

焦炉煤气循环干熄焦及焦炭脱硫

黄孝文, 郭占成

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了焦炉煤气代替氮气作为循环换热介质的干熄焦工艺, 该工艺在冷却焦炭的同时实现了焦炭脱硫. 通过物料和热量平衡计算表明, 干熄焦过程循环焦炉煤气比循环氮气气料比显著降低; 焦炉煤气在熄焦炉入口补充气体的比例越高, 循环气量越小, 干熄焦系统的动力消耗越小. 焦炭加氢脱硫实验结果表明, 干熄焦过程循环焦炉煤气能显著降低焦炭中的硫含量.

关键词: 焦炭; 脱硫; 干熄焦; 焦炉煤气

中图分类号: TQ522.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)06-0621-05

1 前言

干熄焦技术在工业发达国家已得到普遍应用^[1], 目前除俄罗斯、乌克兰、日本和德国拥有干熄焦装置外, 还有十几个国家和地区已采用了干熄焦工艺, 尤其日本技术发展最快. 随着我国能源政策和环保政策的调整, 干熄焦技术正在不断推广实施, 目前我国有 20 套左右的干熄焦装置投入生产, 但存在规格单一、处理能力小的问题. 我国钢铁企业应该借鉴工业发达国家的经验, 大力加快干熄焦装备的大型化建设, 主攻降低循环气体的温度及气料比. 焦炭的最大用户是炼铁工业. 焦炭中的硫含量明显影响高炉炼铁的能耗和铁水质量, 焦炭中的硫每增加 0.1%, 炼铁焦比增加 1.5%, 同时高炉的生产能力降低 2.5%. 最终焦炭中的硫大部分进入铁水, 导致含硫高的铁水其预处理的成本和时间增加. 因此, 降低焦炭中的硫含量可以获得显著的经济效益.

本工作针对降低气料比和焦炭含硫量两个目标, 提出了焦炉煤气代替氮气循环干熄焦过程的新工艺, 对其进行了物料和能量衡算, 比较了焦炉煤气和氮气循环干熄焦工艺的差别, 并进行了焦炭加氢脱硫的实验, 考察了不同温度和不同氢气流量时焦炭的加氢脱硫效果.

2 工艺原理

图 1 为焦炉煤气循环干熄焦工艺流程示意图. 热焦炭从上至下经过熄焦炉, 与焦炉煤气换热后变成冷焦炭. 在引风机前端补充的焦炉煤气与循环的冷煤气混合后, 经过熄焦炉与焦炭逆流换热, 热煤气通过换热锅炉将热量传递给水蒸汽, 冷却了的焦炉煤气一小部分经过脱硫处理成为洁净的焦炉煤气, 大部分进入下一次循环. 换

热锅炉生产出的高压蒸汽可以用于发电或作其他用途.

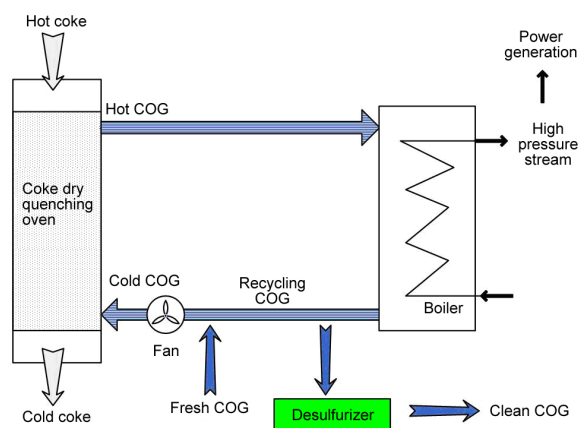
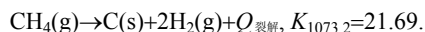
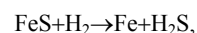


图 1 焦炉煤气循环干熄焦工艺
Fig.1 Process of coke dry quenching by recycling coke oven gas (COG)

由于焦炉煤气具有良好的传热性能和较大热容, 所以在干熄焦过程中循环焦炉煤气能降低气料比. 又由于焦炉煤气中含有大量 CH_4 , 而 CH_4 在熄焦炉高温段发生强吸热裂解反应, 所以循环气体中的 CH_4 有利于降低干熄焦的气料比. 因此, 在本工艺过程中弛放系数 R (补充焦炉煤气/循环焦炉煤气) 是一个关键的工艺参数.



