

以电炉还原渣和熟石灰制备高炉炉顶煤气脱氯剂

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: 用电炉还原渣和熟石灰为主要活性成分制备高炉炉顶煤气脱氯剂: 研究了电炉还原渣含量、电炉还原渣粒度、聚乙二醇含量对脱氯剂脱氯性能和机械强度的影响, 并得到了脱氯剂较为适宜的制备工艺。通过固定床脱氯试验表明: 电炉还原渣的存在削弱了高炉煤气中 CO_2 气体对脱氯剂性能的不利影响, 电炉还原渣的粒度适当降低可以改善脱氯剂的性能; 适当比例的聚乙二醇可以改善脱氯剂的孔隙结构, 提高脱氯剂化学性能并保持较高机械强度。脱氯剂的较为适宜的制备工艺为: 电炉还原渣的含量控制在 12% 左右, 电炉还原渣粒度控制在 $38\ \mu\text{m}$ 左右, 聚乙二醇的含量控制在 7.5% 左右, 各种原料混合均匀, 加适量去离子水混匀, 挤条成型, 烘干后在 400°C 温度下焙烧制得。较为适宜的工艺条件下制得的脱氯剂在 20.67 h 后的穿透氯容量达到 18.61%, 同时机械强度达到了 $61.5\ \text{N/cm}$ 。降低了脱氯剂成本, 开辟了电炉还原渣综合利用的新途径。

关键词: 电炉还原渣; 氢氧化钙; 高炉炉顶煤气; 脱氯剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.04.019

中图分类号: TD989

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 04-0083-05

铁矿石、焦炭、煤粉等带入高炉的氯经过一系列复杂的物理化学变化最后都以 HCl 的形态进入高炉炉顶煤气中, 给煤气管道系统和高炉煤气余压透平发电装置 (TRT) 带来了严重的危害^[1-4]。当前干法固定床脱氯被认为是一种可行的高炉炉顶煤气脱氯方法, 但高炉炉顶煤气存在煤气量大, 煤气温度低, CO_2 和水蒸汽以及炉尘含量都较高的特点, 导致目前的高炉炉顶煤气脱氯剂在脱氯效率与成本上难以完全满足高炉煤气脱氯的需求^[5-6]。国内钢铁企业产生的大量电炉还原渣利用率低, 致使大量电炉还原渣占用土地, 污染环境。因此, 研究以电炉还原渣和熟石灰为活性成分的高炉炉顶煤气脱氯剂很有意义。

1 试验过程

以电炉还原渣和熟石灰为主要原料, 聚乙二醇为造孔剂, 氧化锌为活性助剂, 添加适量蒸馏水, 采用湿捏挤压法制成圆柱状颗粒, 烘干后经 400°C 焙烧后制得高炉炉顶煤气脱氯剂。试验用电炉还

原渣来自韶关钢铁集团, 该原料的主要特点是含氧化钙高, 其主要成分见表 1。

表 1 电炉还原渣的主要化学组成 /%

Table 1 Main chemical composition of converter slag

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
54.68	8.13	17.26	2.48

高炉炉顶煤气中 HCl 气体的脱除试验装置由气源、加热装置、卧式固定床反应器、尾气分析处理四部分组成。卧式固定床反应器为 $\Phi 80\ \text{mm} \times 500\ \text{mm}$ 的石英管, 将粒径为 $4 \sim 6\ \text{mm}$ 的脱氯剂 50 mL 装入卧式固定床反应器。根据高炉炉顶煤气的实际条件, 脱氯试验的温度控制为 150°C , 模拟高炉炉顶煤气主要化学成分控制为 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2=20/20/59/1$, H_2O 质量分数控制在 $10\ \text{g/m}^3$, 煤气中 HCl 气体初始浓度控制在 $163\ \text{mg/m}^3$, 煤气流量控制在 $5\ \text{L/min}$ 。

在高炉炉顶煤气中 HCl 气体的脱除试验过程中, 当高炉炉顶煤气中 HCl 气体含量低于 $1.63\ \text{mg/m}^3$ 时, 认为脱氯剂已经被穿透, 从高炉

收稿日期: 2016-08-02; 改回日期: 2016-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51274080)

