



氧化还原脱硫方法评述

陈 赓 良

(四川石油管理局天然气研究所)

内容提要 本文评述了近年来国内外氧化还原脱硫方法的发展概况及各种方法的技术特点;从热力学和动力学的角度阐明了这类脱硫方法的理论基础;并以改良 A. D. A 法为代表,介绍了典型的工艺流程和操作情况。

主题词 气体脱硫 氧化还原反应 工艺技术 发展趋势

发展概况

氧化还原脱硫方法是以 H_2S 在液相中的氧化为基础的一类气体脱硫方法。从 20 年代的赛洛克斯(Thylox)法算起,这类方法的发展已有 60 多年的历史,研究过的方法达几百种,迄今在工业上有使用价值的方法约有 20 余种,其概况如表 1 所示。

与工业上常用的醇胺法脱硫相比,氧化还原法优点大致可归纳为^{〔1〕}:①净化度高,净化气中 H_2S 含量达 $5mg/m^3$ 以下;②脱硫的同时直接生成元素硫,基本无二次污染;③多数方法可以选择性地脱除 H_2S 而基本上不脱除 CO_2 ;④对原料气流量和 H_2S 含量有很强的适应性;⑤操作温度为常温,操作压力高压或常压均可。此外脱硫溶液中催化剂再生后可重复使用。该法目前在焦炉气、水煤气、合成气、克劳斯装置尾气等各种工业气体或废气的处理中均有广泛应用,近年来在炼厂气

和天然气的处理领域内也正在被推广。

国外 50 年代以前主要采用铁碱法和砷碱法。它们都存在净化度不理想、副反应多等缺点。50 年代初开发的以珀洛克斯法为代表的氨水液相催化法比较成功,关键是应用了有机催化剂(或称氧载体)。60 年代初开发的改良砷碱法在净化度、副反应控制等方面都有很大进展,缺点是脱硫溶液有剧毒。随着各国对环境保护的要求日益严格,以上方法已经缺乏生命力了。

60 年代中期实现工业化的改良 A. D. A 法是氧化还原法中最具有代表性、应用最普遍的方法。到 80 年代中期,国外在运转、建设或设计之中的这种装置总数已达 150 套以上^{〔2〕}。装置最大设计处理量达 $22.5 \times 10^4 m^3/h$,硫磺产量 70t/d。

最初试验的 A. D. A 法是用仅由碳酸钠和蒽醌二磺酸盐组成的脱硫溶液。由于其过程取决于溶解氧,它是将 HS^- 转化为元素硫

要求的压力时,则应根据起点压力、输量和终点压力等来反算输气管线的管径和壁厚。

参 考 文 献

〔1〕陈祖泽等编著 《石油与天然气的管路输送》(下册) 西南石油学院 1985 年 9 月

〔2〕刘先涛 油气管道投资变化规律分析与投资的计算 《天然气工业》1988 年第 4 期

〔3〕周陆等编 《油气集输》石油工业出版社 1987 年 6 月

(本文收稿 1991-05-31)

