

# Laboratory Research on Combustion-Supporting Catalyst of Pulverized Anthracite Injection into BF

Yanhua Yang<sup>1</sup>, Nengyun Deng<sup>2</sup>, Guihua Tang<sup>3</sup>

1. Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, China

2. Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, China

3. Jiangsu Shagang Group CO., LTD, Zhangjiagang, China

yangyanhua4119@163.com, dnyds@sina.com, guihuahuai@163.com

**Abstract:** Combustion-supporting catalyst of pulverized anthracite is one of important measures to improve the combustion process of pulverized anthracite in the blast furnace injection conditions. The research of catalyst has been valued by various iron and steel enterprises. This paper researched the influence of catalyst  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  on ignition temperature, burnout temperature, burst performance and calorific value of pulverized coal and analyzed the combustion-supporting mechanism of catalyst  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ .

**Keywords:** Pulverized anthracite injection;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{CeO}_2$ ; Ignition point; Catalyst mechanism;

## 高炉喷吹无烟煤助燃催化剂实验研究

杨艳华<sup>1</sup>, 邓能运<sup>2</sup>, 唐桂华<sup>3</sup>

1. 重庆科技学院, 重庆, 中国, 401331

1. 重庆科技学院, 重庆, 中国, 401331

3. 江苏沙钢集团有限公司, 张家港, 中国, 215625

1. yangyanhua4119@163.com, 2. dnyds@sina.com, 3. guihuahuai@163.com

**摘要:** 煤粉助燃催化剂是改善煤粉在高炉喷吹条件下燃烧过程的重要措施, 助燃催化剂的研究受到各钢铁企业的重视。本文实验研究了添加  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  对煤粉着火点温度、燃尽温度、爆炸性和发热量的影响, 并对  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  助燃催化剂的催化机理进行了分析。

**关键词:** 高炉喷煤;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{CeO}_2$ ; 着火点; 催化机理

## 1 引言

高炉喷煤是现代高炉炼铁技术发展史上的一项重大技术革命, 它从高炉风口向炉内直接喷吹磨细了的无烟煤粉或烟煤粉或者两者的混合煤粉, 以替代焦炭提供热量和还原剂的作用, 从而降低焦比, 降低生铁成本。随着焦炭供应的日趋紧张, 如何提高高炉煤粉喷吹量就成为许多炼铁生产实践和研究工作的重点。然而, 煤比的提高, 会促使高炉风口前未燃尽煤粉的数量增多, 容易导致高炉料层透气性和透液性的降低。因此, 必须采取强化燃烧措施, 促使煤粉在高炉风口区快速燃烧。为了提高煤粉自身燃烧性能, 在煤粉中掺入适量的添加剂, 可降低煤粉入炉的着火温度, 提高燃烧速度和燃烧效率。用于实验研究的物质比较多, 如卤化物、碳酸盐、氧化物、及稀土氧化物、硝酸盐等<sup>[1]</sup>。

本文研究结合高炉生产实际, 在实验室条件下, 选择  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  作为助燃催化剂, 对无烟煤粉的助

燃作用、最佳添加比例及助燃催化机理进行了分析。同时还考察了助燃催化剂对煤粉爆炸性和发热量的影响。

## 2 实验方案

### 2.1 实验原料

煤样为重钢 1350m<sup>3</sup> 高炉喷煤所用的无烟煤, 煤样经过粉碎然后研磨至 -0.074mm, 工业分析数据见表 1。在实验煤样中添加的  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  均为分析纯化学试剂。

Table 1. Industrial analysis of laboratory coal/%  
表 1. 实验用煤的工业分析/%

| 成分                | 固定碳   | 挥发分  | 灰分    | 水分   |
|-------------------|-------|------|-------|------|
| w <sub>B</sub> /% | 80.34 | 7.66 | 10.24 | 1.62 |

### 2.2 实验方法及装置

首先采用煤粉着火点温度测定仪分别测定两种助燃催化剂添加不同比例后煤粉的着火点温度，确定具有最佳助燃效果的添加比例；然后选用最佳助燃效果的添加比例进行差热-热重分析；最后对添加最佳比例助燃催化剂的煤粉的爆炸性和发热量进行了测定，分析助燃催化剂的加入是否影响其他燃烧性质。

