

低成本的焦炉烟囱气 NO_x 控制方法

顾银菊 (贵州盘江电投天能焦化有限公司, 贵州 盘州 553531)

摘要: 氮氧化物是造成酸雨等全球性环境问题的主要大气污染物, 随着我国经济的快速发展, 近年来炼焦企业中粉尘污染问题具备完善的治理措施, 但目前很多企业 NO_x 排放严重超标。现有焦炉采用开设内循环孔的方法降低 NO_x 的产生, 随着国家标准的提高, 焦化企业仅采用烟气内循环技术不能满足低排放标准, 急需创新的低成本的焦炉烟囱气 NO_x 控制方法。研究介绍焦炉烟囱气 NO_x 的来源危害与生成机理, 综述 NO_x 排放控制技术方法; 提出低成本的焦炉烟囱气 NO_x 控制措施。

关键词: 低成本; 焦炉烟囱气; NO_x 控制

焦炉煤气在燃烧室内燃烧产生氮氧化物, NO_x 进入大气污染环境, 影响社会经济的发展。发达国家焦炉烟囱气 NO_x 排放控制标准是质量浓度不大于 500mg/m³, 随着我国经济的快速发展, 对焦炉排放 NO_x 制定控制标准。我国部分地区焦炉烟囱气 NO_x 排放标准限值 1500mg/m³; 多数在用焦炉烟囱气 NO_x 排放量为 600–1800mg/m³。现有焦炉烟囱气 NO_x 控制技术分为燃烧中与燃烧后控制技术, 燃烧中控制技术包括分段加热等技术, 需要在焦炉设计阶段做好安排, 目前缺乏有效的实用方法装置。燃烧后控制技术采用催化分解技术对焦炉废气 NO_x 分解转化和处理, 运行费用较高。本文研究燃烧中控制技术装置通过贫化空气控制焦炉烟囱气 NO_x 含量。

1 焦炉烟囱气 NO_x 排放控制分析

1.1 炼焦工艺

煤化工是以煤为原料通过化学变化转化为燃料加工过程, 炼焦化学是贯穿于人类冶金发展历史的重要工艺, 焦炭在高炉炼铁、铁合金冶炼等过程中起到还原金属氧化物等作用, 焦炭主要来源为煤在焦炉中经过 1000℃ 的 24h 干馏过程, 1340–1360 随着环保要求的日益严格, 土焦因污染严重作为历史遗留过渡生产被严令禁止。无回收焦炉受限于无化学产品回收附加价值、维护成本高等缺陷。《炼焦化学工业污染物排放标准》规定焦炉固定污染源排放标准。

炼焦是配煤在高温下干馏过程, 煤的焦化遵循有机化合物的热裂解规律, 350–400℃ 低温过程以裂解反应为主, 形成 CO 及甲烷等烃类, 上阶段产物进行持续裂解, 部分不饱和键发生加氢反应, 胶质体进入缩聚反应阶段, 随着温度升高生成分子量较小的芳香结构形成大分子量稠环结构, 半焦最终向焦炭转变。我国淘汰土焦炉及改良焦炉, 现代大型机焦由碳化室

和燃烧室组成, 荒煤气经化产回收工段回收有价值化学品后作为焦炉煤气进入燃烧室燃烧提供所需热量, 燃烧中荒煤气发生窜漏进入燃烧室使得焦炉烟道成分复杂。大型机械焦炉根据装煤方式分为顶装式和捣固式, 碳化室结束结焦周期后装煤车提起加煤孔进行加煤作业, 依据残存煤量进行下移孔加煤作业。捣固式焦炉使用捣固车对粉煤进行捣固作业形成煤饼。顶装式焦炉出焦品质性能优异, 捣固焦炉炼焦煤适用煤种广泛。炼焦过程污染充分复杂, 焦炉污染排放部位分为有组织 and 无组织排放, 无组织排放受操作管理等多种因素影响。

1.2 NO_x 排放物的来源与危害

NO_x 是含氮氧元素化合物的总称, 自然和人为排放是产生 NO_x 的重要途径, 自然排放指土壤中有有机物在微生物作用下分解, 自然界的氮循环具有自我平衡调节能力, 人为排放是工业生产等活动引起 NO_x 排放。化石能源燃烧产生 NO_x 在人为排放中占有很大比重。根据燃烧中生成 NO_x 机理分为热力型、燃料型与快速型 NO_x。目前我国通过采取系列措施在热力型和快速型 NO_x 排放控制上取得长足进步, 燃煤电厂燃烧锅炉缺乏匹配的脱硝装置, 如何减少 NO_x 排放是目前学者面临的重要难题。

