《炼焦化学工业污染防治可行技术指南 (征求意见稿)》编制说明

《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》编制组 二〇一八年八月

目 录

1	标准编	扁制背景	30
	1.1	任务来源	30
	1.2	项目承担单位	30
	1.3	项目目的和意义	30
	1.4	项目工作过程	30
2	标准编	扁制的必要性	31
	2.1	国家环境管理部门要求	31
	2.2	产业政策及准入条件要求	31
	2.3	行业发展需求及技术发展需求	32
3	行业生	三产与污染防治技术现状	32
	3.1	行业概况	32
	3.2	主要原料与产品	32
	3.3	生产工艺与污染预防技术	32
	3.4	资源能源消耗与污染物产生特征	33
	3.5	污染治理技术与污染物排放水平	34
4	标准编	扁制的基本原则、依据和技术路线	34
	4.1	基本原则	
	4.2	编制依据	35
	4.3	技术路线	35
5	标准主	三要技术内容	35
	5.1	适用范围	35
	5.2	标准结构框架	36
	5.3	术语和定义	36
	5.4	行业生产与污染物产生	36
	5.5	污染预防技术	36
	5.6	污染治理技术	38
	5.7	环境管理措施	47
	5.8	污染防治可行技术组合	49
	5.9	污染防治先进可行技术组合	51
6	实施本	标准的成本-效益分析	52
7	对实施	本标准的建议	52

项目名称: 炼焦化学工业污染防治可行技术指南

项目统一编号: 技-2018-009

项目承担单位: 环境保护部环境工程评估中心、中冶焦耐工程技术有限公司、中冶建筑研究总院有限公司、中国科学院过程工程研究所、河北省众联能源环保科技有限公司、山西晋环科源环境资源科技有限公司、中国炼焦行业协会

项目编制组成员: 吴铁、杜蕴慧、柴西龙、赵春丽、卢熙宁、苏丹、张承舟、王明登、许为、 杨俊峰、尹华、徐作峰、李建萍、韩明爽、张六零、曹宏斌、李玉平、盛宇星、 王徐涛、李伟、余建喜、高建军、刘伟军、郭志玲、曹红彬

标准所技术管理负责人: 郭敏、王宗爽

生态环境部项目管理人: 李磊

1 标准编制背景

1.1 任务来源

国务院办公厅发布的《控制污染物排放许可制实施方案》明确要求:"建立健全基于排放标准的可行技术体系,推动企事业单位污染防治措施升级改造和技术进步"。生态环境部发布的《排污许可管理办法(试行)》规定,申请排污许可证时,排污单位应当明确是否采用污染防治可行技术。对采用相应污染防治可行技术的,核发部门可认为排污单位具有符合国家或地方污染物排放标准要求的污染防治设施或污染物处理能力;未采用相应污染防治可行技术的,排污单位应当提供符合国家或地方污染物排放标准要求的污染防治设施或污染物处理能力的证明材料。生态环境部依据排污许可证执行情况,动态更新污染防治可行技术指南。

为进一步完善国家环境技术管理体系,适应环境管理工作需要,原环境保护部科技标准司于2018年1月下达了制订《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》的工作任务单,由环境保护部环境工程评估中心牵头编制该标准,项目统一编号为: 技-2018-009。

1.2 项目承担单位

环境保护部环境工程评估中心、中冶焦耐工程技术有限公司、中冶建筑研究总院有限公司、中国科学院过程工程研究所、河北省众联能源环保科技有限公司、山西晋环科源环境资源科技有限公司、中国炼焦行业协会。

1.3 项目目的和意义

本标准以炼焦化学工业废气、废水污染防治为重点,兼顾固体废物及噪声污染防治,对炼焦化学工业生产工艺过程涉及的污染预防技术、污染治理技术和环境管理措施进行系统的梳理和研究,掌握污染物排放、控制水平及控制技术发展现状,并结合当前环境管理战略转型要求,进一步提出引领炼焦化学工业未来污染防治技术的发展方向。该标准主要为炼焦化学工业排污许可证申请与核发工作提供技术支持,也可作为建设项目环境影响评价、国家污染物排放标准制修订、污染防治技术选择的参考。

1.4 项目工作过程

2018年1月,原环境保护部科技标准司下达了本标准制订工作任务单。环境保护部环境工程评估中心(以下简称"评估中心")牵头组建了标准编制组(以下简称"编制组")。

2018年1月至3月,按照《污染防治可行技术指南编制导则》(HJ 2300-2018)规定,编制组编写了本标准草稿及开题论证报告,并多次召开研讨会和咨询会,不断完善标准草稿的具体内容。

2018年4月至5月,评估中心会同6家协作单位分四组,赴山西、河北、山东、河南、内蒙古、辽宁、江苏、上海、天津、安徽、湖北、湖南、广东、重庆、四川、云南、陕西、甘肃、青海等19个省(自治区、直辖市),对54家炼焦化学工业企业开展了现场调研工作,同时对另外29家排污单位发放了调查表。

2018年6月,编制组对调研数据、在线监测数据进行了梳理分析。

2018年6月至7月,编制组根据现场调研与问卷调查结果,梳理污染防治技术运行参

数、排放水平等相关内容,用以修改完善指南文本与编制说明;同时多次组织污染防治可行技术及炼焦化学工业权威专家召开咨询会,讨论完善具体技术内容,并形成标准征求意见稿。

2018年8月,生态环境部原科技标准司在北京组织召开了标准征求意见稿技术审查会, 审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。

2 标准编制的必要性

2.1 国家环境管理部门要求

a) 国家环境管理制度需求

《控制污染物排放许可制实施方案》和《排污许可管理办法(试行)》明确了污染防治可行技术作为排污许可证核发部门判定企业是否具备达标排放能力的重要依据。按照《固定污染源排污许可分类管理名录(2017年版)》,炼焦化学工业企业(常规焦炉和热回收焦炉)在2017年已经完成排污许可证的申请与核发工作,其他排污单位(半焦(兰炭)炭化炉)需在2020年完成申请与核发。因此,作为排污许可制度的重要组成部分,制订《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》刻不容缓。

b) 国家环境技术管理体系建设的要求

根据 2007 年发布的《国家环境技术管理体系建设规划》,污染防治可行技术指南与污染 防治技术政策、环境工程技术规范共同构成了环境技术指导文件;环境技术指导文件、环境 技术评价制度和环境技术示范推广机制共同构成了现行的环境技术管理体系。

2010年,原环境保护部发布了《钢铁行业焦化工艺污染防治最佳可行技术指南(试行)》(HJ-BAT-004),在指导钢铁联合企业内部的炼焦化学工序污染防治工作方面发挥了重要作用。但是,我国炼焦化学工业企业以独立排污单位为主,数量和产能占比分别为 77.8%和 73.3%。为进一步完善国家环境技术管理体系,实现全行业覆盖,有必要制订适用于所有类型炼焦化学工业企业的《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》。

c) 技术发展需求

随着环境质量改善需求不断加强,行业环境保护政策日益加严,为方便企业针对自身情况选择适宜的污染防治技术,推动解决行业现有污染问题,提升我国炼焦化学工业整体清洁生产水平,实现达标排放或综合利用,亟需制订《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》。

2.2 产业政策及准入条件要求

《焦化行业准入条件(2014年修订)》明确提出了炼焦化学工业企业废水、废气、固体废物和噪声的污染防治设施及其监管要求,如:同步配套密闭储煤设施以及煤转运、煤粉碎、装煤、推焦、熄焦、筛焦、硫铵干燥等抑尘、除尘设施,其中推焦应建设地面站除尘设施;炼焦化学工业企业须配套建设生产废水处理设施,严禁未经处理的生产废水外排。炼焦化学工业企业生产装置及储罐应同步建设尾气净化处理设施;应同步配套建设焦油渣、粗苯、剩余污泥、重金属催化剂等固体废弃物处置设施或委托有资质的单位进行处理,使固体废弃物得到无害化处置等。

《焦化行业"十三五"发展规划纲要》中明确指出,我国炼焦行业焦炉烟道气的二氧化 硫和氮氧化物排放治理尚属难题,烟气中的成套技术和装备虽已有实际工程应用,但具体运 行效果还有待考察。

2.3 行业发展需求及技术发展需求

《焦化行业"十三五"发展规划纲要》中明确提及了对下一阶段焦炉烟道气脱硫脱硝建设项目的总体要求,且在《钢铁工业调整升级规划(2016-2020年)》中要求行业实施绿色改造升级,开展焦炉烟气脱硫脱硝、综合污水回用深度脱盐等节能环保难点技术示范专项活动。其中以专栏的形式将焦炉烟道气脱硫脱硝工艺作为示范推广的节能减排技术纳入到绿色改造升级发展重点中,并在绿色改造升级重大工程中明确要求企业应实施焦炉烟道气脱硫脱硝改造工程,二氧化硫、氮氧化物、颗粒物的排放浓度不大于30 mg/m³、150 mg/m³、15 mg/m³。