煤粉着火点温度测定采用的是北京独创科技有限公司生产的型号为 DC-ZHD-1 着火点温度测定仪；差热-热重分析采用的是北京光学仪器厂生产的 HCT-2P 微机差热天平；煤粉爆炸性采用 ELM-83B 煤粉爆炸性能测定仪；煤粉发热量采用 5E-1C/M 单体式量热仪。

3 实验结果及分析

3.1 MnO<sub>2</sub> 助燃催化剂实验结果及分析

实验煤粉中添加不同比例的 MnO<sub>2</sub>，通过煤粉着火点测定仪测定煤粉着火点温度，实验结果见表 2(a)，着火点温度变化趋势见图 1；实验结果表明，MnO<sub>2</sub> 能有效降低煤样的着火温度。添加 MnO<sub>2</sub> 助燃催化剂后煤粉的着火点有明显的下降趋势，随着添加量的增加，煤粉着火点逐步下降，当达到一个最小值之后略有上升，最大的下降幅度在 26℃，助燃剂最佳添加比例 3.5%。

Table 2. (a) The influence of combustion-supporting catalyst MnO<sub>2</sub> on ignition temperature of pulverized anthracite  
表 2(a). MnO<sub>2</sub> 助燃催化剂对煤粉着火温度的影响

| 比例/%  | 0   | 0.5 | 1   | 1.5 | 2   | 2.5 | 3   | 3.5 | 4   | 4.5 | 5   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 着火点/℃ | 398 | 383 | 385 | 384 | 386 | 381 | 377 | 372 | 378 | 379 | 378 |

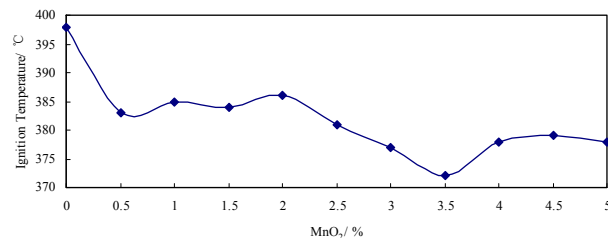


Figure1. The relationship between MnO<sub>2</sub> content and ignition temperature  
图 1. MnO<sub>2</sub> 含量与着火温度的关系

为了保证实验结果的精确性，又以 0.25%为隔点测量 3%~4%之间的煤粉着火温度且对所得最佳比例

作热重分析。着火点温度测定实验结果见表 2(b)。通过热重分析得出，添加 3.5% MnO<sub>2</sub> 使煤燃烧的着火温度由 398℃降低到 375℃，下降了 23℃，使煤的燃尽温度由 665℃降低到 628℃，下降了 37℃。

Table 2. (b) The influence of combustion-supporting catalyst MnO<sub>2</sub> on ignition temperature of pulverized anthracite  
表 2(b). MnO<sub>2</sub> 助燃催化剂对煤粉着火温度的影响

| 比例/%  | 0   | 3   | 3.25 | 3.5 | 3.75 | 4   |
|-------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| 着火点/℃ | 398 | 381 | 377  | 375 | 381  | 380 |

通过对照两种实验方法得出的数据可知，煤粉着火点温度随着 MnO<sub>2</sub> 助燃催化剂的添加比例变化趋势是一致的，可以确定最佳添加比例为 3.5%。

3.2 CeO<sub>2</sub> 助燃催化剂实验结果及分析

实验煤粉中添加不同比例的 CeO<sub>2</sub>，通过煤粉着火点测定仪测定煤粉着火点温度，实验结果见表 3(a)，着火点温度变化趋势见图 2；实验结果表明，CeO<sub>2</sub> 能有效降低煤样的着火温度。添加 CeO<sub>2</sub> 助燃催化剂后煤粉的着火点有明显的下降趋势，随着添加量的增加，煤粉着火点逐步下降，当达到一个最小值之后略有上升，最大的下降幅度在 10℃，助燃剂最佳添加比例 3%。

