



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115340887 B

(45) 授权公告日 2023.01.31

(21) 申请号 202211271187.X C10K 1/32 (2006.01)
(22) 申请日 2022.10.18 C10K 1/34 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 C10K 1/02 (2006.01)
申请公布号 CN 115340887 A 审查员 冯家祥
(43) 申请公布日 2022.11.15
(73) 专利权人 山东鹏达生态科技股份有限公司
地址 255420 山东省淄博市临淄区凤凰镇
吴家桥西
(72) 发明人 李振岳 李俊华 李云鹏 刘俊
许克
(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212
专利代理师 马俊荣
(51) Int. Cl.
C10K 1/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺

(57) 摘要

本发明属于大气污染治理技术领域,具体涉及一种高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,首先让高炉煤气经过重力除尘和布袋除尘器将粉尘浓度降低到较低浓度,然后进入余压透平发电装置;继续进入I级煤气净化系统,可以将高炉煤气中的HCl、HCN、H₂S进行净化;再进入II级煤气净化系统,将高炉煤气中的主要硫组分COS和剩余部分H₂S进行深度净化,该过程既可以同步实现COS和H₂S的低温催化氧化,同时可以将干法脱硫剂循环再生和硫资源化利用,以固体硫磺和硫酸的形式回收利用,保证高炉煤气净化系统长周期、高效、节能、短流程的高效深度净化,实现节能、减排,具有较好的经济效益和社会效益。

1. 一种高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,其特征在於:将高炉煤气除尘后进入余压透平发电装置,然后再依次进入I级煤气净化系统和II级煤气净化系统进行净化处理,所述I级煤气净化系统为湿法脱硫系统和/或干法脱氯预处理系统,所述II级煤气净化系统包括COS/H₂S净化系统、脱硫剂再生系统和硫资源回收系统,COS/H₂S净化系统内设有活性炭脱硫剂,净化处理后的活性炭脱硫剂输送至脱硫剂再生系统进行再生处理后循环使用,将再生处理产生的硫资源经硫资源回收系统进行回收处理;

所述的活性炭脱硫剂的载体为活性炭和活性氧化铝的复合载体,复合载体的20~50nm的介孔占比大于60%;活性氧化铝占复合载体质量的20~40%,活性炭脱硫剂的活性组分选自Fe、Ag、V、Co、Mn、Ti或Sn的氧化物,活性助剂为La、Ni和Sm的混合氧化物,其中活性组分占活性炭脱硫剂质量的8~15%,活性助剂占活性炭脱硫剂质量的0.3~1.2%,该脱硫剂具备双功能活性位点,可以保证H₂S氧化为硫单质和COS氧化为硫单质的反应同时进行;

包括以下步骤:

(1) 高炉煤气经过重力除尘和布袋除尘后,粉尘含量降至低于5mg/m³,然后进入余压透平发电装置后温度降至70~110℃,压力降至16~20kPa;

(2) 将高炉煤气的压力利用后,进入湿法I级煤气净化系统进行净化处理,温度降至40~50℃,压力降至7~9kPa;

(3) 然后继续进入II级煤气净化系统进行净化处理,通过活性炭脱硫剂脱除高炉煤气中的COS和H₂S,吸附硫组分的活性炭脱硫剂经过脱硫剂再生系统进行再生处理,实现硫的资源化;

所述的湿法脱硫系统包括净化剂循环系统和固废处理系统,净化剂包括Na₂CO₃和K₂CO₃,所述净化剂进行循环利用,当达到处理限度时,进入固废处理系统进行处理;

所述的COS/H₂S净化系统采用移动床净化吸收工艺,反应空速为1000~3000h⁻¹,温度为30~50℃。

2. 根据权利要求1所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,其特征在於:所述的干法脱氯预处理系统中采用钙基脱氯剂。

3. 根据权利要求1所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,其特征在於:所述的脱硫剂再生系统的再生温度为200~450℃,再生时间为40~90min。

4. 根据权利要求1所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,其特征在於:所述的硫资源回收系统为硫磺回收系统或制酸系统中的一种或两种。

高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺

技术领域

[0001] 本发明属于大气污染治理技术领域,具体涉及一种高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺。

背景技术

[0002] 高炉煤气是高炉炼铁过程中副产的可燃性气体,是一种重要的二次能源,目前钢铁厂高炉煤气经过除尘净化后主要用于热风炉、烧结、焦化、球团、加热炉和锅炉等。但是高炉煤气在燃烧时会产生大量的 SO_2 ,随着环保要求的日益严格,烧结机机头、球团焙烧烟气颗粒物以及自备电厂燃气锅炉的二氧化硫排放浓度小时均值不高于 $35\text{mg}/\text{m}^3$,热风炉、热处理炉二氧化硫排放浓度小时均值不高于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。采用高炉煤气作为燃料的用户所排放的烟气难以达标,需要净化处理。

