

doi: 10.3969/j. issn. 1004-275X.2021.01.24

GLT络合铁脱硫技术在焦炉煤气净化中的应用研究

徐勋达¹, 霍保芝², 王东², 李尽², 余国贤¹

(1. 武汉国力通能源环保股份有限公司, 湖北 武汉 430206; 2. 山东恒信高科能源有限公司, 山东 泰安 271411)

摘要: 恒信高科焦炉煤气脱硫采用了GLT络合铁脱硫技术, 该脱硫过程具有反应速率快, 选择性高等优点; 实际工业运行数据表明, GLT络合铁脱硫装置运行期间, 净化后焦炉煤气硫化氢质量浓度不超过5 mg/m³, 而且还能高效脱除煤气中的氰化氢, 同时能有效控制脱硫液三盐的增加, 完全能从根源上消除焦炉煤气脱硫废液的问题; 脱硫塔采用“1层空喷+3层填料”脱硫组合形式, 解决了脱硫塔填料沉积硫磺的问题, 确保装置稳定运行。

关键词: 焦炉煤气; 脱硫脱氰; GLT络合铁; 废液零排放; 应用研究

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X (2021) 01-082-04

Application of GLT Chelated Iron Desulfurization Technology in Purification of Coke Oven Gas

Xu Xunda¹, Huo Baozhi², Wang Dong², Li Jin², Yu Guoxian¹

(1. Wuhan Guantong Energy and Environmental Protection Co., Ltd., Wuhan 430206, China;
2. Shandong Hengxin Hi-tech Energy Co., Ltd., Tai'an 271411, China)

Abstract: Hengxin Hi-Tech coke oven gas desulfurization adopts GLT complex iron desulfurization technology. The desulfurization process has the advantages of fast reaction rate and high selectivity. The actual industrial operation data shows that during the operation of the GLT complex iron desulfurization device, the coke oven gas hydrogen sulfide is purified. The mass concentration does not exceed 5 mg/m³, and it can effectively remove hydrogen cyanide from the coal gas, and can effectively control the increase of the tri-salt desulfurization liquid, which can completely eliminate the problem of coke oven gas desulfurization waste liquid from the root; desulfurization tower Adopting the desulfurization combination form of "1 layer of air spray + 3 layers of packing" solves the problem of sulfur deposition in the packing of the desulfurization tower and ensures the stable operation of the device.

Key words: Coke Oven Gas; Desulfurization and Decyanation; GLT Chelated Iron; No Discharge of Waste Liquid; Application

煤炼焦中副产焦炉煤气, 原料煤中的硫 20%~30% 迁移到荒煤气中, 焦炉煤气中的气相硫化物基本为 H₂S, 少部分为 COS 和 CS₂^[1]。焦炉煤气中的 H₂S 腐蚀化学产品回收设备和煤气输送管道; H₂S 含量高的焦炉煤气用于炼钢, 会导致钢的质量下降; 用于合成氨生产, 会导致催化剂中毒失效和管道设备等腐蚀; 用于工业和民用燃料, 其烟气中的二氧化硫会污染环境^[2]。因此, 焦炉煤气不论是用作工业原料还是城市燃气都需要对其进行脱硫净化。

目前, 焦化厂脱硫以湿式氧化法为主流, 以 PDS 催化剂为核心, 高塔再生 HPF 工艺为最普遍。以 PDS 为催化剂高炉煤气脱硫技术, 脱硫过程中不断有副盐累积, 为了维持脱硫稳定运行大量脱硫废液外排。脱硫废液是含有多种有毒物质的混合物, 主要成分包含硫氰酸铵、硫代硫酸铵、悬浮硫、PDS 等, 被明确列为危险废物^[3-4]。恒信高科新建 140 万吨煤焦化, 2020 年 2 月投产, 原有设计中采用焦炉煤气净化采用以 888 催化剂的 HPF 工艺, 但考虑废液制酸投资和运行费用均高, 后采用无废液排放的 GLT 络合

铁脱硫技术, 并对 HPF 工艺进行了简单改造以满足 GLT 络合铁脱硫催化剂的性能要求。本文就 GLT 络合铁技术在恒信高科焦炉煤气净化工业运行数据进行分析, 结合 GLT 络合铁脱硫化学原理, 分析络合铁脱硫的优点与不足。

