烧结活性焦脱硫脱硝工程存在的问题及应对措施

王 梁[1]，赵海亮[2]
(1. 中钢设备有限公司，北京 100080；2. 晋南钢铁集团有限公司，山西 临汾 043400)

摘要： 针对活性焦脱硫脱硝工艺在处理烧结机头烟气时出现的吸附塔着火、吸附塔铵盐结晶、吸附塔腐蚀、净烟气粉尘超标、解析塔腐蚀、硫酸品质不达标等问题，本文通过分析问题出现的原因，结合生产，提出了严格控制床层温度在 150 ℃以内；控制主抽出口烟气中的 HCl、SO_2 质量浓度，优化操作，及时清理结晶；降低烟气酸露点温度，控制入塔烟气温度和安保氮气温度，改进设备操作和维护；减少活性焦粉，控制铵盐气溶胶的生成，控制入塔烟气粉尘；再生塔进料段和再生塔底部注入足够的运载氮气，氮气温度保证在 120 ℃以上；操作维护得当，保证解析塔内的烟气温度；严格控制洗涤参数，定期校验硫酸浓度表，严格控制干燥硫酸浓度，严禁酸温超过技术规范；定时做好阳极保护装置运行记录等岗位工作参数等防范措施，这些防范措施的实施，可有效地解决该工艺中出现的问题。

关键词： 烧结；活性焦；脱硫脱硝；吸附塔；铵盐结晶；腐蚀；解析塔；硫酸
中图分类号： X701 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2022)03－0104－10
doi： 10.13403/j.sjqt.2022.03.046

Problems existing in desulfurization and denitrification engineering of sintered activated coke and countermeasures

WANG Liang[1], ZHAO Hailiang[2]
(1. *SINOSTEEL MECC, Beijing* 100080, *China*; 2. *Jinan Iron & Steel Group Co., Ltd., Linfen* 043400, *Shanxi, China*)

Abstract: Aiming at the problems of adsorption tower fire, ammonium crystallization in adsorption tower, adsorption tower corrosion, net flue gas dust over proof, corrosion in the resolution tower, and non-compliance of sulfuric acid coloration in the treatment of sintering head flue gas in the activated coke desulfurization and denitrification process, by analyzing the causes of the problem and combining production, it is proposed to strictly control the bed temperature within 150 ℃, control the mass concentration of HCl and SO_2 in the main outlet flue gas, optimize operation, clean the crystal in time, reduce the flue gas acid dew point temperature, control the flue gas temperature and security nitrogen temperature into the tower, and improve equipment operation and maintenance; reduce the active coke powder, control the generation of ammonium salt aerosol, control the flue gas dust into the tower, inject enough nitrogen into the feed section of the regeneration tower and the bottom of the regeneration tower, and guarantee the nitrogen temperature above 120 ℃; properly operate and maintain, ensure the analysis of the flue gas temperature in the tower; strictly control the washing parameters, regularly calibrate acid concentration, strictly control dry acid concentration, strictly prohibit acid temperature exceeding technical specifications; regularly do a good job of anode protection device operation records and other post work parameters and other preventive measures. All of the implementation of these preventive measures can effectively solve the problems in the process.

Key words: sintering; activated coke; desulfurization and denitrification; adsorption tower; ammonium salt crystallization; corrosion; resolving tower; sulfuric acid

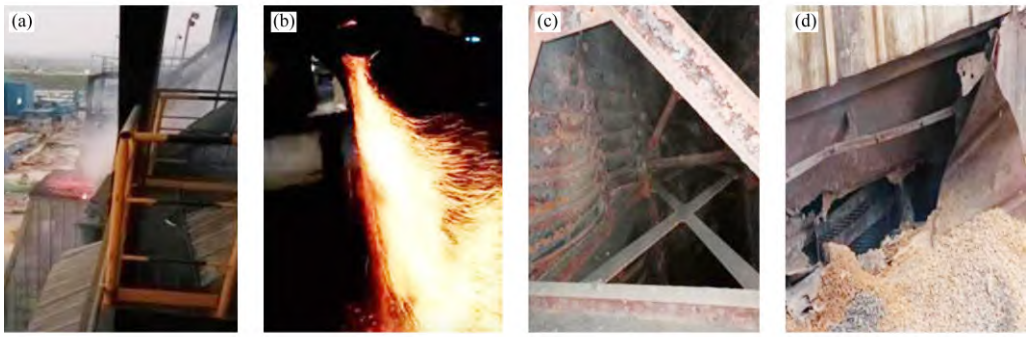
收稿日期： 2021－05－05；**修回日期：** 2021－06－08
作者简介： 王 梁(1979—)，男，高级工程师，从事烧结球团方面的研究与设计工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

活性焦脱硫脱硝技术是一种相对比较成熟的工业烟气污染治理技术。该技术系统主要由除尘系统、吸附系统、氨水储备系统、解析系统、制酸系统等组成[1]，其脱硫效率高，可达95%以上，同时具备脱硝、脱汞、脱除二噁英等各种污染物净化集成功能，并且对重金属和粉尘具有一定的拦截作用[2]，排烟透明度好，不耗水，不存在二次污染，且可回收烟气中的硫制取98%的浓硫酸。活性焦脱硫脱硝工艺虽然优势明显，但在大规模推广应用和运行过程中存在或多或少的问题，如：易发生自燃；颗粒物达到超低排放存在一定困难[3]；吸附塔的垂直大烟道出现腐蚀现象、吸附塔内出现黏结物，特别是在喷氨区域，黏结物堵塞了部分烟气管道，降低了系统的运行效率[4]。本文结合生产实践和理论研究，深入分析了在实际使用中存在的吸附塔着火、吸附塔铵盐结晶、吸附塔腐蚀、净烟气粉尘超标、解析塔腐蚀、硫酸品质不达标等问题，并给出了相应的应对措施，对活性焦脱硫脱硝工程运行过程中的工艺改进具有一定的参考价值，也为同行科学化管理提供了一定的借鉴意义。

