

天然气净化厂液相氧化硫磺回收工艺优化实验

韩曙光^{1*}, 刘 壮², 李永军², 陈 星²

(1. 天津市众天科技发展有限公司, 天津 300191; 2. 中石油长庆油田分公司, 陕西 靖边 718500)

摘要:某天然气净化厂采用液相氧化硫磺回收工艺净化天然气脱除尾气中的硫化氢, 随着天然气气质的变化, 出现因液相氧化硫磺回收装置酸气硫化氢含量超过设计值引起的尾气硫化氢超标、药剂消耗增大等问题。针对上述问题并结合液相氧化硫磺回收装置的特点, 对影响脱硫效果的主要因素进行了实验研究, 并结合现场实际运行情况提出了尾气循环回用的解决方案。

关键词:络合铁; 脱硫; 硫化氢; 空气量; 循环

中图分类号: TQ125

文献标志码: B

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0373-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.075

Optimization test of liquid-phase oxidation sulfur recovery process in a natural gas purification plant

HAN Shu-guang^{1*}, LIU Zhuang², LI Yong-jun², CHEN Xing²

(1. Tianjin Zhongtian Chem. Eng. Co., Ltd., Tianjin 300191, China;

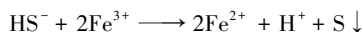
2. PetroChina Changqing Oilfield Company, Jingbian 718500, China)

Abstract: A natural gas purification plant recovers hydrogen sulfide from the desulfurization and decarbonization exhaust gases by liquid phase oxidation sulfur recovery process, and obtains a good desulfurization effect. However, with the change of natural gas composition in recent years, the content of hydrogen sulfide in acidic gas of the liquid phase oxidation sulfur recovery unit exceeds the designed value, which causes the problems of excessive hydrogen sulfide in tail gas and higher agent consumption. In view of these problems and in combination with the characteristics of the liquid-phase sulfur oxidation recovery unit, main factors affecting the desulfurization effect are experimentally studied, and a solution that recycles exhaust gas is proposed in combination with the actual operation in the field.

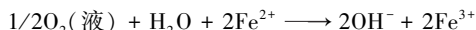
Key words: complex iron; desulfurization; hydrogen sulfide; air volume; circulation

络合铁湿法脱硫是一种脱硫效率高、对环境危害较小的环境友好型脱硫工艺^[1-2], 可以将尾气中的硫化氢含量脱除至 10 mg/L 以下且不产生废液。络合铁反应机理^[3-5]如下:

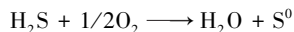
吸收反应:



再生反应:



总反应:



自 1976 年美利凯公司建立第一套络合铁湿法脱硫工艺以来, 世界范围内已有约 230 套络合铁

湿法脱硫装置被授权使用。长庆某气田天然气净化厂液相氧化硫磺回收装置原设计酸气处理量为 3 400 m³/h, 最大处理酸气浓度为 2.24% (体积分数, 后同, 约 32 g/m³)。该装置采用自循环工艺, 溶液在通入气体形成的密度差与特殊反应器结构设计的作用下在反应器内进行循环^[6-9]。装置自 2016 年建成以来运行情况良好, 但近年来由于气源的变化, 液相氧化硫磺回收装置酸气处理量基本不变而处理酸气硫化氢浓度增大, 超过装置设计值, 引起了尾气硫化氢含量超标和药剂消耗增大等问题。目前, 对于此类问题的研究主要集中于使用高硫容脱硫剂替换现有低硫容脱硫剂^[10-12], 而针对工艺改造的研究较少。因此, 本文从工艺角度考虑, 重点研究了酸气浓度、空气量、铁离子浓度及脱硫液循环量等因素对液相氧化硫磺回收装置脱硫效果与药剂消耗

收稿日期: 2022-04-12; 修回日期: 2022-06-20

作者简介: 韩曙光(1989-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为硫回收工艺优化与无机盐化工, 通讯联系人, hanshuguang001@163.com。

