高硫烧结烟气超低排放工艺技术选择及应用

刘鹏举
(钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000)

摘要: 本文通过对烧结烟气脱硫脱硝技术用于高硫烟气(SO_2 质量浓度高)条件实现超低排放的可行性进行分析,筛选出用于高硫烧结烟气脱硫脱硝超低排放技术: 石灰石 - 石膏脱硫 + SCR 脱硝。结合高硫烧结烟气特点,提出了一种适合的技术路线: 电除尘 + 石灰石 - 石膏脱硫 + 非湿电式深度净化 + 一级烟气补热 + GGH + 二级烟气补热 + 中温 SCR 脱硝。基于该技术路线的超低排放工艺在高硫烧结烟气治理上进行了应用,处理后烟气中颗粒物、SO_2、NO_x 的质量浓度分别为 7.01、8.25、35.31 mg/Nm^3,能够连续稳定实现超低排放。

关键词: 高硫烧结烟气; 超低排放; 石灰石 - 石膏脱硫; SCR 脱硝; 工艺技术应用
中图分类号: X701 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000 - 8764(2023)01 - 0031 - 05
doi: 10.13403/j.sjqt.2023.01.005

Selection and application of ultra-low emission technology for high sulfur sintering flue gas

LIU Pengju
(*State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua* 617000, *Sichuan*, *China*)

Abstract: The feasibility analysis of sintering flue gas desulfurization and denitration technology for ultra-low emission under high sulfur flue gas (high SO_2 concentration) condition is analyzed, and the technology for desulfurization and denitration of high sulfur sintering flue gas is screened to achieve ultra-low emissions: limestone-gypsum desulfurization + SCR denitration. Combining with the characteristics of high sulfur sintering flue gas, a suitable technical route is put forward: electrostatic precipitation + limestone-gypsum desulfurization + non-wet electric deep purification + primary flue gas supplementation + GGH + secondary flue gas supplementation + medium temperature SCR denitration. The ultra-low emission process based on this technical route is applied to the treatment of high-sulfur sintering flue gas, and the mass concentrations of particulate matter, SO_2 and NO_x in the treated flue gas are 7.01, 8.25 and 35.31 mg/Nm^3, respectively, which could achieve ultra-low emissions continuously and stably.

Key words: high sulfur sintering flue gas; ultra-low emission; limestone-gypsum desulfurization; SCR denitration; application of process technology

随着我国钢铁行业实施超低排放意见的提出,钢铁企业加快了烧结烟气的超低排放改造进度。现阶段,SO_2 质量浓度小于 2 000 mg/Nm^3 的低硫烧结烟气的超低排放改造较多,SO_2 质量浓度为 3 000 ~ 8 000 mg/Nm^3 的高硫烧结烟气改造相对较少。钒钛矿烧结过程产生的烟气具有高硫特性,该特性决定了其实现超低排放的治理难度大,对于低硫烧结烟气超低排放工艺技术的借鉴程度低。因此,本文开展高硫烧结烟气超低排放工艺技术选择及应用研究。

收稿日期: 2021 - 12 - 29; **修回日期**: 2022 - 01 - 21
基金项目: 凉山州科技计划项目(19JSCX0002)
作者简介: 刘鹏举(1991—),男,工程师,从事废气治理技术研发方面的工作。

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

1 脱硫脱硝超低排放技术选择

针对高硫特性的烧结烟气，本文主要从脱硫技术超低排放的可行性、废物与副产物处理、脱硫脱硝技术适配性3个方面选择超低排放技术。

1.1 脱硫技术

烧结烟气脱硫技术根据吸收剂状态的不同分为3类：湿法脱硫、半干法脱硫和干法脱硫，其中湿法脱硫应用最广泛，根据参考文献[1]~[6]中涉及的相关资料，选取代表性的脱硫技术进行分析，具体情况见表1。

表1 烧结烟气脱硫技术分析

Table 1 Analysis of desulfurization technology of sintering flue gas

脱硫技术	石灰石-石膏法	氨法	循环流化床(CFB)	喷雾干燥法(SDA)	密相半干法	活性炭(活性焦)法
脱硫效率/%	99	95	90	92	95	99
相对投资/%	100	115	82	68	77	340
相对运行费用%	100	110	72	54	110	120
副产物处理	石膏做建材(堆积)	回收硫铵化肥	做建材(堆积)	部分用做建材(堆积)	堆积(利用效率极低)	回收SO_2制硫酸
n(Ca)/n(S)	1.03	—	1.2~1.5	1.3~1.4	≥2	—
废水处理	需处理	需处理	无废水	无废水	无废水	需处理
高硫烟气脱硫超低排放可行性	脱硫效率高，易实现超低排放	脱硫效率较高，可以实现超低排放	脱硫效率较低，不易实现超低排放		n(Ca)/n(S)高，实现超低排放的脱硫成本高	设计入口SO_2质量浓度一般小于3 000 mg/m^3

