果核生物质炭燃烧特性及其应用于烧结的减排行为

甘 敏，李浩锐，范晓慧，季志云，孙增青，陈许玲
（中南大学 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙 410083）

摘要：传统铁矿烧结以焦粉为主要能源，排放了大量的CO_2以及大气污染物，从源头上使用清洁燃料代替焦粉是一种有效、经济的减排方案。生物质燃料具有碳中性、低S、低P的特点，本文选择果壳类生物质炭为研究对象，阐明了其燃烧和气化特性，并通过烧结杯试验探究其代替焦粉对烧结过程的影响规律，研究发现其替代焦粉的最佳质量分数为40%，此替代比例下烧结指标不会发生明显变化，而CO_2、SO_x、NO_x的排放分别减少23.05%、42.77%、30.99%，具有明显的减排效果。

关键词：铁矿烧结、碳减排、清洁生产、果核生物质炭
中图分类号：TF046.4；TK6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2022)01－0065－05
doi：10.13403/j.sjqt.2022.01.009

Combustion characteristics of kernel biomass char and its emission reduction behavior applied to sintering

GAN Min, LI Haorui, FAN Xiaohui, JI Zhiyun, SUN Zengqing, CHEN Xuling
(*School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*)

Abstract: Conventional iron ore sintering uses coke powder as the main energy source, which emits a large amount of CO_2 and air pollutants, thus using clean fuel instead of coke powder from the source is an effective and economical solution for emission reduction. Biomass fuels feature carbon neutral, low S, and low P. In this paper, kernel biomass char is selected as the research object to elucidate its combustion and gasification characteristics, and to investigate the influence law of its substitution for coke powder on the sintering process by sintering cup test. It was found that the optimal mass fraction of its substitution for coke powder is 40%, and the sintering index would not change significantly under this substitution ratio, while the CO_2, SO_x and NO_x emissions were reduced by 23.05%, 42.77% and 30.99%, respectively, with obvious emission reduction effect.

Key words: iron ore sintering; carbon reduction; cleaner production; kernel biomass char

我国的钢铁工业生产了世界上50%以上的钢铁，为制造业、基础设施的快速发展提供了重要支撑。但钢铁工业碳排放仅次于电力行业，约占全国碳排放的18%，是“减碳”的重要责任主体，在“碳达峰、碳中和”背景下面临碳减排的巨大压力。因此，我国钢铁工业在引领世界钢铁绿色低碳革命的路途上还需进一步革新技术。

烧结过程的CO_2排放量占到钢铁工序的11.5%，仅次于高炉。烧结CO_2排放主要与其使用的固体燃料有关，而焦粉或无烟煤也是烧结气体污染物的主要来源，因此探索从源头上使用清洁固体燃料代替焦粉与无烟煤，是降低CO_x、气体污染物排放最直接的途径。生物质能

收稿日期：2021－12－22；**修回日期**：2022－01－15
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51974371)
作者简介：甘 敏(1983—)，男，博士，教授，从事烧结球团理论与新技术方面的研究。
通讯作者：范晓慧(1969—)，女，博士，教授，从事烧结球团工艺及智能控制方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

是可再生的清洁能源，是指由光合作用而固定在各种有机体中的太阳能，其主要载能生物质燃料具有与煤相近的性质，并具有低S、低N的特点，且产生的CO_2参与大气的碳循环，可视为零碳燃料，在结合碳捕获、利用和储存(CCUS)技术时还可能会使钢铁行业生产过程实现CO_2负排放[1]。生物质燃料在环保方面的巨大优势吸引了钢铁行业的广泛关注，巴西的钢铁行业已在大批量地使用木炭，其主要用于高炉；在烧结方面，澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)、荷兰Corus技术与发展研究中心、中南大学等研究机构开展了生物质燃料应用于铁矿烧结的研究[2-5]，重点探讨了不同种类、不同生物质配比代替焦粉时对烧结产质量指标、污染物排放的影响，并构建了代替焦粉条件下针对烧结温度场的模拟计算模型，提出了相应的强化生物质烧结的方法[6-8]，但生物质尚未有在烧结领域大比例工业应用的报道。

