

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.06.015

农作物废弃物-铁精矿球团性能研究

刘竹林¹, 王建丽¹, 黄艳贵¹, 高泽平¹, 王发龙²

(1. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 湖南华菱湘潭钢铁有限公司 技术中心, 湖南 湘潭 411101)

摘要: 采用农作物废弃物自制炭粉与铁精矿粉制备含碳球团, 对含碳球团的造球特性进行了试验研究。结果表明: 含碳球团的强度与造球物料的粒度、水分含量、膨润土加入量、焙烧还原温度等有关。物料粒度细、膨润土含量增加能提高球团的强度, 适宜的碳氧比为 1.0, 水分和黏结剂配比分别为 8.0% 和 6.5%; 随着焙烧还原温度的提高, 球团强度相应提高, 当温度达到 1 200 °C 时, 随着金属铁快速还原与连晶的形成, 球团落下强度为 15 次/个, 抗压强度为 1 650 N/个, 能满足高炉入炉料的要求。

关键词: 含碳球团; 球团强度; 农作物废弃物

中图分类号: TF046.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)06-0073-05

Research on the Properties of Agricultural Residuals-Iron Concentrate Pellets

Liu Zhulin¹, Wang Jianli¹, Huang Yangui¹, Gao Zeping¹, Wang Falong²

(1. School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Technology Center, Hunan Valin Xiangtan Iron and Steel Co., Ltd., Xiangtan Hunan 411101, China)

Abstract: Prepared carbon bearing pellets from the carbon powder and iron concentrate of agricultural residuals and researched their pelletizing properties. The result shows that the strength of the carbon bearing pellets is related to the size of pelletizing materials, moisture content, bentonite content and the temperature of roasting and reduction, etc. The small size of raw materials and the increasing bentonite content can improve the pellet strength. The suitable carbon oxygen ratio is 1.0, and the proper proportions of moisture and binder are 8.0% and 6.5%, respectively. The pellet strength increases with the rise of the reduction temperature. When the temperature reached 1 200 °C, the drop strength of pellet is 15 times/ind and the compressive strength is 1 650 N/ind with the fast reduction of iron and the formation of crystal stock. It meets with the requirements of blast furnace.

Keywords: carbon bearing pellet; pellet strength; agricultural residual

0 引言

钢铁工业的可持续发展, 受自然资源、能源供给能力和地球环境承受能力的严重制约^[1]。农作物是人工栽培的植物, 靠吸收大气中的 CO₂ 和利用太

阳光能生长发育。因此, 农作物废弃物不仅是一种可再生能源, 而且在燃烧时不会额外增加大气中的 CO₂, 是一种 CO₂ 中性物质, 即具有 CO₂ 零排放的特点^[2]。生物质燃烧所生成的灰呈碱性, 可抑制 SO₂, NO_x 等污染物的生成^[3]。大量的秸秆露天焚烧

收稿日期: 2013-09-18

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目(2012FJ3037)

作者简介: 刘竹林(1965-), 男, 湖南茶陵人, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为烧结球团与高炉炼铁,

E-mail: zhulinliu65@163.com

会产生大量气体及气溶胶组分,不仅造成了资源浪费,破坏土壤肥力,而且带来严重的大气污染^[4]。因此农作物废弃物的利用将改善生态环境。我国拥有极其丰富的生物质资源,农林剩余物年产出实物量为20.29亿t,主要有农作物秸秆、林业剩余物、畜禽粪便、能源作物^[5]。小麦、玉米等秸秆中碳的质量分数约为40%,谷壳中碳的质量分数达43%以上^[6]。

