添加剂预处理燃料降低烧结过程 NO_X 排放的研究[*1]

崔志军

(内蒙古包钢金属制造有限责任公司稀土钢炼铁厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 烧结过程中产生的氮氧化物(NO_X) 主要来源于燃料燃烧,文章使用尿素、CaO 和淀粉作为添加剂预处理烧结用焦粉,通过烧结杯试验研究其对 NO_X 排放和对烧结矿指标的影响,同时研究了不同含量尿素、CaO 和淀粉对烧结过程 NO_X 排放和烧结指标的影响。结果表明: 添加剂用量从 0% ~1.0%,添加尿素量越多则降低 NO_X 排放效果越明显,添加 CaO 量变化对抑制 NO_X 生成程度影响不大,添加淀粉造成 NO_X 排放量增加,且增加量受淀粉添加量的多少影响不大; 在此范围内添加剂用量对烧结指标改变不大。

关键词: 添加剂; 燃料预处理; NO_X ; 减排

中图分类号: X756 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2019)01 - 0042 - 05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.01.011

Study on Reducing Emission of NO_X in Sintering Process by Pretreatment of Fuels with Additive

Cui Zhi - jun

(*Rare Earth Steel Iron - making Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Metal Manufacturing Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The NO_X in sintering process is mainly from the fuel burning. In this paper, the effects of different amount of urea, CaO and starch as additive to pretreat coke powder for sintering on emission of NO_X in sintering process and the indexes of sinter were studied by sinter pot test. The results showed that when the amount of additive is 0% ~1.0%, the more the urea is added, the more obvious the effect of reducing emission of NO_X is, the effect of changing the amount of added CaO on inhibiting generation of NO_X is not great, the emission of NO_X is more by adding starch and the effect of adding amount on the increment is not great as well as the effect of amount of additive on changing the sintering indexes in this range is not great.

Key words: additive; pretreatment of fuel; NO_X; emission reduction

烧结工序是钢铁工业中二氧化硫(SO_2) 、氮氧化物(NO_X) 、烟(粉) 尘的主要排放源之一,其中 SO_2 和 NO_X 是形成酸雨的主要原因,据统计,酸雨每年给我国造成超过 1 100 亿元的损失[1]。烧结工序中产生的烟(粉) 尘主要通过电除尘技术处理,二氧化硫则是通过石灰石 - 石膏法为主的手段处理,二氧化碳(CO_2) 和二噁英的治理技术也逐步开始研究和应用。然而,同样作为形成酸雨主要原因之一的 NO_X 却迟迟未加入严格治理的行列,现行国家标准中 300 mg/m^3 的要求对于大部分企业而言,不需要烧结工序做针对处理即可达到排放要求。烧结过程中 NO_X 主要来自燃料燃烧[2],本文采用尿素、CaO

* 收稿日期: 2018 - 10 - 24

作者简介: 崔志军(1991 -) ,男,蒙古族,内蒙古赤峰市人,助理工程师,现从事烧结生产技术工作。

和淀粉作为添加剂，研究使用添加剂预处理燃料对烧结烟气 NO_X 排放的影响，以期实现烧结过程中的 NO_X 减排，从而减轻企业为专门针对降低 NO_X 排放而改建、新建设备的空间压力及运行维护的经济压力。

1　主要废气污染物排放现状

1.1　污染物排放现状

从生态环境部公布的《2015 年环境统计年报》来看，废气中二氧化硫排放量全国共 1 859.1 万 t，其中工业排放量为 1 556.7 万 t；废气中氮氧化物排放量全国共 1 851.9 万 t，其中工业排放量为 1 180.9 万 t；废气中烟(粉)尘排放量全国约 1 538.0 万 t，其中工业排放量为 1 232.6 万 t。从全国细化至钢铁冶炼企业的废气主要污染物排放情况见表 1。

表 1　2015 年废气中主要污染物排放情况　　万 t

污染物	全国	工业行业	黑色金属冶炼及压延加工业	钢铁冶炼企业
二氧化硫	1 859.1	1 556.7	173.6	136.8
氮氧化物	1 851.9	1 180.9	104.3	55.1
烟(粉)尘	1 538.0	1 232.6	357.2	72.4

由表 1 可以看出：

2015 年钢铁冶炼企业二氧化硫、氮氧化物和烟(粉)尘的排放量占全国排放量比例分别为 7.36%、3.00%和 4.71%，而参与调查的 117 201 家有废气及废气污染物排放的企业中仅有 597 家钢铁冶炼企业(占比 0.51%)，因此钢铁冶炼企业属于废气污染物排放大户之一。

