

钢铁行业烧结烟气脱硫现状及发展

王青 许艳梅

(北京中冶设备研究设计总院有限公司 北京 100029)

摘要 介绍了钢铁行业二氧化硫污染现状,烧结烟气的特点及主要控制技术,结合钢铁企业烧结烟气特点,介绍了目前几种烧结烟气脱硫技术,并对国内烧结烟气脱硫技术发展趋势进行展望。

关键词 烧结烟气 脱硫技术 二氧化硫 现状

Present Situation and Trends of the Sintering Flue Gas Desulphurization in Iron and Steel Industry

Wang Qing Xu Yanmei

(Beijing Metallurgical Equipment Research & Design Corporation Limited of MCC Group, Beijing 100029)

ABSTRACT The situation of pollution and control technology in SO_2 discharge at iron and steel industry is described in this article. Combined with the characteristics of sintering flue gas of iron and steel industry, several kinds of sintering flue gas desulphurization technique are introduced, and at the same time, analysis the feature and development trend of these technologies in china

KEYWORDS Sintering flue gas Desulphurization technique SO_2 Present situation

1 引言

钢铁行业是国家的基础产业,又是高能耗、高排放、增加环境负荷源头的行业。其二氧化硫排放量占工业排放总量的 8%以上,仅次于火电行业,并仍在逐年增加,未能有效遏制。烧结工艺过程排放的二氧化硫量约占钢铁企业生产系统的 60%,控制烧结机生产过程二氧化硫的排放,是钢铁企业二氧化硫污染控制的重点。随着烧结矿产量大幅度增加和烧结机的大型化发展,单机废气量和二氧化硫排放量随之增大,国家“十一五”将“主要污染物排放总量减少 10%的目标”确定为约束性指标,要求钢铁行业烧结机烟气脱硫等脱硫工程形成脱硫能力 30 万吨。国务院最近出台的钢铁产业调整和振兴规划也把烧结烟气脱硫列入钢铁产业技术进步与技术改造专项所支持的重点项目。因此,烧结烟气脱硫是钢铁行业二氧化硫污染减排的关键,也是中国污染减排的重要举措。

2 钢铁行业烧结烟气脱硫的特点

钢铁行业烧结烟气是烧结混合料点火后随台车运行,在高温烧结成型过程中产生的含尘废气。烟量大、

含尘浓度高、二氧化硫浓度低、含有 HF、HCl 重金属、二恶英等多种污染物成分,并且,烟气量和二氧化硫含量波动很大,这些特点都有别于电力行业燃煤机组烟气。因此烧结烟气脱硫不能简单地移植燃煤机组烟气脱硫工艺,必须统筹兼顾烧结烟气的系统特点,科学合理地选择脱硫工艺。

目前,中国钢铁厂烧结烟气脱硫尚处于起步阶段,设施投资巨大,运行成本较高严重限制了烟气脱硫工作的进展。其次,烧结烟气脱硫副产物至今还没有找到很好的利用渠道,副产品的安全处置也是一个普遍存在的问题,同时烧结烟气中的硝化物和二恶英等多种污染物的治理也应当协同治理,都需要慎重对待。

因此,钢铁厂实施烧结烟气脱硫,技术难度大、投资和运行成本高,要满足环保要求,必须借鉴国外成功经验,结合国情,开发应用适合烧结特点的低投资、低运行成本,资源可回收的脱硫工艺。

3 现有烧结烟气脱硫技术

烧结烟气二氧化硫的控制方法主要有低硫原料配入

法、高烟囱扩散稀释法和烟气脱硫法。烧结烟气中的二氧化硫是烧结原料中的硫在高温烧结过程中被空气氧化而成的。如果能适当选择配入含硫低的原料,将可实现对二氧化硫的排放量,但是这会使原料来源受到一定的限制,增加烧结矿的生产成本。高烟囱扩散稀释也已经不符合环保要求,因此,烟气脱硫法是治理烧结烟气二氧化硫污染的最有效方法之一。

烟气脱硫方法按工艺特点分为湿法、半干法和干法三种,按脱硫产物是否回收分为抛弃法和回收法^[1]。目前世界上烟气脱硫装置的数量、容量和技术水平上以日本和美国居领先地位。在这两个国家的烟气脱硫大多数采用湿法烟气脱硫技术,其中以石灰或石灰石湿式洗涤法的比例都占一半以上,在美国甚至达到了85%以上^[2]。进入20世纪80年代以后,考虑到资源的综合利用,烧结烟气脱硫技术均向回收利用资源的方向发展。

