

焦炉烟气治理工艺路线探讨

吴静¹ 宗井彬¹ 聂宜文¹ 颜世广² 李蕾²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司装备公司, 北京 100038;

2. 北京清新环境技术股份有限公司, 北京 100142)

[摘要] 焦化行业污染物排放量较大,国家对烟气排放要求日趋严格。本文分析了焦炉煤气的特点,对比目前国内主要的脱硫、脱硝技术及其优缺点,并分析了焦化行业常见的5种脱硫脱硝组合工艺特点和适用情况。焦化企业选取烟气净化工艺路线时,应充分考虑焦炉烟气的温度、污染物的浓度、焦炉工艺、资源情况以及副产物处理要求等因素,选择可靠、先进、成熟的脱硫脱硝技术,在出口指标达标的前提下,最大限度地利用烟气温度梯度,减少能源消耗。

[关键词] 焦炉烟气; 烟气净化; 脱硫; 脱硝

[中图分类号] X784

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2023)04-0022-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.04.005

0 前言

钢铁行业是衡量一个国家工业化水平的标志,焦炭作为炼钢的主要原料之一,其重要性不言而喻。2013—2022年,中国焦炭产量均居全球首位,占比约70%。2022年全国焦炭产量47344万t,其中钢铁联合企业焦炭产量为18327万t(占全国焦炭产量的38.71%),其他独立焦化企业焦炭产量为29017万t(占焦炭产量的61.29%)。

焦化行业污染物排放量较大,随着环保政策日益严格,国家对焦化行业制定了更高的排放要求。河北省于2018年9月发布焦化行业首个超低排放标准《炼焦化学工业大气污染物超低排放标准》(DB 13/2863—2018)。该标准要求焦炉烟囱出口颗粒物限值为10 mg/Nm³,SO₂为30 mg/Nm³,NO_x为130 mg/Nm³,河北省内现有企业自2020年10月1日开始执行。生态环境部2019年4月发布的《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》(环大气[2019]35号),给出钢铁行业各生产工序和生产设施的特别排放限值要求,其中焦炉烟囱的排

放限值为:颗粒物10 mg/Nm³,SO₂为30 mg/Nm³,NO_x为150 mg/Nm³。河南省、山西省也随后发布了焦炉烟囱废气的超低排放限值。排放要求的提高,使焦化企业越来越重视焦炉烟气的治理。

目前焦炉烟气净化新建装置主要是借鉴电厂、钢厂的烟气脱硫脱硝技术,结合焦炉自身工艺的特点组合而成。但焦炉烟气与电厂、钢厂烟气相比差异较大,焦化企业需要根据不同的焦炉工艺、烟气特点,选择不同的工艺路线。

本文分析常见焦炉烟气的特点,对比国内现有主要脱硫脱硝工艺技术的优缺点,在此基础上提出典型的焦炉烟气治理工艺路线,为相关企业提供借鉴和帮助。

1 焦炉烟气特点

1) 烟气成分复杂。焦炉烟气是焦炉煤气或高炉煤气燃烧后的产物,主要成分比较复杂,含有SO₂、NO_x、CO、H₂S、焦油及各种粉尘等^[1]。焦化工工艺、焦炉操作、焦炉原料煤以及焦炉串漏等因素都会影响烟气组成。采用经过精脱硫后的煤气作为原料时,产生的焦炉烟气中SO₂浓度较低,一般在50~500 mg/Nm³;部分新型焦炉采用未处理的荒煤气作为燃料,产生的焦炉烟气中SO₂浓度较高,有些项目甚至高达3000 mg/Nm³。焦炉烟气中NO_x浓度通常较高,为500~1200 mg/Nm³^[2]。

2) 烟气温度较低。焦炉烟气温度一般为200~

[收稿日期] 2023-07-03

[作者简介] 吴静(1988—),女,江苏徐州人,工程师,硕士,主要从事烟气净化工艺方面的工作。

[引用格式] 吴静,宗井彬,聂宜文,等.焦炉烟气治理工艺路线探讨[J].绿色矿冶,2023,39(4):22-26.

