

焦化烟气治理一体化技术探讨

魏文丁*, 金 黄, 刘文建, 杨 威

(东方电气集团东方锅炉股份有限公司, 四川 成都 611731)

摘要:结合焦化烟气特点,以工艺路线为基础,针对我国在焦化烟气污染物治理领域的技术现状和关键技术展开研究。以湖北某焦化厂实际应用的焦化烟气治理一体化技术与装置为研究对象,探索并验证适合焦化烟气的脱硫脱硝除尘技术及装置,在兼顾良好经济性的同时,实现焦化烟气污染物的排放控制。

关键词:焦化烟气;干法脱硫;中低温脱硝

中图分类号:X781.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.045

Study on integration technology for treatment of coking flue gas

WEI Wen-ding*, JIN Huang, LIU Wen-jian, YANG Wei

(Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Dongfang Electric Corporation, Chengdu 611731, China)

Abstract:Based on the process route and the characteristics of coking flue gas, this study focuses on China's technology status and key technologies in the field of coking flue gas pollutants treatment. Taking the coking flue gas treatment integrated technology and facility applied in a Hubei coking plant as studying targets, the integrated technology and facility suitable for the characteristics of coke oven flue gas are explored and verified, so as to achieve emission control under the premise of remaining excellent economic performance.

Key words:coke oven flue gas; dry flue gas desulfurization; medium and low temperature denitration

近年来我国对大气污染问题越来越重视,对污染物排放指标的控制越来越严格,《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)明确了焦化行业排放烟气中SO₂、NO_x、粉尘的排放浓度指标,要求自2015年1月1日起,新建企业必须执行颗粒物≤30 mg/m³,SO₂≤50 mg/m³,NO_x≤500 mg/m³排放限值;特别地区企业执行颗粒物≤15 mg/m³,SO₂≤30 mg/m³,NO_x≤150 mg/m³排放限值。煤炭焦化是工业用煤领域的主要污染源之一,据统计,约60%的SO₂及90%的NO_x均来源于焦化烟气,焦化烟气若不进行脱硫脱硝除尘治理,烟气排放将无法实现达标排放。针对焦化烟气的烟气特点以及国家烟气排放的要求,本文中对焦化烟气污染物治理一体化技术进行了探讨。

1 焦化烟气特点

与电厂等其他行业烟道废气相比,焦化烟气具有以下特点与难点^[1-2]。

(1)焦化烟气温度较低,波动范围较大。燃烧焦化煤气适合布置SCR催化剂的区域的烟气温度一般在200~250℃,燃烧高炉煤气适合布置SCR催化剂的区域温度一般在180~200℃,低于常用电站

锅炉SCR脱硝催化剂活性温度范围(300~400℃)。

(2)NO_x含量较高,一般为500~1 800 mg/m³。

(3)SO₂含量不高,一般在200~500 mg/m³。

(4)焦化烟囱必须始终处于热备状态。焦化烟气经过SO₂、NO_x、粉尘污染物脱除后必须回到烟囱排放至大气,热备温度一般为130℃,甚至更高。

(5)NH₃逃逸控制难。由于焦化烟温较低,采用常规的SCR脱硝技术,NH₃逃逸量将很难满足排放要求。

(6)焦化厂再建空间小。

针对焦化烟气排放要求以及烟气特点,烟气治理一体化技术应运而生,该技术是在系统中同时实现脱硫、脱硝及除尘的技术,具有装置少、投资低,可减少废水、废物产生的特点^[3]。对于烟气成分复杂,需要同时处理SO₂和NO_x的领域如焦化、烧结行业,具有广阔的推广前景。

2 焦化烟气脱硝脱硫一体化技术

2.1 烟气脱硫技术

目前,针对焦化烟气的脱硫技术尚处于研发阶段,主要借鉴工业化应用最广泛的电厂烟气脱硫技术。按照硫化物吸收剂及副产品的形态,脱硫技术

可分为湿法脱硫、干法/半干法脱硫和催化法脱硫3大类^[4]。

湿法脱硫是采用液体吸收剂洗涤烟气脱除SO₂的技术,包括氨法、石灰石-石膏、海水脱硫等,具有设备简单、易操作、脱硫效率高等优点,但脱硫过程的反应温度低于露点(60℃),后续管道和设备腐蚀问题严重,还存在白烟问题。

