

Study on Carbon Reactivity of Blast Furnace Dust

Shiqin Li, Xiang Yuan, Yang Li

University of Science and Technology Beijing, Beijing

Email: 13051509620@163.com

Received: Jul. 28th, 2017; accepted: Aug. 18th, 2017; published: Aug. 24th, 2017

Abstract

First, the bag ash, gravity ash, pulverized coal sintering machine were made of carbon pellets, high temperature self-reduction experiment. The microcrystalline structure was studied after pickling, bagging ash, gravity ash and pulverized coal. The carbonation reaction of the three carbonaceous materials after the pickling was carried out by differential thermal equipment. Finally, the kinetic calculation was carried out. The results show that the rate of metallization after reduction of carbonaceous pellets is pulverized coal pulverized coal particles > bag ash carbonaceous pellets > gravity gray carbon pellets. The degree of ordering of pulverized coal^w, bag ash^w and gravitational ash^w carbonized microcrystals increased in turn, and the gasification reactivity decreased in turn. The apparent activation energies of bag gray^w, gravity gray^w and pulverized coal^w were 136.64 kJ/mol, 88.00 kJ/mol and 181.12 kJ/mol, respectively, calculated using the homogeneous model.

Keywords

Blast Furnace Dust, Carbonaceous, Reductive

高炉除尘灰碳质反应性研究

李世钦, 袁 骧, 李 洋

北京科技大学, 北京

Email: 13051509620@163.com

收稿日期: 2017年7月28日; 录用日期: 2017年8月18日; 发布日期: 2017年8月24日

摘 要

先以布袋灰、重力灰、煤粉分别于烧结机尾灰制成含碳球团, 进行高温自还原实验。再将布袋灰、重力灰、煤粉进行酸洗后研究其微晶结构, 并通过差热设备进行碳的气化反应实验, 最后进行动力学计算。

结果表明：含碳球团还原后的金属化率为煤粉含碳球团 > 布袋灰含碳球团 > 重力灰含碳球团。酸洗后煤粉^w、布袋灰^w、重力灰^w碳质微晶结构的有序化程度依次增大，气化反应性依次降低。使用均相模型计算的得到布袋灰^w、重力灰^w和煤粉^w的表观活化能分别为136.64 kJ/mol、88.00 kJ/mol和181.12 kJ/mol。

关键词

高炉除尘灰，碳质，还原性

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

炼铁工艺的副产品高炉除尘灰是最复杂的冶金残渣之一，如果不妥善处理，可能造成水，大气和土壤污染，破坏生态环境，造成环境危害[1] [2] [3] [4]。

将除尘灰制备成含碳球团可以有效的回收其中 Fe、C 等有价值元素，国内外学者对此作了很多研究。孟巍等[5]采用了高炉除尘灰配加铁精矿和煤粉，造球后高温焙烧的路线，结合实验结果及实际生产的条件，推荐的工艺参数为焙烧温度 1200℃，焙烧时间 30 min，配加 15%的无烟煤，球团碱度为 0.8。张建良[6]等通过能谱、差热及热重分析等用正交试验设计方法得到了最佳工艺条件：焙烧温度 1200℃，焙烧时间 35 min，煤粉的添加量为 10%。脱锌率可达到 99.76%。巨建涛等[7]发现粉尘球团可以在弱氧化气氛下进行还原，粉尘球团的脱锌率和金属化率随温度、时间的增加而升高。邢相栋[8]发现在最佳工艺参数为还原温度 1350℃，还原时间 30 min，配煤量 4%的条件下的脱锌率和金属化率分别为 99.75%和 99.46%，精矿产率为 45.63%，铁回收率为 95.76%。刘瑜[9]等研究发现碳热还原焙烧高炉瓦斯泥可有效脱除高炉瓦斯泥中的锌。在焙烧温度为 1423 K，焙烧时间 180 min，物料粒径 9.5~10.5 mm 的最佳工艺条件下，高炉瓦斯泥脱锌率达 99.2%，可返回高炉使用。

