

焦炉煤气脱硫脱氰技术与优化研究

杨玉石 (山西天脊潞安化工有限公司, 山西 长治 047500)

摘要: 煤气脱硫脱氢工艺在我国发展历程较长, 本文主要针对当前焦炉煤气脱硫脱氰技术进行了分析, 其中主要介绍了湿式吸收法和湿式氧化脱硫法, 并且对以上两种方法的原理和进展进行探究。后续针对以上两种方案中的弊端进行研究, 以此改善焦炉煤气脱硫脱氰技术的发展。在焦炉煤气脱硫脱氰技术中涉及到了以下几个回收工艺过程: 硫磺回收、WSA 接触法制硫酸、克劳斯炉生产硫磺、硫氰酸盐和硫代硫酸盐的提取、昆帕库斯法制浓硫酸、希罗哈克斯法制硫酸铵。通过以上流程分析出最具有优势的方法, 并且针对设备和技术做出严格开发, 后续在废液处理方面也需要进行严格处理, 确保煤气脱硫脱氰技术的质量和工作效率。

关键词: 焦炉; 煤气脱硫脱氰技术; 湿式吸收法; 湿式氧化脱硫法

焦化产业是我国产业链中的重要组成部分。在炼焦原料中, 重要的组成部分是煤, 煤自身含有五种元素, 在元素中硫元素可以分两种形式出现, 一种是有机硫一种是无机硫。煤料由于质量的不同, 自身含硫量也会发生一定改变, 如果是干煤, 硫的含量会在 5% 左右最高不会超出 1.2%。煤料在成焦过程中会有 30% 的硫进入到煤气循环中, 在煤料当中 95% 的硫会以硫化氢的形式存在。在煤气当中硫化氢的浓度在每平方米 4g 左右, 最多不超过每平方米 10g, 同时煤气当中还会有氰化氢, 氰化氢的含量每平方米可以含 1g 左右。因此煤气在使用之前需要进行净化, 净化过程中硫气体的高腐蚀性对设备和工艺的选择都会造成一定的影响, 甚至在燃烧后此类元素对于周围环境也会造成影响, 并且整体影响力度较大, 所以施工人员需要对煤气中所涵盖的硫元素和氰元素进行净化处理。在煤气脱硫脱氰工艺原理分析过程中, 副产品回收技术对整体技术实施优化具有帮助作用, 并且还可对其进行新技术的开发。

1 焦炉煤气脱硫脱氰工艺发展概述

目前我国煤气脱硫脱氰技术在煤气净化工艺的基础之上被建设, 在二十世纪七十年代, 我国很多焦化企业的净化工艺应用了原苏联的配套工艺流程, 同时在应用过程中无需装置脱硫设备, 因此尽可以对氨进行回收。在二十世纪八十年代后, 煤气净化技术得到了优化, 大型企业应用了各类脱硫工艺。我国大部分的焦化企业一直停留在氢氧化铁干法阶段, 很多焦化企业由于没有脱硫装置, 在施工过程中仍然处于摸索阶段, 此过程一直持续到九十年代初, 后续我国才引进了较为先进的技术。湿式氧化脱硫技术在原有原理的基础之上, 融入了新技术内容, 因此也推动了我国焦化企业发展。当前脱硫脱氰工艺一般会被分为三个流程。

2 焦炉煤气脱硫脱氰的方法

当前, 常用的焦炉煤气脱硫脱氰方法具有很多种, 不同种类的方法特点以及应用存在不同。具体如下:

2.1 TH 法

此类方法利用了煤气中氨为碱源和各类催化剂的支

持, 以此确保氧化法脱硫脱氰工艺的效率, 此过程由两个部分所组成, 首先是脱硫脱氰工艺的实施, 其次还需结合废液处理方式对其进行深化。在高温高压的环境下, 废液中会含有以下元素: 氨水、硫、硫氰酸铵。

以上各类元素彻底被氧化后会形成此类工艺所需的内容, 在通过此项工作让其达到脱硫脱氰的目的, 在此过程中最重要的过程是硫铵的生产阶段。此类脱硫脱氰的方法效率较高, 相对过程较为简单, 并且操作中所形成的费用较少, 整体硫铵产量较多, 后续所形成的蒸汽耗量较少。处理装置在高温高压的背景下, 腐蚀性会逐步加强, 所以对于设备的要求较高, 整体设备的投入资金较多。

