



布袋灰和膨润土对高炉炉顶煤气脱氯剂的影响

胡学武, 胡宾生, 贵永亮, 胡桂渊

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 在脱氯剂制备过程中添加布袋灰和膨润土制得高炉炉顶煤气专用脱氯剂, 考察了布袋灰含量、膨润土含量、焙烧温度对高炉炉顶煤气脱氯剂的影响, 并得到了较为适宜的制备工艺。研究表明: 布袋灰可以克服消石灰单一组分脱氯剂氯容量低的缺点, 减弱了高炉煤气中 CO₂ 气体对脱氯剂性能的不利影响; 适当比例的膨润土不仅可以改善活性成分的分散度, 提升脱氯剂的化学性能, 还能使脱氯剂保持较高机械强度; 适宜的焙烧温度可以提高脱氯剂活性, 改善脱氯剂的孔隙结构。高炉炉顶煤气脱氯剂的较为适宜的制备工艺: 布袋灰的含量控制在 8% 左右, 黏结剂的含量控制在 6% 左右, 将各种原料混合均匀, 加适量蒸馏水混匀, 挤压成小圆柱型, 烘干后在 400℃ 下焙烧制得。本试验制备的高炉炉顶煤气脱氯剂在反应 19.25 h 后穿透氯容量达到 17.33%, 机械强度达到了 60.5 N/cm³。并且为布袋灰的综合利用又开辟了新的领域。

关键词: 布袋灰; 膨润土; 脱氯剂; 高炉炉顶煤气

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.03.023

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 03-0109-05

高炉炉顶煤气中 HCl 气体主要由原燃料带入高炉的氯经过复杂的物理化学变化产生, 给煤气管道系统和 TRT 带来了严重的危害^[1-3]。目前高炉炉顶煤气脱氯剂在脱氯效率与成本上无法满足高炉煤气脱氯的需求^[4-5]。布袋灰是高炉炼铁的废弃物, 其中含有氧化钙、氧化锌、氧化钠、氧化钾, 氧化镁等可利用组分^[6-7], 而这些组分都是高炉炉顶煤气脱氯剂的活性组分。膨润土作为黏结剂被广泛应用到球团制造领域, 能有效提高球团矿的机械强度。因此, 系统研究布袋灰和膨润土对高炉炉顶煤气脱氯剂的影响很有意义。

1 试验过程

高炉炉顶煤气脱氯剂的制备以布袋灰和消石灰为主要活性成分, 膨润土为黏结剂, 加适量的蒸馏水混匀, 采用混捏法制成圆柱状颗粒, 经焙烧后制备高炉炉顶煤气脱氯剂。试验以布袋灰含

量、膨润土含量、脱氯剂焙烧温度作为变量。采用卧式固定床反应器进行高炉炉顶煤气中 HCl 气体的脱除。固定床反应器为 $\Phi 80 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 的石英管, 将粒径为 4~6 mm 的脱氯剂装入固定床反应器。根据高炉炉顶煤气的实际条件, 脱氯试验的温度控制为 150℃, 模拟高炉炉顶煤气主要化学成分控制为 CO/CO₂/N₂/H₂=20/20/59/1, H₂O 含量控制在 10 g/m³, 煤气中 HCl 气体初始浓度控制在 163 mg/m³, 煤气流量控制在 5 L/min。

在高炉炉顶煤气中 HCl 气体的脱除过程中, HCl 气体含量超过 1.63 mg/m³ 时, 认为脱氯剂已经被穿透, 从高炉炉顶煤气通气开始到脱氯剂被穿透持续的时间定义为脱氯剂穿透时间; 脱氯剂穿透时吸收氯的质量分数称之为穿透氯容量, 以脱氯剂穿透时间和穿透氯容量来评价脱氯剂的化学性能。采 Everlution300 紫外可见分光光度计测量氯容量, 实验后取料层中间位置的脱氯剂进行穿透氯容测

收稿日期: 2016-07-20

基金资助: 国家自然科学基金资助项目 (51274080)

作者简介: 胡学武 (1991-), 男, 硕士生, 研究方向为高炉炼铁

通讯作者: 胡宾生 (1958-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高炉炼铁。

量。随机抽取 50 个成品脱氯剂，用颗粒强度测定仪测定脱氯剂的径向抗压碎强度，以脱氯剂的径向抗压碎强度均值来评价脱氯剂的机械强度。采用 Quanta650FEG 场发射扫描电子显微镜对不同含量膨润土的脱氯剂样品的径向表面形貌进行观察拍摄。未焙烧的脱氯剂采用德国耐驰公司生产的 STA449F3 型综合热分析仪进行差热分析。采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对不同焙烧温度后的脱氯剂样品进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 布袋灰含量对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响

