

CeO₂和La₂O₃对高炉喷吹煤粉燃烧过程的影响

许 莹^{1,2}, 胡宾生²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;
2. 河北理工大学 材料学院, 河北 唐山 063009)

摘 要:在模拟高炉喷吹的条件下,对添加CeO₂和La₂O₃的混合煤粉进行了燃烧试验,考察了稀土氧化物对高炉喷吹煤粉燃烧过程的影响,并探讨了其助燃作用机理。

关键词:CeO₂; La₂O₃; 高炉喷煤; 助燃机理

中图分类号:O643.36; TQ534

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2005)02-0056-03

大幅度地提高高炉喷煤量是降低生铁成本、减轻环境污染和优化工艺结构的重要技术手段,煤粉的燃烧性能是高炉喷煤比提高的限制性环节。为了提高煤粉自身的燃烧性能,在高炉喷吹煤粉中掺入适量的添加剂,如:碱金属、碱土金属和过渡金属盐类^[1,2],可以提高高炉喷吹煤粉的燃烧率。稀土氧化物具有优良的催化特性,目前已在许多领域得到广泛的应用。根据煤粉在高炉喷吹条件下的燃烧特性,利用稀土氧化物的催化作用,制备稀土助燃添加剂,用于高炉喷吹煤粉的催化燃烧是非常有意义的。

1 试验部分

1.1 试验用原燃料

根据高炉喷煤的实际生产状况,煤粉燃烧试验选用的煤粉为40%瘦煤+60%无烟煤的混合煤粉,煤粉的粒度控制为-200目占70%。试验用煤全部取自于高炉喷煤的生产现场,煤粉的工业分析见表1所示。试验采用分析纯CeO₂和La₂O₃化学试剂作为煤粉助燃添加剂。

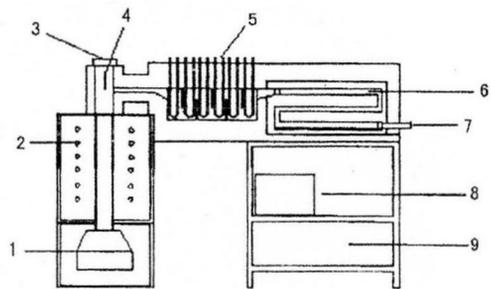
表1 试验用煤的工业分析/%

Table 1 Proximate analysis of used coals

煤种	Fcd	Ad	Vd	St. d	Mad
无烟煤	76.76	14.40	8.84	0.46	0.88
瘦煤	70.66	12.88	16.46	0.50	0.67

1.2 试验装置

煤粉燃烧试验装置见图1所示。该试验装置模拟高炉风口的燃烧条件,以两段卧式电炉模拟热风炉加热空气,用燃烧炉模拟高炉风口的煤粉燃烧状况,将经过干燥的煤粉喷进燃烧炉中,进行煤粉燃烧率的测定。煤粉燃烧试验的热风温度控制为1150℃,富氧率控制为3%,燃烧炉温度控制为1400℃,冷风流量控制为24 Nm³/h,冷风压力控制为0.2MPa。输送煤粉的气体为冷空气,输送煤粉气体的流量根据试验要求确定;输送煤粉的气体压力与冷风压力相同,控制为0.2MPa。煤粉喷吹的速度根据煤比为150kg/t时煤/气比相同的控制原则控制,煤粉燃烧后的残余物用集灰器进行收集和抽滤,然后对未燃煤粉进行化验分析并计算出煤粉的燃烧率。



1—集灰槽;2—硅碳棒;3—观察孔;4—喷煤枪;5—硅钼棒;
6—电阻丝;7—冷风入口;8—喷煤装置;9—炉架

图1 煤粉燃烧炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the burned coal reactor

根据有关文献^[3,4]煤粉燃烧率的计算公式主要有二个,分别为:

$$\text{可燃物质平衡计算方法: } R_1 = 1 - \frac{W_1 \times (1 - A_1)}{W_0 \times (1 - A_0)} \quad (1)$$

$$\text{灰量平衡计算方法: } R_2 = 1 - \frac{A_0 \times (1 - A_1)}{A_1 \times (1 - A_0)} \quad (2)$$

式中:R₁, R₂—不同方法计算的煤粉燃烧率;W₁—未燃煤粉的重量;W₀—喷煤量;A₁—未燃煤粉中的灰分含量;A₀—煤粉燃烧前的灰分含量。

用公式(1)和公式(2)同时计算煤粉的燃烧率,如果R₁与R₂的差值小于4%(绝对值),然后就计算算术平均数,以煤粉燃烧率的算术平均值作为该种煤粉的燃烧率。如果R₁与R₂的差值大于4%(绝对值),则煤粉燃烧试验重做。