1　吸附塔着火

图1为某钢厂吸附塔着火后的照片。从图1可以看出，在脱硫脱硝过程中，吸附塔一旦出现人为操作失误或设备出现故障，极易引起着火的恶性事故，造成吸附塔塔壁被烧红、附塔着火后塔内排出的红焦、塔体内钢结构变形损坏，影响系统稳定运行，会给企业造成巨大的经济损失。



(a) 塔壁；(b) 红焦；(c) 塔内钢结构；(d) 事故后现场

图1　吸附塔着火事故照片

Fig. 1　Fire accident of adsorption tower

1.1　原因分析

引起吸附塔着火的原因是吸附塔床层出现“热点”，当“热点”达到活性焦粉着火点时，就会产生吸附塔着火的恶性事故。活性焦吸附过程产生的热量主要有物理吸附热、化学吸附热和化学反应热[5]。经分析，引起吸附塔产生“热点”的直接因素有入塔烟气温度、入塔烟气SO_2质量浓度、吸附塔内活性焦吸附硫容和吸附塔床层透气性等。

1.1.1　入塔烟气温度

入塔烟气温度高，床层温度就高。因此，入塔烟气温度是引起吸附塔床层出现热点的重要因素。活性焦粉的着火点约在165 ℃左右，根据生产经验，为了确保吸附塔安全，床层温度必须要比着火点低10～15 ℃。为防止吸附塔床层出现“热点”，就必须得控制吸附塔床层温度低于150 ℃。

1.1.2　入塔烟气SO_2质量浓度

出吸附塔的烟气温度与脱硫塔入塔烟气SO_2质量浓度可用式(1)表示：

$$T_{烟出} = T_{烟进} + \frac{a}{1\ 000 \times M} \times Q \div c \qquad (1)$$

式中：$T_{烟出}$为吸附塔出口烟气温度，℃；$T_{烟进}$为吸附塔入塔烟气温度，℃；a为脱硫塔入塔烟气SO_2质量浓度，mg/m^3；M为SO_2气体的摩尔质量，g/mol，取值为64；Q为活性焦吸附热，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

kJ/mol，取值为295；c为烟气平均定压比热容，kJ/(m^3·℃)，取值为0.97。

此外，当烧结烟气穿过吸附塔床层时，烟气中的SO_2在活性焦物理、化学作用下，被吸附并转化生成H_2SO_4储存在活性焦微孔中，烟气得到净化。化学反应式如下：

$$SO_2 + 1/2O_2 + nH_2O = H_2SO_4 + (n-1)H_2O - 295\ kJ/mol \quad (2)$$

由式(2)可知：活性焦在吸附SO_2属于放热反应，且吸附热高达295 kJ/mol；结合式(1)可知：吸附塔入塔烟气温度一定的情况下，SO_2质量浓度越高，出吸附塔的烟气温度也就越高，同时吸附塔床层温度也就越高。

1.1.3 活性焦吸附硫容

单位质量的活性焦吸附的SO_2气体越多，在焦床上释放的吸附热也就越多，床层升温也就越明显。

$$T_{床层} = T_{烟气} + \frac{c \times 1000}{M} \times Q \div c \quad (3)$$

式中：$T_{床层}$为吸附塔床层温度，℃；$T_{烟气}$为吸附塔入塔烟气温度，℃；c为活性焦吸附硫容，%；M为SO_2气体的摩尔质量，g/mol，取值为64；Q为活性焦吸附热，kJ/mol，取值为295；c为活性焦比热容，kJ/(kg·℃)，取值为0.84。

由式(3)可知：当入塔烟气温度一定时，活性焦吸附硫容越高，床层温度也越高。但即使降低了活性炭硫容，只要入塔烟气温度高或吸附塔床层局部不透气，也容易产生热点。由于降低活性炭硫容还会增加生产成本，所以只有在吸附塔床层透气性变差或床层温度较高时，才会通过增加活性炭循环量来降低活性炭的工作硫容。正常生产时，循环活性炭硫容一般控制为4.5%~5.0%。

1.1.4 活性焦床层透气性

热量产生、热量积聚、温度达到着火点是活性焦着火的必要条件[5]。若活性焦在吸附过程中释放的吸附热不能及时被烟气带走，热量就会聚集，最终导致床层产生“热点”。结合式(3)，当活性焦循环硫容为4.0%、入塔烟气为130 ℃时，若吸附塔局部不透气，局部床层温度最高可达349.5 ℃。

1.2 应对措施

防止吸附塔着火的根本措施就是杜绝“热点”出现，即严格控制床层温度在150 ℃以内，现场可采取的具体措施：① 严格控制入塔烟气温度，严禁系统长时间超温运行，确保床层温度在150 ℃以内；② 严格控制烟气SO_2质量浓度低于2 500 mg/Nm^3，严禁长时间超3 000 mg/Nm^3。根据式(1)可知，当SO_2质量浓度超3 000 mg/Nm^3时，最高入塔烟气温度需控制在115 ℃以内，根据生产经验当烧结风机出口温度(入塔烟气温度)低于该值时，影响烧结主工艺稳定生产；③ 由式(2)可知，活性焦吸附硫容越高，其它条件一致的情况下，床层温度越高。故适当加快活性焦循环量，控制富硫焦循环硫容在5%以内，以免活性焦循环硫容过高；④ 控制吸附塔阻力小于3 kPa，确保床层通气性良好。如：提高电除尘效率，控制入口烟气粉尘质量浓度低于50 mg/Nm^3；定期检查、清理吸附塔内积料和结晶物。

