

# 生物质复合烧结燃料制备机理分析

李贺, 刘超, 王辉, 张玉柱

(华北理工大学 a.冶金与能源学院; b.现代冶金技术教育部重点实验室, 河北唐山063009)

**摘要:** 利用煤与生物质混合炼焦作为烧结燃料能够有效降低烧结烟气中污染物的质量浓度。通过开展生物质与煤的差热实验, 研究炭化过程中生物质和煤之间的协同作用机理, 为生物质煤焦的制备提供理论基础; 并通过扫描电镜对热解后的样品进行微观观测。结果表明: 生物质与煤之间的协同作用主要发生在550℃以后, 在此温度段内生物质混煤燃料的热解失重速率与生物质和煤加权平均后得到的热解失重速率不一致。导致这种情况发生的原因: 由于煤与生物质的热解速率不匹配, 相同气体组分会影响彼此热解的进行; 大量生物质炭和焦油在煤挥发分析出之前吸附、包覆在煤表面, 填充煤的孔隙, 抑止了煤挥发分的析出和扩散。

据统计, 2018年我国钢铁产量为110551.6万t, 钢铁生产过程中产生的大量有害烟气、粉尘和工业尘泥给地球生态环境带来了巨大的破坏[1]。研究表明, 烧结烟气产生的SO<sub>x</sub>中的S元素主要存在于铁原料、烧结燃料和硫酸盐中, NO<sub>x</sub>基本为燃料型氮氧化物, 且90%以上是NO<sub>x</sub>[2-4]。因此, 可以通过减少烧结燃料中的S和N的质量分数来降低烧结污染物的排放, 而生物质能是可再生的清洁能源, 具有低S、低N等特点, 因而可以替代部分烧结燃料[5]。

荷兰和英国学者[6,7]于2007年对葵花籽替代不同烧结焦粉占比对烧结矿及其生产的影响进行了研究, 结果表明: 当替代占比为10%时, 其对烧结矿及烧结生产几乎没有影响, 但当占比超过20%时, 烧结矿的质量会急剧下降, 而且二噁英等有害物质排放量增加; 范晓慧等[8]通过烧结杯试验对2种木炭和1种成型锯末替代焦粉烧结进行研究, 结果表明, 采用生物质燃料替代焦粉进行烧结, 垂直烧结速度有所增加, 料层最高温度有所降低, 烧结矿成品率及转鼓强度有所下降。通过对生物质燃料分段炭化、改性、包裹制粒等工艺手段可降低生物质的反应性, 提高生物质替代烧结燃料的占比[9-12]。生物质混煤炼焦来替代上述复杂的生物质燃料制备工艺, 可节约成本、提高生产效率。

生物质和煤的热解是一种热化学过程, 其在没有氧气和催化剂的情况下分解为焦炭、焦油和天然气。影响共热解反应的主要因素为反应终温、加热速率和停留时间。尽管不同种类生物质的化学组成基本相同, 但由于生长环境和自身特性的差异, 它们的化学成分也有所不同, 这也将影响热解过程[13]。至今为止, 煤与生物质共热解技术仍处于基础研究阶段。一部分学者认为生物质和煤共热解具有协同效应, 因为生物质中的碱金属和碱土金属可以催化煤的热解, 且生物质热解产生的活性氢可以稳定煤热解过程中产生的自由基, 从而使煤分子中的大颗粒被“低分子化”, 产生更多的胶态产物来改善煤的焦结性[14]; 一部分学者则认为生物质与煤共热解只是两者单纯的叠加, 不会产生相互作用[15]。本文通过研究生物质混煤炭化过程, 为寻找新生物质燃料制备工艺作理论准备。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

