

张淑会, 武兵强, 刘小杰, 等. 几种氯化物对高炉喷吹用煤粉燃烧性能的影响[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S2): 526–530. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1636

Zhang Shuhui, Wu Bingqiang, Liu Xiaojie, et al. Effect of several chlorides on combustion property of pulverized coal injection in blast furnace[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S2): 526–530. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1636

几种氯化物对高炉喷吹用煤粉燃烧性能的影响

张淑会^{1,2}, 武兵强^{1,2}, 刘小杰³, 姜海宾^{1,2}, 吕庆^{1,2}, 郭爱红⁴

(1. 河北联合大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009; 2. 河北联合大学 教育部现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009; 3. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 4. 河北联合大学 化学工程学院, 河北 唐山 063009)

摘 要: 为了提高高炉喷吹煤粉的燃烧率, 分析了 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 和 FeCl_3 添加剂对高炉喷吹用煤粉燃烧性能的影响, 得到各物质添加量对煤粉燃烧率的影响规律。结果表明, 适量的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 和 FeCl_3 均能改善高炉喷吹用煤的燃烧性能。当 CaCl_2 和 MgCl_2 添加量小于 1%、 FeCl_3 添加量小于 2% 时, 煤粉燃烧率分别随 CaCl_2 、 MgCl_2 和 FeCl_3 添加量的增加而提高; 继续增加各物质的添加量, 煤粉燃烧率均下降; 煤粉燃烧率随 NaCl 添加量的增加而提高。与原煤燃烧后产生的未燃煤粉相比, 加入氯化物添加剂后高炉喷吹用煤的未燃煤粉颗粒均变得不规则, 且粒度明显减小。综合考虑, 高炉喷吹用煤粉中 CaCl_2 和 MgCl_2 适宜的添加比例均为 1%, FeCl_3 适宜的比例为 2%, NaCl 的添加比例应小于 1%。为改善高炉喷吹用煤粉的燃烧性能, 4 种氯化物添加剂优先选用顺序为 FeCl_3 、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 NaCl 。

关键词: 氯化物; 喷吹煤粉; 燃烧性能; 高炉

中图分类号: TQ534

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2014)S2-0526-05

Effect of several chlorides on combustion property of pulverized coal injection in blast furnace

ZHANG Shu-hui^{1,2}, WU Bing-qiang^{1,2}, LIU Xiao-jie³, JIANG Hai-bin^{1,2}, LÜ Qing^{1,2}, GUO Ai-hong⁴

(1. College of Metallurgy & Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Hebei United University, Tangshan 063009, China; 3. Material and Metallurgy College, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 4. College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: In order to enhance the combustion rate of pulverized coal injection in the blast furnace, the combustion properties of pulverized coal injection in blast furnace were analyzed using chlorides (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl and FeCl_3) as additives, and the influence of four kinds of chloride on coal combustion rate were obtained. The results show that the proper quantities of CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 and NaCl can improve the combustion properties of pulverized coal injection in blast furnace respectively. When the content of CaCl_2 and MgCl_2 added is less than 1% and FeCl_3 content is less than 2%, the coal combustion rate improves with the increase of CaCl_2 , MgCl_2 and FeCl_3 content respectively; while increasing the additive contents continually, the coal combustion rate will all reduce. The coal combustion rate of pulverization coal injection increases when the content of NaCl added is increased. Compared with unburned pulverization coal produced from raw coal, the grains of unburned pulverization coal from coal with chloride additives become irregularity and the particle size also diminish significantly. Generally speaking, the suitable proportion of CaCl_2 and MgCl_2 are 1% and FeCl_3 2% respectively, and NaCl is less than 1%. FeCl_3 should be chosen firstly as chloride addi-

tive for improving the combustion property of pulverization coal injection, CaCl_2 and MgCl_2 are the second choice, and NaCl is the last.

