

生物质烧结燃料反应性优化研究

刘超¹, 张玉柱^{1,2}, 邢宏伟², 康月¹

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳110819; 2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山063009)

摘要: 由于生物质燃料放热反应太快, 直接应用在烧结中导致火焰前峰与热波前峰不匹配影响烧结矿性能。因此, 利用CaO粉末对生物质燃料孔隙进行填充和生物质燃料“包裹制粒”对生物质燃料改性, 并利用差热实验和热重实验对改性后燃料和焦煤进行对比检测实验。结果表明: 生物质燃料经CaO粉末改性后, 生物质燃料放热开始反应温度 T_e 提升至382.09, 放热拐点温度 T_i 提高至395.23, 差热曲线(DTA)后移延缓热量释放; 改性生物质燃料经包裹制粒后, 开始失重温度提高至462, 放热时间明显延长, 与焦粉失重曲线接近。

生态环境日益恶化, 雾霾天气各地频发, 已经在全社会范围内引起高度关注和忧虑。而钢铁工业是国民经济发展的基础产业和支柱产业, 也是资源能源密集型产业和高污染产业。目前我国高炉转炉流程是钢铁工业的主要流程结构, 而铁前烧结工序产生烟气污染物中 SO_2 , NO_x , 二噁英和烟粉尘是钢铁工业大气污染治理的重中之重^[1-2]。烧结过程中大部分污染物来源于烧结燃料, 开发环保型烧结燃料已经迫在眉睫。

生物质燃料是一种能够代替煤炭可再生的清洁型燃料, 并且生物质燃料中的硫质量分数和氮质量分数低, 能够遏制烧结污染物的形成, 实现烧结污染物从源头进行排放控制^[3-7]。

由于生物质燃料与煤炭物性的差异, 直接将其应用到烧结工序中, 势必会影响烧结矿性能, 目前针对生物质燃料应用于铁矿烧结国内外均有相关的研究, 范晓慧等^[8]

利用生物质作烧结燃料替代焦粉, 随着生物质替代焦粉比例的提高, CO_x , SO_x 和 NO_x 均达到减排目的; Gan等^[7]

利用硼酸

溶液、硅溶胶溶液

和石英微粉对生物质燃料钝化后减缓

了燃料反应性, 应用于生产烧结矿; Lu等^[9]

利用木炭替代焦粉进行烧结, 应提高木炭的加入量保证烧结矿质量和实现污染物的减排。生物质燃料应用到铁矿粉烧结生产中存在火焰前峰与热波前峰移动速率不匹配导致的烧结矿转鼓强度下降、成品率降低等问题。为了使生物质燃料适应铁矿烧结, 应对生物质燃料的反应性进行优化, 本文在前人研究的基础上, 通过利用CaO粉末填充生物质燃料孔隙和“包裹制粒”技术对生物质燃料进行改性, 为生物质燃料广泛应用于铁矿烧结提供理论基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料由某烧结厂提供, 根据烧结用铁料条件进行配比, 实验用原料的化学成分如表1所示。烧结燃料分别配入4.5%的焦粉或生物质燃料, 燃料的工业分析见表2。

表1 烧结原料化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of sintering material (mass fraction)

原料名称	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	%
烧结铁料	60.650	5.080	4.260	2.620	1.740	0.750	0.150	
白灰	0.260	0.180	3.520	72.330	1.000	4.520	0.048	
白云石	0.310	0.200	1.380	29.610	0.180	21.850	0.002	
石灰石	0.120	0.120	2.720	47.560	0.720	3.770	0.300	

表 2 燃料工业分析 (质量分数)

Table 2 Proximate analysis of fuels (mass fraction)

原料名称	挥发分	固定碳	灰分	水分
生物质炭	5.02	87.60	6.88	1.83
焦煤	1.62	83.21	14.8	0.37

1.2 实验方法

由于生物质燃料的反应性好，燃烧的速度过快，导致生物质燃料的燃烧和烧结传热不匹配，不利于铁矿烧结，为了将生物质燃料替代或部分替代矿石燃料应用到铁矿烧结生产中，通过CaO粉末填充生物质燃料和生物质燃料“包裹制粒”方式减缓生物质燃料的反应性。

