太钢烧结烟气氮氧化物超低排放技术研究

冀 岗[1],董卫杰[2],李 强[1],龙红明[3]
(1. 山西太钢不锈钢股份有限公司炼铁厂,山西 太原 030003;2. 郑州登电昊南热陶瓷材料有限公司,河南 登封 452470;3. 安徽工业大学 冶金工程学院,安徽 马鞍山 243032)

摘 要:比较分析了当前工业化应用烧结烟气脱硝技术的原理和特点,针对脱硝工艺存在的问题,采用低温 SCR 脱硝中试设备在太钢 450 m^2 烧结机开展了连续 8 周的脱硝试验研究。结果表明,低温 SCR 催化剂空速高、催化活性稳定,在 150 ℃条件下脱硝效率大于 85%,NO_x 平均排放浓度 32.27 mg/Nm^3,试验过程中未发现明显铵盐沉积和催化活性衰减。低温 SCR 脱硝系统运行成本估算为 4.68 元/t-s,但不包括脱硫后烟气加热到 150 ℃的成本。下一步研究的重点是降低催化剂活性温度窗口至 110 ℃、提高催化剂抗硫能力和二噁英降解能力。

关键词:烧结烟气;脱硝;低温 SCR 催化剂;超低排放
中图分类号:X701 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8764(2018)02-0067-05
doi:10.13403/j.sjqt.2018.02.031

Study on ultra-low emission technology of NOx in Taigang sintering flue gas

Ji Gang[1], Dong Weijie[2], Li Qiang[1], Long Hongming[3]
(1. *Iron-making Plant of Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan* 030003, *Shanxi*;
2. *Zhengzhou Dengdian Haonan Thermal Ceramics Material Co., Ltd., Dengfeng* 452470, *Henan*;
3. *School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan* 2430023, *Anhui*)

Abstract The principles and characteristics of sintering flue gas denitration industrialization technologies were analyzed, and in view of the existing problems of denitration technology, 8-week denitration experimental research was carried out in Taigang 450 m^2 sintering machine by using a low-temperature SCR denitration pilot-scale test equipment. The results indicate that, the SCR catalysts exhibit high treatment capacity and stable catalytic activity, and the flue gas denitration efficiency of SCR system at 150 ℃ is more than 85%, the average NOx emission concentration is 32.27 mg/Nm^3, and during the experimentation period, no obvious deposition of ammonium salt and attenuation of catalytic activity are found. The estimated operation cost of low-temperature SCR denitration system is about 4.68 yuan/t-s, which excludes the cost of heating of desulphurized flue gas to a temperature of 150 ℃. Reducing activity temperature of catalyst to 110 ℃ and improving sulfur resistance and dioxin degradation capability of catalyst are the most important topics in future research.

Key words sintering flue gas; denitration; low temperature SCR catalyst; ultra-low emission

1 前 言

随着人们环保意识日益地提高,钢铁工业带来的环境污染问题已引起了广泛地关注。我国政府对钢铁行业均已经或正在制定相关法规来严格控制污染物的排放。大气污染物的治理问题已成为我国钢铁工业急需解决的关键技术问题。烧结烟气量大(2 000~4 000 $m^3/t-s$)、成分复杂(通常含有 PCDD/Fs、SO_2、NO_x、CO_2、CO、HF 和重/碱金属粉尘)、且水分含量高(8%~15%),其中,烧结工序外排 SO_2、NO_x 分别占钢铁生产总排放量的 60% 和 50% 以上[1,2],是钢铁

