

煤化工生产中能源循环梯级利用和“三废”处理的探索与实践

曹玉忠^{1,2}, 严加才^{1*}

(1. 开滦煤化工研发中心, 河北唐山 063611; 2. 开滦能源化工股份有限公司, 河北唐山 063018)

摘要:通过开发甲醇弛放气置换焦炉煤气、弛放气变压吸附制氢精制苯、甲醇空分富余氮气应用于干熄焦发电、废水分级处理、蒸汽调配梯级利用、废渣应用配煤系统等技术,建立了节能高效的余热循环、氮气循环、弛放气循环、水循环、废渣回收、产品循环等“六大循环系统”,实现了煤化工生产过程中“三废”零排放和能源高效梯级利用。

关键词:弛放气; 氮气; 干熄焦; 废水处理; 蒸汽调配; 能源

中图分类号: TQ522

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0122-04

Exploration and practice on energy recycling utilization and “three wastes” treatment in coal chemical production

CAO Yu-zhong^{1,2}, YAN Jia-cai^{1*}

(1. Coal Chemical R & D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;

2. Kailuan Energy Chemical Co., Ltd., Tangshan 063018, China)

Abstract: By developing technologies such as methanol purge gas displacing coke oven gas, PSA for benzene refining from methanol purge gas, surplus nitrogen using in CDQ, waste water graded treatment, cascade utilization of steam, waste residue using in coal blending system, the energy saving and efficient “six recycling systems” (waste heat, nitrogen, purge gas, industry water, waste residue, product) are set up. “Three wastes” zero emission and efficient utilization of energy in coal chemical production are implemented.

Key words: purge gas; nitrogen; CDQ; wastewater treatment; steam deployment; energy

煤化工企业消耗大量的水、电、蒸汽及工业气体,能源消耗量大,但通过技术创新和合理配置,节能的空间也较大。在国家和社会越来越重视节能环保的情况下,如何做到水电气汽等能源介质、“三废”的处理及循环梯级利用,达到节能减排和绿色低碳的要求,显得迫切需要和必要。

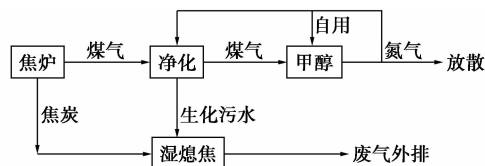


图1 原设计焦化和甲醇工艺流程简图

1 研究背景

原始设计为220万t/a焦化产业,只有备煤、炼焦、煤气净化和化产回收、焦炉煤气合成甲醇等生产车间,热力、动力能源等公辅车间。在运行过程中,采用湿法熄焦,能耗高,成本高,能源利用率低,“三废”产生量大且难处理,环境污染严重,具体表现为:①湿熄焦耗水量大,红焦余热无法回收利用;②生化污水的氨氮和COD含量较高,污水排放量大;③焦炉煤气制甲醇过程中产生的弛放气和富余氮气得不到充分利用,只能作为废气放散;④园区内蒸汽用量大,消耗大量焦炉煤气和动力煤,甲醇产量低;⑤产品相对较少,只有焦炭、甲醇、粗苯、粗焦油、硫铵等。原设计工艺流程图如图1所示。

2 干熄焦发电及氮气的梯级循环利用

2.1 干熄焦的必要性

湿法熄焦是采用高压水喷淋方式冷却高温炽热的红焦,在此过程会产生:①大量的CO₂、SO₂、酚氢化合物、烟尘等有害物,对大气造成污染;②出炉红焦的显热约占炼焦能耗的35%~40%^[1],使大量的红焦显热白白地浪费,消耗大量的水资源;③熄焦水量难以控制,时常有红焦未熄透而烧损,热的焦炭遇水激冷,加剧了焦炭的碎裂而降低冷态强度,不但影响焦炭的产量,而且也影响焦炭的质量。

