高炉热风炉烟气钙基干法脱硫剂的制备及试验研究

梁 磊
(江苏新中金低碳科技股份有限公司,江苏 宜兴 214200)

摘要: 针对现有湿法及半干法脱硫后烟气温度均较低,不能满足高炉热风炉排烟温度维持在 140 ℃以上的要求,本文制备了一种钙基干法脱硫剂,并以此为基础在炼铁厂区构建脱硫试验装置,研究了床层高度、烟气流速、温度与脱硫效率的关系,并通过对运行时间与脱硫、除尘效率的关系,得到最佳换料周期。试验结果表明: 脱硫效率随床层高度的增加而增加,最佳床层高度为 2 m; 脱硫效率随空塔烟气流速的增加而降低,最佳空塔烟气流速为 0.5 m/s; 烟气温度在 150 ~ 250 ℃时,脱硫效率为 80.0% ~ 87.9%,受温度影响不大。脱硫剂换料周期为 20 d,换料床层高度为 1 m,换料周期内,SO_2 和颗粒物质量浓度均满足超低排放要求。初始阶段,床层阻力(P)与空塔烟气流速(u)之间的线性回归方程为: $P = 3\ 400u - 693$,$R^2 = 0.992\ 7$,可用于床层阻力计算,后期床层阻力增加,实际床层阻力应将计算结果放大 1.55 倍作为修正,为脱硫风机全压选定提供计算依据。最后,文中测定了副产物主要成分,提出副产物 4 种综合利用途径。

关键词: 热风炉; 钙基干法脱硫剂; 床层高度; 超低排放; 换料周期; 床层阻力; SO_2
中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 8764(2022)03 - 0098 - 06
doi: 10.13403/j.sjqt.2022.03.045

Preparation and experimental research on calcium-based dry desulfurizer for blast furnace hot blast stove flue gas

LIANG Lei
(*Jiangsu Xinzhonjin Low Carbon Technology Co.*, *Ltd.*, *Yixing* 214200, *Jiangsu*, *China*)

Abstract: In view of the low temperature of flue gas after the existing wet and semi-dry desulfurization methods, which cannot meet the requirement that flue gas exhaust temperature of blast furnace hot blast stove should keep above 140 ℃, a calcium-based dry desulfurizer is prepared, and based on this, a desulfurization test device is constructed in the iron-making plant, and the relationship among bed height, flue gas flow rate, temperature and desulfurization efficiency is studied, and through the relationship among operation time and desulfurization and dust removal efficiency, the best refueling cycle is obtained. The test results show that: the desulfurization efficiency is increased with the increase of bed height, and the optimal bed height is 2 m; the desulfurization efficiency is decreased with the increase of flue gas flow rate in empty tower, and the optimal flue gas flow rate in empty tower is 0.5 m/s; the desulfurization efficiency is 80.0% ~ 87.9% when the flue gas temperature is 150 ~ 250 ℃, which is not greatly affected by temperature. The desulfurizer reloading cycle is 20 d, and the reloading cycle bed height is 1 m. During the reloading cycle, the SO_2 and particulate mass concentrations meet the ultra-low emission requirements. At the initial stage, the linear regression equation between the bed resistance P and the empty tower flue gas flow rate u is: $P = 3\ 400u - 693$, $R^2 = 0.992\ 7$, which can be used for the bed resistance calculation. The bed resistance increases in the

收稿日期: 2021 - 08 - 13; **修回日期:** 2021 - 10 - 26
基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20181023)
作者简介: 梁 磊(1984—),男,高级工程师,硕士生导师,安徽工程大学产业教授,从事环境工程专业的教学和烟气脱硫、脱硝工程设计及新技术研发方面的工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

later stage, the actual bed resistance should be enlarged by 1.55 times as a correction to provide a calculation basis for the full pressure selection of the desulfurization fan. Finally, the main components of by-products are measured and four comprehensive utilization paths for by-products are proposed.

