

钢铁工业烟气脱硝技术应用进展及前景

张柏林^{1,2,3)}, 洪 华²⁾, 王天球²⁾, 张新远¹⁾, 邬博宇¹⁾, 刘 波¹⁾, 张深根¹⁾✉

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083 2) 建龙钢铁控股有限公司, 唐山 064200 3) 北京科技大学顺德创新学院, 佛山 528399
✉通信作者, E-mail: zhangshengen@mater.ustb.edu.cn

摘 要 氮氧化物(NO_x)已成为我国首要大气污染物, 钢铁工业是工业源 NO_x 排放的主要来源. 烧结、球团、炼焦等工序是钢铁工业 NO_x 超低排放改造的重点, 但其烟气特性与火电厂烟气存在差异, 烟气脱硝技术不能完全照搬现有燃煤锅炉脱硝工艺. 目前, 选择性催化还原(SCR)、活性炭(焦)(AC)吸附催化、臭氧(O_3)氧化协同吸收等技术已在烧结、球团、炼焦等工序成功应用, 并均取得了良好效果. 本文针对钢铁工业超低排放的迫切需求, 梳理了钢铁工业烧结、球团、炼焦等主要工序的现有烟气脱硝技术及其应用, 重点总结并对比分析了 SCR 技术、AC 吸附催化和 O_3 氧化协同吸收技术的应用进展及优劣势. 其中, SCR 技术正逐步成为钢铁工业脱硝市场的主流技术, 占比超过 70%, 因此脱硝催化剂及其再生具有长期巨大的市场需求. AC 吸附催化和 O_3 氧化协同吸收等新型技术因其适用温度低, 无需烟气升温等, 在钢铁工业越来越受到青睐, 将逐步得到更多钢铁企业的支持.

关键词 氮氧化物; 钢铁工业; 超低排放; 选择性催化还原; 活性炭; 臭氧

分类号 X511

Progress and prospects of flue gas deNOx technology for the iron and steel industry

ZHANG Bolin^{1,2,3)}, HONG Hua²⁾, WANG Tianqiu²⁾, ZHANG Xinyuan¹⁾, WU Boyu¹⁾, LIU Bo¹⁾, ZHANG Shengen¹⁾✉

1) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) Jianlong Steel Holdings Co. Ltd., Tangshan 064200, China
3) Shunde Innovation School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, China
✉ Corresponding author, E-mail: zhangshengen@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT Nitrogen oxides (NO_x) are the primary air pollutant in China. The iron and steel industries have become the primary industrial sources of NO_x emissions in China. The NO_x emissions from iron and steel industries account for 27.3% of all industrial NO_x emissions from sources nationwide, surpassing thermal power generation and cement manufacturing. Over the past ten years, China's iron and steel industry has achieved tremendous results in flue gas desulfurization, but a huge gap in denitrogenate (deNOx) still remains. In 2019, the Ministry of Ecology and Environment and other departments jointly issued "Opinions on Promoting the Implementation of Ultra-low Emission in the Iron and Steel Industry", which promoted the retrofitting of ultra-low emission in the iron and steel industry. Sintering, pelleting, coking, and other processes are the focus of retrofitting for NO_x emissions. Because their low-temperature flue gas contains several contaminants that differ from the flue gas of thermal power plants, they cannot completely copy the existing deNOx technology for the coal-fired boiler flue gas of thermal power plants. At present, selective catalytic reduction (SCR), activated carbon (AC) adsorption catalysis, ozone (O_3) oxidation and absorption, and other technologies are used in sintering, pelleting, and coking processes. These technologies have achieved good results. Herein, we investigated the existing flue gas deNOx technologies for sintering, pelleting, and coking processes in iron and steel industries and analyzed the advantages and disadvantages of SCR technology,

收稿日期: 2022–11–26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52204414); 佛山市人民政府科技创新专项资金资助项目(BK22BE001); 北京科技大学顺德创新学院博士后科研资助项目(2020BH012); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-20-097A1Z)

AC adsorption catalysis, and O_3 oxidation and absorption technologies. The SCR technology has high efficiency and reliable performance, but the operation process requires heating of the flue gas, which uses large amounts of blast furnace gas or coking oven gas, and the service life of the catalyst is typically approximately three years. The waste SCR catalysts are recognized as HW50 hazardous waste. AC adsorption catalytic technology can simultaneously desulfurize and deNO_x; its operating temperature is low without flue gas reheating. The by-product of H_2SO_4 can be utilized, and the waste AC produced can be directly used for sintering or coking, while its deNO_x efficiency is low. O_3 oxidation and absorption technologies have a low initial investment cost and require little floor space. However, their operating cost is relatively high, and the coabsorption of NO_x and SO₂ makes the desulfurization ash mixed with nitrate, which increases the difficulty of comprehensive utilization. Finally, we analyzed the application possibilities of SCR and other technologies, providing a reference for the development and selection of deNO_x technologies for flue gas from the iron and steel industry.

KEY WORDS nitrogen oxides; iron and steel industry; ultra-low emission; selective catalytic reduction; activated carbon; ozone

氮氧化物(NO_x)是我国首要大气污染物,可造成雾霾、酸雨、光化学烟雾等多形式污染,2020年全国各领域NO_x排放总量仍有1019.66万吨(其中工业源排放量为417.5万吨),已成为我国大气污染物减排的重点对象^[1]。自2011年颁布实施《火电厂大气污染物排放标准(GB13223—2011)》及2015年发布《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》后,我国燃煤电厂已逐步实现全面超低排放。钢铁工业已成为工业源NO_x排放的重要来源^[2]。《2020年中国生态环境统计年报》数据显示,2020年我国黑色金属冶炼和压延加工业NO_x排放量为92.9万吨,占比全国工业源NO_x排放量的22.3%,超过火力发电企业的61.2万吨和水泥制造业的72.2万吨^[3]。

钢铁冶炼工序复杂、流程长,原料场、烧结、球团、炼焦、炼铁、炼钢、轧钢、自备电厂等生产环节均存在包括NO_x在内的多种大气污染物有组织或无组织排放情况。2019年,生态环境部等五部门联合发布了《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》,正式对钢铁工业提出超低排放改造的要求。因此,目前钢铁工业烟气脱硝的市场需求迫切、体量巨大^[4-5]。烧结、球团、炼焦等工序烟气是钢铁工业大气污染物的重要来源,是NO_x超低排放改造的重点,但其烟气特性与火电厂烟气存在差异,烟气脱硝技术不能完全照搬现有燃煤锅炉脱硝工艺^[6-7]。目前已有多种烟气脱硝技术在烧结、球团及炼焦等工序成功应用,主要包括选择性催化还原(Selective catalytic reduction, SCR)技术、活性炭(焦)(Activated carbon, AC)吸附催化技术、臭氧(O₃)氧化协同吸收技术等^[8]。本文综述了烧结、球团、炼焦等主要工序的烟气脱硝技术应用进展,对比分析了各工艺方案的优劣并分析了其发展趋势,深入分析了钢铁工业脱硝市场容量及前景。

