

# 钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术

朱廷钰, 刘青, 李玉然, 闫晓淼, 齐枫, 叶猛

中国科学院过程工程研究所; 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

**摘要** 监测了钢铁烧结烟气的排放特征, 发现SO<sub>2</sub>排放浓度沿着烧结机方向呈现机头和机尾低、中部高的特点, 二噁英的排放浓度与烟气温度正相关, 温度高于250℃时二噁英的排放浓度出现峰值。调研了数十台烧结机的烟气排放特征, 表明SO<sub>2</sub>排放浓度≤2000 mg/m<sup>3</sup>的占63%, 要求脱硫效率大于90%; >2000 mg/m<sup>3</sup>的占37%, 要求脱硫效率大于96%。NO<sub>x</sub>排放浓度≤300 mg/m<sup>3</sup>的占86%, 烟气无需脱硝可直接排放; 在300~600 mg/m<sup>3</sup>之间的占14%, 要求脱硝效率大于50%。二噁英排放浓度为1.0~5.0 ng TEQ/m<sup>3</sup>, 必须采取控制措施才能达标排放。针对烧结烟气SO<sub>2</sub>和二噁英浓度高的特点, 论述了基于活性炭吸附的活性炭法, 以钙基吸收剂脱硫为主、活性炭(焦)脱二噁英为辅的SDA法、MEROS法、IOCFB法等4种多污染物协同控制技术及其脱除效果。

**关键词** 钢铁工业; 烧结烟气; 污染物排放

**中图分类号** X513

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.33.006

## Emission Characteristics of Multiple Pollutants from Iron-steel Sintering Flue Gas and Review of Control Technologies

ZHU Tingyu, LIU Qing, LI Yuran, YAN Xiaomiao, QI Feng, YE Meng

National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology; Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract** The emission characteristics measurement of the iron-steel sintering flue gas shows that the SO<sub>2</sub> concentration is high in the middle of the sintering machine and low at the head and tail parts along the sintering direction. The dioxins concentration has positive a correlation with the flue gas temperature, and reaches a peak value as the temperature above 250℃. The proportion of the SO<sub>2</sub> concentration below 2000 mg/m<sup>3</sup> occupies 63%, and the over 2000 mg/m<sup>3</sup> occupies 37%. Therefore, the desulfurization efficiency should be higher than 90% and 96%, respectively. The proportion of the NO<sub>x</sub> concentration below 300 mg/m<sup>3</sup> is 86%, and the flue gas can be discharged directly without treatment. However, the proportion of NO<sub>x</sub> concentration between 300 and 600 mg/m<sup>3</sup> is 14%, and the denitration efficiency should be higher than 50%. The dioxins concentration between 1.0 and 5.0 ng TEQ/m<sup>3</sup> has to be reduced to reach the national standard. According to the emission characteristics of high SO<sub>2</sub> and dioxins concentrations from the sintering flue gas, four kinds of multi-pollutant simultaneous control technologies are reviewed. Activated carbon adsorption belongs to an integrated control technology, while SDA (spray drying adsorption), MEROS (maximized emission reduction of sintering) and IOCFB (inner outer circulating fluidized bed) methods belong to collaborative control technologies based on the SO<sub>2</sub> absorbed by calcium-based sorbents and the dioxins adsorbed by activated carbon. Industrial applications of the four technologies are demonstrated and the removal efficiencies are compared with each other.

**Keywords** iron and steel industry; sintering flue gas; pollutant emission

收稿日期: 2014-07-17; 修回日期: 2014-10-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA062501); 国家科技支撑计划项目(2012BAB18B03); 国家环保公益性项目(201209005)

作者简介: 朱廷钰, 研究员, 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, 电子信箱: tyzhu@ipe.ac.cn

引用格式: 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): 51-56.

钢铁工业排放的典型污染物包括粉尘、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和二噁英等。2012年,中国钢铁行业烟(粉)尘排放181.3万t,占全国总排放量的14.7%;SO<sub>2</sub>排放量240.6万t,占全国总排放量的11.4%;NO<sub>x</sub>排放量97.2万t,占全国总排放量的4.2%<sup>[1]</sup>。中国针对二噁英(PCDD/Fs)排放特征监测的数据还较为缺乏,依据联合国环境规划署《二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包》得到的2005年中国钢铁行业二噁英排放量为1847.26 g TEQ,占全国工业排放量的1/3<sup>[2]</sup>。烧结工序外排SO<sub>2</sub>占钢铁生产总排放量的60%以上,是钢铁生产过程中SO<sub>2</sub>的主要排放源,烧结过程NO<sub>x</sub>排放量约占钢铁工业NO<sub>x</sub>排放总量的50%,90%以上的二噁英来自钢铁工业的烧结工序<sup>[3]</sup>。烧结烟气多污染物协同控制是钢铁行业污染减排的重点。

