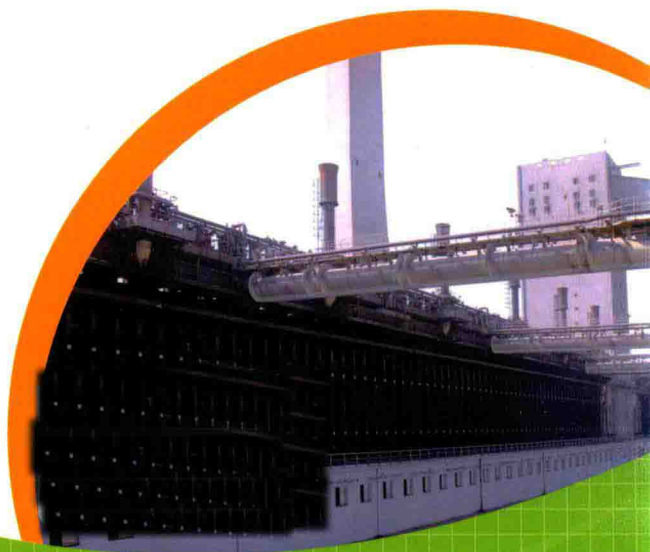


煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

焦化污染物排放及治理技术

商铁成
裴贤丰
主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

● 煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

焦化污染物排放及治理技术

主 编 ● 商铁成 裴贤丰

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了我国炼焦生产工艺,焦化废水、大气及固体污染物的种类和治理技术,并提出焦化清洁生产的意义和历史必然,对促进焦化行业清洁生产具有积极作用。

本书为科普类图书,可供从事焦化工艺和有关部门的科技、管理和生产人员阅读,也可供大专院校有关专业的教师、学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

焦化污染物排放及治理技术 / 商铁成, 裴贤丰
主编. —北京: 中国石化出版社, 2016. 1
ISBN 978-7-5114-3809-6

I. ①焦… II. ①商… ②裴… III. ①炼焦-废物
处理 IV. ①X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 014741 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复
制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。
版权所有, 侵权必究。



中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 38 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 大 32 开本 3.75 印张 92 千字

2016 年 3 月第 1 版 2016 年 3 月第 1 次印刷

定价: 18.00 元

编 委 会

主 编：商铁成 裴贤丰

编 写 者：曲思建 陈亚飞 梁大明

陈贵峰 王利斌 刘立麟

刘 敏 王 琳 赵 奇

张 颢 王晓磊 王培培

齐 炜 王世宇 鲁 励

王 岩 周 琦 白效言

孙会青 郭珊珊

An illustration of an industrial facility with several tall distillation columns and storage tanks, rendered in a light, sketchy style at the top of the page.

前言 Preface

经过焦化工作者几十年的努力，中国焦化行业进入了蓬勃发展的时期。近年来，中国的焦炭产量一直占世界总产量的65%以上，出口量占世界贸易总量的60%左右，是名副其实的焦炭生产大国和贸易大国，具有举足轻重的地位。

几十年来，焦化为我国工业发展做出了巨大贡献，但同时由于焦炭生产过程中有害物排放源多、排放物种类多、毒性大，对焦炭产地造成了健康和环境危害。焦化废水是一种典型的有毒难降解有机废水，成分复杂，废水中含有数十种无机和有机化合物，无机污染物主要是铵盐、硫化物、氰化物、氟化物等，有机污染物除酚类化合物外，还包括脂肪族化合物、多环芳烃和含氮、硫、氧的杂环类化合物，如果不加以治理，对人类及环境都会造成极大的破坏。焦化大气污染物主要包括粉尘、二氧化硫、氮氧化物以及多环芳烃等，备煤、炼焦、熄焦等工段均有大气污染物产生，且大部分为无组织排放，因此，必须针对焦炭生产的不同工段和不同的污染物类别，开展具有针对性的大气污染物抑制、治理措施。焦化的固体污染物主要包括焦油渣、酸焦油、洗油再生残渣和脱硫废液等，这类物质具有强腐蚀性，必须加以治理。

