

工业气体中 H_2S 的脱除方法^{*}

——发展现状与展望

王 睿^{**} 石 冈 魏伟胜 鲍晓军

(石油大学 北京)

王 睿等. 工业气体中 H_2S 的脱除方法 ——发展现状与展望. 天然气工业, 1999; 19(3): 84 ~ 90

摘 要 H_2S 在天然气、焦炉煤气和半水煤气等工业气体中是一种有害杂质, 它不仅对输运管路、设备等造成腐蚀, 影响后续加工过程 (如导致催化剂中毒), 而且更严重地威胁人身安全, 属必须控制的环境污染源之一。迄今为止的脱硫工艺包括干法和湿法两大类, 干法工艺通常适用于低含硫气体处理, 大部分干法工艺所用脱硫剂均不能再生; 相比之下, 湿法工艺脱硫负荷高。湿法工艺包括吸收法和湿式氧化法, 尽管以醇胺吸收为代表的化学吸收法早已在工业中得到应用, 但吸收法实质上只是对气体中的 H_2S 进行提浓, 尚需作进一步处理, 而且该法工艺本身还存在腐蚀、溶液降解及发泡等操作困难; 湿式氧化法脱硫效率高, 可将 H_2S 一步转化为单质硫, 是当前脱硫工艺的发展前沿。从目前看, 铁基工艺较有发展前途, 但寻找廉价、高效、易再生、组成简单、稳定性好的新型脱硫剂仍然是湿式氧化法发展的突出热点。

主题词 工业 气体 硫化氢腐蚀 脱硫 方法 工艺 发展趋势

H_2S 在天然气、焦炉煤气和半水煤气等工业气体中是一种有害杂质, 它的存在不仅会引起设备和管路腐蚀、催化剂中毒, 而且更严重地威胁人身安全, 属必须消除或控制的环境污染物之一。

关于 H_2S 气体的脱除, 曾开发了许多处理方法, 这些方法可分成湿法和干法两大类, 其中湿法又包括吸收法和湿式氧化法; 干法则包括氧化铁法、活性炭法、分子筛法、离子交换法、电子束照射法、膜分离法、生化法脱硫等等。

湿 法 脱 硫

1. 吸收法

吸收法包括化学吸收法、物理吸收法和化学物理吸收法。

(1) 化学吸收法。化学吸收法包括胺法、改良醇胺法、热碳酸钾法等。

胺法^[1]是用于脱除工业气体中包括 H_2S 在内的多种有害组分的现有方法中应用较普遍的一种。该法所用溶剂一般为烷醇胺类。由于烷醇胺类的反应活性好且价廉易得, 特别是一乙醇胺 (MEA) 和二乙

醇胺 (DEA), 在天然气脱硫工业中已居于突出地位。

MEA 在各种胺中碱性最强, 与酸气反应最迅速, 既可脱除 H_2S 又可脱除 CO_2 , 并且在这两种酸气之间没有选择性。MEA 能够使 H_2S 和 CO_2 的净化度达到几个 ppm, 但再生需要相当多的热量。若原料气中含有 COS, 由于不可逆反应和溶剂的最终降解, 不宜用 MEA 法。

DEA 既可脱除 H_2S , 又可脱除 CO_2 , 是非选择性的。与 MEA 不同, DEA 可用于原料气中含有 COS 的场合。虽然 DEA 的分子量较高, 但由于它能适应两倍以上 MEA 的负荷, 因而它的应用仍然经济。DEA 溶液再生之后一般具有较 MEA 溶液低得多的残余酸气浓度。

在天然气脱硫中应用的这类溶剂还有三乙醇胺 (TEA)、二甘醇胺 (DGA)、二异丙醇胺 (DIPA) 及甲基二乙醇胺 (MDEA)。

MDEA 是用于天然气脱硫的烷醇胺类化合物中受到普遍关注的一种药剂。该法在五十年代初就已通过工业放大试验, 被证实具有对 H_2S 优良的选择脱除能力和抗降解性强、反应热较低、腐蚀倾向小、

^{*} 中国石油天然气集团公司“石油科技中青年创新基金”资助项目。

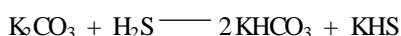
^{**} 王睿, 1968 年生; 1996 年在大连理工大学获博士学位, 现为石油大学 (北京) 博士后。地址: (102200) 北京昌平, 石油大学博士后信箱。电话: (010) 69745566 转 3569。

蒸气压较低等优点。但在当时由于溶剂价格较高,加之客观上对选择性脱除 H_2S 的要求并非十分迫切,故迟迟未能推广。直到近二十年间才得到迅速发展,目前该法以其潜在的节能效果而引人注目。使用 MEDA 能够将原料气处理达到净化气的含硫标准。

一般说来,醇胺法提浓后的 H_2S 需作进一步处理。其中,醇胺吸收—Claus 硫磺回收组合工艺经多年发展,已相当成熟。但该过程存在以下问题:工艺过程复杂,流程长,设备投资大;被氧化的 H_2S 必须严格控制,操作条件比较苛刻;尾气中 H_2S 和 SO_2 的浓度仍然很高,可达 $5\,000 \sim 12\,000\text{ ppm}$ ($7\,067.14 \sim 32\,924.55\text{ mg/m}^3$) 或者更高,不仅产生了二次污染,而且造成了资源的浪费;只有在酸气中 H_2S 浓度较高时才比较经济。事实上,胺液脱硫处理过程本身尚存在腐蚀、溶液降解及发泡等操作困难。

