

钢铁行业氮氧化物控制技术对策^{*}

段青春¹ 柴发合^{1#} 谭吉华² 薛志钢¹

(1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

2. 中国科学院大学, 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049)

摘要 根据2007年第一次全国污染源普查数据, 钢铁行业氮氧化物排放量已达81.74万t, 约占全国总排放量的4.55%, 是继火力发电、机动车、水泥工业后第四大氮氧化物排放源。针对中国重要氮氧化物来源——钢铁工业的氮氧化物生成机制, 排放节点及特征, 国内外控制技术现状开展综述研究。研究表明, 钢铁工业中的氮氧化物的产生以高温型为主。烧结、焦化、炼铁、炼钢、轧钢等过程为主要的氮氧化物排放源。收集并整理了国外在钢铁各工序上的主要氮氧化物控制技术及其在国内的应用状况。在回顾中国钢铁大气污染物控制历程的基础上, 提出了中国钢铁行业氮氧化物控制的对策建议。

关键词 氮氧化物 钢铁行业 环境管理 排放标准 控制技术

Control technologies and policies of iron and steel industry DUAN Jingchun¹, CHAI Fahe¹, TAN Jihua², XUE Zhigang¹. (1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012; 2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: According to the first national census data of pollution sources in 2007, NO_x emission from iron and steel industry has reached 817.4 kiloton, account for 4.55% of national NO_x emission. Iron and steel industry is the fourth largest NO_x emission source in China, behind only the power station, motor vehicle and cement industry. The generation mechanism, emission point, emission characteristic and control technologies of NO_x from iron and steel industry are reviewed and discussed. NO_x from iron and steel industry is mostly thermo-NO_x; sinter plant, coke oven, blast furnace, steel making and reheat furnace are the main NO_x sources. Control technologies of iron and steel industry developed overseas and applied in China are collected and summarized. The comprehensive NO_x control measures and suggestions were put forward based on the summarization of the air pollution control experiences in iron and steel industry.

Keywords: NO_x; iron and steel industry; environmental management; discharge standard; control technology

氮氧化物具有多重的环境效应^[1]。我国的氮氧化物排放近年来增长迅猛, 导致区域 O₃ 和 PM_{2.5} 污染的加重, 大范围的灰霾现象时有发生。我国酸雨正在由硫酸型酸雨向硫酸/硝酸复合型过渡^[2], 氮氧化物排放增加引起的氮沉降成为我国水体富营养化的重要原因之一^[3]。氮氧化物中的 NO₂ 更对人体健康也有着直接的危害。根据研究者的评估^[4], 我国氮氧化物排放量已由 1980 年的 486 万 t 增至 2000 年的 1 177 万 t。而据最新统计的结果, 我国 2011 年氮氧化物排放量已达 2 273.6 万 t, 呈加速上升趋势。为了进一步遏制氮氧化物不断增长的趋势, 我国《国民经济和社会发展规划纲要》已明确在“十二五”期间将氮氧化物排放量减少 10% 作为主要目标之一。本研究针对我国重要氮氧化物来

源——钢铁工业的氮氧化物生成机制, 排放节点及特征, 国内外控制技术现状开展研究分析, 并提出了我国钢铁行业氮氧化物控制的对策建议。

1 我国钢铁工业的发展及氮氧化物排放现状

我国钢铁工业经历了不平凡的发展历程, 改革开放以来取得了举世瞩目的成就。建国初期, 粗钢产量只有 15.8 万 t, 而到 2011 年粗钢产量已达 6.955 亿 t, 是建国初期的 4 400 倍, 占世界总产量的 45.5%。然而钢铁工业快速发展所引起的环境污染问题也不容忽视。特别是我国一直未针对钢铁行业氮氧化物开展控制工作, 亟需对其排放、控制及相关政策开展研究。根据 2007 年第一次全国污染源普查数据, 黑色金属冶炼及压延加工业(钢铁行业不含

第一作者: 段青春, 男, 1974 年生, 博士, 副研究员, 主要从事大气污染控制及管理研究。[#] 通讯作者。

^{*} 环保公益性行业科研专项(No. 201209001, No. 201209005); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(No. 2007KYYW07)。