3 行业生产与污染防治技术现状

3.1 行业概况

a) 国内概况

根据国家统计局和中国炼焦行业协会统计数据,2017年,我国生产焦炭 43142万t,同比下降3.27%。其中,常规焦炉产量近40000万t,热回收焦炉产量约800万t,半焦产量约3700万t;产品中90%以上为冶金焦。

我国焦炭产量排名前八的省份依次为山西、河北、山东、陕西、河南、内蒙古、江苏、辽宁,其产量占全国焦炭总产量的71%。焦炭产能主要集中在山西省、河北省、山东省、陕西省、内蒙古自治区;其中,半焦产能主要集中在陕西、内蒙、新疆等省(自治区),热回收焦产能主要集中在山西、山东等省。

"十二五"期间,我国焦炭产量快速增长,焦炭生产工艺、技术、装备水平得到较大提高。主要表现在:产业政策不断规范;技术经济指标不断改善,部分指标达到或接近国际先进水平;焦炭生产设备大型化、高效化、自动化、信息化、长寿化,生产过程规范化、精细化和清洁化。

b) 国际概况

根据行业协会统计数据,2016年,全球焦炭产量为6.49亿t,主要集中在亚洲、独联体国家和欧洲,产量占比分别为81.65%、6.66%和5.98%。除我国外,全球焦炭产量约为2亿t,主要分布于亚洲(不含中国)、独联体国家和欧洲,产量占比分别为12.46%、6.66%和5.98%。

3.2 主要原料与产品

炼焦化学工业主要原料为炼焦煤,主要辅料为硫酸、氢氧化钠等,主要产品包括焦炭、 焦炉煤气、煤焦油、粗苯、硫铵等。

3.3 生产工艺与污染预防技术

a) 生产工艺

炼焦化学工业主要生产工艺分为常规焦炉、热回收焦炉、半焦(兰炭)炭化炉共三类。 其中,常规焦炉指炭化室、燃烧室分设,炼焦煤隔绝空气间接加热干馏成焦炭,并设有煤气 净化、化学产品回收利用的生产装置,包括备煤、炼焦、熄焦、焦处理、煤气净化等生产单 元。炼焦煤从火(汽)车受煤设施送至煤场(或筒仓),经破(粉)碎、配煤后,通过顶装 或侧装方式装入焦炉炭化室,经高温干馏得到焦炭和焦炉煤气;焦炭经熄焦、破(粉)碎、 筛分后送至焦场(或焦槽);焦炉煤气经净化后回收焦油、硫铵、粗苯等化学产品。 热回收焦炉指集焦炉炭化室微负压操作、机械化捣固、装煤、出焦、回收利用炼焦燃烧 废气余热于一体的焦炭生产装置,其炉室分为卧式炉和立式炉,以生产铸造焦为主;与常规 焦炉相比,热回收焦炉具有如下特点:一是不具备煤气净化单元,产生的煤气全部燃烧,燃 烧废气余热用于发电;二是在焦炉后设置引风机,通过控制风门,使炭化室处于微负压状态。

半焦(兰炭)炭化炉以不粘煤、弱粘煤、长焰煤等为原料,在炭化温度 750℃以下进行中低温干馏,以生产半焦(兰炭)为主的生产装置,加热方式分内热式和外热式,以内热式为主;与常规焦炉相比,半焦(兰炭)炭化炉工艺较为特殊,且以块煤为原料(无需破碎)进行中低温干馏;内热式炭化炉煤气与煤料直接接触,并与燃烧后烟气混合供后续用户使用,煤气产量较高、热值较低;炭化炉煤气净化单元仅回收焦油,不回收硫铵、粗苯等化学产品。

b) 污染预防技术

常规焦炉炼焦单元涉及装煤车封闭、高压氨水喷射与 U 型导烟联合、高压氨水喷射、 单孔炭化室压力调节、分段(多段)加热、废气循环等污染预防技术;熄焦单元涉及干法熄 焦等污染预防技术。热回收焦炉炼焦单元涉及微负压炼焦等污染预防技术。半焦(兰炭)炭 化炉炼焦单元涉及双室双闸给料、新型湿法熄焦等污染预防技术;煤气净化单元涉及酚氨回 收等污染预防技术。

3.4 资源能源消耗与污染物产生特征

a) 资源能源消耗

常规焦炉炼焦煤、硫酸、氢氧化钠、洗油消耗量一般分别为 1.26-1.45 t/t 焦、0.00004-0.0033 t/t 焦、0.007-0.015 t/t 焦、0.0006-0.0015 t/t 焦;新水耗量一般为 0.6-2.4 m³/t 焦;顶装和捣固 焦炉能耗一般分别为 90-150 kgce/t 焦、95-155 kgce/t 焦,电耗、煤气消耗一般分别为 40-100 kWh/t 焦、2.60-5.39 GJ/t 焦。

热回收焦炉炼焦煤消耗量一般为 1.28-1.34 t/t 焦;新水耗量一般为 1.023-2.4 m³/ t 焦;能 耗一般为 145-155 kgce/t 焦,电耗一般为 8.5-31.7 kWh/t 焦。

半焦(兰炭)炭化炉炼焦煤消耗量一般为 1.35-1.50 t/t 焦;新水耗量一般为 0.4-0.6 m³/t 焦;能耗一般为 190-240 kgce/t 焦,电耗一般 ≤ 40 kWh/t 焦。

b) 污染物产生特征

常规焦炉备煤单元精煤卸料、破碎、筛分及转运过程产生含颗粒物的废气。炼焦单元装煤过程中产生含颗粒物、二氧化硫和苯并[a]芘的废气;推焦过程中产生含颗粒物、二氧化硫和氮氧化物的燃烧废气;焦炉炉盖、上升管盖、上升管根部、炉门等处排放含颗粒物、苯并[a]芘、硫化氢、氨、苯可溶物的废气。熄焦单元干熄焦过程产生含颗粒物、二氧化硫的废气。焦处理单元破碎、筛分及转运过程产生含颗粒物的废气。煤气净化单元冷鼓、库区焦油各类贮槽产生含苯并[a]芘、氰化氢、酚类、非甲烷总烃、氨和硫化氢的废气;苯贮槽产生含苯、非甲烷总烃的废气;粗苯管式炉等燃用焦炉煤气的设备产生含颗粒物、二氧化硫和氮氧化物的废气;脱硫再生塔产生含氨、硫化氢的废气;硫铵结晶干燥产生含颗粒物、氨的废气。热回收焦炉不涉及煤气净化单元各类废气,其他同常规焦炉。内热式半焦(兰炭)炭化炉不涉及炼焦煤破碎、推焦等废气,无焦炉烟囱环节(内热式半焦炉产生煤气与自身烟气混合供给其他用户使用,用户在使用后按照相应污染物排放标准要求达标排放),增加了含有颗粒物、二氧化硫、氮氧化物的半焦烘干废气。

煤气净化单元产生的剩余氨水、煤气水封水、粗苯分离水、终冷排污水等,主要污染因子为 pH、悬浮物、化学需氧量、氨氮、挥发酚及氰化物等。热回收焦炉不产生上述废水。 半焦(兰炭)炭化炉不涉及粗苯分离水、终冷排污水等废水类别。

生产过程产生的除尘灰、焦油渣、酸焦油、再生渣、脱硫废液、废水处理污泥等固体废物。热回收焦炉固体废物为除尘灰等。半焦(兰炭)炭化炉固体废物为除尘灰、焦油渣等。

生产工艺过程涉及粉碎机、除尘风机、煤气鼓风机、汽轮机、发电机、干熄焦循环风机等产生噪声的设备。热回收焦炉不涉及煤气净化系统设备噪声。半焦(兰炭)炭化炉不涉及炼焦煤破碎、干熄焦等设备噪声。

3.5 污染治理技术与污染物排放水平

炼焦化学工业企业颗粒物污染治理技术包括袋式除尘、泡沫除尘和冲击式除尘等技术,泡沫除尘、冲击式除尘均属于湿法除尘,除尘效率通常低于 97%;袋式除尘按照滤料类型可分为普通滤料和覆膜滤料,除尘效率一般分别可达 99.5%、99.9%以上。二氧化硫治理技术包括干法脱硫、半干法脱硫、湿法脱硫、新型催化脱硫等技术。氮氧化物治理技术主要为选择性催化还原技术,氮氧化物排放浓度一般≤110 mg/m³。采用活性炭/活性焦脱硫脱硝一体化技术,二氧化硫排放浓度一般≤10 mg/m³,氮氧化物排放浓度一般为 50-110 mg/m³。

废水治理技术主要包括预处理、生化处理、后处理、深度处理,其中预处理主要包括酚 氨回收、除油等技术,生化处理主要包括一级生物脱氮和两级生物脱氮技术(主要为缺氧/ 好氧及其衍生技术),后处理主要包括絮凝沉淀等技术,深度处理主要包括臭氧催化氧化、 芬顿氧化、活性炭吸附等技术。

