

常见的气固反应动力学机理函数如表 3 所示, 以下模型常被用于解析燃料的燃烧过程^[20]。

表 3 常见的气固反应动力学机理函数
Table 3 Common gas-solid reaction kinetic mechanism functions

No.	Function name	Mechanism	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$
4	Jander equation	Diffusion, 2D, $n=2$	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^2$
7	G-B equation	Diffusion, 3D (column symmetry)	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-1}$	$1-\frac{2}{3}a-(1-a)^{\frac{2}{3}}$
8	Anti-Jander equation	Diffusion, 3D	$\frac{3}{2}(1+a)^{\frac{2}{3}}[(1+a)^{\frac{1}{3}}-1]^{-1}$	$[(1+a)^{\frac{1}{3}}-1]^2$
9	Z-L-T equation	Diffusion, 3D	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}}[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
14	Avrami-Erofeev equation	Random nucleation and nuclei growth, $A_{1.5}, n=2/3$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$
28	Reaction order	$n=1/4$	$4(1-\alpha)^{\frac{3}{4}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{4}}$
29	Geometrical contraction	Shrinkage geometric shape (column symmetry)	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$
37	Reaction order	Chemical reaction	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$

3 结果与讨论

3.1 1~3 mm 原煤不同热解条件制备半焦的工业分析

1~3 mm 原煤在不同热解条件下制备的半焦样品, 其工业分析如表 4 所示。由表可知, 不同热解条件下制备的半焦其工业分析存在一定差异。热解温度对挥发分

的影响较大, 随热解温度升高, 半焦的挥发分含量依次降低, 灰分含量逐渐升高, 其原因是热解温度升高导致原煤中大量大分子基团的转化更彻底。增加升温速率和提高保温时间下样品的灰分略高, 热解升温速率越慢、保温时间越长, 挥发分析出越多, 热解越充分。

表 4 不同热解条件下制备的半焦的工业分析
Table 4 Proximate analysis of semi-coke prepared under different pyrolysis conditions

No.	M _{ad} /wt%	A _{ad} /wt%	V _{ad} /wt%	FC _{ad} /wt%
1	2.75	14.39	7.92	74.94
2	2.51	12.02	6.28	79.21
3	2.65	11.01	15.89	70.46
4	2.68	11.53	9.17	76.62
5	2.65	13.62	7.04	76.69
6	3.17	12.20	6.75	77.88
7	2.62	10.80	5.46	81.12

3.2 1~3 mm 原煤不同制备条件制得半焦的燃烧特性

不同燃烧升温速率和不同热解条件下制备的半焦, 其燃烧过程 TG-DTG 曲线和燃烧特征参数分别如图 2 和表 5 所示。由图表可知, 随燃烧升温速率降低, 着火温度随之前移, 燃烧升温速率每升 5 °C/min, 着火温度

向后延迟约 15 °C, 三种升温速率下对应的 TG 曲线和最大反应速率对应的温度与着火温度的规律一致。燃烧升温速率越慢, 燃烧反应越充分, 均相和非均相反应更剧烈, 燃烧更彻底。热解温度对半焦的燃烧性能影响较大, 热解温度越低, 反应过程中最大反应速率对应的温度提

