

铁矿烧结过程温室气体CO_x排放规律的基础研究

朱德庆, 何奥平, 潘建, 李建, 徐小锋, 王志远

(中南大学 资源与生物加工学院钢铁系, 湖南长沙, 410083)

摘要: 温室效应使全球变暖, 对人类社会和经济发展已造成极大的影响。钢铁工业是温室气体CO_x排放大户, 生产每吨钢排放CO₂约为 1.5~2.0 吨, 而烧结排放量又占钢铁的 10%左右。本试验首次详细地对烧结生产过程温室气体CO_x排放规律进行了研究, 试验结果表明: 烧结过程温室气体CO_x排放变化情况能够很好的反映烧结过程燃料的燃烧状况, 证明烧结过程焦粉的燃烧是以生成CO₂为主, 但仍有部分CO的未完全燃烧反应存在。用CO₂浓度值降为零值时刻的点来确定烧结终点比用废气温度最高点值来判断更准确。焦粉配比和碱度对于烧结过程燃料燃烧的影响也可以很好地从温室气体CO_x的排放情况表现出来, 而且, 通过判断燃料燃烧状况, 可以推断出烧结矿产质量的优劣, 指导烧结生产。

关键词: 温室效应, 烧结, 温室气体CO_x排放, 烧结终点, 焦粉配比, 碱度。

BACKGROUND RESEARCH OF GREENHOUSE GAS CO_x EMISSIONS IN SINTERING

Zhu De-qing et al.

(Department of Iron and Steel, Central South University, Changsha, 410083, PRC)

Abstract: The greenhouse effect made the globe warmer, and it had affected on human society and economical development. The present emissions of greenhouse gas originated from iron and steel industry was largeness, especially from sintering section. Firstly and detailedly researched the characteristics of greenhouse gas in sintering in this study. The result indicated that we could better analysis the combustion conditions in terms of the emissions of greenhouse gas CO_x of sintering, which proved that using the time of CO₂ decreasing to zero judged the end-point of sintering was more nicety. The dosage of coke and basicity all affected coke combustion, which could well reflect by the emissions of greenhouse gas CO_x of sintering. And from it could approximately conclude the quality of sinter.

Key words: greenhouse effect; sintering; carbon dioxide; end-point of sintering; dosage of coke; basicity.

大气中有些微量气体, 如水气、CO₂、N₂O、CH₄等能够使太阳短波辐射的某些波段透过, 达到地面, 从而使近地面层变暖, 又能使地面放射的长波辐射返回到地球表面, 从而继续保持地面的温度。人们把大气中微量气体的这种作用称为大气中的温室效应, 而把具有这种温室效应的微量气体称为“温室气体”, 其中主要指CO₂。自从工业革命(1750年)以来, 人类由于使用煤炭、石油和天然气等化石燃料, 以及加速毁林和破坏草原, 大气中温室气体CO₂的浓度由 270ppm增加到 400ppm, 全球年平均气温增加 0.3~0.6℃。全球变暖对水循环、农业生产造成极大危害, 在一些农业生产脆弱区, 虫害增加和干旱可能造成粮食减产, 从而改变粮食贸易格局。另外, 全球变暖及相应的一系列气候变化, 对人类健康也会有直接或间接的影响^[1-3]。

钢铁生产是能耗大户, 煤炭用量占我国能源总用量的 70%以上, 排放的温室气体主要是CO₂, 其排放量占总有害气体排放量的 98%^[4]。CO₂的排放量与燃料中固体碳的含量及含碳燃料的用量成正比关系, 燃料中含碳量越高, 燃料用量越大, 则CO₂的排放量也就越大。2003年我国钢铁产量已达到 2.2 亿吨, 总的CO₂排放量是 4.0 亿吨左右, 而烧结矿产量约为 2.71

课题来源: 国家自然科学基金项目:《烧结烟气SO₂、NO_x、CO₂减量化排放基础理论与应用研究》(50274072)

作者简介: 朱德庆 (1964—), 男, 湖南安乡人, 中南大学教授、博导, 从事烧结球团、资源综合利用与环保的研究。

论文联系人: 朱德庆; 电话: 0731-8836942 (0); E-mail: dqzhu@mail.csu.edu.cn

亿吨, CO₂排放量占钢铁工业 10%左右, 故降低烧结生产过程CO₂排放量也将成为我国环境保护亟待解决的问题之一^[5-9]。烧结生产产生的温室气体主要来源于点火时煤气燃烧和烧结时固体燃料焦粉燃烧生成的CO和CO₂, 研究烧结生产过程温室气体CO_x排放的规律一方面是为考查燃料燃烧状况的一种基本手段, 另一方面为探讨采取措施使燃料充分燃烧及充分利用燃烧热降低烧结燃耗, 实现烧结过程催化燃烧, 减少温室气体CO_x的排放量打开一种新的思路, 为推动绿色烧结生产, 节约生产成本, 保护环境有着重大意义。