1.2.1 CaO改性生物质燃料

选用CaO粉末填充生物质燃料孔隙。一方面是为了减少生物质燃料的孔隙率；另一方面是CaO与燃料接触紧密，燃烧时能获得更多热量，为生成铁酸钙相提供良好的热力学条件，在解决生物质燃料燃烧的同时不引入对烧结有害的杂质，同时有利于抑制NO_x等污染物的产生^[10-12]。

为了使尽可能多的CaO粉末填充到生物质炭的孔隙中，减小生物质炭的比表面积。将生物质炭放入搅拌器中，利用喷雾器向生物质燃料均匀喷水，使生物质燃料达到润湿的效果，同时向搅拌器中均匀添加CaO粉末，转速设定为50r/min，搅拌时间为60s。

1.2.2 生物质燃料“包裹制粒”实验

生物质燃料“包裹制粒”即按照配加生物质燃料的比例，首先将生物质燃料和一定比例的烧结原料进行混匀制粒，再将剩余烧结原料加入，进行二次混匀制粒。常规制粒即按照燃料和烧结原料一起混匀制粒。

1.2.3 差热实验

分别对利用CaO改性前后的生物质燃料进行差热实验。利用型号为HTC-1/2微机差热天平对生物质燃料、CaO粉末填充后生物质燃料和焦粉进行对比热重实验，通过对比不同燃料的热重曲线(TG)和差热曲线(DTA)，研究不同燃料的燃烧反应性。实验过程中通入空气作为反应气体，气体的流量设定为50mL/min，参与实验的试样质量为(10±0.5)mg。

1.2.4 热重实验

热重实验利用型号为JWT-702程控式电阻炉，将100g混合好的试样装入孔径为0.5mm的焙烧框以保证透气性，实验过程中通入流量为2L/min的空气作为反应气体，升温速率设定为5 /min，升高至所需温度，利用型号为FAN2004N的天平(测量精度0.1mg)对试样的失重数据进行采集，并通过失重分析软件建立试样随温度变化的失重曲线。具体实验方案如表3所示。

表3 实验方案
Table 3 Experimental schemes

实验 编号	烧结原料/%							制粒方式
	铁料	石灰石	白灰	白云石	改性生物质燃料	未改性生物质燃料	焦煤	
1	85.33	3.00	5.08	2.09	4.5	—	—	常规制粒
2	85.33	3.00	5.08	2.09	—	4.5	—	常规制粒
3	85.33	3.00	5.08	2.09	4.5	—	—	包裹制粒
4	85.33	3.00	5.08	2.09	—	4.5	—	包裹制粒
5	85.33	3.00	5.08	2.09	—	—	4.5	常规制粒

2结果与讨论

2.1 CaO粉末填充生物质燃料的反应性

为了验证CaO改性对生物质燃烧反应性的影响，通过HTC-1/2微机差热天平得到不同燃料在升温速率为5 /min下，失重曲线(TG)和差热曲线(DTA)的分析测试结果曲线见图1，并且利用美国康塔仪器公司的全自动比表面积和孔径分析仪，根据吸附等温线，结合BET法和BJH法计算出生物质燃料、CaO改性生物质燃料和焦煤的比表面积，如表4所示。

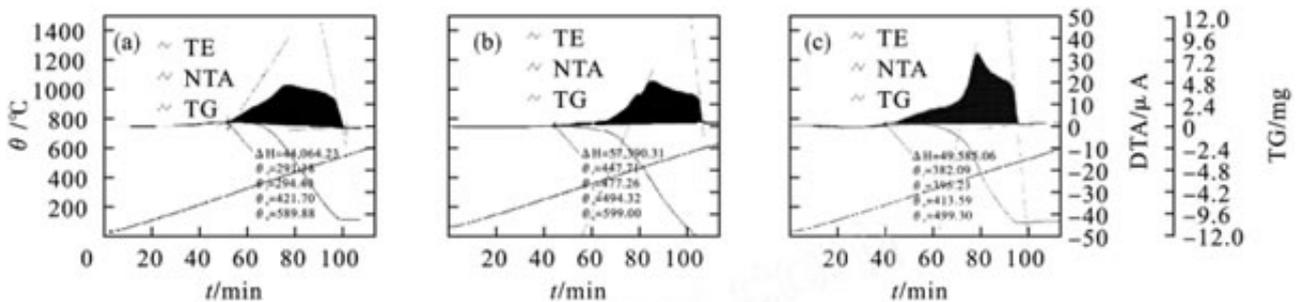


图1 燃料热分析曲线

Fig. 1 Thermal analysis curves of fuels

(a) —生物质燃料; (b) —焦煤; (c) —CaO 改性的生物质燃料.

