

脱硫新技术

在焦化厂生产中，焦炉煤气中所含的硫化氢及氰化氢是有害的杂质，它们腐蚀化产回收设备及煤气储存输送设施，还会污染厂区环境。用此种煤气炼钢、轧钢加热，会降低钢材产品的质量，腐蚀加热设备；用作城市燃气，硫化氢及燃烧生产的二氧化硫、氰化氢及其燃烧生成的氮氧化物均有毒，会严重影响环境卫生。所以焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢应予清除。

脱硫技术综述

焦炉煤气脱硫方法分为：干法脱硫和湿法脱硫。

干法脱硫是一种古老的煤气脱硫方法。这种方法的工艺和设备简单，操作和维修比较容易。但该法为间歇操作，占地面积大，脱硫剂的更换和再生工作的劳动强度较大，现代化的大型焦化厂已不再采用。

干法脱硫通常是以氢氧化铁为脱硫剂，当焦炉煤气通过脱硫剂时，煤气中的硫化氢与氢氧化铁接触，生成硫化铁，这是吸收反应。硫化铁与煤气中氧接触，在有水分的条件下，硫化铁转化为氢氧化铁并析出单质硫，这是再生反应。干法脱硫的过程就是吸收反应和再生反应的多次循环。

目前仅使用于煤气流量不大，用户对煤气硫化氢含量要求非常高，需进一步精制脱硫的工艺，如涟钢的

民用煤气和冷轧薄板所需的精制脱硫。

焦化净化煤气脱硫一般采用湿法脱硫：湿法脱硫又分为吸收法和氧化法，氧化法脱硫是对吸收法脱硫的改进和完善，是脱硫工艺更流畅，脱硫效果进一步提高。

焦炉煤气脱硫脱氰湿法工艺分类

方法	名称	脱硫效率	脱氰效率	吸收液	催化剂	吸收液再生介质	废液处理	应用单位
吸收法	氨水法 (A.S法)	90-98	50-75	2%-3%氨水		水蒸气	生化处理	首钢、武钢、攀钢、上焦、宝钢、本钢、石焦
	真空碳酸盐法 (V.A.S.C法)	90-98	85	6-8%碳酸钠溶液		水蒸气 (真空下)	开发中	马钢
	单乙醇胺法	90-98	90	15% -18% MEA溶液		水蒸气	生化处理	宝钢
氧化法	砷碱法	95-98	90	3%-5%碳酸钠溶液	三氧化砷	空气	废液处理	安阳 (以改为PDS催化剂)
	改良蒽醌二磺酸法 (改良DA法)	99	90	3%碳酸钠溶液	蒽醌二磺酸、偏钒酸钠	空气	开发中	昆明制气厂、柳钢
	蒽醌二磺酸法 (T.H法)	99	90	2%-3%氨水	蒽醌二磺酸	空气	湿式氧化处理制硫酸铵	宝钢
	苦味酸法 (FRC法)	99	90	3%氨水	苦味酸	空气	燃烧制硫酸	天津二煤气

方法	名称	脱硫效率	脱氰效率	吸收液	催化剂	吸收液再生介质	废液处理	应用单位
	对苯二酚法	99	90	氨水	对苯二酚	空气	燃烧制硫酸	
	H.P.F法	98	80	氨水	对苯二酚、PDS、吡啶、苦味酸、FeSO ₄	空气	配入炼焦煤	邯钢、无锡、湘钢、本钢、山西安泰、沙钢、涟钢等

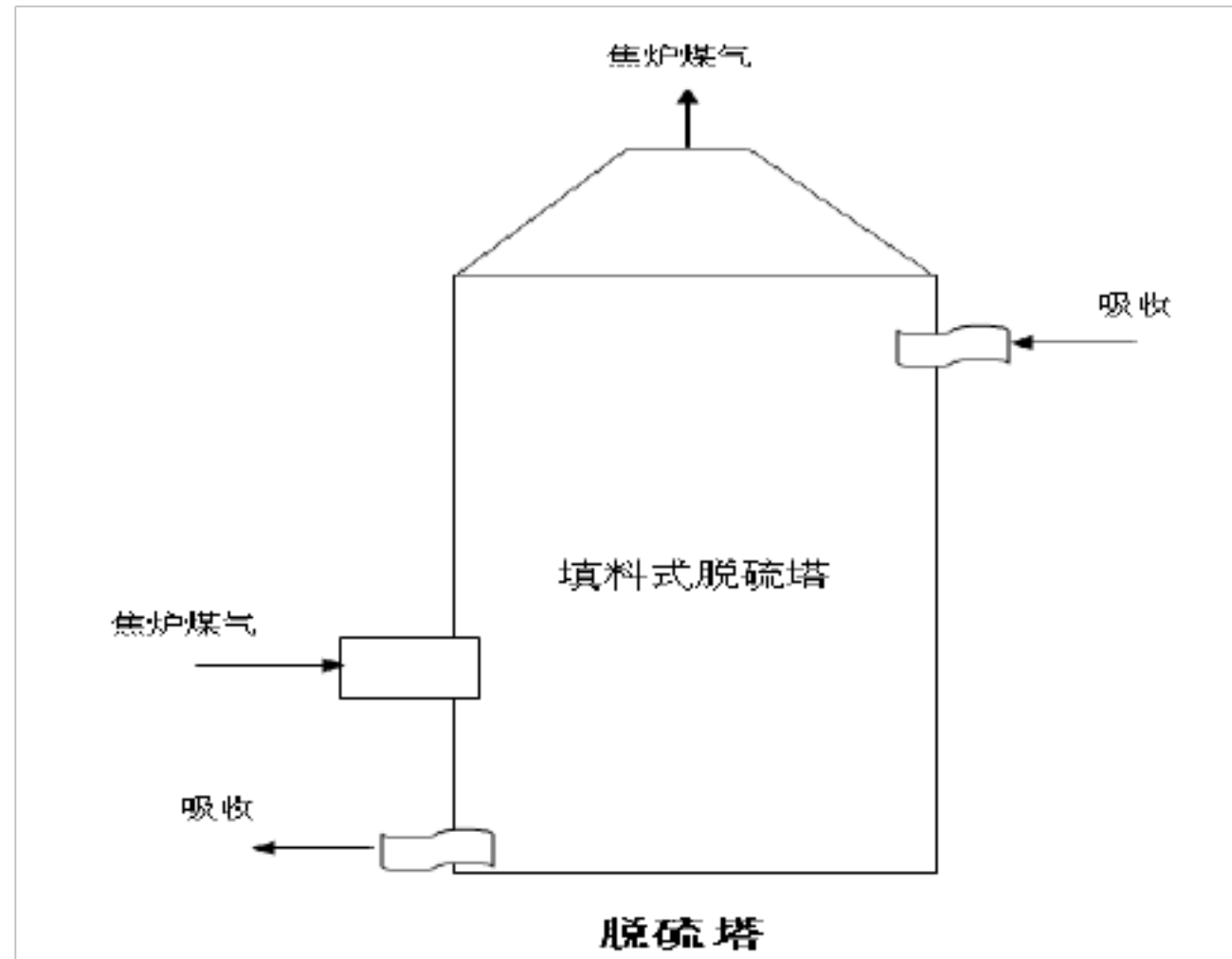
吸收法脱硫脱氰是以碱性溶液作为吸收剂，吸收煤气中的硫化氢和氰化氢，然后用加热气提的方法将酸性气体从吸收液中解吸出来，用以制造硫磺或硫酸，吸收剂冷却后循环使用。吸收法按所用吸收剂的不同分为氨水法（A.S法）、真空碳酸盐法（V.A.S.C法）、单乙醇胺法（索尔菲班法）三种。

