

钢铁工业废气及 PM_{2.5} 排放特性与污染控制对策

杨晓东, 张 玲, 姜德旺, 邢芳芳, 刘 锐

(北京京诚嘉宇环境科技有限公司冶金清洁生产技术中心, 北京 100053)

摘 要: 钢铁行业在新的发展时期须从战略发展的高度制定行业废气污染控制的对策和技术路线。本文收集国际先进钢企主要废气污染物排放因子, 对比分析中国钢企的排放水平, 并按照国家新颁布的环境空气质量标准和行业污染物排放标准要求, 进行行业全工序各主要污染物大气等标污染负荷分析, 系统判别主要污染工序和重点污染物, 明确主要控制方向; 通过国内外文献资料的综合分析, 重点介绍主要生产工序的颗粒物及细颗粒排放特性。针对国家当前节能减排要求和行业废气污染控制存在的问题, 提出行业废气污染控制应从行业发展的多种需求整体出发, 综合考虑行业布局调整、加快技术升级、注重前端和过程控制及末端治理强化多污染物协同控制的技术路线, 最大限度地减轻行业的废气污染, 并就深化行业废气污染控制提出相关建议。

关键词: 钢铁工业; 废气排放; PM_{2.5}; 污染控制

中图分类号: X323; F416.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-4969(2013)03-0240-12

1 概述

1.1 当前中国环境空气污染的突出问题

随着中国经济社会的快速发展, 以煤炭为主的能源消耗大幅攀升, 机动车保有量急剧增加, 经济发达地区的 NO_x 和挥发性有机物 (VOC_S) 排放量显著增长, 京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等区域的 PM_{2.5} 和 O₃ 污染严重, 灰霾现象频繁发生, 能见度降低。特别是 2013 年 1 月中国大范围持续雾霾天气, 有 17 个省市多个城市的空气质量出现重度污染或严重污染。环境保护部新近发布环境报告称, 2013 年 1—3 月, 74 个城市总体达标天数比例为 44.4%, 超标天数比例为 55.6%, 其中轻度污染占 25.3%, 中度污染占 11.5%, 重度污染占 13.0%, 严重污染占 5.8%。首要污染物为

PM_{2.5}、PM₁₀, 其中 PM_{2.5} 平均超标率为 49.1%, PM₁₀ 平均超标率为 33.6%。在 PM_{2.5} 监测的 74 个城市 496 个点位, 24 小时平均浓度为 40~347 μg/m³, 部分点位的小时最大值达到 900 μg/m³ 水平以上, 超过 PM_{2.5} 24 小时平均值标准 10 倍以上, 表明中国区域性大气复合型污染严重, 大气复合污染的特征表现为同时出现高浓度的 O₃ 和 PM_{2.5}。

PM_{2.5} 是指空气动力学直径 ≤ 2.5 μm 的大气颗粒物, 亦称细颗粒物。相较于粗颗粒物 (空气动力学直径 2.5~10 μm), PM_{2.5} 对人体健康的危害性更大, 主要原因在于多环芳烃、重金属等有毒有害物质多吸附于粒径小于 1 μm 的细微颗粒物上, 90% 的细微颗粒物可深入到肺泡区, 并可进入血液输往全身^{[1]70}。

PM_{2.5} 形成机理复杂, 除污染源直接排放的一

收稿日期: 2013-07-10; 修回日期: 2013-08-10

作者简介: 杨晓东(1962-), 男, 教授级高工, 主要从事钢铁行业节能环保技术咨询工作。E-mail: yangxiaodong@ceri.com.cn

张 玲(1965-), 女, 教授级高工, 主要从事钢铁行业环保技术咨询工作。E-mail: zhangling@ceri.com.cn

姜德旺(1982-), 男, 工程师, 主要从事工业建设项目环境影响评价工作。E-mail: jiangdewang@ceri.com.cn

次细颗粒物以外,相当一部分来自于二次转化过程,即各类人为源和自然源排放的气态污染物经复杂的化学反应生成,主要的前体物包括 SO₂、NO_x、VOCs、NH₃ 等。PM_{2.5} 不是一种单一成分的污染物,其化学组分非常复杂,主要包括 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等水溶性离子,有机碳(OC)、元素碳(EC)等含碳组分,以及金属元素、矿物尘、生物气溶胶等^[17],每种成分都有多种来源,既有岩石土壤风化、海浪飞溅、森林植被释放等天然来源,也有燃煤、工业过程、机动车尾气、生物质燃烧等人为来源^[2]。

1.2 行业发展及能耗与废气污染物排放状况

1.2.1 行业规模和发展趋势

钢铁工业是国民经济的重要基础产业,进入 21 世纪后的十余年,钢铁工业的快速发展有力地支撑国民经济建设,与此同时,钢铁工业是高能耗重污染行业,其发展不可避免地造成环境污染。

“十一五”期间粗钢产量年均增量 5417 万 t,年均增长 12%,2011 年粗钢产量 6.83 亿 t。按照钢铁工业“十二五”发展规划,中国逐步实现经济结构调整,转变发展方式,GDP 年均增速为 8%~9%时,预测 2015 年粗钢需求总量可能会在 6.7 亿~7.5 亿 t 左右^[3],对比前十年粗钢产量的增长,将进入平缓发展期(图 1)。

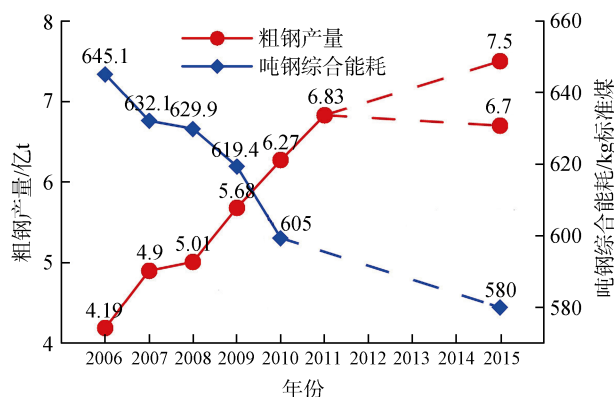


图 1 中国近年来钢产量、“十二五”末预期和重点大中型钢铁企业吨钢综合能耗及国家“十二五”能耗要求

1.2.2 行业能源消耗

“十一五”期间,随着行业结构调整和技术升级,在节能技术领域重点推广了干法熄焦、高炉 TRT 等一批先进适用节能技术。大中型钢铁企业平均吨钢综合能耗从 2006 年的 645 kg 标准煤降至 2010 年的 605 kg 标准煤。《国务院关于印发节能减排“十二五”规划的通知》(国发〔2012〕40 号)要求,钢铁行业综合能耗要由 2010 年的 605 kg 标准煤下降到 2015 年的 580 kg 标准煤,下降幅度为 25%。

