

危险废物焦油渣处置工艺浅析

梁竞学

甘肃酒钢宏兴宏翔能源有限责任公司 甘肃 嘉峪关 735100

摘要: 本文专门介绍了焦化厂危险废物焦油渣的来源、成分、危害,并以焦化厂焦油渣处置工艺为例,简要的介绍了焦油渣回配炼焦工艺及其应用效果。通过焦油渣配煤炼焦工艺能够依法、合规、高效地解决焦油渣处置过程中存在的环保问题,同时能够代替部分煤种进行配煤炼焦从而取得良好地经济效益。

关键词: 危险废物; 焦油渣; 回配; 炼焦

Analysis on disposal technology of tar residue of hazardous waste

Liang jingxue

Gansu Jiugang Hongxing Hongxiang Energy Co., Ltd. Jiayuguan, Gansu 735100

Abstract: This paper introduces the source, composition and harm of tar residue of hazardous waste in coking plant, and briefly introduces the coking process of tar residue blending and its application effect by taking tar residue disposal process in coking plant as an example. The coking process of tar residue blending not only effectively solved the environmental protection problem of tar residue treatment, but also achieved considerable economic benefits.

Keywords: hazardous waste; Tar residue; Back matching; coke

1 焦油渣的产生

在炼焦生产过程中产生的荒煤气经过上升管、集气管进入煤气净化系统,在冷凝冷却净化过程中煤气中的大分子有机化合物从气相中分离出来形成液态煤焦油。与此同时混合在煤气中的煤粉、焦粉、石墨等固态杂质夹杂在煤焦油形成粘稠状物质即为焦油渣。焦化厂焦油渣的产生主要有三个来源:一是在焦油氨水分离设备中产生。荒煤气在冷凝冷却过程中分离出的液相物质进入焦油氨水分离设备,比重最大的焦油渣在分离设备的底部沉淀后被排出。此时焦油渣属于半固态物质,这是焦油渣最主要的来源。二是在对煤焦油进行净化处理的超级离心机中产生。一般情况下焦油氨水分离设备分离出的焦油中通常会混有部分固体杂质,为降低沥青中的杂质从而确保沥青精制的产品品质,通常需采用离心分离设备进行进一步的分离。而用离心分离设备进行分离得到的焦油渣大部分都是带有渣滓的焦油,属于半液态的,这是焦油渣的第二大来源。三是在焦油储槽中产生。焦油在储槽中静置储存期间,混合在焦油中的杂质会自然沉降在储槽底部,在储槽清理时就会产生大量焦油渣,这是焦油渣的第三个来源。上述过程中产生焦油渣具有三个共同的物理性质,即粘稠流动性差、容易凝结、在冬天容易结冻[1]。

2 焦油渣的主要成分及危害

2.1 焦油渣的主要成分

焦油渣是指在炼焦工业中产生的一种残渣,这种残渣为煤粉、焦粉与多种有机物质相结合形成的混合物。其中有机

物质主要包括萘、苯、酚、焦油等。焦油渣的固定炭含量约为 60%、挥发分含量约为 33%、灰分约为 4%、硫含量约为 1.6%、气孔率约为 63%、真密度约为 1.27~1.30t/m³[2]。

2.1.1 焦油渣煤粉含量分析

将 10 克焦油渣分数次用正己烷溶解洗涤至滤液无色,进行固液分离,对收集到的固体进行干燥,就可以得到黑色的煤粉。焦油渣中煤粉含量分析结果见下面的表 1。

表 1 焦油渣中煤粉含量

	1#	2#	3#
焦油渣重量(克)	10	10	10
煤粉重量(克)	5.49	5.46	5.48
%	54.9	54.6	54.8

2.1.2 焦油渣有机成分分析

固体焦油渣样品用正己烷溶解,经过滤处理得到含焦油渣有机成分的正己烷溶液,此溶液需要用气相色谱-质谱联用仪进行定性分析鉴定。

焦油渣有机组份的正己烷溶液进行气相色谱-质谱分析,得到焦油渣的组份成分,将代表不同组份的每个色谱峰进行质谱鉴定,定出物质分子量(分子离子峰, M)及裂解碎片分子量,由此推断该组份所代表的物质。由气相色谱鉴定共得到二十种物质。焦油渣鉴定的气相组分信息见下面的表 2。

