

工业硅清洁生产技术研究 and 应用

郑小宁

浙江新安化工集团股份有限公司

DOI: 10.12238/ems.v5i2.6074

[摘要] 对两种清洁生产技术进行了对比研究,以33000kVA工业硅电炉清洁生产为例,提出以高活性消石灰为脱硫剂的干法脱硫、反吹清灰的负压大布袋和低温选择性催化还原技术(SCR)脱硝的组合技术路线,流程简洁,系统阻力低,能高效经济地达到超低排放指标,以期为相关人员提供参考。

[关键词] 工业硅电炉; 烟气脱硫; 烟气脱硝; 布袋除尘器; 超低排放

Research and Application of Industrial Silicon Clean Production Technology

Zheng Xiaoning

Zhejiang Xin'an Chemical Group Co., Ltd

[Abstract] A comparative study was conducted on two types of clean production technologies. Taking the clean production of 33000kVA industrial silicon electric furnace as an example, a combination technology route of dry desulfurization using highly active slaked lime as desulfurizer, negative pressure large cloth bag for back blowing cleaning, and low-temperature selective catalytic reduction (SCR) denitrification was proposed. The process is simple, the system resistance is low, and the ultra-low emission indicators can be efficiently and economically achieved, in order to provide reference for relevant personnel.

[Key words] Industrial silicon electric furnace; Flue gas desulfurization; Flue gas denitrification; Bag dust collector; Ultra low emissions

引言

工业硅是高纯的硅石和碳素还原剂,在矿热电炉中采用连续式生产方法制得。工业硅电炉污染物排放目前参照执行的标准为《铁合金工业污染物排放标准》(GB28666—2012)、《大气污染物排放标准》(GB16297—1996)和《工业炉窑大气污染物排放标准》[3](GB9078—1996),SO₂、NO_x和颗粒物排放浓度最低限值分别为550mg/m³、240mg/m³和100mg/m³。已公布的团体标准《工业硅生产大气污染物排放标准》(T/CNIA0123—2021)中SO₂、NO_x和颗粒物的特别排放浓度限值分别为150mg/Nm³、240mg/Nm³和50mg/Nm³,相比于燃煤电厂烟气的超低排放标准(SO₂、NO_x和颗粒物排放浓度限值分别为35mg/Nm³、50mg/Nm³和10mg/Nm³)宽松。由于地方环保政策的趋严及企业污染物排放总量的约束,部分工业硅企业已对电炉增设脱硫脱硝清洁生产设施,排放指标也向电力行业或其他非电行业的超低排放指标看齐。

1、电炉清洁生产技术

目前针对工业硅电炉清洁生产,可采用的工艺路线主要有

以下两种。

(1)负压大布袋除尘器+引风机+臭氧脱硝+湿法脱硫+烟囱(以下简称湿法净化工艺)。

湿法净化工艺中余热锅炉出口的烟气通过负压大布袋除尘器净化,除尘器出口烟气粉尘浓度降低至10mg/Nm³以下;经除尘后的烟气通过引风机升压,多台电炉烟气汇总后进入后端的臭氧脱硝和湿法脱硫系统进行处理,净化后的烟气通过塔顶烟囱或独立烟囱排放。由于湿法脱硫出口的烟气为绝热饱和温度(50~60℃),烟囱出口有白烟现象。湿法净化工艺的主要特点为除尘器采用单元制,臭氧脱硝及湿法脱硫采用多炉一塔,通常布置为一个车间4台硅炉,设置一套湿法脱硫系统及臭氧喷射系统。湿法脱硫一般采用钙基吸收剂,如石灰石、电石渣等。臭氧脱硝是通过臭氧O₃将烟气中的NO_x氧化成高价的N₂O₅。在脱硫脱硝一体化洗涤塔中,采用碱性吸收剂作为脱硫脱硝剂,烟气中的SO₂和被氧化生成的N₂O₅在洗涤塔中被洗涤脱除。该工艺中,由于N₂O₅被洗涤至洗涤液中,因此废水的处理是一大难题。

