

焦炉煤气脱硫装置工艺优化与技术改造

刘云廷 彭 景

国家能源集团煤焦化有限责任公司西来峰分公司焦化厂 中国内蒙古 016030

摘要:近年来,随着国家产业政策的不断调整、环境保护法律发挥的不断完善以及对炼焦行业准入标准的提高,高效、无污染、资源化成为焦化厂煤气脱硫工艺的发展主流。本文描述了焦化厂煤气脱硫系统的现状,结合降低脱硫装置阻力、消除引射器结晶堵塞、脱硫液PH值偏低等问题,进行了技术改造,改造后煤气中硫化氢含量、焦炉烟气中二氧化硫排放浓度稳定达标,取得了经济、环保的双赢。

关键词:焦炉煤气;脱硫改造;优化

Process optimization and technical transformation of coke oven gas desulfurization device

Liu Yunting, Peng Jing

National Energy Group Coal Coking Coking Co., Ltd. Xilaifeng Branch Coking Plant 016030

Abstract: In recent years, with the continuous adjustment of national industrial policies, the continuous improvement of environmental protection laws and the improvement of access standards for the coking industry, high efficiency, pollution-free and resource-based have become the mainstream of the development of gas desulfurization process in coking plants. This paper describes the current situation of the gas desulfurization system of the coking plant, combined with the reduction of the resistance of the desulfurization device, the elimination of the crystal blockage of the injector, the low PH value of the desulfurization liquid, etc., the technical transformation has been carried out, and the hydrogen sulfide content in the coal gas and the sulfur dioxide emission concentration in the coke oven flue gas have been stabilized and reached the standard, and the economic and environmental protection win-win situation has been achieved.

Keywords: Coke oven gas; desulfurization transformation; optimization

一、脱硫系统工艺

焦炉煤气脱硫装置是焦化厂煤气净化系统的必要装置,用于脱除焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢物质,降低煤气中硫化氢对后序工艺装置的影响。我厂4×55孔5.5m捣固型焦炉配套的煤气净化装置,煤气净化设有冷鼓(含槽区)、氨法脱硫、硫铵(含蒸氨)、洗脱苯、钠法脱硫、油库单元,净化后的煤气除供两座焦炉回炉、管式炉使用外,剩余煤气送甲醇装置。由鼓风机送来的煤气首先进入预冷塔与塔顶喷洒的循环冷却水逆向接触,被冷至30℃;循环冷却水从塔下部用泵抽出送至循环水冷却器,用低温水冷却至28℃后进入塔顶循环喷洒。采取部分剩余氨水更新循环冷却水,多余的循环水返回冷鼓风工段。

预冷后的煤气依次进入三台串联的脱硫再生塔,与塔中部喷淋下来的脱硫液逆流接触以吸收煤气中的硫化

氢(同时吸收煤气中的氨,以补充脱硫液中的碱源)。粗苯工段洗苯塔后第四台脱硫再生塔后煤气含硫化氢约20mg/m³,送入后续工序。

脱硫系统采用以氨为碱源,HPF为催化剂的焦炉煤气脱硫脱氰新工艺,脱硫再生为一塔式,采用引射自吸式双成结构再生段,预冷塔为直冷式空喷塔,其尺寸为φ6000×28500mm;四套脱硫再生塔尺寸为φ9000×11000×47000mm、装填三层方砖型轻瓷填料,每层填料装填高度为5500mm,洗苯前三套脱硫再生塔、洗苯后一套脱硫再生塔;六台脱硫液循环泵(四台配套洗苯前三套脱硫再生塔,两台配套洗苯后一套脱硫再生塔)和六套熔硫釜装置。

二、脱硫系统存在的主要问题

该装置在运行过程中存在脱硫再生塔阻力升高、引

射器结晶堵塞、脱硫液PH值偏低等问题，导致脱硫再生效果降低，塔后硫化氢指标达不到工艺技术指标要求，影响甲醇厂的正常生产和焦炉加热后废气中二氧化硫排放环保指标超标。