收稿日期:2018-03-11
作者简介:冀 岗(1969-),男,高级工程师,主要从事冶金环境保护、能源管理及炼铁生产技术管理工作。

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

工业污染物的最大排放源之一。

烧结机头烟气除尘、脱硫工艺相对比较成熟，形成了一些完整的技术路线[3,4]，但 NO_x 的减排技术在我国烧结行业尚未大规模推广应用，已成为当前钢铁行业污染物治理的重点和热点。2017 年 8 月环境保护部《关于征求＜钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准＞等 20 项国家污染物排放标准修改单(征求意见稿)意见的函》中提出烧结机头烟气特别排放限值，即在基准氧含量 16% 条件下，颗粒物＜20 mg/m^3、SO_2＜50 mg/m^3、NO_x＜100 mg/m^3，未来钢铁行业需全面实施超低排放，烟气污染物排放标准将进一步提高，钢铁行业减排压力将持续加剧。

目前已经投入工业应用的烧结烟气脱硝方法主要有活性炭脱硝、中高温 SCR 脱硝和氧化法脱硝三种[5~8]。目前，活性炭脱硝一般采用两段式设计，在前端脱硫反应结束后，再喷氨进行脱硝。该工艺氮氧化物的排放能控制在 100 mg/Nm^3 以下，可满足国家新的排放标准[5,7]，但需要独立脱硝塔，投资及运行成本高。氧化法脱硝原理是利用臭氧、双氧水等氧化剂将烟气中的 NO 氧化为 NO_2 等物质后，再进入脱硫塔用碱性吸收剂进行吸收[9]，脱硫、脱硝在同一系统中进行吸收，副产物为含有重/碱金属元素的亚硝酸盐、硝酸盐和硫酸盐的混合物，其综合利用难度极大，这也是该工艺未来需要重点解决的问题之一。

选择性催化还原技术(SCR)能够达到 80%~90% 的 NO_x 脱除率，可以满足 NO_x 更高要求的排放标准，被认为是目前最经济和可靠的脱硝技术。SCR 主要反应方程式为 $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$。SCR 技术的核心是 SCR 催化剂体系，SCR 催化剂不同，其还原 NO_x 的最佳温度区间不同[5,10~12]。高温(280~320 ℃) SCR 脱硝技术在日本、欧洲和美国等烟气排放标准严格的国家和地区已得到广泛应用，也是我国燃煤发电厂烟气脱硝的主要技术[11]。但将该技术移植应用于烧结工艺中时，需要将 100~130 ℃ 通过脱硫尾气换热至 230~260 ℃，再额外补充 30~50 ℃ 升温热量，必须增设烟气加热系统和烟气换热系统，系统相对复杂且热量消耗较大，大大提高了该技术应用的投资和运行成本。

低温 SCR 脱硝技术采用催化活性温度窗口 100~150 ℃ 催化剂，应用于烧结烟气脱硝时可以大幅降低烟气加热成本，甚至取消烟气加热，成为当前烧结烟气脱硝技术发展的一个重要方向[13]。国内外学者通过研究催化剂主要活性组分、载体、掺杂元素、制备方法等，开发出了以 V-Ti、Ce-Ti、Ce-Mn、Ce-W 氧化物为主要活性组分、以 Nb、Fe、Cu、V、Co、Sn 和 La 为掺杂元素的系列低温催化剂，实验室研究均显示出良好的低温催化活性、抗 H_2O、SO_2、重金属和碱金属中毒能力以及优异的耐高空速能力[14~16]。但是，高效、稳定、催化活性窗口温度低的 SCR 脱硝催化剂目前仍处于研发阶段，从实验室走向工业应用还有大量工作需要完成。

郑州登电昊南热陶瓷有限公司引进德国技术及生产装备，研发、制备了适合烧结烟气脱硝的低温催化剂，利用自主研制的可移动式脱硝现场中型试验装置，部分引入太钢 450 m^2 烧结机活性炭法脱硫脱硝后尾气进行二次催化脱硝，将烧结烟气 SCR 低温脱硝技术朝工业化应用方向推进了重要一步。

