

生質煤/鐵礦複合球團之碳熱還原反應效率評估*

Evaluation of the carbothermic reduction efficiency of bio-coal / iron ore pellets

盧科妙¹ ■ 劉世賢² ■ 蕭嘉賢³
K.M. Lu, S.H. Liu, J.S. Shiau

本研究以焙燒油棕生質煤取代傳統煤炭作為碳熱還原之還原劑及部分熱量來源，結合新能源材料及新煉鐵製程技術，以輕度(250°C)、中度(350°C)及重度(450°C)焙燒生質物30分鐘來產製生質煤，再以不同生質煤與鐵礦配製為煤鐵複合球團，進行碳熱還原反應特性評估。本研究結果指出，使用生質物經焙燒後產製之生質煤，進行鐵礦碳熱還原反應所獲得之鐵金屬化率，與使用商用煤做為還原劑者接近(95.9±0.8%)；其中以中度焙燒生質煤表現最佳，其在本研究試驗基礎下，可節省23.6 g/100g Fe之最初生質物原料量；並較使用商用煤煉鐵，可縮短2.2 min/100g Fe之反應時間。本研究證實焙燒生質煤應用於鐵礦碳熱還原煉鐵技術確實可行，此法將可大幅降低傳統煉鐵製程CO₂之排放。

關鍵詞：碳熱還原、生質煤、焙燒

In this study, the torrefied bio-coal was used to replace the commercial coal as a reduction agent and to provide part of heat source for carbothermic reduction. Biomass was torrefied at 250, 350 and 450°C for 30 min to produce torrefied bio-coals. Then, coal/ iron ore pellets were prepared from biomass, various torrefied bio-coals, commercial coals and iron ore powder to evaluate the carbothermic reduction efficiency. Experimental results showed that the iron metallization degrees (95.9±0.8%) of the bio-coal cases were comparable with that of commercial coal cases. The best performance case was torrefied bio-coal/ iron ore pellet made at 350°C. The best case saved 23.6 g/100g Fe of raw biomass and 2.2 min/100g Fe over that with commercial coal. The experimental results also showed that the innovative technology significantly reduced CO₂ emissions.

Key words: carbothermic reduction, biomass, torrefaction

一、前言

高爐煉鐵製程需經燒結及煉焦等原料前處理，整體製程流程冗長、耗能且污染嚴重；此外，高品位鐵礦和冶金煤料源取得愈趨不易、價格愈趨高漲；另一方面，高爐煉鐵製程產能缺乏彈性、調整不易，無法順應目前市場變動。在追求料源廣、低排碳、低能耗、高產率與高品質之思維下，煉鐵產業無不積極投入新能源材料與新煉鐵製程技術之開發。

在新能源材料之研發上，生質物相較化石能源之生命週期短，且具有碳中和之特性，可有效減少CO₂之排放；而生質物可經炭化或焙燒技術，快速而有效地提昇生質物之碳含量與熱值，去除水分、降低體積，成為特性較為一致的生質煤^(1,2)；其可替代化石燃料，藉由燃燒⁽³⁾、裂解⁽⁴⁾及氣化⁽⁵⁾等程序，獲取所需能源。生質煤之高碳含量特性，理論上應可做為煉鐵之還原

*—〇三年十月十七日在本會—〇三年會宣論之論文
中國鋼鐵股份有限公司 鋼鐵研究發展處 ¹工程師 ²正研究員 ³研究員

劑，但仍需進一步研究確認，若證實可行，將可大幅提昇生質煤之應用。另一方面，為免除高爐煉鐵所需之高污染、高能耗煉焦及燒結製程，並可使用較低品級礦源為原料⁽⁶⁻⁹⁾，在現有新煉鐵製程技術中，碳熱還原反應極具潛力⁽¹⁰⁾；碳熱還原係將鐵礦粉粒與煤礦粉粒混拌後製成球團，再將球團置於惰性且高溫之環境下進行還原，而產生之 CO 亦可間接還原鐵氧化物，生成直接還原鐵 (Direct Reduced Iron, DRI)。

