

# 焦炉煤气中萘和焦油的高效脱除技术及其对后续工序的影响

杨 磊

山西焦化集团有限公司 山西 临汾 041600

**摘要:** 焦炉煤气 (Coke Oven Gas, COG) 作为炼焦过程的重要副产品, 是一种宝贵的二次能源和化工原料。然而, 其复杂的组分, 特别是其中含有的萘和焦油等杂质, 对煤气的净化、输送及后续高附加值利用构成了严峻挑战。本文系统阐述了焦炉煤气中萘和焦油的来源、物理化学特性及其在煤气净化系统中的行为规律。重点综述并深入分析了当前主流的物理洗涤法、低温冷凝法、吸附法以及新兴的膜分离法、电捕集强化法等多种高效脱除技术的原理、工艺流程、优缺点及适用条件。在此基础上, 全面剖析了萘和焦油残留对后续脱硫、脱氨、甲烷化、制氢及燃气轮机发电等关键工序造成的堵塞、腐蚀、催化剂中毒等负面影响。旨在为焦化企业实现焦炉煤气的高效、清洁、高值化利用提供理论参考与实践指导。

**关键词:** 焦炉煤气; 萘; 焦油; 高效脱除; 净化技术; 后续工序影响

## 引言

焦化工业是钢铁产业链关键一环, 其核心产物焦炭用于高炉炼铁。炼焦时, 煤料高温干馏除生成焦炭外, 还产生约300 - 400 Nm<sup>3</sup>/t焦的荒煤气, 经初步处理得到焦炉煤气 (COG)。它热值高, 富含氢气、甲烷等有效组分, 是优质燃料和化工原料。但未经深度净化的焦炉煤气含大量有害杂质, 焦油和萘是净化“顽固分子”。焦油是复杂混合物, 常温粘稠; 萘是最简单稠环芳烃, 常温为白色晶体, 冷却中二者会析出。这些杂质会造成设备堵塞腐蚀, 威胁下游工序, 如使脱硫剂失活、催化剂中毒。所以, 开发高效脱萘和焦油技术是焦炉煤气战略转型关键。本文旨在梳理其赋存形态与危害, 探讨脱除技术及影响, 为行业高质量发展提供支撑。

## 1 焦炉煤气中萘与焦油的赋存特性及危害机理

### 1.1 萘的赋存特性与析出规律

萘主要来源于煤热解过程中大分子芳烃结构的断裂与重组。在高温荒煤气中, 萘以气态形式存在。随着煤气温度的降低, 其饱和蒸气压急剧下降。根据相平衡原理, 当煤气的实际萘分压超过该温度下的饱和蒸气压时, 萘便会开始结晶析出。这一析出过程并非在单一温度点发生, 而是在一个较宽的温度区间内逐步进行。通常认为, 在煤气冷却至约200°C以下时, 萘的析出变得显著, 并在80°C左右达到析出速率的峰值。最终, 在常温 (25°C) 下, 煤气中萘的饱和含量仅为约0.5 g/m<sup>3</sup>。萘晶体具有片状或针状结构, 质地坚硬且不溶于水。一旦在管道弯头、阀门缝隙、设备内壁等处沉积, 极易形成

致密的结晶垢层, 造成流通截面减小甚至完全堵塞。此外, 萘还具有一定的毒性, 属于可疑致癌物, 其排放也受到环保法规的严格限制。

### 1.2 焦油的赋存特性与析出规律

焦油是煤在450-700°C热解区间内产生的液态产物, 成分极其复杂, 包含酚类、萘、蒽、菲、沥青质等多种有机物。在刚离开焦炉的高温荒煤气中, 焦油以极细小的雾滴 (气溶胶) 形式均匀分散在气相中。随着煤气温度的下降, 这些雾滴会发生凝聚、长大, 并在接触到低于其露点温度的固体表面时冷凝附着。焦油的粘度随温度降低而指数级增加。在初冷器 (通常将煤气冷却至~21-35°C) 中, 大部分重质焦油已被冷凝下来, 但仍有相当数量的轻质焦油 (沸点较低、粘度较小) 以气溶胶或蒸汽的形式残留在煤气中<sup>[1]</sup>。这部分残留焦油粘性极强, 极易吸附煤气中的粉尘、硫化物、氨盐等其他杂质, 形成一种难以清除的、具有强粘附性的复合污垢。这种污垢不仅造成物理堵塞, 其酸性组分 (如酚类) 还会加速设备的化学腐蚀。

