

焦炉烟道气蒸氨与氨法脱硫综合技术研究

陈力攻*

(中国平煤神马集团平顶山朝川焦化有限公司, 河南 汝州 467522)

摘要:针对焦炉烟道气温度低、杂质多、含硫范围广等特点,分析了氨法脱硫的工艺原理及其和在焦化厂焦炉烟道气脱硫中的优势,制订了集焦化厂浓氨水利用、烟道气余热回收及直接蒸氨、氨法脱硫、烟囱热备技术为一体的技术方案并实施;采用4层喷淋吸收及2层除雾脱硫塔结构,有效解决了氨逃逸、烟气含水量高、气溶胶堵塞等问题,焦炉烟囱排放的废气 SO_2 浓度和颗粒物含量均保持在 30 mg/m^3 以下,达到并优于国家标准中 50 mg/m^3 的要求。

关键词:焦炉烟道气;蒸氨;氨法;脱硫

中图分类号:TQ520.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0153-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.036

Study on comprehensive technology of ammonia distillation plus ammonia based desulfurization for coke oven flue gas

CHEN Li-gong*

(Pingdingshan Chaochuan Coking Co., Ltd., China Pingmei Shenma Group, Ruzhou 467522, China)

Abstract: The coke oven flue gas has characteristics of low temperature, many impurities and wide sulfur content range. This paper analyzes the process principle of ammonia routine desulfurization method and its application advantages in the coke oven flue gas desulfurization in a coking plant. A technology scheme integrated with technologies of the utilization of concentrated ammonia solution, recovery of waste heat from flue gas, direct distillation of ammonia, ammonia based desulfurization and chimney hot standby is designed and put into practice. The desulfurization tower has four layers for spray absorption and two layers for defogging, which effectively solves the problems of ammonia escape, the high water content in flue gas and aerosol jams. After desulfurization, both SO_2 concentration and particle content in the discharged flue gas remain below 30 mg/m^3 , meeting and even better than the 50 mg/m^3 national discharge standard.

Key words: coke oven flue gas; distilling ammonia; ammonia process; desulfuration

随着国家及省市相关部门相继颁布和实施了《重点区域大气污染防治“十二五”规划》、《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)以及《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)等标准规范,要求焦炉排放的烟气中 $\text{SO}_2 \leq 50\text{ mg/m}^3$, $\text{NO}_x \leq 500\text{ mg/m}^3$, 颗粒物 $\leq 30\text{ mg/m}^3$ ^[1], 对于环保超标排放的企业将采取严厉的处罚。为适应新形势、新要求,企业必须提高环保治理水平,增加治理设施,才能保持企业持续、健康、稳定发展。

中国平煤神马集团平顶山朝川焦化有限公司现有捣固焦炉3座(1#焦炉1座烟囱,2#、3#焦炉共用1座烟囱),年产焦炭90万t,全部采用焦炉煤气加热方式,燃烧后产生的废气量约为 $144\ 800\text{ m}^3/\text{h}$,总烟道废气温度为 290°C 。由于焦炉运行时间长,存在串漏问题,煤气燃烧后产生的废气无法达到排放要求。

1 焦炉烟道气特点

1.1 烟道气温度相对较低

焦炉烟道气温度与电厂相比相对较低,为

$180\sim 300^\circ\text{C}$ 。

1.2 烟道气杂质较多

烟道气含有的CO、焦油、 SO_2 等物质,可导致催化剂中毒或者效率降低,特别是 SO_2 含量影响;在SCR催化剂作用下,焦炉烟气 SO_2 会转化为 SO_3 ,氨与 SO_3 反应产生硫酸铵,黏附在催化剂表面,影响催化剂使用效率^[2]。