全国重点大中型钢铁企业从 2006 年到 2010 年间的吨钢综合能耗及国家“十二五”末的要求见图 1。

1.2.3 行业废气及主要污染物排放现状

2006—2011 年中国重点大中型钢铁企业吨钢烟/粉尘排放、SO₂ 排放量见图 2。如图 2 所示,2006—2011 年吨钢烟/粉尘和 SO₂ 排放量呈稳定下降趋势,烟/粉尘由 2006 年的 2.01 kg/t 下降为 2011 年的 1.03 kg/t,下降 48.8%;吨钢 SO₂ 排放量由 2006 年的 2.66 kg/t 下降为 2011 年的 1.67 kg/t,下降 37.2%。

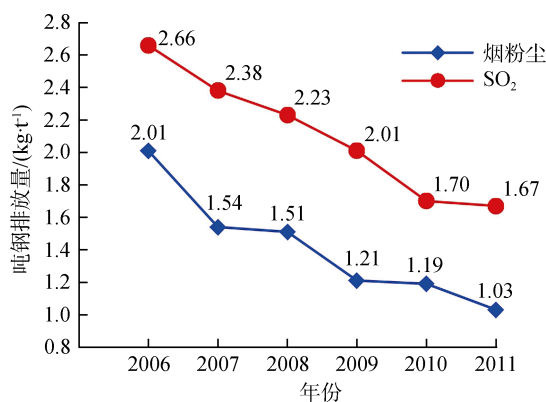


图 2 2006—2011 年大中型钢铁企业吨钢烟/粉尘、SO₂ 排放量

数据来源: 2006—2011 年中国钢铁工业环境保护统计资料。

1.3 行业面临的节能减排要求

鉴于严峻的环境空气污染状况,国务院陆续发布了一系列环保和节能减排规划方案。《国家环境保护“十二五”规划》提出了控制总量、改善

质量、防范风险和均衡发展四大战略任务,要求到 2015 年,主要污染物排放总量显著减少,实现 COD、SO₂ 排放总量在 2010 年基础上削减 8%,氨氮、NO_x 排放总量削减 10%;《节能减排“十二五”规划》要求,钢铁行业 SO₂ 排放总量要由 2010 年的 248 万 t 下降到 180 万 t,下降幅度为 27%;加强非电行业脱硫脱硝;实施钢铁烧结机烟气脱硫,到 2015 年,所有烧结机和位于城市建成区的球团生产设备烟气脱硫效率达到 95%以上。《钢铁工业“十二五”发展规划》则要求吨钢 SO₂ 排放量小于 1 kg/t。

2012 年 6 月,国家颁布了新的《环境空气质量标准》(GB3095—2012)和七项钢铁工业污染物新的排放标准。新的《环境空气质量标准》增设了 PM_{2.5} 平均浓度限值和臭氧 8 小时平均浓度限值,收紧了 PM₁₀、NO₂、铅和苯并[a]芘等污染物的浓度限值;新的行业排放标准总体上大幅收紧了颗粒物和 SO₂ 排放限值,全行业颗粒物排放的浓度限值从目前的 100~150 mg/m³ 调整为 20~50 mg/m³,新建钢铁烧结机 SO₂ 排放的浓度从目前的 2000 mg/m³ 降低为 200 mg/m³,增设了 NO_x、二噁英等污染物的排放限值,NO_x 为 300 mg/m³,二噁英为 0.5 ng-TEQ/m³。针对环境敏感地区规定了更严格的大气污染物特别排放限值。

2012 年 9 月国务院批准《重点区域大气污染防治“十二五”规划》,要求开展重点区域大气污染联防联控,加快淘汰落后产能,积极推广清洁能源,实施多污染物协同控制,大力削减污染物排放量。规划目标指标:到 2015 年,重点区域的 SO₂、NO_x、工业烟粉尘排放总量分别下降 12%、13%、10%,PM₁₀、SO₂、NO₂、PM_{2.5} 年均浓度分别下降 10%、10%、7%、5%,京津冀、长三角、珠三角地区 PM_{2.5} 年均浓度下降 6%。

2013 年 2 月环境保护部发布《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(2013 年第 14 号),对京津冀、长三角、珠三角等“三区十群”19 个省(区、市)47 个地级及以上城市主城区的火电、

钢铁、石化、水泥、有色、化工等六大行业实施大气污染物特别排放限值。从 2013 年 4 月 1 日起,新受理的钢铁环评项目将执行大气污染物特别排放限值;47 个城市的主城区范围内现有项目中,烧结(球团)设备机头从 2015 年 1 月 1 日起执行颗粒物特别排放限值。大气污染防治规划重点区域见图 3。

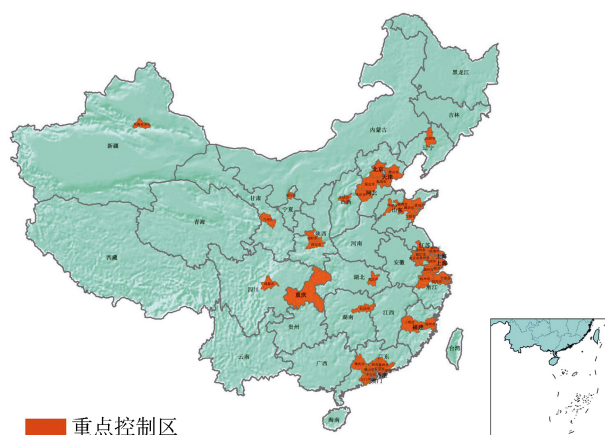


图 3 大气污染防治规划重点区域示意图

据统计,2010 年钢铁工业 SO₂、NO_x、烟粉尘的排放量分别占工业排放量的 9.5%、6.3%、9.3%和 20.7%,是中国主要的大气污染物排放源。钢铁行业既是一次细颗粒排放源,也是造成环境空气中细颗粒污染的主要前体物 SO₂、NO_x 的主要排放源。

目前中国钢铁工业废气污染物的控制以烟粉尘和 SO₂ 的控制为主,NO_x、苯并[a]芘、二噁英、重金属等的控制缺乏成熟可靠技术应对方案,不能满足发展和环境管理的需要。

