

焦化厂废气循环低氮燃烧技术协同 VOCs 废气治理的应用实践

黄建斌

国家能源集团煤焦化有限责任公司西来峰焦化厂 内蒙古自治区乌海 016000

摘要: 在现今环保治理刻不容缓的大环境下,我国对环境污染问题愈加重视,工业企业所面临的环保压力也日益增加。焦化行业作为典型的高耗能、高排放企业,想要获得长期稳定的发展,势必需要首先解决自身的环保问题。本文以某焦化厂实施环保治理的改造过程为案例,论述了几种典型的焦化厂低氮燃烧工艺路线以及 VOCs 废气治理工艺路线,着重介绍了废气循环低氮燃烧技术协同 VOCs 废气治理的应用实践。

关键词: 低氮燃烧; 废气循环; VOCs 废气治理

Application of low nitrogen combustion technology in coke plant combined with VOCs waste gas treatment

Jian-bin Huang

National Energy Group Coal Coking Co., LTD. Xilai Feng Coking Plant, Wuhai City, Inner Mongolia Autonomous Region 016000

Abstract: In today's environment where environmental protection is urgent, our country is paying more and more attention to environmental pollution, the pressure on environmental protection faced by industrial enterprises is also increasing. As a typical high-energy-consuming and high-emission enterprise, the coking industry must first solve its own environmental problems if it wants to achieve long-term and stable development. Taking the transformation process of environmental protection treatment in a coking plant as an example, this paper discusses several typical low-nitrogen combustion process routes and VOCs waste gas treatment process routes in a coking plant, and focuses on the application of waste gas recycling low-nitrogen combustion technology in conjunction with VOCs waste gas treatment.

Keywords: Low nitrogen combustion; Waste gas recycling; VOCs waste gas treatment

引言

近年来我国对环境污染问题愈加重视,工业企业所面临的环保压力也日益增加。特别是在“3060”双碳背景下,焦化行业作为重点耗能及碳排放行业,进行节能、降碳、减排的技术改造更显得尤为关键。焦化行业的污染物排放种类众多,如焦炉的燃烧过程产生二氧化硫、氮氧化物、粉尘等,化产车间会产生大量挥发性气体如硫化氢、氨气、苯、焦油等。因此,针对焦化行业的大气污染物排放治理手段十分复杂,不存在某种单一的工艺路线。

焦炉燃烧污染物的治理手段与燃煤电站有所类似,脱硝工艺通常采用 SCR 催化还原法,脱硫工艺通常采用半干法旋转喷雾工艺。VOCs 气体的治理方法则五花八门,需要根据不同处理量、不同浓度、不同气体类别进行选择。焦炉的高温环境能够满足绝大部分工业废气的焚烧要求,因此将工业废气引入焦炉焚烧是实现 VOCs 气体达标排放的可行路径。本文以国内某焦化厂为例,

讨论了焦炉低氮燃烧及 VOCs 治理的工艺路线,着重介绍了废气循环低氮燃烧技术协同 VOCs 废气治理在本厂的应用实践。

一、焦化厂基本情况

国家能源集团煤焦化公司西来峰分公司是集焦炭生产、化产品生产于一体的现代化焦化企业,包括西来峰焦化一期和二期、甲醇厂和硝铵厂。一期 96 万吨/年焦炭项目于 2006 年建成投产,配置 2x72 孔 JNDK43-99D 型焦炉;二期 2x96 万吨/年焦炭项目于 2010 建成投产,配置 4x55 孔 JNDK55-05 型焦炉。焦化二期的焦炉环保装置采用 SDA 旋转喷雾半干法脱硫(以碳酸钠为脱硫剂)+布袋除尘器+低温 SCR 脱硝(以液氨为还原剂)的工艺路线。其中二期 #5、#6 焦炉烟气的主要设计参数如表 1 所示。

