

焦炉煤气脱硫工艺参数优化研究与应用

王建山^{1,2*}, 王 钢³, 许 杰², 任世磊², 魏万玉⁴, 于云涛²

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610064;

2. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000;

3. 攀钢集团攀枝花钢钒有限公司, 四川 攀枝花 617000;

4. 攀钢集团西昌钢钒有限公司, 四川 西昌 615000)

摘要:为响应钢铁行业超低排放政策要求, 解决焦炉煤气真空碳酸盐脱硫系统脱硫效率低、出口 H₂S 质量浓度超标的技术瓶颈, 系统开展了工艺参数优化及工业应用验证。通过单因素变量法, 探究反应温度、脱硫剂浓度、液气比、氨浓度等吸收参数, 及再生温度、富液 HS⁻ 含量、再生塔压力等再生参数对脱硫效率与再生效率的影响规律。基于实验结果与现场装备条件, 制定了针对性优化方案并实施应用。结果表明, 出口 H₂S 浓度从优化前的 400~800 mg/m³ 稳定降至 100~300 mg/m³, 同时脱硫液颜色异常、酸气管道腐蚀堵塞等问题得到根本性缓解。

关键词:真空碳酸盐法; 焦炉煤气; 脱硫; 参数优化; 再生效率; 工业应用; 超低排放

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0344-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.059

Optimization study and industrial application of process parameters in coke oven gas desulfurization

WANG Jian-shan^{1,2*}, WANG Gang³, XU Jie², REN Shi-lei², WEI Wan-yu⁴, YU Yun-tao²

(1. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. State Key Laboratory of

Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization, Pangang Group Panzhihua Iron and Steel Research

Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China; 3. Pangang Group Panzhihua Steel and Vanadium Co., Ltd.,

Panzhihua 617000, China; 4. Pangang Group Xichang Steel and Vanadium Co., Ltd., Xichang 615000, China)

Abstract: In response to the policy requirements for ultra-low emissions in the iron and steel industry and to address the technical bottlenecks of low desulfurization efficiency and excessive H₂S mass concentration at the outlet in the vacuum carbonate desulfurization system for coke oven gas, this study systematically carried out process parameter optimization and industrial application verification. By employing the single-factor variable method, the study explored the influence patterns of absorption parameters, including reaction temperature, desulfurizer concentration, liquid-gas ratio, and ammonia concentration, as well as regeneration parameters such as regeneration temperature, HS⁻ content in the rich solution, and regeneration tower pressure, on desulfurization efficiency and regeneration efficiency. Based on the experimental results and on-site equipment conditions, a targeted optimization plan was formulated and implemented. The results showed that the outlet H₂S concentration was stably reduced from 400~800 mg/m³ before optimization to 100~300 mg/m³. Meanwhile, issues such as abnormal color of the desulfurization solution and corrosion and blockage in the acid gas pipeline were fundamentally alleviated.

Key words: vacuum carbonate method; coke oven gas; desulfurization; parameter optimization; regeneration efficiency; industrial application; ultra-low emission

在“双碳”战略引领下, 钢铁行业绿色低碳转型已成为必然趋势, 超低排放是实现行业生态化发展的核心抓手。生态环境部等 5 部委于 2019 年联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》, 明确规定能动燃气锅炉 SO₂ 排放限值 ≤ 35 mg/m³, 轧钢系统加热炉 SO₂ 排放限值 ≤ 50 mg/m³[1]。焦炉煤气作为钢铁企业重要的二次能源, 其含有的 H₂S 是燃烧过程中 SO₂ 生成的主要前驱体, 因此精准控制焦炉煤气中 H₂S 含量是钢铁企业实现超低排放目标的关键环节。

目前, 国内外已开发的焦炉煤气脱硫技术包括改良 ADA 法、TH 法、FRC 法、MEA 法、HPF 法及真空碳酸盐法等[2-6]。其中, 真空碳酸盐法因具有副产高浓度 H₂S 气体(可用于制酸回收硫磺资源)、无固体废弃物产生、脱硫容量大等显著优势, 在大型钢铁企业得到广泛应用[7]。然而, 该工艺在工业实际运行中, 受反应温度、脱硫剂浓度、再生条件等多因素耦合影响, 易出现参数匹配失衡、系统干扰因素复杂等问题, 导致脱硫效率波动大、运行稳定性差, 难以持续满足超低排放要求[8]。现有研究多聚焦于