Key words: chloride; pulverization coal injection; combustion property; blast furnace

高炉喷吹煤粉在风口前燃烧为高炉冶炼提供热能和化学能。高炉风口区域煤粉的燃烧具有时间短、空间窄、氧有限的特点,其燃烧往往不完全。煤粉燃烧率是评价煤粉燃烧性能的重要指标之一。煤粉燃烧率越高,说明煤粉在风口区域燃烧的越完全,从而越有利于高炉生产。为了改善煤粉在风口区域的燃烧性能,高炉喷煤添加剂的使用已成为现阶段高炉冶炼的一项重要手段^[1-2]。含氯添加剂是高炉喷煤常用的添加剂种类之一,主要包括 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 和 FeCl_3 等物质。上述 4 种物质,无论如何作用于煤粉,其带入的金属元素和氯均会进入高炉,笔者曾以 NaCl 为例,计算了由高炉喷煤带入的钠和氯元素的含量,结果表明,喷吹煤粉中与 Cl 结合的 Na 元素对高炉碱金属负荷的贡献较小,在实际生产控制范围之内^[3]。因此,为提高高炉喷吹煤粉的燃烧率,适量的上述含氯物质可以被生产现场所接受。不过,煤粉中含氯物质燃烧过程中氯元素以 HCl 形式释放,进入

炉顶煤气中的氯元素以氯盐形式沉积到管道内壁,会对除尘管道等产生腐蚀作用^[4-5],故高炉喷煤过程应谨慎选择含氯添加剂种类和用量,以满足生产要求并尽量降低其负面影响。本文重点研究 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 和 FeCl_3 四种常用添加剂对煤粉燃烧性能的影响规律,并对影响机理进行分析,以期在生产现场提供指导。

1 实 验

煤样采用某钢铁公司高炉喷吹用混合煤粉,其工业分析和元素分析见表 1,灰分分析见表 2。将混合煤粉放入烘箱内于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h;然后将烘干后的煤粉放入球磨机球磨 5 min 后过筛,取粒径 $74\text{ }\mu\text{m}$ 以下的煤粉备用。以 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 和 FeCl_3 作为添加剂,其均为分析纯试剂。以 100 g 混合煤粉为基准,配加一定比例的添加剂,将混合样品放入球磨机中混匀后进行煤粉燃烧率试验。

表 1 煤粉的工业分析和元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal sample

%

工业分析				元素分析				
FC_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	M_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	S_{ad}
70.16	10.74	16.26	2.84	71.86	3.85	0.87	8.62	0.45

表 2 煤粉的灰分分析

Table 2 Ash composition analysis of coal sample

%

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$
3.89	67.20	23.50	2.03	1.52	1.04	0.82

通过自制的煤粉燃烧设备^[6]进行煤粉燃烧试验,其设备简图如图 1 所示。试验时,将热风炉和燃烧炉炉温升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$ 保持恒定。称量 40 g 制备好的煤粉样品放入喷煤瓶中,通过一定流量的 N_2 输送煤粉进入燃烧炉;同时鼓入一定流量的空气输送至热风炉产生热风。煤粉和热空气在燃烧炉刚玉管内发生燃烧反应,燃烧过程中未燃煤粉沉降到收灰槽中。喷吹时间控制在 15 min 左右以保证煤粉均匀燃烧,喷吹过程完成后,收集未燃煤粉。通过扫描电子显微镜观察未燃煤粉颗粒的形貌。按照上述试验步骤,每个样品均进行 2 次重复试验,以确保实验数据的准确性。

2 结果与分析

2.1 CaCl_2 和 MgCl_2 对煤粉燃烧率的影响

由图 2 可知,随着 CaCl_2 和 MgCl_2 添加量的增加,煤粉燃烧率呈现先升高后降低的变化趋势。 CaCl_2 和 MgCl_2 添加量为 1% 时,煤粉燃烧率最高,分别达到 84.26% 和 80.07%;低于 1% 时,添加相同量的 CaCl_2 和 MgCl_2 时,前者的燃烧率比后者高,说明此时 CaCl_2 对煤粉燃烧率的促进作用更为明显。同时,随着添加量($<1\%$)的增加,两种情况下煤粉燃烧率的差值逐渐变大。当添加量超过 1% 后,煤粉燃烧率均随 CaCl_2 和 MgCl_2 添加量的增加而降低。煤粉