[0003] 高炉煤气常见的有害元素有硫、氯、氟、氰等,高炉煤气中的硫可分为有机硫和无机硫两大类,有机硫主要成分有羰基硫(COS)、二硫化碳(CS_2)、甲硫醇(CH_3S)、乙硫醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$)、噻吩($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$)等;无机硫主要成分有硫化氢(H_2S)。目前,国内进行高炉煤气精脱硫的工程应用较少,在超低排放的要求下,钢企迫切需要经济、易行的高炉煤气精脱硫工艺。目前对于硫化氢的脱除技术已经非常成熟,羰基硫的脱硫技术则以水解催化的方法,将羰基硫转化成硫化氢后再进行脱除。

[0004] 专利CN111592917A公开了一种高炉煤气精脱硫方法及精脱硫系统,高炉煤气依次经过重力除尘和布袋除尘器后;然后进入蜂窝状的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 羰基硫水解装置,在 $80\sim 160^\circ\text{C}$ 下发生 $\text{COS}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ 反应,将高炉煤气中的 COS 全部转化为 H_2S ;下一步继续进入TRT余压透平发电后,继续进行湿法精脱硫装置,在湿法脱硫过程,利用脱硫剂和碱液形成的混合脱硫液将高炉煤气中的 H_2S 和其他组分净化,其中湿法精脱硫过程包括富液槽、再生槽和贫液槽等装置,最终精脱硫过程形成的硫泡沫经过熔硫装置后完成硫资源化,制备得到硫磺。

[0005] 专利CN111876206A公开了一种高炉煤气精脱硫组合工艺方法,首先让高炉煤气经过布袋除尘后再通过脱氧单元,再进入羰基硫水解系统,水解后的煤气进入余压透平发电装置后,再进入干法脱硫系统。同时羰基硫水解系统装置包括水解反应器、声波吹灰系统;水解条件为温度 $80\sim 200^\circ\text{C}$,压力 $50\sim 300\text{kPa}$,空速 $4000\sim 8000\text{h}^{-1}$;干法脱硫剂采用铁系脱硫剂,脱硫剂使用温度为 $25\sim 100^\circ\text{C}$,空速为 $1000\sim 3000\text{h}^{-1}$;脱硫剂再生系统包括高速打浆罐、氧化槽、浮选槽、除臭引风机、氧化空压机、板框过滤机及成型设备。

[0006] 专利CN112877102A公开了一种高炉煤气精脱硫系统,其包括水解催化系统、 H_2S 脱除系统、工艺水循环系统、碱液供应系统、脱硫废水处理系统、重力除尘器、干法布袋除尘器。水解催化后的高炉煤气经TRT/或调压阀组后,进入到高炉煤气脱硫塔1内进行 H_2S 的初步脱除,再进入到高炉煤气脱硫塔2中进行 H_2S 的精脱除,以达到将 H_2S 转化成 Na_2S , Na_2S 溶于水,从而实现脱去高炉煤气中的 COS 和 H_2S 。

[0007] 就目前高炉煤气精脱硫的技术研究现状,针对羰基硫的水解、煤气脱氯、煤气脱氧和 H_2S 净化等方面均有配套的成熟工艺和技术,但是高炉煤气组分的复杂性和特殊性,决定

了其处理难度;羰基硫水解催化剂寿命与原料气中氧含量和温度有关,羰基硫的水解为放热反应,而低温环境有利于水解反应的进行,中温环境有利于 CS_2 和 COS 的同时水解;但是高炉煤气中的 O_2 容易引起硫酸盐化,从而覆盖活性位点,水解效率降低,最终影响羰基硫水解催化剂寿命。同时高炉煤气中的有害组分(HCl 和 HCN)等组分会使羰基硫水解催化剂中毒。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,既能够保证羰基硫催化剂的寿命和抗中毒性能,同时能够将硫污染物彻底实现资源化利用,具有较好的经济效益和社会效益。

[0009] 本发明所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺,首先让高炉煤气经过重力除尘和布袋除尘器将粉尘浓度降低到较低浓度,然后进入余压透平发电装置;继续进入I级煤气净化系统,可以将高炉煤气中的 HCl 、 HCN 、 H_2S 进行净化;再进入II级煤气净化系统,将高炉煤气中的主要硫组分 COS 和剩余部分 H_2S 进行深度净化,该过程既可以同步实现 COS 和 H_2S 的低温催化氧化,同时可以将干法脱硫剂循环再生和硫资源化。

