

2021年第四期全国炼铁装备工艺技术协同发展论坛

焦炉烟气 S D S 干法脱硫及 S C R 中低温脱硝技术

孟庆波

中钢集团鞍山热能研究院有限公司

炼焦技术国家工程研究中心

2021年7月26日 水城



目 录

CONTENTS

1

背 景

2

SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

3

SDS工艺固废配煤及SDA工艺

4

结 语

目录

CONTENTS

1

背景

- 焦炉烟气是焦炉生产中产生的燃烧废气
 - ✓ 污染物成分非常复杂
 - 粉尘
 - 二氧化硫
 - 氮氧化物
 - 直接排放会对大气环境造成极大的污染，导致雾霾产生

● 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

✓ 成分复杂多样—焦炉或高炉煤气在焦炉燃烧室燃烧后的产物

- 主要包括二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、硫化氢、甲烷、焦油以及粉尘颗粒等，都是造成大气污染的物质
- 焦炉烟气的成分及其含量会由于生产因素和配煤因素的影响而产生变化—炼焦生产工艺，加热制度，加热燃料种类，焦炉密封性，入炉煤指标等都会对焦炉烟气成分及其含量带来影响

● 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

✓ 温度较低

- 焦炉烟气温度较低，一般在 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，如果采用热值较低的高炉煤气进行焦炉加热，则烟道废气温度会更低，达到 200°C 以下，有低达 $\sim 170^{\circ}\text{C}$

- 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

- ✓ 污染物浓度高、数量大

- 主要污染物二氧化硫的含量最高可达到 $\sim 800\text{mg}/\text{m}^3$
- 氮氧化物含量差别大： $400\text{mg}/\text{m}^3 \sim 1200\text{mg}/\text{m}^3$

- 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

- ✓ 烟气污染物含量波动大

- 由于焦炉生产工艺的原因，焦炉烟气组分并非是持续不变的，会因各种原因出现周期性波动

- 当交换机换向操作，交换旋塞处于关闭时

- 焦炉生产每班按计划停产检修时

- 焦炉烟气中的二氧化硫和氮氧化物含量都会急剧下降

- 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

- ✓ 焦炉烟囱必须处于热备状态

- 为避免烟气净化设施故障时影响焦炉正常生产，不造成严重的环境污染，焦炉烟囱必须长期处于热备状态
- 经过脱硫脱硝后烟道烟气温度必须高于 130°C 且不低于烟气露点温度，才可直接回到原烟囱，否则需要对烟气加热后才可回到原烟囱。

- 焦炉烟道废气的特点及净化处理难点

- ✓ 二氧化硫对低温脱硝环节的影响

- 焦炉烟气中部分 SO_2 在SCR催化剂的作用下会转化为 SO_3 ，在 $180^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 范围内， SO_3 极易与氨气发生反应生成易潮解的硫酸氢铵，并粘附在催化剂和设备表面，进而影响脱硝催化剂和脱硝设备的使用效果。
- 在脱硝之前必须要先进行脱硫，尽量使烟气中的硫含量降到最低。

● 焦炉烟道气排放标准

排放标准	基准氧含量/%	污染物项目/mg/m ³		
		颗粒物	二氧化硫	氮氧化物
炼焦化学工业污染物排放标准（GB16171-2012）/表5 大气污染物排放限值/焦炉烟囱		30	50	500
炼焦化学工业污染物排放标准（GB16171-2012）/表6 大气污染物特别排放限值/焦炉烟囱		15	30	150
钢铁企业超低排放限值/炼焦/焦炉烟囱	8	10	30	150

- 焦炉烟道废气脱硫脱硝不同工艺特点
 - ✓ 焦炉烟气脱硫工艺技术分为湿法、半干法和干法三种工艺
 - SICS 法催化氧化(有机催化法)脱硫脱硝工艺
 - 喷雾旋转半干法 (SDA) 脱硫
 - 碳酸氢钠干法 (SDS) 脱硫