收稿日期: 2026-02-06; 修回日期: 2026-03-23

作者简介: 王建山(1987-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为冶金废气污染物治理技术, 通讯联系人, shange202@163.com。

单因素参数对脱硫效果的影响,缺乏对多因素耦合作用机制的系统探究,且针对特定工业装置的个性化优化方案较少,制约了真空碳酸盐法脱硫技术的高效应用。基于此,本研究以特定工业装置为研究对象,通过单因素试验系统探究吸收与再生过程关键参数对脱硫效率、再生效率的影响规律,构建针对性优化方案并进行工业验证,为同类装置的提效改造及超低排放升级提供技术支撑与工程参考。

1 实验部分

1.1 实验装置及方法

吸收参数影响实验装置如图1所示。

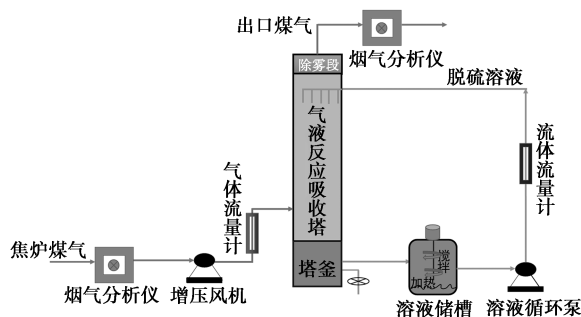


图1 吸收参数影响实验装置示意图

采用单因素变量法,系统考察关键参数对脱硫效率的影响,分别调节反应温度(20、25、30、35、40℃)、脱硫剂浓度(8%、9%、10%、11%、12%)、液气比(1、1.5、2、2.5、3 L/m³)、氨浓度(50、100、200、300、400、500、600 mg/m³),测定进出口 H₂S 含量,计算脱硫效率。

再生参数影响实验装置如图2所示。

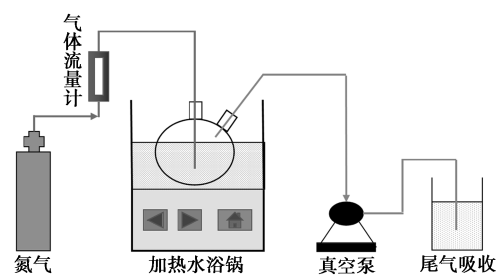


图2 再生参数影响实验装置示意图

采用单因素变量法,系统考察关键参数对再生效率的影响,分别调节再生温度(50、55、60、65、70℃)、富液 HS⁻含量(3、3.5、4、4.5、5、5.5 g/L)、再生塔压力(-60、-65、-70、-75、-80、-85、-90 kPa),测定再生前后溶液中 HS⁻含量,计算再生效率。

1.2 分析方法

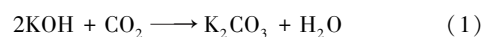
煤气中 H₂S、HCN 浓度:便携式 H₂S、HCN 分析

仪(型号:RCP-M1-H₂S-HCN,原理:可调式二极管激光光谱法 TDLAS,厂家:加拿大优胜);煤气中 NH₃ 浓度:便携式氨分析仪(型号:RCP-M1-NH₃-H₂O,原理:可调式二极管激光光谱法 TDLAS,厂家:加拿大优胜);脱硫剂浓度(K₂CO₃):酸碱滴定法,采用电位滴定仪(型号:806 Exchange Unit);富液 HS⁻含量:碘量滴定法。

2 结果与讨论

2.1 吸收参数对脱硫效率的影响

吸收反应过程是脱硫剂 KOH 加入到脱硫富液中,随富液循环到脱硫塔内,脱硫剂先与 CO₂ 反应,生成 K₂CO₃;在脱硫塔内,煤气中的 H₂S、HCN 与 K₂CO₃ 反应,生成 KHS、KCN 等产物,具体反应机理见式(1)~(4)^[9]。