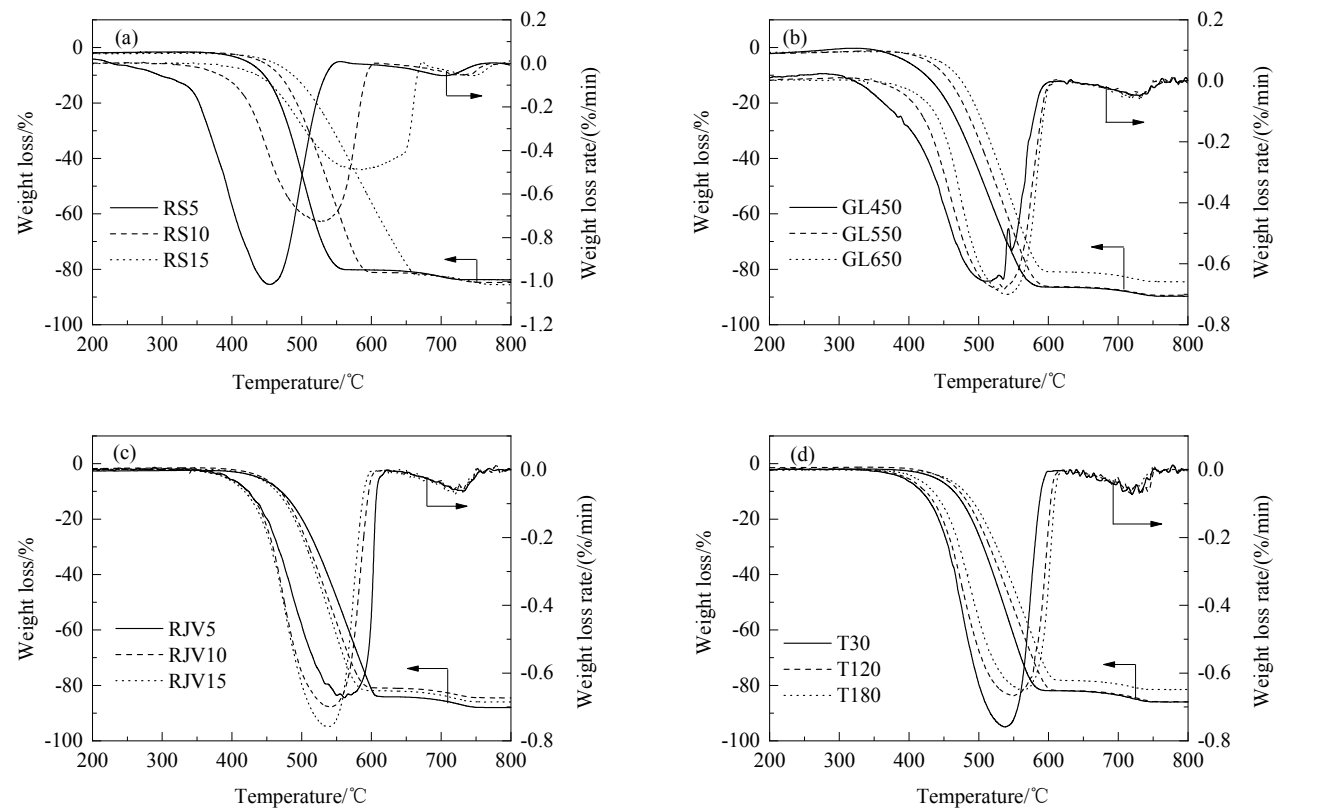


图 2 1~3 mm 原煤不同燃烧升温速率和不同热解条件制备的半焦燃烧过程 TG-DTG 曲线
Fig.2 TG-DTG curves of semi-coke combustion process prepared from 1~3 mm raw coal under different combustion heating rates and different pyrolysis conditions

表 5 1~3 mm 原煤不同燃烧升温速率和不同热解条件制备的半焦燃烧特性参数
Table 5 Combustion characteristic parameters of semi-coke prepared from 1~3 mm raw coal under different combustion heating rates and different pyrolysis conditions

Sample	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$(\text{dw}/\text{dt})_{\text{max}}/(\%/^{\circ}\text{C})$	$(\text{dw}/\text{dt})_{\text{mean}}/(\%/^{\circ}\text{C})$	$S_N(\times 10^{-9})/(\%^2\cdot^{\circ}\text{C})$
RS5	455.57	500.56	689.38	0.4644	0.2945	0.9559
RS10	470.85	539.73	712.20	0.6998	0.2995	1.3274
RS15	486.69	581.59	734.42	0.7197	0.2991	1.2374
GL450	425.58	513.82	709.74	0.6272	0.2733	1.3335
GL550	449.35	526.28	707.20	0.6875	0.3037	1.4622
GL650	471.22	538.63	714.44	0.7591	0.2972	1.4221
RJV5	477.93	561.07	712.74	0.6726	0.3157	1.3043
RJV10	472.89	541.58	712.24	0.7000	0.2993	1.3154
RJV15	468.56	537.91	716.62	0.7591	0.2949	1.4228
T30	473.08	537.16	712.81	0.7590	0.2983	1.4192
T120	473.33	549.71	719.08	0.6668	0.3007	1.2446
T180	482.51	561.93	705.98	0.6502	0.3091	1.2228

Note: T_i , ignition temperature; T_m , temperature at maximum burning rate; T_f , final temperature; $(\text{dw}/\text{dt})_{\text{max}}$, maximum burning rate; $(\text{dw}/\text{dt})_{\text{mean}}$, mean burning rate; S_N , comprehensive burnout index.

