

MEIJIAOHUA GUOCHENG
WURAN PAIFANG JI KONGZHI

煤焦化过程 污染排放及控制

何秋生 著

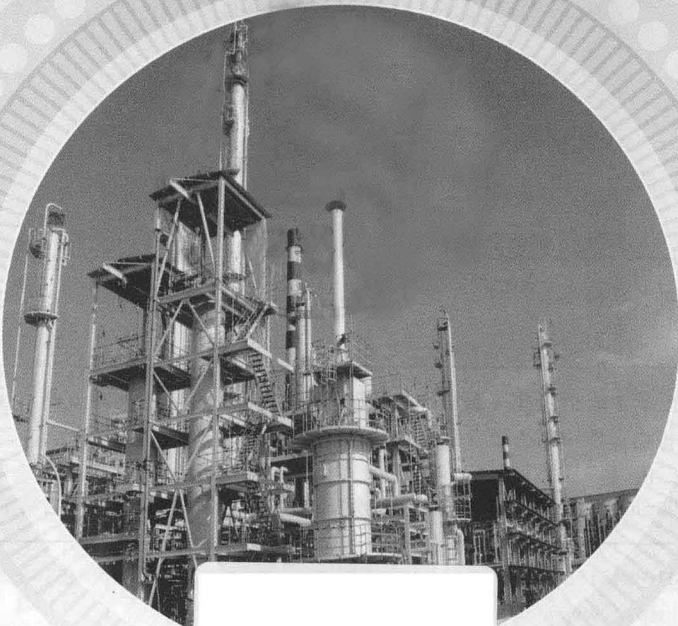


化学工业出版社

MEIJIAOHUA GUOCHENG
WURAN PAIFANG JI KONGZHI

煤焦化过程 污染排放及控制

何秋生 著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

煤焦化过程污染排放及控制/何秋生著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-122-15440-8

I. ①煤… II. ①何… III. ①煤-焦化-排污量-污染控制 IV. ①X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 229872 号



责任编辑: 刘兴春
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12½ 字数 181 千字 2014 年 1 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

Preface

焦炭是钢铁工业的“血液”。中国是世界主要的焦炭生产国和出口国，历年的焦炭产量占世界的 50%，出口量占世界的 60%。由于技术设备的落后，焦化生产对焦炭产地造成了严重的健康与环境危害。据估计，2005 年炼焦生产过程中外排粉尘约 60 万吨，占全国工业粉尘排放总量的 6% 左右；外排石油类污染物约 2065.5 吨，占全国工业石油类污染物排放总量的 8.5% 左右。炼焦生产过程中还排放大量的苯并[a]芘（BaP）、酚类、氰化物等有毒有害物质，特别是苯并芘是强致癌物质，对人身健康危害严重。2005 年焦化行业排放颗粒物约 44.5 万吨、苯可溶物（BSO）约 4 万吨、苯并[a]芘（BaP）约 1602 吨、化学需氧量（COD）约 13 万吨、酚类约 2.4 万吨、氰化物约 707 吨、油类约 2255 吨、氨氮约 1.9 万吨。焦化行业的健康发展成为全社会关注的焦点。

2004 年以来针对炼焦行业存在的问题，国家发改委发布了《关于清理规范焦炭行业的若干意见》及《焦化行业准入条件》等产业政策，对炼焦行业进行了清理、整顿和规范，遏制低水平重复建设和盲目扩张的势头，淘汰落后生产能力，优化行业结构。各地淘汰土焦生产装置，并进行废毁处理，控制排放，治理污染，关闭不符合审批规定的项目，严格审批新建项目等。近年来，我国焦化行业在控制总量、淘汰落后、清洁生产、技术进步、结构调整、节能减排等方面取得了巨大变化，“高耗能、高污染”形象有了较大改观。行业生产集中度和企业结构得到显著改善。

本书从煤焦化生产工艺出发，系统介绍了我国炼焦焦炉的选择与发展，煤焦化过程颗粒物和二氧化硫、有机物的经过烟气、无组织排放及区域影响，探讨了各类污染物的排放控制和净化工艺及收集后的焦化废水的处理工艺，最后

