

综述

天然气中菲醌法脱硫的探讨

曹登祥 张玉梅 臧子璇

(城建系)

摘要 本文从目前国内外天然气脱硫工艺繁多的现状中,提出一种当今世界正处在研究和试运转效果良好的菲醌法脱硫新工艺。并以大量的实验和试生产数据来阐明其工艺特点、脱硫机理及工艺流程。针对脱硫反应的关键,对其脱硫剂的化学稳定性进行试验和分析,提出了提高脱硫剂稳定性、脱硫效率、硫回收率的措施,供从事燃气净化技术的研究和管理工程技术人员以借鉴。

关键词 脱硫,菲醌法,天然气,脱硫剂

天然气是城市燃气最理想的气源。它具有发热值高(一般为 $(3.35\sim 3.55)\times 10^4\text{kJ}/\text{Nm}^3$)、开采投资少、成本低、新建气井快等特点。当今世界上城市燃气工业发展迅速,主要是依靠天然气,但天然气仍含有少量杂质,其中以硫化物最为有害。故城市燃气中对硫化物如 H_2S 、 COS 、 R-SH 、 CS_2 等都有一定要求,以免在输送过程中腐蚀设备和管道,以及燃烧时生成有害气体 SO_2 等污染环境。因此,天然气脱硫技术越来越被人们所重视。至今国内外天然气脱硫工艺繁多,但就如何选择脱硫工艺以达到最佳的经济效益、环境效益和社会综合效益,还须进行认真的研究。下面,我们就当今世界上值得开发和推广的菲醌法天然气脱硫新工艺进行探讨。

1 菲醌法脱硫的特点

菲醌二磷酸盐法脱硫,简称菲醌法脱硫,常用PDA法表示。它是一种湿式氧化脱硫方法。由于PDA氧化电位高($E^\circ = 0.533\text{V}$),在脱硫中,当硫容略比PDA化学当量高时,基本上都可转化为还原态PDA。即能迅速地按化学计量定向定量地使 H_2S 氧化为单体硫,说明PDA法脱硫与常用的醇胺法(MEA、DEA及GEA),环丁砜法、葱醌法(ADA)等相比较,PDA法具有既可单组分脱硫,又可多组分脱硫。而且在脱硫中具有副反应少、脱硫效率高、硫回收率高、硫容的调节范围宽、脱硫剂易获得、成本低等优点,如表1~3所

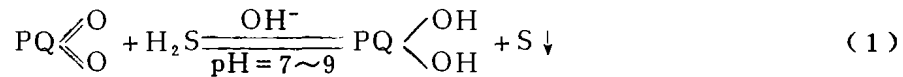
本文于1990年11月19日收到。

示。目前,此法在国外已有工业装置运转,国内还处在研究实验阶段,仅只在化工尾气脱硫进行过中试,已取得令人满意的成果。

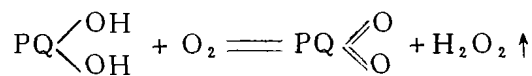
2 菲醌法脱硫机理及工艺流程

菲醌法脱硫剂,一般是菲醌二磷酸钠盐。在脱硫中,脱硫剂(PDA)的氧化态和还原态分别用 $PQ \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ 和 $PQ \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ 表示。菲醌法脱除天然气中 H_2S 的主要反应是:

(1) 天然气中的 H_2S 被氧化态PDA吸收而脱除



(2) 还原态PDA被空气中的氧气氧化而得以再生



菲醌法脱硫及其单体硫的回收工艺流程如图1所示。从图中可看出其工艺流程与改良ADA相类似,如果将ADA法脱硫改为PDA法脱硫,只需更换脱硫剂和改变操作参数即可实现。

3 菲醌法脱硫过程的分析

从国外已运行装置的生产数据和国内化工尾气脱硫的中试数据以及实验室试验数据中可以得出:

表1 硫容低于及等于脱硫剂化学当量脱硫试验

实验 编号	原料气 H_2S mg	脱硫后脱硫液组成				尾气中 H_2S mg	硫容 /脱硫剂 mgN	脱硫效率 %	硫回收率 %
		单体硫以 H_2S 计 mg	脱硫后还 原物以 H_2S 计 mg	总还原硫 以 H_2S 计 mg	PDA mgN				
88-1-1	1.155	19.55	3.16	1.42煮沸	2.828	0.02	0.409	99.9	99.64
88-1-2	1.33	21.57	3.81	1.74煮沸	2.828	0.15	0.470	99.34	96.04
88-2-1	2.714	44.94	15.31	0.221	2.828	1.18	0.959	97.44	99.51
88-2-2	2.769	46.54	4.11	0.48	2.828	0.06	0.979	99.87	98.98
88-2-3	2.479	40.69	14.45	1.40	2.828	0.058	0.876	99.86	96.67
88-5-1	2.501	42.29	10.40	0.22	2.828	0.00	0.884	100.0	99.48
88-6-1	2.154	35.81	8.16	0.046	2.828	0.81	0.762	97.79	99.87
88-6-2	2.329	39.42	7.91	0.036	2.828	0.13	0.823	99.67	99.91

(1) PDA是良好的脱硫剂,既可单组分脱硫,又可多组分脱硫,这是因为它除了具有氧化电位高、氧化速度快、所得单体硫颗粒大、易过滤、脱硫效率高及单体硫回收率高等优点

表 2 几种脱硫法脱硫药剂费用比较

药剂名称	单价 元/公斤	非酞法		改良ADA法		氨水液相催化法		氧化煤法		栲胶法		茶灰法	
		单耗 公斤/吨硫	总价 元	单耗 公斤/吨硫	总价 元	单耗 公斤/吨硫	总价 元	单耗 公斤/吨硫	总价 元	单耗 公斤/吨硫	总价 元	单耗 公斤/吨硫	总价 元
氨	0.40					3537.7	1415.08						
碳酸钠	0.20	8.91	1.78	657.7	131.54			470.8	94.16	585.37	117.07	605.95	121.19
对苯二酚	13.00					8.844	114.97						
ADA	28.00			5.426	151.93								
Na ₂ VO ₃ (V ₂ O ₅)	26.00 (30.00)			(3.837)	115.11								
酒石酸钾钠	5.30			6.85	36.31								
栲胶	1.60									16.26	26.02		
氧化煤	5.20							26.86	139.67				
非酞(PDA)	20.00	1.54	30.78										
茶灰	0.14											61.98	8.68
合计			32.56		434.89		1530.05		349.04		379.85		262.21
数据来源			温州市工交所	济南化肥厂	丹阳化肥厂	开化化肥厂	开化化肥厂	柳州化肥厂	开化化肥厂	开化化肥厂			

注 (1) 非酞法二磺食盐脱硫是温州市工交所试验数据, 脱硫液PDA6.7g/l(即0.0377N), 脱硫效率为99.87%, 硫回收率为99%。

(2) 各法半水气含量为1~3g/m³。

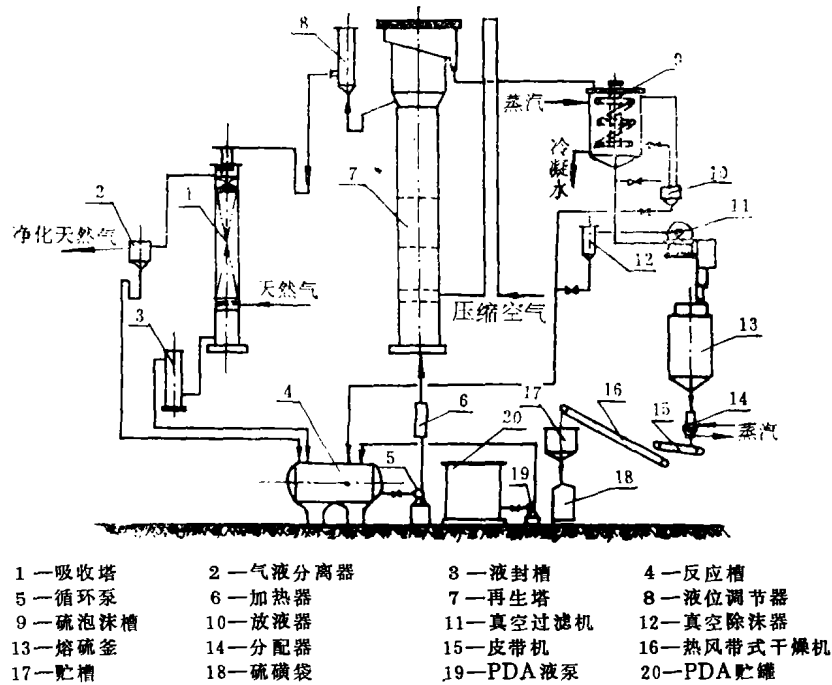
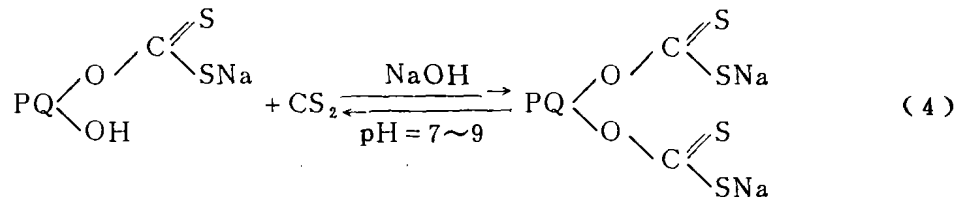
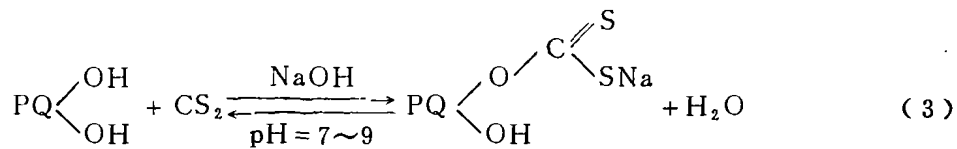


