

焦炉煤气一塔式脱硫技术研究及应用

高 翔

(山西焦化集团有限公司,山西 洪洞 041606)

摘 要:为了达到 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》中关于焦炉煤气中焦炉煤气在燃烧时排放 SO_2 的浓度不大于 50 mg/m^3 的要求,山西焦化集团有限公司从 2014—2015 年对现有的煤气脱硫系统进行了焦炉煤气 H_2S 含量提标改造。针对改造现场场地小、毗邻苯装置区特点,提出此次工艺流程短、占地面积小,充分利用竖向空间的要求。此次改造选用了 PDS 一塔式脱硫技术,该技术具有流程短、占地面积小、投资少等特点。生产结果表明,一塔式脱硫技术可将焦炉煤气中的 H_2S 浓度脱除至小于 20 mg/m^3 ,满足国家环保要求。

关键词:焦炉煤气;一塔式脱硫技术; H_2S 浓度;塔后指标

中图分类号:TQ546.5 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)03-0128-05

Research and application of tower desulfurization technology for coke oven gas

Gao Xiang

(Shanxi Coking Group Co., Ltd., Hongdong 041606, China)

Abstract: In order to achieve the SO_2 emission being no more than 50 mg/m^3 in coke oven gas according to the "GB 16171—2012" standard in coking chemical industry, Shanxi Coking Group Limited company updated and reconstructed the desulfurization system from 2014 to 2015. The vertical space was considered adequately used for shortening the process, because of the limit of place and adjacent to benzene unit. The PDS tower desulfurization technology was adopted during technical reforming. The technology had the advantages of short process, small footprint, less investment, etc. Results show that the H_2S concentration in coke oven gas can be reduced to less than 20 mg/m^3 , which can completely meet the requirements of national environmental protection.

Key words: coke oven gas; tower desulfurization technology; H_2S concentration; post column index

0 引 言

随着现代工业的飞速发展,环境污染日益加剧,环保已成为人们越来越关注的问题。2012 年 10 月 1 日 GB 16171—2012《炼焦化学工业污染物排放标准》^[1]针对焦化企业副产物焦炉煤气利用及排放提出了新的严格标准,要求焦化企业副产的焦炉煤气燃烧排放时 SO_2 的浓度不大于 50 mg/m^3 。山西焦化集团有限公司采用的 AS 脱硫系统^[2]、ADA 脱硫系统、真空碳酸钾脱硫系统^[3]脱硫塔后 H_2S 指标分别为 700 、 300 、 300 mg/m^3 ,无法达到焦炉煤气燃烧排放时 SO_2 浓度不大于 50 mg/m^3 的要求。因此,寻

找新的脱硫方法,降低塔后 H_2S 的含量,已迫在眉睫。焦炉煤气脱硫技术分为湿法脱硫技术和干法脱硫技术 2 种^[2],其中主要有改良 ADA 脱硫^[5]、PDS 脱硫法、HPF 脱硫法等,一次脱硫均可将焦炉煤气的 H_2S 含量脱除到 200 mg/m^3 左右,若要达到 GB 16171—2012 的要求,需做进一步研究。经多次调研、论证、比选后,决定采用 PDS 一塔式脱硫技术^[3-4]。项目分 2 期进行,一期为一回收焦炉煤气脱硫系统改造,2014 年 11 月投产;二期为二、三回收焦炉煤气脱硫系统改造,2015 年 6—8 月先后投产。截至 2016 年 8 月,3 套系统运行稳定,出口 H_2S 浓度均小于 20 mg/m^3 。

收稿日期:2016-10-24;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.025

作者简介:高翔(1978—),女,山西洪洞人,高级工程师,从事焦炉煤气回收利用、煤焦油下游产品研发技术工作。E-mail:gaoflyingtime@163.com

引用格式:高翔.焦炉煤气一塔式脱硫技术研究及应用[J].洁净煤技术,2017,23(3):128-132.

Gao Xiang. Research and application of tower desulfurization technology for coke oven gas[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 128-132.

