

· 炼焦化学产品的回收与深加工技术 ·

氨法 HPF 焦炉煤气脱硫工艺的开发

钟锦明 (无锡市焦化厂)

董天和 杜占文 (鞍山焦耐设计研究院)

摘要——介绍了氨法 HPF 工艺的脱硫脱氰机理和工艺流程, 通过对双塔串联和单塔工艺生产试验结果的比较和对煤气含氨量等诸因素对脱硫脱氰效率影响的讨论, 指出新开发的氨法 HPF 工艺是理想的脱硫脱氰技术。

主题词: 焦炉煤气—脱硫脱氰
催化剂—开发

Development of Ammonia-HPF Process for COG Desulfurization

Zhong Jinming (Wuxi Coking Plant)

Dong Tianhe Du Zhanwen (Anshan Coking and Refractory Engineering Consulting Corp.)

Abstract——The mechanism and flow diagram of the ammonia-HPF process for H₂S and HCN removal is described. On the basis of the comparison of the production test results from double-tower series connection process and single tower process and the discussion about the effect of the factors of ammonia content in gas, etc on the efficiency of H₂S and HCN removal, it is pointed out that ammonia-HPF process is an ideal technology for H₂S and HCN removal.

Subject words: COG—H₂S and HCN removal
Catalyst—Development

1 对苯二酚法的脱硫现状

无锡焦化厂的 JN43-80 型 (42 孔) 新焦炉在 1991 年 1 月投产时, 焦炉煤气脱硫选用了以氨为碱源的对苯二酚法, 回收工序采用了如下流程:

焦炉煤气→初冷器→鼓风机→电捕焦油器

→预冷塔→脱硫塔→洗氨塔→终冷塔→洗苯塔
→煤气柜

几年来的生产实践表明, 其脱硫效率并不理想, 见表 1。分析其原因是生产操作中未达到最佳操作条件及对苯二酚的催化性能欠佳。为提高脱硫效率, 就必须保持足够的氨硫比和严格执行操作制度。另外, 脱硫塔的堵塔现象也

直接影响其脱硫效率的提高。

表 1 对苯二酚法煤气脱硫的生产数据 (1993 年)

月份	煤气量 万 m ³ /h	脱硫前煤气, g/m ³			脱硫后煤气, g/m ³			脱硫效率, %		
		H ₂ S	HCN	NH ₃	H ₂ S	HCN	NH ₃	H ₂ S	HCN	NH ₃
1	1.1	8.18	0.85	3.53	0.10	0.12	2.34	98.8	85.9	33.7
2	1.2	7.19	1.31	8.59	0.05	0.32	2.05	99.3	75.6	76.1
3	1.15	9.01	1.51	3.82	1.11	0.68	2.21	87.7	55.0	42.1
4	1.15	6.43	1.53	3.99	0.20	0.34	2.39	97.0	77.8	40.1
5	1.2	6.59	0.92	4.94	0.17	0.11	3.53	97.4	88.0	28.5
6	1.25	7.72	2.62	6.71	0.44	0.78	4.83	94.3	70.2	28.0
7	1.25	6.22	1.39	6.09	0.80	0.19	3.14	87.1	86.3	48.4
8	1.25	5.44	1.16	4.41	0.83	0.11	3.56	84.7	90.5	19.3
9	1.25	4.70	0.79	5.12	0.62	0.14	4.53	86.8	82.3	11.5
11	1.3	6.91	1.35	4.0	0.86	0.28	1.98	87.6	79.3	51.0
12	1.35	6.87	2.46	6.53	0.09	0.25	1.83	98.7	89.8	72.0
平均	1.2227	6.84	1.44	5.25	0.48	0.30	2.94	93.0	79.2	44.0

的基础上, 筛选了几种类型的催化剂, 最后选用了 HPF (酞钴铁类) 复合型催化剂。经几个月的探索, 可使焦炉煤气的脱硫效率提高到 99% 以上, 见表 2。

表 2 HPF 法煤气脱硫的生产数据 (1995 年)