1 原料性能及研究方法

1.1 原料性能

本试验用含铁原料为HIM、CVRD、YD、HIA粉矿和CVRD_p球团粉, 除YD铁品位较低为 57.61%, SiO₂含量为 5.06%外, 其它都是典型的高铁低硅料, TFe在 62%以上, SiO₂含量小于 4.0%, CVRD_p球团粉的TFe甚至达到了 68.02%, SiO₂含量只有 1.38% (见表 1)。四种熔剂为生石灰、白云石、蛇纹石和石灰石, 以及固体燃料焦粉。这些原料粒度粗细搭配适中 (见表 2), 对于混合料的制粒及保证烧结料层的透气性有好处, 也使焦粉的燃烧反应能够得到较好的进行。

表 1 原料化学成分分析/%

Table 1 The chemic components of materials

项目	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	P	Ig
HIM	62.3	/	3.59	0.02	0.10	0.033	0.054	5.03
HIA	63.56	0.41	3.05	0.14	0.081	0.024	0.073	3.20
YD	57.61	0.24	5.06	0.092	0.12	0.010	0.043	10.18
CVRD	65.87	0.24	3.76	0.085	0.031	0.006	0.026	0.63
CVRD _p	68.02	0.58	1.38	0.034	0.085	0.004	0.024	0.64
蛇纹石	6.25	2.47	37.07	5.44	33.43	0.040	0.025	13.09
白云石	0.96	/	2.05	34.65	16.29	0.021	0.018	45.18
石灰石	0.34	/	1.00	54.08	0.66	0.090	0.003	42.76
生石灰	0.28	/	2.31	73.69	1.53	0.073	0.007	21.49
焦粉	3.02	/	6.98	0.59	0.16	0.32	0.038	83.13

表 2 原料粒度组成/%

Table 2 The granularity compose of materials

粒级 / mm	+8	8~5	5~3	3~1	1~0.5	0.5~0.224	-0.224
HIM	11.77	9.54	17.51	11.97	11.11	10.25	27.85
HIA	10.71	10.65	21.33	16.81	13.24	9.46	17.79
YD	21.31	9.58	17.97	17.95	16.70	9.99	6.50
CVRD	8.07	5.94	15.25	14.74	10.97	7.48	37.56
CVRD _p	0.00	0.02	0.16	0.39	0.53	1.17	97.73
蛇纹石	0.49	0.30	17.86	35.66	27.93	11.65	6.12
白云石	0.00	0.25	4.09	15.35	12.71	9.77	57.83
石灰石	0.00	0.11	8.23	22.13	21.66	13.54	34.33
生石灰	0.00	0.00	2.31	13.46	18.97	14.97	50.28
焦粉	2.11	4.53	17.47	17.61	16.94	13.58	27.78

1.2 研究方法

按照铁矿烧结一般工艺流程, 选定烧结矿TFe58.8%, SiO₂含量为4.4%, 混合料水份8.5%, 再根据试验需要调碱度或焦粉配比来确定各烧结配矿方案, 人工配料混好后再用圆筒混合机制粒3min, 然后布在小型烧结杯(Φ100mm, H500mm)上进行烧结, 点火制度为: 温度1150℃±50℃, 时间1.5min, 负压5kp; 烧结负压10kp, 冷却负压5kp, 冷却5min。在线用KM9106综合烟气分析仪对烧节点火及烧结生产全过程温室气体CO_x排放的变化情况及其它烟气成分和烟气温度等进行测定, 取样点离烧结杯底部约5m, 烧结过程烟气流量为18~45m³/h, 管道直径100mm, 即烟气从烧结杯底部流经烟气分析仪约需时8~4秒, 再到分析仪显示读数约需6~10秒。烧结矿各项产质量指标均按照国家标准进行测定。

