

闫晓森,李玉然,朱廷钰,等.钢铁烧结烟气多污染物排放及协同控制概述[J].环境工程技术学报,2015,5(2):85-90.

YAN X M, LI Y R, ZHU T Y, et al. Review of emission and simultaneous control of multiple pollutants from iron-steel sintering flue gas[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(2): 85-90.

钢铁烧结烟气多污染物排放及协同控制概述

闫晓森,李玉然,朱廷钰*,齐枫

中国科学院过程工程研究所,北京市过程污染控制工程技术研究中心,北京 100190

摘要:统计分析了数十台钢铁烧结烟气多污染物排放特征。结果表明,经电除尘器和布袋除尘器处理后,满足粉尘出口浓度 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ 的分别占75%和100%。 SO_2 排放浓度 $\leq 4\,000 \text{ mg/m}^3$ 的占92%,要求装置的脱硫效率 $> 95\%$; $> 4\,000 \text{ mg/m}^3$ 的占8%,要求装置的脱硫效率 $> 97\%$ 。 NO_x 排放浓度 $> 300 \text{ mg/m}^3$ 的占16%,需装置脱硝效率 $> 50\%$ 以满足排放标准。二噁英排放浓度为 $1 \sim 5 \text{ ng-TEQ/m}^3$,需效率 $> 80\%$ 的专门脱除装置或 $> 50\%$ 的协同脱除装置。概述了钢铁烧结烟气4种多污染物协同控制技术路线,并论述了4种路线的技术和经济特点,技术路线一和技术路线二分别将湿法和半干法脱硫装置与除尘和喷吹活性炭结合脱除粉尘、 SO_2 和二噁英,技术路线三活性炭法及技术路线四将SCR法与除尘和脱硫装置结合,协同脱除粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英等。

关键词:烧结烟气;粉尘; SO_2 ; NO_x ;二噁英;多污染物协同控制

中图分类号:X701 文章编号:1674-991X(2015)02-0085-06 doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2015.02.013

Review of Emission and Simultaneous Control of Multiple Pollutants from Iron-steel Sintering Flue Gas

YAN Xiao-miao, LI Yu-ran, ZHU Ting-yu, QI Feng

Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: According to the statistics and analysis of the emission characteristics of the multiple pollutants in the flue gas from the scores of iron-steel sinters, the proportion of outlet dust concentration from electrostatic precipitators below 50 mg/m^3 occupied 63%, and that from bag dust collectors was 100%. The proportion of the SO_2 concentration below $4\,000 \text{ mg/m}^3$ occupied 92%, and over $4\,000 \text{ mg/m}^3$ occupied 8%; therefore, the desulfurization efficiency should be higher than 95% and 97% respectively. The proportion of the NO_x concentration over 300 mg/m^3 was 16%, and the denitration efficiency should be higher than 50% to meet the emission standard. The dioxins concentration was between 1.0 and 5.0 ng-TEQ/m^3 should be treated by special removal device with the efficiency of over 80% or by simultaneous control technologies with over 50%. Four simultaneous control technologies for multiple pollutants from iron-steel sintering flue gas were outlined, and their technical and economic characteristics were discussed. In Technology Routes 1 and 2, the dust, SO_2 and dioxins were removed by wet and semi-dry desulfurization devices combined with dust collector and injection activated carbon, while in Technology 3 and 4, the dust, SO_2 , nitrogen oxide and dioxins were removed by active carbon method or SCR combined with dust collector and desulfurization devices.

