

防治技术

氨法脱硫+低温SCR脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用

李媛,谭月,郭小虎,杜媛

(陕西大秦环境科技有限公司,陕西西安710065)

摘要:以某化工厂焦炉烟气脱硫脱硝工程为例,分析了工艺选择思路、技术原理、系统流程及处理效果。选择低温SCR脱硝技术,以氨气作为还原剂,在SCR反应器内发生选择性催化还原反应,脱硝效率可达89.8%。以氨水作为脱硫剂,在脱硫塔中以逆流喷淋方式和自下而上的烟气接触发生反应,脱硫效率可达98.8%。低温SCR脱硝+氨法脱硫工艺运行稳定,净化后烟气中的二氧化硫、氮氧化物、粉尘颗粒物等污染物含量均达到《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)要求。

关键词:焦炉烟气;氨法脱硫;低温脱硝;选择性催化还原

中图分类号:X701.7

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)03-0034-04

Application of ammonia desulfurization + low temperature SCR denitration process in coke oven flue gas purification

LI Yuan, TAN Yue, GUO Xiao-hu, DU Yuan

(Shanxi Daqin Environmental Science and Technology Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Taking a coke oven flue gas desulphurization and denitrification project in one chemical plant as an example, the process selection, technical principles, process flow and treatment effect were analyzed. In the low temperature SCR denitration process using ammonia as a reductant, selective catalytic reduction reaction was occurred in the SCR reactor and a denitration efficiency of 89.8 % was reached. Ammonia-water contacted and reacted with bottom-up flue gas by countercurrent spraying and a desulfurization efficiency of 98.8 % was reached. The whole system operated stably. The concentrations of sulfur dioxide, nitrogen oxide and particle matter in the purified gas satisfied Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry (GB16171-2012).

Key words: Coking oven flue gas; Ammonia desulfurization; Low temperature denitrification; Selective catalytic reduction

0 引言

作为国内第二大用煤领域,我国煤炭焦化年耗原煤约10亿t,占全国煤炭消耗总量1/3左右^[1]。当前,燃煤发电领域烟气脱硫脱硝技术发展及应用相对成熟,大部分煤电企业二氧化硫(SO₂)和氮氧化物(NO_x)排放已达超净标准,但作为传统煤化工行业,我国焦化领域发展相对粗放,污染物治理措施是在近年来不断严苛的环保政策下被迫实

行,多数焦化企业尚未实现焦炉烟气SO₂和NO_x排放有效控制^[2]。

焦炉加热产生的烟气中含有大量的SO₂和NO_x,SO₂和NO_x是主要的大气污染物,是影响环境空气质量的主要因素^[3]。2012年6月,国家颁布了《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012),明确规定了现有焦化行业2015年1月1日后焦炉烟气中污染物的排放浓度限值和特别排

收稿日期:2019-01-18

第一作者简介:李媛(1992-),女,陕西大荔人,工程师,硕士。E-mail:447602087@qq.com

引用格式:李媛,谭月,郭小虎,等.氨法脱硫+低温SCR脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用[J].能源环境保护,2019,33(3):34-37.

放限值,相关地区更是提出了更为严格的地方标准要求。2019年1月,陕西省生态环境厅发布的《关中地区重点行业大气污染物排放限值》(DB61/941-2018)中明确指出,新建企业自该标准实施之日起,现有企业自2020年1月1日起所有焦炉烟道的NO_x排放浓度执行150 mg/Nm³的限值要求。由此看来,炼焦行业焦炉烟气超低排放的改造将广泛推行^[4]。

1 项目概况

1.1 项目建设情况

陕西某煤化工工厂焦炉主要为四座65孔TJL5550D型5.5 m捣固焦炉,焦炭产量200万t/a,每2座焦炉设置1个烟囱,1#和2#焦炉共用1个烟囱,3#和4#焦炉共用1个烟囱,单套装置原烟气量为300 000 Nm³/h。为了严格执行《炼焦化学工业污染物排放标准》,焦炉烟气进行脱硫脱硝改造。现拟针对2个烟囱各建设一套SCR脱硝和氨法脱硫烟气改造装置,用氨气作为SCR脱硝还原剂、氨水作为脱硫剂。烟气经脱硫脱硝改造装置净化后直接排放。