面对中国严重的环境空气污染,国家相关政策规划和新排放标准对行业提出了严格要求,在新的时期,钢铁工业必须从战略发展的高度重新审视行业废气污染控制问题;要结合行业发展的多种需求整体综合考虑,合理利用环境资源,进行行业布局调整;在技术升级改造过程中注重污染物的前端和过程控制,强化末端治理,实践多污染物协同控制的技术路线,全面深化行业废

气污染控制，最大限度地减轻行业的废气污染。

2 钢铁生产废气污染分析

本文收集了国际先进钢企的主要废气污染物排放因子，与国内大中型钢企的平均水平及国内先进企业的排放因子进行对比分析，说明我国钢企的废气污染排放水平和状况；按照国家新颁布的环境空气质量标准和行业污染物排放标准要求，对钢铁生产全工序各主要污染物对照新环境空气质量标准及相应参考标准进行等标污染负荷分析，系统识别判断主要污染工序和污染物；并对主要污染源细颗粒的排放特性进行分析。

2.1 钢铁生产废气排放及等标污染负荷分析

2.1.1 钢铁生产废气污染物及排放因子

全流程钢铁生产主要废气污染物排放情况见图 4。国际先进钢企与国内钢企主要废气污染物排放因子见表 1。

表 1 国际先进钢企与国内钢企主要废气污染物排放因子
kg/t 钢

污染物	Arcelor Mittal (2006 年)	JFE (2010 年)	POSCO (2011 年)	中国大中型 钢企平均水 平(2011 年)	宝钢股 份公司 (2011 年)
烟粉尘	0.25	—	0.11	1.03	0.46
SO ₂	1.18	0.39	0.73	1.67	0.57
NO _x	1.08	0.73	1.06	—	1.50

数据来源：阿塞洛米塔尔钢铁集团（Arcelor Mittal）2007 年可持续发展报告、日本钢铁株式会社（JFE）2010 年可持续发展报告、韩国浦项制铁公司（POSCO）2011 年可持续发展报告、2011 年钢铁工业环境保护统计资料和宝山钢铁股份有限公司 2011 年可持续发展报告。

由表 1 可知，中国钢企的主要废气污染物控制与排放较国际先进钢企还存在一些差距，特别是烟粉尘的控制。

本文选择国内七个具有代表性的大型钢铁联合企业，其粗钢产量在 500 万 t 到 1600 万 t，污染控制措施较为完整，这些企业有的对烧结机、自备电厂实施脱硫，有的是部分脱硫，以此代表国内大中型企业的总体状况；并统计各主要工序吨产品废气污染物的排放量；同时收集了欧盟国

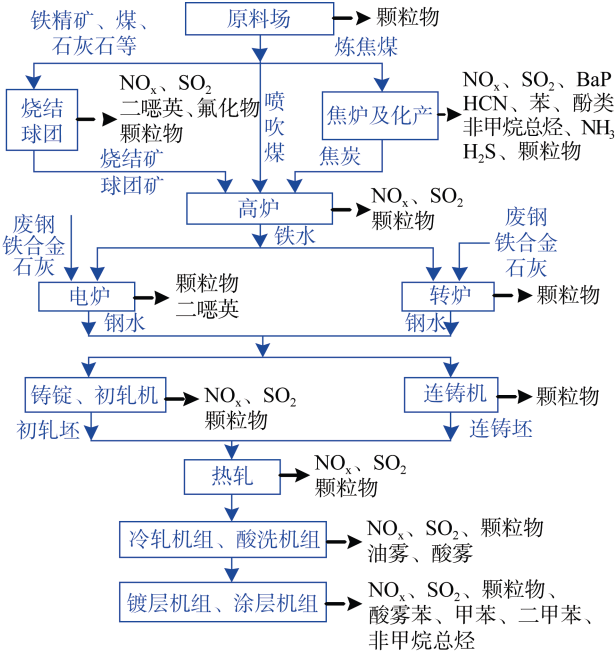


图 4 全流程钢铁生产主要废气污染物示意图

家的一些钢企排放因子的最新资料。各主要工序吨产品废气污染物排放因子见表 2。

2.1.2 钢铁生产废气污染源污染物评价

等标污染负荷分析是对一个企业中的多个工序及其排放的多种污染物进行评价，反映各污染源和各污染物的环境影响大小。

本文利用所选择的七个钢企各工序的废气污染物排放量进行工序和污染物的等标污染负荷分析。等标污染负荷计算方法：

某污染物的等标污染负荷=污染物排放量（t/a）/环境空气质量标准及参考标准日均值（mg/m³）

$$P_i = q_i / C_{oi}$$
$$P_{\text{总}} = \sum P_i$$
$$R_i = P_i / P_{\text{总}} \times 100\%$$

式中， P_i 为 i 污染物的等标污染负荷；
 q_i 为 i 污染物排放量（t/a）；
 C_{oi} 为 i 污染物的环境空气质量标准（mg/m³）；
 $P_{\text{总}}$ 为污染物总等标污染负荷；
 R_i 为污染物单项污染负荷比。
某工序（污染源）的等标污染负荷是该污染源排放的各种污染物的等标污染负荷的总和。

表 2 国内大中型企业主要工序吨产品废气污染物排放因子

kg/t 产品

工序 污染物	烧结		球团		焦化		炼铁		炼钢		轧钢	
	国内	欧盟	国内	欧盟	国内	欧盟	国内	欧盟	国内	欧盟	国内	欧盟
TSP	0.21	0.071~0.85	0.15	0.014~0.15	0.24	0.016~0.30	0.16	0.0054~0.20	0.124	0.014~0.14	0.02	—
PM ₁₀	0.13	<0.18	—	—	—	—	0.03	0.00026~0.026	0.014	—	—	—
PM _{2.5}	0.11	—	—	—	—	—	0.03	—	0.012	—	—	—
SO ₂	0.36	0.22~0.97	0.61	0.011~0.21	0.09	0.08~0.90	0.01	0.009~0.34	0.004	0.0038~0.013	0.04	—
NO _x	0.50	0.31~1.03	0.53	0.15~0.55	0.39	0.34~1.78	0.19	0.0008~0.17	0.034	0.008~0.06	0.20	—
BaP	—	—	—	—	<150	120	—	—	—	—	—	—
F	0.0036	0.0004~0.0082	—	—	—	—	—	—	0.0011	0.00012~0.00076	—	—
H ₂ S	—	—	—	—	0.006	0.012~0.1	—	—	—	—	—	—
NH ₃	—	—	—	—	0.039	—	—	—	—	—	—	—
酚类	—	—	—	—	0.00007	—	—	—	—	—	—	—
苯	—	—	—	—	0.0016	0.0001~0.045	—	—	—	—	—	—
二噁英	1.19	0.15~16	—	—	—	—	—	—	0.54	0.04~6 (电炉)	—	—

