钢渣在包钢炼铁厂烧结机脱硫系统的应用研究[*1]

张惠儒,赵 玮

(内蒙古包钢钢联股份有限公司炼铁厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 包钢炼铁厂对烧结一部 3#烧结机脱硫系统进行“钢渣”替代石灰石脱硫剂的实验改造,对其脱硫性能及其在烧结烟气脱硫系统中的稳定性进行考察;通过实验改造找到运行调节过程中脱硫效率与制浆槽密度、循环槽密度、pH 值,排浆密度等相关参数之间的最佳关系。

关键词: 钢渣; 脱硫剂; 稳定性

中图分类号: TF321.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2019)02 - 0076 - 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.02.022

Application Research on Steel Slag in Gas Desulfurization System of Sintering Machine of Iron - making Plant of Baotou Steel

Zhang Hui - ru, Zhao Wei

(*Iron - making Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The experimental reform of replacing desulfurizer of limestone with steel slag is carried out for the gas desulfurization system of 3# sintering machine of No. 1 Sintering Workshop of Iron - making Plant of Baotou Steel to examine its desulfurization performance and stability in the ore sintering flue gas desulfurization system; the optimal relations between the desulphurization efficiency and such related parameters as the density of slurrying tank and recirculating tank, pH value and density of discharging slurry in operating regulation process are found through the experimental reform.

Key words: steel slag; desulfurizer

钢渣是冶金生产中产生的工业废料,其中含有 CaO 等成分,遇水后呈强碱性,可以脱除烟气中的 SO_2 等气体,是一种很好的脱硫剂。包钢炼铁厂烧结一部 3#烧结机烟气脱硫系统采用石灰石 - 石膏法湿法喷淋工艺,所用原料为石灰石粉,“钢渣”替代石灰石脱硫剂的实验改造可以实现以废治废,提高脱硫效率的目标。钢渣主要由钙、铁、硅、镁和少量铝、锰、磷等的氧化物组成。主要的矿物相为硅酸三钙($3CaO \cdot SiO_2$)、硅酸二钙($2CaO \cdot SiO_2$)、钙镁橄榄石($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$)、钙镁蔷薇辉石($3CaO \cdot RO \cdot 2SiO_2$)、铁铝酸钙($2CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3$)以及硅、镁、铁、锰、磷的氧化物形成的固溶体,还含有少量游离氧化钙以及金属铁、氟磷灰石等。有的地区因矿石含钛和钒,钢渣中也稍含有这些成分。

1 概况

目前烟气二氧化硫治理方法很多,按脱硫产物的干湿形态来分可分为干法、半干法和湿法几大类,其中湿法应用最广泛。如果按吸收剂物质种类来

* 收稿日期: 2018 - 05 - 30

作者简介: 张惠儒(1987 -),男,内蒙古和林格尔县人,工程师,现从事炼铁环保设备管理工作。

分，主要有石灰石（石灰）—石膏法、氨法、钠碱法、钠钙双碱法以及金属氧化物中的氧化镁法等。如何评价一种脱硫技术或一种脱硫剂的优劣，通常要从环境特性、经济特性及技术性能指标几个方面进行评价。其中技术性能包括脱硫率、吸收剂利用率，吸收剂的可获性和易处理性，脱硫副产物的处置和可利用性[1]。

国内应用最多的是石灰石—石膏法，因我们石灰石资源丰富，且价格低廉。但石灰石—石膏法也存在一些缺陷，随着石灰石—石膏法脱硫技术的大量使用，一方面消耗了大量石灰石资源，另一方面脱硫产物的利用率很低，造成大量副产物堆积，占用宝贵的土地资源。因此，从资源循环利用的角度，我们需要开发出利用工业固废物作为吸收剂的脱硫技术。针对不同生产工艺及排放烟气的特点，因地制宜选择合适的脱硫技术，以实现脱硫投入减量化及资源的再利用和再循环[2]。钢渣法烟气脱硫技术就是利用炼钢转炉渣作为吸收剂的脱硫技术，其脱硫产物可用于盐碱地改造和水泥添加剂，该技术比较适合于烧结机和球团烟气脱硫。

2　钢渣试验脱硫系统

脱硫系统包括烟气系统、制浆系统、吸收塔系统及脱水系统。

2.1　烟气系统

包钢炼铁厂三烧 265 m^2 烧结机现有脱硫工艺设计为石灰石－石膏法喷淋逆流脱硫工艺。设计入口烟气流量 174 万 m^3/h，入口烟气二氧化硫浓度为 5 000 mg/m^3，脱硫效率大于 95%，出口烟气二氧化硫浓度控制在 120 mg/m^3 左右。