介绍了焦化清洁生产工艺选择，力求反映焦化行业污染物排放及控制，旨在全面加深对我国焦化行业生产现状和污染控制的理解，促进焦化行业清洁生产。

本书主要由何秋生著，闫雨龙、姚孟伟、王美、张啸分别参加了个别章节的著作工作。

限于作者水平和著作时间，书中难免存在不足和疏漏之处，恳请读者批评指正。

何秋生
2013 年 8 月

目录

Contents

第一章 绪论 1

第一节 焦化生产工艺 1

一、煤成焦过程及机理 1

二、焦炉构造及工艺 4

三、焦炭的种类及性质 9

第二节 焦化污染物排放 13

一、煤焦化污染物排放 13

二、焦化污染物的环境与健康影响 15

第三节 中国焦炉发展与选择 19

一、世界焦炭生产及贸易现状 19

二、中国焦炭生产现状 20

三、中国焦炭行业发展趋势 25

参考文献 26

第二章 炼焦配煤和焦煤洗选 30

第一节 炼焦用煤准备 30

一、煤的种类和性质 30

二、炼焦配煤 34

第二节 煤炭洗选 38

一、煤炭洗选的重要性 38

二、选煤厂的构成与分类	39
三、煤炭洗选	40
四、煤炭洗选脱硫	46
第三节 精煤脱水和水净化	50
一、精煤脱水	50
二、煤泥水处理	51
参考文献	53

第三章 焦化烟气和焦炉工人暴露采样方法 54

第一节 焦化烟尘烟气采样方法	54
一、焦化烟气产生与排放	54
二、烟尘采样	56
三、烟气采样	64
第二节 焦炉工人暴露及健康评价	65
一、外暴露及内暴露的采样方法	65
二、外暴露及内暴露的评价方法	67
第三节 焦化厂实地采样及样品分析	74
一、焦化厂实地采样	74
二、样品分析方法	77
参考文献	80

第四章 焦化颗粒物和有机物排放 83

第一节 焦化环境中颗粒物和有机物水平	83
一、烟气中颗粒物、SO ₂ 、CH ₄ 和 NMHC 水平	83
二、焦炉顶和厂区空气中 TSP 和 NMHC 的水平	88
第二节 焦化烟气中颗粒物和NMHC 特征	101
一、焦化烟气中颗粒物特征	101
二、炼焦烟气中 C ₁ ~C ₁₀ 化合物特征	104
第三节 焦化过程污染物排放初步估计	112

一、颗粒物、SO ₂ 、CH ₄ 和 NMHC 排放因子	112
二、炼焦生产污染物排放初步估计	120
参考文献	123

第五章 焦化过程烟气净化技术 126

第一节 焦化过程除尘技术	126
一、装煤烟尘处理	127
二、推焦烟尘治理	128
三、熄焦烟尘的治理	129
四、焦化除尘实例	129
第二节 烟气有机物控制技术	134
一、回收技术	134
二、降解技术	137
参考文献	144

第六章 焦化废水处理技术 146

第一节 焦化废水的产生及危害	146
一、焦化废水的来源	146
二、焦化废水的特征	148
三、焦化废水的危害	150
第二节 焦化废水处理技术	151
一、预处理	151
二、二级处理	153
三、焦化废水深度处理技术	169
第三节 焦化废水的回用	171
参考文献	173

第七章 焦化清洁生产展望 175

第一节 焦化清洁生产评价	175
--------------------	-----

一、清洁生产及其主要内容	176
二、炼焦清洁生产的评价指标	176
第二节 焦化清洁生产工艺	181
一、焦炉生产工艺改进	181
二、焦炉生产工艺的革新	185
参考文献	192

第一章

绪 论

第一节 焦化生产工艺

一、煤成焦过程及机理

煤转变成焦炭的过程是一个受到化学、物理和物理化学变化制约的复杂过程。从煤化学开创时期起，各国学者就对煤的成焦机理进行了研究。比较有影响的有溶剂抽提理论、物理黏结理论、塑性成焦理论、中间相成焦理论和传氢机理，其中塑性成焦机理是比较公认的成焦机理。

（一）煤成焦过程

煤在隔绝空气下加热即炼焦过程中，煤的有机质随着温度的提高而发生一系列不可逆的化学、物理和物理化学变化，形成气态（煤气）、液态（焦油）和固态（半焦或焦炭）产物。典型烟煤受热发生的变化过程见图 1-1。

从图 1-1 可见，煤的焦化过程大致可分为以下三个阶段。

第一阶段（室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ），从室温到 300°C 为炼焦的初始阶段，煤在这一阶段一般没有什么变化，主要从煤中析出储存的气体