注：1）欧盟数据来源于文献[4]；2）PM₁₀、PM_{2.5} 数据依据文献[5]中的测定结果计算得出，仅包括烧结机机头烟气除尘、机尾除尘以、高炉出铁场除尘以及转炉二次烟气除尘四个主要源强，其中转炉二次烟气除尘类比高炉出铁场除尘计算；3）BaP 单位为 mg/t 产品、二噁英单位为 μg/t 产品。

按照 2012 年 6 月新颁布的《环境空气质量标准》（GB3095—2012）及相应参考标准的限值计算，结果见图 5 至图 7。

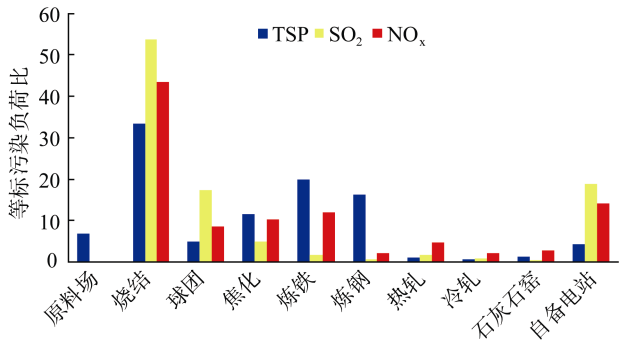


图 5 各工序颗粒物、SO₂ 及 NO_x 等标污染负荷比

由图 5 可知，颗粒物是烧结工序等标污染负荷最高，炼铁和炼钢工序次之；SO₂ 是烧结工序等标污染负荷最高，球团工序和自备电厂次之；NO_x 是烧结工序等标污染负荷最高，自备电厂和炼铁工序次之。

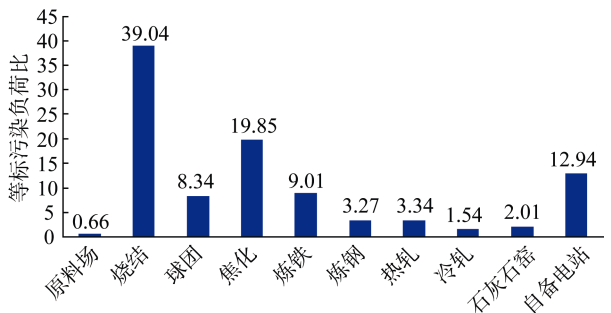


图 6 各工序废气污染物等标污染负荷比

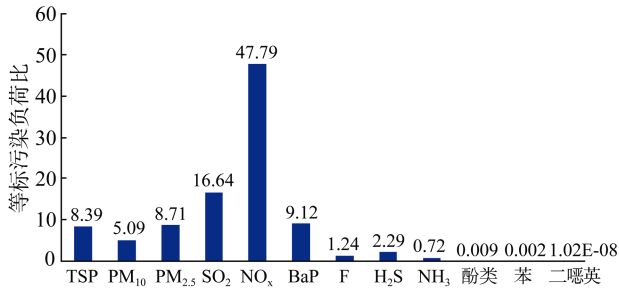


图 7 主要废气污染物等标污染负荷比

由图 6 可知，烧结工序总的污染负荷最高，是长流程钢铁生产中的最主要废气污染源，焦化

和自备电厂次之。

由图 7 看出，新排放标准规定的污染物中，NO_x 污染负荷最高，是钢铁生产首要废气污染物，SO₂ 次之，然后是 PM_{2.5} 和 TSP。

NO_x 和 SO₂ 是工业生产常规污染物，本文不赘述，下面重点介绍行业颗粒物排放特性。

2.2 钢铁生产主要颗粒物源排放特性

2.2.1 烧结、炼铁生产的颗粒物排放特性

前述分析可知，烧结、炼铁和炼钢工序是钢铁生产最主要的颗粒物排放源。马京华^{[5]28} 等采用荷电低压颗粒物捕集分析仪（ELPI）对某钢铁企业的烧结机机头、机尾及高炉出铁场的颗粒物的产生及除尘后粒径分布、除尘效率进行测定。其中烧结机机头、机尾均采用静电除尘器（四电场），高炉出铁场用袋式除尘器，代表目前钢铁企业常规净化方式。其测定结果见表 3。

表 3 烧结机机头、机尾、高炉出铁场颗粒物中 PM_{2.5}、PM₁₀ 的比例及除尘效率 %

	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 的比例及除尘效率 %								
	机头颗粒物分粒			机尾颗粒物分粒			出铁场颗粒物分粒		
	径比例			径比例			径比例		
	PM _{2.5}	PM ₁₀	颗粒物	PM _{2.5}	PM ₁₀	颗粒物	PM _{2.5}	PM ₁₀	颗粒物
除尘 器前	43.73	51.23	100	6.20	7.81	100	4.09	4.74	100
除尘 器后	85.0	99.38	100	36.46	43.2	100	45.68	50.84	100
除尘 效率	96.55	96.56	98.22	98.30	98.41	99.71	93.20	93.48	99.39

由表 3 可知，在三个重点污染源颗粒物产生量中 PM₁₀ 的比例分别为 51.23%、7.81%、4.74%，排放量中 PM₁₀ 的比例分别为 99.38%、43.20%、50.84%；在三个重点污染源颗粒物产生量中 PM_{2.5} 的比例分别为 43.73%、6.20%、4.09%，可见一次细颗粒的比例并不大，排放量中 PM_{2.5} 的比例分别为 85.00%、36.46%、45.68%。

烧结机机头颗粒物中 PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 的除尘效率为 96.55%、96.56%、98.22%，机尾颗粒物中 PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 的除尘效率分别为 98.30%、98.41%、99.71%，出铁场颗粒物中 PM_{2.5}、PM₁₀、

