生物质煤焦制备及性能优化研究

康 月，刘 超，张玉柱，薛贵军，李 贺
（华北理工大学 冶金与能源学院，河北 唐山 063009）

摘要： 针对生物质炭比表面积大、孔隙发达，替代化石燃料进行铁矿粉烧结导致的燃烧反应速率过快问题，文章利用自产烧结烟气与 $Ca(OH)_2$ 溶液对生物质炭进行改性，通过沉淀物 $CaCO_3$ 填充生物质炭的孔径，减少比表面积，惰化燃烧反应性，同时利用改性生物质炭和煤基化石燃料共同制备生物质煤焦，保证燃料燃烧集中一致性，以达到提高铁矿粉烧结生物质燃料替代配比的目的。研究结果表明：经烧结烟气和 $Ca(OH)_2$ 改性溶液改性后，生物质炭大部分孔径被填充，比表面积由 82.736 m^2/g 降低至 5.229 m^2/g，其与煤基化石燃料制备的生物质煤焦燃烧过程是以改性剂阻碍氧化反应为限制性环节，服从反应积分模型公式 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$，反应放热缓慢，放热温度区间在 400～760 ℃之间，接近化石燃料性能，有利于提高铁矿粉烧结生物质燃料添加量。

关键词： 生物质炭；煤焦；烧结烟气；$Ca(OH)_2$ 溶液；改性；燃烧性能
中图分类号： X757 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2023)05－0095－06
doi： 10.13403/j.sjqt.2023.05.076

Research on preparation and performance optimization of biomass coke

KANG Yue, LIU Chao, ZHANG Yuzhu, XUE Guijun, LI He
(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: Aiming at such problems as excessively fast combustion reaction rate caused by the large specific surface area and developed pores of biochar alternative to fossil fuels for iron ore powder sintering, the self-produced sintering flue gas and $Ca(OH)_2$ solution are used to modify biomass charcoal. The pore size of biomass charcoal is filled by sediment $CaCO_3$, the specific surface area is reduced, the combustion reactivity is inertized, and the biomass coke is prepared by using modified biomass charcoal and coal-based fossil fuels to ensure the consistency of fuel combustion concentration, so as to improve the substitution ratio of iron ore powder sintering biomass fuel. The results show that most of the pore size of biomass charcoal is filled after being modified by sintering flue gas and $Ca(OH)_2$ modified solution, and the specific surface area is reduced from 82.736 m^2/g to 5.229 m^2/g, and the combustion process of biomass coke prepared from coal-based fossil fuels is limited by hindering the oxidation reaction by the modifier, obeying the formula $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, the reaction exothermic is slow, and the exothermic temperature range is between 400～760 ℃, which close to fossil fuel performance and are conducive to increasing the amount of sintering biomass fuel added to iron ore powder.

Key words: biomass charcoal; coke; sintering flue gas; $Ca(OH)_2$ solution; modification; flammability

钢铁工业在国家经济发展中有着举足轻重的作用，是国民经济发展的基础产业和支撑产业，同时也是资源能源密集型产业和高污染产业，其主要特点是大规模、高耗能和高污染。2021 年我国粗铁产量 10.33 亿吨，据统计冶炼 1 t 钢会产生 2.5 t 的 CO_2、1.6 kg 的 SO_2、0.81 kg 的工业粉尘

收稿日期：2023－04－12；修回日期：2023－05－09
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51874139)；唐山市科技计划项目(20150214C)
作者简介：康 月(1998—)，女，博士，讲师，从事冶金资源综合利用和节能减排方面的研究。
通信作者：刘 超(1989—)，男，博士，副教授，从事钢铁制造流程大气污染物控制方面的研究。

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

和47.76 kg的工业尘泥[1-2]。近年来，钢铁工业的快速发展给环境带来巨大的压力，严重劣化了生存环境，危害生命健康，引起全社会的高度关注和忧虑。我国钢铁工业流程结构以高炉—转炉流程为主，其中烧结的粉尘、SO_2、NO_x和二噁英排放量分别占钢铁生产排放总量的40%、70%、50%和90%以上，是钢铁工业大气污染治理的重中之重[3-5]。因此，2019年生态环境部等部门联合发布了《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》(环大气[2019]35号)将铁矿粉烧结工序的NO_x、SO_2和粉尘排放质量浓度分别降低至50、35、10 mg/Nm^3，并补充了二噁英等污染物排放标准[6-7]。大气污染物控制向多目标方向发展，因此，选择技术可靠、经济合理的SO_2和NO_x等烧结烟气多污染物协同控制技术是大多数钢铁企业面临的重要问题。