1.2　排放标准要求

在 2015 年纳入重点调查统计的 597 家钢铁冶炼企业中，有烧结机 1 072 台，其中 670 台有脱硫设施，803 台有除尘设施；有球团设备 450 套，其中 140 套有脱硫设施，275 套有除尘设施。对于氮氧化物的脱除设施则是从近两年才开始投建，以宝钢、太钢为首，以活性炭烟气净化技术为主。

2012 年发布实施的现行《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》[3] 及 2017 年发布的现行标准修改单(征求意见稿)中对于烧结机和球团焙烧设备主要限值参数见表 2。

表 2　烧结烟气污染物排放限值现行标准与修改单对比(二噁英除外)　　mg/m^3

污染物项目	现行标准[3]			现行标准修改单(征求意见稿)
	现有企业(20121001—20141231)	现有企业(20150101—) 新建企业(20121001)	特别排放限值(特别保护地区)	特别排放限值(特别保护地区)
颗粒物	80	50	40	20
二氧化硫	600	200	180	50
氮氧化物(以 NO_2 计)	500	300	300	100
氟化物(以 F 计)	6.0	4.0	4.0	4.0
二噁英类(ng-TEQ)/m^3	1.0	0.5	0.5	0.5
颗粒物	50	30	20	20

由表 2 可以看出：

现行标准修改单仅对环境需采取特别保护措施地区的特别排放限值做出更为严格的要求，主要修改项目为颗粒物、二氧化硫及氮氧化物，而生态环境部 2018 年 5 月 7 日发布的《钢铁企业超低排放改造工作方案(征求意见稿)》则是要求到 2025 年底前，全国具备改造条件的钢铁企业力争实现超低排放。

2　原料性能

2.1　原料化学成分及配料方案

试验所用原料的化学成分见表3。

烧结试验各原料配比见表4，其中返矿实行内配。

表3 试验用原料的主要化学成分及烧损(质量分数) %

矿种	TFe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	P	S	烧损
混匀铁矿	60.01	4.39	2.84	0.61	1.37	4.59	0.080	0.050	5.16
高炉返矿	57.89	4.63	9.71	1.53	1.70	7.00	0.075	0.014	0.32
烧结返矿	57.06	5.14	9.47	1.84	1.70	6.64	0.069	0.033	0.77
白云石	0.32	0.41	31.66	21.38	0.01	0.39	0.004	0.007	45.56
石灰石	0.22	0.88	55.21	0.25	0.24	0.24	0.002	0.013	42.88
生石灰	0.30	3.45	70.77	0.39	0.68	0.36	0.010	0.113	23.80
焦粉	0.85	7.40	0.59	0.11	1.49	0.10	0.055	0.580	87.30

表4 烧结试验原料配比(质量分数) %

混匀铁矿	高炉返矿	烧结返矿	白云石	石灰石	生石灰	焦粉
58.96	10.00	20.00	2.48	3.16	1.50	3.90

2.2 固体燃料工业分析

烧结所用的固体燃料为焦粉，焦粉的工业分析结果见表5。焦粉含N量为0.91%，在烧结过程中，焦粉燃烧产生的NO_X是烧结烟气中NO_X的主要来源。

表5 焦粉的工业分析(质量分数) %

灰分	挥发分	固定碳	N	S
12.70	2.20	85.10	0.91	0.58

2.3 添加剂

试验用来处理燃料的添加剂为分析纯的尿素、CaO和淀粉。

尿素中H_2NCONH_2含量高于99.0%，氨(NH_3)含量小于0.005%，其它杂质含量都较小。

CaO灼烧后含量不少于98.0%，氨水沉淀物为0.2%，其它杂质含量都较小。

淀粉纯度大于99%，干燥失重少于13%，燃烧残渣少于0.5%。

3 试验方案

烧结杯试验流程包括配料、混合制粒、布料、点火、烧结、冷却、烧结矿质量检测等环节：

(1) 配料后进行一次混合，之后加入生石灰并消化5 min，再加入剩余配水进行二次混合，混匀后加入圆筒混合机制粒4 min，圆筒混合机规格为Φ600×1 400 mm，转速15 r/min；

(2) 采用Φ180×700 mm烧结杯，布20~25 mm铺底料后装入混匀料，压料20 mm，采用天然气点火、保温，点火温度(1 150±50) ℃，点火时间1 min，900 ℃下保温1.5 min，保温负压5 kPa，点火完毕后在10 kPa负压下烧结；

