

循环流化床烧结烟气脱硫灰理化性能研究

金 婷 朱廷钰* 叶 猛 匡俊艳 荆鹏飞

(中国科学院过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190)

摘 要: 以采用脱硫剂浆态进料, 脱硫塔后采用双旋风分离、双侧返料工艺特点的某钢厂循环流化床烧结烟气脱硫灰为研究对象, 从粒径分布、比表面积、元素组成、颗粒微观形貌、晶相组成、红外吸收及热稳定性等方面, 考察和电厂循环流化床(CFB)脱硫灰的异同。研究发现, 与电厂 CFB 烟气脱硫灰相比, CFB 烧结烟气脱硫灰有以下特点: 粒径小, 比表面积大, 表面结构疏松、多孔, 表面活性好; K、Na、Fe 等农业可利用元素含量高, 同时又含有 Pb、Cr、Rb 等重金属及放射性元素; S、Si、Al 元素含量低; 晶相成分中含 KCl、CaCO₃、CaSO₃·0.5H₂O、CaSO₄等; 气氛对其分解温度影响不大, 空气气氛下灰分中 CaSO₃比电厂脱硫灰中 CaSO₃更易分解。根据研究结论, 初步分析了将 CFB 烧结烟气脱硫灰用于现有电厂半干法脱硫灰利用途径中的优势及瓶颈, 为 CFB 烧结烟气脱硫灰的综合利用与安全处置提供依据和参考, 有利于 CFB 烧结烟气脱硫技术的推广。

关键词: 循环流化床(CFB); 烧结烟气; 烟气脱硫(FGD); 半干法脱硫灰

中图分类号: X757

引 言

钢铁行业的 SO₂主要由烧结过程产生。据统计^[1], 2008 年全国重点统计的钢铁企业 SO₂排放量约为 110 万 t, 其中烧结机烟气排放 80 万 t, 占排放总量的 70% 以上。烧结机烟气 SO₂减排成为钢铁行业污染控制的重点, 而烧结烟气脱硫工艺相应地成为研究热点。目前国内烧结机烟气脱硫有十多种工艺, 其中采用循环流化床技术的脱硫工艺就有多种^[2]。在不同工艺特点的循环流化床脱硫过程中, 产生大量的闲置脱硫灰, 既占用土地又污染环境, 因此对循环流化床烧结烟气脱硫灰利用研究已迫在眉睫。

当前国内对烧结脱硫灰利用研究相当缺少, 其理化性能基础数据更是缺乏, 而理化性能的研究是脱硫灰利用的基础。目前, 仅文献[3]中对基于某 120 m²小型烧结机循环流化床脱硫工艺脱硫灰的颗粒形貌、晶相成分等理化性能进行分析, 该烧结机采用的脱硫工艺特点是脱硫剂固态粉末进料、脱硫塔后单旋风分离、单侧返料。而我国 180 m²以下烧结机面临淘汰, 循环流化床脱硫工艺在大型烧结机脱

硫的应用是今后的发展方向, 同时在循环流化床脱硫技术中, 不同的工艺特点及工艺参数会对脱硫灰的成分等理化性能产生影响。

基于以上认识, 本研究选择具有代表意义的某 400 m²大型烧结机循环流化床脱硫工艺脱硫灰进行研究, 其工艺特点为脱硫剂浆态进料, 脱硫塔后采用双旋风分离、双侧返料。本研究中除对颗粒形貌、晶相成分等进行分析外, 还对元素组成及灰分中 CaSO₃热稳定性进行分析, 并与采用循环流化床烟气脱硫工艺的电厂脱硫灰进行比较。本研究将对烧结烟气循环流化床脱硫灰理化性能数据丰富和补充, 为烧结烟气循环流化床脱硫灰利用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验原料

烧结烟气脱硫灰取自某钢厂 400 m²烧结机烟气脱硫尾部除尘器, 样品标为烧结灰。电厂脱硫灰来自某电厂 200 MW 机组烟气脱硫系统的尾部除尘器, 样品标为电厂灰。脱硫灰的粒径参数列于表 1。

表 1 脱硫灰的粒径特征参数

Table 1 Size parameters of the desulfurization ash

样品	平均粒径/ μm	中位粒径/ μm	平均/中位粒径比
烧结灰	13.53	7.69	1.76
电厂灰	21.03	7.32	2.87

收稿日期: 2010-04-26

基金项目: 国家“863”计划(2007AA061702)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: tingyuzhu@home.ipe.ac.cn