3.1 钙法

钙法系列的脱硫技术有广泛应用的石灰石-石膏法,以及由此衍生的双碱法、钢渣石膏法等等,其本质是利用钙元素将气相中的硫元素转移到固相。

石灰石-石膏法技术成熟、运行状况稳定,且脱硫效率高、吸收剂成本低廉易得、所得产物石膏可以作为建筑材料,但是需要消耗大量的水,容易造成结垢堵塞,并且其副产物石膏在我国的销路不好,仍旧会造成二次污染。

钢渣石膏法^[3]是利用炼铁转炉的废钢渣制成的钢渣乳液,副产品是含大量杂质的石膏。该法利用了废渣,减少了石灰石粉的用量,从而降低了成本^[4],但易结垢,产品不易利用。

双碱法种类很多,其中最常用的是钠钙双碱法。双碱法脱硫技术是在石灰法基础上结合钠碱法的特点,采用纯碱启动,塔内钠碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$)吸收 SO_2 ,塔外钙碱-石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)再生,使得钠离子循环吸收利用。该工艺也是石灰石-石膏法的变体,克服了石灰石石膏法容易堵塞的缺点,同时保证了较高的脱硫效率。

3.2 氨法

目前氨法烧结烟气脱硫技术主要是电子束氨法和氨-硫酸法。电子束氨法^[5]能同时脱硫脱硝,过程简单,不产生废水、废渣,反应副产品可作化肥,但系统安全性差,运行成本高,关键设备电子加速器和电子束反应器的国产化还未完全解决。

氨-硫酸法是日本钢管公司研制的烧结烟气脱硫技术,1976年得到工业应用。氨-硫酸法是把烧结烟气脱硫和焦化煤气脱氨相结合的一种化害为利的综合处理工艺。它以氨水为吸收剂洗涤烟气中的 SO_2 ,最终生成硫酸铵。在有焦炉的钢铁厂,采用该法具有经济效益好,脱硫效率高优点。但是由于烟气 SO_2 吸收剂是利用焦化厂的副产品氨,这就要求焦化厂的氨发生量必须与烧结烟

气中 SO_2 反应时所需的氨量保持平衡。

3.3 活性焦吸附法

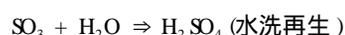
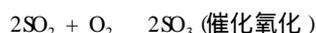
活性焦法是以炭材料为脱硫剂的技术之一。活性焦烟气脱硫技术工艺过程简单,脱硫过程不消耗水,活性焦可循环使用,副产品易加工处理,不存在废水、废渣等二次污染问题。

活性焦技术在日本的钢铁厂是成熟的技术,日本25台烧结机中有9台烧结烟气脱硫采用的是活性焦技术。烧结烟气脱硫在日本和韩国等得到了比较广泛的应用,2000年以后,烧结烟气多采用活性焦干法脱硫技术。如住友金属鹿岛厂NO.2、NO.3烧结机,新日铁名古屋厂NO.1、NO.2、NO.3烧结机,韩国浦项制铁NO.3、NO.4烧结机等。

活性焦法在脱除二氧化硫的同时,能不同程度地脱除废气中的 NO_x 和重金属,装置占地面积较小,副产品经综合加工后可利用,满足更严格的环保要求。但是存在脱硫剂容量小、脱硫设备通量低、再生温度较高,除尘要求较高等问题。

3.4 新型活性炭法

新型活性炭法烧结烟气脱硫技术(新型炭法)是利用炭基脱硫剂(活性炭、活性焦、活性炭纤维等)吸附烟气中 SO_2 并将其进一步氧化为硫酸,脱硫过程如下:



新型炭法与活性焦法同属活性炭法脱硫技术,但是脱硫原理不同,活性焦法单纯利用脱硫剂的物理吸附性能,需要独立配套的脱附再生装置。而新型炭法变吸附为催化,同时采用原位水洗再生、多单元并联运行方式。新型炭法在电厂 $5 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 烟气工业装置成功运行基础上,采用中国自主研发的新型炭材料、新型炭床与新脱硫工艺,已列为国家重大高新技术产业化项目。

炭法脱硫技术具有不脱脱硫剂消耗少、运行费用低、脱硫产物可以多种形式回收利用等有点,能适应不同的市场需求,设备相对较少,工艺流程相对简单。因此,炭法脱硫技术被认为是极具前景的烟气脱硫技术成为各国竞相研究开发的重要技术,但是由于传统的炭法脱硫技术存在脱硫容量低、脱硫速率慢、再生频繁等缺点,阻碍了其工业推广应用。

