

# 孔隙结构对高炉炉顶煤气脱氯剂性能的影响

张波, 胡宾生\*, 贵永亮, 刘晓光, 胡桂渊  
(华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063009)

**摘要:**研究了造孔剂种类、造孔剂含量、焙烧温度对高炉炉顶煤气脱氯剂孔隙结构及孔隙结构对脱氯剂脱氯性能和机械性能的影响。研究表明,适宜造孔剂为聚乙二醇,造孔剂的适宜质量分数应保持在9%左右,焙烧时间不应超过80 min;在平均孔径适宜的范围内,脱氯剂的比表面积和孔容对脱氯反应具有促进作用;脱氯剂的径向抗压碎强度随着脱氯剂平均孔径和孔容的增大而减小,发达的孔隙结构会导致样品中的骨架脆弱,因而机械强度受到影响。

**关键词:**脱氯剂;平均孔径;比表面积;孔容;脱氯效果;机械强度

**中图分类号:** TQ546.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)03-0137-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.034

## Effect of pore structure on the performance of blast furnace top gas dechlorination agent

ZHANG Bo, HU Bin-sheng\*, GUI Yong-liang, LIU Xiao-guang, HU Gui-yuan

(College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** The effects of the kinds and content of pore-making agent and calcining time on the pore structure of blast furnace top gas dechlorination agent are studied. The influence of pore structure on the dechlorination and mechanical performance of blast furnace top gas dechlorination agent is also investigated. The result shows that the specific surface area and pore volume of dechlorination agent have a promotion effect on dechlorination under the following conditions: polyethylene glycol as pore-making agent, around 9% mass fraction of pore-making agent, below 80 minutes of the calcining time and suitable range of average pore size. Under the optimal conditions, the radial crushing strength of dechlorination agent is decreased when the specific surface area and pore volume of dechlorination agent are increased. However, the pore structure has a negative effect on the mechanical strength of the samples due to the fragile skeleton.

**Key words:** dechlorination agent; average pore size; specific surface area; pore volume; dechlorination efficiency; mechanical strength

高炉煤气中的氯元素主要来自原燃料,研究表明,进入高炉中的氯元素大部分以HCl的形式进入高炉煤气中<sup>[1]</sup>。高炉煤气干法除尘技术由于其除尘效率高、净化煤气含尘量低、可以充分利用煤气显热、TRT发电量高、基本不消耗水等诸多优点<sup>[2]</sup>,近年来被广泛应用到各大钢铁企业的高炉除尘系统。但由于该工艺不能有效去除高炉煤气中所含的HCl气体,造成后续煤气管道及其附属设备出现腐蚀失效问题,腐蚀与积盐问题已成为高炉煤气干法除尘技术推广和应用中最突出的矛盾,因此,研究和解决高炉煤气干法除尘氯危害具有普遍意义。煤气中HCl气体的脱除,在煤气化联合循环发电(IGCC)、煤气化燃料电池(MCFC)、石油化工和垃圾焚烧等领域进行了大量的研究<sup>[3-6]</sup>,但是孔隙结构对脱氯剂脱氯效果的影响却没有进行系统研究。高炉炉顶

煤气脱氯剂脱除HCl的反应是典型的气固非氧化还原反应,其反应过程是气体扩散与反应相互耦合的复杂过程,脱氯剂的孔隙结构对脱氯反应最终转化率有重要的影响。本研究通过研究造孔剂种类及含量、焙烧时间对脱氯剂孔隙结构的影响,探究了脱氯剂孔隙结构对其脱氯性能和机械性能的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 脱氯剂样品制备

以工业用氢氧化钙为主体活性成分,碳酸钠、氧化锌为辅助活性成分,膨润土为黏结剂,羧甲基纤维素(A)、碳酸铵(B)、聚乙二醇(C)为造孔剂。将原料破碎至一定粒度后混匀加适量去离子水呈泥状,挤条成型,烘干后低温焙烧制得所需脱氯剂。各组分的质量分数如表1。

收稿日期:2015-09-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51274080);河北省自然科学基金——钢铁联合研究基金项目(E2013209051)

作者简介:张波(1988-),男,硕士生,zhangbo530925@163.com;胡宾生(1958-),男,博士,教授,研究方向为高炉炼铁,通讯联系人,hubinsh-engl@163.com。

