

80,000 Nm³ Producer Gas Wet Oxidation Method in Series with Dry Refining Desulfurization

Qingsong Wu

Shanghai Electric Power Generation Environment Protection Engineering Co., LTD., Shanghai
Email: 329539292@qq.com

Received: Jan. 16th, 2019; accepted: Feb. 6th, 2019; published: Feb. 13th, 2019

Abstract

Hydrogen sulfide is a kind of acidic gas. When hydrogen sulfide is absorbed in the alkaline solution, sulfide is formed. Then sulfide is oxidized into free sulfur, leading to the regeneration of desulfurization solution and obtainment of byproduct sulfur. Reduced oxidizing agent can be oxidized into oxidation state by air for reuse. After wet desulfurization, iron oxide dry refining desulfurization is used to make the outlet Sox lower than 20 mg/Nm³, meeting the requirements of natural gas users.

Keywords

Wet Desulphurization, Dry Desulphurization, Hydrogen Sulfide, Oxidation

80,000 Nm³发生炉煤气湿式氧化法串联干法精制脱硫

吴青松

上海电气电站环保工程有限公司, 上海
Email: 329539292@qq.com

收稿日期: 2019年1月16日; 录用日期: 2019年2月6日; 发布日期: 2019年2月13日

摘要

以碱性溶液吸收酸性气体硫化氢,生成硫氢酸盐,将硫氢酸盐氧化成单体硫,从而使脱硫溶液得到再生,

并获得副产品硫磺。还原态氧化剂可由空气氧化成氧化态再循环使用。湿法脱硫后的煤气再经过干法氧化铁法进行精脱硫, 达到20 mg/Nm³以下, 满足天然气用户的需求。

关键词

湿法脱硫, 干法脱硫, 硫化氢, 氧化

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

SO₂是一种酸性气体, 在大气中易形成酸雨, 威胁生态环境及公众健康。SO₂已成为大气环境污染中首要污染物。根据国家“节能减排”方针政策, 对大气中首要污染物 SO₂的排放实行总量控制。“十三五”期间, 国家又下达了二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、化学需氧量和氨氮等五项污染物的减排目标任务。

以煤作为燃料, 即以煤为原料转换为粗煤气, 煤中大部分硫组分同期转换为 H₂S, 煤气燃烧后, 硫化物以 SO₂形式排放, 将对大气环境造成污染。

本方案主要为煤气中硫化氢的脱除, 煤气用户要求脱硫后煤气中硫化氢的含量不超过 20 mg/Nm³, 可用湿法脱硫与干法脱硫串联后达到洁净煤气的目的。

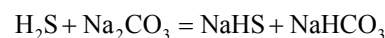
2. 脱硫方法介绍

2.1. 湿式氧化法脱硫

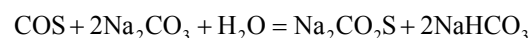
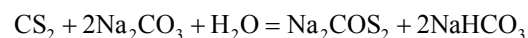
以碱性溶液吸收酸性气体硫化氢, 生成硫氢酸盐, 同时选择适当的氧化催化剂, 将溶液中吸收硫化氢后的硫氢酸盐氧化成单质硫, 从而使脱硫溶液得到再生, 并获得副产品硫磺。此后, 还原态的氧化剂可由空气氧化成氧化态再循环使用。此法采用溶液吸收, 且氧化再生是其特点, 故将此脱硫方法称为湿式氧化法脱硫[1], 因加入不同的催化剂分为各种方法, 目前常用有氨水氧化法、改良 ADA 法、栲胶法、PDS 法、KCA 法、MSQ 法、888 法、DDS 法、ISS 法和络合铁法等[2]。实际生产中也可同时加入两种催化剂而达到较好脱硫效率。制成的碱性溶液一般采用碳酸钠(纯碱), 也有采用稀氨水[3], 但由于稀氨水对环境有一定的污染, 故建议不采用稀氨水。

化学反应:

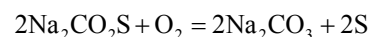
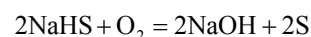
1) 无机反应

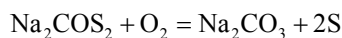


2) 有机反应



3) 溶液氧化与再生





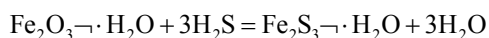
湿法脱硫的特点:

- 1) 湿式氧化法脱硫的工艺成熟, 技术可靠, 操作稳定, 但技术复杂, 专业性强, 处理设施应进行专业化设计和管理。
- 2) 大部分设备为非标设备, 装置可根据不同处理规模进行设计, 尤其适应于大规模煤气脱硫工程。
- 3) 设备操作弹性大, 对气量波动和 H_2S 浓度变化适应能力强。
- 4) 脱硫效率一般高于 95% 以上, 并可根据需要, 调整溶液配比和控制操作参数, 实现不同的脱硫效果, 以满足不同的用气要求。
- 5) 工艺流程长、设备多, 工艺技术水平高, 装置投资高, 设备维修量大, 动力消耗量大, 但原辅材料消耗低。

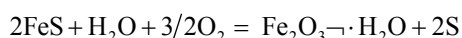
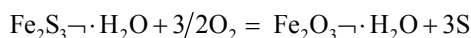
2.2. 干法脱硫

采用固体吸收剂或吸附剂来脱除硫化氢或机硫的方法称为干法脱硫。干法脱硫根据固体脱硫剂的种类不同分为多种脱硫方法, 发生炉煤气脱硫常采用活性炭法和氧化铁法。

根据本工程煤制煤气特点以及煤气脱硫需达到的精度, 本方案选择氧化铁干法脱硫。常温下具有脱硫活性的氧化铁一般指 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (针铁矿) 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (纤铁矿)。气体由上而下通过干法脱硫塔, 在脱硫塔中与塔内装填的固体氧化铁脱硫剂接触, 硫化氢与脱硫剂中氧化铁(Fe_2O_3)的 α -水合物和 γ -水合物发生下列脱硫反应:



通过如上化学反应, 气相中的硫化氢被脱除, 气体得到净化; 固相脱硫剂中有效组分氧化铁 α -水合物(针铁矿)和 γ -水合物(纤铁矿)被消耗, 当出口硫化氢超标时, 此时便要系统与空气进行再生[4]; 按如下反应进行:



经过多次脱硫再生, 当硫容大于 30% 后便报废, 更换新脱硫剂[5]。

干法脱硫的特点:

- 1) 流程短、设备结构简单、气体净化高、操作平稳的优点
- 2) 此法通常使用固定层反应器, 需要定期更换脱硫剂, 不能连续
- 3) 由于受脱硫剂硫容量的限制, 干法脱硫一般用于含硫量较低的情况或用于气体的精脱硫。

本工程煤气发生炉使用煤碳作为原料, 煤气中硫化氢含量较高, 煤气用户要求脱硫后煤气中硫化氢的含量不超过 20 mg/Nm^3 , 因此本技术方案选用湿式氧化法脱硫串氧化铁干法脱硫, 本方案湿法脱硫采用 PDS 为催化剂脱硫, 自吸空气再生及硫分离新工艺。

3. 脱硫工艺参数及主要设备规格

3.1. 脱硫规模

基本情况

根据本项目煤气最大用量为 $78,900 \text{ Nm}^3$, 实际用气量 $68,000 \text{ Nm}^3$, 全部煤气经过脱硫处理, 脱硫设计处理气量为 $80,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。

煤气中硫化氢含量 0.2%, 折: 3.0 g/Nm^3 , 要求煤气中硫化氢的含量不超过 20 mg/Nm^3 , 为使气体达

到净化指标, 必须采用湿法串干法脱硫。煤气先经过湿法脱硫, 使硫化氢达到 $\leq 70 \text{ mg/Nm}^3$, 然后再经过干法脱硫, 最终使硫化氢达到 $\leq 20 \text{ mg/Nm}^3$ 。按煤气燃烧后与燃烧前气量比为 2, 排放烟气中经燃烧后转化的硫化物(以 SO_2 计)含量为 $\leq 19 \text{ mg/Nm}^3$, 加之微量的有机硫的转化, 最终使排放烟气中的硫化物(以 SO_2 计)不超过 30 mg/Nm^3 。

