doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.024

生物质用于转底炉直接还原工艺研究

韩宏亮1,苑鹏2,段东平1,李大伟2

(1. 中国科学院 过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室,北京 100190; 2. 河北联合大学 冶金与能源学院,河北 唐山 063009)

摘 要:为了探讨生物质还原剂用于生产金属化铁的可行性,针对转底炉直接还原工艺,从金属化率、抗压强度和体积收缩率三方面入手,分析了价炭、木炭、秸秆纤维等3种生物质还原剂以及传统还原剂煤粉对含碳球团还原效果的影响。试验结果表明,生物质能够替代传统还原剂用于转底炉直接还原工艺。与传统还原剂相比,生物质还原剂在含碳球团金属化率方面的影响较小,但不同生物质对含碳球团强度和体积收缩率等方面的影响较大。秸秆纤维含碳球团的强度相对较高,但竹炭和木炭含碳球团的强度较低,需在较高温度下(1300°C)焙烧才能达到后续生产要求;使用竹炭作还原剂的球团前期膨胀较其他还原剂更为严重,直接导致其高温区体积收缩率较小,从而影响含碳球团的强度和热量传递,需与其他还原剂搭配使用。

关键词:生物质;转底炉;直接还原;金属化率;抗压强度;体积收缩率

中图分类号:TF556

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)05-164-07

Application of biomass to the RHF direct reduction process

HAN Hongliang¹, YUAN Peng², DUAN Dongping¹, LI Dawei²

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P.R.China; 2. College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, Hebei, P.R.China)

Abstract: By considering the rotary hearth furnaces direct reduction process, using bamboo charcoal, charcoal, straw fiber and coal as reductants, the experimental study on the influence of reduction has been conducted from metallization rate, compressive strength and volumetric shrinkage. The results show that biomass reductants can replace traditional reductants used in the RHF direct reduction process. Compared with traditional reductants, biomass reductants have less affect on metallization rate, but different biomass reductants have large influence on strength and volumetric shrinkage of pellets. The compressive strength of pellet with straw fiber is relatively higher, and the compressive strength of pellets with charcoal or bamboo charcoal is low, but it can be improved at higher temperature (1 300 °C) for reaching the production requirement. Using bamboo charcoal as reductant will lead to the swelling of pellets in the beginning stage, and this situation will make the volumetric shrinkage at high temperature lower, which will affect the strength of pellets and the heat-transfer between different material layers. Thus it would be better that bamboo charcoal should be used with other reductants.

Key words: biomass; rotary hearth furnace; direct reduction; metallization rate; compressive strength; volumetric shrinkage

收稿日期:2015-05-20

作者简介:韩宏亮(1980-),男,中国科学院过程工程研究所助理研究员,北京科技大学博士,主要从事冶金新工艺新技术研究,(E-mail)hlhan@ipe.ac.cn。

随着钢铁工业的迅猛发展,钢铁生产技术也处于不断发展和完善之中,钢铁生产工艺流程也在不断向紧凑化、高效化、连续化、高洁净化及对环境友好的方向发展[1]。传统的高炉炼铁方式具有投资大、能耗高、流程长的缺陷,其发展受到了很大限制。为了克服高炉炼铁的种种缺点,世界上出现了多种非高炉炼铁法,其中最重要的方法之一便是转底炉直接还原技术[2]。

转底炉直接还原冶炼技术在充分利用低品位铁矿石和共伴生矿资源、处理冶金尘泥等固体废弃物资源方面具有工艺简单、技术先进、自动化程度高、对原料适应性强、作业率高、资源回收率高及投资省等优点[3-4]。转底炉工艺是经实践证明了的一种高温快速还原工艺。加大对转底炉直接还原技术的研发和产业化示范力度,加速市场普及和推广进程,对钢铁行业提高资源综合利用水平、节能降耗、实现可持续发展具有重要意义。