(2)干法脱硫+负压大布袋除尘器+低温选择性催化还原技

术(SCR)脱硝+引风机+烟囱(以下简称干法净化工艺)。干法净化工艺主要特点为采用干式脱硫脱硝,其核心是脱硫脱硝均在干态进行,且分开进行。干法脱硫是在负压大布袋除尘前的高温段,喷入活性较高的碱性吸收剂,对烟气中的SO₂进行脱除。碱性吸收剂可以采用小苏打或者高活性消石灰做吸收剂。由于采用干法脱硫工艺,烟气温降幅度小,为低温SCR脱硝提供了有利的温度场。经过除尘、脱硫后的烟气(烟温不低于160℃)进入低温SCR装置,NO_x被分解成无毒无害的N₂和H₂O。烟气脱硝采用的还原剂可以是液氨、氨水或者尿素,制成氨气后,通过稀释风送入SCR入口烟道。干法净化工艺路线中除尘、脱硫脱硝均采用单元制,即每台电炉设置一套。净化后的烟气可以设置独立烟囱排放;也可以多台电炉合并一个烟囱排放。干法脱硫布置在负压大布袋除尘器前端,吸收剂及脱硫副产物会进入微硅粉中,降低微硅粉纯度。由于采用纯干法工艺,烟气的排放温度较高,烟囱出口无可视白烟,视觉感观较好。

以上两种工艺路线均可以有效脱除工业硅电炉烟气中的NO_x、SO₂及粉尘,并满足超低排放指标的要求。湿法净化工艺中烟气降温需要消耗大量的水,亦需要设置废水处理系统,烟气排放温度低,白烟明显;同时臭氧脱硝属于氧化脱硝范畴,加重了废水处理的难度。由于工业硅项目大部分位于新疆、内蒙古、甘肃等西北地区,水资源匮乏,冬季寒冷,因此目前较少业主选择湿法净化工艺。干法净化工艺中脱硫脱硝反应过程均为纯干态,烟气排放温度高,无视觉污染。而且系统温降小,SCR运行温度可以控制不低于180℃,可有效保障脱硝效率。干法脱硫副产物及过剩的脱硫剂会进入微硅粉中,降低其纯度。目前工业硅行业微硅粉的综合利用大部分是作为建材原料,掺入钙基干法脱硫飞灰对其综合利用处置影响小。钠基干法脱硫飞灰均为可溶性盐,不利于在建材行业的应用。因此,建议选择采用高效钙基为脱硫剂的干法净化工艺作为工业硅电炉清洁生产主流工艺。

2、钙基脱硫剂的单布袋干法工艺

2.1 总体流程

采用钙基脱硫剂的单布袋干法工艺主要包括3个系统,即采用高效活性消石灰的干法脱硫、负压大布袋除尘器和低温SCR脱硝。钙基干法单布袋电炉清洁生产工艺总体流程如图1所示。

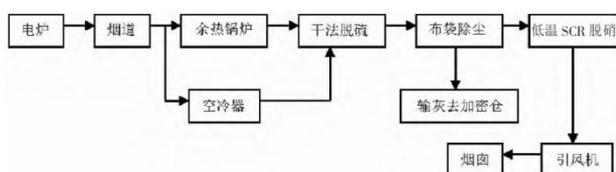


图1 钙基干法单布袋电炉清洁生产工艺总体流程

电炉出来的烟气首先经过余热锅炉(或空冷器)回收热量,经过降温的烟气进入干法脱硫;在除尘器前烟道内喷入高活性消石灰脱硫剂,烟气中SO₂与喷入的脱硫剂干粉在烟道及除尘器内充分混合反应,脱硫除尘后的烟气送入脱硝段,在低温催化剂的作用下,NO_x和喷入的氨空混合气体反应,生成无毒无害的氮气和蒸汽。脱硝后的烟气经烟囱排放至大气。

以33000kVA工业硅电炉为例,详述各系统组成。原始参数:烟气量22000Nm³/h,烟气温度200~220℃,入口粉尘、SO₂、NO_x浓度分别不高于8000mg/Nm³、250mg/Nm³、400mg/Nm³。烟气成分(体积):0.4%H₂O;19%O₂;2.5%CO₂;78.1%N₂。