炼焦)氮氧化物排放量已达 81.74 万 t, 约占全国总排放量的 4.55%(见图 1), 是继火力发电、机动车、水泥工业后第四大氮氧化物排放源。

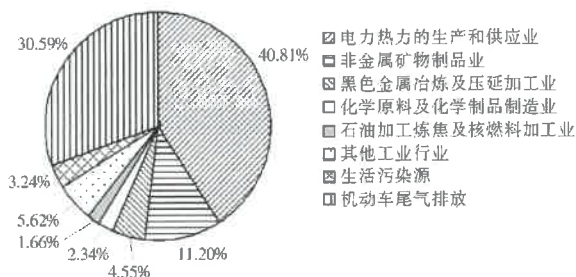


图 1 2007 年中国氮氧化物排放量部门构成
Fig. 1 NO_x emission from main sectors in 2007

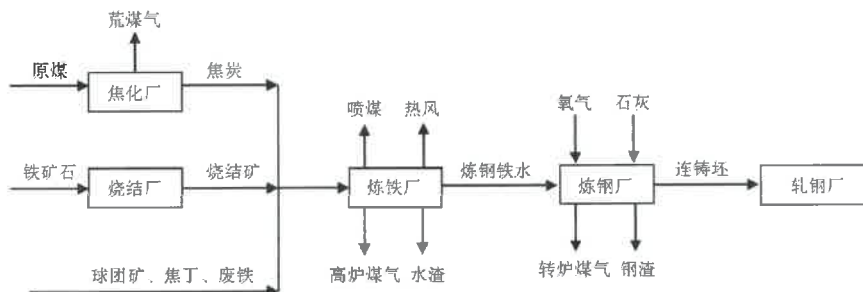


图 2 钢铁生产流程图

Fig. 2 Simplified flow chart of iron and steel industry

理化学过程, 最后生成液态炉渣和含铁 90%(质量分数)的生铁的过程。炼钢过程主要有转炉炼钢和电炉炼钢两大类。转炉炼钢以铁水及少量废钢为原料, 以石灰、萤石等为熔剂。根据冶炼时向炉内喷吹氧气、惰性气体的部位, 可分为顶吹转炉、底吹转炉和顶底复吹转炉。电炉炼钢以废钢为原料, 辅助料有铁合金、石灰、萤石等。

2.2 钢铁工业氮氧化物的生成机制及来源

氮氧化物的生成机制主要有 3 种: 高温型、燃料型和快速型。钢铁工业工艺过程中燃料以气体燃料为主(含氮量较低), 除了烧结工艺中使用焦粉为燃料以及焦炉干馏过程中可能有燃料型氮氧化物产生外, 氮氧化物的产生以高温型为主。大型钢铁联合企业生产工艺中包括的烧结、焦化、炼铁、炼钢、轧钢等过程均因是高温工艺而成为潜在的氮氧化物排放源。图 3 所示为欧盟统计的钢铁行业各工艺的氮氧化物排放均值。

3 钢铁生产工艺的氮氧化物排放

我国未要求钢铁企业开展氮氧化物控制, 而国内有关钢铁生产工艺氮氧化物排放水平的文献报道也相当有限。美国^[6]和欧盟均在相应的 BAT 文件

2 钢铁生产工艺及氮氧化物的生成机制

2.1 钢铁生产工艺概述

钢铁生产工艺主要分为矿石预处理、焦化、炼铁、炼钢以及轧钢过程(见图 2)。矿石预处理过程分为团矿和烧结过程。团矿过程通常在铁矿附近进行; 而烧结则是在钢铁生产企业中进行, 其主要目的是将铁矿粉、焦炭粉、烟尘粉等通过煅烧形成具有合适质量、大小、孔隙度和强度的适于高炉的颗粒^[5]。焦化过程是将具有特别性质的煤在厌氧条件下进行热解碳化, 生成气态、液态和固态产物(焦炭)的过程。高炉炼铁是将烧结矿或球团矿、石灰石和焦炭经过加热、还原、熔化、造渣、渗碳、脱硫等一系列物