[0010] 其中,所述I级煤气净化系统为湿法脱硫系统和/或干法脱氯预处理系统,优选湿法脱硫系统,所述II级煤气净化系统包括 $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统、脱硫剂再生系统和硫资源回收系统, $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统内设有活性炭脱硫剂,净化处理后的活性炭脱硫剂输送至脱硫剂再生系统进行再生处理后循环使用,将再生处理产生的硫资源经硫资源回收系统进行回收处理。

[0011] 所述的活性炭脱硫剂的载体为高介孔占比的活性炭和活性氧化铝的复合载体,复合载体的介孔(20~50nm)占比大于60%,活性氧化铝占复合载体质量的20~40%,复合载体表面pH为8~10,抗压强度 $>100\text{N}$,耐磨强度 $>96\%$;活性炭脱硫剂的活性组分选自 Fe 、 Ag 、 V 、 Co 、 Mn 、 Ti 或 Sn 的氧化物,活性助剂优选 La 、 Ni 和 Sm 的混合氧化物,其中活性组分占活性炭脱硫剂质量的8~15%,活性助剂占活性炭脱硫剂质量的0.3~1.2%。该脱硫剂具备双功能活性位点,可以保证 H_2S 氧化为硫单质和 COS 氧化为硫单质的反应同时进行,而且具有适宜的化学反应速率和硫的沉积率。

[0012] 所述的湿法脱硫系统包括净化剂循环系统和固废处理系统,净化剂包括 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 ,优选为 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和化学助剂的粘性流体混合液,化学助剂优选为碳纳米管、磷酸二氢钾和表面活性剂,对高炉煤气中 CO_2 的吸收率较低,而选择性的吸收煤气中的其他有害组分;所述净化剂循环利用率高,当达到处理限度时,进入固废处理系统进行处理,经过沉淀、过滤、压滤得到固废进行统一处理。

[0013] 所述的干法脱氯预处理系统中采用钙基脱氯剂,可将 HCl 降低到低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0014] 所述的 $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统采用移动床净化吸收工艺,反应空速为 $1000\sim 3000\text{h}^{-1}$,温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$,通过高效的活性炭脱硫剂能够同时脱除高炉煤气中的 COS 和 H_2S ,既能够有效的发生 COS 催化氧化,同时能够将水解生成的 H_2S 和煤气中的原始 H_2S 进行氧化,最终将高炉煤气中的硫组分以固态硫和硫酸的形式存在于活性炭脱硫剂内部孔道。

[0015] 脱硫剂再生系统将吸附饱和的活性炭脱硫剂进行彻底再生处理,再生后恢复脱硫性能的活性炭脱硫剂重新加入到 $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统;脱硫剂再生系统的再生温度为 $200\sim 450^\circ\text{C}$,再生时间为 $40\sim 90\text{min}$,再生热量优选为循环热氮气。

[0016] 所述的硫资源回收系统包括硫磺回收系统或制酸系统中的一种或两种；硫磺回收系统将脱硫剂再生系统热再生过程中产生的固态硫蒸汽以硫磺的形式回收，经过伴热系统，进入液态熔硫釜，进行回收，同时进行定期清理固态硫磺；与此同时产生的部分高浓度SO₂进入制硫酸系统制备得到硫酸。

[0017] 所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺，具体包括以下步骤：

[0018] (1) 高炉煤气经过重力除尘和布袋除尘后，粉尘含量降至低于5mg/m³，然后进入余压透平发电装置后温度降至70~110℃，压力降至16~20kPa；

[0019] (2) 将高炉煤气的压力利用后，进入湿法I级煤气净化系统进行净化处理，温度降至40~50℃，压力降至7~9kPa；

[0020] (3) 然后继续进入II级煤气净化系统进行净化处理，通过活性炭脱硫剂脱除高炉煤气中的COS和H₂S，吸附硫组分的活性炭脱硫剂经过脱硫剂再生系统进行再生处理，实现硫的资源化。

[0021] 与现有技术相比，本发明的有益效果如下：

[0022] 本发明所述的高炉煤气精脱硫及硫资源化工艺，通过“除尘+I级低温脱氯脱H₂S+II级低温COS/H₂S净化”的组合工艺，以及湿法净化剂循环利用系统（I级煤气净化系统）和脱硫剂再生系统（II级煤气净化系统）等综合配套系统，一方面通过高效的活性炭脱硫剂能够在低温下同时脱除高炉煤气中的COS和H₂S，既能够有效的发生COS的低温催化氧化，同时可将煤气中的原始H₂S进行氧化，最终将高炉煤气中的硫组分全部以固态硫形式存在于活性炭内部孔道；另一方面利用脱硫剂再生系统和硫资源回收系统，吸附硫组分的活性炭脱硫剂经过脱硫剂再生系统，将活性炭脱硫剂有效再生，恢复孔道结构，同时热再生产生的固态硫和高浓度SO₂进入硫磺回收系统和制硫酸系统，分别得到固体硫磺和硫酸，彻底实现硫污染物的控制及硫资源化利用；最终，该工艺通过再生循环和硫资源化，有效的避免了固废的产生，可以使高炉煤气精脱硫系统，实现长周期、稳定性、高效性和经济性净化。

