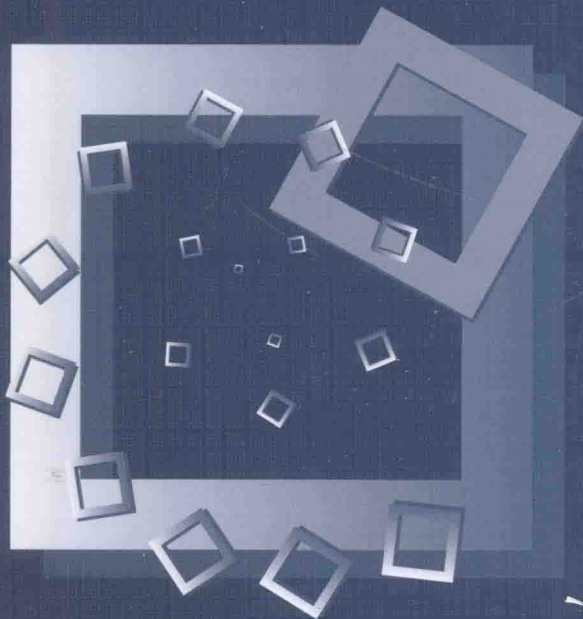


焦化工业节水减排 与废水回用技术

王绍文 王海东 张兴昕 等编著

JIAOHUA GONGYE JIESHUI JIANPAI
YU FEISHUI HUIYONG JISHU

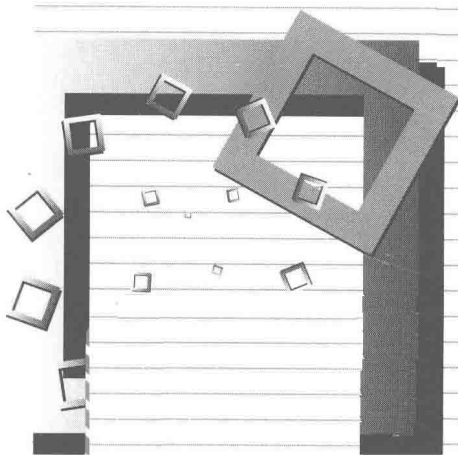


化学工业出版社

焦化工业节水减排 与废水回用技术

王绍文 王海东 张兴昕 等编著

JIAOHUA GONGYE JIESHUI JIANPAI
YU FEISHUI HUIYONG JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一部论述焦化生产节水减排与废水处理回用和“零排”技术的专著。本书共分8章，主要内容为：①焦化工业节水减排的技术途径、措施、规定与“零排”可行性分析和设计要求；②废水特征、有机物组成、难降解的原因及其解决途径；③废水处理现状、研究进程、回用与“零排”工艺选择、技术措施、消纳途径与设计规定和要求；④实现回用与“零排”的技术组合与工艺集成及其工程应用。

本书以焦化废水节水减排和回用与“零排”为主旨，总结当今国内外最先进的焦化废水节水减排与回用和“零排”的技术并进行归纳和对比分析，结合各类处理技术典型工程实例，突出其实用性和可操作性。

本书可供环境工程、市政工程等领域的科研人员、设计人员和管理人员使用，也可供高等院校环境工程、市政工程及相关大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

焦化工业节水减排与废水回用技术/王绍文，王海东，
张兴昕等编著. —北京：化学工业出版社，2016.9

ISBN 978-7-122-27564-6

I. ①焦… II. ①王…②王…③张… III. ①焦化厂-
工业用水-节约用水②焦化厂废水-工业废水处理③焦化
厂废水-废水综合利用 IV. ①X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 153292 号

责任编辑：卢萌萌 刘兴春

装帧设计：王晓宇

责任校对：宋 玮

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张19 字数472千字 2017年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：88.00 元

版权所有 违者必究

前 言

节约水资源，减少工业废水排放，实现废水回用乃至“零排”，既是我国环保整体目标，更是焦化工业在其防治污染保护环境与持续发展过程中不可推卸的责任和任务。

总结国内外，特别是国内近些年来焦化工业节水减排的成效与废水处理回用的成功经验是：其一，要从焦化生产的源头着手，直到每个生产环节，推行用水少量化，废水外排无害化和资源化；其二，要推行先进生产工艺，回收有用资源，减少废水中有毒、有害的有机物浓度，提高废水水质，减少废水处理负荷；其三，要充分发挥预处理的功能与作用，确保处理系统的水质，以适应和满足处理系统对水质的要求；其四，要科学、合理选择好处理工艺与深度处理技术和废水消纳途径，最终实现废水处理回用与“零排”的目标。

基于上述宗旨，特组织编写本书，希望本书的出版，能够对焦化工业节水减排，废水处理回用与“零排”，发展循环经济，创建资源节约型、环境友好型焦化企业有所帮助。

本书由王绍文、王海东、张兴昕、高康乐、逯博特编著，在编著过程中得到中冶建筑研究总院有限公司环保院领导王纯教授、杨景玲教授等以及北京市政四建公司领导专家的支持、帮助。杨禹成、王帆、张宾、孙玉亮、杨涛、赵金华、王春春、王玲玲等为本书编著提供了相关的支持，在此深表感谢。书中参考和引用了中国金属学会、中国钢铁工业协会和冶金环境保护信息网的相关刊物、论文集等相关资料，参考和引用了国内外公开发表的论文、专著、专利、标准等资料，在此对这些文献的作者及其所在单位致以衷心的感谢。

