

焦炉烟气脱硫脱硝技术的选择与应用

段 伟

酒钢集团宏兴股份有限公司焦化厂 甘肃嘉峪关 735100

摘要: 焦炉烟气指的是在焦化厂生产过程中,排放出的废气,也是当前需要重点治理的工业废气之一。在焦化厂焦炉的烟气脱硫脱硝过程中,会向周围环境排放一些具有氮氧化物和二氧化硫等污染物质的烟雾,不仅会对环境造成影响,而且会产生酸雨,对大气造成严重的污染。目前,我国焦化焦炉烟气脱硫脱硝技术水平已经有了很大的提高,对焦化企业的烟气污染治理具有一定的借鉴意义。我国对焦化产业二氧化硫以及氮氧化物的控制要求正日渐趋严,因此焦化行业需要选择科学、合理的脱硫脱硝工艺进行达标排放。怎样科学的选用焦炉烟气脱硫脱硝工艺,对于焦化厂的生产运营和持续发展有着非常大的影响。基于此,本文将对焦炉烟气脱硫脱硝技术的选择和应用进行简单分析。
关键词: 焦炉烟气; 脱硫脱硝技术; 选择应用

Selection and application of desulfurization and denitrification technology for coke oven flue gas

Wei Duan

Jisco Hongxing Co., LTD Coking Plant, Jiayuguan 735100, China

Abstract: Coke oven flue gas refers to the waste gas discharged in the production process of the coke plant, and it is also one of the industrial waste gas that needs to be addressed. In the process of desulfurization and denitrification of flue gas of coke oven in coke plant, some pollutants such as nitrogen oxide and sulfur dioxide will be emitted to the surrounding environment, which will not only affect the environment, but also produce acid rain, causing serious pollution to the atmosphere. Currently, our country desulphurization and denitration technology level has already been greatly increased, which has certain reference significance for the flue gas pollution treatment of coking enterprises. In our country, the control requirements of sulfur dioxide and nitrogen oxide in the coking industry are gradually strict. Therefore, the coking industry needs to choose scientific and reasonable desulfurization and denitration technology to hit the target and emission. How to scientifically select the desulfurization and denitrification process of coke oven flue gas has a great impact on the production operation and sustainable development of coke plant. Based on this, this paper will make a simple analysis of the selection and application of desulfurization and denitrification technology for coke oven flue gas.

Key words: coke oven flue gas; Desulfurization and denitrification technology; Choose to apply

焦炉烟气是工业生产中的首要污染物,大量、均来自焦炉,对大气环境的影响很大,会形成酸雨,使臭氧层遭到破坏,对人体的健康构成威胁。随着人民生活水平的提高,国民经济的迅速发展,政府加大了对环境的管理力度,加大了对焦化行业的环保工作,选择科学的脱硫脱硝技术,对焦化行业的长远发展具有积极作用。

一、烟气脱硫脱硝技术的重要意义

近年来,我国大气污染问题日益突出,许多地方出现了雾霾,给人民的生存和身体带来了极大的危害。据雾霾监测资料表明,硝酸盐、二次硫酸是雾霾中最常见的两类污染物,它们的产生主要是二氧化硫、氮氧化物等,而二氧化硫、氮氧化物等的主要来源是工业烟尘。是一种比较常见的污染物,如果排放到一定程度,就会对人体产生危害,渗入到人的呼吸道或毛孔中,引起人

们恶心、呕吐等刺激的状况。二氧化硫、氮氧化物是造成酸雨、温室效应的重要因素,对人类的生态环境构成了极大的威胁。对企业而言,要实现长期的发展,就必须自觉地履行自己的社会责任,加强对环境的保护,加强对脱硫脱硝技术的利用。对政府而言,监管烟气排放以及引导脱硫脱硝技术的使用,是推动工业持续发展和环保工作的一种重要途径。烟气脱硫脱硝技术有效地保护了自然环境,响应了环保的号召,对于实现环境和资源经济的可持续发展有重要的推进作用和意义。

二、焦化厂焦炉烟气的特点分析

在我国石油化工生产的迅猛发展流程中,焦化生产在焦化厂的操作流程中最为繁重、复杂,所涉及的工序也最多。在焦化厂的备煤厂房中存放着洗精煤,并使它在生产作业时,可以通过密闭的通廊或穿过煤塔的漏口