生物质作为自然界中清洁可再生的一种能源，分布广泛、总量丰富，引起了世界各国的高度重视。生物质燃烧产生的CO_2可参与大气碳循环，加之生物质燃料低S、低N的特点，作为辅助能源进入能源消费体系当中，既可从源头降低烧结CO_2、SO_x、NO_x等污染物的产生量，同时又可缓解化石能源匮乏带来的压力。LU等[8]利用木炭替代焦粉进行铁矿粉烧结的试验结果表明，该方法虽然能够实现污染物的减排，但是木炭的添加比例受限。GAN等[9]、范晓慧等[10]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，一定幅度地提高了生物质燃料使用量，进一步降低了化石燃料消耗，减少了污染物排放。LIU等[11]、刘超等[12]利用CaO粉末和尿素对生物质燃料改性，在惰化生物质燃料反应性的同时添加尿素实现烧结过程烟气污染物脱除，取得了较好的效果。但是以上研究均存在烧结过程火焰前峰与热波前峰移动速率不匹配所导致的烧结矿质量等问题，同时未将生物质燃料和化石燃料进行有机融合。文章利用烧结自产烟气和改性剂对不同生物质炭进行填充改性，通过填充生物质中的微孔来降低生物质的比表面积，惰化生物质炭反应性能，然后混煤制备生物质煤焦，以提高生物质燃料替代焦粉烧结的添加量，并探究生物质煤焦改性前后的燃烧性能与常规烧结燃料的差异，构建生物质煤焦燃烧反应动力学方程。

1 试验原料与方法

1.1 改性生物质炭制备

试验所用的煤样为某炼焦场的配合煤，生物质炭为花生果壳炭(管式炉制备)，试验药品Ca(OH)$_2$由唐山某试验药品厂提供，将药品Ca(OH)$_2$调配制成浓度为10 mol/L的水溶液作为改性溶液。试验选取100 g未进行改性样品作为1#(改性前)对比试样，同时将试样放入改性水溶液浸泡和烘干作为2#改性试样；3#改性试样在Ca(OH)$_2$改性水溶液中浸泡的同时，通入CO_2、N_2和压缩空气混合气，之后烘干，其中改性时间统一设定为5 h，烘干温度为150 ℃，烘干时间为0.5 h。

1.2 生物质煤焦制备及微观相貌检测试验

为了保证生物质炭与煤燃烧性能的一致性，试验将生物质炭与煤进行二次碳化制备新型生物质煤焦燃料，以达到提高铁矿粉烧结生物质燃料替代比例的目的。将不同改性方法得到的1#～3#果壳炭分别与煤按照比例50∶50进行混合，分别标记为试样A、试样B和试样C，称取200 g进行生物质混煤加压成型，利用程控式管式炉(JWT-702程控式电阻炉)进行生物质煤焦炭化试验，升温速率选取10 ℃/min，炭化温度选取800 ℃，炭化过程中在试样上方配加重物[11-12]，利用聚焦离子束场发射扫描电子显微镜对热解后的试验样品进行微观形貌观测。

1.3 生物质煤焦燃烧性能检测试验

试验利用高温综合热分析仪(HTC-3)分别对3种生物质煤焦和烧结用常规焦粉进行热重试验，样品质量为30±0.5 mg，通入空气，气体流量设定为50 mL/min，升温速率为10 ℃/min，保温时间为20 min。

