



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108003960 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201711370241.5

(22)申请日 2017.12.19

(71)申请人 华北理工大学

地址 063210 河北省唐山市曹妃甸区唐山
湾生态城渤海大道21号

(72)发明人 刘超 赵凯 邢宏伟 张玉柱
康月 张巧荣 张伟

(74)专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务
所(普通合伙) 61223

代理人 韩晓娟

(51)Int.Cl.

C10L 5/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种铁矿烧结用生物质燃料及其制备方法
和应用

(57)摘要

本发明公开了一种铁矿烧结用生物质燃料
及其制备方法和应用,该生物质燃料是根据铁矿
烧结燃料的要求,首先对生物质进行成型和炭化,
然后利用尿素溶液和CaO粉末对生物质燃料
进行填充包裹处理,解决生物质疏松多孔、比表
面积大、固定碳含量低、反应过快等缺陷,制备的
生物质燃料性能指标接近焦粉,可替代部分焦粉
进行烧结生产,同时能够有效抑制铁矿烧结生产
过程中污染物的排放量。

1. 一种铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:对生物质进行常温成型,得到成型生物质;

S2:对S1制得的成型生物质进行炭化,炭化分为两个阶段,第一阶段炭化的条件为:在氮气环境下,将S1制得的成型生物质以5~10℃/min的升温速率由室温升温至350~450℃;第二阶段炭化的条件为:在氮气环境下,继续将成型生物质以15~25℃/min的升温速率升温至550~650℃;随后自然冷却至室温,得到炭化生物质;

S3:将S2制得的炭化生物质进行粉碎,粉碎粒度为2~5mm,取炭化生物质颗粒,在所述炭化生物质颗粒上均匀喷洒尿素溶液,以使所述炭化生物质颗粒的表面湿润,得到湿润炭化生物质;

S4:按照质量比0.05~0.2:1的比例分别取粒度小于等于10μm的CaO粉末和S3制得的湿润炭化生物质,搅拌混匀后即得到所述生物质燃料。

2. 根据权利要求1所述的铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,S1中,所述生物质为木屑、作物秸秆、甘蔗渣或果壳中的任意一种或是它们的组合。

3. 根据权利要求2所述的铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,S1中,常温成型条件为:成型压力20~50MPa,成型的时间为60~90s。

4. 根据权利要求1所述的铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,S3中,尿素溶液中尿素的质量为生物质质量的1~3%。

5. 根据权利要求1所述的铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,S4中,所述CaO粉末与所述湿润炭化生物质的质量比0.1:1。

6. 根据权利要求5所述的铁矿烧结用生物质燃料的制备方法,其特征在于,S4中,搅拌混匀时,搅拌速率为90r/min,搅拌时间为100~150s。

7. 根据权利要求1~6任一所述方法制备得到的铁矿烧结用生物质燃料。

8. 根据权利要求7所述的铁矿烧结用生物质燃料,其特征在于,所述生物质燃料密度为0.85~0.94g/cm³,固定碳含量为78.45~82.77%。

9. 根据权利要求7所述的生物质燃料在铁矿烧结中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,使用时,将所述生物质燃料与焦粉按照重量比2:3~5的比例均匀混合,得到混合燃料,然后将混合燃料与烧结原料均匀混合并进行烧结。

一种铁矿烧结用生物质燃料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于钢铁冶金烧结燃料技术领域,具体来说涉及一种铁矿烧结用生物质燃料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 2016年,全国338个城市大气PM_{2.5}年均浓度为47μg/m³,比《环境空气质量标准GB3095-2012》限值高34%,是世界卫生组织指导值得4.7倍,严重劣化生存环境,危害生命健康,引起全社会高度关注和忧虑。PM_{2.5}是雾霾天气的“元凶”,包括烟尘等一次颗粒物和SO₂、NO_x等气态前体物转化而成的二次颗粒物,治理难度大。我国钢铁工业流程结构以高炉-转炉流程为主,2016年我国钢铁产量8.0837亿吨,1吨钢产生2.5吨CO₂,1.6kg的SO₂,0.32kg粉尘,0.81kg的工业粉尘。钢铁行业排放的废气污染物中约有40%以上的粉尘,70%以上的SO₂和50%以上的NO_x来自烧结机。烧结过程中产生的90%以上的NO_x源于燃料中的有机含氮化合物。烧结烟气中SO₂的来源主要是铁矿石中的FeS₂或FeS、燃料中的S与氧反应产生,一般认为S生成SO₂的比率可以达到85%~95%。烧结烟气中的CO_x源于烧结燃料的燃烧。因此,以保护环境和资源综合利用为出发点,研制取代传统燃料的新型环保型烧结燃料,实现控制烧结污染源头是控制铁矿烧结过程污染物排放的最直接、有效的手段。