安装到运输车上, 并由此来对洗精煤的运输安全提出了保证。将洗精煤通过运输车运输到碳化室, 一般经过干馏, 设置温度在 960 ~ 1040℃为最佳, 使之形成灰渣。因为会有大量的烟雾在焦炉的过程中出现, 所以必须设计出排烟路径, 这样烟雾才能够通过烟囱排出到室外的环境中。焦炉施工过程采用十分特殊的技术, 过程很复杂多变。经过深入研究烟雾的组成可知, 烟雾中存在氮氧化物、粉尘和, 其中占据比例最大的是氮氧化物。是工业生产中, 最常见的一种硫化物, 直接排放会影响大气环境, 尤其是当水与接触, 就会发生化学反应形成亚硫酸, 在 PM2.5 的作用下, 亚硫酸会形成氧化成硫酸, 对环境的危害非常大。

三、焦化厂焦炉烟气处理难点

1. 烟气温度高

在炼焦生产中, 焦炉烟气的主要生产工艺是将已配置的洗精煤送入塔中, 然后送入炭化室, 在高温条件下进行高温蒸馏, 形成焦炭。所产生的焦炭在焦炉中进行加热, 然后通过弯道输送到预定的燃烧室中, 与经过热处理的空气混合, 然后通过立火道、蓄热室等区域进行换热处理, 然后通过总烟道和烟囱排放。由此可以看出, 焦炉产生和排放的初期温度很高, 尽管通过各种设备进行冷却, 但是大部分焦炉烟气经过烟囱排放后仍然维持高温; 同时, 由于外部环境的影响, 烟气温度的起伏比较大。另外, 焦化车间的炉膛必须长期处于热备用的状态。该问题还会导致焦炉排放和处理过程中的实际排放温度超过某一特定温度值。

2. 烟气成分复杂, 设备运行不稳

在焦炉烟气的产生和排放过程中, 烟气中存在着各种不同的烟尘和氮氧化物, 二氧化硫等混合物, 其组成比较复杂。另外, 烟气中的二氧化硫也会与氨气发生化学反应, 产生腐蚀性很高的硫酸。由于烟气成分太过复杂, 使得焦炉烟气的脱除和脱硝工作变得更加困难, 同时, 由于焦炉烟气长期与含有硫酸的焦炉烟气接触, 导致设备发生不同程度的腐蚀。

四、焦炉烟气脱硫脱硝技术的选择

1. SCR 脱硝 + 氨法脱硫

图 1 为该工艺流程框图, 主要借助催化还原剂来完成烟气脱硝, 借助氨水完成烟气脱硫。首先烟气在加热后进入到 SCR 脱硝系统中, 加入催化还原剂, 实现脱硝处理, 烟气进入余热锅炉, 回收热量。之后进入到脱硫系统中, 加入氨水和氧化空气, 生成硫酸铵。最终焦炉烟气中的和被清除, 余下的烟气从烟囱排出。

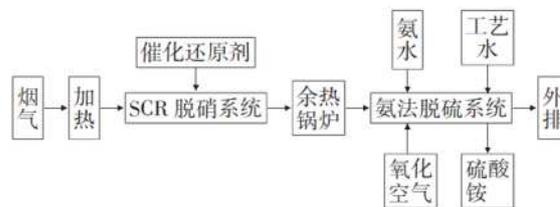


图 1 SCR 脱硝氨法脱硫工艺流程

在实际生产中, 对焦炉烟气进行加热后, 即使在不良的工况下, 也能取得较好的脱硫效果。通常, 焦化厂都可以自己生产稀氨水, 所以在氨法脱硫过程中, 可以解决原料问题。同时, 在氨法烟气脱硫过程中, 还可以将氧化后的硫酸铵作为氮肥使用。在减少生产成本的同时, 还可以提高企业的收益, 但是, 对焦炉的烟气进行加热, 也会带来一定的费用支出, 为了达到降低成本的目的, 可以对其进行优化改进。

2. 半干法脱硫 + SCR 脱硝工艺

图 2 所示为半干法脱硫 + SCR 脱硝工艺流程图。设备中通过旋转喷雾脱硫塔, 使发生雾化, 随后将烟雾引入其中, 放入脱硫剂, 让烟雾与发生化学反应, 最后得到亚硫酸钙。然后对烟雾经过除尘工艺处置, 将发生化学反应的脱硫剂继续回收利用, 将烟雾流入 SCR 脱硝装置, 再经过降温 SCR 脱硝, 并放入还原药中发生化学反应, 最后将得到处理好的烟气从烟囱排出。

