

新型络合铁催化剂 在焦炉煤气净化中的研究

李飞*, 谷小虎, 王旭峰, 周云辉

(炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 河南 平顶山 467000)

摘要:以焦炉煤气为原料气,在实验室中对络合铁催化剂进行适应性研究,分析了络合铁催化及脱除H₂S机理。并在焦化企业脱硫装置进行了工业试用,考察了pH、氧化还原电位、再生空气量对脱硫过程的影响,结果表明,在使用了络合铁催化剂后,焦炉煤气中硫化氢含量从2.0~4.0 g/m³降到20 mg/m³以下,脱硫装置运行稳定,无脱硫废液排出。

关键词:焦炉煤气;络合铁;脱硫;脱硫溶液

中图分类号:TQ546.5;TQ426.92

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0225-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.045

Application of new complex iron catalyst in coke oven gas purification

Li Fei*, GU Xiao-hu, WANG Xu-feng, ZHOU Yun-hui

(State Key Laboratory for Coking Coal Resources Development and Utilization, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Using coke oven gas as feedstock gas, the adaptability of complex iron catalysts is studied in laboratory. Catalytic mechanism of complex iron catalyst and H₂S removal mechanism over it are analyzed. Its industrial trial is conducted in a desulfurization unit of a coking enterprise. The influences of PH, redox potential, and air volume for regeneration on the desulfurization process are investigated. It is shown that the content of H₂S in coke oven gas drops from 2.0~4.0 g·m⁻³ to below 20 mg·m⁻³ after the use of complex iron catalyst, the desulfurization unit runs stably and there is no discharge of desulfurization waste liquid.

Key words: coke oven gas; chelated iron; desulfurization; desulfurization solution

2019年中国焦炭产量4.71亿t,焦炉煤气产量约1900亿m³/a,焦炉煤气是煤在炼焦炉炭化室受热分解产生的副产品,是由H₂、CH₄、CO₂、CO、H₂S等气体组成的混合物,焦炉煤气中的H₂S含量一般为5~8 g/m³,H₂S是一种强烈的神经毒物,根据我国环境保护法规定,在居民住宅区空气中H₂S含量不超过0.01 mg/m³,在车间空气中H₂S含量不超过10 mg/m³。同时H₂S对下游工段的设备、管道有腐蚀作用,使下游工艺中的催化剂中毒。所以,对焦炉煤气中H₂S脱除的研究具有重要的现实意义^[1-3]。

近年来,关于H₂S气体的脱除技术国内外的研究非常多。根据脱硫原理可分为吸收法、吸附法、氧化法等。对于量大、H₂S浓度较高的场合,既要考虑对H₂S脱除,又要有效回收利用硫资源。目前焦化企业使用较多的是湿法氧化法,比较有代表性的脱硫工艺有PDS(双核酞菁钴磺酸盐)脱硫工艺、ADA法、栲胶脱硫工艺和新型络合铁脱硫工艺。国内焦化企业使用PDS法及栲胶法的脱硫工艺最多,这2种脱硫工艺优点是工艺比较成熟;缺点是脱硫液

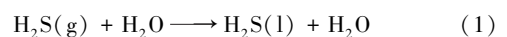
硫容偏低、再生速度慢,脱硫液循环量大,设备投资大、能耗高,产生大量副盐,需要外排脱硫废液,以维持脱硫系统的正常工作。新型络合铁脱硫工艺是一种以铁离子作为催化剂的脱硫工艺,在脱硫液中直接将硫化氢转化成单质硫,催化剂通过空气氧化再生实现循环利用。新型络合铁脱硫工艺优点是铁资源丰富、催化剂成本较低;脱硫液工作硫容高,降低脱硫液循环量,节能降耗;络合铁催化剂具有合适的氧化还原电位,可避免H₂S深度氧化,减少副盐(硫酸盐、硫代硫酸盐)的生产^[4-7]。本文中新型络合铁催化剂为研究对象,开展了新型络合铁工业化应用研究。

1 实验室研究

1.1 新型络合铁催化剂脱硫机理

新型络合铁催化剂脱硫的基本原理如下^[8-10]。

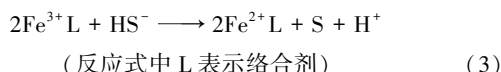
(1) 碱液(如Na₂CO₃)吸收H₂S。



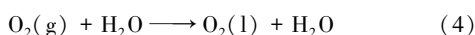
收稿日期:2020-07-22;修回日期:2021-05-06

作者简介:李飞(1981-),男,硕士,高级工程师,研究方向为煤化工与新材料,通讯联系人,215743780@qq.com。

(2) 络合铁催化剂与 HS^- 反应生成单质硫。



(3) 通入空气, 在氧气的作用下, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。



其中, 方程(1)是 H_2S 由气相转入液相的过程, 即是液相中的 H_2S 部分解离出 H^+ 和 HS^- , 是整个络合铁催化剂脱硫工艺的控制步骤。pH 和脱硫液温度是影响此平衡的主要因素。