2.1.1 反应温度的影响

反应温度对脱硫效率的影响如图3所示。

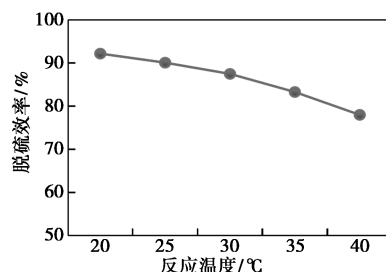


图3 反应温度对脱硫效率的影响

由图3可知,反应温度与脱硫效率呈显著负相关,当温度从20℃升高至40℃时,脱硫效率从92.2%持续降至78.0%,降幅达14.2%。从热力学角度分析,H₂S在K₂CO₃溶液中的溶解过程为放热反应,根据亨利定律,温度升高会导致H₂S的亨利系数*H*增大,溶解度系数降低,单位体积脱硫液对H₂S的饱和和吸附量减少^[10]。从动力学角度,高温会加速CO₂与K₂CO₃的竞争吸收反应[式(4)],CO₂的反应活性高于H₂S,优先与CO₃²⁻结合生成KHCO₃,导致参与H₂S吸收的有效CO₃²⁻浓度降低,主吸收反应[式(2)]受到抑制。此外,温度升高会提高脱硫液中溶解氧的反应活性,促进副反应的发生,生成KSCN、K₂S₂O₃等稳定副盐,导致脱硫剂无效消耗增加,进一步降低脱硫效率^[11]。因此,控制

适宜的反应温度是提升吸收效率的关键,结合工业装置冷却能力,确定反应温度最优区间为 25~30℃。

2.1.2 脱硫剂浓度的影响

脱硫剂(K_2CO_3)浓度对脱硫效率的影响如图 4 所示。

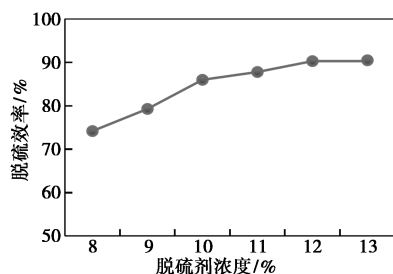


图 4 脱硫剂浓度对脱硫效率的影响

由图 4 可见,脱硫剂浓度与脱硫效率呈正相关关系:当浓度从 8% 提升至 11% 时,脱硫效率从 74.2% 稳步升至 90.3%,增幅达 16.1%;但当浓度超过 11% 后,脱硫效率提升幅度趋缓,浓度升至 12% 时,脱硫效率仅为 90.5%,较 11% 时仅提升 0.2%。从反应动力学角度, K_2CO_3 浓度升高会增加溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度,提高 H_2S 与 CO_3^{2-} 的碰撞频率,加速主反应[式(2)]的进行,同时增加单位体积脱硫液的反应活性位点,提升其对 H_2S 的承载能力^[12]。但当浓度超过 11% 后,溶液黏度随浓度升高显著增大,根据传质理论,黏度增大将导致气液两相界面的传质阻力增加, H_2S 从气相向液相的扩散速率降低,传质系数下降,从而抑制脱硫效率的进一步提升^[13]。此外,高浓度溶液中 K^+ 离子含量较高,易与副盐离子($S_2O_3^{2-}$ 、 SCN^-) 结合形成 $KSCN$ 、 $K_2S_2O_3$ 结晶,增加管道堵塞和设备结垢风险^[11]。综合脱硫效率与运行稳定性,确定脱硫剂浓度最优区间为 10%~11%。

2.1.3 液气比的影响

液气比(以贫液循环量表征)对脱硫效率的影响如图 5 所示。

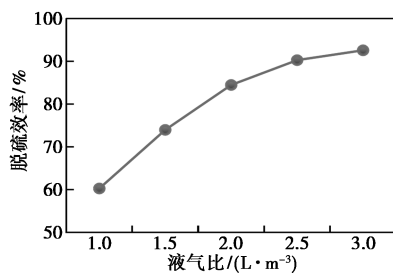


图 5 液气比对脱硫效率的影响

由图 5 可知,液气比增大显著提升脱硫效率:当

液气比 1 L/m³ 增至 3 L/m³ 时,脱硫效率从 60.3% 快速升至 92.6%,增幅达 32.3%。液气比是影响气液接触效果的核心参数,当液气比处于较小值时,从传质推动力的角度来看,塔底操作线与气液平衡线会呈现出相交或者重叠的情况,导致局部区域的传质推动力会趋近于零;同时,由于吸收容量与液流量密切相关,低液流量导致吸收容量不足,进而使得吸收速率急剧下降^[14]。当液气比超过某一临界值后,虽然气相溶质向液相的传质推动力会因液相的快速更新而有所增大,但此时液相的湍流程度逐渐趋于饱和状态,总传质系数的提升空间受到极大限制,导致吸收效率的增长停滞不前^[15];此外,过大的液气比还会引发一系列不利于系统稳定运行的问题,如液泛现象的发生。综合脱硫效率与能耗成本,确定液气比最优区间为 2.5~3.0 L/m³。

