

真空碳酸钾法焦炉煤气脱硫工艺优化与创新

● 赵惠冬



[摘要] 焦炭生产过程中会产生大量焦炉煤气,这些煤气中通常含有一定量的硫化氢、氰化氢以及氨气等物质,这些物质不但对人体有害,还会影响下游用户使用,因此需要对焦炉煤气中硫化氢、氰化氢等有害物质进行脱除。本篇文章阐述了真空碳酸钾气体净化技术在焦炉煤气脱硫领域的工艺特点、应用原理、操作步骤、关键调控参数以及技术特性等内容,并对工艺实际运行中遇到的难点进行剖析,以此提出相应的工艺改进和创新措施,以期为相关行业提供理论依据。

[关键词] 真空碳酸钾法;焦炉煤气脱硫;优化与创新

焦炉煤气(简称“焦炉气”)是将焦化煤炭在炼焦炉中进行高温干馏后,在产出焦炭及沥青产物的同时所生成的一种易燃气体。根据焦化用煤的品质及加工工艺的差异,1吨干煤可以产生300-350m³的焦炉气体。如果按照焦化工艺来看,1吨焦炭需要430m³的气体,2023年全国的焦炉气体产量将达到1970.4亿m³。焦炉燃气是一种重要的中、高热值燃气,其可燃组分含量高(90%),其中含有23%~27%的甲烷和55%~60%的氢,既能满足城镇生活需求,又能用作生产纯氢、合成氨和尿素的原料气;如:甲醇等,还可以在钢材中使用。然而,由于其通常包含5-8g/m³的硫化氢,并且其中还包含1.5-2.5g/m³的氰化氢,以及4-9g/m³的氨气,但是硫化氢(H₂S)是一种具有强烈毒性的有毒气体,它的燃烧产生的SO₂不但会对人体造成危害,还会与氰化氢、氨气等反应产生的NO_x等有害物质共同诱发酸雨。因此,无论使用哪一种方法,都需要对其进行脱硫脱氰处理,这对于减少空气、水质污染,强化环境保护,减少设备的腐蚀都有着十分重大的作用。

真空碳酸钾法工艺特点

以碳酸钾钠为原料,利用碳酸钠水溶液对烟气中硫化氢、HCN进行吸附,是一种湿法吸附技术。利用克劳斯工艺制备单质硫或单质硫的减压工艺,对该工艺进行了研究。中冶冶金科技股份有限公司结合国际上最新的真空钙钛矿法脱硫新工艺,并与国内高校院所开展了联合攻关,形成了一套全新的、具有独立知识产权的新型脱硫脱氰新方法,并在全国多家焦化厂推广使用;利用丹麦托普索(WSA)的湿

法(WSA)法制酸过程,对含有硫化氢、HCN等有毒有害物质进行了研究。

采用该技术对焦化烟气进行了脱硫和脱氰率的测定。(1)通过合理的工艺条件(气-液比、停留时间等),可以达到高含硫气体的脱硫效果。(2)KOH水(2KOH+CO₂=K₂CO₃+H₂O)是一种具有较高的催化活性、较高的反应速率和较高的脱硫率。(3)在富液再生中,利用减压脱附的方法,降低了系统运行的温度,并利用废气作为加热源,达到了节约能源的目的。减少了对材料的需求,大多数的生产装置都可以用碳素钢。(4)回收塔顶部脱附生成清洁的酸性气体,其中H₂S含量相对比较高,且后处理过程较为简便。(5)由于该体系氧气浓度小,运行温度低,所以副反应速率缓慢,产生的副盐如KCNS很小;该设备无需另建废水处理站,直接与残留的氨水混合后,再用蒸汽将其送入含氨污水处理厂。

案例分析

某地区MG的焦化烟气净化技术,与2×70孔7.63米(年产干全焦)的大容量2×70孔(年产干全焦)配套,其设计的脱氨、脱硫、脱氰工艺为喷淋式饱和器生产硫铵;采用真空碳酸钾法脱氰,采用克劳斯法制取单质硫技术。该项目采用德国乌德公司的设备进行基础设计,由中冶焦耐工程科技股份有限公司承担具体的设计工作,并对其他过程进行了具体的设计。真空碳酸钾法脱硫的煤气净化工艺流程示意图见图1。