学者们对煤粉含碳球团造球性能研究较多^[7-9],但以农作物生物炭作为还原剂的铁精矿球团性能研究尚未见报道。煤粉含碳球团可以缓解炼铁对冶金焦的依赖,降低生铁冶炼成本,但煤仍旧属于化石燃料,终有匮乏之日;而且,煤的燃烧与还原会排放大量CO₂等温室气体。因此,煤粉含碳球团并不能完全解除自然资源、能源供给能力和地球环境负荷的承受能力对钢铁工业的严重制约,也不利于钢铁工业的可持续发展。近年来,国内对稻壳、花生壳、稻秆、玉米秆等的热解气化过程已进行了一些研究^[10-11]。巴西、日本已进行了木炭铁矿球团制取海绵铁的研究。农作物废弃物炭化产品与木炭化学成分基本相同,以碳为主,此外还有氢、氧、氮以及少量的其他元素,灰分、硫分很低。因此用农作物废弃物还原铁矿石是可行的^[12-13]。更重要的是,将农林生物炭代替煤炭用于制作含碳球团,不仅可以实现废弃物再利用,保护环境,而且可以节约煤炭,降低CO₂排放量^[14]。

1 试验

1.1 试验原料

制备含碳球团的铁精矿粉由湖南华菱湘潭钢铁有限公司提供,还原剂为自制生物炭,黏结剂为膨润土,其化学成分分别见表1~3。

表1 铁精矿粉化学成分

Table 1 The chemical composition of iron concentrate powder %

成分	TFe	S	P	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃
质量分数	60.67	0.11	0.05	12.00	9.23	1.07
成分	CaO	MgO	MnO	H ₂ O	烧损	
质量分数	0.50	1.00	0.33	10.96	1.30	

表2 生物炭化学成分

Table 2 The chemical composition of biological carbon %

成分	A _d	V _{daf}	FC _d	S _{1,d}	M _{ad}
质量分数	3.48	32.10	61.82	0.05	2.60

注: A_d为空气干基灰分; V_{daf}为干燥无灰基挥发分; FC_d为空气干基固定碳; S_{1,d}为干基全硫; M_{ad}为内水。

表3 膨润土化学成分

Table 3 The chemical composition of bentonite %

成分	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O ₃	Na ₂ O	烧损
质量分数	12.65	1.02	4.19	53.25	0.43	0.30	14.39

铁精矿粉的累计粒度分布曲线如图1所示。

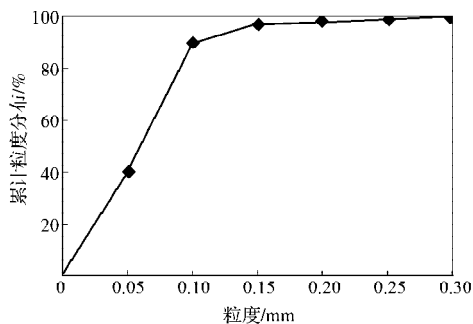


图1 铁精矿粉累计粒度分布

Fig. 1 Cumulative size distribution of iron concentrate powder

由图1可知,该铁精矿粉粒度对于造球矿粉而言稍粗,0.04 mm以下累积粒度约占30%,0.074 mm以下累积粒度约占80%。

由表2可知,自制生物炭固定碳含量较低,仅为61.82%,干燥无灰基挥发分高达32.10%。原因是农作物废弃物粉制块较大,干馏温度较低、时间较短,干馏不充分所致。但灰分仅为3.48%,有利于高炉减少熔剂用量和低硅生铁冶炼^[15]。

由表3可知,膨润土中MgO含量较高,属于钙基膨润土。

1.2 试验方法

1.2.1 造球

试验采用真空加热炉,将收集的花生壳、稻壳与木屑等农作物废弃物进行炭化,然后将其破碎、磨细。将铁精矿粉与自制炭粉分别用150, 180, 200目筛子筛分,获得相应粒级的物料造球。在圆盘造球机开始运转后,先加入配好的约占生球总量1/3的混匀物料,用水瓶滴入水滴在物料上形成母球,母球的粒度控制在2 mm左右,而且要求粒度均匀。母球形成后,根据球的长大情况一边添加物料一边喷入雾状水,当大部分生球的直径长到8~12 mm后,停止往造球机内加物料,造球机继续滚动3~5 min,获得试验用含碳球团。

1.2.2 物料配比设计

试验中,将含碳球团中水的质量分数设定为7.5%, 8.0%和8.5%;膨润土的质量分数设定为6.0%, 6.5%和7.0%。根据相关研究结果^[16-18],含碳球团内的碳氧比一般为1左右,本次试验碳氧物质质量比设定为0.9, 1.0和1.1。9组试验中,含碳球团的物料配比

