

焦炉烟气脱硫脱硝技术的选择与应用

郭菁

山西焦化股份有限公司 山西 临汾 031600

摘要: 随着中国经济的快速发展, 各行各业的技术都愈加成熟, 焦炉烟气脱硫脱硝技术也得到了不断优化, 焦炉烟气脱硫脱硝技术可以对环境净化效果产生极其有益的影响。文章重点讨论了当下焦炉烟气的产生来源, 以及对多种焦炉烟气脱硫脱硝技术的优缺点进行分析与讨论, 从而更好地选择焦炉烟气的脱硫脱硝技术。

关键词: 焦炉烟气; 脱硫脱硝技术; 发展现状

引言

目前, 国家对于焦炉烟卤污染物排放提出新的挑战与任务, 其中 $SO_2 \leq 50 \text{ mg/m}^3$, $NO_x \leq 500 \text{ mg/m}^3$, 对于特殊地区排放标准为 $SO_2 \leq 30 \text{ mg/m}^3$, $NO_x \leq 150 \text{ mg/m}^3$ 。虽然电厂脱硫脱硝技术已趋于成熟化, 但因焦炉烟气具备特殊性, 不能将电厂脱硫脱硝技术全方位予以应用, 焦炉烟气随着煤质改变, 其中 SO_2 及 NO_x 浓度变化差异较大, 且变化范围较广, 同时焦炉不断实施换向操作, 其中烟气所含成分波动较大。此外, 焦炉自身还存在窜漏现象, 加之烟气中含有硫化氢、一氧化碳等各类污染物, 更加剧对环境污染程度。基于此, 采用合适的脱硫脱硝技术尤为重要, 为人们健康及生态环境发展保驾护航。

1 焦炉烟气的定义与来源

1.1 焦炉烟气

焦炉烟气是炼焦过程中排放的有害废气, 是国家重点治理的污染源之一。其主要成分为二氧化硫、氮氧化物和烟尘煤油等, 如果不经处理直接排放会对大气环境造成严重破坏。标准明确规定: 焦炉烟卤二氧化硫的排放浓度不高于 50 mg/Nm^3 , 氮氧化物的排放浓度不高于 500 mg/Nm^3 , 烟尘的排放浓度不高于 30 mg/Nm^3 。重点地区则要求: 二氧化硫的排放浓度不高于 30 mg/Nm^3 , 氮氧化物的排放浓度不高于 150 mg/Nm^3 , 烟尘的排放浓度不超过 15 mg/Nm^3 ; 若执行超低排放标准, 排放标准则更为严格。焦炉烟气的温度相对较低, 大约在 $240 \sim 275^\circ\text{C}$ 左右, 达不到对耐硫性及耐水性要求高的高温SCR脱硝技术所要求的窗口温度, 因此只能选用中低温SCR脱硝技术进行脱硝处理。二氧化硫的浓度偏低, 氮氧化物浓度较高, 适用于燃煤、烧结的相关技术, 难以直接应用。

1.2 二氧化硫

二氧化硫主要来源于焦炉在加热时使用的硫化氢和有机硫燃烧生成, 以及煤气流入焦炉碳化室燃烧生成。

二氧化硫的浓度由煤气的含硫量决定, 燃烧时选用低硫煤可有效减少焦炉煤气的二氧化硫含量。至于煤气串漏现象则需要对焦炉的质量和保养进行加强, 进而从源头上对二氧化硫的产生进行有效抑制。

1.3 氮氧化物

氮氧化物的产生方式有三种: 一是空气中的氮氧元素在高温作用下生成氮氧化物; 二是氮化合物在经过热分解和氧化反应后生成氮氧化物; 三是空气中的氮与燃料中的碳氢离子发生反应进而生成氮氧化物。降低氮氧化物的生成可以采用降低燃烧温度的方法, 防止局部产生高温, 缩短烟气在高温区的时间。

