

焦炉煤气湿法脱硫脱氰工艺进展及经济性分析

王思源 (唐钢设备机动部, 河北 唐山 063000)

摘要: 现如今, 在炼焦过程中, 硫化物从煤中硫提取出来, 所以焦炉煤气中通常含有硫化氢 $4\sim 10\text{g/m}^3$, 氰化氢 $1.0\sim 2.5\text{g/m}^3$, 且具有较强侵蚀性与剧毒, 一旦清理不彻底, 在煤气制作过程中会侵蚀设施, 增加生产运营成本, 造成催化剂中毒, 丧失了催化效果, 直接干扰生产品质。同时燃烧形成的废气给环境带来严重破坏, 且损害人身健康。基于此, 势必应用高效策略针对焦炉煤气实施脱硫处置, 进一步提高焦炉煤气品质, 避免侵蚀设施, 减少环境破坏, 且回收利用硫磺资源, 提升了企业经济效益。文章主要阐述了焦炉煤气脱硫脱氰技艺发展与日常应用的脱硫脱氰方式, 及其解析了多种湿式氧化法脱硫脱氰技艺及其经济性。

关键词: 焦炉煤气湿法; 脱硫脱氰技艺; 工业进展; 经济性

目前, 焦炉煤气具体指炼焦所用煤在炼焦炉中通过一连串反应形成焦炭、焦油产品时随机形成可燃性气体。其中具体包括: 硫化氢、氰化氢等有害物质。不但会侵蚀设施, 造成催化剂中毒, 也给环境带来污染, 危害人身健康, 造成了重大的经济损失。基于此, 焦炉煤气应用之前急需处理有害物质, 即为脱硫脱氰。文章重点针对多种湿式氧化脱硫脱氰技艺进行了全方位解析。

1 焦炉煤气脱硫脱氰技艺进展

当前国内焦炉煤气脱硫脱氰技艺主要通过煤气净化技艺为核心。早在 20 世纪 70 年代, 我国大部分焦化单位应用了前苏联的初冷、洗氨、终冷、洗苯煤气净化技艺, 无法配备脱硫设施单纯回收氨。

直到 20 世纪 80 年代, 部分钢铁单位引入了创新的脱硫技艺, 比如: 单乙醇胺法、塔卡哈斯等。但是国内诸多焦化单位仍旧应用被淘汰的蒽醌二磺酸钠 ADA 法、氢氧化铁干法, 只有少数焦化单位依旧无安装脱硫设备, 然而, 国内的脱硫催化剂及其脱硫脱氰技艺仍然在探究中。

进入 20 世纪 90 年代, 国内焦化单位不断引进, 氨-硫化氢循环洗涤法、苦味酸 FRC 法、真空碳酸盐法等脱硫技艺, 同时通过湿式氧化脱硫技艺为根本, 研发出各种切合国内实践的煤气脱硫脱氰技艺, 比如: 酞钴铁类催化剂法、双核酞菁钴磺酸盐催化剂法、聚酞菁钴磺酸盐法、聚酞菁钴磺酸盐-苦味酸法、酞菁钴络合物法等。

2 焦炉煤气湿法脱硫脱氰技艺原理概述

焦炉煤气脱硫脱氰方式基本原理区分为干法与湿法两类型。伴随着科学技术水平持续提升, 焦炉煤气脱硫脱氰技术已有 50 多种, 通常被使用的也有十几种。

基于此, 势必要全方位了解煤气脱硫脱氰技艺原理与特性。

在各种各样脱硫脱氰技艺中, 湿法脱硫融合了各种脱硫技艺优势, 化解了过往脱硫脱氰技艺中的不足之处, 利用液态脱硫剂清除焦炉煤气当中的硫化氢与氰化氢。其在脱硫塔中, 焦炉与液态脱硫剂混合形成化学反应, 其脱硫脱氰成效极高。要想取得反复使用液态脱硫剂, 则需实践生产中, 利用吸收-解析、吸收-再生结合技艺。

湿法脱硫脱氰进程具备湿式氧化、化学与物理吸收、物理化学吸收等, 当中湿法氧化为借助碱性液态脱硫剂与煤气形成化学反应形成含硫化合物, 随后经过催化剂再生, 把含硫化合物当作副产品替换回收。湿式氧化技艺呈现出成效极高, 且无二次污染, 脱硫剂能再生及其费用投入小等优势。通过优化湿法脱硫技艺完全达到环保指标。

