烧结烟气超低排放技术应用及展望

纪光辉
(宝山钢铁股份有限公司,上海 200941)

摘 要: 烧结烟气污染物排放限值日益严格,继火电行业的"超低排放",烧结行业烟气污染物"超低排放"有望实施。本文对现有烟气净化技术进行了论述,并前瞻性的针对有望实现"超低排放"的烟气净化技术,如源头氮氧化物(NO_x)控制技术、选择性催化还原(SCR)脱硝技术、活性炭多污染物协同高效净化技术等进行了其各自优缺点的分析,并对各技术的适用性提出了一些建议。

关键词: 烧结烟气、脱硫、脱硝、超低排放
中图分类号: X701 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 8764(2018)02 - 0059 - 05
doi: 10.13403/j.sjqt.2018.02.029

Application and prospect of ultra-low emission technology of sintering flue gas

Ji Guanghui
(*Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai* 200941)

Abstract The sintering flue gas emission limit is becoming more and more strict, similar to the ultra-low emission standard of thermal power industry, it is speculated that the ultra-low emission standard of flue gas pollutants is imperative. The existing flue gas purification technologies were described in this paper, and the prospective "ultra-low emission" technologies of flue gas purification, such as the source NO_x control technology, the selective catalytic reduction technology and the AC collaborative multi-pollutant purification process etc. were analyzed in terms of their advantages and disadvantages, and some suggestions were also put forward for applicability of each technology.

Key words sintering flue gas; desulphurization; denitration; ultra-low emission

1 前 言

我国在大气污染物治理方面已取得一定成绩,但空气质量仍不乐观,大气污染治理任重而道远。火电行业是 SO_2、NO_x 的主要贡献者,2015 年 12 月 2 日,国务院常务会议决定,在 2020 年前,对燃煤机组全面实施超低排放和节能改造。其中,东、中部地区要提前至 2017 年和 2018 年达标,业界争议不断的超低排放得以全面推行。环境保护部办公厅随后在《关于印发 < 全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案 > 的通知》(环发〔2015〕164 号)确定了超低排放的统一标准(即在基准含氧量 6% 条件下,烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放浓度分别不高于 10、35、50 mg/m^3)[1]。

钢铁行业是继火电行业又一大污染源,据环保部统计,2015 年钢铁冶炼企业的 SO_2、NO_x 排放量分别为 136.7 万 t、55.1 万 t,其中 SO_2 排放量约占工业源总排放量 9.7%,仅次于火电行业;NO_x 排放量约占工业源总排放量 5%,仅次于火电、水泥行业。在钢铁行业排放的污染物中,其中约 78.8% SO_2、52.8% NO_x 来自烧结工序,烧结工序为钢铁企业大气污染防治的一个最重要环节。现行的《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB28662 - 2012)规定,烧结烟气排放需满足新建企业限值要求,即颗粒物、SO_2、NO_x 的排放限值分别为 50、200、300 mg/m^3,特别排限值执行 40、180 和 300 mg/m^3 的标准。可以看出,新建企业排放标准限值和特别排放限值之间差别不大,且企业

收稿日期: 2018 - 01 - 11
作者简介: 纪光辉(1973 -),男,高级工程师,宝钢股份投资管理部高级管理师,主要从事工程项目的投资及设计管理工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

目前的氮氧化物排放浓度基本在 300 mg/m^3 左右，普遍未采取脱硝措施，仍有较大的减排空间。为进一步减少钢铁行业污染物排放，应加严烧结(球团)焙烧设备的特别排限值。

随着环境污染的不断加剧和环境治理力度的不断加大，可以预见，类似于燃煤电厂超低排放的要求，钢铁企业烧结烟气污染物排放限值将进一步加严，将有可能制定并执行钢铁行业烧结烟气的“超低排放”标准。根据现有烧结烟气脱硫脱硝项目运行情况及参照电厂超低排放指标，预计烧结烟气粉尘、SO_2、NO_x 超低排放浓度限值为 10、35、50 mg/Nm^3。本文介绍了当下几种不同烧结烟气的治理技术，分析比较了其优缺点，并探讨了其应用于“超低排放”的可行性。