基於上述背景，本研究嘗試以焙燒油棕生質煤取代傳統煤炭作為碳熱還原之還原劑及部分熱量來源，結合新能源材料及新煉鐵製程技術，提昇碳熱還原之環保效益。過去雖有成功以生質物或生質煤做為碳熱還原劑之研究報導⁽¹¹⁻¹⁶⁾，然未有生質物經焙燒後煤應用於碳熱還原煉鐵之研究。鑑於此，本研究將進行輕、中及重度焙燒之油棕生質煤產製，探討不同生質煤配料之球團於碳熱還原反應之特性，以決定油棕生質煤應用於鐵碳複合球團還原反應之技術可行性。

二、研究方法

全球棕櫚油產業之油棕果農業廢棄物年排出量高達 1.4 億噸⁽¹⁷⁾，本研究即選用該產業之廢棄油棕果纖維 (Oil palm fiber, OPF) 做為本研究之生質物試樣；以北韓之商用無煙煤 (簡稱 Coal, $\Phi < 200\text{mesh}$) 作為化石還原劑進行比較；而鐵礦則選用含總鐵 68.57% 之乾燥 Citic 鐵礦粉 ($\Phi < 200\text{mesh}$) 作為鐵礦試樣。生質煤 (生質還原劑) 以乾燥之 OPF 顆粒 ($\Phi \times L = 7 \times 18\text{mm}$) 置於實驗室級批次式生質物低溫炭化實驗設備焙燒產製，焙燒溫度為 250、350 及 450°C，分別進行 30min 之輕、中及重度焙燒，以比較輕度焙燒 (Light-BT)、中度焙燒 (Mild-BT) 及重度焙燒 (Severe-BT) 生質煤之特性及其應用於碳熱還原煉鐵上之表現。每批次生質煤產製，使用 OPF 原樣重量 $60 \pm 0.5\text{g}$ ，以 2500ml min^{-1} 氮氣做為攜帶氣體，並維持焙燒過程之惰性氣氛；OPF 焙燒後之固態產物即為生質煤，最後再以刀片式高速破碎機破碎成粉末狀，再過 200mesh 篩並乾燥至水分為 0%，以做為生質還原劑，並進行近似分析、元素分析及熱值測試。

煤鐵複合球團試樣之配比以還原劑中之固定碳含量作為碳源，並以鐵礦中與鐵元素結合之氧含量作為鐵礦還原所需之 $(\text{C/O})_{\text{mol}}$ 計算依據，配比以 $(\text{C/O})_{\text{mol}} = 1$ 進行計算，並另外添加 1% 之助黏劑 (矽藻土) 及 3% 純水以增加試樣之黏著性；原料先以精密天秤各自秤取所需之重量後，再進行 30min 之劇烈手動混合，再以單軸油壓成型機施以 1.5t 之壓力，持壓 3sec 成型，壓鑄所得之圓柱型煤鐵複合球團試樣 (Pellet, $\Phi \times L = 15 \times 20\text{mm}$)，單顆重量約為 10g，以 75°C 烘乾至水分為 0%。最後再以大型熱重量分析儀進行 1200°C、30min 之碳熱還原試驗，每批次試驗使用一顆試樣進行，並以 1000ml min^{-1} 氮氣做為攜帶氣體並維持反應過程之還原氣氛，反應過程中，每 10sec 記錄一筆重量數據；反應結束後得到之產物即為直接還原鐵 (DRI)，並進行化學分析，以確認其還原表現。為確保試驗品質之準確性，本研究中之各項試驗及特性分析，皆重複進行二次以上，且差異皆於 $\pm 5\%$ 以內。

三、結果與討論

3.1 不同程度焙燒對油棕果纖維之影響

油棕果纖維 (OPF) 經由焙燒後，外觀色澤及特性變化與未焙燒前差異顯著。由圖 1 可知，OPF 外觀色澤由土黃色轉為棕黑色，且溫度愈高，顏色則更趨於黑色，其顆粒試樣於研磨後，色澤之差異更為顯著。在特性之改變上，由近似組成分析之結果 (圖 2) 可知，中度及重