由于编著者水平和编著时间所限，书中不妥和疏漏之处在所难免，敬请读者指正。

编著者

2016年7月于北京

目 录

1 焦化工业节水减排现状与废水“零排”可行性分析	1
1.1 焦化生产工艺与节水减排	1
1.1.1 炼焦技术与节水减排	2
1.1.2 煤气净化技术与节水减排	6
1.1.3 化工产品精制与节水减排	12
1.1.4 节水减排新技术与新设备	15
1.2 焦化生产用水系统与节水减排	24
1.2.1 焦化生产用水系统组成、功能与作用	24
1.2.2 焦化生产净循环用水系统与节水减排	26
1.2.3 焦化生产浊循环用水系统与节水减排	27
1.3 焦化生产节水减排与废水“零排”可行性分析	28
1.3.1 节水减排与废水“零排”面临的问题与对策	28
1.3.2 节水减排与废水“零排”技术途径与控制措施	29
1.3.3 节水减排与废水“零排”可行性分析	31
2 焦化工业节水减排技术规定与设计要求	41
2.1 焦化工业节水减排的技术思路与新理念	41
2.1.1 清洁生产是实现节水减排的前提和条件	41
2.1.2 循环经济核心原理是实现节水减排与“零排”的基本原则	43
2.2 焦化企业节水减排总体设计技术思路与要求	45
2.2.1 确定合理用水水质指标	45
2.2.2 确定合理用水方式	46
2.2.3 用水量平衡问题	46
2.3 焦化企业节水减排技术规定与设计要求	47
2.3.1 一般规定与要求	47
2.3.2 软化水、除盐水系统	48
2.3.3 循环水处理系统	49
2.3.4 废水处理回用系统	50
3 焦化工业废水处理回用与“零排”的工艺选择和设计要求	52
3.1 焦化废水处理的技术途径与工艺选择	52
3.1.1 厌氧生化法对焦化废水处理的作用与意义	52
3.1.2 预处理、后处理与深度处理是去除难降解有机污染物的有效途径	57
3.1.3 处理技术与工艺选择	59
3.2 焦化废水分类收集与污染负荷的技术规定与设计要求	61
3.2.1 焦化废水分类收集与处置	61

3.2.2	焦化废水污染物与污染负荷的确定	62
3.3	焦化废水生化处理技术规定与设计的要求	65
3.3.1	一般规定与要求	65
3.3.2	活性污泥法技术规定与设计的要求	67
3.3.3	生物膜法技术规定与设计的要求	68
3.4	预处理、后处理和深度处理技术规定与设计的要求	70
3.4.1	预处理技术规定与设计的要求	70
3.4.2	后处理技术规定与设计的要求	72
3.4.3	深度处理技术规定与设计的要求	73
3.5	二次污染物控制的技术规定与设计的要求	74
3.5.1	一般规定	74
3.5.2	污泥排放与处置	75
3.5.3	废油处理与处置	76
3.6	废水处理系统工程设计有关规定与要求	77
3.6.1	总体布局与平面布置	77
3.6.2	废水处理构筑物的高程确定	78
3.6.3	管道部署与供排水管网设计有关问题	80
4	焦化废水特征及其有机物组成与类别	82
4.1	焦化生产物料平衡与废水特征	82
4.1.1	焦化生产物料平衡与排放污染物	82
4.1.2	焦化废水来源与组成	83
4.1.3	废水特征与水质水量	85
4.2	焦化废水有机物组成与类别	89
4.2.1	焦化废水中有机物组成	89
4.2.2	焦化废水中溶解性有机物组成	94
4.3	焦化废水的 COD 组成	95
4.3.1	废水中主要无机物 COD 组成	95
4.3.2	废水中主要有机物 COD 组成	96
4.3.3	废水中悬浮物对 COD 的影响	98
4.3.4	焦化废水的 COD 总构成与分析	100
5	焦化废水处理技术现状与研究进程	101
5.1	国内外焦化废水处理现状与进程	101
5.1.1	国外焦化废水处理技术概况与发展	101
5.1.2	国内焦化废水处理概况与发展	105
5.2	焦化废水物化法处理技术与研究进程	106
5.2.1	常规物化法处理技术	106
5.2.2	高新物化处理技术	109
5.3	焦化废水生化法处理技术与研究进程	111

5.3.1	活性污泥法	111
5.3.2	生物脱氮法	114
5.3.3	生物膜法	115
5.3.4	生物强化技术	117
5.4	焦化废水深度处理技术与研究进程	120
5.4.1	常规物化法深度处理技术	120
5.4.2	高新物化法深度处理技术	124
5.4.3	生化法深度处理技术	125
5.5	焦化废水脱色与泡沫控制技术与研究进程	126
5.5.1	生物泡沫的形成与控制方法	126
5.5.2	焦化废水脱色技术现状与研究进程	129
6	焦化废水处理存在的问题及其解决的技术途径	135
6.1	生化法处理焦化废水的特征与效果	135
6.1.1	生化法处理技术现状与分析	135
6.1.2	活性污泥法对焦化废水污染物去除效果与问题	137
6.1.3	厌氧状态下难降解有机物的去除特性与效果	140
6.2	焦化废水脱氮工艺组合与应用分析	144
6.2.1	焦化废水脱氮工艺及其选择	144
6.2.2	焦化废水生物脱氮工艺组合与应用分析	146
6.3	生物强化技术应用效果与作用分析	149
6.3.1	HSB 高效菌脱氮功能作用与特征	149
6.3.2	高效微生物强化技术应用效果与作用分析	155
6.3.3	自固定化高效菌强化工艺应用效果与作用分析	158
6.4	组合工艺应用效果与作用分析	161
6.4.1	SBR/A/O/O 生物脱氮工艺组合与应用分析	161
6.4.2	三相流化床与 A/O ² 工艺组合与应用分析	162
6.4.3	A/O/MBR 工艺组合与应用分析	165
6.5	深度处理技术应用效果与作用分析	168
6.5.1	有机物去除技术与作用分析	169
6.5.2	盐的去除技术与作用分析	171
7	焦化废水处理回用与“零排”技术的研究与开发	174
7.1	焦化废水生物脱氮工艺的深化与发展	174
7.1.1	A/O 法生物脱氮工艺演变与发展	174
7.1.2	同步硝化-反硝化法脱氮工艺的研究与应用	176
7.1.3	短程硝化-反硝化脱氮工艺的研究与应用	178
7.1.4	厌氧氨氧化法脱氮工艺的研究与应用	181
7.1.5	铁炭微电解脱氮工艺的研究与应用	184
7.2	焦化废水生物强化技术的研究与开发	187