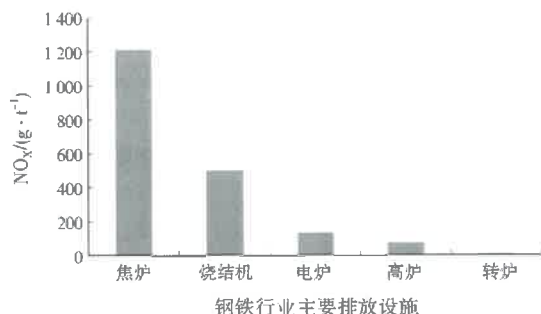


图 3 烧结、焦化、高炉、炼钢氮氧化物排放均值(欧盟)

Fig. 3 Average NO_x emission from steel sintering, coking, blast furnace and steel-making processes (EU)

中对钢铁生产工艺的氮氧化物排放水平及状况进行了综述。这些资料表明烧结、焦炉、炼铁、炼钢等工艺是钢铁企业氮氧化物的主要排放源。

3.1 烧结工艺的氮氧化物排放

烧结工艺中燃料型氮氧化物一般是最重要的氮氧化物生成形式, 可占到总量的 80%, 但热力型氮氧化物最大也可占到总量的 60%~70%。来自欧盟 5 国代表性的 5 个钢铁烧结厂的数据表明氮氧化物的排放因子为 400~650 g/t(以烧结矿计), 按 2 100 m³/t 烧结矿计算, 氮氧化物质量浓度约为 200~310 mg/m³。烧结工艺氮氧化物按风箱来划

分浓度差别很大(如图4所示)。

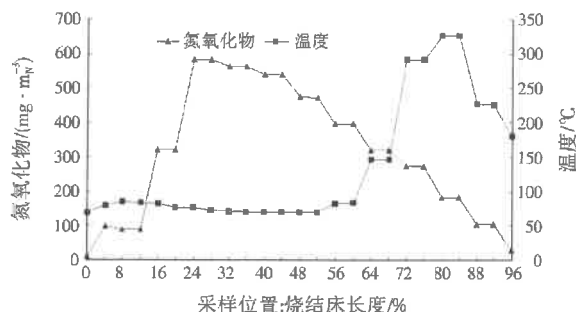


图4 烧结机氮氧化物排放浓度依风箱分布特征
Fig. 4 Profile of NO_x in the waste gas (individual wind-boxes) and the temperature curve along the sinter strand

3.2 焦化工艺的氮氧化物排放

焦化过程氮氧化物排放源较多,且主要为无组织排放,其排放浓度随时间有较大波动(例如炉门、炉盖、上升管的逸散及推焦过程的排放等),因此排放很难定量。不同企业间的排放与其操作维护水平相关也很难进行比较。根据欧盟的BAT文件,欧盟焦化工艺的氮氧化物排放因子为230~600 g/t(以液态钢计)。其中来自焦炉操作中炉盖的为0.01~0.15 g/t(以液态钢计),来自上升管的为0.01~0.05 g/t(以液态钢计),而来自焦炉燃烧室的为80~600 g/t(以液态钢计)。

3.3 炼铁工艺的氮氧化物排放

炼铁工艺中的主要氮氧化物排放源是热风炉。氮氧化物主要由炉内的高温热生成。根据欧盟BAT文件,整个炼铁工艺的氮氧化物排放因子为30~120 g/t(以液态钢计),其中热风炉的氮氧化物排放因子为10~580 g/t(以生铁计),氮氧化物排放质量浓度为70~400 mg/m^3 。另外在高炉操作现场还存在一定量的无组织氮氧化物排放。

3.4 炼钢工艺的氮氧化物排放

转炉炼钢工艺的氮氧化物排放浓度较低,根据欧盟BAT文件统计,来自4个国家的4台转炉的氮氧化物排放因子大约为5~20 g/t(以液态钢计)。来自德国和瑞典的监测数据表明,电炉的氮氧化物排放因子相对较高为120~240 g/t(以液态钢计)。

4 国外钢铁生产工艺的氮氧化物主要控制技术

欧盟BAT参考文件及美国相关控制技术文件均提出一些针对钢铁行业氮氧化物控制的技术措施并对减排效果进行了评估,这些控制技术主要集中在烧结工艺及炼焦工艺上,包括以下几种:

4.1 烧结工艺

(1) 排放优化烧结技术(EOS)