另外国内外学者对高炉除尘灰碳质进行了大量研究的研究。一方面集中在定量分析出未燃煤粉量，从而得知计算煤粉在高炉中利用率情况；另一方面通过研究除尘灰中焦炭颗粒获得焦炭在高炉中的热行为[10]。

热重分析(TGA)已广泛用于表征燃料的燃烧行为和动力学研究。通过这种热力学分析，可以了解燃料的燃烧特性和机理。等温法只能研究粉尘的总体反应性，在实际情况下反应温度经常发生变化，用因此非等温方法研究动力学参数可以更准确地评估反应过程。但是迄今为止，还没有高炉除尘灰中碳质反应性的动力学研究。

高炉除尘灰中含有大量的 C 元素，可以利用其碳质代替煤粉等常规还原剂来制备含碳球团，但是对于除尘灰中碳质的还原性的研究较少。因此本文对高炉除尘灰碳质进行提取并研究区还原性，并制备成含碳球团，研究其反应性对含碳球团还原的影响，已期为工业生产提供参考和依据。

2. 实验

2.1. 原料的准备

实验的主要原料为高炉布袋灰和重力灰，其化学成分如表 1 所示。

Table 1. Chemical composition of dust, wt%**表 1.** 粉尘的化学成分, wt%

试样名称	TFe	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K	Na	Zn
重力除尘灰	47.52	23.40	5.15	2.45	3.27	0.45	0.054	0.07	0.24
布袋除尘灰	37.45	31.10	4.85	2.58	2.41	1.21	0.476	0.68	1.17

2.2. 酸洗脱灰

将筛分后的煤粉、布袋灰、重力灰分别称取 20 g 样品放入到玻璃杯中, 加入 200 ml 6 mol/L 盐酸并不断搅拌, 将玻璃杯在 75℃ 恒温水浴锅中保温, 保温 12 h 后用蒸馏水洗涤并用真空抽滤器抽滤, 反复的洗涤抽滤三次以去除其中的盐酸, 然后放入烘干箱干燥 2 h 以去除样品中的水。再用同样的方法经过氢氟酸酸洗, 最后得到脱灰后的样品, 将酸洗后的样品命名为布袋灰^w、重力灰^w、煤粉^w。

2.3. 碳气化反应差热实验

将布袋灰^w、重力灰^w和煤粉^w作为原料, 实验仪器为 HCT-2C 型综合热分析仪(如图 1 所示)。用氧化铝坩埚盛放 5 mg, 的还原剂, 通入 100 ml/min 的 CO₂ 作为反应气, 升温速率为 10℃/min。

3. 实验结果及分析

3.1. 除尘灰碳质的微观结构

为了弄清除尘灰碳质还原性不同的原因, 将除尘灰和煤粉都进行酸洗, 表 2 为酸洗前后的工业分析。酸洗后三种碳质的灰分和挥发分均显著降低, 固定碳含量均在 90% 以上。

为了弄清除尘灰和煤粉中碳质的微晶结构, 对其做了 X 射线衍射分析, 图 2 为煤粉、布袋灰^w、重力灰^w、煤粉^w的 XRD 图谱。从上往下看酸洗后的碳质煤粉^w、布袋灰^w、重力灰^w, 其衍射峰峰形逐渐变尖, 且峰高逐渐增高, 说明他们的微晶结构有序化程度逐渐升高。赵迪[11]研究发现布袋灰和重力灰中碳质来源于风口未燃煤粉和未消耗焦炭, 其碳质中未燃煤粉含量分别为 44.99%、13.47%, 剩余来源于未消耗焦炭。一般焦的有序化程度高于煤, 布袋灰相比重力灰煤粉含量更高, 焦粉含量低, 因此碳的有序化程度低于重力灰。

XRD 衍射可以获得微晶参数, 利用微晶参数可以进而评价其石墨化程度。其计算公式如下:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta(002)} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta(002) \cos \theta(002)} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{0.89\lambda}{\beta(100) \cos \theta(100)} \quad (3)$$

