

某钢厂烧结烟气脱硫系统滤袋失效原因分析

卢熙宁 宋存义 童震松 汪莉

(北京科技大学环境工程系,北京 100083)

摘要 分析了聚苯硫醚自身特性,从而了解目前烧结烟气脱硫系统袋式除尘器中选择其作为滤料的原因。并就目前某钢厂烧结烟气脱硫系统实际发生的滤袋失效问题,通过扫描电镜、EDS能谱分析及烧失量实验对滤袋进行分析,发现材料中混入的玻璃纤维是造成其失效的主要原因,为今后实际工程中滤袋的选择提供依据,从而尽量减少不必要的损失,确保烟气脱硫项目的正常运行。

关键词 烧结烟气脱硫 聚苯硫醚滤料 扫描电镜 玻璃纤维

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3713-06

Filter-bag failure analysis of steel sintering flue gas desulphurization system

Lu Xining Song Cunyi Tong Zhensong Wang Li

(Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract In order to know the reason of selecting PPS as filter media in sintering flue gas desulfurization system, the features of PPS were analyzed in this work. SEM, EDS energy spectrum analysis and loss on ignition experiments were used to analyze chemical composition of filter bag which is a failure filter-bag from one steel sintering flue gas desulfurization system. It was found that the main reason of failure is the mixed glass fibers in the material. This work provided the basis for choosing the filter-bag in future projects, minimized the unnecessary losses, and ensured the normal operation of flue gas desulfurization system.

Key words sintering flue gas desulfurization; PPS; SEM; glass fiber

钢铁生产在其热加工过程中消耗大量的燃料和矿石,同时排放大量的空气污染物。按中国钢铁工业协会公布的“2007年吨钢SO₂的排放量为1.95 kg”计算,2007年钢铁工业SO₂的排放量应为95.36万t。2008年SO₂排放量为91.74万t较上年同期降低了3.82%。2009年,我国粗钢产量约为5.678亿t^[1],预计2010年我国粗钢产量将达到6.2亿,烧结矿7.6亿t、球团矿1.5亿t SO₂的排放也将达到127万t,我国钢铁行业烧结工序SO₂的排放量占钢铁行业SO₂总排放量的40%~80%,因此控制烧结机生产过程中SO₂的排放,既是钢铁企业SO₂污染控制的重点,同时对于实现“十一五”钢铁行业SO₂减排目标和“十二五”减排规划具有重要的意义。而在“十一五”规划开始两年多的时间里,全国配套建成投运的脱硫设施仍为数不多,以钢铁厂为例,其兴建脱硫设备并投入运行的烧结机数量仅不到10台^[2],截至2008年底,国内已实施烧结烟气脱硫企业共9家^[3]。2009年开始又有很多家企业投资兴建烟气脱硫项目,因此,作为钢铁生产大国,我们脱

硫技术的自主研发和引进消化步伐还需进一步加快,发展烟气脱硫技术无疑对SO₂的控制与社会经济效益的取得具有重要的意义。

由于我国正处于工业发展快速阶段,钢铁厂逐步淘汰小型烧结机,新建大型烧结设备投入生产。传统的湿法烧结烟气脱硫工艺虽效果好,但因其占地和脱硫废水难于处理的缺陷,不太适合我国国情。而半干法工艺兼有湿法和干法烟气脱硫的优点,与湿法相比其占地少、投资省、工艺简单且无废水产生,能耗仅相当于湿法烟气脱硫装置的25%,腐蚀、结垢等问题不明显,而且能在钙硫比适当的情况下获得较高的脱硫率,甚至接近于湿法水平。此法因其自身优势,特别适合建设场地有限的旧厂改造,故近些年来越来越受到关注^[4,5]。而除尘器也作为脱硫设备中的重要组成

收稿日期:2011-08-03; 修订日期:2011-11-08

作者简介:卢熙宁(1986~),男,博士研究生,研究方向:大气污染控制技术,目前主要从事烟气脱硫技术研究。

E-mail:lxn04090114@gmail.com

部分在其中起到了至关重要的作用。

袋式除尘器作为高效的烟气污染控制设备,被应用在烧结烟气脱硫领域。而滤料又作为袋式除尘器的核心,它性能的优劣与寿命长短直接决定了除尘器的整体使用效果^[6]。聚苯硫醚(简称 PPS)因其出众的性能特点目前已应用于烧结烟气脱硫布袋除尘器中,成功的示范工程颇多,但也不乏仍存在一些失效的工程案例。本文旨在对某钢厂烧结烟气脱硫系统除尘器破损的 PPS 滤袋进行测试分析,从而推断聚苯硫醚滤料失效的可能原因^[7]。