的影响,并提出了工艺改造方案。

1 实验

1.1 材料与仪器

本文中使用的脱硫液为某净化厂装置脱气区内取样,样品分析结果如表 1。

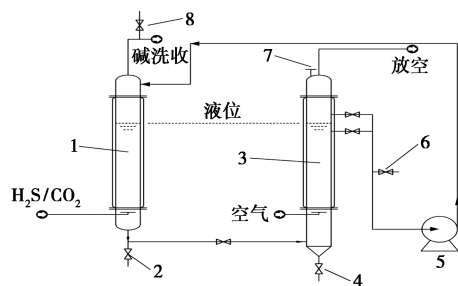
表 1 某净化厂脱气区样品分析结果

分析项目	分析结果
pH	8.52
氧化还原电势/mV	-124
密度/(g·mL ⁻¹)	1.098
铁离子/(mg·L ⁻¹)	456
悬浮硫/(g·mL ⁻¹)	3.205
硫代硫酸盐(以硫代硫酸钾计)/(g·mL ⁻¹)	70.52
亚硫酸盐(以亚硫酸钾计)/(g·mL ⁻¹)	1.33
HS ⁻ 与 S ²⁻ (以硫化钾计)/(g·mL ⁻¹)	10.91
硫酸盐(以硫酸钾计)/(g·mL ⁻¹)	27
总碱(以碳酸钾计)/(g·mL ⁻¹)	48.44
总 HCO ₃ ⁻ (以碳酸氢钾计)/(g·mL ⁻¹)	55.16
螯合剂(以 EDTA-2Na 计)/(mg·L ⁻¹)	438

YP3001B 电子天平,上海力辰邦西仪器科技有限公司;721 型可见光分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;pHS-25 数显式 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;SY-601 超级恒温水浴锅,天津市欧诺仪器仪表有限公司;SX-610 氧化还原电位仪,上海三信科技有限公司;硫化氢检测管,鹤壁市华诺电子科技有限公司;GC-2014C 型气相色谱仪,岛津企业管理(中国)有限公司。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。来自钢瓶的混合酸气从吸收塔底部进入吸收区,尾气进入处理装置。吸收



1—吸收塔;2—吸收塔排净、取样;3—再生塔;
4—再生塔排净、取样;5—循环泵;6—再生塔塔顶取样;
7—加料口;8—尾气取样

图 1 脱硫再生实验装置

塔与再生塔底部通过直管连通,吸收液从再生塔底部进入再生区。再生区底部通空气,再生后的脱硫液从再生塔上部经泵打入吸收塔塔顶,完成一次循环。

1.3 实验方法

1.3.1 基础实验条件

实验反应基础条件如表 2 所示。在表 2 的基础上,通过改变酸气硫化氢浓度、空气量、铁离子浓度和循环量的单因素实验考察各因素对脱硫效果的影响。

表 2 基础反应条件

项目	实验条件
反应时间/min	480
酸气流量/(mL·min ⁻¹)	200
硫化氢浓度/%	3
反应温度/°C	40
空气流量/(mL·min ⁻¹)	200
脱硫液循环量/(mL·min ⁻¹)	72

1.3.2 脱硫液穿透硫容的计算方法

脱硫液穿透硫容的定义为,尾气硫化氢 > 10 mg/L 时,单位体积脱硫液中累积的硫磺质量。计算公式如式(1):

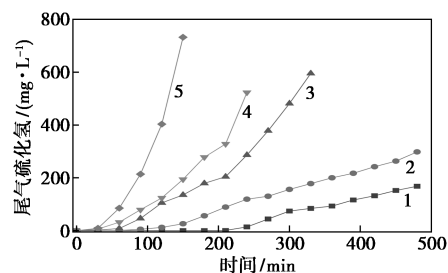
$$S = 32.06 \times c_0 \times V_0 \times T / V \quad (1)$$

式中: S 为脱硫液穿透硫容, g/L; c_0 为酸气硫化氢流量, mol/L; V_0 为酸气流量, L/min; T 为尾气硫化氢含量大于 10 mg/L 时脱硫系统运行时间, min; V 为脱硫液体积, L。

2 实验结果讨论

2.1 酸气硫化氢浓度对脱硫效果的影响

如图 2 所示,随着酸气中硫化氢浓度的增加,尾气硫化氢含量呈增加的趋势;且脱硫液的颜色也由红色向黑色转变。尾气硫化氢含量为 1% 与 2% 时,



1—1%; 2—2%; 3—3%; 4—4%; 5—5%

图 2 尾气硫化氢含量随酸气硫化氢浓度的变化

脱硫液呈正常的暗红色;酸气中硫化氢升高至3%时,反应结束时呈墨绿色;而酸气硫化氢含量增大至4%~5%时,脱硫液呈黑色。不同条件下硫容及反应结束后溶液中铁离子含量如表3所示。