4 烧结烟气脱硫工艺综合评价

理想的烧结烟气脱硫工艺应该是技术成熟可靠、风险小、投资省、运行成本低、脱硫剂来源广泛、副产品易于处理并且不会产生二次污染,能回收高质量有广阔应用市场的脱硫副产品,占地面积小且符合循环经济理念要求。表1对几种主要烟气脱硫工艺技术经济指标综合比较。

表 1 不同烟气脱硫工艺技术经济指标综合比较

	石灰石-石膏法	氨-硫酸铵法	钠碱吸收法	活性焦吸附法	新型炭法
工艺成熟度	成熟	成熟	成熟	较成熟	较成熟
工业应用情况	运用多,技术已国产化	运用多,技术已国产化	西方国家应用较多	国内较少,技术初步国产化	主要在日本、德国
工艺复杂程度	流程长,复杂	流程长,较复杂	流程长,复杂	流程短,较简单	流程短,简单
工程投资	较大	较大	较大	较大	较大
占地面积	较大	较大	较大	较少	较少
运行费用	较高	副产品有市场则较低	较高	较高	较少
脱硫剂	石灰石	液氨或浓氨水	石灰	活性炭吸附	H ₂ O
脱硫剂来源	外购	废氨水或外购	外购	外购	
副产物	石膏	硫酸	石膏	硫酸或硫磺	硫酸
能否去除其它污染物	不能	不能	不能	能	能
二次污染	有脱硫石膏	操作不当氨会逸出	有废水,废渣	无	无
国内成功案例	宝钢,梅钢	柳钢,杭钢		太钢	

5 结论与建议

目前,中国正处于“十一五”阶段,建设和谐社会,环境保护与经济建设协调发展是重要的观念转变。走循环经济之路,实现污染治理、环境保护与资源回收利用相统一是实现环境保护与经济建设协调发展的必然趋势^[6]。而烧结烟气技术各种各样,因地制宜,针对各烧结厂的具体情况选用经济合理、技术可行的脱硫工艺至关重要。

1)钢铁企业选择烧结烟气脱硫应综合考虑技术的优劣势、投资、运行成本、脱硫装置布置、副产物的综合利用、脱硫剂的来源和风险等因素,进行技术经济综合比较,并结合企业自身情况,合理、慎重地选择烧结烟气脱硫工艺。在满足减排 SO₂ 总量及达标的条件下,充分考虑副产品的利用问题,实现循环经济运行模式,使企业在治理环境的同时,减少企业的经济负担。

2)目前影响中国烧结烟气脱硫技术应用的主要障碍之一就是脱硫成本问题。全部引进国外先进的脱硫技术以及国外先进的脱硫设备,投资大,运行成本高,给企业带来较重的经济负担。氨-硫酸法可以用焦化氨源“以废治废”,降低运行成本,适合于配备焦化厂的大型钢铁联合企业建设。

3)除氨-硫酸法外,如果能利用转炉除尘水为吸收剂脱除烧结烟气中的二氧化硫,也能降低成本,不仅可以脱除二氧化硫,而且可以改善循环水质,不失为一种“以废治废、变废为宝”的方法。转炉除尘水中流失的 Ca²⁺ 含量相当多,pH值高达 12,是一种高碱度废水,这些碱性物

质是宝贵的资源,若能充分利用,则可大量减少外购石灰石量。同样,转炉钢渣中也含有大量 CaO,如果可以将其合理利用,也是一种“以废治废”的好方法。

4)钢铁厂产生的烧结烟气中,二氧化硫浓度变化很大,其头部和尾部二氧化硫含量较低,中间部分浓度较高。为了减少脱硫装置的规模,可以只将含二氧化硫浓度高的烧结烟气引入脱硫装置。

参考文献

- [1] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱销技术及工程实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] 李辉, 尹话强, 刘勇军, 等. 烟气脱硫与循环经济. 资源开发与市场, 2005, Vol 21 (6): 527 ~ 530
- [3] 张同文. 钢铁联合企业二氧化硫减排与控制. 工业安全与环保, 2004, Vol 30 (7): 37 ~ 38
- [4] 刘建秋, 郑轶荣, 付翠彦, 等. 钢渣脱出烧结烟气中二氧化硫的实验研究. 环境污染治理技术设备, 2006, Vol 7 (8): 104 ~ 106
- [5] 李喜, 李俊. 烟气脱硫技术研究进展. 化学工业与工程, 2006, Vol 23 (4): 351 ~ 354
- [6] 姚雨, 郭占成, 赵团. 烟气脱硫脱销技术的现状与发展. 钢铁, 2003, Vol 38 (1)

(收稿日期: 2010 - 03 - 14)

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告