《国家环境保护“十二五”规划》提出,“十二五”期间中国SO<sub>2</sub>排放减少8%,NO<sub>x</sub>排放减少10%的指标,钢铁、有色等重点行业二噁英排放强度降低10%。在燃煤电力行业污染减排空间有限的情况下,钢铁行业作为污染排放大户,需要承担更多的污染减排份额。在污染物排放总量控制的同时,中国颁布了严格的污染物排放标准。《GB 28662—2012钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》规定,2015年1月1日起现有及新建烧结机烟气颗粒物及SO<sub>2</sub>的排放限值分别为50和200 mg/m<sup>3</sup>,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执行的特别限值为40和180 mg/m<sup>3</sup>;新增NO<sub>x</sub>排放限值为300 mg/m<sup>3</sup>,新增二噁英排放限值为0.5 ng TEQ/m<sup>3</sup>。

污染物排放总量约束指标及污染物排放浓度限值对大气污染治理提出了新的要求,由原来对粉尘、SO<sub>2</sub>单一污染物的治理,变为对多种污染物的综合治理。调研钢铁烧结烟气多污染物排放特征,对选择合适的协同控制技术尤为重要。

## 1 钢铁烧结烟气多污染物排放特征

### 1.1 烧结机污染物排放特征

1) 二氧化硫。烧结烟气中的SO<sub>2</sub>主要来源于铁矿石和固体燃料(如煤粉)。铁矿石中的硫通常以硫化物(FeS<sub>2</sub>、CuFeS<sub>2</sub>等)、硫酸盐(BaSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>等)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<sub>2</sub>反应而氧化为SO<sub>2</sub>,而硫酸盐在分解反应中释放出SO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>。每生产1 t烧结矿需要燃料煤约35~55 kg<sup>[5]</sup>,烧结烟气中的SO<sub>2</sub>主要来源于铁矿石。铁矿石的含硫量因产地的不同变化幅度高达数十倍,取样实测的铁矿石含硫量见图1。来自7个产地的铁矿石含硫量由低到高依次为巴西矿、南非矿、鞍山矿、澳矿、华北矿、华东矿和攀枝花矿。攀枝花矿的平均含硫量为1.38%,是巴西矿含硫量0.04%的34倍。适当地选择、配入低硫的原料,可有效减少SO<sub>2</sub>排放量。

因铁矿石来源不同,烧结过程中硫的输入不等,每生产1 t烧结矿产生SO<sub>2</sub>一般在0.8~3.0 kg。《HJ/T 426—2008 清洁生产标准—钢铁行业(烧结)》明确了生产1 t烧结矿产生的

SO<sub>2</sub>量标准:一级≤0.9 kg/t,二级≤1.5 kg/t,三级≤3.0 kg/t。根据物料平衡原理,以生产1 t烧结矿为例,烧结烟气中SO<sub>2</sub>浓度(mg/Nm<sup>3</sup>)计算方法<sup>[6]</sup>为:

$$C_{\text{烟气}} = 2(S_{\text{矿石}} + S_{\text{燃料}} + S_{\text{熔剂}} + S_{\text{返矿}} + S_{\text{附加物}} + S_{\text{煤气}} - S_{\text{烧结矿}}) / Q_{\text{烟气}}$$

式中,C<sub>烟气</sub>表示烧结烟气中SO<sub>2</sub>浓度,10<sup>6</sup> mg/Nm<sup>3</sup>;“2”表示SO<sub>2</sub>的物质的量(64 g/mol)与硫的物质的量(32 g/mol)之比;S<sub>x</sub>表示原料及产物的含硫量,kg/t;Q表示1 t烧结矿产生的烟气体积,Nm<sup>3</sup>/t。1 t烧结矿产生的烟气体积一般为4000~6000 Nm<sup>3</sup>,烧结烟气中SO<sub>2</sub>浓度一般在400~5000 mg/Nm<sup>3</sup>。

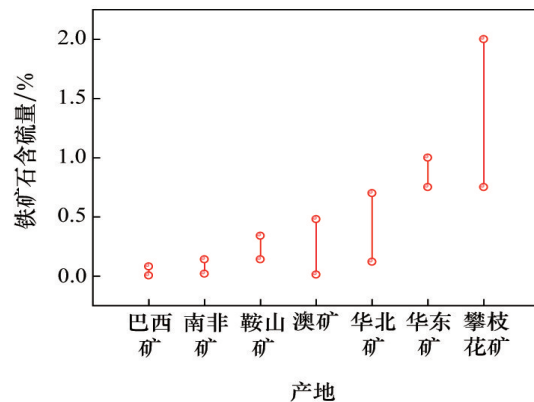
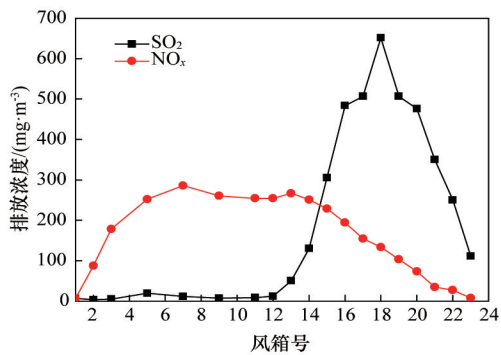