✓ 焦炉烟气脱硫工艺技术分为湿法、半干法和干法三种工艺

- SICS 法催化氧化(有机催化法)脱硫脱硝工艺

- 将焦炉烟气喷水降温至 150°C 下，经过强氧化剂（臭氧或双氧水）时，NO 转化为易溶于水的高价氮氧化物生成亚硝酸（ HNO_2 ）

- 烟气中的 SO_2 和 NO_x 溶解在水里分别生成 H_2SO_3 和 HNO_2 实现焦炉烟气的脱硫脱硝

- 脱硫脱硝的副产物硫酸铵和硝酸铵经干燥结晶作为产品

- 工艺特点是脱硫效率高，氨逃逸低，实现低温脱硝，烟气波动适应性强

- 缺点是烟气温度需降低到 150°C 以下

✓ 焦炉烟气脱硫工艺技术分为湿法、半干法和干法三种工艺

• 喷雾旋转半干法（SDA）脱硫

— 浓度约 25% 的脱硫剂碳酸钠浆液 进入脱硫塔雾化器（10000 r/min 高速旋转雾化）中被雾化成约 50 μm 的雾滴，与烟气中的 SO_2 充分接触并反应生成 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 ，雾滴在吸收 SO_2 的同时被塔内 180~210 $^{\circ}\text{C}$ 的烟气迅速蒸发干燥，少量未反应完的粉末（碳酸钠粉末）则由烟气夹带进入后续除尘器进一步捕集并重新配入脱硫浆液制备系统，使脱硫剂得到充分利用。

— SDA 半干法脱硫是目前焦化行业脱硫脱硝组合工艺中应用较多的技术。

— 脱硫效率在 90% 以上

— 脱硫副产物为干态，无废水产生

— 烟气温降低 10~20 $^{\circ}\text{C}$

✓ 焦炉烟气脱硫工艺技术分为湿法、半干法和干法三种工艺

- 碳酸氢钠干法（ SDS ）脱硫

- 将高效脱硫剂碳酸氢钠（小于 $20\mu\text{m}$ ）均匀喷射在脱硫反应区域内

- 脱硫剂在脱硫反应烟道内被热激活，比表面积迅速增大，与烟气中的 SO_2 等酸性物质发生物理、化学反应，使烟气中的 SO_2 等酸性物质被吸收净化

- 脱硫副产物为干态

- 温降很小

- 焦炉烟道废气脱硫脱硝不同工艺特点

- ✓ 焦炉烟气脱硝工艺技术分为

- 中低温选择性催化还原（ SCR ）技术
- 活性焦技术（一体化脱硫脱硝）
- 氧化脱硝技术

● 焦炉烟道废气脱硫脱硝不同工艺特点

脱硫脱硝工艺技术	湿法/半干法脱硫 /+SCR	活性焦	SDS+SCR
稳定达标	√	√	√
低投资/低运行费/少检修易操作	×	×	√
少固废/易处理	~	~	~
排烟温度高	×	~	√

目 录

CONTENTS

2

SDS + SCR工艺在焦化烟气治
理中应用

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS 脱硫工艺原理

✓ SDS 干法脱硫技术

- 将高效脱硫剂碳酸氢钠（小于 $20\ \mu\text{m}$ ）均匀喷射在脱硫反应区域内
- 脱硫剂在脱硫反应烟道内被热激活，比表面积迅速增大，与烟气中的 SO_2 等酸性物质发生物理、化学反应，使烟气中的 SO_2 等酸性物质被吸收净化

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS 脱硫工艺原理

✓ SDS 干法脱硫技术

➤ 完成的主要化学反应为:

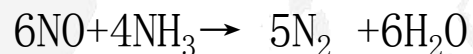
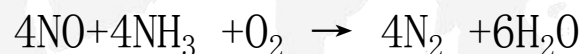
- $2\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SCR脱硝工艺原理

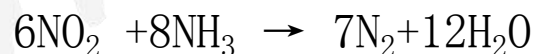
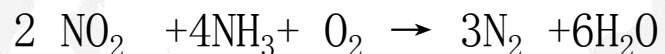
✓ 在 SCR 反应器内 NO_x 通过以下反应被还原:

➤ NO 参与的反应如下:



当烟气中有氧气时, 反应第一式优先进行

➤ NO_2 参与的反应如下:



2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

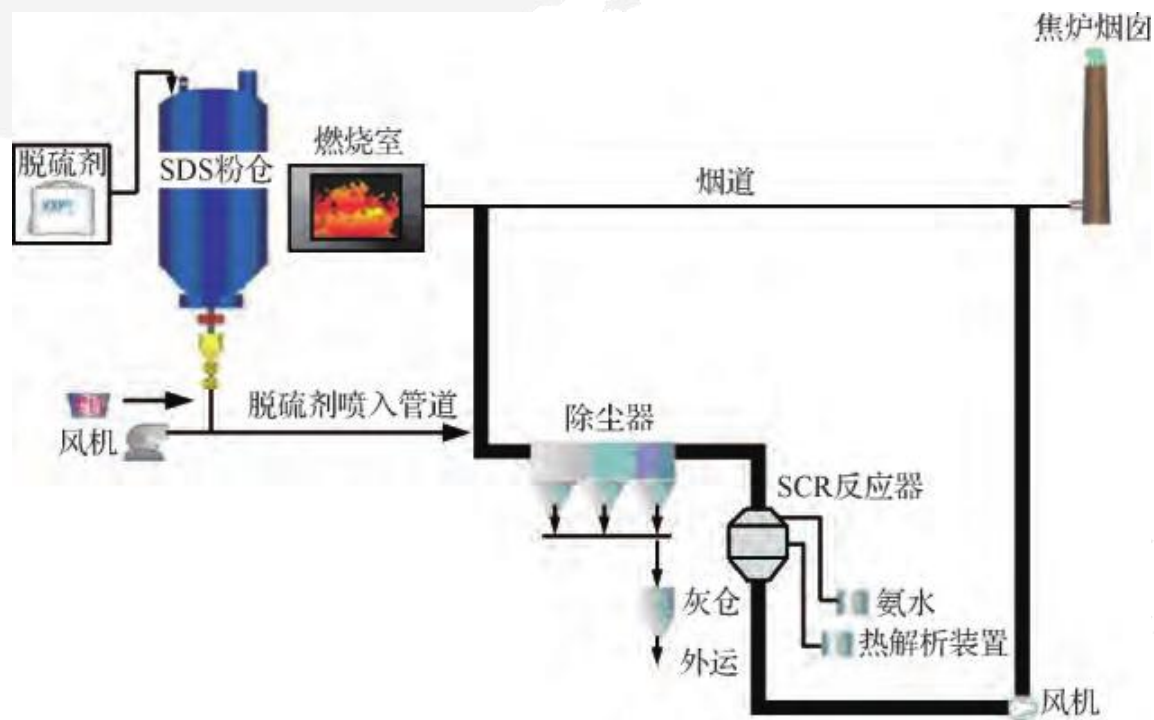
● SDS + SCR脱硫脱硝工艺路线

- ✓ 焦炉烟气 → SDS 脱硫系统 → 布袋除尘系统 → 中低温 SCR 脱硝系统 → 烟囱排放
- 经吸收 SO_2 并干燥的含粉料烟气进入布袋除尘器进行进一步的脱硫反应及烟尘净化
- 脱硫除尘后的烟气进入中低温 SCR 反应器脱除 NO_x

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

- SDS + SCR脱硫脱硝工艺路线

- ✓ SDS + SCR工艺流程图



常治铁, SDS + SCR工艺在焦炉烟气脱硫脱硝中的应用, 中国冶金, Vol. 29, No. 10, p65-70

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS+SCR工艺特点

- ✓ 焦炉烟气 SDS 干法脱硫技术系统简单、投资较低，设备可靠性高，脱硫效率较高，运行费用较低，烟气温降小易于与SCR中低温脱硝工艺衔接，所产生的固废量少、易于处理
- ✓ 焦炉烟气中低温SCR工艺成熟，催化剂寿命较长、脱硝效率较高，满足排放要求。反应温度窗口较低能与 SDS 干法脱硫烟气匹配，烟气不需要二次加热，能耗低

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS+SCR工艺实施案例 鞍钢焦炉烟气脱硫脱硝新技术获行业青睐