表1 主要的氧化还原法

方法名称	溶液组成	技术特点	应用情况
1. 铁碱法 (Ferrox 法)	约3%的碳酸钠和0.5%的氢氧化铁溶液	为早期方法,副反应较多,净化度较差	目前基本上已为其它方法所替代
2. 硫代砷酸盐法 (Thylox 法)	碳酸钾或碳酸钠溶液中加入三氧化二砷	为早期方法,副反应较多,净化度较差	目前基本上已为其它方法所替代
3. 珀洛克斯法 (Perox 法)	氨水中加约0.3g/L的对苯二酚作催化剂		国外用于煤气净化,在我国小型氮肥厂中应用较多
4. 改良砷碱法 (G.V. 法)	碳酸钠或碳酸钾溶液中加入三氧化二砷和五氧化二砷	适用于H ₂ S含量低的气体的净化,净化度高,液体有剧毒	常用于焦炉气和合成气脱硫,正逐步为其它方法所替代
5. 改良A. D. A 法 (Stretford 法)	碳酸钠溶液中加入A. D. A 偏钒酸钠和酒石酸钾钠	典型的二元氧化还原体系,净化度高,能同时脱除部分有机硫化物	是目前应用最广泛的方法之一,大多应用于合成气脱硫
6. 茶碱法 (Takahax 法)	碳酸钠溶液中加入茶碱磺酸钠	净化度很高,副产的硫粒子很细	日本已建有70多套工业装置
7. 苦味酸法 (Fumaks 法)	碳酸钠溶液中加入苦味酸、铁盐和络合剂	副产物硫纯度高	日本已应用于煤气脱硫
8. 螯合铁法 (Cataban 法)	以含有2%~4%螯合态三价铁离子的溶液为脱硫剂	反应速率高,硫容较高,能同时脱除H ₂ S和硫醇。副产物硫为细晶状	未见国外有工业应用报道,国内在小型氮肥厂中有应用,但铁离子浓度低
9. 洛卡特法 (Lo-Cat 法)	以加有聚多胺的螯合铁溶液为脱硫剂。溶液中铁含量为500~1500ppm	反应速率高,生成的细粒状硫可以沉降分离	国外有49套装置正在运转、设计和建设之中
10. 赛费洛克斯法 (Sulferox 法)	脱硫溶液含2%~4%螯合铁并加有专利的螯合剂、抗降解添加剂		1987年美国壳牌石油公司应用于处理重油加工中产生的酸性气体
11. 尤尼塞夫法 (Unisulf 法)	在类似改良A. D. A 法的溶液中加入硫氰酸盐、柠檬酸盐和芳香族磺酸盐络合剂	副产物硫可以不经熔融提纯而直接回收	1985年后美国已有3套工业装置在运转
12. 索尔福林法 (Sulfolin 法)	在类似改良A. D. A 法的溶液中加入有机氯化物	副反应很少,生成的硫容易回收	1985年后已有4套110t/d硫的装置在南非投产
13. 海比里翁法 (Hiperion 法)	是茶碱法的改进方法,脱硫溶液中含碱和螯合铁。	氧化速率高,副反应少	1986年第一套工业装置在美国投产,现已建有4套装置
14. 科诺克斯法 (Konox 法)	以Na ₂ FeO ₄ 作为脱硫溶液中的活性组分	副反应少,溶液无毒。比珀洛克斯法更经济	国外用于焦炉气脱硫
15. 硝基腐植酸法 (国内又称氧化煤法)	脱硫溶液中含0.2%~0.3%的硝基腐植酸(国内还加钒酸盐)		在我国小型氮肥厂中有应用
16. 栲胶法	碳酸钠溶液或氨水中加栲胶、钒酸盐等	以栲胶代替改良A. D. A 法中的A. D. A 析出的硫较容易分离	国内有7个中型氮肥厂使用此法,技术经济指标良好
17. 茶多酚法	碳酸钠溶液或氨水中加茶多酚、钒酸盐等	以茶多酚代替改良A. D. A 法中的A. D. A	国内小型氮肥厂中有应用
18. PDS 法	碳酸钠溶液或氨水中加1~5ppm 碘化砷菁钴(有部分装置还加A. D. A 作助催化剂)	可以部分脱除有机硫化物	目前正在国内的氮肥厂中推广,发展较快
19. K. C. A 法	碳酸钠溶液或氨水中加富含聚酚类物质的K. C. A. 浓度为0.04~0.08g/L		国内小型化肥厂中有应用
20. MQS 法	氨水中加对苯二酚、硫酸盐锰和水杨酸	脱硫溶液比改良A. D. A 法稳定。容易形成泡沫硫	可应用于H ₂ S含量高的气体。国内中、小型氮肥厂中有应用
21. FD 法	氨水中加碱基水杨酸和硫酸亚铁	铁离子利用效率高,硫容量也较高	国内中、小型氮肥厂中有应用

的反应氧,在基本不生成硫代硫酸盐情况下,最大硫容量仅 0.040g/L 以上,而且处理 CO_2 含量较高的原料气时,溶液返回吸收塔前还需要部分脱碳。大量试验发现,碱性钒酸盐能迅速将 HS^- 转化为元素硫。同时,以钒酸盐作氧化剂后就不完全依赖溶解氧,从而使硫容量提高到 0.1g/L 以上。

为了进一步提高氧化还原法的硫容量,并加快元素硫的生成速度,美国罗迪亚(Rhodia)公司在 60 年代末开发了一种螯合铁离子氧化 H_2S 为元素硫的长塔贝恩(Cataban)法。但由于螯合剂价格高、消耗量大,此法在国外没有被推广。

70 年代末美国 ARI 公司开发的洛卡特法采用了新型的 ARI-310 脱硫溶剂,成功地解决了螯合剂降解问题。脱硫溶液中铁离子含量一般为 500~1500ppm。它是近年来发展颇快的方法,据 1990 年统计,国外已有 49 套该装置在运转、建设或设计之中^[3]。

以往氧化还原法一般都应于常压下操作,80 年代中期英国完成了在 4MPa 压力下用改良 A. D. A 法处理天然气的中试,并取得了一整套传质数据,现已有两套操作压力为