2 烧结烟气治理技术应用

目前，烧结烟气净化脱硫主要分为三类：湿法、干法与半干法，应用最广泛的为湿法脱硫；粉尘的处理主要采用电除尘和布袋除尘两种形式，目前采用较多的是静电除尘器；NO_x 脱除已经工业化应用的有选择性催化还原技术(SCR)和臭氧(O_3)氧化脱硝技术，其中 SCR 技术比较成熟，脱硝率能达到 80% ~90%，O_3 氧化具有工作温度较低、不会引入其他物质、不会造成二次污染等优点，可将烟气中的低价态化合物氧化为高价态化合物，然后利用装置尾部的 $CaCO_3$/NaOH 两级碱液达到脱硫脱硝的目的[2]。研究发现，烟气中 SO_2 的存在不会对 O_3 氧化 NO 产生太大影响。因此，O_3 对 NO 有一定的选择性强制氧化作用，可以避免强氧化剂 O_3 的浪费[3]，但仍需关注烧结烟气中高浓度 CO 对 O_3 脱硝的影响。目前由于 O_3 设备造价、发生费用高等因素，制约了该技术的进一步推广与应用。

2.1 烧结烟气联合脱硫脱硝技术

目前国家对烧结烟气排放指标的要求日益严格，已由单一污染物控制转变为多污染物协同控制，多污染物协同脱除技术组合方式较多，此处选择其中几种最适合用于烧结烟气条件下多污染物去除的主要技术进行介绍。

2.1.1 半干法脱硫 + SCR 工艺

半干法脱硫(CFB、SDA)在烧结烟气净化中应用较多，应用最广的 CFB 系统主要由吸收塔、脱硫除尘器、脱硫灰循环及排放、吸收剂制备及供应、工艺水系统等组成，经过半干法处理的烧结烟气排放温度约为 110 ℃。半干法脱硫除尘后的烟气通入脱硝系统实现 NO_x 的脱除。此种烟气联合治理工艺在中国台湾中钢、韩国 POSCO 光阳厂、奥钢联林茨厂和宝钢四烧结已有约 10 套[4]。典型的“半干法脱硫 + SCR”工艺流程如图 1 所示，其主要设备 SCR 反应器如图 2 所示。可见，原烟气通过 GGH 换热器与脱硝后的净烟气换热并升温至 250 ℃，再与加热炉燃烧产生的高温烟气混合升温至 280 ℃，然后与 NH_3 在混合器的扰动下得以充分混合，混合后的烟气进入 SCR 反应器。

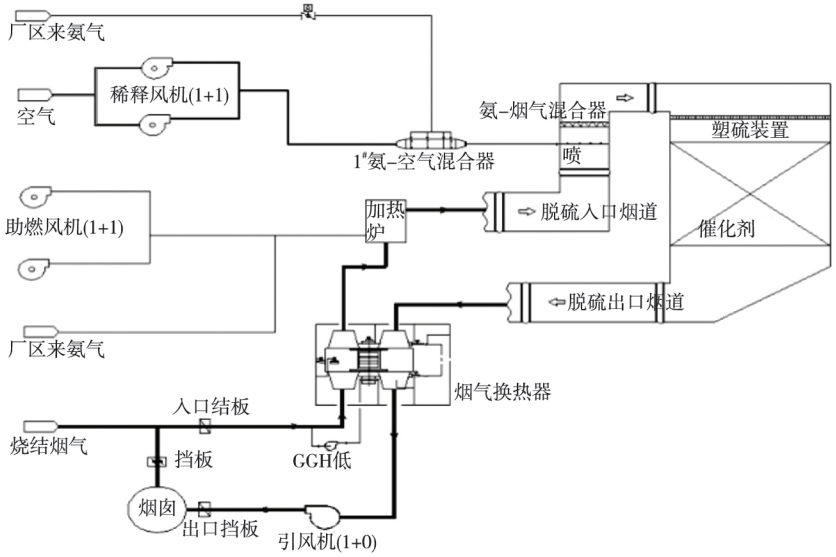


图 1 典型的烧结烟气“半干法脱硫 + SCR”工艺流程

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

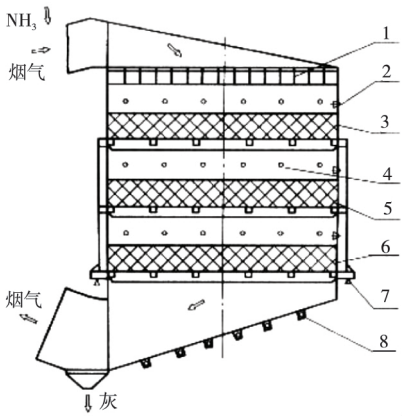


图 2　典型的 SCR 反应器

1—整流器; 2—吹灰器; 3—催化剂; 4—吹灰器;
5—催化剂; 6—催化剂; 7—支座; 8—加强筋

目前半干法脱硫 + SCR 脱硝技术已在宝钢 4# 烧结机得到了成功应用，并能实现粉尘、SO_2、NO_x 排放浓度分别低于 30、35、50 mg/Nm^3，但该工艺存在脱硫副产物量大，尚无公认的最佳应用途径或资源回收价值，需作为废物进行处理，V/Ti 催化剂也存在处理问题。