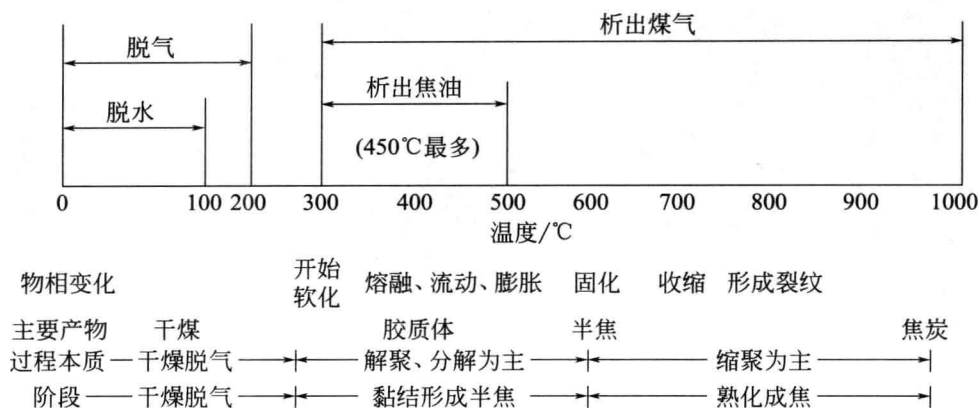


图 1-1 典型烟煤的焦化过程

和非化学结合水。脱水主要发生在 120℃ 前，而脱气（ CH_4 、 CO_2 和 N_2 ）大致在 200℃ 前后完成。

第二阶段（300~600℃），这一阶段以解聚和分解反应为主，煤黏结成半焦，并发生一系列变化。煤在 300℃ 左右开始软化，强烈分解，析出煤和焦油，煤在 450℃ 前后焦油量最大，在 450~600℃ 气体析出量最多。煤气成分除热解水，一氧化碳和二氧化碳之外，主要是气态烃，故热值较高。烟煤（特别是中等变质程度的烟煤）在这一阶段从软化开始，经熔融、流动和膨胀到再固化，发生了一系列特殊现象，并在一定的温度范围内转变成塑性状态，产生了气、液、固三相共存的胶质体。煤转变成塑性状态的能力，是煤黏结性的基本条件，而煤的黏结性对制取焦炭质量极为重要。

第三阶段（600~1000℃），这是半焦变成焦炭的阶段，以缩聚反应为主。焦油量极少，温度的升高，促进了半焦脱气体挥发分，700℃ 后煤气主要成分是氢气。焦炭挥发分小于 2%，芳香晶核增大，排列规则化，结构致密，坚硬并有银灰色金属光泽。从焦炭到半焦，一方面析出大量煤气，挥发分降低；另一方面焦炭本身的重量损失，密度增加，裂纹及裂缝产生，形成碎块。焦炭的块度和强度与收缩情况有直接关系。

(二) 塑性成焦机理

1. 黏结机理

具有黏结性的烟煤加热到 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时, 煤中有机质分子激烈分解, 侧链从缩合芳环上断裂并进一步分解。热分解产物中, 相对分子质量较小的呈气态, 相对分子质量中等的呈液态, 而相对分子质量大的、侧链断裂后的缩合芳环(变形粒子)和热分解时的不熔组分则成固态。气、液、固三相组成的胶质体。随着温度升高($450\sim 550^{\circ}\text{C}$), 胶质体的分解速度大于生成速度。一部分产物呈气体析出后, 另一部分则与固态颗粒融为一体, 发生热缩聚而固化生成半焦。热缩聚过程中, 液态产物的二次分解产物、变形粒子和不熔组分(包括灰分)结合在一起, 生成不同结构的焦炭。煤的黏结性取决于胶质体的数量和性质。如果胶质体中液态产物较多, 且流动性适宜, 就能填充固体颗粒间隙, 并发生黏结作用。胶质体中的液态产物热稳定性好, 从生成胶质体到胶质体固化的温度区间宽, 则胶质体存在的时间长, 产生的黏结作用就充分。因此, 数量足够、流动性适宜和热稳定性好的胶质体, 是煤黏结成焦的必要条件。通过配煤可以调节配合煤的胶质体数量和性质, 使之具备适宜的黏结性, 以生产所要求的焦炭。