设计见表4。

表4 含碳球团的物料配比

Table 4 Raw material ratio of carbon bearing pellets

试验组号	铁精矿粉粒度/目	碳氧比	w(铁精矿粉)/%	w(炭粉)/%	w(黏结剂)/%	w(水分)/%
1	200	0.9	67.9	18.6	6.0	7.5
2	200	1.0	65.6	19.9	6.5	8.0
3	200	1.1	63.4	21.1	7.0	8.5
4	180	0.9	66.8	18.2	6.5	8.5
5	180	1.0	65.6	19.9	7.0	7.5
6	180	1.1	64.5	21.5	6.0	8.0
7	150	0.9	66.8	18.2	7.0	8.0
8	150	1.0	65.6	19.9	6.0	8.5
9	150	1.1	64.5	21.5	6.5	7.5

1.2.3 生球性能测试

生球性能测试主要包括生球抗压强度、生球落下强度、生球破裂温度的测试。

生球落下强度测定：每组中任取10个直径为10~12 mm的生球落到10 mm厚的钢板上，落下高度为500 mm，以球团出现裂缝或破裂成块时落下次数的平均值作为该组生球落下强度。

生球抗压强度测定：每组中任取10个直径为10~12 mm的生球，对其垂直加载负荷，压下速度不大于10 mm/min，以生球出现裂缝时所加负荷的平均值作为该组生球抗压强度。

生球爆裂温度测定：每组中任取10个直径为10~12 mm的生球，置于温度范围为320~520 ℃的管式炉中，以有10%的球团（即1个）产生裂缝时的温度作为该组生球的爆裂温度。

2 试验结果及分析

2.1 含碳生球性能与分析

9组生球性能测试结果如图2~3所示。由图2和图3可知：第2组生球落下强度和第3组生球的抗压强度最高，分别为4.2次/个、13.4 N/个；但第3组球团爆裂温度只有340 ℃，对球团的高温还原不利。综合比较，第2组球团的综合性能最好，其落下强度与抗压强度分别为4.2次/个和12.5 N/个，且爆裂温度可达420 ℃。第2组球团铁精矿粉粒度为200目，碳氧比为1.0，黏结剂质量分数为6.5%，水的质量分数为8.0%。

前3组中原料粒度较细，落下强度与抗压强度相对较高。原料粒度越细，表面自由能越高，加水润湿后，产生的毛细管径越小，毛细作用力越大，结合力越强，生球的落下强度和抗压强度都会有所增加。一般而言，生球落下强度与抗压强度随膨润土

黏结剂含量的增加而增加。膨润土与铁精矿粉中的微细颗粒形成胶状物，这种胶体填充于铁矿颗粒之间，起到了良好的联接桥作用。膨润土胶体中膨润土以“准晶”状形成“卡房式”三维网络状凝胶结构。凝胶结构提高了黏结桥的粘滞阻力和抗剪强度，从而提高了生球的落下强度、抗压强度以及爆裂温度。第3组球团的爆裂温度出现异常的原因可能是因为碳氧比较高，而炭粉中含较多挥发分，挥发分的挥发是引起球团爆裂而降低球团爆裂温度的主要原因。类似地，第6组和第9组球团均因碳氧比较高，爆裂温度有不同程度降低。

