

稀土氧化物对高炉炉顶煤气中 HCl 脱除过程的影响

胡学武, 胡宾生*, 贵永亮, 张波, 胡桂渊

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063009)

摘要:在脱氯剂制备过程中分别添加 CeO_2 、 La_2O_3 制得含稀土氧化物的高炉炉顶煤气脱氯剂, 借助于固定床高炉炉顶煤气脱除 HCl 气体试验发现: CeO_2 和 La_2O_3 可以改善脱氯剂的孔隙结构, 细化晶粒, 增加比表面积和活性度; 增加活性组分在黏结剂中的分散度, 提高各元素的结合能, 从而同时改善脱氯剂的化学性能和机械强度。考虑到高炉炉顶煤气脱氯剂制备的生产成本, 高炉炉顶煤气脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 的质量分数应该控制在 6% 左右。

关键词:脱氯剂; CeO_2 ; La_2O_3 ; 孔隙结构; 脱氯效果

中图分类号:TF3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0092-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.021

Effect of rare earth metal oxide on HCl removal in process of the blast furnace top gas

HU Xue-wu, HU Bin-sheng*, GUI Yong-liang, ZHANG Bo, HU Gui-yuan

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

Abstract: In the process of preparing dechlorinating agent, CeO_2 and La_2O_3 are introduced to obtain the blast furnace top gas dechlorinating agent containing rare earth oxides. The experimental results show that the addition of CeO_2 and La_2O_3 leads to the improvement of the pore structure of dechlorinating agent, refining of the grain size, and the increase of the degree of specific surface area and activity. Increasing the dispersion of active components in adhesives and the binding energy of each element can improve chemical properties and mechanical strength of the dechlorinating agent. Based on the consideration of the economy of the preparation for blast furnace top gas dechlorinating agent, the content of CeO_2 and La_2O_3 in the blast furnace top gas dechlorinating agent should be controlled at about 6%.

Key words: dechlorinating agent; CeO_2 ; La_2O_3 ; pore structure; dechlorination

原燃料带入高炉的氯经过复杂的物理化学变化最后都以 HCl 的形态进入高炉炉顶煤气中, 给煤气管道系统和余压发电装置 (TRT) 带来了严重的危害^[1-3]。借鉴煤气化联合循环发电 (IGCC)、石油化工和垃圾焚烧等领域比较成功的经验, 固定床干法脱氯将逐步成为高炉煤气脱氯的趋势^[4-5]。现有的高炉炉顶煤气脱氯剂在脱氯效率与成本上难以完全满足高炉煤气脱氯的需求^[6-7], 有必要探究更加高效的高炉炉顶煤气脱氯剂。稀土元素具有较为独特的核外电子层结构, 其氧化物具有较为活跃的物理化学性能, 被广泛地应用到陶瓷、材料、催化剂等领域^[8-15], 也被应用到煤气脱硫领域^[16-19]。因此, 系统研究了稀土氧化物对高炉炉顶煤气中 HCl 气体脱除过程的影响。

1 实验装置及方法

在脱氯剂制备过程中, 分别添加一定质量分数

的 CeO_2 和 La_2O_3 制成含稀土氧化物的高炉炉顶煤气脱氯剂^[7]。采用卧式固定床反应器脱除高炉炉顶煤气中 HCl 气体, 实验装置如图 1 所示。固定床反应器为 $\Phi 80 \times 500$ 的石英管, 将粒径为 5 mm 的脱氯剂装入固定床反应器。根据高炉炉顶煤气的实际条件, 脱氯试验的温度控制为 150℃, 模拟高炉炉顶煤气化学成分体积比控制为 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 20/20/59/1$, 煤气中 HCl 气体初始质量浓度控制在 $163 \text{ mg}/\text{m}^3$, 煤气流量控制在 $5 \text{ L}/\text{min}$ 。

在高炉炉顶煤气中 HCl 气体的脱除试验过程中, 当高炉炉顶煤气中 HCl 气体质量浓度低于 $1.63 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 认为脱氯剂已经被穿透, 从高炉炉顶煤气通气开始到脱氯剂被穿透持续的时间定义为脱氯剂穿透时间; 脱氯剂穿透时吸收氯的质量分数称之为穿透氯容量, 用脱氯剂穿透时间和穿透氯容量来评价脱氯剂的化学性能。随机抽取 50 个成品脱氯剂, 用颗粒强度测定仪测定脱氯剂的径向抗压