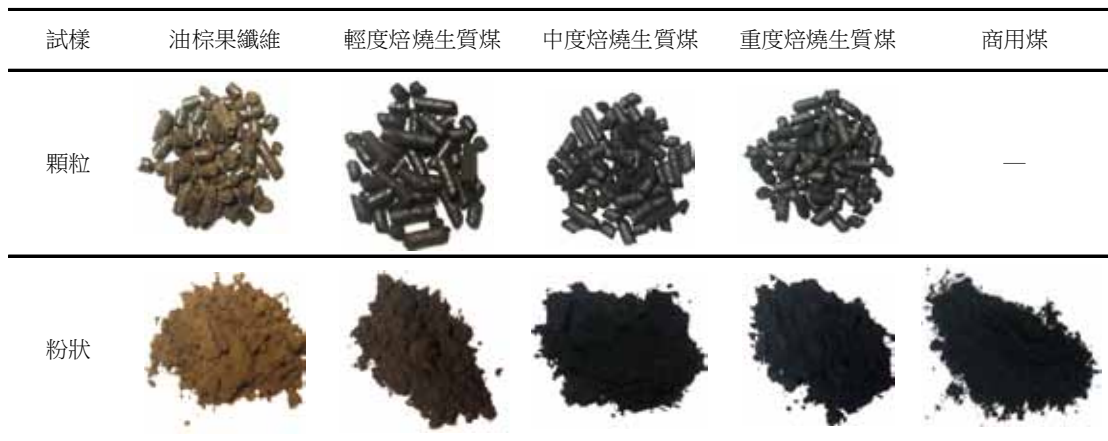


圖 1 油棕果纖維焙燒前後及商用煤之外觀

度焙燒可有效降低 OPF 之揮發分 (Volatile Matter, VM), 進而相對提高固定碳 (Fixed Carbon, FC) 含量; 輕度焙燒約可去除 7.8% 之 VM, 而固定碳含量則僅可提高 7.9%, 將溫度提昇至 350 °C 進行中度焙燒時, 可去除 34.6% 之 VM、提高 29.2% 之 FC, 然而重度焙燒之結果, 僅較中度焙燒多去除 10.6% 之 VM 及多提昇 7.5% 之 FC。輕度焙燒對生質物特性改變效果較不顯著, 而中度焙燒效益則高於重度焙燒。

在化學成份之效益可由表 1 油棕果纖維焙燒前後及商用煤之化學式、H/C 及 O/C (原子比) 得知, OPF 可經由焙燒提昇碳含量、降低氧及氮含量; 輕度焙燒對 O/C 降低效益較小, 而中度焙燒可有效提昇碳含量, 但重度焙燒卻不隨溫度增加而提昇。另一方面, 焙燒溫度愈高, 則生質煤產率即愈低 (表 2)。

而因相對固定碳含量大幅度之增加, 使得生質煤熱值相對提昇, 由未焙燒前之 16.1J/g 可分別提昇至 18.4 (輕度焙燒)、21.5 J/g (中度焙燒) 及 21.7J/g (重度焙燒), 較原有熱值提昇 12.5-26.0%。由於重度焙燒生質煤之固定碳含量未顯著提昇, 故對於熱值提昇則相較中度焙燒生質煤平緩。此外, 綜合產率及熱值之考量, 可由能量留存率進行評估, 當焙燒溫度愈高時, 產率持續下降, 而未見熱值明顯提昇, 導致能量留存率顯著下降。

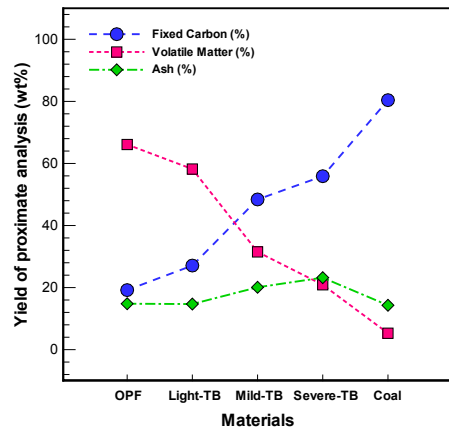


圖 2 油棕果纖維焙燒前後及商用煤之近似分析

表 1 油棕果纖維焙燒前後及商用煤之化學式、H/C 及 O/C (原子比)