我国生物质能源丰富，其资源总量相当于我国煤炭年开采量的50%，大致可分为林业资源、农业资源、有机废水、城市生活固体废物及畜禽粪便等种类，现有研究中已进行了木质炭、秸秆炭等类型生物质的烧结试验[9-10]，生物质炭由于反应性高，难以达到铁矿烧结时所需的燃烧强度，其替代比例受到限制，其机理已有解释[11]。结合已有研究，本文以食品加工废弃物中的果壳类生物质(相比其他类生物质资源，其资源集中度相对较高、收集方便，有利于工业上的大量使用，在性质上其质地坚硬，密实度高，更适合作烧结燃料)为原料，对其所制备的果核生物质炭在烧结中的应用进行了详细介绍，以期推动其进一步工业化的应用，达到节能减排的目的。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

烧结试验采用常规配料，其特点主要涉及到不同燃料种类及配比，分别为常规烧结燃料焦粉和生物质燃料果核生物质炭(果核炭)，焦粉取自烧结工业现场，果核炭由食品加工废弃物山楂果核经700 ℃炭化而制成，其各自的工业分析见表1。由表1可知，相比焦粉，果核炭的灰分低、挥发分高，且固定碳和热值比焦粉高。

表1 燃料的工业分析

Table 1 Industrial analysis of fuels

燃料种类	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	热值/(MJ·kg^{-1})
焦粉	19.54	5.88	74.68	26.84
果核炭	10.61	14.28	75.11	28.96

燃料灰分主要化学组成见表2。由表2可知，果核炭中SiO_2质量分数很高，与焦粉相比其总体呈酸性，此外其灰分中碱金属Na_2O、K_2O比焦粉高，可能会对后续烧结矿物相造成一定的影响，须在烧结试验中具体分析。

表2 燃料灰分主要化学组成(质量分数)

Table 2 Main chemical compositions of fuel ash %

燃料种类	TFe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P
焦粉	37.92	24.26	17.34	14.21	2.58	0.23	0.65	0.51
果核炭	6.76	48.10	6.16	15.91	5.52	1.52	7.19	1.05

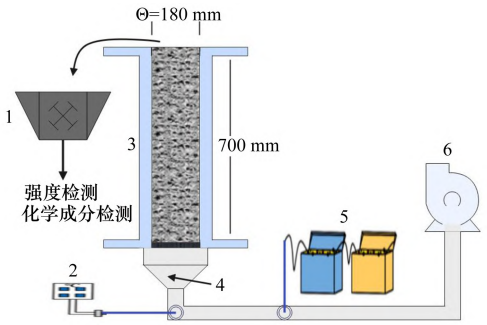
此外，采用BET氮吸附法检测生物质燃料和焦粉的比表面积，果核炭的孔隙率为52.48%，比焦粉的45.75%高6.73%，而比表面积达到22.55 m^2/g，是焦粉表面积6.00 m^2/g的3.76倍。这主要是因为果核炭中孔隙多为密布的小孔，而焦炭多为大孔，造成了果核炭实际表面积远大于焦炭。

1.2 试验方法

首先，试验将混匀铁矿、石灰石、白云石、生石灰、燃料、返矿按照60.73%、2.16%、5.58%、4.62%、3.83%、23.08%的比例进行配料，目标烧结矿成分：w(TFe)为57.5%，w(SiO_2)为4.82%，w(MgO)为2.0%，碱度(CaO/SiO_2)为2.0。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其次，采用∅180 mm×700 mm 的烧结杯进行配料(果核炭代替焦粉比例为等热量替代法)，返矿外配 30%。具体步骤：将含铁原料、熔剂、焦粉、返矿等混匀后，加入生石灰并消化 5 min，然后加入设定的水量进行人工一次混合，再把混合料装入圆筒混合机进行二次混合并制粒；装料后在 1 150 ℃下点火 1 min，在 900 ℃下保温 1 min,而后在 10 kPa 负压下抽入空气进行抽风烧结，烧结结束后经冷却进行烧结矿产、质量指标检测，测试指标主要包括成品率、利用系数、转鼓强度、固体燃料消耗等。此外，在烧结过程中，对烟气成分进行检测，以此监控果核炭烧结过程烟气排放特征，其测试示意见图 1。