2.2 HPF F 法

此类方法主要利用焦炉煤气中的氨作为吸收剂, 利用其他元素作为催化剂, 以此进行湿式液相催化氧化脱硫脱氰工艺, 此时催化剂自身的活性较高, 并且具有高流动性的特点, 可以在煤气流动过程中的氧和氰进行处理, 催化剂的使用也可以降低设备和管道堵塞的问题。在实际的运行过程中, 脱硫液中涵盖了盐类物质, 此类物质自身积累速度较慢, 后期所形成的废液较少, 因此可以将其应用在脱硫脱氰废液处理工作之中。通过实践, 配煤废液中含有盐类, 在室内温度升高时, 可以分解出大部分气体中的元素, 但是各类元素很少可能与焦炭之间发生反应。废液中的元素在高温运转过程中会受到各类因素的影响转化成为其他元素, 此类元素在进行 HPF F 脱硫脱氰时, 不能对硫含量较高的气体进行有效处理, 所以整体工作质量较差, 回收率也不达标^[1]。

2.3 AS

此类方法主要是对煤气进行洗氨和脱硫工作, 在脱硫富液中加入蒸氨内容二者的融合形成了我国当前最为典型的湿式吸收法脱硫工艺。此类方法在煤气中可以循环去除煤气中的硫化氢和氰化氢。同时在实际工作不涉及到各类催化剂内容, 并且在处理过程中也会处理掉其中大部分的铵盐。此项技术的脱除效率较高, 主要原因是脱硫液中含有大量的游离氨, 并且游离氨的含量可以

通过脱酸塔中的物质进行控制。此类脱硫脱氰方法在使用时无需经过多个环节,整体工艺在实施后不会产生大量的废液因此不存在二次污染。但是此项技术在使用时腐蚀性较强,所以对于设备的要求较高,整个系统在低温的情况下进行操作,所以水耗较多,处理效果一般,因此此类方式更适合大型企业进行使用。

2.4 FRC 法

苦味酸、三硝基苯酚法是湿式氧化脱硫脱氰技术中可以高效回收硫磺最有效的一种施工方案,此类方法在应用时结合了三种高效脱硫脱氰方式,所以简称为 FRC 法。此类方式在煤气的脱硫脱氰工艺中氨为碱源,苦味酸发挥催化剂的作用,此类方式进行脱硫脱氰时整体效果较好,在净化后整体质量较高。其中此类方法中使用的催化剂价格较为便宜,并且整体工艺在使用时费用较低,对于环境和空气污染力度较小,所以可以防止二次污染问题。但是苦味酸属于易爆炸危险品,所以运输要求较高。一旦在运输或者储存过程中出现了爆炸情况,那么所造成的影响力度和经济损失将不可估量。

3 生产过程中出现的问题

氰化氢的分解装置一共分为两部分,一部分是氰化氢分解器,一部分是预热器。此类设备的主要目的是为了分解氰化氢,并且在分解过程中还应该确保设备不被腐蚀,并且在分解的过程中还应该满足消除氰化氢毒素的需求。在预热器中,酸气会被煤油加热到 160 度,分解工作需要空气和水蒸气,将其共同混入设备内部,在添加适当的催化剂让其产生催化反应,在此过程中会出现各类的问题,具体内容如下:首先在氰化氢分解过程中催化剂因为设备的特殊性可以会造成堵塞,一旦堵塞催化剂就会降低自身效果。其次如果选择更换催化剂,在催化剂进入到设备之中很有可能会导致中毒和窒息问题,因此更换催化剂的危险性较大,后期也很难进行无害化处理,必然会造成大量的环境污染问题。再次是催化剂消耗过快的问题,焦炉煤气一旦不能进行脱硫脱氰工作企业的生产就会发生变化,甚至还会造成停产问题。最后催化剂成本较高的问题,每年企业进行脱硫脱氰工作时,所消耗的催化剂在 60 万元以上,综上所述,不难看出此项工艺中催化剂的问题较为严重,并且长时间出现问题,还会影响到正常生产工作。

4 煤气脱硫脱氰工艺原理

我国焦炉煤气湿式催化氧化法脱硫工艺一般在实施时都会涉及到催化剂内容,当前我国催化剂可以被分为两种,一种是活性基团转化类催化剂,另一种是磺化酞菁钴催化剂。第一种催化剂通过变价离子催化,第二种通过自身所携带的原子氧进行氧化反应,后续形成在反应以此满足脱硫脱氰需求。湿式吸收法逐渐建立在吸收的理论基础之上后利用煤气混合物将其内部各类物质通过洗手液进行不同程度的溶解,以此实现溶解分离,后续再利用酸性气体,在碱性溶液中将温度降低,再通过