表4 燃料的比表面积

Table 4 Specific surface area of fuels $m^2 \cdot g^{-1}$

生物质燃料	改性生物质燃料	焦煤
81.446	38.376	33.562

利用差热分析软件对图1中DTA峰曲线分析可知，图中外推起始温度 e 为燃料开始反应放出热量的温度，拐点温度 i 为燃料反应放热增加或减少的温度点，外推终止温度 c 为燃料反应放热终止温度。生物质燃料的 e 为291.18，焦煤的 e 为447.71，焦煤的放热开始温度(e)明显高于生物质燃料的放热开始温度(e)，通过CaO改性得到生物质燃料 e 为382.09，虽然改性后生物质燃料的 e 低于焦煤，但是比改性前提高90.91。图中生物质燃料的 i 为294.40，说明生物质燃料放热反应发生后就开始剧烈反应大量发热，而焦煤的 i 高达447.26，经CaO改性后的生物质燃料 i 升高到395.23，并且通过图1c中可以看出改性后的生物质燃料热量集中在拐点温度 i 以后，即生物质燃料剧烈反应时热量释放延后100.83，接近焦煤性能。导致 e 和 i 升高的原因由表4中燃料的比表面积可知，CaO粉末对生物质燃料改性后，CaO粉末对生物质燃料的孔隙填充，对燃料表面包裹，改性生物质燃料的比表面积减小，同时阻隔了生物质燃料和空气中的氧气发生反应，因此使得生物质燃料的 e 和 i 同时升高。图中生物质燃料的 c 为539.88，焦煤的 c 为599.00，而通过CaO改性后的生物质燃料 c 为499.39。改性后 c 没有升高反而降低的原因，

通过图中可以看出，改性后生物质燃料从拐点温度开始，改性后的生物质燃料开始剧烈反应，同时释放大量的热量，使得CaO粉末改性后的生物质燃料快速燃烧提前到达 c 温度。

2.2 CaO改性生物质燃料在烧结原料中的反应性

为了验证利用CaO改性后的生物质燃料在烧结原料中的反应性能，对改性后的生物质燃料替代焦煤与烧结原料进行混合造粒，按照表3中实验编号为1和2的原料配比进行失重实验。为了消除原料中水分蒸发影响，对烧结原料进行烘干后得到各个方案的失重曲线如图2所示。

由图2可知，通过对比改性前后生物质燃料在烧结原料中的失重曲线可以发现，图中A点和B点分别为生物质燃料和改性的生物质燃料在烧结原料开始反应的温度 e ，生物质燃料 $e-A$ 对应温度为387，改性后的生物质燃料 $e-B$ 对应温度为422，在烧结原料中的改性前后燃料的开始反应温度均有所提高，其中改性前的生物质燃料开始反应温度 $e-B$ 提高95.82，而改性后生物质燃料提高幅度较小为39.91。导致这种结果的原因：一方面是因为燃料与烧结原料混合制粒后，烧结原料会包裹和覆盖部分生物质燃料，减少生物质燃料与空气接触，延缓生物质燃料反应；另一方面是因为参与失重反应实验的原料增加至100g，失重反应过程中试样的透气性较差热实验变差，使燃料开始反应延缓。通过图中燃料开始反应的失重曲线可知，改性后的失重曲线较未改性失重曲线变缓，持续温度区间变长，反应结束温度提高。说明改性后的生物质燃料在烧结过程中能够提高反应温度、延长放热区间、减缓火焰前峰速率匹配与热波前峰，有利于改善烧结矿成矿性能。