1 技术选择及工艺原理

1.1 工艺选择

自2012年10月起,山西焦化集团有限公司技术人员开始脱硫工艺选择,先后对国内现有改良ADA脱硫^[5]、一塔式脱硫^[6]、空塔脱硫^[7-8]、超重力脱硫^[9]、塔内件改造及塔体加高等脱硫技术进行了研究,提出了5种方案:①在现脱硫塔前串联空塔。②在现脱硫塔后串联一塔式脱硫再生塔。③在现脱硫塔后串联干法脱硫设备。④在现脱硫塔后串联超重力脱硫设备。⑤在原有装置上进行塔内件改造并将塔体加高。

在对各种技术优缺点比较的基础上,结合现场设备多、空间小、需保持原有系统连续生产等实际情况,于2013年8月确定方案②,选用PDS脱硫技

术^[10-12],在现脱硫系统后串联一塔式脱硫再生塔,一塔式脱硫再生塔是将再生塔置放在脱硫塔顶部,具有工艺流程简化、设备数量少、占地面积小,投资少等特点^[13-14]。

1.2 工艺原理

煤气进入脱硫塔与塔顶喷淋下来的脱硫液逆向接触^[15],以吸收煤气中的 H_2S ,吸收了 H_2S 、HCN的脱硫液从塔底流出经液封槽进入反应槽,然后用循环泵送入脱硫段上部的再生段。

再生采用自吸式喷射再生。经自吸喷射器,空气与脱硫液充分混合,发生氧化、再生反应。再生段浮选出的硫泡沫液从再生段硫泡沫出口排出,送二回收的熔硫装置处理,产生的清液返回系统运行。再生后的脱硫液经液位调节器后自动流入脱硫段循环使用。焦炉煤气一塔式脱硫工艺流程如图1所示。

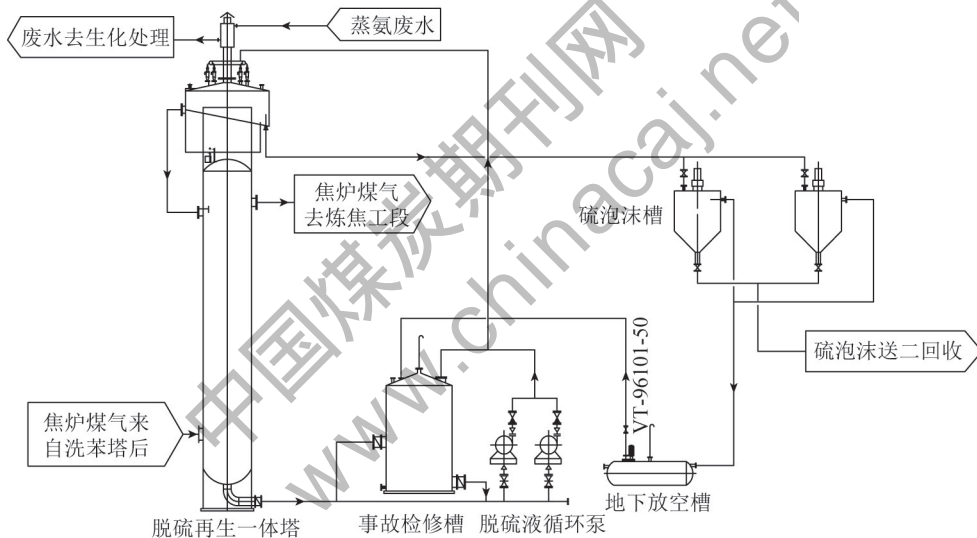


图1 焦炉煤气一塔式脱硫工艺流程

Fig. 1 Process of tower desulfurization of coke oven gas

2 PDS一塔式脱硫系统工艺

2.1 一回收焦炉煤气脱硫系统改造

2.1.1 项目概况

一回收焦炉煤气脱硫系统改造项目煤气处理量为 $50\,000\text{ m}^3/\text{h}$,采用 $\Phi 6\,000/8\,000$ 脱硫再生一体塔,脱硫液循环泵流量 $1\,100\text{ m}^3/\text{h}$,2014年3月完成招投标,4月开始现场施工,11月完成现场对接并顺利投产。投产后煤气进口 H_2S 含量 $700\text{ mg}/\text{m}^3$,塔后 H_2S 含量小于 $20\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