收稿日期: 2016-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51274080)

作者简介: 胡学武 (1991-), 男, 硕士生, 研究方向为高炉炼铁工艺理论, huxuewu@163.com; 胡宾生 (1958-), 男, 博士, 教授, 研究方向为高炉炼铁工艺理论, 通讯联系人, hubinsheng1@163.com。

碎强度,以脱氯剂的径向抗压碎强度平均值来评价脱氯剂的机械强度。

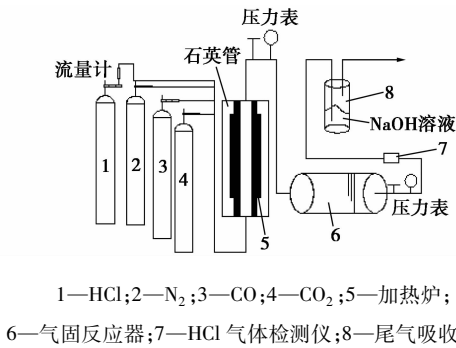
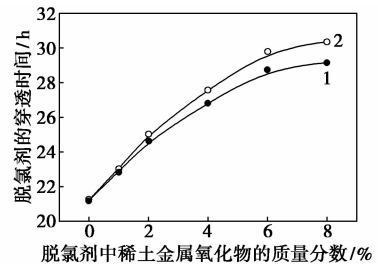


图1 HCl气体脱除试验装置

2 试验结果与讨论

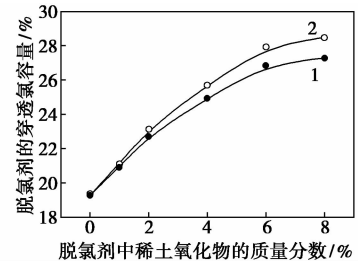
稀土氧化物对高炉炉顶煤气中HCl气体脱除过程的影响如图2~图4所示,从图2~图4中可以看出以下两点:

(1)随着脱氯剂中CeO₂和La₂O₃质量分数的增加,脱氯剂穿透时间延长,穿透氯容量提高,脱氯剂的化学性能得到明显改善;La₂O₃改善脱氯剂化学性能的幅度要略高于CeO₂。当脱氯剂中CeO₂和La₂O₃质量分数由0%提高到6%时,脱氯剂的穿透时间由21.19 h和21.19 h分别增加到28.72 h和29.79 h,脱氯剂穿透氯容量分别由19.28%和19.28%提高到26.84%和27.91%。脱氯剂中CeO₂和La₂O₃质量分数每增加1%,脱氯剂穿透时间分别平均提高1.26 h和1.43 h,脱氯剂穿透氯容量分别平均提高1.26%和1.44%。当脱氯剂中CeO₂、La₂O₃质量分数由6%到8%时,脱氯剂穿透时间分别由28.72 h和29.79 h增加到29.14 h和30.34 h,脱氯剂穿透氯容量分别由26.84%、27.91%提高到27.26%、28.46%,脱氯剂中CeO₂



1—含CeO₂的脱氯剂穿透时间;2—含La₂O₃的脱氯剂穿透时间

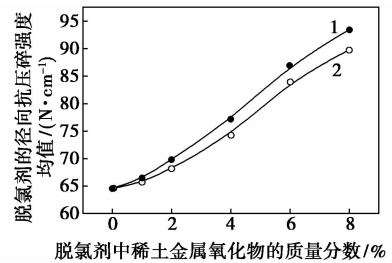
图2 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂穿透时间的影响



1—含CeO₂的脱氯剂穿透氯容量;

2—含La₂O₃的脱氯剂穿透氯容量

图3 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂穿透氯容量的影响



1—含CeO₂的脱氯剂的径向抗压碎强度均值;

2—含La₂O₃的脱氯剂的径向抗压碎强度均值

图4 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂机械强度的影响

(上接第91页)

- [3] Qi Xinhua, Li Luyang, Tan Tengfei, *et al.* Adsorption of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by functional carbon microspheres from hydrothermal carbonization of cellulose [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 2792–2798.
- [4] Sevilla M, Fuertes A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 1765–1766.
- [5] Kan X. Molecularly imprinted polymers microsphere prepared by precipitation polymerization for hydroquinone recognition [J]. *Talanta*, 2008, 75: 22–26.
- [6] Batchelor-McAuley C, Wildgoose G G, Compton R G, *et al.* Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electroanalytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nano-

tubes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 132: 356–360.