3.2. 工艺方案

3.2.1. 工艺条件

- 1) 发生炉煤气量: $79,800 \text{ Nm}^3/\text{h}$;
- 2) 进洗涤塔煤气压力: 18 Kpa ; 出洗涤塔煤气压力: 17.5 Kpa ;
- 3) 进湿法脱硫塔煤气压力: 17.5 Kpa ; 出脱硫塔煤气压力: 15 Kpa 。塔最大压差 $\leq 2.5 \text{ Kpa}$;
- 4) 进干法脱硫槽煤气压力: 15 Kpa ; 出干法脱硫槽煤气压力: 14 Kpa 。塔压差 $\leq 1.0 \text{ Kpa}$;
- 5) 进洗涤塔煤气温度: 50°C ; 出洗涤塔煤气温度: 35°C ;
- 6) 进湿法脱硫塔温度: 35°C ; 出脱硫塔温度: 40°C ;
- 7) 进干法管道加热器温度: 40°C ; 出加热器温度: 42°C ;
- 8) 湿法脱硫进口 H_2S : 3000 mg/Nm^3 ; 湿法脱硫出口 H_2S : 70 mg/Nm^3 ; 干法脱硫出口 H_2S : $\leq 20 \text{ mg/Nm}^3$;
- 9) 脱硫塔硫化氢脱除量 $68,000 \times (1.67 - 0.07)/1000 = 108.78 \text{ kg/h}$; 干法脱硫塔硫化氢脱除量 $68,000 \times (0.07 - 0.02)/1000 = 3.4 \text{ kg/h}$ 。

3.2.2. 洗涤塔工艺计算

- 1) 塔径计算:

以工况下煤气平均操作状态为准。经计算圆整取塔径 $D1 = 7200 \text{ mm}$; 外形如图 1。

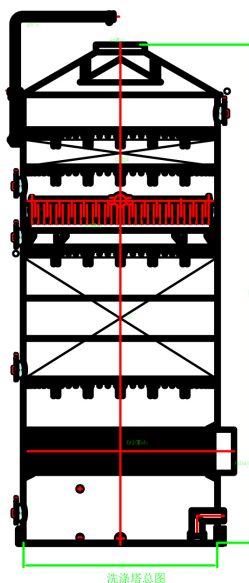


Figure 1. Outline drawing of scrubber tower
图 1. 洗涤塔外形图

- 2) 塔高: 设一层填料洗涤段, 一层填料分离段, 塔总高度为: $18,500 \text{ mm}$;
- 3) 冷却水循环量, 此塔主要起洗涤、降温作用, 进行热量衡算可知, 水量为 $130 \text{ m}^3/\text{h}$, 由于该塔塔径较大, 取塔最低喷淋密度 $15 \text{ m}^3/\text{m}^2$, 计算液量为: $610 \text{ m}^3/\text{h}$;

3.2.3. 脱硫塔设计计算

1) 塔径计算:

以工况下煤气平均操作状态为准。经计算圆整取塔径: $D_2 = 7200 \text{ mm}$

2) 塔高计算:

a) 计算吸收过程平均推动力 ΔPM , atm

$$\Delta PM = \frac{(P_1 - P_1^*) - (P_2 - P_2^*)}{\ln(P_1 - P_1^*) / (P_2 - P_2^*)}$$

P_1 : 脱硫塔入口气相 H_2S 分压, atm;

P_2 : 脱硫塔出口气相 H_2S 分压, atm;

P_1^* , P_2^* : 吸收塔溶液入、出口 H_2S 分压, atm, 溶液中 H_2S 含量很低, 可以忽略, $P_1^* = P_2^* = 0$ 。

b) 计算传质面积 FP , m^2

$$FP = G_1 / (KG \times \Delta PM)$$

G_1 : H_2S 脱除量, Kg/h ;

KG : 传质系数, 取 $12 \text{ Kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm})$;

ΔPM : 吸收过程平均推动力, atm。

经计算 FP 为 $36,036 \text{ m}^2$ 。

c) 根据以上数据计算出填料高度

$$HP = FP / (0.785 D_2^2 \times a)$$

a : 填料比表面面积, 取 $75 \text{ m}^2/\text{m}^3$

$$HP = 36,036 / (0.785 \times 7.22^2 \times 75) = 11.8 \text{ m}$$

考虑煤气在脱硫塔内要有足够的停留时间, 实取 $HP = 1.3 \times 10.2 \approx 15 \text{ m}$ 。

d) 根据以上计算脱硫塔填料设计为三段, 分别为 5 米。每段填料中部装填散装填料, 上、下部装填带自分布功能抗阻塞规整填料。塔总高度 $H = 39.2 \text{ m}$, 塔顶设 1 米除雾段, 外形如图 2。

