

烧结烟气 SO_2 浓度分布规律及影响因素分析

贾冯睿^{1,2}, 王恩刚¹, 赫冀成¹, 董 辉¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 根据混合料烧结过程 SO_2 的吸收-放出机理, 建立了烧结烟气 SO_2 浓度分布计算模型, 以国内某 360 m^2 烧结机为例, 研究了在烧结机带长方向上料层高度、台车运行速率、混合料配碳量和含水量对烟气 SO_2 浓度分布的影响。研究表明: 烧结烟气 SO_2 浓度在带长方向上呈 Cubic 函数规律分布, SO_2 浓度峰值点的位置随混合料配碳量的增加及料层高度、台车运行速率和混合料含水量的减少而前移, 且前 3 种因素的变化对 SO_2 浓度分布影响较明显; 在混合料含水率一定 (7%) 的情况下, 控制料层高度在 $650 \sim 700 \text{ mm}$ 之间, 台车运行速率和混合料配碳量分别约为 2.3 m/min 和 3%, 烧结机运行方向上约前 $1/3$ 段的 SO_2 浓度低于 200 mg/m^3 。

关 键 词: 烧结烟气; SO_2 浓度; 影响因素; 烧结过程; SO_2 分布

中图分类号: X 701.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)05-0661-06

Analysis of Flue Gas SO_2 Distribution and Influencing Factors During Sintering Process

JIA Feng-rui^{1,2}, WANG En-gang¹, HE Ji-cheng¹, DONG Hui¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China. Corresponding author: JIA Feng-rui, E-mail: frjia@lnpu.edu.com)

Abstract: Based on the SO_2 absorption-emission mechanism, a model for computing flue gas SO_2 concentration distribution during sintering was established. After the comparison of the computational results and the in-site data from a 360 m^2 sinter machine in China, the model was validated. Then, the factors influencing on the flue gas distribution were investigated, including the sinter-bed height, speed, carbon content and moisture content. The results indicate that the flue gas SO_2 distributes as a Cubic curve along the sinter machine length. The peak value of the SO_2 concentration arrives earlier with higher carbon content and lower sinter-bed height, slower speed and lower moisture content, and the first three ones affect the flue gas SO_2 concentration more. The SO_2 concentration from the top to one-third of the sinter machine in the length direction is less 200 mg/m^3 , when the sinter-bed height, sinter-bed speed and the moisture and carbon content is, $650 \sim 700 \text{ mm}$, 2.3 m/min , 7% and 3%, respectively.

Key words: flue gas; SO_2 concentration; influencing factor; sintering process; SO_2 distribution

目前, 钢铁企业烧结工序是最主要的二氧化硫 (SO_2) 排放工序, 同时也是仅次于炼铁工序的第二大耗能工序。烧结工序本质上是将焦炭、氧化钙等粉状物料和铁矿石细粒料在不完全溶化的条件下烧结成块的过程, 在烧结过程中伴随产生大

量烟气。现阶段, 国内大中型钢铁企业将大量烧结烟气统一回收进行脱硫处理, 给烟气脱硫装置带来了巨大负荷^[1]。烧结烟气中 SO_2 主要来源于烧结混合料中的硫化物 (FeS_2 , CuFeS_2 , Cu_2S 等) 和硫酸盐 (BaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 等), 在烧结过程

收稿日期: 2016-05-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51274065)。

作者简介: 贾冯睿 (1983-), 男, 辽宁抚顺人, 东北大学博士研究生; 王恩刚 (1962-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师; 赫冀成 (1943-), 男, 辽宁瓦房店人, 东北大学教授, 博士生导师; 董 辉 (1969-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师。

中 90% 以上的硫化物和有机硫被氧化或燃烧生成硫的气态化合物(主要为 SO_2) 而释放^[2-3]. 国内外烧结烟气中 SO_2 排放的研究主要关注于 SO_2 迁移和富集机理^[4-6]、烟气脱硫方法与工艺^[7-9]、烟气中 SO_2 循环模拟^[10-12]、烟气脱硫吸收机理^[13]等问题的研究,而鲜有文献针对烧结机水平带长方向烟气中 SO_2 产生机理、浓度分布特点及其影响因素进行研究与分析.