2. 收缩机理

当半焦从 550°C 加热到 1000°C 时, 半焦内的有机质进一步分解和热缩聚。热分解主要发生在缩合芳环上热稳定性高的短侧链和链接芳环间的碳链桥上。分解产物以甲烷和氢气为主, 无液态产物生产。越到结焦后期, 所析出的气态产物的相对分子质量越小, 在 750°C 后几乎全是氢气。缩合芳环周围的氢原子脱落后, 产生的游离键使固态产物之间进一步热缩聚, 从而使碳网不断增大, 排列趋于致密。由于成焦过程中半焦和焦炭内各点的温度和升温速度不同, 致使各点的收缩量不同, 由此产生内应力。当内应力超过半焦和焦炭物质的强度时就会形成裂纹。由热缩聚引起碳网缩合增大和由此产生的焦炭裂纹, 是半焦收缩阶段的主要特征。煤的挥发分越高,

其半焦收缩阶段的热分解和热缩聚越剧烈，所形成的收缩量和收缩速度也越大。各种煤的半焦在加热过程中最大收缩值为：气煤约 3%，肥煤与气煤接近，焦煤约 2%。挥发分相同的煤料，黏结性越好，收缩量越大。可以通过配煤和加入添加剂调节和控制半焦收缩量、最大收缩速度和最大收缩湿度，以获得所要求的焦炭强度和块度。

二、焦炉构造及工艺

焦炉是煤炼制焦炭的窑炉，是炼焦厂的核心设备。19 世纪 60 年代以前，焦炭是用成堆干馏窑或蜂窝焦炉生产的，属内热式焦炉。由于成焦率低，污染环境，而后开发了炭化室与燃烧室分开的倒焰焦炉；1882 年德国人建造了可回收炼焦化学产品的焦炉，并得到推广。20 世纪初创建了带有蓄热室的焦炉、使焦炉能承受高温以至于缩短结焦时间的硅砖焦炉，随后开发了炭化室高 4m 以上、有效容积 20m³ 以上、结焦时间 15~20h 的焦炉，从此进入了现代化的焦炉阶段。20 世纪 50 年代末期，为满足钢铁工业的发展及高炉大型化的需要，开发了炭化室高度 6m、有效容积 30m³ 的大容积焦炉；1984 年联邦德国投产了炭化室高 7.85m、有效容积 70m³ 的大容积焦炉。

（一）焦炉基本结构

现代焦炉是指以生产冶金焦为主要目的，可以回收炼焦化学产品的水平式焦炉，由炉体、附属设备和焦炉机械组成。现代焦炉炉体由炉顶、炭化室的燃烧室、斜道区、蓄热室及烟道和烟囱组成，并用混凝土作焦炉炉体的基础。其最上部是炉顶，炉顶之下为相间配置的燃烧室的炭化室。斜道区位于燃烧室和蓄热室之间，它是连接燃烧室和蓄热室的通道。每个蓄热室下部的小烟道通过废气开闭器与烟道相连。烟道设在焦炉基础内或基础两侧，烟道末端通向烟囱。图 1-2 表示了典型现代焦炉炉体结构。