【本刊讯】由鞍钢集团工程技术公司消化吸收再创新集成首创的“**SDS干法脱硫工艺技术+中低温SCR脱硝技术**”，在近日召开的**2018焦炉烟气脱硫脱硝前沿技术推介会（鞍山）**上得到与会专家的高度认可。“**SDS干法脱硫工艺技术+中低温SCR脱硝技术**”是鞍钢针对废气达到超低排放要求所强力打造的一项新技术。该项技术由鞍钢集团工程技术公司借鉴外国技术原理，经过消化吸收再创新集成，**在焦化行业属首创，具有系统简单、操作方便、成本低、效率高等特点，在鞍钢股份炼焦总厂实施后，运行指标完全满足国家环保排放要求，已达到了国内行业先进水平。**推介会上，与会专家对此项技术的性能进行了综合考察，一致认为该技术能够有效应对超低排放要求，且具有前瞻性与先进性。

目前，**鞍钢集团的18座焦炉已率先采用此技术实施脱硫脱硝建设**，预计全面完成脱硫脱硝改造后，将为当地的环境提供有力保障，让天更蓝、草更绿、水更清。（清影）

中国设备工程 2018.06（上）

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

- SDS+SCR工艺实施案例

鞍钢股份有限公司炼焦总厂 8号焦炉烟气脱硫脱硝

8号焦炉烟气条件

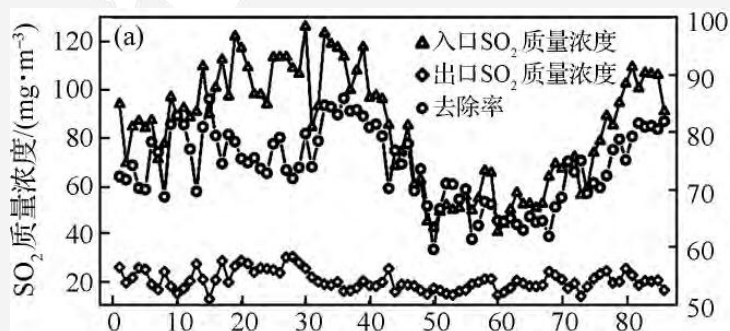
烟气量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	烟气温度 / $^{\circ}\text{C}$	烟气成分 (质量浓度) / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		
		SO_2	NO_x	粉尘
14.8×10^4	$180 \sim 210$	$20 \sim 160$	$300 \sim 730$	小于30

常治铁, SDS + SCR工艺在焦炉烟气脱硫脱硝中的应用, 中国冶金, Vol. 29, No. 10, p65-70

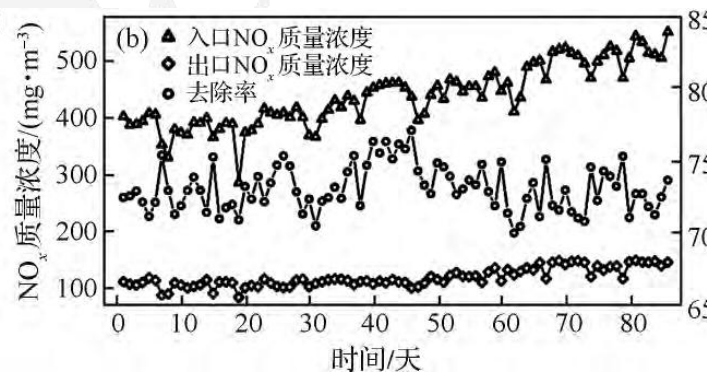
2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS+SCR工艺实施案例

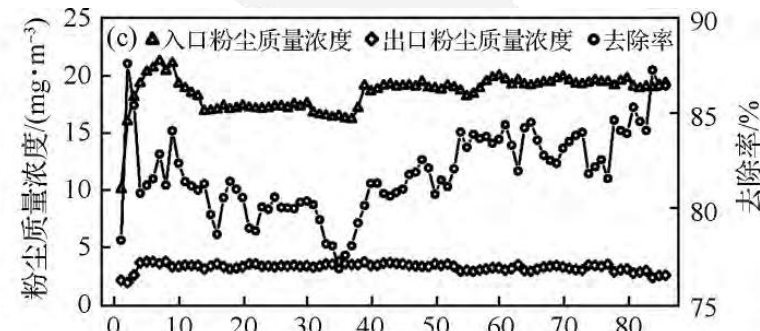
鞍钢股份有限公司炼焦总厂 8 号焦炉烟气脱硫脱硝



(a) S O 2 去除效果;



