

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20210385

高炉煤气精脱硫技术的半工业试验

戴晓天， 陈乾业， 齐渊洪， 严定臻

(钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室，北京 100081)

摘 要：高炉煤气中有机硫(主要是 COS)含量高，无机硫含量低，硫的脱除难度大。针对以上特点，在山东某金属公司进行了干法精脱硫工艺的半工业试验。具体的工艺方案为，脱硫设备布置在高炉 TRT 设备之后，高炉煤气通过旁通管从高炉煤气管网上接入脱硫试验装置。水解和脱硫反应器均为填充床形式，采用“一级水解+脱硫”串联“二级水解+脱硫”的两级串联设计方案。在相应的水解和脱硫反应器中分别填充一种改进型的 Al₂O₃ 基低温水解催化剂和氧化铁基脱硫剂。水解催化剂促使煤气中的有机硫(COS)与水蒸气反应生成 H₂S，再由脱硫剂与 H₂S 反应生成 Fe₂S₃，从而实现煤气中硫的脱除。在半工业试验中，进入脱硫设备的煤气流量为 400 m³/h，煤气温度为 80~100 ℃，COS 的体积分数约为 70%，H₂S 的体积分数约为 25%，煤气中硫浓度为 145 mg/m³。经过 300 h 的连续试验，结果表明，该脱硫工艺全过程废水零排放；高炉煤气中有机硫(COS)转化为无机硫(H₂S)的转化率约为 99%；煤气中硫分的脱除率大于 96%；能够保证煤气燃烧后烟气中 SO₂ 浓度小于 10 mg/m³。

关键词：高炉煤气；干法脱硫；有机硫；无机硫；半工业试验

文献标志码：A **文章编号：**0449-749X(2021)12-0153-07

Pilot plant test of BF gas deep desulfurization technology

DAI Xiao-tian, CHEN Qian-ye, QI Yuan-hong, YAN Ding-liu

(State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: In BF gas, the content of organic sulfur, which is mainly COS, is high while the content of inorganic sulfur is comparatively low, so that BF gas is difficult to desulfurize. Aimed at above difficulty, a BF gas deep desulfurization process, a dry process before gas combustion, was developed and tested in pilot plant scale at a metal company in Shandong province. The process scheme was as follows. The desulfurization test equipment was mounted at downstream direction of the blast furnace TRT module, and BF gas was connected to the desulfurization test equipment from the blast furnace's gas pipe line through the bypass. The hydrolysis and desulfurization reactors were both packed beds, and designed as two-stage series connected type, which were "primary hydrolysis + desulfurization" and "secondary hydrolysis + desulfurization" modules. The hydrolysis and desulfurization reactors were filled with an improved Al₂O₃ based low-temperature hydrolysis catalyst and ferric oxide based desulfurizer, respectively. The hydrolysis catalyst promoted the reaction of COS with water vapor to produce H₂S in BF gas, and then the desulfurizer reacted with H₂S to produce Fe₂S₃. Thus, sulfur was removed from BF gas. In the pilot plant test, the gas flow rate was 400 m³/h, the gas temperature was about 80-100 ℃, the volume percent of COS and H₂S were about 70% and 25%, respectively, and the total sulfur content of BF gas was 145 mg/m³. After more than 300 h of continuous running, pilot tests show that after processing, there is no waste water discharged, the converting rate of COS into H₂S is about 99%, desulfurization rate is more than 96%, and the density of sulfur dioxide in exhausted gas (after combustion) is less than 10 mg/m³.

Key words: BF gas; dry type desulfurization; organic sulfur compound; inorganic sulfur compound; pilot plant test

钢铁业是中国国民经济的支柱产业，但同时也是高能耗、高排放的行业。大型钢铁企业的各种烟气治理投资较大，且不产生经济效益，所以一直制约着企业的发展。近几年中国的环保要求可谓日新月异，针对钢铁企业各种污染物制订的排放标准也日趋严格。随着 2019 年 4 月生态环境部、发展改革委、工业和信息化部、财政部、交通运输部等 5 部委联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意

异，针对钢铁企业各种污染物制订的排放标准也日趋严格。随着 2019 年 4 月生态环境部、发展改革委、工业和信息化部、财政部、交通运输部等 5 部委联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意

见》,钢铁行业正式进入“超低排放”时代^[1]。

高炉煤气作为钢铁企业产量最大的可燃气体,其统计产量高达 700~800 亿 m³/月。高炉煤气是钢铁企业生产所需的重要能源介质,优化利用高炉煤气对于节能减排具有重要意义^[2-9]。目前高炉煤气净化的主要流程是采用各类除尘器去除煤气中的颗粒物,再送往高炉热风炉、轧钢加热炉、煤气发电厂等用户作为燃料使用。因此,高炉煤气中仍然含有硫、氯等有害物质,高炉煤气燃烧后排放的废气中 SO₂ 达不到超低排放限值。