基于此,本文拟以烧结过程中 SO_2 产生和吸附机理为基础,针对烧结过程中不同位置化学反应特点,分别建立了不同区域 SO_2 浓度数学计算模型;结合国内某大型烧结机运行参数,对该模型计算结果进行了误差分析与数据拟合;分析与讨论了料层高度、台车运行速率、混合料配碳量和含水量对烧结烟气中 SO_2 浓度的影响及其变化规律. 以为国内钢铁行业实现“节能减排”目标提供一定的理论依据.

1 烧结烟气 SO_2 浓度分布计算模型

1.1 基本假设

烧结过程 SO_2 的产生释放过程是个复杂的化学反应和传质过程,为了建立烧结烟气 SO_2 浓度计算的数学模型,需要对产生和传递过程做出相应的简化,因此本模型将烧结机作为固定床的传质进行解析,并作如下假设来简化模型:

- 1) 烧结矿在台车内铺料均匀,在各个方向属性相同;
- 2) 忽略纵向、横向之间的传质;
- 3) 气固之间的传质瞬间达到平衡;
- 4) 由于烧结矿带的吸附能力远远小于混合料带的吸附能力,假设其不具有吸附能力;
- 5) 由于烧结混合料颗粒较细,其内部扩散远远大于外部扩散,忽略其内部扩散过程,所以把在燃烧带和预热带 SO_2 的产生释放模型简化成内释放源模型,在烧结矿带不存在 SO_2 扩散析出过程,其产生量以内释放源的形式在分层中平均化处理.

1.2 数学模型的建立

1.2.1 计算模型基本方程式

在本计算模型中,需要对烧结机竖向方向构成的平面内各带的 SO_2 气体的释放—吸收—解吸—扩散排放行为分别逐层进行物质平衡的分析计算^[14],在根据烧结过程 SO_2 的产生机理的基础上做出合理模型假设,已将各带的 SO_2 气体简化为内释放源 q ,而吸收过程在本模型的计算过程

中需要根据传质理论进行分析,推导出其传质的控制方程.

基于上文的假设条件,在层内取单元体积 $dV = dx \cdot dy \cdot 1 = dx \cdot dy$ (宽度为 1),在 dt 的时间间隔里,如果该单元体积中存在烧结混合料对 SO_2 的吸收作用,可以把单元体积看作处于静止状态的不稳定传质来分析,通过气体和固体颗粒进行 SO_2 的质量平衡计算,根据模型假设简化可以得到本计算模型中烧结混合料对 SO_2 的吸收作用的 3 个方程式.

根据单位体积内的质量平衡,即可得到描述床层吸附剂颗粒内外吸附质浓度变化的连续性方程:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon u \frac{\partial c}{\partial z} = 0 . \tag{1}$$

传质速率方程表示为

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_0 (c - c^*) . \tag{2}$$

式中: ε 为孔隙率; c 为气体中 SO_2 的质量浓度, mg/m^3 ; ρ_s 为烧结矿密度, kg/m^3 ; t 为时间, s ; c^* 为达到平衡时气体中 SO_2 的质量浓度, mg/m^3 ; q 为每吨烧结矿的点火热耗, kJ/t ; K_0 为固体对气体中 SO_2 的吸附速度, $\text{m}^3/(\text{mg} \cdot \text{s})$; u 为气体的流速, m/s ; z 为烧结料层高度, mm .

当气体中组分的体积分数较低时(低于 3%),可以假设吸附等温线为线性关系,进一步由吸附平衡浓度和平衡压力之间的关系可知吸附平衡质量浓度与吸附量之间也可以表达为线性关系. 即

$$c^* = k_f s . \tag{3}$$

式中: k_f 为吸附量与吸附平衡浓度之间的比例系数, mg/m^3 ; s 为固体吸附量, mg/g .

1.2.2 计算基本方程式的建立

基于上述假设得到的内释放源和推导出的烧结混合料对 SO_2 的吸收作用的方程式,结合整个烧结料层与气相之间发生的物理化学变化,在结合烧结过程 SO_2 的产生机理和烧结料层对 SO_2 的吸收—解吸机理的基础上,将各带的 SO_2 气体的释放—解吸—扩散排放行为的具体特性以具体求解方程式计算烧结料层的吸收量与气体浓度的变化表示出来. 由于目前烧结混合料吸收 SO_2 的研究很少,吸附速率常数未有定量研究结果^[14]. 通常以烧结料层温度的变化以及烧结过程中所发生的物理化学反应变化为依据,将正在烧结的料层自上而下划分为烧结矿带、燃烧带、干燥预热带和过湿带.

