

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.014

## 铁矿石烧结行业二噁英类形成机制与排放水平<sup>\*</sup>

王梦京<sup>1,2</sup> 吴素慷<sup>3</sup> 高新华<sup>3</sup> 侯梅芳<sup>1</sup> 唐 琛<sup>2</sup> 刘文彬<sup>2\*\*</sup>

(1. 上海应用技术学院生态技术与工程学院, 上海, 201418; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085;  
3. 环保部环境保护对外合作中心, 北京, 100035)

**摘 要** 铁矿石烧结是我国重要的二噁英类(PCDD/Fs)排放源之一. 本文总结了烧结过程 PCDD/Fs 的生成机制, 以及典型烧结烟气的 PCDD/Fs 排放特征. 针对影响 PCDD/Fs 生成的关键因素进行了分析, 探讨了原料组成中关键元素的影响, 以及温度、时间和氧气含量等条件的影响, 进而对 PCDD/Fs 的减排技术等方面进行了讨论. 最后本文还对部分发达国家和我国的铁矿石烧结行业 PCDD/Fs 排放现状进行了分析和展望. 可为我国铁矿石烧结行业 PCDD/Fs 的管理和减排提供参考.

**关键词** 二噁英类, 形成机理, 影响因素, 阻滞, 减排.

## Formation mechanism and emission profiles of PCDD/Fs in iron ore sintering

WANG Mengjing<sup>1,2</sup> WU Susu<sup>3</sup> GAO Xinhua<sup>3</sup> HOU Meifang<sup>1</sup>  
TANG Chen<sup>2</sup> LIU Wenbin<sup>2\*\*</sup>

(1. School of Ecological Technology and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai, 201418, China;  
2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing, 100085, China;  
3. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, Beijing, 100035, China)

**Abstract:** Iron ore sintering is one of the important emission sources for PCDD/Fs. This paper summarized formation mechanisms of PCDD/Fs in sintering process and the emission profile of PCDD/Fs in typical sintering stack gas. Key influencing factors of PCDD/Fs formation, including temperature, time, oxygen concentration and other conditions in raw material composition were analyzed. Reduction technologies of PCDD/Fs emission were also suggested in this paper. Finally, it provided analysis and outlook on the current emission of PCDD/Fs from iron ore sintering industry in China and several developed countries. It is aimed to provide reference for the management and reduction of emission of PCDD/Fs in the iron ore sintering industry in China.

**Keywords:** PCDD/Fs, formation mechanism, factors, inhibition, reduction.

多氯代二苯并-对-二噁英/多氯代二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, PCDD/Fs, 简称二噁英类)是环境中最毒的有机化合物之一, 作为非故意生产的持久性有机污染物(POPs), 由于其剧毒性、强致癌性、生物富集性以及环境介质中的长期稳定性而受到广泛关注. 随着人类社会的工业化, 尤其是近数十年来冶金工业和化学工业的发展, 二噁英类以副产物的形式通过废气、废渣、废水等介质被排放到环境中. 根据《中国二噁英类排放清单研究》, 铁矿石烧结、炼钢、再生有色金属生产和废弃物焚烧是我国 PCDD/Fs 主要的来源. 随着生活垃圾焚烧过程排放 PCDD/Fs 成为公

2014 年 5 月 28 日收稿

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(2011CB201500); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB14000000); 国家自然科学基金(21321004)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Tel: (010) 62849356, E-mail: liuwbin@cees.ac.cn

众的焦点问题之一,铁矿石烧结<sup>[1]</sup>等主要工业排放源也引起了越来越多的关注. 为此,本文就已经开展的烧结过程中二噁英类生成机制及排放水平研究进行了综述,为我国研究和开展烧结过程中二噁英类污染控制提供参考.

铁矿石烧结是整个冶金工业中主要的二噁英类排放源之一. 铁矿石烧结是粉状铁矿造块的主要方法之一,在典型的铁矿石烧结工艺(见图 1)中,将铁精矿等含铁原料和燃料、熔剂混合燃烧,使烧结料融化,散料粘结成块状并形成具有足够强度和粒径的烧结矿.

烧结床燃烧区域的最高温度大约 1300—1375 °C<sup>[2]</sup>,通过抽风机抽风,气流持续通过烧结床,使烧结床内形成了从高温到低温的连续变温区间,最后烧结产物经破碎后进入环冷机. 废气通过烧结床下面的风箱,沿着管道,经静电除尘后,通过烟囱释放到大气中.

1 烧结过程中 PCDD/Fs 形成机制和同类物分布特征

1.1 烧结床中 PCDD/Fs 的形成机制

图 2 显示了整个烧结床的床温组成.从图 2 中可以看出,烧结床层从上到下依次可分为烧结料层、烧结层(火焰前缘)、干燥层和过湿层. 以烧结层为核心,向上分布着烧结料层,向下则分布着干燥层和过湿层,烧结床向下通风使烧结混合料中水分挥发,形成干燥层,气流通过干燥层时携带的水蒸气遇低温冷凝形成过湿层. 燃烧焦炭颗粒这一层(烧结层)为火焰区,是温度最高的区域,温度可达 1300 °C 以上. 由于火焰前缘焦炭的燃烧促使烧结混合物物化性质发生变化,随着烧结床的移动,烧结层不断下移. 整个烧机床呈现中间高,两头低的温度分布.