注：n(Ca)/n(S)为物质的量之比。

钒钛矿高硫烧结烟气在治理过程中先后使用过氨法脱硫和密相半干法脱硫，氨法脱硫在使用过程中存在气溶胶问题；半干法脱硫的运行成本偏高，脱硫废灰产生量大，只能堆积处理。石灰石-石膏脱硫技术在较低n(Ca)/n(S)的条件下可以达到99%的脱硫效率，该优势保证了其在脱硫剂用量增加少、利用率高、脱硫成本低的前提下，可使高硫烧结烟气脱硫实现超低排放。

1.2 脱硝技术

工程应用的烧结烟气脱硝超低排放技术主要有3种：氧化法协同脱硝、SCR脱硝、活性炭(活性焦)脱硝，活性炭(活性焦)脱硝与脱硫同时进行具有技术优势，不适合与石灰石-石膏脱硫技术组合使用，对另外两种脱硝技术进行分析[7-10]，结果见表2。

表2 烧结烟气脱硝技术分析

Table 2 Analysis of denitration technology of sintering flue gas

脱硝技术	氧化法	SCR法
投资成本	低	高
运行成本	高	低
副产物/废物处理	脱硫副产物处理难度增大	废催化剂需要委托有资质厂家处理
存在的问题	氧化剂使用过量，造成蓝烟现象或二次污染	氨逃逸，对低温烟气的适应性差
高硫烟气脱硝超低排放可行性	可实现超低排放，配合脱硫技术使用	易实现超低排放

氧化法协同脱硝产生的可溶性硝酸盐、亚硝酸盐增加了脱硫废水、固体废物的处理难度，且烟气在线监测系统难以监测高价态的NO_x，氧化脱硝技术应用受限。现阶段，SCR脱硝技术的氨逃逸量可达标控制，SCR中低温催化剂及换热器解决了其对低温烟气适应性差的问题[11]。因此，该技术能满足烧结烟气脱硝以达到超低排放的要求。

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

2　高硫烧结烟气超低排放技术

“石灰石－石膏脱硫＋SCR 脱硝”组合技术用于低硫烧结烟气实现超低排放的路线不尽相同，主要有 3 种：电除尘＋SCR 脱硝＋湿电除尘＋石灰石－石膏脱硫、电除尘＋石灰石－石膏脱硫＋湿电除尘＋SCR 脱硝、电除尘＋石灰石－石膏脱硫＋冷凝＋SCR 脱硝[12－13]。结合高硫烧结烟气的特点，确定两种组合技术的工艺流程。

2.1　技术适应性分析

组合技术用于钒钛矿高硫烧结烟气实现超低排放主要有 5 个难点：① 颗粒物含有量高、黏性大、含重金属，易造成系统堵塞、催化剂中毒；② SO_2 质量浓度高，是低 SO_2 烟气的 3～5 倍，脱硫达到超低排放的难度大，需要重新设计石灰石－石膏脱硫工艺参数；③ SCR 脱硝需要升温，能耗增加；④ SO_3 质量浓度高，影响 SCR 催化剂使用寿命、脱硝效率，易造成烟气换热器(Gas Gas Heater，GGH)腐蚀；⑤ 脱硫后烟气中夹带的颗粒物、以酸雾形式存在的 SO_3 质量浓度仍比较高[14]，采用湿电除尘技术处理时，出现了湿电除尘器阴极腐蚀严重、后端 GGH 及催化剂腐蚀堵塞的问题。