Key words: hot blast stove; calcium-based dry desulfurizer; bed height; ultra-low emission; reloading cycle; bed resistance; SO_2

2019 年 4 月 28 日，国家五部委联合发布《关于推进钢铁行业超低排放的意见》，要求烟气 SO_2、NO_x、颗粒物排放质量浓度小时均值分别达到 35、50、10 mg/Nm^3 以下。高炉热风炉是炼铁厂主要设备之一，一般一座高炉配套 3～4 座热风炉，主要作用是为高炉持续不断提供 1 000 ℃以上热风。为实现高炉热风炉烟气 SO_2 排放，现阶段主要采用燃烧前脱硫，即降低热风炉使用燃气含硫，热风炉出口烟气能够满足《炼铁大气污染物排放标准》(GB 28663—2012) 的要求，即 SO_2 排放质量浓度不高于 280 mg/Nm^3，但实现 SO_2 超低排放，较为困难。

结合高炉热风炉烟气特点，脱硫工艺需满足：① 热风炉投运期间，各热风炉交替燃烧，不能熄火停炉，脱硫设施需长期、高效、稳定运行；② 热风炉烟气温度波动大，预热器故障时高达 250 ℃，脱硫设施需适应宽温度窗口；③ 高炉热风炉排烟依靠 140 ℃以上高温烟气的热浮力和一定高度烟囱产生的自拔力。脱硫风机故障引起系统停运时，烟囱内烟气温度需维持在 140 ℃以上，才能保证烟气由旁路烟道进烟囱正常排放，因此，脱硫后烟气温度需控制在 140 ℃以上。鉴于以上原因，现有成熟湿法脱硫及半干法脱硫前后烟气温降较高，均不适用于热风炉烟气脱硫。干法脱硫前后，烟气温度降低，适合热风炉烟气脱硫，为首选工艺。现阶段，工业应用较为成熟的干法脱硫主要有活性焦(炭) 干法脱硫和钠基干法脱硫(SDS) 等。活性焦(炭) 干法脱硫工艺流程复杂，操作难度大，投资运行成本高，存在活性焦(炭) 高温蓄热着火的风险[1～4]。SDS 脱硫效率受碳酸氢钠粉末喷射量影响较大，热风炉烟气量波动较大，脱硫剂喷射量实时在线控制困难，脱硫后废渣采用布袋除尘器搜集，可能引起高温烧袋甚至着火的现象。开发一种适应性强、操作简单、投资运行成本低的热风炉烟气干法脱硫技术成为近年来研究的热点。现阶段，科技工作者通过掺杂一定比例的化学物质，改变钙基孔隙结构，提高了钙基脱硫剂颗粒比表面积，得到了较好的脱硫效率[5～7]。大部分研究尚处于试验室小试阶段，应用于工业实践，脱硫剂能否长期、高效、稳定的发挥脱硫效果，存在放大效应带来的一些不可预见影响因素。本文制备了一种钙基干法脱硫剂，在热风炉厂区内搭建小型固定床干法脱硫试验装置，抽取小风量热风炉烟气进行试验，重点研究工艺运行参数及设备性能，以期为今后热风炉烟气脱硫提供新方法，并为工程设计和应用提供参考。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验按照质量比为 70∶10∶10∶5∶2∶1∶1∶1 分别称取一定质量的 Ca(OH)$_2$、硅藻土、$NaHCO_3$、$CaCl_2$、PEO(聚氧化乙烯)、铝溶胶、$MgSO_4$、NaCl [Ca(OH)$_2$ 和 $NaHCO_3$ 粉末粒径约为 40 μm，纯度在 90% 以上]，加水混合均匀后，在捏合机中均匀分散成坯料；坯料经挤出机挤出直径为 4 mm，长度为 6 mm 圆柱状坯体；坯体在干燥器 100 ℃左右温度条件下连续干燥 3 h，得到钙基脱硫剂成品，其主要性能参数见表 1。