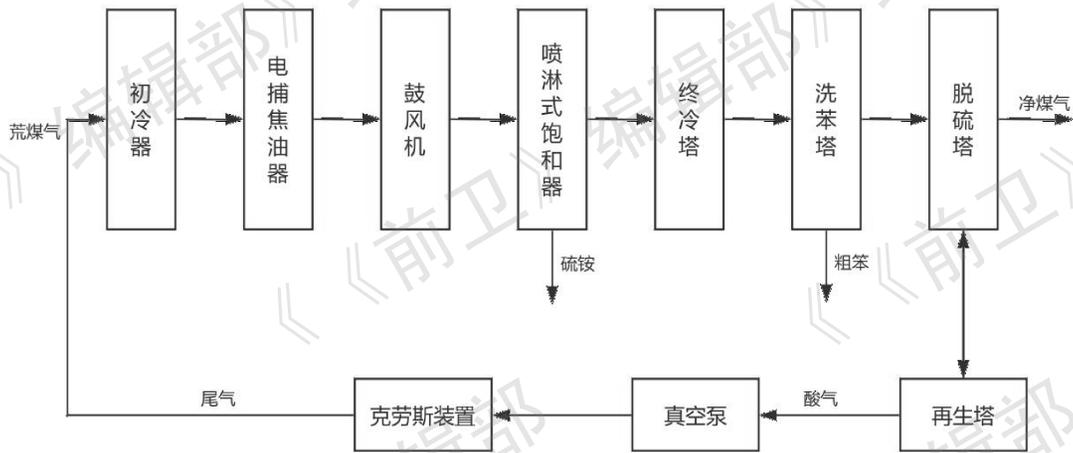


图1 真空碳酸钾法脱硫的煤气净化工艺流程示意图

Q 真空碳酸钾法焦炉煤气脱硫工艺简述

(一) 工艺流程

工艺流程图如图2所示。

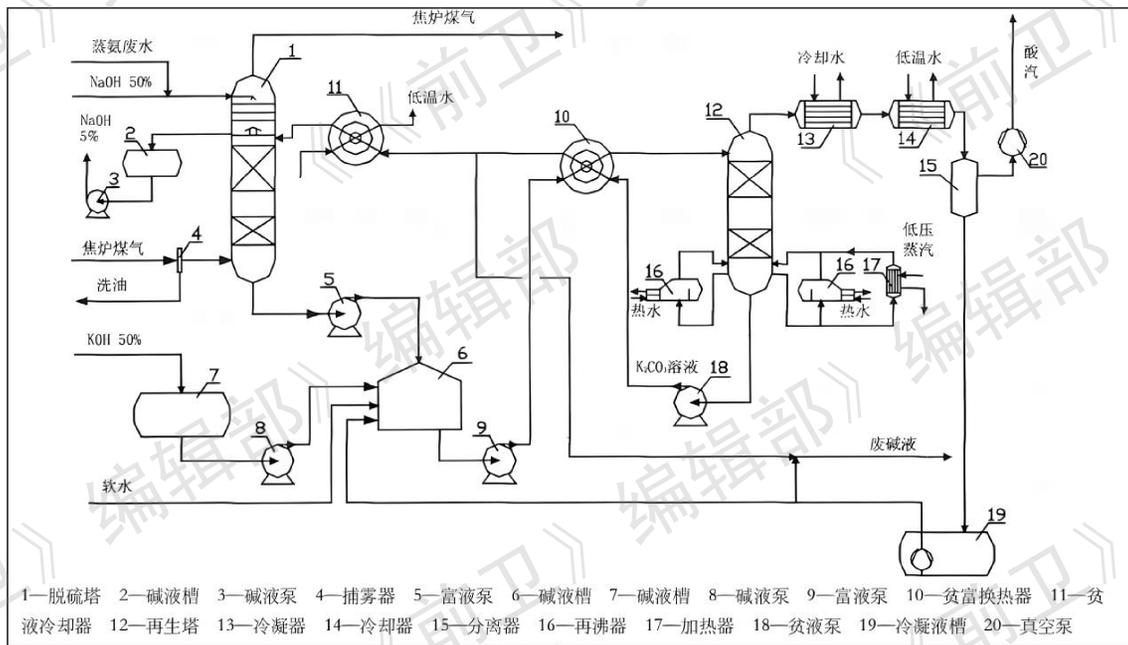
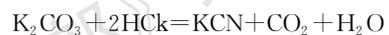
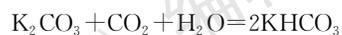
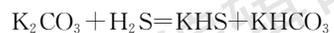


