

# 科 研 报 告

## 焦 炉 煤 气 中 硫 化 氢 和 氰 化 氢 的 同 时 脱 除

徐 长 松\*

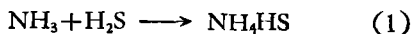
(北京市环境保护科学研究所)

煤在炼焦过程中,经过高温热解,发生一系列复杂的化学反应,可以得到焦炭、焦油和焦炉煤气等产品。而焦炉煤气的组分仍然十分复杂,其中大部分都是宝贵的化工原料,也含有少量污染环境的有毒物质,需要进行回收和净化。国内现有的回收工艺,可以回收焦炉煤气中的粗苯和氨,并用砷碱法、ADA法等来脱除焦炉煤气中的硫化氢,而氰化氢则未能脱除。但一般冶金企业的焦炉煤气既未脱硫又未脱氰,所以象硫化氢和氰化氢这些有毒物质仍在污染大气、水体和腐蚀生产设备。为此,我们科研协作组,研制成同时脱除焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢的新工艺(A. P. S 工艺)。

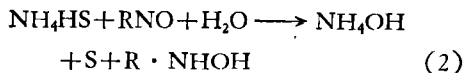
### 一、原 理

焦炉煤气中硫化氢和氰化氢同时脱除工艺,是在煤气终冷前进行的,这样就使氰化氢在进入终冷水之前得到净化。此工艺以煤气中的氨为碱性吸收剂,苦味酸作为催化剂,以其水溶液进行吸收,即可达到脱除目的。其反应如下:

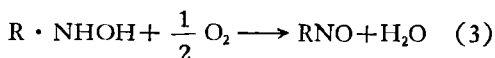
#### 1. H<sub>2</sub>S 的吸收



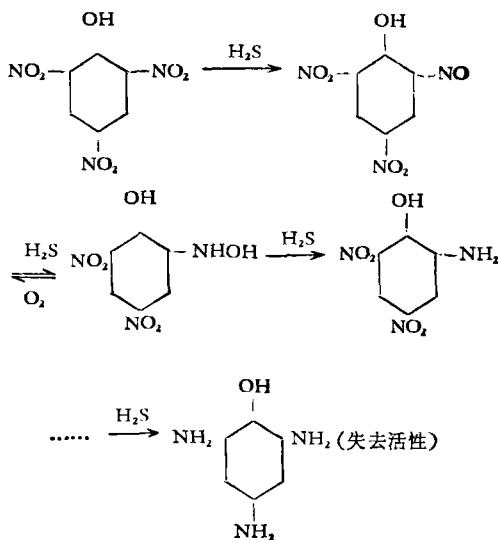
#### 2. H<sub>2</sub>S 的氧化



#### 3. 苦味酸的再生



苦味酸的吸收和再生过程尚可表示为:



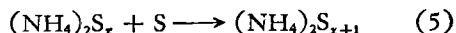
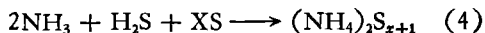
在碱性溶液中,苦味酸与硫化氢接触时,和羟基相邻的二个硝基只有一个被还原为亚硝基,然后变为羟胺基。生成的羟胺基在氧的存在下能比较容易地氧化为原来的亚硝基,这样就形成了一个氧化还原系统,溶液中的硫化氢就连续地变成硫磺,硝基变成了胺基,直到最后三个硝基变成胺基而完全失去活

