

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180211

高炉干法煤气喷碱塔脱氯效果评价的探讨

陈 辉^{1,2}, 王长水³, 武建龙^{1,2}, 孙 健^{1,2}, 梁海龙^{1,2}, 黄俊杰³

(1. 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验室, 北京 100043; 2. 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043;
3. 首钢京唐联合钢铁有限公司炼铁作业部, 河北 唐山 063200)

摘 要: 近年来, 干法除尘工艺得到普遍的应用。尽管在布袋除尘后增设了喷碱塔, 但仍出现煤气与热风管道路先后出现腐蚀开裂的问题。研究提出了通过直接检测喷碱塔前后煤气氯含量来评价喷碱塔脱氯效果的设备和方法, 比控制喷碱液的 pH 值更直接、可靠。结果表明, 干法除尘-喷碱塔工艺对煤气中氯的脱除率为 10%~70%, 对下游工序的装备存在腐蚀的风险。

关键词: 高炉; 干法除尘; 喷碱塔; 氯腐蚀; 热风系统

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2019)02-0031-04

Discussion on evaluation of dechlorination effect for alkali liquor spray scrubber after BF dry dust-catch

CHEN Hui^{1,2}, WANG Chang-shui³, WU Jian-long^{1,2}, SUN Jian^{1,2},
LIANG Hai-long^{1,2}, HUANG Jun-jie³

(1. Beijing Key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron and Steel Production Technology, Beijing 100043, China; 2. Shougang Research Institute of Technology, Shougang Group Co., Ltd., Beijing 100043, China; 3. Ironmaking Department, Shougang Jingtang United Iron and Steel Co., Ltd., Tangshan 063200, Hebei, China)

Abstract: In recent years, dry de-dusting technology has been widely used. Alkali liquor spray scrubber was added after dry dust-catch process to removal such the corrosive medium as chlorine. However, the problem of corrosion cracking often occurred in the gas and hot blast pipes. The evaluating method was present through directly measuring the chlorine content in gas before and after alkali liquor spray scrubber. Compared to control PH value in alkali lye, the method above mentioned is more direct and reliable. The results show that the removal rate of chlorine in gas is between 10%-70%, and there is still the risk of corrosion of the equipment in the downstream process.

Key words: blast furnace; dry dust-catch; alkali liquor spray scrubber; chloride etching; hot blast stove system

高炉干法除尘具有设备简单、能耗低、操作灵活、结构紧凑和安全性好等优点, 已成为近年来炼铁技术发展的重要方向之一, 且发展迅速。新建或改造高炉系统的除尘工艺普遍采用了干法除尘技术^[1-11]。

钢铁企业采用干法除尘后, 先后出现氯元素参与的设备腐蚀问题, 该类问题已在较多厂家出现并报道。为弥补干法布袋除尘工艺在脱除腐蚀介质方面的不足, 均在布袋除尘器后增设了喷碱塔以脱除腐蚀介质。生产上, 主要控制喷碱塔循环水的 pH 值呈碱性以脱除煤气中腐蚀性介质(如 Cl⁻), 然而, 喷碱塔对腐蚀介质的脱除效果鲜有报道。

结合现场存在的氯腐蚀问题, 本文提出了用检

测喷碱塔前后煤气氯含量来推算脱氯效果的评价方法, 以及基于该方法对现场喷碱塔脱氯效果进行了评价, 并指出了干法布袋-喷碱塔的煤气处理工艺能获得含尘量低的煤气, 但其腐蚀介质含量较高, 存在煤气用户腐蚀的风险, 炼铁工作者应该对防腐工作高度重视。

1 高炉干法煤气携带走氯元素

已有的生产实践和已发表的文献^[10-15]表明:

