# 焦炉煤气ADA法脱硫运行问题及改进措施*

王 斌,安 蕾

(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:** 文章介绍了ADA法脱硫的工艺原理及影响脱硫效果的主要因素,针对某焦化厂ADA法脱硫系统在运行过程中出现的脱硫液pH值偏低、副盐累积量高、脱硫液不发泡、熔硫器放硫磺口易堵塞等问题进行分析并提出改进措施。经过改进,出厂煤气$H_2S$含量达到了设计值以下,脱硫系统连续稳定运行,取得了较满意的效果。

**关键词:** ADA法脱硫;硫化氢;改进措施

**中图分类号:** TQ522.61 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2021)06-0060-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2021.06.002

# Operating Problems and Improvement Measures of Desulfurization with ADA Method for Coke Oven Gas

*Wang Bin, An Lei*

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

**Abstract:** In the paper, the technical principle of desulfurization with ADA method and the main factors influencing desulfurization effect are introduced. The improvement measures are proposed by analyzing such problems in operating process of gas desulfurization system with ADA method in a Coking Plant as the lower pH value of desulfurizing liquid, high cumulant of secondary salt, desulfurizing liquid without foaming and easy blockage of sulfur melting device at sulfur discharge mouth. The content of $H_2S$ in discharged gas is below design value and the gas desulfurization system runs stably with improvement so that the effects are satisfactory.

**Key words:** desulfurization with ADA method; hydrogen sulfide; improvement measures

在炼焦过程中,煤中的硫主要以$H_2S$形式析出并存在于焦炉荒煤气中。焦炉荒煤气中的硫化物90%以上为$H_2S$[1],含有$H_2S$的煤气在输送过程中会腐蚀设备和管道。当煤气作为焦炉的燃料或城市燃气燃烧后,$H_2S$会生成$SO_x$,污染空气甚至形成酸雨,必须设法对其进行脱除。

某焦化厂新区焦炭产能为300万t,原设计采用HPF法脱硫,设计处理能力为16万$m^3/h$,设计脱硫塔前煤气中$H_2S$平均含量为6~10 $g/m^3$,脱硫后煤气中$H_2S$含量小于200 $mg/m^3$。配煤时高硫煤的使用导致实际脱硫塔前煤气中$H_2S$含量往往超过10 $g/m^3$,有时甚至达到设计值的2倍。此外,由于提高产能等原因,实际煤气发生量会超过设计值,因此煤气净化装置一直处于满负荷甚至超负荷运行状态。基于上述原因,出厂煤气中$H_2S$含量往往达不到设计值。为满足生产和环保的需要,新区在脱苯

* 收稿日期:2021-10-19

作者简介:王 斌(1990-),男,内蒙古包头市人,硕士,助理工程师,现从事焦炉煤气净化技术管理工作。

工序后又新建一套处理能力 16 万 $m^3/h$ 的后脱硫装置。后脱硫装置采用 ADA 法脱硫工艺，设计出厂煤气 $H_2S$ 含量小于 20 $mg/m^3$。在运行初期，各种原因导致出厂煤气 $H_2S$ 含量达不到设计值，经过不断探索、试验和借鉴同行业的经验，对脱硫系统进行改造，目前出厂煤气 $H_2S$ 含量已达到设计值以下且运行稳定。

## 1　ADA 法脱硫的工艺原理

ADA 法脱硫工艺主要包括以下几个步骤[2]：

(1) 煤气中的 $H_2S$ 被碱液吸收。煤气与脱硫液逆向流动，互相接触，煤气中的 $H_2S$ 被脱硫液吸收，并和纯碱($Na_2CO_3$)发生如下化学反应：

$$Na_2CO_3 + H_2S \rightarrow NaHCO_3 + NaHS \quad (1)$$

(2) 偏钒酸钠与硫氢化钠反应，生成焦钒酸钠并析出单质硫：

$$NaVO_3 + 2NaHS + H_2O \rightarrow Na_2V_4O_9 + 4NaOH + 2S \quad (2)$$

(3) 焦钒酸钠在碱性脱硫液中被氧化态的 ADA 氧化再生成偏钒酸钠：

$$Na_2V_4O_9 + 2ADA_{os} + 2NaOH + H_2O \rightarrow 4NaVO_3 + 2ADA_{rs} \quad (3)$$