研究者们在转底炉直接还原的反应机理方面进行了大量的研究^[5-7],但对转底炉所使用的还原剂研究甚少,且主要集中在烟煤、无烟煤、褐煤、碎焦粉、结焦煤、焦炭、石油焦及冶金焦等常用的还原剂^[8-9]。但在当前这些常用还原剂资源紧缺、价格昂贵的情况下,其发展同样受到很大的限制^[10]。

作为还原剂种类的拓展,生物质由于其环保、CO₂ 零排放等特点,得到了很大程度上的关注^[11-12]。笔者选取了3种不同的生物质还原剂以及传统还原剂煤粉制备含碳球团,在实验室条件下,模拟转底炉直接还原工艺的升温过程以及工作温度区间的还原过程,通过测定不同温度条件下含碳球团的金属化率、抗压强度以及体积收缩率,研究生物质对转底炉直接还原工艺的影响。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

本研究的试验原料主要由铁矿粉和还原剂组成。铁矿粉选用南非矿(赤铁矿),其主要化学成分如表 1 所示。

从铁矿粉的化学成分可以看出,其含铁品位较高,达到 66.50%;烧损(LOI)较低,在 0.6%以下;脉石成分中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量相对较低,分别为 0.74%和 3.09%。

表 1 铁矿粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of iron ore %

w(T.Fe) w(FeO) w(SiO₂) w(CaO) w(Al₂O₃) w(MgO) w(LOI)

66.50 0.22 3.09 0.08 0.74 0.02 0.57

分别选用竹炭、木炭、秸秆纤维等生物质还原

剂以及传统还原剂煤粉,其工业分析和元素分析数据如表2所示,微观形貌如图1所示。

表 2 还原剂的工业分析和元素分析

Table 2 Industrial analysis and elemental analysis of reductants $\%$						
成分	固定碳	挥发份	灰分	S	K_2O	
竹炭	87.80	7.05	5.05	0.10	1.13	
木炭	68.45	18.82	12.52	0.21	0.42	
秸秆纤维	20.89	75.93	3.14	0.04	0.14	
煤粉	82.37	6.75	10.38	0.50		
成分	总碳	Н	N		О	
竹炭	89.05	2.24	0.62	2	2.94	
木炭	72.23	2.06	0.58	5	5.57	
秸秆纤维	秸秆纤维 48.53		0.48	4	1.97	
煤粉	82.37	_	_		_	

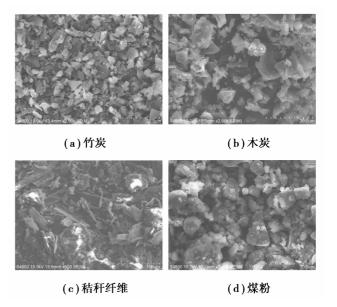


图 1 几种还原剂的微观结构 Fig.1 Microstructure of different reductants

从还原剂的工业分析可以看出,几种生物质还原剂的固定碳、挥发份、灰分、S含量和 K2O 含量都有较为 明显的差别。竹炭固定碳含量较高,达到87.80%,超过传统还原剂煤粉的固定碳含量(82.37%);木炭的固 定碳含量次之,为68.45%;而秸秆纤维的固定碳含量最低,仅为20.89%。相应地,挥发份含量则呈现出与之 恰好相反的规律。竹炭和秸秆纤维的灰分较低,而木炭则相对较高,甚至超过传统还原剂煤粉。几种生物质 还原剂中的 S 含量均低于传统还原剂煤粉,其环保效果较好,且利于含碳球团焙烧产物质量的提高。此外, 与传统还原剂相比,生物质还原剂含有一定的 K2O,有利于含碳球团的还原[13],但过量的 K2O 也可能造成 含碳球团的恶性膨胀。