2 试验结果与分析

2.1 生物质炭的比表面积和孔径分布

试验利用全自动氮吸附仪对生物质炭的比表

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

面积进行分析[13-15]，研究生物质炭改性处理后对其比表面积的影响，改性前后生物质炭的比表面积和平均孔径如表 1 所示。

表 1　改性前后生物质炭的比表面积和平均孔径

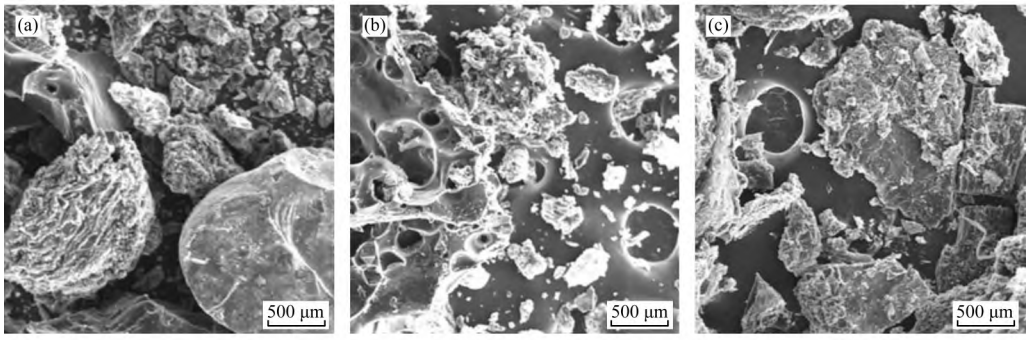
Table 1　Experimental scheme of synergistic effect of biomass and coal

试样名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
1#	82.736	11.898
2#	12.255	42.823
3#	5.229	35.571

由表 1 可知，相比 1#(未改性生物质炭)，2#生物质炭的比表面积缩小近 7 倍，3#生物质炭的比表面积缩小近 16 倍；生物质炭未改性前平均孔径为 11.898 nm，改性后平均孔径分别为 42.823 nm 和 35.571 nm。生物质炭改性后比表面积变小和平均孔径变大的主要原因是改性溶液通过毛细作用渗透到生物质炭的微孔内，随着改性溶液之间的反应和水分的脱除在生物质炭孔隙内部生成沉淀，沉淀物将填充生物质炭孔隙，改变了生物质炭的孔隙结构，大大降低了生物质炭的比表面积，从而减缓了生物质燃料的燃烧反应性。平均孔径为 11.898 nm 的孔隙基本填充充分，平均孔径 35.571～42.823 nm 的孔隙未填充充分或仍有残留。可见，3#生物质炭效果最好，导致这种结果的原因是利用高浓度 $Ca(OH)_2$ 溶液，仅依靠烘干溶液产生沉淀填充孔隙，但受限于 $Ca(OH)_2$ 溶液浓度及添加量，填充效果一般；而 $Ca(OH)_2$ 溶液和烧结烟气通过两种溶液的化学反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，反应能够持续进行，沉淀物产生量不断增加，能够较好的填充生物质炭孔隙，降低比表面积。

2.2　生物质炭煤焦微观形貌

生物质炭煤焦微观形貌见图 1。由图 1 可知，试样 A(1#未改性果壳炭与煤混合炭化物)表面粗糙泛白、稀疏多孔、有纹路，果壳炭与煤共炭化效果较图 1(a)；试样 B(2#改性后的果壳炭与煤炭化物)表面光滑泛灰，密实平整。煤炭颗粒之间靠固化后的网丝状胶质体焦结在一起，炭化效果较好图 1(b)；试样 C(3#改性果壳炭与煤炭化物)中，生物质将煤紧紧的包裹起来，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图 1(c)。可见，果壳炭经改性后其孔隙减少，比表面积减少，炭化反应温度提高接近煤，从而使二者能够共同软化、熔融、流动、膨胀至固化，并且改性效果越好，其与煤获得的共炭化效果就越好，越有利于提高生物质煤焦强度，优化生物质煤焦燃料性能。