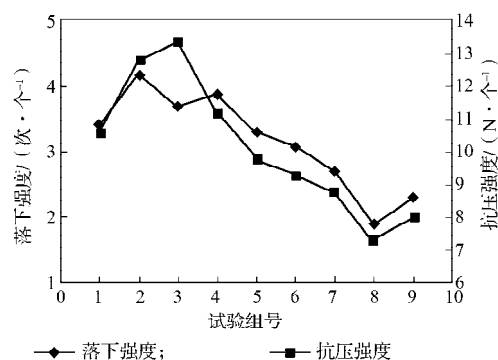


图2 生球落下强度和抗压强度

Fig. 2 The drop strength and compressive strength of pellets

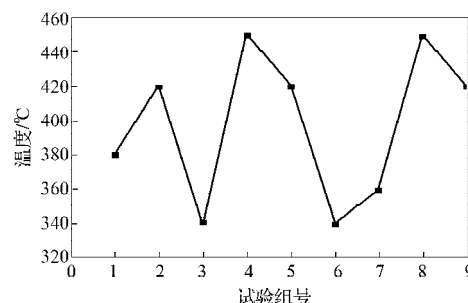


图3 生球爆裂温度

Fig. 3 The deprecation temperature of pellets

2.2 金属化球团性能与分析

为研究温度对球团还原性能的影响，将碳氧比为1.0的第2组含碳球团在110 ℃下烘干后于N₂保护条件下，在不同温度的恒温下分别进行5, 10, 15, 20 min自身还原反应，得到20 min时的最大失重率、还原度，见表5，还原度随时间的变化曲线见图4。

表5 含碳球团在不同温度下的还原结果

Table 5 Reduction results of carbon-bearing pellet at different temperature

温度/℃	最大失重率/%	还原度/%
1 000	27.36	66.76
1 100	32.21	80.56
1 200	34.79	88.66
1 300	34.86	88.85

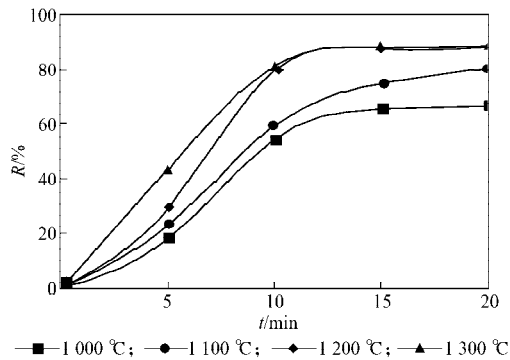


图4 含碳球团在不同温度下的还原度

Fig. 4 Reducibilities of carbon-bearing pellet at different temperature

由表5和图4可知,在1200℃和1300℃条件下,含碳球团还原度及最大失重率均相差不大。这是因为,木炭粉的气孔率较大,拥有较大的反应面积,并具有较高的CO₂反应率,再加上大量挥发分中的CO与H₂的还原,还原过程在1200℃时就能快速进行。1200℃以后再升温对球团的还原程度没有太大提升。球团的还原度随温度增高而增大,从经济的角度考虑,该含碳球团适宜的还原温度为1200℃,还原时间为15 min。

上述9组含碳球团在900℃时恒温20 min,此时球团尚未发生大量直接还原,测得球团落下强度和抗压强度;再将球团在1200℃时恒温20 min,还原获得金属化球团,测得落下强度和抗压强度,结果见图5~6。

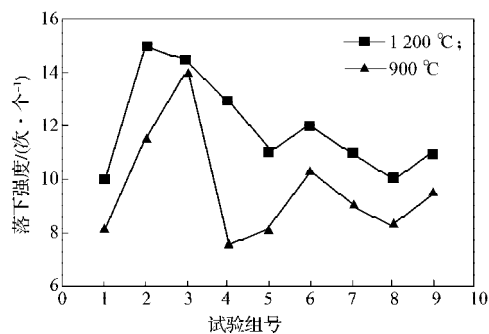


图5 还原后球团的落下强度

Fig. 5 The drop strength of pellets after reduction

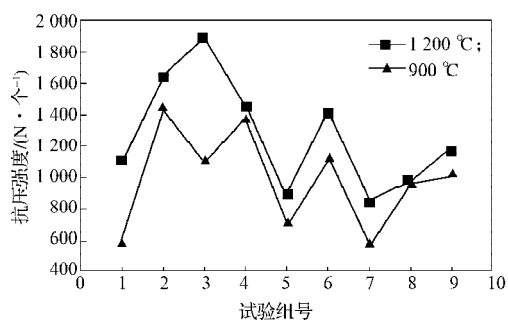


图6 还原后球团的抗压强度

Fig. 6 The compressive strength of pellets after reduction

由图5~6可知,在1200℃条件下获得的各组金属化球团的落下强度和抗压强度,均高于900℃还原条件下所获得的直接还原程度较低的球团。1200℃条件下还原后,球团的最高落下强度和抗压强度分别为15次/个和1900 N/个。综合性能最好的是第2组球团,落下强度和抗压强度分别为15次/个和1650 N/个。