SO₂ 的控制措施,从技术路线来说,有源头控制和燃烧后的末端治理 2 条路线。目前主要采用末端治理(燃烧后再处理)的方式,需要在所有高炉煤气用户的排放点设置脱硫设施。因煤气燃烧后的废气量大,处理设备占地面积相应增大,投资增高。特别是针对一些改造项目,现场空间不足,布置难度很大。若采取源头控制的方式,实施高炉煤气精脱硫,降低燃气中的硫含量,就可以大幅度降低末端治理的压力,甚至省掉末端治理设施。

高炉煤气精脱硫技术大多借鉴焦炉煤气脱硫的技术。但由于高炉煤气的特殊性(温度、压力、有机硫浓度等),更限制于有机硫水解反应催化剂的反应温度,上述技术均不能直接使用。许多单位都在进行高炉煤气精脱硫的研究和试验^[10-16],近两年有工程案例,但是,报道中未描述工艺细节,成熟的案例较少^[17-18]。

1 试验条件及方法

本课题组与西安某化工公司联合开发了 1 种羰基硫水解催化剂和 1 种硫化氢脱硫剂,并设计了 1 套高炉煤气干法精脱硫工艺(图 1):高炉煤气→煤气增压机→一级水解有机硫转化塔→一级脱硫塔→二级水解有机硫转化塔→二级脱硫塔→煤气用户。工艺特点如下:采用低温水解反应催化剂;干法脱硫,无废水排放;能脱除煤气中难脱除的有机硫;处理的气量少,相应降低了投资,减小了设备占地。

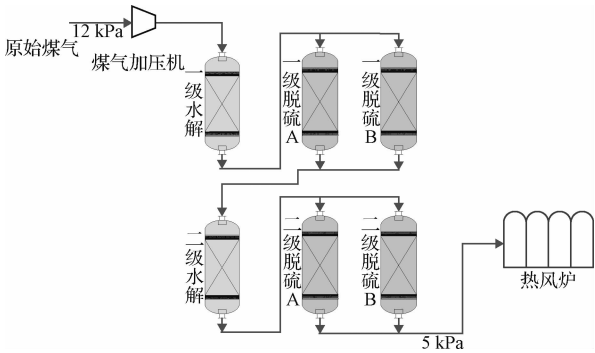


图 1 高炉煤气精脱硫工艺流程
Fig. 1 Process flow of BF gas desulphurization

2020 年 9—10 月,钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室用自行设计制造的煤气精脱硫试验装置,连同催化剂和脱硫剂在山东某金属有限公司的 350 m³ 高炉上进行了半工业试验。

1.1 试验条件

1 号高炉净煤气管网,均压放散阀后段,即精脱硫工艺设置在 TRT 之后。这是在综合比较了各种精脱硫工艺及其布置方式的优缺点后确定的^[10,18-19]。这主要有 2 个原因:本工艺采用的是低温水解催化剂,对煤气温度的要求相对较低,TRT 之后的煤气温度也可以满足催化剂的工作要求;脱硫装置布置在 TRT 之后,可以减小 TRT 设备之前的煤气压损,不会影响 TRT 的发电量。

煤气温度为 100~120 ℃,阀组前煤气压力为 140 kPa,阀组后煤气压力为 10~12 kPa,煤气流量为 1.3×10⁵ m³/h,煤气硫浓度小于 200 mg/m³;煤气含尘量约为 20 mg/m³;煤气密度为 1.35 kg/m³。

在煤气管网上用 DN100 的旁通管将煤气引入半工业试验装置,旁通管上装有阀门和流量计、压力表等设备,可以监测和调节进入试验装置的煤气压力、流量。进入试验装置的煤气流量为 400 m³/h。进入试验装置的煤气温度约为 80~100 ℃。正常工况下,高炉煤气的组分和硫分的分析见表 1 和表 2。

表 1 高炉煤气组分(体积分数)

Table 1 Composition of BF gas						%
H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
2.3	23.1	0.01	21.2	50.1	0.2	3

表 2 高炉煤气硫分(体积分数)

Table 2 Main composition of Sulphur content in BF gas						%
H ₂ S	COS	CS ₂	甲硫醇 CH ₃ SH+乙硫醇 CH ₃ CH ₂ SH+甲硫醚+乙硫醚+丙硫醇+噻吩 C ₄ H ₄ S+二甲基二硫醚			
25	70	3	2			

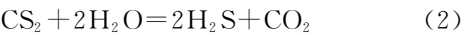
注:总硫浓度为 145 mg/m³。

高炉煤气总硫浓度为 $100\sim 200\text{ mg/m}^3$, 其中有有机硫多以羰基硫(COS)为主, 所占比例约为 70%; 无机硫以硫化氢(H_2S)为主, 所占比例约为 30%^[20-21]。因此, 本次试验的高炉煤气成分是具有代表性的。