\* 主要参加者有王存方、吴晓培、刘海修、王家石等同志。

性。在实际操作中,为了补偿这种催化剂,需要陆续补给苦味酸。如果再生完全,其消耗量是很低的。

氰化氢的脱除则要借助于多硫化物,不过此工艺中所需的多硫化物不必由外部加入,而由系统内产生的多硫化铵来代替。

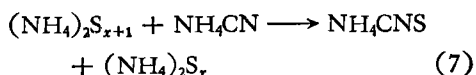
#### 4. 多硫化铵的生成



#### 5. 氰化氢的吸收

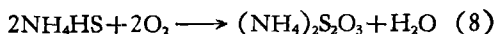


#### 6. 硫氰酸盐的生成



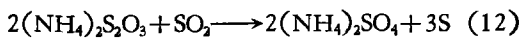
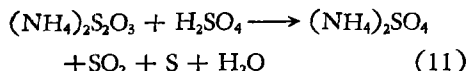
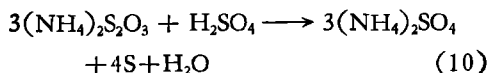
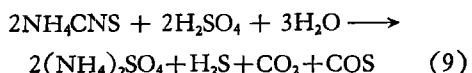
其中式(6)反应极快,式(4)、(5)较慢。由于此工艺产生的硫粒度很细,而且均匀分布于整个溶液系统中,可以加速硫的溶解,有利于多硫化物的生成,提高反应速度和吸收效率。

吸收过程中,还有下列副反应产生:



因此,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{CNS}$  两种盐类在吸收液中的浓度越来越高,并将影响吸收效率,故必须经常提取一部份吸收液加以处理。此工艺对这一部分吸收废液采用硫酸低压转化法进行处理。

#### 7. 废液处理

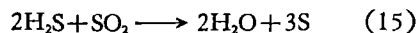
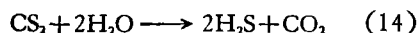
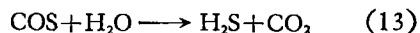


式(9)中的反应温度低于  $100^\circ\text{C}$  时,气相反应产物以  $\text{COS}$  为主,反应温度在  $170\text{--}180^\circ\text{C}$  时,气相反应产物以  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  为主。由以上反应式可以看出,吸收液中两种盐类被硫酸破坏而转化,其中  $\text{CNS}^-$  中的 N 成为

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的一部分,从而增加了  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的产量,而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  只消耗于生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。由于温度高,反应生成的硫以熔融状态排出。

#### 8. 有机硫的转化

废液处理时,产生  $\text{COS}$  等难于处理的有机硫,此工艺采用催化转化法,使有机硫和水蒸气在一定的条件下,发生如下反应:



剩余的  $\text{H}_2\text{S}$  则返回吸收系统继续被吸收。

## 二、流 程

整个工艺可分为气相吸收和废液转化两部分。图 1 为吸收部分工艺流程,由于焦炉煤气中所含焦油较多(一般为  $0.2\text{克}/\text{米}^3$ ),容易影响吸收操作,因此,须先经电捕焦油器除去大部焦油,然后进入吸收塔 2 的底部。塔内装有木格填料,塔顶喷洒含有氨和苦味酸的吸收液,气液逆流接触,除去硫化氢和氰化氢,净化后的煤气由吸收塔顶部至气液分离器 1,以除去液滴,然后返回煤气系统。吸收硫化氢和氰化氢后的吸收液经液封槽 3 进入循环槽 6,然后由循环泵 7 送入再生塔 4,和压缩空气同时进入塔底,并流而上,接触再生。剩余空气排入大气,再生后的吸收液从塔顶经液位调节器 5 满流到吸收塔顶进行喷淋,如此周而复始,循环脱硫脱氰。同时在循环泵的出口抽取部分吸收液到中间槽 8,用压滤泵送入板框压滤机,提取硫磺,滤液经蒸发浓缩后,可作为转化的原料液。为了消除再生塔顶部的冒泡沫现象,从压滤泵出口引出一小部分溶液作消泡用。

图 2 为废液转化流程,经过蒸发浓缩的原料液含硫氰酸铵  $120\text{--}140\text{克}/\text{升}$ ,过滤后进入计量槽 1,经流量计 4,用定量泵 6 送入转化釜 8 的顶部。浓硫酸入沉淀槽 3,经计量槽 2 和流量计 5,由定量泵 7 送入转化釜中,釜内由蒸气加热,原料液中的硫氰酸铵、硫代