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (4)$$

式中 β : 特征峰的半高宽; λ : X 射线波长, 0.15405 nm; θ : 特征峰衍射角; d : 微晶层间距。

表 3 为微晶参数的计算结果, 煤粉在酸洗后 L_c 有所增大, 酸洗使有序化程度有所增加。对比酸洗后的三种碳质, 但芳香层片的堆积高度 L_c 和碳原子网堆砌层数 N 值从均为煤粉^w < 布袋灰^w < 重力灰^w, 说明其碳的微晶结构的有序化程度逐渐增加。

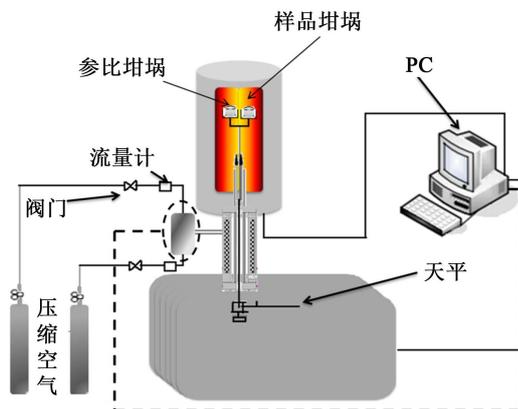


Figure 1. Integrated thermal analyzer diagram

图 1. 差热设备意图

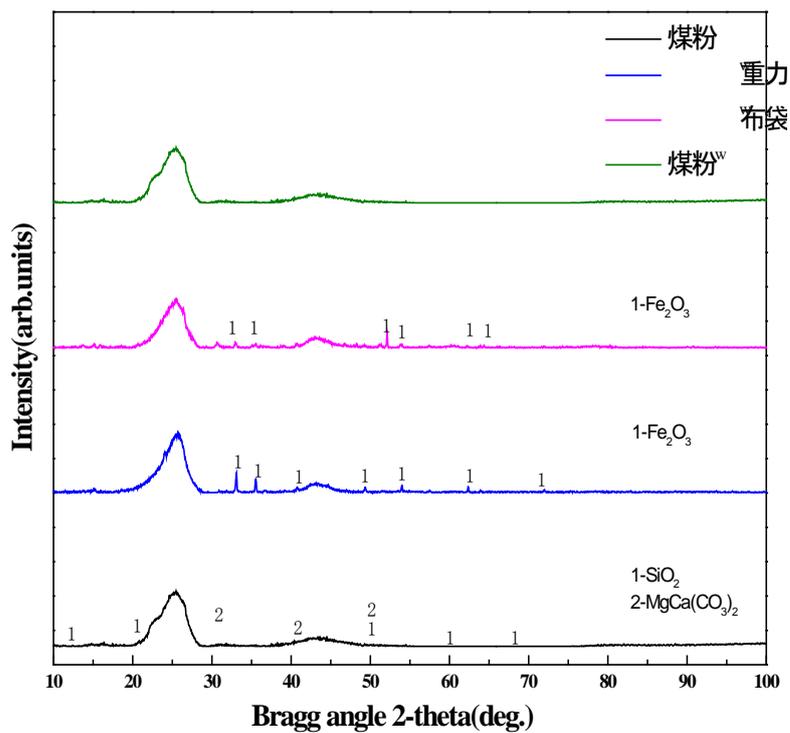


Figure 2. XRD pattern of samples

图 2. 样品的 X 射线衍射图谱

Table 2. Industrial analysis of samples before and after pickling, wt%

表 2. 样品酸洗前后的工业分析, wt%

样品		V _d	A _d	FC _d
酸洗前	布袋灰	4.03	65.57	30.4
	重力灰	3.59	73.71	22.7
	煤粉	8.63	7.71	83.66
酸洗后	布袋灰 ^w	1.5	4.95	93.55
	重力灰 ^w	2.11	5.86	91.03
	煤粉 ^w	1.23	3.15	95.62