4 标准编制的基本原则、依据和技术路线

4.1 基本原则

a) 政策相符原则

编制过程符合《污染防治可行技术指南编制导则》(HJ 2300),技术内容符合《焦化行业准入条件(2014年修订)》《焦化行业"十三五"发展规划纲要》等文件要求。

b) 综合防治原则

以炼焦化学工业废气、废水污染防治为重点,兼顾固体废物及噪声等污染防治,并涵盖 气、水、固相跨介质转移的控制措施。

c) 客观公正原则

遵循科学、客观和公正的原则,制定本技术指南。不采用具有企业商业性质的标识对技术命名。

d) 全面覆盖原则

覆盖《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171)中规定的全部污染源及污染物,包括污染预防技术、污染治理技术和环境管理措施。

e) 稳定达标原则

每一项污染防治可行技术应满足 3 个及以上长期稳定达标案例,稳定运行时间不低于 1 年。

f) 开放应用原则

未列入本标准的污染防治技术,可由炼焦化学工业企业自行证明具备达标排放的能力。

g) 动态调整原则

本标准根据国家环境管理工作和炼焦行业技术发展需要适时修订。

4.2 编制依据

a) 管理依据

《控制污染物排放许可制实施方案》

《排污许可管理办法(试行)》

b) 政策依据

《焦化行业准入条件(2014年修订)》

《焦化行业"十三五"发展规划纲要》

c) 技术依据

《污染防治可行技术指南编制导则》

《炼焦化学工业污染物排放标准》

《石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工程通用技术规范》

《氨法烟气脱硫工程通用技术规范》

《袋式除尘工程通用技术规范》

《焦化废水治理工程技术规范》

4.3 技术路线

- a) 技术初筛阶段: 以工程设计文件为基础,环评报告数据为补充,排污许可数据做验证,辅以文献资料,梳理形成备选技术清单。
- b) 技术调查阶段:根据《炼焦化学工业污染物排放标准》,通过现场调研、发放调查表、补充测试、在线监测数据等对备选技术清单进行验证分析,形成备选可行技术清单。
- c) 技术评价阶段:在备选可行技术清单基础上,通过对各项技术关键环节的信息分析, 从排放水平、环境效益、经济成本等角度对比,形成可行技术清单。

5 标准主要技术内容

5.1 适用范围

本标准主要服务于炼焦化学工业排污许可证的申请与核发工作,排污单位可依据本标准填报排污许可证申请材料中涉及的"污染防治技术名称"及"是否为可行技术"等内容;许可证核发部门可依据本标准判断排污单位是否具备达标排放能力,对于采用本标准规定污染防治技术的,视为具备达标排放能力,对于未采用本标准规定污染防治技术的,依据排污单位提供的证明材料判断达标情况。

本标准可为建设项目环境影响评价报告中"污染防治措施技术经济论证"章节编制、《炼 焦化学工业污染物排放标准》修订工作提供参考。

本标准涉及常规焦炉、热回收焦炉、半焦(兰炭)炭化炉3种工艺,包括备煤、炼焦、 熄焦、焦处理、煤气净化等5个生产单元,覆盖的废气污染物排放环节、废气废水污染物类 型均来源于GB 16171。

5.2 标准结构框架

根据 HJ 2300 规定,本标准包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、行业 生产与污染物产生、污染防治可行技术、污染防治先进可行技术共 7 个部分。

5.3 术语和定义

本标准定义了"炼焦化学工业"、"污染防治可行技术"、"常规焦炉"、"热回收焦炉"、"半焦(兰炭)炭化炉"共5个术语。其中, "炼焦化学工业"来源于GB 16171,用于界定本标准涵盖的行业范围,与排放标准保持一致; "污染防治可行技术"来源于HJ 2300,用于说明污染防治技术覆盖范围;其他3个术语均来源于GB 16171,定义了特定工艺,与后续可行技术选取相关。

5.4 行业生产与污染物产生

本标准参考设计规范及文件,按照不同工艺,分别描述了主要工艺过程和废气、废水、 固体废物、噪声的产生情况。为便于管理部门人员理解,本标准对描述内容进行了优化,使 其通俗易懂。

5.5 污染预防技术

5.5.1 常规焦炉

a) 装煤

为有效控制装煤过程产生的污染物,需保持炭化室压力并采用各种密封技术等,包括装煤车封闭技术(适用于顶装焦炉)、U型导烟技术(适用于捣固焦炉)、单孔炭化室压力调节技术、高压氨水喷射技术等,其中高压氨水喷射技术一般与其他技术联合使用。

1) 装煤车封闭技术

装煤车设置双层导套,内外套之间、外套与装煤孔座之间采用特殊的密封结构,防止装煤烟气外溢,将装煤产生的废气抽入焦炉集气系统,无需设置装煤除尘地面站。该技术适用于 7.63 m 顶装焦炉,投资 29-31 元/t 焦。

2) U型导烟技术

将正在进行装煤操作的炭化室烟气导入相邻炭化室内,通过提高荒煤气的收集,最大限度地降低荒煤气无组织排放。该技术适用于捣固焦炉,投资 4.5-5.5 元/t 焦,能耗 1.3-1.5 kWh/t 焦。

3) 单孔炭化室压力调节技术

通过调节炭化室荒煤气进入集气管的流通断面,稳定炭化室压力,减少焦炉生产过程废气无组织排放,可有效控制焦炉结焦全过程的烟气逸散。投资 6-9 元/t 焦。能耗约 0.4-0.5 kWh/t 焦(配合高压氨水喷射技术时的设计参数),压缩空气 1.3-2 m³/t 焦(设计参数)。该技术可单独使用也可组合使用。

4) 高压氨水喷射技术

在桥管处设置高压氨水喷嘴,装煤时利用高压氨水喷射产生的吸力将装煤烟气吸入集气管。喷射产生吸力可达 500-800 Pa,高压氨水泵产生的压力达到 2.5-3.6 MPa。能耗 0.4-0.5 kWh/t 焦(设计参数)。

5) 案例分析

某钢铁联合企业有 3 座 7.63 m 顶装焦炉,产能 330 万 t/年,采用装煤车封闭技术配合单孔炭化室压力调节技术,装煤可视烟尘排放时间小于 16 秒,炉门可见烟尘泄漏率小于 5%,装煤孔、上升管水封盖等处可见烟尘泄漏率小于 2%。

某炼焦化学工业企业设有 2 座 52 孔 6.25 m 捣固焦炉,年产焦炭 128 万 t,采用 U 型导烟配合高压氨水喷射技术,并采用炉门密封、上升管盖及桥管水封、导烟孔水封盖等技术。装煤操作时可视烟尘排放时间小于 16 秒,炉门可见烟尘泄漏率小于 5%,吸尘孔、上升管水封盖等处可见烟尘泄漏率小于 2%。

b) 炼焦

主要为焦炉低氮燃烧技术,指利用焦炉内部的特殊结构或外部设施,降低焦炉加热强度和温度,达到减少热力型氮氧化物产生量的技术。主要包括分段(多段)加热技术、废气循环技术。

1) 分段(多段) 加热技术

焦炉燃烧室采用分段(多段)加热的结构设计,空气和煤气在燃烧室分段给入,降低了燃烧强度,可在实现焦炉均匀加热的同时降低氮氧化物生成浓度。该技术适用于炭化室高度为6m及以上的捣固焦炉、以及7m及以上的顶装焦炉,对于已经建成但未采用该技术的焦炉,无法进行改造升级。

2) 废气循环技术

包括两种情形,一是焦炉燃烧室采用废气循环的结构设计,下降火道内的废气可通过循环孔进入上升火道,降低上升火道内气体燃烧程度,减少氮氧化物产生量,目前常规焦炉均采用该技术;二是将焦炉燃烧后的废气掺入到燃烧用空气中(用风机和管道将焦炉烟道中的废气送回到焦炉废气交换开闭器的空气部),降低燃烧空气的含氧量,从而控制燃烧强度,降低氮氧化物产生量。该技术投资 8-10 元/t 焦,能耗 1.7-2.1 kWh/t 焦。

以上两种低氮燃烧技术可以单独使用,也可组合使用;对于组合使用的,除以高炉煤气或高炉焦炉混合煤气为燃料的7.63 m 顶装焦炉可满足 GB 16171 废气污染物一般排放限值以外,其余焦炉应配合后续氮氧化物治理设施使用。

c) 熄焦

1) 干法熄焦技术

干法熄焦是利用惰性气体将红热焦炭降温冷却并回收焦炭显热的技术。投资150-200元/t焦。能耗14-18 kWh/t焦,循环水0.2-0.6 t/t焦,氮气0.9-3 m³/t焦,压缩空气0.9-3 m³/t焦。

2) 湿法熄焦技术

湿法熄焦是将水喷淋到炽热的焦炭上熄灭红焦的工艺技术,湿熄焦塔内设置捕尘板和水雾捕集装置,减少熄焦污染物的排放。

d) 煤气净化

通过压力平衡技术可将各种放散气集中送至负压煤气系统,无废气外排,大幅减少了煤气净化装置挥发性有机物排放量,无需另外设置废气净化系统。氮气消耗 460 m³/h,投资100-2000 万元,运行维护费 30-200 万元/套。