試樣	化學式	O/C	H/C
油棕果纖維	$CH_{0.106}O_{0.727}N_{0.022}S_{0.003}$	0.545	1.267
輕度焙燒生質煤	$CH_{0.091}O_{0.580}N_{0.020}S_{0.002}$	0.435	1.090
中度焙燒生質煤	$CH_{0.058}O_{0.264}N_{0.019}S_{0.001}$	0.198	0.694
重度焙燒生質煤	$CH_{0.092}O_{0.144}N_{0.017}S_{0.002}$	0.108	1.100
商用煤	$CH_{0.007}O_{0.026}N_{0.001}S_{0.003}$	0.020	0.090

表 2 油棕果纖維焙燒產率及能量表現

試樣	產率* (%)	熱值 (J/g)	熱值提昇率** (%)	能量留存率*** (%)
油棕果纖維	—	16.1	—	100.0
輕度焙燒生質煤	78.2	18.4	12.5	89.4
中度焙燒生質煤	47.1	21.5	25.3	63.0
重度焙燒生質煤	39.2	21.7	26.0	52.9
商用煤	—	26.4	—	—

過去生質物焙燒研究報導中曾提出「能量與質量共效益指標 (Energy-Mass Co-benefit Index, EMCI= 能量留存率(%) - 產率(%))」之概念⁽¹⁸⁾，即在能去除生質物最高質量之同時，留存最高能量之概念；此指標可精簡比較生質物藉由焙燒將生質物去蕪存菁、使焙燒後之生質物成為可用燃料之程度。因過去焙燒相關研究皆以提昇生質物熱值為研究重點，而欲將生質物改質做為較佳之碳熱還原煉鐵還原劑 (碳源)，則應針對固定碳進行評估，故本研究延伸 EMCI 之概念，提出「碳量與質量共效益指標 (Carbon-Mass Co-benefit Index, CMCI= 固定碳留存率(%) - 產率(%))」，以做為碳熱還原劑之評估指標；高 CMCI 指標意即當生質物進行改質後，可去除較多生質物質量之同時，亦可留存較多之固定碳。由圖 3 可知，輕度焙燒對於 CMCI 及 EMCI 之效益皆不彰顯，而中度焙燒效益顯著，但重度焙燒對 CMCI 之效益趨緩；特別是在 EMCI 之效益上，重度焙燒效益則較中度焙燒差。總結 OPF 焙燒結果，重度焙燒不僅耗費熱能且對於 EMCI 及 CMCI 之效益並未相對提昇；基於上述試驗結果，本研究認為以中度焙燒進行 OPF 改質較為適當。

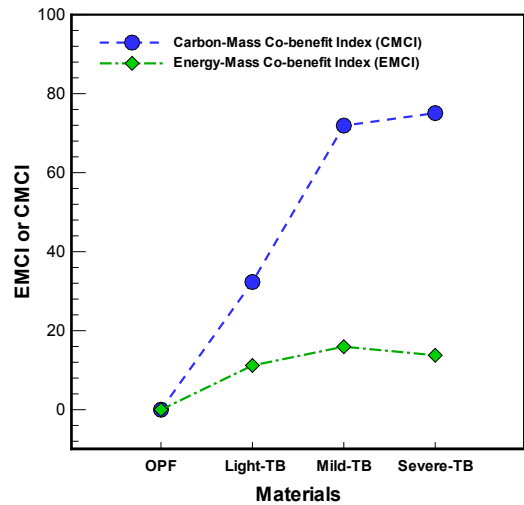


圖 3 油棕果纖維焙燒前後之 CMCI 與 EMCI

3.2 生質煤應用於鐵礦碳熱還原之反應分析

圖 4 表示煤鐵複合球團試樣 (以 $(C/O)_{mol}=1$ 為製備基準) 時，其生質煤 (還原劑) 與鐵礦之重量配比。由該表可知，因生質物經由焙燒後，可大幅提昇其含碳量，在單位試樣重量下，隨生質煤含碳量之增加，其所需之還原劑重量可隨之降低，進而可摻配較多之鐵礦來參與碳熱還原反應。若生質物未經焙燒即做為碳熱還原之還原劑，則所需摻配之生質煤重量需達 51.0%，而鐵礦僅可摻配 49.0%；倘以焙燒效益較為優良之中度焙燒試樣進行配製，則僅需 29.2% 之生質煤，相對鐵礦摻配量可達 70.8%。