[0003] 生物质能是可再生的清洁能源,其来源广泛,储量巨大而且可以再生。面临矿产资源日益匮乏的现状,谋求以循环经济、生态经济为指导,坚持可持续发展战略已经成为世界共识,立足保护人类自然资源和生态环境的高度,充分有效地利用丰富的、可再生的生物质资源十分必要。应用生物质能替代煤炭类化石燃料进行烧结,其燃烧产生的CO₂参与大气碳循环,加之生物质燃料低S、低N的特点,因而可从源头降低烧结CO₂、SO₂、NO_x的产生。但是由于生物质燃料疏松多孔导致燃烧反应过快,并且密度小,热值低,直接应用于铁矿烧结会导致火焰前峰与热波前峰移动速率不匹配,烧结料层温度低,最终影响烧结矿转鼓强度、成品率等性能指标。应当通过必要的技术手段对生物质燃料进行处理,降低其反应性,使火焰前峰与热波前峰移动速率匹配,增加其固定碳含量,提高燃料热值。目前,申请号为201110180200.6的专利通过将生物质进行炭化处理,获得烧结用的生物质炭燃料,替代焦粉、无烟煤等化石能源作烧结燃料,实现铁矿烧结的清洁生产;申请号201110180196.3生物质成型燃料的制备是在添加硅溶胶、消石灰的条件下热压成型,获得固体成型燃料。但是,对于抑制烧结污染物的生物质燃料的整个制备方法,特别是利用尿素溶液和CaO粉末对生物质燃料填充包裹技术,实现对铁矿烧结产生的SO₂和NO_x等污染物的减排鲜有报道。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术的不足,本发明的一个目的是提供一种适用于铁矿烧结的生物质燃料及其制备方法和应用,根据铁矿烧结燃料的要求,首先对生物质进行成型和炭化,然后利用尿素溶液和CaO粉末对生物质燃料进行填充包裹处理,解决生物质疏松多孔、比表面积大、固定碳含量低、反应过快等缺陷,同时能够有效抑制铁矿烧结生产过程中污染物的排

放量。

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种铁矿烧结用生物质燃料的制备方法，包括如下步骤：

[0006] S1：对生物质进行常温成型，得到成型生物质；

[0007] S2：对S1制得的成型生物质进行炭化，炭化分为两个阶段，第一阶段炭化的条件为：在氮气环境下，将S1制得的成型生物质以5~10°C/min的升温速率由室温升温至350~450°C；第二阶段炭化的条件为：在氮气环境下，继续将成型生物质以15~25°C/min的升温速率升温至550~650°C；随后自然冷却至室温，得到炭化生物质；

[0008] S3：将S2制得的炭化生物质进行粉碎，粉碎粒度为2~5mm，得到炭化生物质颗粒，在所述炭化生物质颗粒上均匀喷洒尿素溶液，以使所述炭化生物质颗粒的表面湿润，得到湿润炭化生物质；

[0009] S4：按照质量比0.05~0.2:1的比例分别取粒度小于等于10μm的CaO粉末和S3制得的湿润炭化生物质，搅拌混匀后即得到所述生物质燃料。

[0010] 优选地，S1中，所述生物质为木屑、作物秸秆、甘蔗渣或果壳中的任意一种或是它们的组合。

[0011] 更优选地，S1中，常温成型条件为：成型压力20~50MPa，成型的时间为60~90s。

[0012] 优选地，S3中，尿素溶液中尿素的质量为生物质质量的1~3%。

[0013] 更优选地，S4中，所述CaO粉末与所述湿润炭化生物质的质量比0.1:1。

[0014] 更优选地，S4中，搅拌混匀时，搅拌速率为90r/min，搅拌时间为100~150s。

[0015] 本发明的第二个目的是提供上述任一方法制备得到的能够抑制铁矿烧结污染物排放的生物质燃料，所述生物质燃料密度为0.85~0.94g/cm³，固定碳含量为78.45~82.77%。