1.2 主要技术参数

焦炉参数如表1所示,焦炉烟气入口参数如表2所示。单套净化设施满足烟气量30万m³/h(标况),设计要求净化后烟囱出口的SO₂排放浓度低于30 mg/m³,NO_x排放浓度低于150 mg/m³,

颗粒物浓度低于15 mg/m³,在设计工况下保证脱硫效率不低于95%。

表1 焦炉参数

序号	参数	单组焦炉
1	燃烧气体	焦炉煤气
2	烟气量	30万Nm ³ /h(标况)
3	总烟道烟气温度	260~340℃
4	总烟道压力	-600~700 Pa
5	余热锅炉后烟气温度	约170℃
6	现有余热锅炉	副产14 t/h蒸汽
7	烟囱高度	145 m

表2 烟气入口参数

序号	名称	单位	参数
1	烟气含NO _x	mg/m ³ (标况)	1 000~1 500
2	烟气含SO ₂	mg/m ³ (标况)	50~150
3	烟气含O ₂ 量	mol %	10 %
4	烟气含H ₂ O量	mol %	13 %
5	烟气含颗粒物	mg/m ³ (标况)	0~30

2 脱硫脱硝工艺选择

2.1 脱硫工艺技术比较与选择

国内外石灰石-石膏湿法、氨法和循环流化床半干法脱硫装置均有大量的工程业绩。目前,以上各种方法脱硫效率均能达到95%,均满足本项目脱硫改造的要求。本项目采用三种脱硫工艺的综合比较如表3所列。

表3 几种脱硫工艺综合比较情况

项目	循环流化床半干法	石灰石-石膏湿法	氨法
脱硫剂	CaO	CaCO ₃	NH ₃
脱硫效率,%	95	99	99
设计寿命,年	20	20	20
系统可用率,%	≥98	≥98	≥98
副产物情况	脱硫灰	石膏	硫铵
废水情况	无废水	有废水	无废水
系统防腐要求	干烟气,设备防腐要求低	湿烟气,设备需防腐且要求高	湿烟气,设备需防腐且要求高
烟囱	无需特殊防腐	需特殊防腐	需特殊防腐
安全要求	低	低	高
初始投资	低(但另需更换除尘器)	较低	较高(如有现成氨源则投资可降低)
运行费用	一般	高	较低
建设周期,月	5	5	5

由于烟气脱硫系统投资和后期运行、维护费用较高,因此如何因地制宜地选择相适应的脱硫工艺,并降低投资和运行费用至关重要。选择一种水耗、电耗、吸收剂消耗量小且不产生二次污

染物,污染物排放指标符合国家环保标准,且能满足今后一段时期内不断趋严的国家排放标准要求的脱硫工艺是本脱硫工程建设的一个重要依据^[5-10]。

从废物资源化的角度考虑,氨法脱硫可副产铵肥,氨法脱硫要优于石灰石-石膏湿法和循环流化床半干法脱硫工艺。同时,本项目10%~15%的氨水可直接利用,有效解决了脱硫剂来源问题,选择氨法脱硫更加有利。

考虑到本项目所处行业的实际状况(有氨水供应),同时考虑业主的实际承受能力,优先考虑适当优化的脱硫工艺路线。脱硫采用氨法脱硫工艺,采用2炉1塔工艺,配置增压风机;同时对脱硫塔进行优化设计,选择高效除雾器和针对性的配套设计,保证粉尘达标排放,同时实现二氧化硫和烟尘的达标排放^[11-14]。

2.2 脱硝工艺技术比较与选择

本项目焦炉烟气NO_x若实现达标排放,脱硝效率应不低于85%。结合焦炉自身特点和既有成熟的脱硝技术路线,推荐采用成熟、高效的选择性催化还原脱硝(SCR)技术。还原剂选择是整个脱硝系统中很重要的一个环节。目前,脱硝系统最常用的还原剂有三种:液氨、氨水和尿素。还原剂的比较如表4所列。