近年来,对烷醇胺脱硫法作了许多改进,尤为明显的是改进了烷醇胺脱硫液,往烷醇胺溶液中添加醇、硼酸或 N-甲基吡咯烷酮或 N-甲基-3-吗啉酮,以提高同时脱除 H_2S 、 CO_2 、COS 等酸性气体的效力。这些技术即所谓改良醇胺法,亦颇受关注。

热碳酸钾法^[2,3]已成功地用于从气体中脱除大量 CO_2 ,也已用来脱除含 CO_2 和 H_2S 的天然气中的酸性气体。脱除 H_2S 的基本原理为:



由于 KHS 单独再生困难,所以热碳酸钾法不适用于用来脱除不含 CO_2 或含少量 CO_2 的混合气的酸性组分。该法的优点是可用于脱除 COS 和 CS_2 。其工艺上的问题主要是腐蚀、侵蚀和塔操作不稳定等。现在已发展了一些改进的方法,如 Catacarb 法、二乙醇胺-热碳酸钾联合法、G-V 法等。

(2) 物理吸收法。物理吸收法包括冷甲醇法、N-甲基吡咯烷酮法、聚乙二醇二甲醚法、磷酸三丁酯法、N-甲基-己内酰胺法等。

冷甲醇法(Rectisol 法)^[3,4]以低温甲醇为溶剂,主要用于氨厂或甲醇厂在液氮洗涤前净化合成气以及在液化天然气深冷前进行净化。该法可由煤气化而生产的原料气中脱除 H_2S 及 CO_2 、 NH_3 、HCN、胶态物质、高级烃和其它杂质,也可由转化气,特别是由烃部分氧化而生产的气体脱除 H_2S 、COS 和 CO_2 。冷甲醇法的优点之一也是溶剂法所共有的,即在气体

分压高的条件下,可取得高溶剂负荷。此外,即使在 H_2S 与 CO_2 比例小的情况下,该法对 H_2S 的选择性也可使 H_2S 浓缩进而作后续处理之用。冷甲醇法的主要缺点是吸收重烃类。

N-甲基吡咯烷酮法(Purisol 法)^[3,4]采用物理溶剂—N-甲基吡咯烷酮,用于对酸性气体进行粗脱。处理后的 H_2S 含量可降至符合管输标准。 H_2S 在该溶剂中的溶解度较 CO_2 高,即使在 H_2S 与 CO_2 的比例相对小的情况下,也可用来选择性地除去 H_2S 。Purisol 溶剂可溶解低级硫醇、 H_2S 、COS 和 CO_2 ,酸性气体不会使溶剂降解。该法用于碳钢设备中,无明显腐蚀。

聚乙二醇二甲醚法(Selexol 法)^[3,4]用聚乙二醇二甲醚作溶剂,旨在脱除气体中的 CO_2 和 H_2S 。这种溶剂对 H_2S 的溶解度远远大于 CO_2 。由于聚乙二醇二甲醚具有吸水性能,因而该法还能同时产生一定的脱水效果。该法在工业上的应用至今仍限于相对低的 H_2S 负荷气(2.29 g/m^3)。其优点是溶剂无腐蚀,损耗小,存在缺点是溶剂还能吸收重烃。

磷酸三丁酯法(Estasolvan 法)^[5,18]使用的吸收介质是磷酸三丁酯(TBP),是西德 Friedrich Unde 公司提出,可用于气体脱硫和回收烃。TBP 对 H_2S 比对 CO_2 更具选择性,可将含 H_2S 的气体处理至达到管输标准(净化气中 H_2S 含量 3.43 mg/m^3)。此外,TBP 也可用于脱除硫醇和其它有机硫化物。然而,在回收烃类和脱硫的联合过程中,如果酸气中存在一些较重的硫醇组分,它们还将会含在烃类产品气流中,因而还需要再次脱硫。

N-甲基-己内酰胺法(NMC 法)^[5]最适合于脱除气体中的有机硫化物,特别是硫醇,此外,对 H_2S 的选择性要强于 CO_2 ,故亦可用于脱除 H_2S 。NMC 法目前尚缺乏实用数据,其工业脱硫应用尚不成熟。

(3) 化学—物理吸收法。这是一种将化学吸收剂与物理吸收剂联合应用的脱硫方法,目前以环丁砜法为常用。

环丁砜脱硫法^[3,6]是一种较新的脱硫方法,具有明显的优点,近年来在国内外引起了普遍的重视。环丁砜法的独到之处在于兼有物理溶剂法和胺法的特点,其溶剂特性来自环丁砜,而化学特性来自 DIPA(二异丙醇胺)和水。在酸性气体分压高的条件下,物理吸收剂环丁砜容许很高的酸性气体负荷,给予它大的脱硫能力,而化学溶剂 DIPA 可使处理过的气体中残余酸气浓度减小到最低。所以环丁砜法明

显超过常用的乙醇胺溶液的能力,特别在高压和酸性组分浓度高时处理气流是有效的。

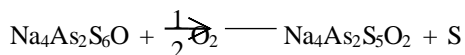
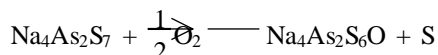
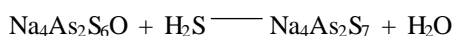
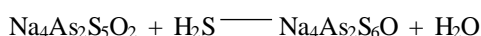
环丁砜脱硫法所用溶剂一般是由 DIPA、环丁砜和水组成。实验表明,溶液中环丁砜浓度高,适于脱除 COS,反之,低的环丁砜浓度则使溶液适合于脱除 H₂S。