还原温度对还原后球团强度的提高具有积极影响,温度偏低则会导致各种物理化学反应进行缓慢,尤其是以直接还原为主的含碳球团,难以达到固结的效果。随着温度的升高和直接还原反应的进行,还原出的金属铁越来越多,金属铁相互形成连晶,球团强度显著提高。

3 结论

1) 在造球时间、造球机参数一定的条件下,含碳球团性能与造球物料的粒度、水分含量、膨润土加入量、炭粉加入量以及还原温度等有关。物料粒度细,黏结剂含量高,水分适宜,则综合造球性能好,较高碳氧比会使球团爆裂温度降低。

2) 试验结果表明,铁精矿粉与炭粉粒度为200目,碳氧比为1.0,膨润土质量分数为6.5%,水分的质量分数为8.0%时,生球性能较佳,其落下强度达到4.2次/个,抗压强度为12.5 N/个,爆裂温度为420℃。

3) 生物炭粉的气孔率较大,具有较大的反应面积和较高的CO₂反应率,再加上部分挥发分分解出的CO与H₂参与还原,还原过程在1200℃时就能快速进行,高温保持时间15 min为宜。

4) 通过1200℃高温还原获得的金属化球团的落下强度和抗压强度,均高于900℃还原条件下所获得的、直接还原程度较低的球团。主要原因是,金属铁的快速还原并相互形成连晶,显著提高了球团的机械强度。综合性能良好的第2组球团的落下强度和抗压强度分别为15次/个和1650 N/个,基本能满足高炉入炉料的要求。

参考文献:

- [1] 刘竹林,毕学工,史世庄. 21世纪生态高炉的发展[J]. 钢铁, 2008, 43(7): 1-6.
Liu Zhulin, Bi Xuegong, Shi Shizhuang. Development of Ecological Blast Furnace in 21st Century[J]. Iron and Steel, 2008, 43(7): 1-6.
- [2] 刘延坤,孙清芳,李冬梅,等. 生物质废弃物资源化技术的研究现状与展望[J]. 化学工程师, 2011(3): 28-30.
Liu Yankun, Sun Qingfang, Li Dongmei, et al. Current Status and Prospect of the Utilization of Biomass Wastes