实验所用的煤样为某炼焦场的配合煤, 生物质取自唐山郊区的花生果壳。实验样品的制作过程如下。

(1) 采用颚式破碎机将煤粉碎后, 选取粒度小于3mm的煤粉放入球磨制样机中破碎, 筛选粒度在0.075~0.15mm的煤粉作为实验样品。

(2) 使用齿爪式粉碎机将花生果壳破碎成小碎片, 然后筛选粒度在0.075~0.15mm的花生果壳作为生物质样品。

### 1.2 煤与生物质热解实验

利用某公司生产的高温综合热分析仪(HTC-3)进行生物质混煤的热重实验, 解析生物质和煤的炭化热解过程和炭化机理。实验过程配置不同生物质(花生果壳)混煤比的样品, 通过比较生物质混煤炭化过程中热重曲线的差异, 探究生物质和煤在炭化过程中的协同作用。在生物质混煤炭化实验开始之前通入纯度高达99.99%的N<sub>2</sub>作为保护气体, 以保证炭化实验过程中的气氛, 阻止实验样品与O<sub>2</sub>

发生反应，实验方案及参数设定如表1、2所示。为深入了解生物质和煤之间的协同作用，将生物质和煤各温度点的热解残余固体量进行加权平均计算，计算公式如下。

$$m(\text{GK20} - \text{WA}) = m(\text{GK}) \times 20\% + m(\text{MF}) \times 80\% \quad (1)$$

$$m(\text{GK50} - \text{WA}) = m(\text{GK}) \times 50\% + m(\text{MF}) \times 50\% \quad (2)$$

式中： $m$  为各温度点的热解固体残留量，mg；GK20 - WA 代表生物质占混合料的 20% 加权平均值；GK50 - WA 代表生物质占混合料的 50% 加权平均值；GK 代表生物质；MF 代表配合煤。

**表 1 生物质和煤协同作用实验方案的生物质混煤比**

MF	GK20	GK50	GK
100:0	20:80	50:50	0:100

注：生物质混煤比为生物质和煤的质量比。

**表 2 生物质和煤协同作用实验参数设定**

保护气体流速 /(mL·min <sup>-1</sup> )	升温速率 /(℃·min <sup>-1</sup> )	保温时间 /min	质量 /mg
50	15	20	30 ± 0.5