前。通过对比燃烧特性参数，热解温度越低，样品的着火温度越提前。热解温度每上升 100 ℃，着火温度约升高 23 ℃，最大燃烧速率对应的温度约升高 13 ℃，但燃尽温度差异性不大。随热解温度升高，综合燃尽指数和燃烧过程的 TG-DTG 曲线间有一定差异，原因是半焦的燃烧末期灰分对残碳具有包裹作用，随热解温度升高灰分呈增加趋势，因为较高温度有利于挥发分的释放从而灰分比例升高。另一方面，热解温度升高，原煤中的大孔破裂，半焦的比表面积和孔隙率明显增大，温度促进了孔的发展，进而影响反应性。本实验条件下，550 ℃ 时综合燃尽指数最大，表现出较好的燃烧性能，表明此温度是制备高反应性半焦的一个适宜温度。对比 RJV5, RJV10, RJV15 三种半焦，随热解升温速率上升，三种样品的燃尽温度平均约为 713.87 ℃，整个反应过程中平均燃烧速率差异不大，表明热解升温速率对整个燃烧过程的反应程度影响不大。保温时间对制备的半焦燃烧性能也存在一定影响，对比 T30, T120, T180 三种半焦，随热

解保温时间延长，燃烧性能降低。保温时间差异对样品着火温度影响不大，但随保温时间延长最大反应速率对应的温度延后，原因是随保温时间延长，半焦中的挥发分含量逐渐降低，半焦的有序化程度进一步发展，燃烧性能降低，综合燃尽指数随保温时间增加而减小。

3.3 16~20 mm 原煤不同制备条件制得半焦的燃烧特性

16~20 mm 原煤在不同热解条件下制备的半焦燃烧过程 TG-DTG 曲线和燃烧特征参数分别如图 3 和表 6 所示。与图 2(b)和 2(d)中 TG 曲线对比发现，两者燃烧反应性的顺序一致，依次为 GL450>GL550>GL650，但燃烧特性存在差异；不同保温时间对 16~20 mm 原煤制得的半焦燃烧过程 TG-DTG 曲线影响变化不明显，但灰分依次降低。着火温度、最大燃烧速率对应的温度均随热解保温时间延长而增加，但燃尽温度变化趋势不同，保温时间为 120 min 时燃尽温度最低，最大燃烧速率对应的温度、平均燃烧速率和综合燃尽指数均较大。保温时间为 30 min 时，对应的 T_m , $(\text{dw}/\text{dt})_{\text{mean}}$ 和 S_N 的值

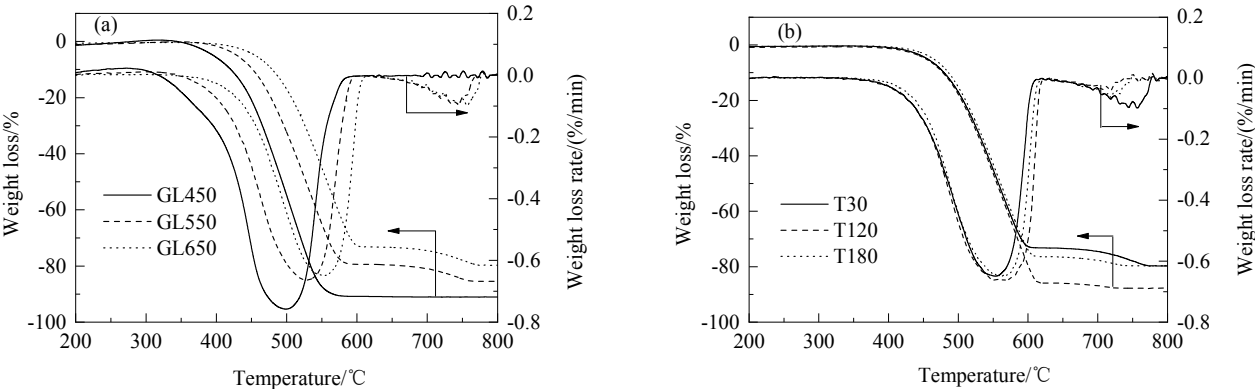


图 3 16~20 mm 原煤不同热解条件制备的半焦燃烧过程 TG-DTG 曲线
Fig.3 TG-DTG curves of semi-coke combustion process prepared from 16~20 mm raw coal under different pyrolysis conditions

