

炼焦煤热解收缩特性对焦炭成块性能影响

刘 洋¹, 王明登², 徐国忠¹, 郑亚杰², 李 超¹, 钟祥云¹, 刘 洋¹, 白金锋¹

(1. 辽宁科技大学辽宁省煤化工工程技术研究中心, 辽宁 鞍山 114051; 2. 中冶焦耐工程技术有限公司, 辽宁 大连 116085)

摘 要:在国家“双碳”目标及富氢高炉开发利用背景下, 对焦炭在高炉中的性能提出了更高要求。除常规的热态性能指标外, 焦炭的块度受到更多关注。炼焦煤的热解收缩性能是决定焦炭成块性能至关重要的因素。对不同变质程度炼焦煤进行 2 kg 焦炉炼焦试验, 分析炼焦煤细度对其焦炭成块性能的影响规律。采用改进的奥亚膨胀仪对 8 种不同变质程度炼焦煤在 300~900 °C 内的热解收缩性能进行深入研究, 探讨了煤热解收缩系数与其收缩动力学特性对焦炭成块性能的影响, 并建立热解收缩系数及热解活化能与焦炭平均块度的数学关系, 试图通过炼焦煤热解收缩特性对焦炭平均块度进行预测。结果表明, 焦炭的平均块度随炼焦煤变质程度的升高呈增大趋势。YK 气煤的平均块度较低, 仅为 38.9 mm。SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤的平均块度较高, 分别为 50.5、48.5 mm。8 种炼焦煤中除 BBG 瘦煤外, 当入炉煤细度为 75% 时, 形成焦炭的平均块度最大。BBG 瘦煤在细度为 85% 时, 焦炭平均块度最优。在热解过程中, 不同变质程度炼焦煤第 1 收缩峰的收缩系数及收缩所需活化能差别明显。其中低变质程度 YK 气煤和 SYS1/3 焦煤热解收缩系数高于 $8.33 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 热解活化能均低于 77 kJ/mol; 高变质程度煤 LH 焦煤、SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤热解收缩系数低于 $4.55 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 但热解所需活化能均高于 106.1 kJ/mol, 说明变质程度高的炼焦煤, 热解时需要更高的能量才能完成收缩过程。在相同的炼焦工艺下, 炼焦煤第 1 收缩峰的热解收缩系数越大, 所得焦炭的平均块度越小, 且热解收缩系数与焦炭平均块度有很好线性关系, 相关系数为 0.90。同时, 热解收缩活化能也与焦炭平均块度有较好关联。因此, 能够通过热解收缩系数和收缩活化能对不同变质程度炼焦煤生成焦炭平均块度进行有效预测。

关键词: 炼焦煤; 热解收缩系数; 成块性能; 平均粒径; 收缩活化能

中图分类号: TQ530 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2023)11-4183-09

Influence of lumping properties of coking coal by pyrolysis shrinkage

LIU Yang¹, WANG Mingdeng², XU Guozhong¹, ZHENG Yajie², LI Chao¹, ZHONG Xiangyun¹, LIU Yang¹,
BAI Jinfeng¹

(1. Research Center of Coal Chemical Engineering and Technology, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. ACRE Coking & Refractory Engineering Consulting Corporation, MCC, Dalian 116085, China)

Abstract: The performance of coke in blast furnace has higher requirement under the carbon emission peak & carbon neutrality goal and hydrogen-rich blast furnace development in China. Except for the thermal performance, the lump size of coke gets more attention. The pyrolysis shrinkage of coking coal is an important factor to determine the lumping performance of coke. The coking tests of coal with different deterioration were carried out with 2 kg coke oven, the effect of fineness of coal on coke lumping property was analyzed. An improved Audibert-Arnau dilatometer was used to study the

收稿日期: 2022-11-30 修回日期: 2023-04-10 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.1765

基金项目: 中国五矿科技专项计划资助项目 (2020ZXA01); 中冶集团 181 计划首批启动重大研发资助项目

作者简介: 刘 洋 (1986—), 男, 辽宁鞍山人, 讲师。E-mail: 287994306@163.com

通讯作者: 白金锋 (1960—), 男, 辽宁鞍山人, 教授, 博士生导师。E-mail: baijf@163.com

引用格式: 刘洋, 王明登, 徐国忠, 等. 炼焦煤热解收缩特性对焦炭成块性能影响[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4183-4191.

LIU Yang, WANG Mingdeng, XU Guozhong, et al. Influence of lumping properties of coking coal by pyrolysis shrinkage[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4183-4191.



移动阅读

shrinkage performance of eight kinds of coking coals with different degrees of metamorphism during the pyrolysis process at 300 °C to 900 °C. The influence of the shrinkage coefficient of coal pyrolysis and its shrinkage dynamic characteristics on the caking performance of coke was discussed, and the mathematical relationship between the shrinkage coefficient of pyrolysis and the activation energy of pyrolysis of the average caking size of coke was established. It attempts to predict the average lumpiness of coking coal by its pyrolysis shrinkage characteristics. The results show that the average lumpiness of coke is increased with the increase of coking coal metamorphism. The average lumpiness of YK gas coal is only 38.9 mm, while the SAJ coking coal and BBG lean coal are 50.5 mm and 48.5 mm respectively. Among the eight kinds of coking coals, except for BBG lean coal, the average lumpiness of coke formed is the largest when the fineness of coal into furnace is 75%. The average lumpiness of coke is the best when BBG lean coal is 85% in fineness. On the pyrolysis process, the shrinkage coefficient and activation energy of the first shrinkage peak of coking coal with different metamorphic degrees are obviously different. The pyrolysis shrinkage coefficient of low-metamorphic YK gas coal and SYS1/3 coking coal is higher than $8.33 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, and the pyrolysis activation energy is lower than 77 kJ/mol. The pyrolysis shrinkage coefficient of LH coking coal, SAJ coking coal and BBG lean coal is lower than $4.55 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, but the activation energy required for pyrolysis is all higher than 106.1 kJ/mol. It indicates that the coking coal with high metamorphism requires higher energy to complete the shrinkage process during pyrolysis. The larger the shrinkage coefficient of coking coal, the smaller the average lumpiness of coke, and the pyrolysis shrinkage coefficient has a good linear relationship with the average lumpiness of coke, the correlation coefficient is 0.90. At the same time, the activation energy of pyrolysis shrinkage is also closely related with the average lumpiness of coke. Therefore, pyrolysis shrinkage coefficient and shrinkage activation energy can be used to effectively predict the average lumpiness of coke generated from coking coal with different metamorphic degrees.