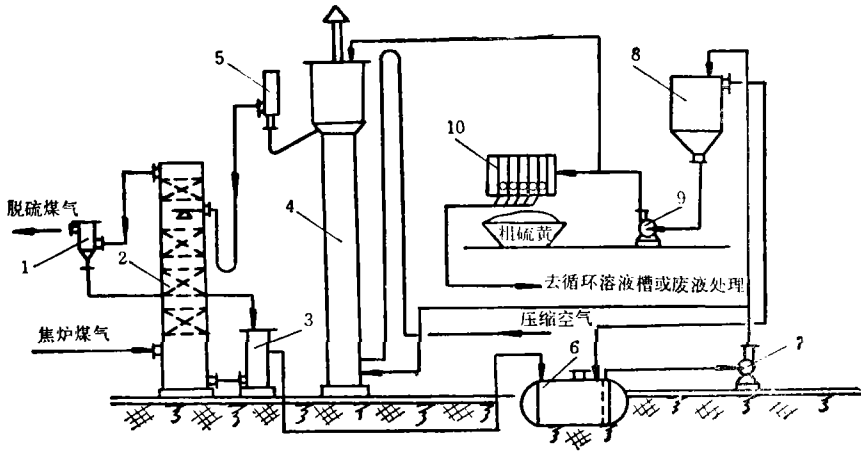


图 1 焦炉煤气脱硫脱氮流程

1. 气液分离器 2. 吸收塔 3. 液封槽 4. 再生塔 5. 液面调节器  
6. 循环溶液槽 7. 循环溶液泵 8. 中间槽 9. 压滤泵 10. 板框压滤机

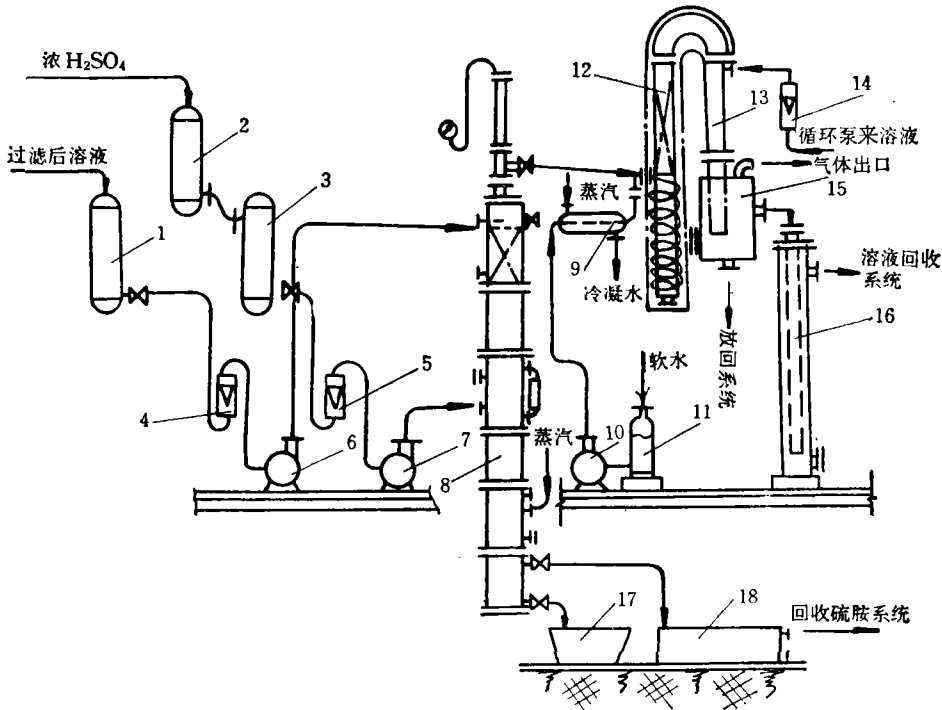


图 2 废液转化流程

1. 溶液计量槽 2. 浓硫酸沉淀槽 3. 浓硫酸计量槽 4、5、14. 转子流量计 6. 溶液 7. 硫酸  
8. 液相转化釜 9. 蒸汽发生器 10. 软水定量泵 11. 软水计 12. 气相预热催化反应器 13. 冷  
却洗涤器 15. 鼓泡器 16. 水封槽 17. 硫磺收集器 18. 硫磺废液分离器

