

焦炉煤气脱硫技术进展与分析探究

梁福军（潞安煤基精细化学品有限公司，山西 长治 047500）

摘要：炼焦工业中焦炉煤气具有重要的作用，不仅能够作为燃料，还能作为化工的原料气。但由于焦炉煤气中含有一定的有害硫化物，所以在使用前需要进行脱硫。本文首先进行了焦炉煤气脱硫技术的分析，进一步探究了脱硫工艺的完善方法，最后对焦炉煤气脱硫技术的进展进行深入研究，旨在为提高焦炉煤气脱硫技术水平提供参考依据。

关键词：焦炉；煤气脱硫；脱硫技术；湿法脱硫

0 引言

为提高焦炉煤气的应用效果，需要最大程度降低其中的含硫量。通常情况下，焦炉煤气含硫化物中含有92%以上的 H_2S ，而 H_2S 作为有害物质，当其含量高于一定标准时，会大大降低钢铁的质量，与此同时，当进行合成氨的生产时，容易导致催化剂失效，并对设备进行严重的腐蚀。所以，在应用焦炉煤气前应做好脱硫，在提高煤气质量的同时，保证设备的腐蚀率降到最低，从而提高企业的经济效益和环境效益。

1 焦炉煤气脱硫技术分析

1.1 湿法脱硫

1.1.1 湿法脱硫原理

在焦炉煤气脱硫技术中，湿法脱硫主要是通过液体脱硫剂将煤气中的硫化氢进行有效的脱离。依据溶液的吸附和再生性主要分为四种方式，即物理吸附法、化学吸附法、湿式氧化法以及物理和化学吸附法。其中，湿式氧化法原理在于利用脱硫催化剂进行氧化还原反应，使得硫化氢被弱碱溶液吸收后立即氧化并形成单质硫有效的析出，确保吸收液能够再生。湿法脱硫方式在焦炉煤气脱硫中应用较为广泛，本质是将硫化氢进行氧化，形成单质硫。除此之外，物理吸附法、化学吸附法以及物理、化学吸附法应用在天然气与炼油厂煤气脱硫较多，无法直接回收硫磺，因此，在焦炉煤气中的应用较少。科学技术水平的提升，在原有湿法脱硫的基础上进行了一定的技术改良与创新，比如随着技术的进步，针对湿法脱硫改进及创新方法很多，例如FRC法、HPF法、OPT法、DDS法、AS法、ADA法、PDS法等。

1.1.2 湿法脱硫特点

对于湿法脱硫技术来说，其主要应用于规模较大的焦化企业煤气脱硫中。相较于干法脱硫，湿法脱硫中应用的催化剂需要根据实际情况进行决定。湿法脱硫中应用的脱硫剂包括前脱硫法以及后脱硫法。前脱硫方式是进行煤气脱硫过程中将硫化氢进行有效脱离，再进行气体其他化学物质的有效回收，以此来达到预期效果。与此同时，前脱硫技术能够最大程度的降低焦炉煤气中的 H_2S 酸性气体，避免设备发生腐蚀，减轻投资成本和设备的维护保养的费用。但存在脱硫精度较低以及二次脱硫成本较高等问题。后脱硫方式与前脱硫方式的不同之

处在于后脱硫方式应用过程中为确保气体碱度含量，需要用到碳酸钠，另外，脱硫塔需要多级进行串联。后脱硫方式脱硫标准相对较高，无需添加另外的干法脱硫装置，因而操作较为简单、快捷。因此，前脱硫方式能够有效降低硫化氢对机械的腐蚀程度，进而延长设备的使用寿命。除了上述两种脱硫技术外，在进行脱硫时多采用氨作为碱源，因此，无需再次加碱，氨能够有效控制脱硫液的pH值，使得pH值结果在8至9之间，保证结果符合预期。但该种方式仍存在一定的不足，即在进行脱硫后无法为城市直接提供煤气，因而，当为确保脱硫精度时，需要进行二次脱硫，而二次脱硫尽管能够保证精度，但却提高了设备成本与经济成本。所以，企业在实际的生产中需要依据实际情况选择合适的脱硫技术^[1]。

1.2 干法脱硫

1.2.1 干法脱硫原理

对于干法脱硫来说，其原理在于将氢氧化铁当作催化剂实现煤气的有效脱硫，将煤气中多余的硫化氢物质以固定床原理的方式进行脱离。该种方式操作简单，且脱硫精度较高，弊端在于一次可以处理的数量较少。通常情况下，干法脱硫中所使用到的脱硫剂有氧化铁、氧化锌、氧化铜、氧化钙、活性炭以及复合氧化物等。其中，最为常见的为铁系和锌系脱硫剂。