本书正是在此背景下，全面总结焦化生产过程中污染物产生环节、排放特点和污染物的治理技术，以降低对环境的压力。本书分5章，分别介绍了焦化生产工艺、焦化废水性质与治理、焦化大气污染物治理与防治、焦化固体污染物种类及治

理技术、焦化清洁生产等内容。

本书在编写及书稿整理过程中得到了曲思建、陈亚飞、梁大明、陈贵峰、王利斌、裴贤丰等支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，以及资料来源不足，难免出现不足之处，欢迎读者批评指正。



目 录 Contents

1 焦化生产	(1)
1.1 炼焦生产工艺	(1)
1.1.1 炼焦生产概况	(1)
1.1.2 炼焦工艺	(2)
1.1.3 成焦机理	(7)
1.1.4 炼焦新技术	(13)
1.2 炼焦化学产品的回收与加工	(20)
1.2.1 炼焦化学产品的回收目的和意义	(20)
1.2.2 煤气的初冷和焦油氨水的分离	(21)
1.2.3 氨和吡啶回收技术	(22)
1.2.4 粗苯回收技术	(23)
1.2.5 煤焦油深加工技术	(32)
1.2.6 焦炉煤气的形成、性质与利用	(44)
1.3 焦化污染物产生及特征	(46)
1.3.1 炼焦过程污染的产生环节	(47)
1.3.2 焦化污染物特征	(48)
2 焦化废水性质与治理	(50)
2.1 焦化废水的性质	(50)
2.1.1 焦化废水来源	(50)
2.1.2 焦化废水的特点	(51)

2.1.3	焦化废水的危害	(53)
2.2	焦化废水治理技术	(53)
2.2.1	物理化学法	(53)
2.2.2	化学处理工艺	(56)
2.2.3	生物法	(67)
3	焦化大气污染治理与防治	(73)
3.1	大气污染物	(73)
3.1.1	焦化行业大气污染物	(73)
3.1.2	焦化行业大气污染物来源	(76)
3.1.3	焦化行业大气污染物特点	(79)
3.2	大气污染治理与防治	(79)
3.2.1	煤场扬尘治理	(79)
3.2.2	煤处理系统粉尘治理	(80)
3.2.3	炼焦系统废气防治技术	(80)
3.2.4	熄焦系统废气治理技术	(83)
3.2.5	焦炭处理系统废气治理技术	(83)
3.2.6	煤气净化系统废气	(84)
4	焦化固体污染物种类及治理技术	(85)
4.1	焦化固体污染物种类	(85)
4.1.1	焦粉	(85)
4.1.2	焦油渣	(85)
4.1.3	酸焦油	(85)
4.1.4	再生酸	(86)
4.1.5	脱硫废液	(86)
4.2	焦化固体污染治理技术	(86)
4.2.1	焦粉的利用	(86)
4.2.2	焦油渣的利用	(90)



4.2.3 酸焦油的利用	(91)
4.2.4 再生酸的利用	(93)
4.2.5 脱硫废液的利用	(94)
5 焦化清洁生产	(98)
5.1 清洁生产	(98)
5.1.1 清洁生产概述	(98)
5.1.2 清洁生产的内涵	(99)
5.1.3 清洁生产的历史必然性	(99)
5.1.4 清洁生产的目标	(101)
5.1.5 清洁生产的意义	(101)
5.2 焦化行业清洁生产	(102)
5.2.1 焦化行业清洁生产发展背景	(102)
5.2.2 焦化行业清洁生产发展现状	(103)
5.2.3 焦化行业清洁生产主要特征	(104)
5.2.4 焦化行业清洁生产的目标	(105)
参考文献	(109)

1 焦化生产

中国焦化行业历史悠久，是世界上最早发明炼焦技术和使用焦炭的国家。据史料记载，早在宋元时期我国就已经发明了炼焦技术。20 世纪 90 年代以来，随着世界经济的复苏与中国经济的快速发展，特别是我国钢铁生产的快速增长以及国际焦炭市场需求量的剧增，促进了我国焦化行业的迅猛发展，中国焦炭产量与出口量已跃居世界第一位。