干法/半干法脱硫是采用NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃作为脱硫剂脱除SO₂的技术。该法温降小,但脱硫效率相对湿法脱硫较低,反应速度慢,反应后产物会使颗粒物大幅度上升,需要考虑除尘问题。

新型催化法脱硫通过在载体上负载活性催化成分制备成催化剂,采用新型低温催化剂,在80~200℃的烟气温度条件下,将烟气中的SO₂、H₂O、O₂选择性吸附在催化剂微孔中,通过活性组分催化作用反应生成H₂SO₄,实现二氧化硫脱除并回收硫资源,无二次污染。但此方法催化剂一次投资较大,脱硫效果稳定性较差,反应温度区间需求苛刻,装置后温度较低,不利于烟囱热备。

焦炉烟气温度180~250℃,湿法脱硫的净烟气温度为60℃,烟囱热备温度130℃,如采用湿法脱硫工艺,烟气本身的热能在湿法脱硫过程中被大量浪费,进烟囱前还需要加热,所以能耗很高。新型催化法脱硫法工业应用不够广泛。基于上述几种主要脱硫工艺技术的分析比较,为满足脱硫系统温降小、达到较高的脱硫效率、确保烟囱始终处于热备状态、技术经济性等因素考虑,干法或半干法脱硫较为适合焦炉烟气脱硫。

2.2 烟气脱硝技术

国内常见的烟气脱硝技术有SNCR法、SCR法、吸附法等。SNCR法不需要催化剂,占地小,但焦炉烟气温度远远不够其温度窗口(800~1200℃)。吸附法具有脱硝效率高的优点,但不适宜工业规模的排放源。综上分析,焦炉烟气适宜采用技术成熟、脱硝效率高的SCR技术。再结合焦炉烟气温度低于电厂烟气的特点,需采用中低温SCR脱硝技术,催化剂活性温度范围为180~300℃。

2.3 脱硫脱硝一体化工艺技术路线

结合焦炉烟气成分及特点,目前焦炉烟气的一体化技术路线主要有先脱硝后脱硫工艺路线和先脱硫后脱硝工艺路线2类。

先脱硝后脱硫工艺最大的优点就是未经处理的焦炉烟气温度范围基本为180~250℃,适合低温SCR

法,进行脱硝反应后,烟气可以接入余热锅炉进行余热回收利用,最后进行脱硫。这种工艺缺点相当明显:焦炉烟气中含有SO₃,SO₃在180~230℃温度区间易与氨反应转化为硫酸铵、硫酸氢铵。同时,受焦炉窜漏的影响,在烟气温度较低时,烟气组分反应生成的各种氨盐类物质会析出,氨盐类物质与灰尘、焦油、碳粉、煤粉等裹挟在一起,附着在脱硝催化剂表面,堵塞催化剂孔,造成催化剂中毒失活。

先脱硫后脱硝工艺最明显的优点就是烟气经脱硫后,烟气中的SO₃浓度随SO₂的脱除同步降低,减少了脱硝反应过程中硫酸铵、硫酸氢铵杂质的形成,保护了脱硝催化剂的活性并延长使用寿命。

干法/半干法脱硫反应后产物会使颗粒物大幅度上升,需要在脱硫后配置除尘设备,除尘设备可以去除烟气内的灰尘、焦油、碳粉、煤粉及脱硫反应的生成物,为脱硝反应创造有利条件。

综上分析,适合焦炉烟气的工艺路线为干法/半干法脱硫+除尘+中低温脱硝。

3 工程技术实际应用

3.1 项目背景

湖北某焦化厂现有1组2×75孔4.3m捣固焦炉,每座焦炉各使用1个烟囱,焦炉使用高炉煤气加热(掺混3%~7%焦炉煤气),该工程新建1套脱硫脱硝系统用于净化处理1[#]、2[#]焦炉燃烧后产生的烟气,实现达标排放。原始烟气参数见表1,净化后的烟气参数要求见表2。