2.1.2 项目72 h考核

一回收焦炉煤气脱硫系统改造项目自2015年

1月27日起,对该项目进行了72 h考核,煤气量基本达设计指标情况下,循环液量为设计指标的75%左右,塔后 H_2S 含量 $<20\text{ mg}/\text{m}^3$,考核结果合格。一回收焦炉煤气脱硫系统改造项目72 h考核见表1。

2.1.3 项目运行

一回收焦炉煤气脱硫系统改造项目将事故检修槽纳入了脱硫液循环模式中,即脱硫液循环时由脱硫塔底到事故检修槽再由事故检修槽到脱硫塔顶再生槽,自投产以来,运行平稳,塔后 H_2S 含量在 $10\sim 19\text{ mg}/\text{m}^3$,达到 $\leq 20\text{ mg}/\text{m}^3$ 改造目标要求。脱硫液按照试运行期间的流量循环,部分喷射器有堵塞现象发生,需要定时敲击处理。

表1 一回回收焦炉煤气脱硫系统改造项目72 h考核

Table 1 Assessment form of one recovery coke oven gas desulfurization system project 72 h

项目	2015-01-27				2015-01-28				2015-01-29			
脱硫液 pH 值	8.0				7.8				8.0			
脱硫液总碱度/(mol·L ⁻¹)	0.30				0.25				0.20			
脱硫液 Na ₂ CO ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	7.46				3.20				3.20			
脱硫液 NaHCO ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	13.52				16.06				11.83			
脱硫液 NaCNS 与 Na ₂ S ₂ O ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	125.02				107.77				83.54			
脱硫液 Na ₂ SO ₄ 密度/(g·L ⁻¹)	7.10				5.32				7.10			
脱硫液悬浮硫密度/(g·L ⁻¹)	1.126				1.328				1.213			
JHH 催化剂浓度/10 ⁻⁶	15.95				14.39				15.12			
煤气量/(m ³ ·h ⁻¹)	49 876.4				34 430.1				34 430.2			
脱硫液循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	834				800				783			
脱硫塔前 H ₂ S 浓度/(mg·m ⁻³)	490	440	410	380	430	510	390	430	100	180	200	180
脱硫塔后 H ₂ S 浓度/(mg·m ⁻³)	19	13	19	12	10	12	10	13	10	12	17	14

注:脱硫塔前 H₂S 浓度及脱硫塔后 H₂S 浓度 每列的 4 个数值分别为每天测定 4 次的数值。

2.2 二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目

2.2.1 项目概况

二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目煤气处理量为 62 400 m³/h,采用 Φ6 800/10 000 脱硫再生一体塔,脱硫液循环泵流量 1 500 m³/h。2014 年 12 月完成了图纸审核、订货合同签订工作;2015 年 3 月,开始现场施工;8 月现场改造建设完成,投产后煤气进口 H₂S 含量 300 mg/m³,塔后 H₂S 含量小于

20 mg/m³。

2.2.2 项目 72 h 考核

二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目自 2015 年 11 月 16 日起,对该项目进行了 72 h 考核,煤气量基本达设计指标情况下,循环液量为设计指标的 55% 左右,塔后 H₂S 含量 < 20 mg/m³,考核结果合格。二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目 72 h 考核数据见表 2。

表2 二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目72 h考核

Table 2 Assessment form of two recovery of coke oven gas desulfurization system project 72 h