氧化法脱硫脱氰是以含有氧化催化剂的碱性溶液作为吸收剂，吸收煤气中的硫化氢和氰化氢，再在催化剂作用下析出元素硫。吸收液用空气氧化法再生后循环使用。氧化法按催化剂的不同，分为砷碱法、萘醌二磺酸法（塔—希法T.H）、苦味酸法（F.R.C法）、蒽醌二磺酸法（改良A.D.A法）、对苯二酚法、H.P.F法。

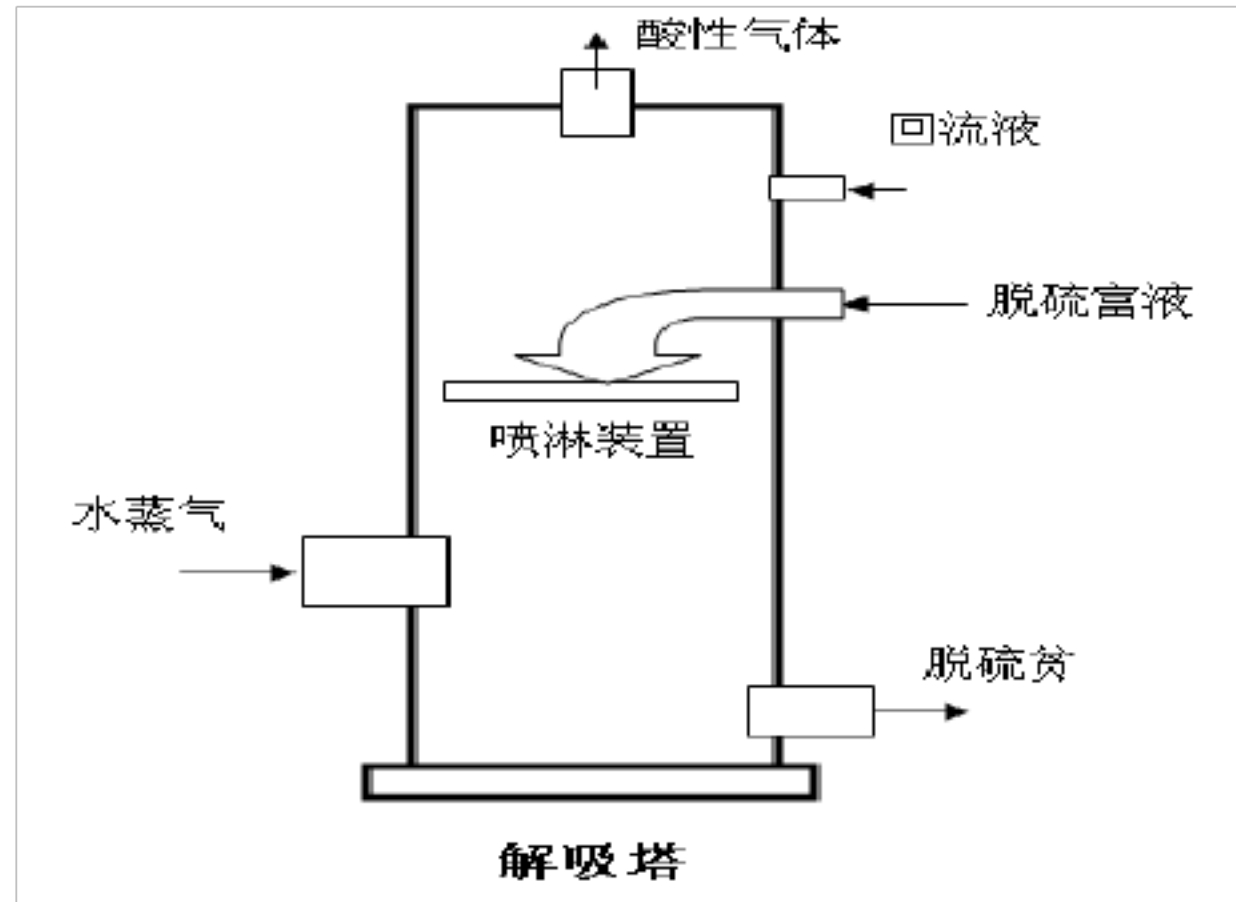
湿法脱硫脱氰的主要设备有脱硫塔、解吸塔和再生塔等。

脱硫塔有填料塔、空喷塔和板式塔等形式。常用的是填料塔。如图所示。填料塔由圆筒形塔体和堆放在塔内对传质起关键作用的填料等组成，内有喷淋、捕雾等装置。常用的填料有木格栅、钢板网和塑料花形填料等。焦炉煤气和吸收液分别从塔底和塔顶进入塔内，气液两相逆流接触传质，脱去硫化氢和氰化氢的煤气