2.1.4 氨浓度的影响

氨浓度对脱硫效率的影响如图 6 所示。

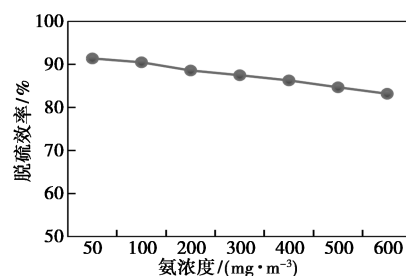


图 6 氨浓度对脱硫效率的影响

由图 6 可见,氨浓度对脱硫效率呈显著抑制作用:当氨含量从 50 mg/m³ 增至 600 mg/m³ 时,脱硫效率从 91.4% 持续降至 83.2%,降幅达 8.2%。抑制机理主要是氨会与 H_2S 、 HCN 发生反应生成 NH_4SCN ^[9],该产物稳定性高,无法在再生过程中解吸,不断积累不仅降低脱硫液活性,还会改变溶液表面张力,影响气液传质效果,导致脱硫液失效、颜色变暗^[16]。因此,控制氨浓度是保证脱硫效率的重要措施,确定氨浓度最优控制值为 <100 mg/m³。

2.2 再生参数对再生效率的影响

再生反应过程是吸收 H_2S 后的脱硫富液进入再生塔内,发生的主要反应为:富液中的 KHS 、 KCN 与 $KHCO_3$ 反应生成 H_2S 、 HCN ,反应机理见式(5)~(7)^[9]。



2.2.1 再生温度的影响

再生温度对再生效率的影响如图 7 所示。

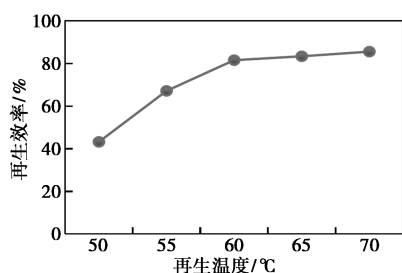
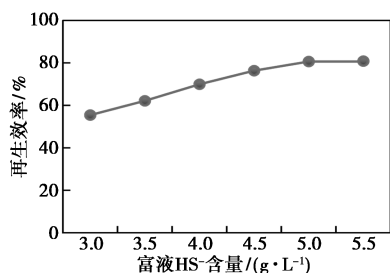


图7 再生温度对再生效率的影响

由图7可知,再生温度对再生效率的影响呈现出逐渐上升的趋势。当温度从50℃升至60℃时,再生效率从43.3%升至81.6%;当温度超过60℃后,再生效率升速降缓,70℃时为85.6%。再生过程的核心作用机制在于解吸反应,相关具体反应式详见式(5)~(7)。此类解吸反应均归属于吸热反应类型($\Delta H > 0$)。依据化学反应动力学基本原理,升高温度能够切实有效地提高反应速率常数 k ,同时强化分子的热运动能力。这种变化具有双重积极效应:一方面,有利于加速KHS、KCN与 KHCO_3 的解离进程;另一方面,能够降低 H_2S 、 CO_2 在溶液中的溶解度。从热力学和动力学2个维度共同促使解吸反应朝着正向方向进行^[17]。不过,真空碳酸盐法是通过降低系统压力(通常为真空状态)来实现酸性气体的解析过程,其再生过程依赖于温度与压力的协同效应。倘若温度过高,将会致使蒸气消耗量大幅攀升。综合考量再生效率与能耗因素,最终确定再生温度的最优区间为55~60℃。

2.2.2 富液 HS^- 含量的影响

富液 HS^- 含量对再生效率的影响如图8所示。

图8 富液 HS^- 含量对再生效率的影响

由图8可见,富液 HS^- 含量在3~5 g/L范围内时,再生效率随含量增加从55.5%快速升至80.7%;当 HS^- 含量超过5.0 g/L后,再生效率提升幅度趋缓并趋于平稳,5.5 g/L时再生效率为80.9%。富液中 HS^- 含量是再生反应[式(5)]的核心反应物,当 HS^- 含量较低时,反应体系中反应物浓度不足,解吸反应的推动力较小,即使在适宜的温度