1.2 测试方法

脱硫灰粒径分布采用 LS13 320 激光粒度分析仪(贝克曼库尔特,美国)测试。

脱硫灰比表面积由 QuadraSorb SI 比表面分析仪(康塔,美国)测定,测试条件:液氮为载体,温度 77.35 K。

利用 JSM 6700F 扫描电子显微镜(SEM, JEOL, 日本)分析表面形貌。

采用 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 岛津, 日本)对脱硫灰进行元素分析,灵敏度为 10^{-6} , 分析元素范围为硼(5)~铀(92)。

采用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD, 帕纳科, 荷兰)测定脱硫灰晶相结构,测试条件: Cu K_α 靶, $\lambda = 0.15408 \text{ nm}$, 电流 30 mA, 电压 40 kV。

采用 Tensor 27 红外光谱仪(IR, 布鲁克, 美国)表征红外吸收特征,采取 KBr 压片法,样品取 1 mg, 样品和 KBr 质量比为 1:100, 扫描范围: $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 RIGAKU 8120 差热-热重分析仪(TG-DT, 理学, 日本)进行脱硫灰热稳定性分析,测试条件:分别通入氩气(Ar)、空气,流量 1 L/min, 升温从室温至 1500°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布及比表面积

粉体材料的粒径及比表面积的大小,将影响材料的表面效应。粒径分布见图 1。

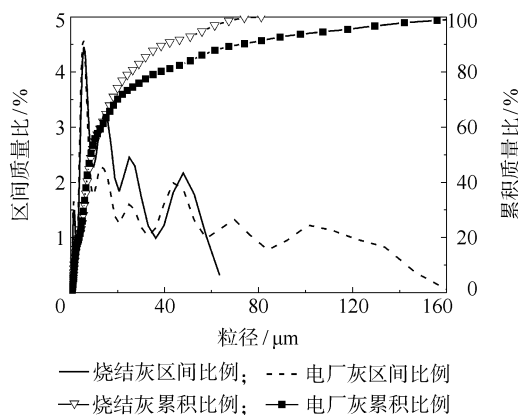


图 1 脱硫灰的粒径分布

Fig. 1 Size distribution of the desulfurization ash

从图 1 可见, 烧结灰粒径主要分布在 $4.21 \sim 17.65 \mu\text{m}$, 比表面积为 $9.984 \text{ m}^2/\text{g}$, 与文献[3]中稍有区别, 这是由于脱硫剂浆液进料, 更易吸附烟尘,

影响分布变宽。电厂灰粒径主要分布在 $4.10 \sim 23.46 \mu\text{m}$, 比表面积为 $4.407 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于烧结工艺中烟尘粒径细, 微米级和亚微米级占 60% 以上, 而电厂烟尘中有较多粉煤灰, 造成烧结烟气脱硫灰粒径小, 分布窄。烧结烟气脱硫灰粒径更小, 比表面积更大, 因此, 烧结烟气脱硫灰具有更强的表面效应, 与文献[3]结论一致。

2.2 元素分析

采用 X 射线荧光光谱分析脱硫灰的元素组成, 结果如表 2 所示。

表 2 脱硫灰的 X 射线荧光光谱分析
Table 2 XRF analysis of the desulfurization ash

元素组成	质量分数/%	
	烧结灰	电厂灰
CaO	49.4317	45.3058
SO ₃	19.6508	29.1397
SiO ₂	1.4365	12.2137
Al ₂ O ₃	0.3951	7.3968
Cl	11.9485	0.3701
K ₂ O	10.2140	0.5714
Fe ₂ O ₃	2.7436	1.5456
Na ₂ O	1.6238	0.2293
PbO	0.2852	—
Rb ₂ O	0.0602	—
Cr ₂ O ₃	0.0605	0.0572
MgO	1.3665	1.6396
CuO	0.0490	—
SrO	0.0257	0.0638
ZnO	0.0253	0.0093
MnO	0.0230	0.0347
TiO ₂	—	0.4443
F	0.5181	0.6326
Br	0.142	0.0126
P ₂ O ₅	—	0.1451

由表 2 可知, 两种脱硫灰所含元素不完全相同, 且含量也有差异。与电厂脱硫灰相比, 烧结烟气脱硫灰中 S 元素含量低近 10%, 主要由于烧结过程中除了矿粉、燃料, 还要添加熔剂, 造成烧结烟尘中杂质含量较多; Si 元素含量低 10% 左右, Al 元素含量低约 6%, 而 Si、Al 主要来源于粉煤灰中, 验证了烧结烟气脱硫灰中粉煤灰含量较低; Cl 元素含量高出 11%, 这是由于烧结过程中需大量喷洒 CaCl_2 来抑制