(4) 还原态的 ADA 被氧气氧化为氧化态的 ADA：

$$ADA_{rs} + O_2 \rightarrow ADA_{os} + H_2O \quad (4)$$

其中，$ADA_{os}$ 代表 ADA 的氧化态，$ADA_{rs}$ 代表 ADA 的还原态。在脱硫过程中还存在以下副反应：

$$2NaHS + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O \quad (5)$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 \quad (6)$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (7)$$

## 2　影响 ADA 法脱硫效果的因素

### 2.1　脱硫液的 pH 值

脱硫液的 pH 值维持在 8.2 ~ 8.9 之间时，脱硫效果较好。当 pH 值大于 9 时，会使副反应加剧，硫代硫酸盐的生成率急剧上升[3]，影响催化剂的催化能力。pH 值太小，催化反应速率慢。

### 2.2　脱硫液中副盐含量

ADA 法脱硫液中副盐主要有硫酸钠($Na_2SO_4$)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)和硫氰酸钠(NaSCN)三种。表 1 和表 2 分别为 2021 年 1 月和 2021 年 5 月的出厂煤气 $H_2S$ 含量与脱硫液中三盐的含量。对比表 1 和表 2 可以发现，当脱硫液中三盐含量较高时，出厂煤气 $H_2S$ 含量远大于设计值(20 $mg/m^3$)；当三盐含量降低后，出厂煤气 $H_2S$ 含量明显降低。证明脱硫液中三盐含量对脱硫效果影响显著。

表 1　2021 年 1 月 $H_2S$ 与三盐含量

| 时间 | 三盐含量/($g \cdot L^{-1}$) | $H_2S$ 含量/($mg \cdot m^{-3}$) |
|---|---|---|
| 1 月 4 日 | 309.32 | 56.7 |
| 1 月 11 日 | 324.95 | 318.8 |
| 1 月 18 日 | 336.75 | 403.8 |

表 2　2021 年 5 月 $H_2S$ 与三盐含量

| 时间 | 三盐含量/($g \cdot L^{-1}$) | $H_2S$ 含量/($mg \cdot m^{-3}$) |
|---|---|---|
| 5 月 17 日 | 197.75 | 8.5 |
| 5 月 24 日 | 199.79 | 3.9 |
| 5 月 31 日 | 210.26 | 4.2 |

### 2.3　脱硫塔的操作温度

ADA 法对温度要求不严格，15 ~ 60 ℃均可。温度过低，$NaHCO_3$ 和 ADA 催化剂易沉淀，生成的硫磺颗粒较小，溶液的再生效果差；温度过高，会加速副反应的进行。生产中一般将温度维持在 45 ~ 50 ℃范围内。

### 2.4　脱硫液中的杂质

ADA 法脱硫中，由于煤气中 HCN 和副反应的存在，脱硫液中会生成各种副盐，因此脱硫液中主要杂质是三盐(硫酸钠，硫代硫酸钠和硫氢化钠)。除此之外，ADA 脱硫工序之前有脱苯工序，当夏季温度过高时，会引起洗苯体系温度偏高，洗苯塔中循环洗油的轻组分会被煤气带入到 ADA 脱硫工序，进入到脱硫液中。脱硫液中洗油的存在会影响发泡效果，使硫泡沫生成量大大减少甚至没有硫泡沫生成，从而使脱硫液中悬浮硫含量升高，影响脱硫效果。

## 3　生产中存在问题及改进措施

### 3.1　加入片碱调节脱硫液 pH 值

在实际生产中，煤气中的杂质进入脱硫液使 pH 值变小。当现场实测脱硫液 pH 值小于 8.0 时，会增加纯碱的加入量，但此举会增加碱耗，而且纯碱碱性较弱，增加投入量对增大脱硫 pH 值效果有限。当 pH 值偏低较多时，会加入少量碱性极强的片碱(NaOH)来调节 pH 值。当 pH 值恢复到 8.2 ~ 8.9 之间后，出厂煤气 $H_2S$ 含量会明显降低。

