

铁矿石烧结过程中二噁英的防治对策

李曼,田志仁,尤洋,杨伟伟

(中国环境监测总站,北京 100012)

摘要:介绍了二噁英在烧结过程中的生成机理;针对烧结烟气二噁英的生成及排放特点,对烧结过程二噁英的减排方法进行了分析;提出了从源头—过程—末端综合治理及多种污染物协同控制的建议。

关键词:铁矿石;烧结;二噁英;防治对策

中图分类号:X51

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)06-0071-04

Formation Mechanism and Prevention and Control Measures of Dioxin in Iron Ore Sintering

LI Man, TIAN Zhi-ren, YOU Yang, YANG Wei-wei

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: The article introduced the formation mechanism of dioxins in sintering process. Base on its formation mechanism and characteristics of dioxins in flue gas, the control measures of dioxin in sintering process were analyzed. The article offered a suggestion of cooperative control of multi pollutants and comprehensive treatment from the source, the process and the end.

Key words: Iron ore; Sintering; Dioxin; Prevention and control measures

二噁英(Dioxin)包括多氯二苯并二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs),用“PCDD/F”表示,是目前已知化合物中毒性最大的物质之一,具有强烈的致癌、致畸、致突变的三致毒性,同时又属于持久性有机污染物,在环境中很难被降解。

钢铁工业是二噁英的主要排放源之一,根据2004年我国二噁英排放清单,该年钢铁冶炼过程中排放的二噁英约占排放总量的46%,其中烧结工序排放的二噁英占排放总量的15%,是钢铁冶炼过程中二噁英的排放大户。部分发达国家对烧结烟气中排放的二噁英已有较为严格的控制措施和排放限值标准,而我国对烧结工序二噁英的排放控制才刚刚起步。2012年6月27日,我国发布了《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662—2012)^[1],自2012年10月1日起实施,该标准对烧结机头二噁英排放标准限值作出了规定,现有企业排放限值为 1.0 ng/m^3 ,新建企业排放限值为 0.5 ng/m^3 ,并要求现有企业自2015年1月1日起执行新建企业排放限值。实际上,在不采取去除措施的情况下,烧结工序烟气中二噁英的质量浓度为 $2 \sim 5 \text{ ng/m}^3$,是现行标准的 $4 \sim 10$ 倍^[2]。随着

国家对二噁英排放控制力度的不断加大,减少烧结过程中二噁英的排放已是大势所趋。

1 烧结工序二噁英生成机理

烧结工序的二噁英主要在烧结料层生成,其生成机理比较复杂,目前的研究认为,烧结过程中二噁英主要通过2种途径生成^[3-5]:(1)前驱物反应生成,即烧结过程中来自配料的除尘器飞灰、氧化铁皮等回用物质以及燃料燃烧过程中生成的前驱体化合物,如氯酚、氯苯和多氯联苯,在铜的催化作用下发生Ullman反应形成二噁英^[6];(2)“从头合成”,即燃烧过程中大分子残碳在金属离子(铜、铁)催化剂的作用下,与飞灰中的有机或无机氯生成卤化物,卤化物再被氧化成 CO_2 和二噁英^[7-8]。

一般认为“从头合成”生成的主要是PCDFs,前驱物反应生成的主要是PCDDs。杨红博等^[9]选取焦粉配比、热风温度和热风含氧量3个参数进行烧结实验,实验结果显示,烧结过程中生成的二噁英以PCDFs为主,PCDF/PCDD的比值均在10左

收稿日期:2017-01-19;修订日期:2017-04-28

作者简介:李曼(1980—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

右;对同一参数进行调整时,PCDF生成量变化明显,而PCDD生成量几乎没有变化。因此,“从头合成”是烧结过程中二噁英的主要生成机理。

烧结过程中具备“从头合成”的必要条件,即碳源、氯源、氧化性气氛、温度等。碳源主要来自织纤维、木质素、焦炭、乙烯基等;氯源来自回收的废铁、炉渣及铁矿中的有机氯成分;烧结料中含有大量铜和铁等金属离子,可作为催化剂;烧结料层中有充足的氧,温度为250~450℃。

2 二噁英防治对策

根据烧结工序二噁英的生成机理和在烧结过程中的分布,可以通过源头控制、过程控制、末端治理3个方面对其进行防治。

2.1 源头控制

源头控制是通过控制烧结混合料中的关键元素或物质来实现二噁英的减排。

2.1.1 控制烧结原料成分

氯元素是烧结过程中生成二噁英的必要元素,铜、铁等金属元素是重要的催化剂,能促进二噁英的生成。张玉才等^[10]研究表明,烧结原料中铜和氯元素对烟气中二噁英排放浓度有显著影响,当原料中铜和氯质量分数提高时,二噁英排放浓度(TEQ)也相应升高。因此烧结过程中应尽量使用氯、铜等元素含量较低的原辅料,如选用含氯量及含铜量较低的矿石,或通过预处理减少烧结原料中的氯元素和铜元素。