烧结矿的低温还原粉化,使得烧结烟气组成中含有较多 HCl ^[4],因混凝土中含有 Cl 离子会造成钢筋腐蚀,相关国家标准严格规定用于水泥和混凝土的掺合料 Cl 离子不得超过 0.06%^[5],极大限制了烧结烟气脱硫灰用于混凝土的用量; K 元素含量高近 10%, Na 、 Fe 元素含量也相对高一些,而其中 K 是农作物必要的营养元素^[6], Na 、 Fe 也是农业上可利用的有效元素。但是烧结烟气脱硫灰中含有少量 Pb 、微量 Cr 等重金属元素,以及微量放射性强的 Rb 元素。

目前国家尚未颁布脱硫灰中有毒有害物质控制标准,仅提供了农用粉煤灰中重金属污染物控制标准 GB 8173—1987,烧结烟气脱硫灰中 Pb 、 Cr 含量远高于此标准,因而在其农业利用过程中必须考虑

重金属及放射性元素对环境的影响,保证脱硫灰使用的安全性及有效性。

2.3 微观形貌

脱硫灰的扫描电镜图见图 2,放大倍数依次为 1000 和 10000 倍。

图 2(a)中烧结烟气脱硫灰颗粒形状纷杂,有球形、棒状、絮状等,其表面较粗糙,与文献[3]不同,主要由于脱硫剂以浆液形式喷入,表面易粘附其他细小颗粒。图 2(b)中,电厂脱硫灰含有较多微珠型粉煤灰^[7],球形颗粒居多。

放大倍数 10000 倍的扫描电镜图中,烧结烟气脱硫灰比电厂脱硫灰孔隙大、多,表面结构更疏松,这是因为电厂脱硫灰含有较多表面结构致密的粉煤灰。

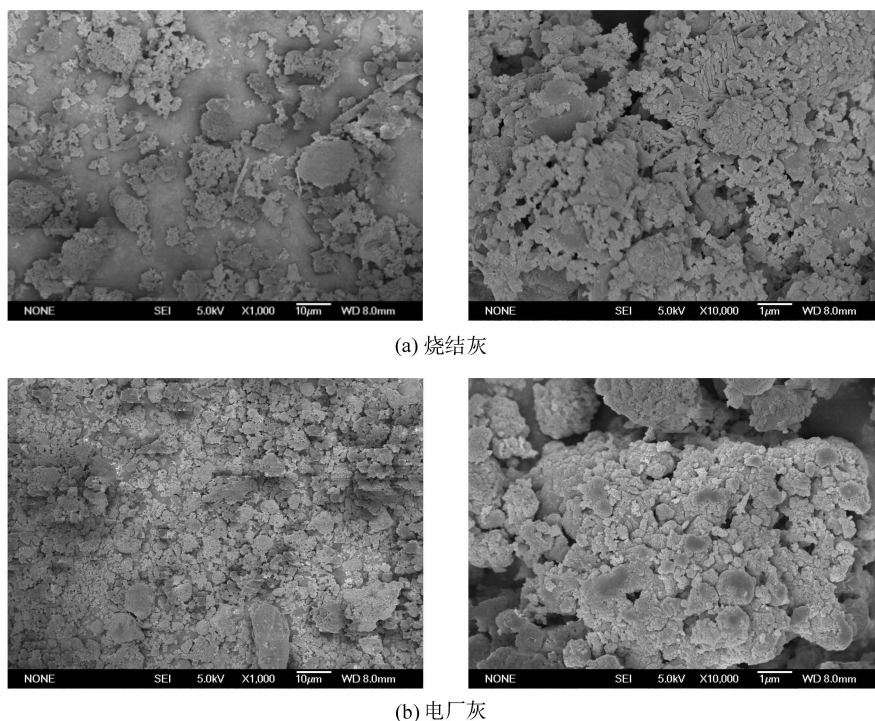


图 2 脱硫灰扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of the desulfurization ash