表4 不同还原剂特点

还原剂	特点
尿素	安全原料(化肥)、便于运输
氨水	运输成本较大、需要较大的储存罐
液氨	高危险性原料、运输和存储安全性要求高

由于液氨是危化品,随着国家对安全的日益重视,逐渐出台一系列相关的限制措施,使得电厂用液氨时在审批、工期、占地等诸多方面受到越来越多的制约。尿素具有与液氨相同的脱硝性能,是绿色肥料,没有危险和法规限制,可以方便的被运输、储存和使用,但制备氨气的成本较高^[15-18];氨水也属于危险化学品,在运输、储存和使用过程中都存在安全风险。由于本项目有现成的氨气源,且满足脱硝工艺需求,可直接接引使用,从而省去新建还原剂氨气制备系统的费用,降低投资和运行费用。因此,本项目选用已有的氨气作为脱硝还原剂^[19-20]。

3 工艺流程简述

该化工厂焦炉烟气脱硫脱硝系统工艺流程图如图1所示,主要可分为除焦系统、脱硝系统、脱硫系统、公用工程及辅助工程。

焦炉烟气在引风机的作用下,从焦炉烟囱的

底部被吸出,通过管道进行运输;脱硝前设置烟气除焦油、除尘装置,防止催化剂灰堵、油堵,焦炉烟气进入脱硝单元,在脱硝装置的入口管道上设有喷氨格栅和静态混合器,焦化厂蒸氨工段产生的浓度为20%剩余氨水在喷淋蒸发器中蒸发成氨气,氨气与焦炉烟气混合后,通过喷氨格栅均匀送入烟气输送管道,在经过静态混合器时氨气与焦炉烟气进一步混合。和氨气混合后的烟气从底部旁边进入脱硝单元,首先经过脱硝催化剂层,烟气中的粉尘都被过滤到催化剂的外表面层,烟气在引风机的负压下强行穿过催化剂层并进入催化剂内表面,在此过程中,焦炉烟道废气与催化剂充分接触,烟气中的氮氧化物在催化剂的作用下,被氨气还原成氮气。脱硝后的烟气中含有一定量逃逸氨,在负压的作用下,穿过催化剂层,进入除氨催化剂层,在除氨催化剂的作用下,氨气优先与氮氧化物反应,进一步将氮氧化物氧化成氮气。由于脱硝后的烟气温度约为267℃,远高于湿法脱硫的温度,在此设置余热锅炉,可以最大程度地回收余热,用来生产0.8MPa的水蒸气以备工厂使用。经余热回收后的焦炉烟道废气达到脱硫温度后,进入脱硫塔,从脱硫塔的底部进入,烟气自下而上,与喷淋液逆流接触,充分反应,经脱硫后在脱硫塔顶部直接排放焦炉烟道废气。

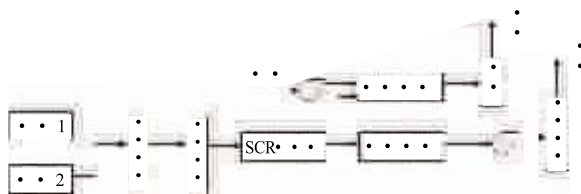


图1 焦炉烟气脱硫脱硝系统工艺流程图

4 投运后效果分析(实际应用情况)

目前,该煤化工厂的焦炉烟气改造工程已顺利投运,整套系统稳定运行,焦炉烟气两个工况下的参数情况如表5所示,其中工况1为只启动脱硫系统的参数,工况2为脱硫脱硝系统同时启动下的参数。

运行情况总结:

(1) 工况1为脱硝系统未运行时的工况,刚试运行,因为焦炉烟气未达到低温脱硝催化剂的温度窗口,未通入还原剂氨气,烟气除焦油后进入脱硫系统。工况1中的脱硫后SO₂浓度为0.6mg/m³,脱硫效率为99%。

表 5 焦炉烟气运行参数

		烟气流量/Nm ³ /h	烟气温度/℃	O ₂ /%	SO ₂ /mg/m ³	NO _x /mg/m ³	颗粒物/mg/m ³
投运前	入口	257 300	260~330	10	150	1 500	30
	出口	257 300	260~330	10	150	1 500	30
工况 1	入口	73 650	218	12.3	69.7	614	6
	出口	73 650	48	15.1	0.6	306	6
工况 2	入口	254 800	312	11.4	145	1 350	28
	出口	254 800	53	13.9	1.5	138	15.4