Key words: coking coal; pyrolytic shrinkage coefficient; lumping property; average particle size; activation energy of contraction

随着钢铁行业的快速发展,高炉大型化成为冶金发展的必然趋势。伴随着高炉大型化发展和喷煤比的提高,以及国家双碳战略目标下高炉喷氢和富氢原料等技术的开发利用^[1-3],使得焦炭在高炉内停留时间延长且焦比大幅降低^[4]。这就对高炉冶金焦性能提出了更高的要求,特别对焦炭原料的疏松骨架作用更加苛刻。再加上大型高炉对透气性、燃烧比等指标的重点关注,要求焦炭除具有优异的冷态强度和热态性能外,还必须具备足够的块度。因此对炼焦煤成焦过程中焦炭平均块度和块度分布的影响研究显得十分必要。

关于焦炭热态性能的研究已经受到煤化工工作者的高度重视。然而,针对焦炭成块特性影响因素的研究鲜有报道。NOMURA 等^[5-8]发现适当减少配煤水分和延长炭化时间等均会对焦炭块度产生积极影响;杨志荣等^[9-11]通过配煤炼焦发现,增加焦煤配比,可以有效改善焦炭粒度。TAE 等^[12-14]发现焦炭的块度和强度受焦化过程中裂纹形成的影响,裂纹多且深的焦炭,块度相对较小且强度较低。MATSUO 等^[15-16]研究炼焦煤中惰性组分对焦炭收缩的影响,发现惰性物延伸出来的裂纹阻碍了焦炭的收缩,大大降低了焦炭的收缩率。KIMURA 等^[17]利用 Gaudin-Meloy-Harris 尺寸分布函数研究,添加焦粉后会提高焦炭的平均粒径。ZHANG 等^[18-20]通过模型预测建立焦炭收缩模

型,发现炼焦条件如水分、温度等会导致焦炭收缩的增加。综上所述,目前对焦炭平均粒径的控制主要采用在炼焦煤中增加焦煤,瘦煤比例或配入焦粉,以及控制炼焦工艺条件等手段。而通过炼焦煤粒度和热解过程变化对焦炭块度的影响研究鲜有报道,因此,采用炼焦煤成焦过程热解收缩特性进行块度控制研究,尤其是量化热解收缩性能与焦炭成块性能关系意义重大。

基于炼焦煤种类和性质的差异,结焦过程中常会伴随着不同程度的热解收缩^[21-22],而炼焦煤的热解收缩程度直接决定其生成焦炭的裂纹数量,进而影响焦炭的块度和强度。因此,笔者通过研究炼焦煤在不同实验条件下的热解收缩能力、收缩动力学参数和成块性能,探讨热解收缩程度对焦炭块度的影响并建立数学关系,以期通过炼焦煤热解收缩系数和收缩动力学来有效预测焦炭的平均块度。

1 实 验

1.1 实验原料

实验用煤为国内某钢铁企业炼焦厂提供的 8 种单一煤种炼焦煤,包括兖矿气煤、双鸭山和东山恒山 1/3 焦煤、钱家营肥煤、马兰、龙湖和萨阿吉焦煤以及白壁关瘦煤。实验用煤的常规性能见表 1。

表 1 炼焦煤常规性能
Table 1 Routine analysis of coking coal

煤样	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$w(S_{t,d})/\%$	黏结指数 G	胶质层指数 Y/mm
YK 气煤	1.79	8.94	36.5	0.50	60	8.4
SY51/3 焦煤	1.54	9.60	37.6	0.31	86	14.5
DSHS1/3 焦煤	1.51	8.84	31.7	0.51	75	16.5
QJY 肥煤	0.86	9.93	33.2	1.14	93	24.4
ML 焦煤	0.84	9.54	27.9	1.43	93	20.6
LH 焦煤	0.92	10.19	27.4	0.50	88	12.4
SAJ 焦煤	1.27	10.46	23.0	0.74	77	13.7
BBG 瘦煤	0.96	8.98	18.4	2.40	38	5.5

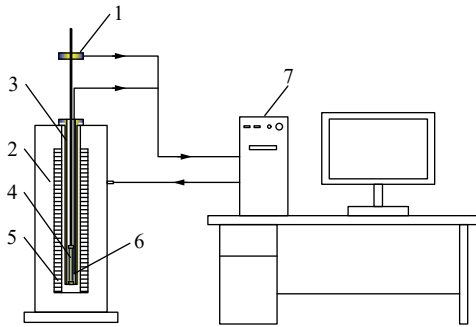
1.2 试验焦炉炼焦实验

炼焦实验要求入炉干基物料总质量为 2 kg, 入炉煤水分为 10%, 将炼焦原料搅拌均匀后装入特定纸盒中。当焦炉炉墙升温至 800 °C 并恒温 30 min 后将装炉煤推入焦炉炉膛。设置炉墙温度在 3.5 h 后升至 1 050 °C, 随后恒温。直至焦饼中心温度达到 950 °C 以上时停止加热, 用时约为 5.5 h。取出焦炭并采用湿法熄焦, 将冷却后的焦炭烘干装袋以备后续实验使用。

1.3 焦炭收缩性能及其块度的表征

1.3.1 炼焦煤热解收缩性能测定

炼焦煤的热解收缩系数采用改进的奥亚膨胀仪进行实验研究。将试验终温升高到 900 °C, 在常温~300 °C, 升温速率为 3 °C/min; 在 300~850 °C, 升温速率为 1.5 °C/min。实验装置如图 1 所示。



1—位移传感器; 2—电炉; 3—膨胀管; 4—样品; 5—加热丝;
6—热电偶; 7—温度控制和数据采集
图 1 炼焦煤热解膨胀收缩测定仪

Fig.1 Coking coal pyrolysis expansion and contraction tester

该装置可以反映煤在热塑性温度区间的收缩膨胀, 也能反应较高温度区间内的半焦收缩。另外, 该装置还具备数据自动采集功能。其方法结合 GB 5450—85《烟煤奥亚膨胀计试验》, 收缩系数计算公式为