[0016] 本发明的第三个目的是提供上述生物质燃料在铁矿烧结中的应用。

[0017] 优选地，具体使用时，将所述生物质燃料与焦粉按照重量比2:3~5的比例均匀混合，得到混合燃料，然后将混合燃料与烧结原料均匀混合并进行烧结。

[0018] 与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

[0019] (1) 本发明提供的生物质燃料，密度在0.85~0.94g/cm³之间，致密性好，且具有低S、低N的特点，燃烧时产生的CO₂参与大气碳循环，因而可从源头降低烧结CO₂、SO₂、NO_x的产生。

[0020] (2) 本发明针对生物质挥发分高，固定碳低的特点，对生物质进行炭化改性，提高生物质的固定碳含量，经炭化后所得生物质燃料固定碳含量升高到78.45~82.77%，与焦粉的固定碳含量相当；由于炭化过程中，生物质的挥发分不断脱除，会导致生物质孔隙率增多，比表面积增大，利用粒径小于10μm的CaO粉末进行填充和包裹，隔离过多空气与之接触反应，能使生物质燃料的反应性降低，减缓生物质燃料的燃烧速度；利用尿素溶液对生物质燃料进行润湿，并利用CaO粉末填充后与焦粉混合，能够使尿素与燃料充分接触混匀，尿素受热分解形成NH₃和HNCO能够将烧结烟气中的NO_x还原成N₂，与SO₂反应生成(NH₄)₂SO₄，减少NO_x和SO₂的排放量；吸收烧结原料中的氯源，抑制二噁英的“从头合成”反应，降低二噁英排放量。

[0021] (3) 本发明对生物质进行成型、炭化、尿素和CaO粉末填充包裹处理后，生物质固定

碳含量、反应性和燃烧性等性能指标接近焦粉,可替代部分焦粉进行烧结生产,在烧结过程中生物质燃料释放热量首先传递给附着在该生物质燃料上的CaO粉末,使得CaO粉末与铁料充分反应,在燃料周围生成铁酸钙相,保证烧结成矿性能的同时铁酸钙能够抑制NO_x污染物的产生。因此,本发明的生物质燃料符合铁矿烧结清洁生产要求,具有较好的经济效益、社会效益和环保效益,符合国家节能减排和资源综合利用的基本政策。

具体实施方式

[0022] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案能予以实施,下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0023] 除非另有定义,下文中所用是的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。除非另有特别说明,本发明以下各实施例中用到的各种原料、试剂、仪器和设备均可通过市场购买得到或者通过现有方法制备得到。

[0024] 需要说明的是,本发明以下实施例中所涉及的室温为温度为20~25℃。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例一种铁矿烧结用生物质燃料,其制备过程具体如下:

[0027] 选取木屑作为制备铁矿烧结用生物质燃料的原料,对木屑进行常温成型,常温成型的压力为30MPa,常温成型的时间为80秒,得到成型生物质;接着对制得的成型生物质进行炭化,炭化分为两个阶段,第一阶段炭化的条件为:在氮气环境下,利用可控气氛电阻炉使成型生物质以8℃/min的升温速率由室温升至400℃;第二阶段炭化的条件为:在氮气环境下,利用可控气氛电阻炉再以20℃/min的升温速率升温至600℃,随后自然冷却至室温,得到炭化生物质;

[0028] 我们对上述过程制得的炭化生物质进行粉碎,以使该炭化生物质的粒度达到2~5mm,得到炭化生物质颗粒,将炭化生物质颗粒放入圆盘混料器中,在炭化生物质颗粒上均匀喷洒尿素溶液,尿素溶液中尿素的质量为生物质质量的2%,以使炭化生物质颗粒的表面浸润,得到浸润炭化生物质;并将浸润炭化生物质与粒度小于等于10μm的CaO粉末均匀搅拌,得到生物质燃料,其中均匀混合的时间为120s,CaO粉末的质量为浸润炭化生物质的质量的10%。