相比湿法熄焦,干熄焦是采用循环惰性气体(氮气)冷却高温炽热焦炭,同时回收红焦显热的过程。在利用甲醇系统多余氮气的同时,还可用余热

收稿日期:2013-08-27

作者简介:曹玉忠(1961-),男,硕士,高级工程师,从事能源化工技术开发及管理工作;严加才(1985-),男,硕士,工程师,从事煤化工技术研发工作,通讯联系人,0315-3039295,ecyj@kailuan.com.cn。

发电和产生蒸汽。配套干熄焦项目,以上问题可以很好地解决,此外还有以下的优势:①可以副产蒸汽供其他单元使用,并且干熄湿熄可以互相备用,保证检修时顺利出炉,从而保证后续化工生产的顺利运行;②干熄焦系统软化水指标与甲醇系统软化水指标相同,二者可以共同使用,增强软化水的循环使用能力;③干熄焦系统配套的地面除尘站可以为焦炉的出焦和装煤过程提供吸力,从而达到除尘共享,减少污染;④干熄焦系统可以和动力系统实现动力共享,不需要重复建设配套动力设施;⑤干熄焦系统可以回收余热发电,而园区其他系统如甲醇系统需要消耗大量的电力,配套后可以节约大量工业用电。

2.2 干熄焦工艺的特点和优点

节能效果明显。干熄焦项目建成投产后,年发电 213.27×10^6 kWh,蒸汽 48.96 万 t,回收能源折 40 362 t 标准煤。因焦炭质量提高而获得延伸的经济效益 6 600 万元。此外发电后的蒸汽替代了由燃煤锅炉提供的蒸汽,减少了动力燃煤消耗。

焦炭质量明显提高。干熄炉上部的预存段有隔绝空气保温作用,焦炭在预存段相当于进一步闷炉,进行温度的均匀化和残存挥发分的析出过程,经过预存段,焦炭的成熟度进一步提高,消除了生焦。表 1 是不同熄焦方式焦炭质量的对比数据。

表 1 干法熄焦和湿法熄焦焦炭质量对比 %

指标	灰分	挥发分	M ₄₀	M ₁₀	CRI	CSR
湿法熄焦	13.6	1.46	83.2	5.8	29.2	58.3
干法熄焦	13.0	1.29	87.7	5.4	26.0	62.5

干法熄焦与湿法熄焦相比可知,焦炭的 M₄₀ 提高了 4.5%; M₁₀ 改善了 0.4%; CRI 降低了 3.2%, CSR 改善了 4.2%,焦炭质量得到明显改善。

干熄焦系统配套的地面除尘站还可以为焦炉的装煤和出焦除尘。地面除尘站和筛运焦除尘每年脱除的粉尘量大约为 35 000 t。采用干法熄焦可以回收约 83% 的红焦显热。数据表明,每干熄 1 t 焦炭,可回收的热量约为 1.35×10^6 kJ,发电 106 kWh,并产生 3.82 MPa 蒸汽约 540 kg。

干熄焦项目投入使用后,园区的资源得到充分的利用,将甲醇空分系统富余的高纯氮气应用到干熄焦系统,回收红焦显热的同时,产生大量的蒸汽,并推动汽轮机进行发电,并网后供园区统一调配使用,发电量可供园区 70% 的自用电。做功发电后的蒸汽并入园区蒸汽管网,统一分配使用。氮气、余

热、蒸汽、电力各种能源介质得到高度循环利用,粉尘得到回收。

3 蒸汽的梯级循环利用

原始设计只有焦化与甲醇工艺,甲醇蒸汽用量很大,每小时需要 3.82 MPa 蒸汽 45 t,450℃ 的中压蒸汽用来驱动空分压缩机及合成用压缩机,同时产生 30 t 0.8 MPa 的低压蒸汽,与全园区的低压蒸汽(0.4~0.6 MPa)系统不匹配。园区正常生产时,每小时中压蒸汽耗量约在 140 t 左右,蒸汽全由热力系统提供,加大了热力锅炉的生产负荷。原蒸汽系统生产工艺流程如图 2 所示。