2.4 晶相结构分析

脱硫灰的 XRD 分析见图 3。对比两种脱硫灰的 XRD 谱图发现:两种脱硫灰晶相结构中都以钙基化合物为主,还含有 SiO_2 、 Fe_2O_3 等,但烧结烟气脱硫灰晶体物质更多;烧结烟气脱硫灰中 KCl 结晶度高,而电厂灰中没有,与元素分析中 K 、 Cl 在烧结烟气脱硫灰中含量高结论一致;烧结烟气脱硫灰中没有明显的 C 、莫来石晶相结构(与文献[3]中不同),而电厂脱硫灰中 C 结晶度较高,说明电厂脱硫灰中未

燃碳粉含量高,因此其脱硫灰为浅灰色。

烧结烟气脱硫灰中 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶度高于电厂脱硫灰, CaCO_3 结晶度低于电厂脱硫灰。两种脱硫灰晶相结构中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶度都较高,说明了 CFB 半干法烟气脱硫过程中,脱硫剂利用率不高。

2.5 红外光谱分析

脱硫灰的红外光谱图见图 4。图 4 表明,两种脱硫灰的基团振动^[8-9]基本相似,稍有强弱之分:在

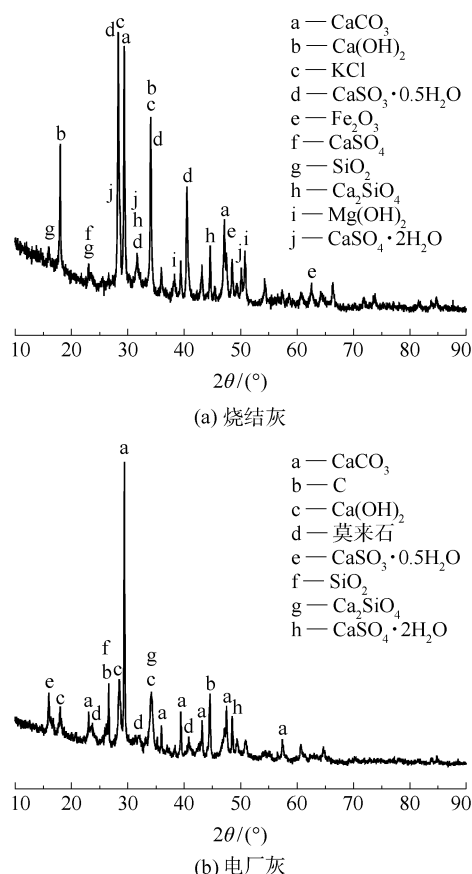


图3 脱硫灰 XRD 谱图

Fig. 3 XRD analysis of the desulfurization ash

3400 cm^{-1} 附近及 1625 cm^{-1} 分别为结晶水的伸缩振动带、弯曲振动带; 1431 cm^{-1} 、 876 cm^{-1} 分别为方解石中 CO_3^{2-} 非对称伸缩振动带、面内弯曲振动带; 1151 cm^{-1} 、 654 cm^{-1} 分别为 SO_4^{2-} 非对称伸缩振动带、弯曲振动带; 993 cm^{-1} 、 947 cm^{-1} 分别为 SO_3^{2-} 对称、非对称伸缩振动带。最主要的区别是电厂灰中 457 cm^{-1} 出现 Al—O 的伸缩振动, 而烧结灰没有, 间接验证了烧结烟气脱硫灰中 Al 元素含量低。

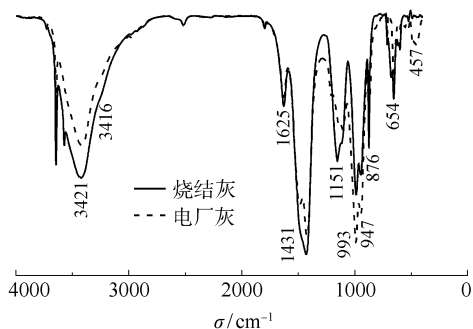


图4 脱硫灰红外谱图

Fig. 4 IR spectrum of the desulfurization ash

2.6 差热-热重分析

通过考察不通气氛下(惰性气氛 Ar、空气)脱硫灰的分解情况, 了解脱硫灰中主要成分; 同时由于 CaSO_3 的热稳定性是影响脱硫灰安全性的主要因素之一, 考察其在不同气氛下的反应情况是极其重要的。