(a)　试样 A；(b)　试样 B；(c)　试样 C

图 1　生物质煤焦微观形貌

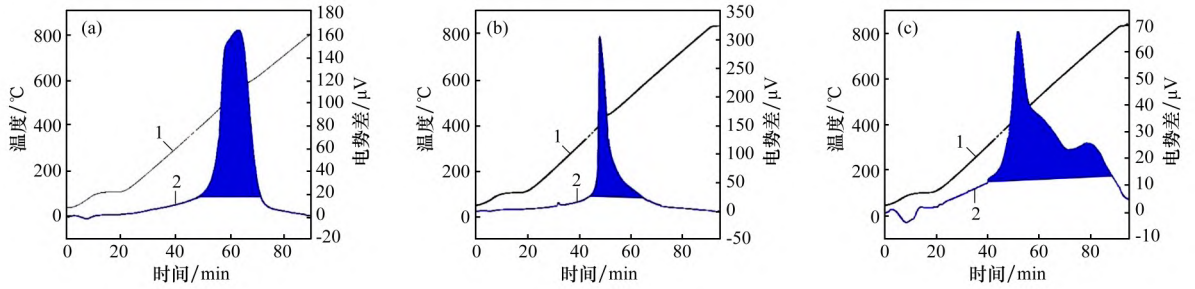
Fig. 1　The microstructure of biochar

2.3　生物质煤焦的燃烧性能

利用 HJ HENVEN 热分析仪对 3 种生物质煤焦的燃烧性能进行测试与分析，得到的结果分别如图 2 与表 2 所示。由图 2 和表 2 可知，试样 A 单位质量的放热量分别比试样 B、C 高 8.02、13.73 MJ/mol。导致这种结果的原因是试样 B 和 C 在果壳炭改性过程中引入了无机化合物，而这些化合物不会放热，导致单位质量生物质煤焦单位热值下降；同时由于参与试验量较小仅为 30 mg 左右，取样过程均匀性较差也是其影响因素之一。

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

通过比较不同样品的 T_e(外推起始温度,℃)、T_c(外推终点温度,℃)和 ΔH(单位质量的焓变,MJ/mol)发现,改性果壳炭制备的试样 B 的 T_e 要比试样 A 低 30 ℃左右,T_c 低 24 ℃左右,表明样品放热比较剧烈,而且放热温度区间较窄,反而增大了与化石燃料性能差距,不适合用于铁矿粉烧结工艺。试样 C 的 T_e 要比试样 A 高 10 ℃左右,而 T_c 同样比试样 A 高 150 ℃左右,表明利用 $Ca(OH)_2$ 和烧结烟气改性的生物质煤焦放热较慢,而且放热温度区间较宽,峰宽较大,燃料性能接近化石燃料,有利于提高替代化石燃料使用量用于铁矿粉烧结工艺。



(a) 试样 A; (b) 试样 B; (c) 试样 C

1—温度差曲线; 2—电势差曲线。

图 2 不同生物质煤焦的燃烧性能

Fig. 2 Combustion performance of different biomass chars

表 2 生物质煤焦燃烧性能参数

Table 2 The combustion performance parameters of biomass char

样品种类	ΔH/(MJ·mol^{-1})	T_e/℃	T_m/℃	T_c/℃
试样 A	43.30	390.49	445.95	614.28
试样 B	35.28	381.47	415.04	590.95
试样 C	29.57	400.89	485.30	760.00

注: T_m 为燃料放热峰值温度。

2.4 生物质煤焦燃烧反应动力学

生物质煤焦燃烧反应过程基本遵循未反应核模型,通过相关研究可知未反应核模型的动力学限制性环节主要分为 3 种,则其燃烧过程可以描述为生物质煤焦的氧化反应限制环节、气相扩散限制环节和界面反应限制环节[16]。

(1) 氧化反应环节。若生物质煤焦的燃烧反应速率以生物质煤焦的氧化反应为主,则氧化反应速率是整个试验过程中的限制性环节,由于生物质煤焦的氧化反应比较复杂,试验假设生物质氧化反应为一级,整个试验过程就可以用生物质煤焦氧化速率表示,生物质煤焦氧化的失重率数学模型可以用式(1)表示,其中当 m 为系数 1 时即为 F_1 模型:

$$\ln(1-mf) = -kt \tag{1}$$

式中: m 为扩散系数,无量纲; f 为各种动力学模型; k 为速率常数,无量纲; t 为反应时间,min。

(2) 扩散环节。若生物质煤焦的燃烧反应速率以气相扩散为主,则气相扩散是试验过程中的限制性环节。由于整个试验在三维空间内完成,因此选用三维扩散模型,整个试验过程就可以用 D3(Jander 方程)即式(2)和 D4(Ginstling-Brundshtein 方程)即式(3)表达试验过程中的反应速度。

$$[1-(1-f)^{1/3}]^2 = kt \tag{2}$$

$$1-\frac{2}{3}f-(1-f)^{2/3} = kt \tag{3}$$

(3) 界面反应环节。若生物质煤焦的燃烧反应速率以界面反应为主,则界面反应是燃烧过程中的限制性环节。因为此模型是以未反应核球模型为基础的,所以界面反应应选取三维界面反应模型,整个试验过程就可以用 R_3 模型表示试验过程中的反应速度。