Table 3. (a) The influence of combustion-supporting catalyst CeO<sub>2</sub> on ignition temperature of pulverized anthracite  
表 3(a). CeO<sub>2</sub> 助燃催化剂对煤粉着火温度的影响

| 比例/%  | 0   | 0.5 | 1   | 1.5 | 2   | 2.5 | 3   | 3.5 | 4   | 4.5 | 5   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 着火点/℃ | 398 | 394 | 391 | 393 | 392 | 390 | 388 | 389 | 389 | 392 | 391 |

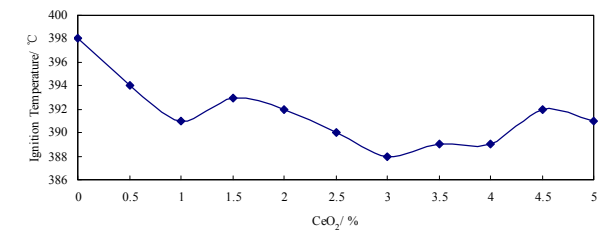


Figure2. The relationship between CeO<sub>2</sub> content and ignition temperature  
图 2. CeO<sub>2</sub> 含量与着火温度的关系

为了保证实验结果的精确性，又以0.25%为隔点测量2.5%~3.5%之间的煤粉着火温度且对所得最佳

比例作热重分析。着火点温度测定实验结果见表3(b)。通过热重分析得出, 加入3%  $\text{CeO}_2$  使煤燃烧的着火温度由398℃降低到384℃, 下降了14℃, 使煤的燃尽温度由665℃降低到642℃, 下降了23℃。

Table 3. (b) The influence of combustion-supporting catalyst  $\text{CeO}_2$  on ignition temperature of pulverized anthracite  
表 3(b).  $\text{CeO}_2$  助燃催化剂对煤粉着火温度的影响

| 比例/%  | 0   | 2.5 | 2.75 | 3.0 | 3.25 | 3.5 |
|-------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| 着火点/℃ | 398 | 388 | 385  | 384 | 387  | 390 |

通过对照两种实验方法得出的数据可知, 煤粉着火点温度随着  $\text{CeO}_2$  助燃催化剂的添加比例变化趋势是一致的, 可以确定最佳添加比例为 3%。

### 3.3 煤粉爆炸性和发热量的测试结果及分析

$\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  可以有效降低煤粉的着火点温度和燃尽温度, 但是高炉喷吹十分关心煤粉的爆炸性和发热量, 如果加入助燃催化剂对爆炸性和发热量有影响, 那也是不可行的, 运用 ELM-83B 煤粉爆炸性能测定仪分别对原煤, 含 3.5% 的  $\text{MnO}_2$  和含 3% 的  $\text{CeO}_2$  的煤样进行检测, 结果三种煤样都没有爆炸性。

运用 5E-1C/M 单体式量热仪分别对原煤, 含 3.5% 的  $\text{MnO}_2$  和含 3% 的  $\text{CeO}_2$  的煤样进行发热量测定, 测定结果见表 4。

Table 4. The influence of combustion-supporting catalyst on calorific value of pulverized anthracite  
表 4. 助燃催化剂对煤粉发热量的影响

| 煤样                                  | 原煤    | 含 $\text{MnO}_2$ 3.5% | 含 $\text{CeO}_2$ 3% |
|-------------------------------------|-------|-----------------------|---------------------|
| 发热量/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | 30499 | 29919                 | 29799               |

比较实验数据可以得出: 含 3.5% 的  $\text{MnO}_2$  和含 3% 的  $\text{CeO}_2$  煤样的发热量较原样相比略有下降, 下降比例分别为 1.9% 和 2.3%。

## 4 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 助燃催化剂的催化机理分析

### 4.1 $\text{MnO}_2$ 的催化机理

$\text{MnO}_2$  属于过渡金属化合物, 其助燃机理可以用氧传递理论和电子转移理论进行解释<sup>[2-4]</sup>。对于氧传递理论,  $\text{MnO}_2$  在反应过程中与固定碳所形成的表面络合盐, 担负着反应活性中心的作用。在表面络合盐的形成过程中, 助燃催化剂生成中间化合物, 该化合物充