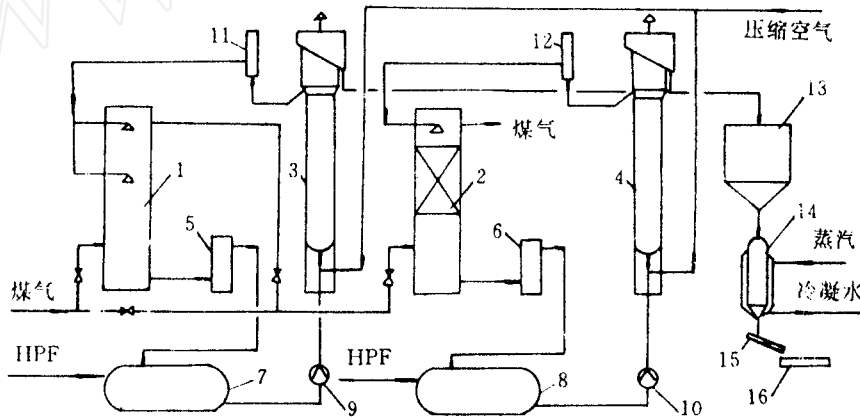
月份	煤气量 m ³ /h	脱硫前煤气 g/m ³		脱硫后煤气 mg/m ³		脱硫效率 %	
		H ₂ S	HCN	H ₂ S	HCN	H ₂ S	HCN
7	13800	6.54	1.90	67	520	98.95	71.94
8	14050	7.10	2.16	60	510	99.24	75.96
9	14050	7.45	2.63	45	690	99.41	73.10
10	13800	7.74	1.99	55	720	99.30	70.00
11	14085	10.00	2.95	83	590	99.17	76.63
12	14000	8.19	2.15	59	440	99.28	79.43
平均	13965	7.84	2.30	62	606	99.22	74

2 氨法 HPF 脱硫新工艺

为提高脱硫效率和消除脱硫塔的堵塞, 我们在总结无锡焦化厂对苯二酚法脱硫生产数据

2.1 工艺流程

无锡市焦化厂的焦炉煤气脱硫工艺流程见下图。



氨法 HPF 焦炉煤气脱硫工艺流程图

1、2—脱硫塔；3、4—再生塔；5、6—水封槽；7、8—反应槽；9、10—循环泵；
11、12—液位调节器；13—泡沫槽；14—熔硫釜；15—中间槽；16—冷却盘

如图所示, 焦炉煤气依次经两台串联的脱硫塔后去氨回收装置。两台脱硫塔各自配有再生系统, 脱硫富液从塔底流出经液封槽进入各自的反应槽, 由循环泵送入再生塔。压缩空气从再生塔底部送入, 再生后的脱硫液经液位调节器返回脱硫塔循环使用。再生塔中生成的硫

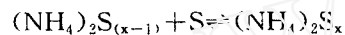
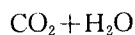
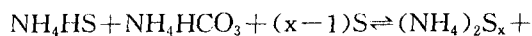
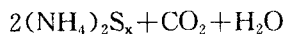
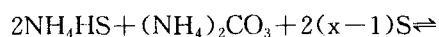
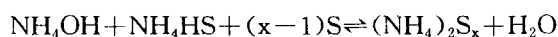
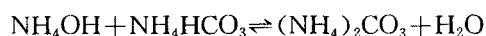
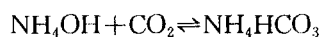
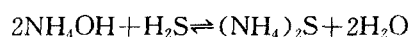
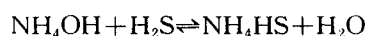
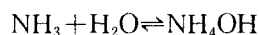
泡沫自流入硫泡沫槽, 经搅拌澄清后, 清液返回反应槽, 硫泡沫放入熔硫釜, 熔融硫冷却成型后装袋外运。

2.2 氨法 HPF 脱硫工艺的反应机理

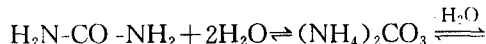
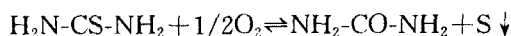
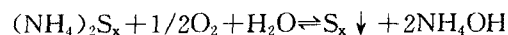
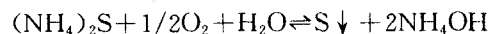
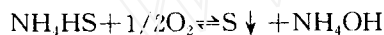
HPF 法属液相催化氧化法, 且 HPF 催化剂在脱硫和再生全过程中均有催化作用, 但脱