300 ℃,甚至在 200 ℃ 以下^[3]。

3) 焦炉烟气污染物含量波动大。焦炉烟气加热系统每隔 20 ~ 30 min 就要换向一次,换向时停止加热,在此期间 SO₂、NO_x 浓度变化较大^[1]。

4) 焦炉长期运行,几乎不停炉,烟气处理系统需确保焦炉正常生产,且能实现出现故障时系统的快速切换^[4]。

5) 焦炉烟气含水量大,露点较高。含水量一般为 10% ~ 18%,露点温度一般在 85 ~ 120 ℃。

6) 烟气含氧量高,一般为 8% ~ 15%。

2 焦炉烟气常用的脱硫脱硝技术

2.1 脱硫技术

焦炉烟气中 SO₂ 来源包括焦炉加热用煤气中的 H₂S、有机硫燃烧生成的 SO₂ 以及炭化室荒煤气串漏进入燃烧室生成的 SO₂^[5]。

目前常见的脱硫技术分为湿法、半干法、干法^[6]。湿法脱硫技术主要有钙法、双碱法、氧化镁法、氨法;半干法脱硫技术主要有循环流化床法(CFB)、喷雾干燥法(SDA);干法脱硫技术主要有碳酸氢钠干法(SDS)、活性焦法等^[7]。各种脱硫技术的对比见表 1。

表 1 常见脱硫技术的比较

脱硫技术	钙法	双碱法	氧化镁法	氨法	循环流化床(CFB)	喷雾干燥法(SDA)	碳酸氢钠干法(SDS)	活性焦法
脱硫剂	石灰石/石灰	氢氧化钠/石灰	氧化镁	NH ₃	石灰	石灰/碳酸钠	碳酸氢钠	活性焦
脱硫效率/%	>99	>99	>99	>99	>98	>95	>95	>95
相对投资	中	中	中	中	较低	较低	低	高
相对运行费用	中	低	较低	较低	中	较低/高	高	高
占地面积	大	较大	较大	较大	较小	较小	小	大
能否再生	否	能	否	否	否	否	否	能
副产品	石膏	石膏	硫酸镁	硫酸铵	硫酸钙等	硫酸钙等/硫酸钠等	硫酸钠等	低浓度 SO ₂ 气体或稀硫酸
废水	有	有	有	有	无	无	无	无
技术成熟程度	成熟	成熟	成熟	成熟	成熟	成熟	成熟	成熟
适用温度/℃	110 ~ 150				110 ~ 200	110 ~ 200	140 ~ 240	< 140
优点	脱硫效率高,技术成熟				排烟温度高、无需进行脱白,可同时脱除 SO ₃ 、汞、重金属、二噁英等	排烟温度高、无需进行脱白,可同时脱除 SO ₃ 、汞、重金属、二噁英等	排烟温度高、无需进行脱白,可同时脱除 SO ₃ 、汞、重金属、二噁英等	可同时脱硫脱硝,并脱除汞、重金属、二噁英等
缺点	设备腐蚀严重;耗水量大;粉尘排放无法达到超净排放标准,需采用湿电除尘装置。有废水产生,难以脱除二噁英等 ^[8]				脱硫效率略低于湿法	反应接触时间短,脱硫效率一般,并且其核心部件脱硫剂雾化喷嘴需进口,易磨损、易腐蚀和破裂,寿命有限,需经常调换,成本高	脱硫效率较低,脱硫剂成本高	抗波动能力弱;易自燃;动设备复杂,对操作工水平要求高,活性焦供货周期长;副产物难处理

若采用精脱硫后的煤气作为焦化企业的燃料,则焦炉烟气中的 SO₂ 含量一般较低,对脱硫效率要求不高,结合上述各脱硫技术的特点,半干法(CFB/SDA)、干法脱硫(SDS)技术在焦化行业应用更为广泛。对于采用荒煤气作为燃料的新型焦炉,由于焦