除尘器飞灰及氧化铁皮中含有大量未完全燃烧的大分子残炭,而且氯元素含量较高,可促进二噁英的生成^[11]。Masanori等^[12]在烧结原料中加入5%的外购氧化铁皮、5%的BF灰和5%的EP灰,二噁英从0.3 ng/m³升高至220 ng/m³,增加了733倍。因此烧结配料时应控制除尘器飞灰和氧化铁皮的添加量。

此外,烧结的燃料对二噁英的生成也有影响。Fisher^[13]认为挥发性有机物有利于二噁英的形成。与焦炭相比,无烟煤含有更多的挥发性有机物,增加燃料中无烟煤的配比会增加烧结过程中二噁英的产生量^[14]。

2.1.2 添加抑制剂

在烧结混合料中添加抑制剂能够去除氯和破坏金属催化剂,从而抑制二噁英的生成。含氮、含硫抑制剂和碱性抑制剂是3种主要的抑制剂。含

氮和含硫抑制剂中的氮和硫含有的孤对电子,通过与催化金属形成稳定的络合物来抑制催化剂的活性;碱性抑制剂和氮与HCl反应可减少生成二噁英的氯源。

氨、尿素、碳酸胍等是常用的含氮基化合物抑制剂,其中以尿素较为经济、有效。龙红明等^[15]认为,尿素在烧结过程中对二噁英生成的抑制作用主要体现在200~500℃的低温合成反应,在加热过程中形成的氨等化合物会降低HCl的浓度,同时抑制铜等金属催化剂的催化作用,从而减少二噁英的生成。还通过烧结杯实验证明尿素能显著减少烧结过程中二噁英的产生,当添加0.1%的尿素时,二噁英去除效率达到66.8%。

含硫化合物也能够有效抑制烧结过程中二噁英的形成,其方式一般有3种:(1)与Cl₂反应消耗氯源,抑制二噁英的生成;(2)与酚类前驱物发生磺化反应,减少生成二噁英的氯化、缩合等反应;(3)与铜反应,减弱甚至消除其催化活性^[16]。

虽然含硫抑制剂能够有效抑制烧结过程中二噁英的生成,但单独添加含硫化合物会增加烟气中硫化物的排放量,使用同时含有氮和硫的抑制剂,被证实具有很好的抑制效果。陈祖睿等^[16]通过实验和分析得到硫脲作为硫氮耦合抑制剂,可以显著抑制铁矿石烧结过程中二噁英的生成,加入0.5%的硫脲后,二噁英排放降低了77.58%,毒性当量浓度降低了77.94%。

除了氮、硫抑制剂外,碱性氧化物也能有效抑制二噁英的生成。CaO、NaOH、KOH等碱性抑制剂与HCl反应生成盐,将氯转移到颗粒相中,从而减少气相中的氯元素^[12]。

2.2 过程控制

过程控制就是在现有烧结工艺基础上,通过调节工艺条件或采用烟气循环等方法减少烧结过程中二噁英的生成。

2.2.1 调节烧结工艺条件

杨红博等^[9]研究显示,二噁英生成量随焦粉含量减少而增加,随热风温度和含氧量的升高先增加后减少,在此试验条件下,减焦10%、200℃热风、含氧量19%时,二噁英生成量最小。

另外,可通过控制烧结过程中的供氧条件来抑制二噁英的生成。烧结气氛中氧含量对二噁英的生成影响比较复杂,一方面氧是二噁英的组成元素,也是从头反应的必要条件,在缺氧的条件下,二

噁英的生成量会减少;另一方面,氧浓度的升高会提高燃烧效率,减少飞灰中的残炭和不完全燃烧的有机化合物含量,进而抑制二噁英的生成^[17]。因此,合适的氧含量可以减少烧结过程中二噁英的生成。

2.2.2 烧结废气循环

废气循环是让烧结过程中产生的部分废气重新进入烧结料层,废气中的二噁英被1200℃的高温分解,从而减少废气中二噁英的排放量。宝钢不锈钢2#烧结机(132 m²)废气循环二噁英减排工业试验证明:烧结烟气循环条件下,烟气中二噁英的体积分数降低了16.8%。同时随着烟气排放量的减少,二噁英的排放量也随之减少。相对于常规烧结,烟气中二噁英的排放总量减少了35.2%^[18]。