(3) 到达烧结终点后，抽风负压降至5 kPa冷却3 min后卸料，取所得烧结矿进行质量检测。

在烧结杯底部抽风口插入烟气监测探头，测量采用德国MRU公司Vario Plus增强型分析仪，自点火开始检测烧结废气中主要气体含量。

4 试验结果与分析

4.1 添加剂种类的影响

4.1.1 对NO_X排放的影响

添加剂用量为燃料用量的1.0%的条件下，使用不同种类添加剂进行预处理的焦粉对烧结过程NO_X排放影响的试验结果如图1所示。

由图1可以看出：与不使用添加剂预处理焦粉相比，烧结烟气中O_2在15%以下时，使用1.0%尿素和1.0% CaO对焦炭进行预处理对NO_X都有减排效果，两种添加剂的减排效果相当；使用1.0%淀粉对燃料进行预处理会造成NO_X排放量增加。

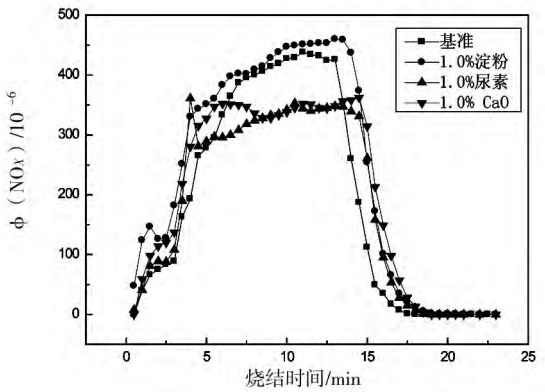


图 1　添加剂种类对烧结过程 NO_X 排放的影响

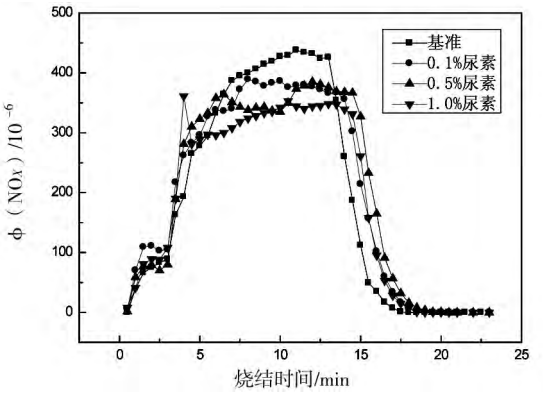


图 2　尿素用量对烧结过程 NO_X 排放的影响

4.1.2　对烧结指标的影响

添加剂用量为燃料用量的 1.0% 的条件下，使用不同种类添加剂进行预处理的焦粉对烧结指标影响的结果见表 6。

表 6　添加剂种类对烧结指标的影响

添加剂种类	烧结速度 /(mm·min⁻¹)	成品率 /%	转鼓强度 /%	利用系数 /(t·m⁻²·h⁻¹)
无添加剂	25.26	62.38	49.20	1.36
尿素	24.22	61.62	50.00	1.32
CaO	24.00	61.19	49.50	1.30
淀粉	24.36	61.66	49.13	1.33

由表 6 可以看出：与不使用添加剂预处理焦粉相比，使用添加剂都会造成烧结速度变慢，成品率降低，使用尿素和 CaO 对燃料进行预处理都会小幅度提高烧结矿转鼓强度，使用淀粉对燃料进行预处理会造成烧结矿转鼓强度稍有下降，利用系数小幅降低。

4.2　添加剂用量的影响

4.2.1　对 NO_X 排放的影响

使用不同用量尿素、CaO 和淀粉预处理的焦粉对烧结过程 NO_X 排放的影响的试验结果，分别见图 2、图 3、图 4。

(1) 与不使用添加剂预处理焦粉相比，使用尿素用量为 0.1%、0.5% 和 1.0% 对燃料进行预处理都会对烧结过程 NO_X 的生成有抑制效果。在 0.1% ~1.0% 的范围内，其抑制效果随着尿素用量增加而加强(图 2)。

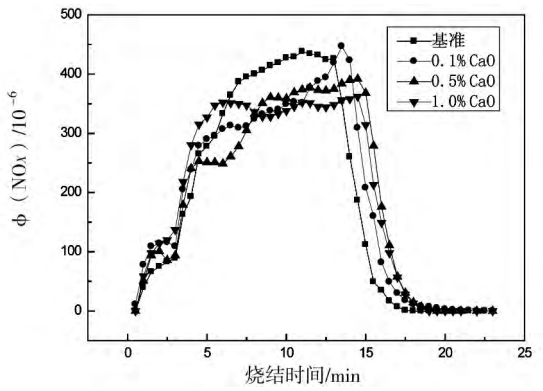


图 3　CaO 用量对烧结过程 NO_X 排放的影响

(2) 与不使用添加剂预处理焦粉相比，使用 CaO 用量为 0.1%、0.5% 和 1.0% 对燃料进行预处理会对烧结过程 NO_X 的生成有抑制效果，其抑制效果与 CaO 用量的变化差异不大(图 3)。