1 GLT 络合铁脱硫化学原理

络合铁液相氧化脱硫技术是利用铁离子在液相中将 H₂S 直接氧化成单质硫、同时回收硫磺的脱硫工艺, 具有硫容高、反应速率快和选择性高等优点。其基本原理如下^[5-6]:

1) 吸收过程: 碱性水溶液吸收气相中的 H₂S, 同时含有三价的络合铁脱硫液氧化硫氰根离子生层液相硫单质, 而三价铁离子被还原成二价铁离子。涉及到的主要反应如下:

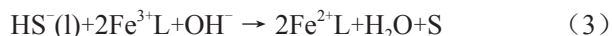
络合铁碱性水溶液吸收 H₂S 气体:



液相中的 H₂S 产生电离, 生成 HS⁻ 离子:



络合铁氧化 HS^- 离子：

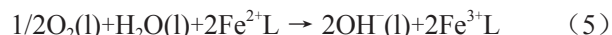


2) 再生过程。溶解于脱硫液中的氧气和含有二价铁离子的络合铁脱硫液进行接触反应，二价铁离子被氧化为三价铁离子，同时液相单质硫逐渐聚集长大并析出大颗粒的 S_8 。此过程涉及到主要反应如下：

氧气溶解：



络合亚铁被溶解氧氧化再生：



析硫反应：



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 恒信高科焦炉煤气 GLT 络合铁脱硫工艺

恒信高科为双塔串联的氨法脱硫，高塔再生。由预冷塔过来的煤气首先从脱硫 A 塔下部进入，与塔顶喷洒下来的贫液逆流接触反应后从塔顶排出后再从脱硫 B 塔下部进入，同样和塔顶喷洒下来的贫液逆流接触反应脱除其中的 H_2S 等酸性气体；脱硫净化后的煤气进入下一硫铵工序。脱硫塔配有独立的再生塔，脱硫 A 塔和脱硫 B 塔内的富液由各自的溶液循环泵直接泵入对应的再生 A 塔和再生 B 塔，进入再生塔内的富液和与空压站送来的压缩空气并流接触，富液和空气中的氧气反应，被氧化再生后，分别由上部溢流管道返回脱硫 A 塔和脱硫 B 塔。而再生塔中产生的硫泡沫分别由塔顶流入两个硫泡沫槽，然后由硫泡沫泵泵入熔硫釜熔硫进行硫回收；而熔硫釜出来的熔硫清液经过冷却降温和板框过滤后直接回脱硫塔底部。具体工艺流程，如图 1 所示。