表1 高炉炉顶煤气脱氯剂的化学成分 %

| 项目   | Ca(OH) <sub>2</sub> | NaCO <sub>3</sub> | ZnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------|---------------------|-------------------|------|--------------------------------|
| 质量分数 | 71~81               | 3                 | 5    | 6                              |
| 项目   | 膨润土                 | A                 | B    | C                              |
| 质量分数 | 5~15                | 0~15              | 0~15 | 0~15                           |

## 1.2 脱氯剂孔隙结构的分析

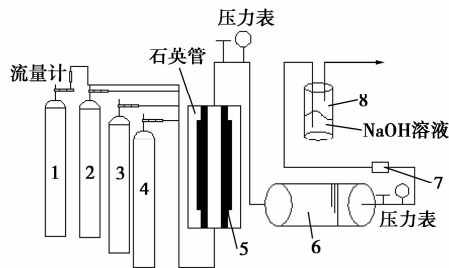
焙烧后的脱氯剂采用美国 Quantachrome 公司生产的 QUADRASORB-evo 型氮气吸附仪对其孔隙结构进行表征,仪器孔径测量范围为 0.35 ~ 500 nm。实验测试前样品首先在 150℃ 下保温抽真空 0.5 h,以便充分把样品中水汽烘干去除;然后在 300℃ 下抽真空预处理 5 h,保证样品中杂质充分被脱除。然后以体积分数大于 99.99% 的高纯氮气为吸附质,在液氮冷却的条件下测定不同相对压力下的氮气吸附量,从而得到样品的吸附脱附等温线。以样品的吸附等温线为基础,采用 BET 法和 BJH 法分别对样品的比表面积、平均孔径、孔容进行表征。

## 1.3 脱氯剂性能检测实验

高炉炉顶煤气具有流量大、流速快等特点,要求脱氯剂床层在保证一定孔隙的条件下将 HCl 脱除。因此,实验以脱氯剂的脱氯性能和机械强度为脱氯剂性能的评价标准,脱氯剂的穿透氯容量为其脱氯性能的评价指标,脱氯剂的径向抗压碎强度均值为其机械强度的评价指标。

用 HCl 气体脱除试验装置对脱氯剂的脱氯性能进行检测,试验装置(见图1)由气源、固定床反应器和尾气分析部分组成。固定床反应器由石英管组成,脱氯试验的料层高径比控制为 3。实验条件:装填粒径为 4 mm 的脱氯剂 50 mL;高铝球(惰性材料)100 mL;空速 1 000 h<sup>-1</sup>;脱氯温度 150℃;实验用煤气为由 HCl、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 混合而成的模拟高炉煤气,其中 HCl 的体积分数为 0.1% (高于高炉正常生产中煤气的最高 HCl 浓度),CO、CO<sub>2</sub> 的体积分

数分别为 25%、15%,H<sub>2</sub>O 含量保持 10 g/m<sup>3</sup> (水蒸汽采用 HEV 系列高精度实验室水蒸汽发生器定流速添加),N<sub>2</sub> 为平衡气。高炉炉顶净煤气经 HCl 脱除净化后尾气中 HCl 气体体积分数超过 10<sup>-6</sup> 时,认为脱氯剂已经被穿透,脱氯剂穿透时吸收氯的质量分数称之为穿透氯容量。氯容量采用 Everlution 300 紫外可见分光光度计测量,实验后取料层中间位置的脱氯剂进行穿透氯容测量。以随机抽取的 20 粒脱氯剂的径向抗压碎强度平均值为脱氯剂的径向抗压碎强度均值,用颗粒强度测定仪测定。



1—HCl;2—N<sub>2</sub>;3—CO;4—CO<sub>2</sub>;5—加热炉;  
6—气固反应器;7—HCl 气体检测仪;8—尾气吸收装置

图1 HCl 气体脱除试验装置图

## 2 实验结果与讨论

实验以造孔剂的种类、造孔剂含量、脱氯剂焙烧时间为变量因素,采用混捏法制备不同高炉炉顶煤气脱氯剂。利用比表面积分析仪测定脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容,利用图1所示装置测定脱氯剂的穿透氯容量,利用颗粒强度测定仪测定脱氯剂的径向抗压碎强度。