- [7] Lee J K, Park Y K, Kim H Y, *et al.* Fabrication of mesoporous carbon materials from non-mesoporous silica spheres templates [J]. *Bull Korean Chemical Society*, 2005, 26: 709–710.
- [8] Zhang Baohua, Ren Jiawen, Liu Xiaohui, *et al.* Novel sulfonated carbonaceous materials from *p*-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11: 629–632.
- [9] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展 [J]. *离子交换与吸附*, 2007, 23(1): 88–94.
- [10] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, *et al.* Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds [J]. *Carbon*, 2010, 48: 1990–1998. ■

和 La_2O_3 质量分数每增加 1%, 脱氯剂穿透时间分别平均提高 0.21 h 和 0.28 h, 脱氯剂穿透氯容量分别提高 0.21% 和 0.27%。由此可见, 脱氯剂中 CeO_2 和 La_2O_3 质量分数越高, CeO_2 和 La_2O_3 改善脱氯剂化学性能的幅度越低, 而 CeO_2 和 La_2O_3 对脱氯剂生产成本则与 CeO_2 和 La_2O_3 的使用量呈正比。综合考虑 CeO_2 和 La_2O_3 对脱氯剂化学性能和生产成本的影响, 高炉炉顶煤气脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 的质量分数应该控制在 6% 左右。

(2) 随着脱氯剂中 CeO_2 和 La_2O_3 质量分数的增加, 脱氯剂的径向抗压碎强度持续提升, 脱氯剂的机械强度得到明显改善, 有利于提高脱氯过程固定床中的孔隙度, 从而改善脱氯反应过程的动力学条件, La_2O_3 改善脱氯剂机械强度的幅度要略低于 CeO_2 。

为了探究 CeO_2 和 La_2O_3 对高炉炉顶煤气脱氯剂化学性能和机械强度的影响机理, 对脱氯剂进行了孔隙结构分析和切面微观形貌观察以及 XRD 扫描检测, 结果如表 1、表 2 所示。

表 1 CeO_2 质量分数对高炉炉顶煤气脱氯剂孔隙结构的影响

CeO_2 质量分数/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	6.892	23.325	0.319
1	8.675	22.055	0.438
2	11.987	21.142	0.661
4	15.054	20.121	0.897
6	17.351	18.736	0.973
8	18.371	17.076	1.079

表 2 La_2O_3 质量分数对高炉炉顶煤气脱氯剂孔隙结构的影响

La_2O_3 质量分数/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	6.892	23.325	0.319
1	9.143	22.815	0.598
2	12.017	22.214	0.793
4	16.054	21.572	0.924
6	18.252	21.076	1.013
8	20.003	20.876	1.101

由表 1、表 2 可以看出, 随着脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 质量分数的增加, 脱氯剂的比表面积和孔容不断增加, 平均孔径缓慢减小, La_2O_3 提高脱氯剂比表面积和孔容的能力比较大, 平均孔径比较小。孔容的提高和平均孔径的下降有利于脱氯剂机械强度的提高。高炉炉顶煤气中 HCl 脱除的主要反应为

HCl 气体与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体的反应, Weinell 等^[20] 认为脱氯反应的限制环节为 HCl 气体在脱氯剂固相中的内扩散, 遵循未反应核模型。因此比表面积和孔容越大越有利于 HCl 气体在脱氯剂固相中的内扩散, HCl 分子与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分子碰撞的几率越大, 反应就更充分, 脱氯剂的化学性能越好, 但孔径过大会出现部分晶格塌陷, 导致脱氯剂机械强度下降。 La_2O_3 提高脱氯剂比表面积和孔容的效果要优于 CeO_2 , 这就导致 La_2O_3 可以比较明显地改善脱氯剂的化学性能, 但对脱氯剂机械强度的改善程度又略低于 CeO_2 。铈、镧具有独特的价电子层结构, 其最外层电子排布受轨道排布 3 个原则的限制, 因此具有变价。这种价电子层结构特点, 使这类稀土元素的活性组分处于热力学亚稳态, 因而具有空位、晶格畸变、离子变价等结构非完整性, 在脱氯剂焙烧过程中, CeO_2 、 La_2O_3 可以增加活性组分在黏结剂中的分散度, 提高各元素的结合能, 改善脱氯剂的孔隙结构, 从而同时改善脱氯剂的化学性能和机械强度。另一方面, 镧、铈离子的半径与钙离子的半径相差不大, 铈、镧离子可以进入到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶格中, 抑制晶粒生长, 细化了晶粒, 增加了脱氯剂的比表面积和活性度。