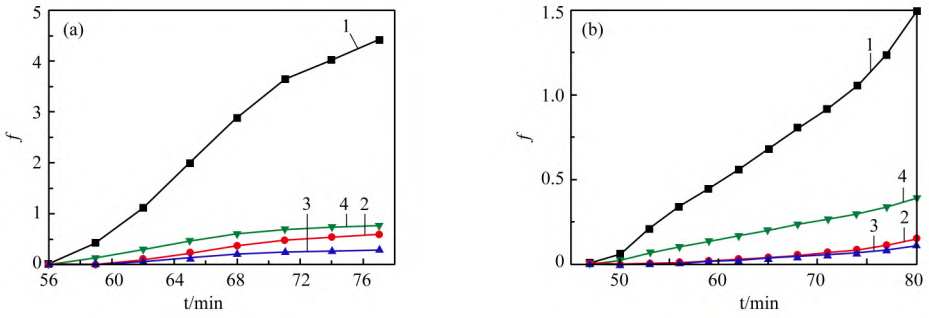
$$1-(1-f)^{1/3} = kt \tag{4}$$

基于以上生物质煤焦燃烧反应 3 种限制性环节,选取试样 A 和试样 C 进行生物质煤焦燃烧反应试验测试,得到试样 A 和试样 C 的 3 种限制性环节的点线图,结果如图 3 所示。

通过图 3 可以看出,4 种限制环节的速率方程与 t 均成线性关系,其中由 F_1 拟合的曲线倾斜程

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

度会随着改性后生物质炭生成的煤焦的变化而发生较大幅度的改变，而其它 3 种拟合曲线则变动幅度不大，说明改性剂对生物质煤焦氧化还原反应环节影响较大。通过比较图中不同曲线，可以看出 F1 曲线的倾角要明显大于 D_3、D_4 和 R_3 这 3 种曲线的倾角，曲线中的倾角代表的是动力学限制性环节的反应速率，说明在生物质煤焦的燃烧反应中，氧化反应是决定整个燃烧过程快慢的基本环节。



(a) 试样 A; (b) 试样 C

1—F_1; 2—D_3; 3—D_4; 4—R_3。

图 3　不同生物质煤焦的 4 种动力学方程与时间的关系

Fig. 3　The relationship between four kinetic equations and time of different biocoals

由图 3 拟合可以得到的相关系数 R^2 和速率常数 k，其结果如表 3 所示。由表 3 可知，拟合曲线的 R^2 均大于 0.9，为准确得到生物质煤焦燃烧反应限制环节，采用最小二乘法求最佳的模型，其结果如表 4 所示。

表 3　动力学模型拟合相关系数

Table 3　Fitting correlation coefficient of kinetic models

模型	R^2		k	
	试样 A	试样 C	试样 A	试样 C
F_1	0.986	0.981	0.228	0.043
D_3	0.903	0.964	0.032	0.004
D_4	0.928	0.935	0.016	0.003
R_3	0.995	0.931	0.038	0.011

表 4　4 种模型的稳定性及加权拟合度

Table 4　Fitting coefficients for different models

指标	F_1	D_3	D_4	R_3
R^2	0.947	0.863	0.727	0.896
$\overline{R^2}$	0.987	0.951	0.945	0.959

由表 4 可知，F_1 模型的稳定性(R^2)和加权拟合度($\overline{R^2}$)相对于其它 3 种模型都相对更优，所以生物质煤焦燃烧过程的限制环节是 F_1 模型，即在同等条件下改性前后生物质煤焦的燃烧过程以生物质煤焦的氧化反应为限制性环节，服从积分模型公式 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$。

3　结　论

(1) 通过果壳炭改性试验发现，$Ca(OH)_2$ 和烧结烟气通过二者之间的化学反应能够更深入的填充花生果壳炭，将花生果壳炭的比表面积由 82.736 m^2/g 降低至 5.229 m^2/g，比改性前减小了近 16 倍，为生物质煤焦的制备提供了适宜原料条件。

(2) 通过不同改性果壳炭制备的生物质煤焦性能检测试验发现，不同的改性溶液对生物质煤焦的燃烧特性大不相同，利用 $Ca(OH)_2$ 和烧结烟气处理的生物质煤焦放热缓慢，放热温度区间为 400～760 ℃，接近化石燃料燃烧性能。