1.2.2 干法脱硫特点

尽管干法脱硫应用范围较小，但脱硫精度较高。干法脱硫能够有效将气体中的氢氧化铁进行去除。该方法的特点在于设备占地小，能够最大程度的降低前期脱硫成本，干法脱硫的效率较高，能够有效满足城市中煤气的供需。一般情况下，干法脱硫可分为箱式和塔式两种。不同的方式优势也并不相同，箱式设备占地面积较大，相较于塔式方式，箱式操作较为复杂，但在实际的脱硫过程中更容易更换脱硫剂且成本投入较低。塔式脱硫尽管占地面积较小，但设备成本投入却较高。

2 脱硫工艺的完善方法

2.1 煤气洗涤脱离

煤气洗涤脱离能够将焦炉煤气中的硫化氢有效分离，在进行洗涤煤气的过程中需要合理、科学控制脱硫剂的密度，明确气液比，从而保证脱硫能够完全发生反

应,达到精准脱硫的目的。为扩大表面积,保证脱硫剂和硫化氢能够完全反应,需要确保气液分布均匀的同时,使焦炉煤气与脱硫剂完全发生反应。在运用煤气洗涤法时,应与脱硫特点进行有机结合,提高脱硫工艺水平。通常情况下应调整好脱硫塔,保证脱硫塔有足够的填料,达到气液的有效分离。

2.2 脱硫剂再生

焦炉煤气在脱硫时,应保证脱硫塔中能够进行充分的化学反应,从而实现脱硫剂的有效再生,使得脱硫剂能够循环使用。需要注意的是,脱硫剂中的含硫量应控制在一定的比例中,再将PDS加入其中,实现硫的催化。使得脱硫剂能够更好的进行氧化反应,进一步提升脱硫剂的再生效率^[2]。

2.3 硫泡沫分离

再生槽的喷射氧化时会应用到再生硫泡沫,此时,应将硫泡沫从设备中进行有效的分离。通常情况下,硫泡沫分离多使用热加工的方式以及压力法的方式,上述两种方式可以分为连续法和间歇法两种。其中,压力法是指利用压滤机在高压条件下进行硫泡沫的分离,能够有效避免硫泡沫对设备产生腐蚀。

3 脱硫技术进展

3.1 PDS 法

PDS法脱硫是将 Na_2CO_3 或者 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 当作碱源,使用双核酞菁化合物作为催化剂的一种湿式脱硫工艺。PDS湿式脱硫工艺能够有效将煤气中的 H_2S 吸收完全,直到在溶液中形成 NaHS 或 NH_4HS 。同时将催化剂当作载氧体,在氧化完成后形成单质硫,实现最终的脱硫。当脱硫液进入脱硫塔顶部后,喷淋顺序由上至下,当焦炉煤气通过预冷塔后进入到脱硫塔的底部和脱硫液进行逆流的接触后,有效吸收煤气中的 H_2S 。与此同时,脱硫塔底部流出的脱硫液顺利进入到溶液循环槽中,通过循环泵进入到再生塔的底部,和再生塔通入的空气进行全方位的接触后,达到脱硫液的氧化再生。容器经过再生后利用液位调节器从再生塔顶循环至脱硫塔顶部。通常情况下,再生塔会有较多的硫泡沫产生,产生的硫泡沫会经过塔顶后流入到硫泡沫中,此时需要利用搅拌的方式进行澄清与分层,搅拌完成后,清液可再次流回溶液循环槽。PDS催化剂可以与 H_2S 实现氧化反应,该反应也称为自由基反应。由于PDS的催化性较高,因此,在适合的条件下,选用PDS法能实现较好的脱硫的同时,提高脱硫的效率。焦炉煤气在脱硫后 H_2S 质量浓度明显降低,小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。硫质量的总浓度浓度在 $280\text{mg}/\text{m}^3$ 到 $510\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。在产生颗粒较大的悬浮颗粒后即经过催化后形成的单质硫,单质硫不会对脱硫塔产生堵塞问题,能够有效的进行脱离。但同时,该种方式具有一定的弊端,即脱硫的效率稳定性较差。在脱硫的过程中极易受到温度、酸碱度以及PDS药剂浓度等因素的影响,同时由于该种工艺多用于脱离无机硫,因而无法脱离有机硫,具有一定的局限性^[3]。