和压力条件下,再生反应速率也较慢,导致再生效率偏低。随着 HS^- 含量的提升,反应物浓度增加,解吸反应的推动力显著增强,反应速率加快,再生效率随之快速提升。但当 HS^- 含量超过5.0 g/L后,再生的传质过程达到饱和状态,此时 HS^- 的解吸速率不再由反应物浓度控制,而是受气液传质阻力限制,因此再生效率趋于平稳^[17]。综合再生效率与运行稳定性,确定富液 HS^- 含量最优区间为4.5~5.0 g/L。

2.2.3 再生塔压力的影响

再生塔压力(真空度)对再生效率的影响如图9所示。

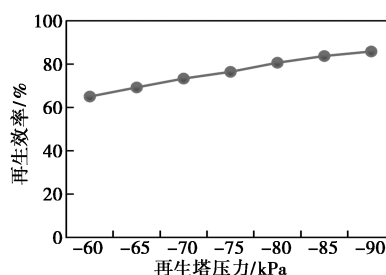


图9 再生塔压力对再生效率的影响

由图9可知,再生塔压力降低(真空度提高)有利于再生效率提升:当压力从-60 kPa降至-90 kPa时,再生效率从65.1%显著升至85.9%。根据拉乌尔定律和道尔顿分压定律,再生塔内压力降低会显著降低 H_2S 、 CO_2 的气相分压,使解吸反应[式(5)~(7)]的平衡向生成气体产物的方向移动,从而促进 HS^- 、 CN^- 与 HCO_3^- 的解离,提高脱硫剂的再生度^[17]。从传质角度,较低的压力可增大气液两相的浓度差,提升 H_2S 从液相向气相的扩散速率,同时减少气相中 H_2S 的反溶现象,进一步增强解吸效果^[18]。但当压力过低时,会导致塔内溶液沸点过低,水分蒸发过快,增加蒸气消耗,同时可能造成塔内气相流速过高,出现雾沫夹带现象,导致脱硫剂随气相流失,增加运行成本。因此,确定再生塔压力最优控制区间为-80~-85 kPa。

3 工艺参数优化方案及工业应用效果

3.1 工艺参数优化方案

结合单因素试验结果及现场装备实际情况,制定针对性工艺参数优化方案如下。

(1)辅助系统优化:①通过优化初冷器运行参数,将脱硫塔入口煤气温度从35℃降至30℃,提升 H_2S 溶解度并减少竞争反应;②在初冷器增设轻质油喷洒装置,依据相似相溶原理洗除煤气中的重质

油,减少油类在脱硫液中的附着;③增设煤气脱氨预处理装置,将氨含量控制在 $<100\text{ mg/m}^3$,避免氨对脱硫反应的抑制及副盐过量生成。

(2)吸收系统优化:①将脱硫剂浓度从原 $8\% \sim 9\%$ 提升至 $10\% \sim 11\%$,在保证反应活性的同时规避管道堵塞风险;②将贫液循环量从 $200 \sim 210\text{ m}^3/\text{h}$ 调整至 $240 \sim 250\text{ m}^3/\text{h}$,提高液气比,强化气液接触效果。

(3)再生系统优化:①通过精准调控再沸器蒸气供应量,将再生塔塔顶温度控制在 $55 \sim 60^\circ\text{C}$,兼顾再生效率与脱硫剂损耗;②将再生塔操作压力统一调整至 $-80 \sim -85\text{ kPa}$,通过提升真空度增强解吸反应推动力;③通过调整溶液的循环量,将脱硫富液 HS^- 含量控制在 $4.5 \sim 5.0\text{ g/L}$ 。