2.1.2　SCR + 湿法脱硫工艺

目前烧结烟气 80% 采用湿法脱硫，经湿法脱硫后烟气温度降至 50 ~ 60 ℃，湿法脱硫对烟气中 NO_x 浓度影响不大，烟气经过吸收塔处理之后可以达到 95% 以上的脱硫效率。湿法脱硫后烟气湿度很高且温度较低，为了防止系统能耗过高及腐蚀、堵塞现象严重，对于已上湿法脱硫的装置(如石灰石石膏法、氨法、镁法等) ，建议采用先脱硝再脱硫的工艺，其工艺流程如图 3 所示。

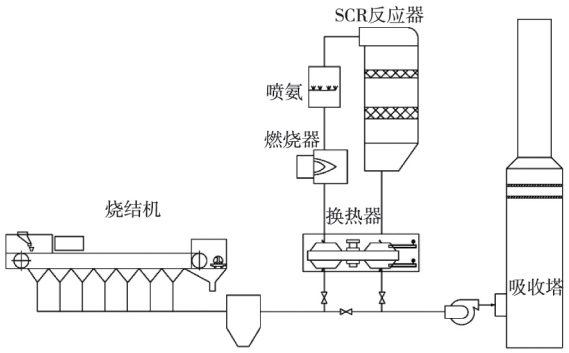


图 3　烧结烟气脱硫脱硝工艺流程

对于末端烟气控制方法，无论 SCR 脱硝装备的布置方式如何，均需将烧结烟气温度再升温。SCR 技术最低反应需要的温度为 280 ℃，若反应温度过低，催化剂的活性会因为硫酸铵在催化剂表面凝结堵塞催化剂的微孔而降低，故需对烟气进行加热，能耗高导致运行成本高。图 3 所示的 SCR 系统处理了烧结全部烟气，燃烧器将消耗大量燃气，以高炉煤气为例，按 0.165 元/Nm^3 计算，仅高炉煤气折算吨成品烧结矿的运行费用约为 6.5 元。为了降低燃气的使用量，可以采取烟气循环烧结(如图 4 所示) ，可减少约 25% 的烟气排放量，相应降低加热烟气所需的燃气量，同时降低脱硫及脱硝的投资建设成本。

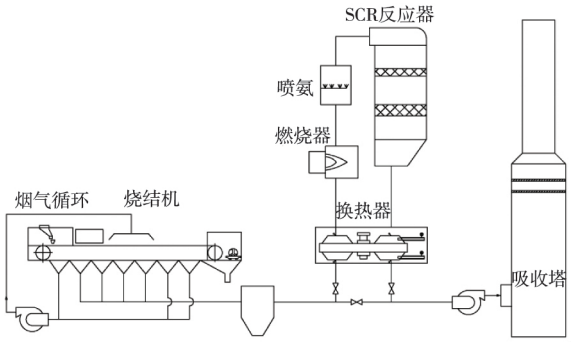


图 4　烧结烟气循环 + 脱硫脱硝工艺流程

2.2　活性炭法多污染物协同处理技术

活性炭吸附法技术工艺简单，占地面积小，是一种可同时去除粉尘、NO_x、SO_2 等多污染物的烟气净化技术，且该技术资源化利用率高，副产物为高浓度 SO_2 气体，可用于制备浓硫酸或其它高附加值的单质硫等，具有良好的发展前景。

活性炭多污染物协同处理技术由吸附系统、解析系统、输送系统和硫资源化利用系统组成。烟气由增压风机引入吸附塔，氨气在吸附塔入口加入，SO_2、NO_x、粉尘、二噁英、重金属等污染物脱除在吸附塔内完成。吸收了污染物的的活性炭通过输送系统送往解析塔，在 430 ℃ 氮气气氛下对活性炭进行加热解析，产生富含 SO_2 气体，同时可以分解约 70% 的二噁英，活性炭经筛分后重新利用，筛下物可送往高炉或烧结作为燃料使用，工艺流程如图 5 所示。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