2.3 末端治理

末端治理就是对烧结工序排放的烟气中的二噁英进行治理。烧结烟气中的二噁英以气相和颗粒相2种形式存在,理论上,颗粒相二噁英可以通过除尘装置去除,而气相二噁英则可通过选择性接触还原和喷炭吸附去除^[5,12]。

2.3.1 除尘去除

烧结烟气中的飞灰表面积很大,具有很强的吸附能力,而且粒径越小吸附能力越强,烟气中的部分二噁英被吸附在飞灰表面,一同被除尘装置去除,因此有效的除尘可以减少二噁英的排放^[19-20]。目前,我国烧结厂烧结机头烟气除尘设施多采用静电除尘器或布袋除尘器,在去除烟气中飞灰的同时,对吸附在飞灰上的二噁英也有一定的去除作用,但对气相中的二噁英去除效果不佳。布袋除尘器除尘效率高于静电除尘器,静电除尘器一般可以将颗粒物质量浓度降至30~50 mg/m³以下,而布袋除尘器则可以将颗粒物质量浓度降到10~30 mg/m³以下,除尘效率越高,二噁英去除效果越好。

2.3.2 选择性催化还原

选择性催化还原主要被用来去除烟气中的NO_x,但对二噁英也有一定的协同控制作用。含二噁英的烟气在催化层上流动,使二噁英在低温下被氧气氧化,生成CO₂、H₂O和HCl等。Marcel等^[21]的研究表明,SCR装置可以将二噁英从0.005~0.009 ng/m³减少至0.001 ng/m³以下,并且对气相和颗粒相中的二噁英均有显著的作用。

2.3.3 活性炭吸附

二噁英具有可被多孔物质吸附的特性,而活性炭具有吸附能力强的特点,因此是使用最为普遍的吸附剂,不仅能吸附二噁英,还可吸附SO₂、NO_x和重金属等多种污染物。意大利塔兰托的一家烧结厂在仅使用ESP时,二噁英的排放为3.42~8.34 ng/m³,通过喷入活性炭,大部分样品已低于当地排放限值0.4 ng/m³^[22]。

3 结语

烧结作为二噁英排放的重要来源,其二噁英的防治对我国二噁英减排有重大意义。(1)针对烧结烟气二噁英的生成及排放特点,从源头—过程—末端综合治理是控制二噁英排放的有效途径。(2)烧结烟气中含有烟粉尘、SO₂、NO_x、氟化物、二噁英等多种污染物,单一的污染物减排技术不仅投资大,而且效果也不一定理想,建议实行多种污染物协同控制。在选择烟气治理设施时必须充分考虑对二噁英的去除效果,在进行除尘、脱硫、脱硝的同时实现二噁英的控制。

[参考文献]

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准:GB 28662—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [2] TIAN B, HUANG J, WANG B, et al. Emission characterization of unintentionally produced persistent organic pollutants from Iron ore sintering process in China [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4):409.
- [3] 张传秀,张培. 钢铁工业废气中的二噁英[J]. *环境工程*, 2011(增刊):153-154.
- [4] 何晓蕾,李咸伟,余勇梅. 烧结烟气减排二噁英技术的研究[J]. *宝钢技术*, 2008(3):25-28.
- [5] 仓大强,魏汝飞,张玲玲,等. 钢铁工业烧结过程二噁英的产生机理与减排研究进展[J]. *钢铁*, 2014, 49(8):1-8.
- [6] ADDINK R, OLIE K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 29(6):1425.
- [7] STIEGLITZ L, ZWICK G, BECK J, et al. Carbonaceous particles in fly ash a source for the de-novo-synthesis of organochloro-compounds [J]. *Chemosphere*, 1989, 19(1):283.
- [8] XHROUET C, PIRARD C, PAUW F D. De Novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 35(8):1616.
- [9] 杨红博,李咸伟,余勇梅,等. 热风烧结对二噁英生成的影响