2 吸附塔铵盐结晶

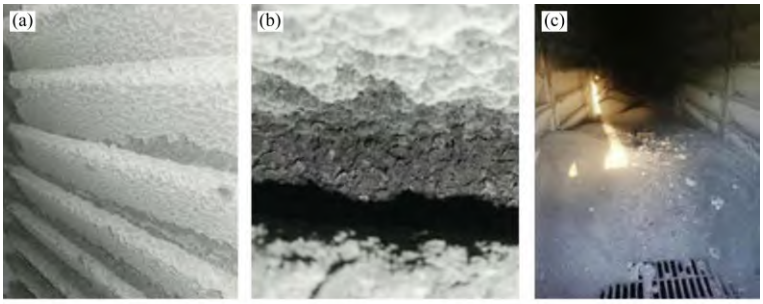
当在二级吸附塔喷入氨气脱硝时，二级塔进气烟道和气室内很容易生成铵盐结晶物，危害极大，大量的铵盐结晶物会导致脱硝塔(脱硝段)部分进气格栅、烟道堵塞、塔阻增大，导致烧结机生产负荷降低[6]；当进气格栅、烟道局部被铵盐堵塞后、未堵塞的部分烟气流速加快，容易造成烟囱粉尘超标，严重时会导致活性焦从进气格栅中吹出；大量的铵盐结晶物甚至会造成烟气中的氨气分配不均，严重时烟囱拖尾；图2为格栅结晶堵塞照片。从图2可以看出，铵盐结晶物会腐蚀设备，尤其是对吸附塔内微孔板的腐蚀，严重时会导致微孔板破损漏料。若微孔板漏料不能及时得到处理，将会造成出气室底部“积料”，最终酿成吸附塔“着火”的恶性事故。

2.1 原因分析

2.1.1 烟气中SO_2气体和HCl气体质量浓度高

烧结烟气中除含有SO_2气体外，还含有氯

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 铵盐结晶物；(b) 设备腐蚀；(c) 积料着火

图 2　格栅结晶堵塞照片

Fig. 2　Photo of grid crystal blockage

化氢(HCl)和氟化氢(HF)等酸性气体。活性焦对酸性气体的吸附具有选择性，这是因为硫酸的酸性强于盐酸。由于一级塔脱硫做不到100%，二级塔兼顾深度脱硫的功能，当活性焦吸附 SO_2 气体后，转化成的硫酸达到一定程度时，活性焦对 HCl 和 HF 等酸气的吸附能力将会减弱，甚至会将已吸附的 HCl 和 HF 重新释放出来。若此时在脱硝塔(脱硝段)的烟道内喷入氨气，烟气中的 HCl 和 HF 会直接与氨气反应，生成氯化铵(NH_4Cl)、氟化铵(NH_4F)等白色结晶物，特别是在喷氨区域，黏结物堵塞了部分烟气通道，降低了系统的运行效率[4]。

反应机理：

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl(\text{结晶}) - \triangle H \quad (4)$$

$$NH_3 + HF = NH_4F(\text{结晶}) - \triangle H \quad (5)$$

$$2NH_3^* + SO_2^* + 1/2O_2^* + nH_2O^* = (NH_4)_2SO_4 + (n-1)H_2O^* - \triangle H \quad (6)$$

$$NH_3^* + SO_2^* + 1/2O_2^* + nH_2O^* = NH_4HSO_4 + (n-1)H_2O^* - \triangle H(\triangle H > 0) \quad (7)$$

2.1.2　操作因素

(1) 若氨气温度较低或稀释空气温度较低，容易导致烟气中水分向结雾(液态水)趋势发展，在一定压力下，烟气中的 SO_3、SO_2、HCl 等酸性气体与水蒸气，在温度低于某一值时会凝结生成酸雾。硫酸雾与氨反应生产硫酸铵，加剧了硫酸铵结晶物的生成。

(2) 烟气中水分和酸性气体含量不同，则酸露点就不同，因为烧结烟气中的 SO_3、SO_2、HCl 等酸性气体浓度普遍较低，烧结烟气的酸露点一般均小于 90 ℃。当脱硫塔初始烟气温度低或系统运行烟气温度低于该值时，向烟道内喷入氨气，也会加剧硫酸铵结晶物的生成。

(3) 根据生产经验总结：当错流式吸附塔(一级吸附塔或脱硫段)后的烟气中 SO_2 质量浓度低于 50 mg/Nm^3 或出吸附塔后室的富硫焦循环硫容低于 1% 或平均循环硫容低于 3% 时，可以有效防止氯化铵(NH_4Cl)结晶物的生成；当逆流式吸附塔脱硫段后的烟气中 SO_2 质量浓度低于 25 mg/Nm^3 或出吸附塔脱硫段的富硫焦循环硫容低于 3.5% 时，可以有效防止 NH_4Cl 结晶物的生成。