作者简介: 胡学武 (1991-), 男, 硕士研究生。

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。采用美国 Everlution300 紫外可见分光光度计测量氯容量，试验后取料层中间位置的脱氯剂进行穿透氯容量测量。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。Quanta650FEG 场发射扫描电子显微镜对不同含量聚乙二醇的脱氯剂样品的径向表面形貌进行观察拍摄。

2 结果与讨论

2.1 电炉还原渣含量对高炉炉顶煤气脱氯剂化学性能和机械强度的影响

电炉还原渣粒度控制在 $75\ \mu\text{m}$ 左右，聚乙二醇含量 2.5%，以电炉还原渣含量为单一变量进行试验。电炉还原渣含量对脱氯剂化学性能及机械强度的影响见图 1，由图 1 可以看出，随着电炉还原渣含量的增加，脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量逐渐增加，脱氯剂化学性能逐步改善，当其含量为 12% 时，穿透时间和穿透氯容量均达到最大，分别为 17.51 h 和 15.38%。当其含量超过 12% 时，随着电炉还原渣的含量的提高，脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量大幅下降，脱氯剂化学性能恶化。脱氯剂在反应前后径向抗压碎强度的均值随着电炉还原渣含量的增加一直增加，但增加幅度逐渐降低，机械强度得到显著改善。

由于脱氯反应的限制环节为 HCl 气体在固体产物中的内扩散^[7]，高炉煤气中大量的 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 易发生反应生成 CaCO_3 ， CaCO_3 的摩尔体积大于 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，一定程度上会堵塞熟石灰中的微孔，使产物层变得致密，从而阻碍脱氯反应的进行，所以熟石灰单一组分脱氯剂化学性能较差^[6]。由表 1 可以看出电炉还原渣中含有大量的 CaO 等物质，这些物质在制脱氯剂过程中水解转变为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质是活性很高的脱氯

成分。由于电炉还原渣含有大量 SiO_2 、 Al_2O_3 等活性物质，细磨后的电炉还原渣表面能很高，熟石灰和电炉还原渣二者搭配适当可以制备出孔隙结构适宜的脱氯剂，大大提高了脱氯反应扩散动力学条件，从而克服了熟石灰单一组分脱氯剂化学性能低的缺点。当电炉还原渣的含量为 12% 时，制得的脱氯剂的孔隙结构的扩散动力学条件较好，脱氯性能较优；电炉还原渣碱度高，含有大量硅酸二钙、硅酸三钙、铝酸盐、氟铝酸钙等胶凝性良好的活性物质^[8]，而这些活性物质能为脱氯剂提供骨架支撑，使脱氯剂活性组分均匀分布。硅酸二钙可以吸收脱氯反应产生的水而持续水化，进而保持甚至提高脱氯剂的强度。因此，随着电炉还原渣含量的增加，脱氯剂的机械强度持续增加。综合考虑脱氯剂化学性能和机械强度，电炉还原渣的含量应保持在 12% 较为适宜。

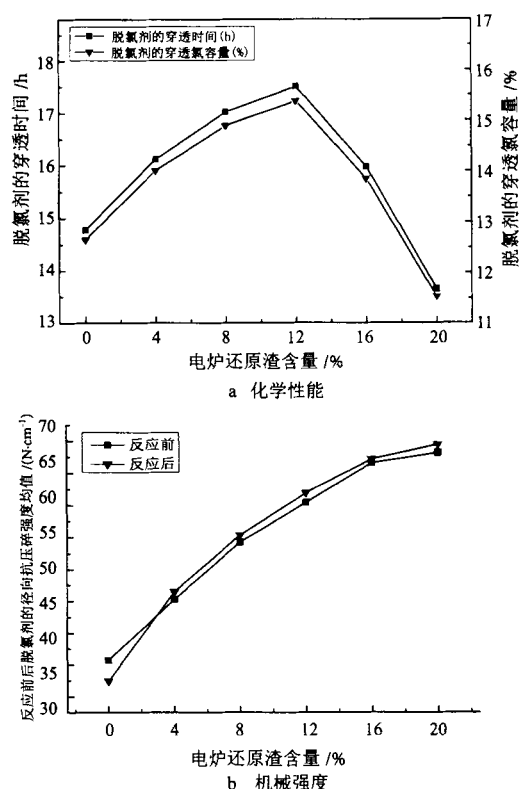


图 1 电炉还原渣含量对脱氯剂化学性能及机械强度的影响

Fig. 1 Effect of content of reducing slag of EAF on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent

2.2 电炉还原渣粒度对高炉炉顶煤气脱氯剂化学性能和机械强度的影响

电炉还原渣含量控制在12%，聚乙二醇含量2.5%，以电炉还原渣粒度为单一变量进行试验。电炉还原渣粒度对脱氯剂化学性能及机械强度的影响见图2，由图2可以看出，随着电炉还原渣粒度的降低，脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量提高，脱氯剂化学性能得到改善；同时脱氯剂的机械强度提高。电炉还原渣碱度高，含有大量硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸盐、氟铝酸钙等活性物质，有很好的胶凝性。电炉还原渣粒度降低，比表面积提高，同时电炉还原渣晶格结构及物化性能变化较大，使电炉还原渣粉的内能和表面能增大，胶凝性改善。而这种变化是由于在球磨机细磨电炉还原渣过程中晶格发生位错、空位、畸变使机械能转变为内能表面能，促使比表面积增大，改善胶凝性^[9-10]。随着细磨时间增长电炉还原渣粒度的降低，机械能的转变增多，改善效果明显提高。电炉还原渣比表面积的提高，改善了脱氯剂的活性成分的分散度，促使脱氯剂化学性能得到较大的改善；同时电炉还原渣的胶凝性的改善，可以促使脱氯剂的机械强度提高。考虑到细磨成本，电炉还原渣的粒度应该控制在38 μm 左右较为适宜。

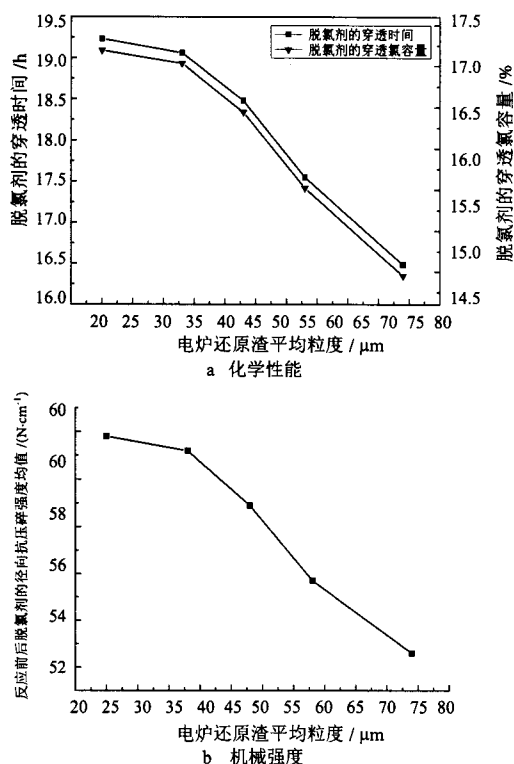


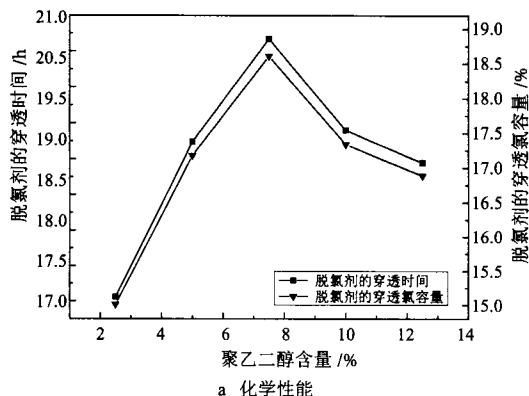
图2 电炉还原渣粒度对脱氯剂化学性能和机械强度的影响

Fig.2 Effect of reducing slag of EAF on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent

2.3 聚乙二醇含量对脱氯剂化学性能和机械强度的影响

电炉还原渣含量控制在12%，粒度控制在38 μm 左右，以聚乙二醇含量为单一变量进行试验。聚乙二醇含量对脱氯剂化学性能及机械强度的影响见图3，由图3可以看出，随着聚乙二醇含量的增加，脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量逐渐增加，脱氯剂化学性能逐步改善，当聚乙二醇的含量为7.5%时，穿透时间和穿透氯容量均达到最大，分别为20.671 h和18.61%，脱氯剂化学性能达到最佳。但随着聚乙二醇含量的继续增加，穿透时间和穿透氯容量大幅下降，脱氯剂化学性能变差；脱氯剂的机械强度随聚乙二醇含量的增加呈先增加后降低的规律，当聚乙二醇含量为7.5%时，机械强度达到最佳的61.5 N/cm^3 。

不同聚乙二醇含量的脱氯剂的切面扫描电镜图见图4。由图4可以看出，随着聚乙二醇含量的增加，脱氯剂微孔数增加，比表面积增加，活性组分的分散性变好，脱氯剂孔隙结构趋向适宜，脱氯剂化学性能变好、机械强度变大。但是聚乙二醇含量过高会导致部分晶格塌陷和微孔合并，使脱氯剂内部微孔变少，比表面积变小。恶化了HCl气体的内扩散，从而脱氯剂的穿透时间和穿透氯容量大幅降低，脱氯剂化学性能变差；同时机械强度恶化。综合考虑，聚乙二醇的含量应控制在7.5%左右。



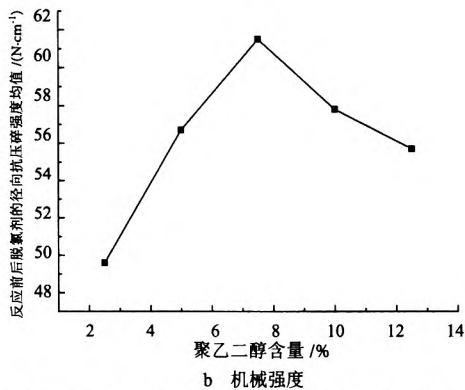


图3 聚乙二醇含量对脱氯剂化学性能和机械强度的影响

Fig. 3 Effect of content of polyethylene glycol on chemical properties and mechanical strength of dechlorinating agent

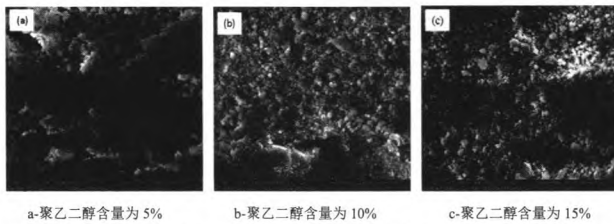


图4 不同聚乙二醇含量的脱氯剂的切面扫描电镜 (5000×)

Fig. 4 SEM images of the dechlorinating agent made with different content of polyethylene glycol (5000×)

3 结 论

(1) 利用熟石灰和电炉还原渣制备高炉炉顶煤气专用脱氯剂, 克服了高炉煤气中 CO_2 气体对脱氯剂性能的影响, 脱氯剂在反应 20.67 h 后穿透氯容量达到 18.61%, 保证了脱氯反应前后脱氯剂的强度, 降低了脱氯剂成本, 开辟了电炉还原渣综合利用的新途径, 解决了电炉还原渣对环境的污染问题。

(2) 电炉还原渣的粒径适当的减小, 可以改善脱氯剂化学性能和机械强度。考虑到细磨成本, 电炉还原渣的粒径该控制在 $38\ \mu\text{m}$ 左右; 适当比

例的聚乙二醇不仅可以改善脱氯剂的孔隙结构, 提高脱氯剂化学性能, 还可以使脱氯剂保持较高的机械强度。

(3) 脱氯剂的较为适宜的制备工艺为: 电炉还原渣的含量控制在 12% 左右, 电炉还原渣粒度控制在 $38\ \mu\text{m}$ 左右, 聚乙二醇的含量控制在 7.5% 左右, 各种原料混合均匀, 加适量去离子水混匀, 挤条成型, 烘干后在 400°C 温度下焙烧制得。

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] 傅元坤, 汤雪松. 高炉氯平衡及氯在煤气管网中的分布 [J]. 安徽工业大学学报: 自然科学版, 2012, 29(3): 198-201.
- [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] 刘小杰, 吕庆, 姜海滨, 等. 喷吹煤粉中氯元素在高炉风口区域的反应 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(6): 836-839.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 黄亚鹤, 刘承军. 电炉渣的综合利用分析 [J]. 工业加热, 2008, 37(5): 4-7.
- [9] 赵志春. 利用钢渣制备水泥和免蒸免烧砖的实验研究 [D]. 辽宁; 东北大学, 2008
- [10] 许远辉, 陆文雄, 王秀娟, 等. 钢渣活性激发的研究现状与发展 [J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2004, 10(1): 91-95.

