配碳量对烧结烟气排放规律的影响

刘文强[1]，李 杰[1*]，朱金伟[2]，吴 凯[3]，李建伟[3]
(1. 华北理工大学 a. 冶金与能源学院; b. 教育部现代冶金技术重点实验室，河北 唐山 063210; 2. 中国环境科学研究院，北京 100012;
3. 河北津西钢铁集团股份有限公司，河北 唐山 100012)

摘 要: 为了更好地对烧结烟气进行协同治理，建立一体化控制技术，对不同配碳量混合料进行烧结实验。通过德国 testo350 烟气分析仪实时在线测得烧结烟气中 CO、SO_2、NO_x、O_2 等成分数据，分析烧结过程中 CO、SO_2、NO_x 形成的机理及主要影响因素。结果表明: 烧结过程中，烟气 CO 平均质量浓度随配碳量增加而上升; SO_2 的排放在烧结终点前始终存在一个排放质量浓度峰值区间，并且配碳过高造成的还原性气氛不利于脱硫; 烟气中的 NO_x 主要来自于燃料燃烧产生的燃料型 NO_x，应使烧结燃料引入的 N 最小化; 建议分级治理烟气，将 SO_2 质量浓度高的区域烟气引入点火区域实现热风烧结，并且利用自反应、自催化作用协同富集降低其污染物的质量浓度。

关键词: 配碳量; 烧结烟气; 生成机理; 减排; 分级治理
中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 8764(2020)01 - 0061 - 06
doi: 10.13403/j.sjqt.2020.01.012

Effect of carbon addition on emission of sintering flue gas

Liu Wenqiang[1], Li Jie[1*], Zhu Jinwei[2], Wu Kai[3], Li Jianwei[3]
(1. *a. College of Metallurgy and Energy; b. Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology, Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063009, *Hebei, China*; 2. *Chinese Research Academy of Environm ental Sciences, Beijing* 100012, *China*; 3. *Hebei Jinxi Iron and Steel Group Co., Ltd, Tangshan* 064300, *Hebei, China*

Abstract In order to better coordinate the sintering flue gas, an integrated control technology is established, and sintering experiments are performed on mixtures with different carbon content. The test data of CO, SO_2, NO_x, O_2 and other components in the sintered flue gas were measured online in real time by the German testo350 flue gas analyzer, and the formation mechanism and main influencing factors of CO, SO_2, NO_x during the sintering process were analyzed. The results show that during the sintering process, the average mass concentration of CO rises with the increase of carbon content; SO_2 emissions always have a peak range of emission mass concentration before the end of sintering; The NO_x in the flue gas mainly comes from the fuel-type NO_x produced by fuel combustion. The N introduced by the sintered fuel should be minimized. It is recommended that the flue gas be treated in stages, and the area with high SO_2 mass concentration be introduced into the ignition area to achieve hot air sintering. Self-reaction and self-catalysis synergistically reduce the mass concentration of its pollutants.

Key words carbon content; sintering flue gas; formation mechanism; emission reduction; treatment in stages

烧结生产工序是钢铁行业中一个重要环节，能耗量仅低于高炉，占总能耗的 11%~16%[1-3]，而且污染排放量巨大，排放的典型大气污染物有 SO_2、NO_x、烟粉尘，以及二噁英等。SO_2 排放是酸雨形成的主要原因之一，对人类的健康和生活环境造成了极大的影响和危害[4]; NO_x 是危害生态环境和人类健康、且是难以治理的重要污染物之一，在严峻的环境要求下，将会

收稿日期: 2018 - 10 - 22
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974131)，河北省优秀青年科学基金资助项目(E2018209248)
作者简介: 刘文强(1995—)，男，硕士研究生，从事烧结、球团、冶金节能及资源综合利用方面的研究。
通讯作者: 李 杰(1982—)，男，博士，副教授，从事冶金节能与资源综合利用方向、冶金过程数值模拟等方面研究。