2MPa 的装置应用于天然气脱硫。洛卡特法也有类似的报道。

国内从 60 年代开始致力于氧化还原法的研究,因地制宜地开发了一系列新方法,在资源综合利用方面尤具特色。在应用于天然气脱硫方面,有一套操作压力为 2MPa 的改良 A. D. A 法装置和一套操作压力 4MPa 的铁碱法装置(因气源问题现已停运),绝大多数还原法装置都建于中型或小型氮肥厂以及部分城市煤气厂。如目前国内有 34 家中型氮肥厂使用改良 A. D. A 法,其中常压和加压装置各占一半,操作压力最高为 3.8MPa。原料气 H_2S 含量 1~10g/m³,净化气 H_2S 含量 5~20mg/m³。溶液硫容量在 0.1~0.3g/L 之间。推荐的溶液组成主要有表 2 所示的 2 种;组成(I)适用于原料气 H_2S 含量高和加压操作;组成(II)则适用于原料气 H_2S 含量低和常压操作。

70 年代末开发成功的栲胶法是以我国资源丰富的森工产品栲胶代替 A. D. A,现使用此法的有 6 家中型氮肥厂和一些小型氮肥厂,在国内该法是仅次于改良 A. D. A 法的重要方法。

表 2 几种氧化还原脱硫法溶液的典型组成

	总碱 (N)	Na_2CO_3 (g/L)	NaHCO_3 (g/L)	A. D. A (g/L)	NaVO_3 (g/L)	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (g/L)	栲胶 (g/L)	PDS
栲胶法	0.3~0.4				1~1.5		2~2.5	
改良 A. D. A 法(I)	1	7~10	60~80	10	5	2		
改良 A. D. A 法(II)	0.4	5	25	5	2	1		
PDS 法	0.2~0.6			0.01~0.05 ¹⁾				0.001~ 0.005

1) A. D. A 作为助催化剂也可以不加。

80 年代中期开发成功的 PDS 法是以酞菁钴磺酸盐为脱硫剂,由于此法能部分地脱

除有机硫化物,硫容量也相对较高,目前正在逐步推广,除应用于氮肥工业外,还用于天

然气、焦炉气、汽油和烯烃的脱硫。

除以上3种主要方法外,我国还按各地地区的不同条件开发了多种新方法。在盛产茶叶的浙江开发了茶多酚法,广西利用当地富含聚酚的野生植物开发了K.C.A法,还有利用水杨酸为螯合物的MSQ和FD法等,已经形成了反映我国资源特色的一个方法系列。

理论基础

1. 氧化还原电对的热力学性质

氧化还原反应是氧化还原法脱硫的基础,因而氧化还原电对的热力学性质对脱硫过程起着关键作用^[4]。在标准状态下(25℃)氧化还原电对的标准电极电位值可以用能斯特电极电位公式计算。

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Q_x]}{[R_x]} - \frac{0.0592m}{n} \text{pH}$$

式中 E ——电位值, V;

E_0 ——标准电极电位, V;

n ——电极反应中电子转移数;

m ——参与电极反应的 H^+ 数;

$\frac{[Q_x]}{[R_x]}$ ——表示参与电极反应所有氧化型物质浓度的乘积与还原型物质浓度乘积之比。而且浓度的方次应等于它们在电极反应中的系数,离子浓度单位为 mol/L。

上式表明,氧化还原电对的标准电极电位值主要取决于三个因素。一是该电极反应在标准状态下的平衡电位(也称标准电极电位 E_0);二是与氧化型物质和还原型物质的浓度有关,若假定溶液的 pH 值保持不变,则 E 和 $\ln \frac{[Q_x]}{[R_x]}$ 呈直线关系,即每一组氧化还原电对有一条直线与之相应;三是对有 H^+ 参加的电极反应, E 值还要受溶液 pH 值的影响。此外,当溶液中有螯合剂存在时,不同螯合剂对同一种金属离子的电极电位产生的影响不同,但总是使电位向增高的方向变化。与脱硫过程有关的若干氧化还原电对的 E_0 和 E 见表3。

表3 若干氧化还原电对的 E_0 和 E

氧化还原电对	$E_0(\text{V})$	$E(\text{V})^{1)}$	备 注
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.51	1.51	
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	0.771	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	0.699	
$\text{BQ} + e + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BHQ}$	0.669	0.136	对苯二酚溶液
$\text{NQ} + e + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NHQ}$	0.535	0.002	萘醌溶液
$2\text{H}_2\text{VO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.719	-0.066 ²⁾	
$\text{FeY}^{2-} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{FeY}(\text{OH})^{2-} + e$	/	~0.01 ²⁾	EDTA 螯合铁溶液
$\text{AQ} + e + \text{H}^+ \longrightarrow \text{AHQ}$	0.228	0.305	蒽醌溶液
$\text{S}^0 + \text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{HS}^-$	-0.065	-0.331	
$\text{Fe}(\text{HEDP})$	/	-0.026 ²⁾	HEDP 螯合铁溶液
$\text{Fe}(\text{HEDP} - \text{NTA})$	/	-0.044 ²⁾	HEDP - NTA 螯合铁溶液

1) 测定值; 2) pH=9, $\frac{[Q_x]}{[R_x]} = 1$ 时的电位值。

从表 3 数据可以看出如下几点:

(1) S^0/HS^- 为一还原电对, 必须有一相应的电位高于它的氧化电对来氧化 HS^- , 才能完成脱硫过程而获得产品硫。

(2) 表 3 中所列的金属离子、螯合金属离子、醌/氢醌、 O_2/H_2O 等电对的电位均高于 S^0/HS^- 电对的电位, 都可以用作氧化剂。

(3) 氧化剂氧化 HS^- 后本身呈还原态, 必须从空气中的氧再次氧化它们而使脱硫溶液再生。然而, 氧可以氧化低价的螯合金属离子, 但一般不能直接氧化金属离子。多数醌类化合物也是同样的。

2. 传质过程

在实验室中, 曾以湿壁塔测定了氧化还原法脱硫的传质系数 (K_G) 和脱硫效率^[5], 试验所用的脱硫溶液组成如表 4 所示。

表 4 脱硫溶液的组成

	A. D. A 法	栲胶法	茶多酚法	EDTA 法
pH 值	9.0~9.1	9.0~9.1	9.0~9.1	9.0~9.1
总碱度, N	0.465	0.465	0.465	0.465
Na_2CO_3 , g/L	7	7	7	7
$NaHCO_3$, g/L	28	28	28	28
$NaVO_3$, g/L	2	2	2	
A. D. A, g/L	6.0			
酒石酸钾钠, g/L	1.4			
栲胶, g/L		4		
茶多酚, g/L			2	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, g/L				10
EDTA, g/L				10

试验结果如图 1、2 所示, 其表明所试验的四种方法中, 以 EDTA 法吸收速率最快、脱硫效率最高, 其次为 A. D. A 法, 栲胶法和茶多酚法大致相仿。

以碱液吸收 H_2S 时, 在常温和 pH 值为 8~9 的条件下, 绝大多数被吸收的 H_2S 均以 HS^- 形式存在于溶液之中(参见表 5), 然后再由氧化剂氧化 HS^- 而生成元素硫。

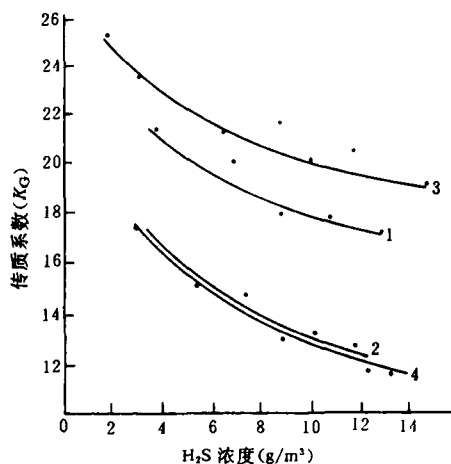


图 1 传质系数 K_G 和 H_2S 浓度关系

1. A. D. A 法; 2. 栲胶法;
3. EDTA 法; 4. 茶多酚法

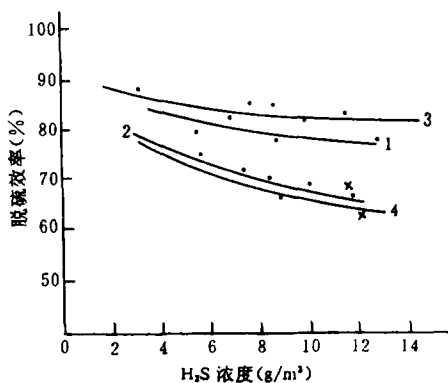


图 2 脱硫效率和 H_2S 浓度关系

1. A. D. A 法; 2. 栲胶法;
3. EDTA 法; 4. 茶多酚法

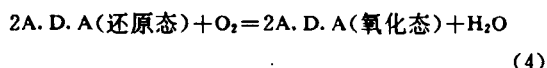
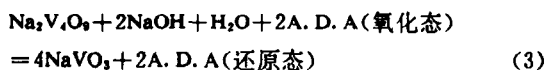
3. 反应动力学

以改良 A. D. A 法为例, 其反应机理可以

表5 不同 pH 值时 $[H_2S]$ 、 $[HS^-]$ 、 $[S^{2-}]$ 在水溶液中的百分数

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H_2S]$	100	100	99.99	99.9	99.01	90.91	50.0	9.09	0.99	0.10	0.01	0	0	0
$[HS^-]$	0	0	0.01	0.1	0.99	9.09	50.0	90.91	99.00	99.89	98.89	98.75	88.81	44.25
$[S^{2-}]$	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.12	1.25	11.19	55.75

用下几个理想的反应式表示:



碱液吸收 H_2S 是瞬间不可逆反应, 溶液中其它添加剂基本上对吸收过程无影响。 V^{5+} 氧化 HS^- 是快速反应, 约在 1~3min 分钟内元素硫析出。反应(2)是二级反应, 其反应速度与钒浓度的关系可用下式表示⁽⁶⁾, A. D. A 和钒酸盐氧化 HS^- 的速度如图 3 所示。

k ——反应速率常数, $L/mol \cdot h$;

a ——钒的起始浓度, mol/L ;

b —— HS^- 的起始浓度, mol/L ;

x ——被氧化的 HS^- 浓度, mol/L 。

图 3 数据表明, 钒酸盐氧化 HS^- 的速度远大于 A. D. A, 而且随钒酸盐浓度增加, 反应速度迅速快。因此, 在早期的 A. D. A 法中加钒酸盐是开发成功改良 A. D. A 法的技术关键, 这类由醌类氧载体和变价金属离子(或其盐类)组成的体系, 通常称为二元氧化还原体系。

脱硫富液在再生过程的电位变化和通空气时间的关系如图 4 所示。

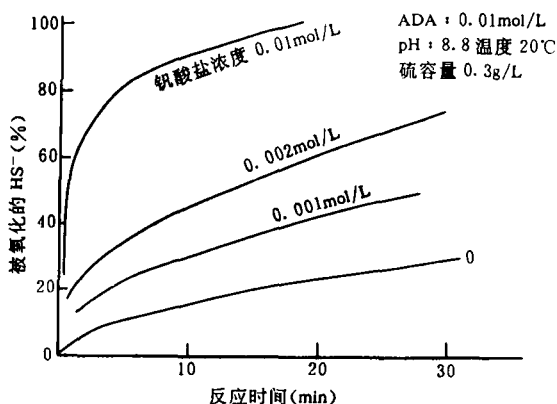


图3 钒酸盐浓度对反应速度的影响

$$t = \frac{1}{k(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中 t ——时间, h ;

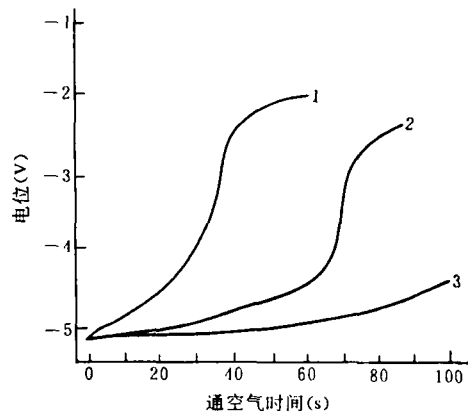


图4 再生过程中的电位变化

1. A. D. A + $NaVO_3$; 2. A. D. A; 3. $NaNO_3$

图中数据表明, 由 A. D. A 和 $NaVO_3$ 组

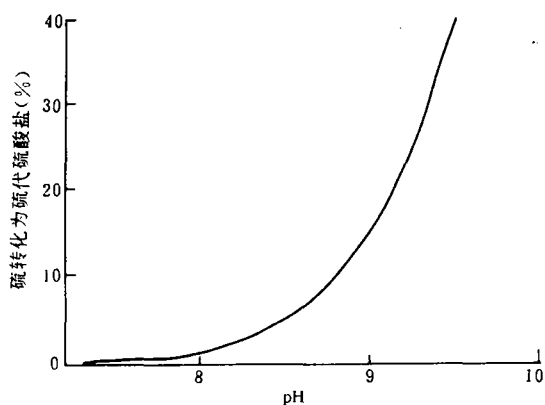


图6 pH值对硫代硫酸盐生成的影响

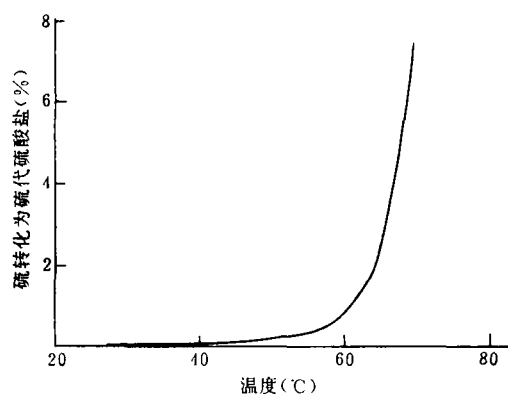


图7 温度对硫代硫酸盐生成的影响

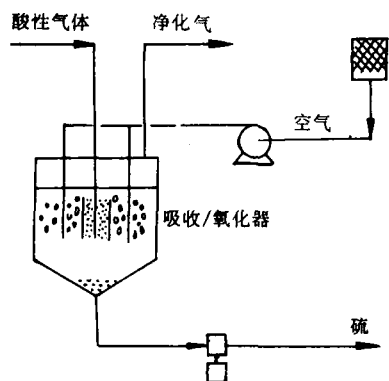


图8 自循环式洛卡特法装置示意图

洛卡特法是典型的一元体系,由于脱硫溶液反应活性高,ARI公司设计了一种专利的循环式装置^[7]。其流程如图8所示。

相对而言,洛卡特法装置比改良A. D. A法装置还简单一些,但操作上也有其复杂性。脱硫溶液中的催化组分必须保持在狭窄的范围,螯合剂和铁的比例要严加控制。溶液的pH值需保持在6.9~7.5之间,低于6.9会影响净化度,高于7.5则会使催化组分的活性下降^[8]。