### 1.3 形貌特征分析

采用扫描电镜对热解后的实验样品进行微观形貌观测，该扫描电镜为荷兰FEI捷克公司生产的型号为Scios03040702的聚焦离子束场发射扫描电子显微镜。

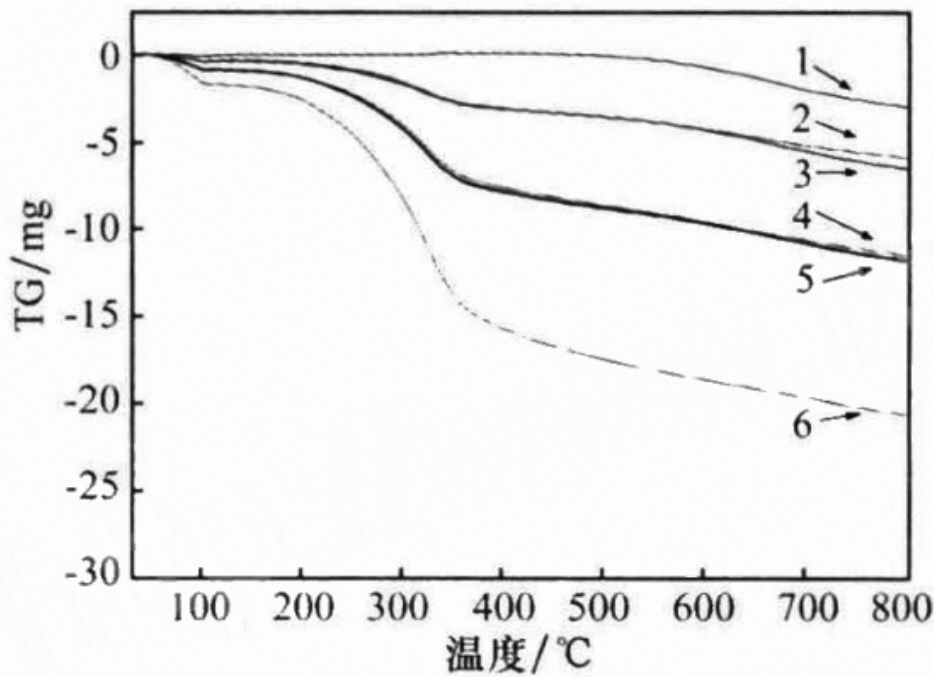
## 2实验结果与分析

### 2.1 生物质混煤比对炭化的影响

生物质混煤比对焦炭的质量和污染物排放有很大的影响。生物质单独炼焦生成的焦炭，其机械强度低、易破碎，并且燃烧速度比用煤炼出来的焦炭更快，导致将其应用在烧结生产中的放热速率与传热速率不匹配，生产出来的烧结矿强度降低；但是生物质本身具有低S、低N的特性，相比于煤更具环保价值。因此，寻找合适的生物质混煤比对生物质煤焦的制备和使用十分重要。

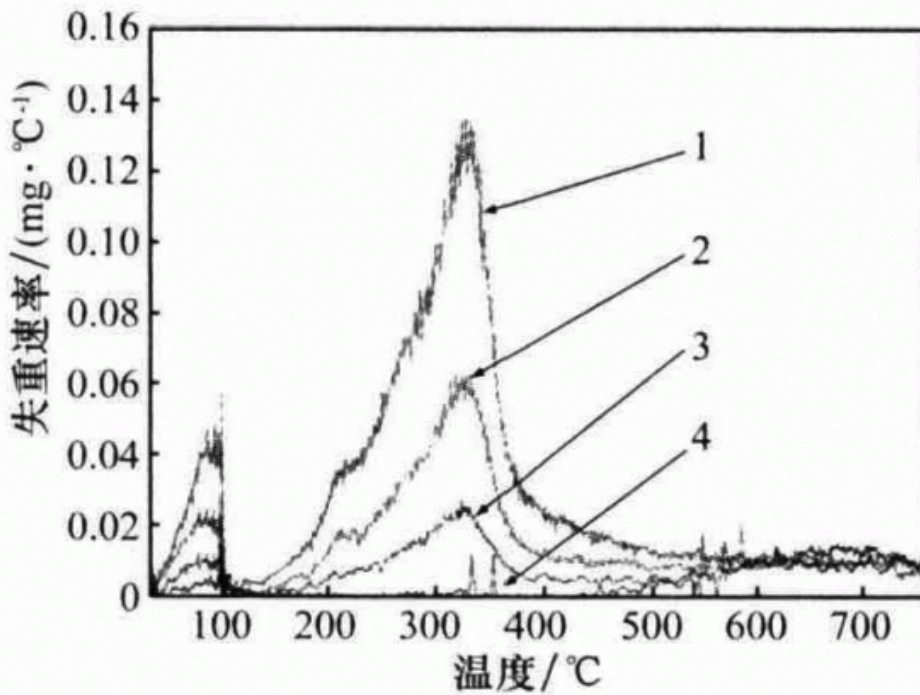
通过研究生物质混煤炭化过程中的协同作用机理，以期找到最佳的混煤比提供理论基础。图1是生物质和煤协同作用实验得到的生物质混煤热解TG失重曲线，其表示不同生物质混煤比的燃料随温度变化的热解失重过程。图2是生物质、煤及其混合物在热解失重过程中的失重速率随温度变化曲线。