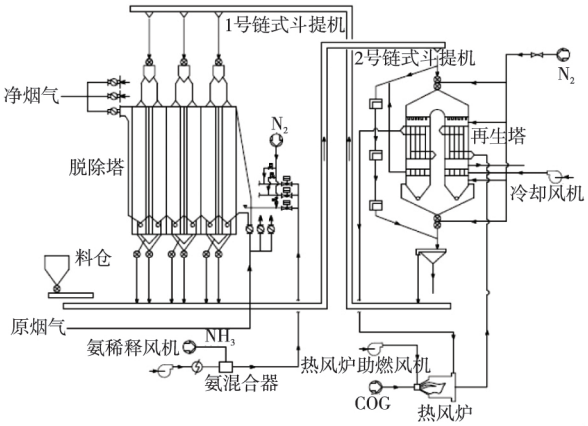


图5 活性炭法多污染物系统处理技术工艺流程

目前活性炭法脱硫脱硝除尘一体化技术已在宝钢三烧得到了成功应用，并能实现粉尘、SO_2、NO_x 排放浓度分别低于 10、35、50 mg/Nm^3，达到了超低排放的标准，但存在一次投资成本偏高的问题。

3 烧结烟气超低排放技术展望

现有技术已经能够满足烧结烟气超低排放要求，但均存在不少问题，如半干法 + SCR 存在副产物产量大，难以资源化利用，易产生二次污染，脱硝能耗高等缺点；活性炭法存在一次投资成本及运行成本偏高的问题。为了更好地推进烧结烟气超低排放技术，降低环境负荷，可以从以下技术展开研究。

3.1 源头 NO_x 控制技术

根据燃烧条件和生成途径的不同，烧结烟气中 NO_x 分为热力型、瞬时型和燃料型。烧结过程中热力型和瞬时型 NO_x 的生成量很少，主要为燃料型 NO_x[5]，来源于燃料燃烧，其排放量与燃料性质和燃烧条件密切相关[6]。

研究表明[7]，随着固体燃料中 N 含量，特别是挥发性 N 含量的增加，烧结烟气中 NO_x 排放浓度增加。利用 100% 焦粉代替 50% 无烟煤 + 50% 焦粉[8]，可减少 NO_x 排放浓度约 40%。运行费用方面，以某烧结机而言，吨成品烧结矿需消耗 26.5 kg 焦粉、26.5 kg 无烟煤，折合运行费用约 40.5 元/t 烧结矿；若完全以焦粉作为固体燃料，综合考虑热值，折算运行费用约为 42 元/t 烧结矿，仅增加 1.5 元/t 烧结矿，远低于新增脱硝设备所带来的运行费用。因此，烧结固体燃料可考虑采用全焦粉，如使用无烟煤，尽可能选择挥发 N 低的无烟煤。同时应严格控制固体燃料用量，可采用厚料层烧结或烟气循环技术降低固体燃料用量。

3.2 低温 SCR 技术

烧结烟气排放温度在 100 ~ 180 ℃，而目前工程通用的 V - Ti 催化剂使用温度最低为280 ℃，若采用“脱硫 + 脱硝”或“脱硝 + 脱硫”的联合脱除工艺都需要将烧结烟气加热处理，加热成本极高。为了解决低温脱硝问题，国内多家单位进行了低温 SCR 催化剂的研发工作，目前已成功开发出低温催化剂，适应温度为 130 ~ 260 ℃，但对进入 SCR 反应器的烟气组分要求比较苛刻，如 SO_2 浓度低于 10 ppm，水分含量低等特点。对于“脱硫 + 脱硝”工艺，由于烟气进入 SCR 反应器前，SO_2 基本已经完全脱除，但水分含量高，也会影响低温催化剂的效果。对于“脱硝 + 脱硫”工艺，需考虑脱硝加入的 NH_3 会与烟气中 SO_2 反应生产硫酸铵，硫酸铵的分解温度为 280 ℃，因此必须保持烧结烟气温度高于 280 ℃。

