

# 脱硫脱硝技术在煤化工生产中的应用研究

邓国敢 (浙江致远环境科技有限公司, 浙江 桐乡 314500)

**摘要:** 焦炉烟气是炼焦过程中排放的废气, 是国家重点治理的废气之一。炼焦过程燃烧的气源一般是高炉煤气和焦炉煤气, 燃烧后产生的废气中氮氧化物质量浓度 500~800mg/m<sup>3</sup>、二氧化硫质量浓度 100~400mg/m<sup>3</sup>、颗粒物 10~30mg/m<sup>3</sup>、含氧量 14%~16%、烟气温度的 180~240℃, 具有低温低硫高氮等特点, 针对不同的烟气必须采用不同的脱硫脱硝技术。2018 年全国焦炭产量约 4.3 亿 t, 我国炼焦行业每年排放氮氧化物约 50 万 t、二氧化硫约 18 万 t, 目前国内仍有相当多的焦炉烟气没有进行脱硫脱硝而直接排放, 全面治理焦炉烟气污染迫在眉睫。下面, 文章就脱硫脱硝技术在煤化工生产中的应用展开论述。

**关键词:** 煤化工生产; 脱硫脱硝; 技术应用

在实际的发展过程中, “十三五”规划和能源行业中长期发展规划都把煤炭的高效、优质利用和现代煤化工工作作为解决石油进口过度依赖的有效途径。煤炭资源占化石燃料资源的 90% 以上。煤炭目前和今后很长一段时间都将在中国能源体系中发挥支撑作用。对现代的煤化工工业进行研究和发展的, 在实际中对煤炭资源的高效、清洁利用起到十分重要的作用。因此, 必须要加强煤化工生产中煤化工生产中的应用。

## 1 新形势下现代煤化工发展现状分析

经过几十年的努力, 虽然我国没有煤制烯烃的大规模商业运营经验, 但国内在建和规划的煤制烯烃生产能力比较强。在国家紧急停止煤转油后, 许多企业纷纷转向风险较大的煤转气。目前, 经国家有关部门批准的煤改气项目只有 4 个, 年生产能力约 110 亿 m<sup>3</sup>。然而, 顺应这一趋势, 14 个煤制气项目相继建成, 发电能力也十分强大。因此, 国家发展和改革委员会还发布了《关于规范煤改气行业发展有关问题的通知》, 收集当地煤改气及配套项目的批准权。据了解, 现代煤化工行业拟投资加预算已超过 1 万亿元, 投资仍在逐步增加。煤化工作为一种资本密集以及资源密集型的产业, 其经济效益还没有得到充分的体现和认可。目前在中国运行的大部分项目都处于试点阶段。

一个现代煤化工政策经历了从松到紧再到适度发展的过程。2004 年, 国家对开展现代煤化工示范工作逐渐重视起来, 从能源战略安全的角度规划现代煤化工发展的政策倾向于鼓励。之后, 国家加强煤化工项目的建设和管理的工作, 使得行业的发展得到进一步的提升, 煤炭产业政策随着时间的推移也证实了这一观点。2008 年以后, 由于富煤区煤化工投资的高涨, 相关的政策表明, 煤化学工业应严格执行现代煤化工示范项目的建设稳步进行。2009 年以后, 将不再安排新的现代煤化工试点的项目, 时间持续在三年以内。上述总体的政策对于发展现代煤化工工业是严格的。2019 年上半年, 现代煤化学工业的规模和产品产量保持稳定增长; 2018 年, 煤炭的生产能力是 910kt, 产量 350kt, 同比增长 14.1%; 煤炭制烯烃产能比较丰富, 其中 4317kt, 其中产量 1.663 亿 t, 同比增长 56.4%。

## 2 脱硫与脱硝技术进展

活性炭(焦)一体化脱硫脱硝技术国外最早应用于日本新日铁公司。在传统技术基础上, 国内四川大学、安阳钢铁公司等进行了改进, 主要创新点是在活性炭(焦)载

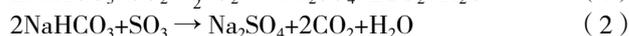
体上, 负载了专有的脱硫、脱硝成分, 使催化剂既具有吸附功能, 又具有催化功能。2016 年, 河南金马能源股份有限公司采用新型活性炭脱硫技术在原有烟气余热锅炉后, 建设了两套干法脱硫装置; 2017 年 9 月, 安阳钢铁公司 2×55 孔 JN60-6 型 6m 焦炉采用活性炭-烟气逆流净化新技术投运两套脱硫脱硝装置; 2018 年 9 月, 新疆八一钢铁股份有限公司采用活性焦联合脱硫脱硝工艺建设的烟气净化系统投入运行。

