

钢渣湿法脱硫工艺试验研究

张顺雨, 贵永亮, 袁宏涛, 宋春燕, 王亚文
(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘要:以钢渣作为吸收剂利用自行设计的喷射鼓泡反应器进行烧结烟气脱硫的试验研究, 试验研究了钢渣作为新型脱硫剂脱硫效果的分析, 针对钢渣粒度、SO₂浓度、烟气流量、钢渣浓度等主要参数脱硫效率的影响。试验结果表明: 钢渣粒度为0.074 mm、SO₂浓度499.3 ppm、烟气流量5 m³/h、钢渣浆液浓度1.2%时, 钢渣的脱硫率在85%以上。因此, 钢渣在喷射鼓泡反应器中进行湿法脱硫是可行、有效的。

关键词:钢渣; 烧结烟气; 脱硫; 工艺参数

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.023

中图分类号:TD989;X756 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0108-04

钢铁行业是高能耗、高污染物排放的行业。据统计,我国2012年钢铁企业SO₂年排放量176万t,占全国工业SO₂排放总量的9.5%,其中有60%以上来自烧结烟气^[1-4],仅次于煤炭发电行业,居全国第二位^[5]。目前钢铁行业SO₂处理率仍在30%以下,而有色金属冶炼行业已达到80%以上^[6]。因此,烧结烟气脱硫成为钢铁企业降低SO₂排放的重点。

钢渣是炼钢和精炼过程中产生的主要副产品^[7],钢铁生产过程中,钢渣产量约为粗钢产量的10%~15%,但钢渣的利用率^[8]仅为20%,并且大多数处于堆放状态,大量的占用土地,还会造成环境污染。钢渣中含有大量的碱性物质,这些物质可以和SO₂发生反应,如能把钢渣作为脱硫剂,可以降低脱硫成本,又能使钢渣得到综合利用,达到“以废治废”的目的。

目前,我国科研工作者在利用钢渣脱除烧结烟气中的SO₂方面开展了诸多研究,也取得了一些成果^[9-15]。本研究针对喷射鼓泡反应器进行钢渣浆液烧结烟气脱硫工艺参数进行考察,包括钢渣粒度、SO₂浓度、烟气流量、钢渣浓度对脱硫率的影响,以提高钢渣的利用率和烧结烟气的脱硫效率,从而为钢渣烧结烟气脱硫的研究及应用提供理论基础。

1 研究材料与设备

1.1 试验原料

试验所用的钢渣取自唐钢钢厂,通过破碎、筛分

所得,钢渣研磨到粒度均在0.074 mm左右。X射线衍射分析其物相相图,见图1。

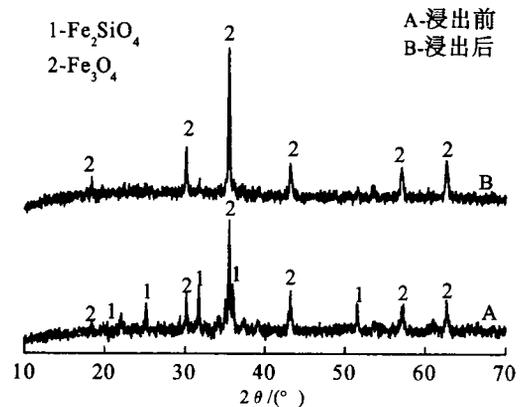


图1 钢渣X射线衍射

Fig. 1 X-ray diffraction of steel slag

从图1看出,该钢渣中主要成分是(2CaO·SiO₂)、(3CaO·SiO₂)等。X射线荧光衍射分析钢渣各组分含量,见表1。

表1 钢渣的主要成分/%

Table 1 Main composition of steel slag

CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃
43.21	15.67	9.12	6.62	12.28	1.76