2 试验结果分析与讨论

2.1 烧结过程温室气体CO_x排放的变化规律

在烧结矿碱度为1.8倍, 焦粉配比为4.5%时, 烧结过程温室气体CO_x排放随烧结时间的变化情况如图1所示(烟气温度数据取自烟气分析仪)。

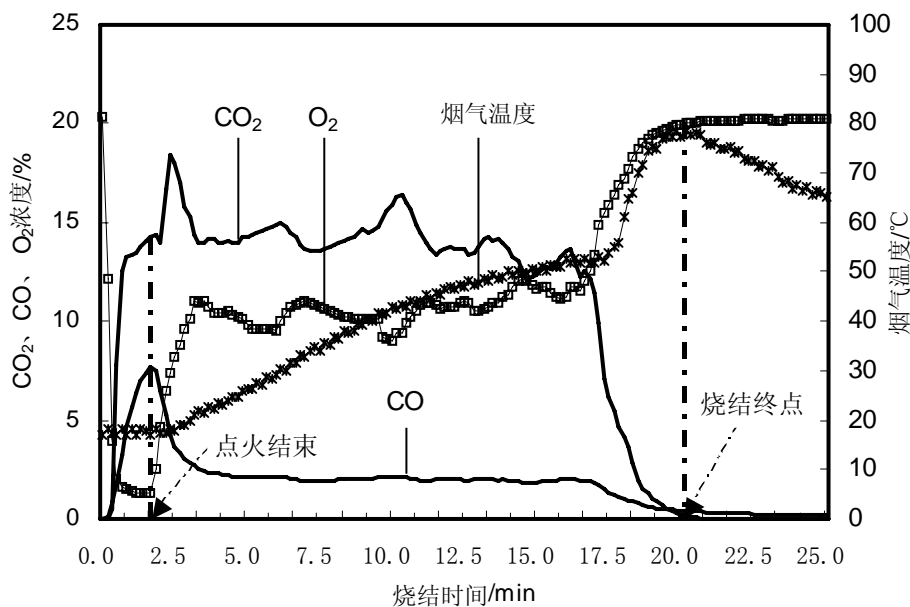


图1 烧结过程温室气体CO_x排放随烧结时间的变化情况

Fig. 1 The change of emissions of greenhouse gas CO_x in sintering with time

烧结过程是由表层混合料中固体燃料焦粉经点火器点火燃烧后, 并借助于抽风使焦粉自上而下连续燃烧进行的, 燃烧带温度可达1100℃~1500℃。从固体燃料燃烧热力学来说, 固体碳燃烧时主要发生四个反应: $2C + O_2 = 2CO$ ①; $C + O_2 = CO_2$ ②; $2CO + O_2 = 2CO_2$ ③; $CO_2 + C = 2CO$ ④。反应①称为不完全燃烧反应, 高温时易进行; 反应②称为完全燃烧反应, 易发生, 受温度影响较少; 反应③和反应④都在高温下正向进行, 低温下向逆向进行^[10]。因此, 整个烧结过程就可以通过考查烟气中CO₂和CO的浓度变化情况来判断烧结过程焦粉燃烧是否充分。

从图1分析得, 烧结过程中排放的烟气中CO₂占绝大多数, 为14%左右, 可见, 烧结过程中焦粉燃烧得较好, 是以反应②为主, 因为燃烧带较薄, 烟气经过预热层时温度很快下降, 反应①受到限制, 进而反应③也受限。但是烟气中仍然有少量CO存在, 为2%左右, 可知不

完全燃烧反应仍在进行。这也就说明烧结过程中的固体燃料没有得到充分利用，还有节能的潜力。

从烟气中 O_2 浓度变化的曲线来看，在烧结过程中始终有剩余的 O_2 ，为 10%左右，可见CO未充分燃烧并不是因为缺氧，而是说明氧与燃料的接触不是很好，这主要是由碳的燃烧机理决定的（见图 2），在低温 800℃时焦粉开始燃烧，燃烧反应受氧化反应控制，随着温度升高，氧化反应越快，故 900℃时反应产生的 CO_2 量明显增加，而CO的量减少。当温度达到 1000℃后，反应转变为以扩散控制，故使燃烧速度减慢， CO_2 和CO的量都减少。当温度再升高到 1200℃时， CO_2 的还原速度加快，使得燃烧速度也随之加快， CO_2 和CO的量又有上升。当温度再升高时，燃烧速度将又会转而由扩散控制。烧结过程在点火后不到一分钟，料层温度升高到 1200℃~1350℃，故其燃烧反应基本上是在扩散区内进行，因此，从烧结过程排放的CO量的多少就能够很好的反应料层透气性，风机风量是否合适。