图1 天然气PDA法脱硫工艺流程

外，硫容也比较高，而且硫容的调节范围宽。当其硫容略高于PDA化学当量时，脱硫效率>99%，单体硫回收率>98%。

(2) PDA脱硫剂的稳定性取决于溶液的pH值和温度及天然气的组分。一般来讲，PDA在pH=7~9和20~42℃的溶液中都是稳定的，如表4~5的试验数据就可说明这一点。反之，PDA在浓度高(pH>9)和温度>42℃的溶液中，化学稳定性较差。另外，天然气的组分对PDA的稳定性有较大影响，如天然气中含有CS₂时，对PDA的还原态物质产生如下化学反应：



由于反应结果生成了一种稳定的化合物，而引起脱硫液中PDA的浓度下降，使其PDA的寿命缩短，故一般对于组分含有CS₂和苯胺的气体脱硫不能用单组分的PDA脱硫剂。

(3) 还原态PDA的再生过程中要产生H₂O₂，如果PDA长期与H₂O₂接触，对非醌本身是不利的，如表6所示。在pH<3的溶液中，H₂O₂能使非醌转变为联苯酸而分解。但随着溶液pH值的增高而这反应显得不那么明显。这又进一步说明了PDA单组分作为脱硫剂使

表 3 各种脱硫法的副反应生成率与硫回收率的对比

脱硫方法	氨水液相催化法	改良ADA法	栲胶法	氧化煤法	茶末法	菲醌法(PDA)
副反应生成率(%)	38.4	<6	8	6~7	7	1
硫回收率(%)	75~80	~94	85~95	90~95	90~95	99
硫磺纯度(%)	95~99	>98	98.5	>97	~99.5	100

表 4 PDA自身稳定性试验

实验号	PDA 溶液的组成	测定的吸光度 A						备注
		开始	二天后	三天后	四天后	五天后	十天后	
1	PDA 0.05N Na ₂ CO ₃ 0.2N NaHCO ₃ 0.6N pH 8.9	0.474	0.463	0.454	0.485	0.467		常温下密封静置
2	PDA 0.05N Na ₂ B ₄ O ₇ 0.1N PM 0.1N pH 9.0	0.500	0.492	0.500		0.453	0.435	同上
3	PDA 0.05N PM 0.1N Fe 1.5N Na ₂ B ₄ O ₇ 0.1N pH 9.0	0.500	0.492	0.455		0.423	0.423	同上
4	PDA 0.05N Na ₂ B ₄ O ₇ 0.1N } pH 9.2	0.420			0.455			头两天在常温下, 后两天在38℃
5	PDA 0.05N Na ₂ B ₄ O ₇ 0.1N PM 0.1N pH 9.0	0.500	0.438	0.460	0.460	0.445	0.460	在42℃水浴中静置
6	ADA 0.05N, 酒石酸钾钠 0.2N, V ⁵⁺ 0.05M 硼砂 0.1N pH=9.0	0.800	0.780	0.820	0.770	0.780	0.776	同上