- 研究[J]. 烧结球团, 2011, 36(1): 47.
- [10] 张玉才, 龙红明, 春铁军, 等. 原料铜和氯元素对二噁英排放的影响及抑制技术[J]. 钢铁, 2015, 50(12): 42-46.
- [11] 龙红明, 吴学健, 李家新, 等. 烧结过程二噁英的生成机理与减排途径[J]. 烧结球团, 2016, 41(3): 48-50.
- [12] MASANORI N, KAZUYUKI M, TAKEHIKO S. Factors accelerating dioxin emission from iron ore sintering machines [J]. ISIJ International, 2009, 49(5): 729.
- [13] FISHER R, FRAY T. Investigation of the formation of dioxins in the sintering process [C]//2nd International Congress on the Science and Technology of Ironmaking and 57th Ironmaking Conference, 1998: 1183-1193.
- [14] XHROUET C, PAUW E D. Formation of PCDD/Fs in the sintering process; influence of raw materials [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(15): 4222.
- [15] 龙红明, 李家新, 王平. 尿素对减少铁矿石烧结过程中二噁英排放的作用机理[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 944-949.
- [16] 陈祖睿, 严密, 白四红, 等. 硫脲对铁矿石烧结过程中二噁英的抑制作用[J]. 能源与环境, 2014(4): 49-52.
- [17] 赵毅, 张玉海, 闫蓓. 二噁英的生成及污染控制[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 1-7.
- [18] 李咸伟, 俞勇梅, 石磊, 等. 烧结烟气综合治理技术研发和实践 [C]//第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会, 2015.
- [19] MOUSA E A, BABICH A, SENK D. Enhancement of iron ore sinter reducibility through coke oven gas injection into the modern blast furnace [J]. ISIJ International, 2013, 53(8): 1372-1380.
- [20] SHIH T S, SHIH M, LEE W J, et al. Particle size distributions and health-related exposures of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) of sinter plant workers [J]. Chemosphere, 2009, 74(11): 1463-1470.
- [21] MARCEL G, PATRICK C, JOSEPH J, et al. Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation [J]. Chemosphere, 2004, 54(9): 1357-1365.
- [22] ESPOSIO V, MAFFEI A, BRUNO D, et al. POP emissions from a large sinter plant in Taranto (Italy) over a five-year period following enforcement of new legislation [J]. Science of the Total Environment, 2014(491-492): 118-122.

栏目编辑 周立平

· 简讯 ·

日本垃圾排放何以连年下降

人民日报报道 近年来,在全球垃圾排放量不断攀升的大背景下,日本却出现了垃圾排放量连年下降的趋势。2015年日本垃圾排放总量已经从2000年峰值的5483万t降至4398万t。日本人均垃圾排放量同样呈下行趋势,早在2008年就已降至每天千克以下。

其实,日本也曾有遭遇垃圾围城、甚至造成严重环境污染的痛苦经历。为解决垃圾问题,日本在上世纪90年代导入循环经济理念。1991年,日本颁布实施了《资源有效利用促进法》,该法提出要把垃圾当作资源来对待,倡导把自主回收和循环利用作为垃圾处理的重要手段。2000年,日本又提出构建“循环型社会”的目标,即从可持续视角出发,把垃圾处理贯彻到社会生产的源流、过程及最终处置等整个过程,推行实施“减少原料、再利用及循环利用”等三大解决方案。

在这种新理念指导之下,日本垃圾处理系统出现了许多新特征。首先,确立了明确的指标体系,形成了资源生产效率、循环利用率以及最终处理量等三大指标。2014年资源生产效率约为每吨资源创造37.8万日元的增值,这相比2000年(24.8万日元)提高了52%;垃圾循环利用率约为16%,2000年该数字为10%;垃圾最终处理量也从5600万t快速降至目前的1500万t,提前完成了政府的目标。

其次,市场化不断推进,民营企业逐渐成为主体力量。以垃圾收集业务为例,面向民营企业的委托占比已从1988年的30%提升至2015年的50%;相反,地方政府直营占比则从50%降至22%。从事垃圾处理的民营企业数量也不断增长,截至2015年已达1.9万家,从业人员超过25万人。

第三,垃圾分类越加细化,资源化减量与循环利用并进。其实,日本法律并未就垃圾分类作出明确规定,但作为垃圾处理负责机构的市町村自治体,为实现循环利用的目标,纷纷推出了趋于细化的垃圾分类方式。垃圾分类在8种以上的自治体多达88%,16种以上的达到32%。

最后,垃圾处理还带来多种直接经济效益。一是政府不必再投资兴建垃圾处理设施。目前日本垃圾最终处理设施的剩余容量超过1亿m³,可满足今后20年的垃圾处理能力。二是垃圾处理事业经费不断下降,已经从2001年的近3万亿日元降至2015年的1.9万亿日元,财政压力得到缓解。三是垃圾燃烧过程的余热利用及发电效果显著,在全国1141家焚烧厂中,已有765家具备余热利用能力,垃圾年发电量也达到82亿kW时,相当于255万个家庭的用电量。

不过,日本垃圾处理也面临着一些新的考验,最突出的问题就是人口减少对原有垃圾处理系统、尤其是布局产生冲击,非经济性特征再现。此外,现有体系尚存的垃圾过度细分等问题也造成垃圾处理成本上升。

摘自 www.jshb.gov.cn 2017-10-09