焦炉煤气脱硫废液处理方法浅析*

安 蕾,段瑞芬

(内蒙古包钢钢联股份有限公司煤焦化工分公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 脱硫废液成分稳定,具有毒性与腐蚀性,处理难度大,属于行业性难题。文章论述了脱硫液副盐的产生、特性、危害,以及目前焦化行业主要采用的脱硫液处理办法,分别对配煤、提盐、制酸等工艺进行了简要分析。

关键词: 脱硫废液; 硫氰酸盐; 硫代硫酸盐; 硫酸盐

中图分类号: X784 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)06-0005-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.06.002

Brief Analysis on Treatment Method for Desulfurizing Waste Liquid of Coke Oven Gas

An Lei, Duan Rui-fen

(*Coke Chemical Engineering Branch Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The composition of desulfurizing waste liquid is stable, it is with toxicity and corrosivity as well as its treatment is so difficult that it belongs to the industry problem. In this paper, it is discussed the generation, characteristics and harms of secondary salt for desulfurizing liquid as well as the main treating methods for desulfurizing liquid currently used in the coking industry. Moreover, it is briefly analyzed such processes as the coal blending, salt extraction and acid manufacture.

Key words: desulfurization waste liquid; thiocyanate; thiosulfate; sulfate

煤炼焦过程中,煤中硫、氮元素部分以无机气体化合物的形式进入荒煤气中,这些无机气体主要为硫化氢、氨气、氰化氢等,这些气体具有腐蚀性[1],排入到大气中会造成大气污染,也是形成酸雨的一大诱因。未经任何处理的焦炉煤气含有焦油、苯物质,加以回收具有可观的经济效益,同时焦炉煤气的热值高,可作为燃料使用,煤气中的硫、氨对设备有较强的腐蚀性,硫、氨的存在对煤气净化工序,以及焦炉煤气作为燃料的使用工序均有较大影响,因此必须对其进行脱除。目前焦炉煤气脱硫工艺技术多种多样,湿法脱硫中HPF法脱硫技术与ADA法脱硫技术较为成熟,其低投入高脱硫效率的特性深受大多焦化企业欢迎。两种脱硫工艺,在催化剂再生过程中,得到产品硫磺的同时,也会发生多种副反应,生成硫氰酸盐、硫代硫酸盐以及硫酸盐等副产品,这些副盐的累积直接影响脱硫效率[2],需要对副盐的生成进行控制与脱除。

1 脱硫副盐来源

在HPF法脱硫工艺以及ADA法脱硫工艺中,脱硫液成分是影响脱硫效率的关键因素。脱硫反应机理较为复杂,发生主反应的同时也发生着多个副

* 收稿日期:2020-10-30

作者简介:安 蕾(1973-),女,辽宁省凌海市人,高级工程师,现从事焦炉煤气净化运行技术管理工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应，目前被大多学者与技术人员熟知的机理中，主要在以下反应过程中生成副盐。

1.1 HPF法脱硫反应

氨气的水溶液与煤气中的硫化氢发生反应，生成氰化铵、硫氰化铵、多硫化铵，反应式如下：

$$NH_4OH + H_2S \rightleftharpoons NH_4HS + H_2O \quad (1)$$

$$NH_4CN + (NH_4)_2S_x \rightleftharpoons NH_4CNS + (NH_4)_2S_{x-1} \quad (2)$$

$$(NH_4)_2S_{x-1} + S \rightleftharpoons (NH_4)_2S_x \quad (3)$$

生成的硫氢化铵、多硫化铵在催化剂的作用下发生副反应，生成硫代硫酸铵、硫酸铵、硫氰化铵等物质，反应式为：

$$NH_4HS + 2O_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2S_2O_3 + H_2O \quad (4)$$

$$2(NH_4)_2S_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 2(NH_4)_2SO_4 + 2S\downarrow \quad (5)$$

$$(NH_4)_2S_x + NH_4CN \rightleftharpoons NH_4CNS + (NH_4)_2S_{x-1} \quad (6)$$

1.2 ADA法脱硫反应

碳酸钠的水溶液与煤气中的硫化氢发生反应，生成硫氰化钠，反应式如下：

$$Na_2CO_3 + H_2S \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaHS \quad (7)$$