洛卡特法生成的硫粒子很细,为促进硫粒子沉降,可加少量润湿剂降低溶液的表面张力。若原料气中的重烃类进入溶液,会导致硫粒子凝聚而漂浮起来。此时应消除重烃类的来源,因为润湿剂不能多加,否则会引起溶液发泡。必要时可以用阻泡剂,但应先作小试验以确定加入的量。

发展动向

氧化还原法虽有上述众多优点,在工业应用上也有相当大的局限性,归纳起来主要有几个方面。

(1)硫容量低是致命弱点。从文献介绍看,有代表性的改良A. D. A法硫容量一般为0.2~0.3g/L。因此,这类方法的溶液循环量大,常压装置的电耗要占生产成本的70%以上,加压装置则更为可观。故选用此类方法时,硫容量及与此密切有关的经济指标是首先要加以考虑的。

(2)脱硫过程中发生的副反应较多,因而与常用的克劳斯法工艺相比,硫回收率低,回收硫磺的纯度也较差。常用的几种氧化还原法,在实验室中进行了硫回收率和硫磺纯度的比较(见表6)。

国外在评价洛卡特法时指出,此法最好用于不需要生产商品硫的场合,硫产量不宜超过2t/d,而且产出的硫一般需用其它方法进一步处理,或者当作废渣埋掉^[9]。

(3)目前氧化还原法脱硫溶液中使用的氧载体、螯合剂等、多数是价格较贵的,我国虽开发了一些较廉价的新品种,但性能尚未

臻理想。总的说来,降低原料消耗或者寻找廉价新品种仍然值得注意。有些方法难以在工业上推广,主要原因就是药剂成本过高。

表 6 不同脱硫方法的硫回收率和硫磺纯度

	改良 A. D. A 法		栲胶法		茶多酚法		EDTA 法	氨水液相催化法	MSQ 法	铁氨法
	1	2	1	2	1	2				
硫回收率, %	69.8	86.6	75.0	66.0	85.6	83.4	78.6	50.9	43.7	52.7
硫磺纯度, %	90.69	93.18	93.58	93.30	95.00	95.00	79.90	94.10	95.56	48.3

1——以碱液为吸收介质; 2——以氨水为吸收介质。

(4)近年来国外已多次在改良 A. D. A 法脱硫溶液中发现细菌污染问题^[2],大量细菌繁殖的结果使氧化器内溶液泡沫剧增,碱耗量大幅度上升,元素硫的浮选变差。在洛卡特法装置上也遇到过细菌引起的类似问题^[8]。在其它含有元素硫和硫代硫酸盐的氧化还原法溶液中同样也存在细菌繁殖的类似条件,因而国外还在深入研究之中。

针对上述一系列问题,80年代中期以后国外对氧化还原法的研究又趋活跃。在对原有方法改进的同时,又出现了一批新方法。

1. 塞尔福林法

这是林德公司(Linde, A. G.)1985年开发成功的,其特点是在类似改良 A. D. A 法的溶液中加入一种有机氮化合物代替 A. D. A,以增加还原态钒的反应活性,加快再生速率,较大幅度地减少了副反应和化学品损失。此法1985年6月在南非进行了工业试验,处理瑞克梯索尔法(Rectisol)装置的尾气,处理量为 $27.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$,硫产量为110t/d。工业试验证实了此法的优越性,目前已有4套产量110t/d的装置在南非运转。

2. 尤尼塞夫法

这是由加利福尼亚石油公司开发成功

的,于1985年12月实现工业化。此法以钒为基础,同时中溶液中加入能对 V^{4+} 起增溶作用的羧酸盐络合剂、硫氰酸盐或芳香族磺酸盐。据称此法副反应很少,基本消除了生成硫代硫酸盐的问题,所产的硫磺可以直接回收,不需要设置熔硫设备。目前至少已有3套工业装置投入了运转。

3. 赛费洛克斯法

由壳牌石油公司开发成功。采用铁离子浓度高达4%的螯合物溶液氧化 H_2S ,故硫容量高,吸收和再生速度均较快。脱硫溶液中加入专利的稳定剂和硫结晶改进剂。选用的螯合剂为氮川乙酸和N-(羟乙基)乙二胺三乙酸。第一套工业装置于1987年3月开工,用于处理低压天然气。壳牌石油公司特别强调了此法在处理高含 CO_2 的EOR气体上的适应性。