1.4 烟尘和焦油

煤气在经过净化后所形成的焦炉煤气焦油含量较低, 其主要是焦炉碳化室向燃烧室串漏生成的炭黑和焦炉串漏的煤粉颗粒。所以对于焦炉使用时间较少或新建的焦炉, 烟气中的烟尘和焦油含量不高, 甚至不需要经过除焦油设备也可以达到排放标准。而对于长时间使用过的焦炉则需要脱硫脱硝前, 进行除尘清理, 防止降低脱硫脱硝效率。

2 焦化厂焦炉烟气的特点分析

在化工产业的迅猛发展过程中, 焦化生产在焦化厂的运行过程中尤为繁琐、复杂, 需要涉及到的程序较多。在焦化厂备煤车间内储存洗精煤, 并将其在生产操作中, 从封闭的通廊经过煤塔的漏嘴装入到运输车, 以此来为洗精煤的运送安全提供保障。将洗精煤利用运输车运输到炭化室后, 主要进行干馏, 设置温度在 $960 \sim 1040^\circ\text{C}$ 为最佳, 使其产生焦炭。由于会有大量的烟气在焦炉燃烧过程中产生, 所以需要设置好排烟通道, 这样烟气就可以从烟囱排放到外面的空气中。焦炉作业期间需要十分特殊的工艺, 过程也十分复杂。通过进一步分析烟气的成分得知, 烟气中含有氮氧化物、粉尘以及 SO_2 , 其中占比最高的就基于PM 2.5的影响下, 亚硫酸会形成

氧化成硫酸,对环境的影响十分巨大,最终造成酸雨的形成。氮氧化物除了包含 NO_2 化全物外,其他氮氧化物的特性十分不稳定。所以,在工业生产时形成的烟气大多都是混合气体,包含的化合物种类较多,具有一定毒性,属于一种常见的硝气。所以,必须采取针对性措施处理烟气中的硝成分与硫成分,从而更好的保护生态环境,使焦炉烟气达到排放标准。

3 焦化行业 SO_2 及 NO_x 排放现状

煤炭焦化作为工业领域用煤核心污染源,而焦炉烟气在焦化企业中,占据关键污染源位置,其中约60%的 SO_2 来源于此,而 NO_x 高达90%。焦炉烟气中 SO_2 浓度高低影响因素较多,如燃料种类、燃料氧浓度、焦炉窜漏状况等,而 NO_x 浓度由燃烧温度、空气过剩系数等因素决定。若以焦炉煤气为核心燃烧技术,其烟气中 SO_2 排放浓度高达 160 mg/m^3 , NO_x 排放浓度为 $600 \sim 900 \text{ mg/m}^3$;若以低热值煤气为燃烧工艺,其中 SO_2 及 NO_x 排放浓度分别为 $40 \sim 150 \text{ mg/m}^3$ 、 $300 \sim 600 \text{ mg/m}^3$ 。由此可见,若不给予相应治理,其烟气中 SO_2 与 NO_x 浓度均不达标,所以必须采取相应脱硫脱硝技术进行治理。

4 焦炉烟气脱硫脱硝技术进展

4.1 SDS干法脱硫+低温SCR脱硝

此项技术是利用小苏打作为脱硫剂,在脱硫反应器中喷入碳酸氢钠细粉,使其在高温烟气的作用下迅速分解出硫碳酸钠和二氧化碳,硫碳酸钠和烟气中的二氧化硫反应,进而被吸收净化,脱硫后的产物进入除尘器被清理,后续的烟气进入低温SCR反应器中,在还原剂的辅助下生成氮气和水。此项技术流程相对简单,初始投资比例较少,所需实验空间不大,可以短时间内完成。此方法的脱硫效率达到95%以上,脱硝效率在93%以上,使用材料为细粉状的碳酸氢钠和氨水,同样要在高温环境下进行。排放物为硫酸钠和失效后的催化剂。此工艺生产安全性较高,相比较于上一种方法,维护、运营都比较容易。生产过程中既没有废水产生,也没有腐蚀性气体生成。