1 PPS 特性分析

1.1 热稳定性

PPS 纤维在较高温度下具有优良的强度、刚性及耐疲劳性,目前常被用来制造高强耐高温工程塑料、纤维以及作为热塑性复合材料的基质应用于诸多领域^[8-10]。可在 200 ~ 240℃ 下连续使用,在低于 400℃ 的空气或氮气中比较稳定,基本无重量损失;在 204℃ 高温空气中 2 000 h 后仍有 90% 的强度保持率,5 000 h 后有 70% 的强度保持率,8 000 h 后有近 60% 的强度保持率;260℃ 高温空气中保持 1 000 h 后有 60% 的强度保持率。

1.2 阻燃性

PPS 纤维的极限氧指数很低,在火焰上能燃烧,但不会滴落且离火熄灭,发烟率低于卤化聚合物,不需要添加阻燃剂就可以达到 UL294V20 标准,具有良好的阻燃性。

1.3 耐化学腐蚀性

PPS 具有与四氟乙烯 (PTFE) 相媲美的优异化学性能,可以抵抗酸、碱、烃、酮、醇、酯、氯烃等化学品的腐蚀,在 200℃ 以下不溶于任何化学药剂。

1.4 其他性能

PPS 纤维还具有良好的耐磨性,在添加了一些填充氟树脂和碳纤维的润滑剂,更可大幅提高它的耐摩擦磨损特性。表现出优良的纺织加工性能,可用于高温烟道或特殊热介质的过滤^[11]。成型收缩率和线性膨胀系数较小,吸水率低,其制品在高温高湿的环境中不易变形^[12]。

1.5 PPS 纤维在高温除尘领域的应用

随着“十一五”规划纲要节能减排任务的深入,大气污染作为我国一个亟待解决的问题,特别是钢铁企业烧结烟气中 SO₂ 的大量排放占大气污染的比重颇大。而由于烧结烟气温度高、含尘量大,而且成

分复杂,所以除尘困难。因此在烧结烟气脱硫中使用高效的袋式除尘器无疑能解决这个问题。而滤料的性能很大程度上决定了袋式除尘器的性能,烧结烟气脱硫系统中所需滤料应满足耐高温、耐腐蚀性、耐磨机械强度高、压力损失小、使用寿命长、成本低、清灰后能保持一定永久性容尘等要求^[13]。

目前高温滤料通常有玻璃纤维、PMIA、PTFE、碳纤维、PPS 几种,但玻璃纤维虽价格较低,但耐碱腐蚀、耐磨性能差,不能满足这种高温、成分复杂粉尘的过滤要求;而 PTFE 和碳纤维由于价格高,成本会大幅提高,故不符合我国循环经济发展的要求。但 PPS 由于国内已有公司能产业化生产,性价比较高,满足此种工况下要求,所以在目前高温除尘市场上占据较大份额。北京科技大学环境工程中心在某钢厂烧结烟气脱硫项目中就选用了某厂家生产的 PPS 材质布袋用作除尘,然而在使用了一年多后,绝大多数布袋出现了破裂的问题,因此针对这一问题通过借助扫描电子显微镜 (SEM)、EDS 能谱分析仪、马弗炉等实验设备对其进行分析并提出可能的失效原因。

2 实验部分

2.1 实验内容

实验对象为某钢厂烧结烟气脱硫项目中现使用的某厂 PPS 滤料,使用一年多破裂。并选用必达福环境技术(无锡)有限公司标准 PPS 样品作为对照组。本实验首先通过 SEM、EDS 能谱分析仪对两组样品进行内部形貌和局部元素组成的分析;然后利用马弗炉对两组样品进行烧失实验,对比两者在烧失后剩余物质的形貌;最后对烧失后剩余的样品残留物再进行 SEM、EDS 能谱仪的分析,找出可能存在的失效原因。

2.2 实验方法

(1)取尺寸为 5 mm × 5 mm 的两种样品,利用 SEM 观察两组样品内部形貌、织构,待观测到某些特定区域后利用 EDS 能谱仪对该区域进行元素组成分析,比较两者的差异性。