表 1 焦炉出口烟气设计参数

项目	单位	数值	备注
烟气流量	Nm ³ /h	250000	两台焦炉

项目	单位	数值	备注
排烟温度	℃	210~300	
NO _x	mg/Nm ³	~1000	最大值
NO _x 排放限值	mg/Nm ³	50	
SO ₂	mg/Nm ³	~350	最大值
SO ₂ 排放限值	mg/Nm ³	35	

西来峰焦化厂自投运以来生产状况良好, 但存在以下问题:

(1) 脱硝装置运行成本较高。焦炉在高温环境下燃烧会产生大量热力型氮氧化物, 导致烟气中的原始 NO_x 浓度高达约 900mg/Nm³, 后续采用 SCR 脱硝工艺,

脱硝还原剂折算液氨年耗量在 1200 吨左右。按液氨价格 3000 元/吨估算, 每年脱硝还原剂的成本在 300 万元以上。

(2) 化产车间污染物排放问题。化产车间工段众多, 具有多个废气排放点源, 废气中含有硫化氢、氨气、工业废气以及有酚类、苯类、萘等有毒有害气体, 导致厂区大气环境较为恶劣, 影响厂内职工及周边居民身体健康。《内蒙古自治区乌海市及周边地区大气污染防治条例》(2020年1月1日执行) 第二十条提出, 乌海地区焦化行业应当执行大气污染物特别排放限值, 对于以上有毒有害气体的排放限制都做出了明确规定。但园区内大量废气逸散点排放废气均处于未治理状况, 亟需有效防控手段。其中典型的气体参数可见表 2。

表 2 化产废气主要参数

序号	项目	单位	数据
一	废气基本参数		
1.1	冷凝鼓风工段废气流量	m ³ /h	12000
1.2	脱硫工段再生塔废气流量	m ³ /h	6800
1.3	粗苯工段再生塔废气流量	m ³ /h	7500
1.4	废气温度	℃	40~50
二	主要污染物组分		
2.1	非甲烷总烃(以甲烷计)	mg/m ³	500
2.2	氰化氢	mg/m ³	10
2.3	苯并芘	μg/m ³	3
2.4	酚类(以苯酚计)	mg/m ³	100
2.5	氨	mg/m ³	600
2.6	硫化氢	mg/m ³	300
2.7	苯系物(以苯计)	mg/m ³	600

二、焦炉低氮燃烧技术路线研究

1. 技术路线分析

如前所述, 由于焦炉烟气原始氮氧化物浓度较高, 导致液氨还原剂用量较大, 增加了脱硝装置的运行成本。为了改善这一问题, 试图降低脱硝装置入口烟气中的初始氮氧化物浓度, 即焦炉低氮燃烧技术, 似乎是一条可行之路。

《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》(环大气[2019]35号) 的相关要求指出, 焦化行业超低排放要以源头减排为主, 加强源头控制, 采用低硫煤、低硫矿等清洁原、燃料, 采用先进的清洁生产和过程控制技术, 实现大气污染物的源头削减。对于焦化工序, 鼓励焦炉烟气的氮氧化物控制从其燃烧过程和终端治理同时进行。在燃烧过程中对氮氧化物进行控制的常见措施包括废气再循环、分段加热以及对实际燃烧温度进行控制等措施。

(1) 分段加热。该技术一般是指用空气分段加热, 或空气和贫煤气分段供给加热。采用分段加热的炉型一般都是 7 米以上大型焦炉, 因炉体较高采用分段加热效果较好。本厂二期焦炉均为 5.5m 焦炉, 因此分段加热技术并不适用。

(2) 控制实际燃烧温度。燃料燃烧过程生成的氮氧化物形成机理主要分为热力型、快速型以及燃料型, 其中热力型氮氧化物的生成与燃烧温度有着绝对关系。焦炉煤气的实际燃烧温度一般不低于 1850℃, 因此以焦炉煤气为燃料的焦炉产生的氮氧化物中, 热力型氮氧化物占据了绝大部分。有研究表明, 当燃烧温度低于 1350℃时几乎没有 NO 生成, 但当温度高于 1600℃时, NO 产生量几乎按指数规律迅速增加。可见合理调控降低焦炉燃烧温度, 是抑制热力型氮氧化物生成的重要手段。