1.1 炼焦生产工艺

1.1.1 炼焦生产概况

我国是世界焦炭生产大国，从 1993 年起，我国焦炭产量连续居世界第一位。2014 年我国焦炭产量达到 $4.77 \times 10^8 \text{t}$ ，占世界焦炭总产量的 70%，焦炭产能约 $6.5 \times 10^8 \text{t}$ ，产能利用率约 70%。

我国古代炼焦的主要设备是土法炼焦炉，即炼焦煤在土法炼焦炉内烧炼成焦炭。1898 年，我国首批具有工业规模的焦炉在江西萍乡和河北唐山开始投产。1919 年，中国第一批可回收化工产品的近代炼焦炉在鞍山建成投产，此后在石家庄、本溪、大连和吉林等地也相继建成。

20 世纪 30~40 年代，一批不同规模的炼焦炉在我国东北、华北、山西、上海、四川、陕西等地先后建成投产。中华人民共和国成立前，我国拥有现代化焦炉 28 座，1137 孔，总设计焦炭产能约为 $510 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

1958 年，我国自行设计和建设的第一座焦炉在北京焦化

厂一次投产成功，标志着我国炼焦工业和城市煤气事业有了革命性的起步。随之，陆续建成的一大批 66 型焦炉和红旗焦炉如雨后春笋，为推动我国重工业发展发挥了重要作用。70 年代初，为满足“三线”建设的需要，我国自行建造了 5.5m 大容积焦炉，成为中国炼焦工业发展的光辉里程碑。

20 世纪 70 年代末期，我国又完善了 1958 年后设计的 58 型焦炉，并设计、建造和投产了适用于中小型规模焦化厂的两分下喷式、66 型、70 型和红旗三号焦炉。进入 21 世纪以来，我国又相继建成并投产了 6.98m、7.63m 大容积顶装焦炉以及 5.5m、6.25m 高炭化室捣固焦炉。

2001~2013 年共建成投产炭化室高 6m 及以上大型焦炉 357 座，生产能力 $21198 \times 10^4 \text{t}$ ；2013 年建成投产焦炉 46 座，生产能力 $2835 \times 10^4 \text{t}$ ，均为炭化室高 5.5m 以上大型焦炉；截至 2013 年，炭化室高 5.5m 及以上大型焦炉生产能力达到 $2.62 \times 10^8 \text{t}$ ，约占全部产能的 40%。

1.1.2 炼焦工艺

炼焦生产是以炼焦洗精煤为原料，在焦炉中隔绝空气高温干馏，使之分解炭化生产出焦炭和焦炉煤气，再通过各种化工单元，对焦炉煤气进行净化，并回收其中的焦油、粗苯、硫铵等化工产品。

炼焦过程一般包括备煤、炼焦、煤气净化车间及其公辅设施等组成(图 1-1)。

1. 备煤车间

备煤车间主要由受煤工段(汽车受煤装置)、储煤工段、配煤工段、粉碎工段、混合室、煤塔顶层以及相应的带式输送机通廊和转运站等组成，并设有推土机库、煤焦制样室等辅助生产设施。并预留解冻库系统、翻车机系统和火车受煤装置。

备煤工艺一般分先配合后粉碎和先粉碎再配合两种工艺。



目前,大多数焦化企业采用先配合再粉碎工艺,当企业用特殊煤种时,比如配入无烟煤、焦粉等,这些煤种一般采用预粉碎后,再配合炼焦。外购的炼焦精煤由汽车运来后自卸于受煤坑,经受煤坑把煤堆入精煤储场。上煤时,由堆取料机按照配煤比取煤,经带式输送机送入配煤仓。混合均匀后送入破碎机,煤被破碎至小于 3mm 占 80% 以上后,经带式输送机,送入煤塔内,供焦炉使用。