同时,从图1所示的几种还原剂的微观结构来看,秸秆纤维呈纤维状结构,有利于含碳球团的成球;而木 炭和竹炭呈粒状结构,并有一定的棱角,对含碳球团的成球不利。

1.2 试验方法

选取粒度为-200 目的南非矿和还原剂,按照 C/O 质量比为 0.7(这 里的 C 是指还原剂中固定碳的质量,O 是指铁矿石所含 Fe_2O_3 中 O 的质 量),将南非矿分别与单种还原剂混合,配加适量水,混匀后压制成 φ22 mm×10 mm 的球团。球团经 105 ℃烘干 12 h 后,放入通有氩气保 护的高温箱式气氛炉中进行焙烧,试验流程如图2所示。

为了探索转底炉直接还原工艺升温过程中配加生物质还原剂含碳球 团的反应情况,选取600 ℃、800 ℃、1000 ℃、1200 ℃、1300 ℃5 个温 度分别进行不恒温焙烧试验;此外,根据转底炉高温快速直接还原的特 点,在转底炉工作温度区间内选取 1 200 ℃ 1 300 ℃ 2 个温度进行恒温 20 min的试验研究。通过测定上述两个系列试验得到的焙烧产物的金属化 率、抗压强度和体积收缩率,探索生物质还原剂种类对这3个指标的影响。

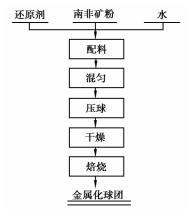


图 2 试验流程图

Fig.2 Flow diagram of experiment

试验结果与讨论

2.1 不同生物质还原剂对焙烧产物金属化率的影响

焙烧产物的金属化率是衡量其质量优劣的重要指标,直接关系到其 后续的应用价值[14]。试验中采用重铬酸钾滴定法对焙烧产物的金属铁含量进行滴定,经计算得到的金属化 率数据如表 3 所示。

表 3 不同温度下焙烧后球团的金属化率

Table 3	Metallization r	ate of roasted pello	ets at different tempe	ratures %
T/°C	竹炭	木炭	秸秆纤维	煤粉
600	1.64	1.29	2.54	1.26
800	1.79	1.76	2.99	1.34
1 000	18.49	21.97	25.56	18.47
1 200	83.83	81.45	88.12	89.16
1 300	92.21	88.21	93.05	94.07
1 200	93.79	91.89	95.21	95.12
(20 min)	33.73	31.03	33.21	33.12
1 300 (20 min)	95.78	96.05	97.24	96.17

由试验结果可以看出,在模拟转底炉升温过程中,生物质含碳球团的金属化率均保持着随温度的上升而 升高趋势,且各种生物质含碳球团金属化率的差别较小。在800 ℃以内,金属铁的生成量很小,均低于3%; 在温度为800~1000℃时,随着气化反应的发生,铁氧化物的还原加剧,但由于动力学条件的限制,含碳球团 的金属化率仍相对较低。因此,在 1000 °C之前,铁氧化物进行的反应主要是从 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 。金属铁的生成($FeO \rightarrow Fe$)主要集中在 1000 °C以上的高温区,且在 1000 °C~1200 °C区间内反应速度加快,金属铁大量生成,1200 °C时金属化率均达到 81%以上,温度进一步升高至 1300 °C时,金属化率均达到 88%以上的水平。此外,与传统还原剂煤粉相比,生物质还原剂的还原能力不差甚至要强于煤粉。尤其在 1000 °C以下时,生物质的还原能力明显好于煤粉,这主要与生物质还原剂的气化反应温度较低有关。

