

# 焦炉煤气络合铁净化及源头消除脱硫废液的研究

胡璐, 徐勋达, 潘威, 吴宏观, 余国贤

(武汉国力通能源环保股份有限公司, 湖北武汉 430206)

**摘要:**焦炉煤气脱硫产生大量废液, 无论是采用提盐还是制酸, 都存在能耗高、设备腐蚀严重、盐和酸的品质及出路问题。介绍了络合铁脱硫的化学原理, 从原理上分析络合铁控制脱硫副盐增加是可行的。结合近2a络合铁催化剂在焦炉煤气脱硫装置应用的案例, 分析了运行中的问题、产生原因及解决措施。GLT络合铁催化剂工业运行的情况表明, 络合铁催化剂应用在焦炉煤气脱硫是完全能从源头上消除脱硫废液, 彻底解决当前焦炉煤气净化高能耗高污染的局面。

**关键词:**焦炉煤气; 脱硫; 络合铁; 脱硫废液消除; 分析

**中图分类号:** TQ522 **文献标志码:** B **文章编号:** 1003-6490(2021)03-0151-03

## Analysis on Purification of Coke Oven Gas Complex Iron and Source Elimination of Desulfurization Waste Liquid

Hu Lu, Xu Xun-da, Pan Wei, Wu Hong-guan, Yu Guo-xian

**Abstract:** Coke oven gas desulfurization produces a large amount of waste liquid. Whether it is salt extraction or acid production, there are problems of high energy consumption, serious equipment corrosion, salt and acid quality and outlets. The chemical principle of complex iron desulfurization is introduced, and it is feasible to analyze the principle of complex iron to control the increase of desulfurization secondary salt. Combined with the case of the application and operation of the complex iron catalyst in the coke oven gas desulfurization device in the past two years, the problems in the operation, the causes and the solutions are analyzed. The industrial operation of GLT complexed iron catalyst shows that the application of complexed iron catalyst in coke oven gas desulfurization can completely eliminate the desulfurization waste liquid from the source, completely solve the current situation of high energy consumption and high pollution in the purification of coke oven gas, and reduce the cost of coking enterprises.

**Key words:** coke oven gas; desulfurization; complexed iron; elimination of desulfurization waste liquid; analysis

炼焦原料煤中含有有机硫和无机硫化物, 在炼焦过程中部分硫化物转化为硫化氢进入焦炉煤气, 而硫化氢的存在不仅会腐蚀设备, 燃烧时产生二氧化硫污染环境, 作为甲醇等化工原料的合成气时还会引起后续催化剂中毒, 因此焦炉煤气在使用前要进行脱硫净化。

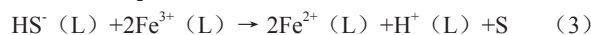
焦炉煤气脱硫基本采用湿法脱硫技术。目前, 焦炉煤气脱硫主要采用湿式氧化法, 采用PDS为核心催化剂, 以氨、碳酸钠或氢氧化钠为碱源调节脱硫液pH, HPF工艺应用最为广泛, 也有低塔喷射再生工艺。PDS催化剂脱硫的原理<sup>[1]</sup>: 焦炉煤气中的硫化氢、氰化氢在吸收塔中进入脱硫液同其中的碱性组分发生酸碱作用形成HS<sup>-</sup>和CN<sup>-</sup>, 富液在再生塔中同空气气液接触, 溶解的氧气在脱硫液中PDS的催化下形成活性氧中间物将HS<sup>-</sup>氧化为S, 同时发生副反应产生硫代硫酸盐和硫氰酸盐, 甚至硫酸盐。因此, 脱硫过程会产生含硫副盐累积, 需要通过外排脱硫液控制副盐含量, 以维持脱硫装置的稳定运行。络合铁脱硫技术是一种采用络合铁作为催化剂的湿式氧化脱除硫化氢的技术<sup>[2-3]</sup>, 是一种工艺简单、脱硫效率高、工作硫容高、能控制脱硫副盐增加的新型脱硫技术, 原则上能从源头消除焦炉煤气脱硫过程产生废液的问题。

国内各种络合铁催化剂在现有焦炉煤气脱硫装置上已经应用了2a, 个别小装置已使用络合铁催化剂3a, HPF等现有脱硫装置在使用络合铁催化剂一段时间后反映出各种问题, 这些问题影响了脱硫装置的稳定运行。本文将结合几个应用络合铁催化剂的脱硫案例来分析焦炉煤气脱硫装置络合铁催化剂产生问题原因、解决的途径并展望消除焦炉煤气脱硫废液的可能。