2 试验设备与方法

2.1 催化剂的制备流程、技术参数及使用条件

郑州登电昊南热陶瓷有限公司的催化剂生产线的基本生产流程如图 1 所示，主要包括原料混合、压制、挤出成型、烘干、煅烧、切割和模块集成共七个步骤。

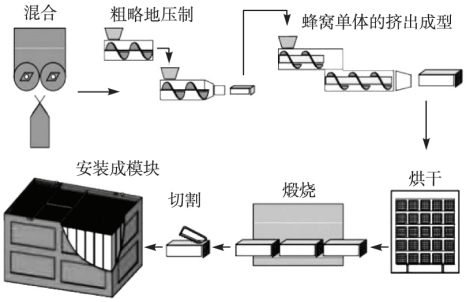


图 1 低温 SCR 催化剂生产流程

本试验所用催化剂的技术参数指标如表 1 所示。该催化剂为以 WO_3、V_2O_5 和 TiO_2 为主要成分的蜂窝式催化剂，脱硝效率＞90%，化学寿命 24 000 h，空速 7 265 h^{-1}，机械强度良好。

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

表 1　低温 SCR 催化剂主要技术参数

形式	主要成分	截面尺寸/mm^2	孔数/个	内壁厚/mm	几何比表积/$m^2 \cdot m^{-3}$	脱硝效率/%	化学寿命/h
蜂窝式	TiO_2、WO_3、V_2O_5	150×150	20	0.4～2.0	225～1 280	>90	24 000

续表 1

机械寿命/年	氨逃逸(干基，实际氧)/ppm	SO_2/SO_3 转化率/%	烟气空速/h^{-1}	压降/Pa·层$^{-1}$	轴向抗压强度和径向抗压强度/MP	硬化端耐磨强度/%·kg^{-1}	非硬化端耐磨强度/%·kg^{-1}
10	<3	<1	7 265	150～250	≥2.5/0.8	≤0.08	≤0.15

该催化剂适宜使用的烟气条件如表 2 所示。可见，其适宜的使用温度最低可达 150 ℃，最高耐受烟尘含量为 60 mg/Nm^3，最高耐受水蒸气含量为 20%，催化剂对 SO_2 耐受能力与脱硝温度有关，最高耐受 SO_2 含量在 <160 ℃条件下为 50 mg/Nm^3，>260 ℃的条件下为 3 000 mg/Nm^3。

表 2　低温 SCR 催化剂适宜使用条件

烟气温度/℃	烟尘浓度/mg·Nm^{-3}	SO_2(<160 ℃)/mg·Nm^{-3}	SO_2(>260 ℃)/mg·Nm^{-3}	H_2O 含量/%
150～300	0～60	0～50	0～3 000	≤20

2.2　试验设备及步骤

2.2.1　试验设备

低温 SCR 中试设备主要由引风系统、电加热系统、喷氨系统、加硫系统以及安全报警系统等组成，可以满足烧结现场烟气加热、成分调控等试验要求。太钢现场中型试验图和试验设备系统连接示意图分别如图 2、图 3 所示。



图 2　太钢现场试验图

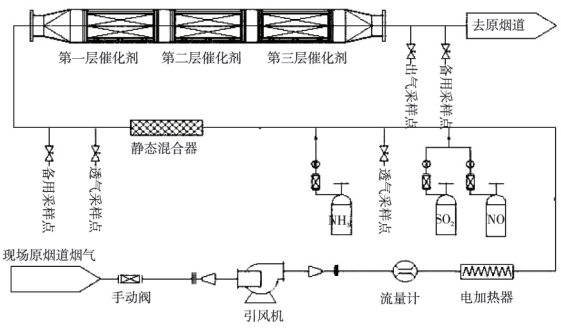


图 3　低温 SCR 现场中试设备示意图

2.2.3　试验步骤

低温 SCR 脱硝现场中试设备可以实现 SCR 蜂窝式脱硝催化剂脱硝性能及其衰减程度的检测、分析，并评估催化剂的抗中毒性能。试验时，烧结烟气由引风系统通过管道旁路引入试验设备中，引风量为 0～1 500 m^3/h，根据实际需求调整；电加热系统将引入的烟气加热到试验温度；喷氨系统和加硫系统可调节喷氨量和烟气 SO_2 含量，以满足不同试验要求。脱硝装置前后烟气的成分采用 Testo350 智能烟气分析仪进行检测。