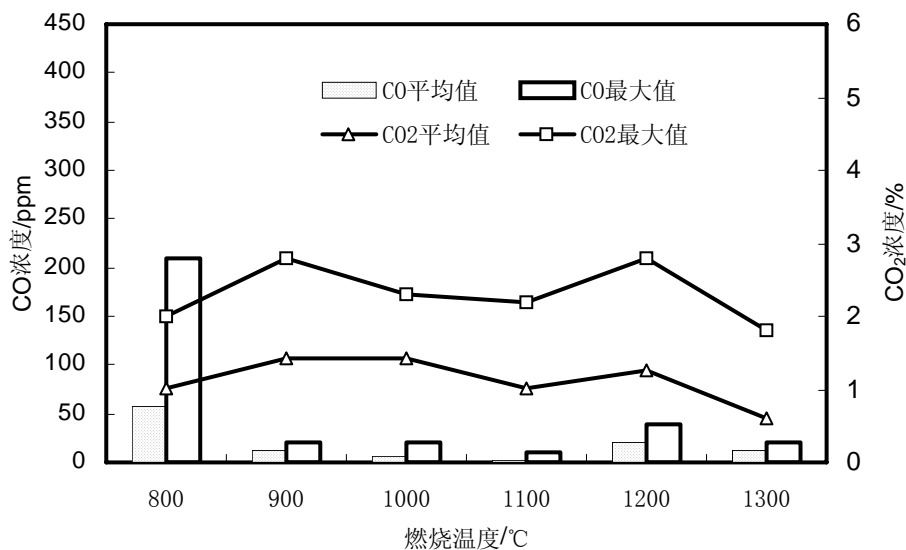


图2 焦粉在不同温度下燃烧排放温室气体 CO_x 的情况

Fig. 2 The change of emissions of greenhouse gas CO_x of coke burning at different temperature

当烧结过程排放的烟气中 CO_2 和CO的浓度接近零时，就表明烧结料层中的焦粉已经燃烧完，而此时烟气温度也达到了最高值，说明也可以用 CO_2 和CO浓度变为零值的时刻点来判断烧结终点。并且用这种方法判断烧结终点比现在普遍用烧结杯底部热电偶测得的温度最高点法来判断要准也更好，因为当烧结料层底部的焦粉燃烧完以后，热量经抽风作用还要继续向铺底料和蓖条传递，一般烧结用铺底料都有 20~30mm，而此时辐射的热量比焦粉快燃烧完时烟气带来的热量要大，即焦粉燃烧完以后，烧结杯底部热电偶测得的温度仍在上升，那么得出的烧结时间就要比用 CO_2 和CO浓度变为零值的时刻点来判断烧结终点的时间长，计算出的利用系数要小。对于带式烧结机生产而言，用 CO_2 和CO浓度变为零值的时刻点来判断烧结终点，就可以即时卸料，既提高了生产效率，又起到保护蓖条的作用。

2.2 影响烧结过程温室气体 CO_x 排放的因素

2.2.1 焦粉配比的影响

本试验考查了碱度为 1.8 倍，焦粉配比为 4.0%~6.0%的烧结过程温室气体 CO_x 排放变化情况，见图 3 和图 4 所示。

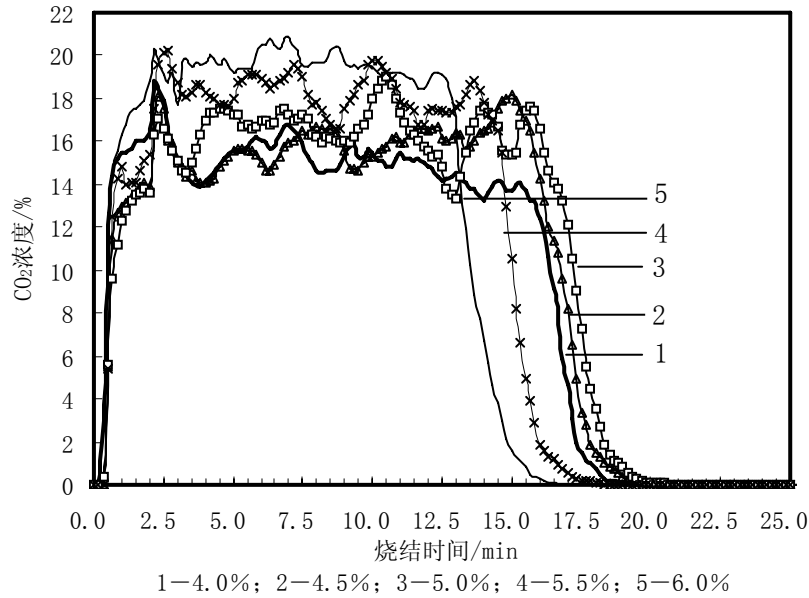


图3 焦粉配比对烧结过程温室气体CO₂排放的影响

Fig. 3 The change of emissions of greenhouse gas CO₂ in sintering at different dosage of coke