2.2 钙基干法脱硫

钙基干法脱硫采用高活性消石灰为吸收剂,通过物理化学反应去除烟气中的酸性污染物;同时,还通过物理吸附去除一些无机和有机微量物质,钙基干法脱硫的核心是高活性氢氧化钙吸收剂的制备,龙净环保拥有完全自主知识产权的高性能消石灰生产线,主要性能指标(比表面积、孔容和粒径)优于国内外同类产品,高性能吸收剂性能对比如表1所示。目前高活性消石灰干法脱硫已在焦化厂的焦炉烟气脱硫和干熄焦烟气脱硫得到了推广应用,已有多套成功应用的案例。

表1 高性能吸收剂性能对比

参数	纯/(wt.%)	BET/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	D90/μm
LK-GPX-R1	≥88	≥20	≥0.10	≤10
LK-GPX-R2	≥88	≥38	≥0.20	≤10
国外高性能吸收剂	≥88	≥38	≥0.20	~45
国内某高性能吸收剂	~80	~35	0.11~0.14	>80
国内普通吸收剂	~80	10~12	0.06~0.09	>45

系统设置一个消石灰储仓,储仓底部设置卸料及输送设备。高活性消石灰通过罗茨风机(13m³/min,68kPa)正压气力输送,喷射进入除尘器前的烟道内。整个脱硫过程可分两个阶段:①在烟道喷入消石灰的运动混合过程脱硫反应。②被布袋拦截过程的静态反应。

2.3 负压大布袋除尘器

经过脱硫的烟气进入负压大布袋除尘器,其是整个工艺路线的核心。脱硫剂富集在滤袋表面,提供了烟气脱硫反应的二次场所,延长了脱硫反应时间,提高了脱硫效率。同时,脱硫除尘后的净烟气从净气室进入下游低温SCR,为脱硝的高效运行提供了可靠的屏障。

工业硅电炉烟气除尘器以往都是采用正压除尘器,引风机布置在除尘器前端,引风机无须考虑除尘器的阻力,烟气从除尘器顶部放散排放。但是由于正压除尘器烟气无法完全汇集去下游脱硝集中治理,不能满足目前全清洁生产的要求;同时正

压除尘器仅采用彩钢板维护,烟气温降大,不满足SCR脱硝的温度要求。基于上述因素,新建项目均采用负压除尘器,同时为了保证下游SCR催化剂的活性,除尘器采用保温设计。

由于微硅粉的粉尘较细较黏(小于 $0.5\mu\text{m}$ 占90%以上),除尘器滤袋采用聚四氟乙烯覆膜玻纤滤袋,由深层过滤改为表面过滤。由于覆膜滤料极小微孔的特性,可以将微硅粉完全捕集,并使滤袋更容易清灰脱离,以满足 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 的排放要求。

除尘器采用负压反吹形式,不采用脉冲清灰,以免粉尘沉降不下来,二次吸附造成滤袋阻力高。对于 33000kVA 电炉,分室反吹袋式除尘器设有22个或24个仓室,清灰是各仓室轮流进行的,每个仓室出口都设有排气阀和反吹阀。某仓室清灰时,该室的排气阀关闭,而反吹阀开启,反吹气体便由外向内通过滤袋,令滤袋收缩,积附于滤袋内表面的粉尘因此而被清落。当一个仓室清灰时,其他仓室仍处于过滤状态,清灰仓室的反吹气流进入这些仓室被净化。

为了保证系统的温降,除尘器需要采用保温结构,并通过严格的制造工艺,降低除尘器的漏风率。除尘器体积庞大,漏风通常是由于焊缝不合格引起的,由于焊接工作量大,要求焊接过程中不得出现漏焊、虚焊、渣焊的现象。在制作过程中应加强质量管理,严格把控各个流程管理,杜绝由于焊缝造成的漏风现象的产生。负压大布袋除尘器为整体焊接密封结构,通过高质量的质量管控,漏风率不超过1%。

33000kVA 工业硅电炉配套除尘器的典型参数:双排24室108条/室;滤袋规格 $\phi 292\times 10000\text{mm}$;过滤面积 23697m^2 ;工作温度小于 230°C ;滤袋材质为无碱耐酸覆膜玻璃纤维;除尘器阻力小于 2500Pa ;除尘效率不小于99.6%;漏风率不超过1%。