1) 烧结矿带. 焦粉与铁矿石充分燃烧后, 高温烧结矿表面与烧结机上方冷空气接触换热, 形成烧结矿带. 在该带中, 燃料燃烧已经结束, 高温熔融物凝固形成多孔的烧结矿饼, 料层中熔融物(液相)冷凝, 矿物析晶. 因此, 本模型认为在该带中烧结饼不释放 SO₂, 对 SO₂ 也无吸附作用, 即在该带中不存在 SO₂ 气体的释放—解吸—扩散排放行为.

2) 燃烧带: 铁矿石与焦粉充分接触并发生燃烧反应, 形成燃烧带. 在烧结矿带被预热的空气进入燃烧带, 与焦粉接触发生燃烧反应, 放出大量的热(温度可达 1 300 ~ 1 500 ℃), 产生高温, 在此条件下, 伴随各种物理化学反应, 低熔点物质继续熔化, 形成一定数量的液相; 部分氧化物分解、还原、氧化, 硫化物、硫酸盐和碳酸盐分解等. 在化学反应过程中, 有机硫和碳酸盐中 S 元素经反应生成 SO₂ 气体释放. 本模型认为燃烧带产生并释放 SO₂, 不存在吸收作用, 对于 SO₂ 的释放量根据各种硫份的含量及一般转化率采用平均内释放源的方式进行计算. 根据质量平衡, 烧结料层的吸收量与气体浓度变化的具体求解方程式分别由式(4)和式(5)表示.

烧结料层的吸收量求解方程式:

$$Q_x = 0. \tag{4}$$

气体 SO₂ 浓度变化的求解方程式:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon u \frac{\partial c}{\partial z} = Q_f. \tag{5}$$

式中: Q_x 为标态烟气流量, Nm³/h; Q_f 为单元体积烧结料层硫份转变为 SO₂ 的质量, Nm³/h.

在燃烧带中, 在加热到 700 ℃ 左右时焦粉燃烧, 有机硫燃烧产生 SO₂, 而硫酸盐中的硫元素则在 900 ℃ 以上才分解出来, 燃烧带由于燃烧放出大量的热, 升温极快, 可以认为有机硫和硫酸盐里面的硫元素同时转变成 SO₂ 释放出来.

3) 干燥预热带. 高温烧结烟气向烧结机底部流动的过程中作为热源与未燃烧的混合料接触, 导致混合料表面温度随之升高, 形成干燥预热带. 经过燃烧带产生的高温烟气与混合料进行换热, 在烟气的加热下, 料层中的游离水迅速蒸发, 温度迅速升高, 各种硫化物在被加热的过程中发生氧化反应产生 SO₂, 同时在此过程中, 由于料层中存在着水分、碱性物质, 对 SO₂ 存在着吸附作用. 因此在该带中既有 SO₂ 的释放又有吸收. 本模型则同时考虑 SO₂ 的释放和吸收, SO₂ 的释放量是根据硫化物的含量及一般转化率采用平均内释放源的方式进行计算, SO₂ 的吸收量是根据固定床的

吸附机理进行计算. 根据质量守恒原理, 烧结料层的吸收量与气体浓度的变化的具体求解方程式分别由式(6)和式(7)表示.

烧结料层的吸收量求解方程式:

$$Q_x = q. \tag{6}$$

气体 SO₂ 浓度变化的求解方程式:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon u \frac{\partial c}{\partial z} = Q_f. \tag{7}$$

各种硫化物在不同温度发生化学反应产生 SO₂, 但其前后温度相差不是很大, 而且该带中发生反应的区域比较密集, 本模型假设硫化物产生 SO₂ 在某一温度同时释放来计算得到单元体积产生的 SO₂ 质量.

4) 过湿带. 上层高温烟气中水蒸气进入下层冷料发生冷凝并转移至烧结料中, 导致烧结料的含水量超过混合料原始水分, 形成过湿带. 因为过湿带含水量较高, 所以对 SO₂ 具有极强的吸收作用, 且没有 SO₂ 的产生和释放, SO₂ 的吸收量则根据固定床的吸附机理进行计算. 根据质量平衡, 烧结料层的吸收量与气体浓度变化的具体求解方程式分别由式(6)和式(8)表示.

气体 SO₂ 浓度变化的求解方程式:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon u \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \tag{8}$$

在此带中, 由于水分的冷凝导致烧结料层对 SO₂ 的吸收作用增强, 本模型对吸收速率常数 K_0 做出了相应的修正, 使其与该带的吸收强度相符.