1 200 ℃恒温 20 min 所得焙烧产物的微观形貌如图 3 所示。

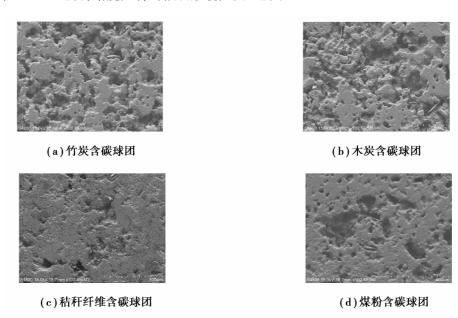


图 3 焙烧产物的 SEM 微观形貌 Fig.3 Microstructure of roasted pellets

从微观结构上来看,不同生物质还原剂还原后球团的差别较大,配加竹炭、木炭的球团结构较疏松,空隙较多,对还原产物的强度不利;而配加秸秆纤维的球团结构较致密,空隙较少,甚至好于配加传统还原剂煤粉的情况,有利于还原产物强度的提高。

2.2 还原剂种类对焙烧产物抗压强度的影响

升温过程中合格的抗压强度是转底炉实现多层布料的必要条件,而焙烧产物的抗压强度则是评价转底炉直接还原效果的一个重要指标^[15]。因此,试验中对配加生物质含碳球团在各阶段焙烧后的产物进行了强度测试,其结果如表 4 所示。

表 4 不同温度下焙烧后球团的抗压强度

Compressive strength of roasted pellets at different temperatures $T/^{\circ}C$ 竹炭 秸秆纤维 木炭 煤粉 600 100 80 480 120 800 180 190 530 140 270 100 260 1 000 1 200 1 300 1 200 3 000 4 600 1 300 1 850 1 300 3 250 4 750 1 200 1 750 1 660 3 420 4 820 (20 min) 1 300 2 100 1 900 3 680 5 040 (20 min)

由表 4 的试验结果可知,几种生物质含碳球团焙烧后产物的抗压强度相差较大,秸秆纤维含碳球团的抗 压强度相对较高,而竹炭、木炭含碳球团的抗压强度则相对较低,但几种含碳球团的抗压强度均低于传统还 原剂煤粉含碳球团的抗压强度。在1000 ℃以下的低温区,配加生物质含碳球团的抗压强度处于80~500 N 较低水平,但均能抵抗料层间的压力,在多层布料时不会出现球团大量破损的现象;由 1 000 ℃升至 1 200 ℃ 的过程中,几种球团的抗压强度均有所升高,配加秸秆纤维的含碳球团抗压强度提高程度尤为显著,1 200 ℃ 焙烧后的强度达到 3 000 N,能够满足后续生产要求;而配加竹炭、木炭含碳球团抗压强度的提高幅度则较 小,在 1 200 ℃时焙烧后的强度仅在 1 200~1 300 N之间。在 1 200~1 300 ℃由于铁相生成基本完成,强度 增速放缓。在1300℃时配加竹炭含碳球团的抗压强度能够达到后续生产要求;而配加木炭含碳球团的抗压 强度还需进行一定时间的恒温才能达到后续生产要求。

总之,几种生物质含碳球团中,配加秸秆纤维的含碳球团强度较高,能满足后续生产要求;而配加竹炭、 木炭的球团需要在较高温度(1 300 ℃)下焙烧才能达到后续生产要求。

2.3 还原剂种类对焙烧产物体积收缩率的影响

转底炉内热量主要依靠辐射的方式自上而下进行传递,料层厚度的增加阻碍热量向下层传递,造成层间 热量不均,对下层球团的还原造成不利影响[16]。在相同入炉球团粒度的前提下,按照反应过程中体积收缩率 由小到大的顺序依次布料,从而降低上层球团对辐射热的阻隔,能够保证下层球团尽可能多地得到完成还原所 需的热量。鉴于此,试验对配加生物质含碳球团在还原过程中体积变化情况进行了测定,结果如表5所示。

表 5 不同温度下赤铁矿球团的体积收缩率

Table 5	Volumetric shrii	nkage of roasted pel	lets at different tem	peratures %
T/\mathbb{C}	竹炭	木炭	秸秆纤维	煤粉
600	-3.05	-0.39	35.97	12.14