结合实际生产，本文针对存在的问题，给出的主要应对措施：① 先除尘，现有电除尘装置可将原烟气中颗粒物质量浓度降至不大于 50 mg/Nm^3，电除尘效率下降时，副产物脱硫石膏颜色逐渐变黄，定期维护电除尘装置，确保脱硫石膏品质；② 除尘后，进行石灰石－石膏脱硫，降低由 SO_2 引起的后端设备腐蚀，采用“5＋1”层喷淋工艺，保证脱硫实现超低排放；③ 脱硫后烟气进行深度净化，采用降温、纤维除尘除雾的非湿电式深度净化工艺解决后端设备腐蚀堵塞问题；④ 增设深度净化后烟气一级补热工艺，补热后烟气成为不饱和状态，防止烟气因遇冷、流向改变而形成含颗粒物的酸性液滴，预防 GGH 腐蚀堵塞；⑤ 一级补热后进行 GGH 换热，利用脱硝后净烟气余热，降低能耗和外排烟气热量损失，大幅减少运行能耗；⑥ 换热后进行二级补热，补热至 SCR 反应所需温度；⑦ 最后进行 SCR 脱硝，选用中温 SCR 催化剂，反应温度约 290 ℃，该反应温度下催化剂的催化效率较高、成本相对较低、对脱硝入口烟气条件要求不高，可预防硫铵盐堵塞。

2.2　工艺流程

本文通过对两种技术进行高硫烧结烟气的适应性分析，确定的超低排放技术路线：电除尘＋石灰石－石膏脱硫＋非湿电式深度净化＋一级补热＋GGH＋二级补热＋中温 SCR 脱硝，其工艺流程见图 1。

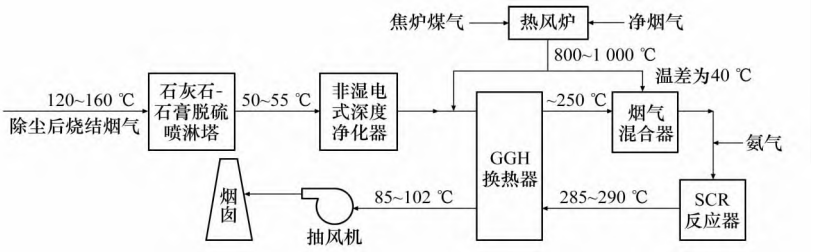


图 1　高硫烧结烟气超低排放工艺流程

Fig. 1　Ultra-low emission process flow of high-sulfur sintering flue gas

3　废物与副产物处置方式

针对工艺流程中产生的废物与副产物，主要的处理方式：

(1) 废催化剂：SCR 废催化剂含有砷、铬、汞、铅等重金属和 V_2O_5、WO_3 等有毒金属氧化物[15]，属于危废，需委托有处理资质的公司处理。

(2) 脱硫石膏：脱硫石膏不属于危废，可以进行堆积或填埋处理，品质好的脱硫石膏可以进行资源化利用，如用作水泥添加剂、制造耐火砖等。由于天然石膏价格低廉，脱硫石膏销路不畅，多用作路基材料[16]。

(3) 脱硫废水：脱硫废水中含有较高质量

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

浓度的 Cl^-、NH_4^+，处理至回用的成本较高，目前多用于泼高炉渣，脱硫废水遇高温产生大量蒸汽且有异味，造成二次污染[17-18]。一些烧结矿需要在表面喷洒含 Cl^- 溶液降低其低温粉化率，脱硫废水含有较高质量浓度的 Cl^-，两者结合，可以将脱硫废水资源化利用，同时降低含 Cl^- 溶液的采购成本。

何木光等[19]直接使用脱硫废水代替新水用于稀释外购含 Cl^- 溶液，但脱硫废水处理量偏少，无法全部处理。本文采用“三效蒸发浓缩 + $CaSO_4$ 晶种法除钙 + 熟石灰调整溶液 pH + 鼓风吹氨并回收氨”工艺处理脱硫废水，处理后的脱氨浓缩液用于替代外购含 Cl^- 溶液喷洒烧结矿，产生的冷凝水回用于脱硫系统，产生的氨水用做脱硝还原剂，使脱硫废水全部进行资源化利用。脱硫废水处理工艺流程见图 2。

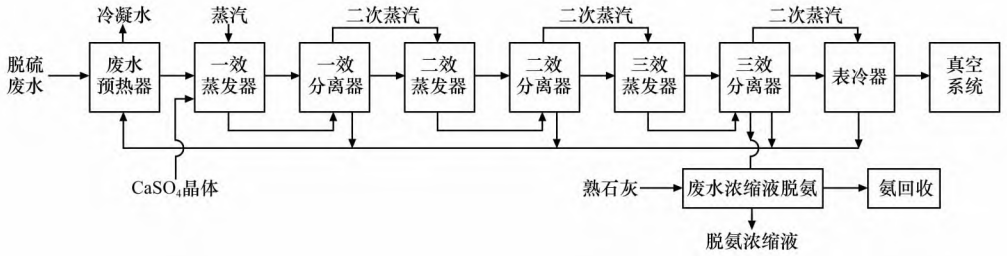


图 2 脱硫废水处理工艺流程

Fig. 2 Process flow of desulfurization wastewater treatment

4 工程应用

某公司两台 360 m^2 烧结机产生高硫烟气的治理系统均按图 1 和图 2 的工艺流程进行超低排放改造，设计入口烟气量为 1.1×10^6 Nm^3/h、SO_2 质量浓度为 7 500 mg/Nm^3、NO_x 质量浓度为 300 mg/Nm^3。

