

文章编号:0253-9993(2012)10-1749-04

COREX 用煤焦油析出动力学研究

刘起航,吴 铿,王洪远,张中川,邵腾飞,屈俊杰,王崇茂

(北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要:将等温动力学方程应用于 COREX 用煤焦油析出反应过程中,得出 COREX 用煤焦油析出反应过程的动力学参数,并进一步得到 COREX 用煤焦油析出速率常数与温度及其活化能与温度的定量关系式。利用得到的动力学参数计算出的理论焦油产率与试验结果基本吻合。

关键词:COREX 用煤;焦油析出量;动力学

中图分类号:TQ522.1 **文献标志码:**A

Kinetic study of tar's separation from coals used in COREX

LIU Qi-hang, WU Keng, WANG Hong-yuan, ZHANG Zhong-chuan, SHAO Teng-fei,
QU Jun-jie, WANG Chong-mao

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Kinetic parameters in the reaction process of separating tar from coals used in COREX process were obtained by the application of isothermal kinetics equation. Afterwards, quantitative relations of the speed constant, the activation energy and the temperature were determined. Moreover, theoretical yield of tar wels was calculated by kinetics method. Compared to the real yield of tar in the test, it is found that the tendency is accordant.

Key words: coal used in COREX; the yield of tar; kinetics

COREX 熔融还原炼铁技术是一种直接用煤和矿生产热铁水的新工艺,它采用块矿或球团矿和非炼焦煤,及附加一些低质量的焦炭,是世界上惟一已实现工业化生产的熔融还原炼铁技术。由于 COREX 炼铁用块煤代替了部分焦炭,块煤进入高温的熔融气化炉内进行干馏过程中,水分、挥发分和焦油会析出,特别是焦油的析出对块煤成焦过程及成焦的质量等都会产生影响。为了防止块煤干馏析出的焦油在煤气除尘系统中冷凝黏结,在熔融气化炉上部需要额外喷入氧气使产生的焦油全部转换成气体。块煤中焦油析出过程对煤气的成分和熔融气化炉内预还原含铁物质的进一步还原也有影响^[1-2]。

宝钢集团引进的 COREX-3000 是目前世界上最大的熔融还原炉,按奥钢联集团提出的标准,目前国内可用于 COREX 生产的煤种仅有 A 煤与 B 煤。焦油是煤在干馏过程中的一个重要产物,其析出是一个连续的过程。通过实验得到 A 煤与 B 煤在不同温度

下焦油析出的速率常数,再利用速率常数与活化能、温度的关系导出这两种煤焦油析出的活化能,并进一步分别外推出适合于这两种煤焦油析出规律的动力学方程^[3-4]。焦油的产出速率可以间接反映煤的裂解速率,通过分析高温下焦油的产出规律,有助于更深入地了解块煤在高温下的裂解机理,进而为研究块煤的劣化机理提供必要的理论参考。

1 试验部分

1.1 试验设备及方案

主要试验设备:马弗炉、电子秤、冷凝管等。

试验方案:将预先制成的 10 ~ 20 mm 的 A 煤与 B 煤颗粒分别放入自制的不锈钢高温反应器内,每次装入的质量均为 250 g,利用 N₂ 将反应器内的空气排尽,待马弗炉炉膛内的温度升至 600 °C 并稳定后,将反应器放入炉膛内,并利用连接在反应器上的冷却装置收集焦油,收集过程中用电子秤和计算机动态记录

收稿日期:2011-10-09 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金“钢铁联合研究基金”资助项目(50934007,50874129);国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2006AA06Z121)

作者简介:刘起航(1989—),男,湖北襄阳人,博士研究生。E-mail:liuqihang2@126.com。通讯作者:吴 铿(1951—),教授。E-mail:wukeng1030@sina.com

焦油产率的变化。分别改变恒温温度为 700, 800, 900, 1 000 °C, 重复以上实验步骤。

1.2 试验结果及处理

通过试验得到 A 煤和 B 煤分别在 600, 700, 800, 900, 1 000 °C 每间隔 2 s 的焦油转化率 β , 图 1 为 A 煤 800 °C 时焦油转化率 β 与时间的关系。