1 钢铁工业大气污染物排放标准

2012年,我国针对钢铁工业的烧结、球团、炼铁、炼钢、轧钢等工序发布了《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准(GB28662—2012)》、《炼铁工业大气污染物排放标准(GB28663—2012)》等系列强制性标准,规定了现有烧结、球团设备的NO_x排放浓度限值为500 mg·m⁻³。2018年,生态环境部等部门联合发布了《钢铁企业超低排放改造工作方案(征求意见稿)》,首次针对钢铁工业提出了超低排放改造的要求,从此拉开了我国钢铁工业超低排放的改造的序幕。同年,作为钢铁工业重心的河北省率先发布了《钢铁工业大气污染物超低排放标准(DB 13/2169—2018)》和《炼焦化学工业大气污染物超低排放标准(DB 13/2863—2018)》。2019年,生态环境部发布了《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》,明确了钢铁工业各生产工序的超低排放限值,规定烧结、球团的NO_x超低排放限值为50 mg·m⁻³,并要求京津冀及周边地区、长三角地区、汾渭平原等重点区域钢铁企业在2025年底前基本完成超低排放改造,同时期全国力争80%以上产能完成改造。随后,全国各省纷纷出台钢铁企业超低排放改造实施指南和排放标准,大力推动钢铁工业大气污染治理。表1列出了我国钢铁工业各工序NO_x的国家及部分省份超低排放标准。全国各省钢铁工业超低排放改造要求在《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》的基础上加快加严,大力推进了钢铁工业超低排放改造,同时也给钢铁工业企业增加了环保压力,给NO_x超低排放技术提出了更高的要求。

2 钢铁工业烟气脱硝技术应用进展

2.1 概述

钢铁工业NO_x的来源主要是煤、焦、矿等原

表 1 我国钢铁工业 NO_x 超低排放标准

Table 1 Ultra-low emissions of NO_x for the iron and steel industry in China

Implemented region	Limit of NO _x emission for production processes (specific equipment)/(mg·m ⁻³)					Criterion number
	Sintering/pelletizing (sintering head/pellet firing machine)	Blast furnace ironmaking (hot blast stove)	Steel-smelting (lime and dolomite kiln)	Steel rolling (heat treatment furnace)	Coking (coke oven chimney)	
Nation	500, 300 (new project)	300		350, 300 (new project)	240, 200 (new project)	GB 28662—2012, GB 28663—2012, GB 28664—2012, GB 16717—2012
Nation	50	200		200	150	(2019) No.35
Shanxi	50	200	200	200		DB14/2249—2020
Tianjin	50	200	150	200	150	DB12/1120—2022
Hebei	50	150	150	150	130	DB13/2169—2018, DB13/2863—2018
Shandong	50	150		150	100 (key area), 150 (general area)	DB37/990—2019, DB37/2376—2019
Henan	50	150		150	100	DB41/1954—2020, DB41/1955—2020

燃料中氮元素在高温下的氧化生成,集中在烧结、球团、炼铁、炼钢、炼焦等工序,是钢铁工业烟气治理的关键难点之一^[9]。NO_x 排放控制可分为源头控制、过程减排和末端治理。《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》指出,“烟气脱硝应采用活性炭(焦)、选择性催化还原等高效脱硝技术。加强源头控制,……,高炉热风炉、轧钢热处理炉应采用低氮燃烧技术”。

高炉和焦炉煤气的净化可减少后续焦炉、高炉热风炉、热处理炉及自备电厂锅炉等燃烧过程 NO_x 等污染物的产生和排放^[10]。低氮燃烧技术在燃煤锅炉中应用广泛、技术成熟,但在钢铁工业的应用则相对较少。建龙集团山西建龙钢铁公司 1#高炉配套了顶燃式悬链线热风炉,通过采用环形燃烧器结构和均压均流格子砖技术进行低氮燃烧,通过优化热风炉内烟气流场和冷风流场,可降低 NO_x 排放平均质量浓度至 23.8 mg·m⁻³^[11]。山东钢铁股份有限公司莱芜分公司某轧线加热炉采用了低氮燃烧技术,通过空气分级减少燃料型 NO_x 和快速响应自动调节空燃比减少热力型 NO_x 生成,实现了 NO_x 排放质量浓度≤150 mg·m⁻³^[12]。唐钢美锦(唐山)煤化工有限公司某 7 m 焦炉采用烟气回配进行低氮燃烧,将回配烟气提升至 25.7% 以将烟气中含氧量(体积分数)由 6% 降至 4.9%,从而将 NO_x 生成质量浓度由 560 mg·m⁻³ 降至 247.5 mg·m⁻³^[13]。

煤气净化和低氮燃烧等源头控制和过程减排可在部分工序实现超低排放,但在烧结、球团、炼

焦以及多数情况下的炼铁、炼钢等工序还不能完全满足超低排放要求。SCR 技术、AC 吸附催化技术和 O₃ 氧化吸收技术等仍是钢铁工业脱硝市场的主流技术^[4]。

2.2 选择性催化还原 (SCR) 技术

SCR 技术为工业烟气脱硝领域技术最成熟、应用最为广泛的技术,是各省市建议采用的高效烟气脱硝技术之一,其原理是在催化剂作用下 NO_x 经 NH₃ 选择性还原生成 N₂ 和 H₂O (4NH₃ + 4NO + O₂ → 4N₂ + 6H₂O)^[14-15]。SCR 技术的适应性和稳定性均取决于脱硝催化剂,现有工程应用的脱硝催化剂主要为 V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂ 催化剂,此外还有部分锰基、稀土基等脱硝催化剂的工程应用报道,适用温度已实现在 180 ℃ 以上的烟气脱硝^[16-18]。在烧结、球团等工序烟气净化中采用 SCR 脱硝技术,其工艺路线一般为“湿法/半干法脱硫/AC 吸附+除尘+SCR 脱硝”,脱硫、除尘后烟气温度一般为 60 ~ 110 ℃,需进一步经烟气换热器(Gas gas heater, GGH)和加热炉升温后方满足现有脱硝催化剂适应温度^[19]。因此,钢铁工业烟气采用 SCR 技术脱硝面临的重要难题是现有脱硝催化剂难以适应低温脱硝,需消耗大量高炉煤气或焦炉煤气进行烟气升温,极大地增加了烟气脱硝成本。

首钢迁钢球团链篦机-回转窑为满足超低排放要求,将半干法脱硫剂由生石灰 CaO 改为了熟石灰 Ca(OH)₂,同时采用 SCR 脱硝技术控制 NO_x,通过计算流体动力学(Computational fluid dynamics,

CFD)模拟优化烟气流程和温度场,使顶层催化剂入口截面烟气温度分布偏差控制在 $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内,通过氨逃逸精准控制技术优化入口氨氮摩尔比偏差小于2.47%,最终实现了SCR脱硝装置出口 NO_x 质量浓度长期稳定低于 $40\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [20]。

宝钢炼铁厂某 600 m^2 级烧结机为实现超低排放,采用了源头控制、过程减排和末端治理协同的技术方案,源头通过采用低硫矿石和低硫低氮材料,过程通过改善烧结的透气性、合理设置点火空气过剩系数和控制烧结终点位置等抑制污染物形成,并进一步采用末端治理方能实现超低排放;末端治理在两台烧结机分别采用了“方案1:四电场高效静电除尘+AC二级吸附协同净化+制酸及废水预处理”和“方案2:四电场高效静电除尘+半干法脱硫除尘+中温SCR脱硝”两条净化路线,工程实施效果表明方案1和方案2的 NO_x 排放分别低于 $60\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,方案1产生的副产物较少且易于综合利用,但其投资和运行成本更高,方案2产生的脱硫灰和废脱硝催化剂则较难处置[21]。宝钢湛江钢铁炼铁厂1号和2号 550 m^2 烧结机烟气均采用了“AC脱硫+ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温SCR脱硝”, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 原烟气经GGH换热后温度为约 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$,再经加热炉升温至约 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后经钒钨钛系催化剂脱硝,出口 NO_x 质量浓度可控制在约 $30\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (标况),实现了稳定的超低排放[16]。由此可见,SCR技术具有比AC吸附催化等其他技术更好的脱硝效果。