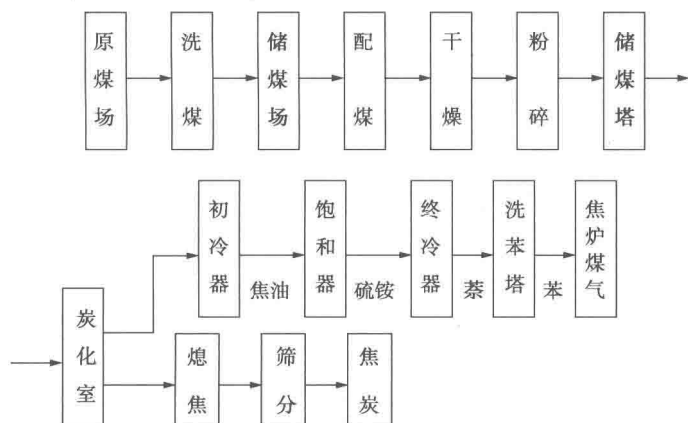


图 1-1 炼焦工艺流程图

2. 炼焦车间

炼焦车间采用高温炼焦工艺,高温炼焦是煤在隔绝空气条件下加热至 $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 时,发生一系列物理变化和化学反应,并得到焦炭、焦油和荒煤气的复杂过程,也称为煤的热解或干馏。

由备煤车间出来的配合煤装入炭化室。配合煤在一定的温度下干燥、干馏,经过一定时间后,成熟的焦炭被推焦车推出后经拦焦车导焦栅落入熄焦车内,由熄焦车送至熄焦塔用水喷洒熄焦,熄焦后的焦炭由熄焦车送至晾焦台,经补充熄焦、晾焦后,由刮板放焦机放至带式输送机送筛储焦工段。

煤在干馏过程中产生的荒煤气经炭化室顶部、上升管、桥管汇入集气管。在桥管和集气管处用压力约为 0.3MPa,温度

约为 78℃ 的循环氨水喷洒冷却，使温度约为 700℃ 的荒煤气冷却至 84℃ 左右，再经吸气管抽吸至冷鼓工段。在集气管内冷凝下来的焦油和氨水经吸气管与荒煤气一起送至冷鼓工段。

焦炉加热用回炉煤气由外管送至焦炉，经煤气总管、煤气预热器、煤气主管、煤气支管进入各燃烧室，在燃烧室内与经过蓄热室预热的空气边混合边燃烧，混合后的煤气、空气在燃烧室由于部分废气循环，使火焰加长，从而使高向加热更加均匀合理，燃烧烟气温度可达约 1300℃，燃烧后的废气经跨越孔、立火道、斜道，在蓄热室与格子砖换热后经分烟道、总烟道，最后从烟囱排入大气。

3. 化产(煤气净化)车间

煤气净化装置由冷鼓电捕、脱硫及硫回收(含剩余氨水蒸馏)、硫铵、洗脱苯 4 个工段组成。

1) 冷鼓电捕工段

来自焦炉约 80℃ 的荒煤气，与焦油和氨水沿吸煤气管道流至气液分离器，气液分离后的荒煤气由分离器上部出来，进入横管初冷器上部，在此用 32℃ 的循环水将煤气冷却至约 35℃；由横管初冷器下部排出的煤气，进入直冷塔下部，用直冷塔循环水喷洒煤气，将煤气冷却至 22℃ 左右；由直冷塔上部排出的煤气，进入 3 台并联操作的电捕焦油器，捕集煤气中夹带的焦油，再由煤气鼓风机压送至脱硫工段。

为了保证横管初冷器冷却效果，在初冷器上部连续喷洒来自机械化氨水澄清槽中部的焦油、氨水混合液，在其顶部用热氨水定期冲洗，以清除管壁上的焦油、萘等杂质。初冷器底部排出的冷凝液经水封槽流入冷凝液槽，再送至机械化氨水澄清槽。

从直冷塔底部出来的循环液加兑一定量氨水后，用泵经直冷塔循环水冷却器，用低温水冷却至约 21℃，送到直冷塔顶部循环喷洒，多余部分送至机械化氨水澄清槽。

由气液分离器分离下来的焦油和氨水进入机械化氨水澄清



槽，在此进行氨水、焦油和焦油渣的分离。上部的氨水流入循环氨水中间1槽，再由循环氨水泵送至焦炉冷却煤气；其中一部分氨水定期经高压氨水泵加压送至焦炉，一部分氨水去初冷器、电捕顶部喷洒，以清除管壁积存的萘、焦油等杂物。多余部分作为剩余氨水经过剩余氨水中间槽沉淀澄清、除焦油器除油后送入剩余氨水储槽，再用剩余氨水泵送至氨水蒸馏装置处理。