硫反应为全过程的律速反应。此外, HPF 催化剂具有催化活性高和流动性好等优点, 其反应机理如下:

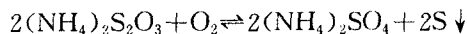
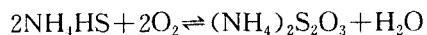
脱硫反应



再生反应



副反应



3 标定结果

为确定氨法 HPF 焦炉煤气脱硫脱氰工艺的最佳操作参数, 我们分两个阶段进行了标定工作。

3.1 第一阶段标定结果

从1996年1月5日至3月1日, 我们对两台串联操作的脱硫塔进行了标定, 其结果见表3。

从表3可看出, 当煤气处理量为1.4万 m^3/h , 煤气中氨硫比为0.74, 煤气入口温度25~30 $^\circ\text{C}$, 脱硫液循环量460t/h, 温度30~35 $^\circ\text{C}$, 脱硫液中游离氨含量4.8~5.0g/L, NH_4CNS 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的总盐量不超过300g/L, 悬浮硫1.22g/L, 再生空气量550 m^3/h 时, 脱硫塔后的煤气含硫量平均为42 mg/m^3 , 脱硫效率可达99.35%, 脱氰效率接近70%, 硫磺收率47.23%。

3.2 第二阶段标定结果

为确定 KHSS-1 的填料性能及单塔脱硫效率, 我们对2号脱硫塔单独进行了标定, 其结果见表4。

表3 第一阶段标定结果

月,日	煤气量 万 m^3/h	脱硫前煤气 g/ m^3			脱硫后煤气 mg/ m^3		脱除效率 %		煤气入口 温度 $^\circ\text{C}$
		H_2S	HCN	NH_3	H_2S	HCN	H_2S	HCN	
1,5	1.34	11.69	1.79		90	300	99.23	83.24	26.8
1.17	1.46	6.90		3.08	12		99.83		28.5
1.19	1.32	5.02	2.79		46	1330	99.08	52.33	23.3
1.24	1.50	7.72		4.19	35		99.55		26.2
1.26	1.22	7.37	3.28		12	1310	99.84	60.06	31.6
1.31	1.45	5.53		4.15	17		99.15		23.9
2,2	1.43	4.23	2.38		34	860	99.20	63.87	19.7
2,7	1.44	4.05		4.74	23		99.43		21.0
2,8	1.45	6.30	2.80		35	730	99.44	73.93	18.2
2.14	1.60	9.97		6.17	97		99.03		27.6
2.16	1.25	4.47	2.18		35	440	99.22	79.82	20.0
2.21	1.46	3.96		6.16	23		99.42		22.3
2.23	1.35	4.32	1.42		34	580	99.21	59.16	23.6
2.28	1.48	8.33		4.96	83		99.00		23.2
3,1	1.30	7.07	2.38		50	470	99.29	80.25	23.4
平均	1.40	6.46	2.38	4.78	42	750	99.35	68.50	24.0

4 氨法 HPF 工艺脱硫操作的讨论

(1) 脱硫液中盐类的积累。从上述反应机理可看出, 脱硫过程中生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 在催化再生过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 反应生成 NH_4OH 后又重新参与脱硫反应, 因此, 可降低脱硫过程中氨的消耗量。由于再生反应可控制 NH_4CNS 的生成, 故脱硫液中 NH_4CNS 的增长速度较为缓慢。

表4 2号脱硫塔单塔标定数据

月·日	煤气量 万 m ³ /h	2号塔进口煤气			2号塔出口煤气			脱硫效率	
		g/m ³			g/m ³			%	
		H ₂ S	HCN	NH ₃	H ₂ S	HCN	NH ₃	H ₂ S	HCN
1.24	1.57	6.11	1.44	9.92	0.015	0.13	5.93	99.77	90.97
	1.54	5.97			0.018			99.70	
4.25	1.34	5.16	1.09	2.89	0.006	0.09	2.69	99.88	91.74
	1.57	5.18			5.59	0.015	4.59	99.71	
4.26	1.435	4.70	1.23	6.30	0.024	0.13	5.84	99.49	89.43
	1.46	4.65		5.41	0.023		5.75	99.51	
4.27	1.385	4.39	1.07	4.43	0.039	0.12	3.38	99.11	88.79
	1.49	4.75		5.48	0.046		4.98	99.03	
4.29	1.43	5.10	1.04	5.22	0.024	0.09	3.90	99.53	91.35
	1.35	5.18		6.18	0.037		5.88	99.28	
4.30	1.46	4.93	1.07	4.95	0.036	0.12	3.66	99.27	88.79
	1.43	4.77		5.03	0.034		4.19	99.29	
5.1	1.51	10.22	0.93	6.65	0.045	0.10	5.51	99.56	89.25
平均	1.46	5.47	1.12	5.67	0.028	0.111	4.69	99.49	90.04