- [J]. *Chemical Engineer*, 2011(3): 28-30.
- [3] Loo S V, Koppejan J. *Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*[M]. Netherlands: Twente University Press, 2002: 33-35.
- [4] 李鸣雷, 谷洁, 高华, 等. 生物有机肥和有机无机复混肥的研制及应用[J]. *中国土壤与肥料*, 2008(1): 56-59.
Li Minglei, Gu Jie, Gao Hua, et al. Preparing and Application of Bio-Organic Fertilizer and Organic-Inorganic Fertilizer[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2008(1): 56-59.
- [5] Mandalakis M, Gustafsson O, Alsberg T, et al. Contribution of Biomass Burning to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three European Background Sites[J]. *Environ. Sci. Technology*, 2005, 39(9): 2976-2982.
- [6] 宋湛谦. 农林剩余物化学资源化高值化利用技术[J]. *江苏科技信息*, 2008(12): 1-3.
Song Zhanqian. High-Value Utilization of Agricultural and Forestry Residues Resources[J]. *Jiangsu Science and Technology Information*, 2008(12): 1-3.
- [7] 侯凤慈, 王春雷. 浅谈农作物秸秆综合利用在建设新农村中的作用[J]. *河南农业*, 2008(12): 33
Hou Fengci, Wang Chunlei. Discussion on the Comprehensive Utilization of Crop Straw in New Socialist Countryside Construction[J]. *Henan Agriculture*, 2008(12): 33.
- [8] 储满生, 柳政根, 王兆才, 等. 配碳比对热压含碳球团软熔滴落性能的影响[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2010, 31(3): 394-397.
Chu Mansheng, Liu Zhenggen, Wang Zhaocai, et al. Effects of Carbon Ratio on Softening-Dripping Behavior of Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2010, 31(3): 394-397.
- [9] 牛永胜, 马永磊, 李惠朝, 等. 含碳球团配碳比的试验研究[J]. *河北冶金*, 2001(2): 9-11.
Niu Yongsheng, Ma Yonglei, Li Huichao, et al. Test and Research of Carbon Fitting Ratio of Carbon-Bearing Pellet[J]. *Hebei Metallurgy*, 2001(2): 9-11.
- [10] 梁爱云, 惠世恩, 徐通模, 等. 几种生物物质的 TG-DTG 分析及其燃烧动力学特性研究[J]. *可再生能源*, 2008, 26(4): 56-61.
Liang Aiyun, Hui Shien, Xu Tongmo, et al. TG-DTG Analysis and Combustion Kinetics Characteristic Study on Several Kinds of Biomass[J]. *Renewable Energy Resources*, 2008, 26(4): 56-61.
- [11] 肖刚, 刘继驰, 金保升, 等. 稻类秸秆高温炭化焦炭的特性研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2010, 16(1): 1-4.
Xiao Gang, Liu Jichi, Jin Baosheng, et al. Characteristics of Rice Straw and Hull Charcoal by High-Temperature Carbonization[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2010, 16(1): 1-4.
- [12] Kawakami M, Karato T, Takenaka T, et al. Structure Analysis of Coke, Wood Charcoal and Bamboo Charcoal by Raman Spectroscopy and Their Reaction Rate with CO₂[J]. *ISIJ International*, 2005, 45(7): 1027-1034.
- [13] Konishi H, Ichikawa K, Usui T. Effect of Residual Volatile Matter on Reduction of Iron Oxide in Semi-Charcoal Composite Pellets[J]. *ISIJ International*, 2010, 50(3): 386-389.
- [14] 李娜, 蒋武锋, 郝素菊, 等. 高含碳金属化球团强度性质[J]. *河北理工大学学报: 自然科学版*, 2009, 31(3): 20-24.
Li Na, Jiang Wufeng, Hao Suju, et al. Effect of Addition Agent on the Strength of High Carbon Bearing Pellets[J]. *Journal of Hebei Polytechnic University: Natural Science Edition*, 2009, 31(3): 20-24.
- [15] 刘竹林, 王建丽, 苏振江, 等. 萍钢降低高炉燃料比措施分析[J]. *湖南工业大学学报*, 2012, 26(1): 96-100.
Liu Zhulin, Wang Jianli, Su Zhenjiang, et al. Analysis of the Measurement on Reducing the Fuel Rate of Blast Furnace in Pingxiang Iron and Steel Co.[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2012, 26(1): 96-100.
- [16] 毕学工. 武钢炼铁 CO₂ 排放现状及减排方向[J]. *炼铁*, 2008, 27(1): 17-21.
Bi Xuegong. Present Status of CO₂ Emission from Ironmaking in WISCO and Potential Analysis of Emission Reduction[J]. *Ironmaking*, 2008, 27(1): 17-21.
- [17] 任志国, 周渝生, 王来久, 等. 含碳冷固结球团矿冶金性能研究[J]. *烧结球团*, 1996, 21(6): 16-22.
Ren Zhiguo, Zhou Yusheng, Wang Laijiu, et al. Study on the Metallurgical Properties of Coled-Boned Carbon-Bearing Pellets[J]. *Sintering and Pelletizing*, 1996, 21(6): 16-22.
- [18] 杜挺, 杜昆. 含碳球团-铁浴熔融还原法关键技术的应用基础研究[J]. *金属学报*, 1997, 33(7): 718-727.
Du Ting, Du Kun. Application-Basis Study of Key Technologies in Carbon-Bearing Pellets-Iron Bath Smelting Reduction Process[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, 33(7): 718-727.

(责任编辑: 邓光辉)