图 2 原有蒸汽系统流程图

针对以上情况,将干熄焦和苯加氢系统产生的蒸汽并网调节到整个蒸汽系统,大大补充了原设计蒸汽不足的缺陷,将整个园区的富余蒸汽资源统一输送到热力蒸汽分配站,然后根据各自生产需要,进行蒸汽的梯级分配,实现了蒸汽系统的统一调配,同时也实现了蒸汽资源的闭路循环,优化后的蒸汽流程如图 3 所示。

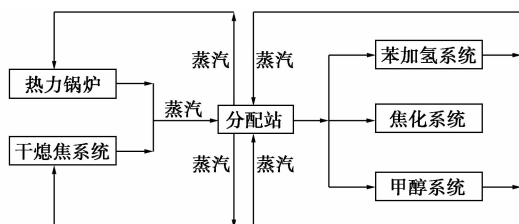


图 3 蒸汽系统优化后闭路循环流程图

中低压蒸汽供给使用情况如表 2 和表 3 所示。将蒸汽并网调节后,热力锅炉提供 85 t/h 的中压蒸汽和 15 t/h 的低压蒸汽,干熄焦系统提供 60 t/h 的中压蒸汽,减轻了热力锅炉的负载,热力系统因此减少了锅炉的运行台数,减少了动力煤的消耗和烟气的排放。这些中压蒸汽经分配站调节后分别供甲醇系统、苯加氢系统和焦油系统使用;甲醇合成以及转化阶段产生的低压蒸汽 64 t/h 左右,将之与热力提供的低压蒸汽并网调节后供焦化系统和生活使用。当干熄焦检修时,热力系统可以增加高压蒸汽供应量,保证全园区的蒸汽平衡,反之亦然。蒸汽统一调配后保证了全园区各系统的生产平稳。

表 2 优化后的中压蒸汽平衡表

	供给			使用					
	干熄 汽轮 机	热力 锅炉	合计	甲醇合 成压 缩机	甲醇 空压 机	甲醇 氧压 机	苯加 氢	焦油 加工	合计
压力/MPa	3.82	3.8	—	3.43	3.43	3.43	2.7	3.43	—
温度/℃	450	450	—	435	435	435	230	435	—
数量/(t·h ⁻¹)	60	85	145	19.9	55.2	8	21.5	18	122.6

表 3 优化后的低压蒸汽平衡表

	供给				使用	
	甲醇转 化废锅	甲醇合 成废锅	苯加 氢	热力 锅炉	合计	生产生活用 (10%富余量)
压力/MPa	2.7~3.0	1.5~3.0	0.6	1.27	—	0.4~0.6
数量/(t·h ⁻¹)	24	40	3	15	82	75~81

4 弛放气的循环利用

原始设计中焦炉煤气合成甲醇过程中,产生弛放气 22 000 m³/h,除去甲醇系统自身消耗一小部分外,其余全部进行放散,浪费大量能源。弛放气中 H₂ 体积分数在 75% 左右,经过变压吸附得到加氢用高纯氢气,用于粗苯加氢精制项目,延长了化工产业链,提高产品附加值。

除了粗苯加氢和甲醇自身消耗的弛放气约 10 000 m³/h 外,还剩余弛放气 12 000 m³/h 左右。弛放气热值 11 700 kJ/m³,焦炉煤气的热值 17 918 kJ/m³。焦炉设计要求焦炉煤气最低热值不低于 16 000 kJ/m³,因此,可以将焦炉煤气和弛放气混合,所述混合气中甲醇合成弛放气占混合气的比例在一定范围内,保证热值不低于 16 000 kJ/m³。因为加入的弛放气可以替代部分焦炉煤气,这部分焦炉煤气可以直接送去合成甲醇,增加甲醇产量^[2]。原回炉焦炉煤气按流量 47 300 m³/h,热值 17 918 kJ/m³,弛放气热值 11 700 kJ/m³,甲醇耗焦炉煤气 2 100 m³/t,全年开工时间 8 000 h 计算,可增产甲醇 30 000 t/a。