山西五麟煤焦开发有限责任公司焦炉烟气采用了SCR技术脱硝,烟气温度为 $170\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,烟气量为 $24\times 10^4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (标况),原烟气中 NO_x 、 SO_2 和粉尘质量浓度分别为约 $1000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、约 $350\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $30\sim 60\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,采用了高孔蜂窝陶瓷涂层式脱硝催化剂,用量仅为 30.38 m^3 ,实现了出口 NO_x 排放质量浓度平均值为约 $10\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [22]。催化剂设计参数见表2。

李永光等[23]和冀岗等[24]在山西太钢炼铁厂 450 m^2 烧结机AC脱硫脱硝后引出 $2.5\times 10^4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$

的烟气,进行低温SCR脱硝催化剂半工业化试验,引出烟气温度为 $120\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$,通过蒸汽加热至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行低温脱硝,采用三层板式催化剂,并同时配备超声和耙式吹灰器,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下连续60 d的平均脱硝效率大于85%,出口 NO_x 质量浓度稳定在 $50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下,但因积灰导致脱硝反应器进出口压差上升了90 Pa;分析表明AC脱硫脱硝后烟气中 SO_2 质量浓度低于 $35\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_2 对催化剂性能影响较小,但是AC磨损产生的粉尘可糊堵催化剂孔道,致催化剂失活。因此,采用“AC+低温SCR脱硝”工艺时,应优化吹灰系统,并选用大孔、抗堵灰能力强的催化剂。

总体而言,SCR技术是当前最为成熟、稳定的烟气脱硝技术,采用SCR技术较易达到超低排放要求,但现有脱硝催化剂的工作温度高,而烧结、球团等烟气温度低,经脱硫后烟气通常需消耗大量煤气以进行烟气升温,从而增加了脱硝成本;脱硝催化剂的设计寿命一般为3年左右,报废后成为HW50危险废物,需交由具备危险废物经营许可的单位进行处理[25]。目前废弃脱硝催化剂具有较好的经济价值,可以一定的价格售卖给相关处置单位,但仍有较多报废后品相较差的废催化剂需要付费处理。

2.3 活性炭(焦)吸附催化技术

活性炭(焦)具有比表面积和孔容大、热稳定性和吸附能力强等特性,是良好的污染物吸附剂[26]。AC吸附催化技术的原理是物理化学吸附和催化氧化与还原,在 $120\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下将 SO_2 吸附或吸附氧化进而形成 H_2SO_4 脱除,将 NO_x 吸附并催化还原为 N_2 脱除,再在 $390\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下解吸再生,可实现 SO_2 、 NO_x 、二噁英、重金属及粉尘等多污染物协同治理[27-29]。因此,在脱硝方面,AC法和SCR法均是以 NH_3 将 NO_x 选择性催化还原为 N_2 ,只是催化媒介不同,但AC吸附催化技术的脱硫效率高,脱硝效果稍差[30]。AC吸附脱硫脱硝工艺流程可大致分为AC吸附(氧化)脱硫、AC

表2 山西五麟煤焦脱硝催化剂设计参数[22]

Table 2 Design parameters of catalysts for Shanxi Wulin Coal Coke Co., Ltd. [22]

Catalyst's type	Hole density	Thermal expansion coefficient/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Compressive strength/MPa	Size of catalyst/(mm $\times$ mm $\times$ mm)	Pitch/mm	Density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Cordierite honeycomb ceramic coating	100 holes per inch	$\leq 1.6\times 10^{-6}$	Axial ≥ 15 ; radial ≥ 2	150 $\times$ 150 $\times$ 125	2.5	600-700
Components	Operating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Amount of catalysts/ m^3	Arrangement	Catalyst layers	Gaseous hourly space velocity/ h^{-1}	Designed life/h
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Cordierite}$	250-350	30.38	60 $\times$ 60 units per layer	3+1	6000-7000	24000

吸附(还原)脱硝和解析再生三个主要环节。根据烟气和 AC 运动方式可分为烟气与 AC 垂直交叉

运动的错流式和竖直相向逆流的逆流式两种工艺, 图 1 显示了烧结烟气 AC 净化工艺流程^[31]。

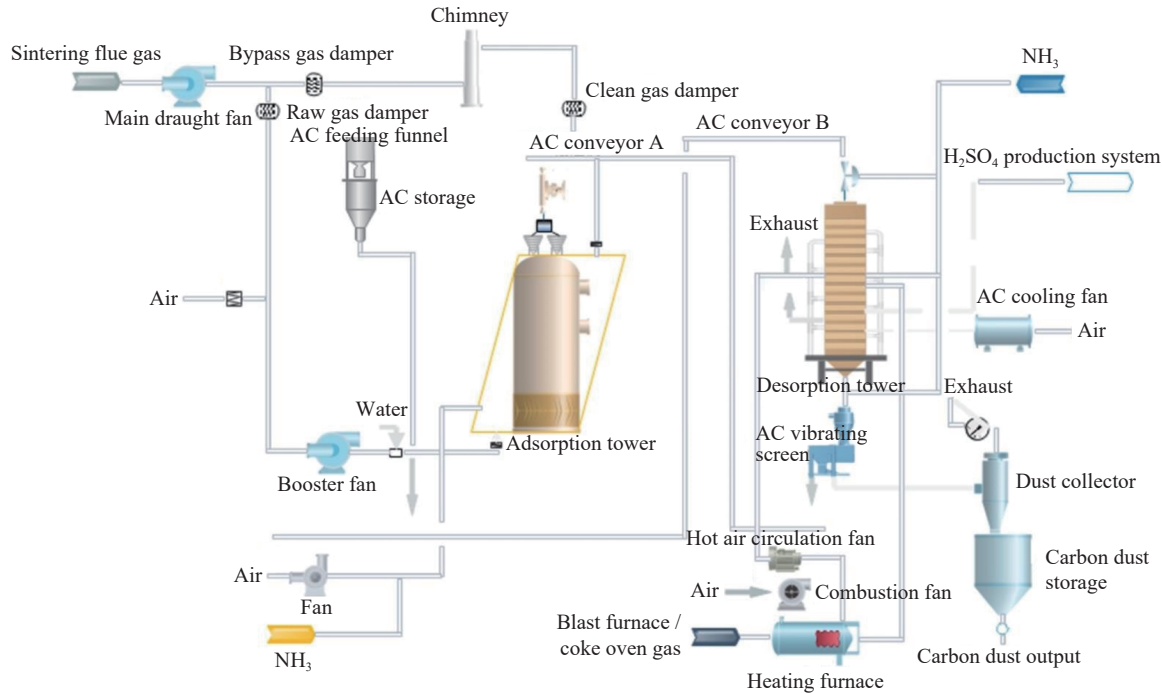


图 1 烧结烟气活性炭净化工艺流程^[31]

Fig.1 Purification process of activated carbon from sintered flue gas^[31]