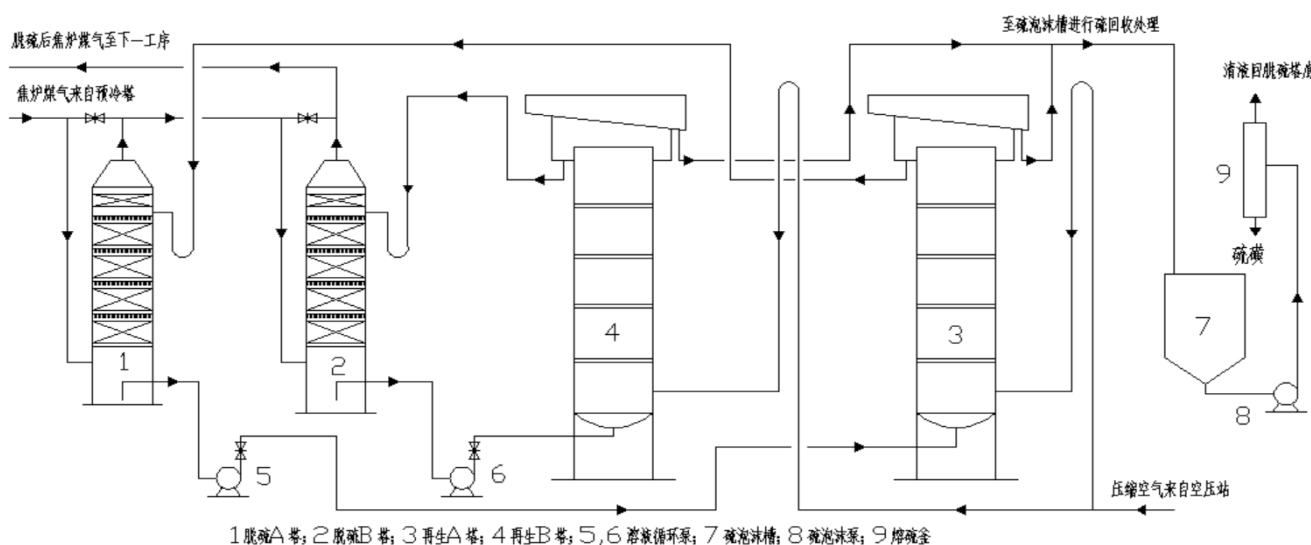


图 1 恒信高科脱硫工艺流程简图

3 GLT 络合铁脱硫数据分析

3.1 脱硫液副盐及煤气净化前后 H_2S 含量

恒信高科在使用 GLT 络合铁催化剂之前，已经使用了 2 个月的 888 催化剂。888 催化剂运行期间，脱硫液三盐总量逐渐增加到了 100~120 g/L；在投用 GLT 络合铁之前，煤气负荷只有满负荷时的约 50%，此段时间配煤的含硫量也相对较低，塔前 H_2S 质量浓度大约在 4 g/m³，净化煤气脱硫效果较好，塔后 H_2S 不到 3 mg/m³。具体数据见表 1。

表 1 恒信高科投用 GLT 络合铁催化剂前的脱硫液三盐含量和脱硫效果

取样日期	煤气 H_2S 含量 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$		脱硫液三盐总量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				脱硫液密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
	原料煤气	净化煤气	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	NH_4SCN	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	三盐总量	
2020-4-1	4 811.7	1.76	18.29	46.5	40.49	105.28	1.073
2020-4-2	4 374.3	2.1	17.15	45.67	47.9	110.72	1.068
2020-4-3	3 497.2	1.79	17.15	46.84	45.63	109.62	1.072
2020-4-4	2 851.7	1.74	18.29	46.5	39.35	104.14	1.073
2020-4-5	3 529.7	1.84	17.15	49.39	47.62	114.16	1.072

脱硫系统后从 2020 年 4 月 5 日开始投用 GLT 络合铁催化剂，脱硫液三盐总量趋于稳定；而装置运

行到7月份,煤气已达满负荷运行,且煤气H₂S含量逐渐提升到5~6 mg/m³。从脱硫装置开始投用GLT催化剂运行3个月后的数据可知,在脱硫系统满负荷运行条件下,煤气脱硫效果不受影响,净化煤气H₂S含量只有不超过3 mg/m³的检测值;脱硫液副盐中的硫代硫酸铵和硫氰酸铵有所降低,硫酸铵含量有所增加,但是脱硫液三盐总含量依旧只有100~120 g/L,总量没有增加,保持稳定,但脱硫液密度稍有增加。具体数据见表2。

表2 恒信高科投用GLT络合铁催化剂后的脱硫液三盐含量和脱硫效果

取样日期	煤气H ₂ S含量 /mg·m ⁻³		脱硫液三盐总量 /g·L ⁻¹				脱硫液密度 /g·mL ⁻¹
	原料煤气	净化煤气	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	NH ₄ SCN	(NH ₄) ₂ SO ₄	三盐总量	
2020-8-1	4 839.9	1.88	0.96	15.03	85.87	101.83	1.105
2020-8-2	5 007.5	1.74	0.96	14.32	89.21	104.49	1.1
2020-8-3	5 355.6	2.42	0.96	15.89	88.1	104.95	1.11
2020-8-4	5 264.8	2.38	0.96	15.28	89.77	106.01	1.088
2020-8-5	5 403.6	2.21	0.96	16.44	84.43	101.83	1.104
2020-8-6	4 679.5	2.08	0.96	15.23	87.86	104.05	1.112
2020-8-7	5 466.6	2.01	0.96	18.29	83.32	102.57	1.103