TSP 的除尘效率为 93.20%、93.38%、99.39%。

三个重点污染源排放的颗粒物粒径分布特征：烧结机机头、机尾除尘器后 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 中的质量百分比为 85.61%、84.38%，高炉出铁场除尘器后 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 中的质量百分比为 89.70%。二者都达 80% 以上，即钢铁企业典型工艺排入大气的 PM₁₀ 中主要成分为 PM_{2.5}。从上述结果可知，尽管采取了较高净化效率的除尘设施，但对细颗粒物的去除效果不好。

2.2.2 烧结、炼铁生产的颗粒物组分

马京华^{[5]33} 等采用 ThermoX 型电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测试样品中的无机元素对烧结机机头、机尾和高炉出铁场排放颗粒物的化学组分的分析，获得了各测点化学组分的分布。

1) 烧结机机头

表 4 给出了烧结机机头除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度。

表 4 烧结机机头除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度 %

组分	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁	
	机头除尘		机头除尘		机头除尘	
	器前	器后	器前	器后	器前	器后
OC	12.83	10.53	12.34	11.18	11.39	13.58
EC	3.14	2.61	2.87	2.58	2.35	2.58
F ⁻	2.44	1.22	2.64	1.47	2.81	2.07
Cl ⁻	9.09	7.56	9.84	8.37	10.70	8.38
NO ₃ ⁻	0.27	0.06	0.29	0.07	0.27	0.10
SO ₄ ²⁻	1.97	21.78	2.11	21.67	1.90	16.43
NH ₄ ⁺	0.03	0.53	0.03	0.56	0.04	0.21
Na	3.80	3.11	3.58	3.08	3.41	3.60
Mg	1.44	1.13	1.36	1.14	1.28	1.14
Al	5.39	3.70	5.09	3.81	4.94	4.15
K	29.06	21.10	30.67	22.58	33.99	23.07
Ca	8.92	7.19	8.06	7.23	7.21	7.56
Ti	0.33	10.53	0.31	0.27	0.26	0.30
V	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.09	0.00	0.09	0.11	0.08	0.11
Mn	0.05	0.11	0.04	0.07	0.03	0.04
Fe	4.95	0.08	4.45	4.77	3.49	2.92
Co	0.00	5.43	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.02	0.00	0.02	0.10	0.02	0.03
Cu	0.16	0.09	0.17	0.10	0.18	0.08
Zn	0.24	0.10	0.24	0.21	0.24	0.23
As	0.26	0.21	0.27	0.31	0.30	0.33
Se	0.07	0.29	0.07	0.08	0.07	0.09
Cd	0.17	0.08	0.18	0.15	0.20	0.15
Pd	5.87	0.14	5.67	3.34	4.91	4.69
Si	9.41	6.67	9.60	6.77	9.92	8.20

由表 4 可知,烧结机机头在 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 三种不同粒径上,各组分的分布特征随粒径变化不大,即粒径大小对颗粒物中不同组分的分布无显著影响。在烧结机机头除尘器后,在 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 中的质量百分比浓度, SO_4^{2-} 为 21.78%、21.67%、16.43%, K 为 21.10%、22.58%、23.07%, OC 为 10.53%、11.18%、13.58%。

烧结机机头排放的颗粒物中,主要污染物组分为 $SO_4^{2-}>K>OC>Cl^->Ca>Pd>Si>Fe>Al>N$ 。

2) 烧结机机尾

表 5 给出了烧结机机尾除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度。

表 5 烧结机机尾除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度 %

组分	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_1	
	机头除尘		机头除尘		机头除尘	
	器前	器后	器前	器后	器前	器后
OC	1.80	7.88	1.94	8.63	2.88	12.73
EC	1.25	2.77	1.18	3.26	1.11	5.06
F^-	0.01	0.78	0.01	0.74	0.04	1.27
Cl^-	0.35	6.44	0.47	7.06	0.74	7.38
NO_3^-	0.01	0.14	0.01	0.08	0.02	0.13
SO_4^{2-}	2.78	6.55	3.24	6.38	6.03	5.95
NH_4^+	0.00	0.05	0.01	0.06	0.02	0.10
Na	1.89	4.70	2.11	4.25	5.24	6.18
Mg	3.30	2.98	3.42	3.01	3.88	3.02
Al	4.40	5.73	4.70	5.90	7.63	7.66
K	2.40	3.62	2.64	3.16	4.98	4.08
Ca	14.66	15.15	15.00	15.18	17.70	15.66
Ti	0.29	0.36	0.31	0.37	0.50	0.48
V	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Cr	0.15	0.18	0.16	0.20	0.26	0.21
Mn	1.36	0.65	1.33	0.66	0.95	0.37
Fe	59.48	30.63	57.08	30.12	38.04	16.53
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.03	0.06	0.04	0.06	0.06	0.04
Cu	0.08	0.05	0.08	0.04	0.11	0.03
Zn	0.38	0.28	0.38	0.25	0.33	0.21
As	0.10	0.09	0.11	0.10	0.10	0.09
Se	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Pd	1.13	1.20	1.24	1.24	1.88	1.18
Si	4.13	9.69	4.53	9.22	7.47	11.61

由表 5 可知,烧结机机尾 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 三种不同粒径上,各组分的分布特征随粒径变化不大,即粒径大小对颗粒物中不同组分的分布无显著影响。在烧结机机尾除尘器后,在 PM_{10} 、

$PM_{2.5}$ 、 PM_1 中的质量百分比浓度, Fe 为 30.63%、30.12%、16.53%, Ca 为 15.15%、15.18%、15.66%, OC 为 7.88%、8.63%、12.73%, SO_4^{2-} 为 6.55%、6.35%、5.95%。