2. 湿式氧化法

这类方法的研究始于本世纪二十年代,至今已发展到百余种,其中有工业应用价值的就有二十多种。湿式氧化法具有如下特点^[7]: 脱硫效率高,可使净化后的气体含硫量低于 10 ppm (13.3 mg/m³),甚至可低于 1~2 ppm (1.33~2.66 mg/m³); 可将 H₂S 一步转化为单质硫,无二次污染; 既可在常温下操作,又可在加压下操作; 大多数脱硫剂可以再生,运行成本低。但当原料气中 CO₂ 含量过高时,会由于溶液 pH 值下降而使液相中 H₂S/HS⁻ 反应迅速减慢,从而影响 H₂S 吸收的传质速率和装置的经济性^[20]。

下面对目前开发出的主要湿式氧化脱硫法择要作一介绍。

(1) 砷基工艺。该法于五十年代由美国 Koppers 公司工业化^[7]。洗液由 K₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 和 As₂O₃ 组成,以砷酸盐或硫代砷酸盐为硫氧化剂,主要成分是 Na₄As₂S₅O₂。脱硫及再生过程反应原理为:

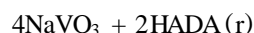
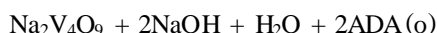


由于所用吸收剂呈剧毒,脱硫效率低,操作复杂,目前该法已基本不用。

G. V—Sulphur 工艺是对砷基工艺的改进,洗液由钾或钠的砷酸盐组成,根据气体中 H₂S 和 CO₂ 浓度及 CO₂ 的用途,可分为低 pH、高 pH 两种流程。H₂S 与亚砷硫酸盐反应生成硫代硫酸盐,再被砷酸盐氧化,同时得到硫代砷酸盐和亚砷酸盐,氧化反应催化剂是氢醌。高 pH 值法与低 pH 值法的主要区别在于高 pH 值法是将吸收了 H₂S 的富液先送入酸化塔,经吹入 CO₂ 进行酸化后再进入氧化塔。在 G. V—Sulphur 法中,必须进行后处理以除去亚砷酸盐。

(2) 钒基脱硫工艺。1959 年美国西北煤气公司开发的 Stretford 工艺是钒基脱硫工艺中的典型。目

前已有上千套装置在世界各地运行。该工艺以钒作为脱硫的基本催化剂,并采用蒽醌-2,7-二酸钠(ADA)作为还原态钒的再生氧载体,洗液由碳酸盐作介质。脱硫原理为:



Stretford 工艺典型的操作参数为:温度 32~46℃,操作压力范围较宽,早期天然气脱硫是在 5.1 MPa 下操作的。该法的工艺问题在于: 悬浮的硫颗粒回收困难,易造成过滤器堵塞; 副产物使化学药品耗量增大; 硫质量差; 对 CS₂、COS 及硫醇几乎不起作用; 有害废液处理困难,可能造成二次污染; 气体刺激性大。

为克服 Stretford 法工艺问题,发展了 Sulfolin 工艺^[8],该法于 1985 年工业化。Sulfolin 工艺在溶液中加入一种有机氮化物,以克服 Stretford 法溶液中盐类的生成。Sulfolin 工艺与 Stretford 工艺的不同之处是反应罐与吸收塔分离。典型的操作压力为 0.5 MPa,温度为室温,高压下操作会使操作成本上升,通过熔融处理可使产品硫纯度高达 99.8%,原料气中 H₂S 最佳的含量范围为 10%,净化气 H₂S 含量可低于 1 ppm (1.4 mg/m³)。

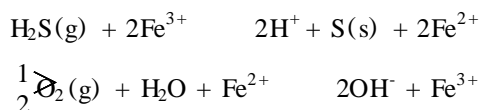
由美国加州联合油公司开发的 Unisulf 工艺是 Stretford 工艺的另一种改进^[3]。针对 Stretford 工艺生成盐的问题,Unisulf 工艺在洗液中加入硫氰酸盐、羟酸(通常是柠檬酸)和芳香族磺酸盐螯合剂,可消除副产物盐类生成,抑制微生物生长。与 Stretford 工艺不同,Unisulf 工艺不采用硫熔融炉,故无副产物盐类生成,因而无需洗液来控制盐类。洗液只与少量气态有机物作用,因而对硫有较高的选择性,在 CO₂ 含量高达 99%时也适用,净化后的气体含硫量可低于 1 ppm (1.33 mg/m³)。

国内对 Stretford 工艺也作了大量改进^[8]。六十年代初,四川化工厂等联合开发了以 Stretford 工艺为基础的 ADA 工艺,洗液中添加了酒石酸钠或钾,以防止盐类生成。又加入少量 FeCl₃ 及乙二胺四乙酸螯合剂起稳定作用,被称为改良 ADA 工艺。

为综合利用森林资源,七十年代末我国又开发

了以拷胶代替 ADA 的方法 (TV 法) 及用硫酸锰—水杨酸盐—对苯二酚混合物代替 ADA 与 NaVO_3 作为脱硫液的 MSQ 法, 具有反应迅速、副反应少、不必另加络合剂等优点。在我国盛产茶叶的浙江, 开发了以茶灰作原料的 T 型脱硫剂, 其主要成分是茶多酚, 与 NaVO_3 组合成脱硫液, 已进行了工业实验。