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

提高对氮氧化物污染的排放和控制标准[5-6]。国家环境保护部在2018年1月发布《关于京津冀大气污染传输通道城市执行大气污染物特别排放限值的公告》中，明确规定了大气污染物的排放极限值。2018年5月又发布了《钢铁企业超低排放改造工作方案》(征求意见稿)，将(烧结机头烟气、球团焙烧烟气)颗粒物、SO_2、NO_x的排放限值修分别改为10、35、50 mg/m^3。可见，钢铁企业的超低排放治理已是大势所趋。贾冯睿等人[7]研究了烧结烟气中SO_2质量浓度分布规律并分析了可能影响SO_2质量浓度分布的因素。刘传鹏等人[8]提出了利用烧结厂脱硫脱硝与焦化厂的煤气脱氨相结合的一站式脱硫脱硝方案。苍大强等人[9]提出了从源头控制二噁英，以及通过烧结烟气循环达到二噁英减排的目的。烧结燃烧过程中发生一系列复杂的物理化学反应，包括焦炭的挥发分单相燃烧和多相燃烧过程[10]。分析气体污染物烧结过程的形成机理和影响因素对烟气排放的控制具有重要意义。研究其分布可以为合理选择脱硫脱硝工艺提供理论依据，从而建立全过程、综合减排和协同控制的技术体系。

1 原料性能与研究方法

1.1 原料性能

原料的主要化学成分见表1。由表1可见：其中混匀料中的S主要以硫化物形式存在，质量分数达0.061%；而返矿为低S原料，含S量为0.035%；所用熔剂包括白灰、白云石，其含S量低于0.05%；用焦粉进行烧结配碳，其含S量为0.64%。所以烧结烟气中SO_2的主要来源为焦炭和含铁原料。

表1 原料的主要化学成分(质量分数) %

物料	TFe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S
混匀料	55.87	5.10	5.15	1.88	2.15	0.092	0.061
返矿	54.75	5.65	11.30	2.55	2.50	0.080	0.035
白灰	—	3.25	77.00	1.95	1.10	0.008	0.110
白云石粉	—	2.94	42.00	25.37	0.19	0.017	0.153
焦粉	0.82	8.50	0.10	0.18	6.01	0.017	0.640

1.2 研究方法

在保证烧结原料配比不变的情况下，仅调整配碳量分别为2.6%、2.8%、3.0%、3.2%时，进行了烧结杯实验。混合料水分控制在7.5%左右，通过旋转布料器将混合料均匀布在小型烧结杯(∅200 mm×620 mm)内，并点火烧结。烧结工艺参数如下：点火温度为(1 050±50) ℃，点火时间为80 s，采用煤气点火，点火负压为6 kPa，烧结负压为10 kPa。烧结开始的同时，利用德国testo350综合烟气分析仪在线测定烧结过程中实时的不同烟气成分的浓度变化值。

2 结果与讨论

2.1 烧结烟气中CO排放规律

烧结点火后，混合料中的碳被引燃发生如下4种主要反应：

$$C + O_2 = CO_2 \quad \Delta H = -33\ 500\ kJ/kg$$

$$\Delta G^{\Theta} = -395\ 350 - 0.54T \quad (1)$$

$$2C + O_2 = 2CO \quad \Delta H = -9\ 800\ kJ/kg$$

$$\Delta G^{\Theta} = -228\ 800 - 171.54T \quad (2)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad \Delta H = -23\ 700\ kJ/kg$$

$$\Delta G^{\Theta} = -561\ 900 + 170.46T \quad (3)$$

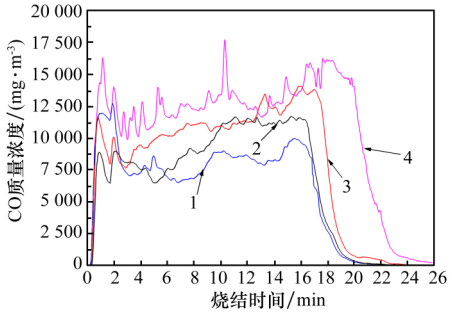
$$CO_2 + C = 2CO \quad \Delta H = 13\ 800\ kJ/kg$$