机械化氨水澄清槽下部的焦油靠静压流入焦油分离器，进一步进行焦油与焦油渣的沉降分离。分离出的焦油自流入焦油中间槽，用焦油泵送至焦油蒸馏油库的焦油储槽。机械化氨水澄清槽和焦油分离器刮出的焦油渣，排入焦油渣车。

2) 脱硫工段

由鼓风机送来的煤气首先进入预冷塔与塔顶喷洒的循环冷却水逆向接触，被冷却至 30°C ；循环冷却水从塔下部用泵抽出送至循环水冷却器，用低温水冷却至 28°C 后进入塔顶循环喷洒。采取部分剩余氨水更新循环冷却水，多余的循环水返回冷凝鼓风工段。

预冷后的煤气进入脱硫再生塔，与塔中部喷淋下来的脱硫液逆流接触以吸收煤气中的 H_2S （同时吸收煤气中的氨，以补充脱硫液中的碱源）。经脱硫再生塔后煤气含 H_2S 约 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ，送入硫铵工段。

吸收了 H_2S 、 HCN 的脱硫液由脱硫液循环泵从脱硫再生塔底部抽出送至上部再生段的喷射器，靠喷射器的吸力，脱硫液再生需要的空气同时被吸入再生段，使溶液在塔内得以氧化再生。再生后的溶液从塔顶经液位调节器自流回塔中部循环使用。

浮于塔顶部的硫黄泡沫，利用位差自流入泡沫槽，硫黄泡沫经泡沫泵送入熔硫釜加热熔融，清液流入废液槽，硫黄冷却后装袋外销。

3) 硫铵工段

由脱硫工段来的煤气首先经煤气预热器预热后进入喷淋式饱和器。煤气在饱和器的上段分两股进入环形室，与循环母液逆流接触，其中的氨被母液中的硫酸吸收，生成硫酸铵。脱氨后的煤气在饱和器的后室合并成一股，经小母液循环泵连续喷洒洗涤后，沿切线方向进入饱和器内旋风式除酸器，分出煤气中所夹带的酸雾后，送至终冷洗苯工段。

饱和器下段上部的母液经大母液循环泵连续抽出送至饱和器上段环形喷洒室循环喷洒，喷洒后的循环母液经中心降液管流至饱和器的下段。在饱和器的下段，晶核通过饱和介质向上运动，使晶体长大，并引起晶粒分级。当饱和器下段硫铵母液中晶比达到 25%~40% (v%) 时，用结晶泵将其底部的浆液抽送至室内结晶槽。饱和器满流口溢出的母液自流至满流槽，再用小母液循环泵连续抽送至饱和器的后室循环喷洒，进一步脱出煤气中的氨。

饱和器定期加酸加水冲洗时，多余母液经满流槽满流到母液贮槽；加酸加水冲洗完毕后，再用小母液循环泵逐渐抽出，回补到饱和器系统。

当饱和器母液系统水不平衡（水分过剩）时，可通过煤气预热器提高煤气温度，对母液操作温度进行调整，以保证系统水平衡及结晶适宜操作温度。

室内结晶槽中的硫铵结晶积累到一定程度时，将结晶槽底部的硫铵浆液经视镜控制排放到硫铵离心机，经离心机离心分离后，硫铵结晶从硫铵母液中分离出来。从离心机分离出的硫铵结晶先经溜槽排放到螺旋输送机，再由螺旋输送机输送到振动流化床干燥器，经干燥、冷却后进入硫铵储斗。从硫铵储斗出来的硫铵结晶经半自动称量、包装后送入成品库。

离心机滤出的母液与结晶槽满流出来的母液一同自流回饱和器的下段。

由振动流化床干燥器出来的干燥尾气在排入大气前设有两



级除尘。首先经两组干式旋风除尘器，除去尾气中夹带的大部分粉尘，再由尾气引风机抽送至尾气洗净塔，用尾气洗净塔泵对尾气进行连续循环喷洒，以进一步除去尾气中夹带的残留粉尘，最后经捕雾器除去尾气中夹带的液滴后排入大气。