3.2 煤气中氰化氢及有机硫的脱除

1) HCN也是焦炉煤气中存在的酸性有毒有害物质,其含量一般在500~1500 mg/m³[7]。在传统的HPF脱硫工艺中,煤气中的HCN的脱除率在80%左右[7]。通过对恒信高科净化煤气中的HCN含量进行检测,发现净化煤气中没有检测出来HCN,说明GLT络合铁催化剂也能脱除煤气中的HCN,且相比传统的钴系催化剂有着更优的脱除效果。但是对其中HCN以何种路径进行转化脱除,尚无明确的理论和实验验证数据。

2) 焦炉煤气还有一定含量的有机硫物质[7],煤气中常见的有机硫含量,如表3所示。

表3 焦炉煤气中常见的有机硫及其含量

编号	有机硫种类	有机硫含量 /mg·m ⁻³
1	羰基硫(COS)	100~200
2	二硫化碳(CS ₂)	300~500
3	噻吩硫(C ₄ H ₄ S)	100~150

在GLT络合铁催化剂使用期间,通过气相色谱对净化煤气中三种有机硫含量进行了定量检测。根据检测结果,GLT络合铁催化剂对焦炉煤气中有机硫也有较高的脱除效果,恒信高科双塔串联脱硫后,净化煤气中三种常见的有机硫总量不超过100 mg/m³,脱除

率在80%以上,高于PDS催化剂的60%以下;具体检测结果如表4所示。

表4 GLT络合铁催化剂对煤气中有机硫的脱除效果

检测日期	净化煤气中有机硫 /mg·m ⁻³		
	羰基硫(COS)	二硫化碳(CS ₂)	噻吩硫(C ₄ H ₄ S)
2020-7-25	29.14	53.43	10.77
2020-7-26	31.82	57.29	11.09
2020-7-27	31.27	57.46	11.18
2020-7-28	30.17	53.73	10.63

3.3 脱硫液的腐蚀挂片

近两年络合铁催化剂应用在焦炉煤气脱硫装置上,部分装置反映存在腐蚀问题,为此GLT络合铁催化剂应用在恒信高科脱硫装置中进行了腐蚀挂片跟踪。图2为A3碳钢挂片在脱硫液中557h后的照片。表5具体给出了恒信高科脱硫液A3碳钢腐蚀挂片腐蚀速率结果。



图2 A3碳钢恒信高科脱硫液腐蚀挂片照片(557h)

表5 恒信高科脱硫液A3碳钢腐蚀挂片腐蚀速率结果

挂片类型	实验时间/h	腐蚀速率 /mm·a ⁻¹
A3碳钢	557	0.001

从图2和表5可知,恒信高科焦炉煤气HPF脱硫装置使用GLT络合铁催化剂后,对碳钢没有腐蚀。这主要有两方面的原因,一是GLT络合铁催化剂使用过程中,使用了合适的缓蚀剂,完全可以抑制其中盐的腐蚀;二是GLT络合铁催化剂有着良好的稳定性,基本消除电化学腐蚀情况。

3.4 脱硫塔压降及改进

恒信高科脱硫塔中装填塑料花环填料,散堆布置。脱硫系统在投用GLT络合铁催化剂运行2个多月后,塔本体压降有所增加,塔本体压降最高达到了1100 Pa,经过U型管压差计的检测,脱硫塔最下面一层的填料出现了部分硫磺吸附现象,而最上面3层填料均没有发生硫磺吸附情况。为了解决脱硫塔最底部填料堵塞问题和验证空塔喷淋的脱硫效果,经过多方调研和分析,初步改造方案决定将每个脱硫塔的最底部填

料完全拆除,即脱硫塔采用“1层空喷+3层填料”脱硫组合形式。在改造完成,脱硫系统在运行3个月后,塔本体压降明显趋于稳定,根据检测结果,塔本体压降只有500~600 Pa。

4 结论

通过对恒信高科焦炉煤气GLT络合铁脱硫系统运行状态的分析,可得出以下结论:

1) GLT络合铁催化剂在恒信高科焦炉煤气脱硫系统使用过程中能够高效脱除煤气中的 H_2S 和HCN气体,净化气硫化氢含量低于 10 mg/m^3 ,同时也能脱除80%的有机硫。但对于其中HCN的脱除机理仍需进一步的研究。

