钢铁行业烧结烟气多污染物协同净化工艺综述

:[烧结烟气](http://huanbao.bjx.com.cn/tech/search_hyt0_hys0_zn0_key%EF%BF%BD%D5%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD.html)是钢铁企业大气污染物排放的主要来源，主要包含二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、二英、重金属(铅、砷、镉、铬、汞等)、氟化物和挥发性有机物(VOCs)等多种污染物，其中前五种污染物对环境的影响最为突出，尤其是二氧化硫和氮氧化物，二者是雾霾主要成分PM2.5形成的重要前体物。《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB28662-2012)等一系列[钢铁行业](http://huanbao.bjx.com.cn/tech/search_hyt0_hys0_zn0_key%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%EF%BF%BD%D2%B5.html)新排放标准从2012年10月1日正式实施，并于2015年1月1日起实行最新的排放标准。与此前标准相比，污染物排放浓度限值均大幅收严，同时新增了二英等污染物的排放限值。据《中国钢铁工业环境保护统计2014》会员单位上报信息数据统计，二氧化硫、氮氧化物和烟粉尘排放量分别为663005.89t、578269.12t和509687.19t，导致烧结生产中二英生成量增加。因此，在新的环保要求下，烧结烟气污染物的控制已经不再是简单的除尘脱硫，而是需要在单一污染物的治理基础上，考虑多污染物的协同控制，从而实现所有污染因子达标排放。那么，开发新型高效的污染物净化脱除技术就成为现阶段亟需解决的问题。



**一、钢铁行业烧结烟气多污染物排放特征**

**1.二氧化硫**

烧结烟气中的二氧化硫主要来源于铁矿石和煤粉等固体燃料，其中的硫化物与有机硫被氧化为二氧化硫释放，产生量为0.8~2kg/t，排放浓度一般在300~10000mg/m3。

因铁矿石和原煤品位差异，国内钢企烧结烟气中二氧化硫的排放浓度为200~6000mg/m3，因此在选择脱硫工艺时要做到因地制宜。

**2.氮氧化物**

烧结过程中产生的氮氧化物80%~90%来源于燃料中的氮，且90%以上为一氧化氮，5%~10%为二氧化氮以及微量一氧化二氮，产生量为0.4~0.7kg/t，排放浓度一般为200~350mg/m3。燃料品质差异导致烧结烟气中氮氧化物排放浓度介于100~600mg/m3之间，个别无法满足排放限值的企业面临增加脱硝装置来实现达标排放的问题。

**3.粉尘**

烧结生产粉尘来源于烧结原燃料，燃烧使抽风烟道排出大量的含尘废气。该工序粉尘产生量为20~40kg/t(以烧结矿计)，排放浓度一般为1000~5000mg/m3，成分较复杂，主要包括铁的氧化物、碱金属、二氧化硅、二氧化钛和二噁英等。目前，经过脱硫后布袋除尘器或湿式电除尘器的粉尘排放浓度均在40mg/m3以下，满足排放要求。

**4.二噁英**

烧结工序中的二噁英主要来自于烧结料层中，焦粉、煤等含碳成分和含铁原料中的含氯载体，以铜、铁催化在氧化气氛中于250℃~450℃条件下，在干燥预热带形成二噁英。此过程中，二噁英同类物以多氯代二苯并呋喃(Polychlorinateddibenzofurans，PCDFs)为主，大部分烧结机二噁英排放浓度均≤1ng-TEQ/m3，但也存在处于1~5ng-TEQ/m3范围内的烧结机，若想满足0.5ng-TEQ/m3排放限值，也需在未来调配原料品位或增设相应二噁英处理设施予以应对。

**二、烧结烟气多污染物协同控制技术**

截至“十二五”末，绝大部分钢企烧结机都安装了烧结烟气脱硫装置，但氮氧化物、汞和二英的治理工作则刚刚起步，鲜有工程化案例。就烧结烟气脱硫而言，目前主要采用石灰(石)-石膏法、循环流化床法等成熟脱硫技术;对于烧结烟气脱硝，目前还没有匹配的控制技术，参照火电、水泥等行业烟气氮氧化物控制经验，一般采用选择性催化还原法([SCR](http://huanbao.bjx.com.cn/tech/search_hyt0_hys0_zn0_keySCR.html))、选择性非催化还原法(SNCR)等脱硝技术，但烧结烟气温度较低，通常在180℃以下，难以达到传统脱硝催化剂反应的温度，依靠GGH换热无疑大大增加了系统能耗，且冶金行业不同于电力行业，未有脱硫或脱硝电价补贴，因此大大增加了运行成本。