炉烟气中的 SO₂ 含量较高,可采用湿法脱硫技术或 CFB 脱硫技术。

2.2 脱硝技术

焦炉烟气中 NO_x 来源有两部分:一是燃气和窜漏的荒煤气中含氮成分燃烧生成的 NO_x;二是助燃

空气中 N_2 和 O_2 在高温下反应生成的 NO_x [9]。

(SNCR)、选择性催化还原(SCR)、活性焦法、氧化法、低氮燃烧技术等。各种脱硝技术的对比见表2。

目前常见的脱硝技术有选择性非催化还原

表2 常见脱硝技术的比较

脱硝工艺	选择性非催化还原 (SNCR)	选择性催化还原(SCR)		活性焦法	氧化法	低氮燃烧 (适用于锅炉)
		高温 SCR	中低温 SCR			
脱硝率/%	≤70	>85	>85	<70	<70	35~50
还原剂	液氨/氨水/尿素	液氨/氨水/尿素	液氨/氨水/尿素	液氨/氨水/尿素	臭氧、二氧化氯、亚氯酸钠等	无
投资	较低	较高	较高	高	中	低
反应温度/℃	850~1100	300~420	160~320	<140	40~200	无要求
催化剂	不使用催化剂	高温脱硝催化剂	中低温脱硝催化剂	活性焦	不使用催化剂	不使用催化剂
还原/氧化剂喷射位置	通常在炉膛内喷射	SCR 反应器前 间烟道内	SCR 反应器前 间烟道内	脱硝反应器前间烟道内	反应器入口	无
SO_2/SO_3 氧化	不会导致 SO_2/SO_3 转化	SO_2/SO_3 氧转化率在 1% 以下	SO_2/SO_3 氧转化率在 1% 以下	SO_2/SO_3 氧转化率在 1% 以下	极少量 SO_2/SO_3 转化	不会导致 SO_2/SO_3 转化
NH_3 逃逸/ $mg \cdot m^{-3}$	<8	<2.28	<2.28	<8	无	无
二次污染	无	无	无	无	过量的臭氧	无
运行费用	较低,主要运行耗 费为 SNCR 部分脱 硝剂、设备电耗	高,主要运行费用为脱硝剂、催化 剂、设备电耗		高,主要运行费用 为脱硝剂、活性焦 损耗、设备电耗	高,臭氧氧化主要 运行费用为电费, 氧化剂主要是合成 药剂费用	低,几乎没有运行 费用
技术成熟度	成熟	成熟		较成熟	成熟	成熟
应用业绩	多	多	多	少	较少	多
优点	投资低	效率高、技术成 熟	效率高	无二次污染、能脱 除重金属、二噁英 等	适用低温脱硝区 间,能一体化脱除 SO_2 、 NO_x	投资、运行成本低
缺点	效率偏低、氨逃逸 率偏高。要求反应 温度区间小	反应需有催化剂 参与	反应需有催化剂 参与,低温催化 剂受 SO_2 浓度限 制	抗波动能力弱;易 自燃;动设备复杂, 对操作工水平要求 高;活性焦供货周 期长;脱硝率低, 氨逃逸率偏高	脱硝效率低,运行 费用高,有二次污 染,需要配合脱硫 吸收	脱硝效率低、仅适 用于锅炉改造

由于焦炉的燃烧控温较高,焦炉烟气中 NO_x 含量一般较高,而 SNCR 脱硝效率较低,且需要合适的温度窗口(800~950℃),因此 SNCR 不适合用于焦炉烟气的治理;氧化法及活性焦法脱硝效率均较低,亦不适合焦炉烟气的脱硝需求。因此目前焦炉烟气的脱硝技术还是主要考虑 SCR。

3 国内焦炉烟气治理的常见技术路线

根据以上分析,脱硫需在相对低温下进行,大部分脱硝需在相对高温下进行。目前,脱硫脱硝技术组合的工艺在焦化企业已经得到推广应用,根据烟

气温度特点及污染物浓度不同,常用组合路线有以下几种。

3.1 路线1:焦炉烟气($\geq 280^\circ C$)-中高温 SCR 脱硝-余热锅炉-SDS 脱硫-布袋除尘器-烟囱

高温焦炉烟气(高于 280℃)首先经过 SCR 脱硝装置,充分利用高温下 SCR 催化剂活性较高的特点完成脱硝;脱硝后的烟气经过余热锅炉进行余热回收并降低温度至 180℃ 以下;之后采用 SDS 技术,向烟气中喷入碳酸氢钠干粉,脱除其中的 SO_2 ;最终烟气经过布袋除尘器,去除其中的粉尘,总体达到环保排放指标。

该技术路线适用于高温、低硫、低焦油含量烟气,是集脱硝、脱硫、除尘及余热回收于一体的技术方案。主要针对初始温度大于 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、且烟气含硫量小于 $800\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的焦炉烟气,一般适用于独立焦化企业。