(2)取质量均为 2.3680 g 的两种样品,利用马弗炉将温度调整到 650℃ (有机物在此温度下应该完全被烧失,残留物为杂质),将 2 组样品分别置于坩埚中放入炉膛相同位置进行烧失实验,恒温一小时待冷却后取出样品称重,计算烧失量。

(3)将烧失后的样品在利用 SEM、EDS 能谱仪

分析其内部结构及组成元素。以此来判断布袋材质中可能存在的杂质。

3 实验结果分析

3.1 原材料 SEM 及能谱仪结果分析

通过图 1 和图 3 对某厂 PPS 滤袋和必达福^[14]标准样品的扫描电镜与图 2 和图 4 能谱图的对比分析,可看出某厂 PPS 滤袋内部纤维直径尺寸不均,且织构比较稀疏,因此滤袋的强度会受到影响。再者硫元素含量的差异使得工程中所使用的某厂 PPS 滤袋阻燃性能较差,因为硫自身导热性能差,从而具有一定的耐高温性能,而某厂 PPS 滤袋中硫元素含量不足必达福标准样品中含量的一半,因此对高温气体的耐受程度上较标样有明显差异。图 5 和图 7 分别是两种样品断面的扫描电镜图片,从中可以看到某厂 PPS 滤袋内部纤维直径较细,且形貌上与必达福标准样品有明显差异,通过图 6 和图 8 的断面能谱分析图,结合表 1 和表 2 所示的两种样品各自元素组成含量结果分析可以看到,某厂 PPS 滤袋中 Si、Al 等元素含量颇高,而材质本身应具有 S 元素不可见,不过可以确定此材质并非纯 PPS。而反观必达福标准样品中,S、O 为主要元素,Si、Al 等元素

所含微量,有可能是外界杂质附着在样品表面上所致。通过对主要元素的对比发现,某厂 PPS 滤袋中的杂质元素在湿度较大工况下,会与腐蚀性气体及碱性吸收剂反应,造成滤袋失效破损。此步实验只是对样品表层和断面材质性能做出初步分析,具体破裂原因仍不详,所以紧接着进行下一步烧失实验,分析其可能原因。

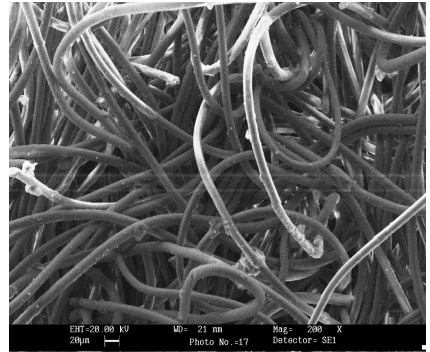


图 3 必达福标准样品扫描电镜图(200 倍)

Fig.3 SEM photograph of BWF standard sample(200 times)

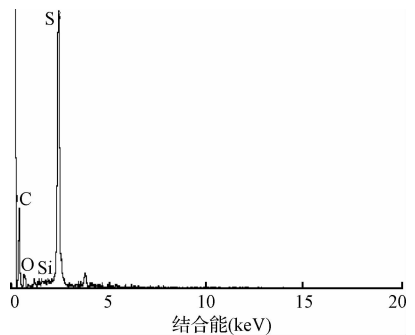


图 4 必达福标准样品能谱分析图

Fig.4 Energy spectrum analysis chart of BWF standard sample

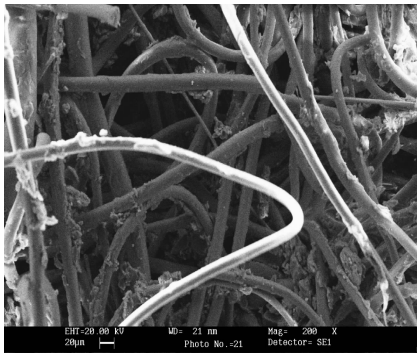


图 1 某厂 PPS 滤袋扫描电镜图(200 倍)

Fig.1 SEM photograph of PPS filter-bag(200 times)