(1) 氯元素主要来源于含铁炉料、焦炭和煤粉, 带入量分别约为 63%、31% 和 6%。

(2) 干法除尘工艺中氯元素主要由炉渣、重力除尘灰、布袋灰和净煤气带走, 支出量分别约为

基金项目: 国家重点研发计划专项资助项目(2017YFB0304300, 2017YFB0304302)

作者简介: 陈 辉(1975—), 男, 博士, 高级工程师; **E-mail:** hui-chen@126.com; **收稿日期:** 2018-05-24

14%、16%、8%、62%。

(3) 湿法除尘工艺中氯离子主要由炉渣、重力除尘灰、污泥、洗涤水和净煤气带走,支出量分别为10%、12.9%、1%、76%、0.1%。

干法除尘工艺条件下,煤气是氯元素的带出者,约占总带出量的62%。湿法除尘工艺条件下,煤气带出氯元素量很少,仅为0.1%。因此,从煤气所含腐蚀介质的含量来看,湿法工艺所获煤气比干法更“洁净”。

也正是基于该原因,在干法布袋除尘后又增设了喷碱塔,通过喷碱液以吸收煤气中的腐蚀介质。

2 煤气支管壁厚度减薄

热风炉用煤气经喷碱塔脱除腐蚀介质,但煤气管道仍出现腐蚀问题。煤气支管设计壁厚为8 mm,运行4年后出现壁厚减薄、漏气现象,其壁厚实测值见表1。

表 1 热风炉运行4年后煤气支管壁厚实测值

煤气支管	测量值1		测量值2		测量值3		测量值4		测量值5		测量值6	
	上部	下部										
1	7.26	5.93	6.96	4.89	7.10	4.96	7.48	5.03	6.88	5.23	6.96	5.08
2	7.10	4.67	7.18	4.70	6.96	4.21	7.18	3.79	7.26	3.36	6.25	3.54
3	7.10	4.23	6.88	3.27	7.26	4.06	7.26	4.70	6.66	4.37	6.49	4.08

由表1可见,热风炉运行4年后各煤气支管壁厚均有不同程度的减薄,尤其是下部减薄严重,最薄处厚度仅为3.36 mm,影响安全运行。

2.1 煤气支管内的腐蚀产物

热风炉煤气支管内冷凝沉积物的物相分析结果见表2。

表 2 热风炉煤气支管内冷凝液沉积物的物相分析(质量分数)

物 相	上部	下部
FeO(OH)	18.8	43.1
Fe ₂ O ₃	14.5	13.8
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₂ Cl ₂	66.7	—
(Ca _{5.76} Mg _{0.24})(Al _{4.44} Fe _{0.48} Si _{2.08} O ₁₆)Cl _{2.76}	—	43.1

高炉煤气经干法净化、喷碱脱除腐蚀介质后,在热风系统煤气支管内仍检测到上述腐蚀产物(表2),推测热风炉煤气支管内主要存在以下3种反应过程:

- (1) 由煤气带来的氯离子参与的腐蚀过程。
- (2) 存在钢材中的铁元素的氧化反应。
- (3) 煤气管道内存在的水蒸气与溶有阴离子和阳离子的冷凝液形成的强电化学反应。

上述3种反应的综合作用使煤气管壁厚减薄。

2.2 煤气支管底部的冷凝液

检修期间从热风炉煤气支管中取得冷凝液,检测分析(其pH值及主要腐蚀介质的分析)结果见表3。

表 3 煤气支管中冷凝液的pH值及主要腐蚀物的分析结果

项目	电导率/ mS	盐质量分 数/%	pH值	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	总硬度/ (mg·L ⁻¹)
检测值	30.6	2.13	3.7	9 940	5 000

由表3可见,煤气支管中的冷凝液具有酸性较强、氯离子含量高、导电性较强及阳离子含量较高等特点。

综上所述,腐蚀性介质Cl⁻、(OH)⁻等与煤气支管中的铁元素反应是煤气支管腐蚀变薄的原因之一;煤气中含有的水蒸气结露冷凝析出液态水是促进煤气支管腐蚀的关键因素;较高含量的腐蚀介质溶于液态水而形成的强酸、高含量的阴离子和阳离子与煤气支管中的铁元素形成的强电化学反应是煤气支管腐蚀变薄的主要原因。