Table 3. Dust parameters and microcrystalline parameters of coal dust
表 3. 除尘灰和煤粉的微晶参数

样品		2θ (002)	L_c	L_a	d_{002}	N
酸洗前	煤粉	25.864	1.182	1.494	0.177	6.694
	煤粉 ^w	26.092	1.353	1.441	0.175	7.723
酸洗后	重力灰 ^w	25.676	1.557	2.552	0.178	8.758
	布袋灰 ^w	25.814	1.722	2.638	0.177	9.735

3.2. 脱灰后的碳质的气化反应性

由于碳的气化反应为气-固反应，气化反应的失重量与反应时间、升温速度和最高反应温度有关。为了更好地揭示碳的气化反应的规律，对气化反应的失重数据求得转化率 α 。

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (5)$$

式中： α ：碳气化反应的转化率； m_0 ：反应初始质量； m ：反应瞬时质量； m_∞ ：反应最终质量。

图 3(a)为三种还原剂碳气化反应的 α 与温度的关系曲线。在转化率 α 为 0.1 时，布袋灰^w、重力灰^w和煤粉^w和对应的温度分别为 880℃、912℃、779℃，煤粉对应的温度最低；在转化率 α 为 1 时，气化反应结束，布袋灰^w、重力灰^w、煤粉^w和焦粉^w对应的反应结束温度分别为 1212℃、1217℃和 1129℃，煤粉^w的气化反应结束温度比其他还原剂低 80℃左右。三种还原剂的气化反应开始温度和结束温度均为煤粉^w < 布袋灰^w < 重力灰^w。

图 3(b)为三种还原剂碳气化反应的 DTG 曲线如。布袋灰^w和重力灰^w都出现了两个峰，两个峰对应温度低高于重力灰，煤粉^w只存在一个峰，但峰值远大于另外两种还原剂。由于布袋灰^w和重力灰^w的碳质是由两种碳质煤粉和焦粉组成，的两种碳质的反应性不同，因此出现了两个峰。气化反应最大速率煤粉^w > 布袋灰^w > 重力灰^w，这是由于煤的反应性强于焦炭，而布袋灰^w中煤粉含量高于重力灰^w。煤粉具有最小的温度区间、结束温度和最大的气化最高速率，其次是布袋灰。因此可以断定三种还原剂的反应性大小顺序为：煤粉^w > 布袋灰^w > 重力灰^w。

3.3. 碳的气化反应动力学分析

由于布袋灰^w、重力灰^w、煤粉^w的气化反应特性差异很大，单从反应的特征参数无法定量判断这几种还原剂的反应性，因此对其进行动力学分析，并计算反应的活化能，以此判断其反应性。碳的气化反应是典型的气-固不可逆反应，有很多学者已经对碳的气化反应动力学模型进行研究，本文采用均相模型进行计算，其表达式为：

$$\frac{D\alpha}{Dt} = k(1-\alpha) \quad (6)$$

式中： k ：碳气化反应均的速率常数， min^{-1} ； α ：碳气化反应的转化率。

$$\frac{D\alpha}{Dt} = kf(\alpha) = Ae^{\frac{E}{RT}} f(\alpha) = Ae^{\frac{E}{RT}} (1-\alpha) \quad (7)$$

式中： α ：碳气化反应转化率； t ：反应时间， min ； E ：反应活化能， kJ/mol ； T ：反应温度， $^{\circ}\text{C}$ ； A ：指前因子， min^{-1} 。