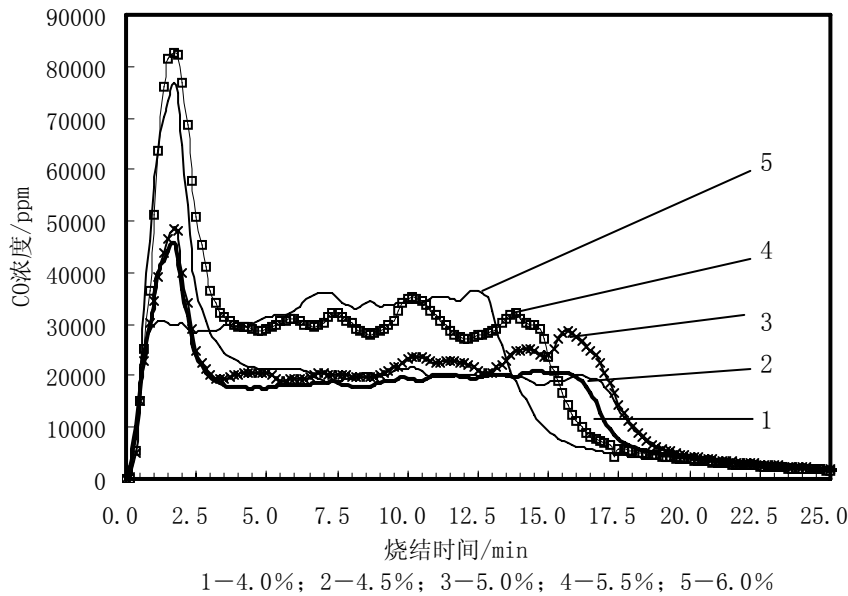


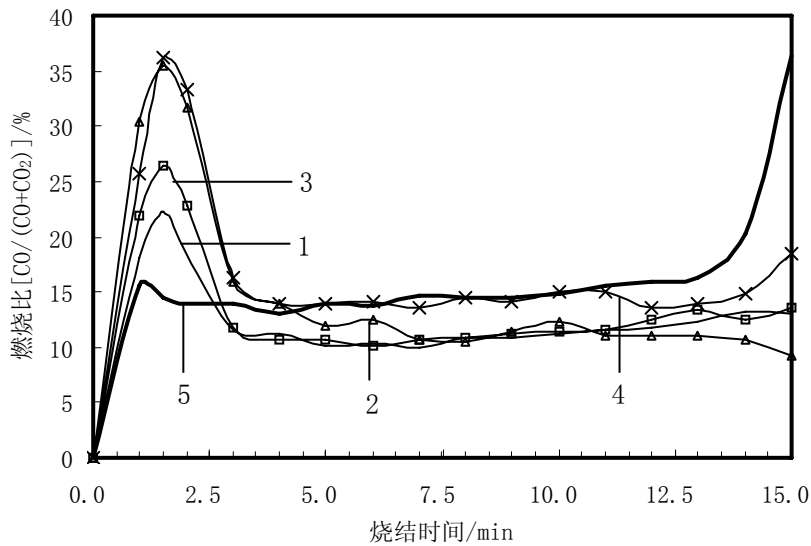
图4 焦粉配比对烧结过程温室气体CO排放的影响

Fig. 4 The change of emissions of greenhouse gas CO in sintering at different dosage of coke

从图3和图4可知:随着焦粉用量由4.0%增加到6.0%,CO₂的浓度值在点火和烧结过程中都是越来越高,由14%左右增加到20%左右,CO的浓度值在烧结过程中几乎是越来越高,由20000ppm增加到30000ppm,这说明配入的焦粉越多,未完全燃烧反应也愈强烈,这从烧结过程的燃烧比[CO/(CO+CO₂)]和烟气中O₂浓度的变化情况也可说明(见图5和图6)。

燃烧比大则碳素利用差，气氛还原性较强，反之碳素利用好，氧化气氛较强。从图中看出，当焦粉配 5.5% 和 6.0% 时，烧结过程的燃烧比要大些，耗氧量也明显增加，碳素利用差。从焦粉配 4.5% 与 5.0% 的比较发现，5.0% 的 CO_2 浓度要比 4.5% 的高，CO 浓度差不多，耗氧量大，但是燃烧比要低，碳素利用要好些，这就表明燃料配比增加在一定程度上会使燃烧比增大，但是不是唯一的影响因素，因此，对于相同条件下的平行烧结试验，根据烟气中温室气体 CO_2 和 CO 的浓度值的大小就可以判断烧结进行的好坏。