### 2.1 造孔剂种类对脱氯剂孔隙结构及其性能的影响

由表2和表3可以看出,聚乙二醇为造孔剂的脱氯剂具有较高的比表面积和孔容,分别为 19.185 m<sup>2</sup>/g、0.064 cm<sup>3</sup>/g;平均孔径为 18.708 nm,较为适宜。这是因为聚乙二醇在脱氯剂中分散度好,挥发

rect insight into the primary conversion with coked deposition[J]. Chem Comm,2009,9:5999-6001.

[13] Wei Y X,Zhang D Z,Liu Z M,et al. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over H-SAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR[J]. J Catal,2006,238(1):46-57.

[14] Park J W,Soe G. IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities[J]. Appl Catal A: Gen,2009,356(2):180-188.

[15] Tan J,Liu Z M,Han X W,et al. Crystallization and Si incorporation mechanism of SAPO-34[J]. Microporous and Mesoporous Material,2002,53:97-108. ■

(上接第136页)

[9] Olsbye U,Saure O V,Svelle S,et al. Methane conversion to light olefins-how does the methyl halide route differ from the methanol to olefins(MTO) route? [J]. Catalysis Today,2011,171:211-220.

[10] Haw J F,Song W G,David M,et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res,2003,36(5):317-326.

[11] Qi G Z,Xie Z K,Yang W M,et al. Behaviors of coke deposition on SAPO-34 catalyst during methanol conversion to light olefins[J]. Fuel Process Technol,2007,88:437-441.

[12] Wei Y X,Zhang D Z,Chang F X,et al. Ultra-short contact time conversion of chloromethane to olefins over pre-coked SAPO-34:Di-

表2 造孔剂的种类对脱氯剂孔隙结构的影响

| 种类     | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 平均孔径/<br>nm | 孔容/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|--------|---|-------------|--|
| 羧甲基纤维素 | 7.342   | 16.045      | 0.019  |
| 碳酸铵    | 10.379  | 38.976      | 0.036  |
| 聚乙二醇   | 19.185  | 18.708      | 0.064  |

表3 造孔剂种类对脱氯剂性能的影响

| 种类     | 径向抗压碎强度/( $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | 穿透氯容量/% |
|--------|---|---------|
| 羧甲基纤维素 | 63.70                                       | 7.28    |
| 碳酸铵    | 41.72                                       | 9.79    |
| 聚乙二醇   | 57.70                                       | 12.84   |

温度相对较高,挥发速度适中,所以脱氯剂孔径适宜、比表面积大、微孔数目多、孔容大。

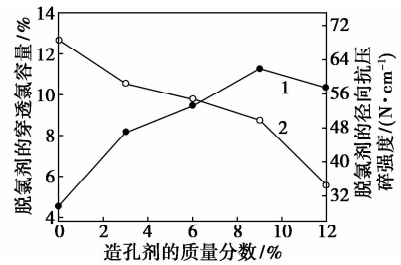
在脱氯剂含量相同的情况下,聚乙二醇为造孔剂时脱氯剂的穿透氯容量最大。这是因为聚乙二醇为造孔剂的脱氯剂具有最大的比表面积和最大的孔容,孔径也较为适宜( $\text{HCl}$ 气体的动力学直径为 $0.3339 \text{ nm}$ )。脱氯反应为气固非催化反应,在孔径适宜的情况下,较大的比表面积能增大气固接触的机会,从而提高了脱氯剂活性组分的利用率;孔容为氯化氢气体的扩散提供空间,较大的孔容能够减少扩散的阻力,从而提高脱氯效率。羧甲基纤维素为造孔剂时脱氯剂的径向抗压强度最大,这是因为以羧甲基纤维素为造孔剂的脱氯剂具有最小的平均孔径和孔容,这意味着此脱氯剂内部微孔数目少、孔隙率低、内部结构致密,因此径向抗压碎强度高。综合考虑脱氯剂的脱氯性能和机械性能,聚乙二醇是适宜的高炉炉顶煤气脱氯剂造孔剂。