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1)$$

其中, α 为热解收缩系数, $^{\circ}C^{-1}$; L_0 为胶质体固化后煤

笔的初始长度, mm; ΔL 为单位温度区间胶质体固化后煤笔长度变化量, mm; ΔT 为温度差, $^{\circ}C$ 。各参数表示内容如图 2 所示。

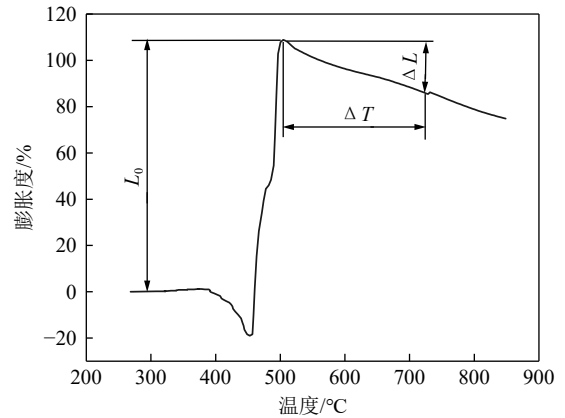


图 2 炼焦煤热解膨胀收缩

Fig.2 Expansion and contraction diagram of coking coal during pyrolysis process

在炼焦煤热解达到最大膨胀度后进入收缩阶段。假设煤笔的初始长度为 L_0 , 在某一时刻 t 煤笔长度变为 L , 则其收缩率^[23]可表示为

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\left(\frac{L_0 - L}{L_0 - L_\infty}\right)}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\gamma) \quad (2)$$

式中, γ 为炼焦煤热解收缩率, %; L_∞ 为收缩结束时的长度, mm; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度, K。

1.3.2 焦炭成块性能分析

将制得的 2 kg 焦炉焦炭冷却后, 用孔径 60、40、30 和 20 mm 的圆孔筛对焦炭进行筛分。每个筛级焦炭的质量与焦炭总质量的比为该粒级的质量分数。焦炭平均块度 (M_s)^[24]为

$$M_s = \sum d_i \alpha_i \quad (3)$$

式中, M_s 为焦炭平均块度, mm; d_i 为按筛级上、下限焦炭直径的平均值, mm; α_i 为按筛级上、下限的焦炭质量分数, %。

若筛分组成由 60、40、30 和 20 mm 筛孔测得, 则

$$M_s = \sum d_i \alpha_i = 60\alpha_{>60} + 50\alpha_{40\sim60} + 35\alpha_{30\sim40} + 25\alpha_{20\sim30} + 20\alpha_{<20} \quad (4)$$

式中, $\alpha_{>60}$ 、 $\alpha_{40\sim60}$ 、 $\alpha_{30\sim40}$ 、 $\alpha_{20\sim30}$ 和 $\alpha_{<20}$ 依次对应粒级 >60 、 $40\sim60$ 、 $30\sim40$ 、 $20\sim30$ 和 <20 mm 的焦炭质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 炼焦煤变质程度及细度对焦炭成块性能影响

2.1.1 煤化度对焦炭成块性能影响

为了研究炼焦煤性质与其形成焦炭性状的关联性, 实验对各单种煤进行 2 kg 焦炉炼焦实验, 对形成焦炭的粒度分布进行了分析, 结果如图 3 所示。

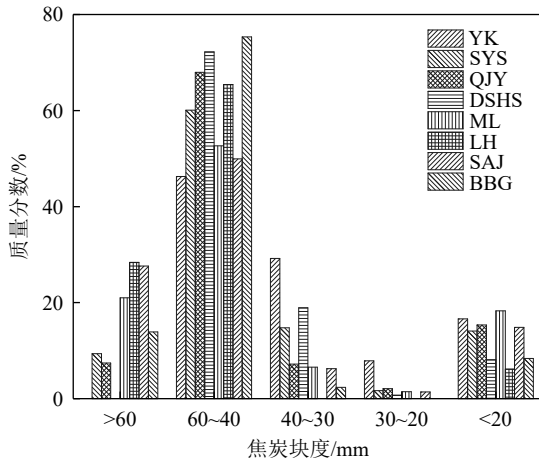


图 3 不同变质程度炼焦煤焦炭块度分布

Fig.3 Distribution of coke lumpiness size of coking coal with different metamorphic degree

由图 3 可以看出, 不同变质程度炼焦煤的块度分布有较大差别。LH 焦煤、SAJ 焦煤和 ML 焦煤焦炭块度大于 60 mm 部分占比较高, 均在 20% 以上; BBG 瘦煤、SYS1/3 焦煤和 QJY 肥煤焦炭块度大于 60 mm 的占比较低, 仅为 10% 左右; 而 YK 气煤和 DSHS1/3 焦煤的焦炭粒度块度普遍较小, 均小于 60 mm。其中 QJY 肥煤、ML 焦煤、LH 焦煤、SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤焦炭块度大于 40 mm 部分占比超过 70%, LH 焦煤和 BBG 瘦煤则达到 80% 以上, 而 YK 气煤和 DSHS1/3 焦煤形成焦炭的大块较少, 这也是由于自身的高挥发分和低黏结性造成的。

由图 4 可以看出, 焦炭的平均块度随炼焦煤变质程度的增加呈先增大后减小的趋势。YK 气煤焦炭平

均块度最小为 38.9 mm, 焦炭平均块度较大的是 LH 焦煤、SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤, 分别为 51.0、50.5 和 48.5 mm。由此可知, 在热解收缩时, 挥发分较高的炼焦煤成焦后焦炭块度较小。YK 气煤、SYS1/3 焦煤、QJY 肥煤和 DSHS1/3 焦煤成块性相对较差, 而 LH 焦煤、SAJ 焦煤和 BBG 焦煤的挥发分相对较低, 焦炭的成块性能增强明显。在热解过程中收缩能力强的焦炭, 在半焦收缩时, 焦炭间互相作用力大使焦炭裂纹多且深, 易碎, 导致平均块度较小。