表 2 焦油渣气相成分分析

编号	保留时间/min	焦油渣气相组份	分子量	归一化含量/%
1	7.04	苯酚	93	小于 0.5
2	8.02	茛	116	小于 0.5
3	8.12	对甲基苯酚	108	小于 0.5
4	9.67	萘	128	14.14
5	10.24	异喹啉	129	小于 0.5
6	10.85	甲基萘	142	2.8
7	11.66	联二苯	154	小于 0.5
8	12	二甲基萘	156	小于 0.5
9	12.62	蒽烯	152	4.51
10	12.76	甲基联二苯	168	小于 0.5
11	13.29	氧芴	168	3.38
12	14.03	芴	166	4.14
13	15.07	苯并蒽	228	小于 0.5
14	15.92	硫芴	184	小于 0.5
15	16.21	蒽	178	8.35
16	16.31	菲	178	2.34
17	17.07	9,10-二甲基苯并蒽	256	24.92
18	18.99	2,3-苯并氧芴	218	18.02
19	19.16	3,4-苯并氧芴	218	8.51
20	19.29	芘	202	8.89

由上表我们可以看出,在焦油渣的正己烷提取液中,有十一种多环芳烃化合物的相对含量超过 1%。其中可以看到,最高的为 9,10-二甲基苯并蒽,含量达到 24.92%,其次为 2,3-苯并芴和萘,这些化合物是公认的强致癌物。18# 和 19# 互为分子量相同,结构有细微差别的同分异构体; 1# 和 3# 都是酚类化合物,互为同系物; 4#、6# 和 8# 都是萘类化合物,互为同系物; 7# 和 10# 都是联苯类化合物,互为同系物; 11#、12#、14#、15#、18# 和 19# 都是芴类化合物,互为同系物; 17#、15# 和 13# 都是蒽类化合物,互为同系物。

2.2 焦油渣的主要危害

焦油渣是煤焦油中的煤粉、焦粉和少量重质焦油等的固态混合物,其中含有大量的可挥发性和不可挥发性有害物质,这些有害物质既对环境造成污染,又对人体造成严重的危害,其中危害最大的为多环芳烃类化合物。所谓多环芳烃,是一种由多个苯环组成的烃类,它可以划分为稠环和非稠环两种类型。芳烃稠环类型,是指在一个苯环上具有两个以上共同的碳原子的烃类,常见的该类物质有萘、蒽、芘等;所谓芳香非稠环型,是指在一个苯环上仅有一个碳链连接的一

类化合物,常见的该类物质有联苯、三联苯等。由于多环芳烃是具有很强致癌性的环境污染物,因此是环境污染物监测重要项目之一。

3 焦油渣回配炼焦的处置工艺

3.1 焦油渣进行回配炼焦的背景

随着钢铁工业的快速发展,焦炭产量大幅度提高,因此焦油渣的产量也大幅度增加。焦油渣属于生态环保部发布的《国家危险废物名录(2021年版)》中明文规定的危险废物,分别为煤焦油精炼过程中焦油储存设施中的焦油渣(252-001-11)、煤气净化过程氨水分离设施底部的焦油和焦油渣(252-002-11)、炼焦过程中焦油储存设施中的焦油渣(252-004-11)。

3.2 焦油渣配煤炼焦对焦炭质量的影响

3.2.1 焦油渣配煤炼焦的可行性分析

配合煤在热分解过程中,基于高变质煤种的挥发性很低的特性,高温干馏时产生的气体少,且只有少数的液相物质能够转变成胶质体。但该过程中焦油渣热分解产生的大量气体和胶质体能够将分子量较大的固体物质包裹起来,形成气、液、固三相并存的胶质体,从而在一定程度上弥补了高变质煤种粘结性相对较差的缺点。在形成半焦时,液态物质表层开始形成固化的外壳,中间仍为流动的胶质体,内部为未发生改变的高变质煤种及胶质体混合物。当半焦外壳破裂胶质体流出后又发生固化形成新的半焦层,最终生成半焦。半焦收缩过程中焦油渣挥发分较高、收缩量大,但高变质煤种挥发分低故胶质体数量很少,半焦收缩过程缓慢且基本无收缩量。因此在焦化的各个阶段,配合煤和焦油渣都可以相互补充,从而减焦油渣对焦炭质量的影响[3]。

3.2.2 焦油渣配煤炼焦对焦炭质量的影响

(1) 焦炭的破碎性可分为体积破碎和表面破碎。体积破碎与M40相关,表面破碎与M10相关,从宏观上看焦炭破碎程度更多地取决于其摩擦与磨损程度。而焦炭的破碎则是由于开裂造成的,要想降低焦炭开裂,就要提高原料的质量。当原料的质量被限制在一定范围时,加入焦油渣能减轻由于半焦收缩造成的开裂现象。适度的焦油渣配入比例能够提高焦炭的M40,但是配入焦油渣过量时在热解期间会生成大量的、粘度较低的、不易与“变形煤粒”结合的胶质体,降低了焦炭耐磨性能。因此使用焦油渣配煤炼焦时,要对配合煤的性质进行全面的分析,合理控制焦油渣的配入比例[3]。