(3) 废气再循环。该技术是目前使用较为广泛的低氮燃烧技术, 典型实施循环方式为: 抽取焦炉出口部分烟气, 通过循环风机回配至焦炉开闭器入口, 与助燃空气混合后一同进入焦炉炉膛进行燃烧。根据相关文献数据显示, 实施废气再循环改造后, 焦炉烟气中的氮氧化物浓度可降低 30%~50%。

2. 技术路线选取

通过以上分析可知, 适合于本厂情况的低氮燃烧技术为控制实际燃烧温度与废气再循环技术。在这两者之中, 废气再循环技术不但能够降低烟气氮氧化物浓度,

还能带来以下好处:

(1) 废气再循环能够加快立火道中的气流流速, 拉长燃烧火焰, 提高焦饼上下加热均匀性, 避免局部温度过高导致产品烧损, 有效改善焦炭的生产质量。

(2) 助燃空气配入焦炉烟气后, 焦炉加热机理发生变化, 焦炉立火道标温降低, 立火道上下部温差减小, 热效率提高, 从而降低焦炉回炉煤气用量, 实现节能降耗。

(3) 废气再循环可以提高焦炉的高向加热能力, 使焦炉炭化室的温度更加均匀, 减小炭化室高低温度差异。立火道标温降低意味着焦炉上下温差减小, 入炉煤中的有机组分裂解量减少, 煤气中焦油、粗苯含量有所增加, 提高了产品收率。

(4) 废气再循环的实施, 建立了再循环烟气回送至焦炉开闭器的通路。此条通路不仅可以用于输送烟气, 也可将部分难以处置的 VOCs 废气一并送入焦炉, 通过焦炉的高温环境将 VOCs 废气彻底燃烧, 实现低氮燃烧与 VOCs 废气的协同治理。

综上所述, 本次低氮燃烧的工艺路线采取废气再循环技术。

三、化产 VOCs 废气治理技术路线研究

1. 技术路线分析

VOCs 废气的治理路径不能一概而论, 需根据不同条件进行判断。目前在工业上取得成功应用的方法有吸收法、吸附法、膜分离法、生化法、燃烧法等。这几种方法中, 吸收法、吸附法一般适用于处理小到中等的废气流量, 在处理大流量废气时, 投资成本和操作成本极高; 膜分离主要用于回收有价值的有机化合物, 而不是以空气净化、达到排放标准为目的单独用来处理有机废气; 生化法要求废气中所含的有机物能溶解于水且可以降解。本工程需要处理的尾气气量大, 主要含硫化氢、氨气以及有机物等有害气体, VOCs 组分含量较低不具备回收价值, 并且可以燃烧处理。因此, 与其它几种有机废气净化技术相比, 采用热力燃烧更为合适。

2. 燃烧设备分析

确定技术路线为燃烧法后, 进一步需要选取燃烧设备, 主要考虑以下四个方面: 一是燃烧设备是否具备处理设计废气量的能力; 二是废气组分是否会影响燃烧设备性能以及运行安全性; 三是燃烧温度是否能够对废气中的高温可燃物完全燃烧分解; 四是考虑不同的燃烧设备对废气处理系统建设费用和运行成本的影响。适用于焦化厂场景的典型废气燃烧方式有两种, 一种可以利用焦炉, 另一种需要新增 RTO、RCO 等燃烧设备。以下对两种方式进行对比分析。

(1) 焦炉焚烧

冷鼓、脱硫工段废气主要载气为空气, 氧含量高、浓度低, 回收价值较低, 可考虑作为焦炉助燃风通入焦

炉高温燃烧处理。焦炉燃烧中心温度高达 1100℃ 以上, 对于所有焦化工业废气中的可燃组分都能够实现完全燃烧。从废气焚烧效果看, 采用焦炉作为焦化厂工业废气焚烧设备是一个很好的选择。