从试验所用高炉煤气的硫组成看, 含量高的硫化物依次是羰基硫、硫化氢、二硫化碳和其他硫化物。二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇(或甲硫醚)、噻吩等的总含量很少, 对于烟气的排放标准来讲, 可以忽略不计。因此, 高炉煤气精脱硫的目标, 实际上就是脱除羰基硫、硫化氢。

考虑到化学反应平衡常数、生产运行费用、脱硫要求等因素, 选择水解的工艺进行有机硫的转化: 有机硫中的羰基硫和二硫化碳可通过水解反应, 生成硫化氢与二氧化碳。而硫化氢已有成熟的脱除方法。

COS 和 CS_2 的水解化学反应式见式(1)和式(2)。



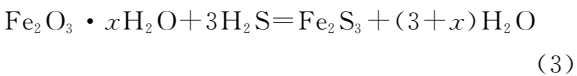
式(1)和式(2)所列的水解反应需要专门的催化剂, 在一定工艺条件下, 水解反应能达到较高的转化率。

研究表明, COS 的催化水解反应机理是碱催化反应^[22]; COS 气体通过活性氧化铝表面时, 吸附在氧化铝表面的羰基基团上, 水解转化生成中间产物硫代碳酸盐, 然后中间产物迅速分解形成 CO_2 和

H_2S 。研究表明^[23-26], 碱性有利于 COS 的水解, 催化剂表面的碱性中心对催化作用非常重要。随着低温有机硫催化水解技术的研究进展, 通过改进催化剂的组成和表面性质等手段, 可以提高水解反应效率。

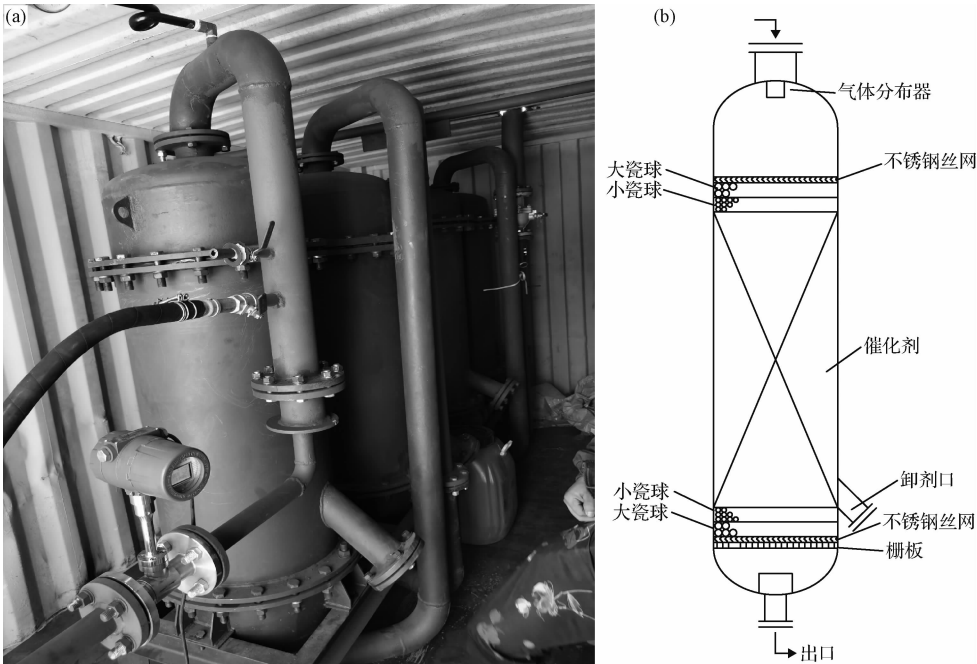
干法脱硫剂以氧化铁为主要成分。氧化铁脱硫剂价格低廉且具有优秀的热力学性能、较高的硫容和反应活性。脱硫效率较高, 一般不低于 90%^[27]。

脱硫剂的反应原理是: 气体中有水时, 脱硫剂上附着的活性水和氧化铁与煤气中的 H_2S 反应。主要反应方程式见式(3)。



1.2 试验装置

试验装置由水解反应塔、脱硫反应塔、管道、阀门和仪表等组成, 如图 2 所示。水解和脱硫反应塔均为填充床的形式, 水解和脱硫反应塔中分别装填催化剂、脱硫剂。水解和脱硫反应塔串联在一起成为 1 组模块。整套试验装置采用将 2 组模块串联在一起的方案: 高炉煤气经过一级水解塔, 将煤气中的羰基硫及 CS_2 转化为 H_2S ; 水解反应后的煤气再进入一级脱硫塔, 将气体中原有及新生的硫化氢加以脱除; 初步处理后的煤气进入二级水解塔进行剩余有机硫的转化; 接着进入二级脱硫塔进一步脱除硫化氢。经 2 级处理后, 实现 H_2S 的精脱除。