2.2　制浆系统

料仓下部设有电动和手动插板阀，由于下料不畅取消叶轮给料机；制浆全部采用清水；制浆密度 1 200～1 300 kg/m^3，制浆浆液 pH 值＞9。

2.3　吸收塔系统

脱硫塔规格为 Φ11.6 m/13 m（吸收区直径/浆池直径），总高度为 100 m，采取烟塔合一布设方式，其中液位最大高度 10 m；距塔底 1.6 m 处均布 4 台机械式侧搅拌器，功率 30 kW/台，浆叶 Φ1 067 mm；两台氧化风机能力为 148.3 m^3/min，一备一用；塔身设四层喷淋，根据二氧化硫出入口浓度确定开启层数；约 80% 回收水返回吸收塔；吸收塔浆液密度控制在 1 150～1 190 kg/m^3，吸收塔浆液 pH 值控制为 5.2～5.8；排浆密度大于 1 180 kg/m^3 时，启动脱水皮带。

2.4　脱水系统

脱硫副产物平均脱水效率大于 85%；约 20% 脱硫废水经加入有机硫、复合铁和助凝剂等药剂处理，实现调节 pH、控制氨氮及悬浮物絮凝等目标，经板框压滤机排泥最后排入总排。

2.5　脱硫剂要求

脱硫剂为石灰石粉，要求石灰石粉 $CaCO_3$ 含量（质量分数，下同）大于 90%（相当于 CaO 含量 50%），杂质含量小于 4%，MgO 含量小于 2%，石灰石粉粒度小于 250 目；平均每班消耗脱硫剂约 90 t。

3　钢渣实验过程

炼铁厂烧结一部 3#烧结机进行了为期一周的“钢渣”脱硫剂替代石灰石粉进行烟气脱硫的应用实验，实验过程进一步验证了“钢渣”脱硫剂具有较高的脱硫效率和进一步控制排放指标的潜力。

3.1　烟气脱硫情况

钢渣脱硫试验期间平均入口烟气流量为 798 970.10 m^3/h，入口 SO_2 浓度均值为 3 302.44 mg/m^3，出口 SO_2 浓度均值为 91.53 mg/m^3。试验期间未发生出口 SO_2 日均值浓度超标现象。

3.2　吸收塔运行参数

第一日下午 15:45 开始在石灰石粉仓料位剩余 2.62 m 时开始打入钢渣粉，16:00 整点采集吸收塔 pH 值为 6.81；第二日 04:00 吸收塔 pH 值为 6；09:00吸收塔 pH 值为 5.62；17:00 吸收塔 pH 值为 5.24；截止到 22:00，预计钢渣全部置换完毕。此后，吸收塔 pH 值呈下行趋势，见表 1。

表 1　钢渣脱硫试验吸收塔浆液 pH 值记录表（每日均值）

时间	第一日	第二日	第三日	第四日	第五日	第六日	第七日
吸收塔 pH	6.81	5.62	4.54	3.98	3.95	4.43	4.21

第六日开始，吸收塔 pH 值有所提高，原因是试验组调整了操作参数，将制浆箱浆液密度由 1 200 ~ 1 300 kg/m^3 调整为 1 100 ~ 1 150 kg/m^3，吸收塔浆液密度由 1 180 kg/m^3 调整为 1 150 ~ 1 170 kg/m^3。通过低密度浆液供浆，增加了供浆次数和延长供浆时间提高吸收塔 pH，经调整对吸收塔 pH 值提高有一定的效果，但未能将吸收塔 pH 值提高到 5.0 以上。吸收塔 pH 与密度值统计见表 2。

表 2 吸收塔浆液 pH 与密度值统计表(每日均值)

浆液显示	第一日	第二日	第三日	第四日	第五日	第六日	第七日	总均值
密度/(kg·m^{-3})	1 144.16	1 162.20	1 167.01	1 174.97	1 219.08	1 230.18	1 253.47	1 193.01
pH 值	6.55	5.06	4.04	3.84	4.13	4.37	4.19	4.60

3.3 钢渣脱硫试验检测数据

废水成分测定结果及钢渣试验脱硫副产物检测成分见表 3、表 4。

表 3 废水中成分测定结果(除特别标注外均为 mg/L)

时间	样品名称	F^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	COD_{cr}	氨氮	Cl^-	Mn	NO_3^-	总铁	电导率/(μs·cm^{-1})
第二日	HSS-1	136.93	5 880	284	2 014	1 585	573.4	4 349	124.1	382.1	7.28	17 780
第三日	HSS-2	126.57	9 933	40	10 296	2 073	559.6	5 098	262.1	410.5	24.98	33 150
第四日	HSS-3	29.53	70 564	32	11 741	1 579	637.2	5 598	388.8	477.6	24.07	44 150

表 4 钢渣试验脱硫副产物检测成分(质量分数) %

序号	编号	时间	水分	CaO	MgO	TFe	SO_3	SO_2	Cl^-
1	SSTF0614-3	17:45	15.06	34.16	1.23	3.1	38.28	30.62	
2	SSTF0614-4	1:00	13.45	32.44	1.10	0.5	37.57	29.82	0.136
3	SSTF0615-3	14:15	31.79	38.38	0.61	1.6	44.91	35.93	0.71
4	SSTF0615-4	22:00	31.06	38.04	0.91	2.5	44.44	35.55	0.44