**1.半干法(湿法)脱硫除尘+活性炭+SCR(低温SCR)协同净化**

半干法(湿法)脱硫+SCR脱硝工艺成功应用于电力行业，脱硫效率≥95%，脱硝效率为70%~85%。该组合工艺技术成熟，污染物脱除效率高，适用性强，可满足最新的排放标准，尤其适用于目前我国已建成烧结脱硫的实际情况，业主只需增设脱硝部分即可实现联合脱除，无需推倒重来。但主要问题是，目前商业催化剂催化活性温度窗口为280℃~400℃，而半干法脱硫出口温度为100℃~140℃，湿法脱硫出口温度更低，因此若想移植此工艺至烧结脱硝应用，将烟气加热至催化剂活性温度窗口，势必会大大增加能耗，且复杂的烧结烟气成分对催化剂的使用寿命和维护成本都会构成较大影响。而目前仍处于实验室或中试规模的Mn基、Cu基等低温SCR脱硝催化剂的抗中毒性能还有待检验。活性炭通过吸附Hg0来实现对汞的脱除，但吸附效率相对较低。二噁英在高效除尘过程中可实现部分脱除，并通过后续的吸附或者催化分解可进一步去除。目前，由浙大能源工程学院研制的CDS-FGD+SCR协同技术已通过中试试验，获得了良好效果。

**2.活性焦(炭)移动床协同净化**

活性焦(炭)协同净化以物理-化学吸附和催化反应原理为基础，能实现一体化脱硫、脱硝、脱二噁英、脱重金属及除尘的烟气集成深度净化，解析二氧化硫制硫酸，而氮氧化物则在还原剂氨的气氛下，经由催化作用生成了无害的氮气和水，整个反应过程无废水、废渣排放，无二次污染，是适应烧结烟气脱硫和集成净化的先进环保技术。从日本住友在太钢450m2烧结机上兴建的国内首套全进口活性焦协同净化项目，到由上海克硫、中冶北方于江苏永钢2号450m2烧结机建成的首套自主知识产权的活性焦一体化脱除技术，表明我国已在此领域有了较大突破，投资和运行成本均有较大幅度的降低，理论上可实现90%以上的脱硫效率与50%以上的脱硝效率，虽然仍存在较多实际问题，如运行稳定性，但此法作为目前唯一在国内具备成功应用案例的协同治理工艺，随着进一步的摸索改进，可作为一种较适用的治理技术。

**3.新型一塔式固定床干法联合净化**

此工艺由北京科技大学环境工程系大气污染防治梯队研发，依靠层进式的脱硫—脱硝—脱汞—脱二英一塔式净化技术路线。首先，经除尘后的烧结烟气通过高硫容的活性焦实现对二氧化硫的高效脱除;随后，利用双功能强氧化催化剂，实现进一步的脱汞、脱二噁英;

最后，采用高效低温SCR催化剂，实现对氮氧化物的低温脱除。目前，该工艺已完成实验室测试，在≤150℃的条件下取得了脱硫、脱二英效率≥90%，脱硝、脱汞效率≥70%的优良活性。高硫容活性焦可减少其再生频率，提升其机械性能，减少损耗;双功能催化氧化材料(不使用卤素氧化剂)，促使一氧化氮被部分被氧化为二氧化氮，为下一步低温SCR脱硝创造有利条件。该工艺尚需进行工程实践测试，以此来检验其对实际烧结烟气复杂成分的抗性，结合实验数据进一步探讨应用此项技术实现烧结烟气协同治理的可能性。

**4.臭氧氧化+催化液相吸收净化**

该工艺主要是先将烟气中的一氧化氮通过臭氧的强氧化作用转变为二氧化氮，同时部分Hg0也会转变为Hg2+，再将烟气引入湿式洗涤塔中参与反应，脱除二氧化硫和二氧化氮等酸性气体污染物的同时，在双效催化剂的作用下，烟气中含有的剩余Hg0也会转变为Hg2+，二噁英也将分解生成二氧化碳从而一并经由液相吸收，实现协同净化，理论上可获得脱硫效率≥95%、脱硝效率≥80%的较优参数。此工艺原理看似简单，但对于强氧化剂臭氧添加量尚不能做到精确控制，量少会导致整个反应脱除效率下降，过多则会带来臭氧逃逸的严重二次污染，因此虽然本方法可以通过对现有的湿法脱硫进行改造予以实现，但是对诸如臭氧逃逸、固体废弃物处置等现实问题的影响，仍需进一步论证解决。