(3) 铁基工艺。七十年代, 美国空气资源公司开发了 LO—CAT 工艺^[3,9,10], 该法是典型的铁基工艺, 已在处理天然气、炼厂气、页岩干馏气及合成气等过程中得到推广。因采用铁螯合物, 克服了以往只加铁而生成副产物的缺陷, 脱硫效率大大提高。洗液主要包括两种螯合物、一种杀虫剂及一种表面活性剂, 铁浓度一般在 500 ~ 1 500 ppm (3 900 mg/L ~ 11 700 mg/L) 之间, pH 值在 8 ~ 8.5 之间, 脱硫效率靠添加铁螯合物来维持, 反应方程式为:



八十年代美国公司采用 EDTA 来稳定铁, 中间还加了一种羟基化糖, 进一步稳定溶液。母液中螯合铁浓度为 18 000 ppm (140 400 mg/L), 使用时将其稀释 40 倍。这种试剂活性高, 脱硫效率高达 99.99%, 浓度低而无毒, 因而很受用户欢迎。经过长期探索, 已开发出三种工艺模式: 常规 LO—CAT; 自循环 LO—CAT 系统; Aqua—Cat 系统。LO—CAT 系统具有: 固体盐生成少, 空气量及压力不大, 洗液用量少, 机械设计紧凑等优点。

维也纳技术大学和奥地利联合工程公司开发的 Sulfint 工艺^[3,11]是对 LO—CAT 工艺的改进, 可减少试剂损失, 降低成本。而 Sulferox 工艺是 LO—CAT 工艺的另一种改进, 由于采用了较高的铁浓度 (4%), 所以溶液的硫容量很高, 为此溶液中还加入其它试剂改进硫的结晶特性和稳定性。当操作温度低于 50℃, 原料气含硫 0.3% 至 0.4% 时, Sulferox 工艺可使净化气中 H_2S 的含量低于 1 ppm (1.4 mg/m³)。其缺点是当混合气中含 HCN、 NH_3 、 SO_2 时, 会对脱硫产生不利影响。

国内对 LO—CAT 工艺改进也做了不少工作^[8], 其中包括: FD 法、ATMP—Fe 法、龙胆酸—铁法等。FD 法使用磺基水杨酸络合盐作脱硫剂, 已经工业化。磺基水杨酸的价格比 EDTA 便宜, 它与 Fe^{3+} 络合的 K 值和 EDTA— Fe^{3+} 的络合 K 值相近, 而与 Fe^{2+} 络合 K 值比 EDTA— Fe^{2+} 要低, 所以 FD 法再生时间较长, 选用的磺基水杨酸/铁的比值为 15.8。

ATMP—Fe 法再生困难, 但加入 EDTA 后, 可克服再生中的问题。龙胆酸—铁法中铁盐是以酒石酸稳定, 其过程是 Fe^{3+} 氧化 H_2S , 龙胆酸氧化 Fe^{2+} , 而空气氧化龙胆酸, 构成循环体系。

(4) 最新工艺。目前在液相氧化法的发展中, 国内取得了较新的成果。PDS 脱硫技术经过十几年的研究, 解决了“酞菁化合物的催化和氰化氢中毒”这一难题, 取得了国际首创^[23]。该技术是通用的液相催化氧化法的发展, 其脱硫装置与 ADA 法没有本质上的区别, 只是将常用的 ADA、对苯二酚等催化剂改成具有超高活性的双核酞菁钴磺酸盐 (PDS), 从而提高了脱硫效果。该法已在国内许多行业应用, 收到了良好的效果。其最佳操作 pH 值范围为 8.2 ~ 8.5, 常压下对 H_2S 的脱除效率在 95% 以上。

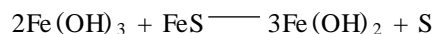
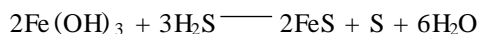
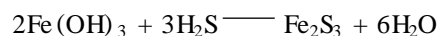
钨和钼均为我国丰产元素, 寻找其新的用途很有意义。笔者所在课题组在中国石油天然气集团公司“石油科技中青年创新基金”的资助下, 成功地利用钨钼杂多化合物开发了天然气脱除 H_2S 制取硫磺新工艺^[15,27,28]。研究结果表明, 在合适的操作条件下, H_2S 的去除率可达到 95% 以上, 在吸收过程中 H_2S 被氧化为硫磺, 杂多酸被还原为单电子杂多兰, 杂多兰可被空气氧化再生后循环使用。该项成果获国家发明专利, 1997 年通过鉴定。专家认为: 杂多酸脱硫制硫工艺不仅技术先进属首创, 而且具有现实应用价值, 可以在解决硫化氢污染问题的同时回收硫磺, 实现污染物的资源化, 有广阔的前景, 研究总体上达到国内领先水平, 在脱硫工艺的研究开发方面达到国际先进水平。

干法脱硫工艺

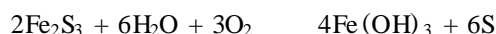
干法技术通常用于低含硫气体处理, 特别是用于气体精细脱硫。大部分干法脱硫工艺由于需要更换脱硫剂而不能连续操作, 还有一些干法如锰矿法、氧化锌法等, 脱硫剂均不能再生, 脱硫饱和后要废弃, 这样一方面会造成环境问题, 另一方面会增加脱硫成本。

1. 铁法

铁法是一个比较古老的脱硫方法, 在脱硫过程中 H_2S 与氢氧化铁按下式进行反应:



当脱硫剂呈碱性时,脱硫反应按上面第一个反应式进行,当脱硫剂呈中性或酸性时,脱硫反应则按第二个反应式进行。脱硫剂的再生是在有足够的水份条件下,依靠氧气来完成:



再生反应速度比脱硫速度慢,是整个过程的控制步骤。

2. 氧化铁法^[3]