(4) 如不及时清理铵盐结晶物，结晶物堵塞会造成局部烟气中氨气浓度升高，加剧结晶的生成速度。

2.2　应对措施

2.2.1　控制主抽出口烟气中的 SO_2、HCl 质量浓度

降低烧结原料中的硫，确保系统入塔硫在设计范围之内。降低原材料中的氯、氟等元素，从源头上控制烟气中的 HCl 气体和 HF 气体质量浓度不大于 30 mg/Nm^3，如：使用低氯、氟矿，禁止使用高氯灰、酸洗泥、浓盐水、焦化废水或其它含 Cl^-、F^- 高的废水等。

2.2.2　优化操作，降低结晶措施

(1) 严格控制氨气、稀释空气温度在露点以上，防止氨气在烟道内冷凝，加剧铵盐结晶生成。

(2) 当吸附塔通烟气时应适当提高增压风机出口烟气温度，确保喷氨前脱硫塔(脱硫段)后烟气温度大于 90 ℃，防止氨气被冷凝。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(3) 增大活性焦循环量，可以有效增加活性焦对氯化氢气体的吸附能力，有效降低进入脱硝塔(脱硝段)烟气中的氯化氢浓度。

(4) 系统停机检修时应及时组织人员清理结晶。

3 吸附塔腐蚀

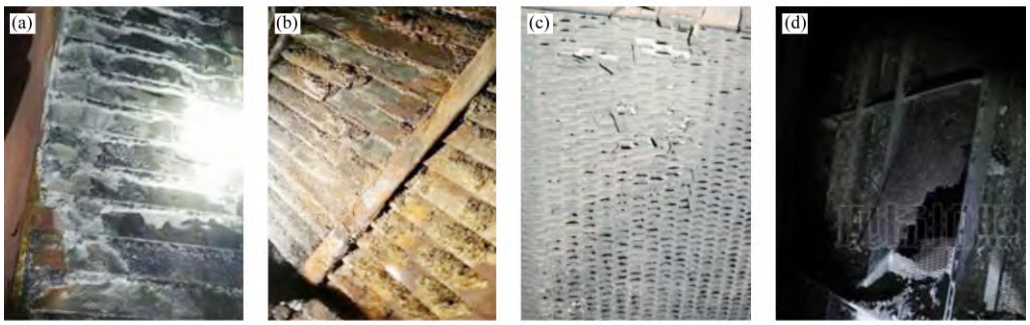
3.1 原因分析

由于烧结烟气中存在水蒸气(H_2O)、O_2、SO_2气体和少量的酸性气体。当烟气温度低于露点时，烟气中的酸性气体就会与烟气中的水蒸气结合生成稀酸液，进而会造成吸附塔内部件腐蚀，如图3所示。其中图3(a)、3(b)为腐蚀造成的微孔板起皮，图3(c)、3(d)为腐蚀造成的微孔板破损。

烟气腐蚀设备的化学方程式:

$$2H^+ + Fe = H_2\uparrow + Fe^{2+} \quad (8)$$

$$O_2 + 4Fe^{2+} + 2H_2O = 4OH^- + 4Fe^{3+} \quad (9)$$



(a)、(b) 微孔板起皮; (c)、(d) 微孔板“破损”

图3 吸附塔内腐蚀的部件

Fig. 3 Corrosion parts in adsorption tower

3.1.1 吸附塔内烟气冷凝的原因

(1) 初始塔温低，因此吸附塔在初通烟气时会产生烟气冷凝，腐蚀塔内件。

(2) 当烟气温度较低时，烟气通过吸附塔后会在吸附塔内部产生大量的冷凝液，造成设备腐蚀。

(3) 当通入吸附塔内的氮气、氨混合气温度低于烟气露点温度时，吸附塔局部烟气会产生冷凝，造成设备腐蚀。

3.1.2 设备原因

(1) 当吸附塔保温不到位时引起吸附塔局部腐蚀的原因。如: 烟道补偿器、吸附塔人孔门、溜槽或溜管由于缺乏保温散热较快会导致局部烟气温低于酸露点温度，产生局部腐蚀。

(2) 吸附塔床层底部、下料溜管、溜槽、微孔板及布料溜管最容易产生腐蚀的位置，材料使用不得当。

3.2 应对措施

3.2.1 防止吸附塔内烟气冷凝的措施

(1) 吸附塔初通烟气时，应采用兑空气控温方式，这种方式可降低烟气中的水分和SO_2、SO_3气体体积分数，从而有效降低烟气中的水蒸气、SO_2和SO_3的气体分压，降低烟气的酸露点温度，减少酸性冷凝液的生成; 吸附塔停工后床层温度不宜低于50 ℃。另外，为防止烟气在布料溜管底部冷凝，需控制解吸塔排出的贫硫焦温度不得低于60 ℃。

(2) 生产实践表明，控制入塔烟气温度为120~135 ℃，使烟气温度远高于露点温度，可有效预防烟气冷凝液的生成。

(3) 控制入吸附塔的(氨/空)混合气温度大于120 ℃、入塔安保氮气温度大于100 ℃，防止烟气局部冷凝。

3.2.2 设备改进措施

(1) 吸附塔保温厚度不得低于100 mm，底部保温厚度不宜低于120 mm。提高设备保温效果或完善保温是防止吸附塔腐蚀的重要措施，如: 烟道补偿器、人孔门增设保温; 锥 斗溜槽保温厚度不得低于80 mm。

(2) 根据生产实践: 吸附塔床层底部、下

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

料溜管、溜槽、微孔板及布料溜管最容易产生腐蚀，因此设计时最好使用耐氯腐蚀的不锈钢材质，必要时可增设蒸气伴热或电伴热；微孔板材质采用 1.2 ~ 1.5 mm 厚的耐氯腐蚀的双目不锈钢“2205”，最低不得低于 SUS316L。