(2) 煤气及脱硫液温度。当脱硫液温度较高时,就会增大溶液面上的氨气分压,脱硫效率就会随脱硫液中氨含量的降低而下降。但脱硫液的温度太低也不利于再生反应的进行,因此,在生产过程中宜将煤气温度保持在25~35℃,脱硫液温度应控制在35~40℃。

(3) 脱硫液和煤气中的含氨量。对于氨法脱硫过程,循环脱硫液中的游离氨含量会直接影响煤气的脱硫效率,而脱硫液中所含的氨由煤气供给,故煤气中的氨含量亦直接影响焦炉煤气的脱硫效果。无锡焦化厂自新焦炉投产以来,煤气和脱硫液中的含氨量均偏低,采用HPF法脱硫后,即使煤气中的氨硫比仅为0.71,循环脱硫液中的含氨量4~5g/L时,脱硫效率也可达到99%以上。

(4) 液气比对脱硫效率的影响。增加液气比可使传质面迅速更新,同时可降低溶液中的H₂S分压差,即可增加气液两相间的H₂S分压差,以提高其吸收推动力,有利于脱硫效率的提高。但液气比也不应太大,因为液气比达到一定程度后,脱硫效率的增加量并不明显,反而会增加循环泵的动力消耗。

(5) 再生空气量与再生时间。氧化1kg硫化氢的理论空气量不足2m³,在实际生产中,考

虑到浮选硫泡沫的需要,再生塔的鼓风强度一般控制在100m³/m²·h。由于HPF催化剂在脱硫和再生过程中均有催化作用,故可适当降低再生空气量。减少再生空气量后会影响到硫泡沫的漂浮效果,因此在实际生产中就不能降低再生空气量,但可适当减少再生停留时间,实际生产中控制在20min左右。

(6) 煤气中杂质对脱硫效率的影响。生产实践表明,煤气中焦油和萘等杂质不仅对煤气的脱硫效率有较大影响,还会使硫磺颜色发黑。因此,氨法HPF脱硫工艺要求进入脱硫塔煤气中的焦油含量不大于50mg/m³,萘含量不大于0.5g/m³。

(7) 再生空气尾气。脱硫液用空气再生时,其再生空气尾气排往大气,尾气含氨2.46g/m³,这不但损失了氨,而且还会污染环境,故尾气必须进一步处理。

(8) 硫渣。再生塔顶部硫泡沫进入熔硫工序,在熔硫过程中产生的硫渣,过去未作处理和利用,为提高硫磺收率,可将硫渣送回熔硫釜中熔硫,这样还可减轻硫渣对环境的污染。

(9) 硫磺产率及质量。氨法HPF脱硫工艺的硫磺收率为50%~60%,与ADA法的收率基本相同,硫磺纯度平均为96.40%。

(10) 废液。从硫的物料平衡计算得出,硫损失近27%~40%,这部分硫主要生成NH₄CNS和(NH₄)₂S₂O₃等盐类随废液流失,其废液量约为180~300kg/h。今后应将废液收集并回兑至配煤中。对脱硫废液回兑入配煤的研究表明,配煤水分仅增加0.4%~0.6%,对焦炭质量的影响不大,焦炭硫含量仅增加0.03%~0.05%。

(11) 氨耗量。在脱硫过程中,氨因生成(NH₄)₂S₂O₃和NH₄CNS等铵盐及再生尾气的带出而损失一部分。从第二阶段的测试表明,煤气入口平均含氨在5.48g/m³时,出口煤气含氨为4.59g/m³,氨损失为12.98kg/h,折合硫磺耗氨314kg/t,氨的损失率约16.24%。