表 1　钙基脱硫剂主要性能参数

Table 1　Main performance parameters of calcium-based desulfurizer

颗粒/mm	堆密度/(kg·m^{-3})	比表面积/(m^2·g^{-1})
∅4×6	650	40

由表 1 可知：钙基脱硫剂为圆柱状颗粒，直径为 4 mm，长度为 6 mm，堆密度为 650 kg/m^3，比表面积大[8]，为 40 m^2/g。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.2 试验装置

试验所用脱硫装置如图1所示。

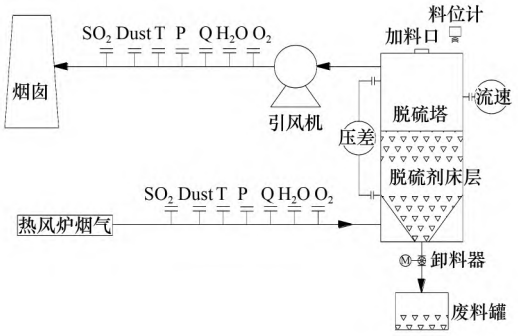


图1 脱硫试验装置图

Fig. 1 Desulfurization experimental device diagram

结合图1，试验中，热风炉烟气由脱硫塔底部进入，顶部排出，经引风机送至烟囱排放。引风机风量约为20 000 m^3/h，全压为3 000 Pa，由变频器控制。脱硫塔总高为3.8 m，上部圆柱形筒体直径和高度均为3 m，下部锥斗高度为0.8 m，塔内装填钙基脱硫剂。脱硫塔烟气进出口均设在线监测装置，实时在线监测SO_2、颗粒物、温度、压力、流量、H_2O、O_2。脱硫剂床层设压差变送器，检测床层阻力。脱硫塔上部设流速仪，测量空塔烟气流速。塔顶设雷达料位计，监测脱硫剂料位高度。锥斗底部设星型卸料器，废料罐，脱硫塔顶部设加料口。试验期间，热风炉烟气SO_2质量浓度约为100 mg/Nm^3，含O_2量约为1%，90%运行时间内，烟气温度约为150 ℃，10%运行时间内，烟气温度会上升到250 ℃左右。

1.3 试验方法

本文以制备钙基干法脱硫剂为基础，抽取小风量热风炉烟气进行工艺运行参数及设备性能试验研究。

(1) 床层高，运行阻力大，能耗高；床层低，SO_2与脱硫剂接触反应停留时间短，脱硫效率低，适宜床层高度选定具有经济性意义。脱硫塔顶部加料口加料至一定床层高度(床层高度不含锥斗部分，后同)，变频器调节引风机出力，控制空塔烟气流速为0.5 m/s，记录不同床层高度，进出、口SO_2质量浓度，计算脱硫效率，得到床层高度与脱硫效率的关系。试验分三组进行，测得数据取平均值。

(2) 空塔烟气流速高，SO_2与脱硫剂接触反应停留时间短，脱硫效率低；空塔烟气流速低，脱硫塔截面积大，设备投资费用高，适宜空塔烟气流速选定，对于工程设计具有指导性意义。床层高度为2 m时，变频器调节引风机出口烟气流量，控制空塔烟气流速，记录进出、口SO_2质量浓度，计算脱硫效率，得到空塔烟气流速与脱硫效率的关系。试验分三组进行，测得数据取平均值。

(3) 为验证脱硫剂能否适应高炉热风炉烟气温度波动大的特点，研究了温度与脱硫效率之间的关系。当床层高度为2 m，空塔烟气流速为0.5 m/s时，记录不同烟气温度下进出、口SO_2质量浓度，计算脱硫效率，得到烟气温度与脱硫效率的关系。试验分三组进行，测得数据取平均值。

(4) 脱硫剂更换时长称为换料周期，用于提示运行人员进行换料操作。当床层高度为2 m，空塔烟气流速为0.5 m/s时，记录进出、口SO_2与颗粒物质量浓度，分别计算脱硫和除尘效率，通过换料前后脱硫除尘效率与运行时间的关系，得到换料周期。