3.2 HPF 法

HPF法脱硫是在PDS脱硫技术基础上的改进脱硫工艺。HPF法脱硫工艺是将煤气中的氨当作碱源,该种工艺为前脱硫工艺法。总体而言,HPF法脱硫工艺与PDS法脱硫工艺原理基本相同,两者的本质区别为催化剂的选择不同。HPF法脱硫工艺的催化剂多选择的是硫酸亚铁和双核酞菁钴磺酸盐的复合催化剂等。HPF法脱硫工艺多用于低硫煤炼焦炉的煤气脱硫中,属于较为普遍的湿式脱硫法。该种工艺的优势在于脱硫精度较高,且脱硫后的焦炉煤气 H_2S 质量浓度较低,每立方米的质量浓度小于 50mg 。硫质量的总浓度浓度在 $280\text{mg}/\text{m}^3$ 到 $510\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。由于在HPF法脱硫工艺中,应用的碱源为氨,因此,该种工艺运行成本较低,经济效益较好。不足之处在于若焦炉煤气含硫量较高且脱硫碱源为氨时,无法有效控制溶液的pH值,导致脱硫效率较低,极易发生焦炉煤气在脱硫后含硫量依然较高,无法进行后续的综合使用。

3.3 改良 ADA 法

ADA法脱硫工艺中应用到的催化剂为蒽醌二磺酸钠、脱硫剂为碳酸钠,脱硫速度较慢,硫容也较低。因而需要加入少量的偏钒酸钠,从而大幅度提高吸收与再生的反应速度。与此同时,加入酒石酸钾钠能够有效避免复合物沉淀,进而提高硫容。完善后的ADA法脱硫工艺也称改良ADA法。当焦炉煤气脱苯后会进入到脱硫塔的下部,实现塔顶喷淋吸收液的逆流接触。当煤气脱除 H_2S 后,煤气会通过泡沫分离器有效排出。脱硫液吸收 H_2S 后从塔底进入到反应槽中,使用泵送到再生塔下和送入的压缩空气一同上升。当脱硫液经过空气氧化再生后能够再次返回到脱硫塔中进行循环使用。此时,硫泡沫从塔顶流入到硫泡沫槽中,通过压滤机后得到相应的硫饼,硫饼最终可通过熔硫形成熔融硫。需要注意的是,硫泡沫槽清液需要进行循环利用。改良ADA法脱硫工艺属于后脱硫工艺,该工艺的特点在于脱硫精度较高,且脱硫后的焦炉煤气 H_2S 质量浓度较低,每立方米的质量浓度小于 30mg 。硫质量的总浓度浓度在 $280\text{mg}/\text{m}^3$ 到 $510\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。但改良ADA法脱硫工艺在反应过程中形成颗粒较小的硫磺,容易导致设备发生堵塞。加之焦炉煤气本身含有一定的氢氰酸,容易在脱硫过程中发生副反应,所以在应用该工艺时,应从系统中不断抽出一定量的脱硫残留废液,并进行有效处理后进行脱硫液的及时补充。对于脱硫残留废液来说,由于其处理比较复杂和困难,因此,企业在处理过程中多使用废液提盐的方式,废液提盐的方式存在消耗大、流程繁琐以及最终回收的硫代硫酸钠和硫氢酸钠经济效益差等弊端^[4]。

3.4 栲胶法

栲胶法脱硫技术现阶段应用也较为广泛。其中,栲胶主要是由植物的秆、叶以及皮通过一定时间的熬制而形成的,成分较为复杂。一般来说,栲胶法脱硫工艺可

以采取和改良 ADA 法脱硫工艺类似的流程,当气体从底部进入脱硫塔后,栲胶溶液在塔顶进行喷淋后使得两者进行充分的接触,吸收塔内 H_2S 后,能够和碱反应形成硫化钠,焦炉煤气经过脱硫后从塔顶流出。脱硫完成后能够经过塔底脱硫液流入到富液槽中,借助再生泵进行一定的加压,使其与再生塔中的空气进行有效反应,确保栲胶溶液完成氧化再生。再生后的脱硫溶液再生后能够进行循环使用,当硫泡沫进入到硫泡沫槽后,可使用硫泡沫压滤机进行相应的过滤,得到硫膏。栲胶法脱硫的优势在于栲胶价格相对便宜且不易发生硫磺堵塞等问题,相较于改良 ADA 法脱硫工艺来说,栲胶溶液组成较为简单,所以当前应用较为普遍。对于栲胶法脱硫来说,其既能够有效应用于前脱硫工艺,更能应用于后脱硫工艺。栲胶法脱硫精度较高,且脱硫后的焦炉煤气 H_2S 质量浓度较低,每立方米的质量浓度小于 50mg 。硫质量的总浓度浓度在 $280\text{mg}/\text{m}^3$ 到 $510\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。