脱硫灰惰性气氛 Ar 和空气中的热重-差热曲线分别如图 5 中(a)、(b)所示。

在惰性气氛下, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前, 烧结烟气脱硫灰、电厂脱硫灰的失重都是由于失去物理水及结晶水所致, 但前者失重更多, 说明烧结烟气脱硫灰中水含量更大, 验证了红外光谱分析中烧结烟气脱硫灰结晶水振动更强; 在 $450 \sim 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结烟气脱硫灰和电厂脱硫灰均有 2 个明显的失重段: 第一失重段开始于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 应为 CaCO_3 分解, 烟气灰中失重率略小于电厂灰; 第二个失重段开始在 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 应是 CaSO_3 分解, 烟气灰中失重率明显高于电厂灰, 因而烧结烟气脱硫灰中 CaSO_3 含量更高; 在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 烧结烟气脱硫灰有较小的失重段, 对应于 CaSO_4 的分解, 电厂脱硫灰不明显。因此, CFB-FGD 技术中, 脱硫反应中主要生成 CaSO_3 , CaSO_4 较少。

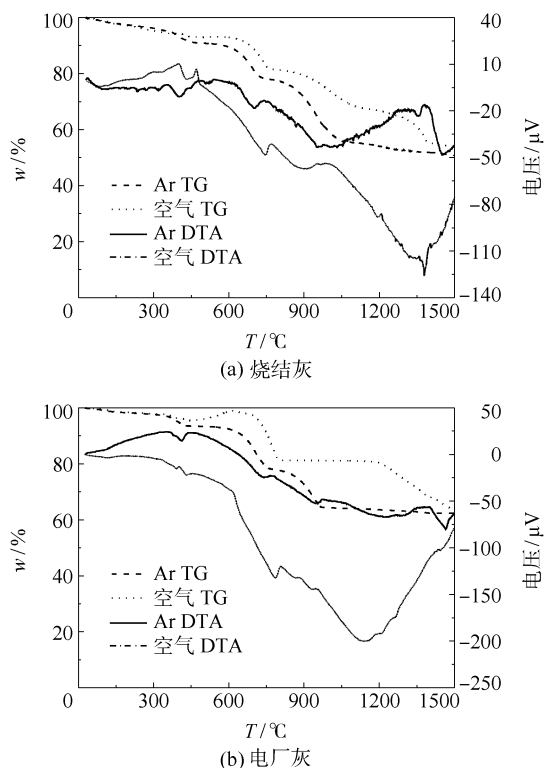


图5 脱硫灰差热-热重曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of the desulfurization ash

在空气气氛中,两种脱硫灰的失重率都要明显小于气氛 Ar 中的失重量,这是由于空气中含有 O_2 、 CO_2 等气体,影响了脱硫灰的分解平衡;电厂脱硫灰在空气中的差热-热重曲线与在 Ar 中差别很大:在 470 ~ 610 °C 间有一个明显的升重段,这是由于 $CaSO_3$ 的氧化所致;在 770 ~ 1200 °C 之间脱硫灰质量基本不变,说明在空气中 770 °C 以前电厂脱硫灰的 $CaSO_3$ 基本全被氧化为 $CaSO_4$,继续加热到 1200 °C 以后,发生 $CaSO_4$ 的分解。烧结烟气脱硫灰的失重段温度与其在惰性气氛中基本相同,在 770 ~ 1150 °C 之间仍存在失重,可见烧结烟气脱硫灰中 $CaSO_3$ 并未全部氧化,由于空气中 O_2 将灰中部分 $CaSO_3$ 氧化,因此在 1150 °C 以后的失重量增大。

由上分析可知:烧结烟气脱硫灰中 $CaSO_3$ 高于电厂脱硫灰,气氛对烧结烟气脱硫灰的失重段温度影响不大;且空气气氛中烧结烟气脱硫灰中 $CaSO_3$ 更易受热分解。

3 结论

(1)CFB 烧结烟气脱硫灰粒径小,比表面积大,颗粒形状不规则,孔隙多且大,表面粗糙,结构疏松,表面活性更强。

(2)CFB 烧结烟气脱硫灰中 Si、Al 元素含量远低于电厂脱硫灰,Cl 元素含量远高于电厂脱硫灰。在其应用于水泥行业时,应考虑这些特点。

(3)CFB 烧结烟气脱硫灰中含有较多的 K、Na、Fe 等农业上可利用的有效元素,但 Pb、Cr 等重金属元素含量远高于农用粉煤灰中重金属污染物控制标准。因此在其农业利用过程中,必须要考虑到重金属及微量放射性元素对环境的影响,保证使用的安全性及有效性。

(4)CFB 烧结烟气脱硫灰晶相结构主要为钙基化合物,如 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ 等。

(5)CFB 烧结烟气脱硫灰中 $CaSO_3$ 含量高于电厂脱硫灰;气氛对 CFB 烧结烟气脱硫灰的煅烧结果影响不大;空气气氛下,烧结烟气脱硫灰中 $CaSO_3$ 更易分解出 SO_2 。因此在其煅烧再利用时,应考虑灰分中 $CaSO_3$ 热稳定性。

参考文献:

[1] 工业和信息化部. 钢铁行业烧结烟气脱硫实施方案[R]. 工信部节[2009]340号.