1.3 焦炉烟囱必须始终保持热备状态

焦炉烟囱必须始终保持烟囱吸力,处于热备用状态。经过脱硫后烟道气温度必须高于烟气露点温度,即烟道气温度不低于 130°C ,维持焦炉正常生产。

1.4 烟道气含硫量范围广

焦炉烟道气中 SO_2 含量范围广, $60\sim 200\text{ mg/m}^3$ 。一般焦化厂的HPF法一级脱硫后煤气中 H_2S 含量达到 300 mg/m^3 以下,如果二级串联脱硫可降低到 20 mg/m^3 左右,或者采用焦炉煤气两级脱硫的技术措施,使焦炉煤气中的 H_2S 含量降低到 20 mg/m^3 以下,这样烟道气 SO_2 含量在 $100\sim 300\text{ mg/m}^3$ ^[3]。

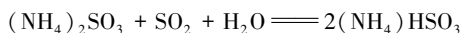
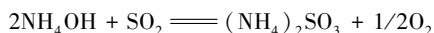
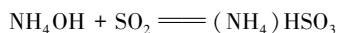
焦炉烟道气组分随焦炉液压交换机的操作呈周期性波动,烟气中 SO_2 、氧含量的波峰和波谷差值较大。

2 氨法烟道气脱硫工艺原理及特点

氨法烟气脱硫技术是以焦化厂的氨水(剩余氨水等)为原料,回收烟气中的 SO_2 , 转化为硫酸铵化肥的湿法脱硫方法。它是一个十分典型的化工过程,基于碱性脱硫剂与酸性 SO_2 之间的化学反应, SO_2 首先被吸收生成为亚硫酸盐,然后亚硫酸盐氧化为硫酸盐。焦化企业生产系统有剩余氨水供应和硫酸铵干燥装置,烟气采用氨法脱硫,从投资和经济效益来看均有较大的优势。

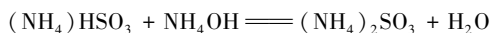
2.1 反应原理

吸收反应:

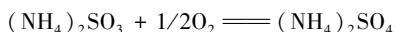


在通入氨量较少时,发生上面第一个反应;在通入氨量较多时发生上面第二个反应,而第三个反应表示的才是氨法中真正的吸收反应。在吸收过程中,所产生的酸式盐 $[(\text{NH}_4)\text{HSO}_3]$ 对二氧化硫(SO_2)不具备吸收能力。随着吸收过程的进行,吸收液中的 SO_2 数量增多,吸收液的吸收能力下降,需要向吸收液中补充氨,使部分酸式盐 $[(\text{NH}_4)\text{HSO}_3]$ 转变为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 以保持吸收液的吸收能力。

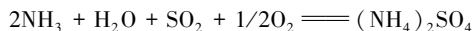
吸收液转换:



副产物氧化:



总反应:



因此,氨法吸收是利用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 - (\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ 溶液不断循环的过程来吸收烟气中的 SO_2 , 此过程中补充氨并非用来吸收 SO_2 , 只是保持吸收液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的一定浓度。

2.2 氨法烟道气脱硫的特点

(1)溶解度。氨易溶于水,氨和水互溶,常见的

氨水溶液中氨的质量分数可以大于 25%;氨的这个性质常常使一般的研究者认为,氨法脱硫可以采用很低的循环吸收液用量,目前国内某些单位提供的氨法烟气脱硫吸收液用量甚至低到 $1 \sim 3 \text{ L/m}^3$ 。

(2)挥发度。氨是易挥发的弱碱,常压常温下是气体,在水中溶解的气-液平衡特性表明,要使氨气在氨水溶液表面的分压小于 $20 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 其在水中的质量分数应小于 10×10^{-6} , 也就是说如果要使氨法烟气脱硫中的尾气氨逃逸量小于 10 mg/L , 必须使循环吸收液中的氨溶解量很低。

(3)产品的性质。氨法烟气脱硫的产品硫酸铵在水中的溶解度很大,且随温度变化不大, 20°C 时为 43.0%, 60°C 时为 46.8%。可见,结晶析出硫酸铵的方法一般采用蒸发结晶法,而不采用冷冻结晶法^[4]。