弛放气循环利用新工艺有以下特点:①有效利用弛放气,避免弛放气放散或燃烧而造成环境污染,回收利用了大量能源介质;②混合气替代纯焦炉煤气燃烧加热焦炉,提高混合气燃烧时火焰长度,改善焦炉高向加热水平,从而提高焦炉温度的均匀性,有利于焦炭均匀成熟,提高焦炭质量;③将用弛放气替换出的这部分焦炉煤气用于生产甲醇系统,作为增

产甲醇的原料气,形成气体的闭路循环,实现低品质气体置换高品质气体,可进一步增加企业收益。

5 煤化工废水的分级处理及零排放技术

原设计的焦化废水在经过机械化氨水澄清槽,与焦油分离后,进入蒸氨系统进行处理,去除其中的重组分杂质,然后进入生化处理系统进行生物降解,由于其中 COD、氨氮等组分含量还很高,达不到零排放的标准。加上甲醇系统、粗苯加氢系统和焦油加工系统等废水排放点多、水质复杂,单一处理方法难以实现废水处理全部回用的问题^[3-5]。针对以上问题,开展了不同来源煤化工废水水质、水量特征的系统分析工作,研发出生化系统出水超滤-纳滤“双膜”深度处理技术、再生水石灰沉淀-超滤-反渗透回用技术、降低蒸氨塔出水焦油和氨氮含量的塔内件强化技术、回用水的新型复合腐蚀抑制剂技术、芬顿氧化结合超滤-纳滤膜技术处理膜滤浓水等;形成了煤化工废水分级处理、分质回用和零排放的集成处理工艺,实现了煤化工废水分质回用和零排放。开发并使用这些技术之后的技术指标如下:①新型蒸氨塔使用前出水中焦油类 100~300 mg/L,挥发酚 100~200 mg/L;使用后出水中焦油类 <20 mg/L,挥发酚 80~150 mg/L。②深度处理系统进水 COD_{Cr} 150~350 mg/L,色度(铂-钴色号) >200;出水 COD_{Cr} ≤60 mg/L,色度(铂-钴色号) <5。③再生水回用系统进水 COD_{Cr} 15~20 mg/L,总硬度 250~280 mg/L,Cl⁻ 120~150 mg/L;出水 COD_{Cr} <4 mg/L,总硬度 <24 mg/L,Cl⁻ <75 mg/L;反渗透脱盐率 ≥95%,反渗透装置的回收率 89%,系统产水率 ≥98%。④膜滤浓水经芬顿氧化和超滤-纳滤膜技术处理后出水色度(铂-钴色号) <5, COD_{Cr} <10 mg/L,Cl⁻ <5 mg/L。

污水处理系统每年运行 330 d 以上,检修维护简便,年节约新鲜水 700 万 t,减排 COD_{Cr} 7 650 t,达到了节能减排和保护环境的目。图 4 是废水分级处理及分质回用水再利用平衡图。

6 固体废弃物的循环利用和配煤粉碎工艺优化

园区目前废渣的产生源主要有净化焦油废渣、生化处理污泥、热力锅炉除尘灰渣,其中除尘灰渣作为产品直接销售,但焦油渣和生化污泥是一个难题,焦油渣和生化污泥属于工业垃圾。