4　净烟气粉尘超标

活性焦脱硫脱硝虽然具有一定的除尘能力，但烟囱出口粉尘有时难以达到国家超低排放标准[7]。

4.1　原因分析

4.1.1　活性焦粉

(1) 吸附塔在装填活性焦的过程中，由于“落差”大、活性焦摔损率高，会产生大量的细粉尘。当吸附塔初通烟气时，塔内产生的大量细粉尘会从烟囱排出，导致烟囱粉尘超标。

(2) 当环境除尘器除尘效果差时，输送机内产生的“飞灰”会伴随着活性焦循环返回到吸附塔内。当烟气穿过床层时，返回的“飞灰”也会被烟气从床层中“吹出”，使烟囱粉尘颗粒物超标。

(3) 吸附塔在净化烟气过程中，出气室和出气烟道内会产生“落灰”。当烟气流量、压力有较大波动时，烟囱出口固体颗粒物排放质量浓度会升高、严重时会短时间内产生“黑烟”。

4.1.2　铵盐气溶胶

当喷氨不均匀时，在吸附塔焦床内将会生成大量的硫酸铵、硫酸氢铵、氯化铵和氟化铵等铵盐。由于生成的铵盐晶体粒径极小，近似于气溶胶，在布朗运动作用下极容易被烟气携带出塔外，在烟囱出口呈现出不易消散的白色“烟羽”[8]。生成机理：

第一步：活性焦吸附酸组分：

$$HCl \rightarrow HCl^{*} \quad (10)$$

$$HF \rightarrow HF^{*} \quad (11)$$

$$SO_2^{*} + 1/2O_2^{*} + nH_2O^{*} \rightarrow H_2SO_4^{*} + (n-1)H_2O^{*} - \triangle H\ (\triangle H > 0,^{*}\ \text{表示吸附态}) \quad (12)$$

第二步：喷氨不均匀，造成局部喷氨过量产生铵盐气溶胶：

$$2NH_3^{*} + H_2SO_4^{*} = (NH_4)_2SO_4\ (\text{气溶胶}) - \triangle H \quad (13)$$

$$NH_3^{*} + H_2SO_4^{*} = NH_4HSO_4\ (\text{气溶胶}) - \triangle H \quad (14)$$

$$NH_3^{*} + HCl^{*} = NH_4Cl\ (\text{气溶胶}) - \triangle H \quad (15)$$

$$NH_3^{*} + HF^{*} = NH_4F\ (\text{气溶胶}) - \triangle H\ (\triangle H > 0,^{*}\ \text{表示吸附态}) \quad (16)$$

4.1.3　原烟气粉尘

当电除尘故障停机、漏风、二次电压低时，烟气中大量的氯化钾、氯化钠等超细粉尘将会随烟气进入到吸附塔内。由于超细粉尘粒径小于 1 μm，容易透过活性焦床从烟囱排出，导致烟囱粉尘颗粒物超标。

4.2　应对措施

4.2.1　减少活性焦粉

(1) 生产中，应最大限度地降低入塔贫硫焦中的“飞灰”。振动筛吸尘点设计要合理，确保筛内有较大的气体流动，起到“风筛”的作用，以减少飞灰。

(2) 生产中需采取措施降低吸附塔出气侧活性焦的“移动”速度，防止“二次尘”产生。如：错流分层吸附塔后室活性焦停留时间可控制在 350 h 以上。

4.2.2　控制铵盐气溶胶的生成

控制铵盐气溶胶的根本措施就是要降低活性焦中的酸组分，措施如下。

(1) 进脱硝塔(脱硝段)的活性焦全部解吸合格，禁止未经解吸过的活性焦直接进入脱硝塔。

(2) 定期组织清理脱硝塔进气格栅、烟道内的结晶物，防止床层局部酸组分过高或氨气过量。

(3) 采取措施降低烟气中的 HCl、HF 等酸气组分。

(4) 适当提高活性焦循环量，降低床层内的酸性组分。

4.2.3　控制入塔烟气粉尘

电除尘操作不正常，入塔烟气粉尘质量浓度就会升高。因此操作中应稳定电除尘器操作，严格控制电除尘后粉尘质量浓度不得大于 50 mg/m^3。尽可能避免电除尘器在线“捅灰”，尤

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其是4号电场，细灰多、粒径小、穿透力强。

5 解析塔腐蚀

解析塔在解析过程中，若出现人为操作失误或设备出现故障，容易造成设备腐蚀，也会给企业造成巨大的经济损失。解析塔腐蚀，通常出现在加热段和冷却段。

5.1 加热段腐蚀



(a) 管壁腐蚀；(b) 管口结露堵塞；(c) 换热管腐蚀；(d) 人孔腐蚀

图4 加热段腐蚀

Fig. 4 Corrosion of heating section

5.1.1 加热段内腐蚀原因分析

图4为某钢厂加热段腐蚀后的现象，其中(a) 加热段下花板局部管壁腐蚀；(b) 加热段下花板局部管口结露堵塞；(c) 加热段换热管腐蚀泄漏；(d) 解析塔中部脱气段上人孔腐蚀。从图4可以看出，腐蚀造成设备严重损坏，影响系统正常运行。

造成加热段内腐蚀的根本原因是解吸出来的富集SO_2气体(简称：SRG)“滞留”在加热段换热管内、遇冷产生冷凝。

(1) 解吸塔停机操作不正常，造成SRG烟气在加热段下部管束、抽气室内冷凝、腐蚀。当解吸塔温度还未降至130 ℃以下时，就提前停了运载氮气，导致后续解吸出的SRG烟气不能及时导出去，在加热段底部和抽气室内冷凝；再生塔热停机或制酸故障停机时未采取任何的防腐保护措施，导致解析出的SRG烟气“焖在”再生塔内产生冷凝。