图2 工艺流程图

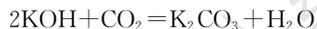
1. 发生在脱硫塔的反应

采用了一种新的生产方法——减压碳酸钾生产系统，该系统设置在粗苯回收工序之后，处于焦炉气精制过程的末尾。在经过洗苯塔的脱苯之后，将首先通过分离装置将从洗苯塔中携带的油分离出来，然后再通过脱硫塔的底部流到塔中进行脱硫和洗氰，气体进口的温度大约27℃，压力大约9kPa左右。在该装置的底部，以分析柱底部的贫液体(K₂CO₃)作为吸收剂，在其底部填充聚丙烯鲍尔环填充物，将贫液体喷射到聚丙烯鲍尔环填充物的顶端，然后将其从下

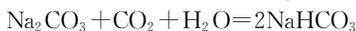
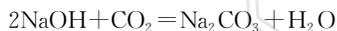
往上与贫金属液体反向接触，从而吸附酸性气体(如HCN、H₂S、CO₂)，其主要的反应包括：



在碳酸盐岩含量降低的情况下，适时地将KOH水加入富液池中，并与二氧化碳发生反应，形成碳酸钾；由此，碱性来源的浓度得以保持，下面的反应公式为：

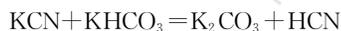


在脱硫塔的顶部增设氢氧化钠水清洗区，以提高脱硫脱氰率。在此清洗阶段，首先利用软水将 50% NaOH 溶液稀释至 5%，再将通过 K_2CO_3 溶液喷洒后的焦炉煤气中 H_2S (其浓度最后不超过 0.20 mg/m^3) 进行再去除，而清洗部分所用的碱渣将会被蒸氨塔中的氨气进行分解和固定，而净化后的烟气还可以直接供应给用户。该反应方程式：



2. 发生在解析塔的反应

从脱硫塔中获得的富含酸性气体的液体，通过泵进入到碱液循环池中，同时也将新鲜的 KOH、循环的真空冷凝液和一些软水输送到这个池中，在此池中，通过热交换器与从分析塔中排出的热贫液体进行热量交换，最后将酸液输送到分析柱的塔顶，进行分析再生。分析柱也采用聚丙烯鲍尔环材料，在 -80 kPa 、 60 摄氏度的真空条件下进行分析，富液与从分析柱底部升起的水气相接触，脱除酸物质，其反应公式为：



脱硫塔排出的含 H、HCN 以及微量 NH_3 和 CO_2 的酸气将通过冷凝式冷却器和分离器进行降温 and 脱水，再用一台带有专用燃烧室的克劳斯炉供单质硫或者直接供到制酸设备中制备硫酸。

3. 废液处理

在此基础上，将固硫液引入到生物反应器中进行生物降解。残炭水生物处理是指通过生物代谢来实现对污水中有机物的降解，其中包括 100 多个种类的高效分解细菌 (HSB)。该技术能有效地去除污水中的有毒污染物，能有效地去除高氨氮和 COD 浓度的污水，并能承受更多的污染物。

相对于其他污水处理方式，生化法具有处理量大、适用范围广、维修成本低的优点，但是，随着污水温度的剧烈变化，该技术的处理效率会受到很大的限制，通常需要 $20-40$ 摄氏度，并且受到污水的 pH 和污染物的含量等因素的影响，因此运行环境十分严格。