表 6 16~20 mm 原煤不同热解条件制备的半焦燃烧特性参数

Table 6 Combustion characteristic parameters of semi-coke prepared from 16~20 mm raw coal under different pyrolysis conditions

Sample	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\max}/(\%/^{\circ}\text{C})$	$(dw/dt)_{\text{mean}}/(\%/^{\circ}\text{C})$	$S_N(\times 10^{-9})/(\%/^2\cdot^{\circ}\text{C})$
GL450	423.35	496.74	559.37	0.7578	0.5767	4.3592
GL550	453.33	529.66	739.82	0.6637	0.2556	1.1158
GL650	479.91	553.89	752.39	0.6492	0.2497	0.9355
T30	474.76	553.81	752.40	0.6492	0.2481	0.9497
T120	475.81	561.37	647.30	0.6624	0.4463	2.0173
T180	483.35	562.22	706.48	0.6502	0.3106	1.2236

均较小,原因是保温时间较短时,灰分对燃烧后期的残炭包裹使燃烧温度区间扩大,特性参数差异明显。16~20 mm 在 450℃时热解制得的半焦与 1~3 mm 原煤相比,反应性较好,燃尽温度提前;但随热解温度升高,半焦燃烧反应性下降,在约 700℃时出现二次燃烧,原因是随原煤粒度增加,挥发分的析出通过的路径和阻力增加,在中低温热解过程中挥发分析出不充分,因而表现出良好的反应性。

3.4 半焦燃烧过程热分析动力学

3.4.1 半焦的平均反应活化能比较

采用等转化率法求取制备半焦所需的原煤及不同热解条件下制备的半焦在燃烧过程中的活化能,并求取平均值。原煤的平均反应活化能为 89.770 kJ/mol。不同热解条件下制备的半焦的平均反应活化能如图 4 所示,其中 a RJV5, b RVJ10, c GL450, d GL550, e GL650, f T120, g T180。大部分热解后的半焦与其原煤相比活化能有所偏低,表明热解是改善原煤燃烧性能的有效措施,但热解温度为 650℃时半焦的活化能有所增加,热

解温度对半焦燃烧过程活化能的影响是随热解温度上升,其活化能先减少后增加,550℃时活化能最小,此时为制备高反应性半焦的一个热解最佳温度,1~3 mm 原煤制备的半焦其活化能变化与燃烧特性参数所得结果一致。

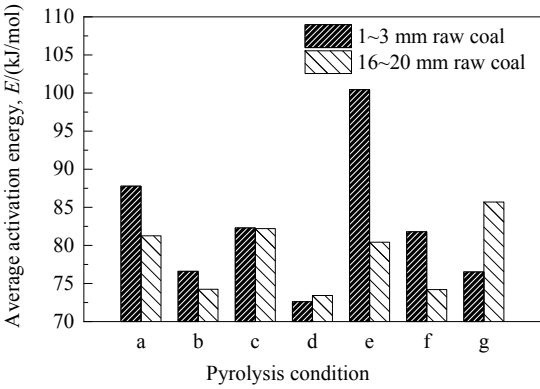


图 4 不同热解条件制备的半焦的平均活化能

Fig.4 Average activation energies of semi-coke prepared under different pyrolysis conditions

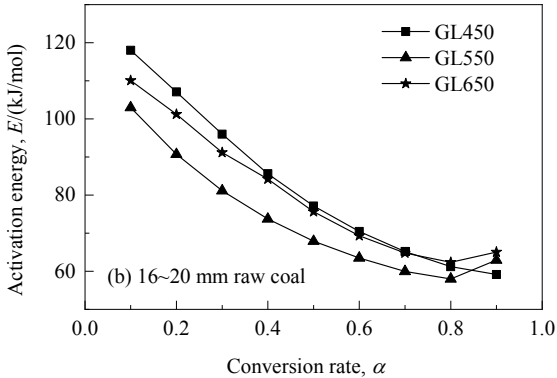
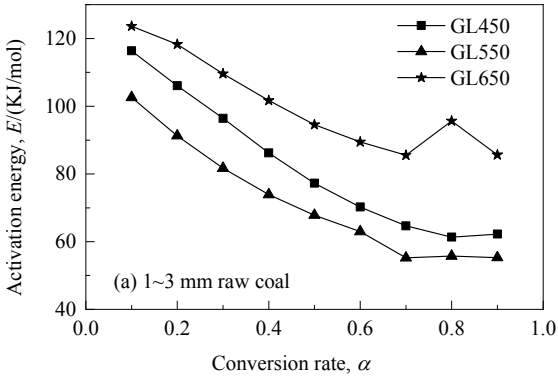