3.3 碳材料改性

活性炭作为多污染物净化工艺的吸附剂与催化剂，其质量的好坏（如耐压强度、耐磨强度、硫容、脱硝值等）影响着工程设计及投资运行成本，活性炭脱硝率的提高可以降低活性炭循环下料量，降低投资及运行成本。目前，国内外根据工程实践，对活性炭脱硫、脱硝等能力进行了大量研究，并对活性炭表面和负载金属离子进行了改性研究，进而改变活性炭的化学吸附特性及表面官能团种类[9]，以增强其功效。总之，对于碳基材料的改性必须在满足脱硫脱硝能力的前提下尽量提高活性炭耐磨耐压强度。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 总　结

烧结烟气净化采用的脱硫技术中湿法所占比例极高，2012 年国家颁布的《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》对 NO_x 排放有明确限制，部分地方标准更加严格。对已实施湿法脱硫设备的烧结机如何进行升级改造实现目前的环保要求是国内烧结烟气净化技术面临的一大难题，其中也蕴藏着巨大的市场商机。NO_x 源头控制是一种最佳的控制方法，采取此方法，烧结烟气排放基本能满足国家标准的要求，但此方法抑制 NO_x 生成能力有限，难以满足日益严格的环保要求，必须配以其他 NO_x 末端治理技术。如果现有湿法脱硫设施难以正常运转，建议考虑直接采用活性炭烟气净化技术，实现烧结烟气的多污染物协同治理；如果现有湿法脱硫设施还能满足脱硫要求，在燃气充足的前提下，可考虑 SCR 脱硝；对于改造项目，建议综合烟气循环和专用脱硝烟道技术，降低烟气净化系统投资及运行成本。

参考文献

[1] 关于印发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》的通知. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201512/t20151215_319170.htmkeywords = 全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案，2005 - 12 - 11.

[2] K Skalska，JS Miller，S Ledakowicz. Intensification of NO_x absorption process by means of ozone injection into exhaust gas stream [J]. Chemical Engineering and Processing：Process Intensification，2012，61(4)：69 - 74.

[3] 张瑞. 臭氧预氧化米用钙法烟气同步脱硫脱硝的研究 [D]. 上海：华东理工大学，2014.

[4] 周茂军. 大型烧结机烟气净化工艺方案比较与分析 [J]. 世界钢铁. 2014，(2)：9 - 14.

[5] F Stieler，N Magedanz，W Gerlach，et al. Process for sintering iron oxide - containing materials on a sintering machine：U. S，5476533 [P]. 1995 - 12 - 19.

[6] 丁路. 煤粉着火阶段 NO_x 生成及影响规律的研究 [D]. 武汉：华中科技大学，2008.

[7] 吕薇. 铁矿烧结过程 NO_x 生成行为及其减排技术 [D]. 长沙：中南大学，2014.

[8] 金永龙. 烧结过程中 NO_x 的生成机理解析 [J]. 烧结球团. 2004，20(5)：6 - 8.

[9] BL Newman，G Carta. Mass transfer in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions [J]. Aiche Journal，1988，34(7)：1190 - 1199.

(上接第 28 页)

表 4　烧结矿质量和能耗比对

项目	转鼓指数 (>6.3 mm)/%	筛分指数 (<5 mm)/%	粒级比例/%		焦粉	煤粉	煤气耗	电耗
			<10 mm	>40 mm	/kgce·t^{-1}	/kgce·t^{-1}	/m^3·t^{-1}	/kW·h·t^{-1}
改造后	75.92	2.89	20.20	9.75	38.42	13.42	3.46	38.16
改造前	75.54	3.43	21.83	9.66	35.48	17.09	3.88	41.87
比较值	0.38	-0.54	-1.63	0.09	2.94	-3.57	-0.42.	-3.17

3 结　论

通过本次节能提效集成技术的应用，一方面较好地解决了 2$^{\#}$360 m^2 烧结机系统存在的效率低、能耗高、产品质量不够稳定等问题，收到了较好的经济效益；另一方面又能较好地保持设备的稳定性，较大幅度地降低安全风险，发挥了较好的社会效益，值得借鉴与推广。

参考文献

[1] 王梁. 烧结工序节能降耗新技术发展趋势 [J]. 中国冶金，2015，12(25)：64 ~ 70.

[2] 傅菊英，姜涛，朱德庆. 烧结球团学 [M]. 长沙：中南工业大学出版社，1996：180 ~ 181.

[3] 何云华，白云华. 圆筒混合机内物料运动状态研究 [J]. 烧结球团，2007，30(2)：1 ~ 4.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net