Key words: sintering flue gas; dust; sulfur dioxide; nitrogen oxide; dioxins; simultaneous control of multiple pollutants

收稿日期:2014-12-11

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAB18B03);国家环境保护公益性行业科研专项(201209005)

作者简介:闫晓森(1987—),女,助理工程师,硕士,主要研究领域为钢铁行业烧结烟气多污染物协同控制, yanxiaomiao@ipe.ac.cn

* 责任作者:朱廷钰(1971—),男,研究员,博士,研究方向为燃煤烟气、工业炉窑烟气多污染物协同控制技术, tyzhu@ipe.ac.cn

2012 年,我国钢铁行业污染物排放量粉尘为 181.3×10^4 t, SO_2 为 240.6×10^4 t, NO_x 为 97.2×10^4 t, 3 类污染物的排放量居于行业前 3 位; 2005 年,二噁英排放量为 1 850 g-TEQ, 居于行业首位^[1]。其中钢铁行业烧结工序粉尘排放量为 36×10^4 t, 约占钢铁生产总排放量的 20%; SO_2 排放量为 144×10^4 t, 约占钢铁生产总排放量的 60%; NO_x 排放量为 47×10^4 t, 约占钢铁生产总排放量的 50%; 二噁英排放量为 1 665 g-TEQ, 约占钢铁生产总排放量的 90%^[2]。因此控制烧结烟气多污染物是钢铁行业大气污染减排的重点。

GB 28662—2012《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》规定,自 2015 年 1 月 1 日起所有企业烧结机烟气的排放限值 SO_2 为 200 mg/m^3 , 粉尘为 50 mg/m^3 , 其中京津冀、长三角和珠三角等大气污染物特别排放限值地域的排放限值 SO_2 为 180 mg/m^3 , 粉尘为 30 mg/m^3 , NO_x 为 300 mg/m^3 , 二噁英为 0.5 ng-TEQ/m^3 。随着大气污染物排放标准日益严格,实施粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英等多污染物协同控制战略势在必行。

针对烧结烟气排放的粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英,概述了多污染物的排放特征,论述了 4 种钢铁烧结烟气多污染物协同控制路线的技术和经济特点,并对工艺选择提出了建议。

1 钢铁烧结烟气多污染物排放特征

调研钢铁烧结烟气粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英等污染物排放特征,对选择合适的多污染物协同控制技术具有重要意义。

1.1 粉尘

烧结生产过程中,由于烧结原料和燃料在台车上的燃烧,使抽风烟道排出大量含尘废气。钢铁烧结工序粉尘产生量为 $20 \sim 40 \text{ kg/t}$ (以烧结矿计),排放浓度一般为 $1\ 000 \sim 5\ 000 \text{ mg/m}^3$ ^[3],成分较复杂,主要包括铁的氧化物、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 和部分二噁英等。共调研 40 台电除尘器粉尘出口浓度,调研统计结果见图 1,调研 28 台布袋除尘器粉尘出口浓度,调研统计结果见图 2^[4-13]。

由图 1 可知,含尘烟气经电除尘器处理后,粉尘出口浓度 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ 的有 30 台,占比为 75%,满足 GB 28662—2012 规定的排放要求; $50 \sim 100$

mg/m^3 的有 10 台,占比为 25%,高于 GB 28662—2012 中规定的排放限值,不能达标排放。由图 2 可知,含尘烟气经布袋除尘器处理后,粉尘出口浓度均低于标准排放限值: $\leq 30 \text{ mg/m}^3$ 的有 20 台,占比为 71%; $30 \sim 50 \text{ mg/m}^3$ 的有 8 台,占比为 29%。

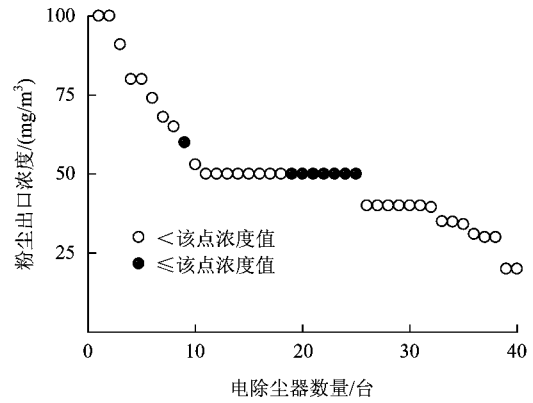


图 1 40 台电除尘器粉尘排放浓度

Fig. 1 The dust emission concentration from 40 suits of electrostatic precipitators