图1 7个产地铁矿石的含硫量

Fig. 1 Sulfur content of the iron ore from seven product areas

2) 氮氧化物。烧结过程产生的NO<sub>x</sub>主要包括NO和NO<sub>2</sub>,90%以上为NO,5%~10%为NO<sub>2</sub>,还有微量N<sub>2</sub>O。NO<sub>x</sub>来源主要有两部分:一是烧结点火阶段,二是固体燃料燃烧和高温反应阶段。NO<sub>x</sub>产生途径主要有3种:在燃烧条件下,空气中的N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>反应生成热力型NO<sub>x</sub>;燃烧过程中,空气中的N<sub>2</sub>和燃料中的碳氢基团反应生成的HCN、CN等NO前驱物又被进一步氧化成为NO<sub>x</sub>,为快速型NO<sub>x</sub>;燃料中的氮在燃烧过程中被氧化成为燃料型NO<sub>x</sub>。已有研究表明,烧结过程产生的NO<sub>x</sub>有80%~90%来源于燃料中的氮,为燃料型NO<sub>x</sub>,热力型和快速型NO<sub>x</sub>生成量很少。低于1500℃时,热力型NO<sub>x</sub>的生成量很少;高于1500℃时,随着反应温度升高,其生成速率按指数规律增加,生成量明显升高<sup>[4]</sup>,烧结燃烧温度较燃煤电站锅炉低,为1200~1400℃,这是烧结烟气NO<sub>x</sub>浓度低于燃煤电站烟气的主要原因。燃料中氮的热分解温度低于煤粉燃烧温度,在600~800℃时生成燃料型NO<sub>x</sub>。NO<sub>x</sub>生成量受到燃料氮含量、氮的存在形态、燃料粒度、空气过剩系数、烧结混合物中金属氧化物等成分的影响。生产1 t烧结矿产生NO<sub>x</sub>约0.4~0.65 kg,烧结烟气中NO<sub>x</sub>的浓度一般在200~300 mg/m<sup>3</sup>。

某钢铁企业测得烧结机烟气中SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>浓度沿烧结方向的变化如图2所示。

图2 SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>排放浓度随风箱位置的变化Fig. 2 Concentrations of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> along the sintering direction

SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的浓度随烧结机位置的不同而变化:机头和机尾烟气SO<sub>2</sub>浓度低,中部烟气SO<sub>2</sub>浓度高;NO<sub>x</sub>浓度沿烧结方向的变化趋势与SO<sub>2</sub>不同,在机头浓度最高,自烧结机中部到机尾,开始逐渐下降至最低值。该研究结果与济钢集团有限公司400 m<sup>2</sup>烧结机、福建省三钢(集团)有限责任公司180 m<sup>2</sup>烧结机测试结果一致<sup>[7,8]</sup>。烧结工艺特有的SO<sub>2</sub>浓度分布特性源于烧结过程中SO<sub>2</sub>析出、再吸收和再析出的复杂过程<sup>[9]</sup>。SO<sub>2</sub>的再吸收与烧结机的湿润带相对应,在该区域由于烧结原料中碱性熔剂(生石灰)、弱酸盐(石灰石、白云石、菱镁石等)和液态水的存在,大部分SO<sub>2</sub>被吸收。随着烧结过程的推进,其吸收能力和容纳能力逐步降低,在烧结末期该区域消失;同时,在该区域生成的不稳定的亚硫酸盐在通过干燥预热带时会发生分解,再次释放出SO<sub>2</sub>。SO<sub>2</sub>浓度沿烧结机方向呈现两头低中间高的特点,有些企业针对SO<sub>2</sub>浓度分布特性采用了选择性烟气脱硫的方式<sup>[8]</sup>。

3) 二噁英。二噁英的产生主要有3种途径<sup>[9,10]</sup>。(1) 前驱体合成:二噁英的前驱体,如氯酚、氯苯、多氯联苯等,通过氯化反应、缩合反应、氧化反应等生成二噁英。(2) 从头合成:在250~450℃范围,大分子碳(残碳)与飞灰基质中的有机氯或无机氯经金属离子(铜、铁等)催化反应生成二噁英。燃烧不充分时,烟气中会产生过多的未燃尽物质,在气体冷却阶段并存在氯源条件下,遇到合适的触媒,高温燃烧中已经分解的二噁英将会重新生成。(3) 热分解反应生成:含有苯环结构的高分子化合物经加热发生分解而生成二噁英,芳香族物质和多氯联苯在高温下分解可生成大量二噁英。二噁英的生成必须具备4个基本条件:含苯环结构的化合物(热分解产生、碳氢化合物合成或者不完全燃烧生成等)、氯源、催化剂和合适的生成温度,350℃左右为最佳生成温度。

烧结具备从头合成反应的大部分条件:存在氯源,氯来源于回收的废铁、炉渣及铁矿中的有机氯成分;碳来源于焦炭、木质素等,是燃烧过程的产物;含有大量可作为催化剂的铜、铁等过渡金属离子;有充足的氧存在;烧结料床中存在250~450℃的温度带<sup>[2]</sup>。从头合成是烧结过程中二噁英生成的重要途径之一,且生成的二噁英中PCDFs的比例较高。在

烧结料层中,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,在铜、铁等的催化作用下,在干燥预热带形成二噁英。二噁英在接近烧透点附近的烧结料层中开始浓缩、挥发和凝结,直到烧结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。