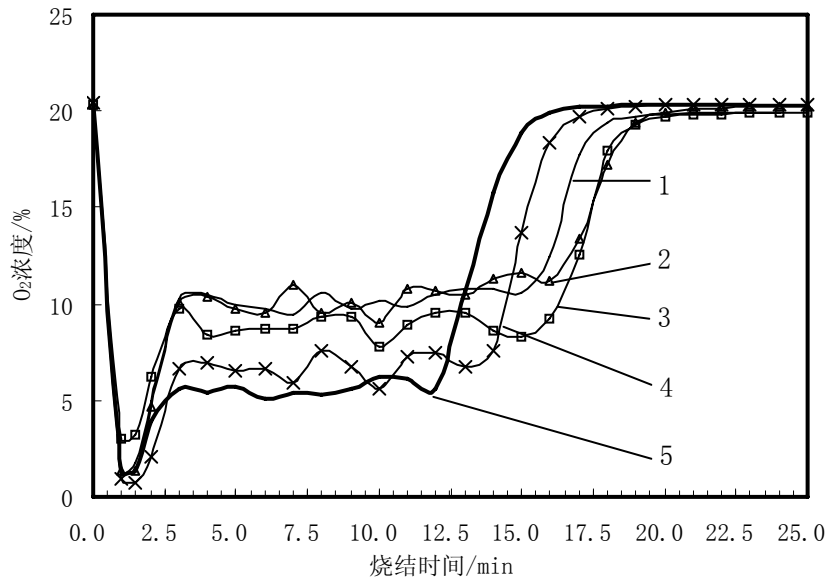
对于配焦粉 5.5% 和 6.0% 来说，虽然配碳量比 5.0% 的要多，但是未完全燃烧程度也要大，表明烧结进行较差，对于烧结矿的产质量也就影响不好，对于配焦粉 4.5% 和 4.0% 的点来说，虽然 CO 浓度和燃烧比与 5.0% 的差不多，但是 CO_2 的浓度值要明显低，说明配 5.0% 时供给料层的热量要多些，这对于烧结过程产生一定的液相量是很有必要的。综合以上分析，可以判断焦粉配 5.0% 时，烧结矿的产质量是最优的。试验测得各焦粉配比下的烧结矿产质量指标见表 3。



1-4.0%; 2-4.5%; 3-5.0%; 4-5.5%; 5-6.0%

图5 焦粉比对烧结过程燃烧比 $[CO/(CO+CO_2)]$ 的影响

Fig.5 The change of $[CO/(CO+CO_2)]$ in sintering at different dosage of coke



1-4.0%; 2-4.5%; 3-5.0%; 4-5.5%; 5-6.0%
图6 焦粉对比对烧结烟气中O₂浓度的影响

Fig.6 The change of O₂ in sintering flue at different dosage of coke

表 3 焦粉对比对烧结矿产质量指标的影响

Table 3 The quality value of sinter at different dosage of coke

焦粉配比 (%)	垂直烧结速度 (mm/min)	成品率 (%)	利用系数 (t/m ² ·h)	转鼓强度 +5mm (%)	固体燃耗 (kg/t)
4.0	22.90	52.33	0.746	55.30	128.60
4.5	21.58	60.30	0.996	60.67	95.60
5.0	22.73	63.88	1.223	63.33	94.33
5.5	24.79	71.84	1.334	59.33	96.64
6.0	27.28	74.48	1.484	57.30	112.41

比较表 3 中各焦粉配比下的烧结矿产质量指标可知：随着焦粉配比的增加，烧结矿的成品率和利用系数都是递增的，而转鼓强度和固体燃耗均以焦粉配 5.0% 的最佳，这就印证了上面的分析结论。

2. 2. 2 烧结矿碱度 (CaO/SiO₂) 的影响

碱度是影响烧结液相量和液相类型的主要因素，而液相的形成与焦粉燃烧又密切相关。对于高铁低硅烧结生产，提高碱度一般采取的措施是通过增加生石灰配比，生石灰消化后放热不但可以预热混合料，还会形成胶体颗粒，从而提高混合料成球性指数，改善料层透气性，对于焦粉燃烧有利。本试验考查了焦粉配比为 4.5% 时，碱度为 1.8、2.0 和 2.2 倍的烧结过程温室气体 CO_x 排放变化情况，如图 7-9 所示。

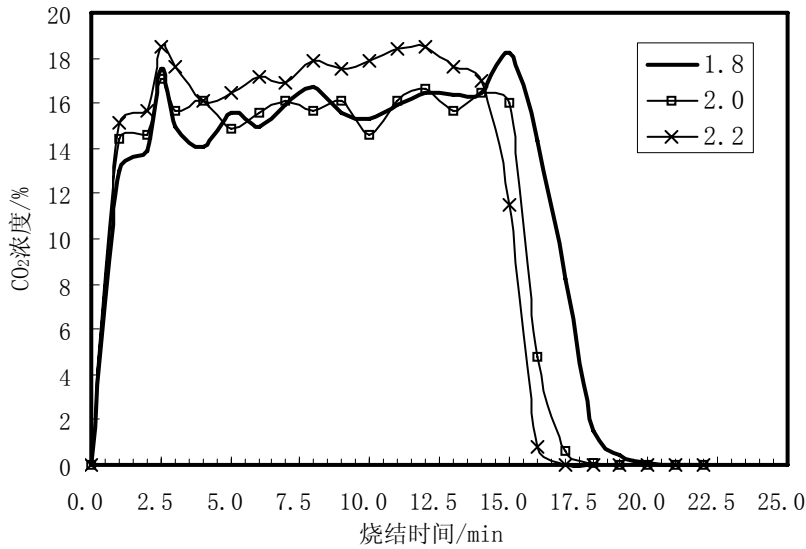


图7 碱度对烧结过程温室气体CO₂排放的影响

Fig.7 The change of emissions of greenhouse gas CO₂ in sintering at different basicity (CaO/SiO₂)