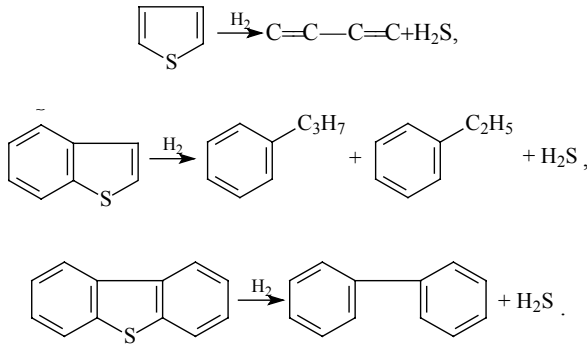
对煤进行加氢脱硫的研究报道很多^[2-5], 而对焦炭进行加氢脱硫的研究尚未见报道. 焦炭中的硫主要由两部分组成, 一部分是无机硫, 主要成分为 FeS , 一部分为噻吩类有机硫. 焦炉煤气循环干熄焦的脱硫主要反应如下^[6-9]:



收稿日期: 2004-12-22, 修回日期: 2005-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50474044, 50274062)

作者简介: 黄孝文(1978-), 男, 江西省赣州市人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 郭占成, 通讯联系人.



本工艺循环富氢的焦炉煤气, 利用焦炭自身的热量将焦炭中的硫加氢还原变成 H_2S , 降低焦炭中的硫含量.

3 能量平衡分析

图2为焦炉煤气循环干熄焦工艺简化示意图. 通过对干熄焦装置进行物料和热量衡算, 比较氮气和焦炉煤气分别循环干熄焦的传热效果.

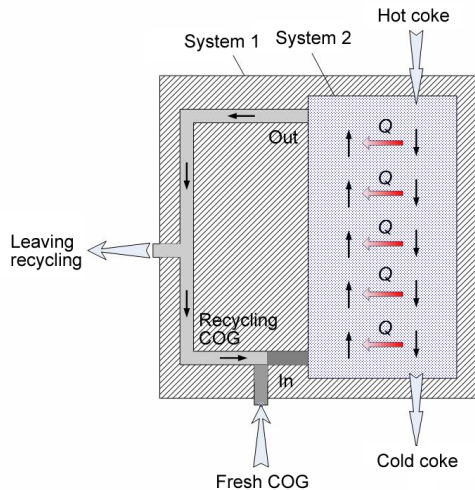


图2 干熄焦质量能量平衡分析
Fig.2 Analysis of mass and energy conversion in coke dry quenching(CDQ)

计算氮气循环干熄焦过程, 只考虑氮气吸收的热量, 计算式如下:

$$Q_{\text{吸热}} = \frac{1}{1+R} n_{\text{N}_2} \int_{453.2}^{1073.2} C_{p,\text{N}_2}(T) dT + \frac{R}{1+R} n_{\text{N}_2} \int_{298.2}^{1073.2} C_{p,\text{N}_2}(T) dT.$$

计算条件: (1) 焦炉煤气的主要成分为 CH_4 30%, H_2 60%, CO 10%; (2) CH_4 的裂解反应为快速反应, 在出口处反应达到了平衡; (3) 焦炭入口温度 1050°C , 出口温度 200°C ; 气体入口温度 180°C , 出口温度 800°C .