硫酸铵和硫酸反应，生成硫酸铵和硫磺，按比重分层，含有硫酸铵和剩余硫酸的转化液由釜下部排出，经分离器 18 送到饱和器，以

提取硫酸铵结晶，并进一步利用剩余硫酸。硫磺由釜底定期排出，以熔融状态流至收集器 17。生成的转化气在釜顶磁环填料层被人釜

的原料液冲洗,洗去夹带的硫酸雾。含有有机硫的转化气出釜顶,经调节阀减至常压,与来自蒸汽发生器 9 的水蒸汽按 1:2 的体积比混合,预热到 450°C,在催化反应器 12 中除去有机硫。反应后热气在冷却器 13 和鼓风机 15 中冷却,洗去气相硫磺微粒,冷却液系来自循环泵的含氨吸收液,可回吸收系统继续使用。冷却后的气体入吸收塔前的煤气系

统,以便在吸收塔内除去剩余的硫化氢。

### 三、试验结果

#### 1. 吸收试验结果

以煤气中氨作为碱源,苦味酸作催化剂的吸收试验,由煤气流量、循环溶液量、再生空气量、溶液温度四因素,按正交设计先后安排了 9 组试验,结果如表 1 所示。

表 1 吸附试验结果

方 案	1	2	3	4	5	6	7	8	9
煤气流量 (m <sup>3</sup> /h)	747	1037	1004	758	747	984	1000	750	1000
循环溶液量 (m <sup>3</sup> /h)	50.0	40.0	43.2	41.6	49.2	67.5	38.0	45.5	35.0
再生空气量 (m <sup>3</sup> /h)	41.4	40.0	40.0	42.3	42.2	38.0	50.0	40.0	40.0
溶液温度(°C)	39.9	40.1	33.9	34.0	33.8	46.1	34.5	30.7	31.8
塔前 H <sub>2</sub> S 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	4.80	4.88	5.26	5.27	5.39	5.05	5.09	5.17	4.96
塔后 H <sub>2</sub> S 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	0.48	0.99	0.50	0.30	0.20	0.36	0.11	0.04	0.10
效率(%)	99.0	79.7	90.0	94.0	96.2	92.9	98.0	99.2	98.0
塔前 HCN 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	0.853	0.914	0.964	0.970	0.947	0.955	1.072	1.104	1.040
塔后 HCN 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	0.028	0.430	0.430	0.022	0.029	0.044	0.049	0.023	0.033
效率(%)	96.7	95.3	95.5	97.8	97.0	95.4	95.4	97.9	96.8
塔前 NH <sub>3</sub> 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	5.98	5.41	5.28	5.66	5.35	7.61	7.03	7.07	6.73
塔后 NH <sub>3</sub> 含量 (g/Hm <sup>3</sup> )	3.82	3.06	3.22	3.65	3.38	5.32	4.16	3.41	4.20
溶液中挥发氨 (g/l)	4.15	4.0	6.0	6.22	6.03	3.2	6.75	7.43	8.0
溶液中 NH <sub>4</sub> CNS(g/l)	91.63	99.1	78.97	100.3	85.5	88.1	74.98	89.7	90.1
溶液中 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	97.66	84.8	53.2	75.8	61.7	100.0	74.51	82.70	83.3
氨耗 (kg/kgH <sub>2</sub> S)	0.5	0.6	0.44	0.4	0.38	0.51	0.58	0.71	0.52

由表 1 可以看出,脱氰效率较为稳定,一般为 95—97%。而脱硫效率则受液气比、煤气温度(或溶液温度)及溶液中挥发氨含量等因素影响。溶液温度对脱硫效率影响较大,一般每升高 5°C 效率下降 6—7%,提高液气比则可提高效率。夏季煤气出初冷温度为 40—45°C,很难降到 30—35°C,提高液气比势必增加动力消耗,因此适当提高入塔煤气含氨量,借以提高吸收液中挥发氨含量。在大幅度降低液气比条件下,可获得同样高的

脱硫效率,这时每 1000 米<sup>3</sup>煤气的动力消耗可降低 2 瓦左右。

#### 2. 废液转化试验结果

从表 2 可以看出提高反应温度可以促使硫氰酸铵及硫代硫酸铵的分解,有利于减少转化釜出口气体中有机硫含量,但即使温度高达 184°C,出口气体中仍有占硫氰酸根中硫量的 20% 以有机硫形态出现。