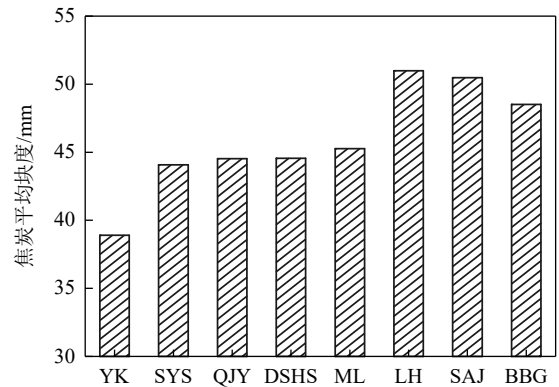


图 4 不同变质程度炼焦煤形成焦炭的平均块度

Fig.4 Average particle size of coke of coking coal with different metamorphic degree

2.1.2 入炉煤细度对焦炭成块性能影响

入炉煤细度对焦炭块度影响较大, 为了在后续实验中选取最优细度, 更好地呈现热解收缩对焦炭块度的影响, 在此首先要确定入炉煤合理细度。实验研究了不同细度下炼焦煤炭化后焦炭成块性及其块度分布的变化规律。焦炭的块度分布和平均块度如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 焦炭的块度与其入炉煤细度有较为密切的关系, 且不同煤化度炼焦煤受细度影响程度不同。YK 气煤焦炭块度较小, 不同细度下焦炭块度大于 60 mm 占比均为 0。随入炉煤细度的增加, YK 气煤大块焦比例增加。当入炉煤细度由 65% 增加到 80%, 焦炭块度大于 40 mm 部分的占比由 22.3% 变为 50.9%, 提高了 28.6%。但当入炉煤细度继续升高到 85% 时, 焦炭块度大于 40 mm 部分的占比又有较大下降。可知, YK 气煤的最佳入炉煤细度为 80%。QJY 肥煤只有在入炉煤细度为 75% 时, 出现了块度大于 60 mm 的焦炭, 其余入炉煤细度下焦炭的块度均小于 60 mm, 但当入炉煤细度为 75% 时, 焦炭块度在 40~60 mm 占比最高为 68.0%。由此可知, QJY 肥煤的最佳入炉煤细度为 75%。QJY 肥煤焦炭块度小于 20 mm 部分的占比要明显高于其他炼焦煤, 这是由于 QJY 肥煤胶质体数量较多, 热解时膨胀性能

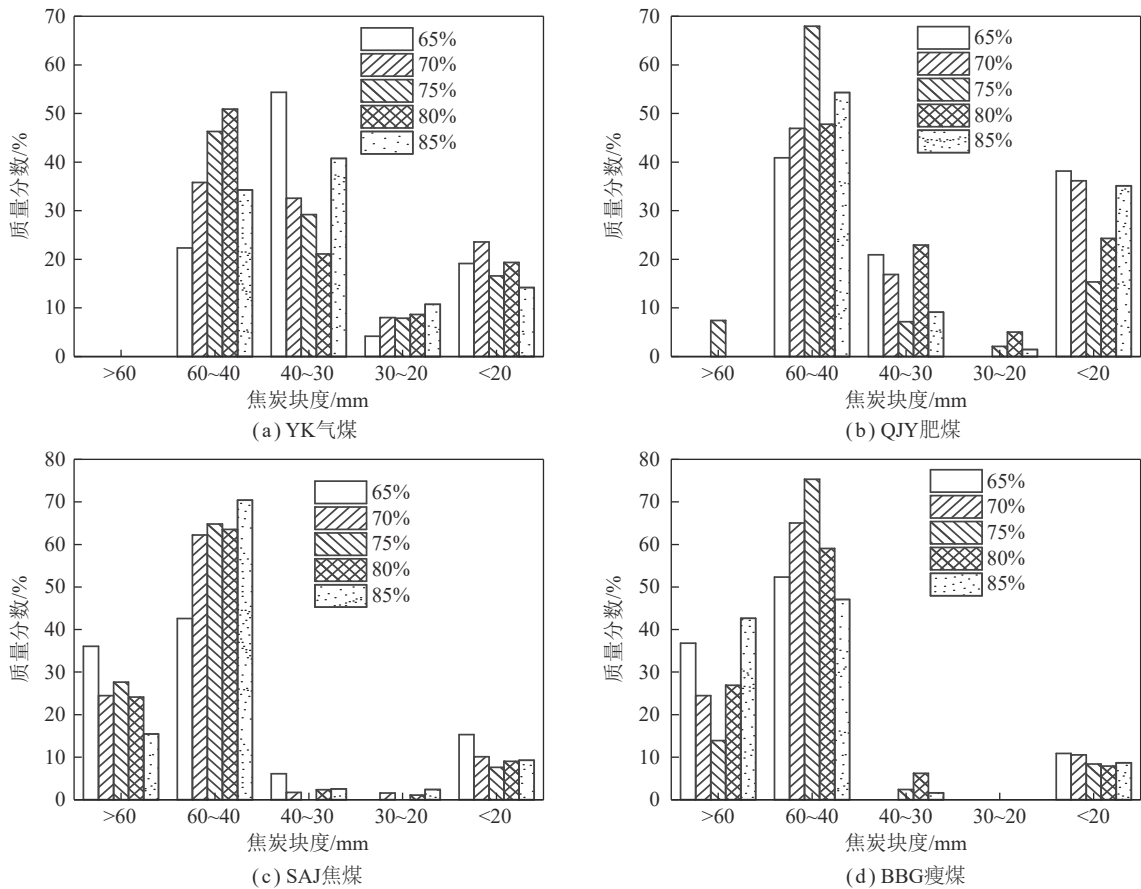


图 5 不同细度炼焦煤形成焦炭块度的分布

Fig.5 Distribution of lumpiness size of coking coal with different fineness

好,生成的焦炭裂纹多造成的。相比于 YK 气煤和 QJY 肥煤, SAJ 焦煤焦炭块度较好,在不同入炉煤细度下,块度大于 40 mm 占比均能在 80% 以上。随着入炉煤细度的提高,大于 60 mm 部分占比略有下降,40~60 mm 部分占比提升明显,且小于 20 mm 的焦粉比例较低。综合来看,SAJ 焦煤细度在 75% 最为合理。BBG 瘦煤焦炭粒度大于 60 mm 的占比随入炉煤细度的升高呈先减小后增大的趋势。在入炉煤细度为 85% 时,焦炭块度大于 60 mm 的占比最高为 42.7%;在入炉煤细度为 75% 时,焦炭块度大于 60 mm 的占比最低为 36.8%。但在不同细度下,焦炭块度在 40 mm 以上的占比相仿,综合考虑,BBG 瘦煤最佳的入炉煤细度为 80%~85%。