项目	2015-11-16				2015-11-17				2015-11-18			
脱硫液 pH 值	8.8				8.5				8.7			
脱硫液总碱度/(mol·L ⁻¹)	0.53				0.53				0.47			
脱硫液 Na ₂ CO ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	24.38				21.86				15.14			
脱硫液 NaHCO ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	12.73				13.49				12.73			
脱硫液 NaCNS 与 Na ₂ S ₂ O ₃ 密度/(g·L ⁻¹)	132.1				124.4				126.7			
脱硫液 Na ₂ SO ₄ 密度/(g·L ⁻¹)	2.49				3.02				3.02			
脱硫液悬浮硫密度/(g·L ⁻¹)	1.03				0.88				0.97			
JHH 催化剂浓度/10 ⁻⁶	5				6				7			
煤气量/(m ³ ·h ⁻¹)	63 000				58 000				62 000			
脱硫液循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	782				795				795			
脱硫塔前 H ₂ S 浓度/(mg·m ⁻³)	107	62	143	158	94	86	108	116	100	180	200	180
脱硫塔后 H ₂ S 浓度/(mg·m ⁻³)	16	13	19	12	10	12	10	13	10	12	17	14

注:脱硫塔前 H₂S 浓度及脱硫塔后 H₂S 浓度 每列的 4 个数值分别为每天测定 4 次的数值。

2.2.3 项目运行情况

二回收焦炉煤气脱硫系统改造项目剔除了脱硫液事故检修槽循环模式,即脱硫液循环时直接由脱

硫塔底到脱硫塔顶再生槽,脱硫液循环量 500 ~ 600 m³/h,塔后 H₂S 含量在 10 ~ 19 mg/m³,达到 ≤ 20 mg/m³ 改造目标要求。但是从试生产开始,脱

硫液循环液一加量,再生槽就出现冒槽的现象,直至2016年6月,停车检修清除再生槽脱硫液进口处炭球等杂质后,系统才恢复正常。在运行过程中,部分喷射器有堵塞现象,需要定时敲击处理。

2.3 三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目

2.3.1 项目概况

三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目煤气处理量为 $62\ 400\ \text{m}^3/\text{h}$,采用 $\Phi 6800/10000$ 脱硫再生一体塔,脱硫液循环泵流量 $1\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$ 。2014年12月完成了图纸审核、订货合同签订工作;2015年1月

开始现场施工;6月现场改造建设完成,投产后煤气进口 H_2S 含量 $300\ \text{mg}/\text{m}^3$,塔后 H_2S 含量小于 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.3.2 项目72 h考核

三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目自2015年11月16日起进行了72 h考核,煤气量基本达设计指标情况下,循环液量为设计指标的55%左右,塔后 H_2S 含量 $<20\ \text{mg}/\text{m}^3$,考核结果合格。三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目72 h考核数据见表3。

表3 三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目72 h考核

Table 3 Assessment form of three recovery coke oven gas desulfurization system project h 72

项目	2015-11-17				2015-11-18				2015-11-19			
脱硫液 pH 值	9.6				9.1				8.9			
脱硫液总碱度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.45				0.46				0.38			
脱硫液 Na_2CO_3 密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	9.55				9.55				7.43			
脱硫液 NaHCO_3 密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	22.70				23.54				19.34			
脱硫液 NaCNS 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	76.2				79.44				72.5			
脱硫液 Na_2SO_4 密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.12				2.31				2.5			
脱硫液悬浮硫密度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.02				1.03				0.97			
JHH 催化剂浓度/ 10^{-6}	5				5				5			
煤气量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	58 000				58 000				58 000			
脱硫液循环量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	920				915				976			
脱硫塔前 H_2S 浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	260	260	230	230	260	250	440	480	220	370	380	360
脱硫塔后 H_2S 浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	10	12	12	16	20	19	12	16	19	12	19	15

注:脱硫塔前 H_2S 浓度及脱硫塔后 H_2S 浓度 每列的4个数值分别为每天测定4次的数值。

2.3.3 项目运行情况

三回收焦炉煤气脱硫系统改造项目剔除了脱硫液事故检修槽循环模式,即脱硫液循环时直接由脱硫塔底到脱硫塔顶再生槽,脱硫液循环量 $1\ 000 \sim 1\ 100\ \text{m}^3/\text{h}$,塔后 H_2S 含量在 $10 \sim 19\ \text{mg}/\text{m}^3$,达到 $\leq 20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 改造目标要求。部分喷射器有堵塞现象,需要定时敲击处理。