在国内，以活性污泥工艺为主，其中以厌氧 (A-O)、A-O-O (A-O-O)、A-A-O (A-A-O) 和短程 A-O (简称 A-O) 为代表 (简称 A-O)。A/O 是最基础的生物反硝化过程，利用微生物的缺氧—缺氧—好氧—厌氧—好氧耦合作用，实现对 COD 的高效去除，并能去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。然而，目前好氧生

物降解技术在污水中的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率均未达到达标要求，因此，厌氧—生物法是目前污水生化处理的主要方法。

(二) 工艺特点

(1) 富液再生利用减压脱附法脱附，在 $55-60^\circ\text{C}$ 范围内进行，在较低的温度、压力下进行，对装置材料的需求较少，且具有较低的腐蚀性；吸收塔和回热器等主要设备材料采用碳素钢，降低了整体的投资。

(2) 采用高效的烟气处理技术，在常规条件下，烟气的脱氢率和脱氢率分别达到 95% 和 80%。通过在脱硫塔的顶部增设氢氧化钠水清洗区，可将烟气 H_2S 浓度控制在 200 mg/m^3 以内，达到环保和普通冶炼气体品质的需求。

(3) 回热器以废热锅炉产生的蒸汽或一次冷却器产生的水作为加热装置的热源，不需要额外的蒸汽。在此基础上，研究了稀溶液与富溶液之间的热量交换过程。使该设备的废热得到最大程度的发挥，使整机的热利用率得到了很大的提升。

(4) 废物经气体处理后，不会产生任何废物。但是由于所生产的废水中含大量的钾，回流后会对生产过程中的焦油品质产生不利影响。

(5) 氨洗法和脱硫法是彼此独立的，各步骤间的适用性强，对公共媒介的需求比较少，在遇到停电、停气、断水等特殊状况时，可以很快地重新开始工作，同时也保证可靠性。

真空碳酸钾法焦炉煤气脱硫工艺存在问题及优化创新

(一) 脱硫液颜色发黑

在洗苯塔顶部贫油补液模式中，使用的是一种喷嘴式的喷雾模式，因为在喷射过程中，当喷嘴喷射到清洗油时，顶部的烟雾捕雾效率不高，导致了洗苯塔后气体中携带的洗机油流入了脱硫塔中；结果表明，克劳斯生产过程中产生的烟气呈黑色，严重地阻碍了富硫溶液的再生，也阻碍了该工艺的正常运行。

处理方法：改变洗苯塔中的稀油布液模式，改变原有的喷嘴型，采用喷射圆盘状的布液设备，在其上方增加一个阻雾层，增大顶部集烟器的雾区，从而减小洗油的雾化；降低了烟气中所携带的洗油量，使烟气中的烟气变黑。

(二) 脱硫再生的真空泵系统、酸汽管道系统及 Claus 系统堵塞

酸汽管线中的固体阻塞物质中，包含 10% 左右的碳酸氢钾、硫氰酸钾和硫氰酸铵，50% 左右的水分和低沸点挥发物，10% 左右的焦油和萘等，在低沸点的部分，约 10% 的高沸点的有机质，30% 的高沸点的有机质，2% 的灰分，以及少量的铁锈、煤粉和焦粉。结垢物中的盐分是由塔内的脱

硫液体引起的,说明该体系具有很强的雾沫卷吸现象。水环型抽油泵运行后,管路中的酸性气体气压不断上升,导致酸性气体中的水分发生了冷凝,其中含有的盐分与萘等有机物发生了凝结、结晶,同时还伴随着铁锈、焦粉、焦油等有机物,生成了一层又一层的黑色沉淀物,阻塞了管路。在该装置中,主要存在着煤粉焦粉和焦油等物质。

处理方法:用真空泵循环,不断地向循环液体中加入适量的软水,保持循环液体的洁净,对酸性蒸汽管线进行相应的改动。

(三)NaOH、KOH 的消耗偏高

由原来的 KOH 间断投加为连续投加,初始投加时,由于含全钾的高含量,投加的过程中,烟气中的总钾含量越高,其脱硫效率就越低。由于硫氰酸钾、硫代硫酸钾和黄血盐在脱硫废水中的用量约为 15 克/升,因此,脱硫稀溶液的外排容量增加, KOH 用量增加。由于烟气中 H₂S 的浓度较高, NaOH 用量较大,所以 NaOH 用量较大,因此产生的蒸气中含有大量的硫化物和氰化物,对生物化学的正常运行造成了很大的影响。