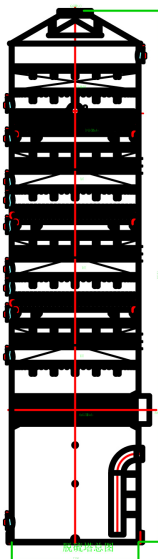


Figure 2. Outline drawing of desulfurization tower
图 2. 脱硫塔外形图

3) 计算脱硫塔溶液循环量为: 1500 m³/h; 液气比为: 15 L/Nm³; 计算硫容为: 0.0683 g/l, 脱硫塔喷淋密度为: 36.9 m²/m³·h。

3.2.4. 干法脱硫塔计算

1) 干法脱硫塔操作状态煤气体积

$$V_g = \frac{V_0(273+41) \times 101.325}{273 \times (84.5 + p - p_L)}$$

V_g : 煤气操作状态体积, m³

p : 干法脱硫塔平均操作压力, 14.25 KPa

p_L : 煤气中水蒸汽分压, 为 7.375 Kpa

$$\text{经计算: } V_g = \frac{68000 \times (273 + 41) \times 101.325}{273 \times (84.5 + 14.25 - 7.375)} = 86,729 \text{ m}^3$$

2) 脱硫剂装填量按氧化铁硫容量计算

$$V = \frac{V_0(c_1 - c_2)\tau}{S\rho} \times 10^{-6}$$

V : 氧化铁装填量, m³

V_0 : 标准状态下原料气体流量, 68,000 Nm³/h

C_1 : 标准状态下煤气的平均含硫量, mg/Nm³, 按 70 mg/Nm³ 计

C_2 : 标准状态下净化气的含硫量, mg/Nm³, 按 20 mg/Nm³ 计

τ : 氧化铁更换周期, 按 1 年 8000 小时计

S : 氧化铁的工作硫容, 按 25% (重量比)

ρ : 氧化铁的堆积重度, 800 Kg/m³

$$\text{经计算 } V = \frac{68000 \times (50 - 10) \times 8000}{800 \times 25\%} \times 10^{-6} = 108.8 \text{ m}^3$$

由于煤气中含有一定量的 HCN, 其与氧化铁进行不可逆反应, 从而引起脱硫剂的损失, 因此脱硫剂装填量取 10% 的富裕量, 实际装填 120 m³。

3) 脱硫塔直径

考虑脱硫系统压力低, 允许压力降小, 因此本方案干法脱硫塔采用特殊设计, 分为 8 段进气, 8 段出气, 脱硫剂分 8 段装填; 每段处理气量 $V_1 = 86729 \div 8 = 10,841 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

按气体的线速度计算

$$D = \left(\frac{V_1 \times 4}{3600 \times \omega \times \pi} \right)^{0.5}$$

V_1 ——操作状态下气体流量, m³/h

ω ——按床层空载面计算的气体速度, 取 0.13 m/s

经计算: 处理 10,841 m³/h, 脱硫塔直径为 5.43 m, 圆整取 5.6 m, 考虑最大气量, 取 6.0 m, 脱硫剂每段装填高度为 0.540 m。

4) 脱硫塔床层阻力计算

$$\Delta P = \left\{ f_m \times \rho_f \times W_2 \times \left[\frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2} \right] \times H \right\} / ds$$

经计算床层阻力每米小于 500 Pa，总阻力小于 1 KPa，能满足工艺要求。

4. 脱硫工艺路线

4.1. 工艺流程简介

4.1.1. 气体流程

煤气经压缩机加压至 18 Kpa 后送至脱硫前洗涤塔，由下部进入洗涤塔与水液逆流接触，气体温度降至小于 40℃ 后去脱硫塔，气体由下而上经过塔内装填的填料，充分与分散到填料表面的脱硫液接触进行化学吸收反应，气体中的硫化氢被脱除，硫化氢被转化为硫氢酸盐，存在液相中，被脱除硫化氢的气体从塔顶出去；液体从塔顶加入，经过良好的分布装置分散到填料上，从上到下，最后从塔底排出进入再生系统。脱除硫化氢的气体(硫化氢 $\leq 70 \text{ mg/Nm}^3$)经过上部分离层，分离气体中夹带一些微量的单体硫颗粒与雾沫状的脱硫液，合格洁净的煤气去干法脱硫。在干法脱硫系统煤气先通过管道加热器，将气体温度加热高于其露点温度后从中部进入干法脱硫塔，在塔内气体分别进入 8 段氧化铁脱硫剂层，气体中的硫化氢被吸附脱除，合格后的煤气(硫化氢 $\leq 20 \text{ mg/Nm}^3$)从干法脱硫塔中部出来去用户。