国内外生产中应用的焦炉主要有考伯斯式焦炉、卡尔-斯蒂尔式焦炉、考伯斯-贝克式焦炉、新日铁 M 式焦炉、大容积焦炉、沥

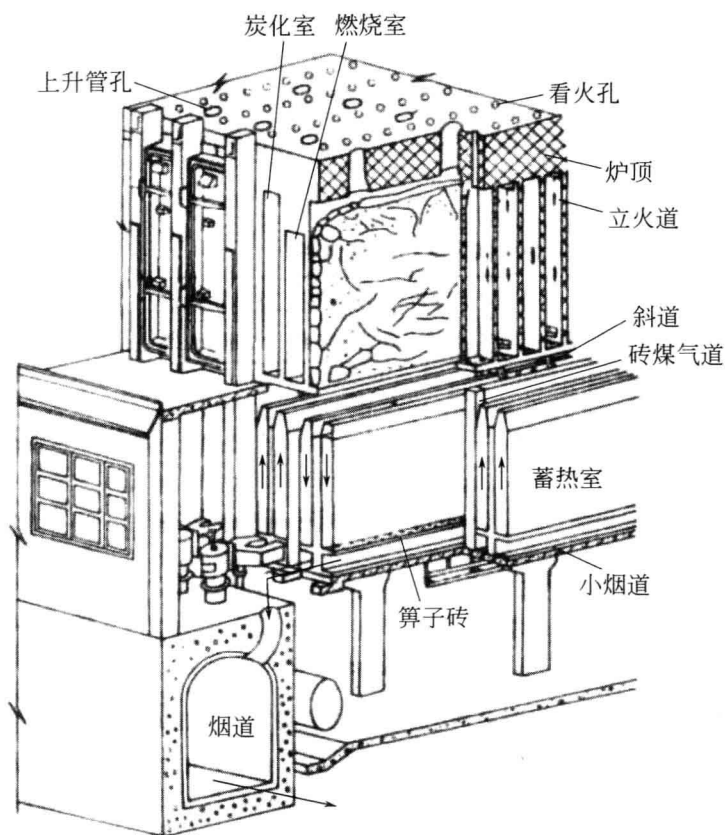


图 1-2 典型现代焦炉炉体结构

青奥托式焦炉及中国的 JN 型焦炉、JNX 型焦炉。JNX 型焦炉是中国鞍山焦化耐火材料设计研究院设计的下部调节气流的一类复热式焦炉的总称。它包括 JNX43-83 型和 JNX60-87 型两种。JNX 型焦炉的结构特点是双联火道、废气循环、焦炉煤气下喷、贫煤气和空气下部调节。新日铁 M 式焦炉是日本八幡制铁所开发的一种多段加热的复热式焦炉。它按炭化室高度的不同有 5.5m、6m 和 6.5m 三种不同的规格，其中 5.5m 和 6m 两种焦炉加热用的焦炉煤气是下喷供入，而 6.5m 焦炉的焦炉煤气则为侧喷供入。新日铁 M 式焦炉的结构特点是双联火道、贫煤气和空气下喷，并分三段供入火道和蓄热室分格。全球主要焦炭生产企业及各类型焦炉的参数见表 1-1。

表 1-1 世界主要焦炉炉型参数

国家	美 国			西 德			英 国	日 本		芬 兰	澳大利亚	
工 厂	共和钢公 司芝加哥厂	伯利恒公 司雀点厂焦 炉 A	美国钢公 司克 莱 尔 顿 厂	萨尔中心 焦化公司迪林 根厂	曼内斯曼钢 管公司杜伊斯 堡-胡金根	鲁尔煤公 司普罗斯佩 尔 厂	英国钢 公司塔 尔 伯特港厂	三菱化成 公司坂出厂 焦炉 3C	住友金 属公司鹿 岛 厂	洛 泰 凯 钢铁厂	堪培拉钢 铁厂	
	建 筑 时 间	1981	1982	1982	1984	1985	1981	1984	1981	1987	1987	
	焦 炉 形 式	迪 迪 尔 (Didier)	马 克 基- 奥 托 (Mc- kee-Otto)	斯 蒂 尔 (Still)	克 虏 伯-考 伯 斯 (Krupp-Ko- ppers)	斯 蒂 尔 (Still)	奥 托 西 姆 卡 夫 (Or- to-Slmon Carves)	斯 蒂 尔 (Still)	考 伯 斯- 住 友 (Kop- pers-Sumi- tomo)	贝 · 凡 · 爱 勒 (II BP)	迪 迪 尔 (Didier)	
	焦 炉 孔 数	60	80	75	90	70	50	84	50	41	35	50
尺 寸 /mm	高	6180	6370	6000	6250	7850	7100	6250	7000	7125	7000	7100
	宽	413	457	457	490	550	600	440	432	450	410	463
	长	15810	15480	16800	17720	18000	16500	16600	16880	16500	16000	17100
有 效 容 积 /m ³		34. 7	39. 2	41. 8	45. 7	70	62. 27		45. 3	48. 3	41. 6	50. 0
锥 度/mm		70	76	—	20	70	50	76		50	70	
集 气 管 数		1	2	2	1	1	1	2		1		
一 次 装 煤 量/t		27. 8	35	31. 7	48	60	55	无数据	无数据	30		37
生 产 能 力 /(10 ³ t/a)		612	770	—	1200	1100	700			467		

(二) 焦炉辅助设备、机械及其操作

焦炉附属设备是指除焦炉机械外的直接为炼焦生产服务的其他所有设备。焦炉炉体附属设备包括护炉铁件、焦炉炉门、上升管、集气管、废气开闭器、焦炉加热设备以及焦炭产品处理设备如焦炭筛分装置、焦炭取样装置和放焦装置等。