$$\Delta G^{\Theta} = -166\ 550 + 171.0T \quad (4)$$

从热力学角度分析：反应(1)占主导地位，在烧结温度范围内最易发生；反应(2)和(4)氧势较高，需要较高烧结温度促使其正向进行，如果烧结速率过高，烟气经过混合湿料温度过大，就会抑制此类反应的发生。如果配碳过多且存在较大偏析时，此类反应会有局部的发展；反应(3)氧势图斜率为正，易在烧结低温区进行。总的来说，烧结烟气中以CO_2为主，有少

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

量的 CO，还有一些 NO_x 和 SO_2。配碳量对烧结反应过程烟气中 CO 质量浓度及 CO 平均质量浓度的影响分别如图 1、2 所示。



1—2.6%；2—2.8%；3—3.0%；4—3.2%。

图 1　配碳量对烧结反应过程烟气中 CO 质量浓度的影响

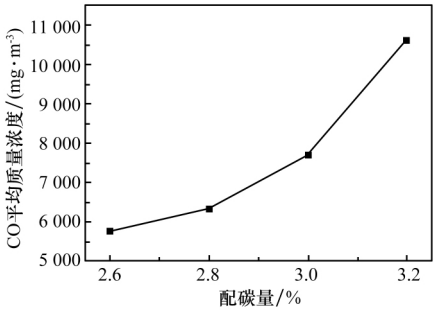


图 2　配碳量对烧结反应过程烟气中 CO 平均质量浓度的影响

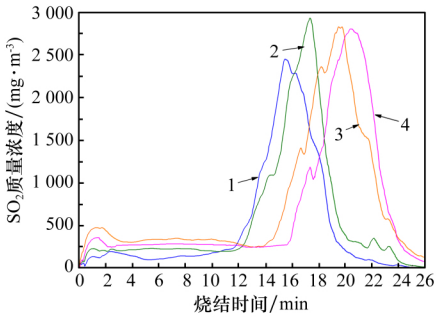
由图 1 可知：配碳量增大，会导致碳偏析加重，CO 质量浓度局部峰值增多，在配碳量 3.2% 时尤为明显，其局部最大浓度达 17 770 mg/m³，且整体波动较大，相较于配碳量 3.2% 来说，2.6%、2.8%、3.0% 的 CO 质量浓度曲线平缓。由图 2 可知：配碳量在 2.6% 至 3.2% 之间，随着配碳量增加，CO 平均质量浓度呈上升趋势。配碳量由 2.6% 增加至 2.8% 时，烧结烟气中 CO 平均质量浓度增加了 562.40 mg/m³，增长较为平缓；配碳量由 2.8% 增加至 3.0% 时，烟气中 CO 平均质量浓度增加了 1 367.18 mg/m³；配碳量由 3.0 增加至 3.2 时，烟气中 CO 平均质量浓度增加了 2 907.07 mg/m³，CO 平均质量浓度增加较为明显；当配碳量高于 2.8% 时，配碳越多，混合料燃烧带越宽，烧结速度越慢，导致 CO 质量浓度峰值下降时间提前。由此，工业生产中在满足烧结条件的基础上，应适当降低配碳量，增加氧化性气氛，降低污染物 CO 气体的产生量。

2.2　烧结烟气中 SO_2 的排放规律

烧结过程中混合料中的 S 大部分以式(5)、(6)方式脱除[8]。配碳量对烧结反应过程烟气中 SO_2 质量浓度及反应烟气总 SO_2 质量浓度的影响分别如图 3、4 所示。

$$2FeS_2 + \frac{11}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2 \quad (5)$$

$$2FeS + \frac{7}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 \quad (6)$$