(a) 试验装置实物; (b) 反应器内部装填结构。

图 2 精脱硫半工业试验装置

Fig. 2 Desulphurization equipment for pilot plant test

精脱硫中试设备的设计有如下特点:(1)反应器按压力容器的要求设计,耐压为 50 kPa;(2)试验设备与常规生产设备相比,直径很小,工作段的规格尺寸为 $\phi 500\text{ mm}\times 1\,500\text{ mm}$ (内型尺寸)。因此,为便于操作,将反应器设计成法兰简体,即把反应器简体断开并焊接法兰,再用螺栓把简体连接起来。需要更换催化剂(脱硫剂)及附件时,把法兰打开实现上述操作;(3)反应器入口设计了气流分配器,使煤气能均匀通过反应器的截面;(4)正常情况下,反应器工作温度小于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,内壁无耐火材料。根据工作温度和耐压等级,反应器壳体和法兰选用 Q345 钢板制造。

各反应器内催化剂、脱硫剂的装填情况见表 3。催化剂和脱硫剂的外观照片如图 3 所示。

表 3 精脱硫试验中催化剂和脱硫剂的装入量

Table 3 Quantity of catalyst and desulphurizer in desulphurization test

反应器	型号	装量/ m^3	床层高径比	预计寿命/a
一级水解	T907-G	0.3	3	2.00
一级脱硫	Tc-15	0.3	3	0.33
二级水解	T907-G	0.2	3	2.00
二级脱硫	Tc-15	0.2	3	0.33

水解反应催化剂是一种基于 T907 型催化剂的改进型 Al_2O_3 基催化剂。它属于负载型低温水解催化剂。其主要成分是 Al_2O_3 和活化剂,活化剂以 Al_2O_3 为载体,负载适量的活性组分。该催化剂针对高炉煤气的温度、成分等特点作了研究和优化,特别是优化了低温催化性能。在试验温度($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,它具有优良的水解活性。水解催化剂的物性指标见表 4。

表 4 水解催化剂的物性指标

Table 4 Index of hydrolysis catalyst

项目	指标
外观	白色球状物
粒度/mm	3~5
堆密度/ $(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.8
点抗压碎力均值/N	≥ 50
磨损率/%	≤ 3.0
使用压力/MPa	常压~5.0
使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	40~240

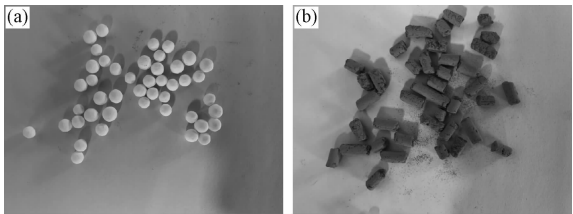
干法脱硫剂的型号为 Tc-15,脱硫剂的主要成分为氧化铁,在石化工业中常用来脱除接近常温条

件的循环氢气等工艺气体中含有的大量 H_2S 。在正常使用条件下,它具有操作方便、运行成本低等优点,可将原料气中 0.100 0%左右的 H_2S 脱除至 0.000 1%以下。脱硫剂的物性指标见表 5。

表 5 脱硫剂的物性指标

Table 5 Index of desulphurizer

项目	指标
外观	棕黄色条状物
粒度/mm	4
堆密度/ $(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.75~0.80
径向抗压碎力均值/ $(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	≥ 30
磨损率/%	≤ 8.0
使用压力/MPa	常压~3.0
使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	10~120



(a) 水解催化剂; (b) 脱硫剂。

图 3 水解催化剂和脱硫剂的外观形态

Fig. 3 Appearance of catalyst and desulphurizer

1.3 试验流程

(1)将试验装置连接煤气管网上预留的旁路。在对试验装置进行打压测漏后,对系统进行氮气吹扫,确保系统中氧体积分数小于 0.5%的安全值。

(2)当试验装置进口煤气压力大于 6 kPa 时,可以打开阀门将煤气引入脱硫系统进行试验。

(3)取样分析。设有若干个取样口,分别位于水解反应模块和脱硫模块的入口和出口。试验中,待工况稳定时,由专业人员以气囊进行定时取样并送检。

(4)试验周期结束后,关闭旁路管道上的阀门切断煤气。再次对脱硫装置进行氮气吹扫,待煤气含量低于安全值后,关闭系统所有阀门。

2 试验结果及分析

在半工业试验过程中,除去设备调试和工况条件不正常未引气的情况,设备运行了 21 天。其中,设备在线连续稳定运行时间大于 300 h,取得了大量的现场试验数据。本文根据设备在这 300 h 连续