2.4 运行情况对比

一回收与二、三回收的煤气脱硫改造项目在原理上是相同的,运行都可满足塔后 H_2S 浓度 $<20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的生产要求。项目实施之初,考虑到脱硫液循环量较大,直接从脱硫塔底抽取会导致塔底脱硫液抽干现象的发生,所以在一回收脱硫系统改造时将事故检修槽纳入脱硫液循环体系,项目投产后该现象并没有发生,故在二、三回收脱硫系统改造时,不再将事故检修槽纳入脱硫液

循环体系。

3 结 论

1) 山西焦化集团有限公司焦炉煤气脱硫系统改造项目3个子项目与原二回收脱硫系统采用了相同的脱硫剂;各系统脱硫液可相互补充,便于控制,整体运行费用低,且员工操作熟练,有利于系统开车后的安全稳定长周期运行。

2) 截至2016年8月,山西焦化集团有限公司焦炉煤气脱硫系统改造项目的一回收改造脱硫系统已稳定运行21个月,二回收稳定运行14个月,三回收稳定运行16个月,塔后 H_2S 含量指标皆控制在 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 之内,达到了改造目的。

3) 3个系统脱硫改造后,每年可多生产硫磺约260 t;净煤气燃烧后,尾气 SO_2 年少排放约500 t,满足了生产系统经济环保的指标要求。

参考文献(References):

- [1] GB 16171—2012, 炼焦化学工业污染物排放标准[S].
- [2] 姜威. 焦炉煤气脱硫方法的比较[J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(15): 278-279.
Jiang Wei. The comparison of coke oven gas desulfurization method [J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2007, 17(15): 278-279.
- [3] 陈秀刚. PDS法焦炉煤气脱硫技术研究[J]. 化工管理, 2014(6): 86.
Chen Xiugang. PDS method of coke oven gas desulfurization technology research [J]. Chemical Enterprise Management, 2014(6): 86.
- [4] 朱宁征. 焦炉煤气一塔式脱硫工艺应用实践[J]. 山东化工, 2013, 42(9): 208-209.
Zhu Ningzheng. Coke oven gas desulfurization tower on the practical application process [J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(9): 208-209.
- [5] 顾培忠. 改良 ADA 脱硫消耗高的原因[J]. 中氮肥, 2002(4): 20-22.
Gu Peizhong. The reason of high consumption of modified ADA desulfurization [J]. Nitrogenous Fertilizer Progress, 2002(4): 20-22.
- [6] 鞍山钢铁集团公司. 采用液相催化氧化法进行气体脱硫的工艺方法和装置: CN1088391C [P]. 2002-07-31.
- [7] 魏光. 高效空塔喷淋技术在烟气脱硫装置中的应用[J]. 化学工程与装备, 2011(7): 230-233.
Wei Guang. Application of high efficiency air tower spraying technology in flue gas desulfurization [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(7): 230-233.
- [8] 佚名. 空塔喷淋技术: 破解脱硫堵塔难[J]. 气体净化, 2010(5): 21.
Anonymous. Empty tower spraying technology: the desulfuration tower difficult to crack the [J]. Gas Purification, 2010(5): 21.
- [9] 潘红霞, 刘有智, 祈贵生, 等. 超重力选择性脱除焦炉煤气中硫化氢的研究[J]. 天然气化工, 2011, 36(1): 7-10.
Pan Hongxia, Liu Youzhi, Qi Guisheng, et al. Study on selective removal of hydrogen sulfide from coke oven gas by high gravity [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2011, 36(1): 7-10.
- [10] 杨树卿, 邵允, 裴东光, 等. PDS 脱硫技术及其催化机理[J]. 石油化工, 1991, 20(2): 90-95.
Yang Shuqing, Shao Yun, Pei Dongguang, et al. PDS desulfurization technology and its catalytic mechanism [J]. Petrochemical Technology, 1991, 20(2): 90-95.
- [11] 孔秋明, 陈彬. PDS 催化脱硫机理和工业应用[J]. 上海化工, 2003(11): 29-32.
Kong Qiuming, Chen Bin. Mechanism and industrial application of PDS catalytic desulfurization [J]. Shanghai Chemical Industry, 2003(11): 29-32.
- [12] 杨树卿, 邵允. PDS 脱硫技术[J]. 东北师大学报(自然科学版), 1990(2): 109-120.
Yang Shuqing, Shao Yun. PDS desulfurization technology [J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science), 1990(2): 109-120.
- [13] 马希博, 于忠涛, 王利, 等. 鞍钢——塔式焦炉煤气脱硫脱氰技术; 中国金属学会 2003 中国钢铁年会论文集(2) [C]. 北京: 中国金属学会, 2003: 661.
- [14] 于忠涛, 于梅春. 鞍钢焦炉煤气脱硫工艺的应用实践; 中国炼焦行业协会 2012 年中国焦化行业科技大会论文集 [C]. 北京: 炼焦行业协会, 2012: 1.
- [15] 李秀春, 秦宪法, 尚连莹. PDS 法焦炉煤气脱硫工艺分析[J]. 山东冶金, 2012, 34(6): 24-25.
Li Xiuchun, Qin Xianfa, Shang Lianying. Analysis of PDS process for coke oven gas desulfurization [J]. Shandong Metallurgy, 2012, 34(6): 24-25.