表1 原始烟气参数

参数	数值
焦炉烟道总废气量/(m ³ ·h ⁻¹)	≤40
温度/℃	210~230
NO _x 浓度/(mg·m ⁻³)	≤600
SO ₂ 浓度/(mg·m ⁻³)	≤400
颗粒物浓度/(mg·m ⁻³)	50

表2 净化后的烟气参数要求 mg/m³

参数	数值
NO _x 浓度	≤100且脱硝效率≥90%(基准氧含量8%)
SO ₂ 浓度	≤30(基准氧含量8%)
颗粒物浓度	≤10(基准氧含量8%)

3.2 工艺技术路线

本工程采用SDS干法脱硫除尘+中低温SCR脱硝+余热回收(利旧原余热锅炉)技术路线。脱硝采

用低含尘布置,具体工艺流程如图 1 所示。在 2 座焦炉烟道分别设置切断阀门,将烟气(210~230℃)由烟道引出,汇合后进入总烟气管道,烟气在总烟气管道内与喷射进来的脱硫剂充分混合,迅速完成物理、化学反应,达到脱除 SO₂ 及其他酸性物质的目的。充分脱硫反应后的含尘烟气经布袋除尘器过滤

除尘,脱硫副产物被除尘器收集起来,装袋后进行处置。脱硫除尘后的烟气进入脱硝反应器,NO_x 和喷入的氨在催化剂作用下发生催化还原反应,脱除 NO_x。脱硝后的烟气经引风机部分送往原有余热锅炉回收热量后再回到 2 座烟囱排放,部分烟气直接送回 2 座烟囱排放。

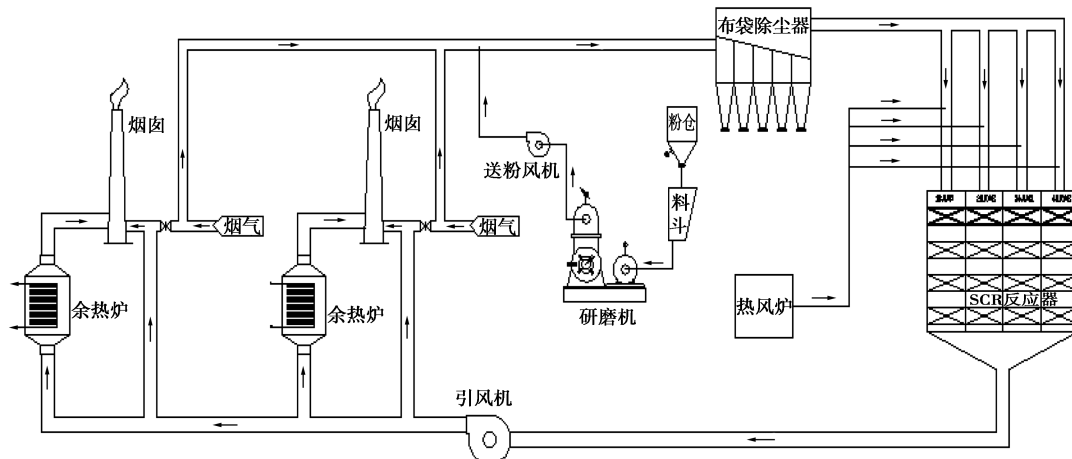
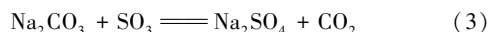
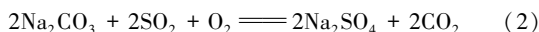
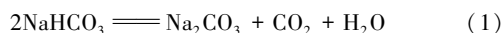


图 1 工艺流程

3.3 脱硫脱硝反应原理

3.3.1 SDS 干法脱硫技术

SDS 干法脱硫技术^[5],无废水和废酸排出,设备腐蚀小,系统可控,对焦炉负荷的变动具有良好的适应性。SDS 干法脱硫以碳酸氢钠(小苏打)作为脱硫剂,通过在烟道内喷射碳酸氢钠超细粉(20~30 μm),碳酸氢钠在中高温烟气的作用下分解出高活性、大比表面积的碳酸钠,碳酸钠与烟气中的 SO₂ 及其他酸性介质充分接触发生反应,实现 SO₂ 的脱除。化学反应式如下:



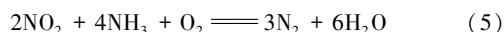
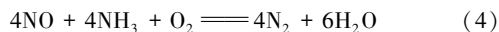
粗粉脱硫剂为吨袋包装,通过电动葫芦提升、开袋、送料、计量,然后通过螺旋给料器进入磨机研磨成超细粉。利用送风机将合格的脱硫剂喷入焦炉烟气管道。

脱硫后,脱硫副产物及其他粉尘颗粒物从除尘器的进风管道进入各室灰斗,大颗粒的粉尘被分离,直接落入灰斗,而较细粉尘均匀地进入中部箱体吸附在滤袋的外表面上,干净气体透过滤袋进入上箱体,并经净气箱进入后置脱硝反应器。

3.3.2 SCR 脱硝技术

SCR 脱硝工艺采用选择性催化还原方法,即在装有催化剂的反应器里,烟气与喷入的氨在催化剂

的作用下发生还原反应,生成无害的 N₂ 和 H₂O,实现脱除氮氧化合物的目的。适用于焦炉烟气中低温脱硝的催化反应温度范围为 180~300℃。化学反应式如下:



本工程采用 20% 氨水作为还原剂,通过抽取部分原烟气,利用烟气热量把氨水气化成氨气,喷入脱硝烟道中,与脱硫、除尘后的高温烟气充分混合后,到达反应器,在催化剂的催化作用下发生反应。通过烟气负荷、进出口 NO_x 浓度作为反馈来修正氨水流量。

3.4 技术特点

本工程采用的“SDS 干法脱硫+布袋除尘+中低温 SCR 选择性催化还原脱硝+余热回收”焦炉烟气污染物治理一体化技术路线,有如下技术特点。

3.4.1 脱硫效率高,适用性好

高效脱硫后再脱硝,不仅可满足 SO₂ 排放要求,还可有效避免催化剂中毒失活,无明显温降,为下游中低温脱硝创造有利条件,另一方面,干法脱硫也适应焦炉烟气组分的变化。

3.4.2 有效去除杂质

利用球磨机研磨出小苏打 NaHCO₃ 细粉作为脱硫剂,采用直接喷入法进行高效低温降硫,不仅可以脱除烟气中的 SO₂,还可物理吸附烟气中的焦油、

碳黑等黏性成分和有机微量物质,降低对脱硝效率的影响,减少催化剂中毒的可能。

3.4.3 精确控制脱硫剂用量

系统可根据在线测量的烟气出入口 SO_2 浓度,通过变频系统精确控制脱硫剂的细度和喷入量,实现在满足达标排放的前提下减少脱硫剂 NaHCO_3 的用量,同时,在研磨机中加入丙二醇预防脱硫剂板结,保证系统经济、安全运行。

3.4.4 有效去除粉尘,进一步脱硫

干法脱硫的产物为固态颗粒物,主要成分为 Na_2SO_3 (35%)、 Na_2SO_4 (60%)、 Na_2CO_3 (4%)、碳粒 (1%),干法脱硫增加了系统的颗粒物排放量,在脱硝前设置布袋除尘器,不仅可有效去除烟气中的粉尘及脱硫产物,使系统颗粒物达标排放,还可使烟气在通过下游催化剂时减少对催化剂表面的磨损,延长催化剂的使用寿命。另一方面,烟气穿过滤袋外表面时,烟气中残留的 SO_2 会与未反应的 NaHCO_3 及 Na_2CO_3 细粉继续反应,进一步脱除焦炉烟气中的 SO_2 ,提高脱硫效率。

3.4.5 脱硝效率高

本工程采用中低温脱硝催化剂,适用温度为 $200\sim 400^\circ\text{C}$,其特殊的配方、生产工艺及成功的工程运行实例可保证催化剂对焦化烟气具有很强的适用性和良好的中低温活性,满足设计工况下的 NO_x 脱除率,并保证足够的化学寿命和机械寿命。

