

焦炉煤气净化技术的应用现状与改进

刘 爽 (山西焦化股份有限公司, 山西 临汾 041600)

摘要: 进入 21 世纪以后, 我国工业领域快速发展, 尤其是化工领域和钢铁领域, 在生产过程中产生了大量的焦炉煤气, 引起社会高度关注。焦炉煤气具有较高的再开发和再利用价值, 能够为社会带来较大的效益, 但是如果将其随意排放到大气中, 会严重污染生态环境。由于我国不可再生能源数量较少, 加上当前我国工业发展迅速, 对不可再生能源的需求量快速增加。为了保障我国工业领域的可持续发展, 相关人员开始探索焦炉煤气的综合利用。通过利用焦炉煤气, 降低相关单位的生产成本, 对我国的可持续发展有着十分重要的意义。基于此, 本篇文章对焦炉煤气净化技术的应用现状与改进进行研究, 以供参考。

关键词: 焦炉; 煤气净化技术; 应用现状; 改进措施

0 引言

随着社会经济的发展, 我国能源生产总量和消费总量稳定增长, 但其导致的环境污染和气候变化等问题严重制约社会可持续发展。2021 年政府工作报告指出, 要加强污染防治和生态建设, 进一步推进碳达峰、碳中和有关的各项工作, 对我国实现能源结构转型、降污减碳提出了新的要求。我国能源转型路径将从以煤为主到化石能源、可再生能源和核能并存的多元能源结构, 最终实现以风能和太阳能等可再生能源为主体的能源结构。近年来, 我国煤炭消费占比呈下降趋势, 清洁能源消费占比逐年提升。2019 年, 煤炭消费量占能源消费总量的 57.7%, 比 2010 年减少了 11.5%; 天然气、水电、核电、风电等清洁能源消费量占能源消费总量的 23.4%, 比 2010 年增长了近一倍。然而目前由于水电、风电、光伏等可再生能源的随机性、不确定性的难题尚未得到解决, 火力发电的主导地位在未来相当一段时间内不会动摇。因此, 减少化石燃料的消耗和提高能源利用率对缓解化石能源紧张、降低污染物排放、减少温室气体的排放依然具有重要意义。

1 焦炉煤气中杂质与有害物

焦炉煤气与一般干馏煤气组成及杂质含量是不一样的。这主要是由于焦化属高温、缓慢干馏过程; 一般煤的干馏属中、低温度, 慢速、快速或闪蒸干馏过程; 二者尽管在煤气产率、组成、杂质含量不同, 但其煤气的净化过程基本一样。焦炉煤气中 H_2S 的含量随煤中含硫量而变, 炼焦过程中约 30%~40% 以气态硫化物形式进入焦炉煤气中。焦炉煤气中硫化物按其化合状态可分为两类: 一类是硫的无机化合物, 主要是硫化氢, 一般煤气中 H_2S 含量为 4~10g/m³; 另一类是硫的有机化合物, 如二硫化碳、硫氧化碳 (COS)、噻吩 (C₄H₄S) 等, 约 0.3g/m³ 左右, 这些有机硫化物, 在较高温下进行变换反应时, 几乎全部转化成硫化氢, 故煤气中硫化氢所含硫约占煤气中硫总量的 90% 以上。另外, 炼焦煤中的氮, 在炼焦生产中转化为多种含氮化合物, 主要以氰化氢为主, 其含量为 1~2.5g/m³。在不同应用场合, 对焦炉煤气有不同的要求, 城市煤气规定 H_2S 含量 < 20mg/