该路线的技术特点主要有以下2点。

1) 焦炉烟气温度高、焦油含量少、 SO_2 含量低,在高温下烟气中的焦油或硫酸氢铵堵塞催化剂的风险不大,因此采用前置SCR脱硝,具有较高的脱硝效率。

2) 脱硝后进行余热回收,将温度降低至适合SDS和布袋除尘器的温度区间,既回收了热量又满足了脱硫除尘的技术要求。

3.2 路线2:焦炉烟气($220\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$)-SDS脱硫-高温滤袋除尘器-中低温SCR脱硝-余热锅炉-烟囱

当焦炉烟气初始温度为 $220\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_2 浓度 $\leq 800\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 时,建议采用SDS脱硫-高温滤袋除尘器-中低温SCR脱硝-余热锅炉-烟囱工艺路线。烟气首先经过SDS脱硫装置,然后喷入碳酸氢钠干粉,脱除其中的 SO_2 ;脱硫后的烟气经过高温滤袋除尘器,去除其中的粉尘。之后烟气在低硫、低尘状态下进入中低温SCR装置,完成脱硝;最后烟气再通过余热锅炉回收热量后排入大气。

该技术路线适用于温度为 $220\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_2 浓度 $\leq 800\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的焦炉烟气,适用于钢焦联合企业和部分独立焦化企业。

该路线的技术特点主要有以下3点。

1) 针对 $220\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_2 浓度 $\leq 800\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的焦炉烟气,将SDS脱硫装置前置,同步除去烟气中的焦油,与耐高温的滤袋除尘器协同去除烟气中的碳粉及脱硫副产物,为SCR提供良好的脱硝环境。

2) 脱硝采用中低温SCR技术,净烟气经过余热回收进行排放,完成烟气治理及热量回收。SCR后置可避免烟气中的粉尘、 SO_3 造成催化剂堵塞或中毒的问题。

3) 此路线能够较好地适应烟气的温度波动,确保稳定达标排放。

3.3 路线3:焦炉烟气($110\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$)-SDS脱硫-布袋除尘器-中高温补燃SCR脱硝-余热锅炉-烟囱

烟气首先经过SDS脱硫装置,喷入碳酸氢钠干

粉脱除其中的 SO_2 ;脱硫后的烟气经过高温滤袋除尘器,去除其中的粉尘,完成脱硫及除尘;通过补燃提升除尘后的烟气温度,达到合适的SCR脱硝温度窗口,之后进行脱硝反应。脱硝反应后的烟气可通过余热锅炉回收热量。

该技术路线适用于温度低于 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_2 含量 $\leq 800\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 、 NO_x 含量较高的焦炉烟气,采用SDS脱硫装置除去烟气中的 SO_2 ,再采用普通的布袋除尘器去除烟气中的碳粉、焦油及脱硫副产物,为SCR提供良好的脱硝环境。此技术路线更适用于钢焦联合企业。

该方法的技术特点主要有以下2点。

1) 脱硝采用中高温补燃SCR技术,脱硝效率得到了保证,同时避免了低温和焦油对脱硝系统的影响。补燃利用焦化企业中较为清洁的焦炉煤气为能源,廉价高效。

2) 净烟气经过余热回收后排放,可回收因脱硝中补燃的焦炉煤气能量并通过余热锅炉产生一定量的蒸汽。此路线适用于厂区有一定蒸汽需求的焦化企业,在烟气达到环保排放要求的前提下,实现热量回收,总体降低了运行费用。

3.4 路线4:CFB脱硫-布袋除尘器-(GGH)-中高温补燃SCR脱硝-烟囱

该技术路线针对烟气温度低于 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_2 含量为 $800\sim 3\,000\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的烟气,由于 SO_2 含量高,SDS脱硫已难满足排放要求,建议采用CFB脱硫+布袋除尘联合GGH+补燃SCR脱硝的工艺路线。利用CFB脱硫除去烟气中的 SO_2 后,采用普通的布袋除尘器去除烟气中的碳粉及脱硫副产物,再通过GGH及补燃提升烟气温度,为SCR提供良好的工艺条件。

该路线的技术特点主要有以下2点。

1) 本工艺路线选用的脱硫脱硝技术成熟可靠,具有脱硫脱硝效率高、无废水废渣产生、腐蚀性小、系统负荷可调、烟气适用性强等特点,适用于 $\text{SO}_2\leq 3\,000\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 的烟气,尤其适用水资源紧张或者废水处理成本高的项目。

