Research and application of ultra-low emission technology of coke oven flue gas

Caixia Gao

Jiaohua Plant, Xilai Feng Branch Company, National Energy Group Co., Ltd., Wuhai, Inner Mongolia, 016000, China

Abstract

The treatment of coke oven flue gas, a critical component of ultra-low emission transformations in the coking industry, is crucial for achieving the 'dual carbon' goals. This paper focuses on ultra-low emission technologies for coke oven flue gas, providing a comprehensive overview of the characteristics, numerical ranges, and technical impacts of controlling pollutants such as particulate matter, SO₂, and NOx. It summarizes existing ultra-low emission technologies for coke oven flue gas, including semi-dry desulfurization, pulse jet baghouse dust removal, and selective catalytic reduction (SCR) denitrification. The paper also analyzes the innovative applications of these ultra-low emission technologies, explains the principles of system integration and intelligent control, and proposes a coordinated governance plan for dry desulfurization and other technologies, providing technical support for the green transformation of the coking industry.

Keywords

coke oven flue gas; ultra-low emission; desulfurization and denitrification; coordinated control; activated carbon adsorption

焦炉烟气超低排放技术的研究与应用

高彩霞

国家能源集团煤焦化有限责任公司西来峰分公司焦化厂,中国・内蒙古 乌海 016000

摘 要

焦炉烟气治理作为炼焦行业超低排放改造的关键环节,其技术创新对实现"双碳"目标具有重要意义。本文聚焦焦炉烟气超低排放相关技术,对颗粒物、SO₂、NOx等污染物控制的特性指标、数值范围及技术影响展开系统说明,总结了半干法脱硫、脉冲布袋除尘、SCR(选择性催化还原)脱硝等现有焦炉烟气超低排放技术,分析了焦炉烟气超低排放技术的创新应用,阐述了系统集成与智能控制原理,提出了干法脱硫与其他技术的协同治理方案,为焦化行业绿色转型提供技术支撑。

关键词

焦炉烟气; 超低排放; 脱硫脱硝; 协同控制; 活性炭吸附

1引言

依据《关于推进实施焦化行业超低改造的意见》(环大气〔2024〕5号)中焦化工序指标要求,在基准含氧量 8%的条件下,焦炉烟囱废气颗粒物、二氧化硫、氮氧化物排放浓度小时均值分别不高于 10mg/m³、30mg/m³、150mg/m³的超低排放要求。焦炉烟气成分复杂,传统治理技术难以满足超低排放需求,因此探索高效、经济的治理技术对行业低碳环保发展意义重大。

2 焦炉烟气污染物特性

焦炉烟气的污染物成分错综复杂,主要包括二氧化硫、 氮氧化物、颗粒物等,焦炉烟气的物理化学特性对焦炉烟气 治理技术的适应性与稳定性起着关键作用,其主要特性如表

【作者简介】高彩霞(1986-),女,中国内蒙古人,本科,助理工程师,从事化工、环保研究。

1 所示。

表 1: 焦炉烟气特性

特性指标	数值范围	技术影响
温度	180 - 300℃	影响催化剂活性、脱硫反应速率
湿度	8% - 15%	高湿度易导致布袋除尘器糊袋
含氧量	8% - 12%	加速活性炭吸附剂消耗
腐蚀性	强	需采用耐腐蚀不锈钢或内衬防腐材料
流量波动	$\pm20\%$	对设备宽负荷适应性要求高