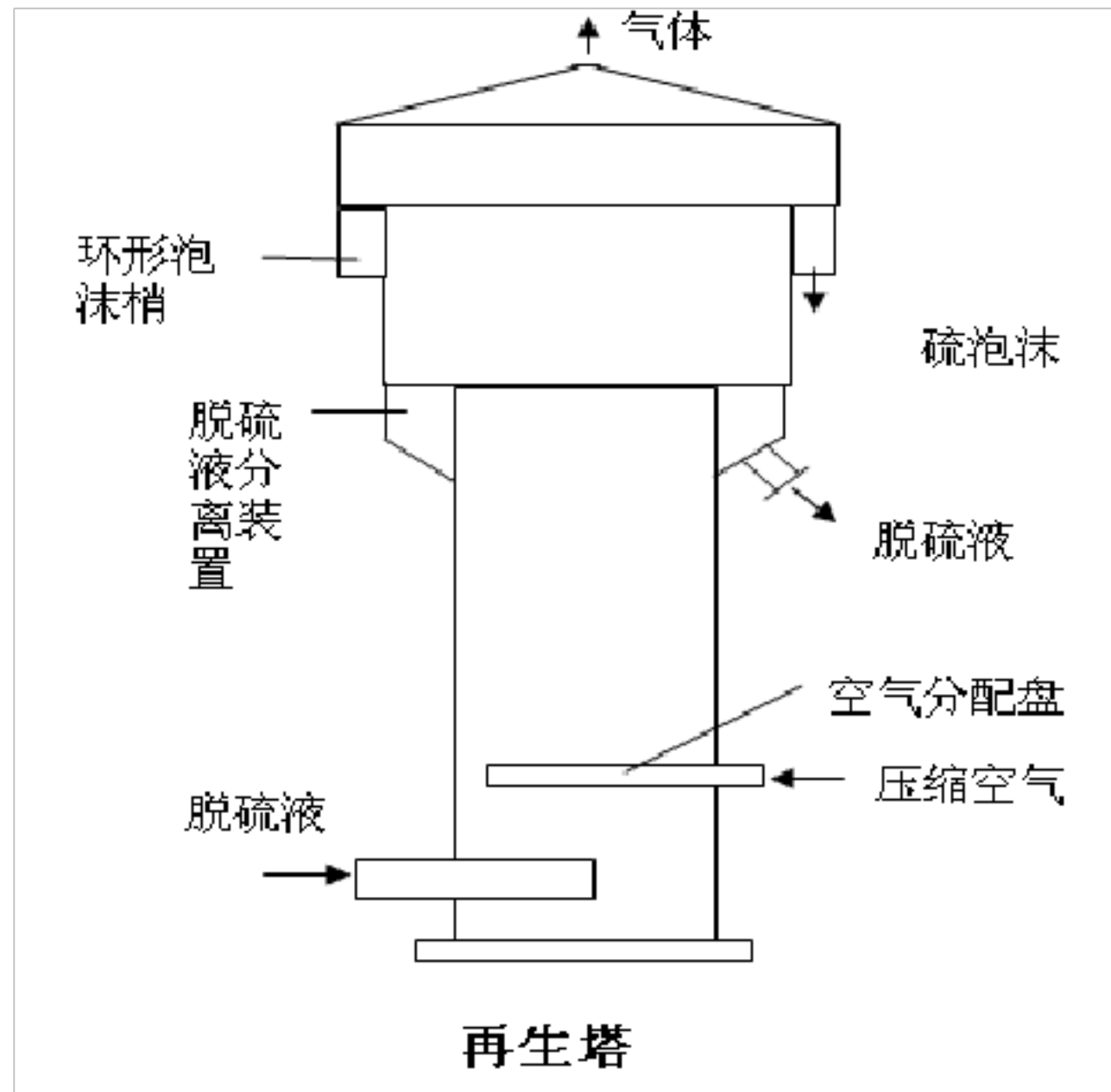
从塔顶排出，带反应物的脱硫液从塔底排出。



解吸塔的作用是，在塔内利用水蒸气的加热和汽提作用，对吸收了硫化氢等酸性气体的脱硫液进行解吸，从而将硫化氢等酸性气体从中分离出来。解吸塔的结构如图所示，它由圆筒形塔体和塔内的喷淋装置、填料及塔板组成。水蒸气和脱硫液分别从下部和上部进入解吸塔，汽液两相逆流接触。硫化氢等酸性气体从塔顶排出，用来制取硫磺或硫酸。再生吸收液从塔底排出，送回脱硫塔循环使用。



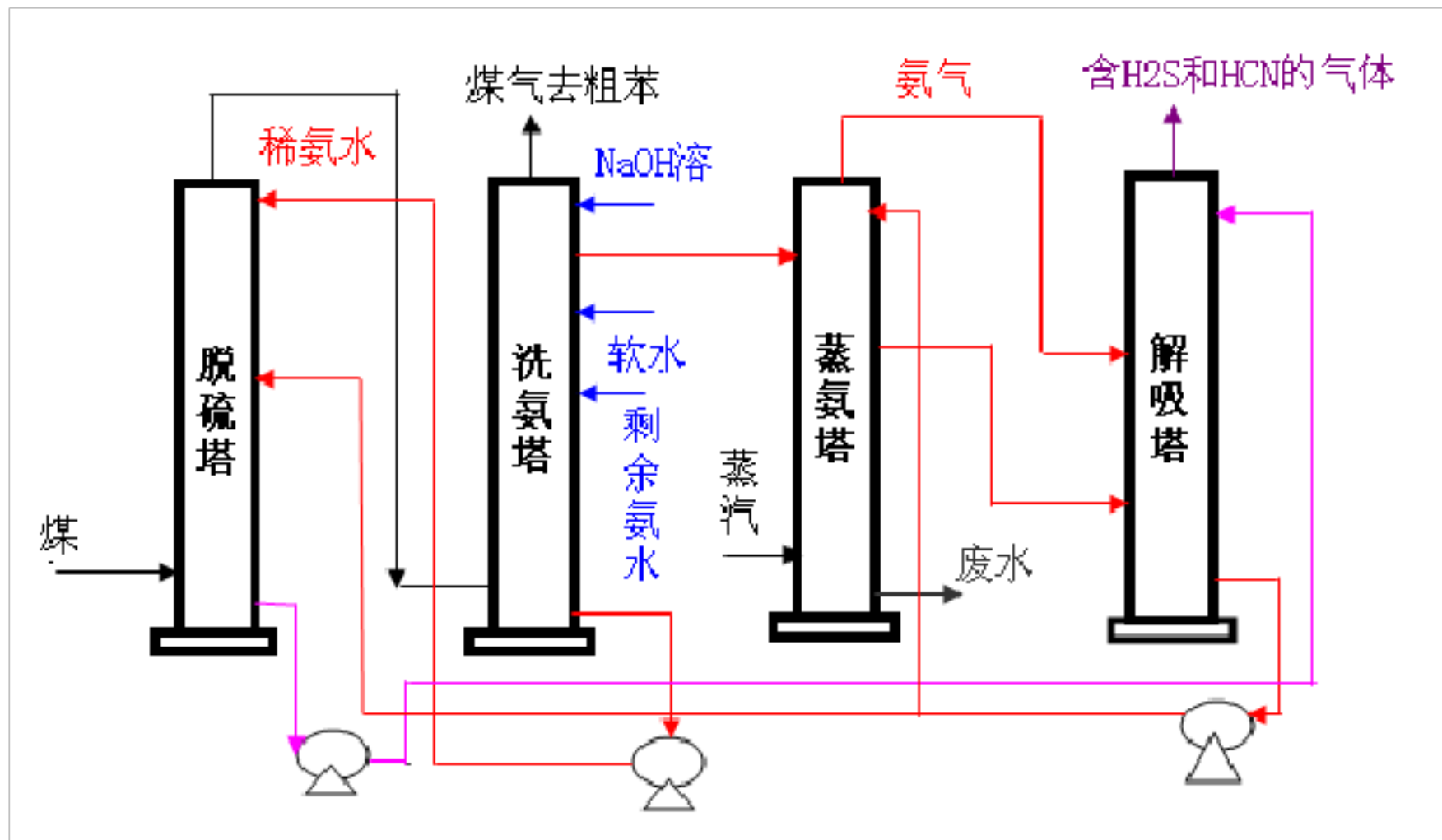
再生塔的作用是用来氧化和再生脱硫脱氰溶液。再生塔大多为圆柱形空塔，如图，有的还在空塔内设几层筛板。塔底设空气分配盘，其作用是使压缩空气在塔截面上均匀分布。顶部扩大段环形硫泡沫槽。塔体用碳钢制成，内衬玻璃钢，以防腐蚀。



1、氨水法的原理阐述

氨水法是以稀氨水作吸收剂的脱硫脱氰法。脱去焦油和萘的煤气进入脱硫塔，在脱硫塔的下段用来自解吸塔的含氨 $23-28\text{g/l}$ 的氨水喷洒洗涤，在塔的上段用来自洗氨塔的含氨 $8-15\text{g/l}$ 的氨水喷洒洗涤。被氨水