1.3 计算结果及分布规律

以国内某 360 m² 烧结机运行参数为例(见表 1), 运用烧结烟气 SO₂ 质量浓度分布计算模型, 计算得到该烧结机烧结烟气 SO₂ 质量浓度分布规律, 并与现场实测数据进行对比分析, 如图 1 所示.

由图 1 分析可知, 烧结烟气 SO₂ 质量浓度分布模型计算结果与实验测试的结果之间相对误差小于 5%. 因此, 认为该模型计算结果真实可靠, 可应用于烧结烟气 SO₂ 质量浓度分布规律及其影响因素等问题研究.

为研究烧结烟气 SO₂ 质量浓度分布规律, 现对模型计算结果进行非线性拟合(图 1 中实线). 拟合结果表明: 烧结烟气 SO₂ 浓度分布随烧结机带长的增加呈 Cubic 函数分布(即呈先逐渐增加达到峰值点, 而后逐渐下降的趋势), 其拟合决定系数 R^2 约为 0.948, 拟合精度较高.

根据《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放

标准(GB 28662—2012)》中要求,当烧结烟气中SO₂ 质量浓度低于 200 mg/m³ 时,烟气可直接排放.因此,该烧结机最前端约至带长方向 1/3 处烧

结烟气满足直接排放要求,可减轻烧结烟气脱硫设备工作负荷.

表 1 某 360 m² 烧结机烟气基本参数

Table 1 Basic parameters of the sintering flue gas from a 360 m ² sinter machine									
项目	物料质量热容 J·(kg·℃ ⁻¹)	气体的密 度/(kg·m ⁻³)	物料的密度 kg·m ⁻³	物料孔隙 率/%	料层移动速 度/(m·s ⁻¹)	料层高度 mm	配碳量 %	含湿量 %	料面表层初 始温度/℃
符号	C _s	ρ _g	ρ _s	ε	v	h	w _C	w _{H₂O}	t ₀
数值	970	0.454	1 800	0.412	0.04	700	2.8	7.5	60

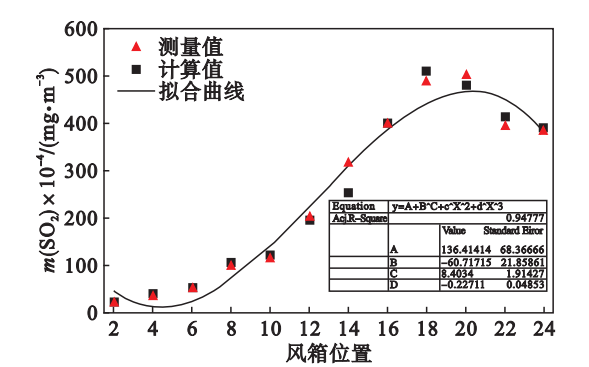


图 1 计算结果与实际测试数据对比分析图
Fig. 1 Comparison between the modelling results and measured in-site results

2 烧结烟气 SO₂ 浓度影响因素分析

以某 360 m² 烧结机运行参数为例,计算了不同操作参数(料层高度和台车运行速率)以及原料参数(混合料配碳量和含水量)情况下,烧结烟气 SO₂ 浓度沿台车运行方向上的变化曲线.

2.1 料层高度的影响

图 2 为 600,650,700 和 750 mm 料层高度下烧结烟气 SO₂ 浓度沿台车运行方向上的变化曲线.由图 2 可以看出,烟气 SO₂ 浓度随着烧结机带长的增加而呈 Cubic 函数规律,且料层高度越低,烟气 SO₂ 浓度峰值越小,位置越靠前.当料层高度为 600 mm 时,烟气 SO₂ 质量浓度峰值(约为 661 × 10⁻⁴ mg/m³) 出现在 17# 风箱位置;当料层高度为 750 mm 时,烟气 SO₂ 浓度峰值(约为 842 × 10⁻⁴ mg/m³) 出现在 22# 风箱位置.这是因为在烧结过程中,燃烧带所释放的烟气中的部分 SO₂ 被下方的烧结混合料所吸附,但随着燃烧的继续,下方的烧结混合料最终燃烧殆尽,造成了烟气 SO₂ 浓度沿带长方向先增加而后降低的趋势.此外,在料层高度较高的情况下,其底部吸收的 SO₂ 相对较多,当烧结燃烧带到达烧结底层时,底层所吸收的硫分再次释放,所以产生的 SO₂ 也越多.