3　试验结果与分析

太钢针对 450 m^2 烧结机活性炭法脱硫脱硝尾气开展了基于钛钨钒基低温 SCR 催化剂脱硝试验研究，试验期 8 周。试验烟气流量为 800 m^3/h，烟气 NO_x 浓度为 173.2～263.5 mg/Nm^3，烟气温度 110～130 ℃。

3.1　低温 SCR 催化剂脱硝效率研究

试验烧结烟气温度调整为 150 ℃后，烧结烟气经过电加热系统进入 SCR 脱硝装置前的温度比较稳定。2017 年 12 月 15 日至 2018 年 1 月 16 日，试验入口烟气最低温度为 150.5 ℃，最高温度为 155 ℃，平均温度为 152.65 ℃。试验过程中喷氨量最高为 1.3 L/min，最低为 0.7 L/min，平均喷氨量为 1.05 L/min。

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

在上述条件下，烧结烟气在低温 SCR 脱硝系统入口处的 NO_x 浓度、出口处的 NO_x 浓度以及脱硝效率的日平均数据绘于图 4。可见，脱硝系统入口烧结烟气的 NO_x 浓度的波动较大，试验期平均含量为 219.81 mg/Nm^3；脱硝系统出口烧结烟气中 NO_x 浓度相对入口处 NO_x 浓度稳定，且均低于 50 mg/Nm^3，平均值为 32.27 mg/Nm^3，参照燃煤电厂超低排放现行标准，实现了烧结烟气 NO_x 的超低排放。根据脱硝系统出入口的 NO_x 浓度，计算系统脱硝效率可知，试验期内烧结烟气低温 SCR 脱硝系统的脱硝效率非常稳定，平均脱硝效率达到 85.20%，而且试验期系统脱硝效率并未随入口 NO_x 浓度波动发生明显变化。此说明该系统对烟气成分波动的适应能力较强，能够适应复杂多变的烧结烟气体系，可实现高效脱硝的目标。

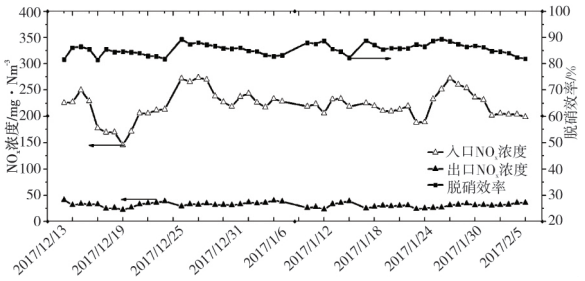


图 4 烧结烟气低温 SCR 日平均脱硝效率变化图

低温 SCR 150 ℃脱硝试验结束后，将烟气温度降低至 130 ℃左右进行了为期 24 h 的脱硝试验研究，结果如图 5 所示。可知，在平均烟气进口温度为 133.9 ℃，进口 NO_x 平均浓度为 185.6 mg/Nm^3 的条件下，系统出口处烟气中 NO_x 的平均浓度为 50.3 mg/Nm^3，该条件下系统平均脱硝效率为 72.9%，脱硝效果也能满足最新出台的 NO_x 排放标准。