3 主流煤气湿法脱硫脱氰技艺对比解析

3.1 塔-希法脱硫脱氰技艺原理及其特性

此技艺重点使用塔卡哈克斯-希罗哈克斯废液处置设置, 碱来源煤气当中的氨。通过吸收塔顶端喷淋吸收液, 利用填料进入吸收塔底端; 在填料外表面, 焦炉煤气和吸收液混合, 氨硫化氢及其氰化氢被吸收之后, 通过冷却其到达氧化塔下端, 跟进入的空气产生氧化反应, 氧化液进入吸收塔, 绕过顶端喷涂外出, 进而创建循环反复的脱硫脱氰系统, 当中极少数通过氧化吸收液到达湿式氧化装置; 在 273°C 、 7.5MPa 情况下应用氧化还原方式把硫代硫酸铵、硫氰酸铵转变成硫酸和硫铵, 反应塔上端给出的硫铵母液通过冷却流入反应液槽, 随后经过泵被送到硫铵装置, 传递的高温气体与希罗原料也换热之后, 通过气液分离器

排气清洁之后送入回收塔,分解出来液体经过第二气液分离器实施二次分离,液体用泵被送到吸收塔下端被当做补充水,气体送达排气洗净塔。

此外,此技艺集中呈现出下述特性:第一,脱硫脱氰成效非常好,碱来源于煤气当中氨。通过处置之后,焦炉煤气当中硫化氢与氰化氢含有量显著下滑,分别降低到 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 与 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 之下。第二,氰化氢与吸收液当中氢氧化铵反应形成硫氰酸盐,经过湿式氧化方法把其替换成硫酸铵,随之被送到硫铵装置中,其硫铵生成数量对比其他技艺硫铵产量大约多出 10%。第三,经过控制硫形成量能够保证不析多出的单质硫,从而高效规避管道拥堵,技艺非常成熟。第四,脱硫废液处置简单,占地面积小,针对装置与材料有非常高需求,投入费用较大。第五,要准备大量吸收液与空气,能源损耗更大,处置脱硫废液需非常高的操控压力。第六,催化剂需进口,基于此,绝大多数焦化单位不会采取此技艺。

3.2 单乙醇胺脱硫脱氰技艺原理及其特性

单乙醇胺技艺原理为低温环境下借助 15% MEA 溶液吸收煤气当中的硫化氢与氰化氢及其二氧化碳。尤其在高温处境下分解反应液,形成酸性气体当做加工硫酸,随后被用在硫铵装置。脱离萘、氨、苯后焦炉煤气在脱硫塔当中与 MEA 溶液混合,当中硫化氢与氰化氢、少数二氧化碳吸收干净,且吸收富液通过富液滤器、换热器换热,在解析塔与蒸汽混合蒸出吸收富液当中绝大多数硫化氢、氰化氢与二氧化碳等酸性气体,剩余溶液是贫液,通过闪蒸之后二次再使用。酸性气体通过冷凝处置之后,在解析塔下端气液分开,获得酸性气体能够有利于硫酸加工。而 MEA 此进程中出现变质,要想确保处置成效,则提取 1% 至 3% 实施再生,形成单乙醇胺蒸汽及其再沸器形成蒸汽当作解析汽源,如何预防管道拥堵,则需将再生器当中的杂质实施沉解析析,清理干净残渣之后溶液能够二次使用。单乙醇胺法脱硫脱氰成效极佳,占据面积小,费用投入少。

3.3 FRC 脱硫脱氰技艺原理及其特性

此技艺触媒是苦味酸,吸收液是氨水,当焦炉煤气与吸收液混合之后,当中硫化氢与氰化氢被吸收,具有硫化氢、氰化氢的反应液通过再生塔顶部与空气融合之后实施氧化再生。通过再生处置反应液冷却之后,被传送到脱硫塔二次使用,要想确保吸收液当中盐类浓度,避免出现反应液当中硫磺集中,则要分