$$NaHCO_3 + H_2S \rightleftharpoons NaHS + CO_2 + H_2O \quad (8)$$

$$NaOH + H_2S \rightleftharpoons NaHS + H_2O \quad (9)$$

生成的硫氢化钠在催化剂的作用下发生副反应，生成硫代硫酸钠、硫氰化钠等物质，反应式为：

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3 \quad (10)$$

$$Na_2CO_3 + 2HCN \rightleftharpoons 2NaCN + CO_2 + H_2O \quad (11)$$

$$NaCN + S \rightleftharpoons NaSCN \quad (12)$$

$$2NaHS + 2O_2 \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 + H_2O \quad (13)$$

每一个反应都是一个动态反应，包括正反应速率与副反应速率，依据勒沙特列原理，如果改变可逆反应的条件(如浓度、压强、温度等)，化学平衡就被破坏，并向减弱这种改变的方向移动，当反应中产物的不断积累，势必会抑制反应的正向进行，影响硫吸收率。

2 脱硫液特性

脱硫废液呈弱碱性，具有刺激性气味，对设备有较强的腐蚀性[3]。脱硫废液含有多种化学成分，性质相对稳定，包括硫氰酸盐、硫代硫酸盐、硫酸盐、催化剂、硫磺、油类等物质，表1为HPF法产生的脱硫废液的部分水质指标，表2为ADA法产生的脱硫废液中副盐的组成及其含量[4]。由表2可见，脱硫反应中主要盐含量：硫氰酸盐 > 硫代硫酸盐 > 硫酸盐，因此人们经常用硫氰酸盐与硫代硫酸盐的混合含量作为脱硫废液是否需要外排的指标，即两盐含量，一般要求两盐含量低于250 g/L。

表1 HPF法产生的脱硫废液的部分水质指标

COD /(mg·L^{-1})	NH_3-N /(mg·L^{-1})	硫化物 /(mg·L^{-1})	pH
>100 000	>2 000	>20 000	8.5~8.7

表2 ADA法产生的脱硫废液中副盐的组成及含量 g/L

NaSCN	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	Na_2CO_3
100~200	50~100	20~60	10~30	1~2

表3 某焦化厂HPF脱硫废液数据 g/L

组分	NH_4CNS	挥发氨	$(NH_4)_2S_2O_3$	悬浮硫	Na_2CO_3
含量	226	8	289	11	21

表4 某焦化厂ADA脱硫废液数据 g/L

组分	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$Na_2S_2O_3$	NaSCN
含量	21	21	109	162	6

表3、表4为某焦化厂脱硫废液检测结果，该焦化厂经两级脱硫，即HPF法脱硫与ADA法脱硫两种脱硫，结果显示，HPF脱硫工序的两盐含量较高，已对脱硫效果有一定的威胁，ADA法脱硫两盐含量也已超过250 g/L，两工序的脱硫液都需部分外排。同时表中显示硫氰酸盐、硫代硫酸盐、硫酸盐对比与常规认知存在一定的差距，这与现场工艺操作存在较大的关系。硫氰酸盐由煤气中氰化氢的含量决定，没有较好的办法来控制；硫代硫酸盐受温度与pH值的影响较大，温度超过50 ℃、或pH值大于9时，硫代硫酸盐的生成率急剧上升，因此，在生产过程中，一般将脱硫液温度控制在45 ℃以下，pH值控制在8.3~9.0；硫酸盐再生过程中受氧含量的影响，当氧硫比大于2，氧过量时，-2价硫被氧化成为+6价硫，生成硫酸盐[5]。

3 脱硫废液的危害

脱硫废液是世界公认焦化行业污染最严重、最难处理的废水，其能否有效处理关乎焦化企业生存及国民经济多行业可持续发展[2]，主要危害有以下几点：

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(1) 腐蚀设备。脱硫废液中含有大量盐，对设备易造成电化学腐蚀，缩短设备使用寿命。