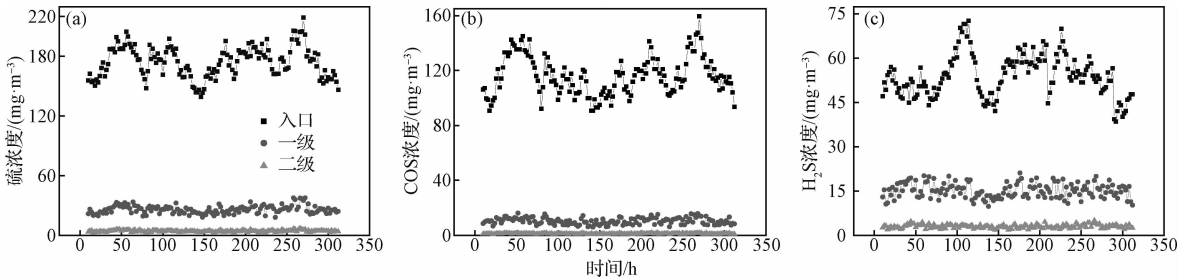
稳定运行时段获得的数据对精脱硫工艺进行分析。

在设备运行过程中每隔 1 h 检查煤气流量表,根据流量数据相应调整阀门,保证试验期间煤气流量稳定。设备稳定运行阶段,每 1 h 取样一次,分析气体成分。

2.1 反应效率

精脱硫试验装置入口、二级之间和出口的煤气硫浓度如图 4 所示。为方便对比,图中数据已将各种形态的硫化合物折算为单质硫。试验装置的水解反应效率(转化率)和脱硫效率如图 5 所示。由图 4 和图 5 可知,经过一级水解反应器后,COS 浓度大幅度降低,从 150~200 mg/m³ 降低到约 20 mg/m³。

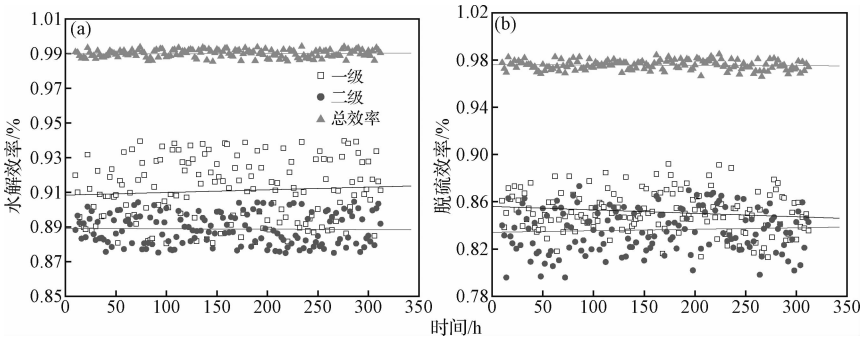
虽然进入二级水解反应器的 COS 浓度很低(20 mg/m³),但是二级水解反应器中 COS 的转化率仍维持在 90%左右。一、二级水解反应器对 COS 的总转化率约为 99%。经过 2 级反应后,试验装置出口 COS 的浓度降低到低于 2 mg/m³。试验结果说明,该工艺流程将 COS 转化为 H₂S 非常高效。在试验条件下,催化剂有很好的催化反应活性。脱硫反应与水解反应有类似的趋势。一级和二级脱硫反应器的脱硫效率都维持在 80%以上,一级脱硫反应器的脱硫率略高。试验装置的总脱硫效率大于 96%。试验装置出口的煤气硫浓度(折算为硫单质)为 3~6 mg/m³。



(a) 试验装置出、入口的总硫; (b) 试验装置出、入口的 COS; (c) 试验装置出、入口的 H₂S。

图 4 精脱硫试验装置出入口的高炉煤气硫浓度

Fig. 4 Sulfur content in BF gas at inlet and outlet of desulfuring test equipment



(a) 有机硫水解反应效率(转化率); (b) 无机硫的脱除率。

图 5 水解反应效率和脱硫效率

Fig. 5 Hydrolysis rate and desulfurization efficiency

2.2 水解催化剂和脱硫剂

本次脱硫试验结束后,将水解催化剂和脱硫剂从反应器中取出,测定孔隙率、比表面积。有关催化剂、脱硫剂反应前后的指标见表 6。

由表 6 可见,催化剂的孔隙率、比表面积等指标变化很小,说明虽然经历了 1 个多月的试验,但是它们的活性并未明显降低。

干法脱硫剂在使用后,平均孔径、最可几孔径变

化较小,但是比表面积和孔容均大幅下降(降低幅度大于 20%)。说明脱硫剂对煤气中的硫分有明显的吸附作用。

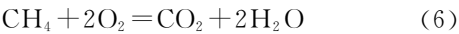
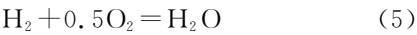
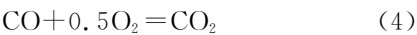
2.3 烟气中 SO₂ 含量分析