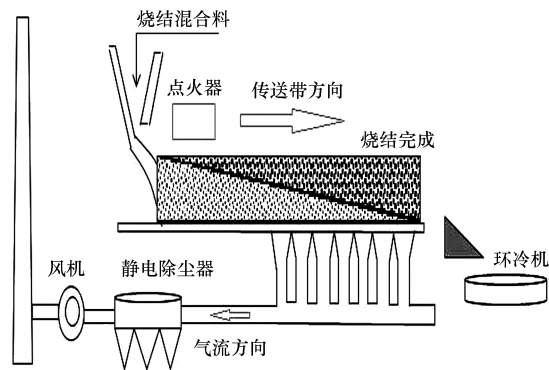


图 1 典型的铁矿石烧结工艺  
Fig.1 Typical iron ore sintering process

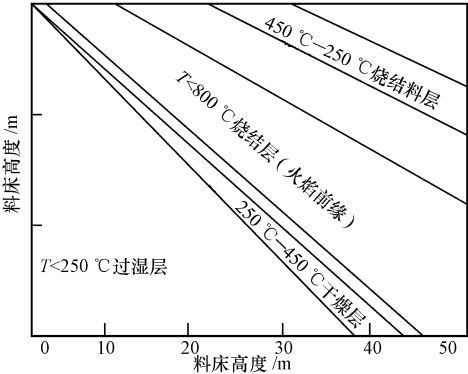


图 2 烧结料层中温度分布  
Fig.2 Temperature distribution of sinter layer

根据烧结床的温度分布,适宜 PCDD/Fs 形成的温度区间位于烧结床内部,Fisher 认为 PCDD/Fs 主要在烧结床的内部形成<sup>[3]</sup>. Nakano 发现当把尿素添加到烧结床时,PCDD/Fs 形成量明显降低,但是当把尿素添加到风箱,其形成量几乎没有变化<sup>[4]</sup>. Nakano 同时又在干燥层发现 PCDD/Fs 的浓度很高,说明 PCDD/Fs 在火焰前缘形成. 由于上层挥发性有机物的再冷凝,PCDD/Fs 的形成位置可能更接近火焰前缘,且在此区域温度与氧气分压有利于 PCDD/Fs 形成. PCDD/Fs 在干燥层的形成主要归因于大量颗粒、氯化物、过渡金属<sup>[1]</sup>.

随着火焰前缘在烧结床向下移动,PCDD/Fs 中已经形成的高氯同类物发生热解(或者脱氯),而低氯同类物易挥发. Ooi 发现<sup>13</sup>C 和<sup>37</sup>Cl 代替 PCDD/Fs 添加到烧结混合物中,但在实验中得到较低的回收率<sup>[5]</sup>,证明了烧结过程中 PCDD/Fs 发生降解. PCDD/Fs 很有可能吸附到烧结材料或者燃烧产物上(如多孔的飞灰颗粒),然后在烧结床上保留较长时间,直至降解. 当接近潮湿区时,气相中的 PCDD/Fs 将会再冷凝( $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 当火焰前缘抵达烧结床底部时,烧结过程结束,PCDD/Fs 将被释放到尾气中.

截止目前为止,铁矿石烧结过程中 PCDD/Fs 形成机制大多借鉴于生活垃圾焚烧,因为 PCDD/Fs 最初就是在生活垃圾焚烧排放的尾气中发现<sup>[6]</sup>的. 目前存在两种 PCDD/Fs 的合成路径:从头合成(*de novo*)和前驱体合成. 从头合成反应指在在合适的金属催化剂作用下<sup>[6]</sup>,由碳、聚氯乙烯(PVC)、或者一些复杂的芳香族化合物等反应形成;而前驱体合成特指在气相或者在固体颗粒表面,由一些结构与

PCDD/Fs 类似的前驱体化合物(如氯苯、氯酚、多氯联苯等)反应形成 PCDD/Fs。

烧结过程中,人们普遍认为 PCDD/Fs 通过从头合成反应形成<sup>[3]</sup>,首先在金属离子作用下,氯原子转移到有机大分子结构上,然后有机大分子氧化降解,最终释放出芳香族卤化物,其中就包含一定浓度的 PCDD/Fs。从头合成 PCDD/Fs 的临界温度大约在 250—500 ℃。从头合成反应的 PCDD/Fs 有如下特征<sup>[3]</sup>:(1)PCDF 形成量与 PCDD 形成量的比值大于 1,即 PCDFs 比例高于 PCDDs,为主要的二噁英类同类物;(2)同类物中 TeCDFs、PeCDFs 和 HxCDFs 丰度比例相对较高;(3)有机污染物浓度的顺序:PCBs> PCDFs > PCDDs。

1.2 烧结过程中 PCDD/Fs 同类物分布特征

铁矿石烧结过程中 PCDD/Fs 同类物分布特征同废弃物焚烧等高温过程相似,其二噁英类排放呈现出典型的高温热过程特征,即二噁英同类物以 PCDFs 为主,而 PCDDs 占比例较低。图 3 显示了一家典型铁矿石烧结厂 PCDD/Fs 同类物的毒性当量百分比浓度分布和浓度分布<sup>[7]</sup>。

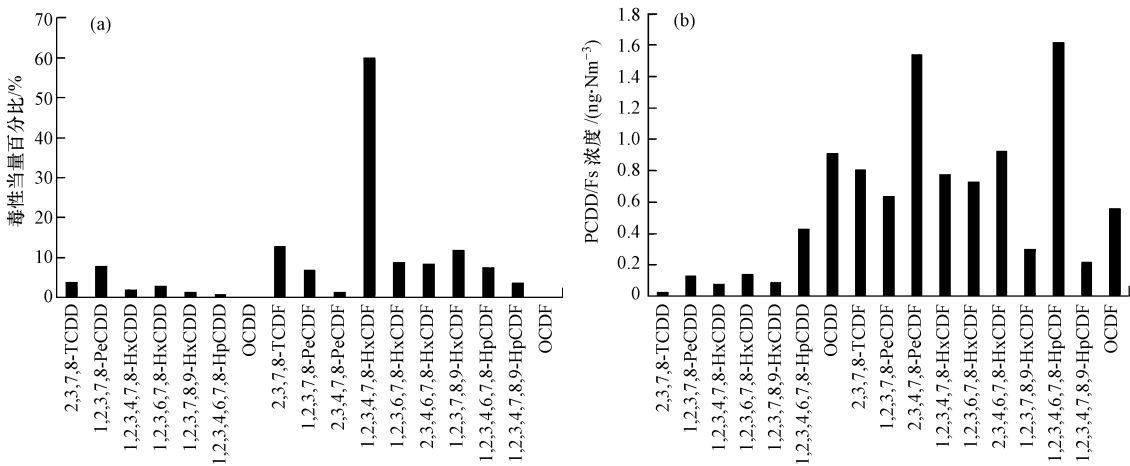


图 3 典型铁矿石烧结二噁英类排放特征(a) I-TEQ 分布,(b) 浓度分布

Fig.3 Typical Dioxin emissions characteristics from iron ore sintering (a) I-TEQ distribution, (b) Concentration distribution