- Ministry of Industry and Information Technology. Implementation plan of sintering FGD in steel industry [R]. MIIT[2009]340. (in Chinese)
- [2] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- Zhu T Y. Sintering flue gas purification technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. (in Chinese)
- [3] 郭斌,卞京凤,任爱玲,等. 烧结烟气半干法脱硫灰理化特性[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2010, 41(1): 387-392.
- Guo B, Bian J F, Ren A L, et al. Physical and chemical properties of semi-sintering flue gas desulfurization ash [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(1): 387-392. (in Chinese)
- [4] 彭园园,宋健斐,魏耀东,等. 钢铁厂烧结烟气脱硫技术的研究进展[J]. 冶金能源, 2008, 27(3): 55-58.
- Peng Y Y, Song J F, Wei Y D, et al. Research progress of sintering flue gas desulphurization in iron and steel industry[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2008, 27(3): 55-58. (in Chinese)
- [5] 高建民,张云鹏,陈吓敏,等. 半干法烟气脱硫产物资源化利用初探[J]. 中国钢铁, 2009, 11: 33-36.
- Gao J M, Zhang Y P, Chen X M, et al. Utilization of semi-dry FGD product[J]. China Steel, 2009, 11: 33-36. (in Chinese)
- [6] 柯亮,石林,耿曼. 脱硫灰渣与钾长石混合焙烧制钾复合肥的研究[J]. 化工矿物与加工, 2007(7): 17-20.
- Ke L, Shi L, Geng M. Research on preparing potassium compound fertilizer via roasting the mixtrue of potash feldspar with desulfurization ash[J]. Chemical Industry Minerals Process, 2007(7): 17-20. (in Chinese)
- [7] 周栋,韩宝平. 燃煤电厂脱硫灰渣理化特性研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 16(2): 93-96.
- Zhou D, Han B P. Study on the Physicochemical properties of desulfurization ash from coal fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2009, 16(2): 93-96. (in Chinese)
- [8] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 北京:化学工业出版社, 1991.
- Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. (in Chinese)
- [9] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京:石油化学工业出版社, 1977.
- Dong Q N. Infrared spectroscopy[M]. Beijing: Petroleum Chemical Industry Press, 1977. (in Chinese)

Physical and chemical properties of circulating fluidized bed sintering flue gas desulfurization ash

JIN Ting ZHU TingYu YE Meng KUANG JunYan JING PengFei

(National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The granularity distribution, specific surface area, elemental composition, particle topography, crystal phase, infrared absorption and thermal stability properties of circulating fluidized bed (CFB) sintering flue gas desulfurization ash taken from a steel plant have been studied. The desulfurization process employed in the steel plant involved a liquid desulfurizer, with dual cyclone separation and two-way returns. Compared with power plant desulfurization ash, the particle diameter of the sintering flue gas desulfurization ash was smaller and the specific surface area was higher. The sintering flue gas desulfurization ash particles have different shapes and a loosely aggregated structure, containing many small holes. It contains more K, Na and Fe, which are essential elements in agriculture, but also contains radioactive elements and heavy metals, such as Pb, Cr and Rb. The contents of Al, Si and S are less than that in power plant desulfurization ash. The main constituents are potassium chloride, calcium sulfite, calcium sulfate, and calcium carbonate. The external atmosphere employed does not affect its decomposition temperature, although CaSO_3 in the sintering flue gas desulfurization ash decomposes more easily in air. Based on the results obtained, the advantages and disadvantages of using sintering flue gas desulfurization ash as a replacement for semi-dry desulfurization ash from a power plant were analyzed. This work lays a foundation for the safe disposal and valorization of sintering flue gas desulfurization ash, further promoting the application of circulating fluidized bed flue gas desulfurization (CFB-FGD) technology.

Key words: circulating fluidized bed (CFB); sintering flue gas; flue gas desulfurization (FGD); semi-dry desulfurization ash