对 7 取对数得到：

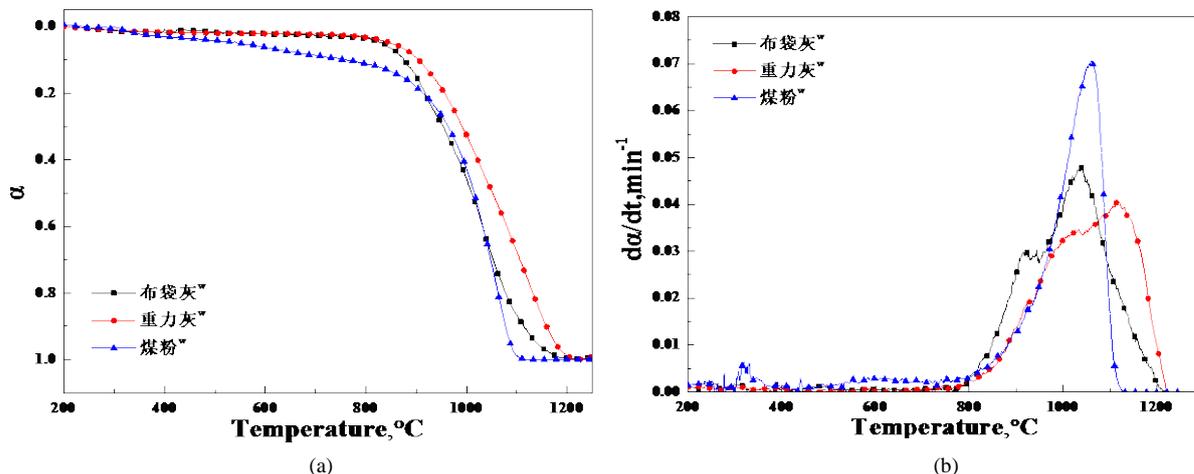


Figure 3. TG and DTG curves of carbon gasification reaction
图 3. 碳气化反应的 TG 和 DTG 曲线

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} - \ln(1-\alpha) = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{8}$$

将 $\ln(1-\alpha) - \ln(d\alpha/dt)$ 对 $1/T$ 用 origin 做图并进行拟合，其示意图如图 4 所示。三种还原剂气化反应的拟合结果均很好。

由拟合结果计算的动力学参数如表 4 所示。布袋灰^㉟、重力灰^㉟和煤粉^㉟的表观活化能分别为 136.64 kJ/mol、88.00 kJ/mol 和 181.12 kJ/mol，相关系数 R^2 都很高，分别为 0.9936、0.9945、0.9923。活化能从小到大一次为重力灰^㉟ < 布袋灰^㉟ < 煤粉^㉟， $\ln A$ 也遵循同样的顺序。

许多研究都发现，通过各种模型计算得出的动力学参数，存在补偿效应。如 Essenhigh 等发现煤或焦的如燃烧、热解和气化反应均存在补偿效应。动力学补偿效应的表达式如公式 9:

$$\ln A = \frac{1}{RT_i} Ea + \ln A_i \tag{9}$$

式中： T_i ：等动力学温度； A_i ：等动力学温度点的反应速率常数；

活化能 Ea 指的是反应物分子到达活化状态时所需的最小能量，而指前因子 A 指的是反应过程中有效碰撞的分子个数。活化能大会使反应难以发生，但指前因子的增大可增加分子的有效碰撞概率，使反应容易发生。因此，指前因子的增加增大了反应速率，补偿了活化能增大对反应速率的降低。

图 5 为布袋灰^㉟、重力灰^㉟和煤粉^㉟活化能和之前因子关系的拟合图，从图中可以看出二者呈现很好的线性关系，相关系数为 0.9915，说明其存在动力学补偿效应。

4. 结论

- 1) 在任意温度下，金属化率的大小顺序均为煤粉含碳球团 > 布袋灰含碳球团 > 重力灰含碳球团。
- 2) 酸洗后三种碳质的芳香层片的堆积高度 L_c 和碳原子网堆砌层数 N 值从均为煤粉^㉟ < 布袋灰^㉟ < 重力灰^㉟，说明其碳的微晶结构的有序化程度逐渐增加
- 3) 三种还原剂的气化反应性依次为煤粉^㉟ > 布袋灰^㉟ > 重力灰^㉟。均相模型拟合结果计算的得到布袋灰^㉟、重力灰^㉟和煤粉^㉟的表观活化能分别为 136.64 kJ/mol、88.00 kJ/mol 和 181.12 kJ/mol。活化能和指前因子存在动力学补偿效应。