m³, HCN 低于 50mg/m³; 合成气一般规定 H_2S 含量 < 1~2mg/m³, 甚至更低; 优质钢冶炼气, H_2S 含量 < 1~2g/m³。

2 我国焦炉煤气的利用现状

对化工行业以及钢铁行业排放的焦炉煤气进行再次利用, 对我国的可持续发展有着十分重要的意义。当前, 我国的焦炉煤气主要来源于焦化厂和焦化企业, 而一些焦化厂分布在钢铁以及化工行业发达的城市中, 大型焦化企业则分布在上海、北京、昆明、太原等城市, 这些企业单位可以充分利用焦炉煤气开展生产, 提升经济效益和社会效益。然而, 我国的焦炉煤气再利用过程并未得到充分重视, 不少焦化厂忽略了焦炉煤气的二次利用, 造成了大量的二次能源浪费, 我国焦炉煤气的利用现状不容乐观。很多单位对焦炉煤气存有错误的认识, 不少单位认为对焦煤炉气的再次利用需要耗费大量人力和物力, 会增加本单位的生产成本, 因此不愿意对焦炉煤气进行二次利用。此外, 很多单位由于设备老化, 加上缺乏先进的技术, 无法有效提取焦炉煤气中的有用成分, 无法有效发挥焦炉煤气的作用。因此, 焦炉煤气的综合利用过程受到较大阻碍。焦炉尾气是炼焦过程的副产品, 主要成分为 H_2 、 CH_4 和 CO , 其组成受炼焦用煤质量和炼焦技术等的影响, 是一种高热值可燃气体。在一定条件下, 焦炉尾气在装有低氮燃烧器的燃气轮机中燃烧能实现 NO_x 超低排放, 其排放量远低于常规烧锅炉火电厂的排放量。我国每年在炼焦中产生 6×10^{10} ~ 8×10^{10} m³ 焦炉尾气, 约合 2.5×10^{10} ~ 3.5×10^{10} m³ 天然气, 超过西气东输输气总量。目前, 我国焦炉尾气综合利用的途径主要是用作化工原料、燃料和制取 H_2 。尽管我国焦炉尾气利用率不断提升, 每年仍有约 20% 的焦炉尾气未经利用直接排入大气中, 严重破坏生态环境。当前, 我国焦炉煤气的产量较大, 但是大部分都被排放到大气中, 严重污染了我国的生态环境, 并且影响了人们的正常生产生活。因此, 我国相关单位必须提高对焦炉煤气的综合利用效率, 使焦炉煤气在国的工业生产中发挥更大的经济效益与社会效益, 促进我国社会的长远发展。

3 改进措施

3.1 焦炉烟气 SO₂ 排放控制措施

针对焦炉烟囱烟气中 SO₂ 超标问题, 各企业应该认真分析超标原因, 并根据公司实际情况采取相应的整改措施。通过对现有焦化企业的调查, 建议超标企业应从以下几个方面着手: 测定净化气中的硫含量; 优化脱硫工艺。通过以下整改措施, 可以解决存在的问题: ①改变脱硫方法。目前焦化厂大多采用预脱硫工艺, 应采用串联脱硫塔或后脱硫法, 使 H₂S 去除率低于 50mg/m³。

a. 降低有机硫含量。一般来说, 煤气中有机硫的总量不超过 0.1g/Nm³ (也因配煤条件而异)。只有在特殊条件下才能考虑去除有机硫; b. 回气精脱硫; ②采用末端烟气脱硫工艺。对烟气中 SO₂ 严重超标, 脱硫方式和配煤方案无法改进的企业, 可借鉴锅炉烟气湿法脱硫工艺, 采用尾部或尾部脱硫方案; ③加强焦炉烟气 SO₂ 排放监测。目前, 焦化企业已安装了焦炉烟气 SO₂、NO_x 排放自动监测装置, 并与环保部门监测中心联网。建议进一步加强监测仪器的维护和校准, 准确反映监测结果; 加强监测和管理, 避免虚假数据。发现超标现象, 及时组织检查, 分析原因, 有针对性地解决问题。