(2) 解析塔上部运载氮气不足、氮气温度低、中部脱气段压力大，造成解析出的SRG烟气“上浮至”进料段，并在进料段和加热段管内产生冷凝，腐蚀设备。

(3) 解吸塔进料段保温效果差(厚度不足300 mm)，导致SRG烟气沿塔壁冷凝，造成腐蚀；人孔密封效果差或塔壁焊缝质量差，有空气泄漏，导致局部燃烧，加剧了塔壁腐蚀。

5.1.2 加热段腐蚀的应对措施

(1) 当解吸塔温度未降至130 ℃以下时，禁止提前停富硫气体系统、禁止关闭运载氮气和停活性焦输送系统；增设SRG烟气回流管道，当系统故障停机时，能确保解吸塔内的SRG烟气及时被导出，防止在解吸塔内部冷凝，造成腐蚀。

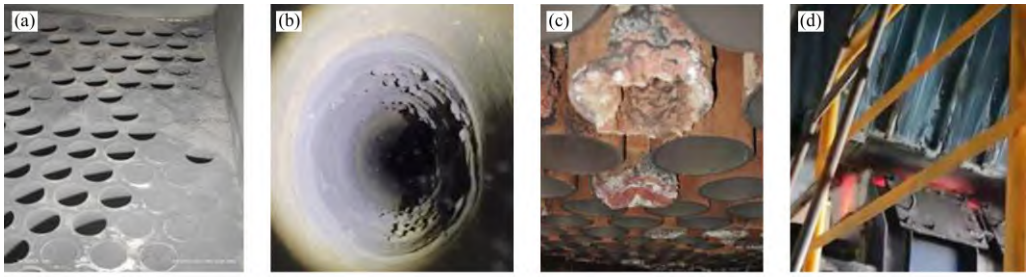
(2) 为提高氮气的输送作用，防止管壁腐蚀，解吸塔进料段注入的运载氮气，确保再生塔上部运载氮气空管流速在0.40～0.50 m^3/h之间，且温度不得低于120 ℃。通过调节SO_2风机频率或增压风机空气阀开度，控制再生塔中部脱气段压力为-200～0 Pa；即使在异常情况下中部脱气段也禁止长时间超过300 Pa。

(3) 再生塔中部脱气段本体保温、SRG烟气管道保温厚度不得低于300 mm；再生塔人孔门密封效果和保温到位。

5.2 冷却段腐蚀

图5为某钢厂冷却段腐蚀后的现象，其中(a) 为冷却段被堵塞情况；(b) 为冷却段管道被腐蚀结疤；(c) 为下部氮气室布气管结晶物；(d) 解析塔排料段被烧红。解吸塔冷却段腐蚀通常发生在冷却段上部高温管段(冷却段上部1.2 m左右处)。这是因为冷却段换热管内有SRG烟气产生了冷凝。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 堵塞；(b) 结疤；(c) 结晶；(d) 烧红

图 5　冷却段管壁腐蚀

Fig. 5　Pipe wall corrosion of cooling section

5.2.1　冷却段腐蚀原因分析

(1) 再生塔底部运载氮气不足、氮气温度低、中部脱气段压力大，造成解析出的 SRG 烟气“下沉至”冷却段，并在冷却管内产生冷凝，腐蚀冷区段管壁。

(2) 解析塔解析温度不足，解析时间不够，活性焦解析不彻底进入到冷却段时还存在解析，此时解析出来的富硫气体容易在冷却段内冷凝，腐蚀冷却段。

(3) 将冷却段上部产生的 SRG 烟气温度低，向上至抽气段的 SRG 烟气冷凝，腐蚀冷却段。

5.2.2　冷却段腐蚀的应对措施

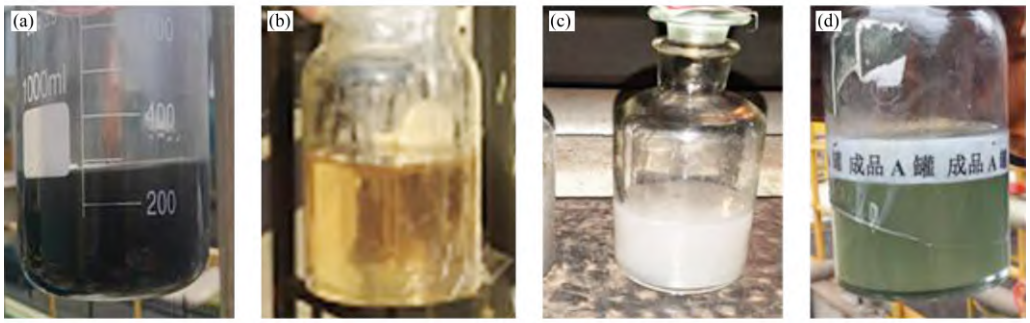
(1) 确保再生塔下部运载氮气空管流速为 0.35 ~ 0.45 m^3/h，且温度不得低于 120 ℃。控制解吸塔底部负压不得超过 - 100 Pa、控制出料旋转阀密封氮气流量为 50 ~ 80 m^3/h。

(2) 加强解吸塔操作：解吸温度为 420 ~ 450 ℃、解吸时间不得少于 2 h(活性焦在抽气段内的滞留时间)，确保进入冷却段的活性焦解吸效率不小于 90%。

