

资源节约与综合利用集成技术在焦化行业的应用

张洪涛^{1 2}

(1. 神华集团有限责任公司, 北京 100012; 2. 山东焦化集团有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要:介绍了山东焦化集团有限公司通过捣固焦炉消烟除尘及高氧煤气回收组合技术、无水氨-复合胺脱硫-克劳斯硫回收组合净化工艺、焦炉煤气合成天然气及综合利用技术、固定化高效微生物、膜生物反应器及反渗透处理焦化废水技术,大力发展循环经济、积极实施清洁生产,努力建设资源节约型、环境友好型企业,在焦化行业率先实现了资源综合利用技术的集成应用,创造了良好的经济效益和社会效益。

关键词:焦炉煤气; 焦化废水; 资源综合利用; 集成技术; 循环经济

中图分类号: X784; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)01-0086-04

Application of resources conversation and comprehensive utilization integrated technology in coking industry

ZHANG Hong-tao^{1 2}

(1. Shenhua Group Co., Ltd., Beijing 100012, China;

2. Shandong Coking Group Co., Ltd. Zibo 255000, China)

Abstract: Introduce a series of integrated technology applied in Shangdong Coking Group Co., Ltd., involving smoke prevention, dust control and high-oxygen coke oven gas recovery technology, purification process of anhydrous ammonia-composite amine desulfurization-Claus sulfur recovery, coke oven gas to synthetic natural gas technology, effective immobilized microorganism and membrane bioreactor, reverse osmosis coking wastewater treatment technology. The company vigorously develops circular economy and cleaner production, with the purpose of building resources conversation and environmental friendly enterprise. The company takes the lead in realizing integrated application of resources comprehensive utilization technology and creates great economic and social benefits.

Key words: coke oven gas; coking waste water; resources comprehensive utilization; integrated technology; circular economy

近年来,山东焦化集团在煤焦领域大力发展循环经济,积极实施清洁生产,通过自主开发、联合攻关及消化引进等多种方式,先后完成大小技术改造项目300多个,包括焦化废水资源综合利用、焦炉煤气综合利用、废气回收等大型技改项目,在焦化行业率先实现了资源综合利用技术的集成应用,形成了一套独特的“低耗、低排、高效、高产”的发展模式,

创造了良好的经济效益和社会效益。

1 捣固焦炉消烟除尘及高氧煤气回收组合技术

1.1 捣固焦炉消烟除尘技术的现状

焦化装置焦炉装煤过程中大量烟气外逸而造成环境污染和资源浪费一直是焦化行业尚未完全解

决的重大难题,相对于顶装焦炉,捣固侧装焦炉所面临的问题更加突出。

国内对于捣固侧装煤焦炉的消烟除尘,普遍采用以下2种方法:一种是通过消烟除尘车将装煤过程中逸散的荒煤气由炉顶抽吸到车上的燃烧室燃烧,整个消烟除尘过程在车上完成;第二种是通过消烟除尘车将装煤逸出的煤气、粉尘通过风机吸送到地面除尘站燃烧(或不燃烧)处理。以上2种方法均未对外逸煤气进行回收,因而不能避免资源和能源的浪费。

为解决上述问题,国内外部分厂家还采用了U型管双抽吸技术,即通过消烟除尘车将装煤炭化室和相邻炭化室用U型管相连,2个炭化室同时用高压氨水喷射抽吸技术,以期达到将外逸煤气回收利用避免污染的目的。但仍存在煤气大量外逸的现象,工艺尚待完善。

1.2 核心技术改造

为解决上述工艺存在的不足,在单集气管双抽吸工艺试验成功的基础上,公司又进一步深入开发了捣固焦炉双集气管双抽吸工艺技术,如图1所示。

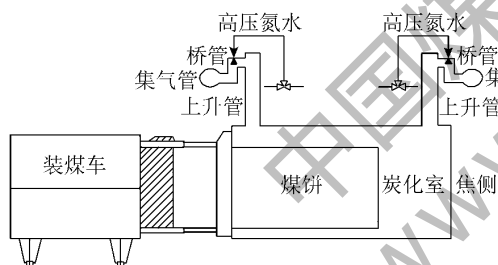


图1 捣固焦炉装煤高氧煤气双集气管双抽吸直接回收技术工艺

捣固焦炉双集气管双抽吸工艺过程是在焦炉的机侧、焦侧各设1套集气管和高压氨水抽吸装置,装煤时两侧的抽吸装置都工作,从两侧把装煤烟气抽吸到各自的集气管中。该工艺在保留了U型管双抽吸工艺原有优点的基础上又增加了如下功能:①取消了炉顶消烟除尘车,投资节约,具有节电和运行费用低的优点;②增加了另一条集气管,使煤气回收抽吸更顺畅、更可靠;③操作平衡,更宜实现自动控制。