由图 6 可知, YK 气煤、QJY 肥煤和 SAJ 焦煤的焦炭平均块度均随着入炉煤细度的增大呈先升高后降低趋势。但 YK 气煤和 SAJ 焦煤块度随细度变化较平缓, QJY 肥煤在 75% 细度时焦炭块度有明显提升。当细度为 75% 时,焦炭的平均块度最大,其中 SAJ 焦煤的平均块度为 50.5 mm,明显高于 YK 气煤的 38.9 mm 和 QJY 肥煤的 44.5 mm。在配煤炼焦时,将 YK 气煤、QJY 肥煤和 SAJ 焦煤细度控制在 75% 附

近,有利于焦炭块度的提升。而 BBG 瘦煤焦炭的平均块度随入炉煤细度的增加呈先减小后增大的趋势。在入炉煤细度为 75%,焦炭的平均块度最小仅为 48.5 mm;在入炉煤细度为 85%,焦炭的平均块度最大为 51.4 mm。瘦煤在配煤炼焦时,粉的稍微碎一些,有利于焦炭块度的提高。

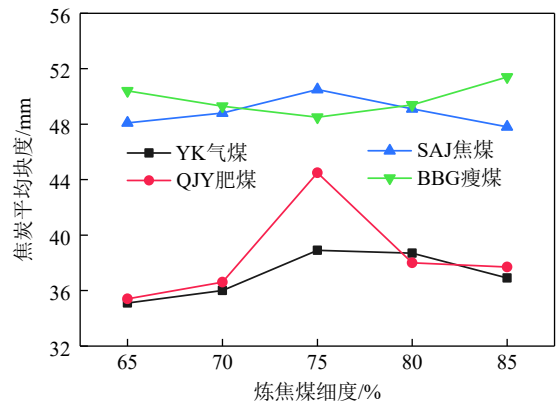


图 6 炼焦煤细度对焦炭平均块度的影响

Fig.6 Effect of fineness on average lumpiness size of coke

2.2 炼焦煤热解收缩过程

基于炼焦煤成焦原理,煤料在热解过程中的热解收缩能力对焦炭性能具有重要影响。由 2.1.2 节可知,

除 BBG 瘦煤外,炼焦煤在细度为 75% 时,焦炭成块性能相对最佳。所以实验探讨了 8 种典型炼焦煤在此细度下热解过程中自身膨胀性能、热解收缩系数和热解收缩动力学变化规律,结果如图 7 所示。

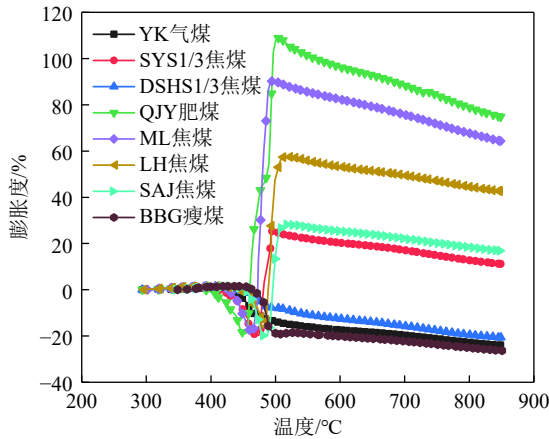


图 7 炼焦煤热解过程膨胀收缩度曲线

Fig.7 Expansion-contraction curves of coking coal during pyrolysis

由图 7 可知,不同变质程度炼焦煤在热解过程中膨胀和收缩能力不同。YK 气煤和 DSHS1/3 焦煤热解时产生的胶质体稳定性差,挥发分快速冲破胶质体,故无膨胀性能;SYS1/3 焦煤的最大膨胀度为 25.3%,QJY 肥煤的黏结性较好,在热解时产生的胶质体数量多,胶质体性质稳定,透气性差。当挥发分析出时,要克服的阻力较大,所以其膨胀度最大为 107.8%。ML 焦煤原于自身较好的黏结能力,所以膨胀度仅次于 QJY 肥煤达到 90.2%。同为焦煤,但由于黏结指数和胶质层厚度的差异,LH 焦煤无论是在黏结能力还是在胶质体数量上均低于 ML 焦煤,膨胀度为 57.5%。SAJ 焦煤变质程度在焦煤中偏低,黏结性指标较 ML 焦煤有一定差距,所以热解过程中的最大膨胀度仅为 28.2%,BBG 瘦煤热解时产生的胶质体含量少,难以形成稳定的液膜,气体能够轻易穿透并逸出,呈现仅收缩状态。

各单种炼焦煤在热解温度 480~530 °C 时,达到膨胀度最大值,随着热解温度的继续升高,炼焦煤开始进入半焦收缩阶段。各炼焦煤的半焦收缩系数曲线如图 8 所示。由图 8 可知,在热解过程中,炼焦煤会产生 2 个收缩峰,第 1 收缩峰在 500~550 °C,第 2 收缩峰在 700~750 °C。由于第 2 收缩峰与煤性质关系不大,主要与炼焦条件有关,而不同炼焦煤则是在同一温度条件下进行的。所以笔者着重研究炼焦煤的第 1 收缩峰。第 1 收缩峰主要与煤的变质程度有关,随着变质程度的升高,收缩系数呈现先升高后降