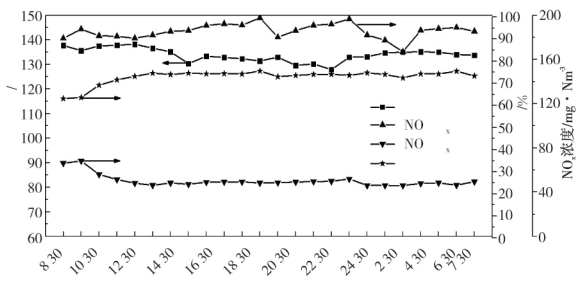


图 5 130 ℃条件下脱硝效果图

3.2 催化剂沉积物性质

通常低温 SCR 脱硝催化剂运行时，氨气易与 SO_2 发生化合反应产生铵盐，极易粘附在催化剂内壁，堵塞催化剂表面的活性点位，导致催化剂脱硝效率降低。更有甚者，粘附于催化剂内壁的铵盐吸附烟气中的粉尘，增大催化剂孔道吹扫难度，最终导致催化剂孔道堵塞，脱硝能力大幅降低。本次试验所采用的催化剂经过 8 周运行后，利用停机检修间隙，对催化剂内壁粘附的沉积物进行了 XRD 半定量分析。中钢集团洛阳耐火材料研究院出具的该沉积物 XRD 分析报告中提及：该沉积物以非结晶碳为主，含量占 30% ~ 40%，其次为 KCl，含量为 30% 左右，其他物质如 Fe_2O_3、$CaSO_4$、$K_3Na(SO_4)_2$、SiO_2（石英）等分别占 5%、5% ~ 10%、3% ~ 5%、10% 左右。从此报告可知，该沉积物并未发现铵盐物相，这也说明该催化剂对铵盐的形成和粘附具有较高的抗性，可有效减少催化剂系统的吹扫频率、延长催化剂的化学寿命。

4 存在的问题及工业化运行成本估算

4.1 存在的问题

太钢 450 m^2 烧结机烟气脱硫除尘后，烟气含尘量为 20 mg/Nm^3。由于中试设备中催化剂为卧式布置，且反应器内未设吹灰装置，连续运行 2 周后，粉尘沉积于催化剂孔道，导致部分孔道堵塞、脱硝效率降低。工业化应用中催化剂通常为竖直布置，且设置前置滤网和定期吹灰装置，不会对生产造成明显影响。工业化设计时，合理的催化剂孔数和吹扫频率是必须考虑的因素。

截止目前，烧结烟气 150 ℃低温 SCR 催化脱硝取得了阶段性成果。由于国内烟气脱硫的工艺百花齐放，脱硫后烟气温度介于 50 ~ 130 ℃之间，仍然需要对烧结烟气进行加热才能高效脱硝。但是与中高温 SCR 脱硝工艺相比，烧结烟气加热成本将大幅降低。尤其对于干法和半干法工艺脱硫工艺，出口烟气温度 110 ~ 130 ℃已经非常接近该催化剂的催化活性温度区间。因

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

此，通过对催化剂配方和制备工艺进行优化，有望实现烧结脱硫烟气直接脱硝，进一步降低烟气脱硝的运行成本。

通常情况下，SCR 催化剂在低温下催化降解二噁英的能力较为有限[15]，但本试验所采用的催化剂低温脱硝活性较高，有进一步脱除二噁英的潜力，下一步将对 SCR 脱硝系统前、后的烟气、粉尘进行二噁英含量检测，研究其催化降解二噁英的效率。

4.2　工业化运行成本估算

鉴于低温 SCR 脱硝工艺取得的阶段性成果，有必要对其投资和运行成本进行核算，为脱硝系统用户论证项目可行性提供参考。以 450 m^2 烧结机年产 500 万 t 烧结矿为例：① 低温 SCR 催化剂装填量为 480 m^3，单价为 9 万/m^3，催化剂投资为 4 320 万元，催化剂使用寿命为 3 年。期间，烧结矿产量为 1 500 万 t，催化剂成本为 2.88 元/t－s；② 脱硝过程需要喷洒液氨作为还原剂，目前市场液氨价格约为 3 000 元/t，设备年运行时间为 7 920 h，液氨用量每年为 1 340 t，液氨使用成本为 0.8 元/t－s；③ 脱硝其他成本约 0.5 元/t－s；④ 设备维护成本约为 0.5 元/t－s。综上所述，低温 SCR 脱硝的运行成本约为 4.68 元/t－s。

由于国内各烧结厂脱硫后烟气温度参差不齐，脱硫后烟气温度加热至 150 ℃的成本未包含在上述运行成本计算中。但在实际核算运行成本时，烟气加热成本应根据实际情况予以核算。