EOS是指将部分来自烧结床的废气再循环利用,从源头限制污染物排放量和减少固体燃料消耗。其循环废气量大约为40%~45%,相应含氧气为14%~15%,能够减少废气排放量大约45%~50%。EOS能够起到多污染物减排的效果,对氮氧化物减排的效果是30%~45%。

(2) 选择性催化还原(SCR)

SCR是在操作温度300~400 °C的条件下,利用负载于 TiO_2 的 V_2O_5 、 WO_3 作催化剂,利用氨作还原剂进行氮氧化物脱除的过程。SCR有高尘操作和低尘低硫操作方式,各有其特点。目前为止烧结厂只有低尘低硫方式应用,即含尘质量浓度低于40 mg/m^3 。最低温度大约为300 °C,因此需要能量输入。根据烧结厂SCR运行采用的催化剂类型、操作温度和 NH_3 添加量,氮氧化物减排量可达90%以上。该技术由于是干法,没有废水排放。主要废物为失活的催化剂,可被生产厂家回收再利用。

(3) 焦粉脱氮

烧结工艺烟气中大部分氮氧化物来自料层中焦粉所含氮组分(质量分数大约1%)。日本有实验研究利用两段式流化床对焦粉进行预热,然后再在电炉中加热至1700 °C,停留时间大约2 h,然后再进行冷却,产能可达每天20 t。这一工艺可去除焦粉中大约70%的N。据报道通过从焦粉中去除70%的N可实现烟气中氮氧化物70%的减少。据估计,焦粉脱氮所耗电能为30 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{t}$ (以烧结矿计)。目前这项技术尚未达到商业化的水平,还有许多问题尚待解决。

(4) 活性炭吸附法

活性炭吸附法是一种将烧结机排烟的除尘、脱硫、脱硝3种功能集于一身的多污染物协同控制技术。该法通常使用高质量的、价格昂贵的活性炭,并且会产生副产品硫酸。活性炭床通过水和蒸汽达到再生的效果。当废气被引导着通过活性炭床的时候,污染物即被活性炭吸收。如果要去除废气中的氮氧化物,需要在废气通过活性炭床之前,向废气中喷洒 NH_3 才能实现。该法视运行温度、添加物 NH_3 以及设计情况不同,脱氮效率可以达到80%~90%。

4.2 焦化工艺

(1) 焦炉燃烧的过程减排

焦化过程是通过气体燃料燃烧在燃烧室提供热量,再通过热传导经耐火砖墙向碳化室加热来实现

的。燃烧室氮氧化物生成几乎完全来自于热生成。最有效的减少燃烧室氮氧化物生成的方法是降低燃烧室的火焰温度,主要包括3种方法:

①废气再循环。焦炉产生的废气与燃料及燃烧空气混合^[7],通过降低氮含量及增加二氧化碳含量能够降低火焰温度。但同时废气再循环的预热也可能抵消氮氧化物减排效果。②空气阶段燃烧技术。通过分阶段向燃烧室引入空气,可能保持燃烧条件更平稳,从而降低氮氧化物排放。③降低焦化温度。但降低焦化温度会对经济性和能源效率产生影响。另外,通过减少碳化室与燃烧室之间的温度梯度,也可实现在正常的碳化室温度下降低燃烧室温度,从而减少氮氧化物的生成。这可通过应用更薄的耐火砖或具更好的热导率的耐火砖来实现。

从排放效果上看,欧盟现有的没有应用过程控制氮氧化物(如阶段燃烧)的焦炉,氮氧化物排在1300~1900 g/t(以焦炭计)。而在应用过程控制氮氧化物的焦炉中,氮氧化物的排放为450~700 g/t(以焦炭计)。目前欧盟大多数现代焦化厂皆采用了低氮燃烧系统。

(2) 焦炉尾气脱硝

焦炉氮氧化物控制通常以过程控制为主,但必要时也可采用尾气脱硝工艺。SCR所需的高温降低了焦炉预热器的回收效率,同时增加了废气再热设备。SCR能脱除氮氧化物90%以上,但其在焦炉上的应用尚有限。现仅有日本Kawasaki钢厂Chiba Works 2、3、6号炉使用。