2) GLT络合铁催化剂能有效控制脱硫液中副盐的增加,能保证脱硫液三盐总量的稳定和脱硫液的零排放,能从根源上消除焦炉煤气脱硫产生废液的问题。

3) 由于GLT络合铁催化剂有着较高的稳定性,再配以合适的缓蚀剂,即使在脱硫液硫酸盐含量比较高的情况下,也能有效抑制A3碳钢材质的腐蚀。

4) 从恒信高科脱硫塔实际运行情况来看,对于散

堆布置的塑料花环填料,由于GLT络合铁催化剂的高反应速率,容易在塔底部填料产生硫磺吸附情况,但是通过一定的空喷措施改造,能有效解决硫磺沉积的问题,从而保证脱硫系统的稳定运行。

参考文献:

- [1] 朱珂玮,朱斌鹏,余雪峰,等.焦炉煤气脱硫技术现状[J].河北冶金,2019,41(S1):18-21.
- [2] 季广祥.提高以氨为碱源焦炉煤气氧化法脱硫效率的必要条件[J].煤化工,2009,37(1):57-60.
- [3] 刘立哲,张永程,徐天华,等.化工废水处理技术及其进展[J].辽宁化工,2015,44(5):935-1004.
- [4] 王香莲,湛含辉,刘浩,等.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):253-257.
- [5] 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.
- [6] 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,(2):107-110.
- [7] 范守谦.焦炉煤气净化工艺流程评述[J].燃料与化工,1997,28(1):23-30.

收稿日期:2020-10-15

作者简介:徐勋达(1993-)男,硕士,工程师,主要从事络合铁脱硫硫化氢研究开发方面研究。

(上接第81页)

3.2.5 温度优化

根据对尼龙66连续聚合反应器的分析,将该连续聚合过程分为4个反应区,该反应区包括一个三级串联水平管反应器和一个精加工器。可以通过每个联苯系统加热来独立控制四个反应区的温度,因此可以分别控制每个反应区的温度对反应器每个阶段和最终物料出口处聚合物的相对分子质量和水分含量的影响。

3.2.6 反应堆温度优化

由于管式反应器的每个部分都直接连接,因此前一部分的出口温度与反应器下一个部分的入口温度相同,因此反应器必须考虑总共四个温度的影响。分别是每个部分的第一部分入口温度的影响、反应器出口处聚合物相对分子质量和水分含量的影响。随着入口温度的升高,第一级反应器出口处的聚合物相对分子质量显着增加,而水分含量显着降低;第二级反应器和第三级反应器出口处的聚合物相对分子质量和水分含量基本不变。在整个过程的最终缩聚产物的出口处,相对分子质量和水分含量没有变化。结果表明,第一步反应器入口的温度升高促进了第一步反应器中水的传质,降低了水分含量,增加了相对分子质量,但对

后续反应过程的影响很小。随着两级反应器入口(第一级反应器出口)的温度升高,第一级反应器的温度梯度升高,并且聚合物的相对分子质量增加,并且第一级和第二级反应器出口处的水分含量增加,第三阶段反应堆受此影响较小。

4 结语

本研究基于尼龙66的连续缩聚反应,通过建立相应的模型来分析工艺条件的影响。结果表明,经优化后的尼龙66缩聚反应可加深对其工艺的理解,具有较好的实践效果,并可指导实际的生产和工艺优化。

参考文献:

- [1] 甘舟,曹海琳,晏义伍,等.碳纤维-Ni/尼龙66复合材料的制备与性能表征[J].复合材料学报,2017,34(5):945-951.
- [2] 陈先敏,兰修才,李谦,等.无卤阻燃增强尼龙66提高氧指数的研究[J].塑料工业,2015,43(8):95-98.
- [3] 陈同海.长碳纤维增强尼龙复合材料的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2014.
- [4] 王正宏,张敏,黄宁选,等.尼龙66改性研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(1):121-125.
- [5] 邱丽.碳纳米管/尼龙66复合材料的制备及性能研究[D].太原:太原理工大学,2013.

收稿日期:2020-11-10