从图 3 中可以看出 PCDFs 在排放过程中占主导,约占到 PCDD/Fs 总浓度的 85%,而 I-TEQ 浓度占总毒性当量约 89%。17 种 2,3,7,8-取代的二噁英同类物中,含量最高的同类物是 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF,在所有目标同类物中所占比例分别为 16.5%和 16%。I-TEQ 的最主要贡献者是 2,3,4,7,8-PeCDF,占到 I-TEQ 值总量的 57%,而 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 对 I-TEQ 的贡献仅仅为 1.2%。Tian B<sup>[8]</sup>对我国四家铁矿石烧结厂排放的尾气调查发现了类似的结果,烟气中 PCDFs 占到 66%,PCDDs 占到 33%。

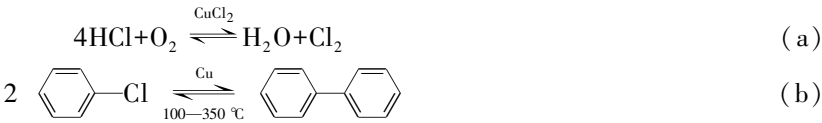
2 PCDD/Fs 形成和消减的影响因素

2.1 原料的影响

烧结厂有时也被称为钢铁企业中的“焚烧厂”,钢铁冶炼过程中产生的大量飞灰、废渣等由于含铁比例高,通常需要通过烧结进行回收利用。PCDD/Fs 的形成和排放量通常与烧结原料中的回收废料有关<sup>[3]</sup>。同时废料的添加也会对烧结厂运行产生影响<sup>[9]</sup>,研究表明稳定运行的烧结厂形成的 PCDD/Fs 量更少<sup>[10]</sup>。

2.1.1 Cu 等过渡金属元素的影响

研究表明过渡金属(如 Ni、Cu、Cr)的单质和化合物可以催化 PCDD/Fs 的合成,即著名的 Deacon 反应(a)和 Ullmann 反应(b)<sup>[11]</sup>。Deacon 反应的理论是在以 CuCl<sub>2</sub>为代表的催化作用下,HCl 形成 Cl<sub>2</sub>,而 Cl<sub>2</sub>是氯化反应的关键因素;Ullmann 反应则是在以 Cu 粉为代表的金属催化作用下,卤代苯可以通过联芳基合成反应形成多氯联苯,进而促进 PCDFs 的合成。



Matsumura<sup>[12]</sup>的研究证明点火之前,在烧结原料中加入 90—400 mg·kg<sup>-1</sup> 的 CuO,PeCDFs 的形成量增加了 15 倍,当加入 CuO 低于 40 mg·kg<sup>-1</sup>,PeCDFs 形成量明显降低。

通常认为从头合成反应过程中,Cu 催化活性为 CuCl<sub>2</sub>>CuO>Cu>CuSO<sub>4</sub>。其中 CuCl<sub>2</sub>既可以作为催化剂,又可以作为氯源<sup>[13]</sup>;CuO 能够与 HCl 反应形成 CuCl<sub>2</sub>;而金属 Cu 的反应活性取决于其氧化形成的产物。实验中已经证明使用的含硫阻滞剂可以将 Cu 转化成 CuSO<sub>4</sub>,抑制 Cu 的催化作用。

铁矿石中,Cu 和 S 通常以黄铁矿的形式存在(CuFeS<sub>2</sub>),还有部分以辉铜矿形式存在(CuS)。铜在 PCDD/Fs 形成过程中的可用性,取决于烧结混合物中的挥发态 Cl 的含量、火焰前缘焦炭颗粒燃烧产生时产生的瞬时还原环境。Fisher 发现烧结原料中,根据不同的铁矿石的种类、电除尘颗粒,Cu 浓度一般在 25—50 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>。此外,Cu 常常存在于烧结的回收料中<sup>[14]</sup>,在回收料中也会存在其他具有类似催化作用的过渡金属化合物,这也是烧结原料中回收料比例高,PCDD/Fs 形成和排放量高的原因。

### 2.1.2 碳元素的影响

冶金级焦炭通常认为是最适合的燃料,而被广泛使用在烧结过程,然而由于成本或者冶金级焦炭供应短缺等原因<sup>[15]</sup>,普通焦炭、无烟煤、甚至生物质燃料<sup>[16]</sup>也可以作为替代燃料被使用。

Fisher 认为挥发性有机物的存在有利于 PCDD/Fs 的形成<sup>[3]</sup>。与冶炼级焦炭相比,无烟煤含有更多的挥发性有机物。同时为了减排碳氢化合物的目的,欧盟铁矿石烧结最佳可行技术文件(IPPC,2001 版)也不建议在烧结过程中用无烟煤取代焦炭。Kim 发现当燃料中无烟煤的比例增加到 40%时,排放尾气中碳氢化合物的浓度从 5 mg·L<sup>-1</sup>增加到 28 mg·L<sup>-1</sup><sup>[17]</sup>。Gebert 的研究也证明在烧结料中添加切割油副产物,会增加 PCDD/Fs 的排放量<sup>[18]</sup>。

烧结料中加入回收利用的炼钢废渣和冶金飞灰也会促进烧结过程 PCDD/Fs 的合成<sup>[12]</sup>,这是由于飞灰中不仅含有未完全燃烧的炭黑,也含有氯元素。Xhrouet 通过实验表明加入电除尘灰前后,PCDD/Fs 的量相差 3 个数量级<sup>[19]</sup>。炭黑大都由复杂碳氢化合物构成,这些碳氢化合物,在烧结床的低温区域容易氯化形成 PCDD/Fs<sup>[4]</sup>。除了炭黑,烧结过程中形成的焦油,也可能增加 PCDD/Fs 的合成。