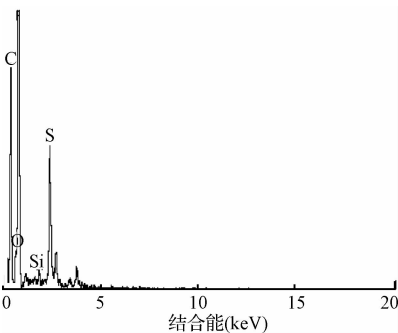


图 2 某厂 PPS 滤袋能谱分析图

Fig.2 Energy spectrum analysis chart of PPS filter-bag

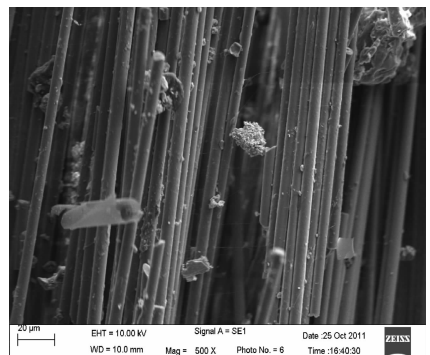


图 5 某厂 PPS 滤袋断面扫描电镜图(500 倍)

Fig.5 SEM photograph of PPS filter-bag cross-section(500 times)

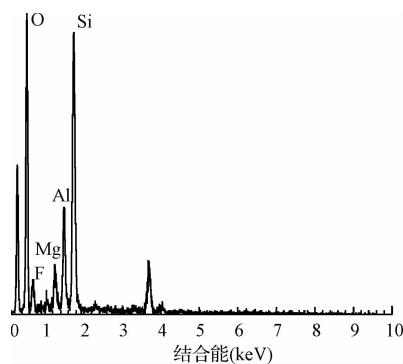


图6 某厂PPS滤袋断面能谱分析图

Fig. 6 Energy spectrum analysis chart of PPS filter-bag cross-section

表1 某厂聚苯硫醚滤袋断面扫描分析结果

Table 1 Section scan result of PPS filter-bag cross-section

元素	原子序数	系列特征谱	质量百分比(非归一化)(%)	质量百分比(归一化)(%)	原子百分比(%)
O	8	K系列	30.59	45.36	57.58
Si	9	K系列	24.39	36.17	26.15
Al	13	K系列	5.82	8.63	6.50
F	9	K系列	4.46	6.62	7.08
Mg	12	K系列	2.17	3.22	2.69

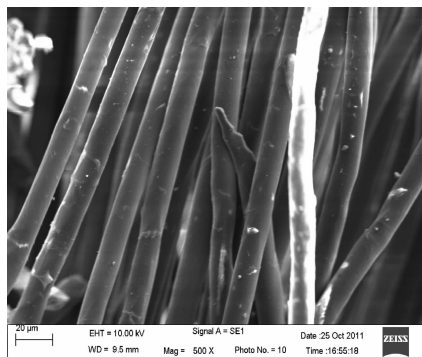


图7 必达福标准样品断面扫描电镜图(500倍)

Fig. 7 SEM photograph of BWF standard sample cross-section(500 times)

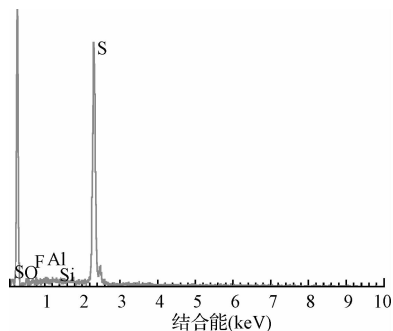


图8 必达福标准样品断面能谱分析图

Fig. 8 Energy spectrum analysis chart of BWF standard sample cross-section

表2 必达福标准样品断面扫描分析结果

Table 2 Section scan result of BWF standard sample cross-section

元素	原子序数	系列特征谱	质量百分比(非归一化)(%)	质量百分比(归一化)(%)	原子百分比(%)
S	16	K系列	38.58	94.36	89.98
O	8	K系列	1.67	4.08	7.80
F	9	K系列	0.41	0.99	1.59
Si	9	K系列	0.20	0.49	0.53
Al	13	K系列	0.03	0.08	0.09

3.2 烧失结果分析

对照组样品经烧失后几乎完全无固体残留物。而由图9可以看出某厂的PPS滤料经烧失试验后仍然留下完整的网状结构残留物,剩余固体重量为0.2767 g,占样品总质量的11.68%,其成分可断定不是聚苯硫醚,此物质极有可能是造成滤料失效的主要原因,但具体结果需要下一步来证实。