## 2 萘与焦油的高效脱除技术

### 2.1 初冷阶段的物理洗涤与间接冷却

间接冷却主要通过横管或立管初冷器实现, 荒煤气在管程内流动, 冷却水在壳程中循环, 通过高效的换热作用, 将煤气温度从约80-85°C迅速降至21-35°C。在此剧烈的降温过程中, 绝大部分 (超过90%) 的重质焦油和部分高沸点的萘因达到其露点或饱和蒸气压而被冷凝下来, 与同时冷凝的氨水一同排出系统。这种方法处理能

力大、效率高,构成了焦油脱除的主体,但其局限在于无法有效去除以气溶胶或蒸汽形态存在的轻质焦油和气态萘。为了弥补这一不足,直接冷却工艺常被引入,即在间接冷却之后,让煤气进入喷淋洗涤塔,用低温的循环氨水或专用洗涤油进行逆流喷淋<sup>[2]</sup>。这不仅能进一步精细地降低煤气温度至约25°C,还能通过液滴与气相杂质的碰撞、拦截和部分溶解作用,有效捕集煤气中残留的焦油雾滴和少量萘,从而显著提升整体的净化效果,但同时也增加了废水或废油的处理负担。

## 2.2 电捕焦油器

电捕焦油器通常设置在初冷之后、鼓风机之前(负压段)或之后(正压段)。其工作原理基于高压直流电场的应用,在沉淀极(通常是金属筒体)和电晕极(中心悬挂的导线)之间施加40-60 kV的高电压,形成一个强烈的不均匀电场。当含有焦油雾滴的煤气通过此电场时,雾滴被电离并带上负电荷,在库仑力的驱动下,这些带电粒子迅速向带正电的沉淀极移动,撞击并附着在其表面,逐渐聚集成液膜,在重力作用下流至底部被收集。该技术对1-100微米范围内的焦油雾滴脱除效率极高,可达99%以上,且系统阻力小、能耗相对较低。然而,电捕焦油器对气态的萘几乎没有任何脱除能力,并且出于安全考虑,对进入煤气的含氧量有极为严格的要求(通常需低于1%),以防在高压电场下引发爆炸。此外,焦油在电极上的持续粘附需要定期进行冲洗维护,以保证其长期稳定运行。

## 2.3 低温冷凝与洗油洗涤法

在完成初步净化后,煤气通常还需经过终冷塔进行再次冷却,将其温度精确控制在25-27°C左右,以满足后续如脱硫等工序的工艺要求。在此终冷过程中,随着温度的进一步降低,煤气中萘的饱和蒸气压继续下降,促使部分萘随之析出。但更为关键的步骤是洗萘塔(或称油洗塔)的应用。终冷后的煤气进入洗萘塔,与自上而下喷淋的特定洗油(如焦油洗油或石油洗油)进行充分的逆流接触。由于洗油对萘具有优异的溶解能力,煤气中绝大部分的萘(可将含量降至0.5 g/m<sup>3</sup>以下)被高效地吸收转移到洗油相中<sup>[3]</sup>。富集了萘的洗油随后被送往脱苯工序,在那里通过蒸馏的方式与粗苯一同被回收利用。这套方法技术成熟、脱萘效率高,是目前工业界的主流选择,但其投资和运行成本较高,并且存在洗油不可避免的损耗以及可能带来的二次污染问题。