吸收了硫化氢和氰化氢后的煤气，由塔顶排出，进入洗氨塔。在洗氨塔内又被软水和来自焦炉煤气初冷的剩余氨水喷洒洗涤，由塔顶排出。脱硫塔底部的富液送解吸塔，在解吸塔内富液用蒸氨塔引入的氨蒸汽蒸馏，解吸出硫化氢和氰化氢酸性气体。解吸塔底排出的贫液，其中一部分送回脱硫塔循环使用，一部分送入蒸氨塔，在蒸氨塔内用蒸汽直接将氨蒸出后，氨气进入解吸塔，蒸氨废水排往生物脱酚装置。为提高脱硫脱氰效率，在洗氨塔顶部喷洒浓度为2-4%的氢氧化钠溶液，进一步脱除煤气中的硫化氢和氰化氢。脱硫后的氢氧化钠溶液送蒸氨塔分解固定铵。解吸塔顶排出的含有氨、硫化氢和氰化氢的气体用来制取氮肥、硫磺或硫酸产品。

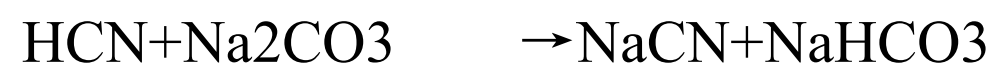


AS循环洗涤法工艺流程图

2、真空碳酸盐法

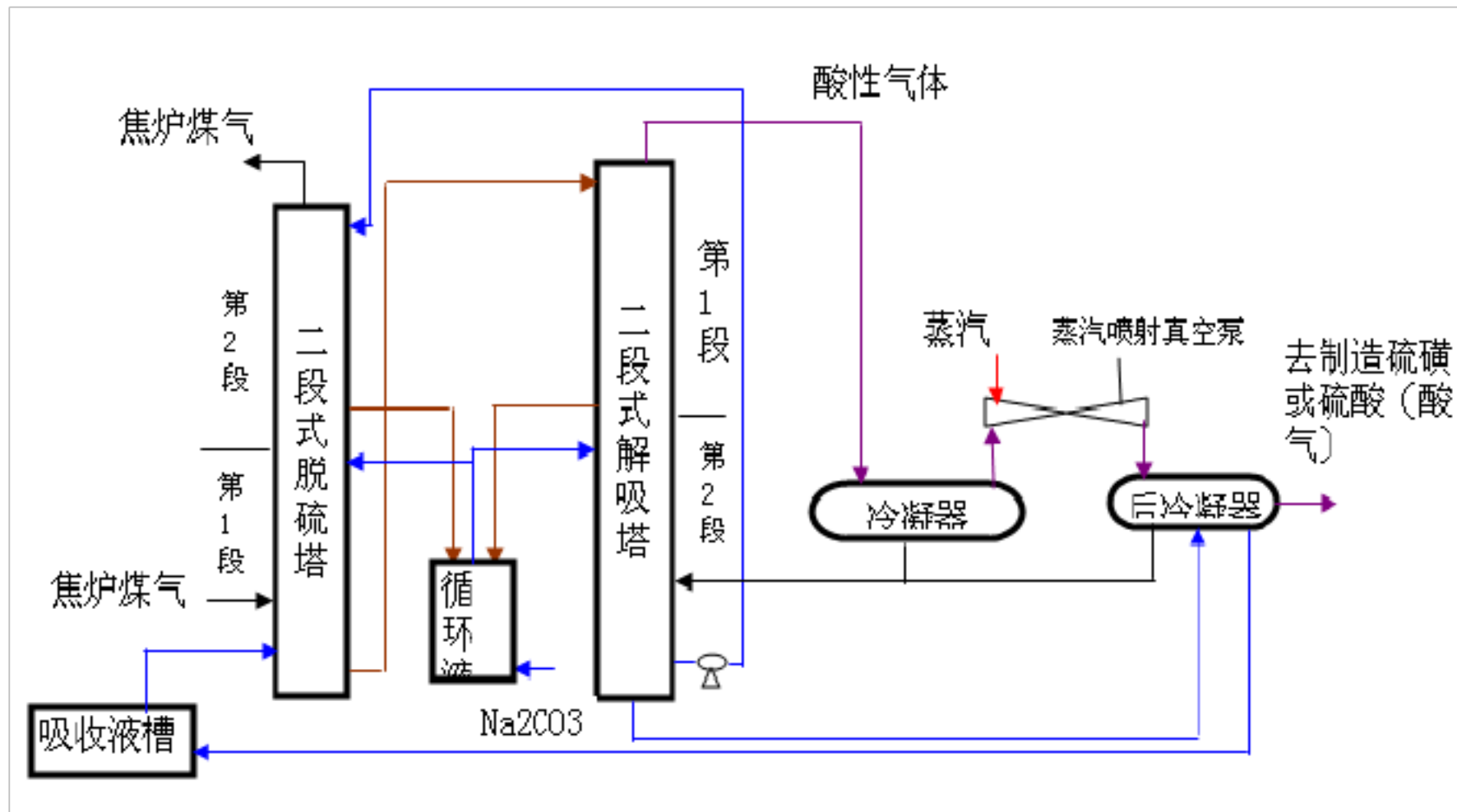
真空碳酸盐法是以碳酸钠或碳酸钾作为吸收剂的脱硫脱氰方法。其反应式如下： $H_2S+Na_2CO_3$

$NaHS+NaHCO_3$





二级真空碳酸盐法的工艺流程图如图所示。焦炉煤气进入二段式脱硫塔的底部，在每一个吸收段中部用解吸后的脱硫液喷洒洗涤。脱硫塔下部的脱硫液用泵送入二段式解吸塔的上部，而脱硫塔上部的脱硫液则用泵送入解吸塔的下部。每一段解吸塔排出的脱硫液，在冷却后送入脱硫塔相应的吸收段。解吸塔两段的蒸汽由下段底部送入，并依次通过上下两段蒸馏出脱硫液中的硫化氢和氰化氢。脱硫塔上段的循环液比下段少的多，因而在解吸塔下段蒸馏的更好，从而在脱硫塔上段达到很高的脱硫效率。解吸塔顶排出的酸性气体和蒸汽，在高度真空下经过冷凝器，绝大部分蒸汽被冷凝。剩余气体通过第一级蒸汽喷射真空泵和中间冷凝器，再通过第二级蒸汽喷射真空泵和后冷凝器。在后冷凝器排出的酸性气体用以制取硫磺或硫酸。