此法脱 H_2S 所用氧化铁即人们熟知的海绵铁,是一种古老而知名的气体脱硫方法,迄今仍在许多特殊用途的领域中广泛应用。其化学原理为:



总反应为:



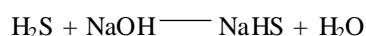
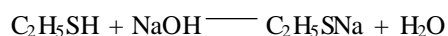
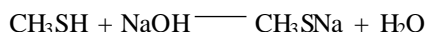
用于气体脱硫的氧化铁只有 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它们都易于与 H_2S 反应。更为重要的是生成的硫化铁容易再氧化成活化形式的氧化铁。反应在常温和碱性条件下进行最顺利,温度超过 66.7°C ,以及在中性或酸性条件下(都会使氧化铁失去结晶水而难于再生。

理论上,每克氧化铁可与 $0.64 \text{ gH}_2\text{S}$ 反应,但在工厂操作中这个指标不会达到。在无氧加入下可达到上述指标的 $80\% \sim 85\%$ 。

氧化铁必须在碱性条件下操作,可以通过加入纯碱来保持一定的 pH 值。由于氧化铁必须保持水合形式,通常还要加水到氧化铁中,因而也便于加入纯碱。此外,为阻止氧化铁水合水的蒸发,操作温度不得超过 61.1°C 。

3. NCA 固体吸收法^[19]

该法是 Dow 化学公司提出的用于脱除 H_2S 的方法。NCA 固体含 $80\% \text{NaOH}$ 和 $20\% \text{Ca}(\text{OH})_2$ (均指质量百分比)。该法在脱除 H_2S 的同时,亦可除去气体中可能存在的高含量低分子量硫醇。过程的化学反应为:



NCA 固体法是非再生性的,因而与所脱除的

H_2S 相比,其化学品耗量相当高。反应后的固体周期性地用水从塔底冲洗出来。

4. 氧化锌法

氧化锌法用于气体精细脱硫的方法之一,可以脱除有机硫和无机硫,过程主要反应为:



当气体中有氢气存在时,其它一些有机硫化物先转化为硫化氢,再被氧化锌所吸收,反应方程式为:



由于氧化锌脱硫剂使用后一般不再生即废弃,因此此法只适于脱除微量硫,脱硫剂的用量应保证使用一年以上。当原料气中含硫量高时,应与湿法脱硫或其它干法脱硫配合使用。

5. 活性炭法^[12,13]

活性炭是常用的固体脱硫剂,可用来精制工业用原料气。据报导,脱除气体中硫化物所用的活性炭,需要一定的孔径。适于分离无机硫化物(H_2S)的活性炭,其微孔数量和大孔数量是大致相同的,平均孔径为 $8 \sim 20 \text{ nm}$ 。适于脱除有机硫化物(COS 、硫醇、硫醚、噻吩或 CS_2)的活性炭,其微孔的数量比大孔要多得多,平均孔径小于 6 nm ($2 \sim 4 \text{ nm}$)。一般说来,用活性炭吸附脱除硫化物时,活性炭中含有一定的水分,其吸附效果可改进。在实践中,这可用蒸气活化的方法来达到。

为了提高活性炭的脱硫能力,特别是脱除有机硫的能力,须将一般用的活性炭改性,常用的改性剂为金属氧化物及其盐,如 ZnO 、 CuO 、 CuSO_4 、 Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 等。

根据脱硫机理,可将活性炭法分为吸附法、氧化法和催化法三种。脱除硫化物后的活性炭是用 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 的过热水蒸气再生,活性炭在 150°C 以上开始再生放出硫化物。

6. 分子筛法^[5,17]

分子筛吸附剂已广泛应用于脱除气体中的 H_2S 。早在 1958 年,美国联合碳化物公司的 Linde 部门即开始积累关于从天然气脱除硫醇和其它杂质的资料。现在,美国已经有多个工业分子筛装置在运转。

碱金属铝硅酸盐晶体可用于天然气选择性脱除

H₂S 和其它硫化物。一般说来,天然气中的硫化物比气体其它组分具有更高的沸点和更大的极性。分子筛对极性分子的吸附选择性,对硫化物产生了高的容量。由于它对有机硫化物,同对硫化氢一样具有很大的化学亲和力,因此,分子筛不仅可以除去 H₂S,而且对 CS₂、硫醇等其它含硫化合物亦有较好的去除效率,处理后气体硫含量降至 0.4 ppm (0.53 mg/m³) 以下。

分子筛再生是用 200 ~ 300 °C 的蒸气,由于分子筛在 550 °C 或更高的温度下也是稳定的,而且再生完全,因此寿命很长。

7. 锰矿脱硫

天然锰矿含二氧化锰 90 % 左右,用于脱硫时先将四价的锰还原成二价的锰才具有脱硫活性,脱硫机理也是将有机硫转化为硫化氢,然后按以下方程式反应:



该反应是可逆的,温度升高会使反应逆向进行,适宜的操作温度为 400 °C 左右。在空速为 1 000 h⁻¹ 下此法对有机硫的脱除效率为 90 % ~ 95 %,当气体中的有机硫含量小于 200 mg/m³ 时,处理后气体含硫量小于 3 ppm (3.99 mg/m³)。被饱和后的锰矿脱硫剂一般要废弃。

8. 离子交换树脂法^[14]