表3 不同酸气浓度下穿透硫容及反应结束后铁离子浓度

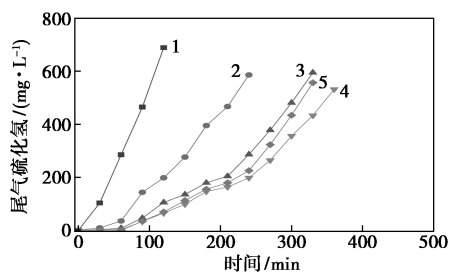
酸气硫化氢浓度/%	1	2	3	4	5
穿透硫容/(g·L ⁻¹)	2.9714	2.0571	1.1429	0.6857	0.3810
铁离子浓度/(mg·L ⁻¹)	432	421	395	303	256

酸气硫化氢由1%升高至5%,穿透硫容由2.9714 g/L降低至0.3810 g/L。而反应结束时,铁离子浓度随着酸气硫化氢浓度的升高快速降低,酸气硫化氢浓度为5%时,反应结束后铁离子浓度降低至256 mg/L。

从上述实验中可以看出,随着酸气中硫化氢浓度的升高,脱硫液的脱硫效果及硫容降低,在循环速率没有改变的情况下,导致单位体积脱硫液的硫化氢处理量成倍增大,因而引起脱硫液中HS⁻离子含量的升高^[13],使得脱硫液的吸收平衡左移,脱硫液对硫化氢的吸收速率降低,引起脱硫液脱硫效果的下降。同时由于大量HS⁻的存在,导致HS⁻电离为S²⁻的平衡右移,与脱硫液中被还原的Fe²⁺结合生成FeS沉淀^[14],从而引起脱硫液中铁离子浓度的降低及脱硫液由正常的暗红色向墨绿色至黑色的转变。

2.2 空气量对脱硫效果的影响

由图3可以看出,当空气量为0时,尾气硫化氢含量迅速升高,在12 min时尾气硫化氢含量超过10 mg/L,脱硫液变黑。而随着空气量的增大(100~400 mL/min),尾气硫化氢超过10 mg/L的时间分别延长至36、65、74、69 min。当没有空气或空气量较低时,脱硫液中的Fe²⁺无法再生或再生效果较差^[6],进而引起脱硫液中Fe²⁺含量的升高,并与脱



1—0;2—100 mL/min;3—200 mL/min;4—300 mL/min;
5—400 mL/min

图3 不同空气量下尾气硫化氢含量变化趋势

硫液中的HS⁻反应生成FeS沉淀,导致脱硫液发黑。而空气量过大时会引起Fe²⁺再生效果的降低,增大副反应几率,降低溶液脱硫效果^[15]。硫容及实验结束后铁离子含量如表4所示。

表4 不同空气量下穿透硫容及反应结束后铁离子浓度

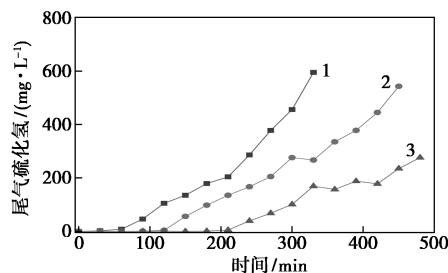
空气量/(mL·min ⁻¹)	0	100	200	300	400
穿透硫容/(g·L ⁻¹)	0.6857	2.0571	3.7143	4.2286	3.9429
铁离子浓度/(mg·L ⁻¹)	213	295	395	412	402

当空气量为0时硫容仅有0.6857 g/L,提高空气量后硫容迅速增大。空气量由100 mL/min升高至300 mL/min时,硫容增大了2.06倍。增大空气量能够增加脱硫液中溶解氧的浓度^[10],使得脱硫液中更多的Fe²⁺被氧化为Fe³⁺,从而降低脱硫液中Fe²⁺浓度,减少FeS形成的概率,这也减少了药剂的损失。从表4中也可以看出,随着空气量的增大(0~300 mL/min),反应结束时铁离子浓度由213 mg/L增大至412 mg/L。

从上述实验中可以看出,提高空气量可在一定程度内改善脱硫效果,减少药剂损失。在现场对增大空气量带来的改善进行了初步研究,结果表明,空气量的提高可降低尾气硫化氢含量,减少药剂损失,但并未彻底解决上述问题,现场仍出现硫化氢超标和脱硫液产品发黑引起药剂损失的问题。一方面,由于现场风机功率的限制,无法进一步增大空气量;另一方面,空气量的增大会引起脱硫液的严重发泡,因而限制了提高空气量解决上述问题的适用范围。