1.2 试验设备与方法

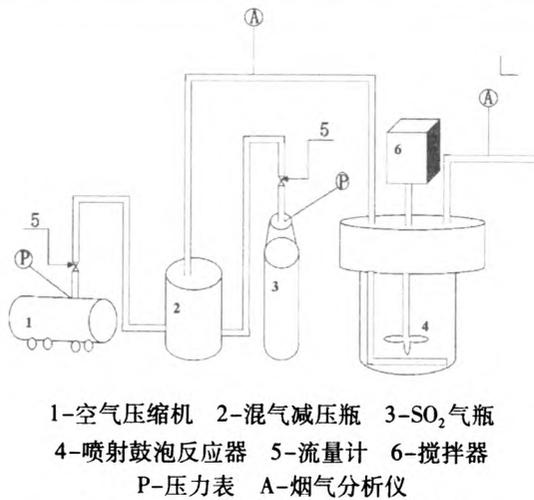
钢渣浆液烧结烟气脱硫试验所用的设备为自行设计的喷射鼓泡反应器反应装置,见图2。

收稿日期:2016-05-20

基金项目:河北省自然科学基金-钢铁联合基金资助项目(E2014209213);河北省高等学校科学研究计划资助项目(Q2012076)

作者简介:张顺雨(1990-),男,硕士研究生,主要从事烟气脱硫方面的工作。

通讯作者:贵永亮,E-mail:gyl@heuu.edu.cn;guiyongliang@gmail.com



1-空气压缩机 2-混气减压瓶 3-SO₂气瓶

4-喷射鼓泡反应器 5-流量计 6-搅拌器
P-压力表 A-烟气分析仪

图2 钢渣烧结烟气脱硫试验装置

Fig.2 Sketch of the test apparatus for sinter flue gas desulfurization with slag slurry

试验烟气用 SO₂ 与空气混合模拟而成。其中钢渣脱硫液是由钢渣与清水按研究方案配制。实验过程采用半连续的操作方式,通过调节烟气流量,控制进出口 SO₂ 的含量,利用烟气分析仪定式记录出口 SO₂ 的含量。

SO₂ 浓度是由烟气分析仪分别在反应器进、出口测定。反应的脱硫率为 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\%$, η 为反应的脱硫率, C_1 是脱硫前烟气中 SO₂ 的浓度, C_2 是脱硫后烟气中 SO₂ 的浓度。

2 试验结果与讨论

文中的脱硫率是指模拟钢渣烧结烟气脱硫实验条件下 6 h 的平均脱硫率。

2.1 钢渣平均粒度对钢渣脱硫率的影响

钢渣的粒度是影响脱硫的重要因素。在 SO₂ 浓度为 499.3×10^{-6} 、烟气流量为 5 m³/h、钢渣浓度为 1.2% 的条件下,钢渣粒度从 1.08 ~ 0.048 mm 变化时,钢渣粒度对脱硫率的影响见图 3。

从图 3 可以看出钢渣的平均粒度越小,钢渣浆液的脱硫率就越高。对于一定浓度的钢渣浆液,钢渣平均粒度越小,其比表面积越大,单位体积液相 SO₂ 与固相钢渣的接触面积增大,反应速度加快,有利于钢渣浆液对模拟烧结烟气中 SO₂ 的吸收,故小粒度的钢渣脱硫率较高。但是钢渣的平均粒度过小,相应钢渣粉磨动力消耗增加。钢渣平均粒度在小于 0.074 mm 时再降低钢渣的平均粒度,其相应脱硫率增加幅度趋于平缓。综合考虑钢渣浆液模拟烧结烟气脱硫率和钢渣破碎研磨动力消耗,钢渣模

拟烧结烟气脱硫过程中适宜的平均粒度应控制 0.074 mm 左右。

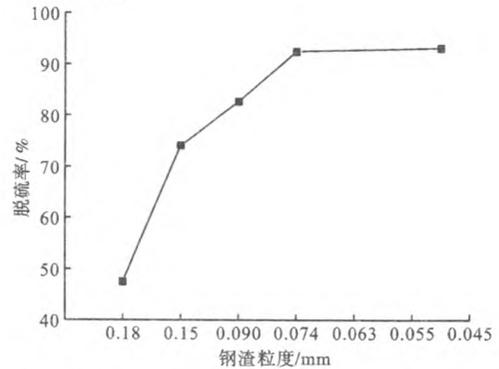


图3 烧结烟气中钢渣平均粒度对钢渣脱硫率的影响

Fig.3 Effect of particle size of breeze in the sinter fuel gas on desulfurization degree