(5) 床层阻力与空塔烟气流速线性回归方程可作为脱硫风机全压选定的计算依据。运行初期，床层高度为2 m，变频器调节引风机出力，控制空塔烟气流速，记录床层阻力，用Excel软件得到空塔烟气流速与床层阻力线性回归方程。空塔烟气流速为0.5 m/s时，记录换料前后床层阻力与运行时间的关系，得到线性回归方程修正系数。

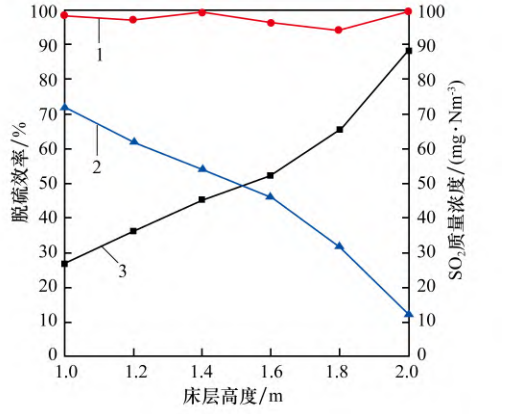
2 结果与讨论

2.1 床层高度与脱硫效率的关系

床层高度与脱硫效率的关系如图2所示。由图2可知，脱硫效率随床层的升高而增大。当床层高度为1.0~2.0 m时，进口SO_2质量浓度为93~99 mg/Nm^3，出口SO_2质量浓度降低为12~72 mg/Nm^3，脱硫效率为26.5%~87.9%。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

当床层高度为 1.8 m 和 2.0 m 时，出口 SO_2 质量浓度分别为 32 mg/Nm^3 与 12 mg/Nm^3，均满足超低排放要求。考虑到系统设计需有富余量，本文选取床层高度为 2 m 进行相关试验研究。



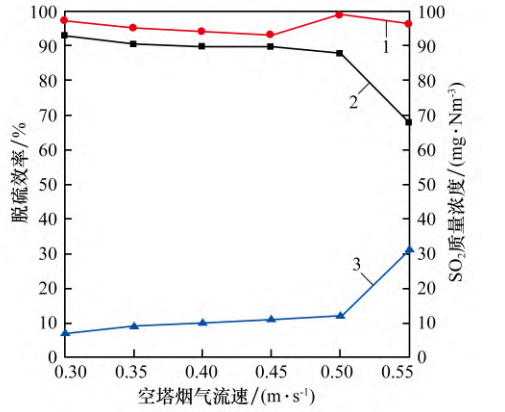
1—进口 SO_2 质量浓度；2—出口 SO_2 质量浓度；3—脱硫效率。

图 2　床层高度与脱硫效率的关系

Fig. 2　Relationship between bed height and desulfurization efficiency

2.2　空塔烟气流速与脱硫效率的关系

空塔烟气流速与脱硫效率的关系如图 3 所示。



1—进口 SO_2 质量浓度；2—脱硫效率；3—出口 SO_2 质量浓度。

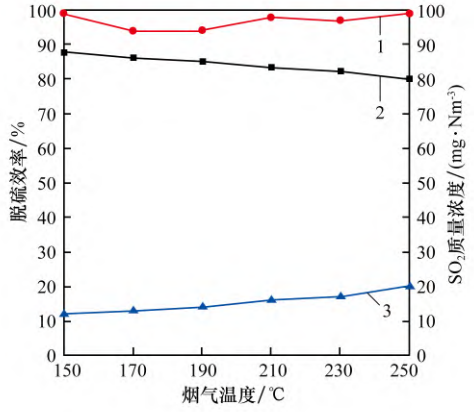
图 3　空塔烟气流速与脱硫效率的关系

Fig. 3　Relationship between flue gas flow rate and desulfurization efficiency in empty tower