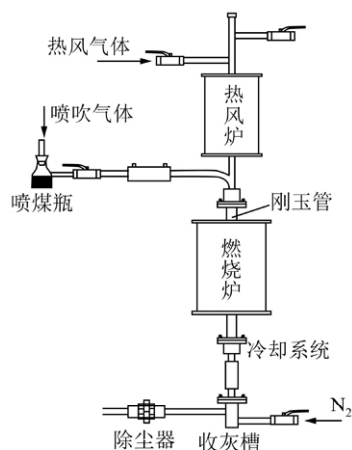
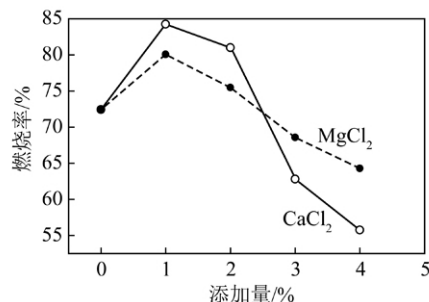


图1 煤粉燃烧炉结构示意图

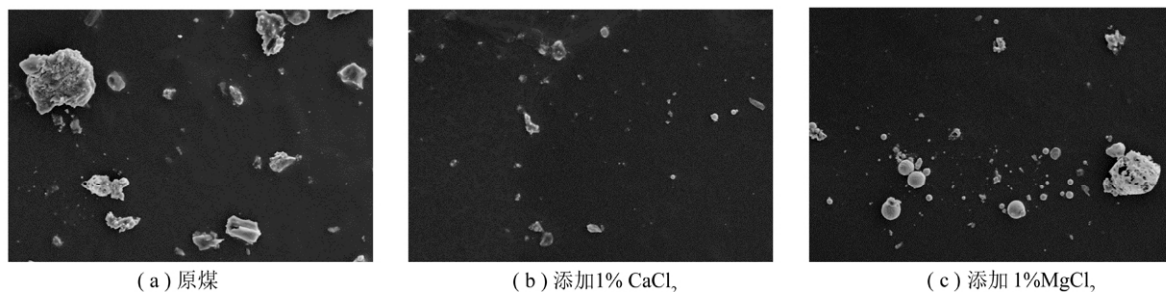
Fig. 1 Sketch of stove for pulverized coal combustion

在燃烧过程中,氯化物中的氯元素大部分以 HCl 气态形式排出,HCl 的析出贯穿煤的整个燃烧过程^[7-8]。Cooper 等^[9]指出,煤粉中析出的 HCl 过多,会抑制煤粉的燃烧。HCl 从煤粉孔隙中析出,会造成煤粉孔隙结构发生变化。此外,HCl 会在煤粉颗粒表面或空隙内部形成“保护”气氛。氯含量高,在煤粉燃烧过程析出的多,析出的 HCl 与氧接触,阻止氧气与碳发生反应,影响煤粉的燃烧,导致煤粉燃烧率降低。图 2 表明,在添加量 1.0% ~ 2.5% 内,CaCl₂ 和 MgCl₂ 对煤粉燃烧率的降低影响规律基本一致。而加入相同量的 CaCl₂ 和 MgCl₂ 时,前者的燃烧率更高。当添加量超过 2.5% 后,与 MgCl₂ 相比,CaCl₂ 对煤粉燃烧率的降低影响较为显著。这是因为钙、镁离子均属于碱土金属,当其含量过多时,不利于煤粉中羧基官能团的断裂,而且钙离子比镁离子表现的更为显著^[10]。睢辉等^[11]研究表明,以 CaCl₂ 形式引入煤粉中的氯元素,当煤中氯含量为 0.5% 时,热解烟气中 HCl 体积分数大大增加,而过多的 HCl 也不利于

煤粉的燃烧。当添加量小于 2.5% 时,含有 CaCl₂ 和 MgCl₂ 的煤粉燃烧率均高于原煤的燃烧率,说明在此添加量范围内两者对煤粉燃烧率均有促进作用。

图2 CaCl₂ 和 MgCl₂ 添加量对煤粉燃烧率的影响Fig. 2 Influence of CaCl₂ and MgCl₂ additive content on combustion rate of pulverized coal injection