根据国内已有工程经验, 焦炉焚烧废气量不超过焦炉燃烧助燃风量的 30%, 对焦炉配风系统的运行的影响基本可以忽略不计。本项目化产废气分别送往 #5、#6 焦炉, 每台焦炉所需处理废气流量约为 1.5 万 Nm^3/h ; 根据原始设计数据, 单台焦炉正常运行助燃空气耗量约为 6.5 万 Nm^3/h , 因此化产废气的掺烧量占比在 20~25%。从处理容量角度考虑, 废气进焦炉焚烧是可行的。

(2) 新增燃烧设备

RTO (Regenerative Thermal Oxidizer) 是蓄热式废气焚烧炉的简称, 是一种具有燃烧设备尾气热量回收装置的工业废气氧化处理方法。由于 RTO 蓄热燃烧处理工艺的热效率较高, 通常只需补充少量辅助燃料, 并且当工业废气中的有机物浓度达到一定值时, 即可实现自供热操作, 而不必添加辅助燃料。从废气焚烧效果与废气处理量来看, 在边界条件选取适当、工艺设计合理可行的前提下, RTO 焚烧炉完全能够满足化产废气的燃烧治理要求。

3. 燃烧设备选取

焦炉与 RTO 焚烧炉从功能上能够使实现 VOCs 废气燃烧后达标排放的需求, 因此需要从建设成本、运行安全性等角度统筹考虑。两者对比之下, 送入焦炉焚烧的投资成本更低, 具有更实际的技术合理性, 体现在以下几个方面:

(1) 在确定进行低氮燃烧废气循环改造的前提下, 建立了再循环烟气回送至焦炉开闭器的通路, 此通路同时可用于混送化产废气, 燃烧后产生的氮氧化物、二氧化硫可利用焦炉本体脱硫脱硝装置处置, 节约了建设投资成本。而 RTO 焚烧炉装置除其炉体本体外, 还需要建设燃烧后处理净化装置、排放烟囱等, 一次建设成本明显较高, 并且需要额外投入检修维护人员。

(2) 由于焦炉的结构特点, 废气送入焦炉的分支管道规格比较小, 废气中含有低温结晶物可能造成焦炉配风管道堵塞, 存在运行风险。同时化产废气中含有大量饱和水蒸汽, 有造成低温区域焦炉格子砖结盐垢的风险, 缩短格子砖使用寿命。进行废气再循环改造后, 将废气与再循环烟气混合, 使低温废气温度提高, 防止废气中萘的结晶堵塞, 消除废气中液态水对焦炉本体的风险。

综上所述, 本次化产 VOCs 废气采取焦炉焚烧方式进行处理。

四、工程应用实践研究

1. 低氮燃烧废气循环实施方案研究

(1) 实施方案概述

本次西来峰焦化厂焦炉低氮燃烧废气循环改造项目, 拟在二期#5、#6焦炉上实施, 具体实施方案为: 每座焦炉设置一台高温风机, 抽取焦炉出口烟道中的部分烟气, 设计抽取量为焦炉正常燃烧所需助燃空气的30%; 风机入口管道预留接口, 用于接收化产VOCs废气; 风机出口设置两列送风母管, 与焦炉机焦两侧分别对应; 送风母管上设置若干送风支管, 与焦炉开闭器数量相对应。

(2) 控制方案概述

废气循环的主要控制难点有两处, 一是废气流量的调节, 二是循环废气与开闭器的同步控制。废气流量调节方面, 由于同时涉及焦炉循环废气与化产VOCs废气, 需要保证二者流量的调配比例, 以及送入焦炉的废气流量相对稳定, 故采用以下方法: 风机电机采用变频调节, 其控制信号来自风机出口的混合废气温度; 混合废气的温度则通过化产废气的流量、温度以及再循环废气的流量、温度进行计算; 当实测温度与计算温度偏差较大时, 通过风机频率进行调整, 保障流量相对稳定。开闭器同步控制方面, 由于焦炉的特殊结构, 其进气/排气是通过相邻开闭器的定时切换实现, 因此新增循环废气的切断也要与开闭器状态保持一致, 具体实现方式为: 焦炉机焦侧送风母管设置若干送风支管, 与开闭器数量一致, 在开闭器上开孔后焊接连接; 每两条相邻支管设置一套交换装置用于废气的切断, 交换装置安装于原有开闭器拉杆上, 通过原有拉杆液压控制系统一并控制。