采用离子交换树脂作吸着剂脱除工业气体中的污染物(如 H₂S、SO₂ 等)的可能性研究近年来引人注目。六十年代以来已经进行过一些实验研究,测定了一些离子交换树脂用于气体净化时的吸着速率和平衡特性。1972 年,Thompson 等对固定床吸着的研究指出,大网状离子交换树脂对 H₂S、SO₂ 等有很好的吸着能力。

大网状离子交换树脂 Amberlyst (XN - 1007 和 A - 27) 可以由气体混合物(含有甲烷和二氧化碳)中选择吸着 H₂S,其吸着容量为 0.6 ~ 0.7 毫克分子 H₂S/g。这种吸着容量可以在增压下进一步提高。

也有的实验指出,H₂S 最好的吸着剂是 OH⁻ 型聚胺阴离子交换剂,这种离子交换剂在低浓度 H₂S 的情况下产生很高的容量(约 2 毫克分子 H₂S/g),而且用 0.5N NaOH 洗涤能有效地再生。据报导,将含 COS 的烃流与 OH⁻ 型阴离子交换剂接触,可以从烃流中脱除 COS。当树脂为 COS 所饱和时,用 5 % ~ 15 % 乙醇胺的醇和水溶液处理,可以完全再生到原有的活性。

9. 电子束照射分解法^[5,16]

该法是针对工业废气处理而开发的,可将其中的 H₂S 和 CS₂ 通过以电子加速器为辐射源产生的电子束分解转化成 SO₂、SO₃ 和 COS 等毒性相对较小、较易脱除的物质。该法适合于污染物量较低的情况处理。在 H₂S 和 CS₂ 含量高的情况下,照射费用将相应增加。目前这一方法尚不成熟,进一步的实验正在计划中。

此外,微波技术也在含 H₂S 废气处理中得到应用。该法是利用微波能量激发等离子—化学反应将 H₂S 分解成 S 和 H₂,目前该项研究正在美国和俄国进行。

10. 膜分离法^[22,26]

70 年代开始,世界上许多国家对膜分离技术用于气体分离进行了工业试验。但迄今为止,利用这一技术对天然气进行处理的主要集中在美国、加拿大的几家公司。目前该技术主要用于分离天然气中的 CO₂,也已用于分离 H₂S,并获得了满意的效果。

采用半渗透性薄膜净化天然气,有其固有的优势。该技术方便灵活,能够适应各种操作条件的变化,如原料气流量增大或酸气浓度发生变化,都很容易通过对膜的适当调整获得同样较为理想的效果;处理费用相对较低,甚至额外增加设备都不会造成费用的大量增加。而采用传统工艺如胺法,就很难做到这些,而且费用也相当昂贵。膜分离技术用于分离大量的 H₂S 及 CO₂,具有很大潜力。此外采用膜分离法净化酸气,装置能耗也可大幅度下降,在设备投资上也比胺法要低一些。而且,该法对环境影响少。

尽管膜分离技术有其内在优点,但至今尚未在工业上广泛应用。主要原因是复杂的制膜工艺使得膜系统造价昂贵,以及在工业条件下,膜的性能不够稳定。目前,这一技术尚无法在任何情况下使天然气的纯度达到管输标准,因而还需以传统处理技术作为最终的净化步骤。

11. 生化脱硫法^[21,24,25]

利用细菌在光的作用下处理酸气(H₂S + CO₂),使之转化为单质硫和碳水化合物,是近些年来人们在探索的新兴方法。目前人们所试验的细菌有嗜硫代硫酸盐绿菌、白硫菌、丝硫菌等。

在这一过程中,可以认为 H₂S 起着类似于绿色植物合成中水的作用,它成为固定无机碳的供氢体,硫为微生物排出。某些试验的 H₂S 脱除率可达 100 %。目前,该法离工业化尚远,还有许多研究工作需要进行。

此外,利用某些细菌的特性,人们还开发了用于对处理过酸性气体的溶液进行再生的 Bio - SR 法。

这项研究还在进行中。

发 展 趋 势

可以预计,日益严格的环境法规的颁布实施将使得高效、无污染、资源化成为脱硫工艺发展的主流。就目前的干法和湿法两大脱硫工艺而言,前者主要适于气体精细脱硫,其硫容量相对较低,脱硫剂大多不能再生,需要废弃;后者能够适应较高负荷的脱硫要求,应用面较宽,其中尤以液相氧化法的优点较为突出。就目前已经工业化的液相氧化法来看,砷基工艺已基本不再使用;钒基工艺由于使用含钒洗液,也将会受到环保法规的限制;PDS脱硫技术由于所用催化剂PDS需要合成,脱硫成本相应要高。较有发展前途的脱硫工艺将是铁基工艺,但目前这类方法在溶液稳定性、副反应控制以及再生等方面尚存在问题,虽然可采用向溶液中加入各种添加剂的办法加以弥补,但洗液组成复杂又使副反应难以得到较好控制,也不易再生完全。寻找稳定性好、组成相对简单且脱硫效率高的氧化—还原脱硫洗液是液相氧化法发展的一个突出热点。目前,这方面的研究开发已受到了人们的重视。从我国国情出发,利用丰产元素钨钼制取的杂多化合物能够同时进行脱硫制硫,与铁法相比,该工艺廉价、高效、易于再生且脱硫剂硫容量高,有可能成为液相氧化法脱硫工艺中一个值得重视的发展方向。