考虑到煤粉助燃添加剂对煤粉燃烧率计算的影响,未燃煤粉的重量(W₁)和灰分含量(A₁)应该进行校正,校正的方法如下:

$$W_1 = W_{\text{实}} - W_{\text{助}}(1 - \beta) \quad (3)$$

$$A_1 = [W_{\text{实}} A_{\text{实}} - W_{\text{助}}(1 - \beta)] / W_1 \quad (4)$$

式中:W_实—实验测定的未燃烧煤粉总重量;W_助—煤粉助燃添加剂的重量;β—煤粉助燃添加剂的烧损率;A_实—实验测定的未燃烧煤粉中的灰分含量。

2 试验结果及讨论

2.1 CeO₂和La₂O₃对煤粉燃烧过程的影响

CeO₂和La₂O₃作为煤粉燃烧助燃添加剂对煤粉在高炉喷吹条件下燃烧过程的影响见表2所示。

表2 煤粉助燃添加剂对煤粉燃烧率的影响

Table 2 Influence of rare earth oxides on burn-out rate of coal

序号	助燃添加剂种类	助燃剂添加比例/%	富氧率/%	粒度组成 -200目/%	风温 /°C	燃烧率 /%
1		0	3	70	1150	51.96
2	CeO ₂	2	3	70	1150	65.49
3	La ₂ O ₃	2	3	70	1150	68.50

从表2看,CeO₂和La₂O₃对煤粉在高炉喷吹条件下燃烧过程的促进作用很大,喷吹煤粉中添加2%的CeO₂和La₂O₃,煤粉在高炉喷吹条件下的燃烧率提高了13%至16%。

煤粉在高炉风口前燃烧条件下,其中的烃类物质通常有两个热力学可能方向,一是脱碳裂解反应,

一是脱氢缩合反应。脱碳裂解表现为C—C键的断裂,按链反应历程,将形成大量的活性自由基。自由基与其它分子碰撞,继续分裂,形成气态小分子或直接以碎片形式逸出煤粒表面,最终与氧接触完成均相燃烧,在这种情况下,只有那些缩合度很高的芳环才会形成焦炭。脱氢反应表现为C—H键的断裂,不仅使芳环和芳基缩合成焦炭,而且使烷烃和烷基脱氢后留下骨架成焦,甚而使逸出到表面的小分子烃及碎片产生析炭。如果煤粒的燃烧主要以脱氢反应的方向进行,将使煤中的绝大多数炭元素形成焦炭。焦炭燃烧的活化能很高,属异相反应,必须依赖于与氧气的充分接触和较高的温度,其速度远远低于烃类的脱炭分解燃烧。在通常情况下焦炭燃烧时间要占整个燃烧时间的90%。这表明,在高炉喷吹条件下,煤的燃烧以烃类脱氢缩合为主要方向。

向燃烧空间加入相应的助燃催化剂:CeO₂和La₂O₃,可抑制脱氢缩合反应,促进脱炭反应,从而有效改善燃烧。产生这种现象的原因是镧、铈价电子层结构是ns²(n-1)d¹(n-2)f⁰⁻¹。其特点是对化学性质起决定性作用的最外层都是2个s电子;次外层的d轨道上各有一个电子,它们的特征价态是+3价,但是充填在4f轨道上的电子由于受保里不相容原理、洪特规则以及热力学条件的限制,可使其具有变价。这种价电子层结构特点,使这类稀土元素的活性组分处于热力学亚稳状态,因而具有空位、离子变价、晶格畸变等结构非完整性,所以能不断吸附气氛中氧,包括O₂、O₂⁻、O⁻以及O₂⁻。而气相氧、固体表面氧及晶格氧具有平衡关系,因而可实现氧的自由扩散,使煤粉内部孔道的炭接触活性氧,参加氧化反应,同时很容易产生最初的活性粒子(如OH·、CH₃·等),给反应的初始阶段提供活化中心,避免析炭生成。由于活性粒子成指数倍增长,使自由基链式脱炭裂解反应被引发,并迅速引向煤粒内部,促进较大分子和芳环上的支链的断裂分解,形成的小分子和自由基碎片沿着芳聚物堆积体中非共价键部位逸出煤粒与氧气混合后以均相反应方式完成燃烧,并在这些部位形成缝隙和通道。这些炭粒中不断增大的孔隙还可能使炭粒破碎为更小的碎片而更加缩短燃烧时间。