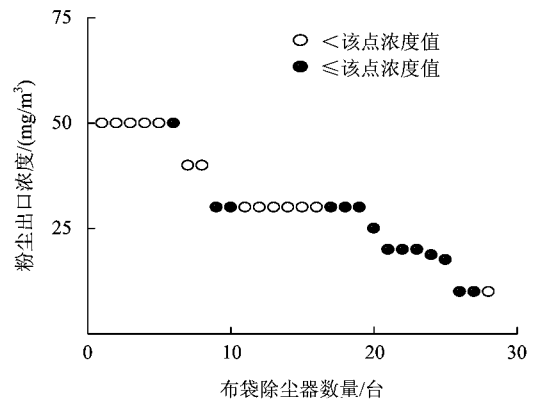


图 2 28 台布袋除尘器粉尘排放浓度

Fig. 2 The dust emission concentration from 28 suits of bag dust collectors

1.2 SO_2

烧结烟气中的 SO_2 主要来源于铁矿石和煤粉等固体燃料。铁矿石中的硫通常以 FeS_2 、 $CuFeS_2$ 等硫化物和 $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 等硫酸盐的形式存在,燃料煤中的硫多以有机硫的形式存在,硫化物和有机硫分解后很快和 O_2 反应被氧化为 SO_2 ,硫酸盐在分解反应中释放出 SO_2 ^[14]。钢铁烧结工序 SO_2 产生量为 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg/t}$,排放浓度一般为 $300 \sim 10\ 000 \text{ mg/m}^3$ ^[3]。共调研 38 台烧结机 SO_2 排放浓度,调研

统计结果见图3^[15]。

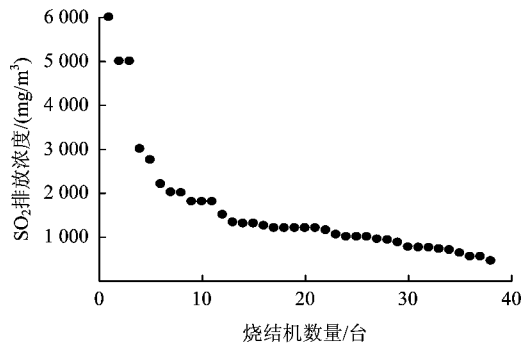


图3 38台烧碱机SO₂排放浓度

Fig. 3 The SO₂ emission concentration from 38 suits of sintering machines

由图3可知,调研的38台烧碱机中,SO₂平均排放浓度为1 575 mg/m³,最大排放浓度为6 000 mg/m³,最小排放浓度为450 mg/m³。SO₂排放浓度≤2 000 mg/m³的有32台,占比为84%,为满足GB 28662—2012规定的排放要求,需脱硫效率>90%的脱硫装置;排放浓度为2 000~≤4 000 mg/m³的有3台,占比为8%,需脱硫效率>95%的脱硫装置;排放浓度为4 000~≤6 000 mg/m³的有3台,占比为8%,需脱硫效率>97%的脱硫装置。

1.3 NO_x

NO_x来源于烧碱点火阶段、固体燃料燃烧和高温反应阶段。烧碱过程产生的NO_x有80%~90%来源于燃料中的氮,其中90%以上为NO,5%~10%为NO₂,还有微量N₂O^[14]。钢铁烧碱工序NO_x产生量为0.4~0.7 kg/t,排放浓度一般为200~350 mg/m³^[3]。共调研25台烧碱机NO_x排放浓度,调研统计结果见图4^[16]。

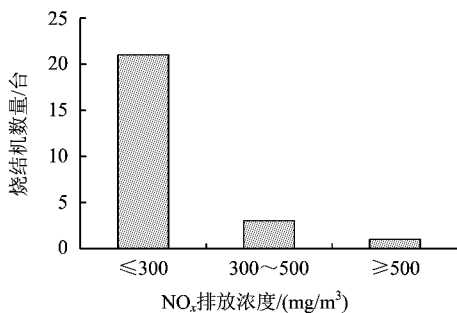


图4 25台烧碱机NO_x排放浓度

Fig. 4 The NO_x emission concentration from 25 suits of sintering machines

由图4可知,调研的25台烧碱机中,NO_x平均排放浓度为224 mg/m³,最大排放浓度为600 mg/m³,最小排放浓度为89 mg/m³。NO_x排放浓度≤300 mg/m³的有21台,占比为84%;排放浓度为300~500 mg/m³的有3台,占比为12%;排放浓度≥500 mg/m³的有1台,占比为4%。根据GB 28662—2012规定,2015年NO_x排放限值≤300 mg/m³,有16%的烧碱机需要效率>50%脱硝设备治理。