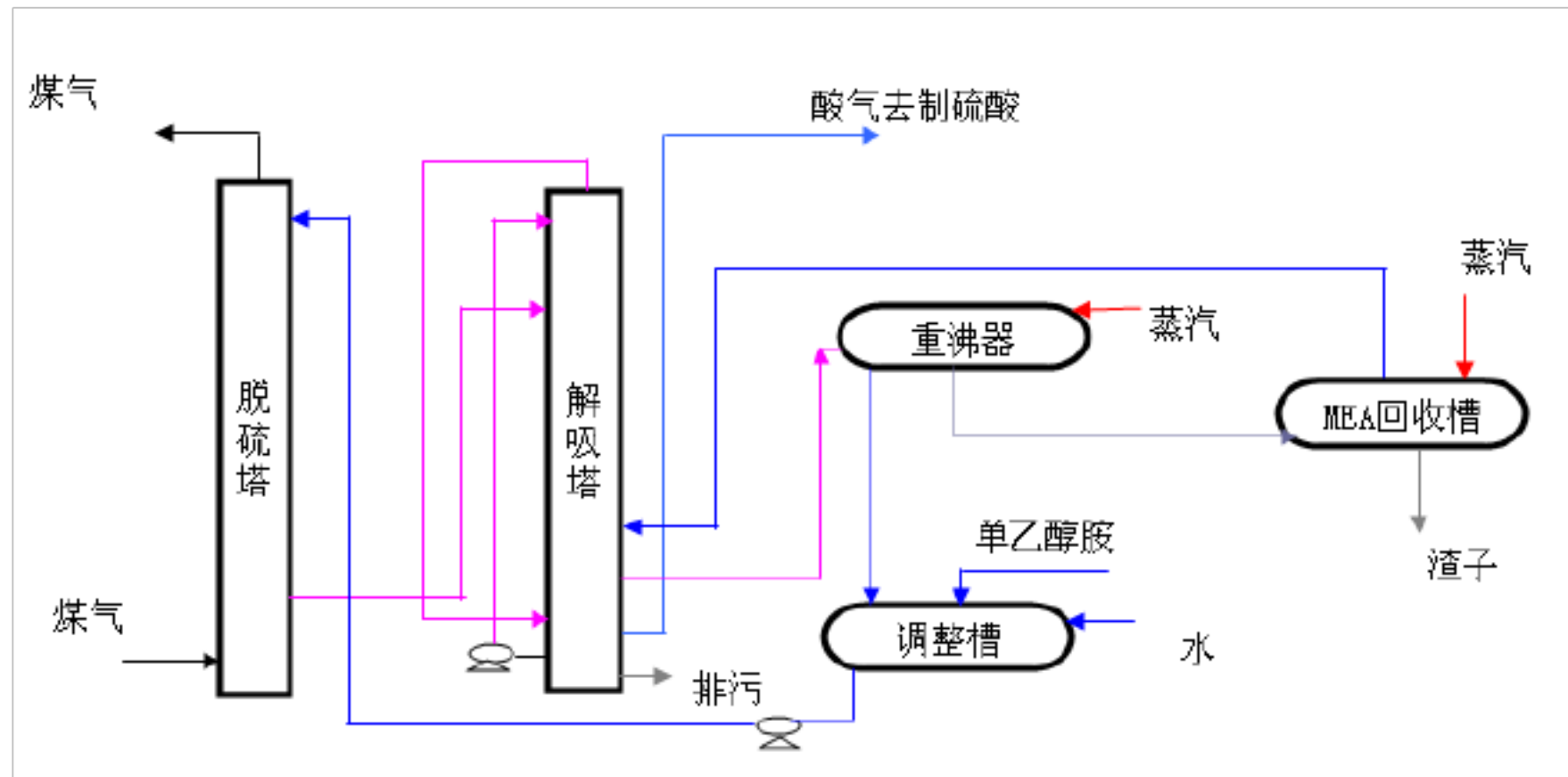
3、单乙醇胺法

单乙醇胺法是以单乙醇胺（MEA）水溶液作为吸收剂的脱硫脱氰方法。其反应式如下：



单乙醇胺法的工艺流程图如图所示。回收粗苯后的焦炉煤气进入脱硫塔底部，与上部喷洒的浓度为15%

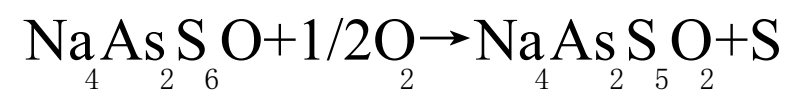
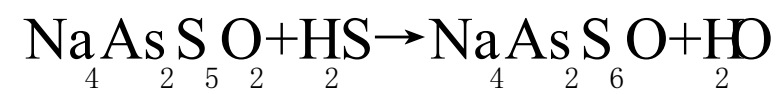
脱除硫化氢和氰化氢后的煤气由塔顶排出。脱硫塔底部排出的脱硫液经换热器加热后进入解吸塔上部，与来自重沸器的蒸汽逆流接触，脱硫液中的硫化氢和氰化氢等酸性气体被解吸。脱硫液从塔底流入重沸器，在此用蒸汽间接加热，产生的气体进入解吸塔，液体溢流至调整槽，再送经换热器、冷却器而进入脱硫塔循环使用。酸性气体由解吸塔顶排出，经冷凝器进入解吸塔底的气液分离槽。冷凝液的一部分作为解吸塔的回流，其余送往生物脱酚装置处理；酸性气体用来制取硫磺或硫酸。单乙醇胺在循环过程中会产生杂质，影响脱硫效率，因此需要从重沸器抽出1%-3%的脱硫液送入ME~~A~~回收槽用蒸汽间接加热处理，ME~~A~~蒸汽进入解吸塔下部，渣子外排。单乙醇胺法的脱硫脱氰效率高，工艺流程短，设备少，基建投资较低，但蒸汽消耗量大，单乙醇消耗多，操作费用高。