5 我国钢铁生产氮氧化物控制技术应用现状

根据国内文献及现场调研,国内钢铁行业对氮氧化物开展控制措施非常有限。

5.1 烧结工艺

山西太钢不锈钢股份有限公司对炼铁厂450、600 m²烧结机采用活性炭吸附的方法进行烟气脱硫脱硝及节能技术改造。工程由日本三菱商事中标建设,项目总投资68431万元。该项目实施后,预计年可降低二氧化硫排放量22569 t(脱硫效率95%)、氮氧化物排放量3070 t(脱硝效率33%);工序能耗由改造前的75.23 kg/t(以标煤计)降低到64.84 kg/t。

5.2 焦化工艺

我国国内常用焦炉包括了从2.5 m到6.0 m的焦炉,现在已有部分企业开始新建及应用7.0 m焦炉。我国现有4 m以上焦炉均已使用废气循环

作为降低氮氧化物排放的主要措施。

5.3 轧钢工艺

我国钢铁企业在轧钢工艺上通过对加热炉的蓄热式烧嘴改造,能够起到氮氧化物减排的效果。蓄热式燃烧技术又称高温空气燃烧技术,是20世纪90年代在发达国家开始推广的一项新型的燃烧技术,具有高效烟气余热回收、空气和煤气预热温度高以及低氮氧化物排放的优越性^[8]。早期开发的蓄热式高温空气燃烧技术预热能力不够^[9],不能实现所谓的“极限余热回收”,氮氧化物排放量还比较大。近年来科研工作者通过努力解决了上述问题,把回收烟气余热和高效燃烧及降低氮氧化物排放等技术有机地结合起来,从而实现了极限节能和极限降低氮氧化物排放量的双重目的。截止2005年已在国内建设投产30多座蓄热式轧钢加热炉,它们在钢铁工业节能降耗、降低环境污染方面发挥着重要的作用。但是我国蓄热式燃烧技术目前考虑的还仅仅是节能^[10],对蓄热式轧钢加热炉氮氧化物排放性能报道非常少。宝钢2050热轧2号加热炉于2004年9月开始进行蓄热式烧嘴改造^[11]。经过改造,炉子的温度均匀性有明显提高;平均吨钢燃烧节能率稳定在6.0%~9.6%;氮氧化物平均排放水平较改造前下降23.7%。

6 我国钢铁工业氮氧化物控制对策

6.1 我国钢铁工业氮氧化物排放控制现状

根据《钢铁工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)编制说明^[12],国内对烧结烟气脱硝技术的研究还处在起步阶段,烧结厂对氮氧化物排放还没有任何治理措施。在《工业炉窑大气污染物排放标准》中对氮氧化物无控制要求^[13],多数企业没有对氮氧化物进行常规监测。

从国内部分企业10个调查样本来看,烧结烟气中氮氧化物排放质量浓度在117~292 mg/m³,吨产品(烧结矿)氮氧化物排放量在0.50~0.76 kg,但由于样本数太少,尚不能反映我国烧结(球团)氮氧化物的实际排放水平。高炉炼铁工艺的氮氧化物排放主要来自于热风炉。但由于我国以前对热风炉排放NO₂没有控制指标,我国钢铁企业对热风炉烟气NO₂没有监测数据及相关报道。轧钢工艺中的氮氧化物主要来自于加热炉燃烧后排放的废气。企业设计采用先进的烧嘴、最优燃烧控制等措施,能够减少氮氧化物的产生,以宝钢为例,该企业以煤气做燃料,加热炉外排氮氧化物一直控制在150 mg/m³之

表 1 《钢铁工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)氮氧化物排放限值
Table 1 NO_x emission standard for air pollutants from iron and steel industry (draft in comment)

钢铁工艺	现有		新建		污染物监控位置	国外水平 (mg·m ⁻³)
	质量浓度限值 (mg·m ⁻³)	吨产品限值/kg	质量浓度限值 (mg·m ⁻³)	吨产品限值/kg		
烧结(球团)	500	1.4	300	0.8	除尘器排气筒出口	400
热风炉	350	0.1	350	0.1	除尘器排气筒出口	350
工业炉	250		150		净化装置排气筒	<150