以图2中阴影为系统1, 考虑甲烷的裂解反应, 建立以下质量衡算方程:

$$\begin{cases}
 n_{\text{leaving}} x_{\text{leaving,CO}} = n_{\text{COG}} x_{\text{COG,CO}}, \\
 x_{\text{leaving,CH}_4} + x_{\text{leaving,CO}} + x_{\text{leaving,H}_2} = 1, \\
 \frac{x_{\text{leaving,H}_2}^2}{x_{\text{leaving,CH}_4}} = K, \\
 2(n_{\text{leaving}} x_{\text{leaving,CH}_4} - n_{\text{COG}} x_{\text{COG,CH}_4}) = \\
 n_{\text{COG}} x_{\text{COG,H}_2} - n_{\text{leaving}} x_{\text{leaving,H}_2}.
 \end{cases}$$

在以上方程组中, 已知焦炉煤气的气体成分 $x_{\text{COG,CO}}=0.1$, $x_{\text{COG,H}_2}=0.6$, $x_{\text{COG,CH}_4}=0.3$, 1073.2 K 时甲烷裂解反应平衡常数 $K=21.69$. 假设补充焦炉煤气 $n_{\text{COG}}=100000\text{ mol/h}$, 通过计算, 离开系统1的焦炉煤气量为 $n_{\text{leaving}}=1.255 \times 10^5\text{ mol/h}$, 气体成分为 $x_{\text{leaving,CO}}=0.080$, $x_{\text{leaving,H}_2}=0.8842$, $x_{\text{leaving,CH}_4}=0.036$.

以图2中熄焦炉为系统2, 进行能量衡算. 进入熄焦炉的气体一部分为补充焦炉煤气, 另一部分为循环焦炉煤气, 气体吸收的热量用下式表示:

$$Q_{\text{吸热}} = \frac{n_{\text{COG}}}{R} \sum_i \int_{453.2}^{1073.2} x_{\text{leaving},i} C_{p,i}(T) dT + n_{\text{COG}} \sum_i \int_{298.2}^{1073.2} x_{\text{COG},i} C_{p,i}(T) dT + n_{\text{裂解}} Q_{\text{裂解}}.$$

由质量衡算可以得到 CH_4 裂解量与补充焦炉煤气的关系:

$$n_{\text{裂解}} = \frac{1.255 \times 10^5 - 100000}{100000} n_{\text{COG}} \approx 0.255 n_{\text{COG}},$$

所以

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{吸热}} &= \frac{n_{\text{COG}}}{R} \sum_i \int_{453.2}^{1073.2} x_{\text{leaving},i} C_{p,i}(T) dT + \\
 & n_{\text{COG}} \sum_i \int_{298.2}^{1073.2} x_{\text{COG},i} C_{p,i}(T) dT + n_{\text{裂解}} Q_{\text{裂解}} \\
 &= n_{\text{COG}} \left[\frac{1}{R} \sum_i \int_{453.2}^{1073.2} x_{\text{leaving},i} C_{p,i}(T) dT + \right. \\
 & \left. \sum_i \int_{298.2}^{1073.2} x_{\text{COG},i} C_{p,i}(T) dT + 0.255 Q_{\text{裂解}} \right].
 \end{aligned}$$

焦炭放出的热量^[10]

$$Q_{\text{放热}} = m_{\text{焦炭}} \int_{473.2}^{1273.2} C(T) dT.$$

熄焦炉生产能力为 65 t/h , 根据热量平衡 $Q_{\text{吸热}}=Q_{\text{放热}}$, 弛放系数(R)不同时, 循环氮气和循环焦炉煤气时的气料比如图3所示.

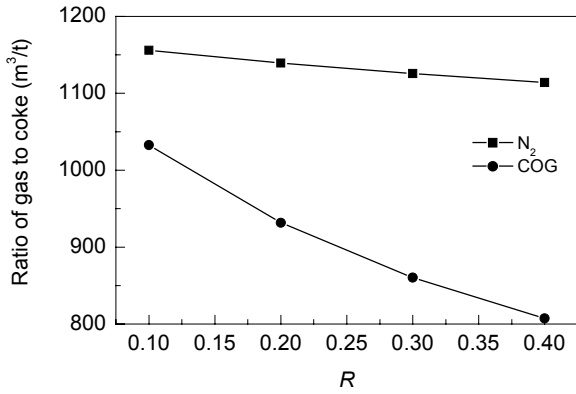


图 3 不同弛放系数(R)时干熄焦的气料比
Fig.3 The ratio of gas to coke of coke dry quenching with R

从图可以看出，以焦炉煤气为换热介质比氮气降低了干熄焦的气料比，因而减少了引风机的动力消耗。R 越大，熄焦炉入口气料比越小，主要是由于 CH₄ 的裂解吸热对熄焦的影响。