添加 CaCl₂ 和 MgCl₂ 的煤粉燃烧前、后的未燃煤粉形貌如图 3 所示。由图 3 可知,分别添加 1% 的 CaCl₂ 和 MgCl₂ 后,未燃煤粉的平均粒径都缩小,颗粒的外观形貌也变得不规则。添加 1% CaCl₂ 后的煤粉燃烧率比添加 1% MgCl₂ 后的高,未燃煤粉粒径也明显偏小。这是由于适量的煤粉添加剂可以促进脱碳裂解反应,促使大分子支链和芳环支链断裂分解,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,在这些部位形成缝隙和通道^[10]。同时,碳粒中不断增大的孔隙还会使碳粒破碎为更小的碎片,使得未燃煤粉粒径减小并且变得不规则。根据煤粉催化剂的电子转移学说^[12],适量的钙、镁离子可以促进 C—O 键的形成和加强,削弱煤中 C—C 键使之易断裂,使煤燃烧反应易于进行。另一方面,催化剂中的金属离子在加热过程中能够被活化,其自身的电子发生转移,成为电子给予体。而金属离子将形成空穴,碳表面的电子构型也将发生变化,这将加速某些反应,提高整个反应的速度。

图3 添加 CaCl₂、MgCl₂ 氯化物后未燃煤粉的扫描电镜形貌Fig. 3 SEM of unburned pulverized coal before and after adding CaCl₂、MgCl₂

2.2 NaCl 对煤粉燃烧率的影响

由图 4 可知,随着 NaCl 添加量的增加,煤粉燃烧率逐渐上升,NaCl 添加量在 0 ~ 1% 时,煤粉燃烧率显

著提高。由图 5 可知,与原煤燃烧产生的未燃煤粉(图 3(a))相比,添加 1% NaCl 的煤粉燃烧后,未燃煤粉的平均粒径缩小,颗粒的外观形貌也变得不规则。

NaCl 属于碱金属盐类物质, 随其含量的增加, 煤粉的着火温度降低。魏砾宏等^[13]研究表明, Na 主要催化固定碳的燃烧, Na 和 K 均能降低煤粉燃烧的表观活化能, 提高燃烧反应速率。此后, 随 NaCl 添加量的继续增加, 煤粉燃烧率升高的较为缓慢。这是因为煤粉 Na 含量过高时, 会有部分 Na 覆盖在部分碳颗粒的表面, 阻塞部分气孔, 加大了氧扩散的阻力, 从而使得促进作用减弱^[14]。

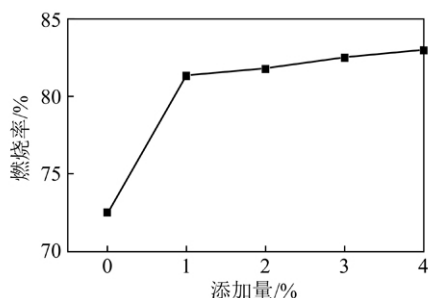


图 4 NaCl 添加量对煤粉燃烧率的影响

Fig. 4 Influence of NaCl additive content on combustion rate of pulverized coal injection

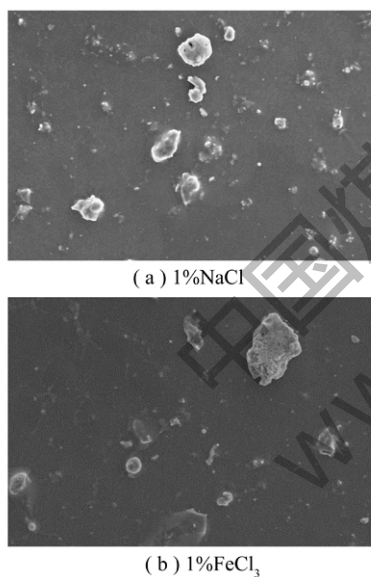


图 5 添加 NaCl, FeCl₃ 后未燃煤粉燃烧扫描电镜形貌

Fig. 5 SEM of unburned pulverized coal after adding NaCl, FeCl₃

添加一定量的 NaCl 虽然可以起到煤粉助燃的作用, 但也会给高炉带入一定数量的钠离子, 从而增加碱金属的危害问题^[15]。因此, 如果将 NaCl 作为煤粉在高炉喷吹条件下燃烧的助燃剂, 其添加比例控制在 1% 以下较为适宜。