园区原设计配煤系统将组成炼焦煤的各单种煤

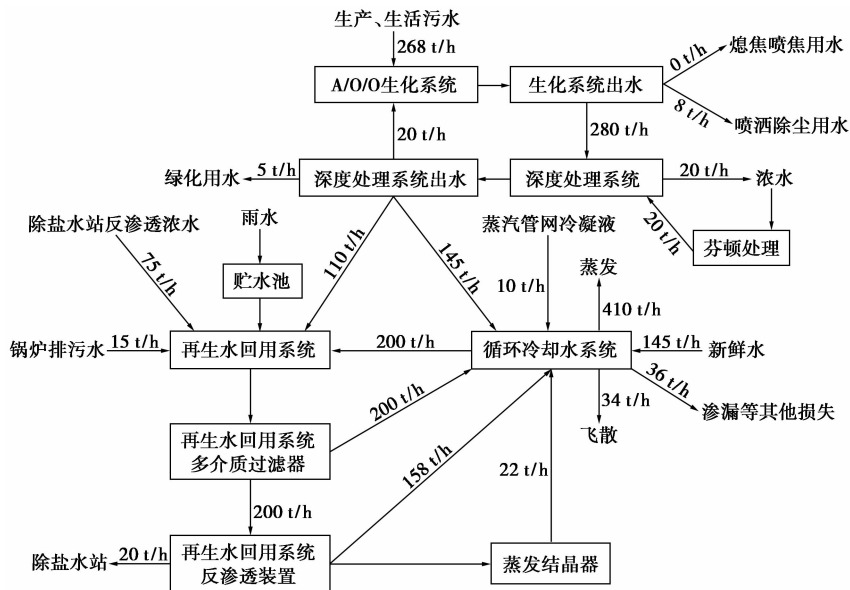


图4 煤化工园区内废水分级处理及分质回用水再利用平衡图

先按规定的比例配合再进行粉碎,称作“先配(混)后粉”工艺。工艺过程如图5所示。

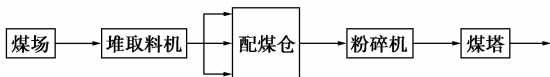


图5 原设计配煤工艺流程简图

配合煤全部通过同一台粉碎机,要求粉碎细度小的肥煤、焦煤由于其硬度小、易粉碎而造成过细粉碎;相反,要求粉碎细度大的气煤、瘦煤由于其不易粉碎性造成粉碎细度过小,煤的粒度过大。这就形成理论与实际之间很大的矛盾,配煤细度对焦炭质量的影响很大。先配后粉仅适用于煤种黏结性较好、煤质均匀的情况。对于以上情况,考虑改变粉碎流程,根据炼焦煤源结构,将结焦性能较好的肥煤、焦煤直接运到配煤仓进行存储,结焦性能较差的气煤和瘦煤通过预粉碎机进行细粉碎,同时将工业固废添加到预粉碎系统,以解决工业固废的回收利用问题。预粉碎可提高粉碎质量,使黏结性较小、非活性的气煤、瘦煤得到充分粉碎。工艺优化后流程如图6所示。

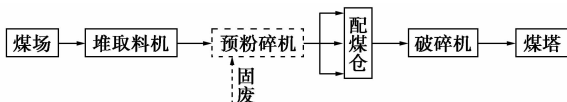


图6 工艺优化后项目流程简图

工艺优化后,实现了固体废弃物的循环利用,改变了配煤粉碎方式,改善了粉碎效果,提高了焦炭质量。

7 结论

以能源的高效合理利用和产品技术附加值的提升为目标和主线,通过技术创新和合理配套,实现了干熄焦发电、氮气循环利用、弛放气循环利用、蒸汽梯级利用、废水循环利用和废渣的合理利用,煤化工园区现在有220万t焦炭、25万t甲醇、20万t粗苯加氢、30万t焦油加工以及聚甲醛己二酸系统的煤化工产业链。

经过能源的合理梯级利用和“三废”的处理,实现了煤化工园区循环经济和节能减排的整体创新,构建了完整的煤化工绿色循环经济示范园区,现在以煤为源头可以生产出30多种化工产品。其单项技术和整体工艺的集成创新促进了煤化工企业能源合理高效利用和技术产品升级,实现了低碳环保和清洁生产。

参考文献

- [1] 潘立慧,魏松波.干熄焦技术[M].北京:冶金工业出版社,2006:45-48.
- [2] 严加才,于泳,李建华.甲醇弛放气掺入量的变化对炉加热的影晌[J].煤化工,2011,39(1):37-41.
- [3] 张彬彬,于楼云,杨志林,等.厌氧水解-接触氧化-混凝气浮工艺处理化工废水[J].工业水处理,2013,33(1):84-85.
- [4] Preethi V A, Parama Kalyania K S, Iyappan K, et al. Ozonation of tannery effluent for removal of COD and color[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1):150-154.
- [5] 侯立安,刘晓芳.纳滤水处理应用研究现状与发展前景[J].膜科学与应用,2010,30(4):1-7. ■