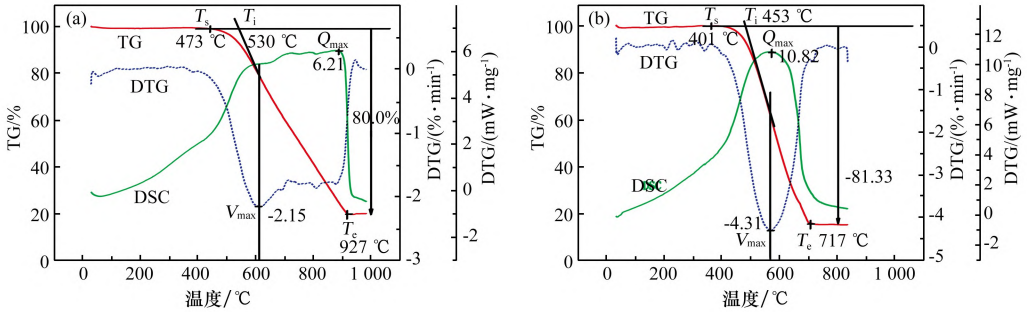
1—破碎机；2—热电偶；3—可翻转烧结杯；4—烟道；5—烟气分析仪；6—抽风风机。

图 1　烧结试验主体设备示意

Fig. 1　Schematic diagram of main equipment for sintering test

2　果核炭热化学行为

采用热重－差热(TG-DSC)非等温热分析研究固体燃料的燃烧特性，以燃料在空气中加热模拟其燃烧过程,结果见图2。由图2可知：果核炭在燃烧段的导数热重分析(DerivativeThermogravimetry，DTG)曲线和(Differential Scanning Calorimeter，DSC)曲线主要出现尖峰，表明在升温过程中生物质燃料快速燃烧，持续燃烧的时间短，难以稳定持续燃烧，而对于焦粉，在温度超过 600 ℃后以相对均衡的速度持续燃烧。



(a) 焦粉－空气气氛；(b) 果核炭－空气气氛

图 2　焦粉、果核炭燃烧的非等温热重曲线

Fig. 2　Thermogravimetric curves of nonisothermal combustion of coke breeze-nutchar

果核炭在较低的温度下就能开始发生反应，其主要特征参数由表 3 所示。由表 3 可知：反应起始温度 T_s、着火温度 T_i、该升温速率下反应终止温度 T_e 分别比焦粉低 72、97、210 ℃；最大燃烧速率 V_{max} 和最大释热量 Q_{max} 远比焦粉大，焦粉的最大燃烧速率为 2.15 %/min，而果核生炭的最大燃烧速率达到 4.31 %/min，是焦粉燃烧速率的 2 倍。结果表明果核炭的燃烧性比焦粉好，在实际燃烧过程中燃烧早、燃烧迅速，但与焦粉燃烧不同步，不利于料层高温区域限制在一定范围和保持一定的成矿温度。

表 3　燃料非等温燃烧的特征参数

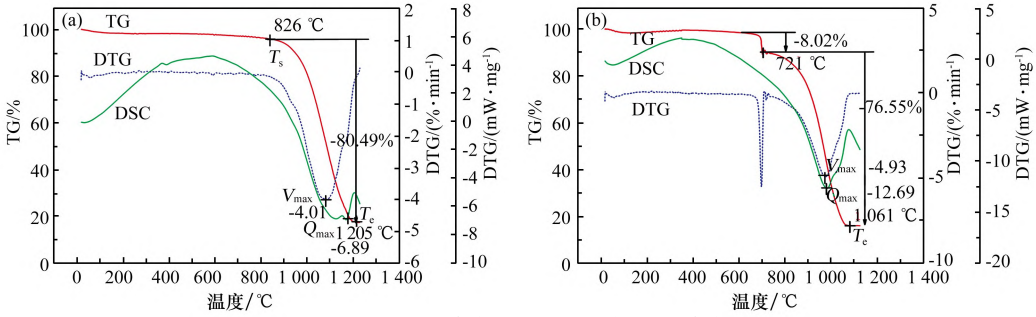
Table 3　Characteristic parameters of nonisothermal combustion of fuels