2) 脱硝部分采用GGH+补燃SCR技术,避免了低温和焦油对脱硝系统的影响。配套GGH、加热炉,烟气经循环利用热量,仅需再升温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右即能满足中高温催化剂的温度区间。

随着低温催化剂的不断改进,也可以将烟气直接升温至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,此方案省去了烟气换热器,但

能耗更高,适用于烟气量较小的情况。

3.5 路线 5:湿法脱硫-湿式电除尘器-GGH-中高温补燃 SCR 脱硝-烟窗

目前国内部分焦化厂直接采用未经处理过的荒煤气作为燃料,产生的焦炉烟气中 SO_2 浓度较高,一般浓度 $\geq 2000 \text{ mg/Nm}^3$,对于这种焦炉烟气,推荐采用湿法脱硫装置处理。为避免湿法脱硫烟气携带的酸雾、石膏液滴等堵塞或腐蚀 GGH,建议湿法脱硫后加上湿式电除尘器,也可通过改变 GGH 原烟气侧的材质,减少配套去除湿法脱硫雾滴的设施。

该工艺路线选用的脱硫脱硝技术成熟可靠,具有脱除效率高、系统稳定性和烟气适用性强的特点,但投资成本高,配套设施复杂。

4 结束语

近年来,焦化行业焦炉烟气的脱硫脱硝工艺发展迅速,焦化企业在新建脱硫脱硝系统时,应充分考虑本焦炉烟气的温度、污染物的浓度、焦炉工艺、资源情况以及副产物处理要求等因素,选择可靠、先进、成熟的脱硫脱硝技术,在出口指标达标的前提下,最大限度地利用烟气温度梯度,减少能源消耗。

[参考文献]

- [1] 龚佑发,刘江楠.焦炉烟气 SO_2 和 NO_x 达标排放适宜新工艺路线研究[C]//《环境工程》编委会,2019 年全国学术年会论文集,2019:203-207,211.
- [2] 王磊济,程晓辉,李玉洋.焦炉烟气脱硫脱硝工艺研究[J].中国环保产业,2018(3):44-47.
- [3] 李永光,安璐.焦炉烟气低温 SCR 脱硝催化剂的研究与开发[J].燃料与化工,2020,51(4):43-47.
- [4] 冯金煌,徐剑.焦炉烟气净化工艺选择与工程实践[J].宝钢技术,2018,(3):22-26.
- [5] 李立业,田京雷,黄世平.焦炉烟气 SO_2 和 NO_x 排放控制[J].燃料与化工,2017,48(2):1-3,8.
- [6] 陈少林,程喜梁,张强,等.铜冶炼烟气脱硫技术应用现状[J].有色冶金节能,2021,37(5):60-64.
- [7] 崔岩,邱明英,朱繁,等.密相塔脱硝协同 SCR 脱硝技术在焦炉烟气上的工程应用[C]//中国环境学学会 2019 年科技技术年会-环境工程技术创新与应用分论坛论文集(一),《工业建筑》杂志社有限公司,2019:206-208.
- [8] 赵宝杰.国内焦化企业烟气脱硫脱硝技术现状分析[J].中国新技术产品,2018,(5):127-131.
- [9] 钱虎林,江静,杨磊,等.焦炉烟气污染前端控制措施及脱硫脱硝工艺选择[C]//中国金属学会炼焦化学分会,全国冶金焦化信息网,《燃料与化工》编辑部.2018 年(第十二届)焦化节能环保及干熄焦技术研讨会论文集,2018:215-220.

Discussion on Process Route of Coke Oven Flue Gas Treatment

WU Jing, ZHONG Jingbin, NIE Yiwen, YAN Shiguang, LI Lei

Abstract: The emission of pollutants in coking industry is large, and the national requirements for flue gas emission are becoming more and more strict. This paper analyzed the characteristics of coke oven gas, compared the main desulfurization and denitrification technologies in China and their advantages and disadvantages, and analyzed the characteristics and application of five kinds of desulfurization and denitrification combined processes commonly used in coking industry. When selecting the flue gas purification process route, coking enterprises should fully consider the factors such as the temperature of coke oven flue gas, the concentration of pollutants, coke oven process, resource situation and by-product treatment requirements, and select reliable, advanced and mature desulfurization and denitrification technology. Under the premise of meeting the export indicators, the flue gas temperature gradient should be maximized to reduce energy consumption.

Key words: coke oven flue gas; flue gas purification; desulfurization; denitrification