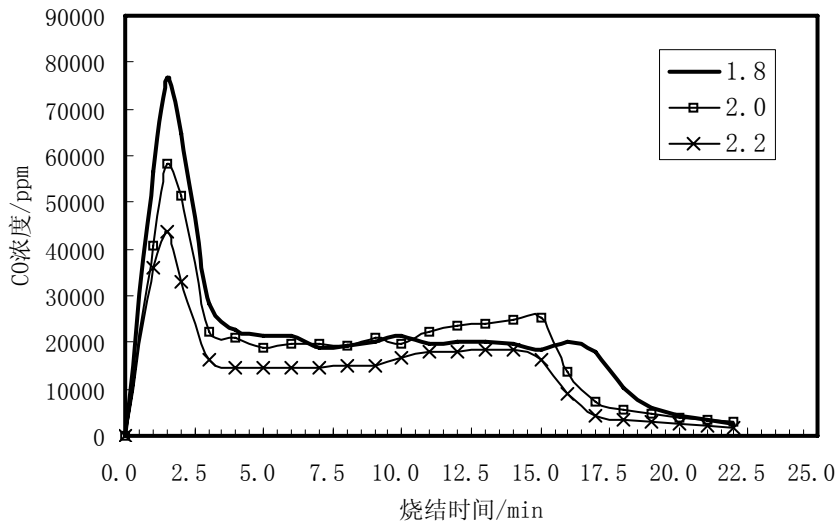


图8 碱度对烧结过程温室气体CO排放的影响

Fig.8 The change of emissions of greenhouse gas CO in sintering at different basicity (CaO/SiO₂)

由图7和图8可知，随着碱度的提高，烧结过程排放的温室气体CO₂浓度值越来越高，由15%左右提高到17%左右，相反，CO浓度值越来越低，这表明在相同焦粉的用量下，碱度越高越有利于焦粉的完全燃烧，从燃烧比 $[CO/(CO+CO_2)]$ 也可说明（见图9）。显然，碱度提高燃烧比降低，碳素利用要好。另从CO₂浓度值降为零值时刻的点来确点烧结终点的话，表明碱度提高，烧结速度加快。可见，烧结过程排放的温室气体CO_x浓度值变化情况也很好的反应了生石灰能够改善料层透气性，据此可推断此三组烧结试验中，随着碱度的提高，燃料燃烧状况越好，烧结矿产质量也越好。试验测得各烧结矿产质量的指标见表4。

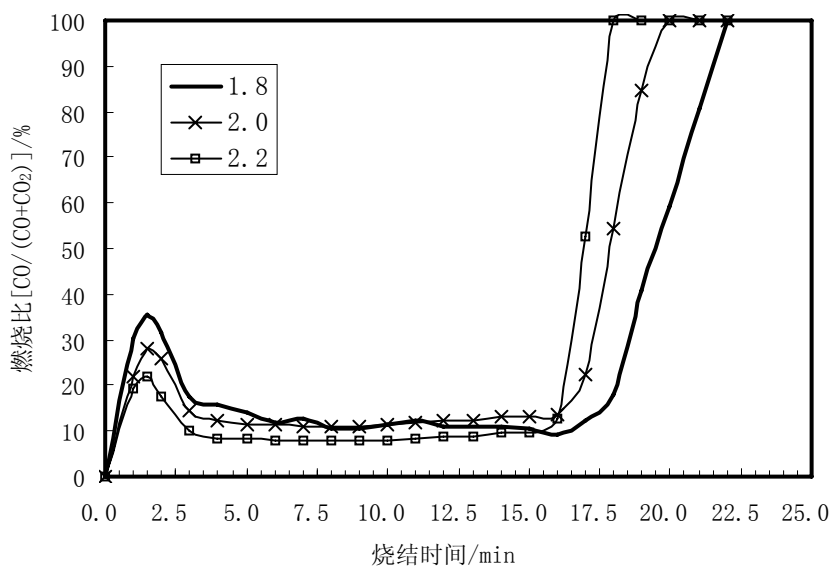


图9 碱度对烧结过程燃烧比 $[CO/(CO+CO_2)]$ 的影响

Fig. 9 The change of $[CO/(CO+CO_2)]$ in sintering at different basicity (CaO/SiO₂)

表 4 碱度 (CaO/SiO₂) 对烧结矿产质量指标的影响

Table 4 The quality value of sinter at different basicity (CaO/SiO₂)