参 考 文 献

- [美]马道克斯 R N 著,朱利凯、陈赓良、王开岳译,张铁生审校. 气体与液体脱硫. 见:天然气预处理和加工(第四卷),北京:石油工业出版社,1990
- Benson H E, Field J H. A modification to hot potassium carbonate process. *Petroleum Refiner*, 1960;39(4):127
- Kohl A L, Riesenfeld F C. *Gas Purification* (Fourth Edition). Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1985
- Swaim C D. Gas sweetening processes of the 1960's. *Hydroc Proc*, 1970;49(3):127
- 国外气体脱硫新技术. 重庆:科学技术文献出版社重庆分社,1981
- Klein J P, Mij N V. Developments in sulfinol and adip processes increase uses. *Oil & Gas Int*, 1970;10(9):109
- Dalrymple D A *et al*. An overview of liquid redox sulfur recovery. *Chem Eng Prog*, 1989;85(3):43
- 张剑锋. 液相氧化法脱硫工艺的现状与发展. *石油与天然气化工*, 1992;21(3):142
- Cabodi A J, Van H R, Hardison L C. First commercial test is successful for catalytic hydrogen sulfide oxidation process. *Oil & Gas J*, 1982;80(27):107
- Hardison L C. Go from H_2S to S in one unit. *Hydroc Proc*, 1985;64(4):70
- Gbar B G. Sulfur recovery technology. *Energy Process*, 1986;6(2):71
- 西德专利, No. 1185762, 1968 - 02 - 22
- 美国专利, No. 3416293, 1968 - 12 - 17
- Vaidyanathan A S, Youngquist G R. Sorption of sulfur dioxide, hydrogen sulfide and nitrogen dioxide by ion - exchange resins, IEC, Product Research & Development, 1973;12(4):288
- 王睿, 石冈, 魏伟胜, 鲍晓军. 杂多酸脱除硫化氢过程的理论分析与实验研究. 见:第九届全国化学工程科技报告会论文集, 青岛, 1998:424
- Kawamura S Aoki, Kawakami W, Hashimoto S, Machi S. Treatment of exhausted gases by irradiation, Proc. Symp, on the Use of High Level Rad. in Waste Treatment, 621, SM 194/707, Wien: IAEA(1975)
- Gustafson K J, Healey M M. Removal hydrogen sulfide from nature gas/ carbon dioxide mixtures with molecular sieves. Proc of the Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, 1968
- Franckowiak S, Nitschke E. Estasolvan: New gas treating process. *Hydroc Proc*, 1970;49(5):145
- Yun - Chung Sun, Packed beds for best sulfur removal. *Hydroc Proc*, 1980;59(10):99
- Wilson B M, Newell R D. H_2S removal by Stretford process. *Chem Eng Prog*, 1984;80(10):40
- Haggin J. Bacterium may clean industrial gas streams. *Chem. Eng. News*, 1982;60(19):48
- Schell W J, Houston C D. Spiral - wound permeators for purification and recovery. *Chem. Eng. Prog*, 1982;78(10):33
- 毛晓青, 刘继红, 杨树卿. PDS 脱硫技术 - 液相催化氧化法脱硫的最新发展. *石油与天然气化工*, 1993;2
- 戴人利. 细菌脱硫. *石油炼制译丛*, 1989;(2):20
- Cork D J. Acid waste gas bioconversion - an alternate to the Claus desulfurization process. *Dev Ind Microbiol*, 1982;23:379
- 龙晓达, 龙玲. 膜分离技术在天然气净化中的应用现状. *天然气工业*, 1993;13(1):100
- 鲍晓军, 魏伟胜, 王贤清. 天然气脱硫制硫新工艺. 见:第七届全国化学工程报告会论文集, 北京, 1994:596
- Wang rui, Shi gang, Wei wei - sheng, Bao xiao - jun. Applicability and effectiveness of hydrogen sulfide removal using heteropoly acids as absorbent. Proceedings of the 2th China - Korea Conference on Separation Science and Technology, Qingdao, 1998:180

(收稿日期 1998 - 09 - 25 编辑 王瑞兰)

SUBJECT HEADINGS :Layered reservoir , Gas well , Gas lift , Drainage gas recovery , Technology , Separate layer recovery

He Zunyi 's introduction : See v. 17 , no. 2 , 1997. Add : Zhongshan Main Road , Guanghai , Sichuan (618300) , China Tel : (0838) 5100000

.....

HYDRAULIC CALCULATION OF NATURAL GAS VENT LINE

Ye Xueli (Survey and Design Research Institute , SPA) . *NATUR. GAS IND.* v. 19 , no. 3 , pp. 77 ~ 81 , 5/ 25/ 99. (ISSN 1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT : The hydraulic calculation of vent line is an interesting but difficult problem in natural gas gathering engineering design. High-pressure gas venting through pipeline belongs to unsteady flow , undergoing three flow states i. e. choked flow (supercritical flow) , critical flow and subcritical flow. The influence of the vent line property on gas flow is maximum and the action of its frictional resistance can't be ignored. According to the basic theory of engineering fluid mechanics and in combination with an actual engineering project , a new solving process is proposed , i. e. , on the basis of Fanno Equation expressing one-dimensional flow of the compressible fluid with frictional insulation , the transient gas venting amount may be acquired and the accumulative venting time can be achieved by numerical integration. Solution by computer program is quick and accurate and the results calculated is satisfied with the requirements of the engineering.

SUBJECT HEADINGS : Natural gas , Pipe line , Flow property , Calculation method

Ye Xueli 's introduction : See v. 15 , no. 3 , 1995. Add : No. 28 , Back Xiaoguanmiao Street , Chengdu , Sichuan (610017) , China Tel : (028) 6014430

.....