4 焦炭脱硫

焦炉煤气循环干熄焦不仅可降低气料比，而且焦炉煤气富含的 H₂ 在干熄焦的高温段(800 °C 以上)与焦炭中的无机硫和有机硫反应生成 H₂S，从而降低焦炭的硫含量。

研究了不同温度和不同气体流速对焦炭加氢脱硫效果的影响。实验装置如图 4 所示。在竖式氧化铝炉管(直径 70 mm，长 800 mm)中，堆置焦炭 300 g，程序升温到实验温度，升温过程通 100 mL/min 氮气保护，达到反应温度时将氮气切换成氢气。每隔一段时间从炉管出口取两气样，通过 H₂S 检测管测 H₂S 浓度，取平均值。

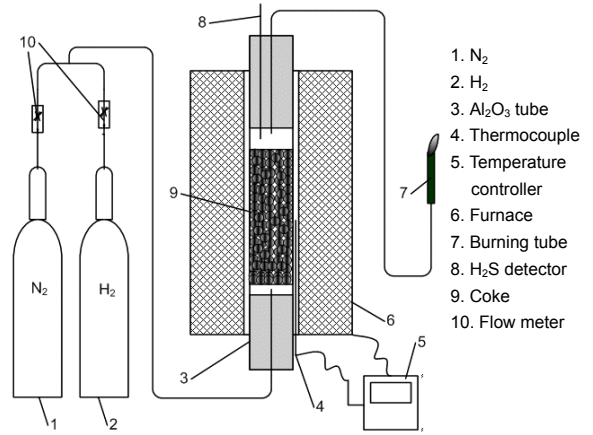


图 4 焦炭加氢脱硫实验装置
Fig.4 Experimental equipment of coke desulfurization by hydrogenation

4.1 温度对焦炭加氢脱硫的影响

图 5(a)为 H₂ 流量 200 mL/min 时不同实验温度下炉管出口 H₂S 浓度的变化曲线，图 5(b)为根据出口气体中 H₂S 浓度计算的焦炭含硫量。

从图可以看出，温度越高，出口气体中 H₂S 浓度升高，焦炭脱硫效果越好。600 和 700 °C 时，H₂S 浓度比较低，焦炭脱硫效果不明显，800~1000 °C 脱硫效果非常明显。说明焦炉煤气循环干熄焦实现焦炭脱硫主要发生在 800 °C 以上区间。目前的干熄焦工艺中，焦炭进入熄焦炉时温度为 1050 °C 左右，在预存室停留约 1~1.5 h，进入冷却室，经过 1.5~2 h，温度从 1000 °C 下降到 200 °C。如果焦炭在 800 °C 以上与焦炉煤气接触，则具备加氢脱硫的热力学条件。

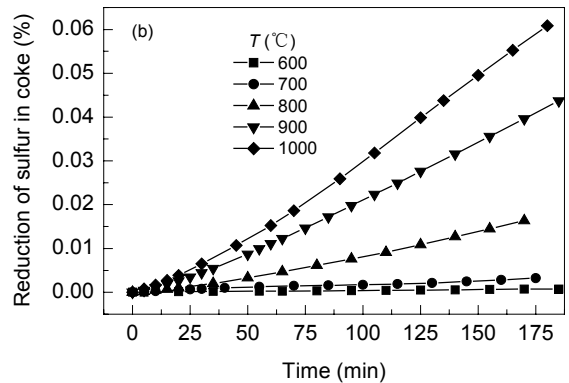
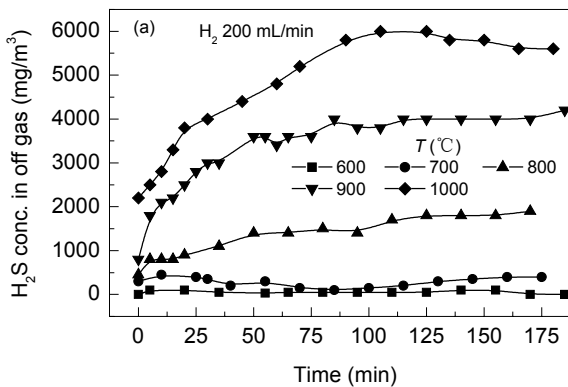