河钢邯钢东区烧结机采用了逆流式 AC 选择性催化还原(CSCR)净化烧结烟气工艺, 实现了 SO_2 质量浓度由 $700 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况) 以上降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况) 以下, NO_x 质量浓度由入口的 $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况) 左右降至 $40 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况) 左右, 其脱硫效率显著高脱硝效率, 但均达到了超低排放要求; 该 CSCR 系统固定设备投资 2.5 亿元, 附加初装 AC 的 0.6 亿元, 投运后吨矿运行成本为 16.19 元, 运行成本构成如图 2 所示^[32]。

郭雅楠^[33] 分析了某焦炉烟气的 AC 吸附设施

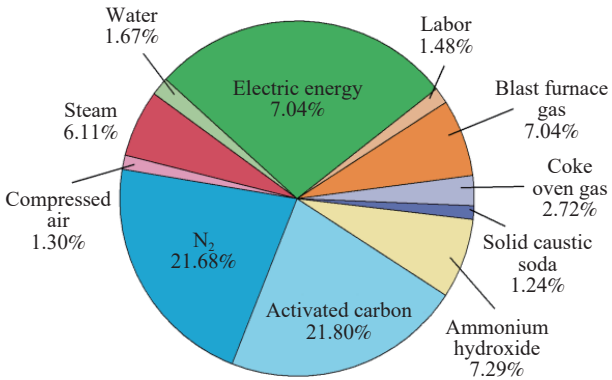


图 2 逆流式 CSCR 系统运行成本构成^[32]

Fig.2 Composition of running cost of reverse-flow carbon selective catalytic reduction system^[32]

及其运行效果, 该设施包括烟气系统、吸附塔、解析塔、物料输送系统、AC 卸料贮存系统、喷氨系统、液化 SO_2 制备系统和除尘站等, AC 吸附设施烟气入口为 $130 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$, 运行后硫、尘、硝排放的质量浓度分别低于 $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况)、 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况)、 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况)。因损耗 AC 粉末可回收进煤场作为煤焦原料, 该工艺无废渣产生。表 3 显示了该工艺 AC 及其他介质的年消耗量。

武钢焦化 6 台顶装焦炉超低排放改造后, 均配置了 AC 吸附设施, 每套吸附设多个吸附塔模块和 1 座解吸塔, 焦炉烟气经吸附塔除尘、脱硫和脱硝后, 经焦炉烟囱排入大气, 吸附饱和的 AC 经解吸塔高温解吸后, 返回吸附塔循环利用; 投运后烟尘、 SO_2 和 NO_x 排放质量浓度分别低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况)、 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况) 和 $120 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况)^[34]。安阳钢铁焦化厂焦炉烟气净化使用了 AC 吸附技术, 焦炉烟道气原烟温为 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 在总管喷入质量分数为 18% 的氨水后进行余热利用, 将烟温控制在 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 进入 AC 吸附塔, 吸附塔中 SO_2 与 O_2 和 H_2O 作用转化为 H_2SO_4 , NO_x 与 NH_3 发生选择性催化还原反应转化为 N_2 和 H_2O , 颗粒物则在惯性碰撞和拦截过滤作用下脱除, 硫、硝、尘均实现了超低排放; 随后净烟气经换热升温后排出, 吸附后的 AC 加热至

表3 活性炭及介质消耗量^[33]

Table 3 Consumption of activated carbon and others^[33]

Project	Annual consumption	Convert coefficient	Convert to standard coal/GJ
Activated carbon	701 t	29.3 MJ·kg ⁻¹	20529
Electric energy	1594×10 ⁴ kW·h	3.6 MJ·kW·h ⁻¹	57399
NH ₃	1251 t	11.7 MJ·kg ⁻¹	14662
Coke oven gas	455×10 ⁴ m ³	16.7 MJ·m ⁻³	76176
Compressed air	1226×10 ⁴ m ³	1.0 MJ·m ⁻³	12249
N ₂	701×10 ⁴ m ³	11.7 MJ·m ⁻³	82157
steam	26280 t	3.8 MJ·kg ⁻¹	99023
water	10512 t	4.2 MJ·kg ⁻¹	44044
Total			406250

400 ℃ 解吸出 SO₂, 并经多步反应制备为 (NH₄)₂SO₄^[35].

联峰钢铁 2 号 450 m² 烧结机采用了活性焦脱硫脱硝技术, 烟气量为 108×10⁴ m³·h⁻¹(标况), 烟气温度 125±5 ℃, 入口 NO_x 质量浓度≤310 mg·m⁻³, 经活性焦吸附脱硫脱硝和 NH₃ 还原脱硝后出口 NO_x≤200 mg·m⁻³, SO₂≤100 mg·m⁻³, 解吸 SO₂ 用于制备 98% 的 H₂SO₄^[36]. 江静等^[37] 对比分析了宝武集团马钢焦炉烟气脱硫脱硝工艺, 其中 7.63 m 焦炉采用活性焦脱硫脱硝技术, 工程投资约 6050 万元, 设计处理烟气量 3.0×10⁵ m³·h⁻¹, 吨焦运行成本扣减余热蒸汽利用后为 4.37 元, 副产物 SO₂ 采用氨水吸收制成硫酸铵; 6 m 焦炉因未配备硫酸车间而采用了干法脱硫+陶瓷纤维复合滤筒脱硝除尘一体化技术, 工程投资约 3539 万元, 设计处理烟气量 1.6×10⁵ m³·h⁻¹, 吨焦运行成本高达 28.05 元, 其重要原因是滤筒脱硝需进行烟气升温, 其焦炉煤气消耗为 2.38×10⁴ m³·h⁻¹, 折合吨焦投入 9.36 元, 但其占地面积小、工程投资费用低.

总体而言, AC 脱硫脱硝技术可协同处理 SO₂、NO_x、粉尘、二噁英等多种污染物, 具有脱硫效率高、副产物 H₂SO₄ 利用价值高等特性, 失效 AC 可用于烧结、炼铁、炼焦等工序的原燃料, 但脱硝效率相对较低, 可完全满足炼铁、炼钢、炼焦等工序的 NO_x 超低排放需求, 对于烧结、球团工序则需视具体情况而定.

2.4 臭氧氧化协同吸收技术

O₃ 氧化脱硝是采用 O₃ 将烟气中 NO 氧化为水溶性强的 NO₂、NO₃ 和 N₂O₅ 等, 进而与 SO₂ 在脱硫塔中被碱性剂吸收脱除, 达到同时脱硫脱硝的目的^[38]. O₃ 在 200 ℃ 时 1 s 内分解率高达 40%, 为提高其利用率, O₃ 氧化脱硝温度均低于 200 ℃,

一般在 100 ~ 150 ℃, 该特性很好地适应了钢铁工业低温条件下脱硝的需求^[39]. O₃ 通常由 90% 以上纯氧在高压放电条件下转化生成, 因此纯氧和 O₃ 制备占 O₃ 氧化脱硝工艺的重要成本. 图 3 显示了 O₃ 氧化联合碱性吸收剂协同脱硫脱硝的大致流程及 O₃ 的主要消耗分布, 主要包括 NO 氧化为 NO₂、NO₃ 和 N₂O₅ 及亚硫酸根和亚硝酸根离子的氧化等^[40].