1.3 效益

这一新技术突破了原有技术的瓶颈,实现了完全回收、不外逸的目标,具有节约投资、运行费用低,运行安全可靠的优势,吨焦可节约8元。目前,这一

新技术已在山东焦化所属铁雄能源和铁雄新沙公司新建5.5 m捣固焦炉上采用,经济和社会效益显著,对焦化行业技术创新、创建环境友好型企业具有重要意义。

2 无水氨-复合胺脱硫-克劳斯硫回收组合净化工艺

2.1 焦炉煤气净化的技术现状

传统焦炉煤气净化工艺中的氨回收工序主要采用“硫铵流程”或“浓氨水流程”。“硫铵流程”的缺点是腐蚀严重、煤气系统阻力大。“浓氨水流程”工艺的缺点是堵塞严重,浓氨水质量差,储运、使用等较困难;同时由于洗氨水中含有大量的硫化铵、氰化铵等,在蒸氨设备中成汽态逸出,严重腐蚀设备及管道;且洗氨用低温水量大,蒸氨用蒸汽量大,能源消耗高。20世纪80年代后,Phosam法制取无水氨等先进氨回收技术被引进国内。其无水氨的产品比较畅销,但受引进技术消化掌握和操作技术水平的限制,很多企业都没有引进,因而未能在国内得到大力推广和应用。

传统焦炉煤气净化工艺中的脱硫工序,主要采用湿式氧化法,脱硫效率高,但管理维护困难,易产生二次污染,并且硫的回收利用需进一步完善。而湿式吸收法由于“三废”量少且易于治理, H_2S 脱除效率高,又能促进资源的综合利用,在工业应用上已逐步取代传统的湿式氧化法。尤其是复合胺湿式吸收脱硫技术已在炼厂气、合成气、天然气的脱硫方面得到广泛应用,但在焦炉煤气脱硫中的应用却鲜有报道。国内仅见报道的是宝钢焦炉煤气采用的单乙醇胺(MEA)SULFIBAN法湿式吸收脱硫技术,但由于MEA和蒸汽消耗量大,运行费用高,设备腐蚀严重,并未在焦炉煤气的脱硫中得到推广和应用。

2.2 核心技术改造

焦炉煤气无水氨回收技术工艺流程如图2所示。

针对目前焦炉煤气净化的现状,公司积极进行了焦炉煤气的“无水氨-复合胺脱硫-克劳斯硫回收组合净化工艺”的开发研究。在氨回收技术上,公司在借鉴国内无水氨建设和运行经验教训的基础上,大胆进行了技术改进和创新,成功实施了无水氨工艺的国产化;在焦炉煤气脱硫技术方面,针对公司焦炉煤气高 H_2S 和高 CO_2 的特点,以及3期装置脱硫效率低下、未达到 H_2S 200 mg/m³以下的现状,