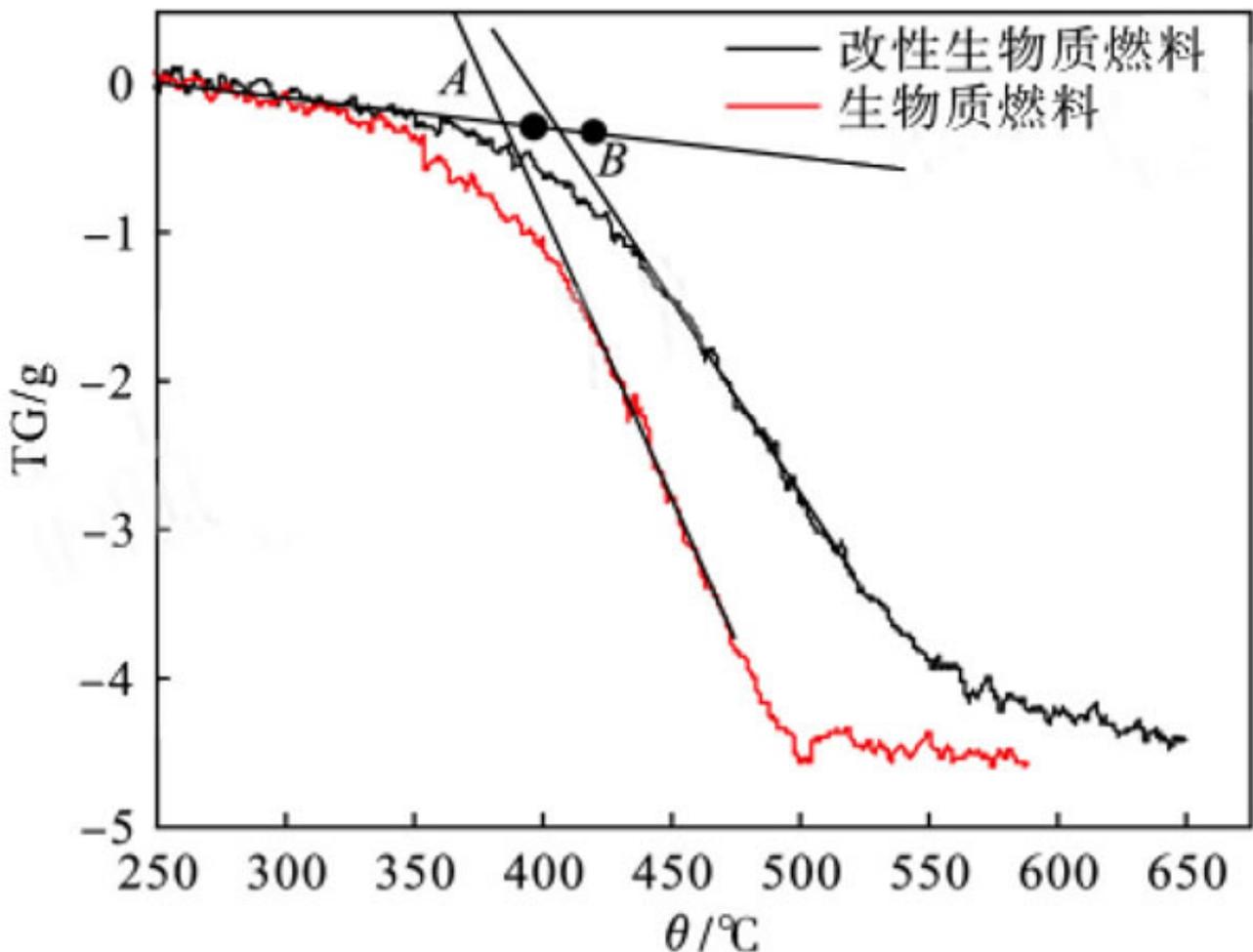


图2 燃料失重曲线

Fig. 2 Weight loss curve of fuels

2.3 “包裹制粒”对生物质燃料反应性的影响

为了进一步提高生物质燃料的燃烧反应放热起始温度 t_e ，按照表3中实验编号3~5的原料配比进行热重实验，分别对生物质燃料和CaO改性生物质燃料进行“包裹制粒”，对焦煤进行常规制粒，将混合料烘干后进行失重实验，得到的失重曲线如图3所示。