低的趋势,且产生峰值时的温度向高温段偏移。变质程度较低的 YK 气煤、SYS1/3 焦煤和 DSHS1/3 焦煤挥发分较高,热解过程中气体逸出较多,收缩系数较高,且热解收缩系数达到最大时温度低,未形成较厚胶质体时固化层就开始收缩,单独炼焦时生成的焦炭裂纹数量较多,焦炭块度和强度偏小。QJY 肥煤热解收缩系数与 DSHS1/3 焦煤相近,层间剪应力作用较大,但其黏结性强,塑性区间大,胶质体质量好,焦炭强度优于 DSHS1/3 焦煤且裂纹数量少且浅。ML 焦煤和 LH 焦煤收缩系数虽低于 QJY 肥煤,但膨胀收缩能力较好,焦炭块度相对较大。SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤碍于自身黏结能力的影响,热解过程中产生的胶质体较少,收缩能力较差。

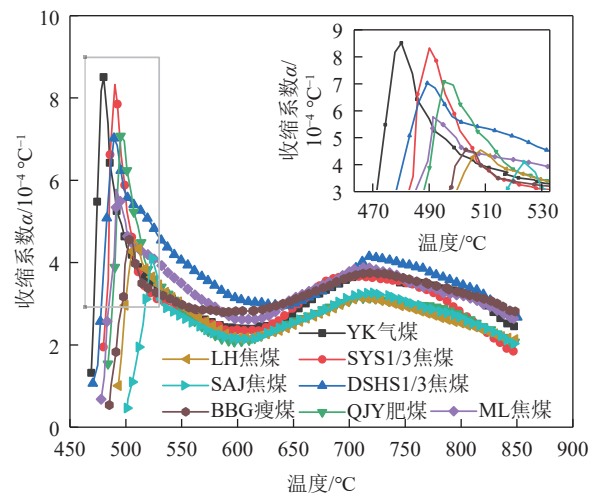


图 8 炼焦煤热解收缩系数曲线

Fig.8 Pyrolysis shrinkage coefficient curves of coking coal

2.3 炼焦煤热解收缩动力学研究

对热解收缩过程进行动力学分析,可以通过活化能较准确的分析炼焦煤收缩能力以及收缩难易程度。由于炼焦煤热解过程反应机理相同,选取 SYS1/3 焦煤在反应级数 n 分别为 1、2 和 3 下进行动力学拟合,以选取最佳的反应模型, $\ln[-\ln(1-\gamma)/T^2]$ 和 $\ln\left[1 - \frac{(1-\gamma)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 与 $1/T$ 曲线如图 9 所示。

通过图 9 可知,在炼焦煤 480~850 °C 的热解收缩温度区间里,一级反应的动力学拟合曲线相关系数 r 最好达 0.987。说明在此温度区间的热解收缩过程,更符合一级动力学反应模型。对图 8 中 8 种炼焦煤收缩度曲线进行动力学分析,动力学参数见表 2。8 种炼焦煤的热解收缩过程拟合曲线的相关系数 r 都可以达到 0.977 以上。且随着炼焦煤变质程度的加深,收缩温度范围逐渐偏向高温段,初始温度由 YK 气煤的 491 °C 提高到 BBG 瘦煤的 526 °C。收缩结束温度

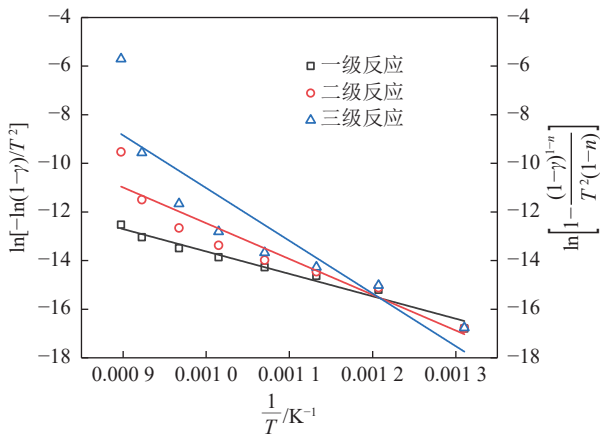


图 9 不同反应级数 SYS1/3 焦煤 $\ln[-\ln(1-\gamma)/T^2]$ 和

$$\ln\left[1 - \frac{(1-\gamma)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \text{ 与 } 1/T \text{ 曲线}$$

Fig.9 $\ln[-\ln(1-\gamma)/T^2]$ and $\ln\left[1 - \frac{(1-\gamma)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ and $1/T$ curves of SYS1/3 with different reaction level

表 2 炼焦煤热解收缩动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of pyrolysis shrinkage of coking coal

煤种	温度/℃	活化能/ (kJ · mol ⁻¹)	指前因子 A/ min ⁻¹	相关系数 r
YK 气煤	491~849	70.1	0.365	0.980
SYS1/3 焦煤	494~849	77.0	0.516	0.981
DSHS1/3 焦煤	490~849	80.7	0.677	0.986
QJY 肥煤	501~848	80.8	0.642	0.977
ML 焦煤	494~848	92.3	1.057	0.992
LH 焦煤	514~847	106.1	2.134	0.982
SAJ 焦煤	517~847	118.9	3.770	0.982
BBG 瘦煤	526~851	131.5	6.618	0.988

BBG 瘦煤为 851 ℃, 同样为 8 种炼焦煤之最。随着炼焦煤变质程度的提高, 热解收缩时需要的活化能逐渐提高, 其中 LH 焦煤、SAJ 焦煤和 BBG 瘦煤热解收缩的活化能高于 100 kJ/mol 分别达到 106.1、118.9 和 131.5 kJ/mol。这是因为变质程度高的煤, 大分子芳香结构居多, 芳香环缩合程度高。热解时需要更高的能量才能使芳香结构分解, 完成收缩过程。

2.4 炼焦煤热解收缩系数及活化能与其焦炭平均块度的关系

2.4.1 炼焦煤热解收缩系数与焦炭平均块度的关系

根据上述实验得知, 炼焦煤挥发分的差异性以及在热解过程中表现出的不同收缩能力, 使得不同变质程度炼焦煤的成块性能有明显差异。但都没有建立挥发分和焦炭块度的紧密联系。所以实验进一步研究炼焦煤热解收缩系数与焦炭平均块度的关系, 将炼