(3) 控制解吸塔空气出口温度不得低于 120 ℃，防止冷却段上部的 SRG 烟气冷凝，腐蚀管壁。

6　硫酸品质不达标

活性焦脱硫脱硝虽然可以实现硫资源的回收利用，生产 98% 的浓硫酸，但有时由于操作不当，难以生产出合格的浓硫酸。如：硫酸色度、透明度较差(图 6)。



(a) 黑色硫酸；(b) 棕色浓硫酸；(c) 乳白色硫酸；(d) 蓝绿色硫酸

图 6　生产出的带色浓硫酸

Fig. 6　The production of colored concentrated sulfuric acid

6.1　硫酸呈黑色分析与应对措施

造成硫酸颜色发黑的常见原因，一般是硫酸中混入了活性焦粉尘或其它粉尘，而出现此种现象的原因一般是制酸净化工序出了问题，除尘效果差。如：逆喷洗涤器、填料塔喷头脱落、堵塞；逆喷洗涤器“泡沫柱”高度不能满足要求、填料塔填料堵塞；斜管沉降器操不正常；电除雾器二次电压、二次电流偏低；系统初次开工正常后未及时更换设备内不合格的浓硫酸。生产中的应对措施：① 提高一级逆喷洗涤效

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

果，控制一级逆喷洗涤器喷后气体温度不得高于81 ℃；② 进协管沉降器洗涤液的循环比不得低于10%；③ 一、二级电除雾器电压二次电压不得低于50 kV。

6.2 硫酸呈棕褐色分析与应对措施

活性焦在解吸塔内加热解吸时，吸附在活性焦中大量的NO、NO_2也同时被解吸出来。解吸出来的NO经过钒触媒转化后几乎全部生成了二氧化氮NO_2。由于NO_x容易被浓硫酸吸收，生成硝基硫酸或亚硝基硫酸，使浓硫酸带色。

吸收反应方程式如下。

$$2H_2SO_4 + 2NO_2 = (NO_2)HSO_4 + NOHSO_4 + 2H_2O \quad (17)$$

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O \quad (18)$$

根据生产经验：随着浓硫酸吸收的NO_x气体数量的增加，浓硫酸的颜色逐渐由浅变深：浅黄色→红棕色→棕色→棕褐色。生产中的应对措施：① 通过使用低氮燃料控制烧结烟气中的NO_x质量浓度不高于250 mg/Nm³或高硫矿，可有效降低富硫焦中吸附的NO_x；② 生产中适当降低活性焦循环量、提高富硫含焦硫量，可以抑制富硫焦对NO_x的吸附；③ 通过调整喷氨量和喷氨位置(脱硫塔前/后)、适当提高富硫焦中的含氨量，均会促使解吸塔内的SCR脱硝反应速度，从而达到降低SRG烟气中的NO_x的质量浓度。

6.3 硫酸显乳白色分析与应对措施

硫酸呈乳白色主要因为是硫酸中溶解了大量的铁离子(Fe^{2+}、Fe^{3+})造成的，其主要成分是硫酸铁[$Fe_2(SO_4)_3$]和硫酸亚铁($FeSO_4$)。由于浓硫酸对硫酸铁和硫酸亚铁的溶解度较小，因此过量的硫酸铁盐会以细小的胶体颗粒悬浮在浓硫酸溶液中，由于硫酸铁不稳定，容易与器壁(铁)反应，生成硫酸亚铁盐，使浓硫酸透明度变差，呈白色的“乳浊液”。一般制酸系统重新开工后，均会出现98%酸透明度变差的现象，这是因为在开停工过程中设备腐蚀产生的酸泥导致的。生产稳定3～4 d后，酸的透明度会逐步好转。生产中的应对措施：① 采取措施：停机后禁止有空气或烟气(尾气管倒串)进入干吸、转化系统；② 严格控制干燥塔后SO_2气体中含水量不大于0.1 g/Nm³(发现换热器冷凝酸增多，应及时排查干燥塔后至风机是否有空气泄漏、硫酸浓度是否在技术范围之内及除雾器是否正常)，防止设备腐蚀；③ 换热器内排出的冷凝酸禁止倒入干洗系统；④ 成品酸罐定期倒换使用，或增设氮气保护防止外界空气进入造成管壁腐蚀，或增设空气干燥器。

6.4 硫酸呈蓝绿色分析与应对措施

硫酸呈蓝绿色根本原因是不锈钢管道、酸冷却器被腐蚀，腐蚀生成的铬离子、镍离子导致浓硫酸呈现蓝绿色。生产中的应对措施：① 定期校验硫酸浓度表：严格控制干燥硫酸浓度不小于92.5%、吸收硫酸浓度不大于100%。吸收硫酸浓度不小于100%影响参比电极，干燥硫酸浓度不大于92.5%将导致阳极保护的冷却器、管道产生严重的腐蚀；② 严禁酸温超过技术规范：98%酸(H_2SO_4)使用温度小于100 ℃，93%酸(H_2SO_4)使用温度小于60 ℃，避免因温度变化引起阳极保护的冷却器、管道腐蚀；定时做好阳极保护装置运行记录，发现问题及时分析、处理。

7 结 论

活性焦脱硫脱硝技术在实际使用中暴露出一系列问题，但通过技术升级创新、人员操作技能培训、管理水平提升等防范措施的实施可以防止吸附塔着火、解决吸附塔铵盐结晶、避免吸附塔腐蚀、降低净烟气粉尘超标、避免解析塔腐蚀、改善硫酸品质不达标等问题的出现，使其更好的为工程服务。

参考文献：

[1] 柳领君，张玉亭，魏全伟. 烧结/球团烟气活性焦脱硫脱硝技术研究[J]. 环境生态学，2020，2(9)：66－70.
LIU Lingjun，ZHANG Yuting，WEI Quanwei. Study on sintering/pellet flue gas desulfurization and denitrification technology of activacted coke [J]. Environmental Ecology，2020，2(9)：66－70.