7.2.1	生物强化技术的作用机制与特点	187
7.2.2	生物强化技术实施途径与去除效果	187
7.2.3	生物强化技术的应用与开发	189
7.3	MBR 生物膜脱氮除磷技术的开发与应	195
7.3.1	膜生物反应器 (MBR) 处理机理与工艺组成	196
7.3.2	MBR 稳定运行与膜污染控制措施	197
7.3.3	膜生物反应器在脱氮除磷方面的研究与进展	200
7.3.4	MBR 技术处理焦化废水的应用与实践	202
7.4	新型物化法处理焦化废水技术的研究与开发	204
7.4.1	湿式氧化法的研究与应用	204
7.4.2	超临界水氧化法的研究与应用	207
7.4.3	光化学氧化法的研究与应用	211
7.4.4	微波诱导催化氧化技术的研究与应用	213
7.4.5	其他高新物化技术的研究与应用	216
8	焦化废水处理回用与“零排”技术组合和工艺集成及其工程应用	223
8.1	实现焦化废水处理回用与“零排”的技术条件与控制要求	223
8.1.1	焦化废水处理回用现状与控制要求	223
8.1.2	酚、氰、氨等物质的脱除与回收利用	225
8.1.3	水质调节与影响因素的控制	227
8.1.4	焦化废水回用与“零排”的消纳途径	229
8.2	生化法+物化法的技术组合与应用	229
8.2.1	A ² /O+絮凝沉淀的处理技术与应用	229
8.2.2	A ² /O 生物酶絮凝的处理技术与应用	234
8.3	生化法+生化法+物化法的技术组合与工艺集成及其应用	236
8.3.1	A ² /O+生物接触氧化+混凝沉淀的处理技术与应用	236
8.3.2	HSB+A ² /O ² +混凝沉淀法处理技术与应用	241
8.3.3	问题与解决措施	244
8.4	物化法+生化法+物化法的技术组合与工艺集成及其应用	245
8.4.1	絮凝+接触氧化法+膜法的处理技术与应用	245
8.4.2	絮凝+A ² /O+混凝沉淀的处理技术与应用	248
8.4.3	絮凝+A/O+混凝沉淀的处理技术与应用	251
8.5	以废治废处理的技术组合与应用	254
8.5.1	烧结烟气处理焦化废水的技术与应用	254
8.5.2	炼钢转炉烟气处理焦化废水的技术与应用	257
8.5.3	粉煤灰深度处理焦化废水的技术与应用	259
8.6	高新技术在处理焦化废水中的应用	262
8.6.1	湿式催化氧化法处理焦化废水的研究与应用	262
8.6.2	焦化废水制备水煤浆的技术研究与应用	264

8.6.3 物化法处理焦化废水的技术与应用	267
8.7 膜法深度处理焦化废水的技术与应用	269
8.7.1 膜技术组合研究与应用	269
8.7.2 MBR 深度处理技术与应用.....	271
8.7.3 固定化膜生物反应器处理技术与应用	274
8.8 药剂法深度处理技术与应用	277
8.8.1 混凝吸附法深度处理技术与应用	277
8.8.2 不同絮凝剂深度处理技术与应用	279
8.8.3 聚铁絮凝法深度处理技术与应用	281
8.8.4 专用药剂法处理技术与应用	283
参考文献.....	290

1 焦化工业节水减排现状与 废水“零排”可行性分析

我国是世界焦炭生产大国，2010 年焦炭产量约占世界焦炭总产量的 64.54%，是世界焦炭第一消费大国，也是世界焦炭第二出口大国^[1]。在我国，焦炭主要供给冶金生产，特别是钢铁工业，其用量约占全国焦炭总耗量的 78%^[2,3]。炼焦工业是煤炭综合利用工业，煤在炼焦炭的过程中除了有 75% 左右变成焦炭外，还有约 25% 生成各种化学产品及煤气。将各种经过洗选的炼焦煤按一定比例配合后，在炼焦炉内经过 950~1050℃ 干馏，经热解、熔融、黏结、固化和收缩等过程制成焦炭和粗煤气。粗煤气经加工处理可生产多种化工产品和焦炉煤气。焦炭是炼铁的燃料和还原剂。焦炉煤气热值高，是优质燃料，又因其含氢高，也是生产合成氨的原料。

炼焦、煤气净化及化工产品的生产与精制等过程，都会排放大量焦化废水。该废水成分复杂，有毒、有害、难降解的有机物居多，处理难度极大，具有致癌性^[4]。因此，焦化工业节水减排、废水处理回用与“零排”已成为当今焦化工业和环境保护领域共同研究与解决的难题。

1.1 焦化生产工艺与节水减排

焦化工业是以煤为原料，主要由炼焦系统（包括备煤、炼焦和焦处理）、煤气净化（也称化产品回收）、化产品精制等组成。煤在焦炉炭化过程中，会产生大量荒煤气，其中夹带大量的在高温（1300℃）炭化时生成的化学物质。为了合理利用资源和有效保护环境，要对荒煤气进行净化，净化后的煤气一部分供焦炉自身加热使用，多余部分供钢铁工业高炉冶炼燃料和为城市煤气供热系统使用。在煤气净化过程中可从煤气中回收或制成很多化工原料和粗产品，对粗产品进行再加工可得到很多具有很高价值的精产品和副产品。图 1-1 列出焦化生产总体工艺流程^[5]。其生产工艺流程应包括：备煤，熄焦，煤气冷却，煤气净化与脱除氨、硫、苯、萘、氰等和产品回收等。