用时, 其化学稳定性是要受影响的。

(4) 从表 1~6 中的大量试验和生产数据中看出, 脱硫过程中随着副反应增长率的增加, 而脱硫效率和硫回收率均降低, 以及脱硫所耗药剂费用增加。为了说明脱硫效率、硫回收率之间的关系, 我们对 PDA、ADA 脱硫与空白(缓冲溶液)试验进行对比。从试验中可以看到: PDA 溶液呈不透明, 且有大量单体硫析出; ADA 溶液仅有浑浊现象; 空白试验溶液一直保持无色透明。这说明 PDA 脱硫有大量单体硫生成, 而 ADA 脱硫仅有少量单体硫生成, 空白试验根本无单体硫生成。如果把 PDA、ADA 脱硫液经过滤的滤液同样放置一段时间, 发现 PDA 滤液发生大量浑浊, 但经振荡后很快变为透明, 恢复到脱硫前原来的酒红色; ADA 滤液在空气中放置 16 小时后就有单体硫生成; 空白试验液一直无变化, 且一直有较浓的 H₂S 臭味。这说明当硫容大于脱硫剂化学当量时, 虽经脱硫过滤, 溶液中仍有 HS⁻ 存在, 还原态 PDA (PQ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$)、ADA (AQ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$) 与空气接触被氧化而产生 H₂O₂。

若无变价的低价金属离子存在, H₂O₂ 可与 HS⁻、S²⁻ 等离子作用而发生下列复杂的副反应:

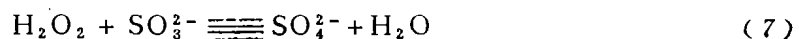
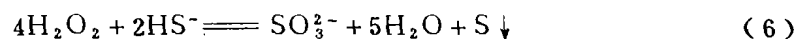


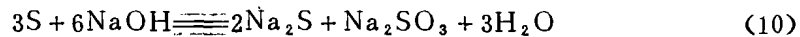
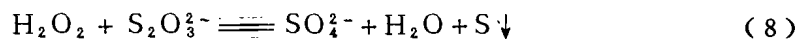
表5 CS₂及苯胺对PDA的稳定性试验

实验号	溶液组成及 pH	影响物质	测定的吸光度 A						备注
			开始	二天后	三天后	四天后	五天后	十天后	
88-7-1	PDA 0.05N PM 0.1N 硼砂 0.1N pH 9.0	自身	0.500	0.438	0.460	0.460	0.445	0.460	在42℃试验溶液透明无沉淀
88-7-2	PDA 0.05N PM 0.1N 硼砂 0.1N pH 9.0	CS ₂	0.500	0.255	0.200	0.200	0.200	0.210	在42℃试验溶液有黄色沉淀
88-8-1	PDA 0.05N 硼砂 0.1N pH 9.0	CS ₂	0.535	0.480	0.330	0.370	0.08		在42℃试验有浅黄色沉淀
89-1-1	PDA 0.05N Na ₂ CO ₃ 0.2N NaHCO ₃ 0.6N pH 8.9	CS ₂	0.475	0.485	0.504	0.550	0.350		在40℃试验有浅黄色沉淀
89-2-1	PDA 0.05 V ⁵⁺ 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N } pH 9.0	CS ₂	0.344	0.172	0.172	0.164	0.182	0.180	在42℃试验有浅黄色沉淀
89-2-2	PDA 0.05N V ⁵⁺ 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N } pH 9.0	CS ₂	0.344	0.183	0.173	0.165	0.220	0.186	在42℃试验有浅黄色沉淀
89-3-1	PDA 0.05N V ⁵⁺ 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N } pH 9.0	苯胺	0.344	0.136	0.125	0.115	0.123	0.100	在42℃试验有老黄色沉淀
89-5-1	ADA 0.05N V ⁵⁺ 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N } pH 9.0	自身	0.800	0.780	0.820	0.770	0.780	0.776	在42℃试验透明无沉淀
89-5-2	ADA 0.05N V ⁵⁺ 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N } pH 9.0	CS ₂	0.785	0.750	0.740	0.724	0.730	0.730	在42℃试验有浅黄色沉淀