碱度	垂直烧结速度 (mm/min)	成品率 (%)	利用系数 (t/m ² ·h)	转鼓强度+5mm (%)	固体燃耗 (kg/t)
1.8	21.58	60.30	0.996	60.67	89.61
2.0	24.59	70.75	1.346	62.67	85.57
2.2	25.02	71.25	1.409	64.33	84.63

比较表 4 碱度为 1.8、2.0 和 2.2 时烧结矿产质量的指标可得：随着碱度的提高，烧结矿各项产质量指标都明显改善，尤其固体燃耗从 89.61 kg/t 降到了 84.63 kg/t。可见通过提高生石灰配比来提高碱度对焦粉的燃烧影响很大。

3 结论

a. 通过对烧结过程温室气体CO_x排放随烧结时间的变化情况考查，能够很好的了解烧结过程燃料的燃烧状况，证明烧结过程焦粉的燃烧是以生成CO₂为主，仍有部分CO的未完全燃烧反应存在，通过采取措施可以使燃料尽可能燃烧完全。

b. 用烧结过程排放的CO₂浓度值降为零值时刻的点来确点烧结终点比用烧结杯底部热电偶测得的温度最高点值来判断烧结终点更准确。

c. 焦粉配比和碱度对于烧结过程温室气体CO_x的排放影响明显，相反，通过烧结过程温室气体CO_x的排放情况可以判断烧结过程燃料燃烧状况，并推断出烧结矿产质量的优劣，对烧结生产具有指导性作用。

参考文献:

[1] 陈新强, 郑国光等. 可持续发展中的若干气候问题. 北京: 气候出版社, 2002. 3: 46-49.

CHEN Xin-qiang, ZHEN Guo-guang. Several Climate Questions in Continuable

- Development. BeiJing:Climate Publishing Company, 2002. 3: 46-49.
- [2] P J Cook, B Hooper. CO₂ Geosequestration—The Challenges of Capturing and Storing CO₂ From the Process Industries. “The 2nd International Conference on the Sustainable Processing of Minerals” Green Processing, 2004:15-19.
- [3] 童钧耕, 席时桐. 上海地区经济能源与温室效应. 城市环境与城市生态, vol2(2), 1996:30-33.
TONG Jun-geng, XI Shi-tong. Economy Energy and Greenhouse Effect in ShangHai. City Environment and City Zoology, vol2(2), 1996:30-33.
- [4] 吴铿, 王欣等. 钢铁工业中CO₂排放和降低的措施. 钢铁, vol36, No. 11, 2001:67.
WU Jian, WANG Xin et al. CO₂ Emission and Reduced Measures in Steel Industry. Steel, vol36, No. 11, 2001:67.
- [5] T Emi, D-J Min. Strategies and Achievements for Moving Towards Minimum Wastes and Emissions in the Asian Steel Industry. “The 2nd International Conference on the Sustainable Processing of Minerals” Green Processing, 2004:27-33.
- [6] 孔令坛. 中国球团矿的发展. 2004年全国球团技术研讨会论文集. 2004: 1-3
KONG Ling-tuan. The Development of Pelletization in China. In 2004 China Conference on Pelletization technique. 2004: 1-3
- [7] 杨晓东, 张玲. 钢铁工业温室气体排放与减排. 钢铁, vol38, No. 7, 2003. 6:65-69.
YANG Xiao-dong, ZHANG Ling. The Emission and Reducing of Greengouse Gas in Steel Industry. Steel, vol38, No. 7, 2003. 6:65-69.
- [8] M Dell Amico, P Fung, et al. Green Iron Ore Sintering. “The 2nd International Conference on the Sustainable Processing of Minerals” Green Processing, 2004:73-80.
- [9] 张夏, 郭占成. 我国钢铁工业能耗与大气污染物排放量. 钢铁, vol35, 2000. 1:64.
ZHANG Xia, GUO Zhan-cheng. The Use of Energy and the Emission of Atmosphere Contamination in Our Country Steel Industry. Steel, vol35, 2000. 1:64.
- [10] 傅菊英, 姜涛等. 烧结球团学. 长沙:中南工业大学出版社, 1996.
FU Jiu-ying, JIANG Tao et al. Sintering and Pelletization. ChangSha: CSTU Publishing Company, 1996.
- [11] Chin-Lu MO, Cher-Son TEO, Ian HAMILTON and John MORRISON. Admixing Hydrocarbons in Raw Mix to Reduce NO_x Emission in Iron Ore Sintering Process. ISIJ International, vol, 37(1997), No. 4:354.
- [12] R. Fisher, T. A. T. Fray, D. R. Anderson. Investigation of the Formation of Dioxins in the Sintering Process. 1998 ICSTI/Ironmaking Conference Proceeding:1183.