焦化生产可回收的产品达上万种。表 1-1 列出目前国内焦化厂生产主要产品一览表^[6]。

表 1-1 焦化厂生产主要产品一览

序号	工序名称	产 品 名 称
1	焦炉炼焦	产品：冶金焦（或铸造焦）、碎焦（小块焦）和粉焦 粗产品：荒煤气、煤气冷凝液
2	煤气净化	产品：净化煤气、硫黄、硫代硫酸钠、硫氰酸钠、硫酸、硫酸铵、氯化铵、硫酸铵、氨水、无水氨、黄血盐等 粗产品：粗焦油、苯（或轻苯和重苯）、粗酚钠盐、轻粗吡啶、再生器残渣等
3	化工产品精制	产品：噻吩、聚环戊二烯、动力苯、纯苯、甲苯、二甲苯类、三甲苯类、工业二甲苯、苯酚、甲酚、二甲酚类、三甲酚类、工业二甲酚、精酚、压榨酚、工业苯、甲基苯类、混合甲基苯类、混合二甲苯苯类、纯吡啶、甲基吡啶类、二甲基吡啶、工业三甲基吡啶、高沸点吡啶、工业喹啉、菲、其他重吡啶盐基类、茚、氢茚、古马隆树脂类、粗萘、精萘、萘醌、精萘唑、工业萘类、联苯、氧芴、中温沥青、改质沥青、针状焦、沥青焦、各类炭黑等； 副产品或中间产品：轻苯、轻溶剂油、重苯、重质苯、重溶剂油、D-甲基苯油、D-酚油、吡啶残油、洗油、轻闪蒸油、重闪蒸油、焦化重油、焦化轻油、苯溶剂油、木料防腐油、二萘油、萘油、脱萘苯油、菲残油、中油、回收洗油、软沥青等

因此,开发炼焦化学产品是提高焦化工业经济效益的重要途径。

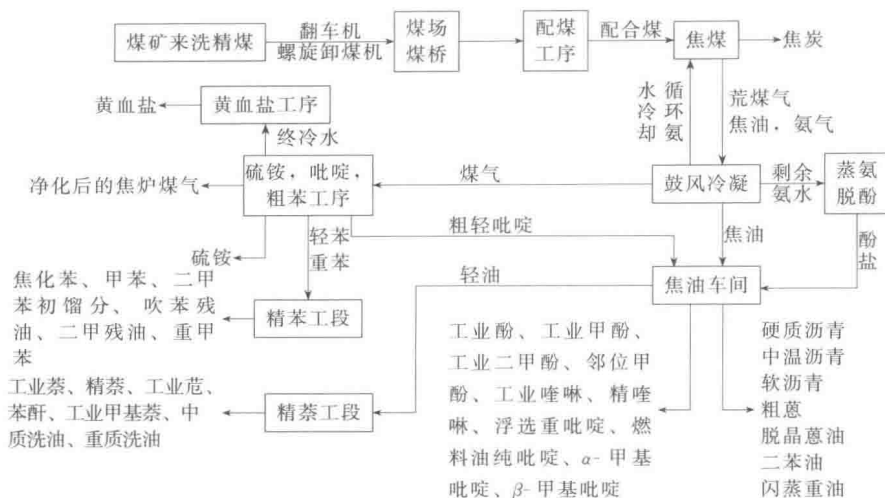


图 1-1 焦化生产总体工艺流程

1.1.1 炼焦技术与节水减排

炼焦技术应包括备煤、炼焦和焦处理等相关内容。

1.1.1.1 备煤技术与节水减排

焦化废水主要来源是炼焦煤中的水分,是煤在高温干馏过程中,随煤气逸出,经冷凝形成的。因此,备煤技术是焦化工业节水减排、节能降耗源头控制最重要的环节。目前,国内外先进的备煤技术主要有:配型煤、捣固煤、优化配煤、风动选择粉碎与煤调湿技术等。这些技术主要优点为有利于备煤时有效控制炼焦煤水分,改善炼焦煤质量和多配与利用劣质煤资源等,实现节水减排和节能增效。

(1) 配型煤炼焦技术

配型煤技术指将一部分装炉煤在装焦炉之前配入黏结剂压成型块,然后与散状炉煤按比例混合后装炉的一种技术。根据成型原料不同,配型煤工艺分为两种流程:配合煤成型流程和非黏结性煤集中成型流程。

采用配型煤炼焦工艺可以改善焦炭质量,或在不降低焦炭强度的情况下,通过多配低灰、低硫的弱黏煤以降低焦炭的灰分和硫分。实践证明,在配煤比相同的条件下,配型煤炼焦生产的焦炭与常规配煤生产的焦炭比较,其机械强度明显改善,抗碎强度 M_{40} 提高 1% 左右,耐磨强度 M_{10} 改善 2%~3%,反应后强度 CSR 也相应提高。

(2) 捣固炼焦技术

捣固炼焦技术是一种可根据焦炭的不同用途,配入较多的高挥发分煤及弱黏结性煤,在装煤推焦车的煤箱内用捣固机将已配好的煤捣实后,从焦炉机侧推入炭化室内进行高温干馏的炼焦技术。

捣固炼焦是将配合煤在入炉前用捣固机捣实成体积略小于炭化室的煤饼后,从机侧推入炭化室内炼焦。捣固炼焦的煤饼堆密度可由顶装煤炼焦的 $0.74\text{t}/\text{m}^3$ 提高到 $1.05\sim 1.15\text{t}/\text{m}^3$,有利于多配入高挥发分煤和弱黏结性煤,生产优质冶金焦炭。在焦炭质量略好或相同的情况下,捣固焦炉比顶装焦炉可多配入 20%~30% 的弱黏结性或高挥发分煤。捣固炼焦