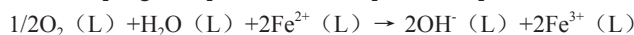
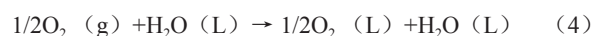
### 1 络合铁脱硫技术原理

络合铁液相氧化脱硫技术是利用铁离子在液相中将硫化氢直接氧化成单质硫, 同时回收硫黄的脱硫工艺。络合铁脱硫技术的基本原理是通过碱性的水溶液将H<sub>2</sub>S吸收并转化为HS<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>(L)将HS<sup>-</sup>氧化为单质硫, 同时自身被还原成Fe<sup>2+</sup>(L), 再生过程中Fe<sup>2+</sup>(L)被空气中的氧气氧化为Fe<sup>3+</sup>(L), 实现再生。其主要反应如下<sup>[4-5]</sup>:

吸收反应过程:



再生反应过程:



根据上述化学原理, 络合铁脱硫过程中铁离子氧化硫氢根, 氧气氧化亚铁离子, 避免了氧气活化后直接氧化硫氢根的副反应发生产生硫代硫酸盐, 从原理上能控制副盐的增加。

### 2 络合铁催化剂在焦炉煤气脱硫装置上的应用及产生问题分析

焦炉煤气硫化氢的脱除主要采用PDS湿法脱硫技术, 在脱硫过程中产生大量副盐, 需要定期外排废液<sup>[6]</sup>, 给企业后续处理带来很大的环保和经济压力。焦炉煤气脱硫废液制酸处理投资高, 并且存在设备腐蚀性严重、稀酸出路、运行费用高等问题; 如果采用提盐路径处理, 提取的盐难以有出路, 仍然存在大量问题。在这样的背景下, 希望采用络合铁催化剂应用在脱硫装置上, 从根源上消除脱硫废液的产生, 彻底解决焦炉煤气净化脱硫废液长期困扰炼焦企业的难题, 不仅

收稿日期: 2020-10-29

作者简介: 胡璐(1993—), 男, 湖北武汉人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事络合铁脱硫化氢研究开发工作。

能带来环保效益，而且相对现有技术具有显著经济效益。

国内络合铁催化剂供应商，催化剂的配方具有一定差异。从2018年以来据不完全统计有近50套焦炉煤气脱硫装置使用络合铁催化剂取代原有PDS催化剂，有采用氨为碱源的装置，也有后置脱硫采用钠碱的装置，刚使用的第一个月净化效果显著，硫代硫酸盐不断降低，最终维持在10g/L以内，但长期运行过程中暴露出如下问题：

①盐结晶导致堵塞换热器、堵塔、堵塞熔硫釜；②氨为碱源的装置容易硫泡沫严重发虚；③钠碱脱硫装置副盐控制不住，需要排液；④硫黄沉积填料；⑤部分装置有腐蚀现象。

下面通过5个络合铁应用的工业案例分析存在的问题、产生的原因和可能的解决方法。

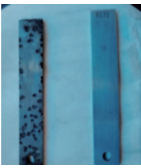
案例1：山东某600kt/a焦化装置的煤气脱硫系统，采用低塔喷射再生，硫泡沫采用板框过滤，硫膏送制酸装置。原料煤气气量23 000~25 000m<sup>3</sup>/h，H<sub>2</sub>S含量为3~8g/m<sup>3</sup>，总潜硫量1.5~4.5t/d。现有脱硫系统采用两塔串联脱硫，单塔循环量为400~500m<sup>3</sup>/h，共800~900m<sup>3</sup>/h。2018年10月开始投加络合铁催化剂，运行前2个月净化效果很好，之后净化效果开始逐渐变差，催化剂用量也因此逐渐增加，并且2个月后有结晶出现，2019年3月严重结晶堵塞换热器，并且在滤液中明显看到结晶，装置脱硫液取样静置一段时间也会有结晶。