图 5 温度对焦炭加氢脱硫的影响
Fig.5 Effect of temperature on reduction of sulfur in coke

4.2 气体流量对焦炭加氢脱硫的影响

实验温度选定为 900 °C，研究不同氢气流量对焦炭

加氢脱硫的影响。图 6(a)显示流量对脱硫曲线的影响非常显著。由于焦炭加氢脱硫为表面扩散控制，流量越大

越有利于脱硫。H₂流量 300 与 400 mL/min 下, 尾气中 H₂S 浓度先增加后降低, 说明焦炭颗粒表面的硫大部分已经脱除, 而颗粒内部的硫不易脱除。H₂流量 100 与 200 mL/min 下, 尾气中 H₂S 浓度一直递增, 这是由于流量太小导致随尾气排出 H₂S 的速度小于气固界面生成 H₂S 的速度。图 6(b)显示 H₂流量越大, 脱硫量越大, 说明流量增大促进了表面扩散过程, 有利于提高脱硫效果, 脱

硫反应是界面传质控制。本工作当气体流量为 400 mL/min 时, 在 900 °C 下反应 2 h, 气料(焦炭)比仅为 1.3 m³/t, 焦炭硫含量降低 0.07%。热平衡计算结果表明, 当弛放系数 R=0.1 时, 气料比约为 1000 m³/t。国内实际干熄焦炉中气料比约在 1500 m³/t 左右。由此可以估计, 焦炉煤气干熄焦有可能使焦炭硫含量显著降低。

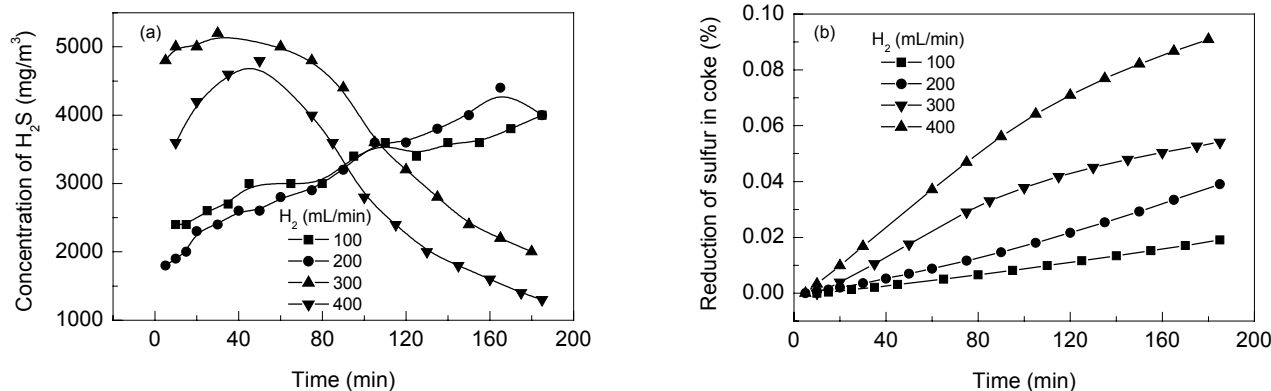


图6 气体流量对焦炭脱硫的影响
Fig.6 Effect of flow flux on reduction of sulfur in coke

5 结论

提出了焦炉煤气代替氮气循环干熄焦过程工艺, 对熄焦炉进行了质量和能量平衡计算, 结合不同温度和流量条件下的焦炭加氢脱硫实验, 得到如下结论:

(1) 由于焦炉煤气的热容大于氮气, 焦炉煤气循环干熄焦比氮气循环干熄焦气料比显著降低。甲烷裂解反应有利于降低气料比, 气料比随补充焦炉煤气的比例增加而降低。

(2) 800~1000 °C 温度下焦炭的加氢脱硫效果比较显著。温度越高, 脱硫效果越好。焦炭的加氢脱硫过程是表面扩散控制, 流量越大越利于脱硫过程的实现。

焦炉煤气循环干熄焦工艺能够实现降低干熄焦气料比和焦炭脱硫的双重目的, 有望解决我国干熄焦大型化技术的主要问题——降低气料比。

符号表:

$C(T)$	焦炭的热容 [kJ/(kg·K)]
$C_{p,i}(T)$	各种物质的热容 [kJ/(mol·K)]
i	气体(CO, CH ₄ , H ₂)组成成分
K	反应平衡常数
$m_{焦炭}$	焦炭的质量流量 (kg/h)
$n_{COG,i}$	Fresh COG 的流量 (kmol/h)
$n_{leaving}$	离开循环系统气体的流量 (kmol/h)
n_{N_2}	熄焦炉入口氮气的流量 (mol/h)
$n_{裂解}$	裂解的甲烷的物质的量 (kmol/h)
$Q_{吸热}$	干熄焦过程换热介质(氮气或焦炉煤气)吸收的热量 (kJ/h)
$Q_{裂解}$	甲烷裂解吸收的热量 (kJ/h)
$Q_{放热}$	焦炭经过熄焦炉释放的热量 (kJ/h)

R	弛放系数(补充焦炉煤气/循环焦炉煤气)
T	反应温度 (°C)
$x_{COG,i}$	补充焦炉煤气各组分的物质的量分数
$x_{leaving,i}$	离开循环系统的各组分(CO, H ₂ , CH ₄)物质的量分数

参考文献:

- [1] 陈志明, 姚红英. 干熄焦的生产实践及发展方向探讨 [J]. 钢铁, 2001, 36(5): 1-4.
- [2] 陈皓侃, 李文, 李保庆. 一种新的煤脱硫方法——加氢热解 [J]. 煤炭转化, 1996, 19(1): 13-21.
- [3] 廖洪强, 李保庆, 张碧江. 富氢气氛下煤热解脱硫脱氮的研究 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3): 268-272.
- [4] Xu W C, Kumagai M. Sulfur Transformation during Rapid Hydrolysis of Coal under High Pressure by Using a Continuous Free Fall Pyrolyzer [J]. Fuel, 2003, 82: 245-254.
- [5] Liao H Q, Li B Q, Zhang B J. Pyrolysis of Coal with Hydrogen-rich Gases—2. Desulfurization and Denitrogenation in Coal Pyrolysis under Coke-oven Gas and Synthesis Gas [J]. Fuel, 1998, 77: 1643-1646.
- [6] Desikan P, Amberg C H. Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene [J]. Can. J. Chem., 1963, 41: 1966-1971.
- [7] Givens E N, Venuto P B. Hydrogenolysis of Benzo [b] Thiophenes and Related Intermediates over Cobalt Molybdena Catalyst [J]. Prepr. Div. Pet. Chem., ACS, 1970, 15(4): A183-A195.
- [8] Frye C G, Mosby J F. Kinetics of Hydrodesulfurization [J]. Chem. Eng. Prog., 1967, 63(9): 66-70.
- [9] Calkins W H. Investigation of Organic Sulfur Containing Structures in Coal by Flash Pyrolysis Experiments [J]. Energy Fuel, 1987, 1(1): 59-64.
- [10] Marcelo R E, Luiz F M. Thermodynamic Analysis of a Coke Dry Quenching Unit [J]. Energy Convers. Manage., 2000, 41: 109-127.

Coke Oven Gas Recycling in Coke Dry Quenching and Coke Desulfurization

HUANG Xiao-wen, GUO Zhan-cheng

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The coke dry quenching process by using coke oven gas to replace nitrogen as circulating heat transfer medium was investigated experimentally. Coke cooling and desulfurization were realized in this process. The calculated results of mass and heat balance showed that the ratio of gas to coke was reduced remarkably when circulating coke oven gas replacing nitrogen, the circulating gas was reduced when the ratio of gas to coke in inlet gas was higher and the energy consumption of coke dry quenching setup was smaller. The results of coke hydrodesulfurizing experiments showed that the sulfur content of coke could be reduced markedly when coke oven gas was recycled in coke dry quenching.

Key words: coke; desulfurization; coke dry quenching; coke oven gas