3.2 电子束辐射法烟气脱硫脱硝

电子束辐射法脱硫是一种脱硫技术的最新发展, 通过 20 多年的不断探索和优化, 已逐步走向工业化。其主要特点为: 干式处理方法, 不产生废水废渣; 能同时脱硫脱硝, 脱硫脱硝率较高, 脱硫率在 90% 以上脱硝率在 80% 以上; 系统简单, 操作方便, 流程易于控制; 产生废弃物为硫酸铵和硝酸铵混合物, 可用作化肥。焦炉烟气经除尘后, 在高温下进行反应。在烟气进入反应器之前, 注入适量的氨气。在反应器内, 烟气受高能电子束照射, 烟气中的氮气、氧气和水蒸气等发生辐射反应, 生成大量的活性物质, 它们将烟气中的二氧化硫和氮氧化物氧化为三氧化硫和二氧化氮。硫氧化物和氮氧化物与水蒸气发生化学反应生成雾状的硫酸和硝酸, 再与反应器的氨反应, 生成硫酸铵和硝酸铵。最后用静电除尘器收集气溶胶状的硫酸铵和硝酸铵, 净化后的烟气可直接排放。该技术相比较于之前的几种脱硫脱硝方法较为新颖, 实验数据较少, 所需工艺步骤较为繁琐, 脱硫脱硝效率尚有差距, 能否在后续中进一步广泛应用, 还需更多的实验与研究。

3.3 活性炭纤维法脱硫脱硝

活性炭纤维干法脱硫技术是采用新材料脱硫活性炭纤维脱除焦炉烟气中的二氧化硫, 并回收利用硫资源进行生产。活性炭纤维干法脱硝技术则是利用液氨进行催化还原反应, 处理烟气中的氮氧化物。这种方法可以将脱硫效率保持在 85% 以上, 脱硝效率在 70% 左右, 所需材料为活性炭和液氨。反应不产生废水废渣, 系统运行简单, 且运行成本较低。目前此方法多用在电厂锅炉烟气、有色冶炼烟气等大中型工业锅炉厂。该技术按

照 10 万 kW 机组锅炉烟气计算, 投资费用约需人民币 3500 万元, 年产硫酸 3 万 t 以上。仅仅是在高硫煤电厂的脱酸, 每年都可以减少约 240t 的二氧化硫排放, 并生产 360t 的硫酸, 产值可以达到数十亿元。此技术已获得了国家发明专利, 并被列入国家高新技术产业项目指南。

3.4 栲胶法

栲胶法脱硫可以采用与改良 ADA 法相同的工艺流程, 气体从底部进入脱硫塔, 栲胶溶液从塔顶喷淋, 两者充分接触, 在吸收塔内 H₂S 与碱反应生成硫化钠, 脱硫后焦炉煤气从塔顶送出。脱硫后塔底脱硫富液流入富液槽, 利用再生泵加压送入再生塔与空气反应, 栲胶溶液实现氧化再生, 并且可浮选硫泡沫。再生后的脱硫溶液可以循环使用, 其中硫泡沫进入硫泡沫槽, 再经硫泡沫压滤机过滤后, 最终获得成品硫膏。栲胶法脱硫的优点是栲胶价格便宜, 无硫磺堵塞问题, 栲胶溶液的组成比改良 ADA 法简单, 因此在我国的应用很广。栲胶法脱硫既可以应用于前脱硫工艺, 也可应用于后脱硫工艺。该法脱硫精度较高, 出脱硫工段的焦炉煤气中 H₂S 质量浓度 ≤ 50mg/m³, 总硫质量浓度在 300mg/m³~500mg/m³。