5.5.2 热回收焦炉

a) 炼焦

焦炉生产过程中始终保持微负压,焦炉本体、炉门、高温烟气系统采用密封措施,有效减少炼焦过程的污染物逸散。

b) 熄焦

主要采用湿法熄焦技术,熄焦塔内设置捕尘板。

5.5.3 半焦(兰炭)炭化炉

炭化炉装煤采用双室双闸给料技术, 熄焦过程采用新型湿法熄焦技术, 剩余氨水采用回炉气化的方式处理。

5.6 污染治理技术

5.6.1 废气污染治理技术

a) 焦炉烟气脱硫脱硝技术

焦炉烟气参数与焦炉炉型、煤种、燃料类型等因素直接相关,一般来说,以焦炉煤气为燃料的炼焦化学工业企业,焦炉烟气温度较高(200℃-320℃),二氧化硫初始浓度约50-300 mg/m³,个别炼焦化学工业企业因煤种(比如煤种含高浓度有机硫)、燃料(比如炭黑尾气)等因素二氧化硫初始浓度能到达800 mg/m³,氮氧化物初始浓度约400-1500 mg/m³;以高炉煤气或混合煤气为燃料的钢铁企业联合排污单位,焦炉烟气温度较低(180℃-240℃),二氧化硫初始浓度约50-100 mg/m³,氮氧化物初始浓度约300-600 mg/m³。

自首套烟气脱硫脱硝装置运行以来,国内已形成一系列技术成熟、运行稳定的焦炉烟气脱硫脱硝技术。脱硫技术应用广泛的主要有干法脱硫、半干法脱硫和湿法脱硫,其中干法脱硫主要包括脱硫剂喷射法、移动床干法脱硫等;半干法脱硫主要包括旋转喷雾干燥法、循环流化床法;湿法脱硫主要包括石灰(石)石膏法、氨法等;此外还有新型催化法脱硫技术。脱硝技术应用最广泛的是选择性催化还原法。脱硫脱硝一体化处理技术主要有活性炭/活性焦技术。焦炉烟气脱硫脱硝组合技术如下:

1) 干法脱硫+袋式除尘+选择性催化还原法脱硝技术

干法脱硫在前,利用高温烟气段强化脱硫效率,避免脱硝过程生成黏性物质。干法脱硫分为碳酸氢钠管道喷射技术和钙基移动床干法脱硫技术。喷入的碳酸氢钠在高温烟气中热解激活,生成粒径更小、比表面积更大、活性更强的碳酸钠,与烟气中的二氧化硫发生反应,生成硫酸钠和亚硫酸钠。移动床干法脱硫技术使用氢氧化钙做脱硫剂,与烟气中的二氧化硫反应生成亚硫酸钙,并吸附过滤烟气中的颗粒物。脱硫后设置袋式除尘,去除烟气中颗粒物。在进行脱硝反应,在催化剂作用下,喷入的还原剂氨选择性地与烟气中氮氧化物反应,生成氮气和水。

某炼焦化学工业企业设有5.5 m捣固焦炉,烟气脱硫脱硝采用干法脱硫(碳酸氢钠)+袋式除尘+选择性催化还原法脱硝工艺,烟气量170000 m^3/h ,烟气温度180 $^\circ$ C-230 $^\circ$ C,二氧化硫初始浓度不大于300 mg/m^3 ,氮氧化物初始浓度700-1200 mg/m^3 ,颗粒物初始浓度40-70 mg/m^3 。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于15 mg/m^3 ,氮氧化物排放浓度不大于100 mg/m^3 ,颗粒物排放浓度不大于10 mg/m^3 。装机功率560 kW,装置投资约3000万元。

某炼焦化学工业企业设有5.5 m捣固焦炉,烟气脱硫脱硝采用干法脱硫(钙基移动床)+ 选择性催化还原法脱硝工艺,烟气量250000 m³/h,烟气温度250℃-290℃,二氧化硫初始浓 度不大于120 mg/m³, 氮氧化物初始浓度不大于1000 mg/m³, 颗粒物初始浓度不大于30 mg/m³。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于50 mg/m³, 氮氧化物排放浓度不大于500 mg/m³, 颗粒物排放浓度不大于30 mg/m³。装机功率1250 kW,装置投资约3500万元。

2) 半干法脱硫+袋式除尘+选择性催化还原法脱硝技术

半干法脱硫利用碳酸钠、生石灰或熟石灰做脱硫剂,配制成一定浓度的溶液或浆液,通过高速旋转雾化器雾化后,与热烟气混合流动,发生酸碱反应、干燥,达到脱除二氧化硫的目的。

某炼焦化学工业企业设有5.5 m捣固焦炉,烟气脱硫脱硝采用半干法脱硫+袋式除尘+选择性催化还原法脱硝,烟气量300000 m³/h,烟气温度200℃-240℃,二氧化硫初始浓度14-200 mg/m³,氮氧化物初始浓度650-1300 mg/m³,颗粒物初始浓度40-70 mg/m³。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于30 mg/m³,氮氧化物排放浓度不大于150 mg/m³,颗粒物排放浓度不大于15 mg/m³。装机功率1120 kW,装置投资约5000万元。

3) 选择性催化还原法脱硝+湿法脱硫(石灰石/石灰-石膏法、氨法)技术

该技术组合先脱硝,要求烟气温度较高(280℃以上),利用高温段避开二氧化硫与还原剂氨的不利反应。脱硝后通常设置烟气余热回收装置,将烟温降至脱硫的合适温度,湿法脱硫后烟气温度一般低于80℃,无法满足直接回焦炉烟囱温度要求,通过换热可以使得脱硫后烟气提升门至130℃以上,为满足颗粒物排放要求,通常需设置湿式电除尘器。

某炼焦化学工业企业设有7.63 m顶装焦炉,焦炉烟气脱硫脱硝采用选择性催化还原法+ 氨法脱硫技术。焦炉烟气量570000 m³/h,二氧化硫初始浓度70-250 mg/m³,氮氧化物初始浓度130-350 mg/m³。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于15 mg/m³,氮氧化物排放浓度不大于100 mg/m³,颗粒物排放浓度不大于10 mg/m³。装机功率1400 kW,装置投资约5500万元。

某炼焦化学工业企业设有4.3 m捣固焦炉,焦炉烟气脱硫脱硝采用选择性催化还原法+石灰石石膏法脱硫技术。焦炉烟气量180000 m^3/h ,二氧化硫初始浓度不大于500 $\mathrm{mg/m}^3$,氮氧化物初始浓度不大于500 $\mathrm{mg/m}^3$,颗粒物初始浓度不大于80 $\mathrm{mg/m}^3$,脱硝温度280°C,脱硫110°C。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于50 $\mathrm{mg/m}^3$,氮氧化物排放浓度不大于100 $\mathrm{mg/m}^3$,颗粒物排放浓度不大于10 $\mathrm{mg/m}^3$ 。

4) 活性炭/活性焦脱硫脱硝一体化技术

活性炭/活性焦脱硫效率高,不产生含硫废弃物。活性炭/活性焦吸附烟气中的二氧化硫,吸附饱和后在解析塔内进行高温加热解析,使吸附在活性炭/活性焦表面的二氧化硫脱离活性炭/活性焦,生成富硫气体,同时使活性炭/活性焦恢复初始性能后再送回吸附塔循环利用。通过解析生成富硫气体可生成硫酸铵溶液或与煤气净化装置其他生产工序衔接。由于损耗以及寿命影响,需要定期补充活性炭/活性焦。

某炼焦化学工业企业设有6 m顶装焦炉,采用活性炭/活性焦脱硫脱硝一体化技术,烟气二氧化硫初始浓度10-30 mg/m³,氮氧化物初始浓度400-600 mg/m³,颗粒物初始浓度10-30 mg/m³,降温后脱硫脱硝烟气温度130 \mathbb{C} -140 \mathbb{C} 。经脱硫脱硝后,二氧化硫排放浓度不大于10 mg/m³,氮氧化物排放浓度不大于100 mg/m³,颗粒物排放浓度不大于10 mg/m³。

5)新型催化法脱硫+选择性催化还原法脱硝技术

脱硫采用新型催化法脱硫,在活性炭载体上负载活性催化成分,在催化作用下,烟气中的水、氧气与二氧化硫发生反应生成硫酸,通过对新型催化剂进行水洗再生,生产一定浓度的稀硫酸。