SDS干法脱硫+低温SCR脱硝技术是目前焦炉烟气处理的最好方法,也是当下钢铁企业使用最多的焦炉烟气处理方法。以浙江省某钢铁企业为例,在2019年9月引入SDS干法脱硫+低温SCR脱硝技术作为正式系统后,其净化后的焦炉烟气排放指标均能达到国家的排放标准。脱硫脱硝系统运行稳定,故障率极低,操作流程简单。SDS干法脱硫+低温SCR脱硝技术的成本为17.1元/吨焦。电费单项成本为7.9元/吨焦。在2019年底,余热回收系统投入运行制取热水后,热水的外销收入基本可以和电费相抵

消。最终这项技术运行的成本仅为7.5元/吨焦,基本符合考查数据,相比较于其他的脱硫脱硝工艺,运行成本占有明显优势。

4.2 湿法烟气脱硫工艺

湿法烟气脱硫工艺在世界范围内都较为统一,主要是利用石灰石碳酸钠作为洗涤剂来去除烟气中存在的硫化物,湿法烟气脱硫工艺的发展时间较长,这也使其经过了充分的改进和完善。在不断发展和演变的过程中,湿法脱硫手段脱硫工艺技术较为成熟能够保证脱硫量达到95%,另外,湿法烟气脱硫工艺产能较大能够适合各种煤体,投入成本较低,能够有效回收利用。湿法烟气脱硫工艺由于其脱硫成本较低,在众多焦化厂焦炉烟气脱硫领域得到了广泛使用,这种脱硫方式的脱硫效率高,能够有效满足二氧化硫的处理需求。但湿法脱硫工艺的弊端在于脱硫过程中会产生脱硫废水,这些化学污水具有一定的腐蚀性,同时湿法烟气脱硫中使用的石灰石和碳酸钠的获得途径较少。因此这时焦化厂可以借助氨脱硫技术消除管道中存在的残留氧气,可以使用焦化厂回收处理系统进行处理,选择较为适合的载体作为反应激化剂,例如氨水。激化剂的加入能够降低系统脱硫压力还能够清除烟道中存在的气体,这种操作较为简便同时脱硫效率较高。

4.3 活性焦脱硫脱硝一体化技术

该技术主要原理为:在进行脱硫进程中,烟气中 SO_2 在催化剂催化作用下,与氧气和水充分发生化学反应,产物为 H_2SO_4 ,并将其留存于活性焦孔中;脱硝进程中,按照 NO_x 含量配比相同比例的 NH_3 ,经活性焦催化下,发生还原反应,将烟气中 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O 。其中活性焦床层作为良好的过滤层,在碰撞后惯性作用下,将烟气中所含颗粒予以收集,完成净化操作。该技术主要特征有:活性焦具有良好过滤作用,其化学结构稳定性较高,耐磨、抗压能力强、损耗少;在脱硫脱硝进程中,只需选用一套装置即可,降低投入成本;技术适应能力较强,对水消耗量极少,应用范围广泛,且可循环使用。但是该技术存在部分不足,首先该装置脱硫效率较低,同时在其装置中需不断添加活性焦予以实施吸附;其次活性焦在进行解吸时,需配置相匹配的解吸酸气制酸装置,同时需在制酸之前对其予以进行净化操作,制酸整个过程较长,且占地面积大,制酸自身设备极易被腐蚀,所以对于后期需投入相应维护成本;此外,其在脱硫脱硝进程中,极易使热量集于一身,致使活性炭被烧毁,引发安全事故;最后,最为重要其技术脱硫速率较慢、容量较低,扼制其被工业广泛应用。