### 2.1.3 氯元素的影响

烧结尾气中 HCl 在 PCDD/Fs 形成过程中的作用已经在很多研究中得到验证<sup>[20]</sup>。在 PCDD/Fs 形成过程中,Cl 以 HCl、ClO 和 Cl<sub>2</sub> 等 3 种形式存在<sup>[21]</sup>。在气相条件下,ClO 可取代苯环上的氢原子,或者直接攻击苯环,从而形成两种重要反应产物氯苯和氯酚。而在气固相反应中,在铜或者其他过渡金属催化下,在固体碳表面形成 C—Cl 键<sup>[11]</sup>。

烧结料中氯浓度通常在 50—200 μg·g<sup>-1</sup>,主要以 KCl 和 NaCl 的形式存在。烧结厂中电除尘灰,氯的浓度在 4%<sup>[22]</sup>,对 PCDD/Fs 的形成有着显著影响。而高炉灰中氯含量较低一般在 0.17%,形成的 PCDD/Fs 量较少<sup>[21]</sup>。Gullet 实验中使用 KCl 和 NaCl 来模拟电除尘灰,当 Cl 浓度超过 200 mg·kg<sup>-1</sup>,PCDD/Fs 的形成量显著提高<sup>[20]</sup>。烧结厂中电除尘灰,焦炭燃料,甚至铁矿石中的氯都是以氯化物的形式存在,氯也可能存在于磷酸盐和一些较低级铁矿石,如氯磷灰石 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>。

## 2.2 工况条件影响

### 2.2.1 温度

烧结过程中,温度对 PCDD/Fs 形成影响非常重要<sup>[23]</sup>,与生活垃圾焚烧影响类似,从头合成反应中形成 PCDD/Fs 的高峰温度一般为 300 ℃<sup>[19]</sup>。对生活垃圾焚烧过程中飞灰的研究表明从头合成反应温度为 250—650 ℃,其中 300 ℃是最佳条件<sup>[24]</sup>。烧结床干燥层的温度范围在 250—450℃,在此温度内有利于 PCDD/Fs 的形成,在烟气再循环技术中,烟气的温度同样对 PCDD/Fs 的生成影响较大,随着再循环烟气温度的提高,PCDD/Fs 的生成有增加的趋势,在较高温度下回收烟道气可能增加 PCDD/Fs 的生成,而温度较低时才会减少 PCDD/Fs 的生成<sup>[25]</sup>。

### 2.2.2 烧结时间

由于火焰前缘下方垂直区域内(主要为干燥层)温度区间符合从头合成反应的条件,烟气通过该区域的时间长短可能对 PCDD/Fs 的生成产生影响。在生活垃圾焚烧过程中,观察 PCDD/Fs 增加水平,并通过观察管流实验中飞灰的停留时间<sup>[26]</sup>,可以得出从头合成的反应时间大概在 1—5 s。烧结过程中物质活性低于生活垃圾焚烧过程中的飞灰活性,所以烧结过程中 PCDD/Fs 形成时间较长。Suzuki 通过一

个对照实验证明<sup>[19]</sup>当温度为 300 ℃时,PCDD/Fs 在生活垃圾焚烧飞灰中形成速率是烧结床中干燥层物料中形成速率的 100 倍。根据烧结床运行速率和位置的不同,烟气在火焰前缘下方垂直区域内利于 PCDD/Fs 形成的温度区间(250—350 ℃)停留的时间也不同。在持续运行的烧结厂内,该过程存在于烧结床不同区域,贯穿于整个烧结时间。

### 2.2.3 过量氧气和燃烧效率

过量氧气的存在会影响 PCDD/Fs 的合成。通过烧结床后,烧结尾气中氧气含量一般为 10%—16%。Buekens A 研究发现增加氧气含量,可以提高从头合成反应的速率<sup>[27]</sup>。Buekens 观察到当氧气含量低于 2%的时候,则几乎没有 PCDD/Fs 的形成<sup>[27]</sup>。另外,氧气虽然过量,但是尾气中依然存在 1%—2%的 CO。尾气中 CO 与焦炭燃烧效率存在关联,通常烧结厂的燃烧效率在 0.9 左右。

氧对 PCDD/Fs 生成的影响较为复杂。一方面,氧是 PCDD/Fs 的组成元素,也是从头反应的必要条件,在缺氧的条件下,PCDD/Fs 生成量会减少,随着氧浓度的升高,PCDD/Fs 的生成量一般也会升高;另一方面,由于 PCDD/Fs 的生成与燃烧效率有直接的关系,氧浓度的升高会提高燃烧效率,可减少不完全燃烧产物的浓度,进而减少 PCDD/Fs 的生成。此外,尾气中氧气含量过高,也意味着烧机床通过的空气量大,而过大的空气也会降低燃烧温度,反而会增加不完全燃烧产物的浓度和促进 PCDD/Fs 的生成。烟气再循环时烟气中的氧含量对 PCDD/Fs 的影响也有类似规律,氧含量较低时会抑制 PCDD/Fs 的形成<sup>[25]</sup>。因此,合适的过量氧气浓度才能减少烧结 PCDD/Fs 的生成<sup>[28]</sup>。

## 2.3 二噁英类阻滞技术

针对 PCDD/Fs 的生成机制及其影响因素,近年来发展出一类新型 PCDD/Fs 污染控制技术-二噁英类阻滞技术。阻滞剂对 PCDD/Fs 抑制主要通过去除氯原子或者破坏金属催化剂,达到减排的目标。目前主要包括 3 种分别为含氮阻滞剂、含硫阻滞剂、碱性阻滞剂。N 和 S 含有孤对电子能够与催化金属形成稳定化合物,从而抑制催化剂的活性;碱性化合物和氨可以减少用于合成 PCDD/Fs 的 HCl<sup>[29]</sup>。