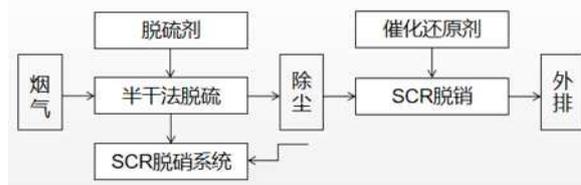


图 2 半干法脱硫 + SCR 脱硝工艺

采用半干法脱硫技术, 不仅能为后续烟气脱氮创造良好的工艺条件, 而且能降低烟尘对催化剂的磨损, 延长其使用寿命。同时, 该技术可直接减少 SCR 脱硝催化剂的清灰, 降低生产成本。半干法还能吸附焦油、有机硫等杂质, 对焦炉具有良好的净化作用。烟气脱硫后, 所生成的亚硫酸钠易于去除, 因而降低了工作压力, 更为难得的是, 该工艺不会对设备造成严重的腐蚀。然而, 目前国内的技术尚未全部实现国产化, 多数设备均为进口, 焦化企业的生产成本有一定的提高。

3. 活性炭法脱硫脱硝技术

该工艺主要借助活性炭的催化和吸附功能。图 3 所示为活性炭法脱硫脱硝技术流程图, 首先余热锅炉回收热量, 随后对烟气进行冷却处理, 输送到活性炭吸附装置。该装置分为两级, 一级脱硫, 二级脱硝。在一级中将吸附到活性炭的表面, 辅以氧气、水蒸气进行反应; 在二级中将吸附到活性炭表面, 再进行喷氨处理, 让氨与发生反应, 最终得到水和氮气。该工艺的优势在于, 活性炭的可再生循环利用。

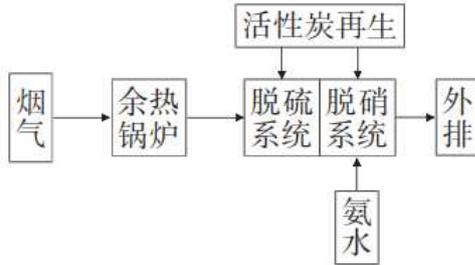


图3 活性炭法脱硫脱硝技术

与前两种技术相比较，活性炭法脱硫脱硝技术工艺简单、成本低、效率高，不仅能够清除焦炉烟气中的，还能够清除重金属和挥发性有机物。但若想活性炭再生循环使用，需要对加热温度进行控制，温度过低活性炭性能不佳，过高又会造成损耗，同时需要应用再生设备，也需要投入一定的成本。

4.SDS 干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝

该工艺以小苏打为脱硫剂，将碳酸氢钠粉末喷射到脱硫塔内，经过高温烟气的催化，快速地将硫酸钠、二氧化碳、硫酸钠与烟气中的二氧化硫发生反应；再经过吸附、纯化，经处理后的产品进入除尘器进行清洗，再将废气送入低温 SCR 反应器，在还原剂的帮助下，产生氮、水。该工艺过程相对来说比较简单，前期投入小，实验场地小，可以在很短的时间内完成。采用这种工艺，脱硫率大于 95%，脱硝效率大于 93%，采用的原料是碳酸氢钠、氨水，温度也较高。释放出的物质是硫酸钠和不合格的催化剂。该方法的生产具有较高的安全性，且维护和操作相对简单。该工艺不产生废水，不产生腐蚀性气体。

5. 软锰矿法烟气脱硫技术 + 低温 SCR 脱硝技术

作为一种优良除硫剂，二氧化锰可以在水中 and 二氧化硫发生化学反应，最终获取到硫酸锰。软锰矿法烟气脱硫技术主要是以软锰矿浆为吸附剂，通过与烟气中的充分接触，获取到工业硫酸锰。该方法脱硫效率高达 90%，且获取到的硫酸锰符合行业生产标准。传统的硫酸锰生产工艺是用软锰矿粉末与硫精砂、硫酸、硫精砂进行反应，经纯化后可获得硫酸锰。软锰矿烟气脱硫工艺的原材料是软锰矿，价格在 200-300 元/吨之间，预计 5 年后能收回成本。该工艺不仅对焦炉烟气进行了治理，对制酸废水进行了处理，同时对硫化锰产品进行回收，能够获取到更高的经济效益。低温 SCR 脱硝技术是将烟气经加热后排放到低温 SCR 脱硝装置中，在催化剂的作用下，将水氮与烟气一起排放。但是，该项目当前多用在工业硫酸锰的生产上，针对烟气进行脱硫是第二作用，若想将其应用到焦化生产中，还需要综合考虑脱硫脱硝的效率和经济适用性，围绕该技术进行深入研究。

五、焦炉烟气脱硫脱硝技术的应用

SDS 干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝技术是当前炼焦行业中应用最广泛的一种烟气治理技术。以某钢铁公司为例，