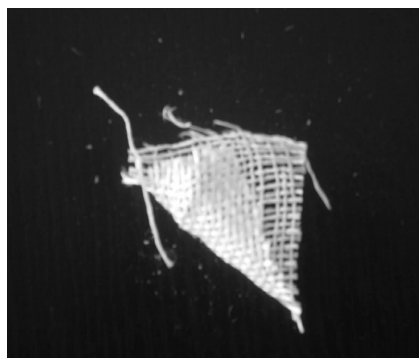


图9 某厂PPS滤袋烧失后效果图

Fig. 9 Photograph of PPS filter-bag after loss on ignition

3.3 烧失后剩余物SEM及能谱仪结果分析

通过图10和图11的扫描电镜和能谱分析图可知,其中Si元素和O元素含量很高,且经过之前烧失,有机材质聚苯硫醚应该都已受热分解,而此时检测出的氧基本可以确定是SiO₂的中O元素,由表3对其元素组成进行进一步确定,结合目前除尘布袋市场所发现的但未予以披露的、利用成本较低玻璃纤维材质向一些服役性能更好和价格相对高昂的材质中掺混的工程实际问题,经确定占样品总质量11.86%的固体剩余物为玻璃纤维,这也就成为布袋失效的主要原因。因为在此工况条件下高温、水蒸气的浓度、碱性脱硫剂等因素势必会造成滤料的腐蚀^[15],但PPS滤料因其自身的特性,对这些影

响因素的抵抗能力较强,但玻璃纤维则差距较大,在此种工况条件下腐蚀严重。由于玻璃纤维主要成分是 SiO_2 ,在高温条件下与脱硫剂 CaO 反应生成 Ca-SiO_3 ,从而造成滤料的快速失效。

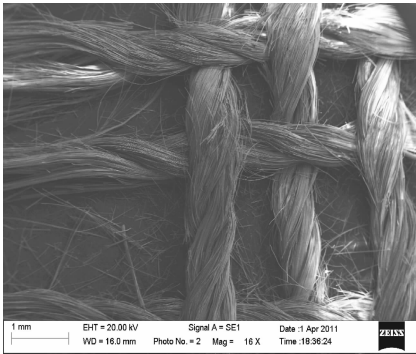


图 10 某厂 PPS 滤袋烧失后扫描电镜图(16 倍)

Fig. 10 SEM photograph of PPS filter-bag after loss on ignition (16 times)

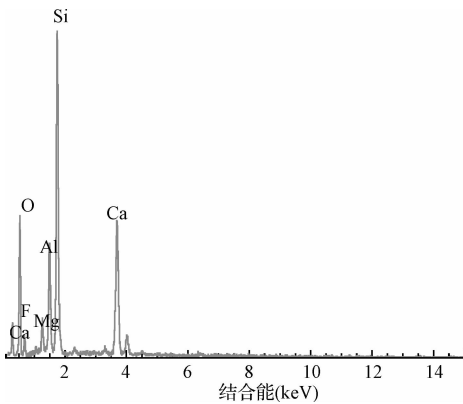


图 11 某厂 PPS 滤袋烧失后能谱分析图

Fig. 11 Energy spectrum analysis chart of PPS filter-bag after loss on ignition

表 3 某厂聚苯硫醚滤袋烧失后面扫描分析结果
Table 3 Section scan result of PPS filter-bag after loss on ignition

元素	原子序数	系列特征谱	质量百分比(非归一化)(%)	质量百分比(归一化)(%)	原子百分比
O	8	K 系列	40.99	43.32	57.58
F	9	K 系列	6.18	6.53	7.31
Mg	12	K 系列	2.76	2.92	2.55
Al	13	K 系列	8.13	8.59	6.77
Si	14	K 系列	22.06	23.31	17.65
Ca	20	K 系列	14.51	15.33	8.13

4 结 论

(1) 玻璃纤维材质作为滤料一般情况下用于燃

煤锅炉的布袋除尘器中,虽然其耐高温,但是对湿度较大、腐蚀性较高的工况耐受力较差,因此如果应用于干燥或腐蚀性较小的烟气收尘工况,如水泥窑、钢厂高炉煤气等领域,使用寿命较长,由于价格相对低廉,所以可节省基建投资。但对于烧结烟气这种含湿量较大,腐蚀性气体污染物和有碱性吸收剂存在的条件下,不能使用玻璃纤维材质滤料,一旦应用于实际工程中,由于选材而造成的直接经济损失将无法估计,因此在烧结烟气脱硫除尘工序适宜采用 PPS 或 PTFE 材质滤料,虽然价格较高,但使用寿命较长,保证系统的稳定运行,从运行成本和系统安全角度来考虑是为最佳选择。