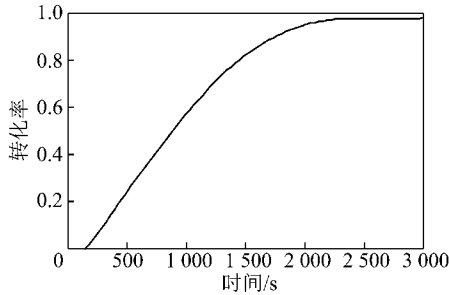


图 1 焦油转化率与时间的关系

Fig. 1 Relationship between tar conversion and time

根据 Miura 等的研究结果和 DAEM 模型在热解过程中的解析应用^[5-6], 当用于液化反应时, 仍然假定某一温度 T 时仅有 1 个反应发生, 其速率常数为 k , 活化能为 E , W 为任一时刻 t 的块煤由于液化析出焦油而产生的失质量, W_0 为块煤由于液化析出焦油而产生的总失质量, 则定义块煤的焦油析出转化率 $\beta = W/W_0$, 按以上假设, β 也可表示为某一时刻焦油

的产率 H 与总的焦油产率 H_0 的比值^[7-9], 即 $\beta = H/H_0$ 。根据等温动力学基本方程有

$$\frac{d\beta}{dt} = kf(\beta) \quad (1)$$

其中, β 为焦油析出转化率; t 为时间; k 为焦油析出速率常数; $f(\beta)$ 为控制焦油析出的机理函数, 可设 $f(\beta)$ 具有 $f(\beta) = (1-\beta)^n$ 的形式, 将其代入式 (1) 并积分得

$$\begin{cases} -\ln(1-\beta) = kt + C & (n=1) \\ \frac{(1-\beta)^{1-n}}{n-1} = kt + C' & (n \neq 1) \end{cases}$$

当 $n=1$ 时, 以 t 为横坐标, $-\ln(1-\beta)$ 为纵坐标作图; $n \neq 1$ 时, 以 t 为横坐标, $\frac{(1-\beta)^{1-n}}{n-1}$ 为纵坐标作图, 采用最小二乘法, 将所有的图形拟合合成直线, 并用计算出的相关系数 r 来检验直线的拟合度, r 最大, 拟合度最好的直线所对应的 n 和直线斜率 k 分别为反应级数和速率常数。 n 的取值范围为 $[0, 5]$, 间距为 0.1, 将不同时刻 t 的焦油析出转化率 β 全部导入计算机软件并按上述方法作图比较即可得到在某一试验温度下的反应级数 n 和速率常数 k 。按以上方法得到 A 煤与 B 煤分别在 600, 700, 800, 900, 1 000 °C 下的反应级数和焦油析出速率常数, 结果见表 1。

表 1 不同温度下 A 煤和 B 煤的焦油析出参数

Table 1 Parameters of A and B coal's tar under different temperature

析出参数	600 °C		700 °C		800 °C		900 °C		1 000 °C	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
速率常数 $k/$ ($g \cdot \min^{-1}$)	0.061 8	0.051 8	0.101 5	0.087 4	0.140 3	0.123 1	0.201 4	0.185 4	0.262 5	0.247 7
反应级数 n	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	1	1
相关系数 r	0.994 7	0.994 2	0.995 2	0.994 5	0.997 5	0.996 3	0.993 2	0.994 9	0.996 2	0.996 4

2 COREX 用煤焦油析出动力学分析

2.1 动力学参数

假设活化能 E_a 是一个定值, 不随温度的变化而变化, 根据阿伦尼乌斯公式有: $d \ln k / dT = E_a / RT^2$, 将其积分得到 $\ln k = \ln A - (E_a / RT)$, 在一定温度范围内, A 和 E_a 为常数, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图 (称为阿伦尼乌斯图), 直线的斜率为 $-E_a / R$, 截距为 $\ln A$, 即可求出指前因子 A 和活化能 E_a ^[10-11] (图 2)。