由图 3 可知，脱硫效率随空塔烟气流速的增大而降低。当空塔烟气流速为 0.30 ~ 0.55 m/s，进口 SO_2 质量浓度为 93 ~ 99 mg/Nm^3 时，出口 SO_2 质量浓度降低为 7 ~ 31 mg/Nm^3，脱硫效率为 67.7% ~ 92.8%，空塔烟气流速为 0.30 ~ 0.50 m/s，脱硫效率降幅缓慢。当空塔烟气流速为 0.55 m/s 时，脱硫效率出现拐点，降幅明显。主要原因可能是停留时间短，烟气中较多 SO_2 来不及扩散至钙基材料微孔内部参与脱除反应，即 SO_2 的扩散和脱除反应未能达到最大限度的动态平衡。当空塔烟气流速为 0.30 ~ 0.55 m/s 时，出口 SO_2 质量浓度均满足超低排放要求。空塔烟气流速慢，脱硫效率高，但设备直径大，投资成本高；空塔烟气流速快，脱硫效率低。兼顾投资成本和设计富余量等因素，本文选取空塔烟气流速为 0.50 m/s 进行相关试验。

2.3　烟气温度与脱硫效率的关系

烟气温度与脱硫效的关系如图 4 所示。由图 4 可知，脱硫效率随烟气温度的升高而降低，但降低幅度缓慢，受温度影响不大。当烟气温度为 150 ~ 250 ℃时，进口 SO_2 质量浓度为 94 ~ 99 mg/Nm^3，出口 SO_2 质量浓度降低为 12 ~ 20 mg/Nm^3，满足超低排放要求，脱硫效率为 80.0% ~ 87.9%，表明钙基脱硫剂能够适应高炉热风炉烟气温度波动大的特点。



1—进口 SO_2 质量浓度；2—脱硫效率；3—出口 SO_2 质量浓度。

图 4　烟气温度与脱硫效率的关系

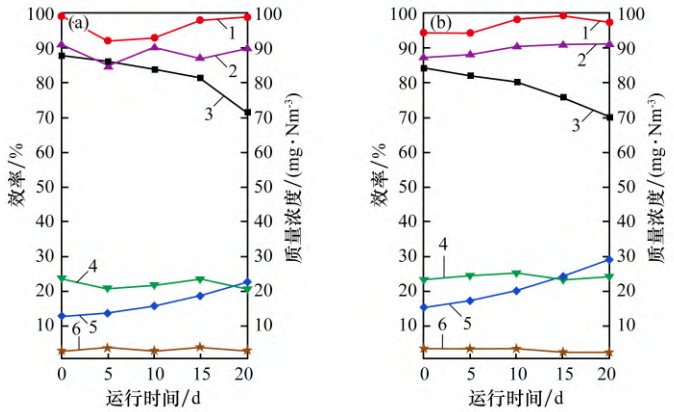
Fig. 4　Relationship between flue gas temperature and desulfurization efficiency

2.4　脱硫、除尘效率与运行时间的关系

脱硫、除尘效率与运行时间的关系如图 5 所示。由图 5(a) 可知，脱硫效率随运行时间延长而降低。当运行时间为 0 ~ 20 d，进口 SO_2 质量浓度为 92 ~ 99 mg/Nm^3 时，出口 SO_2 质量浓度降低为 12 ~ 22 mg/Nm^3，满足超低排放要求，脱硫效率为 77.8% ~ 87.9%。由图 5(b) 可知，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在运行时间为 20 d 时，卸料 1 m，补充新料 1 m，新料在运行时间 0 ~ 20 d，进口 SO_2 质量浓度为 94 ~ 99 mg/Nm^3 时，出口 SO_2 质量浓度降低为 15 ~ 29 mg/Nm^3，满足超低排放的要求，脱硫效率为 70.1% ~ 84.0%。SO_2 和 H_2O 分子与颗粒表面 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 等，附着覆盖颗粒表面，脱硫剂孔隙结构变少，比表面积下降，阻碍了气相反应物的扩散[7-8]。换料前后，进口颗粒物质量浓度为 20 ~ 25 mg/Nm^3，出口颗粒物质量浓度降低为 2 ~ 3 mg/Nm^3，满足超低排放的要求，除尘效率为 85.0% ~ 91.7%。颗粒物在惯性力和脱硫剂颗粒床层拦截作用下被去除，除尘效率受运行时间的影响不大[1]。