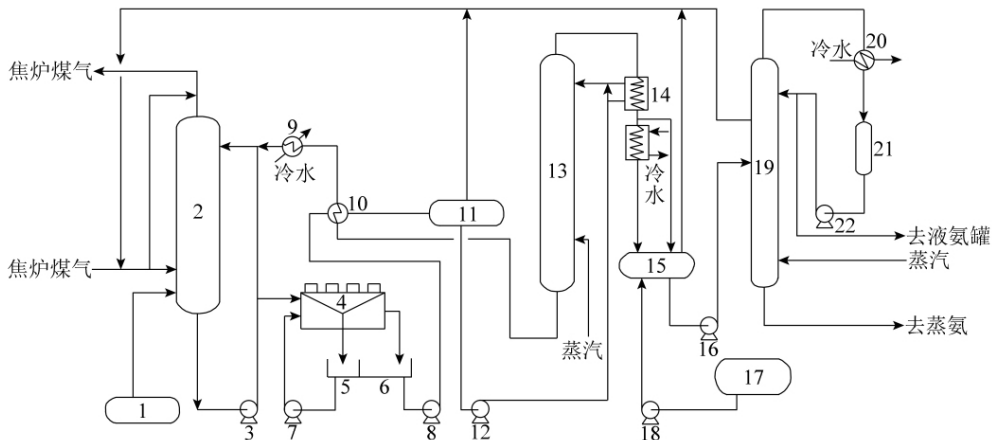


图2 焦炉煤气无水氨回收技术工艺流程

1—磷酸槽; 2—吸收塔; 3—吸收塔循环泵; 4—除焦油器; 5—焦油槽; 6—溶液槽; 7—富液回送泵; 8—富液升压泵; 9—贫液换热器; 10—溶液换热器; 11—接触器; 12—解吸塔原料泵; 13—解吸塔; 14—解吸塔冷凝器; 15—精馏塔给料槽; 16—精馏塔原料泵; 17—NaOH槽; 18—定量泵; 19—精馏塔; 20—精馏塔冷凝器; 21—回流槽; 22—回流泵

山东焦化集团进行了复合胺湿式吸收脱硫技术的开发攻关,旨在开发一种资源化、高效化、经济化的焦炉煤气复合胺湿式吸收脱硫及克劳斯高纯硫磺回收技术。通过先中试后工业化装置,并根据中试情况采取改善煤气进脱硫系统前的洗涤分离效果,增加脱硫溶剂过滤措施及除盐设施,增设碱洗塔及增上克劳斯硫磺回收装置等措施,目前,焦炉煤气复合胺湿式吸收脱硫已取得重大技术突破,工业化装置正在同步建设中。

3 焦炉煤气合成天然气及综合利用技术

3.1 建设背景和意义

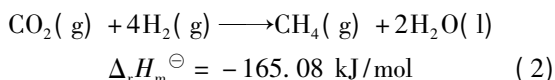
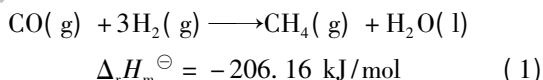
山东焦化集团所属铁雄能源集团年产焦炉煤气 10 亿 m³,除少部分自用外,其余全部送至下游用户。企业虽地处经济发达的东部地区,但由于焦炉煤气热值及组成的特殊性使得其市场议价能力较低,市场的适用范围受到限制。同时所在地区高品位燃气—天然气(NG)非常短缺,在此情况下,公司提出在邹平建设 1 套焦炉煤气合成天然气及综合利用新工艺示范项目,从而大大提高焦炉煤气的附加价值。

(1) 焦炉煤气的综合利用是焦化行业的重要课题之一,项目建成后不仅可以公司将公司丰富的焦炉煤气资源转化为天然气产品,同时还可生产双氧水、工业氢气、汽柴油等系列高附加值能源、化工产品,从而为现有的焦化产业链延长拓展了新的利润增长点。

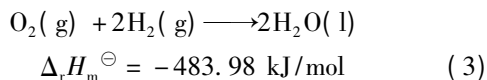
(2) 将热值低,含有 CO、CO₂ 和较多硫化物等

杂质的焦炉煤气加工成低碳清洁燃料天然气,符合国家环保和能源政策。项目作为有效利用资源、治理环境的一项重大措施,对经济、环境生态及社会的可持续发展具有重大意义,符合中国产业结构调整和行业振兴的政策。

3.2 工艺原理和流程



焦炉气中含有少量 O₂,可与 H₂ 反应生成水:



焦炉煤气合成天然气工艺流程如图 3 所示。

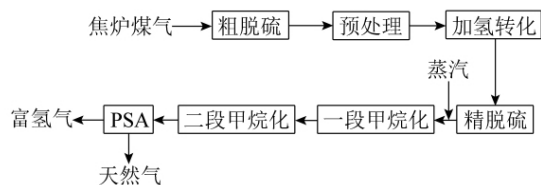


图3 焦炉煤气合成天然气工艺流程

3.3 技术成果水平及效益

由山东焦化集团、大连普瑞特化工科技有限公司、成都五环新锐共同组织实施的“焦炉煤气合成天然气新工艺”项目目前已通过山东省科技厅组织的专家鉴定,项目成果居国际先进水平。项目建成了国内外利用焦炉煤气合成天然气首套全流程装置,是对焦炉煤气综合利用的创新性探索,符合国家产业和循环经济政策,对推进焦化企业煤气资源的

合理有效利用有重要的现实意义,将对全国焦化起到示范作用,应用与推广后会有显著的经济效益、社会效益及环境效益。

建设 50000 m³/h 焦炉煤气合成天然气及综合利用项目总投资 1.36 亿元,建设期为 10 个月,建成后年均销售收入 3.88 亿元,年均利润总额为 7270 万元,具有较好经济效益和环保效益,对整个焦化行业示范效应显著。

4 固定化高效微生物、膜生物反应器及反渗透处理焦化废水技术

4.1 核心技术

焦化废水处理是一个世界性的难题,工艺采用国际先进水平的固定化高效微生物处理工艺 + MBR + RO 技术,应用于焦化废水的深度回用,技术路线先进合理,是由山东焦化集团自主研发的焦化废水处理的新型技术。该技术在高效生物滤池工艺的基础上,首次引入了在工业废水处理中较少使用的反渗透工艺,使出水可以达到锅炉回用水标准。工艺具有不对废水进行稀释,占地面积可减少 33%,且污泥产出量极少,不仅减少了环境污染,也降低了

成本。

4.2 工艺原理和流程

焦化废水处理工艺流程如图 4 所示。

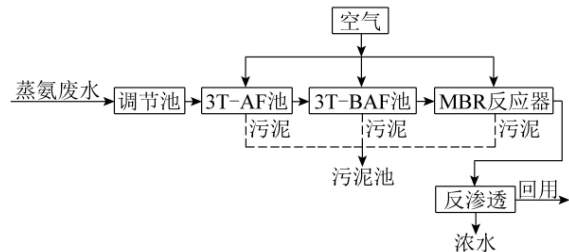


图 4 焦化废水处理工艺流程

BAF: 主要是利用填料上微生物的氧化分解作用,以及生物膜内环境和厌氧段的反硝化作用;

MBR: 将生物降解作用与膜的高效分离技术结合;

RO: 用一定的压力使溶液中的溶剂通过反渗透膜(或称半透膜)分离出来。

4.3 与传统废水处理工艺的比较

新焦化废水处理工艺与传统废水处理工艺的比较见表 1。

表 1 新焦化废水处理工艺与传统工艺的比较

处理工艺	进水要求	优点	缺点
A ² O	需要稀释	BOD 去除率高,进水稀释到一定程度运行相对稳定,对氨氮有一定去除率	抗冲击能力差,进水需要稀释,工艺流程长,泥量大难处理,氨氮达标困难
SBR	需要稀释	占地面积小,操作简单,对低浓度的酚氰污水有较好的处理效果	设备闲置率高,装机容量大,滗水器事故率高,抗冲击能力差,进水需稀释,氨氮达标困难
AF-BAF+MBR+RO	不需稀释	最大限度去除废水中的 COD, SRT 长,极大改善了对氨氮的去除率;抗冲击能力提高,污泥产率低;高容积负荷,占地少;出水水质高	—

4.4 焦化废水进、出水水质对比

焦化废水进、出水水质对比见表 2 ~ 表 4。

表 2 山东焦化污水处理厂进水水质

项目	指标	项目	指标
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	4000	总氮/(mg·L ⁻¹)	300
石油类/(mg·L ⁻¹)	30	挥发酚/(mg·L ⁻¹)	400
氨氮/(mg·L ⁻¹)	200~300	pH	6~9
温度/°C	50		

表 3 生化处理(含絮凝沉淀)出水水质指标

项目	指标	去除率/%
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	130	96.7
石油类/(mg·L ⁻¹)	≤5.0	85.4
氨氮/(mg·L ⁻¹)	≤5.0	98.5
总氮/(mg·L ⁻¹)	≤15	95.6
挥发酚/(mg·L ⁻¹)	≤1.0	99.7
pH	6.0~9.0	—