(2) 通过对照实验,分析出某钢厂烧结烟气脱硫系统现使用的除尘器布袋滤料所存在的问题,通过实验检测出某厂生产的 PPS 布袋中存在玻璃纤维,找出造成滤袋失效的原因所在,为今后的工程实践中选取同种类材质滤料提供理论基础,也希望我国近年蓬勃发展的 PPS 生产厂家能一如既往地以改良现有制造技术为目标,不断完善 PPS 性能,以适当的价位与出色的品质占有市场,而不是通过别的途径只以节约成本为目的。只有这样使国内企业真正占据市场,为我国环保事业进一步发展提供有力的保障。

参 考 文 献

- [1] 魏增敏. 中国金属冶金报. 北京:冶金工业出版社, 2010
- [2] 杨建峰. 烟气脱硫技术现状及存在的主要问题. 科技风, 2009, (22): 184-191
Yang Jianfeng. Flue gas desulfurization technology status and existing problems. Technology Trend, 2009, (22): 184-191 (in Chinese)
- [3] 李艳青, 闫志华, 栾雪娜. 国内外烧结烟气脱硫现状及发展趋势. 莱钢科技, 2009, 142(4): 4-8
Li Yanqing, Yan Zhihua, Luan Xuena. An analysis of the status quo of sintering flue-gas desulfurization at home and abroad and its developmental trend. Laigang Science & Technology, 2009, 142(4): 4-8 (in Chinese)
- [4] 杨柳春. 半干法烟气脱硫技术在我国的应用. 江西能源, 2005, (3): 24-26
Yang Liuchun. Semidry flue Gas desulfurization technologies in china. Jiangxi Energy, 2005(3): 24-26 (in Chinese)
- [5] Gutiérrez F. J., Ollero P., Cabanillas A., et al. A technical pilot plant assessment of flue gas desulfurization in a circulating fluidized bed. Advances in Environmental Research, 2002, 7(1): 73-85

- [6] Morris K. , Allen R. W. K. The Influence of dust and gas properties on cake adhesion in fabric filters. *Filtration & Separation*, **1996**,33(4):339-343
- [7] 蔡伟龙,罗祥波,洪美丽,等. 燃煤电厂锅炉袋除尘器用PPS滤料失效原因分析. *中国环保产业*, **2010**,(1):48-50
Cai Weilong, Luo Xiangbo, Hong Meili, et al. Analysis on ineffective reason for poly (phenylene sulfide) filter fabric of bag filter in coal-fired power plant. *China Environmental Protection Industry*, **2010**,(1):48-50 (in Chinese)
- [8] Hill H. W. , Jr. , Brady D. G. Properties, environmental stability and molding characteristics of poly. *Polymer Engineer Science*, **1976**, 16(12):831-835
- [9] 郭秉臣. 我国非织造布工业应增加技术投入和加强科技创新. *非织造布*, **2002**,10(2): 3-5
Guo Bingchen. Increasing technology investment and strengthening science and technology innovation in nonwovens industry of China. *Nonwovens*, **2002**,10(2):3-5 (in Chinese)
- [10] Clarke T. C. , Kanazawa K. K. , Lee V. Y. , et al. Poly (P-phenylene sulfide) hexafluoroarsenate: A novel conducting polymer. *Journal of Polymer Science*, **1982**,20(1):117-119
- [11] 田希均. 聚苯硫醚纤维研究进展. *广西纺织科技*, **2010**,39(2):27-29
- [12] 汪家铭. 新型工程塑料聚苯硫醚发展概况及市场分析. *甘肃石油和化工*, **2008**,(1):1-7
- [13] 孙亚颇,焦晓宁. 聚苯硫醚针刺毡在高温除尘上的应用性能研究. *合成纤维*, **2010**,(5):6-8
Sun Yapo, Jiao Xiaoning. The characteristics of PPS fiber needle felt and its application in high temperature dust filter. *Synthetic Fiber in China*, **2010**,(5):6-8 (in Chinese)
- [14] Miller A. , Wei C. , Gibson A. G. Manufacture of polyphenylene sulfide(PPS) matrix composites via the powder impregnation route. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **1996**,27(1):49-56
- [15] 王桦,覃俊,许久峰,等. 使用工况条件对聚苯硫醚纤维滤料的影响. *合成纤维*, **2009**,(9): 43-46
Wang Hua, Qin Jun, Xu Jiufeng, et al. Effect of conditions in application on PPS filter media. *Synthetic Fiber in China*, **2009**,(9):43-46 (in Chinese)