## 2.4 吸附法

吸附法利用多孔固体吸附剂对目标物质的选择性吸附能力进行分离。常用吸附剂包括活性炭、活性氧化

铝、分子筛、硅胶等。其中,活性炭因其巨大的比表面积和发达的孔隙结构,对焦油和萘均表现出良好的吸附性能。工艺形式可采用固定床、移动床或流化床。通常作为精处理单元,置于主净化流程之后,用于深度脱除微量的焦油和萘,以满足苛刻的下游工艺要求(如燃料电池、高纯氢制备)。优点是净化精度高,操作简单。但吸附剂饱和后需要再生(热再生或蒸汽再生),存在周期性操作、吸附剂损耗和再生能耗等问题。对于高浓度杂质,运行成本较高。

## 2.5 新兴与前沿技术

为克服传统技术的局限,一些新兴技术正在被积极探索和示范应用。陶瓷膜或金属膜过滤技术利用纳米级孔径的无机膜,在压力驱动下实现高效的气固/气液分离,能够截留焦油雾滴和萘晶体颗粒,且具备耐高温、耐腐蚀、寿命长的优点,但目前仍面临膜污染控制和高昂成本的挑战。脉冲电晕或介质阻挡放电等离子体技术则另辟蹊径,通过在煤气中产生高能电子和活性自由基,将大分子的焦油和萘裂解为更易处理的小分子,或促进其聚合沉降,展现出反应速度快、无二次污染的潜力,但其能耗和大规模工程化应用仍是亟待突破的瓶颈。超声波辅助脱除技术则作为一种强化手段,利用超声波的空化效应促使微小焦油雾滴聚并长大,从而有效提升后续电捕焦油器或洗涤塔的捕集效率,可与其他技术形成良好的耦合。与此同时,智能优化与在线监测技术的融合正成为行业新趋势,通过部署在线色谱、激光粒度分析等先进传感器,实时掌握煤气中萘、焦油的含量动态,并借助人工智能算法对洗涤液流量、ESP工作电压、冷却温度等关键操作参数进行动态优化,从而实现精准、节能的高效脱除。

## 3 萘与焦油残留对后续工序的负面影响

即使经过上述多级净化,若萘和焦油的脱除不彻底,其残留物仍会对后续工序造成一系列连锁性的负面效应。

### 3.1 对湿法脱硫工序的影响

残留的焦油和萘会首先覆盖在脱硫液中的催化剂(如对苯二酚、钒、铁等络合物)表面,形成一层物理屏障,严重阻碍催化剂与硫化氢的有效接触,导致催化氧化反应速率大幅下降,最终表现为脱硫效率的显著降低。不仅如此,作为疏水性物质的焦油还会乳化整个脱硫液体系,破坏其原有的稳定性,引发大量泡沫,使得溶液颜色发黑、粘度增大、悬浮硫含量异常升高。这种恶化的脱硫液不仅传质效率低下,还极大地增加了废液处理的难度和成本<sup>[4]</sup>。更为直接的后果是,析出的萘晶

体与粘稠的焦油污垢会共同在脱硫塔的填料、液体分布器、贫/富液换热器以及相关管道内壁上不断沉积,造成系统阻力持续增大,严重时甚至迫使整个脱硫装置停车清理,严重影响生产的连续性和稳定性。

### 3.2 对脱氨与硫铵工序的影响

煤气中的氨通常通过饱和器法或无水氨法进行回收。在饱和器法中,残留的焦油和萘会与硫酸反应生成的硫铵晶体发生粘结,形成一种坚硬且难以破碎的块状复合物。这些块状物会迅速堵塞饱和器内部的煤气通道和母液循环系统,严重干扰硫铵的正常结晶和分离过程,导致生产效率急剧下降。即便勉强生产出硫铵产品,其中也往往夹带着焦油和萘等杂质,使得产品颜色呈现灰黑色,纯度远低于农用或工业级标准,市场价值因此大打折扣,甚至可能成为需要付费处理的废弃物。