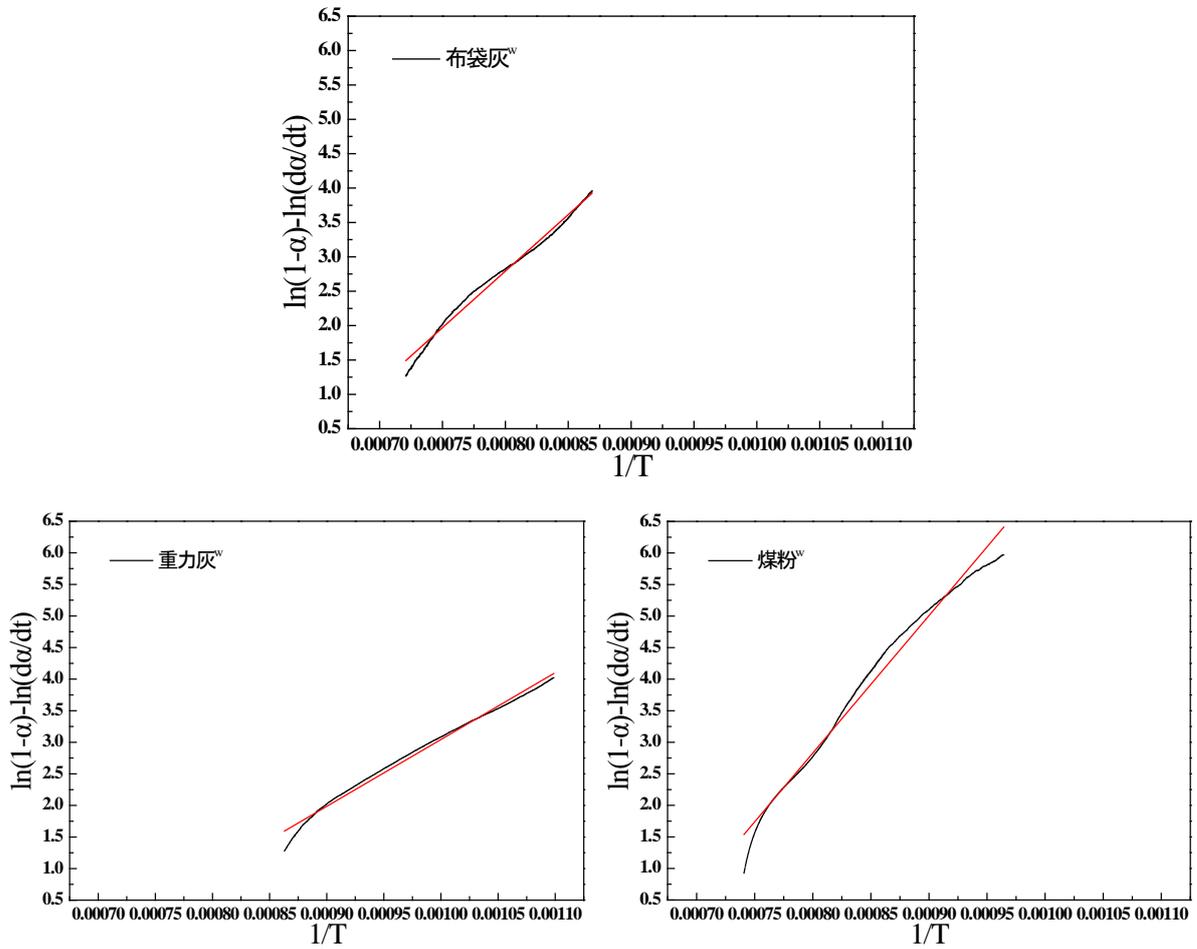


Figure 4. The linear relationship between $\ln(1 - \alpha) - \ln(d\alpha/dt)$ and $1/T$
 图 4. $\ln(1 - \alpha) - \ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T$ 的线性关系图