采用上述方法, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 得出 A 煤焦油析出反应的活化能 E_a 为 31.93 kJ/mol, 指前因子 A 为 5.029 \min^{-1} ; B 煤焦油析出反应的活化能 E_a 为 33.71 kJ/mol, 指前因子 A 为 5.389 \min^{-1} 。

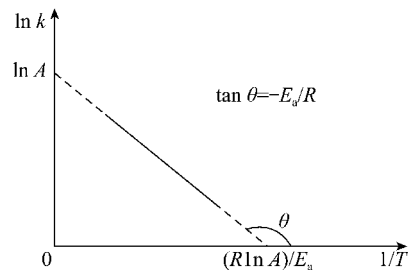


图 2 速率常数与温度的关系

Fig. 2 Relationship between rate constant and temperature

2.2 动力学方程的推导

考虑到块煤裂解是及其复杂的化学反应, 温度改变会使块煤化学性质发生变化, 因而焦油析出的活化能也很可能不同。当温度变化范围较大时, 需采用理

论修正公式^[12],即

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + mRT}{RT^2}$$

其中, E_0 为 0 K 时的活化能, $E_a = E_0 + mRT$; m, B 均为参数。将上式积分得

$$\ln k = m \ln T - \frac{E_0}{RT} + \ln B \quad (2)$$

以下是 A 煤的焦油析出动力学方程的推导过程, B 煤的推导过程类似。

设 $T_1 = 873 \text{ K}, T_2 = 1\ 073 \text{ K}, T_3 = 1\ 273 \text{ K}$, 将 T_1, T_2 和 k_1, k_2 代入式(2)并相减得

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = m \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

将 T_1, T_3 和 k_1, k_3 分别代入式(2), 并相减得

$$\ln \frac{k_1}{k_3} = m \ln \frac{T_1}{T_3} + \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

联立式(3)和(4)并代入数值可得

$$E_0 = 14\ 383.84 \text{ J/mol}, m = 2.184\ 3。$$

将 m, E_0, T_1, k_1 代入式(2)得 $\ln B = -15.59$ 。

A 煤的焦油析出速率常数与温度的关系为

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{2.184\ 3}{T} + \frac{14\ 383.84}{8.314T^2}$$

积分式为

$$\ln k = 2.184\ 3 \ln T - \frac{14\ 383.84}{8.314T} - 15.59 \quad (5)$$

A 煤焦油析出活化能为

$$E_a = E_0 + mRT = 14\ 383.84 + 18.16T$$

同理, 可以得到 B 煤的焦油析出速率常数与温度的关系式为

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{3.536\ 5}{T} + \frac{5\ 343.20}{8.314T^2}$$

积分式为

$$\ln k = 3.536\ 5 \ln T - \frac{5\ 343.20}{8.314T} - 23.87 \quad (6)$$

B 煤焦油析出活化能为

$$E_a = E_0 + mRT = 5\ 343.20 + 29.40T$$

活化能与温度的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出, 活化能与温度呈正相关关系, B 煤的焦油析出活化能随温度升高而增加的速率要大于 A 煤, 且在相同温度下, B 煤的焦油析出活化能要大于 A 煤, 故升高温度对 B 煤焦油析出速率的影响要大于 A 煤。将 2.1 节中计算的活化能与图 3 相比较可知, 在假定活化能不变的条件下, 所求得的活化能与图 3 中 700 °C 左右时的活化能最接近。

2.3 焦油产率的推导

在 1.2 节中, 通过试验数据得出了块煤的焦油析

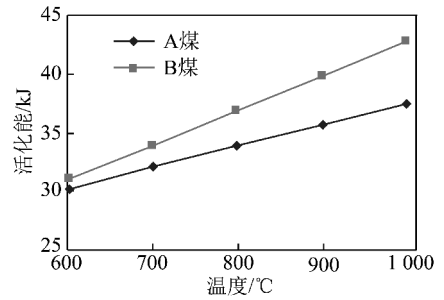


图 3 A 煤和 B 煤活化能与温度的关系

Fig. 3 The relationship between activation energy and temperature of A coal and B coal