氨法脱硫是气液两相过程,烟气中的吸收剂和吸收剂 2 项接触时发生气体向吸收剂转移。烟气脱硫反应过程中,烟气温度会影响吸收液的温度,从而影响硫酸铵的溶解度、氨逃逸,间接影响脱硫效率。氨水在温度较高时(一般是 60°C 以上)就逐步分解成为气体氨与水,形成氨逃逸,气体氨是不参与反应的,并且二氧化硫在温度较高时也很难被溶解吸收。因此氨法脱硫过程的适宜反应温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 若烟道气温度太高,则循环脱硫液用量会增加。还有一个重要的原因,当烟气温度太高时,脱硫塔内壁防腐层易被破坏,设备腐蚀严重,影响使用寿命。

焦炉烟道气总烟道温度为 290°C 左右。烟道气进入氨法脱硫工序时必须要求温度降至 170°C 以下。

3 技术方案

3.1 工艺流程总说明

利用蒸氨后的浓氨水作为脱硫剂进入脱硫塔脱硫。

来自焦炉的含硫烟气经余热回收后温度为 170°C , 经引风机加压进入脱硫塔。在脱硫塔中烟道气自下

(上接第 152 页)

[3] Hightower J R Jr, Tung C P. Development of a frozen-wall fluorinator [R]. MSR Program Semiannual Progress Report, 1971.

[4] 孙理鑫,牛永生,张焕琦,等. UF4 氟化反应及其反应动力学 [J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(2): 71-76.

[5] Takeuchi M, Arai Y, Kase T, et al. Corrosion study of a highly durable electrolyzer based on cold crucible technique for pyrochemical reprocessing of spent nuclear oxide fuel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432: 35-41.

[6] 孙波,周金豪,余长锋,等. 高温熔盐在层流区的传热特性 [J]. 核技术, 2015, 38(3): 030601.

[7] 周金豪,孙波,余长锋,等. 熔盐冷冻壁形成及控制实验研究

[J]. 核技术, 2015, 38(7): 070602.

[8] 周金豪,孙波,余长锋,等. 熔盐冷冻壁厚度测量方法 [J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2373-2380.

[9] 孙波,周金豪,余长锋,等. 熔盐冷冻壁应用中关键工艺影响因素研究 [J]. 核技术, 2016, 39(8): 57-63.

[10] Benes O, Konings R J M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130: 22-29.

[11] Kalaiselvam S, Veerappan M, Arul A Aaron. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2008, 47: 858-874. ■

而上与含氨的循环脱硫液逆向喷淋接触发生反应除去 SO_2 , 经除雾后由脱硫塔顶部的烟囱排入大气。

脱硫塔底部由脱硫反应生成的亚硫酸铵及亚硫酸氢铵与氧化风机来的空气进行氧化反应成硫酸铵。硫酸浆液通过浆液泵送至现有硫酸旋流器、离心机分离、干燥、包装, 最终得到硫酸铵产品。在脱硫塔内脱除烟气中的 SO_2 的同时, 还能脱除烟气中 20% 左右的 NO_2 , 循环脱硫液中的氨水与烟气中的 NO_2 反应生成硝酸铵。