可以提高焦炭的冷态强度和反应后强度 CSR。实践证明：在配入 30% 的高挥发分煤时，焦炭的抗碎强度 M_{40} 可提高 2%~4%，耐磨强度 M_{10} 可改善 3%~5%。现代多锤连续捣固技术指采用程序控制、薄层给料、多锤固定连续捣固机捣固煤饼的技术，是捣固炼焦工艺的重要技术之一。发展现代多锤连续捣固技术，可以打破捣固煤饼技术制约捣固炼焦工艺发展这一瓶颈，促进我国捣固炼焦技术向大型化、高效化和现代化方向发展。

(3) 优化配煤炼焦技术

优化配煤炼焦技术主要由四个单元系统组成，即煤厂管理系统、焦炭质量预测系统、配煤优化系统和数据库（包括历时生产数据库、原料煤信息库和优化配煤模型库）系统。

优化配煤技术是运用计算机网络技术，通过对焦化厂生产积累的历史数据进行回归分析，并根据煤源、煤质及焦炭质量不变的条件，优化配煤。在保证焦炭质量前提下多配挥发分高、弱黏结性煤或不黏结性煤；多用价格低的煤；或扩大、开发新的炼焦煤资源，既保证焦炭质量，又降低生产成本。

(4) 风动选择粉碎炼焦技术

沸腾床风动选择粉碎技术是用沸腾床风选器对炼焦用煤进行气力分级预处理。从流化床上层分离出成品煤（即装炉煤）；同时又从流化床下层分离出密度大、颗粒大的煤，然后将这部分煤粉碎到适当的程度，再送回装炉煤中。

该工艺的优点主要体现在：a. 避免软质煤过细粉碎，可减少装炉煤中 0~0.5mm 细粒级含量 4%~6%（绝对值）；b. 使灰分在各粒级中重新分配，可明显减少焦炭的裂纹度；c. 在原料煤配比不变的情况下，可改善冶金焦质量，即抗碎强度 M_{40} 提高 1.0%~0.5%，耐磨强度 M_{10} 改善 0.5%~0.8%；d. 在焦炭质量指标保持不变时，可增加弱黏结性煤用量，装炉煤堆比重提高 3%~5%，焦炉生产能力平均提高 1.8%。

(5) 煤调湿炼焦技术 (CMC)

装炉煤调湿技术是将装炉煤预先干燥，使水分控制在 5%~6%，并保持稳定后再装炉。此种技术可以在一定程度上改善焦炭质量，并稳定焦炉操作，降低炼焦耗热量。

煤调湿与煤干燥的原理基本一致，但实践的过程有所不同，煤干燥过程没有严格的水分控制措施，煤料干燥的结果随来煤水分变化而改变；煤调湿过程有严格的水分控制手段，确保装炉煤水分达到预选的目标值（6%左右），以保证焦炉操作稳定，达到节能、增产和改善焦炭质量的效果。

目前，国内外生产的煤调湿装置主要有以下 3 种形式。

① 以导热油为热媒，经过烟道换热器和上升管换热器吸收余热，通过多管回转干燥机与湿煤进行间接热交换（热媒油走管内，湿煤走管外）。

② 利用干熄焦装置发电后的低压蒸汽和工厂其他低压蒸汽为热源，通过多管回转干燥机与湿煤进行间接热交换（蒸汽走管内、湿煤走管外，或蒸汽走管外、湿煤走管内）。

③ 利用焦炉烟道废气为热源，通过流化床干燥机与煤料直接接触对湿煤料进行干燥 (FGSC)。

1.1.1.2 炼焦技术与节水减排

为适应未来焦化工业发展需要，世界各国提出了不同的炼焦工艺改革途径，具有代表性的有日本 SCOPE21 炼焦技术、德国特大型焦炉炼焦技术、美国无回收炼焦技术以及俄罗斯和乌克兰的连续炼焦技术。其中，发达国家提出的技术是首先考虑满足环保要求，其次为资源的合理利用。发展中国家则从国情出发，把合理利用煤炭资源和经济效益放在首位，兼顾

环境要求,如连续炼焦技术等。

(1) 特大型焦炉炼焦技术

JCR (jumbo coking reactor) 是由鲁尔煤矿公司和矿山研究所联合开发的炼焦新工艺,其主要设计思想是: a. 最大限度地增大炭化室容积,从而在同等生产能力时减少炭化室孔数和出焦加煤次数,以减少污染; b. 每个反应器都有独立的加热系统,以便单独调节加热温度和升温速度,并使整个焦饼温度更趋均匀,保证焦炭质量; c. 采用预热煤装炉,扩大弱黏结性煤用量,降低炼焦耗热量。

采用特大型焦炉的效益主要体现在以下方面: a. 装煤堆密度提高,改善焦炭质量。由于炭化室高度、宽度的加大,预计装煤密度可由通常的 $760\text{kg}/\text{m}^3$ 提高至 $845\text{kg}/\text{m}^3$,从而使焦炭质量明显提高; b. 环境效益好。由于炭化室容积大幅度增加,满足焦炭产量要求所需炉孔数成倍减少,可能的污染物泄漏、排放源大大减少; c. 劳动生产率提高。主要由于焦炉数量的减少,全厂的操作定员将会减少; d. 预热装炉煤。既节能降耗,又节水减排。

(2) 无回收炼焦技术

无回收炼焦技术是由美国根据国情和环境要求研发的新工艺。在无回收焦炉中,煤在炼焦过程中释放出的气体被完全燃烧掉,在负压条件下操作运行,使其放散物减少到最低,对环境保护有利。无回收炼焦焦炉不设焦炉煤气和副产品处理回收设施,故无废水外排,建设投资低。

新一代无回收焦炉炼焦技术的优势主要体现在: a. 炼焦工艺流程简单,投资少,设备少; b. 无废水和副产品气体外排,环境效益好; c. 焦炉生产为负压运行,生产中无烟气泄漏,且废热得到发电合理利用。

