

焦炉烟气治理技术及其应用

赵广磊

酒钢集团宏兴钢铁股份有限公司焦化厂 甘肃嘉峪关市 735100

摘要:为响应国家的环保政策,某公司于2012年启动了焦炉烟气脱硫脱硝除尘技术的调研工作和焦炉烟气的治理工作:2×850kt/a焦炭2×60孔7.63m顶装煤焦炉在烟气低温脱硝侧线试验的基础上,采用低氮燃烧脱硝技术对焦炉加热系统进行优化,采用双碱法脱硫工艺对焦炉烟气进行深度脱硫技改。实际运行情况表明,焦炉烟气治理取得了良好的经济效益、环保效益、社会效益。

关键词:焦炉烟气;脱硝工艺;脱硫工艺;治理项目;治理成效

Abstract: in response to the national environmental protection policy, a company started the research on coke oven flue gas desulfurization, denitration and dust removal technology and coke oven flue gas treatment in 2012: 2 × 850kt / a coke 2 × Based on the side line test of flue gas low-temperature denitration of 60 hole 7.63m top loaded coal coke oven, the heating system of coke oven is optimized by low nitrogen combustion denitration technology, and the deep desulfurization technology of coke oven flue gas is improved by double alkali desulfurization process. The actual operation shows that the coke oven flue gas treatment has achieved good economic, environmental and social benefits.

Keywords: coke oven flue gas; Denitration process; Desulfurization process; Governance projects; Governance effectiveness

1 焦炉烟道废气烟况现状

现阶段我国的焦化工业虽然有了极大的发展和进步,焦炉生产日益大型化,即便是应用了多种煤气脱硫净化以及废水处理、除尘技术,但是对焦炉烟道烟气排放治理仍有不足。当前我国采用的废气循环加热焦炉,在煤气燃烧后从烟囱排出的氮氧化物在 $600\text{mg}/\text{m}^3\sim 900\text{mg}/\text{m}^3$,而采用废气循环加多段加热组合治理技术,利用高炉煤气加热可以有效的控制废气中含有的氮氧化物含量低于 $500\text{mg}/\text{m}^3$,采用焦炉煤气加热,燃烧废气中的氮氧化物低于 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 。因此改善传统的烟气治理技术是十分必要的,在社会经济的推动下,焦化企业数量将会越来越多,产生的烟道废气也会逐渐增多,为了贯彻环保发展理念,必须要研发和应用科学先进的烟气治理技术,促进焦化企业可持续发展^[1]。

2 焦炉烟道废气烟气治理的技术难度

2.1 焦炉烟气温度低

焦炉烟道废气烟气治理在实际应用中存在很多的技术难度,对脱硫脱硝效率和氮氧化物的去除都有较大的影响,而其中对治理技术产生较大难度的即是焦炉烟气温度低的问题。很多焦化企业在生产过程中,焦炉烟道废气的温度,一般在 $200\sim 250\text{℃}$ 之间,也存在个别企业的焦炉烟气温度在 $180\sim 280\text{℃}$ 。而热电厂烟气的温度在 $300\sim 400\text{℃}$ 的范围内,运用热电厂烟气治理技术,则在焦

炉烟气温度较低的情况下,就会无法保障脱硝工艺催化剂具有较高的活性,脱硝效率难以提高。同时焦炉烟气脱硫脱硝后期温度不能够低于烟气的露点温度即 130℃ ,一旦烟气温度低于露点温度就会严重的影响焦炉的正常生产。所以在这种情况之下焦炉烟气的治理具有较大的技术难度^[2]。

2.2 焦炉烟气成分复杂

由于焦炉烟道废气的产生较为复杂,所以焦炉烟气中的成分也相对十分复杂,其中包含约70%~80%的氮气、10%~20%的水以及5%~10%的氧气、5%左右的二氧化碳等。所以焦化企业在焦炉烟道废气烟气治理的过程中要充分考虑各项成分的反应生成和产物,避免形成有毒、易爆性气体,不但不会起到良好的治理效果,反而会造成一定的安全隐患。而同时也正是由于焦炉烟气成分较为复杂,氮氧化物的含量差别较大,对焦炉烟道废气烟气治理的技术难度也相对较大^[3]。