第一套超低排放系统于 2021 年 1 月投运，入口烟气 SO_2 质量浓度约为 3 500 mg/Nm^3、NO_x 质量浓度约为 220 mg/Nm^3，系统连续稳定运行 11 个月，外排烟气中颗粒物、SO_2、NO_x 的质量浓度分别控制在 7.01、8.25、35.31 mg/Nm^3的水平；产生的脱硫石膏呈白色，外卖给附近水泥厂；脱硫废水经处理后，氨氮质量浓度小于 50 mg/L、Cl^- 质量浓度大于 4×10^4 mg/L、pH 值在 7 左右，达到了喷洒烧结矿的要求，对烧结矿指标无不良影响。

5 结 论

(1) 烧结烟气超低排放技术需要结合烟气的特点、脱硫脱硝技术实现超低排放的可行性、脱硫技术与脱硝技术间的适配性、副产物与废物的地域性处理难易程度进行选择。

(2) 采用的“5 + 1”层的石灰石 - 石膏脱硫喷淋工艺和反应温度约为 290 ℃的 SCR 脱硝工艺可以适应参数波动大的高硫烧结烟气实现超低排放；采用的非湿电式深度净化工艺为超低排放系统的连续稳定运行提供保障；脱硫废水经浓缩、除氨处理后可以替代外购含 Cl^- 溶液用于喷洒烧结矿，进行资源化利用。

(3) 从工程运行效果看，本文开发的高硫烧结烟气超低排放工艺技术实现了连续稳定超低排放运行，解决了脱硫废水的处理难题，其工程应用对烧结烟气超低排放技术的选择具有借鉴意义和指导意义。

参考文献:

[1] 刘金英,杨金保,朱辛州,等. 脱硫除尘一体化技术在首钢球团厂的应用[J]. 烧结球团,2015,40(3):53-56;60.
LIU Jinying,YANG Jinbao,ZHU Xinzhou,et al. Application of integrated desulphurization and dust removal technology in Shougang pelletizing plant [J]. Sintering and Pelletizing,2015,40(3):53-56;60.

[2] 王英杰. 承钢 360 m^2 烧结机湿法烟气脱硫工艺应用[J]. 烧结球团,2015,40(2):50-53.
WANG Yingjie. Application of wet flue gas desulphurization process of Chenggang 360 m^2 sinter machine [J]. Sintering and Pelletizing,2015,40(2):50-53.

[3] 黄丽娜,缪明烽,陈茂兵,等. 石灰石-石膏法与氨法脱硫技术比较[J]. 电力科技与环保,2011,27(5):26-28.

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

HUANG Lina, MIAO Mingfeng, CHEN Maobing, et al. Comparison between limestone-gypsum and ammonia wet flue gas desulphurization technologies [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2011, 27(5): 26 – 28.

[4] 李玉然，闫晓淼，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): 82 – 87; 81.
LI Yuran, YAN Xiaomiao, YE Meng, et al. Summary and evaluation for the desulfurization technologies applied in iron-steel sintering flue gas [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(11): 82 – 87; 81.

[5] 孙冰冰，吕建明，苏伟. 降低密相干塔半干法脱硫系统消耗成本生产实践[J]. 冶金能源，2017，36(3): 59 – 61.
SUN Bingbing, LV Jianming, SU Wei. Production practice of reducing the consumption cost of semi dry desulfurization system in dense column [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2017, 36(3): 59 – 61.

[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(3): 79 – 85.
LI Junjie, WEI Jinchao, LIU Changqi. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxice using activated coke. Sintering and Pelletizing, 2017, 42(3): 79 – 85.

[7] 侯建勇，李洁. 臭氧氧化脱硝协同半干法脱硫在烧结烟气净化中的应用[J]. 山西冶金，2020，43(5): 119 – 122.
HOU Jianyong, LI Jie. Application of ozone oxidation denitration combined with semi-dry desulfurization in sintering flue gas purification [J]. Shanxi Metallurgy, 2020, 43(5): 119 – 122.