1.2 实验结果

实验所用的新型络合铁催化剂为一种由多组分组合的复配络合铁溶液, 以 Na_2CO_3 为碱源, 调节络合铁脱硫液的 pH 为 7.8~9.2, 以集团下属焦化企业焦炉煤气为原料, 对新型络合铁催化脱硫工艺进行了大量适应性研究。研究不同温度、不同 pH、不同催化剂浓度等对新型络合铁脱硫剂脱硫效果的影响。

实验结果表明, 在集团下属某焦化企业焦炉原料气中硫化氢含量为 $2.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^3$ 时, 经过脱硫后, H_2S 含量 $< 20 \text{ mg/m}^3$, 满足环保要求。溶液的 pH 为 7.8~9.2, 铁离子浓度为 $0.3 \sim 0.8 \text{ g/L}$ 。脱硫情况良好。

2 应用情况

2.1 工业试验装置与流程

脱硫工艺流程示意图见图 1。

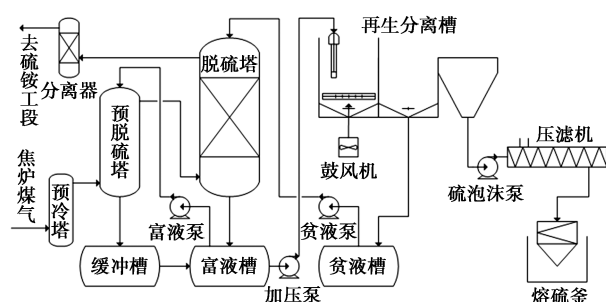


图 1 脱硫工艺流程示意图

焦炉煤气进入预冷塔进行冷却, 冷却后的焦炉煤气进入预脱硫塔后, 与塔顶喷洒的富液逆向接触进行预脱硫。预脱硫塔顶部出来的焦炉煤气进入脱硫塔, 与塔顶喷淋的脱硫液(贫液)逆向接触进行二次脱硫, 净化后的焦炉煤气送至硫铵工段。

脱硫塔底部的脱硫液自流入富液槽, 经循环泵

加压后, 从再生槽顶部经喷射器进入再生槽, 同时向再生槽底部鼓入压缩空气, 使脱硫液在槽内得以再生。再生槽内的脱硫液变成贫液, 经液位调节器自流回贫液槽。贫液经循环泵加压后打入脱硫塔顶部循环使用。再生槽顶部形成的硫泡沫利用位差自流入泡沫槽, 通过硫磺浆泵打入过滤机过滤硫磺颗粒, 过滤出的硫膏装入熔硫釜进行熔硫, 形成硫磺。

2.2 工业试验方案

根据焦化企业焦炉煤气脱硫装置实际运行情况, 若一次性全部置换络合铁催化剂, 需要更换原脱硫系统中的 PDS 脱硫液, 影响工业生产, 并且费用较高。由于络合铁催化剂与原催化剂不发生冲突, 采用不清空原有催化剂, 在原脱硫系统中直接添加, 以络合铁催化剂逐步替换的工业试验方案。

2.2.1 络合铁添加量的优化

根据工业装置运行情况及分析检测结果, 及时调整并逐步优化铁剂添加量, 在工业试验期间, 为保持脱硫溶剂脱硫性能及装置操作稳定, 最大限度降低铁剂添加量。络合铁添加量过程见表 1。

表 1 络合铁添加量过程

试验天数/d	1~6	7~30
添加量/($\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$)	1000~1400	100~130

工业试验分析结果表明, 实验第一阶段(1~6 d), 脱硫系统中的铁离子浓度持续上升; 实验第二阶段(7~30 d), 铁剂添加量降至 $100 \sim 130 \text{ kg/d}$, 铁离子浓度达到 $0.3 \sim 0.8 \text{ g/L}$, 脱硫溶剂中铁离子基本维持稳定。

2.2.2 螯合剂添加量的优化

螯合剂添加量过程见表 2。

表 2 螯合剂添加量过程

试验天数/d	1~6	7~30
添加量/($\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$)	1000~1200	20~40

工业试验分析结果表明, 实验第一阶段(1~6 d), 需要在脱硫系统中形成一定的络合剂浓度, 螯合剂添加量相对较高。实验第二阶段(7~30 d), 脱硫系统中形成稳定浓度后, 消耗量减少并趋于稳定。

2.3 脱硫系统工艺参数优化

2.3.1 氧化还原电极电位

选择络合铁作为脱硫催化剂可以控制合适的氧化还原电位, 直接采用铁离子作为催化剂, 其本身氧

化还原电位高($E_{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$), 脱硫液不易再生, 易发生过度氧化, 增加副盐(硫代硫酸盐)的生成, 同时铁离子在碱液中容易产生沉淀, 造成铁和硫的双重损失。选择络合铁作为脱硫催化剂, 可以控制合适的氧化还原电位, 合适的氧化还原电位有助于提升装置稳定性和脱硫效率, 有利于脱硫液的再生, 在工业脱硫系统运行中, 根据具体操作环境, 综合考虑络合铁氧化还原电位, 保证装置平稳运行, 络合铁脱硫液氧化还原电极电位控制在 $-160 \sim -50 \text{ mV}$ 时, 络合铁催化剂脱硫效果较好。