2.2 烧结烟气中 SO₂ 浓度对钢渣浆液脱硫的影响

在烧结烟气流量为 5 m³/h、钢渣浆液浓度为 1.2%,钢渣平均粒度为 0.074 mm,模拟烧结烟气中不同 SO₂ 浓度对钢渣脱硫率的影响见图 4。

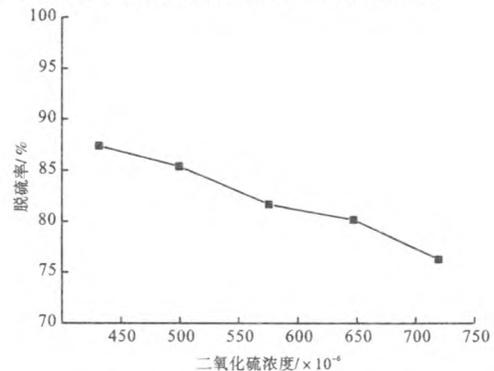


图4 烧结烟气中 SO₂ 浓度对钢渣脱硫率的影响

Fig.4 Concentration of SO₂ on the comparative test

由图 4 可知,在烧结烟气 SO₂ 浓度波动范围内,钢渣浆液烧结烟气脱硫率随 SO₂ 浓度的升高而降低。由于试验是在喷射鼓泡反应器中进行的半连续操作,喷射鼓泡反应器中钢渣的含量是定值。对于相同的脱硫率,进口烟气 SO₂ 浓度越大,钢渣浆液烧结烟气脱硫所消耗的 CaO、MgO 就越多,同时钢渣浆液脱硫的 SO₂ 分压增大,更加有利于 SO₂ 向钢渣浆液扩散,加快反应速率,钢渣模拟烧结烟气脱硫的效率就越高。当喷射鼓泡反应器二氧化硫的浓度较低时,喷射鼓泡反应器中 CaO、MgO 含量是一定的,钢渣浆液模拟烧结烟气脱硫消耗 CaO、MgO 的速率较慢,能保持较长时间的脱硫率。SO₂ 浓度在 499.3×10^{-6} 左右时,烧结烟气脱硫率变化平缓,同时根据实

际工业生产的需要,在软锰矿烧结烟气脱硫时烧结烟气中二氧化硫浓度应该控制在 499.3×10^{-6} 左右。

本试验的实质是加深钢渣浆液模拟烧结烟气脱硫的规律,不是特别针对钢厂排出低浓度二氧化硫加以限制。实际情况是钢渣处理高浓度的二氧化硫更加有利,当烧结烟气中 SO_2 浓度含量增加, SO_2 在烧结烟气中的分压增大,有利于 SO_2 向钢渣浆液中扩散,使气-液传质动力加快,钢渣浆液烧结烟气脱硫率就越高。

2.3 烧结烟气流速对钢渣浆液脱硫的影响

在 SO_2 浓度为 499.3×10^{-6} 、钢渣浆液浓度为 1.2%,钢渣粒度为 0.074 mm,本组试验对烟气流速从 $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 到 $7 \text{ m}^3/\text{h}$ 变化时,气体流速对脱硫率的影响见图 5。

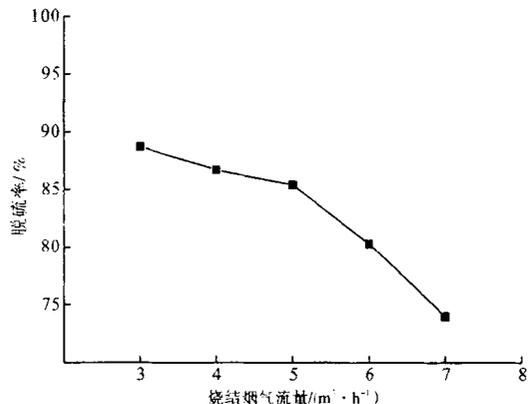


图 5 烧结烟气流速对钢渣脱硫率的影响

Fig. 5 Effect of airspeed desulfurization degree

从图 5 可知,钢渣浆液烧结烟气脱硫反应的脱硫率随烧结烟气流量的降低而升高。由于钢渣模拟的烧结烟气脱硫为气-液-固三相传质的反应过程,模拟烧结烟气流量降低,则烧结烟气在钢渣浆液中的停留时间变长,促进钢渣中有效成分 CaO 、 MgO 与 SO_2 水溶液的充分接触,利于脱硫反应的进行,脱硫率升高,但是,如果烧结烟气流量过小,反应器内的液体就可能无法形成循环流,甚至导致钢渣颗粒沉降。在保证足够脱硫率的情况下,软锰矿烧结烟气脱硫过程中烧结烟气流量应该控制在 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右。