### 3.2 降低脱硫液的三盐含量

为了降低脱硫液中三盐含量，主要采取以下措施。

#### 3.2.1 增加脱硫液外送量

自ADA法脱硫系统开工以来，化验结果显示脱硫液三盐含量长期偏高。为了降低三盐含量，决定增加脱硫液外送量，将每天外送量由40 $m^3$增加到50 $m^3$，同时补加足够的除盐水和催化剂。经过一段时间的调整，三盐含量有所降低，但还是超过250 g/L。

#### 3.2.2 脱硫液整体置换

当脱硫液整体品质较差时，增加脱硫液外送量和补加少量新水无法改善脱硫液品质，严重时影响到ADA法脱硫系统的整体运行，ADA法脱硫将被迫停产，脱硫再生塔内脱硫液全部外排到废液槽中，然后向塔内补加除盐水和催化剂。表3为脱硫液整体置换前后三盐含量和出厂煤气$H_2S$含量对比，置换前的脱硫液三盐总量为316.96 g/L，经整体置换运行15天后，脱硫液取样测试三盐含量明显减少到199.71 g/L。

表3 置换前后三盐和$H_2S$含量对比

| 阶段 | $Na_2SO_4$ /(g·$L^{-1}$) | $Na_2S_2O_3$ /(g·$L^{-1}$) | NaSCN /(g·$L^{-1}$) | 三盐总量 /(g·$L^{-1}$) | 出厂煤气$H_2S$含量 /(g·$m^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 脱硫液置换前 | 52.35 | 254.62 | 9.99 | 316.96 | 0.482 |
| 脱硫液置换后 | 88.44 | 108.23 | 3.04 | 199.71 | 0.048 |

#### 3.2.3 增加副盐外排量

当脱硫液中三盐含量高时，可以外排到提盐工段提盐后回收利用。每日可以外排的脱硫液量有限，为了排出更多的脱硫液中的副盐，决定对工艺进行改进，停止从脱硫再生塔底抽出脱硫液外排，改变管路，将原工艺中熔硫釜加热浓缩后的清液(脱硫液)由直接回到脱硫再生塔改为外排进行提盐。熔硫釜产生的清液经加热后浓缩，其三盐含量高，在排出脱硫液体积不变的情况下，可以向脱硫系统外排出更多的副盐。表4为整体置换2个月后脱硫液中三盐的含量。运行两个月后三盐含量一直保持在250 g/L以下，出厂煤气$H_2S$含量一直保持在设计值(20 mg/$m^3$)以下。

表4 整体置换2个月后脱硫液中三盐的含量 g/L

| $Na_2SO_4$ | $Na_2S_2O_3$ | NaSCN | 三盐总量 |
|---|---|---|---|
| 118.24 | 80.42 | 2.70 | 201.36 |

### 3.3 向脱硫液中添加对苯二酚

在运行一段时间后，ADA法脱硫系统出现脱硫液不发泡或者硫泡沫中含硫严重偏少的现象。经检查发现脱硫液上层悬浮一层油花，推测是煤气从前段粗苯工序带来的洗油轻组分所致。油花的存在影响了硫泡沫的生成。在HPF法脱硫生产工艺中发现对苯二酚具有较好的发泡效果。每日向ADA法脱硫液中添加10 kg对苯二酚，连续添加半个月后，硫泡沫量和泡沫中硫磺颗粒的量恢复到正常水平。由于过度添加对苯二酚促进副反应，存在生成更多副盐的风险，因此在硫泡沫恢复正常状态后停止添加对苯二酚。

### 3.4 对熔硫的工艺改造

在原设计的工艺路线中，脱硫再生塔生成的硫泡沫自流进入泡沫槽，用硫泡沫泵加压后进入熔硫器加热，脱除一部分水分后的硫磺再进入熔硫釜加热，最后从釜底排放出粗硫磺产品。在生产过程中从熔硫器排放硫磺，进入熔硫釜的管道经常发生严重堵塞，给生产操作和检修带来极大的困难。对熔硫工艺进行改造，从熔硫器硫磺出口直接排放硫磺到放硫池，不再使用熔硫釜对硫磺进行加热，同时将熔硫器的加热温度从90 ℃提高到130 ℃，蒸发出更多的水。