<i>T</i> /℃	竹炭	木炭	秸秆纤维	煤粉
600	-3.05	-0.39	35.97	12.14
800	-7.56	-8.78	31.06	-10.24
1 000	-30.14	-14.84	52.12	-11.10
1 200	4.94	54.44	77.17	58.67
1 300	36.12	65.00	81.83	62.52
1 200	22,21	64.56	81.87	65.94
(20 min)	22.21	04.50	01.07	03.34
1 300	40.32	66.29	84.26	67.34
(20 min)	10.02	00.20	01,20	01.01

由上述结果可知,几种生物质含碳球团在焙烧过程中体积的变化规律并不相同。随着温度的升高,配加 竹炭、木炭的含碳球团体积均呈现先膨胀后收缩的规律。反应初期, Fe_2O_3 还原到 Fe_3O_4 的过程中由于晶型 转变产牛了体积膨胀[17],在1 000 ℃时体积膨胀最大。配加竹炭的含碳球团体积膨胀率在 30%以上,相对较 大;而配加木炭的含碳球团体积膨胀率相对较小,在15%以内。温度继续升高,还原反应得以促进,还原剂消 耗量增加,铁相增多并发生聚集,球团内空隙率降低,导致球团的体积均有很大程度的收缩产生,这种现象在 恒温 20 min 条件时得以进一步强化,但竹炭膨胀后不易在升温过程中得到很好的恢复,这就导致其收缩率 较低。随着温度的升高,秸秆纤维含碳球团的体积一直处于收缩状态。600 ℃时,其体积收缩率达到 35.97%,而到1300 ℃其体积收缩率则达到80%以上。这可能与秸秆纤维挥发分高、且具有一定的粘性有 关,使得其体积的变化并没有受到铁氧化物晶型转变的影响。此外,配加传统还原剂煤粉的含碳球团体积也 是呈现先膨胀后收缩的规律,其最大的体积膨胀率为11.1%。

含碳球团在还原过程中体积变化不但会影响含碳球团的强度,而且会改变料层的空隙,从而影响含碳球

团的传热效率和生产效率。因此,体积收缩率之间的差异为转底炉尝试多层布料提供了可能。研究表明,上层含碳球团体积收缩率增加 30%,下层的热量增加 6倍。利用秸秆纤维等体积收缩率大的含碳球团替代体积收缩率小的含碳球团,有利于上层含碳球团空隙的增加,进而增加热量向下层含碳球团的传递,提高下层含碳球团的还原速率和生产效率。但竹炭含碳球团的体积膨胀率较大,应尽量布料到转底炉下层或搭配其它还原剂使用。

总之,在转底炉进行多层布料操作时,从入炉球团体积收缩率和抗压强度两方面考虑,体积收缩较差,强度较高的可以选择优先下料,而体积收缩较好,但强度稍低的球团在下料时可以考虑适当延后,从而布于上层。

3 结 论

- 1) 竹炭、木炭、秸秆纤维等生物质还原剂能够替代传统还原剂煤粉用于转底炉直接还原工艺。替代后, 其在金属化率、抗压强度以及体积收缩率方面均未受到影响,甚至优于使用传统还原剂时的情况。
- 2)金属化率方面。尽管生物质还原剂在固定碳含量以及微观形貌等方面存在差异,但生物质还原剂含碳球团的还原规律基本相同,且对含碳球团金属化率的影响较小,当温度升高至1300℃时,金属化率均达到88%以上的水平。
- 3) 抗压强度方面。低温下不同还原剂含碳球团的抗压强度较低,但能够满足生产要求。高温焙烧后,秸秆纤维含碳球团的强度较高;而竹炭和木炭含碳球团的强度较低,需在较高温度下 $(1\ 300\ ^{\mathbb{C}})$ 焙烧才能达到后续生产要求。
- 4)体积收缩率方面。在升温过程中,秸秆纤维含碳球团一直处于收缩状态,且收缩率较高,有利于热量传递和生产效率的提高。而使用竹炭作还原剂的球团前期膨胀较大,不利于含碳球团强度的提高和热量传递的高效进行,需与其他还原剂搭配使用。

参考文献:

- [1] 刘松利,白晨光. 直接还原技术的进展与展望[J]. 钢铁研究学报,2011,23(3): 1-5.