烧结机机尾排放的颗粒物中,主要污染物组分为 $Fe>Ca>Si>OC>SO_4^{2-}>Cl^->Al>Na>K>Mg$,与烧结机机头有显著差异。

3) 高炉出铁场

表 6 给出了高炉出铁场除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度。

表 6 高炉出铁场除尘器前后不同粒径中各组分在总组分中的质量百分比浓度 %

组分	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_1	
	机头除尘		机头除尘		机头除尘	
	器前	器后	器前	器后	器前	器后
OC	3.25	11.50	3.77	11.80	4.88	11.43
EC	0.92	0.96	1.03	0.84	1.29	0.05
F^-	0.46	1.66	0.47	1.33	0.44	1.32
Cl^-	2.51	7.41	2.75	6.59	3.22	5.99
NO_3^-	0.27	2.31	0.25	2.60	0.22	3.42
SO_4^{2-}	2.72	10.79	3.16	11.51	4.01	11.25
NH_4^+	0.72	0.94	0.83	1.14	0.91	1.27
Na	3.19	3.72	3.26	3.95	3.35	4.62
Mg	0.75	2.85	0.73	2.88	0.70	2.41
Al	2.23	10.23	2.14	10.03	1.69	10.54
K	7.14	4.29	7.91	4.40	9.16	4.98
Ca	4.50	6.45	4.55	6.51	4.80	7.98
Ti	0.14	0.83	0.14	0.71	0.12	0.75
V	0.99	0.09	1.09	0.10	1.33	0.15
Cr	0.14	0.12	0.15	0.13	0.16	0.15
Mn	1.26	0.36	1.36	0.39	1.51	0.46
Fe	37.52	14.90	30.71	14.38	18.22	12.97
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.04	0.10	0.04	0.12	0.03	0.18
Cu	0.06	0.05	0.07	0.06	0.08	0.08
Zn	2.33	0.60	2.58	0.67	3.03	0.87
As	0.04	0.04	0.05	0.04	0.06	0.05
Se	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	7.31	2.64	8.26	3.03	9.98	4.19
Si	21.52	17.13	24.74	16.78	30.83	14.85

由表 6 可知,高炉出铁场 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 三种不同粒径上,颗粒物中各组分的分布特征随粒径变化不大,即粒径大小对颗粒物中不同组分的分布无显著影响。在高炉出铁场除尘器后,在 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 中的质量百分比浓度, Si 为 17.13%、16.78%、14.85%, Fe 为 14.90%、14.38%、

12.97%, OC 为 11.50%、11.80%、11.43%, SO₄²⁻ 为 10.79%、11.51%、11.25%。

高炉出铁场排放的颗粒物中, 主要污染物组分为 Si>Fe>OC>SO₄²⁻>Al>Cl⁻>Ca>K>Na>Mg, 这些主要组分多来自于炼铁工艺的原辅料, 如 Si、Fe 是铁矿石的主要成分, 所占比例较大, 焦炭是炼铁还原剂, 故 OC 在颗粒物中的含量较高。

3 钢铁工业废气污染控制对策与关键技术

中国钢铁工业正处于转型发展的重要战略机遇期, 行业废气污染控制不是一个简单的末端治理问题。一、废气的控制内容要从目前主要对烟粉尘及 SO₂ 的控制尽快转变到应对复合型污染及 NO_x、二噁英、苯并[a]芘和重金属等的控制上来。二、废气污染控制方式须在行业结构调整、转型发展的过程中, 综合考虑行业各种要求系统整体推进, 加大力度淘汰落后产能, 合理规划和利用环境资源, 调整产业布局; 加快行业技术升级, 优化和提高资源能源利用效率, 注重污染物的前端和过程控制, 减少废气污染物的产生; 强化末端治理及协同控制的技术路线。

3.1 加快淘汰落后产能、调整产业布局

1) 淘汰落后产能。淘汰落后产能是最直接的节能减排措施。国家“十二五”淘汰落后产能计划要求钢铁行业淘汰炼铁产能 7 500 万 t, 落后炼钢产能 4 800 万 t。按照吨钢减排量的保守估算(烟粉尘和 SO₂ 的减排量为 3 kg/t、NO_x 的减排量为 2 kg/t), 可分别减少烟粉尘和 SO₂ 排放量 14.4 万 t、NO_x 排放量 9.6 万 t。

2) 产业布局调整。京津冀鲁、长三角、珠三角占国土面积的 8%, 消耗全国 42% 的煤炭, 生产 55% 的钢铁、40% 的水泥, 加工了 52% 的原油, 布局了 40% 的火电机组, 拥有 47% 的汽车, 单位面积污染物排放强度是全国平均水平的 5 倍左右, 产业布局过度集中, 造成这些地区环境空气污染严重。

中国钢铁工业“北重南轻”、“东多西少”的布局长期未能改善。以环渤海地区为例, 钢铁产能近 4 亿 t, 50% 以上产品销往其他地区, 而环渤海地区的大气环境承载力已严重超载, 成为我国环境空气污染最严重的区域。另外部分地区钢铁工业布局不符合全国主体功能区规划和制造业转移的要求, 其中有 16 个直辖市和省会城市建有大型钢铁企业, 相互制约, 不适应城市的总体发展要求。因此被列入国务院批准《重点区域大气污染防治“十二五”规划》的地区和所属钢铁企业应对照规划要求, 积极制定布局和产能调整规划, 压缩产能, 减量发展和转型发展(规模发展转变为深加工和品种效益型发展), 以及对重点城市钢厂实施搬迁, 减轻内外部环境压力。

2010 年中国主要经济区域的铁矿、粗钢产量与粗钢消费量见图 8。

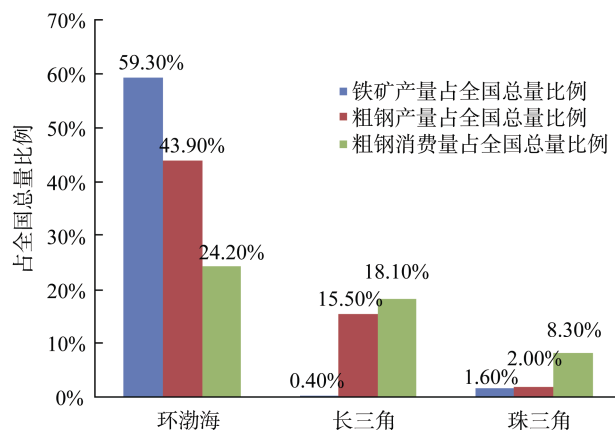


图 8 2010 年中国主要经济区域铁矿、粗钢产量与粗钢消费量在全国总量中的比例

以环渤海地区压缩 1/3 钢铁产能估算, 约可减少颗粒物排放量 (1.2 亿 t×1.5 kg) 18 万 t、SO₂ (1.2 亿 t×1.7 kg) 20 万 t、NO_x (1.2 亿 t×1.5 kg) 18 万 t。

3.2 加快技术升级改造, 过程控制废气产生

钢铁工业在结构调整、技术升级改造过程中, 必须转变生产发展和污染防治方式, 将节能减排和控制废物产生作为升级改造的重要任务。废气

污染控制应通过综合考虑资源和能源的高效利用、流程的合理匹配、高效和连续紧凑运行,把源头控制、过程控制、污染物减量化有效结合,最大限度地整个生产工艺过程中减少污染物的产生,实施清洁生产,减少末端治理压力。