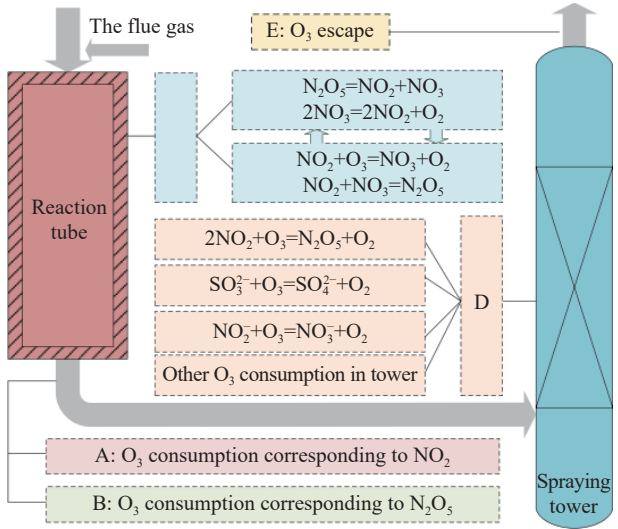
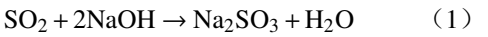


图3 O₃ 氧化协同吸收工艺的 O₃ 消耗分布示意图^[40]

Fig.3 O₃ consumption distribution schematic diagram for O₃ oxidation combined with absorption^[40]

Yamamoto 等^[41] 对流量为 10 L·min⁻¹ 的模拟烟气进行了 O₃ 氧化同时脱硫脱硝的实验研究, 采用等离子体产生 O₃, 当 O₃ 加入量为 2.2 mg·min⁻¹ 时, 可将 NO 体积分数由 100×10⁻⁶ 氧化降至 24×10⁻⁶, 随后在 NaOH 溶液中吸收 SO₂ 并与 NO₂ 反应生成 N₂ 和 NaSO₄.





Mok 和 Lee^[42] 采用 O_3 氧化将 NO 氧化为 NO_2 , 进而通过 Na_2S 还原将 NO_2 还原为 N_2 , 同时吸收还原 SO_2 , 实现同时脱硫脱硝, 且脱硝效率和脱硫效率可分别达到 95% 和 100%. 杨颖欣等^[43] 在某烧结机风机出口引出 $30000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (标况) 的烟气 (约 140°C) 旁路搭建了 O_3 氧化中试装置, 正交试验表明在相同的烟气流量和 O_3 投入量下, O_3 利用率随 NO 初始浓度的增大而增大, 即 NO 平均氧化能耗降低, 增加 O_3 投入量虽然有利于 NO 的氧化, 但会降低 O_3 利用率, 因此在实际工程中应综合考虑排放指标和成本投入。

唐钢不锈钢有限公司 265 m^2 烧结机采用“ O_3 氧化+密相半干法”脱硫脱硝, 前端通过 O_3 配合其他氧化剂两级氧化, 后端通过密相吸收塔吸收氮、硫氧化物, 实现了超低排放, 且产生的副产物中硫酸钙和硝酸钙比例提升, 可较好地用于水泥、制砖等建材行业^[44]. 梅山钢铁 3 号 180 m^2 烧结机于 2017 年改造增加了 O_3 循环氧化吸收协同脱硫脱硝设施, 通过 O_3 发生器制备 O_3 喷入烟道与烧结烟气混合, 从而将绝大部分 NO 氧化后进入已有的脱硫塔, 则 SO_2 和 NO_x 均可被碱性钙基吸收剂吸收脱除, 实现 NO_x 质量浓度由 $250 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况), 降至 $80 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况), 新增设施占地面积仅 $15 \text{ m} \times 13 \text{ m}$, 吨矿增加烟气净化成本 4.4 元 ^[45].

钟璐等^[46] 分析了某钢铁厂 300 m^2 烧结机 O_3 氧化协同脱硫脱硝技术, 以原有钙基湿法脱硫作为一级吸收塔, 前端增设 O_3 发生器, 后端增设二级吸收塔及湿电除尘, 烟气流量为 $120 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (标况), 温度约 140°C , 经 O_3 氧化后经二级吸出口达到 $\text{NO}_x \leq 30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{SO}_2 \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 脱硫副产物为石膏, 脱硝副产物硝酸钙溶液用于烧结矿混料, 在烧结过程可还原为 N_2 , 脱硫脱硝除尘运行成本为每吨矿 12.6 元 . 天柱钢铁 1 号 320 m^2 烧结机 (烟气流量 $135 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (标况)) 和 2 号 208 m^2 烧结机 (烟气流量 $85 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (标况)) 分别采用了“ O_3 循环氧化吸收协同脱硫脱硝+布袋除尘”和“SCR 脱硝+湿法脱硫+湿电除尘”工艺, NO_x 排放质量浓度均可控制到 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标况), 但 SCR 工艺在运行过程不产生副产废弃物, 而 O_3 循环氧化工艺产生硝酸钙、亚硝酸钙等副产物, 并与脱硫产物混合在一起, 处理具有一定难度; 在 NO_x 脱除成本方面, SCR 工艺脱硝成本为每吨矿 6.87 元 , 而 O_3 循环氧化吸收工艺为每吨矿

8.24 元 ^[47].

综上, 在技术适应性方面, 单一的 O_3 氧化不能实现脱硝, 必须与湿法、半干法等脱硫工艺相结合实现协同脱硫脱硝, 因 O_3 氧化温度低, 可适用于多行业低温烟气脱硝; 在设备上可节省部分投资成本, 但因纯氧和 O_3 生产能耗高, 其运行成本较高; 在副产物方面, 氧化吸收形成的硝酸盐与脱硫形成的硫酸盐混合, 使得脱硫副产物综合利用更为复杂. O_3 氧化脱硝虽然避免了氨逃逸造成的 NH_3 污染, 但同时增加了 O_3 逃逸的风险。

3 钢铁工业烟气脱硝技术对比及前景分析

2016~2021 年, 我国生铁产量从 7.01 亿吨增长至 8.69 亿吨, 粗钢产量从 8.08 亿吨增长至 10.35 亿吨, 是全球钢铁产量最大的国家. “十二五”期间, 我国烟气治理重点集中在脱硫, 黑色金属冶炼和压延加工业 (包括炼铁、炼钢、钢压延加工及铁合金冶炼 4 类) 的 SO_2 排放量由 2011 年的 251.4 万吨下降至 2015 年的 173.6 万吨, 而 NO_x 排放量则由 2011 年的 95.1 万吨上升至 2015 年的 104.3 万吨. “十三五”期间, 我国黑色金属冶炼和压延加工业的 SO_2 和 NO_x 排放量分别由 2016 年的 104.6 万吨和 136.0 万吨降至 2020 年的 41.5 万吨和 92.9 万吨, 分别下降 60.3% 和 31.7%. 可见, 2011~2021 年间, 我国钢铁工业烟气治理重点是脱硫, 而 NO_x 排放控制投入相对较小. 根据《2015 年中国生态环境统计年报》数据, 黑色金属冶炼及压延加工业拥有废气治理设施 18572 套, 其中, 脱硫、脱硝和除尘设施分别为 1174 套、63 套和 16337 套, 脱硝设施显著低于脱硫设施. 原环境保护部《关于政协十二届全国委员会第四次会议第 1765 号 (资源环境类 136 号) 提案答复的函》指出, 截至 2015 年底, 我国安装脱硫设施的钢铁烧结机面积为 13.8 万 m^2 , 安装率达 88%. 一般而言, 配备脱硫设施的烧结机均应相应配备脱硝设施, 可见我国仅烧结机脱硝设施即存在巨大缺口。