在高温烟道气进入原烟囱之前配置热管换热器, 蒸氨塔底来的液体与热管换热器换热升温后返回蒸氨塔。

3.2 工艺设计

(1) 1[#]焦炉的烟气废气热量只进行烟囱热备使用, 降温后的烟气通过风机送脱硫塔系统。

(2) 2[#]、3[#]焦炉的烟道废气产生的热量进行烟囱热备+余热蒸氨。系统中进行相应的闭锁设计, 保证突然停电时, 废气能沿烟道进入热备烟囱。

(3) 在脱硫工程运行后, 烟气不再进入原有混凝土烟囱, 通过向混凝土烟囱不断补充热空气, 使混凝土烟囱处于热备用, 以确保焦炉生产的安全。

(4) 通过加热废水, 充分利用烟气的余热, 减少废水排放压力, 降低废水生化处理费用。

(5) 烟气分别通过各自增压风机送脱硫塔系统, 2 股烟气汇合后进入一套氨法脱硫系统。

3.3 技术实施

3.3.1 焦炉烟道空气预热

1[#]焦炉高温烟气从地下烟道引出只进入热管空气预热器(通过加热空气降低烟气温度送烟囱热备用)。2[#]焦炉高温烟气从地下烟道引出先进入热管空气预热器, 后进入废氨水加热器。焦炉主烟道进行改造加装地下烟道插板阀。

同时, 为了确保焦化工艺正常生产, 在地下烟道引出的钢烟道上安装电动调节阀, 可调节焦炉的吸力(0~500 Pa 可调)。设计空气鼓风机强制换热, 提高换热效率, 同时可调节换热空气量来保证烟气的温降, 利于烟气的脱硫。

3.3.2 烟道气余热回收与蒸氨

传统蒸氨工艺的不足: ①蒸汽从蒸氨塔的底部直接通入, 冷凝后与塔釜废水一起排出, 蒸氨工序不但没有形成废水减排, 反而增加了 20% 左右蒸氨废水, 不但能效低还加重了后续生化处理负担; ②传统蒸氨工艺中蒸氨塔塔效低、能耗高、成本高、环境污染重, 蒸氨蒸汽消耗高达 200~250 kg/t, 约 500 MJ/t;

③传统蒸氨工艺和设备的缺陷严重制约了废水处理的技术进步和氨氮治理效果^[5]。

改变传统的蒸氨方式, 采用烟道气直接蒸氨, 由废水将热量转给蒸氨塔, 既合理利用了烟道气余热, 又可达蒸氨效果。焦化废水处理实现了蒸氨过程蒸汽、煤气等能源介质的零消耗, 还可以节省蒸氨改造设备的投资, 降低处理成本, 减少废水量。具体工艺流程见图 1。

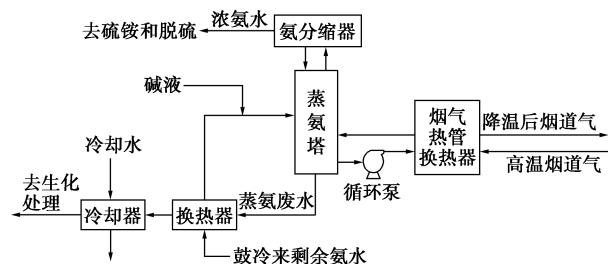


图 1 烟道气余热回收及蒸氨工艺流程示意图

3.3.3 烟道气脱硫

本项目新建 2 套余热利用装置, 再合建 1 套烟道气量 15 万 m^3/h 的氨法脱硫系统。

焦炉烟道气经余热利用, 再经增压风机以克服脱硫系统阻力后, 经挡板风门调节后进入脱硫塔。180℃ 以下的烟气从脱硫塔的中部进入吸收段, 烟气中的 SO_2 被含氨的循环吸收液吸收后, 进入除沫段, 成为净化烟气, 从塔顶的直排烟囱离开脱硫塔, 脱硫塔出口焦炉烟道气可以保证出口 SO_2 含量小于 30 mg/m^3 , 烟气温度 60℃ 左右。

吸收液从脱硫塔底部经吸收液循环泵送到吸收段, 新补充的脱硫原料 20% 氨水由管道送到脱硫塔, 与循环的吸收液混合后进入吸收液喷淋器。吸收液流经吸收段与烟气接触并吸收 SO_2 变为亚硫酸铵及亚硫酸氢铵^[6]。

循环吸收液包含有亚硫酸铵和亚硫酸氢铵, 进入塔釜, 在高压氧化风机及氧化分布管网的作用下, 实现氧化, 生成硫酸铵溶液, 硫酸铵质量分数在 20% 左右, 将该溶液用管道输送至焦化硫酸铵装置使用。