1.4 二噁英

钢铁行业烧碱工序二噁英的形成过程:在烧碱料层中,焦粉、煤等含碳成分和含铁原料中的含氯载体,在250~450℃和氧化性气氛中,以铜、铁等为催化剂,在干燥预热带形成二噁英。二噁英在接近烧透点附近的烧碱料层中开始浓缩、挥发和凝结,直到烧碱物料温度上升至足够高而无法继续凝结后,随废气一同逸散。

二噁英类有机污染物是多氯代二苯并-对-二噁英类(polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)的统称,简称为PCDD/Fs,有75个PCDD和135个PCDF同类物。烧碱过程中二噁英同类物的分布规律:在17种2,3,7,8氯代二噁英中,以PCDFs为主,其总浓度比PCDDs的总浓度高10倍左右,而在PCDDs中又以高氯代PCDDs为主。共调研8台烧碱机二噁英排放浓度,调研统计结果见图5^[16]。

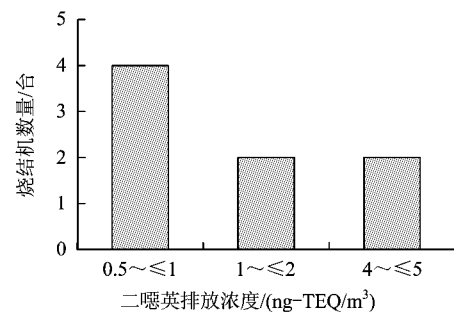


图5 8台烧碱机二噁英排放浓度

Fig. 5 The dioxin emission concentration from 8 suits of sintering machines

由图5可知,在调研的8台烧碱机中,没有烧碱机二噁英排放浓度满足≤0.5 ng-TEQ/m³的排放限值;二噁英排放浓度为0.5~≤1 ng-TEQ/m³的有4台,占比为50%;排放浓度为1~≤2 ng-TEQ/m³的有2台,占比为25%;排放浓度为4~≤5 ng-TEQ/m³的有2台,占比为25%。

m³ 的有 2 台,占比为 25%。为满足 GB 28662—2012 规定的排放要求,需要效率 >80% 的专门脱除二噁英的装置或者效率 >50% 的环保装置协同脱除。

2 钢铁烧结烟气多污染物协同控制

钢铁行业烧结烟气末端治理技术是控制大气污染物最切实可行的方式之一,目前防治技术主要侧重于除尘和脱硫,然而单一污染控制难以有效改善当前我国大气区域性复合型污染的严峻形势。由对粉尘和 SO₂ 等单一污染物的治理转变为对多污染物的综合治理,从而实现环境效益和经济效益的最大化。

(1) 技术路线一

采用预除尘 + 喷入活性炭 + 湿法脱硫。湿法脱硫主要包括石灰石 - 石膏法、氨法、氧化镁法和双碱法等,脱硫效率高达 90% ~ 98%,当烧结原烟气 SO₂ 浓度 >2 000 mg/m³,或脱硫效率要求 >95% 时,为满足钢铁行业烧结工序 SO₂ 排放标准,宜优先选择湿法脱硫工艺。因脱硫工艺较难解决二噁英的排放问题,技术路线一将活性炭引入脱硫系统,实现同时脱除硫和二噁英等多污染物。

该技术路线的具体工艺流程:烧结烟气预除尘前,在烟道喷入活性炭,通常选择电除尘器作为预除尘装置,经过电除尘器时,捕集的大部分吸附有二噁英的活性炭与含铁除尘灰一起返回烧结生产,烟气继续进入湿法脱硫装置进行脱硫,工艺流程见图 6。