稀土氧化物对脱氯剂切面影响的扫描电镜图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 未添加 CeO_2 、 La_2O_3 时, 脱氯剂内部的颗粒粒度较大, 活性组分有团聚现象出现; 稀土氧化物加入后, 脱氯剂内部的颗粒粒度降低, 活性组分均匀分布在黏结剂周围, 且含 6% La_2O_3 的脱氯剂内部的颗粒更小, 活性组分在黏结

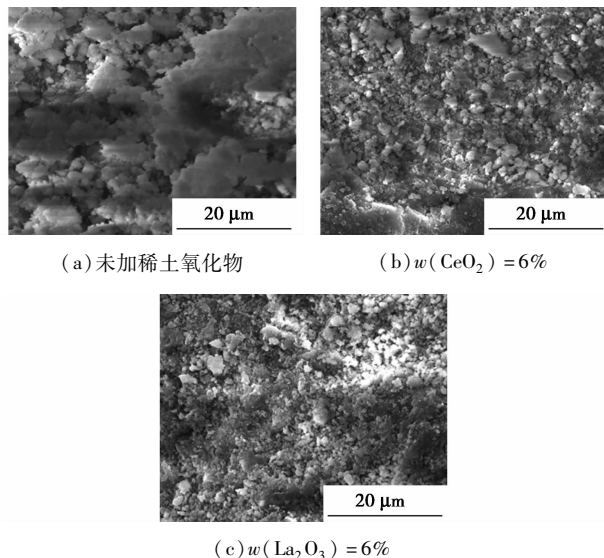
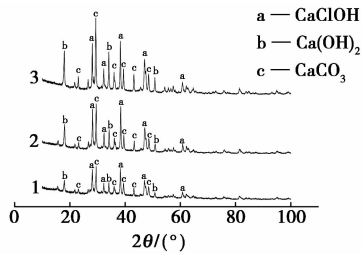


图 5 稀土氧化物对脱氯剂切面影响的扫描电镜图

剂周围分布更加均匀,这是因为镧离子的半径与钙离子的半径更加接近,更容易进入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶格中,更能抑制晶粒生长,使晶粒更加细化。这说明 CeO_2 、 La_2O_3 可以细化脱氯剂晶粒,在脱氯剂焙烧过程中可以提高活性组分的分散度。且 La_2O_3 对脱氯剂晶粒细化程度更强,在脱氯剂焙烧过程中更能提高活性组分在脱氯剂内部的分散度。

稀土氧化物对脱氯剂影响的 XRD 衍射图谱如图 6 所示。



1—未加稀土氧化物;2— $w(\text{CeO}_2) = 6\%$;3— $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 6\%$

图 6 稀土氧化物对脱氯剂影响的 XRD 衍射图谱

由图 6 可以看出,添加 CeO_2 、 La_2O_3 的脱氯剂与未添加 CeO_2 、 La_2O_3 的脱氯剂脱氯反应后相比,添加 CeO_2 、 La_2O_3 的脱氯剂脱氯反应后的 XRD 图谱中含钙元素的各物质的衍射强度均增大,其中脱氯产物 CaClOH 的衍射峰增加的程度最大,而且添加 La_2O_3 的脱氯剂增大的程度要优于同条件下添加 CeO_2 。这说明脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 的存在确实改善了各物质的结晶强度,改善脱氯剂的化学性能。且添加 La_2O_3 的效果要好于添加 CeO_2 。综上所述, CeO_2 、 La_2O_3 能同时改善脱氯剂的脱氯性能和机械强度,考虑到脱氯剂制备的经济性,脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 的质量分数应控制在 6% 左右。

3 结论

(1) CeO_2 和 La_2O_3 可以改善高炉炉顶煤气脱氯剂的化学性能和机械强度, La_2O_3 对脱氯剂化学性能的改善程度要优于 CeO_2 ,但对脱氯剂机械强度的改善程度略低于 CeO_2 。考虑到高炉炉顶煤气脱氯剂制备的生产成本,高炉炉顶煤气脱氯剂中 CeO_2 、 La_2O_3 的质量分数应控制在 6% 左右。