1—MF；2—GK20；3—GK20 - WA；4—GK50；  
5—GK50 - WA；6—GK。

图 1 不同生物质混煤比失重曲线



1—GK；2—GK50；3—GK20；4—MF。

图 2 不同生物质混煤比失重速率曲线

由图1可知：100℃以前，主要发生生物质和煤中水的蒸发，生物质占比越大，其TG曲线下降越多，说明生物质中自由水和结合水的质量分数远大于煤中水分的质量分数；100~230℃，各个曲线基本没有发生变化，说明在这个温度段，煤、生物质及其混合料的化学成分基本没有发生任何的变化；230~600℃，生物质的TG曲线出现了剧烈的下降，说明在此温度段，生物质剧烈分解析出大量的气体，而煤的TG曲线在此温度段并没有发生任何的变化；在230~600℃温度段，GK20和GK50曲线与相应的计算加权平均值失重曲线（GK20-WA，GK50-WA）相比出现了前移，这可能是由于煤与生物质的传热速率不一，致使混合后的样品温度低于计算加权的样品温度；550℃以后，混合燃料的TG曲线明显高于计算加权平均值失重曲线，说明在此温度段生物质和煤发生了明显的协同作用，失重曲线下降速度减缓。

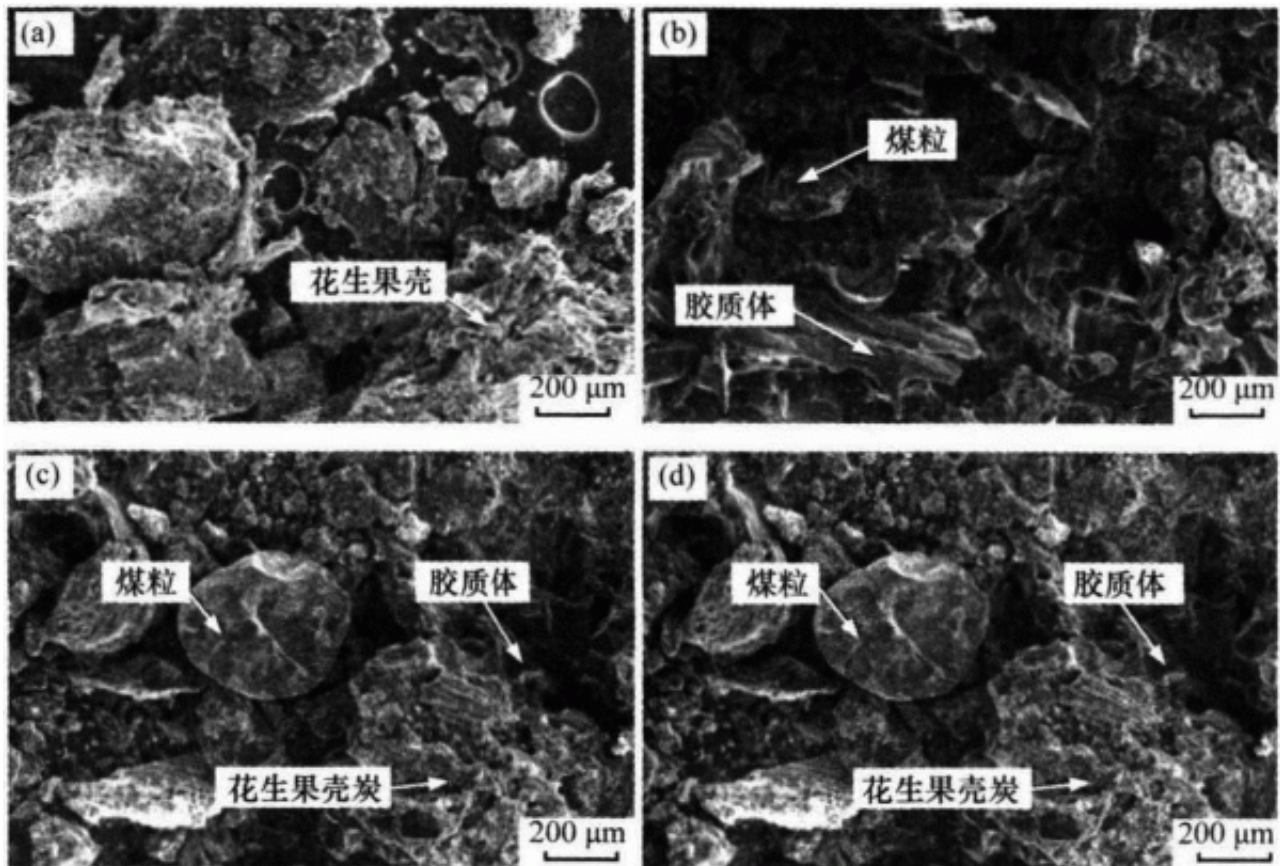
由图1、2可知：生物质热解主要集中在200~400℃之间。YangH等[16]采用热重-红外技术分析了生物质的热解特性和热解后的气体组成，结果表明：生物质具有较高的碳氢比，热解过程可以看作是生物质中半纤维素、纤维素以及木质素的分解；半纤维素分解产生CO<sub>2</sub>，纤维素分解产生CO，木质素分解析出CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>。煤的热解反应在550℃以后比较剧烈，在600~1000℃，半焦发生缩聚反应转换为焦炭，此阶段只析出极少量焦油，挥发分以煤气（CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>）为主，此过程又称为二次脱气[17]。而生物质在550℃以后主要发生木质素的分解，主要挥发分也为CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>，这导致在550℃以后，煤和生物质热解产生的相同组分影响彼此热解的进行，使混合燃料挥发分的析出量低于等量煤和生物质挥发分的析出量，导致实验的TG曲线略高于计算得到的曲线。