(2) 液体黏度增大，流速变缓，引发管道堵塞。脱硫液中的盐分含量的升高，溶液中的盐以分子形式存在，溶液中的各物质通过分子间范德华力或氢键的作用发生聚集现象，分子间作用力越大，液体黏度越大，流速越低，析出的盐沉积在管壁中，可引起管道或塔堵塞。

(3) 脱硫液中的硫氰根具有毒性，直接排放对环境有较大危害。

(4) 脱硫效率降低，催化剂消耗增大。副盐在脱硫液中如不及时外排，将影响脱硫效率，造成塔后煤气含硫化氢偏高。为提高脱硫效率，势必会加大脱硫催化剂的投入，也将增加催化剂的用量。

(5) 产品质量受影响。当脱硫液中的盐含量严重影响到煤气中硫化氢的脱除，该煤气用于制甲醇，可能造成催化剂失活，转化率严重下降。

通过合理排出部分脱硫液，补入新碱液与催化剂，来减少脱硫液中的两盐含量，以达到调整脱硫液成分的目的。排出的脱硫废液如何有效解决带来的环保问题，是 HPF 与 ADA 脱硫后续面临的问题。

4　脱硫废液治理方法

脱硫液中高盐可能导致一系列生产、设备问题，脱硫废液处理方法有多种，从环保与经济投资等多方面考虑，目前较为广泛采用的处理方法为配煤处理、提盐处理以及制酸处理。

4.1　配煤处理

将脱硫废液与炼焦用煤混合送至焦炉炼焦处理。该方法当时认为脱硫废液通过焚烧有效处理，没有废物外排，一次性投入低，操作简单，曾被广大焦化企业所采用。脱硫液回配到炼焦系统中，提高了配煤湿度，增加了焦炉加热煤气用量，增加了炼焦用煤含硫量，焚烧后，部分硫再次成为焦炉煤气中的一部分进入煤气脱硫系统，不仅影响焦炭产品质量，增大焦炭硫含量，而且增加脱硫系统运行负荷，催化剂损耗相应增大；脱硫液有较浓重的异味[6]，对现场职工的身体健康存在一定的影响；腐蚀性较强，对周边设备也造成一定的腐蚀，增加现场设备损耗。因此，如果有更为成熟可靠的解决办法，该工艺路线势必将被取代。

4.2　提盐外销

脱硫废液提盐，曾经因硫氰酸铵与硫代硫酸铵的一度热销被广泛采纳，该方法将依据不同盐在溶液中的溶解度不同进行分离。脱硫液提盐目前有 3 种方式：第一种结晶—溶解—结晶方式，不能从根本上解决污水问题，甚至产生废水；第二种结晶—过滤—结晶方式，投资小，但盐的纯度不高，市场不好；第三种结晶—萃取—结晶方式，效果较好，但投资与运行成本高，工艺复杂，使用范围不广。随着目前硫氰酸盐市场低迷，硫代硫酸盐纯度不够没有市场，生成的盐积压无处销售，成为次生污染物。硫氰酸钠、硫酸钠目前还有一定的市场，根据市场需求，有一种新的的提盐途径，将 HPF 法的脱硫废液蒸发形成饱和溶液，同样利用不同盐溶解度的差异，将盐分步提取，生成的硫氰酸氨加碱制得钠盐，硫代硫酸氨通过催化氧化法制得硫酸氨，产品可销售[7]。