2.3 铁离子浓度对脱硫效果的影响

如图4所示,随着铁离子浓度由456 mg/L升高至1489 mg/L,脱硫效率呈明显的增大趋势。在铁离子浓度增大至1045 mg/L时,反应进行至126 min时尾气硫化氢超过10 mg/L;继续增大铁离子浓度至1489 mg/L,尾气硫化氢超过10 mg/L时反应已经进行了213 min。铁离子浓度增大使得脱硫液能够提供更多的Fe³⁺参与到与H₂S的反应中,



1—456 mg/L;2—1045 mg/L;3—1489 mg/L

图4 铁离子浓度对脱硫效果的影响

从而提高脱硫液的脱硫效率。硫容及反应后铁离子浓度如表 5 所示。

表 5 不同铁离子浓度下穿透硫容及反应结束后铁离子浓度

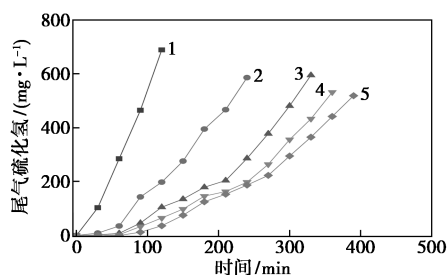
铁离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	456	1045	1489
穿透硫容/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.7143	7.2	12.1714
铁离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	395	994	1446
铁离子浓度减少量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	61	89	103
铁离子损失率/%	13.37	8.52	6.92

从表 5 可以看出,脱硫液中铁离子浓度从 456 mg/L 增大至 1 489 mg/L 时,硫容增大了 3.28 倍,提高铁离子浓度可以有效提高脱硫液的脱硫效率。但从铁离子变化来看,铁离子浓度升高,铁离子损失率虽然由 13.37% 降低至 6.92%,但其损失量却由 61 mg/L 增大至 103 mg/L ,即脱硫液中铁离子浓度升高可降低铁离子损失率,但铁离子损失量却呈升高的趋势。

在实际运行中,可通过提高铁离子浓度的方式提高脱硫效率,但代价是药剂消耗增加。脱硫液中铁离子浓度的升高会增大开车时一次性成本的投入,在运行中,铁离子的消耗量也会增大,且由于硫磺产品中会夹带一定量的脱硫液,脱硫液中铁离子浓度越高,这部分的损失会成倍增大,因而提高铁离子浓度的方案在实际应用中的局限性较大。

2.4 循环量对脱硫效果的影响

脱硫液循环量对脱硫效果的影响如图 5 所示。当无循环时,尾气硫化氢在 8 min 就已经超过 10 mg/L 并迅速上升,脱硫液颜色变黑。而随着循环量的升高,脱硫液的脱硫效果呈明显的增加趋势。当循环量分别为 36、72、108、154 mL/min 时,尾气硫化氢含量超过 10 mg/L 时的时间分别为 35、65、85、112 min。硫容及反应结束时脱硫液铁离子浓度如表 6 所示。



1—0; 2—36 mL/min ; 3—72 mL/min ; 4—108 mL/min ; 5—154 mL/min

图 5 循环量对脱硫效果的影响

表 6 不同循环量下穿透硫容及反应结束后铁离子浓度

循环量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0	36	72	108	154
穿透硫容/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.4571	2	3.7143	4.8571	6.4
铁离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	187	267	395	409	417

随着循环量的增大,脱硫液的穿透硫容呈增大的趋势。当溶液无循环时,其穿透硫容仅为 0.457 1 g/L ;而当循环量增大至 154 mL/min 时,其硫容增大至 6.4 g/L ,增大了 14 倍。提高脱硫液的循环量相当于降低了单位体积脱硫液硫化氢的处理量,再生的脱硫液能够通过液相循环迅速补充至吸收器,而吸收了硫化氢的含有较多 Fe^{2+} 的脱硫液也能够被迅速转移至氧化器内再氧化。增大循环量,反应结束时脱硫液中的铁离子含量也随之增大,即铁离子转化为 FeS 而损失的量减少,可有效降低药剂的消耗。

从上述研究可以看出,增大循环量能够同时满足提高脱硫效率和降低药剂消耗的目的。

3 提高循环量工艺方案的确定

某净化厂酸气脱硫采用自循环工艺,反应器内脱硫液的循环量由酸气与空气量共同决定^[16],而引起尾气硫化氢超标及消耗增大的原因是酸气量降低而酸气硫化氢含量超过设计值,因而可通过增大酸气气量的方式加以改善,一方面可以提高系统脱硫液循环量,另一方面可将酸气中硫化氢浓度降低至设计范围内。