某炼焦化学工业企业设有6 m顶装焦炉,采用新型催化法脱硫+选择性催化还原法脱硝技术。烟气量200000 m^3/h ,二氧化硫初始浓度不大于200 mg/m^3 ,氮氧化物初始浓度不大于500 mg/m^3 ,颗粒物初始浓度不大于30 mg/m^3 。脱硫温度140 $^{\circ}$ C-155 $^{\circ}$ C。经脱硫脱硝净化后,排放二氧化硫排放浓度不大于50 mg/m^3 ,氮氧化物排放浓度不大于100 mg/m^3 ,颗粒物排放浓度不大于10 mg/m^3 。装机功率760 kW,装置投资约6000万元。

b) 精煤破碎、焦炭破碎、筛分及转运

精煤在破碎、粉碎时,由于破粉碎机产生大量煤尘,需设除尘设施。焦炭在转运、筛分(含切焦)、储存等过程中产生大量的焦尘,对这些废气的净化主要有袋式除尘、泡沫除尘和冲击式除尘等技术。泡沫除尘、冲击式除尘均属于湿法除尘,除尘效率低,通常低于97%,还会产生含尘废水,已不能满足日益严格的环保要求,目前广泛采用的是袋式除尘技术,袋式除尘是利用滤袋对含尘气体进行过滤,除尘效率通常在99.5%以上,颗粒物排放浓度可以达到10-30 mg/m³。

某炼焦化学工业企业煤破(粉)碎机除尘风量 42000 m^3 h,装机功率 55 kW,压缩空气耗量 1-2 m^3 /min,烟气入口颗粒物浓度 5-8 $\mathrm{g/m}^3$,排气筒颗粒物排放浓度不大于 15 $\mathrm{mg/m}^3$ 。除尘装置投资约 50 万元。

某炼焦化学工业企业筛焦楼除尘地面站风量 230000 m^3 h,装机功率 532 kW,压缩空气耗量 5 m^3 /min,烟气入口颗粒物浓度 5-10 g/m^3 ,排气筒颗粒物排放浓度不大于 15 mg/m^3 。除尘装置投资约 800 万元。

c) 装煤除尘技术

装煤过程中会产生含有粉尘、二氧化硫、苯并[a]芘、焦油的废气,废气具有分散、连续性与阵发性并存、烟尘量大、含焦油物质、温度高且带火星等特点,目前普遍采用布袋除尘技术,但是对于废气中的二氧化硫及苯并[a]芘暂无治理措施,除尘效率通常在99.5%以上,颗粒物排放浓度可以达到10-30 mg/m³。

1) 顶装焦炉装煤除尘技术

顶装焦炉装煤除尘主要有袋式除尘地面站技术和袋式车载除尘技术。

袋式除尘地面站技术:将装煤操作过程中产生的烟尘烟气收集并导入袋式除尘地面站净 化,装煤烟气温度相对较高并含有明火,为此高温烟气需要首先进入火花捕集器后才能送入 袋式除尘地面站。为防止装煤烟气中的焦油黏结布袋滤料,需要定期对布袋进行预喷涂操作。

袋式车载除尘技术与袋式除尘地面站技术类似,区别在于车载除尘设备设置在装煤车上,但不易进行污染物连续监测,目前应用越来越少,并且除尘效果相对较差。

某钢铁联合企业 7 m 顶装焦炉装煤除尘地面站除尘烟气量 115000 m³/h, 装机功率 355 kW, 压缩空气耗量 5-6 m³/min, 除尘器灰斗加热消耗 0.2 MPa 蒸汽约 80 kW, 粉尘加湿耗水量为 1 t/d。烟气入口颗粒物浓度 5-10 g/m³, 排气筒颗粒物排放浓度不大于 15 mg/m³。除尘装置投资约 640 万元。

2) 捣固焦炉装煤除尘技术

捣固焦炉装煤除尘指将装煤过程中产生的烟尘收集并导入袋式除尘地面站,由于捣固焦炉装煤烟气含有水汽和焦油,为此在烟气送入除尘器前通常设置焦炭颗粒吸附冷却装置,可有效吸附烟尘中的焦油黏性物质,同时阻断烟尘中夹带的明火颗粒,降低烟尘的温度。

某炼焦化学工业企业的 5.5 m 捣固焦炉装煤除尘地面站除尘烟气量 180000 m³/h,装机功率 710 kW,压缩空气耗量 5-6 m³/min,除尘器灰斗加热消耗 0.2 MPa 蒸汽约 100 kW,粉尘加湿耗水量为 1 t/d。烟气入口颗粒物浓度 5-10 g/m³,排气筒颗粒物排放浓度不大于 20 mg/m³。除尘装置投资约 2500 万元。

d) 推焦除尘技术

对于推焦过程中产生的废气目前基本上采用袋式除尘地面站技术,由于烟温较高,需要在袋式除尘器前设冷却分离阻火器。除尘效率通常在99.5%以上,颗粒物排放浓度可以达到10-30 mg/m³,但对于废气中的二氧化硫并没有采取任何治理暂无治理措施。

某炼焦化学工业企业 6 m 顶装焦炉推焦除尘地面站除尘烟气量 324000 m³/h,装机功率 900 kW,压缩空气耗量 5-6 m³/min,粉尘加湿耗水量为 1 t/d。烟气入口颗粒物浓度 5-10 g/m³,排气筒颗粒物排放浓度不大于 30 mg/m³。除尘装置投资约 2000 万元。

e) 机侧炉门烟除尘技术

机侧炉门烟除尘技术主要采用袋式除尘,除尘效率通常在 99.5%以上,颗粒物排放浓度可以达到 $10\text{-}30 \text{ mg/m}^3$ 。

1) 顶装焦炉机侧炉门除尘

顶装焦炉机侧炉门烟除尘主要用于捕集摘炉门、平煤、清炉门等操作由机侧逸散出的烟气,目前主要有袋式除尘地面站和袋式车载除尘技术。为防止烟尘中焦油组分黏结布袋,利用焦粉对布袋进行预喷涂操作。袋式车载除尘技术与袋式除尘地面站技术类似,区别在于车载除尘设备设置在装煤车上,受推焦车空间所限,车载除尘设施规模小,对炉门烟尘控制效果较差。

某炼焦化学工业企业 7 m 顶装焦炉机侧炉门烟除尘地面站除尘烟气量 17000 m^3/h ,装机功率 560 kW,压缩空气耗量 5-6 m^3/min 。烟气入口颗粒物浓度 5-7 g/m^3 ,排气筒颗粒物排放浓度不大于 15 mg/m^3 。除尘装置投资约 1000 万元。

2) 捣固焦炉机侧炉门除尘

捣固焦炉机侧除尘主要有袋式除尘地面站和袋式车载除尘技术。

袋式除尘地面站用于捕集装煤过程中机侧炉门逸散产生的烟尘,通过炉门集尘罩收集并导入单独的除尘地面理站、捣固焦炉装煤或出焦除尘地面站。

装煤烟尘依次经过炉门集尘罩-烟气转换阀-管道-焦炭颗粒吸附冷却装置-袋式除尘器-风机-消声器-排气筒,最终排入大气。也可通过管道与炉顶装煤除尘或焦侧推焦除尘合并, 一同送至装煤或推焦除尘地面站净化处理。

袋式车载除尘技术与袋式除尘地面站技术类似,区别在于烟气净化设备与推焦车合二为一,受推焦车空间所限,车载除尘设施规模小,对炉门烟尘控制效果较差。车载除尘器前通常没有焦油过滤措施,需经常更换除尘滤袋。排气筒安装在推焦车上,随车移动,不易进行污染物连续监测。

以某炼焦化学工业企业为例,5.5 m 捣固焦炉机侧炉门烟单独设置1套袋式除尘地面站,

除尘烟气量 $60000 \text{ m}^3/\text{h}$,装机功率 220 kW,压缩空气耗量 $3-5 \text{ m}^3/\text{min}$,除尘器灰斗加热消耗 0.2 MPa 蒸汽约 50 kW,粉尘加湿耗水量为 1 t/d。烟气入口颗粒物浓度 $5-10 \text{ g/m}^3$,排气筒颗粒物排放浓度不大于 30 mg/m^3 。除尘装置投资约 600 万元。

f) 熄焦

干熄焦除尘采用袋式除尘地面站技术,干熄焦装入口、循环风机放散气体、预存室放散气体等高温烟气先经冷却分离阻火装置进行冷却、粗分离及明火颗粒的阻断,再与出料及皮带受料点等处烟气混合后进入袋式除尘站。根据干熄焦装置规模的不同,对应的环境除尘地面站规模也不同,除尘风量一般为145000-280000 m³/h。

以某炼焦化学工业企业200 t/h干熄焦为例,除尘风量230000 m³/h,装机功率630 kW,压缩空气耗量5 m³/min,排气筒颗粒物排放浓度不大于30 mg/m³。除尘装置投资约500万元。干熄焦除尘地面站收集的粉尘贮存在灰仓内定期外运,一般采用气力罐车密闭抽吸或加湿机喷水加湿后装车外运。

g) 煤气净化尾气

1) 旋风除尘与水洗联合技术

干燥尾气设有两级除尘,先经干式旋风除尘器除去尾气中夹带的大部分颗粒物,再由尾气引风机抽送至洗净塔,经循环水对尾气进行连续循环喷洒,以进一步除去尾气中夹带的残留颗粒物,最后经捕雾器除去尾气中夹带的液滴后达标排入大气。投资 100-200 万元/套。能耗 11 kWh。