单乙醇胺法脱硫工艺流程图

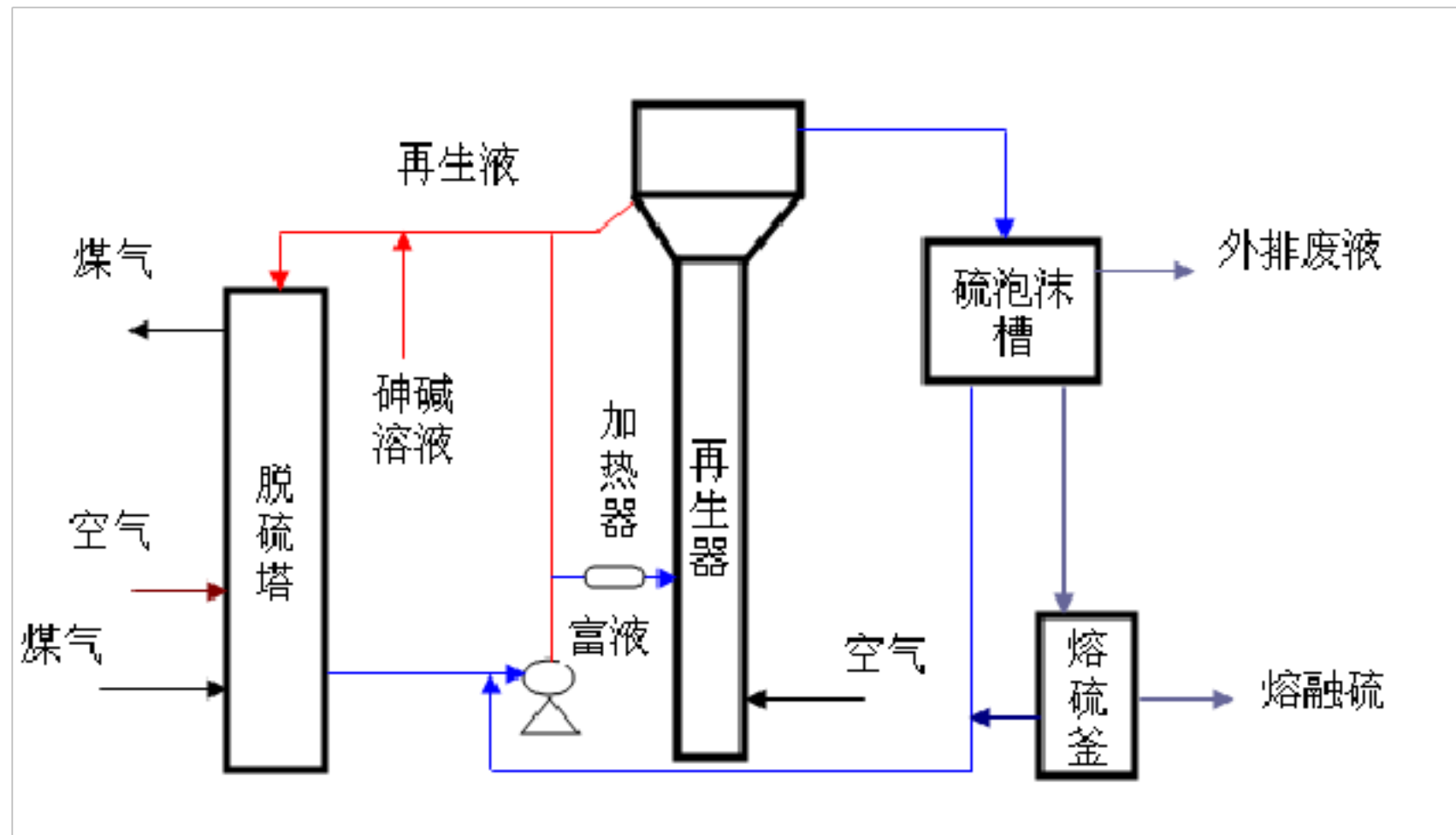
4、砷碱法

砷碱法是以三氧化二砷为催化剂、碳酸钠溶液为吸收液的脱硫脱氰方法。其原理是硫代砷酸盐的碱性溶液在与煤气中的硫化氢接触时，能以一个硫原子置换一个氧原子而形成吸收反应：



回收粗苯后的煤气进入脱硫塔下部,与从塔顶喷洒的吸收液逆流接触。

煤气中的硫化氢和氰化氢被吸收液吸收,净化后的煤气从塔顶排出。塔底溶液用泵经加热器送入再生塔下部,与空气压缩机送入的空气向上并流。再生塔比脱硫塔高出约10米。氧化再生后的溶液从塔上部经液位调节器注入高位槽,再从高位槽在脱硫塔顶部喷洒,循环使用。一部分氧化再生溶液与析出的元素硫形成泡沫,上浮在再生塔顶部的扩大段,由此溢流到泡沫槽,通过真空过滤器,得到含40%水的硫饼。硫饼经过熔硫釜制成熔融硫。在吸收和再生过程中还生成硫氰酸钠和硫代硫酸钠等不能再生的化合物。这些化合物积聚在吸收液内,使吸收液的密度和黏度增大,降低吸收能力。为此必须外排一部分废液,同时补充新的砷碱溶液。



砷碱法因吸收液中含有剧毒的三氧化二砷（俗称砒霜），危害环境，现已被ADA法取代。

5、蒽醌二磺酸（ADA法）

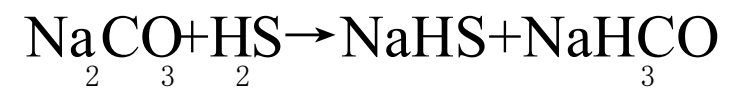
蒽醌二磺酸法 是以蒽醌二磺酸（ADA）为催化剂、碳酸钠溶液为吸收液的脱硫脱氰方法。简称ADA法。

为了提高脱硫效率，在ADA溶液中添加适量的偏钒酸钠（ NaVO_3 ）和酒石酸钾钠（ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ）以及

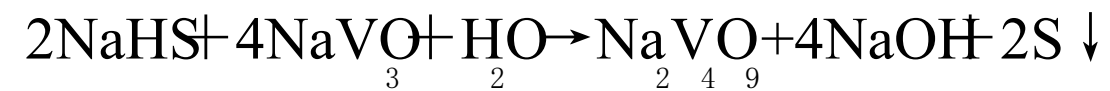
ADA法。

改良ADA法的反应原理：

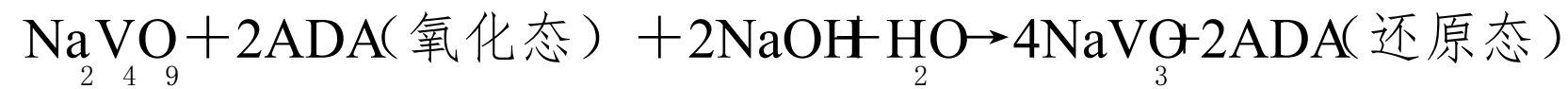
稀碱液在 pH 为 8.5~9.5 范围内吸收煤气中的 HS₂：



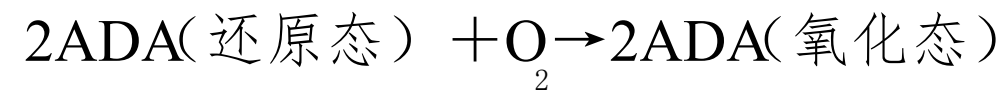
□ 在稀碱液中，硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成还原性的焦钒酸钠并析出元素硫：



□ NaVO_{2 4 9} 被 ADA 氧化成偏钒酸钠：

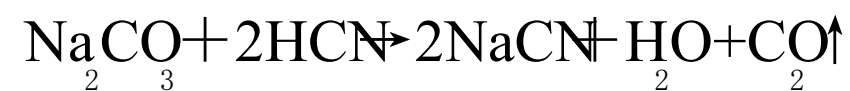


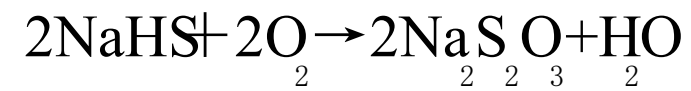
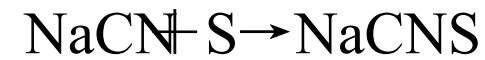
□ ADA(还原态) 在再生塔(槽)内被通入的空气氧化，使再生恢复为原来的氧化态的 ADA