当氧的载体, 促进了氧的转移, 与其本身的裂化反应, 使反应系统中的烃类物质发生了部分氧化转移反应, 从而促进煤粉中固定碳的燃烧, 提高了其反应速度。同时, 由于添加助燃催化剂的煤粉在经过干馏过程以后, 助燃催化剂均匀分布在碳的表面和孔隙中。所以在这种传递机理下, 碳的燃烧反应从表面到内部都得到极大的强化, 从而加速燃烧。对于电子转移理论, 碳在空气中的燃烧属于气固两相的反应, 在两相反应物接触表面各点上, 存在着两相反应物间的电动势, 化学反应的难易取决于这种电动势的大小。助燃催化剂  $\text{MnO}_2$  能够在这两极之间产生极性相反的离子化电位差, 以减弱两相反应物间的电动势, 从而使反应物活化, 生成络合物  $\text{Mn}^{4+}(\text{CO})_4$ , 这些络合盐可与固定碳中芳香环碳和脂肪链碳相连。由于  $\text{Mn}^{4+}$  具有空轨道可接收孤对电子, 这种电子效应可通过氧传递到碳环和碳链上, 迫使其破裂并生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 。也就是说由于助燃催化剂的加入, 碳的晶格结构会发生畸变, 结构单元间的桥键结合力削弱, 在受热分解时, 更多的桥键受到破坏, 甚至较难裂解的挥发分都会提前释放, 使挥发分析出温度降低, 从而促进了煤粉中固定碳的燃烧。

### 4.2 $\text{CeO}_2$ 的催化机理

$\text{CeO}_2$  助燃催化剂可抑制煤粉的脱氢缩合反应, 促进脱碳反应, 从而改善煤粉燃烧特性<sup>[5]</sup>。根据铈价电子层的结构特点分析, 这种稀土元素具有变价, 它的活性组分处于热力学亚稳定状态, 因而具有空位、离子变价、晶格畸变等结构非完整性, 所以能不断气氛中的氧。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。综上所述可知,  $\text{CeO}_2$  也可以用氧传递理论和电子转移理论进行解释。

## 4 结论

(1)  $\text{MnO}_2$  能有效降低煤粉着火温度和燃尽温度, 3.5% 为最佳添加比例; 使煤的着火温度及燃尽温度分别降低了 23℃, 37℃;

(2)  $\text{CeO}_2$  能有效降低煤粉着火温度和燃尽温度, 3% 为最佳添加比例, 着火温度及燃尽温度分别降低了 14℃, 23℃;

(3)  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的加入对煤的爆炸性没有影响, 煤粉的发热量会略有下降, 但影响不大;

(4)  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的助燃催化机理可以用电子转移理论和氧传递理论解释。

## References (参考文献)

- [1] Peng Qichun, Zhou Fei, Chen Yongjin, Guo Yibin. Laboratory of pulverized coal with mixture additives used for blast furnace[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2008, 31 (5) : 496-500.  
彭其春, 周飞, 陈永金, 郭宜彬. 高炉用煤粉混合添加剂的实验研究[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31 (5) : 496-500.
- [2] Xu Ying. Research on Catalytic Mechanism of Combustion of Pulverized Coal in Blast Furnace[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006, 39-81.  
许莹. 高炉喷吹煤粉助燃催化机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006, 39-81.
- [3] Ma Zhenxing, Zhao Hongbin, Dong Zhenqiang. Catalyst for Coal Combustion[J]. Boiler Technology, 2000, 31(4):5-7.  
马振兴, 赵洪宾, 董振强. 燃煤催化剂[J]. 锅炉技术, 2000, 31(4): 5-7.
- [4] Xiao Jianli, Kang Hua, Wang Zhenyang. Approach on the catalysis mechanism of fuel coal catalyst[J]. Coal Technology, 2002, 21(11): 73-75.  
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.
- [5] Xu Ying, Hu Binsheng. Influence of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  as Additives on Burning Process of Pulverized Coal Injection into Blast Furnace[J]. Chinese Rare Earths, 2005, 26 (2) : 56-58.  
许莹, 胡宾生.  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  对高炉喷吹煤粉燃烧过程的影响[J]. 稀土, 2005, 26 (2) : 56-58.