焦煤热解收缩过程中收缩系数的最大值与该焦炭的平均块度进行关联, 结果如图 10 所示。

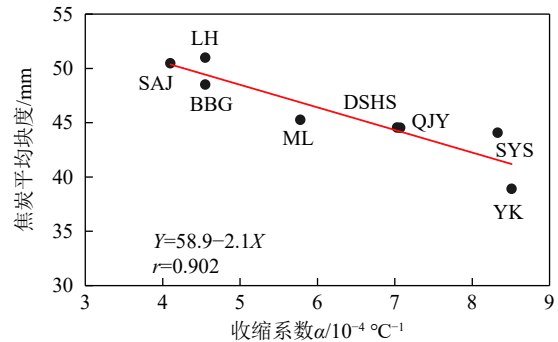


图 10 炼焦煤热解收缩系数与焦炭平均块度的关系

Fig.10 Relation between pyrolysis shrinkage coefficient and coke average lumpiness size

研究了 8 种不同煤化度炼焦煤在 500~550 ℃ 收缩能力对其焦炭平均块度的影响。随着炼焦煤热解收缩系数的提高, 焦炭的平均块度呈现降低趋势。收缩系数高, 说明碳骨架间相互作用能力强, 收缩过程中碳骨架受到的冲击更剧烈, 超过焦炭自身强度后, 骨架破碎, 块度相应变小。SAJ 焦煤热解收缩系数最小为 $4.10 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 但焦炭的平均块度却高达 50.5 mm。焦炭平均块度仅为 38.9 mm 的 YK 气煤热解收缩系数则高达 $8.51 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。通过 8 种炼焦煤热解收缩系数与焦炭平均块度的分析, 建立了相关系数为 0.902 的回归方程, 可使炼焦煤通过热解收缩过程变化来较为准确的预测焦炭块度。

2.4.2 炼焦煤热解收缩活化能与焦炭平均块度的关系

由 2.4.1 节可知, 在炼焦煤热解收缩过程中, 收缩系数对焦炭块度有较为明显作用。然而热解收缩活化能又对收缩程度起到至关重要的作用, 为了更准确、具体了解热解活化能对热解收缩, 进而对焦炭块度的影响。热解收缩所需活化能与焦炭平均块度的关系如图 11 所示。

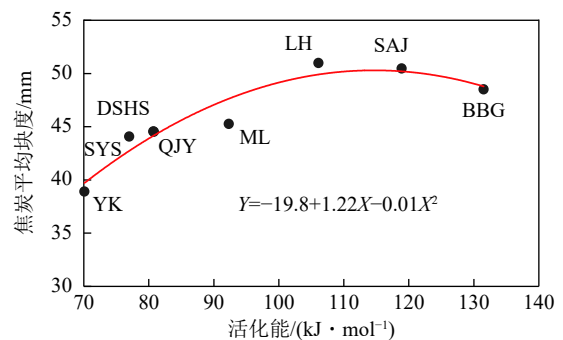


图 11 炼焦煤热解所需活化能与焦炭平均块度的关系

Fig.11 Relation between activation energy and coke average lumpiness size

由表 2 可知, 8 种炼焦煤的热解收缩活化能在 70~140 kJ/mol, 随着热解所需活化能的升高, 焦炭的平均块度呈现先升高后降低的趋势。在热解过程中, YK 气煤仅需 70.1 kJ/mol 就能完成收缩过程, 而 BBG 瘦煤则需要 131.5 kJ/mol 完成此过程。在相同的炼焦条件及热量输出下, YK 气煤会先一步并剧烈的完成收缩过程, 会对焦炭骨架施加更多的外力, 导致焦炭的平均块度较低仅为 38.9 mm。BBG 瘦煤相对 YK 气煤收缩时需要更高的热量, 所以收缩过程会更难更缓慢的进行, 焦炭骨架间相互作用力更小, 形成焦炭平均块度较高, 达到 48.5 mm。其中 LH 焦煤和 SAJ 焦煤虽然活化能低于 BBG 瘦煤, 但焦炭平均块度则高于 BBG 瘦煤, 这是因为 LH 焦煤和 SAJ 焦煤虽然热解收缩程度高于 BBG 瘦煤, 但这 2 种焦煤在黏结能力上强于 BBG 瘦煤, 收缩时能够更好地将煤粒结合到一起, 形成高强度碳骨架结构^[25-26]。建立了炼焦煤热解收缩活化能与焦炭平均块度的关系方程, 2 者相关系数为 0.94。进而通过热解收缩系数与收缩活化能的变化共同预测焦炭平均块度, 为炼焦焦炭质量的提高提供技术支持。

3 结 论

(1) 不同煤化度炼焦煤成焦后焦炭块度不同, 高挥发分 YK 气煤和 DSHS1/3 焦煤形成焦炭块度较小, 平均块度分别为 38.9、44.1 mm, 挥发分较低的 SAJ 焦煤和 BBG 焦煤形成焦炭的平均块度分别为 50.5 和 48.5 mm。且炼焦煤细度不同, 平均块度亦有差异, YK 气煤、QJY 肥煤和 SAY 焦煤在细度 75% 时, 所炼制焦炭平均块度最大, 而 BBG 瘦煤则在细度 85% 时, 获得焦炭平均块度最大值。

(2) 炼焦煤在热解温度 500~550 °C 会产生收缩峰, 炼焦煤收缩系数随着煤变质程度升高呈下降趋势。低变质程度 YK 气煤收缩系数为 $8.51 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 变质程度较高的 BBG 瘦煤收缩系数为 $4.55 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

(3) 通过对炼焦煤热解收缩动力学的研究发现, 随着炼焦煤变质程度的加深, 热解收缩初始温度和所需活化能均有所提高。从 YK 气煤的 491 °C 和 70.1 kJ/mol 提高到 BBG 瘦煤的 526 °C 和 131.5 kJ/mol。

(4) 炼焦煤热解收缩系数对焦炭块度均有较大影响, 且具有很好的线性相关性, 热解收缩系数 α 与焦炭平均块度 M_s 的线性方程相关系数为 0.90。因此, 可以通过炼焦煤热解收缩系数预测焦炭的平均块度。

参考文献(References):

[1] ZHU K, CHEN Z M, YE S X, et al. Gasification of iron coke and co-

gasification behavior of iron coke and coke under simulated hydrogen-rich blast furnace condition[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2022, 29(10): 1839-1850.