3.5 焦炉放散荒煤气新型点火装置

焦炉炼焦过程产生的荒煤气经鼓风机输送, 依次经过初冷器、电捕焦油器、脱硫塔、洗氨塔、洗苯塔净化后供煤气用户使用。当发生停电事故或鼓风机故障时, 会造成焦炉煤气集气管压力急剧升高而导致荒煤气自动放散。新研发的焦炉放散荒煤气点火装置, 可以在荒煤气放散时实现自动点火燃烧, 解决荒煤气放散带来的环境污染问题。焦炉放散荒煤气新型点火装置由防风防雨罩、筒状耐火硅砖、耐火密封泥、瓷管、铜排、引火孔、引火槽、硅碳棒、弹簧固定卡子、铜排固定螺栓、铰链成。荒煤气新型点火装置组装好后将其固定在荒煤气放散口侧面, 铜排另一端接耐火电缆后引入中控室操作控制柜。硅碳棒点火器与 220V 交流电源相接, 点火装置由 DCS 系统控制。当焦炉集气管煤气压力超过 300Pa 时, DCS 系统延时 3s 给出信号, 将 220V 交流电送至点火装置; 点火装置接通电源后, 电能转化为热能, 硅碳棒温度达 1100℃。此时 DCS 系统再延时 4s 确认集气管煤气压力仍处于 300Pa, DCS 系统给出信号将放散管阀门打开, 同时点燃荒煤气。将焦炉放散的荒煤气引燃后, DCS 系统自动断开 220V 电源, 整个过程自动控制。

3.6 制酸系统酸汽污染治理技术

经蒸氨脱酸产生的酸汽中含有 H₂S, 可用于生产硫酸。制酸系统不开工时, 当酸汽风机不启用, 可通过酸汽液封槽的交通阀将酸汽引入初冷器前负压荒煤气管道; 当酸汽风机启用, 可通过酸汽调节阀 (HC6901) 将酸汽引入初冷器前负压荒煤气管线。制酸系统开工时, 酸汽通过酸汽调节阀 (HC7905) 进入制酸系统, 经焚烧

炉、接触塔、吸收塔生产硫酸。

3.7 降低焦炉烟气中的 NO_x 含量

焦炉烟气中的 NO_x 形成机理基本上可归结为两大类：

一是热力型 NO_x，即空气中的 N₂ 和 O₂ 在高温下反应生成 NO_x；二是含氮组分燃料型 NO_x，即煤气中的含氮组分燃烧形成的 NO_x。大量研究表明，热力型 NO_x 对焦炉烟气中 NO_x 的贡献率达 95% 以上，因此，只要将热力型 NO_x 控制在适当水平，就可有效地控制焦炉烟气中的 NO_x 含量。焦炉烟囱废气循环优化加热，就是通过稀释助燃空气中的氧含量而有效降低热力型 NO_x 的产生。

3.8 节约回炉煤气

①焦炉烟囱废气混入助燃空气后，焦炉加热机理发生变化，焦炉标准火道温度降低，立火道上部和下部温差减小，热效率提高，这是焦炉回炉煤气量降低的重要原因；

②焦炉烟囱废气中含氧约 8%，焦炉烟囱废气混入助燃空气后，进入焦炉的助燃空气总量降低，随助燃空气进入燃烧室内的氮气同比降低，带走热量减小，回炉煤气消耗必然降低，这同时也是烟囱废气总量减少的原因之一；

③焦炉烟囱废气循环利用技改实施后，焦炉满负荷生产时，加热煤气消耗量维持在技改前加热煤气总量的 95% 左右即可满足焦炉加热需要，这是回炉煤气消耗大幅降低的主要原因。

3.9 不可回收 VOCs 放散气治理工艺

不可回收 VOCs 放散气进入焦炉焚烧，需实现酸洗塔、碱洗塔全负压操作，并通过配风以确保进入焦炉 VOCs 放散气含氧在 20% 以上，替代部分焦炉燃烧空气。如此一来，可实现化产系统无 VOCs 排放点，且焦炉烟气中不再含有 VOCs 成分。