 LIU Songli, BAI Chenguang, Technology research and development trend of direct reduction[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(3): 1-5.(in Chinese)
- [2] Lee Y S, Ri D W, Yi S H, et al. Relationship between the reduction degree and strength of dri pellets produced from iron and carbon bearing wastes using an rhf simulator[J]. ISIJ International, 2012, 52(8): 1454-1462.
- [3] Ariyama T, Sato M. Optimization of ironmaking process for reducing co2 emissions in the integrated steel works[J]. ISIJ International, 2006, 46(12):1736-1744.
- [4] Sun S, Lu W K. A theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite[J]. ISIJ International, 1999, 39(2):123-129.
- [5] Chakraborty D, Ranganathan S, Sinha S N. Investigations on the carbothermic reduction of chromite ores [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2005, 36(4):437-444.
- [6] Moon J, Sahajwalla V. Kinetic model for the uniform conversion of self reducing iron oxide and carbon briquettes[J]. ISIJ International, 2003, 43(8):1136-1142.
- [7] 伦志刚, 胡途, 吕学伟. 多层含碳球团转底炉内直接还原行为[J]. 钢铁, 2013, 48(1): 15-19. LUN Zhigang, HU Tu, Lv Xuewei. Direct reduction behavior of multi-layer pellets with carbon-containing in rotary hearth furnace[J]. Iron and Steel, 2013, 48(1): 15-19.(in Chinese)
- [8] Halder S, Fruehan R J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: part I. estimation of the rate constants [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2008, 39(6):784-795.
- [9] Halder S, Fruehan R J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: part II. rates of reduction of composite pellets in a rotary hearth furnace simulator[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2008, 39(6):796-808.

- 第 38 卷
- [10] Kasai E, Kitajima T, Kawaguchi T. Carbothermic reduction in the combustion bed packed with composite pellets of iron oxide and coal[J]. ISIJ International, 2000, 40(9):842-849.
- [11] 汪永斌, 朱国才, 池汝安,等. 生物质还原磁化褐铁矿的实验研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 508-513. WANG Yongbin, ZHU Guocai, CHI Ruan, et al. An investigation on reduction and magnetization of limonite using biomass[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(3): 508-513.(in Chinese)
- [12] 胡正文, 张建良, 左海滨,等. 炼铁用生物质焦的制备及其性能[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(9): 998-1004. HU Zhengwen, ZHANG Jianliang, ZUO Haibin, et al. Preparation and properties of biomass char for ironmaking[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(9): 998-1004.(in Chinese)
- [13] Matsumura T, Ichida M, Nagasaka T, et al. Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties[J]. ISIJ International, 2008, 48(5):572-577.
- [14] Konishi H, Ichikawa K, Usui T. Effect of residual volatile matter on reduction of iron oxide in semi-charcoal composite pellets[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2010, 50(3):386-389.
- [15] Norgate T, Langberg D. Environmental and economic aspects of charcoal use in steelmaking[J]. ISIJ International. 2009, 49(4): 587-595.
- [16] Ueda S, Watanabe K, Inoue R, et al. Catalytic effect of fe, cao and molten oxide on the gasification reaction of coke and biomass char[J]. ISIJ International, 2011, 51(8):1262-1268.
- [17] Halder S, Fruehan R J. Reduction of iron-oxide-carbon composites: part Ⅲ. shrinkage of composite pellets during reduction [J]. Metallurgical & Materials Transactions Part B, 2008, 39(6);809-817.

(编辑 张 革)