[0029] 实施例2

[0030] 本实施例一种铁矿烧结用生物质燃料,其制备过程和实施例1相同,不同之处仅在于,选取玉米秸秆作为制备铁矿烧结用生物质燃料的原料。

[0031] 实施例3

[0032] 本实施例一种铁矿烧结用生物质燃料,其制备过程和实施例1相同,不同之处仅在于,CaO粉末的质量为浸润炭化生物质的质量的15%。

[0033] 实施例4

[0034] 本实施例一种铁矿烧结用生物质燃料,其制备过程和实施例1相同,不同之处仅在于,CaO粉末的质量为浸润炭化生物质的质量的20%。

[0035] 对比例1

[0036] 本对比例一种铁矿烧结用生物质燃料,其制备过程和实施例1相同,不同之处仅在

于,CaO粉末的质量为浸润炭化生物质的质量的5%。

[0037] 本发明实施例1～实施例4,以及对比例1制备的生物质燃料和焦粉工业分析见表1,比表面积和孔径分布见表2,密度见表3。

[0038] 表1燃料工业分析(质量百分数,%)

[0039]

原料名称	挥发分	固定碳	灰分	水分
实施例 1 的生物质燃料	4.53	79.01	14.93	1.54
实施例 2 的生物质燃料	5.07	78.64	14.53	1.76
实施例 3 的生物质燃料	4.50	78.45	15.13	1.93
实施例 4 的生物质燃料	4.54	78.10	15.91	1.90
对比例 1 的生物质燃料	4.74	82.77	11.18	1.31
焦粉	1.98	83.71	13.96	0.35

[0040] 表2燃料比表面积和孔径分布

[0041]

试验样品	比表面积(m^2/g)	孔容 (ml/g)	孔径 (nm)
实施例 1 的生物质燃料	16.358	2.397×10^{-2}	17.832
实施例 2 的生物质燃料	19.632	2.422×10^{-2}	20.069
实施例 3 的生物质燃料	16.025	2.295×10^{-2}	17.225
实施例 4 的生物质燃料	15.01	2.273×10^{-2}	17.105
对比例 1 的生物质燃料	29.612	2.963×10^{-2}	18.262
焦粉	7.231	1.562×10^{-2}	41.015

[0042] 表3燃料密度测量值

	试验样品 (2~5mm)	密度 (g/cm ³)	
	实施例 1 的生物质燃料	0.92	
	实施例 2 的生物质燃料	0.88	
[0043]	实施例 3 的生物质燃料	0.94	
	实施例 4 的生物质燃料	0.96	
	对比例 1 的生物质燃料	0.85	
	焦粉	1.28	
[0044]	表4燃料燃烧特性参数		
[0045]			
实验样品	反应开始温度 (°C)	峰值温度 (°C)	反应终止温度 (°C)
木炭	376.49	421.34	525.45
实施例 1 的 生物质燃料	428.49	585.95	694.28
对比例 1 的 生物质燃料	380.52	492.01	573.25
焦粉	514.59	655.07	769.59-

[0046] 我们由表1-4的数据可以看出,利用CaO和尿素溶液改性后的生物质燃料,随着CaO改性剂添加量的增加,固定碳含量和挥发分降低,灰分,水分和密度增加;比表面积和孔容孔径呈下降趋势,反应温度,峰值温度和反应终止温度提高。导致这种结果的原因是,经过CaO和尿素改性后的生物质燃料表面和孔径中附着CaO粉末,使得比表面积和孔容孔径降低,附着在表面的CaO粉末能够阻挡氧气与燃料接触,破坏生物质燃料燃烧动力学条件,使生物质燃料反应开始温度,峰值温度和反应终止温度提高;生物质燃料的CaO改性剂密度大于木炭,改性后使生物质燃料整体密度升高;生物质燃料煅烧后CaO改性剂存留,使生物质燃料灰分增加。但是当CaO改性剂增加到10%以后,生物质燃料各项参数变化不大,说明CaO改性剂的添加量不在是影响生物质燃料物性的限制因素,生物质燃料合理的CaO改性剂添加量为燃料的10%。