4. 海比里翁法

是在萘醌法基础上改进的,采用萘醌—螯合物(可能螯合铁)二元氧化还原体系。据称此法具有氧化速度快、硫生成时间短,副反应少等优点。1986年7月此法首先在美国投入工业应用,处理 H_2S 含量为1%的气体。目前在国外已建有4套装置。

结 论

(1)氧化还原脱硫法的发展大致经历了4个阶段。40年代以前的方法以铁碱法和砷碱法为代表,它们普遍存在净化度差、副反应多等缺点;50年代初出现了以珀洛克斯法为代表的一些方法,其特点是采用了对苯二酚或其它醌类化合物作为氧载体,氧化还原法的发展进入了利用有机催化剂进行液相氧化的阶段;60年代中期出现的以改良 A. D. A 法为代表的各种方法不仅使用氧载体,同时又在溶液中加入钒酸盐以加快氧化速度,使硫容量也有所增高,形成了目前工业上应用最广泛的二元氧化还原体系;70年代末开发成功的以螯合物为氧化剂的洛卡特法,在加快氧化速度和提高硫容量等方面均有重要进展,但目前还存在螯合剂价格较贵、硫容量高时副反应加剧和产品硫质量较差等问题。

(2)氧化还原法脱硫工艺流程较简单,不象醇胺法那样必须设置回收装置才能回收硫磺,净化度相当高。只要设计合理, H_2S 含量达到 $5mg/m^3$ 以下也不太困难。对于 CO_2/H_2S 比高的原料气,只要选择合适的方法,可以在脱硫的同时基本上不脱除 CO_2 。有些新方法(如PDS法)对有机硫化物,尤其是硫醇也有较好的脱除效果。因此,与常用的醇胺法脱硫相比,氧化还原法具有许多特点。

(3)硫容量低是氧化还原法的致命弱点,致使装置的电耗较高,在压力下运转的装置更为突出。多年来,针对此弱点国内外均开展过大量研究,但进展不大。国外曾有硫容量超过 $1g/L$ 的报道,但很不普遍,国内则都在 $0.3g/L$ 以下。应该指出,提高硫容量时往往伴随有硫堵塞严重、副反应加剧、药剂耗量增多等很多严重问题产生。因而在选用这类方法脱硫时,企求过高的硫容量是不现实的。

(4)近年来对氧化还原法脱硫溶液的改进,主要反映在使用新型的化学添加剂来解

决两方面问题。其一是加入能对 V^{4+} 起增溶作用的化合物,以减少生成硫代硫酸盐的副反应,或者以新型的螯合剂来稳定铁离子脱硫溶液中浓度较高的铁离子;其二是在溶液中加入具有阻泡作用的化合物控制氧化器中过多的泡沫,或者加入具有浮选作用的化合物以改善析硫条件。这些新型化学添加剂的使用,为若干新方法的开发奠定了基础。

(5)1984年英国报道了改良 A. D. A 溶液微生物污染的研究结果^[1],据称在其它氧化还原法溶液中可能也存在类似情况,这是近年来对这类方法一个重要的新认识。微生物污染的结果会导致吸收塔堵塞、溶液大量起泡、析硫困难、化学药剂耗量剧增、腐蚀加剧等一系列严重问题。经鉴定,菌种大多属于硫杆菌类和假单胞菌类,还有少数硫酸盐还原菌。但是,是否使用和如何使用杀菌剂的问题,目前看法仍不一致。

(6)氧化还原法(主要是洛卡特法)除了应用于天然气脱硫外,也开始应用于从醇胺法装置生产的酸气中回收硫。当酸气中 H_2S 含量不高而 CO_2 含量很高时(即所谓贫酸气),一般的克劳斯装置难以处理,此时也可用氧化还原法代替。主要缺陷是产品硫的质量不及克劳斯装置,因而只在硫产量不大时较适宜。本文介绍的自循环式洛卡特法装置主要就是应用于此种场合。

(7)由于氧化还原法具有以上所述的技术特点,因而在小型单井脱硫装置或移动式撬装装置上应用有一定发展前途,关键是要合理地按气质、气量条件来选择工艺条件和方法。

参 考 文 献

- [1]D. A. Dalrymple 等, *Chem. Eng. Prog.*, 85, No. 3 p. 43(1989)
- [2]B. M. Wilson 等, *Chem. Eng. Prog.* 80, No. 10 p. 40(1984)

- [3] Anon., *Hydr. Proc.*, 69, No. 4 p. 69 (1990)
- [4] 王祥光 《化肥与催化》 1986 No. 2 p. 76
- [5] 麦荣权等 《化肥与催化》 1986 No. 2 p. 1
- [6] F. C. 里森费尔德等 《气体净化》(第三版中文译本) p. 189 (1982)
- [7] L. C. Hardison, *Hydr. Proc.*, 64, No. 4 p. 70 (1985)
- [8] A. J. Cabodi 等, *Oil and Gas J.*, 80, No. 27, p. 107 (1982)
- [9] B. G. Goar, *Energy Progress*, 6, June, p. 71 (1986)
- (本文收稿 1991—04—10)