燃料种类	T_s/℃	T_i/℃	T_e/℃	V_{max}/(%·min^{-1})	Q_{max}/(mW·mg^{-1})
焦粉	473	530	927	2.15	6.21
果核炭	401	453	717	4.31	10.82

以燃料在 CO_2 气氛中加热模拟两种燃料在高温下的气化反应，其测试结果如图 3 所示。由图 3 可知：在 CO_2 气氛下，果核炭首先发生部分挥发分的脱除，其失重率可达 8% 以上；而焦粉在该温度下性质稳定，观察不到挥发分脱除现象。挥发分脱除后，两种燃料都进入固

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

定碳的气化阶段，燃料失重速率明显加快，果核炭与焦粉相比，其失重速率 DTG 曲线和气化吸热 DSC 曲线主要出现尖峰，则说明其气化反应更为剧烈。



（a）焦粉 – CO_2 气氛；（b）果核炭 – CO_2 气氛

图 3 焦粉 – 果核炭气化的非等温热重曲线

Fig. 3 Characteristic parameters of coke breeze-nutchar′ gasification on the condition of nonisothermal

对燃料气化 TG-DTG 曲线和 DSC 曲线进行分析，获得燃料气化过程的特征参数，具体见表 4。由表 4 可知，果核炭在较低的温度下就能开始发生气化反应，其反应起始温度 T_s、反应终止温度 T_e 都比焦粉低，表明果核炭更易在低温下与 CO_2 气化生成 CO。果核炭的最大气化速率 V_{max} 比焦粉大，气化反应更为剧烈。

表 4 燃料非等温条件下的气化特征参数

Table 4 Characteristic parameters of fuels′ gasification on the condition of nonisothermal

燃料种类	T_s/℃	T_e/℃	V_{max}/(%·min^{-1})	Q_{max}/(mW·mg^{-1})
焦粉	826	1 205	4.01	6.89
果核炭	721	1 061	4.93	12.69

3 配加果核炭对烧结的影响

3.1 对烧结矿产、质量指标的影响

果核炭替代焦粉配比对烧结矿产、质量影响见表 5。由表 5 可知：随着果核炭替代焦粉比例的增加，烧结适宜水分呈现增大的趋势。这是由于果核炭燃料密度小、孔隙率高，其吸水能力比焦粉大的原因；随着果核炭替代比例的增加，烧结速度加快，但成品率、转鼓强度和利用系数都呈降低的趋势，这与其他学者的研究类似[12]，尤其当替代比例超过 40% 后，烧结矿产、质量指标大幅度恶化，因此，果核炭替代焦粉的适宜配比为 40%。

表 5 果核炭替代焦粉对烧结指标的影响

Table 5 Effect of nutchar replacing coke breeze on sintering indexes

取代焦粉占比/%	混合料适宜水分/%	烧结速度/(mm·min^{-1})	成品率/%	转鼓强度/%	利用系数/(t·m^{-2}·h^{-1})
0	7.25	21.94	72.66	65.00	1.48
20	7.25	22.89	71.36	65.12	1.51
40	7.50	23.67	67.32	63.76	1.46
60	7.50	24.34	61.38	58.98	1.35
100	7.75	25.15	52.67	40.22	0.96

由果核炭灰分分析来看，果核炭与焦粉灰分差异较大，可能引起烧结矿成分的变化，烧结矿化学成分的测试结果见表 6。由表 6 可知，当果核炭替代 40% 的焦粉时，其烧结矿 TFe、CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、S 的质量分数变化不大，而 P、Na_2O、K_2O 略有增加，但增加幅度不大，后续产品在高炉中利用的影响很小。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 6　果核炭替代焦粉对烧结矿主要化学成分的影响(质量分数)

Table 6　Effect of nutchar replacing coke breeze on main chemical composition of sinter　%

取代焦粉占比/%	TFe	FeO	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	P	S	K_2O	Na_2O
0	56.85	6.88	9.64	1.92	4.80	1.93	0.051	0.027	0.063	0.051
40	56.74	6.06	9.77	2.01	4.80	1.93	0.053	0.027	0.071	0.053