中国目前公布的钢铁行业二噁英类污染物排放数值,是根据联合国环境规划署提供的《辨别和量化二噁英及呋喃排放标准工具包》确定的。该工具包规定,没有大量循环利用含油废弃物,控制较好的烧结厂大气排放因子为5 g TEQ/Mt 烧结矿,飞灰残渣排放因子为0.003 g TEQ/Mt 烧结矿<sup>[2]</sup>。2005年中国烧结铁矿产量达到369.23 Mt,可得铁矿石烧结厂向大气排放二噁英1846.15 g TEQ,向飞灰残渣排放1.11 g TEQ,共计1847.26 g TEQ。贾汉忠<sup>[9]</sup>根据联合国环境署公布的钢铁冶金工业二噁英排放总量和世界钢铁产量,由2007年中国钢铁产量约4.85亿t,估算出当年中国钢铁行业排放的二噁英总量约1850 g TEQ。

由于二噁英测试过程较为复杂,中国烧结机烟气二噁英排放浓度的实测报道较少。某钢铁企业测得烧结机烟气中二噁英和温度沿烧结方向的变化如图3所示。二噁英浓度变化趋势与温度变化一致,随着烟气温度的升高而升高,在高于250℃的温度区域,二噁英浓度达到峰值,为0.23 ng TEQ/m<sup>3</sup>。该烧结机采用了烧结过程中控制的措施,其二噁英浓度平均值为0.07 ng TEQ/m<sup>3</sup>,满足国家标准中低于0.5 ng TEQ/m<sup>3</sup>的要求。相关研究同样发现二噁英浓度曲线在烧结机靠近末端的风箱有一个峰值,与风箱出口烟气温度曲线类似<sup>[11,12]</sup>。

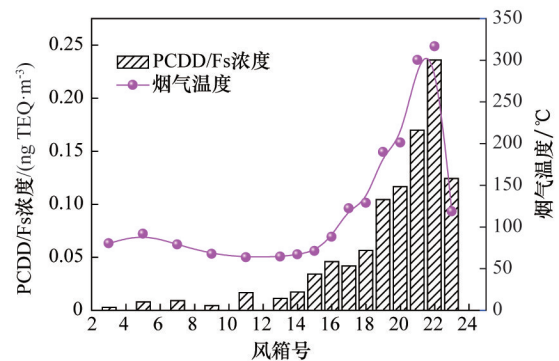


图3 PCDD/Fs浓度随烟气温度的变化

Fig. 3 Variation of the PCDD/Fs concentration with temperature and sintering direction

## 1.2 钢铁行业污染物分布特征

中国54台烧结机实测SO<sub>2</sub>排放浓度分布如图4(a)所示,25台烧结机实测NO<sub>x</sub>排放浓度分布如图4(b)所示,8台烧结机实测二噁英浓度分布如图4(c)所示。3种污染物的测试样本量取决于测试难度,取样点在脱硫除尘装置之前。

由图4(a)可见,SO<sub>2</sub>排放浓度≤2000 mg/m<sup>3</sup>且>600 mg/m<sup>3</sup>的烧结机占比63%,为使出口SO<sub>2</sub>浓度≤200 mg/m<sup>3</sup>,要求脱硫效率>90%;SO<sub>2</sub>浓度>2000 mg/m<sup>3</sup>的占比37%,要求脱硫效

率 > 96%。即目前约 1/3 的烧结机需要脱硫效率 > 96% 的高效脱硫技术。

由图 4(b) 可见,  $\text{NO}_x$  排放浓度  $\leq 600 \text{ mg/m}^3$  且  $> 300 \text{ mg/m}^3$  的烧结机占比 14%, 为使出口  $\text{NO}_x$  浓度  $\leq 300 \text{ mg/m}^3$ , 要求脱硫效率 > 50%;  $\text{NO}_x$  浓度  $< 300 \text{ mg/m}^3$  的占比 86%, 达到标准要求, 可以直接排放。

由图 4(c) 可以看出, 二噁英排放浓度  $\leq 1 \text{ ng TEQ/m}^3$  且  $> 0.5 \text{ ng TEQ/m}^3$  的烧结机占比 50%, 为使出口二噁英浓度  $\leq 0.5 \text{ ng TEQ/m}^3$ , 要求其去除率 > 50%; 二噁英浓度  $\leq 2 \text{ ng TEQ/m}^3$  且  $> 1 \text{ ng TEQ/m}^3$  的占比 25%, 要求其去除率 > 75%; 二噁英浓度  $\leq 5 \text{ ng TEQ/m}^3$  且  $> 4 \text{ ng TEQ/m}^3$  的占比 25%, 要求其去除率 > 90%。所调研的 8 台烧结机都需要采取二噁英控制措施才能达到国家标准要求。

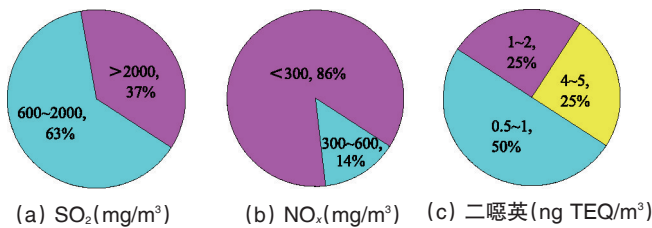


图 4 钢铁行业多污染物浓度排放特征

Fig. 4 Emission characteristics of the multiple-pollutant concentration from sintering flue gas