四川探区运用卫星搞勘探成效显著

7年前,运用人造卫星为地震勘探提供精确的地面座标和高程资料,这在油气勘探中还是件新鲜事,如今应用该项新技术已取得了喜人的成果。据统计,从1984年起四川探区引进并使用卫星定位仪搞勘探,到1990年底止,已累计作卫星定位测量点780个;到今年8月底又作点73个。其所测直接用于勘探生产的有效点高出常规测量的1倍以上,约占川内地震勘探所需测量点总量的1/4。

高质量的地震勘探成果离不开高精度的测量资料。运用人造卫星这项高新技术搞油气勘探测量工作,具有自动化程度高、速度快、资料精确、工人劳动强度低、经济效益好等优势,并且施工作业受气候、环境等客观因素制约较少,可全天候工作。在四川以山地为主的勘探区域作业,其效果更为明显。作为国内较早运用卫星搞勘探的少数探区之一,为使这一高新技术发挥出较好的效益,四川石油管理局地质调查处抽调精兵强将,组织专门队伍,采取多种措施开展业务技术培训,基本适应了开展工作的需要。

当年卫星定位系统在四川探区一投入使用,就承担了为配合中美合作勘探川西北龙门山工程提供高精度测量资料的攻坚啃硬任务。这一工程的55测线需穿越海拔1200~1900m的原始森林覆盖区,如用常规测量装备和技术施工,要砍伐树木搭架支点,工程费用很高,工人劳动强度也大,且预计工期至少要3个月。后使用卫星定位仪搞测量减去了砍树支点等工序,只需选择适当位置设立测站,按时接收卫星传送的数据。结果仅用14天就完成了施工作业任务,提交出了高精度的测量资料。今年3月,川南五通场构造地震作业急需测量资料,该区交通困难,森林覆盖,常规作业根本无法布点,而使用卫星定位仪仅10多天就完成了施工任务。7年来,地调处运用卫星定位仪在川内完成了一大批急、难、新任务,替代了常规测量无法开展的工作,为确保地震勘探生产的顺利进行,向国家提交高质量的勘探成果起到了积极的作用。

近年来,四川探区还利用这一高新技术服务于社会。1987~1988年参加全国陆地海洋卫星定位网的联测,圆满地完成了提交四川盆地测量资料的任务。1989年5月为重庆江北国际机场提供的世界座标系(经纬度)、地心直角座标、北京系大地座标、高斯直角平面座标等资料,经验收,工程质量全优,被评为四川省测绘产品优质成果。

目前,全国石油系统中只有四川、青海和新疆等少数探区利用美国发射的子午卫星并使用从该国引进的卫星定位仪进行油气勘探工作。

(屈永志)

cy, compacted zone.

STORAGE/TRANSPORTATION/SURFACE CONSTRUCTION

Liu Xiantao; **Techno—Economical Analysis of Short—Distance Gas Transportation Pipeline Design**, *NGI* 11(6), 1991: 61~63

Starting from the view point of lowest investment, this paper expounds the change relationship between the investment of short—distance gas transportation pipeline and its diameter, and gives the calculation formula for optimum technical parameters (diameter and wall thickness).

Subject Headings: short—distance gas transportation pipeline, metal consumption, investment, techno—economical analysis.

GAS PROCESSING AND UTILIZATION

Chen Gengliang; **Commenting on Oxidation-Reduction Desulfuration Method**, *NGI* 11(6), 1991: 64~74

This paper comments on the general situation of the development of oxidation—reduction desulfuration method and the technique characteristics of various methods at home and abroad in recent years, expounds the theoretical base of this kind of desulfuration method from thermodynamics and kinetics, and introduces the typical technological process and operation situation taking improved A. D. A method as a represent.

Subject Headings: gas desulfuration, oxidation—reduction reaction, technology—technique, development trend.

Wang Xuezin; **Discussion on the Method of Solving for Compression Coefficient by Use of GDSRK Equation**, *NGI* 11(6)1991: 75~81

With the aid of GDSRK state equation, this paper exhaustively analyses the change situation of compression coefficient with the variation of reduced pressure p_r and reduced temperature T_r , summarizes the method of differently taking values to solve for Z under different conditions, and draws up a distribution chart of the values of compression coefficient Z by using computer. The chart has a certain reference value for lighter hydrocarbons recovery, especially for the technological calculation of cryogenic equipment. The author considers the liquid phase compression coefficient Z may be higher than the critical one.

Subject Headings: compression coefficient, calculation method, GDSRK state equation, lighter hydrocarbon recovery.

ENVIRONMENT PROTECTION OF GAS FIELD