存在的主要问题: a. 因为完全燃烧过程,故耗煤高; b. 对煤质要求严,且焦炭质量不够稳定; c. 炉龄短,维修量较大。

(3) 连续炼焦技术

连续炼焦技术的优点是: a. 对不同炼焦阶段的加热过程和煤料移动速度能够进行控制; b. 煤料密度大 ($1.0\text{t}/\text{m}^3$); c. 生产过程可全盘机械化、自动化; d. 可显著减少外排废水量与大气污染物排放量。

(4) SCOPE21 炼焦技术

SCOPE21 的含义是“面向 21 世纪的高效生产与环保的超级焦炉”,其本质是一种用弱黏性煤与非黏结煤生产高强度焦炭的技术。该技术开发的主要目标是:提高弱黏性劣质煤利用率;实现全封闭无烟无尘生产。

该项技术的优点和预期的效益主要体现在: a. 由于干煤装炉和粉煤成型工艺结合,可使装煤堆密度由通常的 $750\text{kg}/\text{m}^3$ 提高至 $850\text{kg}/\text{m}^3$,相应劣质煤用量可以从 20% 提高到 35%; b. 由于煤预热的作用,劣质煤用量可由 35% 进一步提高至 50%; c. 由于煤预热、高密度硅砖的应用以及中温干馏所需较低的推焦温度三种因素的复合,焦炉结焦时间大幅度缩短。因此,节水减排与节能降耗效益显著。

1.1.1.3 熄焦技术与节水减排

经过焦炉炼制的成熟焦炭,其温度达 $950\sim 1050^\circ\text{C}$,为了便于运输和存储,必须将其冷却到 200°C 以下,将焦炭熄灭的操作过程就是所谓的熄焦。按熄焦介质划分,目前常用的熄焦技术可分为两类:湿法熄焦和干法熄焦。稳定熄焦技术和低水分熄焦技术

属于新型湿法熄焦技术，是对常规湿法熄焦技术的改进和提高，并有其自身的特点和优势。

(1) 常规湿法熄焦技术

常规湿法熄焦工艺过程为：从炭化室推出的红焦经拦焦机的导焦槽落入熄焦车，并由电机车牵引熄焦车至熄焦塔，喷洒熄焦水进行熄焦，经约 2min 的熄焦后，将已熄焦的焦炭卸至焦台上晾焦（约 0.5h），待水汽散发后，由带式输送机将焦炭送往筛储焦工段进行筛分储存。

常规湿法熄焦技术的优点是工艺简单、投资少、装置占地面积小、生产操作较为方便等，但其缺点也非常明显，具体体现在：a. 湿法熄焦浪费红焦大量显热，每炼 1t 焦炭消耗热量为 3.15~3.36GJ，其中湿熄焦浪费的热量为 1.49GJ，约占总消耗热量的 45%；b. 湿法熄焦时红焦急剧冷却会使焦炭裂纹增多，焦炭质量降低，焦炭水分波动较大，不利于高炉炼铁生产；c. 湿熄焦产生的蒸汽夹带残留在焦炭内的酚、氰、硫化物等腐蚀性介质，侵蚀周围物体，造成周围大面积空气污染，而且随着熄焦水循环次数的增加，这种侵蚀和污染会越来越严重；d. 湿法熄焦产生的蒸汽夹带着大量的粉尘，通常达 200~400g/t，既污染环境，又是一种浪费。

鉴于常规湿法熄焦技术存在的明显缺点，目前国内外新建和技改焦炉很少单独采用该技术，仅将其用作干熄焦装置出现故障或检修时的备用熄焦技术。

(2) 稳定熄焦技术

该技术是德国于 20 世纪 80 年代开发的新型湿法熄焦技术，是通过特殊结构的熄焦车和经过改进的熄焦塔来实现的。

稳定熄焦工艺过程为：熄焦车进入熄焦塔内预定位置不动，顶部喷水管（即水雾捕集装置）开始喷水，并且在整个熄焦工艺过程中连续进行。在顶部熄焦开始的几秒钟后，高置槽内的熄焦水通过注水管注入熄焦车接水管，熄焦水从熄焦车厢斜底的出水口喷入熄焦车内，浸泡红焦而熄焦。稳定熄焦的焦炭水分可控制在 3% 左右。

稳定熄焦工艺的技术特点为：a. 可以使焦炭处于跳动状态，因此具有对焦炭的整粒功能，可以使焦炭的潜在缺陷提前释放，使焦炭的块度均匀，避免因焦炭进入高炉后破裂，有利于高炉操作；b. 当焦炭在快速冷却时， H_2S 和 CO 等气体的生产量比常规湿法熄焦有所减少；c. 由于熄焦车厢焦炭层较厚（约 4m），熄焦时上层焦炭可以抑制底层粉尘向大气的逸散；d. 采用喷洒水冷却含粉尘的熄焦水蒸气，降低了粉尘逸散速度并使之初步分离，经除尘装置捕集后，焦炭粉尘量可控制在 15g/t 以下。

(3) 低水分熄焦技术

低水分熄焦工艺是美钢联（UEC）开发的一种新型熄焦技术，它可以替代目前在工业上广泛使用的常规喷洒熄焦方式。低水分熄焦系统主要由工艺管道、水泵、高位槽、一点定位熄焦车及控制系统组成。

低水分熄焦工艺过程为：在低水分熄焦系统中，水流通过专门设计的喷嘴，经过焦炭固定层后，再经专门设计的凹槽或孔流出，足够大的水压使水流迅速通过焦炭层，到达熄焦车的底板，残余的水流快速流出熄焦车。当高压水流经过焦炭层时，短期内产生大量的蒸汽，瞬间充满整个焦炭层的上部和下部，使焦炭窒息。低水分熄焦系统在熄焦初期的 10~20s 中使用低压水，水量是后期高压水的 20%~30%；在熄焦后期采用高压水来代替常规的喷淋式分配水流，根据焦炭粒度、温度、重量和设计的熄焦车形式，熄焦过程 50~80s（不包括