## 2 钢铁烧结烟气多污染物控制技术

《GB 28662—2012 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》新增加了  $\text{NO}_x$ 、二噁英类污染物排放标准, 要求烧结烟气必须同时进行粉尘、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和二噁英等的脱除。局限于已有设备布置空间, 对多污染物进行串联式的逐一控制很难实现, 也无法满足钢铁企业的环境发展需求。为实现烧结烟气多污染物综合控制, 开发经济高效的多污染物协同脱除技术已成为一个热点。目前烧结烟气多污染物协同控制技术主要有活性炭法、SDA 法、MEROS 法和 IOCFB 法等。

### 2.1 活性炭法

活性炭法的原理为:  $\text{SO}_2$  在活性炭微孔的吸附催化作用下, 与  $\text{O}_2$  反应经催化氧化生成  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  再与烟气中的水蒸气作用生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而被脱除;  $\text{NO}_x$  在活性炭官能团的选择性催化作用下被喷入的氨还原而被脱除, 没有氨气的条件下为吸附脱除; 去除二噁英的原理为当温度较高时以吸附作用为主, 温度较低时以集尘作用为主。活性炭吸附法工艺流程见图 5, 进口烟气 ( $120\sim 160^\circ\text{C}$ ) 通过吸附塔底部被净化后由上部排出, 活性炭在吸附塔内靠重力下降至底部, 吸附饱和后被送入再生塔, 加热到  $300\sim 500^\circ\text{C}$  再生。该法的脱硫效率可达 90% 以上, 且可脱除烟气中的  $\text{NO}_x$ 、二噁英、重金属等有害杂质; 不产生废水和废渣, 不存在二次污染; 活性炭经再生系统处理后可循环使用; 脱硫副产物为硫酸, 可送入制酸装置生产商品酸。

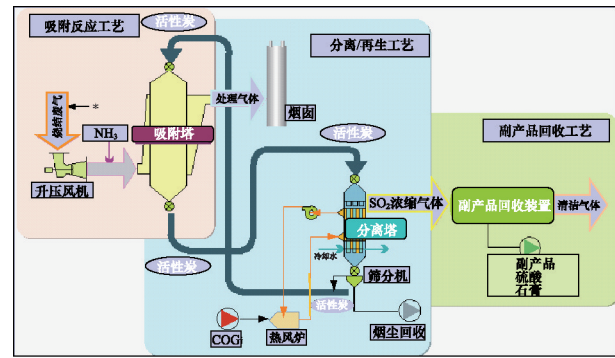


图 5 活性炭法工艺流程

Fig. 5 Technological flow chart of active carbon method

太原钢铁(集团)有限公司  $450 \text{ m}^2$  烧结机于 2010 年 9 月投产活性炭脱硫脱硝及制酸一体化装置, 即脱硫、脱硝、脱二噁英、脱重金属、除尘五位一体, 处理烟气量  $140 \text{ 万 m}^3/\text{h}$ , 在国内烧结行业为首例。系统自投运以来运行稳定, 投运率 95% 以上。排放烟气  $\text{SO}_2$  浓度  $7.5 \text{ mg/Nm}^3$ ,  $\text{NO}_x$  浓度  $101 \text{ mg/Nm}^3$ , 粉尘浓度  $17.1 \text{ mg/Nm}^3$ , 二噁英浓度  $0.15 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ 。投产后每年  $\text{SO}_2$  外排量由 6820 t 减少到 340 t, 减排  $\text{SO}_2$  6480 t, 脱硫效率为 95%; 每年外排  $\text{NO}_x$  由 2774 t 减到 1858 t, 减排  $\text{NO}_x$  916 t, 脱硝效率为 33% (未喷入氨气); 外排粉尘由 1050 t 减到 210 t, 减排粉尘 840 t, 除尘效率为 80%; 年产副产品浓硫酸 9000 t, 用于太钢轧钢酸洗工序和焦化硫氨生产<sup>[13,14]</sup>。

### 2.2 SDA 法

SDA (spray drying adsorption) 法指旋转喷雾干燥法<sup>[15]</sup>, 是生石灰加水反应生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  并配置成浆液贮存于石灰浆液罐, 然后送入顶罐, 经高速旋转的雾化器雾化成直径小于  $100 \mu\text{m}$  并具有很大表面积的雾粒, 喷入 SDA 脱硫塔内, 雾化的脱硫剂与烟气充分接触, 发生强烈的热交换和烟气脱硫的化学反应。脱除  $\text{SO}_2$  并干燥的含粉料烟气出吸收塔进入布袋除尘器进行气固分离, 实现脱硫灰收集及烟气出口粉尘浓度达标排放。在布袋除尘器入口烟道上设置活性炭装置可同时脱除二噁英、Hg 等有害物。SDA 法烟气脱硫工艺流程见图 6。