(b) N O x 去除效果;



(c) 粉尘去除效果。

SDS + SCR工艺实际运行

常治铁, SDS + SCR工艺在焦炉烟气脱硫脱硝中的应用, 中国冶金, Vol. 29, No. 10, p65-70

2 SDS + SCR工艺在焦化烟气治理中应用

● SDS+SCR工艺实施案例

鞍钢股份有限公司炼焦总厂 8 号焦炉烟气脱硫脱硝

✓ 焦炉烟气中SO₂的处理效果

- 入口 SO₂ 质量浓度平均为 8 3 . 8 4 mg/m³

- 出口 SO₂ 质量浓度低于 3 0 mg/m³

➤ 去除率最高可达到 8 5 . 9 1 %。

✓ 焦炉烟气中 NO_x 的处理效果

- 平均入口质量浓度为 4 3 9 . 6 7 mg/m³

- 可以保证出口质量浓度低于 1 5 0 mg/m³

✓ 焦炉烟气中粉尘的处理效果

- 平均入口质量浓度为 1 8 . 4 3 mg/m³

- 去除率基本保持在 8 5 % 左右。

➤ “ S D S + S C R ” 工艺烟气脱硫脱硝系统能够实现预期的目标需求，在结合经济性的同

时可以满足所在地区的规定排放限值。

常治铁，SDS + SCR工艺在焦炉烟气脱硫脱硝中的应用，中国冶金，Vol. 29, No. 10, p65-70

目 录

CONTENTS

3

SDS工艺固废配煤及SDA工艺

3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

- 目前焦化企业脱硫工艺主要为干法脱硫、湿法脱硫、半干法脱硫，按脱硫剂一般分为石灰法、氧化镁法、钠法、双碱法、氨法等，
- 各种脱硫工艺及脱硫剂各有优缺点，在脱除焦化烟气中硫化物的同时也相应的产生一定量的脱硫灰，一般钙基脱硫剂所产生的钙基脱硫灰可以直接添加到石膏中作为产品出售，而钠基脱硫灰其性质被定义为危险废物而不能随意处理。