3.2　对污染物排放的影响

果核炭替代焦粉的最大优势在于其对烧结过程排放气体的影响，这来源于生物质燃料本身更为清洁的特性。由此分析可知烧结过程中，果核炭代替焦粉比例越高，则减排效果越明显。取代焦粉至最佳占比(40%)时，其对单位烧结矿 CO_x 排放量的影响见表 7。由表 7 可知：果核炭替代 40% 的焦粉，单位烧结矿排放 CO_2 量减少，而 CO 排放量有所增加，但 CO_x 的排放总量减少。鉴于果核炭释放出的 CO_2 参与大气循环，单位烧结矿 CO_2 排放量应扣除果核炭释放出的 CO_2，其 CO_2 减排达 23.05%，CO_x 的总排放量减少 18.65%。

表 7　果核炭替代焦粉对 CO_x 排放的影响

Table 7　Effect of nutchar replacing coke breeze on CO_x emissions

取代焦粉占比/%	单位烧结矿排放量/kg		
	CO_2	CO	CO_x
0	201.49	26.61	228.10
40	147.77	29.43	177.20

果核炭中 S、N 元素占比少，其替代焦粉比例以及生物质类型对 SO_x、NO_x 排放的影响见表 8。由表 8 可知：当果核炭取代 40% 焦粉时，吨烧结矿 SO_x、NO_x 排放量分别从 1.73、0.71 kg 降低到 0.99 、0.49 kg，减排分别达到 42.77%、30.99%。

表 8　果核炭替代焦粉对 SO_x、NO_x 排放的影响

Table 8　Effect of nutcahr replacing coke breeze on SO_x、NO_x emissions

取代焦粉占比/%	吨烧结矿 SO_x 排放量/kg	减排比例/%	吨烧结矿 NO_x 排放量/kg	减排比例/%
0	1.73	—	0.71	—
40	0.99	42.77	0.49	30.99

4　结　论

(1) 与焦粉相比，果核炭热值、固定碳占比较高，也具有更低的灰分；同时，其孔洞结构更为发达，造成了果核炭的孔隙率比焦粉高 6.73%，比表面积是焦粉 3.76 倍，导致其在高温下表现出更高的燃烧性和反应性。

(2) 随着果核炭替代焦粉量的增加，垂直烧结速度加快，烧结矿成品率、转鼓强度和利用系数降低，其适应的取代占比为 40%，这一取代占比可满足烧结成品率、强度的基本要求，其添加量也不会对烧结矿成分有大的影响。

(3) 果核炭替代焦粉，降低了单位烧结矿 CO_x、SO_x、NO_x 的排放量，当取代 40% 的焦粉时，CO_2 减排达 23.05%，CO_x 的总排放量减少 18.65%；SO_x 减排量、NO_x 排放量分别可达 42.77%、30.99%。

参考文献：

[1] TANZER S E, BLOK K and RAMIREZ A. Can bioenergy with carbon capture and storage result in carbon negative steel[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 100: 103 - 104.

[2] ZANDI M, MARTINEZ Pacheco M, FRAY T A T. Biomass for iron ore sintering[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(14): 1139 - 1145.

[3] 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.

[4] FAN Xiaohui, JI Zhiyun, GAN Min, et al. Influence of preformation process on combustibility of biochar and its application in iron ore sintering[J]. ISIJ International, 2015, 55(11): 2342 - 2349.

[5] LIU Chao, ZHANG Yuzhu, SHI Yan, et al. Numerical simulation of sintering based on biomass fuel[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2018, 45(8): 700 - 707.

(下转第 126 页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

cal Industry Press,2014:92 – 100.

[6] 李杰,信自成,杨爱民. 碱度对镁质熔剂性球团性能的影响[J]. 钢铁,2017,52(7):35 – 41.
LI Jie,XIN Zihceng,YANG Aimin. Effect of basicity on quality of magnesium fluxed pellets. Iron and steel[J]. 2017,52(7):35 – 41.

[7] HANNINEN M J,SEPPANEN T E,SUNDBERY C R. Internal carbon additon during hematite fluxed pellet production at Tilen. Minerals& Metallurgical processing[J]. 2003,20(4):197 – 198.