取结晶物碾碎后用80℃热水溶解，发现结晶物全部溶解，溶液颜色淡黄，剩余部分粉状物，为硫黄，溶解的结晶物经过组分分析为催化剂分解后形成的亚铁氰盐，表1为脱硫液结晶物分析结果。表2来自现场脱硫液组分分析。产生结晶的原因：加入的络合铁催化剂稳定性不足，分解为没有脱硫性能的亚铁氰化物，失活严重。表2中数据表明硫酸盐含量并不高，只是pH较高，总副盐含量也不高，但腐蚀仍然较重，腐蚀与络合铁催化剂稳定性不足有关。

表1 脱硫液中结晶物分析结果

项目	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> %	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> %	SCN <sup>-</sup> %	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> %	总铁 %	水分 %
结果	0	5.92	0	6.32	-	27.1	11.9	未检测

表2 来自现场脱硫液组分分析

指标	单位	贫液	备注	腐蚀挂片照片
外观	—	墨绿色液体，表面有少量油花，底部有部分浅黄色结晶体		
pH	—	9.05	24℃	
ORP	mV	-177	24℃	
密度	g/cm <sup>3</sup>	1.130		
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	g/L	9.0		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/L	33.9		
SCN <sup>-</sup>	g/L	112		

案例2：巴彦淖尔某公司有一套焦炉煤气脱硫系统，原料煤气气量65 000m<sup>3</sup>/h，H<sub>2</sub>S含量为8~10g/m<sup>3</sup>，总潜硫量10~12t/d。现有脱硫系统采用两级串联吸收，每级吸收均有单独的高塔再生；一级脱硫为湍球塔，循环量为1 000m<sup>3</sup>/h，二级脱硫为填料塔，循环液量为1 200m<sup>3</sup>/h，脱硫后硫化氢含量≤20mg/m<sup>3</sup>。2018年底采用的络合铁催化剂。

表3是现场脱硫液的组成分析。运行3个月后溶液密度高、三盐含量超过400g/L导致泵运行困难；结晶堵塞严重；塔后结果超标；熔硫釜经常堵塞，熔硫中硫黄含量很低；腐蚀严重。

表3 来自现场脱硫液组分分析

外观	—	浅棕色液体有固体析出一脱富液	浅棕色液体有固体析出二脱富液
pH	—	8.87	9.09
ORP	mV	-187	-157
密度	g/cm <sup>3</sup>	1.257	1.270
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g/L	112.18	116.92
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/L	40.64	44.30
NaSCN	g/L	269.17	259.94

表4是现场结晶堵塞物的组成分析。固体沉积物的分析来看：①沉积固体表面呈绿色，表现为亚铁离子的颜色，用水溶解后呈现绿色，分析后为亚铁氰化钠。②塔内沉积物中含有高浓度的铁，基本为亚铁氰化钠。③塔内沉积物中主要为碳酸氢钠。④塔内沉积物中几乎不含硫黄。

表4 塔内沉积固体组成分析

项目	Fe%	NaSCN%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	NaHCO <sub>3</sub> %
质量百分含量	0.75	4.52	1.25	2.16	5.53	59.7

根据脱硫液和沉积物的分析，导致无法稳定运行的原因是：①加入的络合铁催化剂稳定性不足，失活严重；②系统再生能力不足，导致碱耗高，加入的碳酸钠最终转化为碳酸氢钠结晶沉积；③表3中数据表明总副盐含量很高，但硫酸盐含量并不高，腐蚀主要是络合铁催化剂稳定性差导致，副盐高促进腐蚀。

山焦集团某焦化厂焦炉煤气钠法脱硫装置，采用同一家供应商的络合铁催化剂，运行三个月后也产生了严重的结晶堵塞问题，与巴盟装置遇到了相同的运行问题。

案例3：唐山市汇丰炼焦制气有限公司，拥有焦化产能110万t/a，进化产回收脱硫装置的焦炉煤气气量12万m<sup>3</sup>/h，硫化氢浓度为4~7g/m<sup>3</sup>，硫黄产量在10~15t/d，两级串联脱硫，一级脱硫两塔并联吸收，二级脱硫采用一个塔吸收。该脱硫系统于2019年4月开始使用GLT络合铁催化剂，一级脱硫后净化气硫化氢浓度低于50mg/m<sup>3</sup>，二级脱硫后硫化氢浓度稳定在20mg/m<sup>3</sup>以下。采用络合铁催化剂后，汇丰公司停用了提盐工段。装置运行了6个月后因脱硫液发泡且严重超出熔硫能力而停止用络合铁催化剂，但脱硫液副盐含量基本上稳定在200~230g/L，很有意思的是脱硫液中的悬浮硫在30%~50%φ，整整运行了40多天，也没有硫黄堵塞发生塔压降升高。硫泡沫严重发虚，脱硫液后期发泡严重，但始终没有外排废液，脱硫液发泡可能的原因：①装置的再生能力显著不足，每千克硫黄的空气用量只有4m<sup>3</sup>，②熔硫能力也不够，硫黄在系统逐渐累积，③系统中焦油含量偏高，前端电捕进行效果差，加上大量原PDS含油废液进入系统。