内。2004 年宝钢热轧厂的氮氧化物排放为 76.6 mg/m³, 远低于现行标准。

6.2 我国钢铁行业氮氧化物排放标准控制历程

目前我国钢铁工业执行的大气污染物排放标准^[14]主要有《炼焦炉大气污染物排放标准》和《工业炉窑大气污染物排放标准》, 并均已实施了 12 年。这些排放标准对控制国内钢铁工业的污染物排放和推动钢铁工业的技术进步发挥了重要作用^[15]。但随着我国钢铁工业的迅猛发展, 清洁生产工艺技术和末端治理技术的飞速发展, 现行排放标准已经无法适应新形势下的钢铁工业环境保护要求。另外, 从钢铁工业排放标准的内容来看, 发达国家(如美国)规定得非常详细、具体, 不仅规定每道工序的排放限值, 甚至对不同排放点都作了规定, 而我国钢铁工业现行排放标准则显得过于粗糙。炼焦炉是钢铁行业最重要的氮氧化物排放源, 但现行《炼焦炉大气污染物排放标准》未对其氮氧化物排放进行任何规定。其他工艺如烧结、炼铁、轧钢等执行《工业炉窑大气污染物排放标准》, 但其也未对氮氧化物排放进行任何规定。目前新的《钢铁工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)已经完成, 其中针对氮氧化物限值见表 1。

6.3 我国钢铁行业的氮氧化物控制对策

(1) 强化标准控制

长期以来, 我国钢铁行业氮氧化物排放未引起足够重视。不论是企业还是管理部门对钢铁行业氮氧化物排放状况缺少足够的认识。应深入调查我国钢铁行业氮氧化物排放的基本情况, 尽快出台适合我国国情的钢铁行业氮氧化物排放标准。

(2) 以过程控制为基础的氮氧化物控制

即使在欧美等发达国家, 钢铁行业氮氧化物控制尚无经济、成熟、有效的控制技术, 现有控制技术仍主要基于过程控制。应促进企业及相关设备生产企业引进、消化和吸收先进的氮氧化物过程控制技术。

(3) 加快淘汰落后产能, 推进钢铁行业的节能减排

我国整体的钢铁行业技术水平已经与国际差距

不大, 少数企业甚至已经达到国际先进水平。然而在地方利益和部门利益的驱动下, 一些地方和行业不顾当地的环境资源限制和国家的产业政策, 以违法手段盲目发展钢铁业, 导致目前中小企业违规严重, 全国钢铁行业能耗大大高于世界水平。因此考虑我国现状, 通过加快淘汰落后产能, 及推进钢铁行业的节能减排仍是我国钢铁行业排放氮氧化物的主要手段。

(4) 扶持自主知识产权的低氮燃烧及脱氮技术

开发应用空气阶段燃烧、废气循环等初级氮氧化物减排措施的大容量(7 m 以上)先进焦炉设备。开发真正意义上的具有减排氮氧化物意义的“蓄热式高温空气燃烧技术”, 并推动其在钢铁工业炉上的应用。

(5) 开展总量控制及排污权交易的前期工作

由于火电行业已逐步开展烟气脱硝工作, 脱硝成本较高, 而钢铁行业尚未开展有效的氮氧化物控制工作, 未来将钢铁行业氮氧化物排放纳入总量控制及排污权交易有利于排污权交易市场的完善和进一步降低氮氧化物减排的社会成本。

7 结 论

钢铁行业是继火力发电、机动车、水泥工业后第四大氮氧化物排放源。氮氧化物生成机制主要有三种: 高温型、燃料型和快速型。钢铁工业除了烧结工艺中使用焦粉为燃料以及焦炉干馏过程中可能有燃料型氮氧化物产生外, 氮氧化物的产生以高温型为主。国外钢铁工艺氮氧化物控制技术包括: 烧结工艺的排放优化烧结技术、选择性催化还原、焦粉脱氮和活性炭吸附法技术, 以及焦化工艺中的焦炉燃烧的过程减排技术和焦炉尾气脱硝技术。国内钢铁行业对氮氧化物开展控制措施非常有限, 仅在烧结工艺(活性炭吸附)、焦化工艺(废气再循环)和轧钢工艺(蓄热式烧嘴)中有少量应用。建议从强化排放标准、加强过程控制、淘汰落后产能、扶持自主知识产权技术和开展排污权交易等方面加强钢铁行业的氮氧化物控制。

(下转第 110 页)