1—2.6%；2—2.8%；3—3.0%；4—3.2%。

图 3　配碳量对烧结反应过程烟气中 SO_2 质量浓度的影响

由图 3 可知：烧结烟气 SO_2 排放具有一般规律，均存在 2 个特征峰。在点火阶段煤气中的硫化物氧化形成 SO_2 出现第一个质量浓度峰值；烧结终点之前烟气温度持续上升，混合料中的 S 大量氧化行成第二个质量浓度峰值。

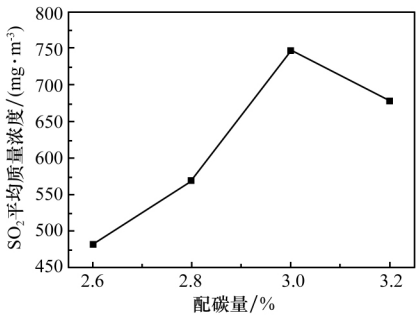


图 4　配碳量对烧结反应过程烟气中 SO_2 平均质量浓度的影响

由图 4 可知：在配碳量 2.6% 到 3.0% 之间，配碳量越高，SO_2 质量浓度峰值越高，SO_2 平均质量浓度也越大。当配碳量由 2.6% 分别增加至 2.8%、3.0% 时，SO_2 平均质量浓度分

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

别增加 87.82、265.22 mg/m^3；而当配碳量由 3.0% 增至 3.2%，SO_2 平均质量浓度反而有所下降，这是因为高配碳量大量生成 CO 和热量，形成的还原性气氛和高温抑制了 S 的脱除；在控制条件适当时，烧结可脱硫 85%～95%[11-13]；烧结负压不变时，随着配碳量增大，燃烧层最高温度水平提高，还原性气氛变强，液相增多，都抑制了烧结料中 S 的脱除[14]；相反脱除硫酸盐中硫需要高温和还原性气氛。因此，在保证烧结生产时应当综合考虑矿粉中 S 的存在形式，合理调节配碳量以达到高效脱硫。

2.3 烧结烟气中 NO_x 的排放规律

烧结废气中的 NO_x 有 2 条来源，其中来自空气中的可以用如下一组不分支链锁反应来说明[13]。

$$N_2 + O \rightarrow NO + N \quad (7)$$

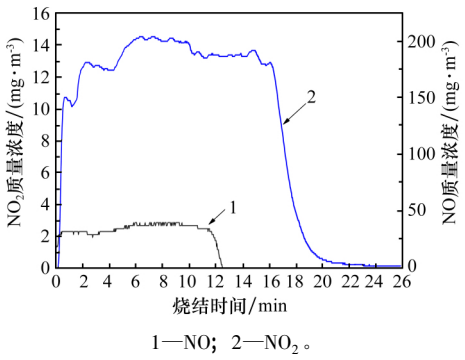
$$N + O_2 \rightarrow NO + O \quad (8)$$

其生成速率为

$$\frac{d[NO]}{dt} = 5 \times 10^{14} [N_2] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-542\,000}{RT}\right) \quad (9)$$

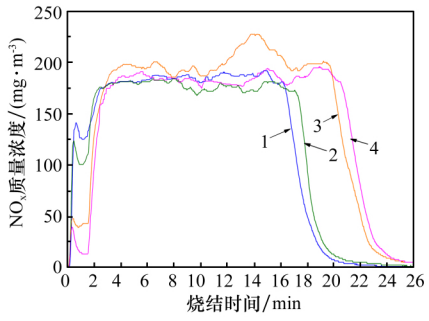
式中：T 为绝对温度，K；t 为时间，s；R 为通用气体常数，J/(mol·K)。