A STUDY OF THE ON-LINE MEASUREMENT ON DIAGONAL PULLING WIRE ROPE TENSION OF AERIAL CROSSING GAS PIPELINE BRIDGE OVER THE FUJIANG RIVER

Yao Jiafei , Xue Dajin , Yue Qi and Zhang Haihui (College of Mechanical and Electrical Engineering ,

Chongqing University of Architectural Engineering) and Zhao Tingfu , Zhao Shannan and Xiao Jinxue (Oil-field Construction Company , SPA) . *NATUR. GAS IND.* v. 19 , no. 3 , pp. 81 ~ 83 , 5/ 25/ 99. (ISSN 1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT : In the gas pipeline aerial crossing engineering by use of diagonal pulling wire ropes , it is difficult to accurately calculate and measure the wire rope tension because the tension (stress) producing in wire rope is very complicated. It is not ideal to adopt the wire rope ergograph , handheld deformeter and the magnetic circuit method applying an expensive device because of their shortcomings , the wire rope tension on-line measurement instrument , however , may provide an effective measuring technique for the wire rope structural engineering. An on-line measurement on the diagonal pulling wire rope tension of aerial crossing gas pipeline bridge over the Fujiang River was carried out by means of the wire rope tension on-line measuring instrument (GL-) and the pipeline bridge wire rope tension was adjusted according to the measuring results. Through practicing in field it is shown that such an instrument is high accurate lightweight and easy to be used and maintained , being able to be widely adopted in the wire rope structural engineering.

SUBJECT HEADINGS : Jiangyou , Natural gas , Pipeline aerial crossing , Tension , Measuring instrument , Research

Yao Jiafei (associate professor) , born in 1956 , graduated from the Chongqing University of Architectural Engineering in 1982. Now he is vice-director of the College of Mechanical and Electrical Engineering of the university. Add : Shapingba , Chongqing (400045) , China Tel : (023) 65120816

.....

METHODS OF REMOVING HYDROGEN SULFIDE FROM INDUSTRIAL GAS—PRESENT SITUATION AND PROSPECTS

Wang Rui , Shi Gang , Wei Weisheng and Bao Xiaojun (University of Petroleum , Beijing) . *NATUR. GAS IND.* v. 19 , no. 3 , pp. 84 ~ 90 , 5/ 25/ 99. (ISSN 1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT : H_2S is a harmful impurity in the industrial gases as the natural gas , coke-oven gas and semiwater gas. It can not only cause the pipeline and equipment to be corroded so as to influence the follow-up processing (as leading to catalyst poisoning) but also seriously threaten the personal safety , belonging to one of the environmental pollution sources which must be controlled. Up to now , the desulfurizing technology is composed of the dry process and wet pro-

cess, the former is suitable for treating the low sulfurous gas in general and most of the desulfurizers used for the dry process can't be regenerated; the desulfurization load by the latter is high in comparison with the former. The wet process includes the adsorption method and wet oxidization method. Although the chemical adsorption method (being mainly hydramine adsorption) was adopted in industry long ago, the method is only to make the H_2S in gas be concentrated essentially, a further treatment being needed; and there are some operating difficulties as the corrosion, solution degradation and foaming, etc., in the method. The wet oxidization method with high effectiveness, however, may make the H_2S be transformed into element sulfur in one step, being the developing trend of the desulfurization technology at present. According to the existing situation, the iron-base technology has a great future, but the outstanding focus of developing the wet oxidization method is still to look for a new desulfurizer which is of low price, high effectiveness, simple composition and good stability, being easy to be regenerated.

SUBJECT HEADINGS: Industry, Gas, Hydrogen sulfide corrosion, Desulfurization, Method, Technology, Developing trend

Wang Rui, born in 1968, received his Doctor's Degree from the Dalian University of Science and Engineering in 1996. Now he is a postdoctoral student in the University of Petroleum (Beijing). Add: Changping, Beijing (102200), China Tel: (010) 69745566-3569

.....

APPLICATION OF JOULE-THOMSON THROTTLE TO NGL RECOVERY

Wen Xiangnan (Sichuan Air Separation Plant (Group) Co., Ltd.). *NATURAL GAS IND.*

v. 19, no. 3, pp. 91 ~ 93, 5/25/99. (ISSN 1000 - 0976; In Chinese)

ABSTRACT: The Joule-Thomson throttle has been applied in oil and gas production for many years. Its effect is to get a low temperature necessary for raising effectiveness by a suitable heat exchange and large pressure difference by means of the adiabatic expansion generated by the gas passing through a choke valve from high pressure to low pressure. Because it is an adiabatic process, it needs more energy in comparison with the isentropic expansion for a certain recovery. As contrasted with the external refrigerating process 'being accepted and rejected by the applied expander, the Joule-Thomson throttle process shows more advantages, as low but greatly-fluctuated unstripped gas flow, limited ethane recovery and simple operation, than the expander process. Finally, the basic principle of the Joule-Thomson throttle is introduced and its application to NGL recovery is summarized in the paper.

SUBJECT HEADINGS: Throttle, Thermodynamics, Mechanism, Technological process, Light hydrocarbon recovery, Application

Wen Xiangnan (senior engineer), born in 1963, graduated in heat transfer, mass transfer and fluid dynamics from the Department of Power and Machine Engineering, the Shanghai College of Machine Engineering, in 1984. Currently he is engaged in the design works of the gas separation and liquefaction equipment in the Engineering Department of the Sichuan Air Separation Plant (Group) Co., Ltd. He has published several articles in the periodicals as *Natural Gas Industry*, etc. Add: Jianyang, Sichuan (641400), China Tel: (0832) 722422-6364

（ 翻 译 刘方槐
英文编辑 蒋静萍 ）