布袋灰含量对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响主要结果见图 1，由图 1 可以看出，随着布袋灰含量的增加，脱氯剂的穿透氯容量和穿透时间逐步提高，当其含量为 8% 时，穿透氯容量和穿透时间都达到最大值。随着布袋灰含量的增大，脱氯剂的穿透氯容量和穿透时间大幅下降；脱氯剂在反应前后径向抗压碎强度的均值随着布袋灰含量的上升持续增加，但是增加幅度逐步降低，脱氯剂的机械强度得到显著改善。

张波等^[5]认为高炉煤气中含有 CO₂ 大约为 22%，在高炉炉顶煤气温度下 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 容易发生反应生成 CaCO₃，而 CaCO₃ 的摩尔体积比 CaCl₂ 大，一定程度上会堵塞脱氯剂中的微孔，从而阻碍脱氯反应的顺利进行，所以消石灰单一活性组分的脱氯剂的化学性能较差。从表 1 可以看出布袋灰中含有的 CaO、K₂O、Na₂O 等碱性物质在制备脱氯剂过程中反应生成 Ca(OH)₂、KOH、NaOH 等碱性物质是活性很高的脱氯成分。由于含有一定量 SiO₂、Al₂O₃ 等活性物质，布袋灰粒度小表面能很高、比表面积较大，布袋灰和消石灰二者配比合适可以制备出孔隙结构适当的脱氯剂，Weinell 等^[8]认为脱氯反应的限制环节为 HCl 气体在脱氯剂固相中的内扩散，遵循未反应核模型。适宜的孔隙结构大大改善了脱氯反应

的扩散动力学条件，使 HCl 分子更容易进入脱氯剂的微孔与活性组分发生有效碰撞而充分反应，进而克服了消石灰单一活性组分的脱氯剂的化学性能较差的缺点。当布袋灰的含量为 8% 时，制得的脱氯剂的孔隙结构的扩散动力学条件最佳，脱氯剂化学性能最优。在脱氯剂的制备过程中布袋灰中 Na⁺、K⁺ 进入到 Ca(OH)₂ 的晶格中，改善了脱氯剂晶格结构及物化性能，且布袋灰颗粒的比表面积很大、吸附力强，所以改善了脱氯剂的孔隙结构和结晶强度，改善了脱氯剂的机械强度。因此，随着布袋灰含量的增加，脱氯剂的机械强度持续变大。综合考虑高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度，布袋灰的含量应控制在 8% 较为适宜。

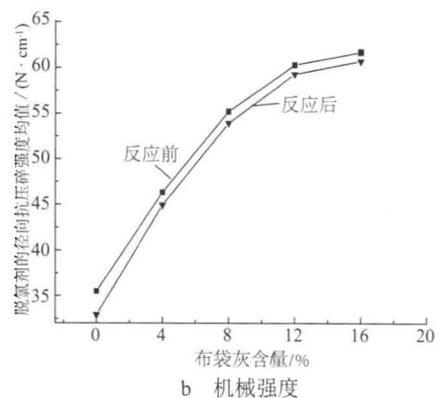
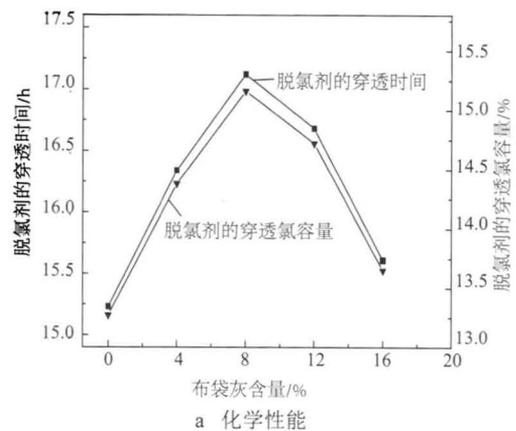


图 1 布袋灰含量对脱氯剂化学性能和机械强度的影响
Fig. 1 Effect of content of bag dust on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent

表 1 布袋灰的主要化学组成 /%
Table 1 Main chemical composition of bag dust

CaO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
11.57	7.83	4.98	3.41	1.85	7.21	2.96	31.26