冯云等[18]研究认为气、固热解反应受气体分压、催化剂、传热速率、化学反应和界面等多方面因素的影响。前述实验中，生物质较少加入时抑制了生物质混煤燃料热解的进行，这主要是由于生物质和煤在550℃之后产生了CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>，其改变了生物质混煤燃料热解挥发分中的气体分压。

## 2.2炭化样品微观形貌分析

将炭化后4种不同配比的生物质混煤燃料使用扫描电镜观察，分析生物质的加入对煤挥发分析出的影响，结果如图3所示。





(a) 生物质；(b) 煤；(c) 生物质混煤(50:50)；(d) 生物质混煤(20:80)

图3 生物质混煤炭化后的 SEM(50倍)

由图3可知：生物质经过炭化后的颗粒表面粗糙泛白、稀疏多孔、有纹路（图3（a））；煤经过炭化后（图3（b）），可以看出其颗粒表面光滑泛灰，密实平整，这是由于固化后的网丝状胶质体将煤颗粒焦结在一起，固化后的胶质体表面光滑泛灰；生物质混煤（50：50）燃料经过炭化后（图3（c）），生物质将煤紧紧地包裹起来，有少量的胶质体浸入到了孔隙当中，将生物质颗粒和煤粒焦结在一起；生物质混煤（20：80）燃料经过炭化后（图3（d）），可以看出大量的网丝状胶质体将生物质颗粒和煤粒包裹起来。

添加生物质会使生物质煤焦的孔隙减少，胶质体的量也相应减少。一般情况下，烟煤在350℃时开始软化、熔融、流动和膨胀并凝固，变化十分明显，同时形成了气、液、固三相共存的胶质体。当加热至500~600℃时，胶质体分解、缩聚并固化成半焦[17]。胶质体的固化发生在600℃之前，这期间会形成许多的孔隙，便于煤二次脱气。前人研究表明：在350℃左右时，生物质中半纤维素和纤维素的分解基本完成，此时生物质分解也最为剧烈，炭化基本完成，只有少量的木质素仍在裂解[19-21]。此时，煤中胶质体开始软融，并沿着已经基本炭化完成的生物质流动，将煤颗粒和生物质颗粒固结在一起。煤的分解反应主要发生在600℃以后，此时粘附在煤上的生物质炭和焦油会阻止气体挥发分的溢出和扩散。

通过热重实验得出：当生物质的添加量占生物质混煤燃料的50%时，生物质的添加会抑制生物质混煤燃料的热解。导致这种现象的原因是生物质和焦油粘附，覆盖在煤粒的表面，从而影响了煤挥发分的扩散，使煤二次脱气受阻。