加热脱硫富液,去除氰化氢中的酸性气体。湿式氧化脱硫脱氰工艺与湿式吸收工艺脱硫单元操作之间大部分工艺相同,但是再生工艺之间存在一定差异性。在脱硫富液再生后,空气中的氧气和催化剂会产生反应,并且形成单质硫,结合煤气中的酸性气体,处理单质硫。氧化还原反应需要在吸收塔内进行,在标准电极电位的基础之上,形成单质硫,通过碱性条件催化剂携带氧气让其在脱硫富液中再生,此时氧气可以进入脱硫塔中将为变成单质硫的元素转化成为单质硫,然后对其进行脱除处理^[2]。

5 煤气脱硫脱氰副产品回收技术

5.1 富液空气催化氧化产生单质硫

再生塔中脱硫富液中涵盖了氧气和催化剂,并且在两类因素的催化下,让其形成悬浮的单质硫,单质硫从再生塔中出来后质量可以达到 10% 左右,同时硫泡沫也会进入到相应的槽中,此时初步分离工作完成。后续进行固液分离工作,此项工作最终还涉及到了脱水环节,固液分离之后,可以得到还水量 40% 的硫,此时硫体中仍然存在一定的水分和杂质,所以还需通过熔硫釜熔融从而剔除杂质,后续将其冷却最终形成硫块。

5.2 WSA 接触法制硫酸

脱硫脱氰富液在加热处理后,会产生大量的酸性气体,此类气体会被一同送入制酸系统之中。此类制酸工艺的基本原理有效利用了酸性气体在燃烧过程中形成其他气体的原则。并且在通过催化剂的转化,让其最终可以与燃烧过程中的水蒸气发生反应,以此生成气态的硫酸,将其冷却后形成液态硫酸物质。此项工艺主要通过酸性气体燃烧为后续工作做出铺垫,在此过程中也涉及到杂气的处理,同时最终对于热能还需要进行回收工作,因此步骤较为复杂,但是生产质量较高,质量指数可以达到 98%,同时此项工艺还可以与脱硫工艺配套进行使用^[3]。

5.3 克劳斯炉(SCL)生产硫磺

一般脱硫装置需要利用真空泵进行操作,真空泵主要的目的是为了输送各类酸性气体,将其引入克劳斯炉,在炉内酸性气体会发生燃烧反应,同时还会与其他元素产生反应,最终形成单质硫。此项工艺在使用时 also 需将其应用配套设施,才可发挥出相应的作用。

5.4 昆帕库斯法制浓硫酸

此类方式是 FRC 法的重要组成部分。此类方式中应用的脱硫后富液一般是氨源,此类溶液是单质硫或者硫氰酸铵,在浓缩后,应用在反应炉内会加快燃烧,同时严重还会导致炉内高温破裂,从而导致废弃气体排出,因此需要催化和氧化基础的支持,将其二价硫化物氧化成为三价硫化物,后利用强度强的硫酸将其吸收,以此得到高浓度的硫酸物质,最终将其得出物质送往硫酸铵流程阶段进行后续流程转化。

5.5 希罗哈克斯法制硫酸铵

在高温高压环境下,氧化塔中脱硫所形成废液会出现铵盐物质和硫酸铵,此类物质会共同进入硫铵工段最终生成硫酸铵。因此为了得出想要物质,需要在此方式应用的过程中融入塔卡哈克斯法共同应用,以此对应用过程中所形成的废液严格处理,并且保证废液处理后排出液体不对周围环境造成影响。

5.6 氰酸盐和硫代硫酸盐

在此项工艺进行时,硫氰酸盐和硫代硫酸盐溶于水以后所形成的盐分具有一定差异性,后续还需要通过高温对其进行蒸发,以此提高浓度,再对温度进行冷却,充分达到提纯的目的。举一个例子,比如说用碳酸钠吸收液进行湿式催化养护脱硫脱氰工作,在反应后,富液催化剂的浓度会随之下降,其中富液中所含的各类与酸有关的内容都会随着温度的变化而不断变化,因提取时间也需得到严格控制,在此过程中还需通过过滤去除法对其中杂质进行过滤,后续结合结晶分离,降低温度让其形成饱和状态,以此提取出所需物质^[3]。