人类生存环境中 NO_x 主要来自自然与人为方面, 人为方面包括燃料燃烧、机动车排放尾气等。氮氧化物是造成大气污染的主要来源, 对人类生产生活和社会环境带来巨大危害。氮氧化物危害分为对人体健康与环境方面, 通过呼吸系统进入人体的 NO 降低血液运输氧气能力; NO_x 进入人体造成呼吸系统的病变。NO_x 在空气中转化生成硝酸盐颗粒物, 导致区域降水出现酸雨现象。NO 与 O₃ 反应生成 NO₂ 对臭氧层造成破坏。NO_x 与大气碳氧化合物生成光学烟雾对人体健

康产生危害。 NO_2 是有刺激性有毒气体, 空气中 NO_2 进入人体损害呼吸道, 形成硝酸影响肺部毛细血管正常生理机能。 NO_x 可以与 SO_2 发生化学反应形成酸雨腐蚀建筑物, 改变土壤酸碱度, 降低土壤肥力造成减产。

1.3 NO_x 排放控制措施

NO_x 的生成机理形成成熟的理论体系, 按形成方式分为热力型、快速型与燃料型。热力型 NO_x 主要指空气中氮气在高温下氧化生成 NO_x , 热力型 NO_x 往往产生于火焰偏下部高温区域。影响热力型 NO_x 产生因素包括氧浓度与温度。快速型 NO_x 产生主要是来源于燃料 CH 化合物在高温下易分解物 CH_i 自由基暴露在空气中, 快速型 NO_x 生成速度快, 生成 NO_x 量与所处环境压力 1/2 次方成正比。燃料型 NO_x 产生主要是含有 N 元素有机化合物在高温下发生裂解产生 CN 等氧化生成 NO_x 。控制 NO_x 排放措施包括燃烧前与燃烧中后阶段。

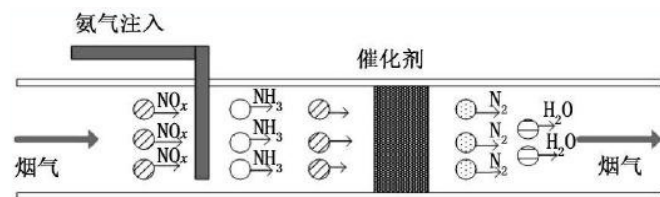


图 1 SCR 反应原理示意图

燃烧前控制是对燃料进行处理减少反应物中 N 的含量, 燃烧前控制需要对燃料进行脱 N 处理, 目前在应用实验中取得良好效果, 由于运行成本等原因广泛应用有待研究。燃烧中控制是通过系列措施在燃烧过程控制 NO_x 的产生, 燃烧中控制技术成熟取得系列成果, 目前常见的燃烧中控制 NO_x 产生技术包括烟气循环技术、分段燃烧技术、浓淡偏差燃烧等。烟气循环与分段燃烧技术可同时使用更好地降低 NO_x 的产生。分段燃烧和烟气循环技术结合在焦炉实际生产中应用成熟。燃烧后控制是燃烧后对产生烟气处理减少 NO_x 排放, 目前我国使用较多的脱硝技术包括 SCR 及 SNCR, 选择性催化还原法是使用还原剂将 NO_x 还原为 N_2 , 要求不能与其他类型气体发生反应。SNCR 在 850–1100℃ 范围内将含氨基还原剂喷入炉内生成氨气。热电厂等采用脱硝技术减少 NO_x 的排放, 焦炉烟气温度较低烟气成分复杂, SO_2 存在对脱硝具有负作用。

2 低成本 SCR 脱硝催化剂研究

煤炭是世界一次能源的重要部分, CO 是大气中

温室气体的主要成分, 大气中温室气体浓度增加是引起全球变暖的重要原因。化石燃料在今后能源结构中占据主导地位, 导致能源相关的 CO_2 排放量持续增长。 NO_x 是主要大气污染物, 煤燃烧是造成 NO_x 污染的主要来源, 电站锅炉运行中燃烧型 NO_x 占系统生成总量的 80%。粉煤燃烧中 NO 生成是复杂的化学反应过程, 涉及到焦炭与 NO 的反应、挥发分与 NO 的反应等。随着现代光谱技术的发展, 烟气分析技术更加多元化, 烟气分析技术分为电化学法与溶液吸收法等。