5　结　语

（1）该低温 SCR 催化剂空速高、催化活性稳定，采用长 750 mm 的 20 孔催化剂三层布置，在 150 ℃条件下脱硝效率大于 85%，NO_x 平均排放浓度为 32.27 mg/Nm^3，低于燃煤电厂 NO_x 超低排放标准；催化剂系统在 130 ℃条件也可获得 72.9% 的脱硝效率，NO_x 排放浓度介于 40～60 mg/Nm^3，平均排放浓度为 50.3 mg/Nm^3，能够满足最新环保标准；催化剂经 8 周试验后，未发现明显铵盐沉积和催化活性衰减，具有良好的应用前景。

（2）以 450 m^2 烧结机为例，烧结脱硫后烟气采用低温 SCR 系统脱硝，其运行成本估算为 4.68 元/t－s，不包括脱硫后烟气加热到实际脱硝温度（150 ℃）的成本。

（3）烧结烟气 150 ℃条件下，催化剂 SO_2 耐受浓度≤50 mg/Nm^3。进一步降低催化剂活性温度窗口至 110 ℃、提高催化剂抗硫能力和二噁英降解能力是下一步研究的重点。

参考文献

[1] 郝俊懋，张春霞，王海风，等. 烧结烟气典型污染物排放形势及减排技术分析[J]. 烧结球团，2016，41(06)：59－64.

[2] 龙红明. 烧结过程氮氧化物的生成机理与减排方法[C]//第九届中国钢铁年会论文集，北京：冶金工业出版社，2013：7.

[3] 党玉华，齐渊洪，王海风. 烧结烟气脱硫技术[J]. 钢铁研究学报，2010，22(05)：1－6.

[4] 黄东生，王荣恩，汤楚贵. 烧结烟气脱硫技术探讨[J]. 烧结球团，2008，33(03)：6－10.

[5] 张洪亮，施琦，龙红明，等. 烧结烟气中氮氧化物脱除工艺分析[J]. 钢铁，2017，52(05)：100－106.

[6] 李俊杰，魏进超，刘昌齐. 活性炭法多污染物控制技术的工业应用[J]. 烧结球团，2017，42(03)：79－85.

[7] 梁利生，周琦. 宝钢湛江钢铁铁前工序烟气净化新工艺技术[J]. 宝钢技术，2016(04)：43－48.

[8] 张国志. 活性炭烧结机烟气有害成分协同处理技术[J]. 环境工程，2014，32(02)：107－109.

[9] 董文进. 烧结烟气脱硝技术进展与应用现状[J]. 中国资源综合利用，2017，35(11)：74－77.

[10] 商雪松，陈进生，赵金平，等. SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究[J]. 燃料化学学报，2011，39(06)：465－470.

[11] 朱林，吴碧君，段玖祥，等. SCR 烟气脱硝催化剂生产与应用现状[J]. 中国电力，2009，42(08)：61－64.

[12] 高彦杰. 低温选择性催化还原脱硝催化剂的制备及性能研究[D]. 南京：南京理工大学，2009.

[13] 卢熙宁. 半干法脱硫后的烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的研发[D]. 北京：北京科技大学，2015.

[14] H. Z. Chang，X. Y. Chen，J. H. Li，et al. Improvement of activity and SO_2 tolerance of Sn－Modified MnO_x－CeO_2 catalysts for NH_3－SCR at low temperatures[J]. Environmental Science &Technology，2013，47(10)：5294－5301.

[15] K. Li，X. L. Tang，H. H. Yi，et al. Low－temperature catalytic oxidation of NO over Mn－Co－Ce－Ox catalyst[J]. Chemical Engineering Journal，2012，192：99－104.

[16] 顾卫荣，周明吉，马薇，等. 选择性催化还原脱硝催化剂的研究进展[J]. 化工进展，2012，31(07)：1493－1500.

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