[8] 闫武装，谢桂龙，周景伟，等. 低温氧化法用于烧结烟气脱硝的可行性探析[J]. 中国冶金，2018，28(5): 1 – 6.
YAN Wuzhuang, XIE Guilong, ZHOU Jingwei, et al. Feasibility analysis of applying low temperature oxidation technology to sintering flue gas denitration [J]. China Metallurgy, 2018, 28(5): 1 – 6.

[9] 张亚志. 烧结烟气 SCR 脱硝工艺浅析[J]. 冶金动力，2020(8): 87 – 89.
ZHANG Yazhi. Analysis on SCR denitration process of sintering flue gas [J]. Metallurgical Power, 2020(8): 87 – 89.

[10] 王天广. 烧结烟气 SCR 脱硝与 COA 臭氧协同脱硝工艺对比分析[J]. 科学技术创新，2020(6): 13 – 15.
WANG Tianguang. Comparative analysis of SCR denitrification and COA ozone synergistic denitrification processes for sintering flue gas [J]. Science and Technology Innovation, 2020(6): 13 – 15.

[11] 赵利明，陈海波. SCR 烟气脱硝技术在宝钢股份 4# 烧结机的应用[J]. 烧结球团，2018，43(6): 24 – 28; 37.
ZHAO Liming, CHEN Haibo. Application of SCR flue gas denitrification technology in No. 4 sinter machine of Baosteel Co., Ltd. [J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(6): 24 – 28; 37.

[12] 李智超，邓崔翔，东波，等. 烧结烟气脱硫脱硝超低排放治理工艺综述[J]. 山东化工，2020，49(2): 239 – 241.
LI Zhichao, DENG Cuixiang, DONG Bo, et al. Summary of ultra-low emission control technology for sintering flue gas desulfurization and denitrification [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(2): 239 – 241.

[13] 何庆文，邓文翔，张玲玲，等. 烧结烟气超低排放技术应用实践[J]. 河北冶金，2020(7): 70 – 73.
HE Qingwen, DENG Wenxiang, ZHANG Lingling, et al. Application practice of ultra low emission technology of sintering flue gas [J]. Hebei Metallurgy, 2020(7): 70 – 73.

[14] 莫华，朱杰，黄志杰，等. 超低排放下不同湿法脱硫技术脱除 SO_3 效果测试与分析[J]. 中国电力，2017，50(3): 46 – 50.
MO Hua, ZHU Jie, HUANG Zhijie, et al. Test and studay on SO_3 removal performance of different wet flue gas desulfurization technologies at ultra-low pollutants emissions [J]. Electric Power, 2017, 50(3): 46 – 50.

[15] 张立萍，吕灵灵，董莉，等. 废 SCR 催化剂资源回收利用研究进展[J]. 云南化工，2019，46(08): 77 – 79; 83.
ZHANG Liping, LV Lingling, DONG Li, et al. Research progress on resources recovery and utilization of waste-SCR-catalyst [J]. Yunnan Chemical Industry, 2019, 46(8): 77 – 79; 83.

[16] 侯长江，王倩，王佩. 基于钙法的脱硫脱硝副产物高值利用技术研究[J]. 河北冶金，2019(S1): 40 – 43.
HOU Changjiang, WANG Qian, WANG Pei. The research process on the utilization of sintered flue gas by-products based on calcium desulfurization and denitrification [J]. Hebei Metallurgy, 2019(S1): 40 – 43.

[17] 韩子华. 石灰石 – 石膏湿法烟气脱硫废水处理研究[J]. 资源与环境，2020，46(11): 155 – 156.
HAN Zihua. Study on the treatment of limestone-gypsum moisture flue gas desulfurization wastewater [J]. Resources and Environment, 2020, 46(11): 155 – 156.

[18] 陈岩. 宣钢烧结脱硫废水工艺改造[J]. 冶金动力，2020(7): 60 – 62.
CHAN Yan. Technical transformation of sintering desulfurization wastewater in Xuanhua steel [J]. Metallurgical Power, 2020(7): 60 – 62.

[19] 何木光，冯茂荣，王睿，等. 脱硫酸性废水工业应用研究[J]. 烧结球团，2018，43(3): 74 – 78.
HE Muguang, FENG Maorong, WANG Rui, et al. Research on industrial application of acidic waste water from desulphurization process [J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(3): 74 – 78.

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