4) 终冷洗苯工段

从硫铵工段出来的约 55℃ 的煤气，首先从两台并联的终冷塔下部进入，终冷塔分二段冷却，下段用约 37℃ 的循环冷却水，上段用约 24℃ 的循环冷却水将煤气冷却到约 27℃ 后进入两台串联操作的洗苯塔，煤气经贫油洗涤脱除粗苯后，一部分送回焦炉和粗苯管式炉加热使用，其余送往甲醇装置。

终冷塔下段的循环冷却水从塔中部进入终冷塔下段，与煤气逆向接触冷却煤气后用泵抽出，经下段循环喷洒液冷却器，用循环水冷却到 37℃ 进入终冷塔中部循环使用。终冷塔上段的循环冷却水从塔顶部进入终冷塔上段冷却煤气后用泵抽出，经上段循环喷洒液冷却器，用低温水冷却到 24℃ 进入终冷塔顶部循环使用。同时，在终冷塔上段加入一定量的碱液，进一步脱除煤气中的 H_2S ，保证煤气中的 H_2S 含量 $\leq 20mg/m^3$ 。下段排出的冷凝液送至酚氰废水处理，上段排出的含碱冷凝液送至硫铵工段蒸氨塔顶，分解剩余氨水中的固定铵。

由粗苯蒸馏工段送来的贫油从 2[#]洗苯塔的顶部喷洒，与煤气逆向接触吸收煤气中的苯，2[#]洗苯塔底部的半富油经半富油泵送至 1[#]洗苯塔的顶部喷洒，与煤气逆向接触吸收煤气中的苯，1[#]洗苯塔底部的富油由富油泵送至粗苯蒸馏工段脱苯后循环使用。

1.1.3 成焦机理

1. 煤的热解过程

煤的成焦机理以及配合煤在加热过程中的相互作用对于合理利用和不断扩大炼焦煤源具有很大的理论和实际意义，人们对此曾进行了不少研究工作，但截至目前还没有一个完全成熟

的关于结焦过程机理的解释，本书介绍的是比较公认的看法。

煤的热解过程是一个复杂的物理化学过程，它既服从于一般高分子有机化合物的分解规律，又有其依煤质结构不同而具有的特殊性，因此先从煤的结构开始讨论结焦机理。

煤大分子结构模型的量子化学研究表明煤的结构复杂多样，并且由于煤的起源、历史、年代的不同而有很大不同。通过各种分析、测定，证明煤分子结构的基本单元是大分子芳香族稠环化合物，在大分子稠环周围，联接很多烃类的碳链结构、氧键和各种官能团。侧链和氧键又将大分子碳网格在空间以不同的角度互相联接起来，构成了煤复杂的大分子结构。

对于煤分子，无论是热解还是加氢裂解，它所包含的苯环都处在一个很稳定的状态，很难发生键的断裂或被氢饱和。分子中的 C—C 单键、C—N 单键和 C—O 单键热解时容易断裂，生成甲烷、乙烷、乙烯、苯等物质，这也说明了煤焦化后的产物组成。而煤催化加氢时，C=C 双键易发生加氢反应，而苯环很稳定，这也证明了煤催化加氢产物大部分是芳香族和环烷族烃。根据自由基机理对多元苯环乙烷、甲基化学对苄基和二苯烷烃中的脂肪 C—C 键和 C_(ar)—C_(alk) 键的裂解能进行了计算。从量子化学的角度证明了煤热解的自由基机理的正确性，同时也从量子化学的角度指出了化合物中弱键的键裂解能与化合物的裂解率有直接关系。对于同一模型化合物，脂肪 C—C 键比 C_(ar)—C_(alk) 键更易断裂。随着脂肪 C—C 键上取代基的增多，键的裂解能减少，而苯基取代基比甲基取代基更能降低键的裂解能。四氢化萘作为煤中氢化芳烃结构的模型已被广泛用于研究煤液过程中由煤衍生出的供氢溶剂。利用从头计算法可以得出四氢化萘热解反应的热力学数据，并对反应的趋势作出准确的预测，从热力学的角度解释了四氢化萘在不同温度时的反应趋势，即高温对脱氢反应有利，低温对环缩聚反应和开环氢解反应有利。理论计算结果和已有的实验结果具有良好的符合程度。