3.5 真空碳酸钾法

真空碳酸盐法脱硫工艺是指用质量分数 2% 至 3% 的碱液将煤气中的 H_2S 进行有效洗涤,再利用空气吹出一定的 H_2S ,从而达到溶液再生的目的。真空碳酸钾法脱硫工艺流程主要是指将焦炉煤气送入到脱硫塔的下部,有效吸收塔底的贫液,填料顶部喷洒适量的贫液,保证煤气能够全方位的与贫液进行接触,所吸收的气体主要包括 H_2S 和 CO_2 。为提高脱硫的水平和质量,需要在脱硫的塔顶设置一定的碱液吸收段。溶液吸收酸性气体后能够顺利从脱硫塔的底部进入富液槽中,在经过换热器进入到再生塔的顶部,再生塔具有一定的真空性,再生塔底部的再沸器多选择蒸汽作为热源。在加热和真空的条件下,脱硫所产生的钾盐能够有效得到分解,使溶液获得再生。再生后的溶液经过换热和冷却后能够进行循环利用,而酸性气体可以通过后续的装置进行有效的处理。对于真空碳酸钾法脱硫工艺来说,常常应用于后脱硫工艺中。真空碳酸钾法脱硫工艺在初期应用是脱硫效果并不好,每立方米的质量浓度小于 180mg 。硫质量的总浓度浓度在 $480\text{mg}/\text{m}^3$ 到 $610\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。但工艺的逐步改进和完善,真空碳酸钾法脱硫工艺的脱硫精度也随之提升^[5]。

3.6 物理吸收法

当前,近年来,焦化产业在焦炉大型化、生产产业园区化的影响下,焦炉煤气的应用范围和规模效应也有所增加,本文所阐述的多种脱硫技术所应用到的设备占地面积不断增加,但整体脱硫效果较为一般,使得后期的焦炉煤气综合利用以及烟气脱硫的生产成本、经济成本投入不断增加。所以,应选择更为新型的工艺技术作为焦炉煤气脱硫的主要方式,甲醇吸收 H_2S 工艺引入焦炉煤气脱硫能够大大提高焦炉煤气的脱硫精度。能够在低温条件下实现甲醇对 H_2S 最大溶解度将煤气中的硫杂质进行有效的脱离,该种工艺方式在脱离 H_2S 时不会发生化学反应,因而属于物理吸收法。不同气体在甲醇中

的相对溶解度(如表 1 所示)。当焦炉煤气的含硫质量浓度在 $6\text{g}/\text{m}^3$ 至 $15\text{g}/\text{m}^3$ 左右时,此时进入低温甲醇装置,首先需要利用较少的含硫甲醇溶液进行洗涤,将油类杂质进行有效去除。其次,进入到脱硫塔后,使用再生甲醇将硫进行吸收完成后期的脱硫进行综合利用。最后将含油的甲醇送到回收装置中,使用萃取的方法使轻油和甲醇进行分离,其中甲醇可进行循环使用,轻油则可以作为产品进行存储。含硫酸性气体通过再生后送入回收装置能够有效进行循环再利用。低温甲醇吸收法为后脱硫工艺法,低温甲醇吸收工艺的煤气净化度较高,每立方米的质量浓度为 2mg 。硫质量的总浓度浓度在小于 $6\text{mg}/\text{m}^3$,因而具有较高的环保效果。

表 1 不同气体在甲醇中的相对溶解度

气体	与 H_2 相对溶解度	与 CO_2 相对溶解度
H_2S	2560	6.1
COS	1600	3.8
CO_2	420	1.1
CH_4	10	-

4 结论

综上所述,对于焦化企业来说,受到环保因素的影响,在进行焦炉煤气脱硫时应重视脱硫效果、成本投入、碱源选择以及废液处理等方面的问题。以往的脱硫工艺多选为 HPF 法以及栲胶法等,上述脱硫方式效果较为突出的同时,投入的资金成本也较低,加之能够获得较为可观的经济收益,因而应用也较为广泛。但同时,尽管干法脱硫效果较好,但仍存在脱硫剂更换频繁、操作费用高等问题,甚至会产生二次污染对环境保护产生不利影响,因此,若大规模使用,容易造成成本的增加。而低温甲醇吸收法脱硫工艺作为焦炉煤气脱硫的新工艺,不仅脱硫效果好,更具有良好的环保性,可以对企业的可持续发展起到了积极的促进作用。

参考文献:

- [1] 张方.一塔式焦炉煤气脱硫技术在安钢焦化厂的应用实践[J].河南化工,2021,38(10):41-42.
- [2] 张佳炜.焦炉荒煤气脱硫化氢技术开发与应用[J].化工设计通讯,2020,46(09):15-16.
- [3] 于明,周跃辉.高硫容低副盐脱硫技术在焦炉煤气中的研究与应用[J].河南化工,2020,37(07):42-44.
- [4] 叶圣.焦炉烟气脱硫脱硝余热回收一体化探析[J].当代化工研究,2020(11):53-54.
- [5] 陈国豪.焦炉煤气湿法脱硫脱氯工艺进展[J].生物化工,2020,6(01):154-157.