2.3 焦炉烟气二氧化硫负作用

通常情况下独立的焦化企业的焦炉烟道烟气中的二氧化硫值普遍偏高,在 $180\text{℃}\sim 230\text{℃}$ 的温度范围内,二氧化硫极易发生反应而转化为硫酸铵,在很大程度上会造成管道堵塞以及设备腐蚀等现象,从而就会使脱硫脱硝的效率有所下降。这种状况即是焦炉烟气二氧化硫的负作用,在一定程度上增加了焦化企业焦炉烟道废气烟

气治理的技术难度。

3 焦炉烟道废气烟气治理的技术途径

3.1 现行脱硫技术

当前我国的烟气脱硫技术多达几十种,按照在脱硫过程中是否加水以及脱硫产物的干湿形态则大致分为三大类工艺,即是干法、半干法、湿法。现阶段在焦炉烟道废气烟气治理技术中比较广泛应用的脱硫工艺如下:

(1)干法脱硫工艺是将石灰粉或者是碳酸钠、碳酸氢钠等借助喷射系统喷入到降温塔出口的烟道内,使除尘器滤袋附近和酸性气体进行充分接触,从而能够反应生成固态化合物,再经过除尘器将化合物和粉尘进行铺集。这种组合脱硫工艺具有系统简单、维护简便、经济性好、占用面积小、无废水生成和烟气无拖尾现象等优势。

(2)半干法脱硫工艺是指将吸收剂喷入到反应塔中,此时二氧化硫气体能够与吸收剂发生反应,同时能够利用焦炉烟气的余热蒸发吸收剂中含有的水分,使其与污染物可以进行较为充分的传质传热,既有利于提高脱硫效率,又能够促使生成物干燥,并以固态的形式排出。这种脱硫工艺一般都具有设备简单、净化效率高、生成物容易处理、对负荷波动适应性好的优势,而且较为容易控制系统的温度和湿度,吸收剂可以按照焦炉烟气中含有的污染物浓度进行合理调节,水资源耗用量较少。

(3)湿法脱硫工艺在焦炉烟气治理中通常采用吸收塔的形式,即是烟气在进入吸收塔后,能够与碱性溶液发生反应以实现脱硫效果。因此湿法洗涤法能够相对较好的去除酸性气体,对吸收剂的消耗量较少。不过湿法脱硫工艺存在一个缺点,就是在应用过程中操作流程较为复杂,涉及的配套设施较多,存在一定的尾气拖尾现象。此外为了保障净化排放,还需要配置二级净化装置以及污水处理系统等,相比于前两种脱硫工艺其成本费用和维修费用较高。因此综合这三种主流脱硫工艺,在我国的焦化行业中焦炉烟气脱硫工艺主要有SDS干法、SDA干法、氨法和湿法以及活性焦法等,都可以实现较好的烟气治理效果,降低污染程度。

3.2 焦炉烟气治理脱硝技术

对焦化企业的焦炉烟气脱硝主要有三种技术工艺,首先是选择性非催化还原脱硝技术(SNCR),即将脱硝剂加水稀释以后喷入到焦炉烟道内,其反应温度的范围在850-1100℃之间,能够有效的将氮氧化物还原为无毒无害的氮气和水,可以实现20%-60%的脱硝效率,并且可以采用工业尿素或者氨水作为还原剂,化学反应式