[0047] 鉴于本发明实施例1~实施例4制备的生物质燃料的优越性能,可替代部分焦粉进行铁矿烧结生产,下面我们就以实施例1提供的生物质燃料为例,以示例的形式进一步说明

它们在烧结成矿性能的同时,对铁矿烧结烟气污染物的抑制效果。

[0048] 实施例5

[0049] 按照烧结原料质量分数进行配比,添加83.86%铁料、3.00%石灰石、3.84%白灰和4.81%白云石进行烧结杯($\Phi 200\text{mm} \times 720\text{mm}$)实验,烧结原料化学成分TFe为50.89%,FeO为4.28%, SiO_2 为3.86%,CaO为7.83%,MgO为1.97%, TiO_2 为0.14%,碱度为2.0。

[0050] 常规烧结中焦粉添加量为4.0%,而本实施例中利用实施例1提供的生物质燃料等固定碳含量替代20%焦粉进行烧结,由于生物质燃料中的炭能够参与大气循环,因此生物质燃料的替代量为减排量即减排20% CO_2 ,能够减排16% SO_2 ,和35% NO_x ,得到烧结技术指标中垂直烧结速率,成品率和转鼓强度均高于全焦粉烧结,其烧结指标见表5。

[0051] 实施例6

[0052] 按照烧结原料质量分数进行配比,添加83.86%铁料、3.00%石灰石、3.84%白灰和4.81%白云石进行烧结杯($\Phi 200\text{mm} \times 720\text{mm}$)实验,烧结原料化学成分TFe为50.89%,FeO为4.28%, SiO_2 为3.86%,CaO为7.83%,MgO为1.97%, TiO_2 为0.14%,碱度为2。

[0053] 常规烧结中焦粉添加量为4.0%,而本实施例中利用实施例1提供的生物质燃料等固定碳含量替代40%焦粉进行烧结,由于生物质燃料中的炭能够参与大气循环,因此生物质燃料的替代量为减排量即减排40% CO_2 ,能够减排35% SO_2 ,63% NO_x 和76%二噁英,得到烧结技术指标中成品率,转鼓强度略低于全焦粉烧结,但相差不大,其烧结指标见表5。

[0054] 表5不同生物质燃料替代比例下的烧结技术指标

[0055]

方案	烧结燃料 (wt%)		垂直烧结速率 (mm/min)	烧损率 (%)	成品率 (%)	转鼓强度 (%)
	生物质燃料	焦粉				
常规烧结	0	100	26.56	13.55	73.32	68.65
实施例5	20	80	27.33	13.92	74.48	69.29
实施例6	40	60	28.12	14.65	73.21	67.36

[0056] 由表5可以看出,本发明实施例1制备的生物质燃料的反应性和燃烧性能比焦粉好,因此添加一定比例的生物质燃料后,烧结的垂直燃烧速度变快,且随着生物质燃料的添加量增加而加快,烧结过程缩短,有利于提高烧结速率,但是随着生物质燃料的持续添加,燃烧前沿速度持续加快,导致与传热前沿速度失衡,烧结矿转鼓强度和成品率均呈降低趋势,应适当添加生物质燃料,最好控制生物质燃料与焦粉按照重量比2:3~5的比例混合使用,能够起到很好的效果。本发明实施例提供的生物质燃料中的C能够参与大气循环,使新生成的 CO_2 降低,生物质燃料中S和N含量均低于焦粉,随着生物质燃料的增加,烟气中的 SO_2 和 NO_x 含量也随之降低。生物质燃料中配加尿素有利于吸收烧结原料中的氯源,会破坏二噁英的从头合成反应,降低二噁英的排放量。抑制铁矿烧结污染物的生物质燃料应用到铁矿烧结生产中,能够降低烧结烟气污染物排放,符合铁矿烧结清洁生产要求,符合国家节能减排和资源综合利用的基本政策。

[0057] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,其保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内,本发明的保护范围以权利要求书为准。