(上接第 127 页)

- [3] 陈晨, 闵凡飞, 陈帅, 等. 压滤设备在选煤厂的应用现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2014, 21(6): 43-46.
Chen Chen, Min Fanfei, Chen Shuai, et al. Application status and prospect of pressure filter in coal preparation plant [J]. Clean Coal Technology, 2014, 21(6): 43-46.
- [4] 柳建华. 加压过滤机和隔膜压滤机在石圪台洗煤厂的联合应用[J]. 煤质技术, 2008(4): 69-71.
Liu Jianhua. Combined application of pressure filter and diaphragm pressure filter in Shigetai coal preparation plant [J]. Coal Quality Technology, 2008(4): 69-71.
- [5] 姚乐. 隔膜压滤机滤液排放装置的改进研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(6): 76-78.
Yao Le. Improvement of filtrate discharge equipment for membrane filter press [J]. Coal Engineering, 2015, 47(6): 76-78.
- [6] 张喜勇. 板框压滤机常见故障分析[J]. 中国科技信息, 2005(11): 124.
- [7] 李春秋, 田中涛. 全自动侧杠式隔膜压滤机在煤直接液化催化剂制备中的应用[J]. 内蒙古石油化工, 2009(19): 29-32.
- [8] 蒋富歌, 彭耀丽, 谢广元. 浮选精煤加压过滤机滤液处理方法研究[J]. 煤炭工程, 2014, 46(2): 114-116.
Jiang Fuge, Peng Yaoli, Xie Guangyuan. Study on filtrate treatment method of floated clean coal pressure filter [J]. Coal Engineering, 2014, 46(2): 114-116.
- [9] 涂亚楠, 王辉锋, 徐志强, 等. 压滤机脱水效果的理论与实践研究[J]. 煤炭工程, 2013, 45(5): 114-117.
Tu Ya'nan, Wang Huifeng, Xu Zhiqiang, et al. Theoretical analysis and practical research on dewatering effect of filter-press [J]. Coal Engineering, 2013, 45(5): 114-117.
- [10] 任增良. 加压过滤机回收率对精煤回收的影响[J]. 中国科技博览, 2014(30): 9-10.
- [11] 李存禄, 李瑛, 宋允国, 等. 压滤机过滤机理及过滤介质的选用[J]. 煤炭工程, 2011, 43(S1): 78-80.
Li Cunlu, Li Ying, Song Yunguo, et al. Selection on filtration mechanism and medium of pressurized filter [J]. Coal Engineering, 2011, 43(S1): 78-80.