(12) 废液量计算。从硫平衡和氨平衡计算所得的废液量分别为 178.3L/h 和 192L/h, 数据极为接近, 证明标定结果比较准确。

(13) KHSS-1 填料。2 号塔采用 KHSS-1 聚丙烯填料, 填料的比表面积大, 且耐腐蚀。标定结果表明, 2 号脱硫塔内的煤气流速为 0.42m/s, 液气比 26.81L/m³ 时, 脱硫塔出口煤气含硫量平均为 28mg/m³。使用 HPF 催化剂后, 没有发生过堵塔现象, 从而说明用 KHSS-1 填料代替木格或其他填料后, 不但经济效益好, 脱硫效率高, 而且可节省大量操作费用。

表 5 不同脱硫工艺的原材料和动力消耗量

项目	ADA 法		HPF 法	
	数量, t/a	价值, 万元	数量, t/a	价值, 万元
原材料				
Na ₂ CO ₃	560	89.6		
V ₂ O ₅	2	25		
ADA	6	2.1		
NaKC ₄ H ₄ O	1.5	0.9		
HPF			3.20	34.185
动力消耗				
循环水	129200	4.5	129200	4.5
蒸汽	41800	209	41800	209
电, kWh	1183000	47.32	1400000	56
合计		378.42		303.685

5 经济效益

(1) 氨法 HPF 与碱法 ADA 脱硫的比较。两种脱硫方法的硫磺回收率基本相同, 脱硫部分的基建投资亦相当, 故对原材料和动力消耗的比较后即可看出经济效益的差异。

表 5 列出的数据是按煤气处理量 3 万 m³/h 规模进行比较的, 每年的总操作费用 HPF 法可比 ADA 法节省 74 万元。另外, 因 ADA 法的脱硫废液处理难度大, 还需增加建设提取 Na₂S₂O₃ 和 NaCNS 装置的设备投资。

(2) HPF 法与 FRC、TH 法的比较。表 6 中列出了煤气处理量为 3 万 m³/h 的三种脱硫装置的技术经济指标。可明显看出 HPF 法在投资

和动力消耗等费用比另外两种方法低得多。

表 6 三种煤气脱硫方法的技术经济比较

指标	FRC	HPF	TH
煤气处理量, 万 m ³ /h	3.0	3.0	3.0
脱硫效率, %	99.7	99.3	96.7
脱氰效率, %	93	80	85
硫磺产量, t/a		740	
硫酸产量, t/a	4000		
催化剂耗量, t/a	46	3.2	7
循环水和低温水耗量, 万 t/a	318.78	12.92	261.66
蒸汽耗量, 万 t/a	1.31	4.18	0.88
电耗量, 10 ⁴ kWh	793.66	140.00	1159.20
投资费用, 万元	5402	1769	6550
劳动定员	33	16	21

注: 1) 进口煤气含 H₂S 6g/m³, HCN 1.5g/m³。
2) FRC 和 TH 法中不包含软件引进费用。

6 结论

(1) 煤气中的含氨量对氨法 HPF 脱硫工艺操作的影响很大, 当氨硫比 ≥ 1 、煤气中焦油含量 $\leq 50\text{mg/m}^3$ 、含萘 $< 0.5\text{g/m}^3$ 时, 即使一塔操作, 其脱硫效率也可 $\geq 99\%$, 脱氰效率 $\geq 80\%$ 。当氨硫比 < 1 时, 即使采用双塔脱硫工艺, 也必须适当调整操作参数后才能保证脱硫效率。当煤气含氨量小于 3g/m^3 时, 脱硫效率就会明显下降。

(2) 氨法 HPF 脱硫工艺不仅脱硫脱氰效率高, 流程简单, 而且投资省, 原材料和动力消耗低, 脱硫后煤气含硫化氢量可降至 50mg/m^3 以下。由于脱硫脱氰装置设置在氨回收装置前, 大大减轻了终冷和粗苯等后续装置设备及管道的腐蚀。还可革除黄血盐装置, 既节省投资, 又可大幅度降低煤气净化过程的蒸汽消耗量。

(3) 由于再生废气含有一定量的氨, 为避免大气污染必须增设废气处理装置, 同时应增设脱硫废液回兑配煤的装置, 以使 HPF 工艺成为真正的无污染工艺。

(收稿日期: 1997 年 2 月)

谢兴衍 编辑