### 2.3.1 含氮阻滞剂

烧结混合物中添加含氮化合物,如尿素、三聚氰胺、氨水、三乙胺、磷酸氢铵、EDTA 和乙醇胺<sup>[30-31]</sup>,可以实现对 PCDD/Fs 的减排作用。Anderson 发现在烧结混合物中加入 0.02%—0.025%尿素,其减排效果约为 50%—60%<sup>[32]</sup>。尿素和三聚氰胺加入后会分解,生成的氨气会降低 HCl 的浓度,从而抑制 Deacon 反应,同时也会降低烧结床中 Cu 等过渡金属催化剂的活性,从而减少化合物的形成。

PCDD/Fs 的减排与化合物中胺基团及气态氨含量有关。研究发现,合适的阻滞剂添加量会获得最佳阻滞效率,而过量添加阻滞剂有时候会起到反作用。从图 4 中可以看出,当添加 0.015%三聚氰胺时,可以获得最佳的减排效果,而当三聚氰胺浓度增加至 0.02%,PCDD/Fs 的阻滞率降低到 30%<sup>[33]</sup>。

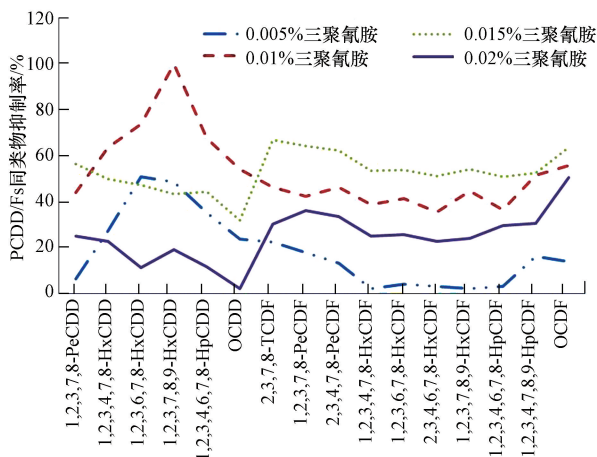
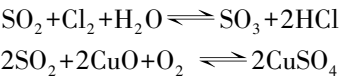


图 4 三聚氰胺对 PCDD/Fs 阻滞率

Fig.4 PCDD/Fs suppression rate by melamine

### 2.3.2 含硫阻滞剂

S 在从头合成 PCDD/Fs 中的阻滞模式可总结为:



SO<sub>2</sub>与尾气中的 Cl<sub>2</sub>反应,形成低反应活性的 HCl,同时可将 Cu 转成催化作用很弱的 CuSO<sub>4</sub>,达到抑制 PCDD/Fs 合成的目的<sup>[34]</sup>. 燃烧过程中,大量的硫化物氧化生成 SO<sub>2</sub>,从而能减少 PCDD/Fs 的形成. 这些硫化物包括硫化氢,硫化钠(Na<sub>2</sub>S),硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),含硫有机物<sup>[35]</sup>,甚至包括高硫煤. 硫酸铵作为既含 S 又含 N 的化合物,对 PCDD/Fs 也有较高的阻滞效果<sup>[36]</sup>. 硫化物包括高硫煤作为阻滞剂存在一定争议,尽管加入硫化物确实可以达到减排 PCDD/Fs 的目的,但是不可避免的增加 SO<sub>2</sub>和 SO<sub>3</sub>的排放量.

2.3.3 碱性阻滞剂

除了 N 和 S 两大类阻滞剂,碱性物质如 CaO、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KOH 和 NH<sub>3</sub>能够与 HCl 反应形成盐,通过酸碱反应减少了气相中的氯元素,而将氯转移到颗粒相中,并被收集到除尘灰中. Hell 发现使用 Ca(OH)<sub>2</sub>或者 NaOH 达到 90%的减排效果<sup>[37]</sup>. 碱性物质比如石灰石、烧石灰和白云石,能提高烧结矿的整体的冶金性能和高炉内的能量平衡. 但是 Na 和 K 对高炉操作存在不利因素,因为它们的存在会导致高炉内壁结瘤. 相比之下,CaO 作为一种碱性金属氧化物,可能更具有应用价值. 研究发现 CaO 不仅可以发生酸碱反应,还可以利用烧结过程的高温对 PCDD/Fs 的前驱体发生降解作用,并可以作为脱氯剂,在合适温度下对 PCDD/Fs 进行降解<sup>[38]</sup>.

2.4 除尘设施

我们已经知道,有效的除尘可以减少 PCDD/Fs 的排放<sup>[39]</sup>,烧结尾气所含的细颗粒物具有很大的表面积,很容易吸附浓缩包括 PCDD/Fs 在内的气态污染物. 而且细颗粒比粗颗粒含有更高的 PCDD/Fs<sup>[40]</sup>,研究发现车间工人对 PCDD/Fs 的暴露也主要通过颗粒物的吸入<sup>[41]</sup>. 烧结厂经常使用的除尘方法有静电除尘和湿式除尘. 静电除尘器一般只能有效的减少颗粒物的排放量,对其他气态污染物没有什么作用. 湿式除尘器有时也被用于处理烧结尾气,这种装置较静电除尘器对气态污染物的捕捉能力更强一些.

静电除尘和湿式除尘的除尘效率没有布袋除尘高. 通过使用性能良好的静电除尘器 and 高效湿式除尘器,可以将颗粒物浓度降至 30—50 mg·m<sup>-3</sup> 以下,而布袋除尘器则可将颗粒物浓度降到 10—30 mg·m<sup>-3</sup>以下. 目前传统的静电除尘器的使用仍是烧结烟气除尘的主要手段,随着时间的推移,布袋除尘器作为一种更加高效的除尘工具有可能得到使用. 活性炭作为具有很大比表面积的吸附材料,对于 PCDD/Fs 具有很高的捕捉效率,可以作为除尘器的补充,进一步降低烟气排放的 PCDD/Fs. 除此之外,选择性催化还原(SCR)装置已被广泛用于 NO<sub>x</sub> 和 PCDD/Fs 的协同控制,对气相和颗粒相中 PCDD/Fs) 都有明显的作用<sup>[42]</sup>.