3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

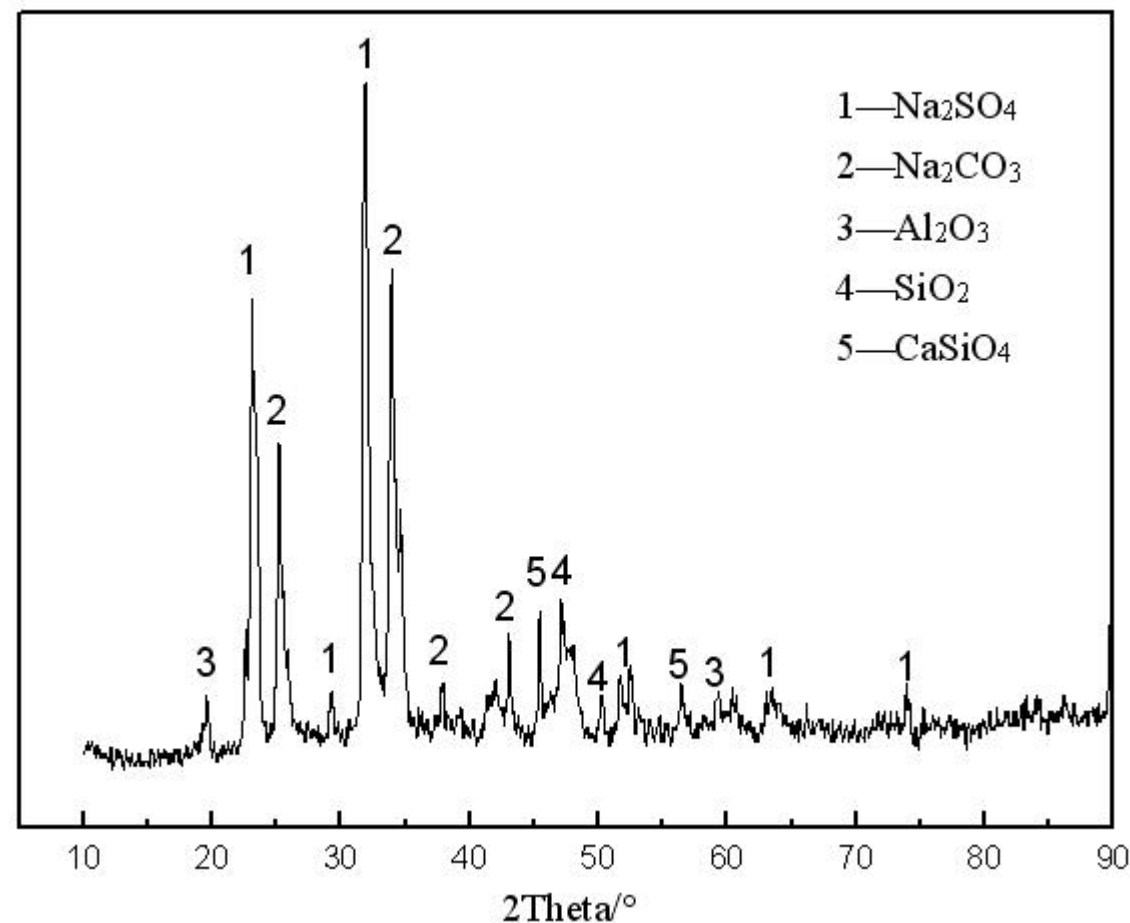
- 钠基脱硫工艺是利用氢氧化钠或碳酸钠、碳酸氢钠与二氧化硫较强的反应能力，具有脱硫效率高，可吸收酸性气体、投资少、占地小等特点，避免了钙基脱硫剂效率低、易结垢的不足。
- 焦化烟气采用此工艺进行脱硫后，会产生少量的脱硫灰，其组成以钠盐为主，属于固体废物。规模为100万吨产能焦化企业，每年可产生钠基脱硫灰1500吨。若均匀回配到炼焦煤中，约占炼焦煤的0.12%。

3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

- 采用配煤方式将脱硫灰配入到炼焦煤中，钠盐等碱金属会增加焦炭中碱金属的含量。碱金属对焦炭的溶损反应具有明显的催化作用，在一定程度上降低焦炭的强度和块度，对高炉冶炼有不利影响。但焦化厂脱硫灰的产量较小，回配占比较低，控制配加量可降低对焦炭质量的影响。在没有其他处理方法时，采用此方式可以处理掉该危险废物。

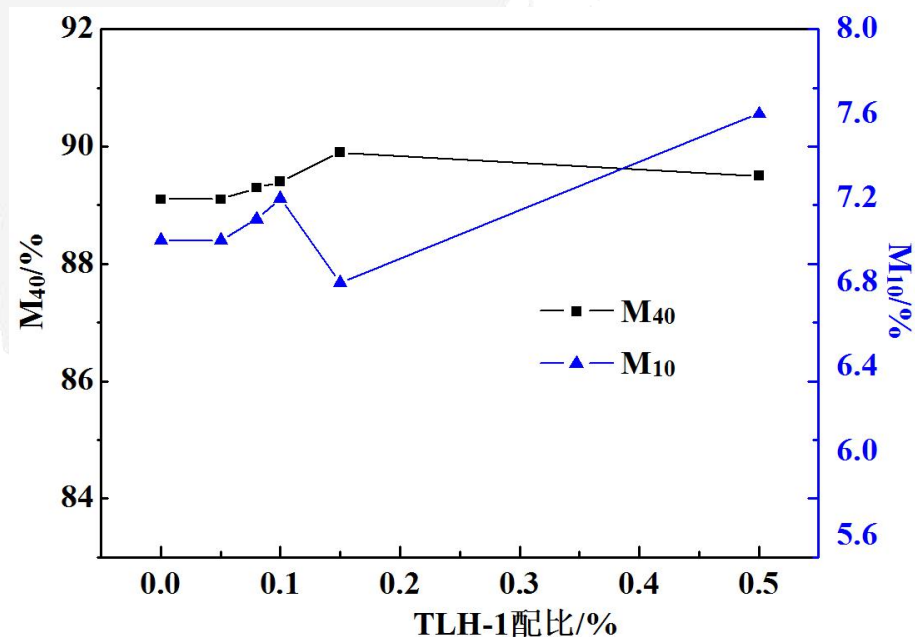
3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