某钢铁联合企业采用该工艺氨排放浓度一般不大于 30 mg/m³, 颗粒物排放浓度一般不大于 80 mg/m³。

2) 脱硫再生尾气净化技术

目前对脱硫再生尾气的处理通常采用酸洗+水洗、碱洗+酸洗+水洗等工艺去除氨及硫化氢。脱硫再生尾气设有三级洗涤,先经碱洗,除去尾气中的酸性物质;再经酸洗,除去尾气中的碱性物质;最后经水洗,以进一步除去尾气中夹带的残留物质后排入大气。

3) 排气洗净塔技术

煤气净化装置各贮槽的放散气收集后,经洗油、或酸洗、或碱洗、水洗涤等综合洗涤后,或再通过活性炭吸附及相应措施,可部分除去放散气中夹带的污染物。排气洗净塔技术无法保证稳定达标排放。

5.6.2 废水污染治理技术

5.6.2.1 常规焦炉废水污染治理技术

a) 预处理技术

焦化废水预处理主要包括除油和水质水量调节,此外还有针对真空碳酸盐煤气脱硫废水的脱氰处理。

1) 除油及水质水量调节

重力除油、气浮除油及水质水量调节技术,均是国内炼焦化学工业企业在废水治理中普遍采用的预处理技术,且效果较好。根据设计规范(HJ 2022-2012)与工程案例运行经验,除油池一般采用平流式除油池,水力停留时间宜不小于3 h,水平流速应不大于3 mm/s。重力除油系统建设投资约1.5万元/m³废水,能耗(包括电耗)约0.1 kW/m³废水。经重力除油+

气浮除油+水质水量调节预处理后的普通蒸氨废水水质指标一般可控制在:悬浮物不大于100 mg/L、化学需氧量不大于5000 mg/L、氨氮不大于200 mg/L、挥发酚500-800 mg/L、氰化物不大于15 mg/L、石油类不大于50 mg/L、硫化物不大于30 mg/L,基本可以达到生化处理对废水水质的要求,保证了后续生化处理单元的正常运行。

2) 脱氰处理

真空碳酸盐煤气脱硫工艺产生的脱硫废水氰化物和硫化物浓度过高,对生化处理单元冲击较大,因此需进行脱氰处理。目前该技术在国内 4 家以上炼焦化学工业企业在用,运行稳定。

b) 生化处理技术

1) 一级生物脱氮工艺(前置反硝化工艺)

可采用缺氧/好氧(A/O)工艺和在其基础上改进的厌氧-缺氧/好氧(A/A/O)工艺、好氧/缺氧/好氧(O/A/O)工艺、缺氧/好氧(A/O/O)工艺等。根据调研结果,运行正常的一级生物脱氮系统,二沉池出水化学需氧量在 200-350 mg/L,氨氮不大于 10 mg/L。

2) 两级生物脱氮工艺(前置+后置反硝化工艺)

在前置反硝化工艺后面增加后置反硝化,利用添加的碳源进行反硝化,将废水中硝态氮还原为氮气。为保证总氮稳定达标,碳源适当过量,需要后面再进行好氧降解过量的碳源确保化学需氧量指标达标。后置反硝化工艺与前面的前置反硝化工艺组合成A/O-A/O工艺。

该技术目前在 7 家以上钢铁联合企业或炼焦化学工业企业使用。正常情况下,A/O-A/O工艺处理后的废水经絮凝沉淀处理后水质指标可达到: pH 值 6~9、悬浮物不大于 70 mg/L、化学需氧量不大于 150 mg/L、氨氮不大于 25mg/L、总氮不大于 50 mg/L、挥发酚不大于 0.5 mg/L、氰化物不大于 0.2 mg/L。

c) 后处理技术

焦化废水后处理通常采用絮凝沉淀或絮凝沉淀+过滤,应用案例很多,国内大部分钢铁联合企业炼焦工序或炼焦化学工业企业废水处理单元均有采用。正常情况下,经有效生化处理的废水经适当的絮凝沉淀处理后,水质指标可达到: pH值6~9、悬浮物不大于70 mg/L、化学需氧量不大于150 mg/L、氨氮不大于25 mg/L、总氮不大于50 mg/L、挥发酚不大于0.5 mg/L、氰化物不大于0.2 mg/L,达到GB 16171关于用于洗煤、熄焦和高炉冲渣等的水质要求,可直接用于洗煤、熄焦和高炉冲渣。

d) 深度处理技术

焦化废水深度处理技术一般包括高级氧化技术和吸附处理技术。其中,高级氧化技术包括臭氧催化氧化技术、芬顿(Fenton)技术等,吸附主要为活性炭/活性焦及树脂吸附技术等。

1) 臭氧催化氧化技术

根据处理废水的有机污染物浓度,可选择一级或二级臭氧催化氧化处理单元。

该技术目前国内6家以上炼焦化学工业企业在用,正常情况下,臭氧催化氧化后的废水水质指标可达到: 化学需氧量不大于80 mg/L、氨氮不大于10 mg/L、悬浮物不大于50 mg/L。采用二级臭氧氧化出水水质更优,经过后续曝气生物滤池或MBR处理后,出水化学需氧量可达50 mg/L。运行成本1-3元/t水。

2) Fenton技术

在酸性条件下, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基(·OH),·OH 能有效氧化废水中的可氧化物质, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,在一定条件下生成 Fe (OH) $_3$ 胶体,利用胶体的絮凝作用,去除废水中的悬浮物,从而达到净化废水的目的。

该技术目前国内 4 家以上钢铁联合企业或炼焦化学工业企业在用,正常情况下,Fenton 技术处理后的废水水质指标可达到: 化学需氧量不大于 80 mg/L、氨氮不大于 10 mg/L、悬浮物不大于 50 mg/L。运行成本 3-6 元/t 水。

3) 吸附技术

活性炭/活性焦吸附技术目前国内主要有 3 家以上炼焦化学工业企业在用,正常情况下,吸附处理后的废水水质指标可达到: 化学需氧量不大于 80 mg/L、氨氮不大于 5 mg/L、悬浮物不大于 50 mg/L。采用高品质活性炭/活性焦,活性炭/活性焦加入量足够(1-2g/L),出水化学需氧量可达 50 mg/L,色度低于 10。运行成本 4-8 元/t 水。

e) 回用处理技术

焦化废水回用处理可采用超滤+反渗透或超滤+纳滤+反渗透的组合工艺。

该技术应用案例较多,目前国内 8 家以上钢铁联合企业或炼焦化学工业企业在用。出水水质可达到 GB 50050 关于循环冷却水水质指标要求。但处理中伴随产生的浓水,因污染物浓度较高,一般回用于高炉冲渣等对水质要求较低的工段使用。

5.6.2.2 半焦(兰炭)炭化炉废水污染治理技术

半焦(兰炭)炭化炉废水(以下简称兰炭废水)酚类物质浓度过高,可高达10000 mg/L以上,化学需氧量高达40000 mg/L,无法直接进行生物处理,必须进行脱酚处理以保证后续生化处理正常运行。同时,废水中氨氮浓度较高,高达2000-8000 mg/L,也需脱氨以满足生化处理需要。由于历史原因,兰炭废水长期以来没有任何处理,直接用于熄焦,废水处理案例极少。

a) 预处理

兰炭废水中酚(包括多元酚与单元酚)和氨含量较高,必须进行脱酚脱氨预处理。由于兰 炭废水中油含量非常高,同时含有粒径很小的焦粉,容易造成萃取乳化和蒸氨堵塔,所以需要 在酚氨回收前进行除油与悬浮物脱除。

1) 除油和悬浮物脱除

根据煤化工废水运行经验,兰炭废水气浮除油或重力除油,可以加入具有破乳和絮凝的药剂强化处理效果,一般为微量有机类药剂(根据调研,药剂为专利产品,成分未知),不能对后续萃取和脱酸脱氨有负面影响。

某兰炭企业在重力除油后采用了焦炭过滤工艺,出水满足萃取需要。

2) 酚氨回收

酚氨回收主体工艺包括萃取、脱酸脱氨和萃取剂再生几个部分。不同萃取剂工艺采用不同的流程。

不同煤质和炭化炉产生的废水差别较大,造成酚氨回收出水水质差别较大。根据调研与有关实验室中试结果,酚氨回收出水化学需氧量3000-8000 mg/L、氨氮20-150 mg/L、挥发酚50-200 mg/L、总酚400-800 mg/L。

b) 生化处理

经过酚氨回收后的兰炭废水,化学氧化量仍高达4000 mg/L左右甚至更高,同时氨氮较高,毒性高,直接生化处理会造成系统不稳定。借鉴焦化废水处理经验,一般将兰炭废水与其他干净或易降解的废水(如生活污水、循环水排污水、甲醇废水等)进行混合后进行生化处理,一般稀释比例不低于100%。