2. 化产VOCs治理实施方案研究

虽然焦炉的高温环境能将废气彻底焚烧, 但废气中除有机物以外的组分也会带来其他问题, 如氨气、硫化氢燃烧后产生氮氧化物、二氧化硫, 萘、焦油、水蒸汽等会对焦炉本体结构产生影响, 威胁焦炉正常生产运行。因此将化产废气送入焦炉前, 需要进行一定的预处理措施, 尽量降低以上组分含量。

(1) 冷鼓工段实施方案

冷鼓工段废气主要来自本工段各个储槽的无组织排气, 通过原有放散管直接收集, 废气中最难以处理的物质为萘, 在低温下易于冷凝结晶, 造成管道、塔器大面积堵塞。因此配置一座填料吸收塔, 使用来自焦油中间槽的焦油与氨水作为吸收剂, 与废气进行逆流喷淋吸收萘组分。同时为了降低废气中的液滴含量, 吸收塔顶部

设置丝网除沫器, 拦截废气出口中的大颗粒雾滴。

(2) 脱硫再生塔工段实施方案

脱硫再生塔工段废气主要来自脱硫再生塔顶部的无组织排气, 其中包含大量的硫化氢组分, 如直接输送至焦炉燃烧容易造成脱硫装置超负荷运行。因此配置一座填料吸收塔, 使用脱硫贫液作为吸收剂, 与废气进行逆流喷淋吸收硫化氢。同时为了降低废气中的液滴含量, 吸收塔顶部设置丝网除沫器, 拦截废气出口中的大颗粒雾滴。

(3) 废气集中处理实施方案

原始废气经各自工段预处理系统后, 仍然含有较高浓度的氨气及硫化氢, 如直接送入焦炉焚烧, 不仅会给焦炉脱硫脱硝装置带来运行压力, 也会影响焦炉的安全生产运行。因此将以上两股废气通过风机收集汇总后, 再分别经过酸洗塔、碱洗塔及焦炭过滤器再次洗涤。酸洗塔使用硫酸作为吸收剂, 碱洗塔使用氢氧化钠作为吸收剂, 焦炭过滤器则使用焦炭颗粒吸附废气中的水分、焦油等物质。经充分预处理后的废气, 再次通过风机输送至焦炉废气循环系统。

五、结束语

(1) 针对西来峰焦化厂目前脱硝装置运行成本较高的问题, 充分对比各类低氮燃烧技术的优势劣势, 最终决定采用废气循环低氮燃烧技术, 从源头降低烟气中的氮氧化物浓度。

(2) 针对西来峰焦化厂目前部分VOCs废气处于未治理情况的问题, 分析了各类VOCs废气的治理方式, 在已确定进行废气循环改造的基础上, 决定采用废气循环低氮燃烧技术协同VOCs废气治理的技术路线。

(3) 针对废气循环协同VOCs废气治理技术路线, 讨论了其实施方案以及控制措施, 给出了切实可行、安全可靠的工业案例。

参考文献:

- [1] 大型生产焦炉废气循环测定 [J]. 杨冠楠, 王进先, 张熠, 吴添, 刘超. 燃料与化工. 2015(05)
- [2] 我国烟气脱硝行业现状与前景及SCR脱硝催化剂的研究进展 [J]. 谭青, 冯雅晨. 化工进展. 2011(S1)
- [3] 选择性还原烟气脱硝(SCR)技术的研究现状 [J]. 陈志丽, 来世鹏. 科技展望. 2016(15)