2.2 膨润土含量对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响

膨润土含量对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响见图2,从图2可以看出,随着膨润土含量的提高,高炉炉顶煤气脱氯剂的穿透氯容量和穿透时间逐步增大,当膨润土的含量为6%时,脱氯剂的化学性能达到最佳,穿透氯容量和穿透时间分别达到17.34%和19.25 h。当膨润土的含量超过6%时,穿透氯容量和穿透时间随着膨润土含量的增加大幅下降,脱氯剂的化学性能变差。脱氯剂的机械强度随膨润土含量的增大呈一直递增的规律,当膨润土的含量从2%到6%时,机械强度由49.6 N/cm³增加到60.5 N/cm³,增幅较大;但是当膨润土的含量超过6%时,递增的速度显著放缓。

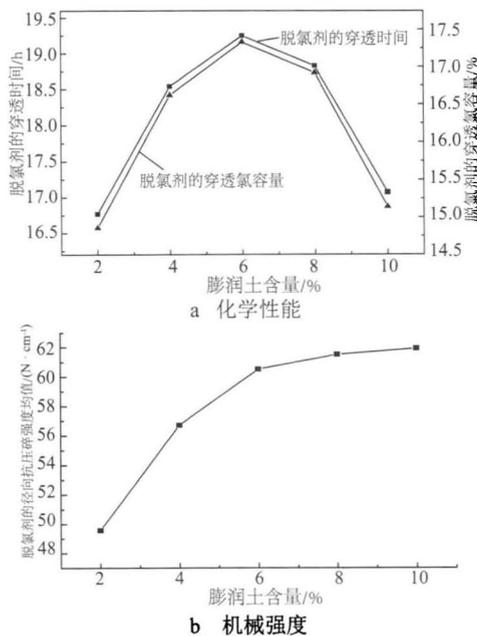


图2 膨润土含量对脱氯剂的化学性能和机械强度的影响
Fig. 2 Effect of content of bentonite on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent



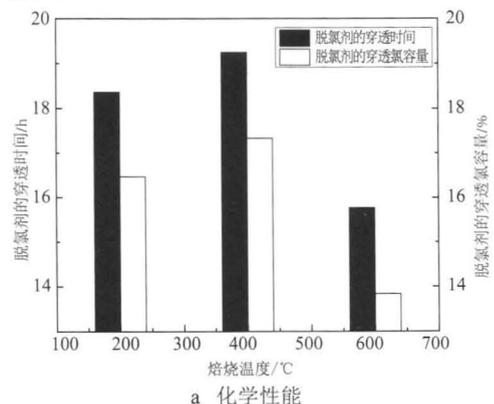
a- 膨润土含量为2% b 膨润土含量为6% c- 膨润土含量为10%
图3 不同膨润土含量的脱氯剂的切面扫描电镜(10000×)
Fig. 3 SEM images of the dechlorinating agent made with different content of bentonite (10000×)

作为黏结剂的膨润土主要成分蒙脱石,具有较高的吸水膨胀性、吸附性、胶体分散性、比表

面积大等优良的理化性能,在脱氯剂中加入蒙脱石可以为其提供骨架结构,改变活性组分的形态构造,使活性组分均匀分散在膨润土的周围,尤其是蒙脱石具有特殊的晶体层间结构,层间可以交换Na⁺、Ca²⁺等阳离子,在脱氯剂制备过程中促使活性组分的阳离子交换,从而细化晶粒,改善孔隙结构,增大比表面积。HCl气体与Ca(OH)₂反应后生成的水也可以进入这种特殊的层间结构,从而可以保持脱氯剂的骨架结构,进而优化脱氯剂的化学性能和机械强度。图3 SEM的图片证实了随着膨润土含量的增加,脱氯剂活性组分的分散性变好,脱氯剂内部晶粒细化,比表面积增大,脱氯剂的孔隙结构趋于适宜,脱氯剂的化学性能变好、机械强度增大。当膨润土的含量为6%时,活性组分在膨润土周围分布最均匀,晶粒显著细化,孔隙度最好,比表面积最大,这些促使此时脱氯剂的化学性能达到最好,机械强度较大。但是膨润土含量过高会导致黏结剂团聚现象,脱氯剂内部颗粒的比表面积变小,孔隙度变小。虽然脱氯剂的机械强度得以加强,但是活性组分周围过多的膨润土阻碍了HCl气体与活性组分的脱氯反应,脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量大幅降低,脱氯性能变差。综合考虑,膨润土的含量应控制在6%左右。

2.3 焙烧温度对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响

焙烧温度对高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度的影响见图4,从图4可以看出,从200℃到400℃时,随着焙烧温度的增加,脱氯剂的穿透氯容量、穿透时间和径向抗压强度均在不同程度上增加,脱氯剂的化学性能和机械强度得到改善。当温度高于400℃后,随着焙烧温度的增加,脱氯剂的穿透氯容量、穿透时间和径向抗压强度都出现大幅下滑,导致脱氯剂的化学性能和机械强度恶化。