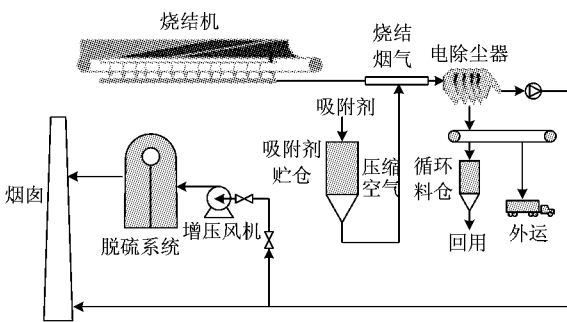


图 6 技术路线一工艺流程

Fig. 6 Technological flow chart of the first technical route

将喷吹活性炭与湿法脱硫相结合,主要控制的污染物有粉尘、SO₂ 和二噁英等。脱硫效率 ≥95%,二噁英脱除效率 ≥70%,二噁英排放浓度 ≤0.5 ng-TEQ/m³;投资成本为 30 ~ 50 元/m²,湿法脱硫工

艺的运行成本为 4 ~ 14 元/t,系统喷入活性炭后,运行成本增加 0.8 ~ 2.8 元/t。

(2) 技术路线二

采用预除尘 + 半干法脱硫 + 喷入活性炭 + 布袋除尘。半干法脱硫主要有循环流化床法、旋转喷雾干燥法和密相干塔法等,脱硫效率为 90% ~ 95%,适用于 SO₂ 浓度 <2 000 mg/m³ 烧结烟气脱硫。技术路线二在半干法脱硫工艺中引入活性炭,能够在脱硫同时有效协同脱除烟气中的二噁英。

该技术路线的具体工艺流程:烧结烟气经电除尘器预除尘处理后,进入半干法脱硫装置,同时喷入活性炭,吸附烟气中二噁英和重金属等污染物,半干法脱硫装置后配置布袋除尘器,捕集吸附有二噁英的活性炭与除尘灰,烟气经布袋除尘器处理后排放,工艺流程见图 7。

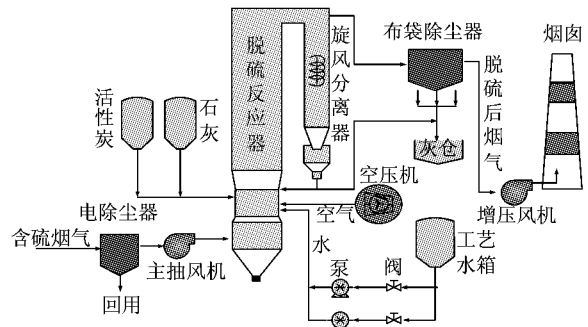


图 7 技术路线二工艺流程

Fig. 7 Technological flow chart of the second technical route

喷吹活性炭与半干法脱硫相结合,主要控制的污染物有粉尘、SO₂ 和二噁英。脱硫效率为 90% ~ 95%,除尘效率 ≥99.7%,粉尘排放浓度 ≤40 mg/m³,二噁英脱除效率 ≥80%,二噁英排放浓度 ≤0.5 ng-TEQ/m³;投资成本为 30 ~ 50 元/m²,半干法脱硫工艺的运行成本为 6 ~ 10 元/t,系统喷入活性炭后,运行成本增加 0.5 ~ 2.5 元/t。