根据表 1 的煤气组分来计算高炉煤气燃烧后产生的烟气量。按照 100 m³ 的煤气完全燃烧,空气的组成按照(体积分数)21% O₂ 和 79% N₂ 来计算。

表 6 水解催化剂和脱硫剂的孔结构数据
Table 6 Micropore structure index of hydrolysis catalyst and desulphurizer

项目		反应前	反应后
水解催化剂	比表面/(m ² ·g ⁻¹)	174.882	174.357
	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.502 5	0.503 8
	平均孔径/nm	11.493 6	11.457 1
	最可几孔径/nm	6.177	6.168
脱硫剂	比表面/(m ² ·g ⁻¹)	95.697	76.558
	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.190 7	0.162 1
	平均孔径/nm	7.968 9	7.976 5
	最可几孔径/nm	3.579	3.497

主要的燃烧反应见(4)~式(6)。



因此,所需理论氧气体积 V_{O_2} 为

$$\begin{aligned} V_{\text{O}_2} &= 0.5V_{\text{CO}}+0.5V_{\text{H}_2}+2V_{\text{CH}_4}= \\ &0.5\times23.1+0.5\times2.3+2\times0.01=12.72\text{ m}^3 \end{aligned} \tag{7}$$

式中: V_{CO} 、 V_{H_2} 、 V_{CH_4} 分别为 CO 、 H_2 、 CH_4 体积。
空气过剩系数取 1.2,那么理论上需要的空气
体积 V_{air} 为

$$V_{\text{air}}=(V_{\text{O}_2}\div21\%)\times1.2=72.69\text{ m}^3 \tag{8}$$

式中: V_{O_2} 为 O_2 体积。

所以 100 m^3 的煤气完全燃烧生成的废气体积为

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &=V_{\text{CH}_4}'+V_{\text{CO}}'+V_{\text{CO}_2}'= \\ &0.01+23.1+21.2=44.31\text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}} &=2V_{\text{CH}_4}'+V_{\text{H}_2}'+V_{\text{H}_2\text{O}}'= \\ &2\times0.01+2.3+0.03=2.35\text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{N}_2} &=V_{\text{N}_2}'+V_{\text{air}}\times79\%= \\ &50.1+72.69\times79\%=107.53\text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{O}_2} &=V_{\text{O}_2}''+V_{\text{O}_2}'= \\ &(72.69\times21\%-12.72)+0.2=2.74\text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{gas}} &=V_{\text{CO}_2}+V_{\text{H}_2\text{O}}+V_{\text{N}_2}+V_{\text{O}_2}= \\ &44.31+2.35+107.53+2.74=156.93\text{ m}^3 \end{aligned} \tag{9}$$

式中: V_{CO_2} 、 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 V_{N_2} 分别为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 体积;
 V_{CH_4}' 、 V_{CO}' 、 V_{CO_2}' 、 V_{H_2}' 、 $V_{\text{H}_2\text{O}}'$ 、 V_{N_2}' 、 V_{O_2}' 分别为
 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 的初始体积; V_{O_2}''
为 O_2 过剩体积; V_{gas} 为烟气体积。

所以,每 100 m^3 煤气完全燃烧生成的废气量为
 156.93 m^3 。

再以精脱硫试验所得煤气中硫浓度数据(精脱
硫后的煤气硫浓度按 6 mg/m^3 计算),那么燃烧后
产生的烟气中 SO_2 浓度为: $(6\times64/32)/1.569\text{ 3}=$
 7.65 mg/m^3 (O_2 含量 1.75% 时)。

由上述计算结果可知,精脱硫处理后的高炉煤
气燃烧产生的废烟气 SO_2 浓度低于 10 mg/m^3 ,可
以满足目前最严格的燃气锅炉超低排放要求^[28]。

3 结 论

- (1)高炉煤气精脱硫工艺可以保证高炉煤气燃
烧后产生的烟气 SO_2 浓度小于 10 mg/m^3 ,满足超
低排放的要求。
- (2)高炉煤气中有机硫(COS)的转化率大于 99% 。
- (3)高炉煤气的脱硫率大于 96% 。
- (4)高炉煤气精脱硫过程无废水排放。

参考文献:

[1] 生态环境部. 关于推进实施钢铁行业超低排放的意见[J]. 中国钢铁业, 2019(5): 5. (Ministry of Ecological Environment. Opinions on promoting the implementation of ultra-low emission in iron and steel industry[J]. China Steel, 2019(5): 5.)