3.2.1 烧结生产过程的废气污染控制

烧结工序是行业废气污染控制的重点。国内外钢企均在研制相关的开发节能减排工艺技术。

表 7 列出了国内外钢企采用烧结烟气循环技术的节能减排效果,可见烧结废气循环利用技术在保障生产指标不降低的情况下,可显著减少烧结工艺生产的废气排放总量和污染物排放量,而且能够尽可能多地回收烟气余热,降低烧结生产能耗,因此采用烧结废气循环技术是我国烧结机升级改造的主要方向。

3.2.2 生产流程升级改造减少污染物产生

现代钢铁生产正朝着流程连续紧凑、低耗少

污、节能高效的方向发展。近年来国内的首钢京唐钢铁联合有限责任公司(简称首钢京唐)、重庆钢铁(集团)有限责任公司等在实施搬迁过程中,在铁钢、钢轧界面的衔接上采用“一罐到底”、“连铸连轧、热装热送”等技术,取得良好的节能减排效果。

以首钢京唐 970 万 t 钢/a 规模为例,在高炉—转炉流程采用“一罐到底”技术,缩短了工艺流程,取消了传统的鱼雷罐车和炼钢倒罐坑,减少一次铁水倒罐作业及所产生的烟尘污染,降低能耗,减少铁损,铁水温降减少 50℃ 以上,取得缩短冶炼周期、节能高效少污等成效。年节能 1.69 万 t 标准煤,减少产生烟尘 4 700t。

首钢京唐炼钢—热轧两个工序之间采用连铸坯热送热装先进工艺。热送热装率可达到 70%,热装板坯温度为 600~800℃,板坯加热燃料消耗仅为 1.0 GJ/t,大幅度降低燃耗,减少 NO_x 的产生。

表 7 采用烧结烟气循环技术的节能减排效果

技术产权所属企业	技术名称及应用企业	废气量和污染物产生量减少情况					节能效果
		废气量	颗粒物	SO ₂	NO _x	二噁英	
日本新日本制铁公司	废气分区再循环技术 户田厂 3 号 480 m ² 烧结机	减少 28%	减少 40%	减少 46%	减少 3%	—	吨烧结矿净能耗减少 6%
西门子公司	Eposint(环保型工艺优化烧结技术),林茨钢厂 5 号烧结机和台湾中国钢铁股份有限公司控股的陕西龙钢集团	吨烧结矿废气量减少 25%~28%	降低 30%~35%	降低 25%~30%	降低 25%~30%	减少约 30%	焦粉单耗降低 2~5 kg/t 烧结矿
德国 HKM 公司	LEEP(低排放和能源优化烧结技术),HKM 公司 420 m ² 烧结机	吨烧结矿废气量减少 45%	减少 50%~55%	减少 27%~35%	减少 25%~50%	减少 75%~85%	固体燃料降低约 7 kg/t 烧结矿
中国宝山钢铁股份有限公司	烧结废气余热循环利用技术,自主知识产权,宁波钢铁有限公司 1 号 430 m ² 烧结机	减少 30%~40% 以上	最大可减少 50%左右	—	排放总量最大可以减少 40%左右	排放量最大可以减少 60%~70%	降低烧结工序能耗 5%以上

注:国外数据来源于文献[4]。

3.2.3 进一步加大钢铁生产余能回收

焦炉干熄焦(coke dry quenching, CDQ)、煤调湿(coal moisture control, CMC)、焦炉荒煤气显热回收发电、高炉煤气余压透平发电装置(blast furnace top gas recovery turbine unit, TRT)、转炉

煤气干法净化—余热发电一体化等技术的推广,取得了显著的节能效果。

钢铁行业应进一步挖掘二次能源的回收利用,加快对余能潜力大的冶金熔渣显热回收技术、烧结矿余热高效回收技术的开发应用,以进一步

降低能耗，减少燃耗，进而减少生产过程中的废气污染物产生。

受干熄焦技术的启发，赤热的烧结矿也可像干熄焦那样用散料床气固强化热交换的方式进行强化换热，取代现有的烧结矿环冷机，最大限度回收烧结矿显热（东北大学已获国家发明专利：ZL20091018738.1）。以一个 1000 万 t 全流程钢企为例，采用此项技术吨烧结矿可发电 33~36 kWh/t，年发电量 5.25 亿 kWh/a，大于 CDQ 发电量。中国钢企烧结机节能改造应进一步加快采用高效余能回收技术。

3.3 钢铁生产主要废气末端控制技术

3.3.1 废气多污染物的协同控制

多污染物的协同控制是烧结烟气污染控制的必然趋势。本文对国内钢企已有实际应用的三种

烧结烟气多污染物协同控制技术进行综合分析。表 8 列出了活性炭吸附、MEROS(Maximised Emission Reduction of Sintering) 和循环流化床 (LJS-FGD) 多组分污染物协同净化工艺的实际情况^[6-8]。

上述三种烧结烟气多污染物减排技术中，活性炭吸附工艺的综合效果最好，但投资和运行成本高；MEROS 工艺不能控制 NO_x；LJS-FGD 工艺的单位烧结面积投资和运行费相对较低。

烧结烟气多污染物协同控制技术的采用，可以按照不同地区不同要求差异化的防治策略，对《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中划定的重点控制区和处于环境敏感地区的城市钢厂，可采用多种污染物脱除效率均较高的活性炭吸附工艺，其他区域可根据各自情况选择 LJS-FGD 等多效协同控制技术。

表 8 烧结烟气多污染物减排技术的技术经济比较

工艺名称	应用企业	烧结机面积/m ²	处理烟量/(万 m ³ ·h ⁻¹)	烧结矿产量/(万 t·a ⁻¹)	脱除污染物						单位烧结面积烟气净化投资/(万元·m ⁻²)	每吨烧结矿运行费/(元·t ⁻¹)
					SO ₂	NO _x	二噁英	重金属	粉尘	HCl、HF		
活性炭吸附工艺	太原钢铁集团 3 号烧结机	450	144	499.8	98.8%	40%~50%	90%	√	82.6%	√	74.46	9.75
MEROS 工艺	马钢集团 1 号烧结机	300	52	172.5	√	×	>98%	>95%	>99%	95%左右	42	15.15
LJS-FGD 工艺	上海梅山钢铁股份有限公司 400 m ² 烧结机	400	—	411.84	96.4%	11.5%	√	√	99.1%	√	20	5.6