西南化工研究设计院承担国家重点研发计划“热解/焦化烟气干法高效脱硫低温脱硝技术与装备”课题, 其技术创新点是以钛渣为原料制备纳米级 TiO<sub>2</sub> 载体, 通过调控 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 物相组成和形貌结构, 制备了具有高强度、高活性性能的整体式蜂窝状中低温烟气脱硝催化剂; 同时, 开发催化剂原位再生工艺, 可实现催化剂高效再生。2017 年, 利用该自主技术, 依托河南利源煤焦集团公司现有的原料气和公辅设施, 以 1# 焦炉烟囱的低温烟气为原料进行了脱硫和脱硝的侧线试验。该工业侧线装置脱硫工段采用高效半干法脱硫技术, 设计烟气量为 2000m<sup>3</sup>/h, 入口烟气温度约 240℃。运行结果: 脱硫塔入口 SO<sub>2</sub> 浓度约 120mg/m<sup>3</sup>, 出口 SO<sub>2</sub> 浓度 ≤ 17mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> 脱除率约为 85%; 脱硝反应器入口氮氧化物浓度约 800mg/m<sup>3</sup>, 当脱硝反应器入口温度为 230~240℃时, 出口 NO<sub>x</sub> 排放浓度 ≤ 110mg/m<sup>3</sup>, 当脱硝反应器入口温度为 256~280℃时, 出口 NO<sub>x</sub> 排放浓度低于 50mg/m<sup>3</sup>。运行结果表明, 研发的低温脱硝催化剂具有起活温度低、抗硫性能好、温度窗口宽泛、脱硝效率高等优点, 尤其适用于中低温条件下工业燃烧窑炉(如焦炉、玻璃窑炉、陶瓷炉等)的烟气污染治理。

## 3 脱硫脱硝技术在煤化工生产中的具体应用

### 3.1 干法脱硫工艺

干法脱硫是将直径约为 20 μm 的脱硫剂通过高速喷洒装置喷入到烟道内, 脱硫剂在高温烟气的作用下被激活, 体积膨胀、表面积增加, 充分地跟烟道内的废气接触, 发生催化反应, 将烟气内的硫化物充分吸收, 实现脱硫的目的。目前常用的脱硫剂是碳酸氢钠, 在对焦化废气进行过滤时的化学反应主要包含与硫化物的反应及与酸性物质的反应, 反应原理如式(1)、式(2)所示。



干法脱硫过程中催化剂和其他酸性物(下转第 106 页)

注：①依据《石油化工设计能耗计算标准》(GB 50441-2016)进行能耗计算。1kg 标准油的低发热值为 41.868MJ；②年操作小时数按 8000h 计；③ 1kg 标准油的单价按 2.5 元计。

由上表可以看出，双效运行成本相对单塔可节约 40%，三效运行成本相对单塔可节约 56%。

### 3 结语

某项目利用 Aspen HYSYS 软件模拟抽余液塔单塔、双效、三效精馏过程，模拟结果为逆流双效、三效流程节能效果最好。双效运行成本相对单塔可节约 40%，三效运行成本相对单塔可节约 56%。但是，在考虑运行成本的同时，还需兼顾设备投资、控制方案等，进行综合考虑。

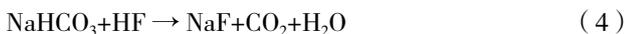
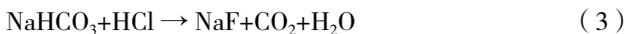
### 参考文献：

- [1] 刘剑. 柴油脱芳烃技术研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2018,19(6):38-41.
- [2] 钱嘉林, 叶泳恒. 多效精馏原理及应用 [J]. 石油化工, 1990,19(9):639-644.
- [3] 李瑞端, 韩博平等. 不同类型双效精馏流程节能特性的研究 [J]. 化学工程师, 2018(7):18-27.
- [4] GB 50441-2016. 石油化工设计能耗计算标准 [S]. 北京: 国家质量监督检验检疫, 2016.

### 作者简介：

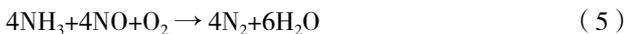
罗玉 (1979-), 女, 汉族, 江苏盐城人, 学士, 研究方向: 化学工程。

(上接第 104 页) 的反应可表示为式 (3)、式 (4)。



### 3.2 中低温选择性催化还原脱硝

中低温选择性催化还原脱硝将催化剂放入一个容器内，利用氨来作为催化还原剂，通过综合反应来去除焦化废气中的氮氧化物。通过对焦化废气成分进行分析发现，氮氧化物中一氧化氮的体积分数约为 94%，二氧化氮的体积分数约为 6%，这些氮氧化物通过和氨气的催化反应成氮气和水，进而实现了对废气内污染物的过滤，各种氮氧化物的还原反应方程如式 (5) 和第 157 页式 (6)：