[2] 上官方钦,干磊,周继程,等. 钢铁工业副产煤气资源化利用分析及案例[J]. 钢铁, 2019, 54(7): 114. (SHANGGUAN Fang-qin, GAN Lei, ZHOU Ji-cheng, et al. Analysis and case on material conversion utilization of by-product gases in steel industry[J]. Iron and Steel, 2019, 54(7): 114.)

[3] 郭玉华,周继程. 中国钢化联产发展现状与前景展望[J]. 中国冶金, 2020, 30(7): 5. (GUO Yu-hua, ZHOU Ji-cheng. Current situation and future outlook of steel chemical co-production in China[J]. China Metallurgy, 2020, 30(7): 5.)

[4] 刘春燕,扬州,范新庆. 钢铁企业煤气系统全流程诊断思路与方法[J]. 冶金能源, 2020, 39(4): 8. (LIU Chun-yan, YANG Zhou, FAN Xin-qing. Thought and method of the whole process diagnosis of gas system in iron and steel enterprises [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2020, 39(4): 8.)

[5] 施灿涛,王宁宁,杨浩泽. 低碳环境下钢铁企业燃气系统动态平衡调度仿真[J]. 中国冶金, 2021, 31(9): 77. (SHI Can-tao, WANG Ning-ning, YANG Hao-ze. Simulation for dynamic balance dispatching of gas system in iron and steel enterprise under low carbon environment[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9): 77.)

[6] “冶金低热值燃气高效清洁智能发电技术及产业化”科技成果评价会在北京召开[J]. 中国冶金, 2020, 30(1): 31. (The scientific and technological achievement evaluation meeting of