在不同酸度条件下,盐类转化率并不一样。图 3 表明,在反应温度为 130°C 时,不同

表 2 不同转化温度的影响

项 目 \ 方 案		1	2	3
转化釜温度(°C)		184	155	137
压力 (kg/cm <sup>2</sup> )		10.3	7.7	5.5
原料液量 (l/h)		25.4	25	27.5
硫酸量 (l/h)		5.5	6.6	7.9
转 化 气 组 成 (%)	CO <sub>2</sub>	73.7	70.8	61.9
	H <sub>2</sub> S	1.3	3.3	0.4
	SO <sub>2</sub>	3.32	3.80	7.75
	COS	4.6	7.9	13.0
	CS <sub>2</sub>	6.1	8.5	15.2
有机硫生成率*	$\frac{\text{COS} + \text{CS}_2 \times 2}{\text{CO}_2 + \text{CS}_2 + \text{COS}}$	20	28.6	48.2

\* 假设硫氰根中碳原子全部转入气相生成 COS、CS<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>

酸度和转化液中铵盐含量的关系, 提高酸度有利于盐类转化。当游离酸量为 300 克/升左右时, 盐类转化比较完全。

催化剂使用时间与有机硫催化转化率变化列于表 3。试验表明, 经催化反应可将 96% 以上的有机硫转化为无机硫, 随着催化剂使用时间的增长, 适当提高反应温度 (500—550°C), 可使催化转化率维持不变。转化釜出口气体中含有 SO<sub>2</sub>, 在催化反应时能与 H<sub>2</sub>S 反应生成硫磺, 减少了返回吸收系统的硫化氢处理量。

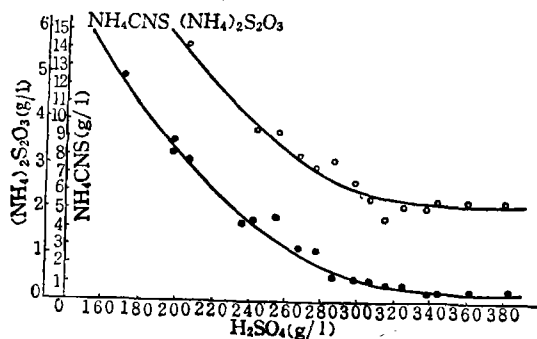


图 3 不同酸度的影响

表 3 催化剂使用时间和有机硫催化转化率

催化剂累计使用时间 (h)	反应温度 (°C)	有机硫催化转化率 (%)
100	450	94.6
200	450	97.3
300	450	97.9
400	500	96.3
500	530	96.3
600	550	97.3
700	550	98.0
800	550	96.6
900	550	97.0
1000	550	95.9
1100	560	96.6

#### 四、结 论

本工艺较彻底地消除了硫化氢和氰化氢对大气和水体的污染, 减少了回收设备的腐蚀。由于直接利用焦炉煤气中的氨作为吸收剂, 不必外加碱源, 降低了成本。废液处理采用硫酸转化法, 转化液直接送硫铵工段, 适用于硫铵流程。

本工艺的净化效率高, 一般脱硫效率可达 94—95%, 脱氰效率达 96—97%, 硫氰酸根转化率达 98%, 转化生成气中有机硫转化率达 96—97%。吸收塔阻力低, 长时间运转无堵塞现象。苦味酸和转化催化剂价廉易得。吸收部分用材同国内一般脱硫装置, 废液处理部份的材质亦可立足国内, 经过长期运转效果良好。

该专题协作组由首钢公司、冶金部热能研究所、鞍山焦耐院、鞍钢化工总厂、北京市环保所组成。

#### 参 考 文 献

- [1] 内谷 宽, 燃料及燃烧, 42(12), 10—16(1975).
- [2] 徐长松, 环境保护, 6, 39—40(1980).
- [3] Proceedings, International Conference on Gaseous Sulphur Compound Emission, 1973.