### 3.5 加大加碱槽

原设计的加碱槽容积为2.3 $m^3$，在生产过程中发现该加碱槽容积较小，当加碱量较大时，槽内的水无法完全溶解所加的碱，不仅影响了脱硫液的碱度，而且影响脱硫效果。没有溶解的碱还会在熔硫器硫磺出口管等管径较小处累积，造成管路堵塞。在原加碱槽的前端增加了一个容积更大的加碱槽，新加碱槽与旧加碱槽串联。当加入的纯碱在水中完全溶解后，打开阀门，碱液自流进入旧加碱槽，然后用螺

(下转第82页)

## 3 结论

(1) JJF 1063—2000 标准不包括牙顶高标准校对块的参数及公差，不能采用此标准校准牙顶高标准块的 V 型槽。

(2) JJF 1063—2000 标准中牙侧角公差设置不能满足 API 标准要求，应修改其公差或者取消牙侧角作为校准项目。

(3) 量具使用企业要按标准进行采购和验收量具。量具校准也要明确校准需要依据的标准。

(4) 建议 API spec 5B 标准修改推荐使用优化整合后的牙顶高、牙型高标准块，减少标准块上的标准槽数量，便于标准块的制造、校准，同时杜绝使用错误标准块或 V 型槽。

### 参 考 文 献

[1] API Spec 5B，套管、油管和管线管螺纹的加工、测量和检验规范 [S].

[2] 艾裕丰，冯娜，田冲，等. API Spec 5B 第 16 版相关技术内容探讨 [J]. 石油管材与仪器，2018，(4)：60－63.

[3] JJF 1063—2000，石油螺纹单项参数检查仪 [S].

(上接第 62 页)

杆泵从旧加碱槽抽出送入脱硫再生塔。

如图 1 所示，2021 年 1—5 月，出厂煤气平均 $H_2S$ 含量都大于 0.1 g/m$^3$(环保考核要求指标)，经过一系列调整改进，从 2021 年 6 月起，出厂煤气平均 $H_2S$ 含量都降到了 0.02 g/m$^3$ 以下。

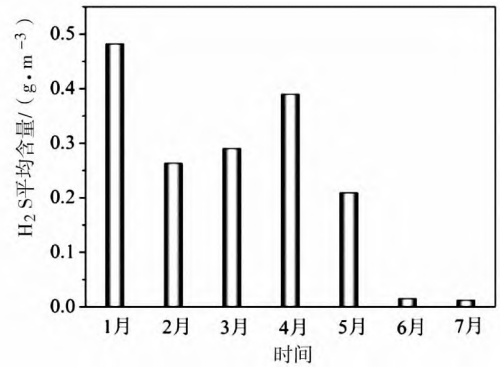



图 1 2021 年 1—7 月出厂煤气平均 $H_2S$ 含量

## 4 结束语

某焦化厂新区 ADA 法脱硫装置自 2020 年投产运行以来，出现了一系列问题，经过不断的对工艺、设备进行调整和优化，脱硫液各项指标趋于正常，出厂煤气 $H_2S$ 含量逐渐降低，从 2021 年 6 月以来达到设计值(0.02 g/m$^3$)以下，系统运行稳定，满足了生产和环保的双重要求。在今后的工作中，仍然要随时关注脱硫液化验结果中关键参数，及时调整，保证 ADA 法脱硫效率，使出厂煤气 $H_2S$ 含量维持在较低水平，为打赢“蓝天保卫战”贡献力量。

### 参 考 文 献

[1] 朱珂纬，朱斌鹏，佘雪峰，等. 焦炉煤气脱硫技术现状 [J]. 河北冶金，2019，(S1)：18－21.

[2] 肖瑞华，白金峰. 煤化学产品工艺学 [M]. 北京：冶金工业出版社，2016.

[3] 邱娜娜. 降低脱硫液氧化再生过程中副盐生成的研究 [D]. 青岛：青岛科技大学，2020.