2.3.2 pH对脱硫系统的影响

pH过低时会产生配体与铁离子的配合物沉淀, pH过高时会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 容易堵塞装置, 在工业试验期间, 络合铁催化剂脱硫液pH为7.8~9.2, 并且在络合铁催化剂再生过程中尽量保持pH稳定。

2.3.3 空气流量对催化剂再生的影响

在初始pH为7.8~9.2的条件下, 通入空气量为 $500 \sim 660 \text{ m}^3/\text{h}$ 。空气流量对络合铁脱硫剂的再生率影响较大, 通入空气流量过小, 单位时间内通入的氧气量少, 络合铁脱硫液不能充分再生, 影响脱硫效率; 通入空气流量过大, 氧气在络合铁脱硫液中停留时间短, 脱硫液再生效率不高, 同时能耗增加, 不利于降低成本。

3 结语

(1)使用新型络合铁催化剂后, 脱硫效率得到提高, 脱硫效果稳定, 焦炉煤气中硫化氢含量从

$2.0 \sim 4.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 降到 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下, 硫磺产量明显提高, 至今未产生脱硫废液。为保证脱硫装置稳定运行和脱硫效果稳定, 后续融硫能力需要加强。

(2)新型络合铁催化剂与传统PDS催化剂相比, 络合铁法催化剂环保无毒无污染、硫化氢脱除效率较高、催化剂相对易得成本低, 并且随着环保政策越来越严, 络合铁法催化剂脱硫技术应用越来越受到重视, 前景广阔。

参考文献

- [1] 严思明, 廖咏梅, 王柏云, 等. 新型络合剂的合成及其络合铁脱硫工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(2): 27-32.
- [2] 曹密静. 新型络合铁脱硫剂的开发及脱硫工艺[D]. 唐山: 河北联合大学, 2013.
- [3] 唐晓, 李肖蔚, 李焰. 天然气脱硫用络合铁催化剂的复合再生装置及方法; CN, 201410195059.0A[P]. 2016-06-22.
- [4] 于永, 刘有智, 祁贵生. 错流旋转填料床中络合铁-888法脱除模拟气中 H_2S [J]. 现代化工, 2014, 34(7): 140-144.
- [5] 罗莹, 朱振峰, 刘有智. 络合铁法脱 H_2S 技术研究进展[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2014, 39(1): 88-94.
- [6] 尚海茹, 刘有智, 于永. 络合铁法脱除硫化氢技术的发展[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2010, 35(1): 71-75.
- [7] 刘家林, 朱振峰, 刘有智, 等. EDTA-HEDTA复配络合铁体系脱 H_2S 性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(5): 436-440.
- [8] 罗莹, 祁极冰, 郭芳. 络合铁法脱硫再生机理研究进展[J]. 化学通报, 2016, 79(7): 597-603.
- [9] 聂凌, 熊重寒, 汤成, 等. 络合铁脱硫工艺减缓硫堵硫沉积研究[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(6): 24-29.
- [10] 范伟. 高硫容铁基催化剂天然气脱硫实验研究[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2018, 43(5): 99-105. ■
- [11] 曾波. PTA废水厌氧处理工程实例类比研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(9): 130-133.
- [12] 幽景元, 龚浩珍. UASB-好氧-气浮工艺处理高浓度PTA生产废水研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(11): 90-93.
- [13] 林昌伟. UASB工艺在PTA废水处理中的应用[J]. 化工管理, 2018, (35): 79-80.
- [14] Bordoloi N K, Bhagowati P, Chaudhuri M K, et al. Proteomics and metabolomics analyses to elucidate the desulfurization pathway of chelatococcus sp[J]. PloS One, 2016, 11(4): e0153547.
- [15] Thompson K J, Simister R L, Hahn A S, et al. Nutrient acquisition and the metabolic potential of photoferrotrophic Chlorobi[J]. Front Microbiol, 2017, 8: 1212.
- [16] 李俊生, 谭冲, 夏至, 等. UASB反应器处理PTA废水的启动及污泥特性分析[J]. 环境工程学报, 2018, 12(9): 90-98.
- [17] 姚显阳. 颗粒载体强化UASB处理含酚废水的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [18] Liang B, Wang L Y, Mbadinga S M, et al. Anaerolineaceae and Methanosaeta turned to be the dominant microorganisms in alkanes-dependent methanogenic culture after long-term of incubation[J]. AMB Express, 2015, 5(1): 1-13.
- [19] 何琴. 餐厨垃圾厌氧消化起泡及其机理的多尺度研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [20] Yamada T, Imachi H, Ohashi A, et al. Bellilinea caldifistulae gen. nov., sp. nov. and Longilinea arvoryzae gen. nov., sp. nov., strictly anaerobic, filamentous bacteria of the phylum Chloroflexi isolated from methanogenic propionate-degrading consortia[J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2007, 57(10): 2299-2306. ■

(上接第224页)