兰炭废水的三个案例中,A兰炭企业采用A/O工艺;B兰炭企业采用A/O-MBR工艺,并在生化反应池中投入活性炭以降低生物毒性和强化生化处理;C兰炭企业采用活性焦生物工艺,利用活性焦吸附有机物降低生物毒性。

c) 后处理和深度处理工艺

已有三个案例运行的处理工艺主要有活性炭吸附和活性焦吸附工艺。化学需氧量可以降低到100 mg/L以下。

d) 膜处理与蒸发结晶

兰炭废水的膜脱盐回用处理和蒸发结晶零排放,主要见于新建项目的招标要求。

5.6.3 固体废物污染治理技术

a) 掺煤炼焦

掺煤炼焦指通过专门回配系统将焦油渣、酸焦油、蒸氨残渣、再生渣等废物与入炉煤进行

混合掺烧。调研数据显示,多数炼焦化学工业企业将焦油渣、酸焦油、蒸氨残渣、再生渣、废水处理污泥、除尘灰等固体废物掺煤炼焦,其中仅8家企业采用专门回配系统与入炉煤进行混合,但仍有约46家企业直接倾倒至煤场或卸煤坑。

某炼焦排污单位年产焦炭 150 万 t,设有 2×65 孔、炭化室高度为 7m 的顶装焦炉。煤气净化产生的焦油渣、废水处理产生的污泥收集后用于配煤炼焦,厂区设置有专门的小型回配煤车间。在回配煤车间设置一个单独的原煤贮存库,将原煤和污泥分别通过抓斗卸置于原煤和污泥混合抖中,然后通过螺旋送料机输送至皮带上。焦油渣通过收集车直接通过翻车进入焦油渣提升机,与皮带输送来的污泥和原煤进入搅拌系统,充分搅拌混合后通过皮带进入卸煤坑。其中原煤、污泥、焦油渣配比约为 9: 1: 0.1。该回配系统保证污泥、焦油渣全过程不落地,按照适当的比例保证不影响入炉煤的质量。

b) 提盐

煤气采用湿法氧化脱硫方式的炼焦化学工业企业,其脱硫废液中含有硫代硫酸盐、硫氰酸盐、硫酸盐、游离氨、碳酸盐及少量的有机物等,其中硫氰酸盐、硫代硫酸盐、硫酸盐的无机盐含量在95%以上,无机盐累积到一定程度会使得脱硫效率严重下降,因此需要定期外排脱硫废液。调研数据显示,采用脱硫废液提盐技术的企业占比约为60%,其中提取精盐的企业约占26.7%,提取混盐的企业约占33.3%。

某炼焦排污单位年处理量约 62700 t 脱硫废液,每天处理约 150t 废水,项目总投资约为 4800 万元。该项目采用物理和化学相结合的二元处理技术,通过氧化催化技术从废液中分离出硫氰酸铵、硫酸铵及少量硫磺,并生产硫氰酸钠产品;硫氰酸盐提取率达到 95%以上,采用高盐溶液的蒸发技术与装备,并通过自主设计的自动化控制工艺,实现使处理废水蒸汽量降低到 1.0 t 以下。

c)制酸

该技术以湿式氧化脱硫脱氰工艺产生的低品质硫磺和脱硫废液为原料,经预处理后送入焚烧炉完全燃烧生成二氧化硫,二氧化硫在催化剂五氧化二钒作用下转化为三氧化硫后,被吸收成为硫酸。某钢铁联合企业年产焦炭 170 万 t,煤气脱硫工艺采用 H.P.F 脱硫,脱硫废液量 2.6t/h,硫磺量 0.6t/h,采用两转两吸工艺,配套制酸单元的浆液处理量为 3.44 t/h。该技术从根本上解决了低品质硫磺销售困难及脱硫废液无害化处理的工艺问题,可有效提高焦炉煤气脱硫脱氰效率、硫磺及废液资源利用率。

固体废物污染防治可行技术一览表见表5-1。

表 5-1 固体废物污染防治可行技术

序号	固体废物主要来源	固体废物名称	可行技术	
1	焦油澄清设施底部	- 焦油渣		
2	焦油储存设施	- 無神但 		
3	硫酸铵生产	酸焦油		
4	蒸氨塔	蒸氨残渣	掺煤炼焦	
5	洗油再生	再生渣 a		
6	废水处理	废水处理污泥		
7	装煤、推焦、干熄焦除尘	除尘灰		
8	煤气脱硫	14 7大 r末 7次 b	提盐	
8		脱硫废液 b	制酸	

a指洗油再生产生的干排渣。

5.6.4 噪声治理技术

炼焦化学工业噪声污染治理技术主要包括隔声罩、减振基础、消声器、弹性连接等,广泛 应用于各排污单位,具体见表5-2。

表5-2 噪声治理可行技术

序号	噪声源	可行技术
1	破碎机	减振基础
2	装煤、推焦除尘风机	减振基础
3	汽轮机、发电机、励磁机	减振基础
4	余热锅炉系统高压排汽噪声	消声器
5	干熄焦环境除尘风机	减振基础+消声器
6	鼓风机	减振基础
7	振动筛	减振基础
8	水泵	隔声罩+减振基础+弹性连接
9	污水处理鼓风机	隔声罩+减振基础+弹性连接
10	其他除尘风机	减振基础+消声器

5.7 环境管理措施

a) 作业方式

备煤系统的作业方式有连续作业式和间歇作业式两种,对煤的受卸、堆取、转运等均采用

b指采用湿式氧化法脱硫脱氰技术产生的脱硫废液。

连续作业的方式进行,环保程度较高,火车来煤采用翻车机或受煤坑等卸煤,汽车来煤采用汽车受煤坑;间歇作业式是指对煤的受卸、堆取、输送采用卡车+装载机的形式,但颗粒物无组织排放量较大,且不易控制。

b) 煤焦贮存技术

目前,炼焦煤贮存主要有设防风抑尘网的露天煤场、半封闭煤场、封闭煤场、筒仓等几种储存形式。其中,传统露天煤场仅设洒水喷枪、射雾器等抑尘措施,操作环境较差,不满足环保要求。防风抑尘网是利用空气动力学原理,采用一定几何形状、开孔率和不同孔形组合而成的设施,在防风抑尘网内侧形成上下干扰的气流,减弱网后风速,减少煤场无组织排放,但效果受地域、主导风向、湿度、设计方案等诸多因素影响,且不满足储煤设施封闭的要求。筒仓集储煤和配煤功能于一体,主要采用钢筋混凝土仓,顶部卸料车采用多点或连续布料,底部设自动配煤装置,卸料过程设有抑尘或除尘措施,投资800-1400元/t煤,能耗约1.2-1.9 kWh/t焦;封闭煤场堆取作业全部在封闭空间进行,配套水雾喷淋设施,大大减少对外界环境的影响,投资650-1300元/m²(场地面积),能耗1.5-2.1 kWh/t焦。

某排污单位焦炭产能540万t/a,设有64个直径21 m的钢筋混凝土筒仓,单个筒仓贮量约1万t,筒仓顶部采用卸料车进行连续布料,运行效果较好。某排污单位焦炭产能220万t/a,设1座封闭煤场,采用柱面网壳结构,同时设洒水喷枪和射雾器,运行效果较好。

焦的贮存可采用封闭焦场、半封闭焦场、贮焦槽等方式。

c) 输送技术

煤焦输送技术主要包括封闭通廊输送技术、罩式皮带输送技术和特种输送技术。其中,部分排污单位采用罩式皮带输送,转运点需设置除尘或抑尘措施,投资5000-9000元/m(单通廊)。国内炼焦化学企业大多采用封闭通廊输送技术,投资7000-12000元/m(单通廊)。特种带式输送机有圆管带式输送机、波状挡边带式输送机、气垫带式输送机、深槽型带式输送机等形式,使用最为广泛的是圆管带式输送机。煤转运点抑尘技术主要有干雾抑尘技术、微动力除尘技术、无动力抑尘技术、曲线溜槽技术等。

d) 炉门密封技术

在炼焦过程中,焦炉炉门密封不严会导致荒煤气无组织排放。目前,炉门密封技术主要包括弹簧门栓、弹性刀边、悬挂式空冷炉门,以及敲打刀边式炉门共两种。其中,弹性刀边炉门采用固定弹簧将炉门刀边顶压到炉门框上,有效减少炉门烟气泄露,操作简便,投资 10-15 元/t 焦。敲打刀边式炉门的炉门刀边通过调节螺栓施加的压力顶压在炉门框上,需人工调节,炉门门栓一般是旋转螺杆式,炉门结构简单,投资 7-9 元/t 焦。

e) 上升管盖及桥管水封技术

水封结构可以杜绝承插口处的冒烟现象,常规焦炉基本上全采用该技术。投资 0.6-0.8 元/t 焦。采用平衡水箱方式,水耗 0.01-0.07 m³/t 焦。

f) 装煤孔 (导烟孔) 盖密封技术

炼焦过程中,装煤孔(导烟孔)盖密封不严,会导致荒煤气泄漏。为确保密封性,装煤孔(导烟孔)盖与底座间为球面接触,增加了装煤孔盖的严密性,同时辅助泥浆密封,密封性能好。

g) 导烟孔水封盖技术

导烟孔盖采用水封结构可以杜绝导烟孔处的冒烟现象。投资 0.8-1.5 元/t 焦。

h) 焦炉自动加热技术

配合焦炉调火和测温,控制焦炉加热燃料的消耗量,使焦炉结焦过程中炉温更合理,避免燃料过量燃烧,减少氮氧化物产生量。投资 3-6 元/t 焦。焦炉自动加热技术是焦炉加热智能管理性技术,可以跟其他低氮燃烧技术组合使用。