4.3　制酸回用

硫酸传统生产工艺较为成熟，一般对硫磺的纯度有一定的要求，随着不断探索，低纯硫磺及脱硫副盐废液焚烧制酸技术生产的浓硫酸可以满足自用需求，实现变废为宝。产品以浓硫酸为主(冬季硫酸浓度 94% ± 0.5%，其他季节硫酸浓度 98% ± 0.5%)，也会产生一定量的稀硫酸(硫酸浓度 2% ~ 3%)，中冶焦耐(大连)工程技术有限公司设计的制酸装置产生的低浓度硫酸可用于饱和器制硫酸铵工艺中，不产生多余的废酸[8]。现广泛投入的制酸方法主要分为干法制酸、半干法制酸、湿法制酸。目前干法制酸相关研究较多，将硫泡沫干燥后焚烧制酸，其中干燥阶段是研究的重点与难点[9-11]。半干法制酸工艺研究较多的为中冶焦耐工程技术有限公司，主要借助离心分离将大部分液体与固体分离，它的优点是解决部分脱硫废液问题，解决了粗硫磺销售难的问题，生产所需硫酸无需外购；缺点在于工艺新，投资大[12]。湿法制酸主要由日本引进，闻晓今认为湿法制酸能耗高，涉及国外技术专利，相应成本偏高[13]。目前能够设计制酸的设计院有多家，各自有其自身特点，运行参差不齐，有的运行良好，可以实现废液处理，循环利用；有的投入较大却无法运行，长期闲置不用，造成一定的资源浪费。制酸工艺尽管初期投资较高，可以有效解决脱硫废液处理难题，具有相对较好的应用前景。

5　结束语

脱硫废液的处理是每个焦化企业的一大难题，

(下转第 29 页)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

差趋势。

(2) 建议在包钢烧结现有铁料结构条件下，IOC6 矿粉的配比控制在 10% 以内比较适宜。

参 考 文 献

[1] 林东鲁，李春龙，邬虎林. 白云鄂博特殊矿采选冶工艺攻关与技术进步 [M]. 北京: 冶金工业出版社，2007.

[2] 尤学东，陈革. 包钢烧结提高白云鄂博铁精矿比例的生产实践 [J]. 包钢科技，2014，40(5)：33－36.

(上接第 7 页)

处理难度大，投资费用高，处理方法不当可能成为二次污染源。通过对脱硫废液的产生、特点、危害进行分析，简要分析了目前企业较为广泛的三种处理方式，即配煤、提盐、制酸。配煤的处理方式较为廉价，但会引发次生生产、环保问题，不被提倡；提盐、制酸的处理工艺目前被广泛应用，但仍旧受产品纯度、工艺成熟度、运行费用等因素限制，未来需要更加完善的工艺技术替代。

参 考 文 献

[1] 罗成. 焦炉煤气脱硫废液资源化处理 [J]. 机械管理开发，2015，(4)：45－47.

[2] 李国强，李珍珍，石玉良，等. HPF 焦化脱硫废液资源化处理技术开发 [J]. 工业水处理，2013，33(9)：10－14.

[3] 张延坤. 焦化脱硫废液制酸与提盐的比较分析 [J]. 环境与发展，2020，(6)：77－80.

[4] 张亚峰，安路阳，张立涛，等. 焦化脱硫废液提盐技术进展 [J]. 煤炭加工与综合利用，2017，(6)：46－51.

[5] 杜云旺. 脱硫液副盐的产生和处理 [D]. 天津: 天津大学，2013.

[6] 蒋其荣，冯荣娟. 脱硫废液的处理 [J]. 燃料与化工，2006，37(5)：51.

[7] 候光，李友林. 焦化厂脱硫废液的处理 [J]. 燃料与化工，2017，48(2)：39－40.

[8] 白玮，张素利. 脱硫废液焚烧制酸工艺副产稀硫酸生成控制及回收利用方法 [J]. 燃料与化工，2019，5(3)：38－43.

[9] 解虎. 焦化 HPF 法脱硫废液及硫泡沫制酸工艺浅析 [J]. 冶金管理，2018，(12)：9－10.

[10] 何龙. 焦化脱硫废液喷雾干燥工艺研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学，2018.

[11] 何龙，李金山，刘自凤，等. 焦化脱硫废液及硫泥干化焚烧制酸的技术研究 [J]. 硫酸工业，2018，(2)：13－15.

[12] 朱红，王彩云，赵虎，等. HPF 脱硫废液的处理方法 [J]. 燃料与化工，2014，45(3)：45－47.

[13] 闻晓今. 浅谈 HPF 法煤气脱硫硫泡沫及脱硫液制酸工艺 [J]. 小氮肥，2016，44(9)：24－26.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net