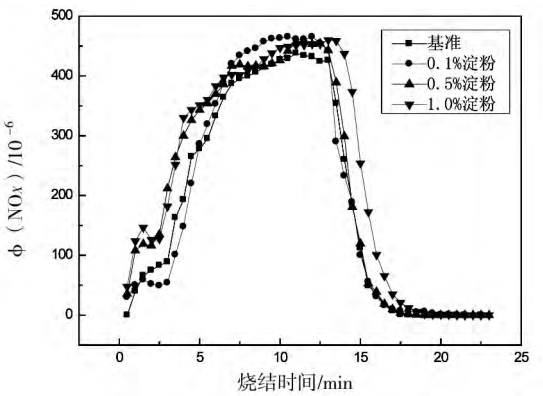


图 4　淀粉用量对烧结过程 NO_X 排放的影响

(3) 与不使用添加剂预处理焦粉相比，使用淀粉用量为 0.1%、0.5% 和 1.0% 对燃料进行预处理，对 NO_X 的生成没有抑制效果，反而造成 NO_X 排放量

的增加，且增加量受淀粉添加量的多少影响不大（图4）。

4.2.2 对烧结指标的影响

使用不同用量尿素、CaO、淀粉预处理焦粉对烧结指标的影响，结果见表7。

表7 添加剂用量对烧结指标的影响

添加剂	用量/%	烧结速度/(mm·min^{-1})	成品率/%	转鼓强度/%	利用系数/(t·m^{-2}·h^{-1})
尿素		25.26	62.38	49.20	1.36
	0.1	24.61	61.68	50.00	1.34
	0.5	24.50	61.96	49.60	1.34
	1.0	24.22	61.62	50.00	1.32
CaO		25.26	62.38	49.20	1.36
	0.1	24.19	61.80	49.69	1.33
	0.5	24.00	61.55	50.00	1.31
	1.0	24.00	61.19	49.50	1.30
淀粉		25.26	62.38	49.20	1.36
	0.1	24.71	62.00	50.00	1.35
	0.5	24.40	61.58	49.05	1.34
	1.0	24.36	61.66	49.13	1.33

由表7可以看出：

（1）与不使用添加剂预处理焦粉相比，添加尿素用量为0.1%、0.5%和1.0%时都会降低烧结速度，并且随着尿素用量增加，烧结速度降低的越多，成品率下降，烧结矿转鼓强度呈升高的趋势，利用系数下降。

（2）与不使用添加剂预处理焦粉相比，添加CaO用量为0.1%、0.5%和1.0%时都会造成烧结速度下降，成品率下降，并且随着CaO用量增加，成品率下降的趋势越明显，转鼓强度呈上升的趋势，CaO用量为0.5%时上升的较多；利用系数随着CaO用量增加呈降低的趋势。

（3）与不使用添加剂预处理焦粉相比，添加淀粉用量为0.1%、0.5%和1.0%时都会造成烧结速度降低，并且随着淀粉用量增加，烧结速度降低的越多，成品率均下降，转鼓强度随着淀粉添加量的增加呈先增后降的趋势，当淀粉含量为0.1%时最高，添加淀粉用量为0.5%和1.0%时均降低，利用系数下降不明显。

5 结论

（1）目前国内大部分钢厂烧结尚未配套脱硝工艺，在排放标准更严格的要求下，探索更多脱硝途径（低NO_X燃烧、烟气脱硝）、更多脱硝技术（FGR、SCR、活性炭吸附法等），成为相关企业在当前成本压力下必然面对的课题。

（2）使用尿素预处理焦粉时会对烧结过程NO_X生成有减排效果，当尿素用量为0~1.0%，随着尿素用量增加，抑制效果更好；使用CaO预处理焦粉时会对烧结过程NO_X生成有减排效果，且在用量为0~1.0%范围内减排效果相当；使用淀粉预处理焦粉时造成NO_X生成量增加，当添加淀粉用量为0.5%和1%时增加量相当，淀粉用量为0.1%时增加量较多。

（3）使用添加剂预处理燃料对烧结指标影响不大。在添加剂用量为0~1.0%的范围内，随着用量增加，利用系数略有降低，烧结矿转鼓强度略有升高。

参 考 文 献

[1] 樊响，殷旭. 烧结烟气脱硫脱硝一体化技术分析[J]. 矿冶，2013，22(S1)：168.

[2] 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.

[3] GB 28662—2012，钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准[S].