5.8 污染防治可行技术组合

5.8.1 废气污染防治可行技术组合

废气污染防治可行技术组合筛选见表 5-3。

表5-3 废气备选技术筛选表

工艺 类别	污染物排放 环节	预防技术	治理技术	备选技术 清单	备选可行 技术清单	可行技术 清单	备注
	精煤破碎、 焦炭破碎、 筛分及转运		袋式除尘	√	√	√	
		/	泡沫除尘器	√			不达标
			冲击式除尘机组	√			不达标
	装煤	高压氨水 消烟除尘 +U 型导 烟	袋式除尘(机侧)	√	√	√	
		单孔炭化 室压力调 节技术+ 高压氨水 喷射技术	袋式除尘	√	√	√	
		/	袋式除尘	√	√	√	
			车载除尘(机侧)	√	√		效果不佳 无法在线
	推焦	/	袋式除尘(地面站)	√	√	√	
常规焦炉			车载除尘	√	√		效果不佳 无法在线
7.1177	焦炉烟囱	废气循环	干法脱硫+袋式除尘+选择 性催化还原法脱硝	√	√	√	
		多段燃烧 +废气循 环 废气循环 +烟气回	半干法脱硫+袋式除尘+选 择性催化还原法脱硝	√	√	√	
			选择性催化还原法脱硝+ 湿法脱硫	√	√	√	
			活性焦脱硫脱硝除尘	√	√	√	
			新型催化法脱硫+选择性 催化还原脱硝技术	√	√	√	
	干法熄焦	干法熄焦	袋式除尘	√	√	√	
	粗苯管式炉 等燃用焦炉 煤气的设施	低氮燃烧 器	/	√	√	√	
		普通燃烧 器		√			
	硫铵结晶干	/	旋风除尘与水洗联合	√	√	√	
	燥		旋风除尘	√			不达标

工艺 类别	污染物排放 环节	预防技术	治理技术	备选技术 清单	备选可行 技术清单	可行技术 清单	备注
	精煤破碎、 焦炭破碎、 筛分及转运	/	袋式除尘	√	√	√	
## 151	装煤	/	袋式除尘	√	√	√	
热回 收焦 炉			车载除尘	√	√		效果不佳 无法在线
) <i>}</i> , ,	焦炉烟囱	/	袋式除尘+湿法脱硫	√	√	√	
		/	选择性非催化还原脱硝+ 袋式除尘+湿法脱硫	√	√		
	推焦	/	袋式除尘	√	√	√	
半焦(兰	煤炭、焦炭 筛分及转运	/	袋式除尘	√	√	√	
炭) 炭化 炉	装煤	双室双闸 给料器		√	√	√	

对于常规焦炉,装煤过程产生的二氧化硫和苯并[a]芘、推焦过程产生的二氧化硫目前没有污染防治技术,干熄焦过程产生的二氧化硫技术正在研究阶段,因此上述内容均不列入上表中。对于排气洗净塔技术,从调研情况来看,实际应用效果不佳。对于采用装煤车封闭+单孔炭化室压力调节(适用于 7.63 m 顶装焦炉)、高压氨水喷射+U 型导烟(适用于捣固焦炉)、压力平衡等污染预防技术的排污环节,可不设末端治理设施。

热回收焦炉无煤气净化排污环节。半焦(兰炭)炭化炉半焦烘干、冷鼓、焦油等排污环节 目前没有长期稳定达标排放的污染防治技术案例,因此不列入上表中。

5.8.2 废水污染防治可行技术组合

废水污染防治可行技术组合筛选见表 7-4。

表7-4 废水备选技术筛选表

预防	治理技术			备选技	备选可行技	可行技	备注
技术	常规处理	深度处理	回用技术	术清单	术清单	术清单	
		/	/	√	√	√	
		/	⑤超滤-纳滤- 反渗透	√	√		浓盐水难以 处理
		④深度处理		√	√	√	
		(臭氧催化					
		氧化)					
		④深度处理	⑤超滤-反渗透	√	√		浓盐水难以
		(臭氧催化					处理
	①预处理(重	氧化)		,	,	,	
	力除油+气浮+	④深度处理		√	√	√	
	调节池,需要	(Fenton 氧					
	时采用脱氰预	化,含微波 强化					
	处理)+②一级	短化 Fenton)					
	生物脱氮处理 (A/O工艺 或 A/A/O工艺 或	④深度处理	⑤超滤-反渗透	J	√		浓盐水难以
		(Fenton 氧		•	·		处理
		化,含微波					,
	O/A/O 工艺 或 A/O/O 工艺)+	强化					
剩余	③后处理(絮	Fenton)					
氨水 蒸氨	- trans v v v v.	④深度处理		√			不足3个案例
※ 数		(电解氧					
		化)					
		④活性炭		√	√	√	
		(或活性焦)					
		吸附	○ 知法 口治法	,	,		>++
		④活性炭 (或活性焦)	⑤超滤-反渗透	√	√		浓盐水难以 处理
		吸附					处 理
		④树脂吸附		√	√		不足3个案例
		④深度处理		√ √	√ √	√	一人。一来的
		(臭氧催化		•		,	
	力除油+气浮+	氧化)					
	调节池)+②两	④深度处理		√	√	√	
	级生物脱氮处	(Fenton 氧					
	理 (A/O-A/O	化)					
		④活性炭吸		√	√	√	
	工艺)+③后处	附					
	理(絮凝沉淀)	1-11					

如前所述, 兰炭废水处理工程案例较少(仅为3个), 运行时间较短(不足1年), 而且各自工艺路线差异较大, 根据导则规定, 兰炭废水本次无污染防治可行技术组合。废水中的苯并(a) 芘无相应治理技术。

由于污染防治可行技术无法满足特排限值中挥发酚0.1 mg/L的限值要求,因此本标准不对废水特排限值规定可行技术组合。

5.9 污染防治先进可行技术组合

按照 HJ 2300,至少使一项污染物达到排放标准限值 70%的,即为污染防治先进可行技术。

根据 GB 16171, 焦炉烟囱、装煤、推焦等主要排放环节颗粒物特别排放限值为 15-30 mg/m³。接照 HJ 2300 规定,污染防治先进可行技术排放水平达到颗粒物为 10.5-21 mg/m³。同时,根据生态环境部发布的《钢铁企业超低排放改造工作方案(征求意见稿)》,钢铁联合企业炼焦工序颗粒物超低排放限值为 10 mg/m³,因此本标准以颗粒物 10 mg/m³作为衡量是否为废气先进可行技术的标准。

经对比分析污染防治可行技术与排放水平,通过控制除尘器过滤风速,袋式除尘技术排放水平可以达到10 mg/m³,因此选取该技术作为废气污染防治先进可行技术。

6 实施本标准的成本-效益分析

目前,全国 35%的炼焦化学工业企业已建或在建焦炉烟气脱硫脱硝设施,若剩余 65%炼焦化学工业企业全部建设完成,按照一套脱硫脱硝设施一次性投资 4500 万元计算,共需投资 176亿元。此外,全国约 5%炼焦化学工业企业使用压力平衡系统,如果剩余 95%炼焦化学工业企业补充增建,按照一套压力平衡系统 1000 万元计算,需要投资 58 亿元。综上,仅焦炉烟道气脱硫脱硝和挥发性有机物的综合治理将引入环保投资约 233 亿元。

通过新上焦炉烟道气脱硫脱硝设施将大幅降低焦炉烟气中颗粒物、二氧化硫、氮氧化物排放总量:采用压力平衡系统可最大限度减少煤气净化单元挥发性有机污染物的无组织排放。

7 对实施本标准的建议

a) 实施动态调整

根据炼焦化学工业生产及污染防治技术发展情况,结合国家环境管理工作需要以及相关产业政策调整等要求,及时对本标准污染防治先进可行技术进行相应调整和更新。

b) 加快建设炼焦化学工业污染防治可行技术数据库

加快与排污许可数据衔接,结合环保大数据,建设行业污染防治可行技术基础数据库,为 污染防治可行技术指南编制提供科学数据支撑,解决可行技术数据量少、代表性差、有效性不 足、时效性不够等问题,优化和完善炼焦化学工业可行技术的获取、筛选和分析评估方法。