4.1.2. 脱硫液流程

由脱硫塔底部出来的脱硫液(俗称富液)，经塔出口液体水封到富液槽，脱硫富液经过一定时间的缓冲熟化，被再生泵加压至 0.5 Mpa 送到氧化槽顶部空气喷射器，空气喷射器将空气吸入喷射器内与脱硫富液混合进入氧化槽下部，脱硫富液中的 HS^- 与氧发生析硫反应，生成的单质硫聚合并被空气浮选出来，同进利用吸入的空气将还原态的脱硫催化剂氧化成氧化态，溶液得以再生。再生合格的脱硫液(俗称贫液)从氧化槽中部出来去贫液槽，贫液经脱硫泵加压后送入脱硫塔顶部循环使用。由氧化槽顶部浮选出来的硫泡沫溢流至硫泡沫收集槽，经泡沫泵加压后去硫泡沫过滤系统，过滤下来的硫膏可直接装袋外售，在外供蒸汽充足的情况下，也可装入间歇熔硫釜中熔融成硫磺出售，过滤后的脱硫清液返回溶液系统。

4.1.3. 冷却水流程

由洗涤塔出来的洗涤水经溢流水封流入循环水热水池，经平流沉淀、缓冲，由洗涤循环热水泵加压至凉水塔，洗涤水经过凉水塔降温冷却后进入冷水池，最后通过洗涤循环凉水泵加压送至洗涤塔，与煤气逆流接触对煤气进行洗涤，完成洗涤水的循环过程。为了维持循环水的水质，设有循环冷却水旁滤装置对循环水进行过滤，同时不定期加入水质稳定剂，以除去循环水中的杂质。

5. 结论

1) 单独采取湿式氧化法脱硫不能满足煤气的脱硫精度，本方法采用湿式氧化法脱硫后再串联干法脱硫，最终使煤气中的硫化氢达到 $\leq 20 \text{ mg/Nm}^3$ 。经过实测，可以达到 10 mg/Nm^3 左右，能充分满足用户对脱硫精度的要求；

2) 设置煤气洗涤塔，在降低煤气温度的同时，除去煤气中灰尘杂质等，减少脱硫塔内催化剂的污染，延长脱硫塔的使用时间；

3) 减小对环境的污染，洗涤水封闭循环运行。为维持循环水质稳定，部分污水送煤气站焚烧炉焚烧处理，整个脱硫系统无废水外排；

4) 采用专用硫泡沫过滤机处理硫泡沫，过滤后的硫膏成块状，含水量在 30% 左右，在厂供蒸汽富裕的情况下可装入间歇熔硫釜熔融成硫磺，蒸汽紧张也可直接装袋外售，过滤后的清液悬浮硫低于 0.5%。

致 谢

感谢公司技术部领导陆晶的审核并提供参考文献，丰富了论文内容，感谢万晓勤同学帮助英文摘要

的翻译整理。

参考文献

- [1] 王平尧. 湿式氧化法脱硫技术及焦炉煤气脱硫工艺选择[J]. 化肥设计, 2009, 6(3): 21-25.
- [2] 刘光明. 煤气脱硫方法及选择[J]. 宁波化工, 2017, 3(3): 7-8.
- [3] 季广祥. 氨作碱源湿式氧化法焦炉煤气脱硫机理刍议[J]. 煤化工, 2011, 12(157): 52-54.
- [4] 岳川. 焦炉煤气干法脱硫工艺研究进展[J]. 化工设计通讯, 2015, 12(6): 55-57.
- [5] 王波. 氧化铁法煤气脱硫工艺在陶瓷生产中的应用[J]. 资源节约与环保, 2013(11): 75-77.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hcet@hanspub.org