(2) CeO_2 和 La_2O_3 可以改善高炉炉顶煤气脱氯剂的孔隙结构,细化脱氯剂的晶粒,增加脱氯剂的比表面积和活性度。在高炉炉顶煤气脱氯剂焙烧过程中, CeO_2 和 La_2O_3 可以增加活性组分在黏结剂中的分散度,提高各元素的结合能,从而同时改善脱氯剂的化学性能和机械强度。

参考文献

- [1] 徐萌,李增朴,马泽军,等. 迁钢 2 号高炉干法除尘系统氯腐蚀控制的研究[J]. 炼铁,2009,(5):36-41.
- [2] 胡宾生,贵永亮,吕凯,等. 唐钢高炉氯元素平衡的研究[J]. 钢铁研究学报,2013,25(1):23-25.
- [3] 胡宾生,贵永亮,张学飞,等. 氯对高炉喷吹煤粉燃烧过程的影响[J]. 冶金能源,2012,31(1):42-45.
- [4] Shemwell B, Levendis Y A, Simons G A. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents[J]. Chemosphere,2001,42(5):785-796.
- [5] Dou B, Chen B, Gao J, et al. Reaction of solid sorbents with hydrogen chloride gas at high temperature in a fixed-bed reactor[J]. Energy & Fuels,2005,19(6):2229-2234.
- [6] 胡宾生,贵永亮,胡桂渊,等. 高炉炉顶煤气中 HCl 气体脱除的试验研究[J]. 环境工程,2016,34(1):78-80.
- [7] 张波,胡宾生,贵永亮,等. 以熟石灰和纯碱为活性成分制备高炉炉顶煤气脱氯剂[J]. 材料与冶金学报,2016,01:1-5.
- [8] Zhao Y, Wang L, Huang R, et al. The correlation between the microstructure and macroscopic properties of (K,Na,Li)(Nb,Ta) O_3 ceramic via rare earth oxide doping[J]. Ceramics International,2014,40(1):2505-2510.
- [9] 严茂伟,程西云,张建锋. La_2O_3 对氧化铝/高岭土复合定向多孔陶瓷性能的影响[J]. 人工晶体学报,2016,45(3):803-807.
- [10] Jiayu D, Yuan X, Pengde H A N, et al. Effects of rare earth oxides on dielectric properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ series ceramics[J]. Journal of Rare Earths,2010,28(5):765-768.
- [11] 李国华,刘耀闻,陈树江,等. CeO_2 对水泥窑用方镁石-复合尖晶石砖结构与性能的影响[J]. 稀土,2015,36(6):13-17.
- [12] 杨秋红,陆树洲,张浩佳,等. 固相法制备高光学质量氧化镧钇透明陶瓷[J]. 硅酸盐学报,2010,(6):1098-1101.
- [13] Lu X, Li X, Qian J, et al. Synthesis and characterization of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,661:363-371.
- [14] 钟玉洁,戴洪斌,王平. 水合肼制氢 Ni-Pt/ La_2O_3 催化剂研制及其反应动力学研究[J]. 金属学报,2016,52(4):505-512.
- [15] 邹兴,卢惠民. 变价稀土氧化物对催化剂性能的影响[J]. 稀土,2000,21(2):16-18.
- [16] Zeng Y, Kaytakoglu S, Harrison D P. Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent[J]. Chemical Engineering Science,2000,55(21):4893-4900.
- [17] Huang Z B, Liu B S, Tang X Y, et al. Performance of rare earth oxide doped Mn-based sorbent on various silica supports for hot coal gas desulfurization[J]. Fuel,2016,177:217-225.
- [18] Dooley K M, Kalakota V, Adusumilli S. High-temperature desulfurization of gasifier effluents with rare earth and rare earth/transition metal oxides[J]. Energy & Fuels,2011,25(3):1213-1220.
- [19] Liu B S, Wan Z Y, Zhan Y P, et al. Desulfurization of hot coal gas over high-surface-area $\text{LaMeO}_x/\text{MCM-41}$ sorbents[J]. Fuel,2012,98:95-102.
- [20] Weinell C E, Jensen P I, Dam-Johansen K, et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1992,31(1):164-171. ■