在烧结过程中，燃料中的 N 有机化合物首先分解析出氰(HCN)、氨(NH_3)等挥发分 N，然后挥发分 N 与其它中间产物经过反应生成 NO_x。经实际测量(图 5)可知，在 N 有机物转化过程中，生成的 NO 占 NO_x 的 95% 以上[17]。配碳量对烧结反应过程烟气中 NO_x 质量浓度及反应烟气总 NO_x 质量浓度的影响分别如图 6、7 所示。



1—NO；2—NO_2。

图 5 烧结反应过程烟气中 NO 与 NO_2 质量浓度分析比较



1—2.6%；2—2.8%；3—3.0%；4—3.2%。

图 6 配碳量对反应过程烧结烟气中 NO_x 质量浓度的影响

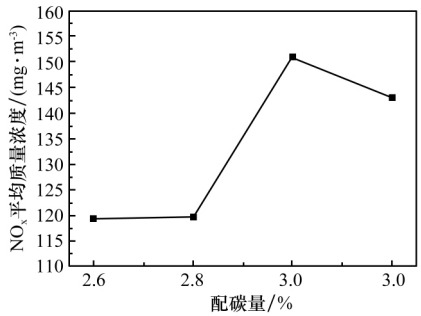


图 7 配碳量对烧结烟气中 NO_x 平均质量浓度的影响

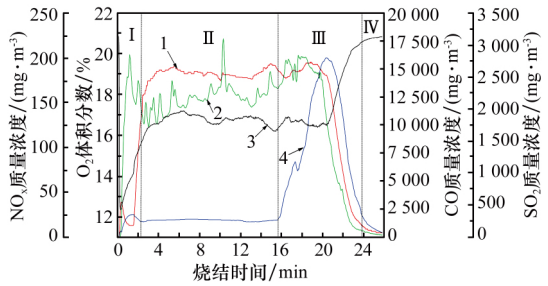
由图 6 可知：烧结过程中 NO_x 浓度先升高再大约稳定在 175 mg/m^3 范围内，最后下降到空气质量浓度水平。烧结点火后，NO_x 随着温度的升高生成量迅速增大，然后趋于稳定；燃烧中期 NO_x 排放浓度在 175 mg/m^3 左右波动，此阶段温度较高，挥发分中的 N 以及残留在焦碳中的 N 释放出来，NO_x 的质量浓度略有升高；燃烧后期，NO_x 的排放质量浓度波动较大，这是由于处在燃料中的 N 生成 NO 挥发分均相生成阶段和焦碳异相生成阶段，燃烧终点燃料消耗殆尽，NO_x 质量浓度急剧下降；配碳影响燃料型 NO_x 最大生成速率及最大生成浓度，燃料 N 在高温料层中更多的转化为 NO_x，NO_x 的最大生成质量浓度在 1 000 ℃以后随温度的升高而增加，图 6 中配碳量 3.0% 方案中的跳跃峰即受此影响。而由图 7 可知：在配碳 2.6% 与配碳 2.8% 时，NO_x 平均质量浓度相差不多，但当配碳量增加至 3.0% 的过程中，NO_x 平均质量浓度

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

增加了约 31.22 mg/m^3，故此时燃料对 NO_x 生成起主要作用；而当配碳量继续增加时，NO_x 平均质量浓度有所降低，这是由于配碳量的增加导致 CO 质量浓度的大量增加、燃烧层温度也有所提升，还原性气氛增强，部分 NO_x 被还原，但仍然较配碳量 2.8% 时更高。且考虑到烟气的协同治理，则应在满足烧结生产的前提下，控制较低的配碳量，从而引入更少的 N，有利于降低 NO_x 排放。