在选择烟气脱硫脱硝技术路线时，选用了排除法，首先便排除了 SDA 半干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝工艺。尽管使用生石灰作脱硫剂的费用很低，但仍然需要旋转喷雾法，把生石灰进行浆化处理，让其与焦炉烟气充分结合。在高温条件下，生石灰中的水分会快速蒸发，从而降低烟气的温度，从而进一步降低焦炉的温度。这将会耗费大量的焦炉煤气，所节省的脱硫剂费用无法弥补天然气的成本，同时由于 SDA 半干法脱硫系统易产生污垢和高故障率，所以 SDA 半干法 + 低温 SCR 技术是第一个被淘汰的。其次是将活性炭的干法脱硫脱硝技术排除在外，该技术虽然没有产生废水和废渣，但是现有的活性炭干燥脱硫脱硝技术的脱除效率很低，通过该技术处理的焦炉烟气远远不能达到国家的超低排放标准，生产的稀硫酸品质差，不易处理，投资和操作费用都很高，占用空间很大，并且在后期，脱氮效果差强人意，因此需要与低温 SCR 脱硝相结合，但这样的组合技术，对于一些条件有限的焦化厂中是很难实现的。最终，选择了 SDS 干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝工艺，该工艺简单、占地少、投资少，且烟气脱硫脱硝效果好，可满足国家规定的超低排放要求，并在设计时预留了催化剂床层，以适应国家排放标准的不断提高。此外，该技术的脱硫副产品，能够在钢铁联合企业中得到处理和利用，是目前最优化的一种脱硫脱硝方案。整体的工艺流程如图 4 所示。

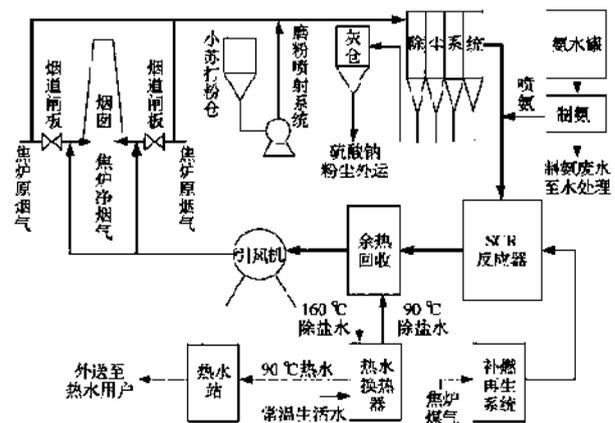


图4 SDS干法脱硫+低温SCR脱硝工艺流程

在 2019 年该企业应用 SDS 干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝方案后，在保证生产效率的基础上，实现了焦炉烟气的有效净化，当前烟气排放指标已经完全符合国家标准要求。在方案应用后，系统运行一直很稳定，少有故障问题，且操作简单，避免增加人工压力。除此之外，在 2019 年年底，该企业还接入了余热回收系统，制取的热热水外销收入能够与电费相抵，运行成本上有很大优势，值得推广。

六、结束语

随着社会和经济的快速发展，推动了工业生产技术的发展，造成焦炉的废气排放也在逐年增加。SDS 干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝是降低焦炉烟气中二氧化硫以及氮

氧化物排放量的一种有效工艺。该技术占地面积小,投资成本相对其他技术来说要低,且运行稳定,是一种值得推广的技术。

参考文献:

[1] 王宁. 活性焦联合脱硫脱硝技术在焦炉烟气治理中的应用 [J]. 新疆钢铁, 2019(01):9-11.

[2] 许英红, 陈鹏, 颜芳. 焦炉烟气脱硫脱硝一体化技术的研究进展 [J]. 燃料与化工, 2019, 50(4):1-3.

[3] 杜小龙, 张玉玉, 马国强. 焦炉烟道气脱硫脱硝除尘技术应用 [J]. 山西化工, 2019,39(2):139-141.

[4] 黄国兴. 焦化企业脱硫脱硝技术应用及运行效果、存在问题交流 [J]. 煤化工, 2018,46(4):73-77.

[5] 王岩, 张颀, 郭珊珊, 等. 焦炉烟气脱硫脱硝技术进展与建议 [J]. 洁净煤技术, 2017 (6).

[6] 祁大鹏. 焦炉烟气脱硫脱硝工艺及控制技术 [J]. 化工设计通讯, 2018, (10): 207+226.

[7] 刘翔. 燃煤电厂烟气脱硫脱硝一体化技术发展趋势 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41 (17): 159-160.

[8] 窦丽虹. 焦炉烟气脱硫脱硝技术的进展与展望 [J]. 化工管理, 2021 (5): 63-64.