注：“√”表示具有该功能，但没有相关数据；“×”表示没有该功能。

3.3.2 细颗粒物的控制

目前钢铁工业对于细颗粒物的控制研究和实践较少，尚处在对颗粒物的粒径分布、组分和性质的研究阶段。中国燃煤电厂对于高效除尘及细颗粒物控制技术的研究应用较多，采用技术主要有移动电极电除尘器、湿式电除尘器、电袋复合除尘器。

1) 移动电极电除尘器

移动电极电除尘器的旋转极板一般设在最后一个电场，极板平行烟气流动方向由链条、链轮、减速电机带动周而复始的运转，通过设置在灰斗内的旋转钢丝刷清除集尘，有效地避免了二次扬尘。清灰彻底，极板表面洁净，不会发生反电晕现象。净化后颗粒物的质量浓度为 20~30 mg/Nm³，

具有较好的净化 $PM_{2.5}$ 的作用。

2) 湿式电除尘器

湿式电除尘器与干式静电除尘器的收尘机理完全一样, 主要区别在于清灰方面。其采用液体冲洗集尘极表面来进行清灰, 最大限度地减少二次扬尘, 显著降低电除尘器出口浓度。可处理高温、高湿烟气, 可以去除超细颗粒、液滴和雾, 净化效率高, 排放物的质量浓度小于 20 mg/Nm^3 。

3) 电袋复合除尘器

电袋复合除尘器是基于静电除尘和袋式除尘两种成熟的除尘理论而提出的一种新型除尘技术, 目前已有个别钢企应用在烧结机机尾除尘上, 排放物的质量浓度可以低于 10 mg/Nm^3 , 对微细粒子有很好的过滤作用。但设备复杂, 投资较高, 设备阻力较大, 维护量增加。

对《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中划定的重点控制区和处于环境敏感地区的城市钢厂, 新建烧结机和现有烧结机头电除尘器可采用和改造成移动电极电除尘器; 在高温、湿度很大的环境(热渣冷却、钢渣闷热等)可采用湿式电除尘器。

4 深化钢铁行业废气污染控制的建议

1) 制定钢铁行业大气污染防治规划。钢铁工业正处于转型发展的重要时期, 行业应从国家生态文明建设要求和可持续发展的高度出发, 结合行业结构调整, 制定行业废气污染控制规划。针对存在问题, 对废气的控制内容与目标、实现途径, 重点研发和推广技术、清洁能源的采用, 组织相关技术经济分析和研究, 指导行业废气污染控制全面深化发展。

2) 开展行业特征污染物排放特性基础研究。目前钢铁行业对于特征污染物苯并[a]芘、细颗粒物、二噁英和重金属的排放特性缺乏系统深入的

研究, 对其认识还有很多局限性。开展行业特征污染物排放监测和特性基础研究, 掌握其特点和规律, 为制定控制技术路线、开发或采用控制技术奠定基础。

3) 加快多污染物协同控制和共性技术研发应用。目前相对成熟高效的协同控制技术基本上为引进技术, 投资大, 运行费用高。钢铁行业应根据我国国情加大力度和投入, 研发适合我国钢铁工业特征污染物、细颗粒物的监测、减排技术与装备, 形成具有自主知识产权的集成技术、成套装备, 加快推进减排技术的应用示范, 总结经验, 分区域、分阶段逐步推广应用。

参考文献

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 胡敏, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特性、来源及形成机制[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 30-33.
- [3] 中华人民共和国工业和信息化部. 钢铁工业“十二五”发展规划[EB/OL]. (2011-10-24)[2013-07-10]. <http://www.miit.gov.cn/n11293472/n11293832/n11293907/n11368223/14303771.html>.
- [4] Rainer R, Miguel A A M, Serge R, et al. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production[R/OL]// European Commission. Scientific and Technical Research series. Publications Office of the European Union, 2013.
- [5] 马京华. 钢铁企业典型生产工艺颗粒物排放特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [6] 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: 工艺与技术经济分析[J]. 烧结球团, 2012, 37(1): 65-69.
- [7] 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: 工程应用[J]. 烧结球团, 2012, 37(2): 61-66.
- [8] 赵德生. 太钢 450m²烧结机烟气脱硫脱硝工艺实践[C]//中国金属学会, 河北省冶金学会. 2011年全国烧结烟气脱硫技术交流会文集. 2011年全国烧结烟气脱硫技术交流会, 2011: 8-15.

Exhaust Gas of Iron & Steel Industry and Emission Characteristics of PM_{2.5} and Pollution Control Measures

Yang Xiaodong, Zhang Ling, Jiang Dewang, Xing Fangfang, Liu Kun

(Technical Center for Cleaner Production of Metallurgical Industry, CERI Eco Technology Co., Ltd., Beijing 100053, China)

Abstract: With the rapid development of the economy and society, fine particles pollution, like PM_{2.5} and O₃ become very serious in the region of Beijing-Tianjin-Hebei, and the Yangtze River area. Iron and Steel Industry, as one of the important basic industries of the national economy, is not only the emission sources of the primary fine particle (PM_{2.5}), but also the producer of the secondary fine particle (SO₂, NO_x). In the new development period, Iron and Steel industry must re-examine and develop pollution control strategies and technology roadmap from a strategic height. The paper collects the emission factors of the international advanced iron and steel companies, and compares that with the emission factors of the domestic steel companies. It also analyzes the standard load of each pollutant in the whole process of the iron and steel industry, systematically identifies the major polluting process and key pollutants and gives a clear main control direction in accordance with the requirements of the new national air quality standard and industry pollutant emission standards. Through a comprehensive analysis of domestic and foreign literature, the paper focuses on the fine particles of the main production processes and the emission characteristics of the fine particles. According to the requirements of energy-saving and discharge-reducing and the problems of the exhaust pollution in this industry, and with the aim of maximum reduction on pollution emissions of the industry, the authors propose that the exhaust pollution control should consider the various needs of the industry development as a whole, combine the industry layout adjustment, the accelerating upgrading technology and the control of the front-end, the process and the end-treatment in the new development period. In addition, the end-treatment should take the multi-pollutant control technology route. Finally, the paper also proposes the recommendations on how to deepen the exhaust air pollution control of the industry.

Key words: iron and steel industry; exhaust gas pollution; PM_{2.5}; pollution control