自 2019 年生态环境部发布了《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》以来, 钢铁行业正大力推进超低排放改造, 目前已完成或正在实施 6.6 亿吨产能的超低排放改造, 主要采用 SCR 技术、AC 吸附催化技术和 O_3 氧化协同吸收技术等. 表 4 根据第 2 节内容对比分析了 3 种技术的优劣势. 总体而言 SCR 技术成熟、脱硝效率高、性能稳定, 但系统初期投入成本高, 运行过程均需对烟气加热, 其煤气消耗量大, 且催化剂使用寿命一般为

表 4 钢铁工业烟气脱硝技术优劣势对比

Table 4 Advantages and disadvantages of deNO_x technology for the iron and steel industry

DeNO _x Technologies	Typical routes	DeNO _x temperature/℃	NO _x removal/%	Advantages	Disadvantages
SCR technology	Wet/semidry desulfurization + SCR	200–300	≥80	High NO _x removal efficiency; high stability.	High facilities and catalyst replacement cost; high cost for flue gas heating; produce hazardous waste.
AC adsorption and catalysis	AC integrated technology	120–150	≥50	Removal of SO ₂ and NO _x simultaneously; utilization of by-products; easy to use of waste AC.	Low NO _x removal efficiency; High cost of running and AC replacement; potential risk of AC ignition.
O ₃ oxidation with absorption	O ₃ oxidation + wet/semidry desulfurization	90–150	≥70	Low facilities cost; low floor space; high stability.	Relative high running cost; potential risk of O ₃ escape; bad for utilization of desulfurization slag.

3 年左右, 报废后成为 HW50 危险废物; AC 吸附催化技术可同时脱硫脱硝, 其运行温度低, 无需烟气升温, 且产生的 H₂SO₄ 具有一定价值, 产生的废 AC 可直接用于烧结或炼焦等, 但其脱硝效率低, 对于 NO_x 出口浓度高的机组不能完全满足超低排放需求; O₃ 氧化协同吸收技术初期投资成本低、占地面积小, 但其运行成本相对较高, 且协同吸收使脱硫灰中混有硝酸盐, 增加了其综合利用难度。

田恬等^[4]调研发现 SCR 技术正逐步成为钢铁工业脱硝市场的主流技术, 占比超过 70%。以河钢集团为例, 烧结机总面积约为 7500 m², 其中采用或拟采用 SCR 技术脱硝面积约为 6000 m², SCR 技术拟采用率达约 80%。数据统计, 2021 年入炉平均铁品位为 56.60%, 则生产 8.69 亿吨生铁至少需要烧结、球团矿 15.35 亿吨(球团矿铁品位比烧结矿高约 7%), 2021 年球团矿产量为 1.42 亿吨, 则烧结矿至少为 13.93 亿吨^[48]。按 70% 的烧结、球团采用 SCR 技术脱硝, 生产 1 吨烧结矿和球矿产生的烟气体积分别约为 4000 ~ 6000 m³ 和 3000 ~ 4000 m³, 催化剂设计体积空速记为 4000 h⁻¹(相当于 20 孔催化剂面速度 8.9 m·h⁻¹), 则 SCR 脱硝催化剂需求量将超过 13.1 万立方米^[49-50]。国家统计局数据显示, 2019 ~ 2021 年, 我国全年焦炭产量相当, 为 4.64 ~ 4.71 亿吨。乔建芬^[51]根据焦炭产量、焦炉煤气产生量及回炉比例等估算出 2019 年焦炉烟气排放量为 5600 亿立方米左右, 同样以体积空速 4000 h⁻¹计, 则焦炉烟气脱硝催化剂需求量在 1.7 万立方米左右。SCR 技术需 3 年左右更换脱硝催化剂, 由此可见, 我国钢铁工业烟气脱硝催化剂具有长期巨大的市场需求, 废脱硝催化剂的再生同样具有良好的前景。

与燃煤电厂烟气脱硝基本采用 SCR 技术不同, 钢铁工业烟气净化采用 AC 吸附催化和 O₃ 氧

化协同吸收等新型技术较为普遍, 这些技术与钢铁工业烟气具有更好的适应性, 如适应低温条件下脱硝、占地面积小、投资成本低等, 特别是可以避免烟气升温, 从而极大地减少煤气消耗。因此, AC 吸附催化和 O₃ 氧化协同吸收等新型技术在钢铁工业等领域受到青睐, 经过前期众多企业的率先尝试, 验证其效果稳定可行后, 将得到更多钢铁企业的支持。

4 结语

本文针对钢铁工业超低排放的紧迫需求, 梳理了我国各地钢铁工业烟气超低排放标准, 总结了钢铁工业烧结、球团、炼焦等主要工序的现有烟气脱硝技术应用进展, 并分析了 SCR 技术的应用及市场前景, 主要结论如下:

(1) SCR 技术是当前最为成熟、稳定的烟气脱硝技术, 但钢铁工业一般采用后脱硝工艺, 在脱硫、除尘后烟气温度的一般为 60 ~ 110 ℃, 需消耗大量煤气进行烟气升温至 200 ℃ 以上才能满足现有脱硝催化剂工作要求, 且脱硝催化剂报废后为 HW50 危险废物, 需交由具备危险废物经营许可的单位进行处理。

(2) AC 吸附催化技术的脱硝原理与 SCR 技术相同, 可在 120 ~ 150 ℃ 的低温下协同脱除 SO₂、NO_x、二噁英、重金属及粉尘等多污染物, 具有脱硫效率高、副产物 H₂SO₄ 可利用和失效 AC 易处理等特性, 但其脱硝效果不佳, 宜用于低 NO_x 浓度的烟气或进行多级吸附。

(3) O₃ 氧化脱硝温度低, 适应钢铁工业低温烟气脱硝, 但单一的 O₃ 氧化不能实现脱硝, 必须与湿法、半干法等脱硫工艺相结合实现协同脱硫脱硝。O₃ 氧化吸收形成的硝酸盐与脱硫形成的硫酸盐混合, 使得脱硫副产物综合利用更为复杂, 且同

时面临 O_3 逃逸的风险。

(4) SCR 技术正逐步成为钢铁工业脱硝市场的主流技术, 占比超过 70%, 以此估算钢铁工业脱硝催化剂需求量超过 14.8 万立方米, 且一般 3 年左右需更换, 因此脱硝催化剂及其再生具有长期巨大的市场需求。同时, AC 吸附催化和 O_3 氧化协同吸收等新型技术在钢铁工业等领域受到青睐, 并将得到更多钢铁企业的支持。