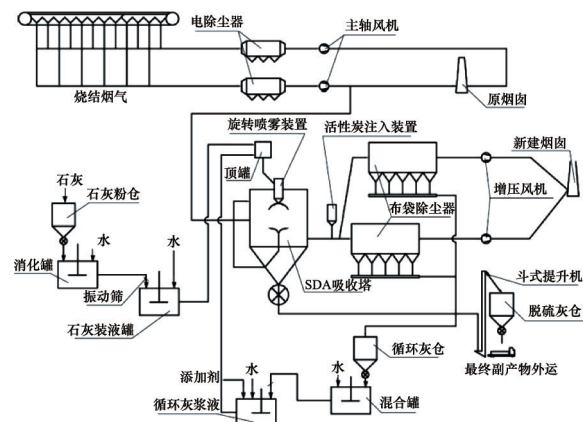


图 6 SDA 法工艺流程

Fig. 6 Technological flow chart of SDA method

鞍钢集团公司西区2台328 m<sup>2</sup>烧结机采用SDA法进行全烟气脱硫<sup>[16]</sup>,2套烟气脱硫系统处理烟气量均为99万 m<sup>3</sup>/h。自2009年12月投运以来一直稳定运行,投运率99%以上。两系统出口SO<sub>2</sub>浓度小于100 mg/m<sup>3</sup>,脱硫效率为90%~97%,对SO<sub>3</sub>、HCl、HF等酸性物有接近100%的脱除率,对二噁英的脱除效率可达50%。每年可减排SO<sub>2</sub>约8000 t,粉尘约2000 t,符合鞍钢集团公司对西区328 m<sup>2</sup>烧结机脱硫系统实施后的效果要求。

### 2.3 MEROS法

奥地利奥钢联钢铁公司开发的MEROS(maximized emission reduction of sintering)工艺<sup>[17-20]</sup>的原理为:石灰和焦炭作为添加剂,被均匀、高速并以逆流形式喷射到烧结烟气中,与酸性组份发生反应,然后利用调节反应器中的高效双流(水和压缩空气)喷嘴加湿冷却烧结烟气。离开调节反应器后,含尘烟气通过脉冲袋滤器,去除烟气中的粉尘颗粒。MEROS法集脱硫、除尘、脱HCl、HF和二噁英类污染物于一身,并可几乎全部去除挥发性有机化合物(VOCs)可冷凝部分,使烧结烟气中含有的灰尘、有害金属和有机物成分以较低水平排放。MEROS法工艺流程见图7。

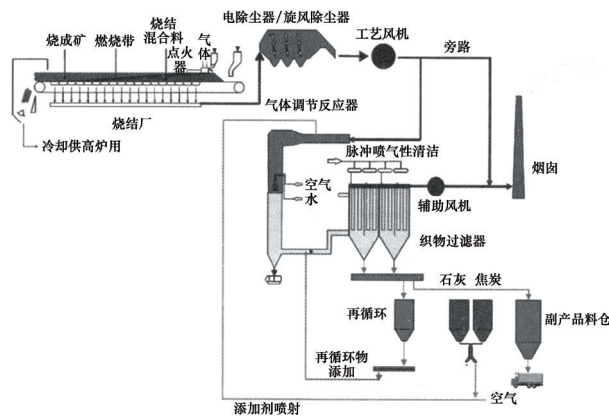


图7 MEROS法工艺流程

Fig. 7 Technological flow chart of MEROS method

奥钢联钢铁公司建设了1座MEROS工业厂,处理烟气量62万 Nm<sup>3</sup>/h,2007年建成投运。系统投运后运行顺利,作业率超过了99%,烧结烟气的净化效率完全达到了预期指标。出口烟气的含尘浓度小于5 mg/m<sup>3</sup>,排放量减少了99%以上;二噁英和呋喃(PCDD/Fs)去除了99%以上,降到0.1 ng TEQ/m<sup>3</sup>;汞、铅和挥发性有机物的可冷凝部分的去除率分别达到97%、99%和99%;SO<sub>2</sub>排放也大大低于以前的水平。在中国,马鞍山钢铁股份有限公司300 m<sup>2</sup>烧结机于2009年建成MEROS法脱硫装置,处理烟气量为52万 Nm<sup>3</sup>/h,SO<sub>2</sub>浓度为600~1050 mg/Nm<sup>3</sup>。脱硫后,日平均外排的烟气SO<sub>2</sub>浓度为200 mg/Nm<sup>3</sup>以下,烟气含尘量小于50 mg/m<sup>3</sup>,年脱硫量为3536 t<sup>[19]</sup>。

### 2.4 IOCFB法

IOCFB(inner outer circulating fluidized bed)多污染物协同控制技术<sup>[4,21]</sup>,是利用Ca(OH)<sub>2</sub>等碱性吸收剂吸收烟气中SO<sub>2</sub>等酸性气体,利用活性炭(焦)吸附剂吸附烟气中二噁英类污染物,以循环流化床原理为基础,通过吸收/吸附剂的多次再循环,延长固体物料与烟气的接触时间,物料停留时间可达20 min以上。Ca(OH)<sub>2</sub>和活性炭/焦通过输送系统,由喉口处进入CFB反应器,与从反应器底部引入的烟气充分接触,并在烟气作用下同残留脱硫剂和飞灰一起贯穿反应器,被旋风分离器气固分离后,一部分灰导入灰斗排至灰场处理,另一部分经返料装置重新进入吸收塔,物料在吸收塔和分离器之间往复循环,可有效提高吸收剂利用率。工艺流程见图8。