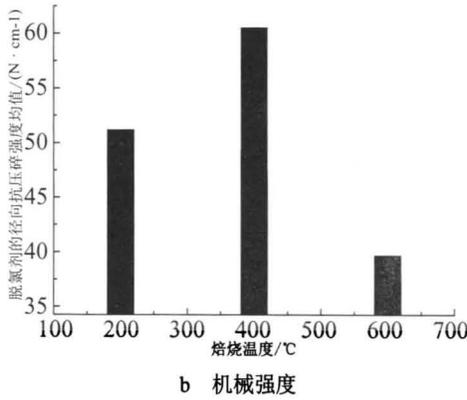


图 4 焙烧温度对脱氯剂的化学性能和机械强度的影响
Fig. 4 Effect of calcination temperature on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent

焙烧温度的提高改善了脱氯剂的结晶强度，提高了元素结合能，改善了活性组分的分散度，进而改善了孔隙结构，促使比表面积在一定程度上得到了提升，故脱氯剂的化学性能和机械强度得到改善，但是这不能解释焙烧温度超过 400℃ 后脱氯剂的化学性能和机械强度恶化。由图 5 可以看出，未焙烧的脱氯剂在 477℃ 时出现明显的吸热峰，这就表明在此温度时，脱氯剂内部有物质发生了吸热分解反应。结合图 6 可知，与 400℃ 焙烧后脱氯剂的 XRD 图谱相比，600℃ 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰消失， CaO 的衍射峰出现。这说明图 6 中在 477℃ 时出现明显的吸热峰为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生分解反应生成 CaO 形成的。在高炉炉顶煤气脱氯温度范围内， CaO 与 HCl 的反应能力较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 弱，所以脱氯剂的穿透氯容量和穿透时间大幅下降，脱氯剂化学性能变差； $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解为 CaO 后导致脱氯剂骨架塌陷粉化，而且 CaO 遇高炉煤气中 H_2O 蒸气后发生水化反应堵塞微孔，这都会导致脱氯剂的机械强度严重恶化。因此，高炉炉顶煤气脱氯剂的焙烧温度应控制在 400℃ 左右。

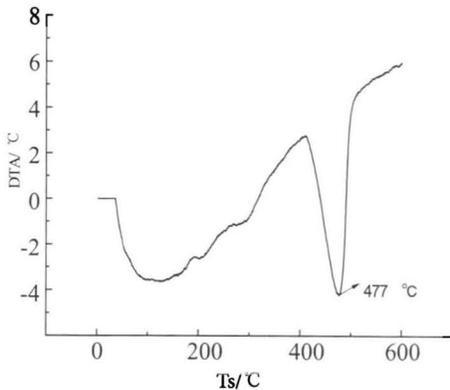


图 5 未焙烧脱氯剂的差热分析
Fig. 5 DTA of the dechlorinating agent unroasting

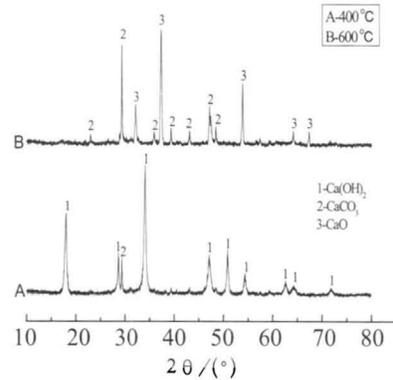


图 6 焙烧后脱氯剂的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD analysis of the dechlorinating agent roasting

3 结论

(1) 利用消石灰和布袋灰制备高炉炉顶煤气专用脱氯剂，不仅克服了高炉炉顶煤气中 CO_2 气体对脱氯剂化学性能的影响，还保证了脱氯反应前后脱氯剂的机械强度，为布袋灰的综合利用又开辟了新的领域。本试验制备的高炉炉顶煤气脱氯剂在反应 19.25 h 后穿透氯容量达到 17.33%，机械强度达到了 60.5 N/cm^3 。

(2) 适当比例的膨润土不仅可以改善活性组分的分散度，提升脱氯剂的化学性能，还能使脱氯剂保持较高机械强度；适宜的焙烧温度可以提高脱氯剂活性，改善脱氯剂的孔隙结构。