5.7 废液燃烧法

废液焚烧法我们也可以将其称之为还原热分解法,前期需要蒸发脱硫浓缩液,并且将其喷入炉内火焰中,确保火焰温度达到1000度。举一个例子在碳酸钠碱源浓缩液受热分解过程中,硫会以硫化氢的方式出现,并且还会被钠元素还原成为碳酸钠和硫化钠。此时将其应用在焚烧炉内,在冷却后水蒸气和废气同时进入分离器中,在冷却后吸收塔可以吸收硫化氢,以此排除废气。如果此时出现了未燃烧完全的可燃气体被重新送回炉内进行进一步的处理。

6 优化意见

6.1 工艺选择

煤气脱硫工艺虽然与脱氨工艺之间存在一定的共性,但在细化内容之中二者还是存在一定差异性。在使用T-H法脱硫时需要结合希罗哈克斯法脱硫工艺进行工作,两个方法融合会形成结晶,此类结晶形成时,需要采用硫铵脱氨来进行操作,不能选择其他的方式进行脱氨工艺。因此在工艺选择时,如果一项工艺不能满足实际需求则需融入第二项工艺对其进行支持,以此达成相应的需求^[4]。

6.2 设备技术开发

技术开发问题主要包括以下几个开发内容,首先是塔设备的开发工作,尽可能让设备满足催化剂的使用。再生塔空气分布装置的研究设计,需要增强设备与空气的混合效果,以此提高再生率,同时塔盘也需要进行研发,尽可能缩小塔径,减少占地面积。在填料方面也要作出优化,尤其针对内件,提高传动力,提升整体操作效率的同时还应该降低压降。在催化剂设计方面应该尽可能应用动力学公式,活化能越低氧化的速度越快,因此催化剂应该在工作过程中满足活化能需求。成本需要

得到控制,在催化剂使用量方面也应该逐步减少。

6.3 废液资源化处理

当煤气中脱硫脱氰工艺中会形成大量的废液,废液的处理一般均采用盐法技术进行支持,在此过程中会涉及到脱色吸附处理过程,此过程需要大量的脱色材料,此类材料会造成资源的浪费和环境污染问题,因此此类问题需要得到改善,并且在工作的过程中还涉及到了运行问题,一般很难找到合适的吸附材料,整体再生回用措施较为陈旧,此项工作需要与市场接轨,尽可能满足实际需求,并且达成工业级别要求。在纯度方面应该提升硫氰酸盐和硫代硫酸盐的经济增长点,在资源化处理工艺中对于设备的要求较高,所以投资较大,并且此类工作也有一定的缺点,所以在工艺选择方面需要结合实际情况并且针对特点作出合理选择^[5]。

7 结论

综上所述,焦炉煤气脱硫脱氰主要的工作目的是对煤气进行净化处理,属于工艺单元的一种,其中技术的可行性和经济合理性,是脱硫脱氰技术工艺选择的关键因素,并且焦炉煤气脱硫脱氰技术需要针对煤气实际情况选择适当的方式进行施工以此提高煤气脱硫脱氰的效率。在此过程中废液资源的回收工艺和途径是促进企业经济效益的关键,同时也是降低此项工作造成污染的关键因素。在煤气脱硫脱氰工作结束后,煤气可以在焦炉煤气输送中满足实际的硫化氢标准,以此降低硫化氢对于环境所造成的污染,所以相关工作人员在脱硫脱氰工作中应该按照需求合理选择工艺进行操作,适当平衡经济效益和环境效益之间的平衡点。在我国环保理念不断推行下,优化技术是推动我国煤化工企业走可持续发展道路的关键因素。

参考文献:

- [1] 钱虎林,曹先中,邓成豪,等.活性焦脱硫脱硝技术及其改性方法研究进展[J].煤化工,2021,49(05):82-85.
- [2] 王睿,王连勇,崔家新,等.燃煤烟气同时脱硫脱硝技术研究现状[C]//第十一届全国能源与热工学术年会论文集,2021:26-34.
- [3] 王淦,王少权,陈招妹,等.高性能脱硫脱白技术在水泥超低排放中的应用[J].水泥,2021(06):41-44.
- [4] 刘俊逸,张晓昀,李杰,等.工业烟气脱硫脱硝及一体化新技术的研究进展[J].应用化工,2021,50(08):2297-2302.
- [5] 周荣,胡荣祥,吴建,等.玻璃熔窑烟气除尘、脱硫、脱硝协同治理技术的筛选与评估[J].环境污染与防治,2021,43(04):481-485.

作者简介:

杨玉石(1975-),男,民族:汉,籍贯:辽宁省锦州市,学历:本科,现有职称:助理工程师,研究方向:化学工程与工艺。