在烧结机尾部,烟气 SO₂ 浓度随着料层高度的降低而迅速下降,当料层高度小于 650 mm 时,烧结机尾部 SO₂ 质量浓度低至 0,这是由于烧结机尾部烧结混合料中的硫分已经反应完全所致.

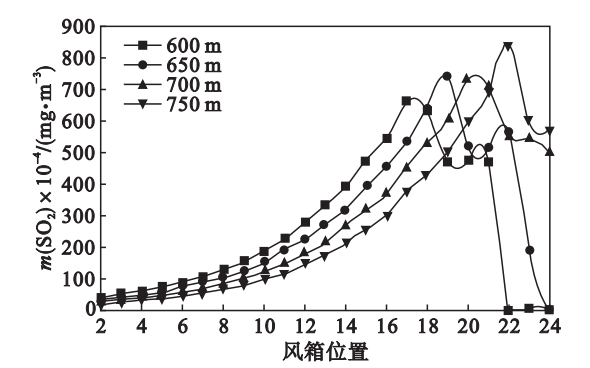


图 2 料层高度对烧结烟气 SO₂ 浓度分布的影响
Fig. 2 Influence of the sinter bed height on SO₂ distribution

2.2 台车运行速率的影响

图 3 为台车运行速率分别为 2.1,2.2,2.3 和 2.4 m/min 时烧结烟气 SO₂ 质量浓度沿台车运行方向上的变化曲线.

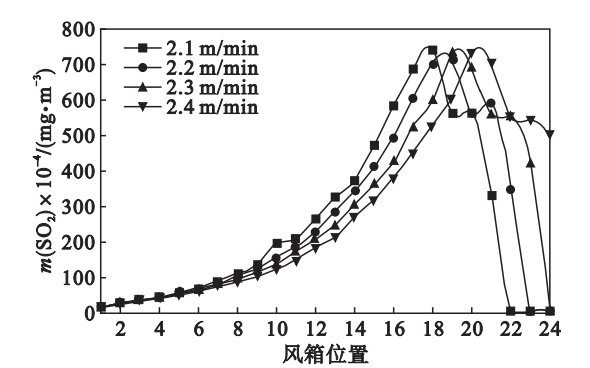


图 3 台车运行速率对烧结烟气 SO₂ 浓度分布的影响
Fig. 3 Influence of the sinter bed speed on SO₂ distribution

由图 3 可以看出,台车运行速率越小,烟气 SO₂ 浓度峰值点距离烧结机尾端越远,且台车尾端处的烟气 SO₂ 浓度越低.其中,当台车运行速率分别为 2.1 和 2.4 m/min 时,烟气 SO₂ 浓度峰

值分别出现在 18[#]和 20[#]风箱位置. 这是因为在台车运行长度、料层高度、混合料配碳量和含水量一定的情况下, 台车运行速率越小, 到达同一位置风箱所需的时间越长, 烧结时间也就越长, 其烧结混合料厚度越小, 吸附烟气 SO₂ 作用就越小, 从而烟气 SO₂ 质量浓度峰值出现越早, 尤其是当台车速率小于 2.3 m/min 时, 会造成过烧的情况, 影响烧结矿质量.

2.3 混合料配碳量的影响

图 4 为混合料配碳量分别为 2.6% , 2.8% , 3.0% 和 3.2% 时烧结烟气 SO₂ 质量浓度沿台车运行方向上的变化曲线.

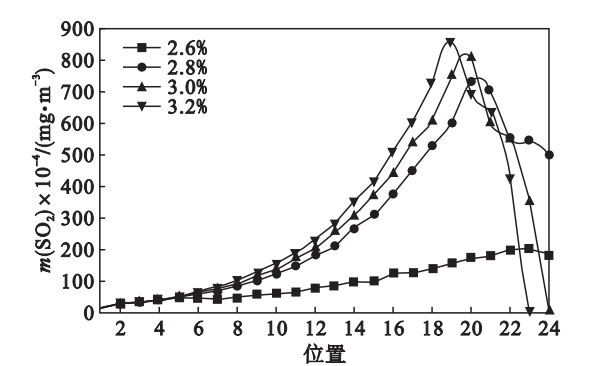


图 4 混合料配碳量对烧结烟气 SO₂ 浓度分布影响
Fig. 4 Influence of the carbon content on SO₂ distribution