参 考 文 献

- [1] Yi H H, Zhong T T, Liu J, et al. Emissions of air pollutants from sintering flue gas in the Beijing-Tianjin-Hebei area and proposed reduction measures. *J Clean Prod*, 2021, 304: 126958
- [2] Zhang J L, Yu J Y, Liu Z J, et al. Current situation and trend of air pollutant emission in China's steel industry. *Iron Steel*, 2021, 56(12): 1
(张建良, 尉继勇, 刘征建, 等. 中国钢铁工业空气污染物排放现状及趋势. 钢铁, 2021, 56(12): 1)
- [3] Cui L, Ba K M, Li F Q, et al. Life cycle assessment of ultra-low treatment for steel industry sintering flue gas emissions. *Sci Total Environ*, 2020, 725: 138292
- [4] Tian T, Cheng Q, Zhao X, et al. Review and prospect of the development of desulfurization and denitration industry in 2019. *China Environ Prot Ind*, 2020(2): 23
(田恬, 程茜, 赵雪, 等. 2019年脱硫脱硝行业发展评述及展望. 中国环保产业, 2020(2): 23)
- [5] Hu B, Hu P W, Lu B, et al. NO_x emission reduction by advanced reburning in grate-rotary kiln for the iron ore pelletizing production. *Processes*, 2020, 8(11): 1470
- [6] Wang Z C, Zhou Z A, Gan M, et al. Process control technology of low NO_x sintering based on coke pretreatment. *J Cent South Univ*, 2020, 27(2): 469
- [7] Que Z G, Ai X B, Wu S L. Reduction of NO_x emission based on optimized proportions of mill scale and coke breeze in sintering process. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(9): 1453
- [8] Yu Y, Zhu T Y, Liu X L. Progress of ultra-low emission technology for key processes of iron and steel industry in China. *Iron Steel*, 2019, 54(9): 1
(于勇, 朱廷钰, 刘霄龙. 中国钢铁行业重点工序烟气超低排放技术进展. 钢铁, 2019, 54(9): 1)
- [9] Long H M, Ding L, Qian L X, et al. Current situation and development trend of NO_x and dioxins emission reduction in sintering flue gas. *Chem Ind Eng Prog*, 2022, 41(7): 3865
(龙红明, 丁龙, 钱立新, 等. 烧结烟气中 NO_x 和二噁英的减排现状及发展趋势. 化工进展, 2022, 41(7): 3865)
- [10] Guo Y H. Current station and tendency of purification and upgrading of blast furnace gas. *J Iron Steel Res*, 2020, 32(7): 525
(郭玉华. 高炉煤气净化提质利用技术现状及未来发展趋势. 钢铁研究学报, 2020, 32(7): 525)
- [11] Wei Q L, Ge L J, Liu S J, et al. High air temperature and low nitrogen combustion technology of top burning catenary hot blast stove. *Hebei Metall*, 2021(2): 64
(魏前龙, 葛利军, 刘世聚, 等. 顶燃式悬链线热风炉高温低氮燃烧技术. 河北冶金, 2021(2): 64)
- [12] Xu J M, Zhu J M, Li X L, et al. Reformation and practice of low nitrogen combustion method to reduce NO_x emission in steel rolling reheating furnace. *Energy Metall Ind*, 2021, 40(3): 42
(许京铭, 朱继民, 李新林, 等. 轧钢加热炉采用低氮燃烧法降低 NO_x 排放的改造与实践. 冶金能源, 2021, 40(3): 42)
- [13] Dong S Y, Zhu B C. New technology of low NO_x combustion in 7m battery and its application. *Fuel Chem Process*, 2020, 51(1): 50
(董少英, 朱百成. 7m焦炉低氮燃烧新技术及应用. 燃料与化工, 2020, 51(1): 50)
- [14] Zhang B L, Zhang S G, Liu B. Effect of oxygen vacancies on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Appl Surf Sci*, 2020, 529: 147068
- [15] Zhang B L, Deng L F, Liu B, et al. Synergistic effect of cobalt and niobium in Co_3-Nb-O_x on performance of selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Rare Met*, 2022, 41(1): 166
- [16] Zhao L M, Liang L S, Cai J, et al. Application of low-temperature SCR flue gas denitrification technology in sintering process of Zhanjiang Iron & Steel. *Sintering Pelletizing*, 2022, 47(5): 89
(赵利明, 梁利生, 蔡嘉, 等. 低温SCR烟气脱硝技术在湛江钢铁烧结工序的应用. 烧结球团, 2022, 47(5): 89)
- [17] Zhang S G, Zhang B L, Liu B, et al. A review of Mn-containing oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : Reaction mechanism and catalyst deactivation. *RSC Adv*, 2017, 7(42): 26226
- [18] Zhang B L, Zhang S Y, Zhang S G. The use of rare earths in catalysts for selective catalytic reduction of NO_x . *Prog Chem*, 2022, 34(2): 301
(张柏林, 张生杨, 张深根. 稀土元素在脱硝催化剂中的应用. 化学进展, 2022, 34(2): 301)
- [19] Han J, He X, Qin L, et al. NO_x removal coupled with energy recovery in sintering plant. *Ironmak Steelmak*, 2014, 41(5): 350
- [20] Liu J H, Fan Z Y, Cheng H, et al. Integration and application of key technologies for ultra-low emission of flue gas in Qiangang Pelletizing Plant. *China Metall*, 2020, 30(10): 98
(刘建辉, 范正赞, 程华, 等. 迁钢球团烟气超低排放关键技术集成与应用. 中国冶金, 2020, 30(10): 98)
- [21] Zhou M J, Zhang D H. Technology integration and practice of ultra-low emission of sintering flue gas in Baosteel. *Iron Steel*, 2020, 55(2): 144
(周茂军, 张代华. 宝钢烧结烟气超低排放技术集成与实践. 钢铁, 2020, 55(2): 144)
- [22] Zhang C. Research and application of low temperature denitration process in coke oven flue gas. *Pet Chem Constr*, 2022, 44(2): 13
(张翠. 焦炉烟气中低温脱硝工艺的研究与应用. 石油化工建设, 2022, 44(2): 13)