为 $\text{CO}(\text{HN}_2)_2 + \text{NO}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。另外,这种工艺的实际脱硝效率与反应的温度具有较大的关系,而最佳反应温度与焦炉烟气中的组分有较大的联系,所以一般来说,氧浓度较高的烟气最佳反应温度要低于氧浓度较低的烟气。因此喷射系统必须能够保障在适宜的温度区间内发生反应,其后为发生反应的还原剂会导致氨泄漏,经过下游的工艺进入到脱硫渣,剩余部分氨泄漏则能够通过烟气排放出去。其次是中温选择性催化还原技术(SCR),该技术在320-420℃的环境中利用催化剂使焦炉烟气中含有的氮氧化物与氨气供应系统中所注入的氨气进行混合,并发生还原反应,能够生成水和氢气,从而降低了氮氧化物的排放量,能够有效的减少焦炉烟气对环境的污染程度。最后是中低温SCR脱硝技术,其最核心的处理内容即是对中低温催化剂的研制和该系统的结构,在焦化企业中要适应SCR尾部布置和其他低温应用的需求,同时还能够减少对烟气的再加热,从而实现对焦炉烟气中的氮氧化物进行脱除。在应用的过程中需要催化剂的活性温度窗口保持在120-300℃之间,可以保障具有较高的脱硝效率。不过焦化企业在应用中低温SCR脱硝技术时,要注意两个方面的问题,一是要保障催化剂能够在中低温条件下具有较高的活性,二是要保障中低温催化剂具有良好的抗二氧化硫和防水效果。

4 焦炉烟气脱硝项目的实际应用

某公司于2015年11月签订焦炉脱硝改造项目合同,2016年3月脱硝项目开工建设,2016年年底完成建设,2017年1月进行全面调试,2017年3月26日正式投运。投运后,焦炉烟气中 NO_x 含量稳定控制在 $300\text{mg}/\text{m}^3$ 左右,实现了 NO_x 的达标排放。

某公司焦炉烟气脱硫采用钙钠双碱法脱硫工艺,该工艺技术成熟,投资相对较少,在中小型焦炉中应用较多,具有混合气液流通量大、系统压降低、操作简便、运行稳定且运行周期长、脱硫效率最高可达97%等诸多优点。钙钠双碱法脱硫工艺技术的核心原理在于先用氢氧化钠(或碳酸钠)碱性吸收溶液脱除烟气中的含硫气体,再用氧化钙(石灰粉)对脱硫液进行再生,从而可避免系统由于铵盐、飞灰小颗粒等凝结而易出现的结垢问题,同时可提高吸收速率和脱硫剂利用率,液气比低,运行成本低。

4.1 焦炉烟气脱硫项目的实施

2016年3月,与济宁市化工设计院(总包单位)签订焦炉尾气深度脱硫技改项目施工合同。项目于2016年4月开工,2016年7月建成,经调试消缺和168h生产考

核后,于2016年8月正式投运。焦炉烟气脱硫系统投运后,整体运行状况稳定,2016年10月完成焦炉烟气在线监测系统的验收,顺利通过当地环保部门的竣工验收,实现SO₂的达标排放,达到预期目标。

4.2 焦炉烟气治理成效

改造前,外排烟气中SO₂含量150mg/m³、NO_x含量1500mg/m³。脱硝脱硫项目实施后,设计烟气总处理量540000m³/h,实际烟气处理量320000m³/h,经脱硝脱硫后,外排烟气中SO₂含量≤20mg/m³、NO_x含量≤500mg/m³。焦炉脱硫脱硝项目的主要技术经济指标如下:项目总投资2805万元,年运行费用1081万元,年平均所得税90万元;项目投资回收期(含所得税)8.75a(含建设期);全年SO₂减排量136.3t、NO_x减排量2717t,节省SO₂、NO_x委托处理费用1441万元。可见,每年为企业带来的利润约为1441-1081-90=270万元。

5 结束语

综上所述,当前我国的环境污染问题日益加重,焦化行业在这种形势之下,必须要坚持环境保护的理念,积极探寻可持续发展道路。所以当前焦化企业要进一步开发和创新的焦炉烟道废气烟气治理技术以及烟气脱硫脱硝工艺,在技术上要实现双管齐下,从源头抑制和末端治理两大方面着手研究,从而构建安全可靠、经济高效的实用治理技术,推动我国的焦化行业健康、良好发展。

参考文献:

- [1] 闫书山, 赵海燕. 焦炉烟道废气脱硫脱硝技术在邢钢焦化厂的应用[J]. 煤化工, 2019, 47(05): 61-63.
- [2] 李妍, 刘耀. 低温SCR技术在焦炉烟道废气治理中的应用[J]. 中国金属通报, 2019(09): 146-147.
- [3] 一种低温焦炉烟道废气脱硫脱硝工艺[J]. 燃料与化工, 2018, 49(06): 40.