生产现场对喷碱塔运行管控若仅关注循环喷淋液的pH值与Cl⁻来决定喷碱液的加入量,显然是不够的。若喷碱塔脱除腐蚀介质的效率低,喷淋液并未充分吸收煤气中的酸根离子和氯离子,而喷碱液的pH值与Cl⁻仍然会低。因此,有必要通过直接

检测煤气中的氯含量来评价喷碱塔的脱氯效果。

3 喷碱塔的脱氯效率评价方法

该方法包括喷碱塔前后煤气含氯元素的测量装置,以及利用该测量装置所获得煤气氯含量,并推算喷碱塔的脱除率,具体所用设备和评价方法如下。

(1) 煤气氯含量检测装置连接示意图如图 1 所示,由湿式气体流量计和依次串联的 3 个吸收瓶组成,其中湿式气体流量计要求额定流量为 0.5 m³/h,吸收瓶容积要求为 0.5~1 L。

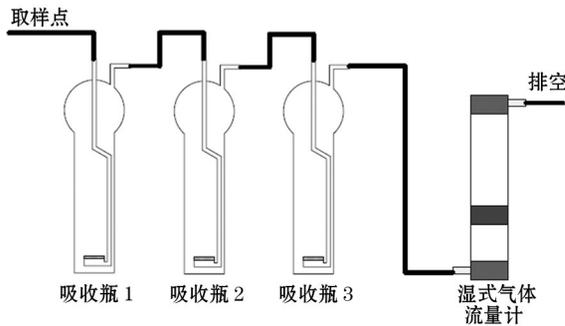


图 1 高炉煤气氯元素检测装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of detecting equipment on Cl element in BF gas

(2) 湿式气体流量计用水为去离子水,单个吸收瓶中放入 200~300 mL 碱性溶液,要求碱性溶液由去离子水和纯 NaOH 化学试剂配制而成,浓度控制为 1.5 mol/L。

(3) 试验过程中,要注意煤气泄漏问题,试验人员要站在上风处并佩戴煤气报警器,流量计出口排气管要放于下风口处。

(4) 试验过程中通过煤气阀开程度控制合理

的煤气流量,流量控制为 3~5 L/min。

(5) 为了保证试验数据可靠性,要求每个取样位置测量至少 3 组数据,且每组数据测量时间控制为 30 min 左右。

(6) 计算煤气中单位体积氯质量。若每次测量取用 v_0 体积氢氧化钠溶液,均分成 3 份,分别加入吸收瓶内。试验前,记录湿式气体流量计初始流量 l_0 ,高炉煤气经过 3 次碱液洗涤后,再经湿式气体流量计读取流量 l_1 ; 试验时间为 t ; 此时,高炉煤气中单位体积 CO₂ 质量为 m_{CO_2} 。则煤气中单位体积氯质量 m_{Cl} 计算公式见式(1)。

$$m_{Cl} = \frac{(m_{Cl1} - m_{Cl0}) \times v_0}{(l_1 - l_0)(1 - m_{CO_2})} \quad (1)$$

式中: m_{Cl0} 为未吸收煤气前,碱性溶液中初始的氯离子含量; m_{Cl1} 为吸收煤气后,碱性溶液中的氯离子含量。

最终,结合脱氯碱液中检测得到的单位体积氯质量,计算得到煤气中单位体积氯质量;再基于比较煤气经喷碱脱氯塔前后煤气中单位体积氯质量变化进行计算,脱氯效率计算公式见式(2)。

$$\eta = \frac{m_{Clin} - m_{Clout}}{m_{Clin}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为喷碱脱氯塔脱除效率; m_{Clin} 为喷碱脱氯塔入口煤气中单位体积氯质量; m_{Clout} 为喷碱脱氯塔出口煤气中单位体积氯质量。