1、对于一定组分的溶液来说，硫容是一定的，所以只有足够的溶液循环量，才能保证填料不出现“干区”。若液体的分布不均匀，甚至有的填料没有液体湿润，脱硫效率就会大幅度下降，而且得不到湿润的填料表面会有硫泡沫积累，阻力增加，严重时无法正常运行。从喷淋密度来说，脱硫塔喷淋密度要达到 $40\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ – $50\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。从增加液气比来说，液气比在 $12\text{l}/\text{m}^3$ 以上，可使传质界面迅速更新，有利于脱硫效率的提高。脱硫液循环泵循环喷洒液流量偏小（ 2700 – $2900\text{m}^3/\text{h}$ ），低于设计值 $3400\text{m}^3/\text{h}$ ，喷淋密度小、气液比低，使塔内填料形成干区造成硫堵，进而造成脱硫效率降低，塔后硫化氢指标出现超标情况。

2、足够的氧气是脱硫再生必需的条件，若吸入空气量不足，不利于硫泡沫浮选和分离，但空气强度太高，液面翻腾严重，再生塔上部的硫泡沫易被气流打碎，不利于分离形不成泡沫层，单质硫难以聚合。同时风量过大或者压力波动过大，还会造成硫泡沫在 10min – 20min 内迅速溢出，造成腐蚀设备和环境污染。所以空气压力要保持稳定。

脱硫再生塔塔顶引射器频繁出现堵塞情况，使再生空气量不足，造成再生槽内硫泡沫浮选困难，使贫液中悬浮硫较高，脱硫再生效率降低，严重时需要频繁的拆卸引射器进行人工清理。

3、脱硫再生塔阻力偏高（ 2000 – 2500Pa ），塔内脱硫液、煤气分布不均匀，发生偏流，进而影响气液接触面积，导致脱硫效率降低，并且每2年就需要更换1次脱硫塔内填料。

4、脱硫液温度较高（ 40 – 45°C ），催化剂效率低，脱硫液中副盐含量高（ 350 – $450\text{g}/\text{l}$ ），造成脱硫液流动性变差，脱硫液中出现结晶颗粒，造成引射器、喷洒管道及塔内填料堵塞。

5、脱硫液碱度的控制宜稳定均衡，PH值在 8.0 – 9.0 比较适宜。高浓度、高温度的碱液大量集中补入系统，会造成局部液温高，致使硫泡沫快速消失，硫颗粒细小难以聚合浮选分离，副反应也会加快。

脱硫液中pH值一直处于 6.5 – 7.0 之间，在低位运行，溶液中总碱度较低，溶液处于“酸化”状态，溶液中各种副盐 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， Na_2SO_4 ， NaCN ，总和最高时达到 400 – $500\text{g}/\text{L}$ ，提盐负荷加重。

6、操作方面存在粗放型。

①严格再生塔液面操作

控制溶液成分脱硫液碱度的控制宜稳定均衡，PH值在 8.0 – 9.0 比较适宜。高浓度、高温度的碱液大量集中补入系统，会造成局部液温高，致使硫泡沫快速消失，硫颗粒细小难以聚合浮选分离，副反应也会加快。

②选择合适的操作温度

合理控制预冷塔煤气出口温度和脱硫液温度，温度是影响脱硫效率最关键的因素，因为吸收 H_2S 的过程是放热反应，过高不利于脱硫效率的提高。降低煤气温度可增加脱硫液中挥发氨的溶解度，为了增加脱硫液中氨含量，要求温度尽可能低，最好使预冷塔出口煤气温度控制在 25 – 30°C ，使吸收过程进行更加彻底。

③硫泡沫分离操作的控制

硫泡沫在再生塔内停留时间超过 30min ，就会开始萎缩、变小甚至破碎，硫泡沫上粘附的单质硫颗粒就可能沉淀下去，在实际生产中，由于操作工的责任心等因素，往往在工艺条件发生变化、硫泡沫突然增多时，不及时导出，甚至认为减少硫泡沫的溢出量，造成脱硫泡沫大量进入脱硫塔，影响脱硫塔的操作，严重时会造成塔内填料堵塞，塔阻升高。必须时刻关注硫泡沫槽和废液槽的液位，发现废液槽液位上升，要立即进行调整。

三、脱硫系统工艺优化和技术改造

为确保焦炉煤气脱硫装置运行平稳，针对该装置展开全流程工艺优化与技术改造。通过现场调研、查阅设计资料、数据分析、可行性论证等方式确定了切实可行的方案，对设备、工艺、作业方式等进行工艺优化和技术改造，取得如下效果。

1、设计新上一套冷却水系统，通过技术革新和改造，初冷器温度降至 23 – 25°C ，预冷塔温度能降到 25 – 27°C ，有效缓解系统温度高问题，为脱硫工段溶液PH值提升，打下坚实基础。