解当中硫浆,把分解之后反应液凝缩之后加工成硫浆传送到硫浆储槽供硫酸装置中应用。苦味酸让硫氢根 HS 氧化形成元素 S,进一步将溶液重新拥有吸收硫化氢技能。当硫化氢、氰化氢与氨被吸收氧化获得 S、硫氰酸铵 NH_4SCN 、硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硫代硫酸铵 S_2O_3 且慢慢积聚。当盐类浓度过大则降低了溶液中的游离氨,分析出 S 单质及其硫化物会拥堵管道,干扰到了吸收液的吸收效率。

基于此,务必科学操控吸收液当中的 S 及其盐类浓度。然而, FRC 脱硫脱氰技艺呈现出下述特性:第一,此技艺拥有优良的脱硫脱氰成效,碱来于煤气当中的氨。第二,催化剂影响下,硫化氢转变成了浆液方式单质 S,存储便捷,当硫酸装置发生问题时,不会干扰处置成效。第三,处置实践中形成盐类能经过浓缩、分离、燃烧与吸收等环节消除。

3.4 AS 脱硫脱氰技艺原理及其特性

此技艺当中碱来源于煤气中的氨,也不用增添催化剂,通过技艺处置之后硫化氢含有量能下降至 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。然而,此技艺吸收富液需实施解析处置,则要针对脱出氨、酸性气体实施除氨、制酸处置,程序繁杂,能源损耗较大。AS 脱硫脱氰技艺为氨-硫结合洗涤的脱硫脱氰技艺,能配备硫酸、硫氢、硫磺、无水氨装置应用。

基本原理为采取氨水吸收硫化氢、二氧化碳,反应物与反应产物通过铁根离子、碳酸氢根离子、碳酸根离子、硫氢根离子、硫离子方式出现。参照实践状况确立焦炉煤气在吸收塔当中停留时长、温度、氨硫比值针对脱硫效率产生对应干扰。与其他脱硫脱氰技艺类同,此技艺通过全方位解析硫化氢吸收与反应液再生,而再生则要在脱酸蒸氨装置当中实现。

基于此,脱酸效率、贫液构成、蒸氨废水等标准跟装置操控有着必然联系,所以再生为 AS 脱硫脱氰技艺主要环节。脱硫效率与 AS 脱硫脱氰装置效率有一定关联,干扰脱硫脱氰效率主要原因为煤气初冷温度、氨硫比、富液当中焦油含量、脱酸贫液组成及其脱硫塔喷淋密度。

目前,国内使用 AS 技艺的焦化厂吸收塔当中入口煤气当中硫化氢含有量小于 $6\text{g}/\text{m}^3$,外出口煤气当中硫化氢含有量一般小于或等于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

当前,AS 法脱硫脱氰技艺的缺陷有待进一步化解。第一,拥堵缺陷,在解析氨、回收硫实践中,尾气管路极易拥堵,管路内经常汇集固态物体,占据管

道截面积的 1/3; 第二, 侵蚀缺陷, 不一样焦化单位煤气净化工艺流程有所不同, 发生侵蚀的位置也有区别, 但集中出现在初冷器、氨水管道、蒸氨塔、脱酸塔塔顶气相管等位置; 第三, 脱硫效率不佳, AS 法脱硫脱氰成效是 85% 至 90%, 在吸收塔入口位置硫化氢含有量大于 $6\text{g}/\text{m}^3$, 外出口煤气中硫化氢的含有量大于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3.5 HPF 法脱硫脱氰技艺原理及其特性

此方法脱硫脱氰技艺主要是我国自己研发的, 通过氨作为碱源, HPT 为触媒。基本原理为把硫化氢替换成硫氢铵盐, 跟空气接触形成反应氧化成为硫单质, 随后在富氧处境下吸收液再生, 确保脱硫技能。再生实践中, HPF 直接影响了富液再生及其硫生成。同时 HPF 法脱硫脱氰技艺的脱硫盐类含有量增速非常慢, 形成废液数量不多, 反应液吸收硫化氢、氰化氢之后步入反应槽, 随后传递至再生塔再生, 然而, 干扰脱硫的主要原因包含: 第一, 吸收塔入口煤气温度停留在 25 至 300°C , 吸收液温度区间在 30 至 359°C ; 第二, 煤气当中焦油含有量不大于 $50\text{mg}/\text{m}^3$; 第三, 氨法脱硫本质是酸碱中和反应, 吸收液当中游离氨含量直接干扰到脱硫效率; 第四, 液气比提升能够增添传质面, 减少吸收液当中硫化氢分压差, 提高脱硫成效, 然而液气比超高, 不仅不能明显提高脱硫成效, 同时能耗损失增大; 第五, 通常氧化 1kg 硫化氢则需 2m^3 的空气; 第六, HPF 法脱硫形成盐类, 其则会损耗部分氨, 导致游离氨含有量下滑, 进一步干扰脱硫成效, 且盐类堆积造成管路拥堵, 结果则不能平稳运转, 最好副盐总质量浓度不大于 $300\text{g}/\text{L}$ 。