4 煤气具有较强的腐蚀性

利用上述脱氯效率评价方法,对现场喷碱塔前后的煤气氯含量进行测定,所获喷碱塔前后煤气氯元素含量以及脱除率结果见表 4。

表 4 喷碱塔前后煤气中氯元素的脱除率

Table 4 Rate of removal on Cl in BF gas before and after tower of spraying alkali liquid

项目	A 喷碱塔	B 喷碱塔	C 喷碱塔	D 喷碱塔
喷碱塔前单位体积氯质量/(mg·m ⁻³)	744.6	656.2	851.7	754.0
喷碱塔后单位体积氯质量/(mg·m ⁻³)	704.1	400.7	332.0	235.8
氯脱除量/(mg·m ⁻³)	40.5	255.5	519.7	518.2
脱除率/%	5.4	38.9	61.0	68.7

从喷碱塔现场检测煤气氯含量来看,喷碱塔的脱氯效果并不理想,最高脱氯率不足 70%,最低脱氯率不足 10%,脱氯效果不好。喷碱塔后煤气氯含量为 230~700 mg/m³,所以对煤气管道和用户产生腐蚀并危害设备的安全。

考虑到对装备腐蚀影响其寿命和安全运行等问题,如下几个与腐蚀相关的问题需要炼铁工作者重视。

(1) 在非主流矿的应用中,硫含量和氯含量对炼铁成本和对装备腐蚀的负面影响并未得到充分

考虑或受重视程度不够。

(2) 为降低生产成本,煤气中腐蚀介质含量或入炉腐蚀介质负荷水平与加碱量间仍未形成相关技术标准。

(3) 管道内壁防腐涂料的使用效果受工作温度的影响较大,高温下防腐涂料的防腐效果失效。

(4) 为维持入炉前烧结矿的低温还原粉化指数处于较高水平,在烧结运输皮带上喷洒氯化钙。该处理工艺有必要重新审视。

(5) 入炉原燃料的硫含量和氯含量应纳入原燃料性价比评价的体系中。

5 结语

(1) 与湿法除尘技术相比,高炉干法除尘技术获得了低成本运行条件下煤气含尘净化的效果,但是干法除尘技术并没有承接湿法除尘技术高效脱除煤气中腐蚀介质的功能。

(2) 研究提出了直接检测喷碱塔前后煤气氯含量来评价喷碱塔脱氯效果的设备和方法,比控制喷碱液的pH值更直接、可靠。

(3) 利用该方法检测结果表明,干法除尘-喷碱塔工艺对煤气中氯的脱除率为10%~70%,仍对下游工序的装备存在腐蚀的风险。

参考文献:

- [1] 张建良,王翠,左海滨,等.高炉系统氯元素研究进展及未来展望[J].钢铁,2015,50(7):1.(ZHANG Jian-liang, WANG Cui, ZUO Hai-bin, et al. Future prospects and research progress of chlorine in blast furnace system[J]. Iron and Steel, 2015, 50(7):1.)
- [2] 钟章格,池伟强,黄智斌.高炉煤气脉冲布袋除尘技术的应用[J].冶金能源,2004,23(2):16.(ZHONG Zhang-ge, CHI Wei-qiang, HUANG Zhi-bin. Application of pulse-bag filters dust removal on the blast furnace gas purification system[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2004, 23(2):16)
- [3] 常金富,刘志方,关红普,等.安钢6号高炉煤气净化系统的改造[J].工业安全与环保,2006,32(4):34.(CHANG Jin-fu, LIU Zhi-fang, GUAN Hong-pu, et al. Renovation of gas purification system on blast furnace No.6 of Anyang Steel[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, 32(4):34.)
- [4] 黄小亚,顾智勇.高炉煤气除尘技术[J].炼铁,2003,22(3):54.(HUANG Xiao-ya, GU Zhi-yong. De-dust technology for blast furnace gas[J]. Ironmaking, 2003, 22(3):54.)
- [5] 刘宏强,张福明,刘思雨,等.首钢京唐钢铁公司绿色低碳钢铁生产流程解析[J].钢铁,2016,51(12):80.(LIU Hong-qiang, ZHANG Fu-ming, LIU Si-yu, et al. Green low-carbon analysis of iron and steel manufacturing process of Shougang Jingtang Iron and Steel Company[J]. Iron and Steel, 2016, 51(12):80.)
- [6] 张延辉,李永胜,张殿安.提高高炉重力除尘器除尘率的实验研究[J].鞍钢技术,2007(6):13.(ZHANG Yan-hui, LI Yong-sheng, ZHANG Dian-an. Experiment study on improving dust cleaning efficiency of BF coal gas gravity dust collector[J]. Angang Technology, 2007(6):13.)
- [7] 肖作义,张世宇,赵常清.全干法布袋除尘技术净化高炉煤气[J].中国冶金,2010,20(6):38.(XIAO Zuo-yi, ZHANG Shi-yu, ZHAO Chang-qing. Full dry bag dust collector technology adopted in gas purification on blast furnace[J]. China Metallurgy, 2010, 20(6):38.)
- [8] 柴建伟,杨静菲.高炉煤气全干法除尘技术在首秦的应用[J].河北工业科技,2009,26(4):277.(CHAI Jian-wei, YANG Jing-fei. BFG all dry dedusting technology in Shouqin[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2009, 26(4):277.)
- [9] 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.(FU Yuan-kun, TANG Xue-song. Chlorine balance in blast furnace and chlorine distribution in gas pipeline[J]. Journal of Anhui University of Technology: Natural Science, 2012, 29(3):198.)
- [10] 董艳苹,张传波.干法除尘工艺高炉煤气喷碱除氯技术[J].冶金动力,2011,138(7):23.(DONG Yan-ping, ZHANG Chuan-bo. Spraying alkaliizer and removing chloride ion technology for blast furnace gas with dry de-dusting process[J]. Metallurgical Power, 2011, 138(7):23)
- [11] 付祎.高炉煤气干法除尘喷碱塔系统的分析与优化[J].中国冶金,2018,28(7):41.(FU Yi. Analysis and optimization of blast furnace gas dry dedusting and alkali spraying tower system[J]. China Metallurgy, 2018, 28(7):41.)
- [12] 杨殿卿,李盈涛,苏振栓,等.除尘煤气中氯盐对输送设备的危害及处理方法[J].冶金动力,2008,127(3):25.(YANG Dian-qing, LI Ying-tao, SU Zhen-shuan. Discussion on corrosion of blast furnace gas dusted by dry process[J]. Metallurgical Power, 2008, 127(3):25.)
- [13] 程申涛.宝钢1号高炉干法除尘技术应用及改进实绩[J].中国冶金,2018,28(6):48.(CHENG Shen-tao. Application and improvement of dry cleaning technology of Baosteel No.1 blast furnace[J]. China Metallurgy, 2018, 28(6):48.)
- [14] 雷仲存,朱伟明.高炉煤气干法除尘腐蚀原因及对策探讨[J].冶金动力,2011,143(1):22.(LEI Zhong-cun, ZHU Wei-ming. Pipe corrosion cause of dry dusting of blast furnace gas and countermeasures[J]. Metallurgical power, 2011, 143(1):22.)
- [15] 王翠,张建良,左海滨,等.氯元素在高炉中的热力学行为[J].中国冶金,2015,25(11):6.(WANG Cui, ZHANG Jian-liang, ZUO Hai-bin, et al. Thermodynamic behavior of chlorine in blast furnace[J]. China Metallurgy, 2015, 25(11):6.)