注:入口测点位于脱硝系统入口烟道,出口测点位于脱硫塔后的总排烟道。

(2) 工况 2 为脱硫脱硝系统均正常运行时的工况,数据显示,脱硝后 NO_x 浓度为 138 mg/m³,脱硝效率为 89.8%,此时脱硫后 SO₂ 浓度为 1.5 mg/m³,脱硫效率为 98.9%,粉尘颗粒物的浓度为 6 mg/m³,可以看出该系统的脱硫脱硝后的 SO₂、NO_x、颗粒物的排放浓度均低于国家标准,脱硫脱硝效率实际值均优于设计值。

(3) 该系统脱硫后烟气温度 50℃左右,烟气脱硫后不回原烟囱直接排入大气,经热备加热器加热后的空气由原烟囱排出,保证原烟囱的热备状态。

5 结论

(1) 根据焦炉烟气排放温度的特点,选择低温 SCR 脱硝技术,以氨气作为还原剂,在 SCR 反应器内发生选择性催化还原反应,除去烟气中的 NO_x,脱硝效率可达到 89.8%,同时,以氨水作为脱硫剂,在脱硫塔中以逆流喷淋的方式和自下而上的烟气接触发生反应,从而除去烟气中的 SO₂,脱硫效率可达 98.8%。

(2) 某化工厂焦炉自采用低温 SCR 脱硝+氨法脱硫工艺以来,设备运行正常稳定,烟气脱硫脱硝效果良好。净化后的烟气中二氧化硫、氮氧化物、粉尘颗粒物等污染物含量可以控制在 30 mg/Nm³、150 mg/Nm³、15 mg/Nm³ 以内,实现了焦炉烟气的达标排放。

参考文献

- [1] 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+29.
- [2] 张雨桐.焦炉烟气脱硫脱硝工艺探讨[J].化工管理,2016(35):273-274.

- [3] 孙刚森,吕大蔚,尹华,等.中低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟道废气净化中的应用[J].燃料与化工,2017,48(3):36-37.
- [4] 倪建东,陈活虎,羊韵,等.钠基 SDA 及低温 SCR 工艺在焦炉烟气脱硫脱硝中的应用[J].环境工程,2018(36):449-452.
- [5] 苗社华.半干法脱硫+低温 SCR 脱硝一体化工艺在焦炉烟气净化中的应用[J].科学技术,2016(3):164-165.
- [6] 赵宝杰.国内焦化企业烟气脱硫脱硝技术现状分析[J].生态与环境工程,2018(3):132-136.
- [7] 李月馨,王亚雄.焦炉烟道废气脱硫脱硝配置顺序探讨[J].电站系统工程,2017(8):38-38.
- [8] 马东祝,张玲,李树山,等.燃煤电厂 SCR 烟气脱硝技术的应用及发展[J].煤炭技术,2011,30(3):5-7.
- [9] 周英贵.大型电站锅炉 SNCR/SCR 脱硝工艺试验研究、数值模拟及工程验证[D].东南大学,2016.
- [10] 张有礼.烟气脱硝技术的研究现状与进展[J].能源与节能,2016(9):113-114+116.
- [11] 焦叶凡,王学涛,庄沙丽,等.Mn 系复合金属氧化物低温烟气脱硝催化剂研究进展[J].锅炉技术,2012,40(5):66-69.
- [12] 彭富昌.钒系脱硝催化剂的研究现状及发展趋势[J].当代化工,2013,42(11):1562-1564.
- [13] 顾卫荣,周明吉,马薇,等.选择性催化还原脱硝催化剂的研究进展[J].化工进展,2012,34(7):1493-1500.
- [14] 王志雄.烟气脱硫脱硝一体化工艺技术研究[J].化工中间体,2015,14(10):43-44.
- [15] 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.
- [16] 康新园.燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术研究进展[J].洁净煤技术,2014,20(6):115-118.
- [17] 王漫.钢铁厂烧结机烟气脱硝技术选择[A].中国金属学会、河北省冶金学会.2011 年全国烧结烟气脱硫技术交流会文集 [C].中国金属学会、河北省冶金学会,2011:6-10.
- [18] 张增辉,吴红伟.焦炉烟道气净化技术与工艺探讨[J].化工管理,2015,27(23):198.
- [19] 杜振.湿式氨法烟气脱硫脱硝过程中的 NO_x 吸收的试验研究[D].浙江大学,2011.
- [20] 倪建东.焦炉烟道气同时脱硫脱硝技术路线探讨[J].宝钢技术,2016,33(1):73-77.