图 5 FWO 法计算得到的活化能变化趋势

Fig.5 Change trends of activation energy calculated by FWO method

3.4.2 不同转化率下半焦燃烧过程中活化能变化

用 FWO 法计算得到两种不同粒度原煤在不同热解温度下制备的半焦燃烧过程中活化能随转化率的变化,结果如图 5 所示。由图可知,不同粒度原煤制备的半焦

随转化率增大,活化能均减小。但由于粒度的差异,不同热解温度下制备的半焦在相同转化率下活化能变化的规律不同,1~3 mm 的是 GL650>GL450>GL550, 16~20 mm 的是 GL450>GL650>GL550, 且对于 16~20 mm 制

备的半焦在反应后期出现了交错。不同粒度制备的半焦活化能存在一定的差异,随着粒度增大,燃烧所需的活化能减少;但热解温度从 450~650 ℃变化的过程中,平均活化能呈先减小后增大的趋势,550 ℃时两种半焦对应的活化能均表现出最小值,在热解温度为 650 ℃时两种不同粒度半焦活化能之间差异更加明显;随转化率升高,活化能逐渐减小,且在转化初期活化能降低趋势更明显,原因是随燃烧过程的进行,反应前期煤/焦的微观孔隙结构呈迅速发展状态,因而趋势明显,整体上不同转化率下活化能变化规律与平均反应活化能一致。

3.4.3 最概然机理函数求取

不同粒度原煤制得的半焦的燃烧特性曲线和特征参数及活化能的变化规律均表明,热解温度为 550 ℃时,是该煤种制备高反应性半焦的适宜温度,因此选取了 1~3 mm 原煤以热解升温速率为 15 ℃/min、热解温度

550 ℃、燃烧升温速率为 5 ℃/min 的半焦样品,绘制出燃烧实验曲线和标准曲线的 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$,结果如图 6 所示。由图可知,计算实验数据获得曲线 $y(\alpha)$ 顶点约 1.0, $z(\alpha)$ 曲线顶点约 0.2,结合绘制的标准 $y(\alpha)$ 曲线和 $z(\alpha)$ 曲线特征^[17]选取较接近的 28 号 $f(\alpha)=4(1-\alpha)^{3/4}$ 和 37 号 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ 曲线,动力学求取过程特征参数如表 7 所示。

由图 6 可知,实验结果曲线与 37 号(反应级数,化学反应)标准曲线的 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 重合度较高,反应符合反应级数模型。在热分析条件下,外扩散条件良好,燃烧温度较低,约 400 ℃开始燃烧,化学反应成为反应的限制性环节。表 7 得到了反应过程中动力学参数的求取变化,由表可知,反应过程活化能与指前因子的变化一致,随转化率升高,活化能和指前因子均降低,非等温动力学参数求取过程中,三组升温速率求取的活化能其拟合相关性系数较高。