表6 PDA及ADA对H₂O₂存在下的稳定性

实验序号	脱硫剂名称	试验操作过程	煮沸 (或加热) 时间	吸光度A的变化		
				最初时 A	最终时 A	破坏率 %
1	PDA	取脱硫液25ml, 加20%的HAC调节pH=3, 再加30% H ₂ O ₂ 液10ml	30分钟	2.125	0.175	92
2	PDA	取脱硫液25ml, 加H ₂ SO ₄ 调节pH=3, 再加30%的H ₂ O ₂ 液10ml	30分钟	2.125	0.145	93
3	PDA	取脱硫液25ml, 加20% NaOH 25ml; 再加30%的H ₂ O ₂ 液10ml	10分钟	1.225	0.08	93.5
4	PDA	取脱硫液25ml, 加水25ml, 再加H ₂ SO ₄ 调节pH=1~2, 并加30% H ₂ O ₂ 液10ml	20分钟	0.395	0.025	93.7
5	ADA	取脱硫液25ml, 加水25ml, 再加H ₂ SO ₄ 调节pH=1~2, 并加30% H ₂ O ₂ 液10ml	20分钟	1.50	0.384	74.4
6	PDA	取脱硫液25ml, 加入8% NaOH 25ml, 在90℃恒温加热	5.5小时	1.0	0.0175	98.25
7	ADA	取脱硫液25ml, 加入8% NaOH 25ml, 在90℃恒温加热	5.5小时	1.4	1.3	7.1

表中PDA代表菲醌二磺钠盐, ADA代表蒽醌二磺酸钠盐。



上述现象及其化学反应说明, 当其硫容比脱硫剂的化学当量高时, 脱硫剂的氧化电位高低对脱硫效率影响不大, 但对硫的回收率影响极大。这是因为氧化电位高的脱硫剂, 如PDA的 $E^\circ = 0.533\text{V}$, 在脱氧中, 几乎都能转化为还原态PDA (PQ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$)。因此, 在与空气

接触时, 很快把过剩的HS⁻都转化为S₂O₃²⁻、SO₃²⁻及SO₄²⁻, 无单体硫生成, 故硫回收率低。而ADA的氧化电位低($E^\circ = 0.154\text{V}$), 在脱硫中, 它仅能使一部分转化为还原态ADA

(AQ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$), 故不可能把过剩的HS⁻都转化为S₂O₃²⁻、SO₃²⁻及SO₄²⁻, 则留下一部分

单体硫, 硫回收率反而比氧化电位高的脱硫剂高。如果PDA脱硫剂为多组分, 并加上电位合适的变价金属离子V⁵⁺、Mn⁴⁺及Fe³⁺均能成倍地增加其硫容和明显地减少副反应, 进而达到提高脱硫率效和硫回收率的目的。

参 考 文 献

- 1 徐桂五. 菲醌法脱硫新工艺的研究. 煤气与热力, No.4~6 1984
- 2 William A. pryor. Mechanism of sulfur Reaction. New york, pp.142—142 1962
- 3 国外化工. 科学技术文献出版社重庆分社, No.1, pp.34—38 1978

- 4 В.И.Серасицянов ж рьяк. Химия, 30, pp.1958~1959 1957
- 5 姜圣阶等. 合成氨工艺学. 第二卷. 化学工业出版社, 1957, pp.51~76
- 6 曹登祥. 城市燃气的几种近代脱硫技术与评价. 重庆能源, №4, pp.25~29 1987
- 7 Ю.Ю.鲁利郁 (中译本). 化学工业者计算手册. 化学工业出版社, 1957

(编辑: 刘家凯)

STUDY OF DESULPHATION WITH PHENANTHRAQUINONE IN NATURAL GAS

Cao Denxiang Zhang Yumei Zang Zixuan

(Department of Urban Construction)

ABSTRACT Among so many technologies of the natural gas desulphation at home and abroad this paper presents a new desulphation technology with phenanthraquinone being studied and run well in its test production. The technological features are described with a great mass of data of experiments and test production. The desulphation mechanism and technological process are clarified. The chemistry stability of desulphation is tested and analysed in accord with the main process of desulphation chemistry reaction. The paper also presents the method to raise the stability of desulphurizer, efficiency of desulphation and rate of recovered sulphate.

KEY WORDS desulphation, phenanthraquinone, natural gas, desulphurizer