(a) 换料前；(b) 换料后

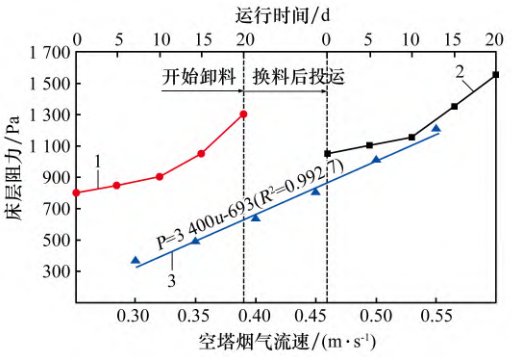
1—进口 SO_2 质量浓度；2—除尘效率；3—脱硫效率；4—进口颗粒物质量浓度；5—出口 SO_2 质量浓度；6—出口颗粒物质量浓度。

图 5 脱硫、除尘效率与运行时间的关系

Fig. 5 Relationship between desulfurization and dust removal efficiency and operation time

2.5 床层阻力与空塔烟气流速线性回归方程

床层阻力与空塔烟气流速线性回归方程如图 6 所示。



1—换料前床层阻力；2—换料后床层阻力；

3—不同空塔烟气流速下床层阻力。

图 6 床层阻力与空塔烟气流速线性回归方程

Fig. 6 Linear regression equation of bed resistance and flue gas flow rate in empty tower

由图 6 可见，床层阻力随空塔烟气流速增大而增大，用 Excel 软件得出，床层阻力(P)与空塔烟气流速(u)线性回归方程：$P = 3\ 400u - 693$，$R^2 = 0.992\ 7$，接近于 1，线性回归方程拟合程度高。随脱硫反应的进行，钙基脱硫剂颗粒表面反应产物增加，颗粒间孔隙率逐渐缩小，颗粒机械强度逐渐下降，颗粒不断粉化等因素，均会引起床层阻力升高[1]。

此外，由图 6 可知，换料前后，床层阻力均随运行时间延长而增大，前期增加幅度均缓慢，后期增加幅度均明显。工程设计床层阻力计算，需考虑最大工况阻力情况，换料后投运后期，床层阻力约增加至新料初始阶段床层阻力的 1.55 倍，线性回归方程计算出的床层阻力数据，应放大 1.55 倍进行修正，可得到实际最大床层阻力，为脱硫风机全压选定提供计算依据。

3 副产物成分分析及应用

由表 2 可知，脱硫副产物 $Ca(OH)_2$、$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、$CaCO_3$、H_2O 质量分数分别为 58.2%、19.8%、6.7%、2.9%、3.8%。经计算，钙基脱硫剂的硫容为 20.6%

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

（硫容 = 脱除 SO_2 的质量/钙基脱硫剂质量）。$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$ 质量分数约为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的 3 倍，这主要是因为干法脱硫过程中，$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$不易被氧化[9~11]。热风炉烟气中 CO_2 体积分数约 20%，气相分压较高，可与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $CaCO_3$。脱硫剂吸附烟气中的水，参与脱硫反应，转化为 $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 结晶水。副产物主要用途：① 由于其含 $Ca(OH)_2$ 量高，可作为湿法脱硫的脱硫剂；② 用于水泥行业的添加剂；③ 作为酸性土壤的改良剂；④ 作为烧结矿配料。

表 2　脱硫副产物主要成分（质量分数）

Table 2　Main Component content table of desulfurization by-products　%

$Ca(OH)_2$	$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaCO_3$	H_2O
58.2	19.8	6.7	2.9	3.8

4　结　论

钙基干法脱硫剂应用于高炉热风炉烟气治理，具有较好的适应性，选择适宜的床层高度、空塔烟气流速、脱硫剂更换周期，能够满足 SO_2 和颗粒物达到超低排放的要求。脱硫系统设计时，采用多塔并联运行，一塔离线更换脱硫剂的方式，系统能够长期、高效、稳定运行。进一步提高脱硫剂利用率，降低床层阻力、延长脱硫剂更换周期，科研人员仍需通过大量科研和工程实践进行详细、深入、细致的研究。

参考文献：

[1] 梁磊．活性焦固定床脱硫除尘水洗再生工艺技术研究[J]．烧结球团，2020，45(3)，72－82.
LIANG Lei. Research on desulfurization and dust removal washing regeneration technology of activated coke fixed bed [J]. Sintering and Pelletizing，2020，45(3)，72－82.