(3) 高炉炉顶煤气脱氯剂的最佳制备工艺：布袋灰的含量为 8% 左右，黏结剂的含量为 6% 左右，将各种原料混合均匀，加适量蒸馏水混匀，挤压成小圆柱型，烘干后在 400℃ 下焙烧制得。

参考文献：

[1] 胡宾生, 贵永亮, 吕凯, 等. 唐钢高炉氯元素平衡的研究 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(1): 23-25.
 [2] 胡宾生, 贵永亮, 张学飞, 等. 氯对高炉喷吹煤粉燃烧过程的影响 [J]. 冶金能源, 2012, 31(1): 42-45. [4]
 [3] 徐萌, 李增朴, 马泽军, 等. 迁钢 2 号高炉干法除尘系统氯腐蚀控制的研究 [J]. 炼铁, 2009 (5): 36-41.
 [4] 胡宾生, 贵永亮, 胡桂渊, 等. 高炉炉顶煤气中 HCl 气体脱除的试验研究 [J]. 环境工程, 2016, 34(1): 78-80.
 [5] 张波, 胡宾生, 贵永亮, 等以熟石灰和纯碱为活性成分制备高炉炉顶煤气脱氯剂 [J]. 材料与冶金学报, 2016 (1): 1-5.
 [6] 王彩虹, 杨云虎, 秦彩霞. 酒钢冶炼工序除尘灰高效利用研究 [J]. 矿冶工程, 2015, 35(3): 103-105.
 [7] 寇建兵, 罗果萍, 张芳. 包钢高炉除尘灰中有害元素分析研究 [J]. 中国冶金, 2011, 21(3): 44-46.
 [8] Weinell C E, Jensen P I, Dam-Johansen K, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity [J]. Industrial & engineering chemistry research, 1992, 31(1): 164-171.

Effect of Bag Dust and Bentonite on Blast Furnace Top Gas Dechlorinating Agent

Hu Xuewu, Hu Binsheng, Gui Yongliang, Hu Guiyuan

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

Abstract: Bag ash and bentonite were added for preparing for blast furnace top gas dechlorinating agent in the preparation process of dechlorinating agent. The effects of bag dust content, bentonite content, calcination temperature of blast furnace on the top gas dechlorinating agent was investigated, and the preparation process was obtained. Research shows that the bag dust lime can overcome the single component removal of chlorine disadvantages of low capacity, weaken the adverse impact on the performance of the CO₂ removal of chlorine gas in blast furnace gas, dispersion of the appropriate proportion of bentonite can not only improve the active ingredients, chemical dechlorinating agent, but also keep high mechanical strength, the suitable calcination temperature can improve the dechlorinating agent activity, and the pore structure of dechlorinating agent. Blast furnace top gas dechlorinating agent is suitable for the preparation of content: sack dust is about 8%, the content of binder is about 6%, the raw materials are mixed evenly, appropriate amount of distilled water is added for mixing, small cylindrical is extruded, and is dried at 400 °C to roast. The test preparation of blast furnace top gas dechlorinating agent in the reaction of 19.25 h after penetrating chlorine capacity reached 17.33%, mechanical strength reached 60.5 N/cm³, and it has opened up a new field for the comprehensive utilization of the bag ash.

Keywords: Bag dust; Bentonite; Dechlorinating agent; Blast furnace top gas

////////////////////////////////////
(上接 156 页)

Research on digital image encryption algorithm based on double Logistic chaotic map

Li Fan^{1,3}, Lin Caishou², Wang Xiaomin³

(1. School of electrical and information engineering, Chengdu Textile College, Chengdu, Sichuan, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China; 3. School of Information Science
And Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A digital image encryption scheme based on double Logistic chaotic map was proposed in this thesis. The two-level Logistic chaotic map was used to create the pseudo-random sequence number in the scheme, and the number of random sequences of image diffusion and scrambling was obtained by two creation processes. The key used in the scheme is the calculation parameters of the first-order Logistic chaotic map and the initial value of the second-order Logistic chaotic map. And in the encryption and decryption process, and the encryption process includes the two steps of proliferation and scrambling. Through the encryption scheme in the NET platform for experimental simulation, the program encryption effect is good, and it also can complete the correct completion of the image decryption processing. At last, the security and reliability of the scheme were analyzed and studied in detail in this thesis, including the key space size of the scheme, the sensitivity of the scheme to the key, the pixel correlation of the encrypted image and the information entropy, etc. Results suggest that the proposed image encryption scheme is secure and efficient, with high potential to be adopted for the secure image communication applications.

Keywords: Digital Image; Chaotic System; Chaotic Encryption; Logistic Chaotic Map