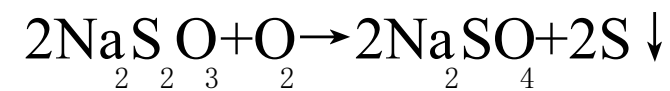
1.1.1 主要副反应

□ 煤气中含有的少量 HCN 和 O₂ 与碱溶液反应



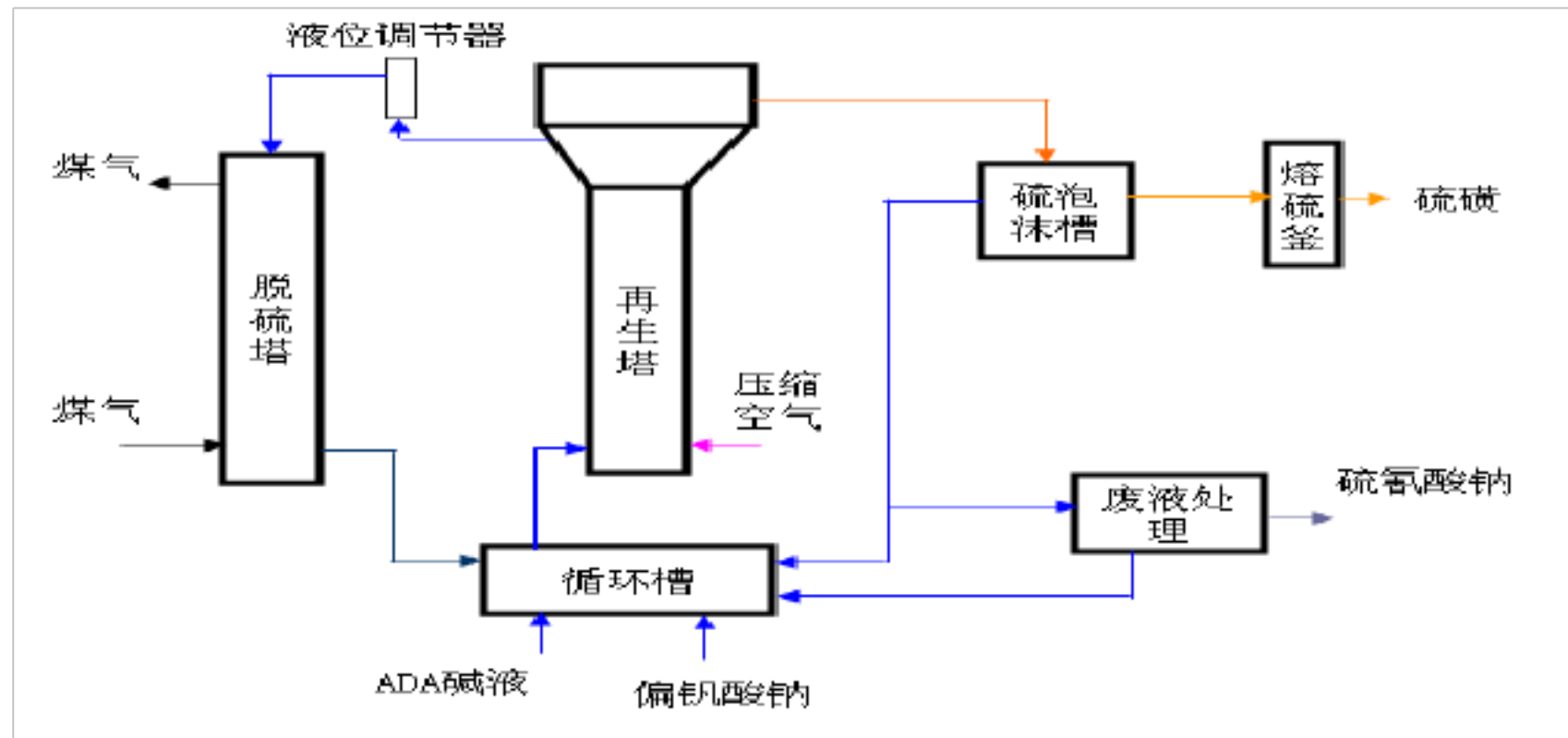


□ 部分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被氧化成 Na_2SO_4



另外在反应过程中还会形成一种钒—氧—硫化合物的黑色络合物沉淀，加入少量的酒石酸钾钠，就是防止生成这种沉淀，从而减少钒的消耗。

ADA法的工艺流程与砷碱法相似，其主体设备可以通用，其工艺流程图如下。回收粗苯后的煤气进入脱硫塔下部，从塔顶喷洒的吸收液逆流接触，脱除硫化氢和氰化氢后的煤气，从塔顶经液沫分离器排出。脱硫液从塔底经液封槽进入循环槽，用泵送经加热器而进入再生塔下部，与送入的压缩空气并流上升。脱硫液被空气氧化再生后，经液位调节器送入脱硫塔循环使用。硫泡沫从再生塔顶部流入硫泡沫槽，经真空过滤器过滤得到硫饼，硫饼再经熔硫釜制成熔融硫。一部分脱硫液经放液器排往废液处理装置制得硫氰酸钠和粗硫代硫酸钠。提取产品后的废液送回循环槽。



蒽醌二磺酸法脱硫工艺流程图

该工艺是以钠为碱源，A.D.A 为催化剂并在脱硫液中添加适量的偏钒酸钠和酒石酸钾钠的湿式氧化脱硫工艺，脱硫和脱氰均可达到很高的效率。国内比较普遍应用在城市（民用）煤气气源厂中。本工艺的弱点一是脱硫废液处理问题，国内工业化装置采用的是提盐工艺，但流程长、操作复杂、能耗高、操作环境恶劣、劳动强度大、所得盐类产品如亚硫酸钠、硫代硫酸钠品位不高，经济效益差。二是硫磺产品收率低、纯度不高。且为保证脱硫需外加碱（ Na_2CO_3 ），碱耗大，运行成本高。

改良 A.D.A 法的主要特点是：

1) 脱硫和脱氰效率均很高，脱硫效率可达 99% 以上。

2) 以碳酸钠为碱源，运行成本高。

3) 提盐工艺流程长，能耗高，操作环境差，硫磺、硫代硫酸钠和硫氰酸钠产品品位不高。

近年，因天然气、液化气等清洁燃料作为民用燃气迅猛发展起来，以煤制气作为城市民用煤气气源厂已逐年减少，再加上新的脱硫技术的开发和推广使用，改良 ADA 脱硫工艺近些年已较少被采用了。