2.3 FeCl₃ 对煤粉燃烧率的影响

氯化铁是常用的煤粉燃烧添加剂, 其能够改变煤的燃烧特性, 使煤中挥发分释放、着火与燃烧更加容易。FeCl₃ 添加量对高炉喷吹条件下煤粉燃烧率的影

响如图 6 所示。由图 6 可知, FeCl₃ 添加量的增加, 煤粉燃烧率先升高后降低。其添加量为 2% 时, 煤粉燃烧率最高, 达 80.21%。之后随着 FeCl₃ 添加量的增加, 煤粉燃烧率降低。与原煤燃烧产生的未燃煤粉相比, 添加 1% FeCl₃ 后未燃煤粉的粒径明显减小, 颗粒形状变得不规则(图 3(a))。这亦说明一定量的 FeCl₃ 可以促进煤粉的燃烧过程。

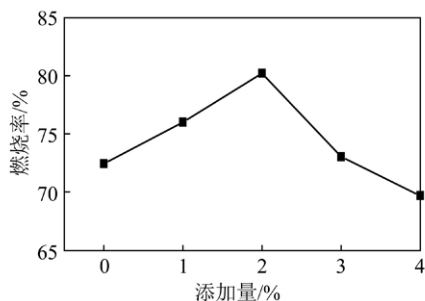


图 6 FeCl₃ 添加量对煤粉燃烧率的影响

Fig. 6 Influence of FeCl₃ additive content on combustion rate of pulverized coal injection

在高炉喷煤条件下得到的 FeCl₃ 对煤粉燃烧过程的影响规律与低温条件下燃烧的影响规律有所差别。刘艳华等^[16]利用热重分析仪研究了 FeCl₃ 和 FeCl₂ 对煤粉燃烧特性的影响, 其反应温度小于 1 000 ℃, FeCl₃ 和 FeCl₂ 的添加量均为 6%。该研究结果认为, 随着 FeCl₃ 和 FeCl₂ 添加量的增加, 煤粉的放热量向低温方向发展, 即 FeCl₃ 和 FeCl₂ 均能促进煤粉的燃烧。本文的试验条件是煤粉在 1 300 ℃ 下快速燃烧过程, 当 FeCl₃ 添加量大于 3% 后, 其对煤粉燃烧过程只能起到负面作用。

3 结 论

(1) 随着 CaCl₂, MgCl₂ 和 FeCl₃ 添加量的增加, 高炉喷吹条件下煤粉的燃烧率均先升高再降低。CaCl₂ 和 MgCl₂ 的添加量均为 1%, FeCl₃ 添加量为 2% 时, 煤粉的燃烧率均达到最大值。随着 NaCl 添加量的提高, 高炉喷吹条件下煤粉的燃烧率增加。

(2) 当 CaCl₂, MgCl₂ 和 FeCl₃ 各自的添加量分别低于 2.5%, 2.5% 和 3% 时, 3 种物质对煤粉的燃烧均能起到促进作用。

(3) CaCl₂, MgCl₂, FeCl₃ 和 NaCl 均可以作为高炉喷吹用煤助燃添加剂。综合考虑其助燃作用以及金属离子、氯元素对高炉生产的影响, 应首选 FeCl₃ 作添加剂, 其次为 CaCl₂, MgCl₂, 最后为 NaCl。CaCl₂, MgCl₂ 和 FeCl₃ 适宜的添加量分别为 1%, 1% 和 2%。NaCl 的添加比例应小于 1% 为宜。

参考文献:

- [1] 张建良, 汤云腾, 王广伟, 等. CeO_2 及其复合催化剂对煤粉燃烧效率的影响[J]. 钢铁 2013 48(9): 81-86.
Zhang Jianliang, Tang Yunteng, Wang Guangwei, et al. Effect of CeO_2 and its composite catalyst on combustion of pulverized coal [J]. Iron and Steel 2013 48(9): 81-86.
- [2] 张 辉, 刘应书, 房连增, 等. 热重分析法研究不同添加剂对煤粉的催化燃烧[J]. 北京科技大学学报 2013 35(6): 818-825.
Zhang Hui, Liu Yingshu, Fang Lianzeng, et al. Catalytic combustion of different additives on coal studied by thermogravimetry [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2013 35(6): 818-825.
- [3] 刘小杰, 吕 庆, 姜海宾, 等. 喷吹煤粉中氯元素在高炉风口区域的反应[J]. 东北大学学报(自然科学版) 2013 34(6): 837-839.
Liu Xiaojie, Lü Qing, Jiang Haibin, et al. Reaction of chlorine in pulverized coal injection at BF tuyere zone [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science) 2013 34(6): 837-839.
- [4] 官习艳, 马作仿, 熊树林. 高炉煤气管道的腐蚀剂及预防措施[J]. 冶金动力 2011(6): 25-27 29.
Guan Xiyan, Ma Zuofang, Xiong Shulin. Cause of corrosion of blast furnace gas pipe and anticorrosive measures [J]. Metallurgical Power 2011(6): 25-27 29.
- [5] 陈小东, 邓万里. 高炉干法除尘后煤气管道腐蚀情况分析对策[J]. 冶金能源 2011 30(6): 16-19.
Chen Xiaodong, Deng Wanli. Analysis of corrosion failure for gas piping conveying dry-dedusted gas and discussion about countermeasures [J]. Metallurgical Power 2011 30(6): 16-19.
- [6] 吕 庆, 刘 然, 张淑会, 等. 一种检测煤粉燃烧率的方法和设备[P]. 中国专利: 201210005313 2012-07-04.
Lü Qing, Liu Ran, Zhang Shuhui, et al. A method and equipment of testing detection pulverized coal combustion rate [P]. China Patent: 201210005313 2012-07-04.
- [7] 蒋旭光, 徐 旭, 严建华, 等. 煤燃烧过程中氯析出特性的试验研究[J]. 煤炭学报 2002 27(4): 398-401.
Jiang Xuguang, Xu Xu, Yan Jianhua, et al. Experimental study on the release characteristic of chlorine in coal combustion process [J]. Journal of China Coal Society 2002 27(4): 398-401.
- [8] 刘小杰. 氯对宣钢高炉生产影响的研究[D]. 唐山: 河北联合大学 2011.
- [9] Cooper B R, Ellingson W A. The science and technology of coal and coal utilization [M]. New York: Plenum Press, 1984: 47-123.
- [10] 许 莹. 高炉喷吹煤粉助燃催化机理的研究[D]. 沈阳: 东北大学 2005.
Xu Ying. Research on catalytic mechanism of combustion of pulverized coal in blast furnace [J]. Shenyang: Northeastern University, 2005.
- [11] 睢 辉, 董 勇, 张梦泽, 等. CaCl_2 添加对煤热解过程中贡形态转化影响的实验[J]. 山东大学学报(工学版) 2014 44(2): 18-23.
Sui Hui, Dong Yong, Zhang Mengze, et al. Experimental on mercury speciation transformation during coal pyrolysis with calcium chloride addition [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science) 2014 44(2): 18-23.
- [12] 肖健立, 康 华, 王振阳. 燃煤催化剂催化机理的探讨[J]. 煤炭技术 2002 21(11): 73-75.
Xiao Jianli, Kang Hua, Wang Zhenyang. Approach on the catalysis mechanism of fuel coal catalyst [J]. Coal Technology 2002 21(11): 73-75.
- [13] 魏砾宏, 齐 弟, 李润东. 碱金属对煤燃烧特性的影响及动力学分析[J]. 煤炭学报 2010 35(10): 1706-1710.
Wei Lihong, Qi Di, Li Rundong. Effects of alkali metal on combustion of pulverized coal and kinetic analysis [J]. Journal of China Coal Society 2010 35(10): 1706-1710.
- [14] 李 梅, 焦向炜. 几种金属化合物对劣质无烟煤燃烧特性的影响[J]. 煤炭转化 2008 31(4): 94-96.
Li Mei, Jiao Xiangwei. Effect of compounds with several metal element on the combustion characteristics of low-quality anthracite [J]. Coal Conversion 2008 31(4): 94-96.
- [15] 张贺顺, 马洪斌. 首钢高炉锌及碱金属负荷的研究[J]. 钢铁研究 2010 38(6): 51-55.
Zhang Heshun, Ma Hongbin. Study on zinc load and alkalis load in blast furnaces of Shougang corporation [J]. Research on Iron & Steel 2010 38(6): 51-55.
- [16] 刘艳华, 车得福, 李荫堂, 等. 几种含铁化合物对煤燃烧特性的影响[J]. 西安交通大学学报 2000 34(9): 20-24.
Liu Yanhua, Che Defu, Li Yintang, et al. Effect of iron compounds on coal combustion characteristics [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University 2000 34(9): 20-24.