3.10 DDS 脱硫技术原理

DDS 脱硫技术使用含有亲硫好氧耐热耐碱菌和 DDS 催化剂的碱性水溶液（简称 DDS 溶液）吸收气体中的 H₂S 和有机硫，DDS 脱硫液转化成富液，在 DDS 催化剂和亲硫好氧耐热耐碱菌的共同作用下，用空气氧化再生，副产硫磺，再生后的 DDS 溶液循环使用。在脱硫过程中，DDS 脱硫液主要经过吸收、再生、生化降解 3 个过程。保证 DDS 催化剂和亲硫好氧耐热耐碱菌在 DDS 脱硫液中处于最佳活性状态是 DDS 脱硫技术的关键。

3.11 微晶吸附

微晶材料具有较大的表面积且具有很好的疏水性，能够同时吸附无机硫和有机硫，利用热煤气加热将吸附的硫化物脱附出来便可实现微晶材料再生，工艺流程短、脱硫效率高，该方法属于纯干法物理吸附，无三废排放。可用于高精度有机硫脱除，是适用于高炉煤气精脱硫的新工艺，微晶吸附脱硫已成功应用于中新钢铁、山钢莱钢、中信泰富等企业高炉煤气或焦炉煤气的

脱硫。

3.12 水解转化 + 湿法脱除

该工艺的反应方程式如下：



相比与加氢转化法，水解转化法温度条件较低，且利用高炉煤气含有的一定量的水蒸气实现羰基硫转化，无需引入其他气体，可充分利用高炉煤气资源水解法脱除有机硫，使能耗明显下降。针对高炉煤气组成及特点，对加氢工艺和水解工艺进行了比较，提出了采用中温水解转化 + 湿法脱硫工艺用于脱除高炉煤气超低排放的脱硫工艺路线。

4 结束语

综上所述，通过对焦炉煤气常用工艺进行分析，探讨性提出焦炉煤气净化技术应用，即可去掉原化产脱硫脱氰工序，且原化产脱硫工序所产生“三废”带来的难处理问题。随着社会经济的发展，日益凸显出安全、环保及节能等方面的问题，为更好的利用焦炉煤气，解决焦化工业的污染问题，实现焦化工业的清洁生产，焦化企业要不断完善脱硫脱氰技术，将先进工艺技术用到实际生产中，对利用好焦炉煤气具有一定的推动作用。

参考文献：

- [1] 王贵. 焦炉煤气脱硫技术进展与分析 [J]. 煤化工, 2019, 49(04): 57-61.
- [2] 许贤德, 周长亮, 王大利, 贾海峰. 焦炉煤气脱硫脱氰工艺进展及展望 [J]. 当代化工研究, 2019(16): 139-141.
- [3] 刘会民, 王小明. 焦炉煤气中氨与硫化氢污染物资源化利用技术研究 [J]. 甘肃冶金, 2019, 43(04): 83-85.
- [4] 张志峰. 焦炉煤气制甲醇联产合成氨结构优化与调整 [J]. 云南化工, 2019, 48(06): 117-119.
- [5] 李飞, 谷小虎, 王旭峰, 周云辉. 新型络合铁催化剂在焦炉煤气净化中的研究 [J]. 现代化工, 2019, 41(07): 225-227.
- [6] 陈刚. 焦炉煤气净化过程中的节能措施探讨 [J]. 河北企业, 2019(05): 159-160.
- [7] 刘丽丽. 焦炉煤气净化工艺研究现状及发展趋势 [J]. 山东化工, 2019, 50(08): 63-64.
- [8] 胡璐, 徐勋达, 潘威, 吴宏观, 余国贤. 焦炉煤气络合铁净化及源头消除脱硫废液的研究 [J]. 化工设计通讯, 2019, 47(03): 151-153.
- [9] 杨小兵. 焦炉煤气净化技术的应用现状与改进 [J]. 化工管理, 2019(32): 61-62.
- [10] 窦艳平. 焦炉煤气净化技术的应用现状与改进方法 [J]. 科技传播, 2019(08): 40-41.

作者简介：

刘爽 (1992-)，女，汉族，山西吉县人，本科，助理工程师，现就职于山西焦化股份有限公司甲醇厂，从事焦炉煤气制甲醇气体净化方面的工作。