3.2 工业应用效果

优化方案在现场实施应用后,经净化处理后 H_2S 浓度变化如图10所示。

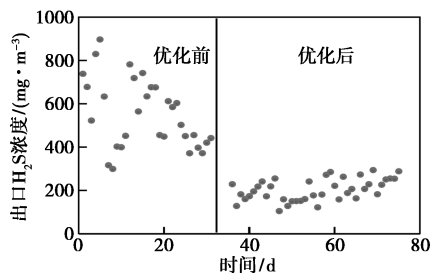


图 10 优化前后出口 H_2S 浓度变化情况

由图10可知,通过现场工艺参数优化措施实施应用,系统出口 H_2S 浓度从优化前的 $400 \sim 800\text{ mg/m}^3$ 降至 $100 \sim 300\text{ mg/m}^3$,脱硫效果显著提升。另外,脱硫液颜色从深褐色恢复至淡黄色,酸气管道未发生明显腐蚀堵塞现象,设备运行周期从优化前的3个月延长至6个月。

4 结论

(1)真空碳酸盐脱硫工艺的效率受吸收与再生多参数协同影响,降低煤气入口温度与氨含量、提高脱硫剂浓度与液气比,将再生温度与压力控制在最佳窗口,是提升整体脱硫性能的核心。

(2)通过以参数优化为核心的综合性调控策略,可在不进行大规模设备改造的前提下,显著提升

现有真空碳酸盐脱硫装置的效能。工业实践表明,优化后出口 H_2S 浓度可稳定控制在 $100 \sim 300\text{ mg/m}^3$,为实现焦炉煤气深度净化与后续工序的超低排放奠定了坚实基础,也为同类焦炉煤气真空碳酸盐脱硫系统的超低排放改造提供可靠的技术支撑与工程参考,具有广泛的工程应用价值。

参考文献

- [1] 生态环境部,国家发展改革委,工业和信息化部,等.关于推进实施钢铁行业超低排放的意见[Z].2019.
- [2] 王海宁,仇国强,林涛,等.改良ADA法脱硫应用在焦炉煤气脱硫上的技术改进[J].山东冶金,2024,46(6):69-71.
- [3] 邹骏,谭绍栋.PDS湿法脱硫废液用于烧结配矿的研究与实践[J].燃料与化工,2017,48(2):34-36.
- [4] 李飞,谷小虎,王旭峰,等.新型络合铁催化剂在焦炉煤气净化中的研究[J].现代化工,2021,41(7):231-233.
- [5] 张艳强,杨磊,范润汉.梗阳新能源HPF脱硫工艺安全应用及优化改造实践[J].煤化工,2024,52(S1):51-54,88.
- [6] 吴天礼,简永开,孟素,等.高炉煤气 H_2S 脱除技术的研究进展[J].化工环保,2025,45(3):349-355.
- [7] 钱旦,马建超,张珂旭,等.真空碳酸钾脱硫工艺在首钢京唐的应用与实践[J].燃料与化工,2024,55(4):36-39,50.
- [8] 王军.影响真空碳酸盐脱硫效果的因素分析[J].河北冶金,2019,(S1):105-107.
- [9] 宋冬.真空碳酸钾脱硫制酸工艺的应用与改进[D].唐山:华北理工大学,2018.
- [10] 朱乐群,王永林.真空碳酸钾法焦炉煤气脱硫工艺优化与创新[J].冶金动力,2015,(2):11-13.
- [11] 毕振清,曹永中.真空碳酸钾脱硫工艺的改进[J].燃料与化工,2014,45(2):53-55.
- [12] 钱红辉,吴恒喜,廖富华,等.焦炉煤气真空碳酸钾脱硫的工艺改进[J].武钢技术,2013,51(3):1-3.
- [13] 郑晓雷,马富刚,夏伟.真空碳酸钾法脱硫制酸工艺在鞍钢鲅鱼圈的应用[J].鞍钢技术,2010,(2):39-42.
- [14] 安占来.真空碳酸钾脱硫工艺运行实践[J].燃料与化工,2010,41(3):46-47.
- [15] 梁轶.真空碳酸钾脱硫工艺存在的问题及改进措施[J].山西化工,2012,32(3):57-59.
- [16] 王军,董海涛,张卫民.探究煤气中氨对真空碳酸钾脱硫的影响[C].2014年(第八届)焦化节能环保及干熄焦技术研讨论文集,2014.
- [17] 李林.真空碳酸钾法脱硫废液中有害离子的去除[D].唐山:河北联合大学,2012.
- [18] 宋素征.真空碳酸钾脱硫脱氨与HPF脱硫脱氨工艺对比分析[J].科技经济导刊,2016,(9):34-35.■