### 3结论

生物质替代部分煤粉用作烧结燃料不仅可以降低烧结烟气中污染物的排放，而且可以缓解矿石燃料匮乏所带来的压力。研究生物质和煤在热解过程中的作用机理，可以更好地将生物质应用到烧结生产中。

通过热重实验和扫描电镜形貌分析发现：生物质混煤热解过程中，热解温度高于550℃时，生物质混煤燃料的热解失重速率与生物质和煤加权平均后的热解失重速率开始不一致。

导致这种情况的原因主要有：

由于煤与生物质的热解速率不匹配，析出的 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 会改变其在生物质混煤燃料中的气体分压，影响生物质混煤燃料挥发分的析出；大量生物质炭和焦油在煤挥发分析出之前吸附、覆盖在煤表面，填充煤的孔隙，抑制了煤挥发分的逸出和扩散。

## 参考文献

- [1] 王维兴. 关于钢铁企业烟尘排放和治理[J]. 中国钢铁业, 2008(2):12-14.
- [2] 陈凯华. 铁矿石烧结过程中二氧化硫的生成机理及控制[J]. 烧结球团, 2007, 32(4):13-17.
- [3] Zhou H, Zhou M, Liu Z, et al. Modeling  $\text{NO}_x$  emission of coke combustion in iron ore sintering process and its experimental validation[J]. Fuel, 2016(179):322-331.
- [4] 赵利明, 李成伟, 马洛文. 烧结过程  $\text{NO}_x$  形成机理及减排措施探讨[J]. 烧结球团, 2015, 40(5):57-60.
- [5] 刘婷洁, 胡乃涛, 李俊娟, 等. 生物质颗粒燃料燃烧污染物排放特性[J]. 可再生能源, 2016, 34(12):1 877-1 885.
- [6] Lovel R, Vining K, DellAmico M. Iron ore sintering with charcoal[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2007, 116(2):85-92.
- [7] Mohammad Z, Maria M P, Trevor A T F. Biomass for iron ore sintering[J]. Minerals Engineering, 2010(7):1-7.
- [8] 范晓慧, 姜涛, 甘敏, 等. 一种烧结铁矿石液相生成特性的检测方法: 中国, ZL200910307772. 9[P]. 2009-09-25.
- [9] 刘超, 张玉柱, 邢宏伟, 等. 生物质烧结燃料性能优化研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(12):1 716-1 720.
- [10] Liu C, Zhang Y, Shi Y, et al. Numerical simulation of sintering based on biomass fuel[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2017(5):1-8.
- [11] Kawaguchi T, Hara M. Utilization of Biomass for Iron Ore Sintering[J]. ISIJ International, 2013, 53(9):1 599-1 606.
- [12] Gan M, Fan X, Chen X, et al. Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels[J]. ISIJ International, 2012, 52(9):1 574-1 578.
- [13] 王浩, 韩军. 生物质混煤炼焦的实验研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2015.
- [14] 伍林, 甘敬生, 李清田. 东胜煤预热改质配煤炼焦研究[J]. 煤炭转化, 1998, 21(4):86-90.
- [15] Anup Kumar Sadhukhan, Parthapratim Gupta, Tripurari Goyal, et al. Modelling of pyrolysis of coal-biomass blends using thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):8 022-8 026.
- [16] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12):1 781-1 788.
- [17] 刘涛等. 不同变质程度煤的热解特性及其共炭化研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2013.
- [18] 冯云, 陈延信. 碳酸钙的分解动力学研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3):1 001-1 625.
- [19] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京: 林业出版社, 1983: 6-10.
- [20] 秦建雨, 张梦圆, 龚馨圆, 等. 热解条件对杉木热解产物得率的影响[J]. 干燥技术与设备, 2015, 13(6):16-20.
- [21] Zong Y B, Lin E, Zhang L, et al. Emission of  $\text{SO}_2$  from iron ore and fuel used in sintering process[J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2009, 16(5):533-536.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/165241.html>