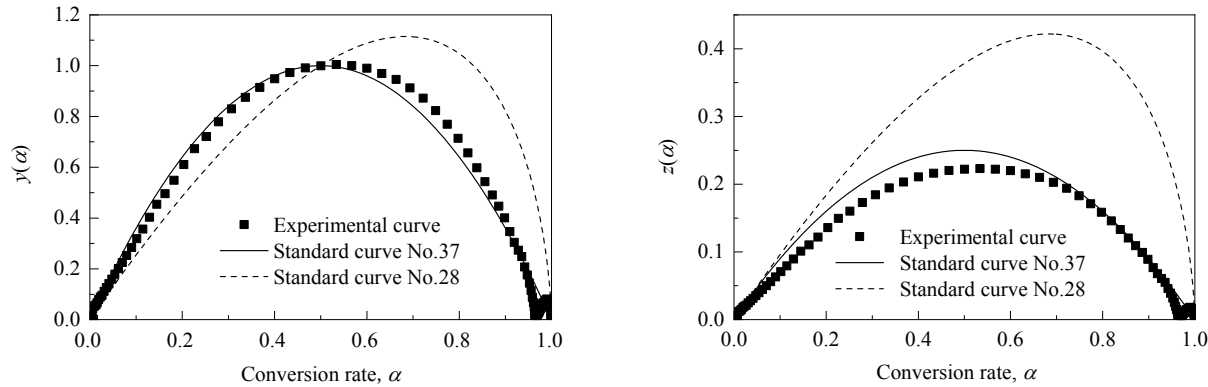


图 6 实验曲线和标准曲线的对比
Fig.6 Comparison of experimental and standard curves

表 7 1~3 mm 原煤制备的半焦 GL550 燃烧过程动力学参数
Table 7 Kinetic parameters of GL550 semi-coke combustion process for 1~3 mm raw coal

Conversion rate, α	Temperature range/℃	$f(\alpha)$	Preexponential factor, A/s^{-1}	Activation energy, $E/(kJ/mol)$	Correlation coefficient, R^2
0.1	200~800	$f(\alpha)=(1-\alpha)^2$	1.013×10^9	102.569	1
0.2			2.185×10^8	91.268	1
0.3			0.618×10^8	81.692	1
0.4			0.235×10^8	73.915	1
0.5			0.119×10^8	67.825	1
0.6			0.076×10^8	62.973	1
0.7			0.060×10^8	59.243	1
0.8			0.063×10^8	56.736	1
0.9			0.129×10^8	57.289	1
Average			1.500×10^8	72.612	1

4 结 论

以陕北地区的典型低变质煤为研究对象,利用 TG-DTG 法分析保温时间、热解温度和升温速率及粒度

对制备半焦的燃烧特性的影响,并构建反应机理与燃烧反应性间的关系,得到以下结论:

(1) 热解温度越低、热解升温速率越高、保温时间越短,半焦的燃烧反应性越好,粒度越大,燃烧性能差

异性越明显。

(2) 热解温度对半焦燃烧反应性的影响最大, 对于 1~3 mm 原煤制备的半焦在热解温度为 550 °C 时综合燃尽指数和活化能变化均表明, 在此实验条件下, 550 °C 是制备高反应性半焦的一个最佳热解温度。

(3) 两种不同粒度原煤制得的半焦随转化率增大, 活化能均减小。1~3 mm 原煤热解温度为 550 °C 时所得的半焦在燃烧过程符合反应级数模型, 化学反应为限制性环节, 反应最概然机理函数为 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ 。