2.4　烧结烟气协同治理分析

为更好地分析烧结过程中烟气污染物的特点，将烟气中(配碳量为 3.2%)的不同污染物浓度的总体变化趋势进行了汇总，如图 8 所示。



Ⅰ—点火区域；Ⅱ—烧结区域；Ⅲ—混合料燃烧层区域；Ⅳ—冷却区域。

1—NO_x 质量浓度；2—CO 质量浓度；3—O_2 体积分数；4—SO_2 质量浓度。

图 8　烧结过程烟气成分的变化规律

由图 8 可知：烧结开始点火后，混合料中的焦粉初期燃烧不充分，导致 CO 质量浓度出现峰值；待烧结料面助燃煤粉烧尽，且 O_2 体积分数不断提高，焦粉燃烧越来越充分，CO 质量浓度值开始明显下降，而此时烟气中的 NO_x 也开始增加；烧结过程接近终点时，SO_2 质量浓度出现峰值，烧结达到终点后烟气中的各个污染物浓度降至最低值。由此可见，烧结烟气中 CO、NO_x、SO_2 的质量浓度呈现明显的阶段性。烧结现场可根据烟气中不同污染物的浓度分布特点，并结合烟气处理设备的使用要求，将不同区域烟气进行分段协同治理。Ⅰ区域为烧结点火区域，其特点为 CO 质量浓度高，NO_x 质量浓度较低；Ⅱ区域包含点火之后至混合料湿料层消失之前的阶段，其特点为 NO_x、CO 质量浓度基本稳定在较高水平，SO_2 质量浓度较低；Ⅲ区域混合料处于燃烧层，其特点为 SO_2 质量浓度出现峰值，并且 NO_x 和 CO 质量浓度开始呈下降趋势；Ⅳ区域处于混合料冷却层，污染物的质量浓度降至最低。

综合以上分析可知：烧结烟气协同治理时，可优先将Ⅲ区域中温度及 SO_2 质量浓度较高的烟气，引入Ⅰ区域进行循环烧结。这样既可充分利用烟气热能减少燃料消耗，又可利用混合料层对 SO_2 的强烈吸附作用实现富集。另外还可利用Ⅰ区域内 CO 质量浓度较高的特点，加速 $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$ 反应的自催化进程，进一步降低 NO_x、CO 的质量浓度[18]，进而实现烧结烟气污染物的协同治理。

3　结　论

(1) 随烧结配碳量增加，烟气中 CO 质量浓度呈现上升趋势；烧结配碳量提高 0.2%，CO 平均质量浓度约增加 1 200 mg/m^3。因而在能满足烧结矿质量时，应适当降低配碳量，从而减少 CO 的产生。

(2) 随着烧结配碳量增加，烟气中 SO_2 质量浓度总体呈现上升趋势；当配碳达到一定值时，SO_2 质量浓度变化反而略有降低。不同配碳条件下，烧结烟气中 SO_2 质量浓度均在接近烧结终点前出现峰值。

(3) 烧结烟气中 NO_x 的质量浓度分布整体呈中间高两边低的趋势，其主要由燃料引入。当配碳量由 2.8% 增至 3.0% 时，NO_x 排放量增加约 31.22 mg/m^3；当配碳量继续增加时，由于 CO 质量浓度上升，促进了 NO_x 的还原，使得其浓度有所下降，但仍较配碳量 2.8% 时高。

(4) 烧结烟气协同治理时，可优先将混合料燃烧层区域中温度及 SO_2 质量浓度较高的烟气，引入点火区域进行循环烧结；同时可利用点火区域内 CO 质量浓度较高的特点，进一步降低 NO_x、CO 的质量浓度。

参考文献

[1]　刘杰，马贤国，夏铁玉，等. 烧结烟气脱硫灰烧结再利用的研究与应用[J]. 烧结球团，2019，44(2)：63－68.