[2] 陈新. 烧结烟气活性焦脱硫再生SO_2烟气制酸装置设计与优化[J]. 硫酸工业，2017，11：24－28.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CHEN Xin. Design and optimization of sulphric acid plant based on sintering flue gas by active coke desulphurization [J]. Sulphuric Acid Industry,2017,11:24 – 28.

[3] 郑航麟,时越,吴维杰. 烧结烟气脱硫脱硝技术现状研究 [J]. 河北冶金,2019,9(1):55 – 57.
ZHENG Hanglin,SHI Yue,WU Weijie. Study on present situation of desulfurization and denitrification technology of sintering flue gas [J]. Hebet Metallurgy,2019,9(1):55 – 57.

[4] 杨柳,王飞,毛瑞. 球团工艺活性焦脱硫脱硝系统运行问题分析 [J]. 冶金动力,2020,8(246):83 – 86.
YANG Liu,WANG Fei,MAO Rui. Analysis on operation problems of activated coke desulfurization and denitrification system in pellet process [J]. Metallurgical Power,2020,8(246):83 – 86.

[5] 樊腾飞,邢德山,孟春强,等. 烟气吸附脱硫用活性焦着火原因及影响因素 [J]. 中国环保产业,2018,1:24 – 27.
FANG Tengfei,XING Deshan,MENG Chunqiang,et al. Analysis on gauses and effect factors of activated coke ignition in flue gas desulfurization [J]. China Environmental Protection Industry,2018,1:24 – 27.

[6] 赵海亮,霍旭丰. 活性焦脱硫脱硝技术问答 [M]. 北京:冶金工业出版社,2020:51 – 53;164 – 166;204 – 208.
ZHAO Hailiang,HUO Xufeng. Question and answer on desulfurization and denitration technology of activated coke [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2020: 51 – 53; 164 – 166; 204 – 208.

[7] 叶树滋. 硫酸生产操作问答 [M]. 北京:化学工业出版社,2012:21 – 22.
YE Shuzi. Sulfuric acid production operation question and answer [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2012:21 – 22.

[8] 周玉琴,高志正,汪满清. 硫酸生产技术 [M]. 北京:冶金工业出版社,2013:76 – 77;217 – 218.
ZHOU Yuqin,GAO Zhizheng,WANG Manqing. Sulfuric acid production technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2013:76 – 77;217 – 218.

(上接第 72 页)

[10] 李海洋. 焦炉煤气制氢气和天然气工艺及成本效益研究 [J]. 化学工程,2021,49(11):73 – 78.
LI Haiyang. Research on process and cost-benefit of coke oven gas to H_2 and natural gas [J]. Chemical and engineering,2021,49(11):73 – 78.

[11] 权芳民,王明华. 铁矿石煤基氢冶金还原技术的研究 [J]. 甘肃冶金,2021,43(3):27 – 30.
QUAN Fangmin,WAGN Minghua. Technical research on coal based hydrogen metallurgy of iron ore reduction [J]. Gansu Metallurgy,2021,43(3):27 – 30.

[12] 于恒,周继程,郦秀萍,等. 气基竖炉直接还原炼铁流程重构优化 [J]. 中国冶金,2021,31(1):31 – 35.
YU Heng,ZHOU Jicheng,LI Xiuping,et al. Reconstruction optimization of gas-based shaft furnace direct reduction ironmaking process [J]. China Metallurgy,2021,31(1):31 – 35.

[13] 张福明,程相锋,银光宇,等. 国内外低碳绿色炼铁技术的发展 [J]. 炼铁,2021,40(5):1 – 8.
ZHANG Fuming,CHENG Xiangfeng,YIN Guangyu,et al. Development of low-carbon green ironmaking technology at home and abroad [J]. Ironmaking,2021,40(5):1 – 8.

[14] 应自伟,储满生,唐珏,等. 非高炉炼铁工艺现状及未来适应性分析 [J]. 河北冶金,2019,282(6):1 – 7.
YING Ziwei,CHU Mansheng,TANG Jue,et al. Current situation and future adaptability analysis of non-blast furnace ironmaking process [J]. Hebei Metallurgy,2019,282(6):1 – 7.

[15] 闻思修. 一种新的直接还原技术:ENERGIRON 技术 [J]. 烧结球团,2009,34(4):27.
WEN Sixiu. A new direct reduction technology-ENERGIRON technology [J]. Sintering and Pelletizing,2009,34(4):27.

[16] 许满兴,张玉兰. 新世纪我国球团矿生产技术现状及发展趋势 [J]. 烧结球团,2017,42(2):25 – 30.
XU Manxing,ZHANG Yulan. Analysis of pellet technology and production of China in 21 st century [J]. Sintering and Pelletizing,2017,42(2):25 – 30.

[17] 袁喻兴,闫天一,那洪明,等. 炼铁系统能耗和成本的集成优化及分析 [J]. 中国冶金,2022,32(1):97 – 103.
YUAN Yuxing,YAN Tianyi,NA Hongming,et al. Integrated optimization and analysis of energy consumption and cost in ironmaking system [J]. China Metallurgy,2022,32(1):97 – 103.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net