新补充的水从氨回收段进入。硫酸铵不断积累, 当循环液料浆硫酸铵质量分数达到控制值 30% 时, 用管道输送至焦化硫酸铵装置使用。

工艺水通过脱硫塔的喷头及除沫器进行清洗以补充焦炉烟道气脱硫中的水平衡, 具体工艺流程见图 2。

4 设计的主要工艺指标

烟道废气总量 150 000 m^3/h , 烟道气温度 260~

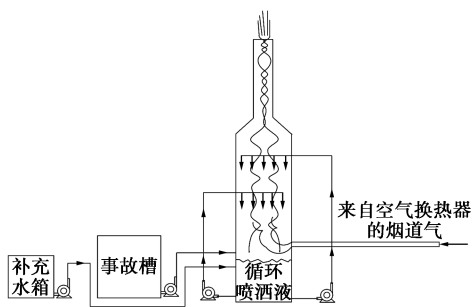


图 2 烟道气脱硫工艺流程

290℃, 氨水浓度 20%, 氨水流量 25~30 t/h, 出脱硫塔硫酸铵质量分数 30%, 脱硫效率 ≥98%, 脱硫后烟气中 SO₂ 浓度 ≤30 mg/m³, 脱硫后烟气中氨含量 ≤10 mg/L。

5 烟道气蒸氨与氨法脱硫总工艺流程

1#焦炉的烟道废气通过空气换热器换热降温后, 由烟气引风机送入脱硫塔, 2#、3#焦炉的烟道废气先通过空气换热后, 进入热管换热器与蒸氨塔来的氨水直接换热, 后通过引风机也进入脱硫塔。

烟气从脱硫塔的中部进入吸收段, 烟气中的 SO₂ 被含氨的循环吸收液吸收后进入除沫段, 成为净化烟气, 从塔顶的直排烟囱离开脱硫塔。

吸收液从脱硫塔底部经吸收液循环泵送到吸收段, 新补充的脱硫原料 20% 氨水由管道送到脱硫塔, 与循环的吸收液混合后进入吸收液喷淋器。吸收液流经吸收段与烟气接触并吸收 SO₂ 变为亚硫酸铵及亚硫酸氢铵。

循环吸收液包含有亚硫酸铵和亚硫酸氢铵, 进入塔釜, 在高压氧化风机及氧化分布管网的作用下, 实现氧化, 生成硫酸铵溶液。

硫酸铵浓度不断积累, 当循环液料浆浓度达到控制值 30% 时, 用管道输送至焦化硫酸铵装置使用。具体工艺流程见图 3。

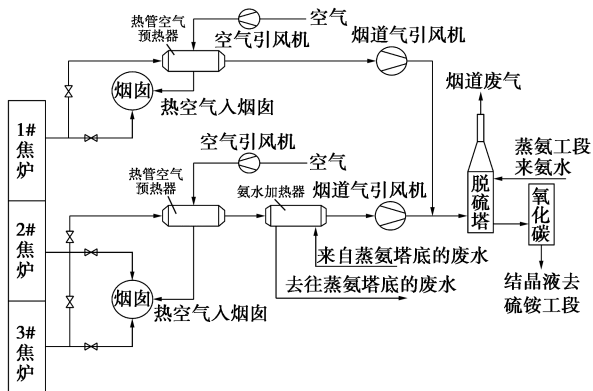


图 3 烟道气余热回收及脱硫总工艺流程

6 研究过程需要注意的几个问题

6.1 防止氨随脱硫尾气溢出损失

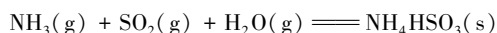
氨是易挥发的弱碱, 氨法烟气脱硫中的尾气氨逃逸量应小于 10×10⁻⁶。本项目中脱硫塔设计为 3 段结构, 下部为亚硫酸铵氧化及溶液储存, 中段为 SO₂ 吸收段, 设置 4 层喷淋吸收及 2 层除雾, 上段为烟囱, 该塔除可防止氨挥发损失外, 还具有烟气增湿降温、多种污染物洗涤吸收、焦炉烟道气除水雾等多种功能。