表 3 列出煤鐵複合球團在不同碳熱還原反應時間點之重量殘餘率，由該表可知，使用生質物或生質煤進行鐵礦碳熱還原時，因其含碳量愈低、揮發分愈高，而碳量愈低進而影響配製複合球團試樣時，所需摻入之生質煤重量百分比增加，最終導致整體試樣易被裂解之物質較多，

故其歷經碳熱還原反應 5-10min 間，其熱重損失情況相當劇烈，以生質物摻配之球團試樣為例，5min 之反應時間即造成 50.0% 之重量損失，而在反應 10min 之後，反應趨緩，重量損失微小，各試樣在後續 20min 之反應時間內，重量損失平均僅損失 1.4%；換言之，過長之反應時間對碳化反應影響不大。當球團使用商用煤做為還原劑時，因其碳含量密度較高，故所需摻配之還原劑用量較少，故其所配球團試樣含有易裂解物質相對較少，因此，反應初始階段之重量損失較少，在 5min 時僅損失 14.5%；而在後段 20min 之反應中共損失 7.6%，代表其反應緩慢但仍持續發生。簡言之，使用 OPF 或焙燒後之 OPF 試樣，其趨近反應終止點較使用商用煤做為還原劑者提前許多，倘於該終止點即停止反應，並分析其樣品品質後，若其鐵金屬還原率可達一定標準，則可證明以 OPF 或 OPF 生質煤做為鐵礦碳熱還原之還原劑，將可大幅縮短整體反應時間。

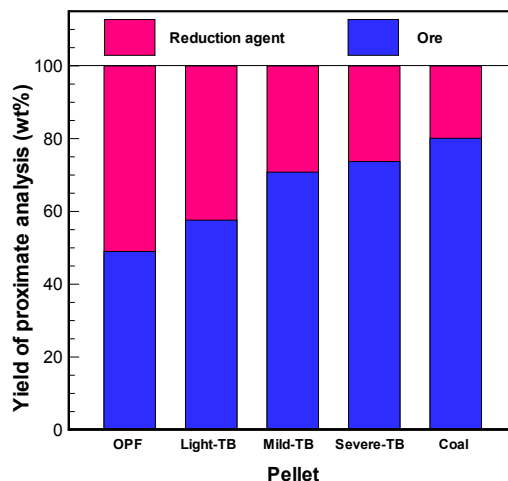


圖 4 煤鐵複合球團之配比

表 3 煤鐵複合球團之碳熱還原反應重量殘餘率 *

球團用煤種類	第 5 分鐘	第 10 分鐘	第 20 分鐘	第 30 分鐘
油棕果纖維	50.0	47.7	47.0	46.3
輕度焙燒生質煤	57.3	52.0	51.0	50.3
中度焙燒生質煤	69.2	60.8	59.8	59.4
重度焙燒生質煤	72.2	62.7	61.7	61.3
商用煤	85.5	72.2	65.0	64.6

* 重量殘餘率單位：%

在碳熱還原產物 (DRI) 之特性上，DRI 之化學分析結果指出，無論試樣係以原始生質物、各種焙燒程度之生質煤或商用煤做為還原劑，其金屬化率平均為 $95.9 \pm 0.8\%$ ，還原劑種類對金屬化率並無特定且明顯之影響，而殘碳率平均僅為 $2.7 \pm 0.9\%$ ，意即各種還原劑皆可充分於反應中所使用。由此結果可知，生質煤確實適合使用於碳熱還原煉鐵製程中。

表 4 煤鐵碳熱還原反應之單位反應器產能推估

球團用煤種類	生質物 *	生質煤 *	鐵礦 *	還原反應時間 **
油棕果纖維	158.4	158.4	152.3	21.8
輕度焙燒生質煤	149.1	116.6	158.4	22.0
中度焙燒生質煤	134.9	63.5	154.3	24.0
重度焙燒生質煤	143.4	56.2	157.5	23.5
商用煤	—	38.2	154.2	34.6