(3) 技术路线三

采用预除尘 + 活性炭法。活性炭法脱除技术主要设备由吸附反应塔、再生活性炭的再生塔、活性炭在吸附反应塔与再生塔之间循环移动使用的活性炭运输机系统组成。

该技术路线的具体工艺流程:烧结烟气经电除尘器预除尘后,由增压风机加压,升压后的烧结烟气进入活性炭移动床,首先脱除 SO₂ 和二噁英,然后在

喷氨的条件下脱除 NO_x 。活性炭再生时分离的高浓度 SO_2 气体进入副产品回收装置,回收硫酸等有价值

的副产品,工艺流程见图 8^[17]。

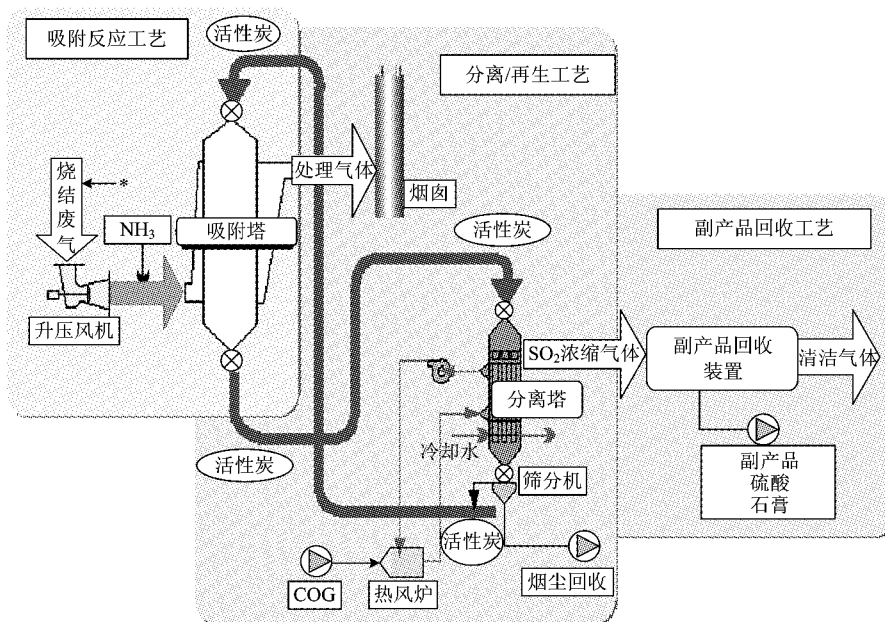


图 8 技术路线三工艺流程

Fig. 8 Technological flow chart of the third technical route

活性炭法主要控制的污染物有粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英。脱硫效率 $>95\%$, 除尘效率 $>90\%$, 脱硝效率可达 $40\% \sim 80\%$; 投资成本为 $70 \sim 120$ 元/ m^2 , 运行成本为 $9 \sim 17$ 元/t。

(4) 技术路线四

采用预除尘 + SCR 法 + 脱硫。SCR 技术可用于烧结烟气脱硝, 同时协同控制二噁英。脱硫后烧结烟气温度较低, 再热困难, 因此技术路线四将 SCR 脱硝装置布置在脱硫装置前, 协同脱除 SO_2 、 NO_x 和二噁英等多种污染物。

该技术路线的具体工艺流程: 烧结预除尘烟气经 GGH 换热器预热, 再经燃烧器再热后, 将烟气温度升至 SCR 脱硝温度窗口, 烟气进入 SCR 脱硝装置进行脱硝, 同时 SCR 催化剂对二噁英具有降解功能, 实现对二噁英协同脱除, 经 SCR 烟气再通过 GGH 换热器降温后进入脱硫装置进行脱硫, 工艺流程见图 9。

SCR 法与脱硫工艺相结合, 主要控制的污染物有粉尘、 SO_2 、 NO_x 和二噁英。 NO_x 脱除效率 $\geq 80\%$, 二噁英脱除效率 $\geq 80\%$; 设备投资费用约为 28 元/t, 催化剂投资费用约为 2.5 元/t。

综上所述, 对于已建湿法脱硫装置的钢铁企业

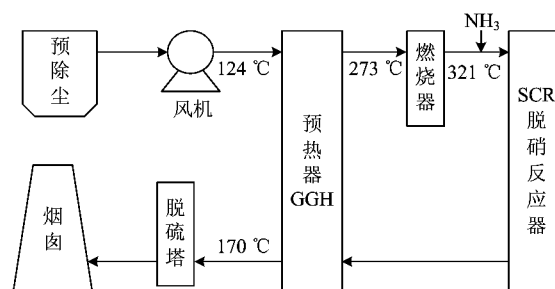


图 9 技术路线四工艺流程

Fig. 9 Technological flow chart of the fourth technical route

烧结机, 推荐应用技术路线一实现多污染物协同脱除; 已建半干法脱硫装置的钢铁企业烧结机, 推荐应用技术路线二; 未建脱硫装置的钢铁企业, 可优先考虑应用技术路线三和路线四。