3 现有焦炉烟气超低排放技术

3.1 半干法脱硫

独立配置一套半干法烟气脱硫塔,该塔为直立型结构。 来自烟气管道的混合烟气通过塔顶的烟气分配器实现均匀分布后,进入脱硫塔的中部区域,在此与脱硫剂(如 SCR 溶液)发生脱硫反应,吸收烟气中的 SO_2 等酸性成分,最终从塔底中部排出。脱硫塔配置顶罐与旋转雾化装置,采用 溶液泵将 Na_2CO_3 溶液输送至位于塔顶的溶液储罐。储罐中的溶液通过自流进入顶部的雾化器,形成约 $50\,\mu$ m 的雾状液滴,与烟气充分接触,迅速吸收 SO_2 等酸性气体。由于 Na_2CO_3 溶液以极细雾滴形式存在,显著增加了与 SO_2 的接触面积,从而实现快速且高效的 SO_2 去除,脱硫效率超过 90%。由于 Na_2CO_3 溶液以极细微雾状存在,在约 230% 的 温度环境下,其雾滴会迅速蒸发,完成与 SO_2 的反应。反应生成的脱硫产物亦为细小颗粒,实现了快速干燥。未参与反应的 Na_2CO_3 干粉及生成的 Na_2SO_4 干粉,大部分随烟气排出脱硫塔出口管道。而塔内产生的少量 Na_2SO_4 和未反应的 Na_2CO_3 (较大颗粒)则沉积于塔底灰斗,通过排料锁气阀排出。

脱硫反应原理如下:

$$Na_2CO_3+SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$

 $2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$

烟气从脱硫塔流出,若含有未反应的碳酸钠,在通过除尘脱硝综合系统进行除尘处理时,这些碳酸钠可能会附着在除尘布袋上。在后续与烟气的接触过程中,碳酸钠可与未脱除的二氧化硫 (SO₂)继续反应,从而增强脱硫效果,确保脱硫效率得到保障。除尘脱硝综合系统捕获的脱硫灰会被输送至储仓,通过刮板输送机和斗提机进行储存,以便循环使用或外运。储仓中用于循环的脱硫灰经称重螺旋输送机送至脱硫溶液制备系统,进行配制后循环利用。

旋转雾化器在半干法脱硫系统中扮演着关键角色,它负责将 Na_2CO_3 溶液或循环灰浆液转变为粒径约为 $50 \, \mu \, m$ 的雾珠,显著增大了溶液与烟气之间的接触表面积,从而提升了吸收效率。该设备具备广泛的给料分配调节能力,能够根据实际工况的变化灵活调整喷液量,旨在减少脱硫剂原料的消耗 [1]。

3.2 脉冲布袋除尘

在烟气通过脱硫塔进行脱硫处理之后,它将进入除尘与脱硝综合处理单元。在此单元中,首先进行布袋除尘操作,随后烟气与由喷氨系统提供的稀释氨气充分混合。混合后的烟气随后进入催化剂层,在催化剂的催化作用下,完成对烟气中氮氧化物(NOx)的脱除。脱硫过程中,烟气与脱硫剂发生反应并干燥,生成的脱硫灰中,一小部分沉降在脱硫塔的灰斗中,其余则进入除尘部分,进行气固分离。

脱硝设备分离出的脱硫副产物被收集至灰斗,随后通过气动卸灰阀导入输送刮板机,并汇集至总输送刮板机,最终由斗式提升机输送至高位脱硫灰储存仓;部分副产品通过星型卸灰阀及称重式螺旋输送机送至循环灰溶液制备系统,与碳酸钠溶液混合作为脱硫剂使用;储存仓内剩余的副产品可进行袋装或通过罐车外运。

脉冲袋式除尘工作原理:污染气体(脱硫处理后的烟气) 自进风口进入除尘脱硝装置,气体经过滤袋过滤后进入设备 上部,在此过程中,滤袋通过其多种效应将粉尘与气体分离, 粉尘被捕捉在滤袋表面,净化后的气体则通过滤袋并经文氏管流向上部箱体,最终由出口排出^[2]。在气体中含有的尘埃颗粒经过滤袋进行净化时,随着时间的推移,粉尘在滤袋上积累,导致滤袋阻力上升,进而减少了气体通过量。为了维持阻力在允许的范围内,确保必要的气体流量,控制系统会发出信号,依次激活多个控制阀门,使得储气罐中的压缩空气通过脉冲阀门迅速释放,经喷吹管孔道喷射至滤袋内部,通过文氏管的作用进一步强化喷射效果。