- 采用XRD对脱硫灰成分进行定性发现，脱硫灰中含有 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaSiO_4 等成分。
- 测定各成分含量以 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 为主，各占26.95%、59.85%。
- 脱硫灰在炼焦条件下，仅能分解出水、 CO_2 ，对焦炉煤气影响很小。



3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

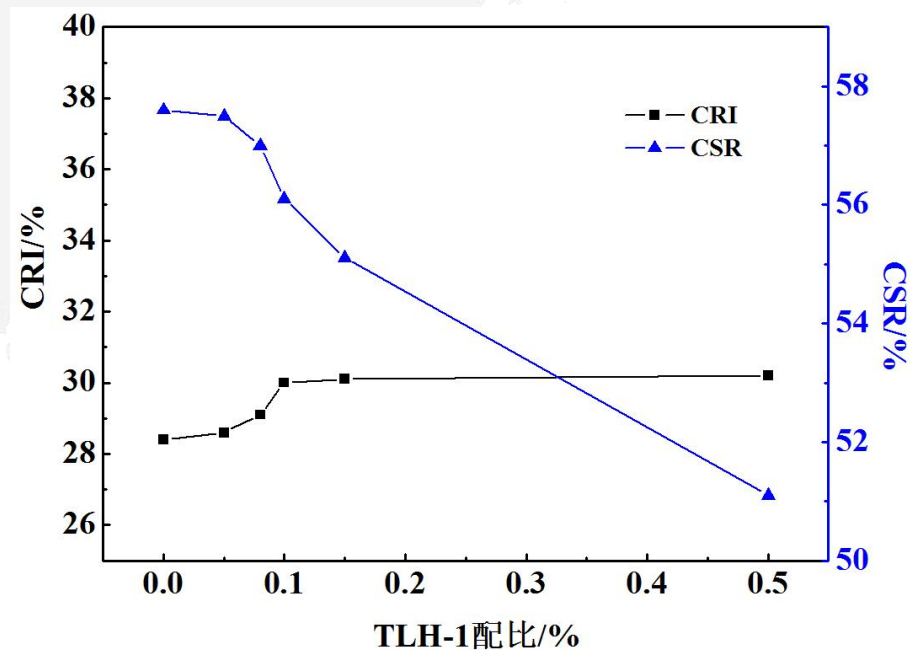
- 脱硫灰配入量对焦炭机械强度的影响



脱硫灰配入量对焦炭机械强度的影响

3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

- 脱硫灰配入量对焦炭热态强度的影响



脱硫灰配入量占
炼焦煤 $\leq 0.15\%$

脱硫灰配入量对焦炭机械强度的影响

3 SDS工艺固废配煤及SDA工艺

- SDA干法脱硫工艺技术
 - ✓ 针对SDS方法存在脱硫废渣（固废）以水溶性钠盐为主（~78%），易造成二次污染，下游客户接受度不高
 - ✓ 采用高活性氢氧化钙取代碳酸氢钠进行干法脱硫
 - 工艺过程基本相当—SDA+SCR
 - 脱硫废渣（固废）--硫酸钙、亚硫酸钙、氢氧化钙为主，下游客户接受度与半干法相当
 - 开发中，更多选择

目录

CONTENTS

4

结 语

4 结语

1

焦炉烟道气脱硫脱硝主流工艺是干法，工艺趋于成熟

2

SDS+SCR是焦炉烟道气脱硫脱硝较好的工艺技术

3

脱硫剂、脱硝催化剂技术已逐步成熟，供应有保障

4

未来关注固废处理或循环利用，开发新工艺技术

THANK YOU !

孟庆波 博士 博士生导师

中钢集团鞍山热能研究院有限公司 副院长

炼焦技术国家工程研究中心 常务副主任

中国炼焦行业协会焦炭煤资源专业委员会 主任

中国炼焦行业协会专家委员会 首席专家



13604203420



meng123qb@sina.com



<http://www.rdte.cn/>