6.2 烟气含水量控制

脱硫塔内设计有折流板除雾装置, 配合生产中对烟气温度的严格控制, 可保证烟气带水小于国家标准。

6.3 控制气溶胶

在一定条件下, 气相中会发生如下反应:



在气相形成亚硫酸氢氨的固体, 即气相沉淀。最初形成的固体呈现为超细粉末, 在微米级别, 称为气溶胶。在脱硫过程中, 热烟气与水溶液接触, 在液体表面, 饱和水蒸汽向气相传递, 超细的固体颗粒会成为水蒸汽冷凝结露的核心或晶种, 因此要防止以上反应的发生。

对于本项目, 当温度低于 30℃ 时, 很有可能出现气相亚硫酸氢铵, 脱硫操作温度高于 45℃, 不会有亚硫酸氢铵气溶胶问题。当烟气中 SO₃ 等强酸性气体含量高的情况容易出现气溶胶。因此, 本项目中使用的脱硫塔特别设计了洗涤段, 用来消除此类强酸性气溶胶。

7 取得的效果

研究前后, 对朝川焦化脱硫烟囱排放口 2 个月在线监测数据进行分析整理, 情况如表 1。

表 1 研究前后在线监测数据对照表

统计项	二氧化硫/ (mg·m ⁻³)		氮氧化物/ (mg·m ⁻³)		标态流量/ (10 ⁴ m ³ · d ⁻³)	烟温/ ℃
	实测 浓度	折算 浓度	实测 浓度	折算 浓度		
实施前						
平均值	102.03	102.03	410.67	392.65	392.65	266.93
最大值	155.21	155.21	520.10	498.89	498.89	278.70
最小值	78.89	78.89	194.30	312.23	312.23	256.00
实施后						
平均值	28.37	28.37	426.70	426.70	346.09	251.56
最大值	31.45	31.45	525.30	525.30	361.72	265.80
最小值	22.23	22.23	242.60	242.60	330.16	239.80