2.4 钢渣浆液的浓度对烧结烟气脱硫的影响

在 SO_2 浓度为 499.3×10^{-6} 、烟气流量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下,本组试验对钢渣浆液浓度从 0.6% 到 1.5% 变化时,钢渣浆液浓度对烧结烟气脱硫率的影响见图 6。

从图 6 可知,钢渣浓度越高,烧结烟气脱硫反应

的脱硫率越高。由于钢渣浆液浓度的升高,液相中有效成分氧化钙、氧化镁与二氧化硫比值增大,液相中悬浮的钢渣颗粒增加,喷射鼓泡区破碎气泡变多,使得反应区固-液接触面积增加,促进反应发生,利于烧结烟气中 SO_2 的吸收。但是在钢渣浓度为 1.2% 以后再升高,脱硫率的增加幅度却并不明显,这是由于钢渣浆液浓度过大会使混合浆液密度及流体间的各相摩擦阻力增加,液体循环速率下降,从而使得反应过程受阻。因此,钢渣模拟烧结烟气脱硫过程中钢渣适宜的浓度控制在 1.2% 左右比较适宜。钢厂实际生产过程中钢渣应该及时补充新鲜的钢渣浆液,在连续的工业生产作业中,使喷射鼓泡反应器内保持较高的脱硫率。

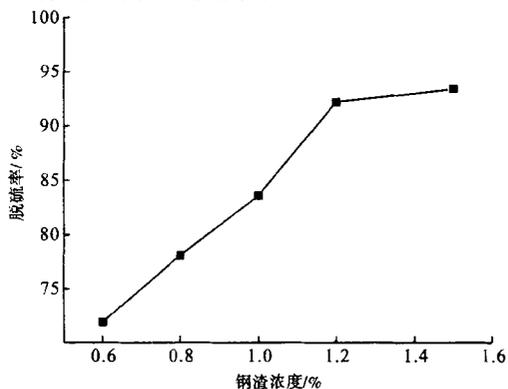


图 6 钢渣浓度对脱硫率的影响

Fig. 6 Effect of steel slag concentration on desulfurization degree

2.5 钢渣脱硫后 XRD 检测

对钢渣模拟烧结烟气脱硫后产物进行 XRD 检测, X 射线衍射分析其物相相图见图 7。

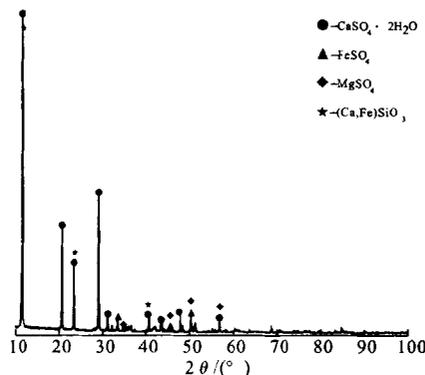


图 7 钢渣脱硫后 X 射线衍射

Fig. 7 X-ray diffraction of steel slag desulfurization

从 XRD 检测的结果得知,钢渣浆液脱硫后生成的物质有 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $FeSO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 。从衍射峰的高低得知钢渣脱硫后主要

生成物是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、 MgSO_4 , 次要的物质 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 没有参与反应。这是由于钢渣中的矿物硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、钙镁橄榄石 ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 等水化分解出 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 物质不参与反应, 而氧化钙、氧化镁、氧化亚铁在亚硫酸和溶解氧的条件下发生化学反应生成 CaSO_4 、 FeSO_4 、 MgSO_4 。

3 结 论

(1) 对钢渣湿法脱硫影响参数进行半连续操作试验, 钢渣的粒度、烧结烟气 SO_2 浓度、烧结烟气流速等都是影响实验效果的重要因素。综合考虑脱硫率及工艺成本, 以钢渣为脱硫剂的最佳实验条件为钢渣的平均粒度 0.074 mm 左右, 烧结烟气 SO_2 浓度 499.3×10^{-6} 左右, 烧结烟气流量 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右, 钢渣浆液浓度为 1.2% 左右, 在此条件下系统脱硫率可达 85% 以上。说明通过对工艺参数的调整可以使钢渣烧结烟气保持较高的效率。