提出了一种新的方法,即由原来的 KOH 分批投加为连续投加,既可消除循环液中总钾含量的影响,又可使循环溶液的质量和蒸汽流量更加平稳。氢氧化钠用量应严格控制在能使残余氨水完全溶解的条件下,稍高于所需的一定量。

(四)脱硫贫液中的 H₂S 含量和不可再生盐的含量偏高

投产初始,贫液 H₂S 浓度超过 1g/L,而贫硫溶液中含有的非再生盐类如硫氰酸钾、硫代硫酸钾、黄血盐等均超过 35g/L,难以将其稳定在 15g/L 以下,不然将导致贫硫溶液的外部排量大大增大,同时 KOH 用量也非常高。

解决方案是:在保持回收塔顶部的负压不超过 -85kPa,在不影响水循环再沸装置工作的情况下,适量提高蒸汽再沸器的蒸汽量,使稀硫酸浓度降低至 0.5 克/升。在一般 KOH 用量条件下,难以将其控制在 15 克/升以内。

(五)脱硫后煤气中的 H₂S 含量偏高原因大于保证值 ≤300 mg/m³ 的指标

投产之初,烟气中 H₂S 浓度高达 500mg/m³,这与烟气中的硫浓度有关。

通过对该过程进行理论分析,并进行了工艺参数的优选,从而有效地消除了系统的堵塞现象,使烟气中硫酸根的

质量分数达到 200mg/m³。

Q 结束语

采用改进的原料分配方法、增设阻雾层、降低洗后气体中的油脂含量等措施,有效地解决了溶液色泽变黑的问题。在原有的基础上,本项目拟将贫液全钾控制在 80g/L 以下,通过对该过程的优化,将贫液全钾的浓度降低到 50g/L 以下,从而实现高脱硫率(>96%),并降低碱耗和硫氰酸钾、硫代硫酸钾的用量。产生非更新的盐类如黄血盐。

将非再生盐类(如硫氰酸钾、硫代硫酸钾、黄血盐)的浓度限制在 30g/L 以内,在该浓度下,对脱硫效果几乎没有任何影响,低于原来的 15g/L 标准,从而可以减少 KOH 用量,同时还可以降低废水的排放。将 KOH 分批投加为连续投加,既可消除循环溶液中总钾含量的影响,又能使循环溶液的质量、蒸汽流量更加平稳,同时还能减少 KOH 用量。

该装置具有良好的富液性和高硫性,使其具有良好的脱硫富液性,使其具有良好的脱硫性能,且其低硫浓度可达 0.5g/L,与原始设计值 0.55g/L 相当,且脱硫效率高达 96%。通过对该装置进行技术改造,使其达到了较好的效果。当前,我国现有的废气排放总量大约为 2 吨/小时,废气(稀释液体)排放到了废水中的废水(废气)总量大约 0.3 吨/小时,全部排放到了废水处理系统中,解决了大部分企业由于废水总量过大而导致的出水水质指标下降的问题。

参考文献

- [1]张慧玲. 焦化厂脱硫工艺的优化改进[J]. 山西冶金, 2022, 45(09):119-120+126.
- [2]何佳,曹欣川. 焦炉煤气精脱硫工艺方案比选研究[J]. 冶金动力, 2022(05):29-33+45.
- [3]王军,史大勇. 焦化厂真空碳酸钾脱硫技术创新与应用[J]. 燃料与化工, 2022, 53(02):37-39.
- [4]杨志军. 真空碳酸钾法脱硫工艺问题分析及改造[J]. 燃料与化工, 2021, 52(02):45-47.

作者简介:

赵惠冬(1986—),男,汉族,河北邯郸人,本科,工程师,河北峰煤焦化有限公司,研究方向:煤化工技术管理。