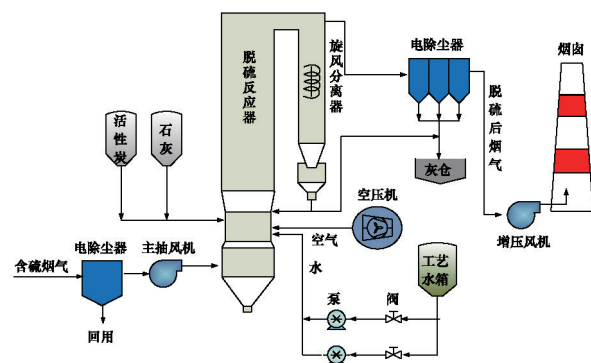


图8 IOCFB法工艺流程

Fig. 8 Technological flow chart of IOCFB method

徐州成日钢铁总公司132 m<sup>2</sup>烧结机采用IOCFB法进行全烟气脱硫,处理烟气量为64万 Nm<sup>3</sup>/h。2013年12月建成投运,设计年运行时间7920 h。入口烟气SO<sub>2</sub>浓度为1000 mg/Nm<sup>3</sup>,二噁英浓度约1.0~2.0 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>。设计出口排放浓度满足国家标准,其中二噁英的脱除效率≥80%,其实际运行效果有待监测。投运后预期年减排SO<sub>2</sub>约4000 t。

## 3 结论

1) 实测了钢铁烧结烟气的排放特征,SO<sub>2</sub>排放浓度沿烧结机方向呈现机头和机尾低,中部高的特点,二噁英排放浓度与烟气温度正相关,大于250℃时二噁英浓度出现峰值。

2) 调研了数十台钢铁烧结机烟气多污染物排放特征:SO<sub>2</sub>排放浓度较高,需要脱硫效率大于90%;NO排放浓度较低,有86%的烧结机无须安装脱硝设备烟气可以直接排放,只有14%的需要脱硝且效率大于50%。二噁英排放浓度在1.0~5.0 ng TEQ/m<sup>3</sup>之间,必须采取控制措施才能达标排放,要求脱除效率大于50%。

3) 基于活性炭吸附的活性炭法可以高效脱除SO<sub>2</sub>和二噁英,二噁英排放浓度满足国家排放标准。SDA法、MEROS法和IOCFB法可利用活性炭协同脱除二噁英,实现一定的脱除效率。

参考文献 (References)