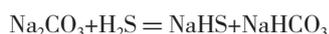
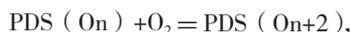
2、对系统新增1台脱硫液换热器，由于溶液温度下降，氨逃逸量减少，溶液中含氨量大幅上升，溶液中总碱度大幅提升至 $20\text{g}/\text{L}$ 以上，PH值得到提升，同时由于总碱度，PH值上升，系统耗碱量由过去每天 15 – 18 吨/天，下降到目前 7 – 9 吨/天。

3、对喷射器结晶堵塞问题，经过长时间跟踪发现， Na_2CO_3 在加入系统时，水解工作至关重要，针对实际情况对现场溶碱槽进行改造，增设蒸汽加温装置，溶碱时将溶液温度升至 80°C ，加入纯碱，至 Na_2CO_3 完全水解后，降温进入系统，喷射器吸风口基本没出现结晶现象，

保证了再生槽氧化还原反应所需氧量。

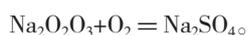
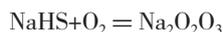
4、针对喷淋密度偏低和再生压力低,喷射器射速小,吸风量不足,将对4套脱硫再生塔的6台(4用2备)脱硫液循环泵进行更换为大功率、高扬程泵(功率:1250kw,扬程:93m,流量:3400m³/h),流量由2500~2800m³/h,上升至3500m³/h,喷淋密度上升至50m³/m²·h,单支喷射器吸风量上升至300m³/h以上,吸收液气比达到2.8/1以上,有效改善再生状况,pH值由6.5~7.0上升至目前8.0左右。

5、由于再生槽整体吸入量上升,再生液气比上升至2.8/1后,溶液中PDS由还原态转化成氧化态量上升,PDS得到充分再生。



$\text{NaHS} + \text{PDS}(\text{On}+2)$ 氧化态 = $\text{S} \downarrow + \text{NaOH} + \text{PDS}(\text{On})$

从以上可以看出,在设定的吸收液气比下,PDS得到大量还原(氧化态),在氧化态PDS作用下,大量HS⁻被转化成NaOH析出硫泡沫,提高了HS⁻的转化率,使HS⁻在氧的作用下,生成副盐的机会大幅度下降:



由此,溶液中副盐总量下降,PH值上升,溶液质量得改善,有效溶液大幅提升,吸收效率大大提高。

四、改造效果

1、脱硫塔后煤气中硫化氢指标合格($\leq 20\text{mg}/\text{m}_3$),达到了甲醇厂工艺技术指标要求和焦炉加热后废气中二氧化硫排放环保指标要求。

2、纯碱消耗量和脱硫废液排放量降低。

(1)纯碱消耗量由15吨/天降低至12吨/天。

(2)对苯二酚消耗量由100kg/天降低至75kg/天。

(3)脱硫废液排放量由80吨/天降低至50吨/天。

3、通过技术改造,实现企业降低运行成本150万元/年。

参考文献:

[1]潘立慧、魏松波.炼焦技术问答[M].北京.冶金工业出版社,2011:14-15.

[2]杨永利、陈涛.焦化脱硫系统的改造措施[J].燃料与化工,2009:58-59.

[3]何建平、李辉.炼焦化学产品回收技术[M].北京.冶金工业出版社,2008.

[4]戴成武,王英丽,陈惠民,党乐平,洪旗,卫宏远,陶军,臧士刻.真空碳酸钾脱硫工艺的自主研发与工业化实施[J].燃料与化工,2009(03).

[5]李玉秀,白玮,张爽.真空碳酸钾法焦炉煤气脱硫脱氰工艺的特点[J].燃料与化工,2009(03).

[6]蔡颖,赫文秀.焦炉煤气脱硫脱氰方法研究[J].内蒙古石油化工,2006(10).

[7]马芸英.HPF法脱硫工艺改进应用研究[J].山西化工,2018(04).

[8]刘可志.焦化厂脱硫工艺的优化及改进[J].化学工程与装备,2009(02).

[9]姜崑.焦炉煤气脱硫方法的比较[J].科技情报开发与经济,2007(15).

[10]林宪喜,祝仰勇.从脱硫原理分析影响HPF法脱硫效率的因素[J].山东冶金,2005(S1).

[11]朱宁征.焦炉煤气一塔式脱硫工艺应用实践[J].山东化工,2013(09).