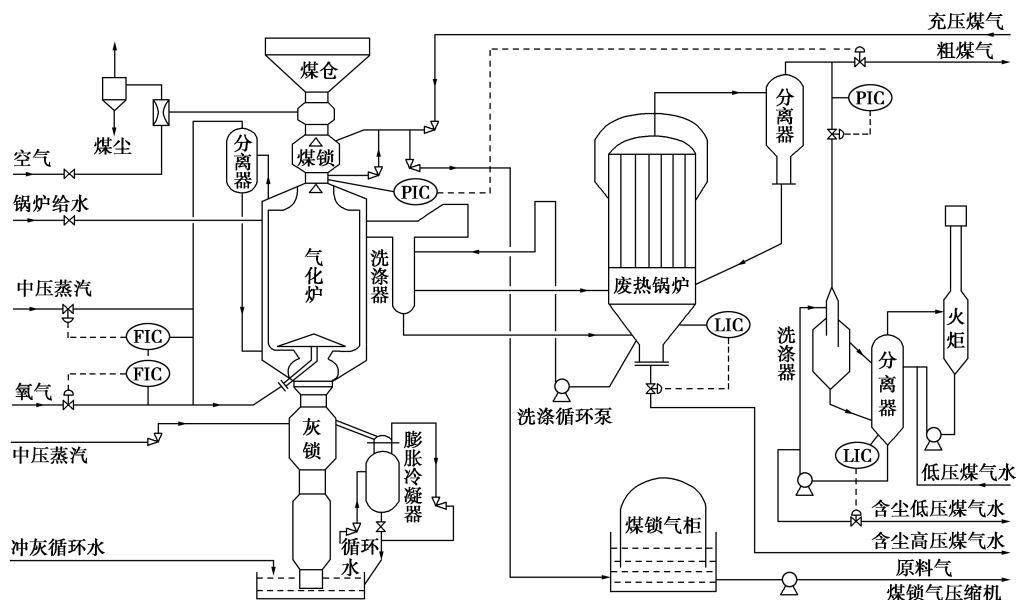


图 1 碎煤加压气化工工艺流程

1.2 碎煤加压气化炉使用褐煤总体情况

克旗公司设计使用的原料煤为锡林浩特地区大唐东胜利矿褐煤,但在实际生产过程中,大唐东胜利矿褐煤产量不能满足克旗公司生产需求,现生产用煤主要来自锡林浩特地区的神华北电、国电蒙虹、乌兰图嘎及大唐东胜利 4 家煤矿经破碎筛分后的褐煤,各煤矿煤种分析数据如表 1。

表 1 原料煤煤质分析表

煤样	蒙虹煤	乌煤	神华 5 煤	神华 6 煤	大唐 5 煤	大唐 6 煤
全水分/%	43.9	41.6	33.0	38.5	31.4	38.0
空干基灰分/%	6.76	7.56	35.18	7.02	23.55	10.90

空干基挥发分/%	31.67	31.72	26.64	35.22	31.66	33.52
空干基硫/%	1.20	1.21	2.64	0.48	0.57	0.93
Fe ₂ O ₃ /%	10.01	9.08	11.44	7.45	5.32	21.42
CaO/%	4.19	17.11	3.09	12.94	16.92	11.31
Al ₂ O ₃ /%	23.39	16.87	22.33	16.82	13.41	15.34
K ₂ O/%	1.79	0.70	2.31	0.61	0.54	1.11
收到基低温发热量/ (kcal·kg ⁻¹)	3326	3389	2341	3719	3145	3501
变形温度 DT/°C	1200	1120	1180	1120	1200	1120
软化温度 ST/°C	1200	1130	1200	1120	1220	1130
流动温度 FT/°C	1200	1140	1260	1140	1250	1160

(上接第 156 页)

从表 1 数据情况看,二氧化硫的浓度明显降低,平均值达到 30 mg/m³ 以下。

8 结论

(1) 本项目利用本厂生产的 20% 氨水对烟气进行氨法脱硫,生产硫酸铵溶液,再将符合要求的硫酸铵溶液输送到焦化厂已有硫酸铵装置生产硫酸铵化肥。

(2) 利用烟道气余热直接蒸氨,高效利用热量的同时,减少蒸氨废水排放量。

(3) 采用了具有专利技术的脱硫塔,设置带氨回收功能的逆流脱硫塔工艺,具有克服氨挥发损失的优点,特别设计的带有洗涤段的脱硫塔具有消除强酸性气溶胶的功能,可有效控制氨逃逸和气溶胶量。

(4) 工业性试验表明,焦炉烟卤排放的废气 SO₂

浓度和颗粒物含量均保持在 30 mg/m³ 以下,达到并优于《炼焦行业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中 50 mg/m³ 的要求,解决了公司的重大环保问题,达到了国家排放标准要求。

参考文献

[1] GB 16171—2012. 炼焦化学工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[2] 陆诗建, 杨向平. 烟道气脱硫脱硝一体化技术进展[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(3): 1-4.

[3] 欧阳云, 任如山. 湿法烟道气脱硫脱硝技术研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(24): 12-14.

[4] 陈颖, 李慧, 李金莲, 等. 氨法烟气脱硫脱硝一体化工艺的研究进展[J]. 化工科技, 2010, 18(2): 65-69.

[5] 王登富, 王利, 姜爱国, 等. 焦炉烟道气余热负压蒸氨成套装备技术[J]. 燃料与化工, 2013, 44(4): 45-46.

[6] 李鹏元, 李宝东, 杨懿, 等. 焦炉烟道气脱硫脱硝及余热回收利用一体化技术[J]. 冶金能源, 2016, 35(1): 48-51. ■