3.4.6 系统温降低

本工程采用干法脱硫+中低温脱硝工艺,系统降温幅度小,经过净化后的烟气温度 $\geq 180^\circ\text{C}$,还可

部分用于余热锅炉回收热量,完全满足原焦炉烟气的热备要求。

3.4.7 在线恢复催化剂活性技术

脱硫后残留的 SO_2 在 $180\sim 230^\circ\text{C}$ 温度区间内,易与氨反应生成硫酸铵、硫酸氢铵,造成催化剂堵塞,中毒失活。本工程反应器分仓设计,燃气热风炉系统提供 400°C 以上高温热风,可实现分仓热解硫酸盐,在线恢复催化剂活性,不影响系统运行。

4 结论

通过采用本文中介绍的焦化烟气治理一体化技术,使得本工程的污染物排放浓度低于国家环控指标, SO_2 排放浓度 $\leq 30\text{ mg}/\text{m}^3$,脱硫率 $\geq 92.5\%$, NO_x 排放浓度 $\leq 100\text{ mg}/\text{m}^3$,颗粒物浓度 $\leq 10\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

本工程采用的工艺不仅实现了烟气净化,有效利用了烟气余热,同时解决了烟囱热备等一系列问题,为焦炉烟气工艺路线选取及工程措施提供参考,产生示范效应。

参考文献

- [1] 刘少冕,龚德喜,王翔.焦化厂传统脱硫脱硝工艺的比较[J].化学工程师,2017,(10):79-82.
- [2] 刘永民.焦炉烟气脱硫脱硝净化技术与工艺探讨[J].河南冶金,2016,24(4):17-20.
- [3] 张雨桐.焦炉烟气脱硫脱硝工艺探讨[J].化工管理,2016,(12):273-274.
- [4] 赵宝杰.国内焦化企业烟气脱硫脱硝技术现状分析[J].中国新技术新产品,2018,(3上):127-131.
- [5] 朱进.焦化厂几种烟气脱硫工艺的对比和分析[J].当代化工研究,2019,(6):158-159.■

浙江力普新产品 GWM150 纤维素粉碎烘干一体机通过鉴定

日前,浙江力普粉碎设备有限公司承担的省新产品试制计划项目“GWM150 纤维素粉碎烘干一体机”通过鉴定。这是该公司在纤维素领域持续深耕、创新开发新产品取得的又一硕果。

据了解,目前国内现有的纤维素粉碎设备机型较为落后,生产效率也不高,已不能适应生产需求;国外虽拥有针对纤维素的超微粉碎设备,但价格偏高。为此,浙江力普专门针对纤维素粉碎的新需求,设计了一款适合国情的集纤维素粉碎、烘干于一体的新设备,在结构设计和生产工艺上大胆创新,鉴定专家认为该机的相关技术处于国内同类产品领先水平。

该机采用醚化后的纤维素浆料直接进入粉碎烘干一体机,简化工艺步骤,降低能耗,节约成本,同时,产品细度及产量较原有工艺有较大提高。其创新点主要是优化集成挤出加料装置、粉碎烘干装置、脉冲除尘装置和卸料装置,采用纤维素粉碎、烘干一体化生产工艺,实现自动化操

作,不仅大幅提高产量、降低能耗、提升产品细度,而且具有干燥除湿功能;粉碎机转子采用由三层垂直刀片、四层环形刀片组成的七层刀圈结构,使用多刀口的流磨环形刀片,增加了刀片与衬板间的接触面,提高了物料的粉碎细度;在上下两个轴承处分别设置有热电阻,对轴承温度进行监控,当轴承温度超过 75°C 时发出警告,当轴承温度超过 90°C 时设备自动停机,提高了安全性能;对纤维物料粉碎具有剪切作用,效率高,单位能耗小,具有优异的节能减排效果;同时采用热风进气,经气流的高频振动打散物料具备干燥的效果,可有效降低物料含水量,达到粉碎烘干一体。

GWM150 纤维素粉碎烘干一体机还可广泛适用于化工、染料、助剂、医药、饲料、非金属矿等行业中的特殊物料粉碎,能加工一般微粉碎机难于粉碎的韧性、纤维性和含水量较高的潮湿物料,解决了常温下对聚乙烯、聚氯乙烯等有机物料的超细粉碎。
(丁文)