案例4：柳钢焦化有限公司焦炉煤气脱硫装置现有PDS脱硫系统，为后脱硫，采用碳酸钠作为碱源，高塔再生，每套系统的原料煤气量为4.5~5.5万m<sup>3</sup>/h，H<sub>2</sub>S含量为6~8g/m<sup>3</sup>，总潜硫量约5~8t/d，吸收塔直径7m，循环液量900m<sup>3</sup>/h，脱硫后硫化氢要求含量小于150mg/m<sup>3</sup>。柳钢焦化2#塔2019年8月投用GLT络合铁催化剂，2#塔运行4个月由于检修脱硫液全部转移至4#塔继续运行。柳钢脱硫装置整体运行时间已经一年，外排脱硫液总共约150m<sup>3</sup>，三盐含量控制在230g/L以内，密度1.17g/L。从柳钢焦化钠碱脱硫装置一年来的稳定运行来看，钠碱脱硫长周期稳定运行完全是可行的，毕竟柳钢焦化装置老化，设备状况不好，硫黄产量在7~8t/d，循环液量只有900m<sup>3</sup>/h，喷淋密度严重偏小，工艺条件同催化剂的运行最佳



条件偏离严重。

案例5：山东恒信高科能源有限公司新建焦炉煤气脱硫系统为两级吸收，每级均有高塔再生，氨法脱硫，进系统煤气量 $\leq 72\ 000\text{m}^3/\text{h}$ ，硫化氢含量约 $\sim 7\text{g}/\text{m}^3$ ，脱硫塔：DN7600mm， $H=36\ 300\text{mm}$ ，花环散装填料；再生塔：DN5 500mm， $H=47\ 000\text{mm}$ ；溶液循环泵： $Q=1\ 600\text{m}^3/\text{h}$ ， $H=65\text{m}$ ，硫泡沫熔硫。因疫情影响，2020年采用PDS催化剂运行了3个月，2020年4月5日开始使用GLT络合铁催化剂，运行1个月后塔压降升高，随后将第一级脱硫的散装填料拆掉2层改为空喷，第二级脱硫塔的散装填料拆掉1层改为空喷，改造后基本能稳定运行，运行5个月三种副盐控制在110-120g/L波动，副盐基本没有增加。但恒信装置运行最为突出的问题是硫黄沉积在第二级脱硫散装塑料填料底层上导致塔压降升高，但没有影响到装置运行，同时，偶尔会出现硫泡沫发虚，但几小时后又恢复正常。

案例1和案例2为其他络合铁供应商催化剂，后面的3个案例为武汉国力通络合铁催化剂，根据上述案例分析小结如下：

(1) 络合铁催化剂稳定性差最终会导致脱硫液副盐缓慢增加并结晶，案例1和案例2催化剂稳定性差为本质原因，案例2中再生不足加速了副盐的增加。

(2) 络合铁催化剂在氨法脱硫中对焦油的承受能力没有PDS强，当脱硫液中煤焦油累积加之游离氨含量高时，硫泡沫发虚严重，甚至产生发泡<sup>[7]</sup>。

(3) GLT络合铁催化剂除了上述三个案例外，还在山东博兴胜利科技、黑龙江建立装置及徐州中泰装置使用，其中运行时间均在1a以上，没有废液排放，系统运行稳定。

(4) 络合铁催化剂同目前的HPF脱硫装置在工艺条件上并不是很匹配，存在循环液量不足、再生不足、硫黄分离能力不足等问题，这些都会影响络合铁催化剂的运行。

(5) 部分装置使用后络合铁催化剂产生腐蚀，主要来自：络合铁催化剂稳定性差，总副盐高促进腐蚀。

络合铁催化剂应用在焦炉煤气脱硫完全能避免产生脱硫废液，需要选择稳定性高的络合铁催化剂，控制原料气中的焦油含量，保障工艺条件同催化剂性能的匹配性，通过采用空塔喷淋和大孔轻瓷填料解决硫黄堵塔的问题。