具体实施方式

[0023] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果，以下结合实施方式予以说明。

[0024] 实施例1

[0025] 高炉产生的高炉煤气，其主要成分如表1和表2所示，粉尘含量>10mg/m³，其温度为260℃、压力为260kPa。

[0026] 表1高炉煤气主要成分

高炉煤气主要成分（体积分数）/%						热值/
N ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	(kJ/m ³)
58	25	14	2.1	0.5	0.3	3200~4100

[0028] 表2高炉煤气硫成分及含量(mg/m³)

羰基硫	二硫化碳	甲硫醇	乙硫醇	噻吩	H ₂ S	SO ₂	HCl
COS	CS ₂	CH ₄ S	C ₂ H ₆ S	C ₄ H ₄ S			
116.45	13.92	1.79	1.39	0.069	25.92	1.41	30

[0030] 处理工艺的具体步骤如下：

[0031] 1、首先高炉煤气经过重力除尘器和布袋除尘器后，粉尘含量降低到低于 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ；除尘后的高炉煤气继续进入TRT余压透平发电系统，其压力降低到 16kPa 、温度降低至 110°C ；

[0032] 2、高炉煤气继续进入I级煤气净化系统，I级煤气净化系统为湿法脱硫系统，包括净化剂循环系统和固废处理系统，采用的净化剂为 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和化学助剂（碳纳米管、磷酸二氢钾和羧甲基纤维素）的粘性流体混合液，其中 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 的质量比为1:1，利用湿法脱硫工艺将高炉煤气中的 HCl 、 HCN 、 H_2S 进行深度净化，净化处理后高炉煤气温度降低至 45°C ，压力由 16kPa 降低至 8kPa ， HCl 、 HCN 和 H_2S 的浓度分别降低至 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ；所用净化剂进行循环利用，当达到处理限度时，进入固废处理系统，经过沉淀、过滤、压滤得到固废进行统一处理；

[0033] 3、经过初步脱硫的高炉煤气继续进入II级煤气净化系统，II级煤气净化系统包括 $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统、脱硫剂再生系统、硫磺回收系统以及制酸系统， $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统内设有活性炭脱硫剂，采用的活性炭脱硫剂的载体为高介孔占比的活性炭和活性氧化铝的复合载体，复合载体的介孔（ $20\sim 50\text{nm}$ ）占比74%，活性氧化铝占复合载体质量的30%，复合载体表面 pH 为8.6；活性炭脱硫剂的活性组分为 Fe 、 Ag 、 V 、 Co 、 Mn 、 Ti 或 Sn 的氧化物，活性助剂为 La 、 Ni 和 Sm 的混合氧化物，其中活性组分占活性炭脱硫剂质量的12%，活性助剂占活性炭脱硫剂质量的0.8%；

[0034] 高炉煤气先进入 $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$ 净化系统，采用移动床净化吸收工艺，反应空速为 1500h^{-1} ，温度为 40°C ，通过高效的活性炭脱硫剂能够同时脱除高炉煤气中的 COS 和 H_2S ，既能够有效的发生 COS 催化氧化，同时能够将水解生成的 H_2S 和煤气中的原始 H_2S 进行氧化，最终将高炉煤气中的硫组分全部以固态硫形式存在于活性炭脱硫剂内部孔道，吸附饱和的活性炭脱硫剂继续进入脱硫剂再生系统，其再生温度为 400°C ，再生时间为50min，再生热量为循环热氮气，可以将脱硫剂全部恢复其孔道结构和吸附催化性能，同时热再生产生的固态硫磺继续进入硫磺回收系统，可以将高炉煤气中的硫组分大部分以固体硫磺的形式收集，其余高浓度 SO_2 进入制硫酸系统制备得到硫酸，与此同时，最终的高炉煤气完成深度净化进入下一步燃烧单元。

[0035] 最终净化后的高炉煤气，温度为 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S}<10\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $\text{COS}<1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $\text{HCl}<1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $\text{HCN}<1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0036] 以上所述，仅是本发明的最佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制，任何熟悉本领域的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围情况下，利用上述揭示的方法内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰，均属于权利要求书保护的范围。