(下转第 105 页)

洗的放空阀门打开,以保障液氮洗板式换热器的设备安全。

(3) 空分装置运行不合格,来自空分装置的中压氮气的氧含量超标,液氮洗配氮中会使得其出口合成气氧含量超标,进入合成易造成催化剂中毒或超温,应将空分氮气出口设置成分分析仪表,进行报警和安全连锁。

(4) 分子筛再生气加热器破裂,会使中压蒸汽经过换热器进入低压氮气系统,引起系统超压,设计中再生气加热器设置安全阀,保证发生破裂时下游系统安全。

(5) 来自空分的液氮在输送过程中易发生汽化,设计中建议采用保冷效果好的真空夹套管道进行输送,液氮从空分冷箱过冷器后抽出。

4 结 语

HAZOP 分析在大型煤化工项目液氮洗工艺中的应用,可以找出装置操作运行过程中潜在的不安全因素,并对可能导致的后果提出建议措施,大大优化了系统的安全性和可靠性。通过分析研究,使设计人员和操作人员对整个装置的设计有了更加深入和全面的了解,为液氮洗装置的安全运行提供了很好的保障。

(上接第 89 页)

表 4 深度处理出水水质指标

项目	出水
硬度/($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	20
电导率/($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	≤ 0.2
SiO_2 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	≤ 20

4.5 效 益

技术的应用每年可节约新鲜水 189.22 万 m^3 ,消解 COD 10512 t、BOD 5256 t、氨氮 788.4 t、挥发酚 1051 t,直接经济效益 472.28 万元,在全国焦化行业率先实现了污水的零排放。项目的建成对全国焦化企业起到了示范带头作用,对全面提升焦化企业资源可持续利用和环保水平也具有重要的借鉴意义。

5 实施资源综合利用集成技术的成效

通过积极推进并实施资源综合利用集成技术,公司进一步完善了产业链结构,使生产工序、物料上

目前,HAZOP 分析方法已被西方国家广泛用于各类工程项目的风险评估工作中,甚至被立法强制^[4]。在中国,HAZOP 分析技术也逐渐得到了认可,但尚处于初级应用阶段,许多安全工作人员对 HAZOP 技术只是大致了解^[5]。随着国家对石化企业工程建设项目安全管理要求的日益严格,作为国际上被广泛应用的安全分析评价方法,HAZOP 分析技术将对提高国内工程设计水平,保障工程安全运行起到积极和重要的作用。

参考文献:

- [1] 王若青,胡晨. HAZOP 安全分析方法的介绍[J]. 石油化工安全技术, 2003, 19(1): 19-22.
- [2] 刘萍. 中亚天然气管道压气站 HAZOP 分析[J]. 石油规划设计, 2010, 21(6): 35-37.
- [3] 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院编. HAZOP 分析指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- [4] Swann C D, Preston M L. Twenty-five years of HAZOPs [J]. Journal of Loss Prevention in Process Industries, 1995, 8(6): 349.
- [5] 宋会会,张礼敬,王志远,等. HAZOP 技术及其在硝化反应中的应用[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(12): 56-57.

下衔接,提高了煤炭的综合利用率,公司现已形成焦炭—焦油—硫磺—硫铵—粗苯—萘—煤气—发电的循环生产链,走上了节能环保的良性发展轨道;节约煤气 20 万 m^3/a ,节水 91406 t/a,减少固废排放 92.05 t/a,减少氨气排放 1728 t/a,减少废气排放 52000 m^3/a ,减少荒煤气泄漏 265.98 万 m^3/a ,减少 SO_2 排放 5.32 t/a,减少粉尘排放 491.33 t/a。在全省焦化行业率先实现污水、废气零排放。

6 结 语

山东焦化集团把发展循环经济、延长产业链、资源综合利用、建设有鲜明特色的煤焦化工基地作为重点,大力发展循环经济和清洁生产,在焦化行业率先实现了资源综合利用技术的集成应用,开创了区域化循环经济的先河,较好地实践了经济、环境、社会三位一体的可持续发展,成为全国焦化行业实现循环经济的典范。