## 2.2 造孔剂含量对脱氯剂孔隙结构及其性能的影响

由表4和图2可以看出,随着造孔剂含量的增加,脱氯剂的比表面积先增加后减少;造孔剂含量为0时孔径很小,随着造孔剂含量的增加,开始孔径几乎不变后剧烈增加,孔体积一直增加。这是因为当造孔剂含量低时造孔剂颗粒在脱氯剂中分散度高,造孔剂颗粒之间存在间隙,随着造孔剂含量的增加脱氯剂中微孔数量不断增加,因此脱氯剂的平均孔径几乎不变、比表面积和孔容都增大。当造孔剂质量分数超过9%以后,造孔剂颗粒之间间隙变小,在脱氯剂焙烧过程中,形成的相近微孔合并成大孔,平均孔径剧增,比表面积降低,孔体积剧增。

表4 造孔剂含量对脱氯剂孔隙结构的影响

| 质量分数/<br>% | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 平均孔径/<br>nm | 孔容/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|------------|---|-------------|--|
| 0          | 5.492   | 9.325       | 0.019  |
| 3          | 8.185   | 17.055      | 0.038  |
| 6          | 12.287  | 18.142      | 0.061  |
| 9          | 16.054  | 19.121      | 0.097  |
| 12         | 13.325  | 38.736      | 0.173  |



1—穿透氯容量;2—径向抗压碎强度

图2 造孔剂含量对脱氯剂性能的影响

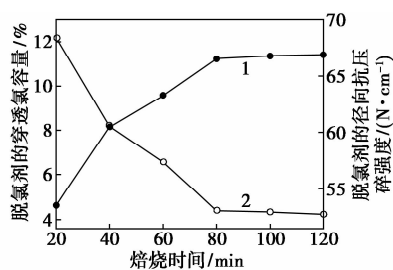
当造孔剂含量为0时,脱氯剂的穿透氯容量不到5%,径向抗压碎强度高于 $68 \text{ N/cm}$ 。随着造孔剂含量的增加,脱氯剂的穿透氯容量先增加后减小,径向抗压碎强度一直减小。这是因为当造孔剂含量为0时,脱氯剂的平均孔径只有 $9.325 \text{ nm}$ ,随着脱氯反应的进行,生成物很快将微孔堵塞,脱氯反应持续时间短,穿透氯容量很低。此时脱氯剂的平均孔径、孔容都相对很低,内部结构致密,脱氯剂径向抗压碎强度最高;当造孔剂质量分数在低范围内增加时,脱氯剂的比表面积和孔容都增加,平均孔径处于适宜范围内几乎保持不变, $\text{HCl}$ 气体与脱氯剂活性组分的接触面积增加,在脱氯剂内部的扩散阻力减小,因而脱氯剂的穿透氯容量一直增加,径向抗压碎强度一直减小;当造孔剂质量分数超过9%以后,平均孔径和孔容急剧增大,比表面积急剧降低,虽然 $\text{HCl}$ 气体在脱氯剂内部的扩散动力学条件大大改善,但与活性成分的接触面积急剧减小,所以脱氯剂的穿透氯容量有所降低。而平均孔径和孔容急剧增大导致脱氯剂内部结构疏松,脱氯剂径向抗压碎强度急剧降低。综合考虑脱氯剂的脱氯性能和机械强度,造孔剂的适宜质量分数不宜超过9%。

## 2.3 焙烧时间对脱氯剂孔隙结构及其性能的影响

由表5和图3可以看出,随着焙烧时间的增加,脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容都先增加后趋于不变。这是因为开始随着焙烧时间的增加,造孔剂

表5 焙烧时间对脱氯剂孔隙结构的影响

| 焙烧时间/<br>min | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 平均孔径/<br>nm | 孔容/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|--------------|---|-------------|--|
| 20           | 6.471   | 7.936       | 0.017  |
| 40           | 9.593   | 13.581      | 0.029  |
| 60           | 13.295  | 18.395      | 0.073  |
| 80           | 15.164  | 21.676      | 0.096  |
| 100          | 15.277  | 21.875      | 0.098  |
| 120          | 15.304  | 21.883      | 0.101  |