### 3 络合铁催化剂能否脱除焦炉煤气中的氰化氢

焦炉煤气原料中存在含量不等的氰化氢，基本上氰化氢的含量在 $300\sim 1\ 000\text{mg}/\text{m}^3$ ，以PDS为核心催化剂的焦炉煤气脱硫工艺均能脱除绝大部分氰化氢，氰化氢也是导致焦炉煤气脱硫中产生大量废液的重要原因，氰化氢进入脱硫液转化为硫氰酸盐。采用络合铁催化剂后，能否脱除焦炉煤气中的氰化氢，这是一直受到关注的，但很少有厂家检测净化气中的氰化氢含量。GLT络合铁催化剂应用的厂家中有两个厂家专门请第三方对净化气中氰化氢和再生废气中氰化氢进行了检测，柳钢焦化厂和山东恒信高科专门对使用GLT络合铁催化剂后，对净化气中的氰化氢和有机硫进行了多次检测，两

家得到的结论基本一致：在净化气中没有检测到氰化氢，同PDS相比，络合铁对氰化氢的脱除率更高，再生废气中氰化氢基本可忽略。至于氰化氢如何在脱硫液的进一步降解转化，需要做深入的降解机理研究。

### 4 总结及展望

1) 络合铁催化剂在吸收及富液流动中将富液中的硫氢根转化为硫黄，从化学原理上避免了副盐的产生，理论上能从源头消除焦炉煤气脱硫废液，但2a来络合铁催化剂取代PDS催化剂的工业应用暴露出存在的问题：许多供应商的络合铁催化剂稳定性严重不足，导致结晶堵塞等问题；同时，现有装置的工艺参数同络合铁催化剂的性能要求不匹配也是广泛存在；另外，络合铁脱硫原理决定了容易产生硫黄沉积填料堵塞导致吸收塔压降升高；最后是络合铁催化剂在承受煤焦油的能力上不及PDS，在氨法脱硫上煤焦油含量高时容易导致虚泡和脱硫液发泡现象。

2) GLT络合铁催化剂在6套焦炉煤气脱硫装置上的运行经验表明，无论是氨法脱硫还是钠碱脱硫装置，络合铁催化剂完全能控制副盐的增加，脱除氰化氢，但仍然存在硫黄沉积及氨法脱硫装置硫泡沫发虚的问题需要解决。

3) 络合铁催化剂应用在焦炉煤气脱硫上，从根源上消除脱硫废液需要满足：首先，对现有装置进行针对性的改造以满足络合铁催化剂性能的要求，或根据络合铁催化剂的性能要求设计建造新装置；其次，选择稳定性高的络合铁催化剂；再次，改进络合铁催化剂的抗焦油性能，促进硫泡沫浮选；最后，络合铁催化剂供应商需要提供科学的技术服务与操作指导。

因此，络合铁催化剂应用在焦炉煤气脱硫是完全能从源头上消除脱硫废液，彻底解决当前焦炉煤气净化高能耗高污染的局面，为焦化企业减排增效蹚出一条新路。

### 参考文献

- [1] 杨树卿, 邵允. PDS脱硫技术及其催化机理[J]. 石油化工. 1991, 20(2): 90-95.
- [2] 肖九高, 杨建平, 郝爱香. 国外络合铁法脱硫技术研究进展[J]. 化学工业与工程技术. 2003, 24(5): 41-43.
- [3] 张家忠, 易红宏, 宁平, 等. 硫化氢吸收净化技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(6): 47-52.
- [4] 陈煜泉. 络合铁湿式氧化硫化氢的工艺及动力学[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [5] 李新学, 魏雄辉. 铁离子湿式氧化法脱除硫化氢技术进展[J]. 化工环保, 2004, 24(2): 107-110.
- [6] 李国强, 李珍珍, 石玉良, 等. HPF焦化脱硫废液资源化处理技术开发[J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 10-15.
- [7] 晁伟, 王涣福. 影响HPF工艺脱硫效率的因素分析[J]. 煤化工, 2011(2): 29-31.