沥水时间)。

低水分熄焦工艺的技术特点为: a. 能适用于原有的熄焦塔, 在低水分熄焦系统中, 经特殊设计的喷嘴可按最适合原有熄焦塔的方式排列, 便于更换原有熄焦喷洒管; b. 有利于高炭化室焦炉, 现已证实低水分熄焦可有效处理在 17~20m 长的车厢内多达 26t 的焦炭; c. 低水分熄焦已成功地将一点定位熄焦车内高达 2.4m 焦炭的水分熄至 2% 以下; d. 降低焦炭水分, 焦炭水分在很大程度上取决于焦炭粒度分布、水温及水的纯净程度等因素, 在正常操作条件下, 与常规湿法熄焦相比, 低水分熄焦焦炭水分可减少 20%~40%, 水分可控制在 2%~4%; e. 减少焦炭水分波动, 实际生产情况表明焦炭水分越低, 水分波动值越小; 水分均匀的焦炭, 可以使高炉操作均衡稳定, 且可降低吨焦的运输成本; f. 可以缩短熄焦时间, 传统喷洒熄焦时间需要 120~150s, 而低水分熄焦时间只需要 70~85s; g. 可以节约熄焦用水, 因熄焦时间缩短, 吨焦耗水量也随之减少; h. 与干熄焦相比, 低水分熄焦投资成本少、见效快, 焦炭质量有所改善。

(4) 干法熄焦技术

干熄焦用的熄焦介质是惰性气体, 主要成分是 N_2 , 还有少量 CO_2 和 CO 等。干熄焦循环熄焦气体的原动力是循环风机, 其气体流程依次是: 循环风机→给水换热器→干熄炉的送风装置→冷却室→斜道区环行气道→一次除尘室→余热锅炉→二次除尘器→最后回到循环风机。干熄焦余热锅炉换热产生的蒸汽或并入厂内蒸汽管网或送去发电。

干法熄焦技术特点主要为: a. 可回收红焦显热; b. 可显著改善焦炭质量; c. 可大幅度减少环境污染; d. 无熄焦废水外排, 节水减排显著; e. 投资和能耗较高。由于干法熄焦技术产生热能回收带来巨大的经济效益和良好的环境效益, 是目前焦化行业装备水平的重要标志和发展方向。

1.1.2 煤气净化技术与节水减排

1.1.2.1 煤气净化与产品回收的工艺过程

炼焦煤在焦炉炭化室内进行干馏时, 在高温作用下, 煤质发生了一系列的物理、化学变化, 同时也析出了水蒸气和煤气(即粗煤气)。

煤气中含有杂质, 对煤气的输送和利用产生危害。其中所含的萘能以固态析出堵塞管道; 所含焦油蒸气对氨和粗苯的回收操作产生危害; 所含硫化物和氨, 不仅腐蚀设备、管道, 而且在燃烧过程中产生二氧化硫和氮氧化物, 严重污染环境; 所含不饱和烃类物质在燃烧过程中形成聚合物, 能引起管道和设备安全故障等。所以在焦炉煤气输送到用户前, 应进行煤气净化。

煤气净化是将粗煤气进行各种工艺处理, 去除杂质得到净化煤气, 同时回收各种粗型化学产品。如通过煤气净化处理将粗煤气经过初冷工艺去除粉尘、焦油雾和水汽, 而后按一定顺序进行脱萘、脱硫脱氰、洗氨、洗苯等工艺, 分别去除和回收用途广泛、经济效益显著的粗型化工原料, 再经精制工艺可制得数十种重要化工产品。这样既避免这些物质造成对运行设施危害和环境污染, 又显著降低焦化废水中有毒有害的有机物质, 还提高了净煤气使用安全与质量。表 1-2 列出粗煤气净化前后所含物质浓度变化状况^[7]。

表 1-2 粗煤气净化前后所含物质浓度变化情况

物质名称	净化前/(g/m ³)	净化后/(g/m ³)	物质名称	净化前/(g/m ³)	净化后/(g/m ³)
氨	8~12	0.03~0.3	硫化氢	4~20	0.2~2
吡啶碱	0.45~0.55	0.05	氰化氢	1~1.5	0.05~0.5
粗苯	30~40	2~5			

具有煤气净化与产品回收的较好大型煤化企业,通常先进行粗煤气净化回收粗产品,而后进行化产品精制,其煤气净化、粗产品回收与精制流程如图 1-2 所示。

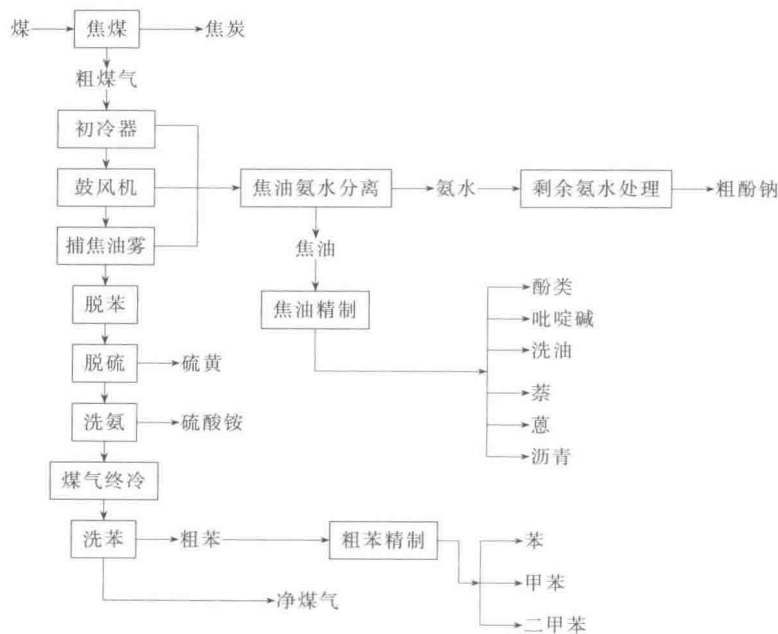


图 1-2 粗煤气净化、粗产品回收与精制流程示意

1.1.2.2 煤气净化技术与节水减排

(1) 粗煤气冷却(初冷)