4.4 烟气脱硝工艺

焦化厂中存在多种脱硝工艺，而在这其中催化还原法的脱硝效率较高，使用范围非常广且技术成熟。催化还原法需要使用一定量的催化剂，有选择的将其中的二氧化碳还原为水和氮，催化反应过程中需要将温度控制在400℃内。催化还原法没有其他介质，可以通过增加催化剂负载量来提升脱硝效率，脱硝效率高达90%以上。焦化厂在设计系统的时候需要将烟气温度作为催化剂的重要选择指标，催化还原法需要在400℃高温下进行使用，同时催化反应过程中的温度会直接影响到脱硝效率。另外，SCR催化剂脱硝与改良型催化剂能够显著降低反应速率和反应温度，因为氨元素和二氧化硫会在低温下产生反应形成铵盐，降低催化剂催化效果，而低温脱硝下催化剂采购价格较高，这也增加了脱硝成本。结合炼焦焦化炉烟气工况，目前在炼焦行业中低温SCR应用较广。

4.5 电子束辐照法烟气脱硫脱硝

电子束辐照法脱硫是一种脱硫技术的最新发展，通过20多年的不断探索和优化，已逐步走向工业化。其主要特点为：干式处理方法，不产生废水废渣；能同时脱硫脱硝，脱硫脱硝率较高，脱硫率在90%以上脱硝率在80%以上；系统简单，操作方便，流程易于控制；产生废弃物为硫酸铵和硝酸铵混合物，可用作化肥。焦化炉烟气经除尘后，在高温下进行反应。在烟气进入反应器之前，注入适量的氨气。在反应器内，烟气受高能电子束照射，烟气中的氮气、氧气和水蒸气等发生辐射反应，生成大量的活性物质，它们将烟气中的二氧化硫和氮氧化物氧化为三氧化硫和二氧化氮。硫氧化物和氮氧化物与水蒸气发生化学反应生成雾状的硫酸和硝酸，再与反应器的氨反应，生成硫酸铵和硝酸铵。最后用静电除尘器收集气溶胶状的硫酸铵和硝酸铵，净化后的烟气可直接排放。该技术相比较于之前的几种脱硫脱硝方法较为新颖，实验数据较少，所需工艺步骤较为繁琐，脱硫脱硝

效率尚有差距，能否在后续中进一步广泛应用，还需更多的实验与研究。

5 焦化炉烟气脱硫脱硝技术发展方向分析

当前，已使用的多种焦化炉烟气脱硫脱硝技术对于焦化炉烟气的净化，已基本达到了烟气排放标准，也能够满足标准特别限值或超低排放要求，但是这些技术使用的工艺设备普遍存在着投资和运行费用较高的问题。在实际运行中，仍然存在一些问题，如在对脱硫脱硝装置进行检修或者发生故障时，焦化炉烟气如何能够安全排放，焦化炉烟气中存在各种各样的杂质，这些杂质会导致SCR催化剂失去活性或导致其失效，如何预防等问题。现有工艺虽然已满足的相关标准要求，但是在焦化炉寿命期甚至更长时间内，能否保持长期稳定运行、持续满足排放要求还需要时间的检验。

结束语：综上所述，随着国家环保政策日益严格，焦化炉烟气脱硫脱硝治理势在必行。焦化炉烟气中的SO₂、NO_x等污染物是造成大气污染的所在，为了使这些污染物得到净化，需要加强脱硫脱硝技术的应用，根据焦化炉烟气的性质和有关标准，本文对目前焦化炉烟气脱硫脱硝工艺进行了论述，并研究了脱硫脱硝工艺技术。想要进一步提升焦化厂焦化炉烟气脱硫脱硝整体质量就需要相关部门对其加大投入，并进一步改进和完善标准焦化炉烟气脱硫脱硝技术，为脱硫脱硝工作的有效开展打下坚实的基础。

参考文献：

- [1]许为.焦化炉烟气脱硫脱硝技术及其发展现状[J].燃料与化工, 2020,49(05):4-6
- [2]郑元飘, 李彬芳.浅析焦化炉烟气脱硫脱硝技术及其发展现状[J].科学与信息化, 2020(030):109.
- [3]尹维权.焦化炉烟气脱硫脱硝技术发展分析[J].酒钢科技, 2020,150(02):3-7.
- [4]许为.焦化炉烟气脱硫脱硝技术及其发展现状[J].燃料与化工,2020,49(5):1-3,8.