实际上,铁矿石烧结 PCDD/Fs 减排应是多种综合措施共同作用的结果.图 5 显示了意大利塔兰托一家企业的 PCDD/Fs 减排历程<sup>[43]</sup>.

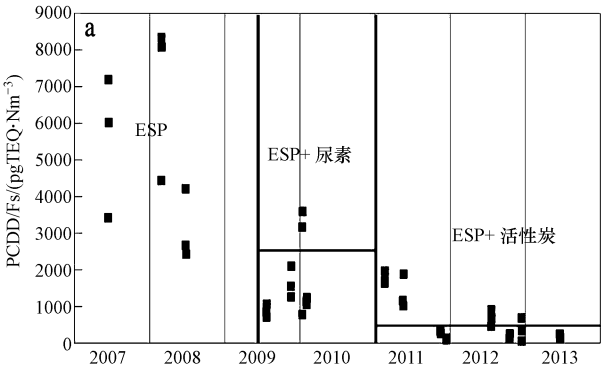


图 5 意大利典型企业 PCDD/Fs 减排历程<sup>[43]</sup>

Fig.5 The progress of reducing PCDD/Fs emissions in a typical enterprise of Italy<sup>[43]</sup>

2007—2008 年,该企业主要使用静电除尘器(ESP)作为 PCDD/Fs 减排方式.随着 2008 年 12 月地

方法规(LR44/2008)的实行,对金属冶炼提出了严格的二噁英类排放限值,2009–2010 期间该企业在原有基础上临时加入尿素阻滯剂,减少了 PCDD/Fs 排放. 2011 年后,该企业在改进工艺的基础上,结合国内外技术,在不加尿素阻滯剂的情况下通过喷入活性炭,烟气中 PCDD/Fs 排放浓度进一步下降,近年来大部分样品已经低于当地排放限值  $0.4 \text{ ng TEQ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ .

3 烧结过程二噁英类排放水平

3.1 部分发达国家二噁英类排放情况

烧结过程产生的 PCDD/Fs 绝大部分通过废气外排. 铁矿石烧结行业每年排放的 PCDD/Fs 取决于形成和排放的废气量,而这又和烧结矿产量直接相关,并依赖于钢铁的产量. 为了更好地了解 PCDD/Fs 排放情况,很多国家开始调查不同源排放数据,并制定了相应的减排战略<sup>[36]</sup>,以减少 PCDD/Fs 排放. 图 6 显示了部分发达国家铁矿石烧结行业的年排放量及减排历程<sup>[44]</sup>.

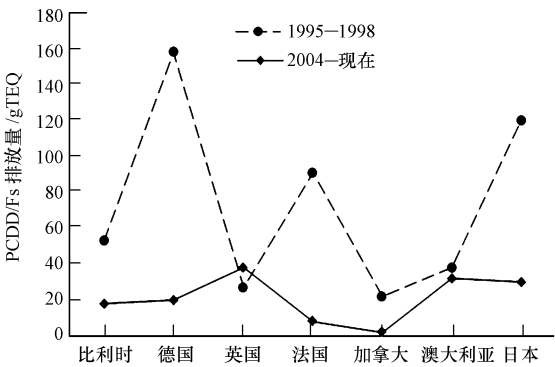


图 6 部分发达国家的烧结行业 PCDD/Fs 排放量及减排<sup>[44]</sup>

Fig.6 PCDD/Fs emissions and reduction from some developed countries' sintering industry<sup>[44]</sup>

从图 6 中可以看出,这些国家烧结行业 PCDD/Fs 排放数据包括 2 个批次. 第一批次的数据时间为 1995 年到 1998 年,可以看出德国是 PCDD/Fs 排放量最大的国家,其次是日本和法国,这 3 个国家烧结行业年 PCDD/Fs 排放量都接近或超过了  $100 \text{ g I-TEQ}$ ,而其他国家排放量较少. 在这个时期后,主要发达国家开始了 PCDD/Fs 的减排工作,通过实行严格的排放标准和建设污染控制措施,降低了废气中 PCDD/Fs 排放,2004 年后各国 PCDD/Fs 排放都明显下降,烧结行业年 PCDD/Fs 排放量基本接近每年  $20 \text{ g I-TEQ}$  的水平,烧结行业 PCDD/Fs 排放问题基本得到了解决<sup>[45]</sup>.

3.2 我国铁矿石烧结行业二噁英类排放情况

中国是世界上最大的钢铁生产国家,2010 年占全球钢铁生产总量的  $44.2\%$ <sup>[46]</sup>,与发达国家相比,我国铁矿石烧结行业二噁英类排放问题较为突出,Nie 等的研究中发现,我国铁矿石行业中二噁英类排放总量预计高达每年  $0.51 \text{ kg TEQ}$ <sup>[47]</sup>. 尽管 2012 年颁布了“钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准 (GB28662–2012)”,其中规定了 2015 年 1 月 1 日后所有烧结机和球团焙烧企业都应执行  $0.5 \text{ ng TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$  的二噁英类排放标准,但是限于监管能力和企业认识的不足,烧结行业 PCDD/Fs 减排工作才刚刚起步.

将我国 31 个省级行政区(港澳台外)分成 6 个大区,分别为东北(3 个):辽宁省、吉林省和黑龙江省;华北(5 个):河北省、山西省、内蒙古自治区、北京市、天津市;西北(5 个):陕西省、甘肃省、青海省、宁夏回族自治区、新疆维吾尔自治区;华东(7 个):上海市、山东省、江苏省、安徽省、浙江省、江西省、福建省;西南(5 个):重庆市、四川省、云南省、贵州省、西藏自治区;华南(6 个):河南省、湖北省、湖南省、广东省、广西壮族自治区、海南省. 图 7 为 2010 中国各大区铁矿石行业企业数量和烧结矿产量分布的基本情况.