由图 4 可以看出, 烟气 SO₂ 浓度受混合料配碳量的影响明显, 混合料配碳量越大, 烟气 SO₂ 浓度峰值越大, 越提前出现. 其中, 当混合料配碳量为 3.2% 时, 烟气 SO₂ 浓度峰值 (约为 862×10^{-6}) 出现在 19[#]风箱位置. 而当烟气 SO₂ 浓度峰值点过后, 烟气 SO₂ 浓度下降速率随着混合料配碳量的增大而增大. 这是因为混合料配碳量越高, 烧结速率越快, 在同一风箱位置, 烧结混合料吸附 SO₂ 作用越小, 烟气 SO₂ 浓度就越高, 同时由于烧结速率越快, 到达烧结机终点的时间就越短, 烟气中 SO₂ 浓度峰值点也就越先出现.

2.4 混合料含水量的影响

图 5 为混合料含水量分别为 5% , 6% , 7% 和 8% 时烧结烟气 SO₂ 浓度沿台车运行方向上的变化曲线.

由图 5 可以看出, 烧结烟气 SO₂ 浓度受混合料含水量的影响不明显, 其峰值均出现在 20[#]风箱位置. 在同一风箱所对应的位置, 烟气 SO₂ 浓度随着混合料含水量的降低而增高, 其中, 当混合料含水量分别为 5% 和 8% 时, 烧结烟气 SO₂ 浓度峰值分别约为 785×10^{-6} 和 723×10^{-6} . 这是因为混合料含水量越高, 单位烧结混合料的吸附作用就越大, 其烟气中 SO₂ 浓度就越高. 由于吸附的

SO₂ 主要富集在料层底部, 所以吸附作用越大, 则料层底部燃烧后释放的 SO₂ 就比较大, 且峰值就会相对更高^[15]. 相对较小的含水量, 其消耗的热量也相对较少, 烧结速度就相对较快, 烟气 SO₂ 就释放较快, 尾部就先出现低 SO₂ 浓度, 末端风箱位置的 SO₂ 浓度就越低.

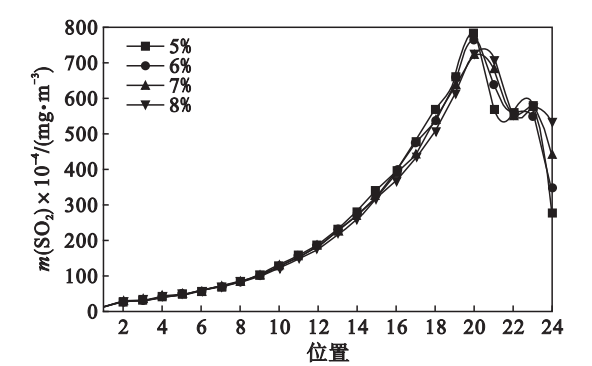


图 5 混合料含水量对烧结烟气 SO₂ 浓度分布的影响
Fig. 5 Influence of the moisture content on SO₂ distribution

综上所述, 烟气 SO₂ 浓度沿着烧结机带长方向上的分布呈先增大后减少的趋势, 其中, 料层高度、台车运行速率和混合料含水量越低, 及混合料配碳量越高, 烟气 SO₂ 浓度峰值出现的位置也就越靠前.

3 结 论

1) 以某 360 m² 烧结机为例, 验证了烧结烟气 SO₂ 浓度分布计算模型, 相对误差小于 5%, 拟合得到烧结机带长方向上烟气 SO₂ 浓度分布呈 Cubic 函数分布, 拟合决定系数 R^2 约为 0.948.

2) 料层高度、台车运行速率以及混合料配碳量的变化对烧结烟气 SO₂ 浓度分布影响较明显, 而混合料含水量的影响较小, 烟气 SO₂ 峰值出现的位置随着料层高度、台车运行速率和混合料含水量的降低以及混合料配碳量的升高而提前.

3) 当混合料含水率不变 (7%) 时, 保持料层高度在 650 ~ 700 mm 之间, 台车运行速率约 2.3 m/min, 混合料配碳量约为 3%, 有助于保证混合料的烧结质量, 同时, 烧结机最前端至带长方向 1/3 处烧结烟气 SO₂ 浓度均小于 200 mg/m³.

参考文献:

[1] Long H, Chen X, Chun T, et al. Sulfur balance calculation of new desulfurization technology in the iron ore sintering process [J]. Metallurgical Research & Technology, 2016, 113(1): 107.