PDS 法的湿式氧化法原理与改良 ADA 的湿式氧化法原理基本同上，仅是用 PDS 代替 ADA NaVO_3 为催化剂，不另述。

6、萘醌二磺酸法脱硫脱氢（T.H 法）

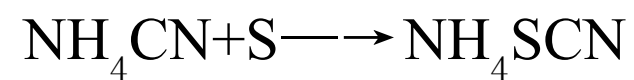
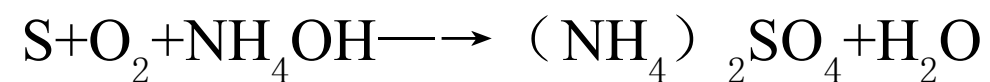
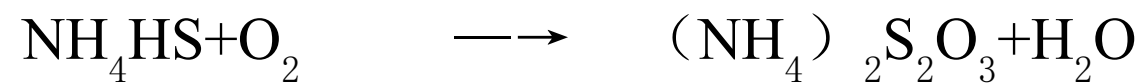
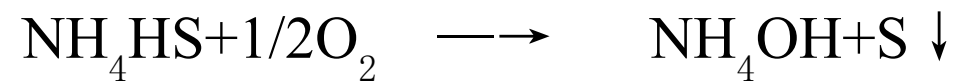
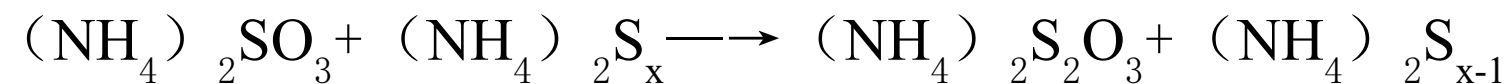
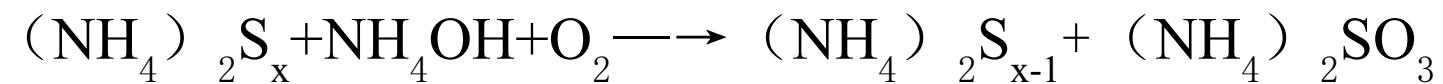
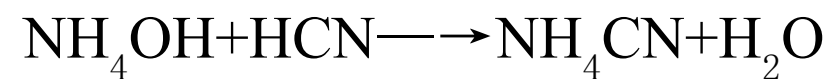
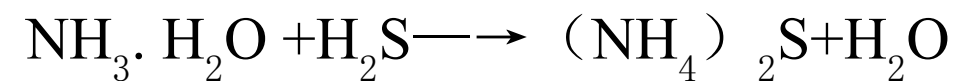
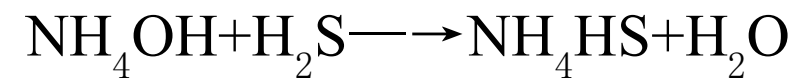
萘醌二磺酸法与蒽醌二磺酸法非常相似。萘醌二磺酸法是以 1.4 萘醌 2 磺酸钠为催化剂、氨水为吸收液的脱硫脱氰方法。萘醌二磺酸法也称塔克哈克斯法（T.H 法）。是 60 年代由日本东京煤气公司开发的。

萘醌二磺酸法外排废液中含有硫磺、硫氰酸钠和硫代硫酸钠等成分。为了解决萘醌二磺酸法的废液处理问题，70 年代日本新日铁公司开发了希罗哈克斯法。该法采用湿式氧化法将萘醌二磺酸法的外排废液转化为硫酸铵母液。塔克哈克斯法和希罗克斯法连在一起简称塔希法。

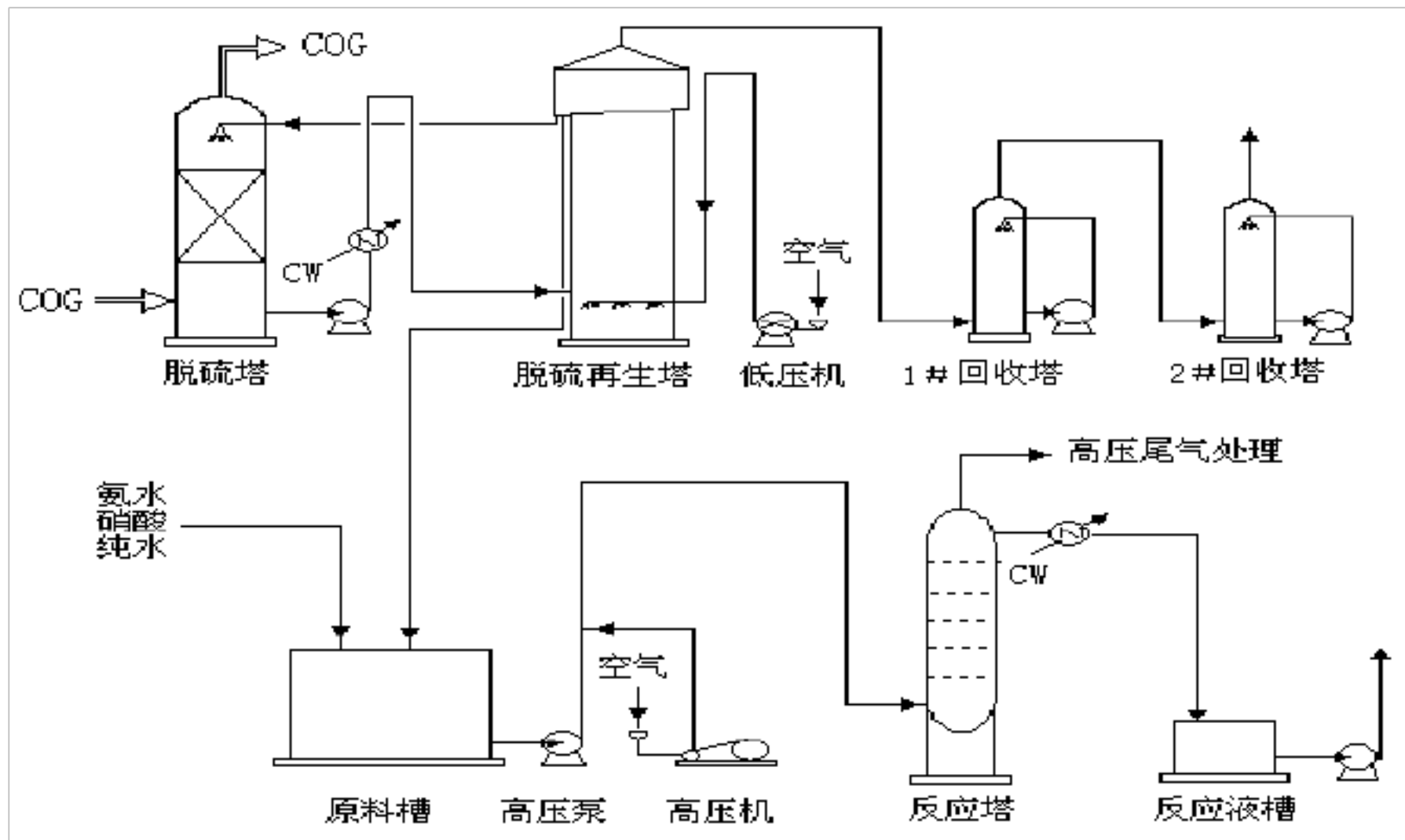
我国宝钢一期工程从日本新日铁公司成套引进，它由 TAKAHARA 法脱硫脱氰和 HIROHARA 法废液处理两部分

组成。脱硫部分采用以煤气中的氨为碱源，以 1,4 萘醌 2 磺酸钠为催化剂的氧化法脱硫脱氰工艺技术。废液处理部分采用高温（273℃）高压（7.5MPa）条件下的湿式氧化法将废液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 NH_4CNS 转化为硫铵和硫酸作为母液送往硫铵装置。

工艺原理 用煤气中的氨为碱源，脱除焦炉煤气中 HS_2 、 HCN 再在氨水中加入催化剂（1,4 萘醌 2 磺酸钠，简称 1,4NQ、有机酚），然后将 HS_2 、 S_2 等物资氧化成硫的化合物。



在 7.5Mpa 压力、273℃条件下，脱硫废液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_4SCN 等进行强制氧化反应，生成 H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液，溶液再与硫铵吸收母液混和加工，生产成品硫铵。



萘醌二磺酸法 (T.H 法) 工艺流程图

萘醌二磺酸法 (T.H法) 的主要特点是:

- 1) 脱硫脱氰效率较高, 塔后煤气 HS 和 HCN 的含量可分别降至 200mg/m^2 (宝钢多年来生产可达 20mg/m^2)

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/585203213333011313>