- [1] 国家统计局, 环境保护部. 中国环境统计年鉴 (2012)[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.  
National Bureau of Statistics, Ministry of Environmental Protection. Chinese statistical yearbook on environment 2012[M]. Beijing: Chinese Statistics Press, 2013.
- [2] 俞勇梅, 何晓蕾, 李咸伟. 烧结过程中二恶英的排放和生成机理研究进展[J]. 世界钢铁, 2009(6): 1-6.  
Yu Yongmei, He Xiaolei, Li Xianwei. Research progress of dioxins emission from sintering process and its formation mechanism[J]. World Iron & Steel, 2009(6): 1-6.
- [3] 王存政, 李建萍, 李焯. 我国钢铁行业二恶英污染防治技术研究[J]. 环境工程, 2011, 29(5): 75-79.  
Wang Cunzheng, Li Jianping, Li Ye. Study on dioxin pollution controlling in iron and steel industry in China[J]. Environmental Engineering, 2011, 29(5): 75-79.
- [4] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 178-179.  
Zhu Tingyu. Sintering flue gas purification technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 178-179.
- [5] 郝志忠, 吴胜利, 段祥光, 等. 降低包钢烧结工序能耗的实践[J]. 烧结球团, 2010, 35(4): 46-49.  
Hao Zhizhong, Wu Shengli, Duan Xiangguang, et al. Practice of reducing sintering process energy consumption in Baosteel[J]. Sintering and Pelletizing, 2010, 35(4): 46-49.
- [6] 刘文权. 烧结工艺特性对二氧化硫减排的影响探讨[J]. 冶金经济与管理, 2009(6): 6-10.  
Liu Wenquan. Effect of sintering process characteristics on sulfur dioxide reduction[J]. Metallurgical Economic and Management, 2009(6): 6-10.
- [7] 马秀珍, 栾元迪, 叶冰. 旋转喷雾半干法烟气脱硫技术的开发和应用[J]. 山东冶金, 2012, 34(5): 51-53.  
Ma Xiuzhen, Luan Yuandi, Ye Bing. Development and application of flue gas desulfurization technology with rotating spray semi-dry process[J]. Shandong Metallurgy, 2012, 34(5): 51-53.
- [8] 余志杰, 李奇勇, 徐海军, 等. 三钢2号烧结机烟气干法选择性脱硫装置的设计与应用[J]. 烧结球团, 2007, 32(6): 15-18  
Yu Zhijie, Li Qiyong, Xu Haijun, et al. Design and application of the dry-FGD process in Sanming Steel No. 2 sintering plant[J]. Sintering and Pelletizing, 2007, 32(6): 15-18.
- [9] 贾汉忠, 宋存义, 戴振中. 烧结过程中二噁英的产生机理和控制[J]. 烧结球团, 2008, 33(1): 25-30.  
Jia Hanzhong, Song Cunyi, Dai Zhenzhong. Generation mechanism of dioxin in sintering process and its emission control[J]. Sintering and Pelletizing, 2008, 33(1): 25-30.
- [10] 李强. 太钢烧结烟气二恶英减排技术应用及分析[J]. 环境工程, 2013, 31(4): 93-96.  
Li Qiang. Application & analysis of dioxin emission reduction technology of TISCO sintering flue gas[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(4): 93-96
- [11] 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.  
Cang Daqiang, Wei Rufeif, Zhang Lingling, et al. Formation mechanism and emission reduction of PCDD/Fs in iron ore sintering[J]. Iron and Steel, 2014, 49(8): 1-8
- [12] 孟庆立, 李昭祥, 杨其伟, 等. 台湾中钢 SCR 触媒在烧结场脱硝与脱二噁英中的应用[J]. 武汉大学学报: 工学版, 2012, 45(6): 751-756.  
Meng Qingli, Li Zhaoxiang, Yang Qiwei, et al. Application of SCR catalyst to sinter plant for NO/dioxins removal[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2012, 45(6): 751-756.
- [13] 赵德生. 太钢450m<sup>2</sup>烧结机烟气脱硫脱硝工艺实践[C]//全国烧结烟气脱硫技术交流会文集. 北京: 中国金属学会, 2011: 8-15.  
Zhao Desheng. Practice of the flue gas desulphurization and denitrification processes in TISCO's 450m<sup>2</sup> sinter[C]//Proceedings of the National Sintering Flue Gas Desulphurization Technology Conference. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2011: 8-15.
- [14] 王国鹏. 太钢烧结烟气脱硫脱硝用热气再生系统实践[J]. 中国冶金, 2011, 21(11): 19-21.  
Wang Guopeng. Application on hot gas generator technology of desulfurization and denitrification for strand gas in TISCO[J]. China Metallurgy, 2011, 21(11): 19-21.
- [15] 顾兵, 何申富, 姜创业. SDA 脱硫工艺在烧结烟气脱硫中的应用[J]. 环境工程, 2013, 31(2): 53-56.  
Gu Bing, He Shenfu, Jiang Chuangye. Application of spray drying absorption (SDA) in desulphurization of sintering flue gas[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(2): 53-56.
- [16] 冯占立, 张庆文, 常冶铁, 等. 旋转喷雾干燥烟气脱硫技术在烧结机上的应用[J]. 中国冶金, 2011, 21(11): 13-18.  
Feng Zhanli, Zhang Qingwen, Chang Yetic, et al. Application of rotary spray drying flue gas desulfurization technology in sinter plant[J]. China Metallurgy, 2011, 21(11): 13-18.
- [17] Alexander Fleischanderl, Christoph Aichinger, Erwin Zwitter. 环保型烧结生产新技术——Eposint and MEROS[J]. 中国冶金, 2008, 18(11): 41-46.  
Alexander Fleischanderl, Christoph Aichinger, Erwin Zwitter. New developments for achieving environmentally friendly sinter production: Eposint and MEROS[J]. China Metallurgy, 2008, 18(11): 41-46.
- [18] 唐胜卫, 丁希楼, 赵凯. 马钢烧结烟气脱硫工艺技术研究[J]. 金属世界, 2008(6): 20-23.  
Tang Shengwei, Ding Xilou, Zhao Kai. Study on the craft technology scheme of the sinter flue gas desulphurization of Ma'anshan Iron & Steel Co. Ltd.[J]. Metal World, 2008(6): 20-23.
- [19] 刘长青, 吴朝刚, 宋磊. MEROS 脱硫工艺在马钢300 m<sup>2</sup>烧结机的应用[J]. 安徽冶金, 2011(2): 36-38, 60.  
Liu Changqing, Wu Chaogang, Song Lei. The application of MEROS desulfurization process in Masteel's 300 m<sup>2</sup> sinter[J]. Anhui Metallurgy, 2011(2): 36-38, 60.
- [20] 曹玉龙, 汪为民. MEROS 脱硫技术在马钢烧结系统的成功运用[J]. 冶金动力, 2012(6): 93-95.  
Cao Yulong, Wang Weimin. Successful application of MEROS desulfurization technology in Masteel's sintering system[J]. Metallurgical Power, 2012(6): 93-95.
- [21] 朱廷钰, 叶猛, 荆鹏飞, 等. 一种用于烧结烟气脱除二氧化硫和二恶英的装置及方法: 中国, 201110329568.4[P]. 2012-03-07.  
Zhu Tingyu, Ye Meng, Jing Pengfei, et al. One equipment and method for SO<sub>2</sub> and dioxin removal used for sintering flue gas: China: 201110329568.4[P]. 2012-03-07.

(责任编辑 陈广仁)