中低温选择性催化还原脱硝原理如图 1 所示：

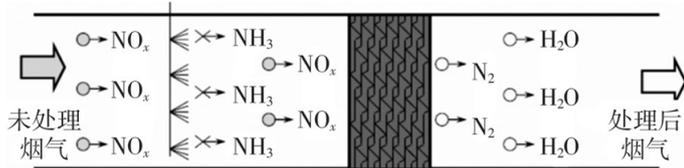


图 1 催化脱硝反应原理示意图

在采用中低温选择性催化还原脱硝工艺时，在反应运行一段时间后催化剂表面会形成一层较厚的硫酸氢氨，此时会严重影响催化脱硝的效率，因此需要采用原位再生热解析系统对催化剂进行再生处理，满足循环使用的需求，具有脱硝率高、经济性好的优点。

### 3.3 联合脱硫脱硝工艺流程

在实际焦化处理过程中，焦化废气内含有大量的粉尘，而且在排放的过程中会随着在烟道内的流动，温度逐渐降低，结合干法脱硫和中低温催化还原脱硝的工艺技术要求，本文提出的联合脱硫脱硝工艺对烟气流动的顺序进行了优化，先进行过滤除尘，然后进行干法脱硫，利用烟气在循环过程中的自然冷却，为后面的中低温催化还原脱硝奠定基础。该联合脱硫脱硝工艺流程如图 2 所示。

由图 2 可知，该系统主要包括了干法脱硫装置、除尘系统、脱硝反应装置、供氨供水系统、通信监测系统等。为了满足在反应过程中精确控制的需求，通信监测系统对烟囱内烟气的流量、温度进行实时监测，将监测结果传输到控制中心，控制中心精确控制催化剂的投放时间和范围，同时采用辅助热源对烟气进行温度调节，确保进行中

低温脱硝反应时的效率和经济性，最大限度地提升催化剂的活性。

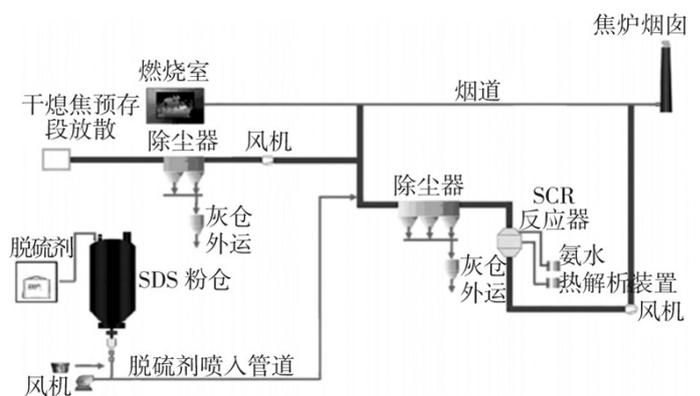


图 2 联合脱硫脱硝工艺流程

### 3.4 脱硫脱硝效果分析

为了对该脱硫脱硝工艺的应用效果进行分析，对焦化排烟净化系统进行改造，在烟气入口和出口位置分别对硫化物、氮氧化物、粉尘浓度进行监测。

根据监测结果可知，烟道入口处的硫化物质量浓度约为 36.3mg/m<sup>3</sup>，经过脱硫净化后的质量浓度约为 3.2mg/m<sup>3</sup>，净化率达到了 91.2%，远高于最初 76.4% 的脱硫率；烟道入口处的氮氧化物质量浓度约为 451.8mg/m<sup>3</sup>，经过脱硫净化后的质量浓度约为 69.4mg/m<sup>3</sup>，净化率达到了 84.6%，远高于最初 52.7% 的脱硝率；烟道入口处的粉尘质量浓度约为 25.6mg/m<sup>3</sup>，经过脱硫净化后的质量浓度约为 3.74mg/m<sup>3</sup>，净化率达到了 85.4%，远高于最初 44.9% 的除尘率。同时，经过脱硫脱硝后的产物为硫酸钠，可以作为水泥的添加剂实现二次利用，提升焦化废气净化的经济性。

### 4 结语

综上所述，针对焦化处理过程中废气含硫、含硝量超标，给环境造成较大污染的现状，文章提出了一种新的脱硫脱硝技术，该技术充分应用了干法脱硫和中低温选择性催化还原脱硝的优势，对焦化处理过程中废气的深度净化，值得推广和使用。

### 参考文献：

- [1] 乔建芬. 焦炉烟气脱硫脱硝技术及产业化应用进展 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2020,45(04):130-134.
- [2] 刘陆, 张平存, 翟利, 崔井良, 董少英, 杜景文. 焦炉烟气脱硫脱硝工艺优化 [J]. 河北冶金, 2019(07):71-73.