[2] 高继贤，刘静，翟向东，等．活性焦脱硫技术在有色冶金行业的应用与研究[J]．有色冶金设计与研究，2012，33(1)：24－28.
GAO Jixian，LIU jing，ZHAI Xiangdong，et al. Application and research of activated coke desulfurization technology in nonferrous metallurgy industry [J]. Design and Research of Nonferrous Metallurgy，2012，33(1)：24－ 28.

[3] 涂瑞，李强，葛帅华．太钢烧结烟气脱硫富集 SO_2 烟气制酸装置的设计与运行[J]．硫酸工业，2012(2)：26－30.
TU Rui，LI Qiang，GE Shuaihua. Design and operation of sulphuric acid plant from sintering flue gas desulfurization and SO_2 enrichment in taiyuan iron and steel Co. [J]. Sulfuric acid industry，2012(2)：26－30.

[4] 苏均划，李超，李建浏，等．移动床活性焦联合脱硫脱硝脱汞的系统：201220333743.2[P]．2012－07－10.
SU Junhua，LI Chao，LI Jianliu，et al. Moving bed activated coke combined desulfurization，denitrification and mercury removal system：20122033743.2 [P]. 2012－07－10.

[5] 徐大兴．SDS 钠基干法脱硫工艺在焦化厂烟气处理中的应用[J]．燃料与化工，2020，51(3)：56－58.
XU Daxing. Application of SDS sodium-based dry desulfurization process in flue gas treatment of coking plant [J]. Fuel & Chemical Processes，2020，51(3)：56－58.

[6] 姚梅宾．高温烟气钙基脱硫剂的研究进展[J]．化学工程与装备，2017(6)：221－224.
YAO Meibin. Review of investigation on calcium-based sorbent used for FGD in high temperature flue gas [J]. Chemical Engineering & Equipment，2017(6)：221－224.

[7] 王建伟．煤气发电项目钠基干法脱硫小苏打粉仓与脱硫灰库设计要点[J]．化工管理，2020(4)：105－107.
WANG Jianwei. Design points of soda powder warehouse and desulfurization ash storage for sodium-based dry desulfurization in gas power generation project [J]. Chemical Management，2020(4)：105－107.

[8] 陈文华，陈建华．高活性钙基烟气脱硫剂的研究进展[J]．电站系统工程，2009，25(6)：5－10.
CHEN Wenhua，CHEN Jianhua. Review of investigation on high activity calcium-based sorbent used for FGD [J]. Power System Engineering，2009，25(6)：5－10.

[9] 梁磊．电石渣－石膏湿法烟气脱硫工艺技术研究[J]．中国电力，2016，49(6)：166－169.
LIANG Lei. Study on carbide slag-gypsum wet flue gas desulfurization process technology [J]. China Electric Power，2016，49(6)：166－169.

[10] 梁磊．火电厂脱硫系统石膏脱水困难案例分析及对策[J]．中国电力，2013，46(1)：99－102.
LIANG Lei. Case analysis and countermeasures of gypsum dehydration difficulty in desulfurization system of thermal power plant [J]. China Electric Power，2013，46(1)：99－102.

[11] 梁磊．高浓度 SO_2 石灰石－石膏湿法脱硫系统升级改造及应用[J]．电力科学与工程，2016，32(4)：71－75.
LIANG Lei. Upgrade and application of limestone-gypsum wet desulfurization system with high concentration of SO_2 [J]. Electric Power Science and Engineering，2016，32(4)：71－75.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net