参考文献

- [1] 张寿荣, 毕学工. 关于大量喷煤高炉的某些理论问题的思考 [J]. 钢铁, 2004, 39(2): 8-13.
Zhang S R, Bi X G. Thoughts on some theoretical problems of large-scale coal injection blast furnace [J]. Iron and Steel, 2004, 39(2): 8-13.
- [2] Asanuma M, Ariyama T, Sato M, et al. Development of waste plastics injection process in blast furnace [J]. ISIJ International, 2000, 40(3): 244-251.
- [3] 王春蓉. 半焦改性技术研究及应用进展 [J]. 化学与黏合, 2011, 33(3): 56-58.
Wang C R. Research and application progress of semi-coke modification technology [J]. Journal of Chemistry and Adhesion, 2011, 33(3): 56-58.
- [4] 王永军, 王育霞, 闫冬, 等. 煤热解生产半焦、煤焦油及热解炉煤气的发展前景 [J]. 燃料与化工, 2008, 41(6): 9-11.
Wang Y J, Wang Y X, Yan D, et al. Prospects for the production of semi-coke, coal tar and gas from distillation furnace by coal dry distillation [J]. Fuel and Chemical Processes, 2008, 41(6): 9-11.
- [5] 张立国, 任伟, 刘德军. 半焦作为高炉喷吹用煤研究 [J]. 鞍钢技术, 2015, 391(1): 13-17.
Zhang L G, Ren W, Liu D J. Study on semi-coke as coal for blast furnace injection [J]. Angang Technology, 2015, 391(1): 13-17.
- [6] 何选明, 付鹏睿, 王春霞, 等. 用于高炉喷吹的低阶煤低级转化半焦的燃烧性能 [J]. 钢铁, 2014, 49(9): 92-96.
He X M, Fu P R, Wang C X, et al. Combustion performance of low-rank converted semi-coke from low-rank coal for blast furnace injection [J]. Iron and Steel, 2014, 49(9): 92-96.
- [7] 邹冲, 马成, 赵俊学, 等. 中低温热解半焦作为高炉喷吹燃料的现状分析及建议 [J]. 洁净煤技术, 2017, 23(1): 57-64.
Zou C, Ma C, Zhao J X, et al. Analysis and suggestions on the present situation of medium and low temperature pyrolysis semi-coke as fuel for blast furnace injection [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 57-64.
- [8] 杨帆, 贾相如, 孟祥嵩, 等. 内蒙古胜利褐煤制备半焦及燃烧性能研究 [J]. 选煤技术, 2015, (5): 28-30, 35.
Yang F, Jia X R, Meng X S, et al. Study on semi-coke prepared from Shengli lignite in Inner Mongolia and its combustion performance [J]. Coal Preparation Technology, 2015, (5): 28-30, 35.
- [9] 薛新巧, 冯钰, 靳立军, 等. 不连沟煤热解半焦燃烧特性研究 [J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3287-3292.
Xue X Q, Feng Y, Jin L J, et al. Combustion characteristics of pyrolysis char of Buliangou coal [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3287-3292.
- [10] 胡召永, 解桂林, 郭志航, 等. 热解温度对高水分印尼褐煤半焦孔隙特性及燃烧特性的影响 [J]. 热力发电, 2014, 43(10): 74-78.
Hu Z Y, Xie G L, Guo Z H, et al. Effect of pyrolysis temperature on pore characteristics and combustion characteristics of indonesian lignite semi-coke with high moisture [J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(10): 74-78.
- [11] 戴财胜, 刘晓芳, 戴谨泽, 等. 低阶煤热解半焦燃烧性能的影响因素 [J]. 煤炭转化, 2016, 39(9): 44-50.
Dai C S, Liu X F, Dai J Z, et al. Influencing factors on combustion performance of pyrolysis semi-coke of low rank coal [J]. Coal Conversion, 2016, 39(9): 44-50.
- [12] 马淞江, 刘晓芳, 戴谨泽, 等. 温和热解条件下内蒙褐煤热解半焦的燃烧性能 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(5): 1153-1159.
Ma S J, Liu X F, Dai J Z, et al. Combustion performance of lignite pyrolysis semi-coke in Inner Mongolia under mild pyrolysis conditions [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(5): 1153-1159.
- [13] 刘典福, 魏小林, 盛宏至. 半焦燃烧特性的热重实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2007, 3(28): 13-16.
Liu D F, Wei X L, Sheng H Z. Thermogravimetric study on combustion characteristics of semi-coke [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 3(28): 13-16.
- [14] Tian B, Qiao Y Y, Tian Y Y, et al. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG-FT-IR [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 1(121): 376-386.
- [15] 邹冲, 马成, 赵俊学, 等. 热解升温速率对低阶煤热解特征及高炉喷吹用兰炭燃烧性能的影响研究 [C]//2016 年全国炼铁生产技术会暨炼铁学术年会论文集. 厦门: 中国金属协会, 2016: 5-19.
Zou C, Ma C, Zhao J X, et al. Study on pyrolysis characteristics of low-rank coal and combustion performance of blue carbon for blast furnace injection by dry distillation heating rate [C]//Papers Collection of 2016 National Iron-making Production Technology Conference and Iron-making Academic Annual Conference. Xiamen: The Chinese Society for Metals, 2016: 5-19.
- [16] Liu Q H, Wu K, Du R L, et al. Kinetic analysis of tar's separation from Lump coal [J]. ISIJ International, 2015, 55(5): 947-951.
- [17] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 156-162.
Hu R Z, Gao S L, Zhao F Q, et al. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008: 156-162.
- [18] Yu D X, Xu M H, Sui J C, et al. Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties [J]. Thermochimica Acta, 2005, 439(1): 103-109.
- [19] 杜瑞岭, 吴铿, 刘起航, 等. 分段法研究兴隆庄煤热解反应过程动力学 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(4): 172-176.
Du R L, Wu K, Liu Q H, et al. Study on kinetics of pyrolysis reaction of Xinglongzhuang coal by segmentation method [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(4): 172-176.
- [20] Hu Y, Wang Z, Cheng X, et al. Non-isothermal TGA study on the combustion reaction kinetics and mechanism of low-rank coal char [J]. RSC Advances, 2018, 8(41): 22909-22916.