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

[2] 闫晓淼,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.
[3] 陈健. 烧结烟气氮氧化物减排技术路径探讨[J]. 环境工程,2014,32(S1):459-464.
[4] 邢芳芳,姜琪,张亚志,等. 钢铁工业烧结烟气多污染物协同控制技术分析[J]. 环境工程,2014,32(4):75-78.
[5] 魏淑娟,王爽,周然. 我国烧结烟气脱硫现状及脱硝技术研究[J]. 环境工程,2014,32(2):95-97;142.
[6] 鲁健. 烧结烟气特点及处理技术的发展趋势[J]. 内蒙古科技大学学报,2012,31(3):227-230.
[7] 贾冯睿,王恩刚,赫冀成,等. 烧结烟气 SO_2 浓度分布规律及影响因素分析[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(5):661-665;670.
[8] 刘传鹏,杨东伟,惠建明,等. 烧结余热梯级利用及脱硫脱硝一站式解决方案[J]. 钢铁研究学报,2016,28(10):50-54.
[9] 苍大强,魏汝飞,张玲玲,等. 钢铁工业烧结过程二噁英的产生机理与减排研究进展[J]. 钢铁,2014,49(8):1-8.
[10] 李志玲. 基于主成分分析和偏最小二乘的高炉炉温预测模型的研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2011.
[11] 潘建,朱德庆,崔瑜,等. 铁矿烧结烟气中 SO_2 的排放规律[J]. 中南大学学报(自然科学版),2011,42(6):1 495-1 500.
[12] 高景栋,范振宇,陈慧艳,等. 烧结主要工艺参数对烟气 SO_2 排放的影响[J]. 烧结球团,2012,37(4):57-60.
[13] 龚佑发. 烧结烟气 SO_2 排放线性回归预测模型的建立与验证[J]. 鞍钢技术,2017(3):32-38.
[14] 贾冯睿,王恩刚,赫冀成,等. 烧结烟气 SO_2 浓度分布规律及影响因素分析[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(5):661-665;670.
[15] 何峰,杜力,富田武. 强化烧结烟气 SO_2 富集的工业试验[J]. 烧结球团,2015,40(4):48-50.
[16] 张英,陈旺生,韩军,等. 烧结烟气 NO_x 分布规律研究[J]. 工业安全与环保,2014,40(4):23-25.
[17] 刘臣. $SO_2/NO_x/CO_x$ 在铁矿石烟气循环烧结过程中的行为研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
[18] 郑琨. 烧结烟气分段式综合处理新工艺的设计[J]. 钢铁研究,2016,44(2):41-44.

(上接第42页)

[3] Fan Xiaohui, Gan Min, Jiang Tao. Influence of flux additives on iron ore oxidized pellets [J]. Journal of central south university of technology, 2010(4):732-737.
[4] 肖琪. 球团理论与实践[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.
[5] 杨招君,王丰雨,罗荣飞,等. 攀西超细粒级钒钛磁铁矿磁选富集方法[J]. 钢铁钒钛,2019,40(3):26-29.
[6] 高建安,张雨田,纪翠翠. 攀钢选钛厂微细粒级钛铁矿回收新工艺研究[J]. 矿山机械,2016,44(11):58-62.
[7] 张松,文书明,刘建,等. 微细粒钛铁矿选矿技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):131-137.
[8] 韩可喜. 细粒级钛精矿造粒试验研究[J]. 攀枝花科技与信息,2011,36(4):52-56.
[9] 朱德庆,蔡汝卓. 提高铁精矿冷固结球团矿强度的途径[J]. 烧结球团,1994,20(4):5-7.
[10] 侯静,吴恩辉,李军,等. 钒钛铁精矿内配煤冷固结压力成型试验研究[J]. 矿产综合利用,2018(5):76-78.
[11] 侯静,吴恩辉,李军,等. 改性有机粘结剂对球团性能的影响分析[J]. 烧结球团,2017,42(5):35-38.
[12] 刘杰,宫作岩,周明顺,等. 鞍钢球团生产配加有机粘结剂的研究[J]. 烧结球团,2015,40(5):28-31.
[13] 宋兵. 攀枝花氧化钛精矿碳热还原动力学[J]. 钢铁钒钛,2018,39(4):41-47.
[14] 魏光亮. 攀枝花钛精矿预还原制备金属化球团技术研究[J]. 钢铁钒钛,2018,39(3):7-11.

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