2.2 CeO₂和La₂O₃添加量对煤粉燃烧过程的影响

La₂O₃和CeO₂添加量对煤粉燃烧过程的影响见图2所示。从图2中可以看出:当La₂O₃和CeO₂在煤粉中的添加比例在2%以内增加时,煤粉在高

炉喷吹条件下的燃烧过程得到明显地改善。但当添加比例超过 2% 以后再增加用量后, 则效果十分有限。

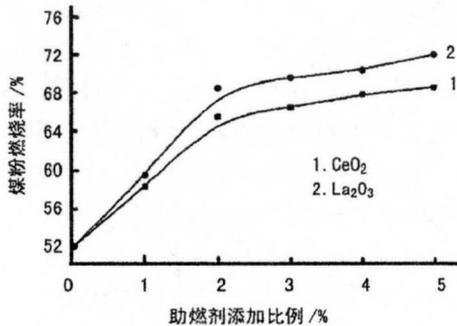


图 2 La₂O₃ 和 CeO₂ 添加比例对煤粉燃烧率的影响
Fig. 2 Influence of different adding proportion with rare earth oxides on burn-out rate of coal

这是因为煤中加入助燃添加剂会产生两种截然不同的效应: 一为催化效应, 促进煤的燃烧; 另一种是添加剂覆盖一部分碳表面, 阻塞部分孔口, 从而增加扩散阻力, 阻碍煤的燃烧。当添加量较低时, 前者起主导作用, 使着火点下降较快; 随添加量进一步增加, 前者减弱, 后者渐强, 从而使着火点下降缓慢, 甚至微升。但助燃添加剂的生产成本却随添加量增加而呈比例提高, 因此从经济效益的角度考虑将 La₂O₃ 和 CeO₂ 在煤粉中的添加比例控制在 2% 以内。

2.3 CeO₂ 和 La₂O₃ 对未燃煤粉和炉渣化学成分的影响

CeO₂、La₂O₃ 对未燃煤粉粒度和比表面积没有明显的影响, 但会对未燃煤粉的灰分化学成分和炉渣化学成分带来一定的影响。在高炉风口煤粉燃烧过程中, CeO₂、La₂O₃ 将 100% 进入未燃煤粉, 提高

未燃煤粉灰分中的 CeO₂ 或 La₂O₃ 含量, 相应降低其它化学成分的含量。由于稀土氧化物比较稳定, 在高炉冶炼条件下根本无法进行还原, CeO₂ 或 La₂O₃ 最终将全部进入炉渣。当助燃剂在煤粉中的添加比例为 2% 左右时, 在煤比为 150kg/t 左右、渣量为 400kg/t 左右的条件下, 炉渣中 CeO₂ 或 La₂O₃ 的含量将分别达到 0.69% 左右, 渣量将增加 3kg/t 左右。在煤比为 200kg/t 左右、渣量为 400kg/t 左右的条件下, 炉渣中 CeO₂ 或 La₂O₃ 的含量将分别达到 0.93% 左右, 渣量将增加 4kg/t 左右。

3 结论

1. 根据煤粉高炉喷吹条件下的燃烧试验结果和残留物对高炉冶炼过程的影响, La₂O₃、CeO₂ 可以作为高炉喷煤的煤粉燃烧助燃添加剂, 其助燃效果显著。

2. 如果将 La₂O₃ 和 CeO₂ 分别作为煤粉在高炉喷吹条件下燃烧的助燃添加剂, 其添加比例分别控制在 2% 左右是比较适宜的。

3. 在煤粉燃烧过程中 La₂O₃ 或 CeO₂ 将 100% 进入未燃煤粉, 最终将全部进入炉渣, 提高渣量和未燃煤粉灰分以及炉渣中 La₂O₃ 或 CeO₂ 的含量。

参考文献:

- [1] 徐万仁, 等. 煤粉热分解特性及添加助燃剂的影响[J]. 钢铁, 1999, 34(6): 7-11.
- [2] 魏国, 杜鹤桂, 刁日升. 攀钢高炉煤粉混加添加剂的实验研究[J]. 钢铁钒钛, 2000, 21(1): 7-11.
- [3] 王国雄. 高炉喷吹用煤粉混合燃烧的研究[J]. 炼铁, 1992, (5): 15-20.
- [4] 高斌. 多种物料喷吹对煤粉燃烧率的影响[J]. 炼铁, 1994, (5): 21-24.

Influence of CeO₂ and La₂O₃ as Additives on Burning Process of Pulverized Coal Injection into Blast Furnace

XU Ying^{1,2}, HU Bin-sheng²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Department of Metallurgy Engineering, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: Experiment of burning process of mixed coal added with CeO₂ and La₂O₃ as pulverized coal injection into BF were carried out on the simulation burning conditions of BF. The influence of rare earth oxides on the burning process was studied. The mechanism of this increasing coal burn-out rate effect was analysed.

Key words: CeO₂; La₂O₃; pulverized coal injection; effect mechanism