SCR 技术概念最早始于 50 年代, 新世纪后烟气脱硝技术迅速发展, 许多发达国家在进行 SCR 烟气脱硝前采用低 NO_x 燃烧器减少 NO_x , 可以降低 SCR 的投资运行费用。SCR 脱硝催化剂按工作温度分为高中低温脱硝催化剂, SCR 脱硝催化剂只能在高于 320℃ 的烟气下运行, 中温 SCR 催化剂系统只有安装在脱硝除尘装置上游才能利用烟气高温脱除 NO_x 。使用 SCR 催化剂多为由国外进口技术生产蜂窝式脱硝催化剂。由于我国电厂在设备检修时有低温负荷运行阶段, 空气预热器烟气温度通常是低于现有工艺设计值。催化剂是 SCR 脱硝技术的核心, 脱硝催化剂投资占脱硝工程投资的 40%, 催化剂制备是制约脱硝技术国产化的唯一因素。催化剂的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$ 活性成分大约占 10%, 国外生产的 TiO_2 载体比国产性能好。

$\text{NH}_3\text{--SCR}$ 脱硝工艺化学反应机理复杂, 化学反应式为 $4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$, 烟气中的 NO_x 反应只能在 980℃ 左右高温下进行。催化剂反应下适合燃煤电厂锅炉省煤器温度范围 320–430℃。实际工程应用中发生不利反应使得烟气中含有有害气体 SO_2 和部分水蒸气。反应中生成 NH_4HSO_4 具有黏性, 对 SCR 系统下游设备产生腐蚀增大其气阻。目前工业上成熟有效的脱硝催化剂为粉末催化剂, 由于粉末颗粒状催化剂易造成床层压降堵塞催化剂床层, 存在装卸不便等缺点。要求 SCR 脱硝催化剂需要具备优异的脱硝活性及良好的抗中毒稳定性。SCR 整体式催化剂有基底载体与活性组成, 蜂窝型 SCR 脱硝催化剂因其压降低及优异的机械强度等优点广泛应用于 SCR 反应系统。纤维材料等可作为 SCR 整体式催化剂中基底材料。

目前成型 SCR 催化剂大部分为蜂窝式, 采用混合渗入的方式挤出成型。SCR 脱硝催化剂活性组分主要分为贵金属与过渡金属氧化物, 贵金属脱硝催化剂活性组分包括 Pt, Au 等。 N_2 选择性较差, 目前仅用于低温烟气中 NO_x 的脱除。高效脱硝催化剂是 SCR 技

术的核心,目前我国 NO_x 排放量达2000万t/a,燃煤电厂等对脱硝催化剂需求高涨。烟气脱硝催化剂工业使用寿命为2~3年,对剧毒重金属氧化物无害化耗费的经济成本,研究中采用锰氧化物具备较好的脱硝催化性能,但脱硝反应中生成硫酸物种对催化剂活性具有抑制作用。现阶段国内外对铁基脱硝催化剂研究主要包括采用不同制备方法将铁离子负载到分子筛上生成SCR脱硝催化剂,将不同铁源 FeO_x 与其他金属混合形成金属氧化物。

3 低成本焦炉烟囱气 NO_x 控制技术

焦化工业是我国传统煤化工的重要部分,煤炭高温干馏是煤加热到950~1050℃经干燥溶解收缩等理化阶段制成焦炭获得化工产品,随着国民经济的发展,钢铁工业进入快速发展时期,由于技术装备水平提高,国内钢铁产量大幅度提高,焦炭产量不断提升。国家计划淘汰落后焦炭产能,焦化企业是重污染单位,炼焦时干馏需要热量靠回炉煤气供给,我国每年排出带 NO_x 的烟气约7000亿 m^3 ,炼焦中将煤加入碳化室由燃烧室供给热量,煤转化生成焦炭等产品,粗脱硫净化后焦炉煤气约58%。