[8] PRUSTI Pallishree,BARIK Kashinath,DASH Nilima. Effect of limestone and dolomite flux on the quality of pellets using high LOI iron ore[J]. Powder Technology,2020,16(3):14 – 17.

[9] 梁利生,周琦,易陆杰. 宝钢湛江钢铁熔剂性球团稳定生产实践[C]//中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集. 北京:冶金工业出版社,2018:1 – 6.
LIANG lisheng,ZHOU Qi,YI Lujie. Production performance of grate-kiln fluxed pellet in Baosteel Zhanjiang iron and steel plant//The Chinese Society for Metals. Proceedings of the 11th China Iron and steel annual conference. Beijing:Metallurgical Industry Press,2018:1 – 6.

[10] 李晓波,李孟土,易陆杰. 湛江球团配矿结构分析[J]. 烧结球团,2018,43(4):49 – 53.
LI Xiaobo,LI Mengshi,YI Lujie,Analysis of proportioning structure of zhanjiang pelletizing plant[J]. Sintering and Pelletizing,2018,43(4):49 – 53.

(上接第64页)

[12] DWARAPUDI S,GHOSH T K,SHANKAR A,et al. Effect of pellet basicity and MgO content on the quality and microstructure of hematite pellets[J]. International Journal of Mineral Processing,2011,99(4):43 – 53.

[13] 章苇玲,牛长胜,王亚锋. 湛钢高炉配加金属化球团冶炼实践[J]. 炼铁,2019,38(4):27 – 29.
ZHANG Weiling,NIU Changsheng,WANG Yafeng. Smelting practice of Zhanjiang Steel blast furnace with metallized pellets[J]. Ironmaking,2019,38(4):27 – 29.

[14] 张旭孝,韩宏亮,姜曦. 高炉添加金属化球团炉料的冶金性能试验[J]. 中国冶金,2015,25(5):15 – 18.
ZHANG Xuxiao,HAN Hongliang,JIANG Xi. Metallurgical properties of blast furnace added with metallized pellet charge[J]. China Metallurgy,2015,25(5):15 – 18.

[15] 陈宏. HYL – Ⅲ海绵铁生产技术[J]. 钢铁,1999,34(11):64 – 67.
CHEN Hong. HYL – Ⅲ Sponge iron production technology[J]. Iron & Steel,1999,34(11):64 – 67.

[16] 汪琦. 铁矿含碳球团技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
WANG Qi. Carbon pellet technology of iron ore[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2005.

(上接第69页)

[6] GAN Min,FAN Xiaohui,JI Zhiyun,et al. Effect of distribution of biomass fuel in granules on iron ore sintering and NO_x emission[J]. Ironmaking & Steelmaking,2014,41(6):430 – 434.

[7] JI ZhiYun,FAN Xiaohui,GAN Min,et al. Assessment on the application of commercial medium-grade charcoal as a substitute for coke breeze in iron ore sintering[J]. Energy & Fuels,2016,30(12):10448 – 10457.

[8] CASTRO J A D,SILVA L M D,MEDEIROS G A D,et al. Analysis of a compact iron ore sintering process based on agglomerated biochar and gaseous fuels using a 3D multiphase multicomponent mathematical model[J]. Journal of Materials Research and Technology,2020,9(3):6001 – 6013.

[9] GAN Min,FAN Xiaohui,CHEN Xuling,et al. Reduction of pollutant emission in iron ore sintering process by applying biomass fuels[J]. ISIJ International,2012,52(9):1574 – 1578.

[10] FAN Xiaohui,JI Zhiyun,GAN Min,et al. Influence of preformation process on combustibility of biochar and its application in iron ore sintering[J]. ISIJ International,2015,55(11):2342 – 2349.

[11] 甘敏. 生物质能铁矿烧结的基础研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
GAN Min. Fundamental research on iron ore sintering with biomass energy[D]. Changsha:Central South University. 2012.

[12] CHENG Zhilong,YANG Jian,ZHOU Lang,et al. Experimental study of commercial charcoal as alternative fuel for coke breeze in iron ore sintering process[J]. Energy Conversion and Management,2016,125:254 – 263.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net