* 單位：g/100g Fe ** 單位：min/100g Fe

本研究以試驗時所使用之反應器做為產能評估之基準（10g 原料 / 次），計算生產 100g 之金屬鐵，其產能由表 4 可知，以中度焙燒生質煤做為鐵礦碳熱還原之還原劑，較生質物未焙燒時做為還原劑，約可減少 23.6 g/100g Fe 之生質物原料量；而在反應時間上，則以反應擬似終止時間點，進行各批次碳熱還原所需時間計算，再以單位反應器容積進行鐵金屬之產能計算，由表 4 可知，使用中度焙燒生質煤做為碳熱還原之還原劑者，所需反應時間則較使用商用煤者縮短 2.2 min/100g Fe。

四、結 論

本研究證實生質物經焙燒後產製之生質煤可代替商用煤作為鐵礦碳熱還原之還原劑，其碳熱還原反應可獲得之鐵金屬化率與使用商用煤做為還原劑者接近（ $95.9 \pm 0.8\%$ ），且各試樣之殘碳量率平均僅 $2.7 \pm 0.9\%$ 。在不同程度焙燒之生質煤中，中度焙燒生質煤因炭化反應劇裂，使其 CMCI 較高，因此煤鐵複合球團於固定 C/O 下，以中度焙燒生質煤所造之試樣，在本研究試驗基礎下，可節省 23.6 g/100g Fe 之最初生質物原料量。使用中焙燒生質進行碳熱還原煉鐵，則較使用商用煤可縮短 2.2 min/100g Fe 之反應時間。

五、參考文獻

- (1) Arias B, Pevida C, Feroso J, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ, Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology* 2008; 89:169-175.
- (2) Deng J, Wang GJ, Kuang JH, Zhang YL, Luo YH, Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009; 86:331-337.
- (3) Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008; 87:844-856.
- (4) Wannapeera J, Fungtammasan B, Worasuwannarak N, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011; 92:99-105.
- (5) Couhert C, Salvador S, Commandr'e, JM, Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel* 2006; 88:2286-2290.
- (6) 劉世賢、洪德賢、蔡辛慈，電弧爐塵碳熱還原之探討，*礦冶* 1995; 4:109-119.
- (7) 劉世賢，一貫鋼廠固雜料碳熱還原反應特性探討，*技術與訓練* 2006; 31(2):56-65.
- (8) 劉世賢，鋼廠固雜料碳熱還原特性及製程介紹，*工程* 2007; 80(3):109-119.
- (9) 劉世賢，鋼廠固雜料產出及其資源化技術介紹，*中工高雄會刊* 2010;18(2):56-63.
- (10) 蔡辛慈，新煉鐵製程法之介紹，*化工技術* 2004; 12(12):147-164.
- (11) Ueki Y, Yoshiie R, Naruse I, Ohno KI, Maeda T, Nishioka K, Shimizu M. Reaction behavior during heating biomass materials and iron oxide composites. *Fuel* 2013; 104:58-61.
- (12) Zuo HB, Hu ZW, Zhang JL, Li J, Liu ZJ. Direct reduction of iron ore by biomass char. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2013; 20(6):514-521.
- (13) Luo S, Yi C, Zhou Y. Direct reduction of mixed biomass-Fe₂O₃ briquettes using biomass-generated syngas. *Renewable Energy* 2011; 36:3332-3336.
- (14) Fu JX, Zhang C, Hwang WS, Liao YT, Lin YT. Exploration of biomass char for CO₂ reduction in RHF process for steel production. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012; 8:143-9.
- (15) 廖益廷，以生質炭為碳熱還原反應之還原劑的特性研究，*國立成功大學碩士論文* 2010.
- (16) 林耀堂，以椰殼炭與鐵礦進行碳熱還原之研究，*國立成功大學碩士論文* 2012.
- (17) Uemura Y, Omar W.N, Tsutsui T, Yusup SB, Torrefaction of oil palm wastes. *Fuel* 2011; 90:2585-2591.
- (18) Lu KM, Lee WJ, Chen WH, Liu SH, Lin TC, Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology* 2012; 123: 98-105. *