- [23] Li Y G, An L, Ren C T, et al. Semi-industrial test on low temperature SCR denitrification catalyst for sintering flue gas. *China Metall*, 2021, 31(2): 95
(李永光, 安璐, 任翠涛, 等. 烧结烟气低温SCR脱硝催化剂半工业化试验. 中国冶金, 2021, 31(2): 95)
- [24] Ji G, Dong W J, Li Q, et al. Study on ultra-low emission technology of NO_x in Taigang sintering flue gas. *Sintering Pelletizing*, 2018, 43(2): 67
(冀岗, 董卫杰, 李强, 等. 太钢烧结烟气氮氧化物超低排放技术研究. 烧结球团, 2018, 43(2): 67)
- [25] Zhou H, Ma P N, Lai Z Y, et al. Harmless treatment of waste selective catalytic reduction catalysts during iron ore sintering process. *J Clean Prod*, 2020, 275: 122954
- [26] Liu X L, Guo J X, Chu Y H, et al. Desulfurization performance of iron supported on activated carbon. *Fuel*, 2014, 123: 93
- [27] Gao J X, Liu J, Zeng Y, et al. Application and analysis of dry activated coke(carbon) sintering flue gas purification technology in iron and steel industry—Process and technical and economical analysis. *Sintering Pelletizing*, 2012, 37(1): 65
(高继贤, 刘静, 曾艳, 等. 活性焦(炭)干法烧结烟气净化技术在钢铁行业的应用与分析(I)——工艺与技术经济分析. 烧结球团, 2012, 37(1): 65)
- [28] Wang J J, Wang Y J, She X F, et al. Numerical study on the distribution of flue gas residence time in the desulfurization and denitrification system by the optimization of the model. *Int J Chem React Eng*, 2022, 20(10): 1095
- [29] Wu S L, Zhang W L, Hu Z J. Properties change of activated coke for sintering flue gas purification in cyclic removal of SO_2 and NO_x . *J Iron Steel Res Int*, 2021, 28(6): 641
- [30] Xie W, Li X L, Lu X D, et al. Mechanism and development trend of desulfurization & denitrification of activated carbon used in flue gas purification. *Clean Coal Technol*, 2021, 27(6): 1
(解炜, 李小亮, 陆晓东, 等. 烟气净化用活性炭脱硫脱硝机理研究与发展趋势. 洁净煤技术, 2021, 27(6): 1)
- [31] Xiang S Y, Zhang Z H, Xing X D, et al. Research progress of activated carbon for desulfurization and denitrification of sintering flue gas [J/OL]. *J Iron Steel Res* (2022-07-14) [2022-11-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2133.tf.20220713.0956.002.html>
(向思羽, 张朝晖, 邢相栋, 等. 烧结烟气脱硫脱硝活性炭的研究进展[J/OL]. 钢铁研究学报 (2022-07-14) [2022-11-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2133.tf.20220713.0956.002.html>)
- [32] Han J, Yan Z H, Shao J G. Technical characteristics of counter flow active carbon-flue gas desulphurization and denitrification process and its application. *Sintering Pelletizing*, 2018, 43(6): 13
(韩健, 阎占海, 邵久刚. 逆流式活性炭烟气脱硫脱硝技术特点及应用. 烧结球团, 2018, 43(6): 13)
- [33] Guo Y N. Application of activated carbon desulfurization and denitrification technology in coke oven flue gas. *Inner Mongolia Coal Econ*, 2022(12): 115
(郭雅楠. 活性炭脱硫脱硝技术在焦炉烟气中的应用. 内蒙古煤炭经济, 2022(12): 115)
- [34] Jian K, Liu R, Wang D C. Application of activated carbon integrated desulfurization and denitrification in WISCO Coking // *Proceedings of the 14th Symposium (2020) on Energy Conservation & Environment Protection and CDQ Technology in Coking Industry*. Taian, 2020: 141
(简科, 刘睿, 王大春. 活性炭一体化脱硫脱硝在武钢焦化的应用 // 2020年(第十四届)焦化节能环保及干熄焦技术研讨会. 泰安, 2020: 141)
- [35] Han K, Cao J G, Xiang H F, et al. Application of activated carbon desulfurization and denitrification technology in coking plant of Anyang steel. *Henan Chem Ind*, 2020, 37(3): 37
(韩矿, 曹纪刚, 向海飞, 等. 活性炭脱硫脱硝技术在安钢焦化厂的应用. 河南化工, 2020, 37(3): 37)
- [36] Fu W J, Fu Y M. Application of activated coke desulfurization and denitrification technology in sintering flue gas engineering. *Shandong Chem Ind*, 2015, 44(22): 178
(傅文娟, 傅月梅. 活性焦脱硫脱硝技术在烧结烟气工程上的应用. 山东化工, 2015, 44(22): 178)
- [37] Jiang J, Li Q, Deng C H, et al. Application of different DeSO_x and DeNO_x technologies on Masteel coke plant. *Fuel Chem Process*, 2022, 53(1): 63
(江静, 李强, 邓成豪, 等. 两种脱硫脱硝技术在马钢的应用. 燃料与化工, 2022, 53(1): 63)
- [38] Rovira M, Engvall K, Duwig C. Detailed numerical simulations of low-temperature oxidation of NO_x by ozone. *Fuel*, 2021, 303: 121238
- [39] Ji R J, Xu W Q, Wang J, et al. Research progress of ozone oxidation denitrification technology. *CIESC J*, 2018, 69(6): 2353
(纪瑞军, 徐文青, 王健, 等. 臭氧氧化脱硝技术研究进展. 化工学报, 2018, 69(6): 2353)
- [40] Zou Y, Liu X L, Zhu T Y, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO_2 by MgO combined with O_3 oxidation: The influencing factors and O_3 consumption distributions. *ACS Omega*, 2019, 4(25): 21091
- [41] Yamamoto Y, Yamamoto H, Takada D, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas of a glass melting furnace using a combined ozone injection and semi-dry chemical process. *Ozone: Sci Eng*, 2016, 38(3): 211
- [42] Mok Y S, Lee H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique. *Fuel Process Technol*, 2006, 87(7): 591
- [43] Yang Y X, Xue X L, Liu Y, et al. Orthogonal experiments on ozonation denitration of iron-steel sintering flue gas. *Environ Sci Technol*, 2018, 41(Suppl 1): 139
(杨颖欣, 薛学良, 刘勇, 等. 钢铁烧结烟气臭氧氧化脱硝正交实验研究. 环境科学与技术, 2018, 41(增刊 1): 139)
- [44] Fan B, Meng Y, Sun Y H. Oxidation denitration technology and application based on dense phase semi dry desulfurization process. *China Steel Focus*, 2020(21): 33
(范博, 孟宇, 孙宇航. 基于密相半干法脱硫工艺的氧化脱硝技术及应用. 冶金管理, 2020(21): 33)

- [45] Guo H K. Co-denitration technology and application of COA in flue gas of 180 m² sintering machine. *Energy Conserv Environ Prot*, 2018(3): 68
(郭厚焜. 180 m²烧结机烟气COA协同脱硝技术及应用. 节能与环保, 2018(3): 68)
- [46] Zhong L, Hu X T, Zhu T L, et al. Industrial application of the ozone oxidation and synergistic absorption technology for desulfurization and denitration. *China Environ Prot Ind*, 2021(7): 46
(钟璐, 胡小吐, 朱天乐, 等. 臭氧氧化协同吸收脱硫脱硝技术的工业应用. 中国环保产业, 2021(7): 46)
- [47] Wang T G. Comparative analysis of SCR denitrification and COA ozone synergistic denitrification process for sintering flue gas. *Sci Technol Innov*, 2020(6): 13
(王天广. 烧结烟气SCR脱硝与COA臭氧协同脱硝工艺对比分析. 科学技术创新, 2020(6): 13)
- [48] World Metals. Review of China's ironmaking technology development in 2021[J/OL]. *Mysteel* (2022-03-14) [2022-11-26]. <https://news.mysteel.com/22/0314/17/C69D408F112D28783.html>
(世界金属导报. 2021年我国炼铁技术发展评述[J/OL]. 我的钢铁 (2022-03-14) [2022-11-26]. <https://news.mysteel.com/22/0314/17/C69D408F112D28783.html>)
- [49] Wen B, Song B H, Sun G G, et al. Technical progress of denitration for iron-steel sintering flue gas. *Environ Eng*, 2017, 35(1): 103
(温斌, 宋宝华, 孙国刚, 等. 钢铁烧结烟气脱硝技术进展. 环境工程, 2017, 35(1): 103)
- [50] Yao G J, Wei M R, Liu J L, et al. Application researches on ball group vertical stove desulphurization project. *Ind Saf Dust Control*, 2005, 31(4): 38
(姚国建, 韦鸣瑞, 柳建龙, 等. 球团竖炉烟气脱硫工程应用研究. 工业安全与环保, 2005, 31(4): 38)
- [51] Qiao J F. Technology development and industry application progress of desulfurization and denitrification from coke oven flue gas. *Nat Gas Chem Ind*, 2020, 45(4): 130
(乔建芬. 焦炉烟气脱硫脱硝技术及产业化应用进展. 天然气化工(C1化学与化工), 2020, 45(4): 130)