出反应在 600, 700, 800, 900, 1 000 °C 的反应级数 n 和速率常数 k , 设某一温度下单位质量块煤可产生焦油的量为 M , 则有^[13-14]

$$M = \int_0^t k(1 - \beta)^n dt \quad (7)$$

$n = 1$ 时, $-\ln(1 - \beta) = kt + C$; $n \neq 1$ 时, $\frac{(1 - \beta)^{1-n}}{n - 1} = kt + C'$ 。

对于式(7), 由 2.2 节可知, 温度一定时, k 是定值, 因而, 积分式中只有 1 个变量 t , 常数 C 或 C' 由拟合出的直线方程式可以得到。为便于计算, 积分上限 t 统一取为转化率 β 达到 0.99 时所用的时间^[15], 将式(7)积分并代入数值即可得出该温度下的焦油产率(每克块煤所能产生的焦油量), 并与试验所得的焦油产率进行对比(图 4)。可以看出, 随着温度升高, B 煤的焦油产率先升高后降低, 在 800 °C 左右时达到峰值; A 煤的焦油产率受温度影响不大, 随着温度升高, 其焦油产率有小幅度降低。比较理论焦油产率与实际焦油产率可以发现, 两者比较接近, 都在 13% ~ 18%。由于理论焦油产率公式中的动力学参数来自于本文前面的推导, 因而该结果说明本文对焦油析出动力学推导的方法及结果具有较高的可靠性。

3 结 论

(1) A 煤与 B 煤的焦油析出反应在不同温度下的反应级数和速率常数, 进而得出 A 煤和 B 煤焦油析出的活化能和指前因子。

(2) 由 A 煤与 B 煤焦油析出速率常数与温度及其活化能与温度的定量关系, 可以预测块煤在任一温度下的焦油析出速率常数和活化能。温度对速率常数和活化能均有较大影响, 升高温度, A 煤与 B 煤焦油析出的速率常数和活化能均增大。随着块煤在炉子中的下落, 温度逐渐升高, 焦油、煤气等产出速率也快速增加, 因而处理好炉子中下部块煤劣化的副产品对改善炉况和提高产品质量起着至关重要的作用。

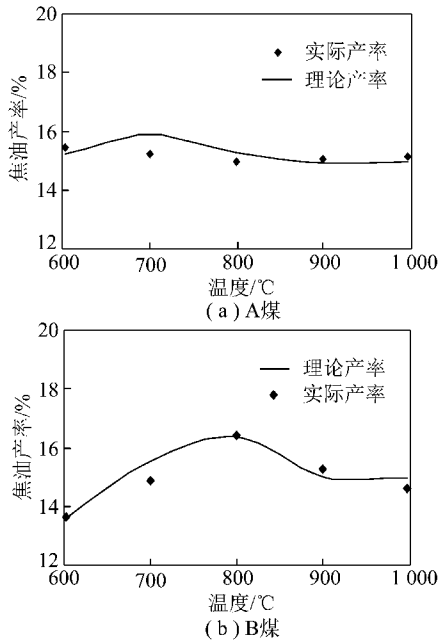


图4 A煤和B煤理论与实际焦油产率

Fig. 4 Theoretical and practical tar yield of coal A and coal B

(3) 利用前面计算出的动力学参数推导出A煤与B煤在不同温度下的焦油产率,并与试验得到的焦油产率相比较,发现两者比较吻合,表明该方法适合对焦油析出动力学研究。

(4) B煤的焦油析出速率常数、焦油析出活化能、焦油产率等受温度影响均比A煤要大,故A煤在高温下的化学性质要比B煤稳定,当采用B煤做原燃料时,要充分考虑到B煤焦油析出速率及产率在炉内不同位置的波动。

参考文献:

- [1] Pichestapong P, Rao Y K. Modelling of the COREX hot metal process[J]. *Challenges in Process Intensification*, 1996, 16(3): 67-83.
- [2] 吴铿,张二华,万鹏,等.关于COREX流程熔融气化炉炉口前理论燃烧温度的思考[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(10): 1730-1734.
Wu Keng, Zhang Erhua, Wan Peng, et al. Consideration of the theoretical combustion temperature formula before tuyere in melting gasifier at COREX process[J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(10): 1730-1734.
- [3] 吴铿,杨天钧,周渝生,等.熔融还原竖炉—铁浴流程操作模型的应用[J]. *北京科技大学学报*, 1990, 12(3): 212-220.
Wu Keng, Yang Tianjun, Zhou Yusheng, et al. The application of mathematical model on smelting reduction process using shaft furnace-iron bath[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1990, 12(3): 212-220.
- [4] 朱晓苏,王雨,杜淑凤,等.重质液化油延迟焦化工艺及产品的研究[J]. *煤炭学报*, 2000, 25(S1): 193-195.
Zhu Xiaosu, Wang Yu, Du Shufeng, et al. Research on delayed co-
- king of heavy coal liquid[J]. *Journal of China Coal Society*, 2000, 25(S1): 193-195.
- [5] Russell N V, Beeley T J, Man C K, et al. Development of TG measurements of intrinsic char combustion reactivity for industrial and research purposes[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 57: 113-130.
- [6] 孙庆雷,李文,陈皓侃,等. DAEM和Coats-Redfern积分法研究煤半焦燃烧动力学的比较[J]. *化工学报*, 2003, 54(11): 1598-1602.
Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, et al. Comparison between DEAM and Coats-Redfern method for combustion kinetics of coal char[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(11): 1598-1602.
- [7] 李刚,凌开成.煤直接液化过程动力学阶段的划分与煤的高温快速液化[J]. *煤炭学报*, 2007, 32(9): 975-979.
Li Gang, Ling Kaicheng. Division of kinetic stages in coal direct liquefaction process and coal quick liquefaction at high temperature[J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(9): 975-979.
- [8] 周志杰,范晓雷,张薇,等.非等温热重分析研究煤焦气动力学[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2): 219-222.
Zhou Zhijie, Fan Xiaolei, Zhang Wei, et al. Char gasification kinetics using nonisothermal TGA[J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2): 219-222.
- [9] Alonso G M J, Borrego A G, Mvarex D, et al. A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 69: 257-272.
- [10] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [11] 李林,Beamish B B,姜德义.煤自然活化反应理论[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(4): 505-508.
Li Lin, Beamish B B, Jiang Deyi. Self-activation theory of spontaneous combustion coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(4): 505-508.
- [12] 何宏舟,骆仲泱,岑可法.不同热分析方法求解无烟煤燃烧反应动力学参数的研究[J]. *动力学工程*, 2005, 25(4): 493-499.
He Hongzhou, Luo Zhongyang, Cen Kefa. Study on dynamics reaction parameters of anthracite combustion by using different thermoanalytical methods[J]. *Power Engineering*, 2005, 25(4): 493-499.
- [13] 刘剑,王继仁,孙宝铮.煤的活化能理论研究[J]. *煤炭学报*, 1999, 24(3): 316-320.
Liu Jian, Wang Jiren, Sun Baozheng. Theoretic research of activation energy of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 1999, 24(3): 316-320.
- [14] 白效言,曲思建,王利斌,等.低温热解煤焦油粗酚精馏的初步研究与模拟计算[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(4): 659-663.
Bai Xiaoyan, Qu Sijian, Wang Libin, et al. Basic research and simulation of rectifying crude phenol recovered from low temperature coal tar[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(4): 659-663.
- [15] 周俊虎,方磊,程军,等.神华煤液化残渣的热解特性研究[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(3): 349-352.
Zhou Junhu, Fang Lei, Cheng Jun, et al. Study on pyrolysis property of Shenhua coal liquefaction residual[J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(3): 349-352.