(3) 通过对改性前后生物质煤焦燃烧过程进行热力学分析，得出改性剂对生物质煤焦的氧化还原反应环节影响较大，同时得出了最佳的生物质煤焦燃烧反应数学积分模型为 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$，其中氧化还原反应是限制生物质煤焦燃烧程度的主要环节。

参考文献:

[1] 王维兴，荣光. 钢铁工业节能的思路和途径[J]. 中国钢铁业，2007(3)：18－20.
WANG Weixing，RONG Guang. Ideas and ways of energy saving in iron and steel industry [J]. China Steel，2007

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

(3):18 – 20.

[2] 朱廷钰,刘青,李玉然,等. 钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术[J]. 科技导报,2014,32(33):51 – 56.
ZHU Tingyu,LIU Qing,LI Yuran,et al. Emission characteristics of multiple pollutants from iron-steel sintering flue gas and review of control technologies [J]. Science and Technology Bulletin,2014,32(33):51 – 56.

[3] 王永桥,林志强,张军,等. 新排放标准下烧结烟气脱硫工艺的选择[J]. 中国环保产业,2014(4):47 – 49.
WANG Yongqiao, LIN Zhiqiang, ZHANG Jun, et al. Selection of sintering FGD process under new emission standard [J]. China Environmental Protection Industry, 2014(4):47 – 49.

[4] 蒋正武. 生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究[J]. 材料导报,2010,24(4):66 – 80.
JIANG Zhengwu. Study on combustion process of biomass fuels and charicteristics of their ashes [J]. Materials Review,2010,24(4):66 – 80.

[5] 曹忠耀,张守玉,黄小河,等. 生物质预处理制成型燃料研究进展[J]. 洁净煤技术,2019,25(1):12 – 20.
CAO Zhongyao,ZHANG Shouyu,HUANG Xiaohe,et al. Research progress on the briquette prepared from pretreated biomass [J]. Clean Coal Technology,2019,25(1):12 – 20.

[6] LIU C,ZHANG Y,ZHAO K,et al. Effect of biomass on reaction performance of sintering fuel [J]. Journal of Materials Science,2019,54(4):3262 – 3272.

[7] 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):1716 – 1720.
LIU Chao, ZHANG Yuzhu, XING Hongwei, et al. Research on reactive optimization of biomass fuel based on sintering [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science),2017,38(12):1716 – 1720.

[8] LU L,ADAN M,KILBURN M,et al. Substitution of charcoal for coke breeze in iron ore sintering [J]. ISIJ International,2013,53(9):1607 – 1616.

[9] 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.

[10] 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.
FAN Xiaohui,JI Zhiyun,GAN Min,et al. Application of biomass fuel in iron ore sintering [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(5):1747 – 1753.

[11] LIU C,ZHANG Y,ZHAO K,et al. Modified biomass fuel instead of coke for iron ore sintering [J]. Ironmaking & Steelmaking,2020,47(2):188 – 194.

[12] 刘超,张玉柱,邢宏伟,等. 生物质烧结燃料反应性优化研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2018,39(5):654 – 658.
LIU Chao, ZHANG Yuzhu, XING Hongwei, et al. Research on performance optimization of biomass fuel for sintering [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science),2018,39(5):654 – 658.

[13] 王浩,韩军. 生物质混煤炼焦的试验研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2015.
WANG Hao, HAN Jun. Experimental study on coking with biomass blended coal [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology. 2015.

[14] 俞花美,陈淼,邓惠,等. 蔗渣基生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 热带作物学报,2014,35(3):595 – 602.
YU Huamei,CHEN Zhao,DENG Hui,et al. Preparation, characterization and adsorption properties of bagasse-based biomass carbon [J]. Journal of Tropical Crops, 2014,35(3):595 – 602.

[15] 王勇,杨儒. 植物麻秆基和胶原基生物质多孔炭的制备、表征及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2015.
WANG Yong, YANG Ru. Preparation, characterization and properties of porous carbon derived from plant hemp stalk and collagen [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology. 2015.

[16] HAN Y Q, LIU N A. New isoconversional method for evaluating unambiguous activation energy values for solid decomposition [J]. Fire Safety Science, 2011, 20(1):9 – 15.

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