1—穿透氯容量;2—径向抗压碎强度

图3 焙烧时间对脱氯剂性能的影响

逐步被加热从而缓慢分解,脱氯剂内部微孔逐渐变大,脱氯剂的比表面积和孔体积随之变大。当造孔剂全部分解以后,焙烧时间增加,微孔数目和孔径都几乎保持不变,脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容都趋于定值。因此,适宜的焙烧时间应控制在80 min左右。

当焙烧时间为20 min时,脱氯剂的穿透氯容量不到5%,径向抗压碎强度高于68 N/cm;随着焙烧时间的增长,脱氯剂的穿透氯容量先增加后趋于不变,径向抗压碎强度先降低后趋于不变。这是因为当焙烧时间为20 min时,脱氯剂的平均孔径只有7.936 nm,脱氯剂内部微孔孔径太小,随着脱氯反应的进行微孔极易被生成物堵塞,此时平均孔径决定了脱氯反应的持续时间,脱氯剂的穿透氯容量最低。而低孔径导致脱氯剂内部结构致密,从而使脱氯剂获得较高径向抗压碎强度;随着焙烧时间的增加,脱氯剂的比表面积和孔体积逐渐增加、平均孔径也在适宜的范围内增加,HCl气体与脱氯剂活性组分的接触面积变大,接触机会变多,并且其在脱氯剂内部扩散的空间增大,扩散阻力减小,扩散动力学条件得到改善,脱氯反应时间延长,所以脱氯剂穿透氯容量逐渐增加。而脱氯剂比表面积、平均孔径、孔容的变化恰好导致脱氯剂内部结构疏松、孔隙率变大,所以其径向抗压碎强度变小;当焙烧时间超过80 min

后,脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容都趋于定值,所以脱氯剂的穿透氯容量和径向抗压碎强度也趋于不变。

### 3 结论

通过研究造孔剂的种类、造孔剂含量、焙烧时间对脱氯剂孔隙结构和性能的影响,得到以下结论。

(1)制备高炉炉顶煤气脱氯剂的适宜造孔剂为聚乙二醇,造孔剂的适宜质量分数应保持在9%左右,焙烧时间不应超过80 min。

(2)脱氯剂孔隙结构对其脱氯性能的影响是通过脱氯剂的比表面积、平均孔径、孔容3参数共同影响的。比表面积的大小决定了HCl气体与脱氯剂活性组分的接触面积,比表面积越大,接触机会越多,也就是说比表面积的大小决定脱氯反应的速率;平均孔径过低,脱氯产物就会堵塞脱氯剂内部微孔从而影响脱氯反应的进行,因此脱氯剂的平均孔径不能太小;孔容的大小决定了HCl气体在脱氯剂内部的扩散阻力,从而决定脱氯反应的扩散动力学条件。

(3)脱氯剂孔隙结构对其机械性能的影响主要是通过脱氯剂的平均孔径和孔容影响的。平均孔径和孔容的增大都会导致脱氯剂内部孔隙率增加,结构变得疏松,从而使脱氯剂的机械性能下降。

(4)脱氯剂的比表面积、平均孔径和孔容是相互影响的,一般孔容和平均孔径的增大会损失一定的比表面积,因此制备合理孔隙结构的脱氯剂有助于提高脱氯剂的综合性能。

### 参考文献

- [1] 韩晓光. 高炉煤气中HCl对耐火材料侵蚀过程的研究[D]. 唐山:河北联合大学,2012.
- [2] 樊波,张春霞,许海川. 煤气干法除尘技术在大型高炉的应用及节能分析[J]. 冶金能源,2009,28(1):11-17.
- [3] 豆斌林,陈兵兵. 煤气化联合循环发电系统高温煤气HCl污染物脱除的研究[J]. 华东电力,2007,35(9):22-25.
- [4] Partanen J, Backman P, Backman R, et al. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: Importance of calcium hydroxy-chloride[J]. Fuel,2005,84(12/13):1674-1684.
- [5] 豆斌林,高晋生,鲁军,等. 高温煤气中HCl气体与脱氯剂的反应动力学[J]. 华东理工大学学报,2000,26(4):372-375.
- [6] Claus E Weinell, Peter I Jensen, Kim Dam-Johansen, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity[J]. Ind Eng Chem Res,1992,31:164-171. ■