3 结论

针对烧结烟气排放的污染物, 开发并实施有效的治理技术, 可有效减缓生产活动对环境的污染。根据我国钢铁行业的发展趋势和国内的环境保护要求, 参照国家环境保护法律法规、钢铁产业发展政策和技术水平, 选择技术可行、经济合理、符合清洁生产和节能减排要求的烧结烟气多污染协同控制技术

十分必要。从整体系统的角度,考虑烧结烟气中各污染物之间相互影响和相互关联的物理化学过程,以脱硫除尘为主,协同脱除 NO_x 和二噁英,通过单项技术或多项组合技术,实现对多种污染物的控制,且有效降低环境污染的治理成本。

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境统计年报:2012[M]. 北京:中国环境科学出版社,2012.

[2] 王维兴. 钢铁工业各工序的职能分工和存在的差距[J]. 中国钢铁业,2005(12):18-21.

[3] 国家环境保护总局. 钢铁工业大气污染物排放标准 - 烧结(球团)(征求意见稿)编制说明[R]. 鞍山:鞍山钢铁集团,2007.

[4] 闫晓森,李玉然,王雪,等. 电除尘器的评价指标分析及发展概述[J]. 工业催化,2014,22(11):809-815.

[5] 马瑞存. 郑州新力电力有限公司 5 号(200 MW)机组袋式除尘器设计与运行维护[J]. 河南电力,2009(2):58-60,64.

[6] 苏芳,杨平. 袋式除尘器在马钢三钢厂的应用[J]. 矿业快报,2004(10):55-56.

[7] 王勇,汪长浩. 袋式除尘器在 300 MW 燃煤机组中的应用改造[J]. 中州大学学报,2011,28(5):126-128.

[8] 卜春祥. 2 × 300 MW 燃煤发电机组电除尘改造方案设计[J]. 中国环境管理干部学院学报,2012,22(5):68-71.

[9] 胡安辉. 燃煤电厂袋式除尘技术及其应用[J]. 电力环境保护,2006,22(5):29-30.

[10] 肖宝恒. 丰泰发电公司 2 × 200 MW 机组袋式除尘器运行总结[J]. 电力环境保护,2005,21(3):18-19.

[11] 林水生,高境,周立年. 分室定位反吹袋式除尘器在湛江电厂 300 MW 机组的运行实效[J]. 发电技术,2011(7):52-55.

[12] 赵荣. 袋式除尘器在大型燃煤火电机组的应用[J]. 河北企业,2012(12):97-99.

[13] 柳成亮,杨小明,杨立功,等. FMFBD 系列分室定位反吹袋式除尘器在 300 MW 机组上的安全经济运行与维护[J]. 电力技术,2009(6):18-21.

[14] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008:178-179.

[15] 李玉然,闫晓森,叶猛,等. 钢铁烧结烟气脱硫工艺运行现状概述及评价[J]. 环境工程,2014,32(11):77-82,87.

[16] 朱廷钰,刘青,李玉然,等. 钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术[J]. 科技导报,2014,32(33):1-6.

[17] 赵德生. 太钢 450 m² 烧结机烟气脱硫脱硝工艺实践[C]// 2011 年全国烧结烟气脱硫技术交流会议论文集. 北京:中国金属学会,2011:8-26. □

声 明

本刊已被美国《乌利希期刊指南(网络版)》(Ulrichsweb)、英国《农业与生物科学研究中心文摘》(CAB Abstracts)收录,被《中国核心期刊(遴选)数据库》、《万方数据 - 数字化期刊群》、《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库、《中文科技期刊数据库》(维普)全文收录,作者的网络及电子版著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付,特此声明。如作者不同意将文稿编入以上数据库,请在来稿时向本刊声明,本刊将做适当处理,否则视作同意。

《环境工程技术学报》编辑部