焦炉机械是指炼焦生产中焦炉用的主要专用机械设备，顶装焦炉用的焦炉机械包括装煤车、推焦机、拦焦机、熄焦车或焦罐车和交换机；捣固焦炉则用捣固装煤推焦机、拦焦机、熄焦车；采用干法熄焦的焦炉则用焦罐车代替熄焦车将炽热的焦炭运到干熄焦站进行熄焦。

现代焦炭生产过程分为洗煤、配煤、炼焦和产品处理等工序（图 1-3）。

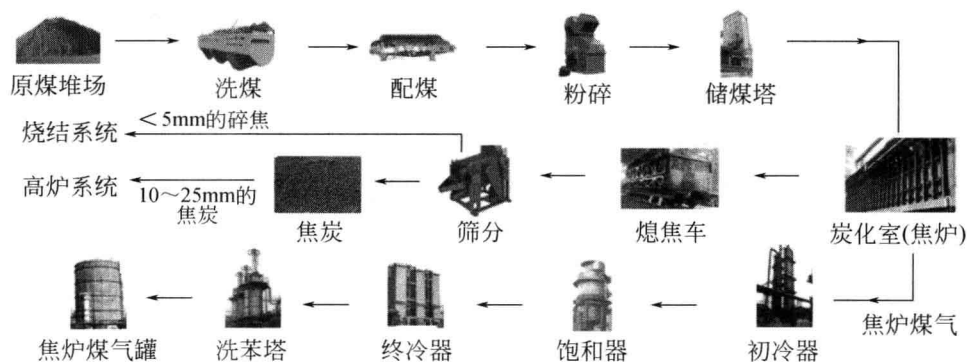


图 1-3 炼焦流程图

(1) 洗煤 原煤在炼焦之前，先进行洗选，目的是降低煤中所含的灰分和去除其他杂质。

(2) 配煤 配煤是将各种结焦性能不同的煤按一定比例配合炼焦，目的是在保证焦炭质量的前提下，扩大炼焦用煤的使用范围，合理地利用资源，并尽可能地多得到一些化工产品。配煤技术涉及煤的多项工艺性质、结焦特性和灰分、硫分、挥发分的配合性质和煤的成焦机理等，主要有配煤槽配煤和露天配煤厂配煤两种方法。

(3) 炼焦 将配合好的煤装入炼焦炉的炭化室，在隔绝空气的条件下通过两侧燃烧室加热干馏，经过一定时间，最后形成焦炭。

(4) 炼焦的产品处理 将炉内推出的红热焦炭送去熄焦塔熄火，然后进行破碎、筛分、分级、获得不同粒度的焦炭产品，分别送往高炉及烧结等用户。熄焦方法有干法和湿法两种。湿法熄焦是把红热焦炭运至熄焦塔，用高压水喷淋 60~90s。干法熄焦是将红热的焦炭放入熄焦室内，用惰性气体循环回收焦炭的物理热，时间为 2~4h。在粉碎过程中施加于固体的外力有压轧、剪断、冲击、研磨四种。压轧主要用在粗、中碎，适用于硬质料和大块料的破碎；剪断主要用在细碎，适于韧性物料的粉碎；冲击主要用在中碎、细磨、超细磨，适于脆性物料的粉碎；研磨主要用在细磨、超细磨，适于小块及细颗粒的粉碎。实际的粉碎过程往往是同时作用的几种外力。

现代炼焦生产在焦化厂炼焦车间进行。炼焦车间一般由一座或几座焦炉及其辅助设施组成，焦炉的装煤、推焦、熄焦和筛焦组成了焦炉操作的全过程，每个炉组都配备有装煤车、推焦车、拦焦机、熄焦车和电机车，一侧还应设有焦台和筛焦站。近年来开发的炼焦新工艺还有配入部分型煤炼焦的配型煤工艺、用捣固法装煤的煤捣固工艺、煤预热工艺等。

机械化焦炉生产的产品主要有以下 3 种。

(1) 焦炭 炼焦最重要的产品，大多数国家的焦炭 90% 以上用于高炉炼铁，其次用于铸造与有色金属冶炼工业，少量用于制取碳化钙、二硫化碳、元素磷等。在钢铁联合企业中，焦炭还用作烧结的燃料。焦炭也可作为制备水煤气的原料制取合成用的原料气。

(2) 煤焦油 焦化工业的重要产品，其产量约占装炉煤的 3%~4%，其组成极为复杂，多数情况下是由煤焦油工业专门进行分离、提纯后加以利用。

(3) 煤气和化学产品 氨的回收率约占装炉煤的 0.2%~