### 3.3 对甲烷化工序(SNG制备)的灾难性影响

萘和焦油中的多环芳烃(PAHs)是甲烷化催化剂(通常为镍基)的强效毒物。它们一旦进入反应器,便会在催化剂的活性位点上发生不可逆的聚合和深度脱氢反应,迅速形成一层致密、石墨化的碳层,将宝贵的活性中心彻底覆盖,导致催化剂发生永久性失活。考虑到甲烷化催化剂通常价格昂贵,其非计划性更换将给企业带来巨大的经济损失。此外,析出的萘晶体和焦油聚合物还会在催化剂床层的空隙中不断积累,造成床层堵塞,使得系统压降急剧升高。这不仅大幅增加了循环压缩机的能耗,更危险的是,局部区域的堵塞可能导致气流分布不均,引发局部过热,甚至有诱发安全事故的风险。

### 3.4 对变压吸附(PSA)制氢工序的影响

当含有微量焦油和萘的焦炉煤气进入PSA装置后,这些杂质会不可逆地吸附在所使用的分子筛、活性炭等吸附剂的微孔结构中,长期占据大量本应用于吸附 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 等目标杂质的有效位点。这种污染直接导致吸附剂的整体吸附容量和对目标杂质的选择性严重劣化。其后果是显而易见的,产品氢气的纯度和回收率双双下降,无法满足下游用氢单元(如炼油厂的加氢精制装置或电子工业的高纯工艺)的严格要求,进而影响整个产业链的正常运行。

### 3.5 对燃气-蒸汽联合循环(CCPP)发电的影响

残留的萘和焦油在高温燃烧环境下会带来严重问题。它们首先会在精密的燃烧器燃料喷嘴处受热裂解、聚合,形成坚硬的积碳,导致喷嘴孔径变小甚至完全堵塞。这会破坏燃料与空气的预混效果,造成燃烧不稳定,火焰脉动加剧,不仅降低了燃烧效率,还对燃烧室结构造成机械冲击。更为严重的是,这些裂解产物和未完全燃尽的碳颗粒会被高速气流携带,冲击并沉积在高温透平叶片上。这种沉积物会改变叶片原有的气动外形,增加气流阻力,直接导致发电效率下降。同时,焦油中含有的硫、氮等杂原子在燃烧后会生成 $SO_x$ 、 $NO_x$ 等腐蚀性气体,在高温高压的透平环境中,这些气体会与金属叶片发生反应,加速其高温腐蚀进程,显著缩短昂贵的透平设备的使用寿命,增加维护成本和非计划停机风险。

## 4 结语

综上所述,焦炉煤气中萘和焦油的有效控制是解锁其高值化利用潜能的“金钥匙”。深刻理解其赋存与析出规律,科学选择并优化组合高效的脱除技术,不仅是保障现有净化系统和下游工序安稳长满优运行的必要条件,更是焦化企业向绿色、低碳、高附加值转型的战略基石。面对“双碳”目标和产业升级的双重压力,焦化行业必须持续投入技术创新,构建起一套高效、智能、绿色的焦炉煤气深度净化体系,从而在激烈的市场竞争中赢得先机,实现可持续发展。

## 参考文献

- [1]叶青保.基于微晶吸附工艺的焦炉煤气深度脱硫脱萘一体化技术[J].山西冶金,2022,45(05):69-70+90.
- [2]陈玉卓.有机固废废气化过程焦油的生成与脱除机制[D].太原理工大学,2023.DOI:10.27352/d.cnki.gylgu.2023.002329.
- [3]李伟锋,燕亚宾,董盼娜.焦炉煤气中硫化物脱除技术的研究与工程实践[J].化工管理,2025,(26):52-55.
- [4]卫藩婧.超深度脱除焦炉煤气中噻吩吸附剂的制备及其脱硫机理研究[D].太原理工大学,2022.DOI:10.27352/d.cnki.gylgu.2022.000096.