表 5 试验用钢渣脱硫剂化学成分 %

CaO	MgO	含铁(离子)	S	Cl	水分
40.12	10.03	17.70	0.44	0.06	0.50

3.4 存在问题及原因分析

3.4.1 制浆系统

制浆罐浆液中有颗粒物形成，堵塞供浆管道，原因可能是钢渣下料不均匀导致，在一定的时间内钢渣未完全水解、反应。实验结束检修时打开制浆罐现场勘查发现，制浆罐底部有沉积，厚度约 0.5 ~ 1.0 m。造成制浆罐底部沉积的原因可能是由于钢渣密度大、易沉积且沉降速度快所导致。原因分析如下:

(1) 供浆管道存在堵塞现象，经现场取样分析，管道堵塞物化学成分和钢渣基本一致，是未完全水解反应的钢渣粉，原因可能是由于钢渣密度大，且成分复杂，在目前的制浆罐搅拌能力状态下无法形成大量均匀乳状液; 供浆泵入口管线冲洗水管压力无法满足钢渣要求，造成管道及取样管道堵塞;

(2) 制浆罐底部沉积，原因可能是钢渣脱硫剂的流动性较石灰石好，粉仓下方没有叶轮给料机和称重计量设备，而电动插板阀无法有效控制下料量，钢渣下料不均匀，当钢渣瞬时下料量大时，进入制浆罐的钢渣粉还未充分搅拌均匀便形成颗粒物沉积在制浆罐罐底。

3.4.2 吸收塔系统

(1) 吸收塔浆液 pH 值低，待钢渣浆液完全置换完毕，吸收塔浆液 pH 值约维持在 4.0 左右，原因可能是钢渣浆液中可分解矿物减少，矿物分解速度减慢，SO_2 继续溶入浆液中所致。

(2) 试验完毕,吸收塔排完浆液后开塔清理塔底沉积物,塔底沉积物厚度分布不均约1.5 ~ 2.0 m,沉积物下部(少量)颜色为灰白色,由石灰石浆液沉积形成,上部为黑色,由钢渣浆液和未完全反应的钢渣颗粒组成,北侧循环泵入口处最高约 3 m 左右。

造成上述现象原因分析: 吸收塔底部形成沉积由于钢渣脱硫剂易沉积且沉降速度快的特点,同时塔底加装的压力气体扰流管扰流效果不明显。

3.4.3　脱水系统

(1) 脱水系统满负荷运行,在排浆密度控制为大于 1 180 g/m^3 时,启动脱水皮带,脱硫副产物脱水率基本可达到外运要求。

(2) 第三日晚 23:00 脱水皮带滤布出现撕口,停脱水皮带,往事故浆液箱排浆,然后通过罐车将废液拉至冶金渣公司渣山。事故浆液箱搅拌系统一直处于损坏状态,浆液无法搅拌导致浆液罐底部形成沉积物。

造成上述现象原因分析: 脱水皮带滤布出现撕口、褶皱,一方面由于钢渣比重大,脱水皮带运转过程中,真空过滤机负荷大所致; 另一方面皮带脱水机能力不足,长时间超负荷运行使得滤布本身已接近使用寿命,试验前未更换。

3.4.4　废水处理系统

(1) 由于回收水 pH 值低仅在 4.0 左右,将回收水打入吸收塔,驱使浆液 pH 值持续走低;

(2) 现有脱硫废水系统的设计能力为 10 m^3/h,处理能力较小,经局部改造后,处理能力达到 20 m^3/h,但钢渣替代石灰石后,外排水量预计达到 25 ~ 30 m^3/h,废水处理能力严重不足,无法处理实际废水的排放要求。

4　试验结果

(1) 钢渣脱硫剂替代石灰石后,钢渣的消耗量与石灰石基本相当;

(2) 烧结一部 3$^{\#}$脱硫系统相应现有的脱硫剂供浆泵、石膏排出泵等仅能满足 4 600 mg/m^3 的 SO_2 入口浓度的要求。即: 在入口烟气 SO_2 浓度 4 600 mg/m^{3}的情况下,需脱硫剂 9.27 t/h,要求供浆泵最小流量 46.5 m^3/h; 生成石膏 15.5 t/h;

(3) 皮带脱水机能力偏小,目前皮带机出力为 18.5 t/h; 石膏排出要求最小流量 110 m^3/h。

(4) 氧化风机所需最小流量: 216 m^3/min。现有氧化风机能力为 148.3 m^3/min,一备一用,实际为两台氧化风机同时使用才能满足要求。

5　结束语

钢渣用于烟气脱硫特别是烧结烟气脱硫,进而把吸收 SO_2 后的脱硫产物作为土壤调理剂,用于改造盐碱地,真正实现“以废治废,变废为宝”。不仅利用了废弃物、污染物,减少了对环境的不良影响,而且还可以开发出大量可耕土地。所有这一切构成了“资源 - 产品 - 再生资源”的物质反应循环流动的过程,在企业、地域和社会不同层面体现了循环经济的“减量化、再利用、资源化”原则。

参　考　文　献

[1] 张兴法,阮翔. 湿法烟气脱硫系统脱硫效率影响因素分析[J]. 能源环境保护,2010,24(3): 41 - 44.

[2] 陆诗建,清方,张建,等. 烟道气脱硫技术进展[J]. 广东化工,2009,36(8): 128 - 129.