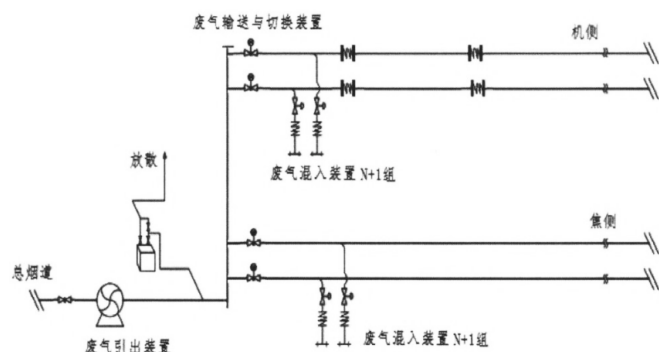


图2 焦炉烟囱气 NO_x 控制装置

为促进炼焦化工生产工艺的进步,国家环保部发布GB16171-2012标准对焦炉烟囱气污染物作出限定,国家发改委等针对大气污染问题出台新的排放标准。焦炉烟囱气中 NO_x 形成机理为温度热力型与含N组分燃料型 NO ,大多数焦炉温度热力型 NO 对废气中的 NO_x 贡献率达95%以上。焦炉煤加热时燃烧温度高于1300℃烟囱废气 NO_x 含量迅速增加。本文研究专利装置将烟道废气吹入风门,淡化燃气和氧气浓度,降低实际燃烧温度,实现控制烟囱气 NO_x 排放量。装置通过系统工业化设计接近第二代装置存在的细节缺陷,由废气引出装置、混入装置等部分组成。废气引出装置利用风机将焦炉烟道废气从焦炉烟道中引出,烟道

废气与风门吸入空气混合经预热进入燃烧室。

侧装捣固焦炉装煤除尘系统由沿焦侧炉柱顶部敷设集尘开关、燃烧型导烟车等组成。侧装捣固焦炉装煤地面除尘工艺取消焦油吸附系统,有效解决焦油吸附装置内焦炭结块不能及时清理造成阻塞等问题。废气引出装置包括引风机、出口管道等组成,引出风机选型与焦炉大小有关,需要选用耐高温风机。风机需配置变频调速器调节废气量,装置由4台自动切断阀构成,前端与风机出口总管连接。自动切断阀采用耐高温硬密封蝶阀,实现废气混入与空气风门的同步切换。每座焦炉配置N+1套废气混入装置,装置由废气支管与混风法兰等构成,下端接入废气开闭器对应的风门内。电控仪表装置用于风机输出压力控制等可灵活配置,装置投运需进行调试实现稳定运行。

4 结语

随着经济的不断发展,我国能源工业迅速发展,煤炭是重要的化工原料,我国焦炭产量占世界产量的60%以上,炼焦对人类社会生活发展起到很大的促进作用,煤的大量开采运用到很多方面。 NO_x 排放造成大气污染严重影响人们的生活,近年来环境问题引起社会的持续关注,国家控制污染物排放标准日益严格,许多焦化企业采用 NO_x 排放控制技术存在排放超标问题。燃煤电厂减排 NO_x 方法包括增加脱硝设备与燃烧调整,本文研究装置第一二代技术在某2×5孔5.5m焦炉运行6个月,焦炉烟囱气 NO_x 排放量降低到300 mg/m^3 左右。每孔碳化室约2万元,每年运行费用约100万元。

参考文献:

- [1] 王凯. 分析焦炉烟气 SO_2 排放整改措施[J]. 清洗世界, 2021, 37(08): 17-18+20.
- [2] 王玉兴, 吴礼云. 关于实现焦炉煤气用户烟气 SO_2 超低排放的探讨[J]. 冶金动力, 2020(12): 24-25+28.
- [3] 郑琥, 李逢玲, 王生荣, 闫宸铭. 利用焦炉煤气组合脱硫技术实现烟气 SO_2 达标排放[J]. 煤化工, 2020, 48(03): 9-13.
- [4] 商书粉. 一种复热式焦炉烟囱气氮氧化物控制系统的废气混入与交换装置, 中国: CN210314113U[P]. 2020-04-14.
- [5] 马银华, 赵恒波, 党平, 崔晓波. 鞍钢鲅鱼圈7m焦炉烟气 SO_2 排放指标控制实践[J]. 鞍钢技术, 2019(03): 35-38.
- [6] 刘志成. 控制焦炉烟气中的 SO_2 和 NO_x 排放的探索[J]. 能源研究与管理, 2018(02): 56-57+66.