由图3中的失重曲线可知，包裹制粒对改性前后生物质燃料的反应性都有惰化作用，未改性的生物质燃料的开始反应温度 t_e 升高至400℃，改性的生物质燃料的开始反应温度 t_e 升高至462℃，已经接近焦煤在烧结料中的开始反应温度486℃。通过图中失重曲线的斜率可知，通过“包裹制粒”后，改性后的生物质燃料的失重曲线较改性前平缓，和焦煤接近。导致这种结果的原因是“包裹制粒”技术通过利用部分烧结原料与生物质燃料进行混合，使烧结原料在生物质燃料表面附着成粒，而后再与剩余烧结原料混合，降低生物质燃料在烧结过程中低温时的氧分压，从而达到降低生物质燃料反应性，延长放热时间的目的。“包裹制粒”工艺处理后，改性生物质燃料与焦煤的反应性差距缩小，能够在烧结中替代或部分替代焦煤，缓解矿石燃料危机。

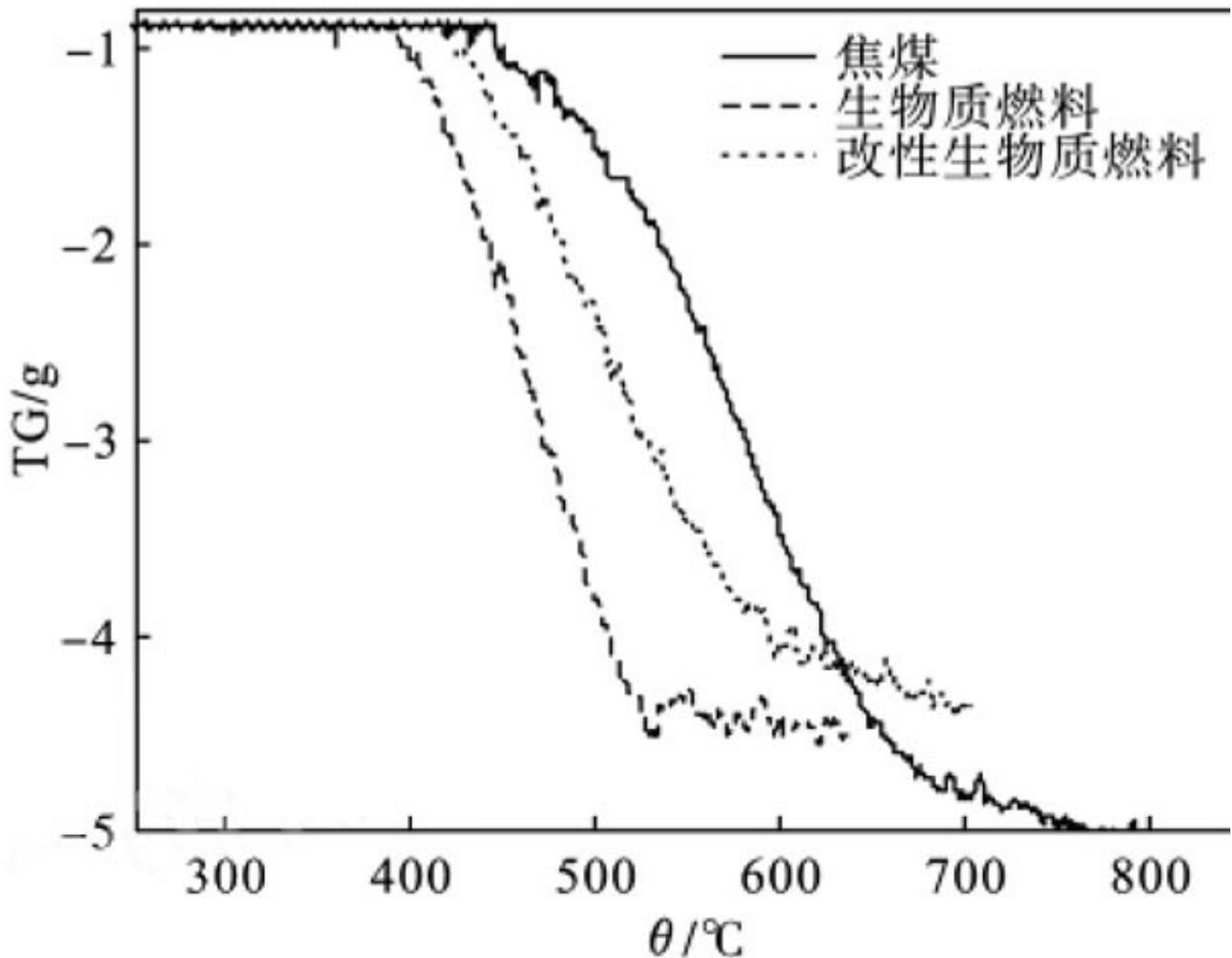


图3 燃料失重曲线

Fig. 3 Weight loss curve of fuels

3结论

1) 利用CaO改性生物质燃料，能够对生物质燃料在烧结燃料中反应起到惰化作用，将开始反应温度 t_e 提高到422℃，使生物质燃料放热延后，延长生物质燃料的放热温度区间，利于匹配烧结热波前锋，提高料层温度；同时为铁酸钙矿物的形成提供有利的热力学条件，提高烧结矿中黏结含量，改善烧结矿质量，提高生物质燃料利用率。

2) “包裹制粒”技术对生物质燃料的反应性起到惰化作用，将改性后的生物质燃料反应温度提高至462℃，放热失

重曲线变缓，接近焦煤性能，能够替代或部分替代焦煤进行铁矿烧结工艺，实现能源综合利用和污染物减排生产。

参考文献：

- [1]Li G , Liu C , Rao M , et al.Behavior of SO₂ in the process of flue gas circulation sintering (FGCS) for iron ores[J].ISIJ International , 2014 , 54 (1) : 37-42.
- [2]Yu H , Zhang C , Wang H.SO₂ absorption in the sinter bed during the sintering process[J].ISIJ International , 2015 , 55 (9) : 1876-1881.
- [3]纪占武 , 郑文范.关于发展生物能源化解能源危机的思考[J].东北大学学报 (社会科学版) , 2009 , 11 (6) : 490-495 .
- [4]Ooi T C , Aries E , Ewan B C R , et al.The study of sunflower seed husks as a fuel in the iron ore sintering process[J].Minerals Engineering , 2008 , 21 (2) : 167-177.