铁矿石烧结企业区域分布中华北地区最多,达到了 208 家企业,占总企业数的  $43\%$ ,其次是华东地区,占总企业数的  $21\%$ . 而从烧结矿产量看,华北和华东地区依然占据前两位,分别占到总量的  $36\%$  和  $31\%$ .表 1 显示了铁矿石烧结行业我国 31 个省级行政区(港澳台外)PCDD/Fs 排放量的分布情况.

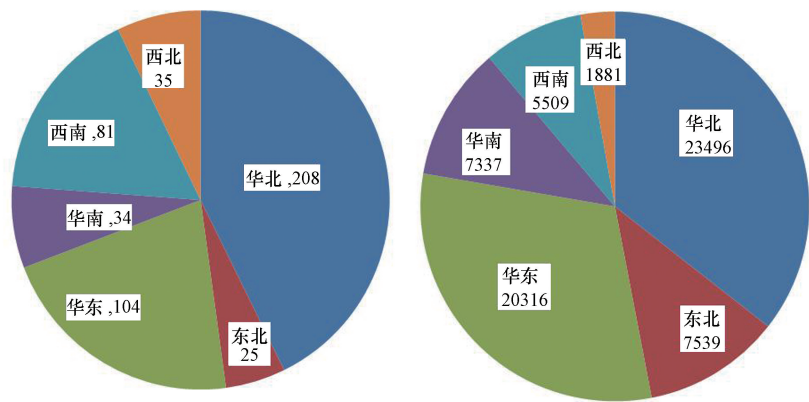


图 7 (a) 各区域烧结厂数量(单位:个). (b) 各区域烧结矿产量(单位:万吨)  
Fig.7 (a) Number of sintering plants in different areas. (b) Amount of sinter's production in different areas

表 1 2010 年我国各省份铁矿石烧结 PCDD/Fs 年排放量  
Table 1 Distribution of PCDD/Fs from iron ore sintering in different provinces of China

| 类别 | PCDD/Fs 年排放量/ mg TEQ | 省份                    |
|----|----------------------|-----------------------|
| 1  | >50000               | 河北省                   |
| 2  | 30000—40000          | 山东省、辽宁省、江苏省、四川省       |
| 3  | 20000—30000          | 云南省、山西省               |
| 4  | 10000—20000          | 福建省、安徽省、新疆维吾尔自治区      |
| 5  | 7000—10000           | 河南省、内蒙古自治区、湖北省        |
| 6  | 5000—7000            | 广西壮族自治区、湖南省、上海市、江西省   |
| 7  | 3000—5000            | 天津市、贵州省、浙江省、广东省、黑龙江省  |
| 8  | 1000—3000            | 北京市、重庆市、甘肃省、吉林省、陕西省   |
| 9  | 0—1000               | 西藏自治区、海南省、宁夏回族自治区、青海省 |

从表 1 可以看出,我国铁矿石烧结行业二噁英类排放量可以分成 9 个类别,每个类别包括了 1—5 个省份.各省二噁英类排放分布不均,呈现部分省份高度集中的趋势.前 5 名的省份依次是河北省、四川省、江苏省、辽宁省、山东省,这 5 个省份排放量合计占总排放量的 53.7%. 仅河北省二噁英类年排放量超过 50000 mg TEQ,年排放量超过 10000 mg TEQ 的省份有 10 个省份,近半数省份(14 个)年二噁英类排放量低于 5000 mg TEQ.京津冀及其周边地区二噁英类排放量负荷较高,也与这些地区重型工业基地定位相符,这也许是该区域雾霾严重的一个原因. 然而,正如发达国家走过的路程一样,随着我国铁矿石烧结行业二噁英类减排工作的起步,未来二噁英类排放有可能显著降低,从而终将解决铁矿石烧结的二噁英类排放问题.