(2) 焦油渣主要是以煤粉为主要成分,具有低灰、低硫、高挥发分、低固定碳等特点,根据前文焦油渣的成分分

析结果来看,焦油渣配煤炼焦是切实可行的[1]。

(3)焦油渣回配炼焦比例以2%最佳,焦炭质量稳定,最高不超过4%,焦油渣回配比例大于4%时,焦炭的品质有显著的下降,随着配入比例的增加,焦炭的固定碳也会降低,焦炭的冷热强度也会越来越差^[1]。

4 焦油渣配煤工艺

4.1 焦油渣直接配煤工艺

焦油渣直接配煤工艺是在输送粉碎后的配合煤的水平皮带输送机的机头溜槽处开一个装有篦条加料口。

各单种煤经配料系统按配比配合后通过皮带输送机进入粉碎机粉碎,粉碎后的配合煤在输送往煤塔的过程中,将焦油渣从皮带输送机机头加料口配入粉碎后的配合煤后一并被输送到煤塔。

4.2 焦油渣压球成型配煤工艺

在备煤系统粉碎机后输送配合煤的皮带输送机机头通过翻板分流出部分配合煤进入焦油渣压球成型配煤系统的第一条皮带输送机,人工将焦油渣掺入第二条皮带输送机上部的配合煤中,焦油渣与配合煤一同进入双轴螺旋搅拌机。经过双轴螺旋搅拌机搅拌混匀后,经第三条皮带输送机输送到压球成型机挤压成型,再经第四条皮带输送机输送到备煤系统皮带输送机上,与来自粉碎机的配合煤一同被输送到煤塔。

4.3 焦油渣配煤炼焦工艺的应用效果

(1)焦油渣压球成型配煤工艺,可以将化产系统产生的焦油渣及时进行处置,避免焦油渣长期堆积造成污染;挤压成型的煤球使得入炉煤堆比重有所增加,使装煤量增加提高焦炉的生产能力。焦油渣直接配煤工艺可以弥补压球成型配煤工艺处理量有限的问题,在焦油渣量大的时候也可以及时完成焦油渣处置任务。

(2)焦油渣配煤工艺不仅有显著的环境效益,同时也有可观的经济效益。焦油渣回到焦炉在高温干馏时转化为焦炭、煤焦油和煤气[4],实现了危险废物资源化、无害化处置的目的。目前我厂使用的单种煤最低单价约为每吨 1300 元,若每年处置焦油渣 2400t,即节约单种煤 2400t,至少可创经济效益约 312 万元。

5 焦油渣处置工艺“三化”改造的发展方向

焦油渣直接配煤工艺及压球成型配煤工艺存在焦油渣在现场露天堆放、运输过程存在泄漏风险、处置过程危害人体健康等诸多环保、安全风险,不能完全满足环保要求。因此焦油渣处置工艺需要进行高端化、智能化、绿色化的“三化”改造。目前已有企业开发出新型的焦油渣处置工艺,该工艺流程为:各产生点的焦油渣直接进入焦油渣液化罐,搅拌混匀后的焦油渣经齿轮研磨泵研磨后由渣浆泵输送至分离装置。经离心机分离得到含水约 10%、无粘性的渣粉和油水混合物。渣粉通过密封运输设施运输到备煤系统通过配料装置进行配煤,油水混合物送回至储槽进行油水分离,从而实现焦油渣的固相与液相物质的有效分离、分类、利用。该工艺全过程无露天储存、作业人员不直接接触焦油渣,集中控制室远程控制设备设施运行,能够有效解决安全、环保问题,同时提高劳动生产率,故新型的焦油渣处置工艺今后将成为焦油渣处置工艺“三化”改造的发展方向。

结束语:

焦油渣是焦化厂生产过程中产生一种副产物,主要在焦油氨水分离、焦油储存过程中产生,它是一种国家明文规定的危险废物,若不能及时处理会对环境和人体造成极大危害。因此对焦油渣进行合理处置是实现其资源化利用和无害化处置的可行途径。本文通过对比研究,综合考虑后认为对焦油渣进行液化、固液分离后进行配煤炼焦的处置工艺的方式更加节能环保,可取得可观环境与经济效益。

参考文献

- [1] 尹维权,李庆奎.焦油渣回收利用的研究与应用[J].酒钢科技,2007 年第 3-4 期合刊:118-123.
- [2] 师国利.焦油渣配煤炼焦工艺方案[J].神化科技,2010,8(2):72-75.
- [3] 杨明平,戴财胜,傅勇坚.焦油渣配煤炼焦的实验研究[J].煤工,2007,133(6):51-54.
- [4] 韩晓玲.南钢联焦油渣回收技术改造浅析[J].江苏冶金,2008,36(2):53-55.