- [5]Lizzio A A , Debarr J A.Effect of surface area and chemisorbed O₂ on the SO₂ adsorption capacity of activated char[J].Fuel , 1996 , 75 (13) : 1515-1522.
- [6]Hannu H , Mikko H.Mathematical optimization of ironmaking with biomass as auxiliary reductant in the blast furnace[J].ISIJ International , 2009 , 49 (9) : 1316-1324.
- [7]Gan M , Fan X H , Chen X L , et al. Reduction of pollutant emission in iron ore sintering process by applying biomass fuels[J] , ISIJ International , 2012 , 52 (9) : 1574-1578.
- [8]范晓慧 , 季志云 , 甘敏 , 等.生物质燃料应用于铁矿烧结的研究[J].中南大学学报 (自然科学版) , 2013 , 44 (5) : 1747-1753.
- [9]Lu L , Adam M , Kilburn M , et al.Substitution of charcoal for coke breeze in iron ore sintering[J].ISIJ International , 2013 , 53 (9) : 1607-1616.
- [10]Katayama K , Kasama S.Influence of lime coating coke on NO_x concentration in sintering process [J].ISIJ International , 2016 , 56 (9) : 1563-1569.
- [11]Chen Y G , Guo Z C , Wang Z.Application of modified coke to NO_x reduction with recycling flue gas during iron ore sintering process[J].ISIJ International , 2008 , 48 (11) : 1517-1523.
- [12]Zhou H , Zhou M , Liu Z , et al.Modeling NO_x emission of coke combustion in iron ore sintering process and its experimental validation[J].Fuel , 2016 , 179 : 322-331.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/134329.html>