4 结论

本文对铁矿石烧结过程中二噁英的生成机理、同类物分布特征及其影响因素进行了分析,同时对国内外二噁英排放水平进行了介绍和比较,为我国研究和开展烧结过程中二噁英污染控制提供参考. 烧结过程是钢铁生产过程中不可缺少的重要环节,已经成为我国二噁英类的主要排放源之一,占到了钢铁行业排放总量的 2/3 左右,然而目前我国烧结厂的烟气治理主要集中在除尘和脱硫上,尽管烟气排放标准中包括二噁英的排放指标,但限于检测和监管难度,并未严格执行. 相比较于日本,欧美发达国家对烧结过程中二噁英类的生成和控制过程获得了一系列的成果,但是我国烧结工艺与国外烧结工艺存在差异性,引进国外研究成果,转而应用到我国烧结过程中仍存有一定距离,这使得我国钢铁行业从业人员面临着重要而艰巨的任务.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Nakano M, Hosotani Y, Kasai E. Observation of behavior of dioxins and some relating elements in iron ore sintering bed by quenching pot test[J]. ISIJ International, 2005, 45(4): 609-617
- [ 2 ] Ball D F, Dartnell J, Davison J, et al. Agglomeration of iron ores[M]. London: Heinemann Educational Books Limited, 1973: 3-5
- [ 3 ] 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 57 th Ironmaking Conference, 1998: 1183-1193
- [ 4 ] Kasai E, Aono T, Tomita Y, et al. Macroscopic behaviors of dioxins in the iron ore sintering plants[J]. ISIJ International, 2001, 41(1): 86-92
- [ 5 ] Harjanto S, Kasai E, Terui T, et al. Behavior of dioxin during thermal remediation in the zone combustion process[J]. Chemosphere, 2002, 47(7): 687-693
- [ 6 ] Olie K, Vermeulen P, Hutzinger O. Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands[J]. Chemosphere, 1977, 6(8): 455-459
- [ 7 ] Anderson D R, Fisher R. Sources of dioxins in the United Kingdom; The steel industry and other sources[J]. Chemosphere, 2002, 46(3): 371-381
- [ 8 ] 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): 409-15
- [ 9 ] Chen Y C, Tsai P J, Mou J L. Determining optimal operation parameters for reducing PCDD/F emissions (I-TEQ values) from the iron ore sintering process by using the Taguchi experimental design[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5298-5303
- [ 10 ] Kasama S, Yamamura Y, Watanabe K. Investigation on the dioxin emission from a commercial Sintering Plant[J]. ISIJ International, 2006, 46(7): 1014-1019
- [ 11 ] Addink R, Paulus R H, Olie K. Prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(7): 2350-2354
- [ 12 ] Matsumura M, Kawaguchi T, Kasai E. Effects of promoting and suppressing materials on dioxin emissions in iron ore sintering process[C]. Asia Steel International Conference, 2006: 416-421
- [ 13 ] McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration; Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 86(3): 343-368
- [ 14 ] Nakano M, Morii K, Sato T. Factors accelerating dioxin emission from iron ore sintering machines[J]. ISIJ International, 2009, 49(5): 729-734
- [ 15 ] Lovel R R, Vining K R, Dell' A M. The influence of fuel reactivity on iron ore sintering[J]. ISIJ International, 2009, 49(2): 195-202
- [ 16 ] Gan M, Fan X, Ji Z, et al. Effect of distribution of biomass fuel in granules on iron ore sintering and NO<sub>x</sub> emission[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2014, 41(6): 430-434
- [ 17 ] Sam C K, Hwan J S, Il R J, et al. Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators[J]. Chemosphere, 2001, 43(4): 773-776
- [ 18 ] Gebert W, Gara S, Parzermaier F. PCDD/F emission reduction for sinter plants; A new VAI technology[J]. Steel Times( UK ), 1995, 223(6): 220-222
- [ 19 ] Xhrouet C, De P E. Formation of PCDD/Fs in the sintering process; influence of the raw materials[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(15): 4222-4226
- [ 20 ] Suzuki K, Kasai E, Aono T, et al. De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed[J]. Chemosphere, 2004, 54(1): 97-104
- [ 21 ] Gullett B K, Touati A, Lee C W. Formation of chlorinated dioxins and furans in a hazardous-waste-firing industrial boiler[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2069-2074
- [ 22 ] Kasai E, Hosotani Y, Kawaguchi T, et al. Effect of additives on the dioxins emissions in the iron ore sintering process[J]. ISIJ International, 2001, 41(1): 93-97
- [ 23 ] Wu S, Zhang G, Chen S, et al. Influencing factors and effects of assimilation characteristic of iron ores in sintering process[J]. ISIJ International, 2014, 54(3): 582-588
- [ 24 ] Schoonenboom M H, Tromp P C, Olie K. The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system[J]. Chemosphere, 1995, 30(7): 1341-1349
- [ 25 ] Yu Y, Zheng M, Li X, et al. Operating condition influences on PCDD/Fs emissions from sinter pot tests with hot flue gas recycling[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(5): 875-881
- [ 26 ] Gullett B K, Lemieux P M, Dunn J E. Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(1): 107-118
- [ 27 ] Buckens A, Stieglitz L, Hell K, et al. Dioxins from thermal and metallurgical processes; Recent studies for the iron and steel industry[J]. Chemosphere, 2001, 42(5): 729-735

- [28] 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,(11):1-7
- [29] Ismo H, Kari T, Juhani R. Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron[J].Chemosphere,1997,34(12):2649-2662
- [30] Boscolo M, Padoano E. Investigations into dioxin emissions at Italian iron ore sintering plant[J].Ironmaking Steelmaking,2008,35(5):338-342
- [31] Long H, Xiao J, Wang P, et al. Comprehensive emission reduction of sintering exhaust gas pollutant with addition of urea[C]. 5th International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing,2014:353
- [32] Anderson D R, Fisher R, Johnston S, et al. Investigation into the effect of organic nitrogen compounds on the suppression of PCDD/Fs in iron ore sintering[J].Organohalogen Compounds,2007,69:2470-2473
- [33] Ooi T, Aries E, Anderson D, et al. Melamine as suppressant of PCDD/F formation in the sintering process[J].Organohalogen Compd,2008,70:58-61
- [34] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review[J].Chemosphere,1998,36(7):1493-1511
- [35] Pandelova M E, Lenoir D, Kettrup A, et al. Primary measures for reduction of PCDD/F in co-combustion of lignite coal and waste: Effect of various inhibitors[J].Environmental Science & Technology,2005,39(9):3345-3350
- [36] Łechtańska P, Wielgosiński G. The use of ammonium sulfate as an inhibitor of dioxin synthesis in iron ore sintering process[J].Ecological Chemistry and Engineering S,2014,21(1):59-70
- [37] Hell K, Stieglitz L, Dinjus E, et al. 'De novo' testing of dusts, collected in successive fields of an electrostatic precipitator of a sintering Plant(I) Effect of reaction time[J].Organohalogen Compounds,2000,46:181-184
- [38] Liu W, Zheng M, Zhang B, et al. Inhibition of PCDD/Fs formation from dioxin precursors by calcium oxide[J].Chemosphere,2005,60(6):785-790
- [39] 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
- [40] 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
- [41] Shih T S, Lee W J, Shih M, et al. Exposure and health-risk assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) for sinter plant workers[J].Environment International,2008,34(1):102-107
- [42] Kuo Y C, Chen Y C, Yang J H, et al. Correcting the gas and particle partitioning of PCDD/F congeners in the flue gas of an iron ore sinter plant[J].Journal of hazardous materials,2012,209:402-407
- [43] Esposito 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
- [44] Ooi T C, Lu L. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering[J].Chemosphere,2011,85(3):291-299
- [45] Quass U, Fermann M, Broker G. The European dioxin air emission inventory project- Final results [J].Chemosphere,2004,54(9):1319-1327
- [46] Mao X, Zeng A, Hu T, et al. Co-control of local air pollutants and CO<sub>2</sub> in the Chinese iron and steel industry[J].Environ Sci Technol,2013,47(21):12002-12010
- [47] Nie Z, Yue B, Wang Q, et al. Perspective on China's dioxin reduction goal[J].Water, Air & Soil Pollution,2014,225(4):1-4