此外, HPF 法也有不足之处, 具体有: 第一, 脱硫成效提高至某程度之后无法继续提高; 第二, 脱硫装置产物是硫膏, 50% 纯度, 品质欠佳, 无法储存, 难于售卖; 第三, 脱硫废液无法处置, 因当中蕴含诸多无机物, 及其少数有机物, 需非常繁杂的获取装置。大多数焦化单位利用把废液加入煤焚烧方式实施处置, 有效降低副盐针对脱硫装置干扰, 长此以往, 势必提升后续净化装置工作量; 第四, 绝大多数焦化单位再生塔顶部、下端废弃物通过净化直排空气中, 会给环境带来破坏。

3.6 NNF 法及其优劣势

此方是 New NSEC Fumax 英文简称, 其具体为由焦炉煤气当中持续清除硫化氢与氰化氢, 将技艺当中形成的废液氧化燃烧充分解析之后, 回收利用浓硫酸

的封闭系统。尤其是将脱硫液当中的盐浓度把控在某程度, 却使其脱硫设施能借助普通碳钢来加工制作, 其可在价格低廉装置上不会出现废液状况, 且可保持较高脱硫效率的创新式湿式氧化方法。其跟 FRC 法技艺极为相似。

3.6.1 NNF 法技艺的优势

第一, 脱硫脱氰成效较高, 塔后煤气 H_2S 与 HCN 含有量直接降低到 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 与 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 之下。第二, 装置微型化, 设施主体从脱硫塔 1 座, 再生塔 1 座组成。无须预冷塔。经过探究研发再生塔里面结构及其氧化用空气混合器获得了再生塔高度只有吸收塔的 1/4 上下。第三, 需要催化剂苦味酸与价格低、易获得, 同时耗能少。

3.6.2 NNF 法技艺的劣势

第一, 苦味酸为易爆危险用品, 运送储存有一定难度; 第二, 浆液焚烧干接触法制浓硫酸焚烧时且氨受到损坏, 通过脱硫之后煤气当中氨则损耗 25%–30%; 第三, 技艺程序较长, 占地面积大, 投入大。制酸尾气处理费用支出成本高。

4 结论及经济性分析

经过比较解析得出结论, 塔-希法、FRC 法、MEA 法的脱硫成效极高, 但在前提费用投入大。结合当前煤化行业进入瓶颈期, 焦化单位势必要严格把控费用投入, 减少能耗, 经济效益才能最大化。因此主推费用投入低的 FRC 法脱硫脱氰技艺。通过生产实践应用, 改造后的焦炉煤气湿法脱硫脱氰不管是设备维护费用还是原料消耗, 以及相关环保装置费用支出上, 优势明显, 实现了企业降本增效的总体目标。

参考文献:

- [1] 吴恒奎, 李金凤, 丛巍. 脱硫废液和石膏制酸过程的稀酸量控制及利用 [J]. 化工管理, 2021(26):75-76.
- [2] 王贵. 焦炉煤气脱硫技术进展与分析 [J]. 煤化工, 2021,49(04):57-61.
- [3] 许贤德, 周长亮, 王大利, 贾海峰. 焦炉煤气脱硫脱氰工艺进展及展望 [J]. 当代化工研究, 2021(16):139-141.
- [4] 朱珂伟, 朱斌鹏, 余雪峰, 王静松. 焦炉煤气脱硫技术现状 [J]. 河北冶金, 2019(S1):18-21.

作者简介:

王思源 (1989-), 男, 河北唐山人, 本科, 工程师, 研究方向: 冶金动力。