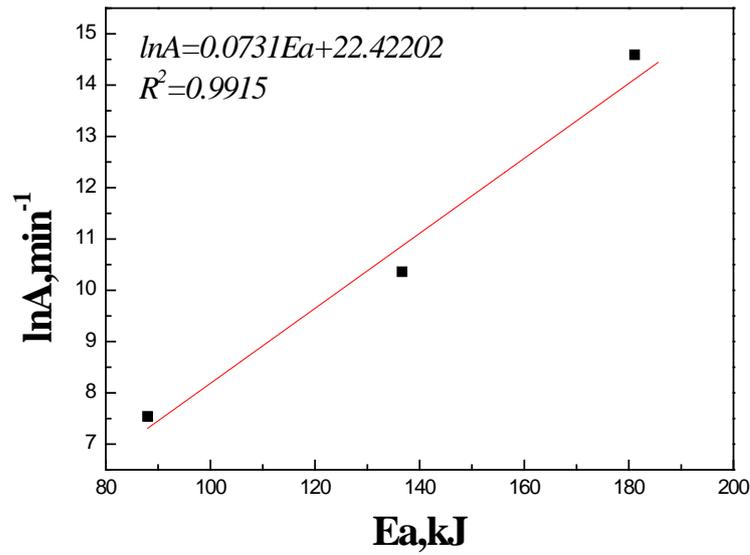


Figure 5. E_a and $\ln A$ dynamic compensation effect
 图 5. E_a 和 $\ln A$ 的动力学补偿效应

Table 4. Kinetic parameters
表 4. 动力学参数

还原剂种类	Ea	lnA	R ²
布袋灰	136.64	10.36	0.9936
重力灰 ^w	88.00	7.54	0.9945
煤粉 ^w	181.12	14.59	0.9923

4) 布袋灰和重力灰中的碳质还原性比煤粉依次, 因此在利用其制作含碳球团时, 应分别适当增加 C/O 比来保证金属化率。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(U1260202)。

参考文献 (References)

- [1] 张汉良. 高炉瓦斯泥综合利用评述[J]. 金属矿山, 2008, 11(增刊): 131-136.
- [2] Zhu, X.Y. (1988) Comprehensive Utilization of Slag at Anshan Iron and Steel Co. *Kang Tieh/Iron and Steel (Peking)*, **23**, 60-62.
- [3] 李静. 济钢烧结除尘灰制浆及炼钢铁污泥综合利用[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
- [4] 郭子杰. 烧结除尘灰的造球试验与综合利用[J]. 冶金环境保护, 2001(1): 85-86.
- [5] 孟巍, 王传琳. 高炉含锌粉尘综合利用的研究[C]//第八届(2011)中国钢铁论文集: 2011 年卷. 北京, 2011: 2078-2084.
- [6] 张建良, 闫永芳, 徐萌, 等. 高炉含锌粉尘的脱锌处理[J]. 钢铁, 2006, 41(10): 78-81.
- [7] 巨建涛, 党要均, 赵忠宇, 等. 高炉除尘灰和转炉尘泥的还原脱锌试验[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(4): 36-40.
- [8] 邢相栋, 张建良, 曹明明, 等. 高炉含锌粉尘中铁资源的富集回收[J]. 矿业工程, 2012, 32(3): 86-88.
- [9] 刘瑜, 刘秉国, 邢晓钟. 高炉瓦斯泥碳热还原脱锌研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(10): 39-41.
- [10] 陈永星, 胡宾生, 马胜军, 等. 酒钢高炉在不同煤比下煤粉利用状况分析[J]. 甘肃冶金, 2006(2): 2-4.
- [11] Zhao, D. (2016) Structure Characteristics and Combustibility of Carbonaceous Materials from Blast Furnace Flue Dust. *Applied Thermal Engineering*, 5 September 2016, 1168-1177.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: meng@hanspub.org