2.4 低温SCR脱硝

低温SCR脱硝工艺是在有低温催化剂的条件下,把氨气喷入烟气温度为 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 的区域, NH_3 与烟气中的 NO_x 进行还原反应生成 N_2 和 H_2O 。SCR脱硝反应用还原剂通常有液氨、氨水和尿素。在整体工艺的设计中,通常是先使氨蒸发,然后和稀释空气或烟气混合,最后通过分配格栅喷入SCR反应器上游的烟气中。其中液氨和氨水采用蒸发气化工艺得到氨气,尿素采用热解或者水解工艺得到氨气。由于安全监管形势日益严格,使用液氨的安全管理工作压力逐渐加大。同样氨水的运输存在诸多限制。尿素由于运输储存安全方便和对环境无害的特点,成为SCR烟气脱硝还原剂的可靠替代品。尿素受热分解有两种工艺:①尿素热解法。尿素热解工艺反应温度高、能耗大,且适宜单元制布置。②尿素水解法。尿素水解工艺反应条件温和,可以集中布置水解器,通过管道输送至各台炉的氨空混合器处。由于工业硅电炉项目的电炉数量较多,更适宜采用尿素水解工艺。

SCR系统由尿素溶液制备、尿素水解、氨空混合和反应器等分系统组成。尿素溶液制备系统包括尿素储存区、尿素溶解罐和溶液输送泵、尿素溶液储罐和尿素溶液循环泵等主要设备。尿素水解系统包括蒸汽减温减压器、水解反应器、废水箱和疏水箱等主要设备。氨空混合系统包括氨空混合器、氨蒸汽系统调节阀组、稀释风系统。对于工业硅项目,稀释风取自SCR后的净烟气,无须再设置加热器。

SCR反应器系统包括SCR本体及支撑钢结构、SCR催化剂、吹灰器等组成。在SCR反应器内,烟气与 NH_3 的混合物在通过催化剂层时,烟气中的 NO_x 在催化剂的作用下与 NH_3 反应生成 N_2 与 H_2O ,从而达到除去烟气中 NO_x 的目的。SCR反应器设计成烟气竖直向下流动,反应器进出口段合理设置导流板,入口处设气流均布整流装置,以保证催化剂对烟气分布、温度分布等的要求。催化剂采用“3+1”布置形式,模块式整体结构,方便催化剂的安装和维护。

脱硝催化剂选用蜂窝催化剂,首次填充量为 75m^3 ,主要成分是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$,适用温度为 $160\sim 180^\circ\text{C}$,为龙净科杰自产的高效低温脱硝催化剂。催化剂能满足烟气温度在 160°C 的情况下长期运行。催化剂在设计烟气参数条件下满足脱硝效率要求,氨的逃逸率小于 $2.5\text{mg}/\text{m}^3$, SO_2 氧化生成 SO_3 的转化率小于1%。

结语

工业硅电炉清洁生产采用钙基干法脱硫、负压大布袋除尘器和低温SCR脱硝组合工艺,流程简洁,系统阻力低,能高效经济地达到超低排放指标。高活性高比表面积的生石灰是干法脱硫的核心,除尘器滤袋的质量、工艺参数的选择和制造加工质量的控制是保证颗粒物排放达标的核心,低温催化剂的选型是烟气脱硝高效率、长周期运行的保证。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 铁合金工业污染物排放标准:GB28666—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [2] 国家环境保护局,国家技术监督局. 大气污染物排放标准:GB16297—1996[S]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
- [3] 国家环境保护局,国家技术监督局. 工业炉窑大气污染物排放标准:GB9078—1996[S]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
- [4] 中国有色金属工业协会,中国有色金属学会. 工业硅生产大气污染物排放标准:T/CNIA0123—2021[S]. 北京:冶金工业出版社,2021.
- [5] 裴煜坤,张杨,徐克涛,等. SCR烟气脱硝尿素热解和水解技术经济性分析[J]. 中国电力,2018,51(9):174-178.