- "metallurgical low calorific value gas efficient, clean and intelligent power generation technology and industrialization" was held in Beijing[J]. China Metallurgy, 2020, 30(1): 31.)
- [7] 贺东风, 鲁晓旭, 冯凯, 等. 钢铁企业煤气-蒸汽-电力系统耦合优化调度[J]. 钢铁, 2018, 53(7): 95. (HE Dong-feng, LU Xiao-xu, FENG Kai, et al. Integrated optimal scheduling of gas-steam-electricity system in steel plants[J]. Iron and Steel, 2018, 53(7): 95.)
- [8] 徐化岩, 马家琳. 基于数据驱动的高炉煤气复合预测模型[J]. 中国冶金, 2019, 29(7): 56. (XU Hua-yan, MA Jia-lin. Composite prediction model of blast furnace gas based on data driven[J]. China Metallurgy, 2019, 29(7): 56.)
- [9] 李红娟, 熊文真. 钢铁企业副产煤气预测及优化调度[J]. 钢铁, 2016, 51(8): 90. (LI Hong-juan, XIONG Wen-zhen. Prediction and optimal operation on byproduct gas system in steel enterprises[J]. Iron and Steel, 2016, 51(8): 90.)
- [10] 孙加亮, 杨伟明, 杜雄伟. 高炉煤气脱硫现状及技术路线分析[J]. 冶金动力, 2020(10): 13. (SUN Jia-liang, YANG Wei-ming, DU Xiong-wei. Present situation and technical route analysis of blast furnace gas de-sulfurization[J]. Metallurgical Power, 2020(10): 13.)
- [11] 陈兴业, 向轶, 陈艳艳, 等. 高炉煤气精脱硫工艺路线探究[J]. 中国环保产业, 2021(3): 31. (CHEN Xing-ye, XIANG Yi, CHEN Yan-yan, et al. Research on the process route of fine desulfurization of blast furnace gas[J]. China Environmental Protection Industry, 2021 (3): 31.)
- [12] 潘宏, 夏朝晖, 邹晓超. 高炉煤气中硫存在形态特征与精脱硫工艺策略[C]// 2020 年全国冶金能源环保技术交流会会议文集. 唐山: 中国金属学会, 2020: 160. (PAN Hong, XIA Zhao-hui, ZHOU Xiao-chao. Study on sulfur speciation characteristics and fine desulfurization process strategy of blast furnace gas [C]// Proceedings of 2020 Conference of Metallurgical Power and Environmental Protection Technology. Tangshan: The Chinese Society for Metals, 2020: 160.)
- [13] 李宝成, 时越, 吴维杰. 钢铁行业高炉煤气深度脱硫技术探究[J]. 冶金管理, 2020(6): 26. (LI Bao-cheng, SHI Yue, WU Wei-jie. Research on BF gas deep desulfurization in steel industry [J]. China Steel Focus, 2020(6): 26.)
- [14] 张先茂, 王泽, 王天元, 等. 高炉煤气脱硫净化工艺的开发[J]. 广州化工, 2020, 48(20): 107. (ZHANG Xian-mao, WANG Ze, WANG Tian-yuan, et al. Development of desulfurization and purification process for blast furnace gas [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(20): 107.)
- [15] 魏振浩. CODS 溶剂脱除高炉煤气中有机硫性能考察[J]. 中国冶金, 2020, 30(10): 87. (WEI Zhen-hao. Investigation on removal of organic sulfur from blast furnace gas by CODS [J]. China Metallurgy, 2020, 30(10): 87.)
- [16] 苗沛然, 杨晓东, 王永敏. 直接碱催化水解法脱除羰基硫的技术经济分析[J]. 中国冶金, 2019, 29(1): 77. (MIAO Pei-ran, YANG Xiao-dong, WANG Yong-min. Technical and economic discussion on carbonyl sulfide gas removal by direct catalytic hydrolysis[J]. China Metallurgy, 2019, 29(1): 77.)
- [17] 郭玉华. 高炉煤气净化提质利用技术现状及未来发展趋势[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(7): 525. (GUO Yu-hua. Current station and tendency of purification and upgrading of blast furnace gas [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020, 32(7): 525.)
- [18] 杨猛, 安忠义, 龙志峰, 等. 钢铁企业高炉煤气精脱硫系统的研究和应用[J]. 冶金能源, 2021, 40(1): 61. (YANG Meng, AN Zhong-yi, LONG Zhi-feng, et al. Research and application of fine desulfurization system of blast furnace gas in iron and steel enterprises [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2021, 40(1): 61.)
- [19] 李兴建, 张先茂, 李辉, 等. 高炉煤气超低排放脱硫工艺选择[J]. 山东化工, 2020, 49(19): 104. (LI Xing-jian, ZHANG Xian-mao, LI Hui, et al. Selection of desulfurization process for ultra-low emission of blast-furnace gas [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(19): 104.)
- [20] 张文成, 张小勇, 郑明东. 冶金焦炭硫形态及其对高炉煤气硫的影响[J]. 冶金能源, 2019, 38(2): 55. (ZHANG Wen-cheng, ZHANG Xiao-yong, ZHENG Ming-dong. Sulfur form of metallurgical coke influence on sulfur in blast furnace gas [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2019, 38(2): 55.)
- [21] 路俊萍. 高炉煤气精脱硫技术研发及应用进展[J]. 世界金属导报, 2020-12-08. (LU Jun-ping. BF gas fine desulfurization development and progress [J]. World Metals, 2020-12-08.)
- [22] Fiedorow R, Léauté R, Dalla Lana I G. A study of the kinetics and mechanism of COS hydrolysis over alumina [J]. Journal of Catalysis, 1984, 85(2): 339.
- [23] George Z M. Effect of catalyst basicity for COS-SO₂ and COS hydrolysis reactions [J]. Journal of Catalysis, 1974, 35(2): 218.
- [24] 张青林, 郭汉贤. γ -Al₂O₃ 催化剂上羰基硫的水解动力学[J]. 催化学报, 1988, 9(1): 14. (ZHANG Qing-lin, GUO Han-xian. Hydrolysis kinetics of carbonyl sulfur on γ -Al₂O₃ catalyst [J]. Chinese Journal of catalysis, 1988, 9(1): 14.)
- [25] 李春虎, 郭汉贤, 谈世韶. 碱改性 γ -Al₂O₃ 催化剂表面碱强度分布与 COS 水解活性的研究[J]. 分子催化, 1994, 8(4): 305. (LI Chun-hu, GUO Han-xian, TAN Shi-shao. Study on surface alkali strength distribution and COS hydrolysis activity of alkali modified γ -Al₂O₃ Catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 8(4): 305.)
- [26] 上官炬, 郭汉贤. 氧化铝基 COS, CS₂ 水解催化剂表面碱性和催化作用[J]. 分子催化, 1997, 11(5): 337. (SHANG-GUAN Ju, GUO Han-xian. Surface alkalinity and catalysis of Al₂O₃ based catalysts for COS and CS₂ hydrolysis [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1997, 11(5): 337.)
- [27] 王秋迎, 郭斌, 任爱玲. 利用氧化铁净化硫化氢的新工艺研究现状及展望[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 817. (WANG Qiu-ying, GUO Bin, REN Ai-ling. Research status and prospect of new process for purifying hydrogen sulfide with iron oxide [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 817.)
- [28] 河北省地方标准. DB 13/5161—2020 锅炉大气污染物排放标准[S]. 唐山: 河北省生态环境厅, 河北省市场监督管理局, 2020. (Local Standard of Hebei Province. DB 13/5161—2020 Emission Standard of Air Pollutants for Boilers [S]. Tangshan: Hebei Provincial Department of Ecology and Environment, Hebei Market Supervision Administration, 2020.)