自焦炉来的粗煤气中含有水汽和焦油蒸气等,需要进行初步冷却,分离出焦油和水,再把煤气输送到回收车间后续工序。将冷凝的焦油和水进行分离,并脱除焦油所含的灰尘。

自焦炉来的粗煤气温度为 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$,经上升管到桥管,然后到集气管,在此用 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的循环氨水进行喷洒,冷却到 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$,有 60% 左右的焦油(重质焦油)蒸气冷凝下来,所形成的焦油和氨水的混合物自集气管和气液分离器进入澄清槽。

煤气由分离器进入初冷器,在此进行冷却,残余焦油和大部分水汽冷凝下来。煤气被冷却到 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$,经鼓风机增压,通过绝热压缩升温 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

在焦油氨水分离槽中,根据密度不同进行焦油和氨水分离,氨水在上,焦油在下,底部沉降物是焦油渣。焦油渣由煤尘和焦粉构成,用刮板由槽底取出,送回配煤工序中去。为防止焦油槽底沉积焦油渣,可采用泵搅拌方法代替人工清渣。

所用的氨水分为两部分:一部分是集气管喷洒用循环氨水;另一部分是初冷器冷凝氨水。氨水中含有铵盐及少量酚类物质,其中氨含量为 $4\sim 5\text{g}/\text{m}^3$ 。循环氨水中氯化铵含量为 $70\%\sim 80\%$,为难分解物质,加热时亦不分解,称为固定铵。初冷器的冷凝氨水中,所含铵盐有 $80\%\sim 90\%$ 为极易水解的碳酸氢铵,加热可分解,称挥发氨。为了防止氯化

铵在循环水中积累,部分循环氨水外排入剩余氨水中,并补充一部分冷凝氨水进入循环氨水中。

1t 煤炼焦约产粗煤气 480m^3 (标) (在炉顶空间的操作状态下,其容积约为 1700m^3),其体积组成为:煤气 70%,水汽 23.5%,焦油和苯蒸气 1.5%^[8]。

初冷器入口粗煤气含水汽量约有 50% (体积分数) 或 65% (质量分数)。这些水分中原料煤带入的水为 $60\sim 80\text{kg/t}$;煤热解生成水为 $20\sim 30\text{kg/t}$,集气管蒸发水汽为 $180\sim 200\text{kg/t}$ 。在初冷器中,冷却冷凝水量可达 92%~95%,初冷器后,煤气被水汽饱和,其水汽含量按装炉煤计为 $10\sim 15\text{kg/t}$ 。初冷器中交换热量的 90% 为煤气中水汽冷凝放出的热量。

经初冷器冷凝后的粗煤气质量减少了 2/3,而容积减少了 3/5,从而减少了输送的电能消耗。

在初冷器中焦油也被冷凝下来,特别是含于其中的萘。

为了防止萘在管道和设备中凝结,应充分脱除焦油和萘。因此,初冷器的冷凝效率将直接影响煤气输送和回收车间的后续操作,特别是氨的回收。

采用管壳式冷却器冷却煤气,管壳式冷却器有立管式和横管式两种。管内通冷却水,煤气在管间流动。冷却水出口时温度升至 $40\sim 45^\circ\text{C}$,然后再送至水冷却塔冷却继续回用。

(2) 鼓风机输送与捕焦油雾

① 鼓风机输送 设置鼓风机是炼焦工序的粗煤气输送与产品回收所必需的,同时也可实现进一步去除部分焦油与水汽。一般规模较大的焦化厂用离心式鼓风机,产气量较小的用罗茨式鼓风机。由于初冷器后的粗煤气还残存 $2\sim 5\text{g/m}^3$ ^[8] 的焦油和水的雾滴,在鼓风机离心力作用下,大部分油雾与水汽呈液态析出,通过管道输入焦油氨水分离澄清槽回收。

根据鼓风机所在位置的不同有正压和负压之分,习惯上分别称为正压回收和负压回收。正压回收煤气鼓风机应放在煤气初冷器之后,整个煤气的净化过程都是处于正压下进行的。该工艺能适用于煤气净化流程较长或煤气净化过程中煤气温度变化较大的情况。正压回收煤气在初冷器中被冷却到 $25\sim 30^\circ\text{C}$,因而不能完全脱萘,而且在净化过程中煤气温度有明显的升降变化,因而煤气初冷后还需要一系列的中间冷却和(或)最终冷却及脱萘。负压回收的煤气鼓风机一般放在煤气的氨硫苯洗涤之后,整个煤气净化过程中都是在负压下进行的,该工艺适用于诸如氨硫苯洗涤等较短的煤气净化流程。负压回收一般一次性将煤气在初冷器内冷却到 22°C 左右,并同时向煤气初冷器内喷洒焦油使煤气进一步洗萘,故其后无需再进行煤气冷却。粗煤气负压回收与净化流程如图 1-3 所示。



图 1-3 粗煤气负压回收与净化流程示意

对比图 1-2 和图 1-3,可见后者比前者少一煤气终冷工序,流程缩短,煤气系统阻力损失减少。此外,鼓风机置于净化流程后,机前处于负压,避免了冷却后又加热,加热后又冷却造成的温度起伏,可见后者比前者具有节能、经济与环境效益,应是发展趋势。

② 电捕焦油器(雾) 经鼓风机后的煤气中通常仍含有 $0.3\sim 0.5\text{g/m}^3$ 的焦油^[7],对后续产品回收危害较大,应对其中焦油进一步清除,特别是在硫铵工序会污染溶液和设备,使回收产品质量恶化,形成难以处理的酸性焦油。目前广泛采用电捕焦油器,并置于鼓风机后正压段,以保证安全有效操作。在电捕焦油器的电场作用下,煤气中剩余的焦油和水雾被捕