(2) 对钢渣浆液脱硫产物进行 XRD 检测, 说明钢渣湿法脱硫并不是 SO_2 的简单物理吸附过程, 而是钢渣中的碱性氧化物与 SO_2 溶于水以后发生的化学反应, 是一种化学反应过程。因此, 钢渣作为一种新型脱硫剂不仅成本低, 而且脱硫效率高, 是一种既高效又廉价的脱硫剂。

参考文献:

- [1] 孙小跃, 梁宝瑞, 童震松. 烧结烟气性能的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(10): 2293-2295.
[2] 李玉然, 闫晓森, 叶锰, 等. 钢铁烧结烟气脱硫工艺现状

概述及评价[J]. 环境工程, 2014, 32(11): 82-87.

- [3] 魏淑娟, 王爽, 周然. 我国烧结烟气脱硫现状及脱硝技术研究[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 95-97.
[4] 赵春丽, 吴铁, 伯鑫, 等. 钢铁行业烧结烟气脱硫现状及协同治理对策建议[J]. 环境工程, 2014, 32(10): 76-78.
[5] 许艳玲, 杨金田, 蒋春来. 我国钢铁行业二氧化硫总量减排对策研究[J]. 环境与可持续发展, 2013(2): 30-34.
[6] 岑望来, 胡勇, 李进, 等. 烧结烟气脱硫技术现状[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(7): 27-30.
[7] 何环宇, 倪红卫, 刘吉钢, 等. 亚临界水对钢渣再生脱硫的作用[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊): 230-233.
[8] 张朝晖, 廖杰龙, 巨建涛, 等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(7): 1-4.
[9] 郭迎春, 丁希楼, 唐胜卫, 等. 废钢渣湿法烟气脱硫工艺实验研究[J]. 安徽工业大学学报, 2009, 26(3): 262-266.
[10] 于同川, 余才渊, 胡冠南. 基于湿法脱硫技术的钢渣脱硫剂性能研究[J]. 化学工程, 2009, 37(8): 58-55.
[11] 冯聚和, 王旭生, 柯少华. 转炉钢渣脱硫在烧结烟气中的基础研究[J]. 河北理工大学学报, 2010, 32(1): 6-9.
[12] 史汉祥, 刘常胜, 史跃展, 等. 钢渣、高炉渣用于烟气脱硫[C]. 2010年全国炼铁生产技术会议暨炼铁学术年会论文集(下), 北京: 中国金属学会生产技术与期刊部, 2010. 1134-1139.
[13] 朱金伟, 王凡, 任洪岩, 等. 钢渣作为湿法脱硫吸收剂的试验研究[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(3): 205-209.
[14] 徐露, 范鼎东, 夏能伟, 等. 钢渣微分用于烧结烟气干法脱硫的试验研究[J]. 烧结球团, 2015, 40(3): 48-52.
[15] 刘盛余, 邱伟, 汪雪婷. 柠檬酸强化钢渣湿法烧结烟气脱硫及机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1323-1328.

Experimental Study on Wet Desulfurization Technology of Steel Slag

Zhang Shunyu, Gui Yongliang, Yuan Hongtao, Song Chunyan, Wang Yawen

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: With steel slag as the absorber using self-designed jet bubbling reactor of sintering flue gas desulfurization experiment research, the experimental research on steel slag as a new type of desulfurizer desulfurization effect analysis, in view of the steel slag particle size, SO_2 concentration, gas flow rate, steel slag concentration the influence of main parameters such as the desulfurization efficiency. The experimental results show that the steel slag particle size is 200 mesh, SO_2 concentration 499.3 ppm, flue gas flow $5 \text{ m}^3/\text{h}$, steel slag slurry concentration 1.2%, steel slag desulfurization rate over 85%. Therefore, the steel slag in the jet bubbling reactor for wet desulfurization is feasible and effective.

Keywords: Steel slag; Sintering flue gas; Desulphurization; Technological parameters