在控制仪未输出信号的情况下,控制阀的排气出口处于封闭状态,而脉冲阀的喷射口亦保持闭合。一旦控制仪发出信号,排气出口随即开启,脉冲阀背压室外的气体压力得以释放,导致压力下降。膜片两侧形成压力差,此压力差驱动膜片移动,进而使脉冲阀的喷射口打开。随后,压缩空气经气包,通过脉冲阀及喷吹管的小孔迅速喷出,形成一股高速气流(即一次风)。此高速气流通过文氏管诱导器吸引周围数倍于一次风量的空气(即二次风)进入滤袋,从而在滤袋内形成瞬间正压,达到清灰的效果。

3.3 SCR(选择性催化还原)脱硝

SCR 脱硝技术是一种燃烧后氮氧化物(NOx)处理方法,该流程涉及将氨(NH₃)作为还原剂注入燃煤锅炉排放的烟气中。这些烟气携带氨气通过一个配备特制催化剂的反应器。在此过程中,氨气与NOx 在催化剂的催化下发生反应,将 NOx 转化为无害的氮气(N₂)和水蒸气(H₂O)。该反应具有选择性,即氨气仅与 NOx 反应,而非与氧气(O₂)反应,从而实现了"选择性"这一特性。

其主要反应式为:

$$4NH_3+4NO+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$$

 $NO+NO_2+2NH_3 \rightarrow 2N_2+3H_2O$

鉴于烟气中 NOx 含量较高且烟气流量庞大,对 SCR 系统内催化剂的性能和耐热稳定性提出了较高的要求。

4 焦炉烟气超低排放技术的创新应用

4.1 工艺原理与技术创新

高活性氢氧化钙干法脱硫工艺突破了传统脱硫剂活性不足的瓶颈,采用 300 目超细氢氧化钙粉末作为脱硫剂,通过改性处理使其比表面积大幅增加,与烟气中 SO_2 、 SO_3 等酸性物质的反应效率提升 30% 以上。当焦炉烟气进入脱硫系统后,超细粉通过特制喷粉装置均匀喷入烟道,在湍流效应下与烟气充分接触,发生系列化学反应: $Ca(OH)_2$ 与 SO_2 反应生成 $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$,与 SO_3 反应生成 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$,同时部分 $CaSO_3$ 在烟气中氧气作用下氧化为 $CaSO_4$,最终产物随气流进入布袋除尘器,在滤袋表面进一步完成反应,实现 SO_2 的深度脱除 [3]。

该工艺的核心创新在于"双阶反应机制",烟道内的 初步反应与布袋表面的二次吸附反应形成协同效应,使脱硫 效率稳定在 98% 以上,SO₂ 排放浓度可达到国家标准要求。

相比传统干法工艺,高活性氢氧化钙在 100-150℃的焦炉烟气低温环境中仍保持高效活性,解决了常规脱硫剂低温失活的难题,无需额外加热烟气。

4.2 系统集成与智能控制

干法脱硫系统采用模块化设计,由脱硫剂储存系统、输送系统与反应器系统构成,全流程自动化控制实现了"精准投加-实时调控-节能优化"的闭环管理。脱硫剂储仓配备 Q235 材质罐体、称重计量系统及振动电机,既能实时监测料位,又能防止粉末结块,确保供料稳定;两合罗茨风机组成的输送系统具备在线调节功能,可根据烟气量(30万-50万 m^3/h)和 SO_2 进出口浓度(人口 500-800 mg/m^3 ,出口 $\leq 35mg/m^3$)自动调整喷粉量,钙硫比控制在 1.1-1.2 之间,钙利用率提升至 90% 以上,较传统脱硫工艺降低材料消耗 15%-20%。

智能化控制系统是工艺高效运行的关键。通过将喷粉量与出口 SO₂ 浓度连锁,系统可在 30 秒内响应浓度波动,自动调节喷粉量,避免材料浪费;低温启动优化技术使系统在冷态启动时仍能保持 85%以上的初始脱硫效率,缩短调试时间;通过建立"药剂耗量-脱硫效率"数学模型,系统可自动寻优最佳投加量,可降低单台焦炉年药剂成本。