[2] ZHANG H N, DONG J P, WEI C, et al. Future trend of terminal energy conservation in steelmaking plant: Integration of molten slag heat recovery-combustible gas preparation from waste plastics and CO₂ emission reduction[J]. *Energy*, 2022, 239: 122523.

[3] ZHUO Y T, HU Z J, SHEN Y S. CFD study of hydrogen injection through tuyeres into iron making blast furnaces[J]. *Fuel*, 2021, 302: 120804.

[4] ZHAO Z G, YU X B, SHEN Y S, et al. Model study of shaft injection of reformed coke oven gas in a blast furnace[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 34(11): 15048-15060.

[5] NOMURA S. Effect of coal briquette size on coke quality and coal bulk density in coke oven[J]. *Tetsu to Hagane*, 2020, 106(9): 12-20.

[6] 李朋, 代鑫, 齐二辉, 等. 影响焦炭粒度稳定性的因素分析[J]. *燃料与化工*, 2022, 53(3): 11-15.

LI Peng, DAI Xin, QI Erhui, et al. Analysis of factors affecting coke grain size stability[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2022, 53(3): 11-15.

[7] 荆菊平. 增块剂改善焦炭块度的应用研究[J]. *山西化工*, 2021, 41(1): 161-163.

JING Juping. Application research on improving coke briquetting degree with bulking agent[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2021, 41(1): 161-163.

[8] 刁瑞, 王储, 朱谢飞, 等. 炭化程度对核桃壳焦孔隙结构和燃烧特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(10): 1173-1180.

DIAO Rui, WANG Chu, ZHU Xiefei, et al. Influence of carbonization degree of walnut shell char on pore structure and combustion characteristics[J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 2019, 47(10): 1173-1180.

[9] 杨志荣, 孟庆岩, 黄戒介, 等. 神木煤与不同黏结煤共热解交互作用规律的研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 641-648.

YANG Zhirong, MENG Qingyan, HUANG Jiejie, et al. Interaction between Shenmu coal and different caking coals during copyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 2018, 46(6): 641-648.

[10] 王超, 王甘霖, 梁金宝, 等. 炼焦煤特性对焦炭粒度影响研究[J]. *鞍钢技术*, 2021(6): 12-16, 25.

WANG Chao, WANG Ganlin, LIANG Jinbao, et al. Study on effect of coking coal characteristics on coke particle sizes[J]. *Angang Technology*, 2021(6): 12-16, 25.

[11] 郭江, 王美君, 申岩峰, 等. 煤热解挥发物对炼焦煤塑性体渗透性的调控研究[J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(6): 724-734.

GUO Jiang, WANG Meijun, SHEN Yanfeng, et al. Regulation of permeability of plastic layer of coking coal by volatiles from coal pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 2022, 50(6): 724-734.

[12] TAE J P, KWANG H K, JONG H L. Coke size degradation and its reactivity across the tuyere regions in a large-scale blast furnace of Hyundai Steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51: 1282-1288.

[13] JIN K C, SEUNG M L, MIN S S. Effect of coke size on reducing

- agent ratio(RAR) in blast furnace[J]. *ISIJ International*, 2018, 58: 2228–2235.
- [14] 许世森, 周必茂, 王肖肖, 等. 高温下煤焦孔结构系数变化规律及其气化速率影响的研究[J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(9): 1–10.
XU Shisen, ZHOU Bimao, WANG Xiaoxiao, et al. Study on the variation of pore structure parameter of coal char at high temperature and its effect on gasification rate[J]. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 2022, 50(9): 1–10.
- [15] MATSUO Shohei, SAITO Yasuhiro, MATSUSHITA Yohsuke, et al. Numerical investigation of the effect of inert components on the shrinkage phenomenon of coke[J]. *ISIJ Interational*, 2019, 59(8): 1495–1505.
- [16] ZHONG H B, ZHANG J T, ZHU Y Q, et al. Multi-fluid modeling biomass fast pyrolysis with particle shrinkage model for complex reaction kinetics[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2018, 128: 36–45.
- [17] KIMURA Y, GOTO Y, NISHIBATA Y. Effect of coke breeze on fissure formation of coke[J]. *ISIJ Interational*, 2019, 59(8): 1488–1494.
- [18] ZHANG G J, SU A T, ZHANG Y F, et al. Shrinkage character in the process of semi-coke formation[J]. *Chiang Mai Journal of Science*, 2015, 42(2): 401–406.
- [19] WANG Q, ZHANG T K, ZHAO Y Q, et al. Carbonized shrinkage force of anthracite briquette and large tamped coal cake[J]. *Fuel*, 2019, 257: 116029.
- [20] FEHSE F, SCHRODER H W, KIM R. Influence of draff as coking additive on the quality of lump coke using non-baking coals[J]. *Fuel*, 2019, 250: 98–102.
- [21] 申岩峰. 高硫煤配煤炼焦硫分定向调控及成焦过程研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
SHEN Yanfeng. Investigation on dirctional regulation of sulfur and coking process during coal-blending coking of high-sulfur coal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [22] 武强, 朱子宗, 焦万谊, 等. 新疆低质炼焦煤改质及高强度冶金焦炭的制备[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(10): 3357–3364.
WU Qiang, ZHU Zizong, JIAO Wanyi, et al. Production of high strength metallurgical coke by modification of xinjiang low quality coking coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10): 3357–3364.
- [23] COAST A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermo-gravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68–69.
- [24] 姚昭章, 郑明东. 炼焦学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018: 22–23.
- [25] GHOSH B, SAHOO B K, JHA P K, et al. Understanding the impact of coal blend properties on the coke strength[J]. *Coke and Chemistry*, 2022, 65(7): 253–260.
- [26] GYEONG-MIN Kim, KEVIN Yohanes Lisandy, YANUAR Yudhi Isworo, et al. Investigation into the effects of ash-free coal binder and torrefied biomass addition on coke strength and reactivity[J]. *Fuel*, 2018, 212: 487–497.