(下转 136 页)

superfine tourmaline powder with titanate coupling agent [J]. Colloid Polym.Sci,2006,284:1465-1470.

[12] 任飞, 韩跃新, 印万忠, 等. 电气石的表面改性研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005, 2: 17-19.

[13] 王平, 杜高翔, 郑水林, 等. 超细电气石粉体的表面

改性试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2008, 2: 17—19.

[14] 边静, 胡应模, 杨雪, 等. 月桂酰氯对电气石的表面改性及其结构表征 [J]. 硅酸盐通报, 2011(5):1142-1146.

[15] 范建良, 冯锡洪, 郭守国, 等. 电气石晶体的光学吸收谱 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 4: 523. 530.

Synthesis and Characterization of Tetradecenylsuccinic Anhydride Modified Tourmaline

Li Mengcan, Hu Yingmo, Hou Chunyan, Liu Quan

(China University of Geosciences (Beijing) Materials Science and Engineering College, Non-metallic Mineral Material and Solid Waste Resources with Beijing Municipal Key Laboratory, national Laboratory Mineral Rock Materials, Beijing, China)

Abstract: The surface modification of tourmaline powder with tetradecenylsuccinic anhydride was studied in this work, and the reaction process conditions were optimized according to the experimental parameters of contact angle and turbidity in liquid paraffin. The structure of the modified tourmaline was characterized by means of IR, XRD and SEM. The results showed that the contact angle of modified tourmaline was up to 101.3° and the turbidity was up to 95.3. The structural analysis indicated that tetradecenylsuccinic group was attached onto the surface of tourmaline by the reaction of tourmaline with tetradecenylsuccinic anhydride to get a polymerizable tourmaline methacrylate. The experimental results indicated that modified tourmaline presented enhanced hydrophobicity than the unmodified tourmaline.

Keywords: Tourmaline; Surface Modification; Hydrophobicity; Polymerizable

////////////////////////////////////
(上接 86 页)

Preparation of Dechlorinating Agent for HCl Removal from Blast Furnace Top Gas with Reducing Slag of EAF and Slaked Lime

Hu Xuewu, Hu Binsheng, Gui Yongliang, Hu Guiyuan

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

Abstract: The electric reduction slag and slaked lime as the main active ingredients were used for preparing blast furnace top gas dechlorinating agent. The effect of electric arc furnace (EAF) reduction slag content, EAF reduction slag particle size, content of polyethylene glycol on dechlorinating sorbent for the removal of chlorine resistance and mechanical strength was studied and the preparation process of the more suitable for the removal of chlorine was obtained. Through the fixed bed dechlorinating the test showed that EAF reduction slag can weaken the adverse effect of CO₂ gas in blast furnace gas dechlorinating agent performance, and the granularity of the reduction slag of the electric furnace can be reduced to improve the performance of the agent., the proper proportion of polyethylene glycol can improve the pore structure of the dechlorinating agent and improve the chemical properties of the dechlorinating agent and maintain a relatively high mechanical strength. Dechlorinating agent suitable preparation process is as follows: the content of slag furnace is about 12%, the electric furnace slag particle size is about 38 m, the content of polyethylene glycol is about 7.5%, various ingredients is mixed evenly, appropriate amount of deionized water is added for mixing, extruding, and is dried at 400 °C to roast. For the dechlorinating agent prepared under the optimum conditions, the chlorine content of the system was 18.61% after 20.67 h, and the mechanical strength of the system was 61.5 N/cm. The new method of comprehensive utilization of the slag of electric furnace is opened up by reducing the cost of the dechlorinating agent.

Keywords: Electric furnace reduction slag; Slaked lime; Blast furnace top gas; Dechlorinating agent