4.3 干法脱硫与其他技术的协同治理方案

4.3.1 干法脱硫与 SCR 脱硝的协同集成

高活性氢氧化钙干法脱硫工艺和低温选择性催化还原(SCR)脱硝技术协同配合,达成了"脱硫-脱硝-除尘"一体化管控体系,就工艺布局而言,把干法脱硫系统置于SCR 脱硝装置的前端,借脱硫剂的碱性特质预先吸附烟气中的部分 NOx 污染物,降低后续脱硝的任务量,若烟气经过脱硫反应器后,SO $_2$ 浓度降至 30mg/m^3 以内,此刻烟气的温度维持在 $170 \, \text{℃}$,刚好对应低温 SCR 催化剂(例如 $V_2 O_5$ - TiO_2 系)的最佳活性窗口范围,消除了传统工艺里脱硫引发的烟气降温问题。

SCR 脱硝系统采用模块化催化剂层做设计安排,依照烟气量(±20%)波动自动对喷氨量进行调整,氨氮比掌控在1.05-1.1 的数值区间,NOx 脱除效率可超85%,排放浓度始终稳定在150mg/m³以内,值得警觉的是,在干法脱硫产出的CaSO₄粉末随烟气进入SCR 反应器的时候,会在催化剂表面形成一层惰性涂层,在催化剂模块前安设气流均布装置及粉末拦截网,把粉末沉积量控制在不超0.1g/m²,保

证催化剂活性周期延长[4]。

4.3.2 干法脱硫同活性炭吸附协同引发的增效现象

就焦炉烟气中多环芳烃(PAHs)、二噁英等有机污染物而言,干法脱硫系统可跟活性炭吸附工艺协同配套集成,在脱硫反应器出口到布袋除尘器所连的烟道内,添设活性炭喷射装置,借助脱硫后 150 - 180℃低温烟气的属性,提高活性炭吸附有机污染物的水平。高活性氢氧化钙跟活性炭的协同作用呈现为:滤袋表面由脱硫剂粉末形成的碱性滤饼层,可加大对酸性有机污染物的化学吸附力度;活性炭的多孔架构同脱硫产物的粗糙表面形成复合吸附位置,使二噁英去除率攀升到 99.5%以上,把苯并 [a] 芘浓度控制于 0.1ng/m³以下。

此协同工艺采纳"分阶投加"之策:按照烟气中的有机污染物浓度值,自动调整活性炭的投加量,同时优化喷粉与喷射的间距,阻止脱硫剂与活性炭形成竞争性吸附局面,实际运作数据说明,该协同系统对比单独活性炭吸附工艺,可削减30%的活性炭消耗量,且可降低系统的阻力100-150Pa,节能效果明显。

5 结论

本文研究表明,高活性氢氧化钙干法脱硫工艺的创新应用,不仅破解了焦炉烟气低温脱硫的技术难题,更通过智能化控制与系统集成实现了"效率-成本-环保"的多目标优化,为工业烟气深度治理提供了技术标杆。今后应加大力度开发宽温域催化剂,加速智能化控制步伐,探寻污染物资源化利用的全新路径。

参考文献

- [1] 牛国强.焦炉烟气脱硫脱硝超低排放及连续运行技术[J].唐山师 范学院学报,2024,46(03):20-22.
- [2] 郭梁,师晋恺.焦炉烟气低温定量氧化耦合+强化吸收脱硫脱硝中试研究[J].中氮肥,2024,(01):74-76.DOI:10.16612/j.cnki.issn1004-9932.2024.01.013.
- [3] 张书珍,王鹏.焦炉烟气脱硫脱硝技术的应用实践[J].河北冶金,2023,(05):76-80.DOI:10.13630/j.cnki.13-1172.2023.0516.
- [4] 虞文胜,焦炉烟气超低排放及余热回收利用一体化关键技术研发与应用.安徽省,铜陵泰富特种材料有限公司,2021-12-11.[5]吉武平,安占来,王军.焦炉烟气超低排放技术的研究与应用[J].河南冶金,2020,28(06):5-7.