增大酸气量、降低酸气浓度可通过向酸气中通入气体的方式进行,根据现场条件,可选择的气体有 3 种,分别为氮气、空气及酸气脱硫尾气。通入 3 种气体的方案对比见表 7。

表 7 不同气体通入的方案对比

气体	氮气	空气	酸气脱硫尾气
设备要求	工厂氮气,无设备要求	空气增压机	酸气增压机
对脱硫装置影响	无影响	副盐产率增大	无影响
对尾气处理设备影响	增大火炬负荷	增大火炬负荷	无影响
运行成本	较高	较低	较低
操作性	可行	氧气与可燃气混合,有爆炸风险	可行

从上述对比中可以发现,相对于向酸气中通入

空气的方案,通入氮气或酸性气尾气的方案更为安全可靠。而相对于通入氮气的方案,通入酸气脱硫尾气的方案虽然需要新增设备,但是其在运行过程中仅需要消耗部分电力,从长远考虑,使用酸气脱硫尾气增压返回前端的方案更为经济。

4 结语

基于对某净化厂液相氧化硫磺回收工艺由于酸气量不变而酸气浓度增大的问题分析,通过研究酸气硫化氢含量、空气量、脱硫液铁离子浓度及脱硫液循环量对脱硫效果和药剂消耗的影响及工艺方案对比,得到如下结论:

(1)酸气中硫化氢浓度的升高会造成脱硫液脱硫效果降低,脱硫液中 Fe^{2+} 会与其中的 HS^- 反应生成 FeS 沉淀而造成药剂消耗增大。

(2)提高空气量可改善脱硫效果、减少药剂损失,但并未从根本上解决上述问题;增大铁离子浓度可改善脱硫效果但会增大药剂的消耗;而增大脱硫液的循环量,可有效提高脱硫效率、降低药剂消耗,是一种比较可行的解决方案。

(3)通过增大酸气量来提高循环量,对比分别将氮气、空气、酸气脱硫尾气通入酸气从而降低酸气浓度提高系统循环量的方案,最终确定通入酸气脱硫尾气循环的方案最佳。

参考文献

- [1] 张伍,何金龙,黄韵弘,等.络合铁法液相氧化还原 CT15 系列脱硫剂[J].石油科技论坛,2016,35(S1):234-236,260.
- [2] 高敏,李本高,余伟发.LO-CAT 硫磺回收装置配套系列脱硫催化剂研制与应用[J].石油炼制与化工,2012,43(5):45-48.
- [3] Deshmukh G M, Shete A, Pawar D. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: Chelate degradation [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(3):432-436.
- [4] 石海信,方丽萍,肖长根,等.LO-CAT 脱硫技术化学原理及工艺过程分析[J].化工技术与开发,2017,46(11):24-29.
- [5] 王亚军.络合铁吸收硫化氢的反应动力学研究[D].北京:中国石油大学(北京),2020.
- [6] Kohl A L, Riesen F C. Gas purification [M]. McGraw-Hill, 1960.
- [7] 邱爽,高美伊,郭秋丽,等.旋流气升式反应器中醇水溶液的气含率与循环液速研究[J].化学工程师,2017,31(10):60-63,40.
- [8] 于清江.气升式环流反应器放大的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2014.
- [9] Chisti M Y, Halard B, Moo-Young M. Liquid circulation in airlift reactors [J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(3):451-457.
- [10] 聂凌,赵凯,熊重寒,等.络合铁脱硫工艺高硫容药剂工业化试验研究[J].石化技术,2019,26(10):103-104,91.
- [11] 张盈盈,朱红彬,常学煜,等.高硫容 HG 络合铁脱硫剂的研究[J].当代化工,2017,46(1):57-60,118.
- [12] 范伟.高硫容铁基催化剂天然气脱硫实验研究[J].天然气化工:CI 化学与化工,2018,43(5):99-105.
- [13] Saelee R, Bunyakan C. Degradation kinetics of Fe-EDTA in hydrogen sulfide removal process [J]. Isrn Chemical Engineering, 2012, (1/2):1-8.
- [14] 邢宁宁,李春虎,王亮,等.海水介质下铁基液相催化氧化法脱除硫化氢的实验研究[J].现代化工,2012,32(3):39-41,43.
- [15] 方光静.海水改良 LO-CAT 法用于脱除海上钻井平台石油伴生气中 H_2S 基础研究[D].青岛:中国海洋大学,2013.
- [16] 周永阳,宋彬,吴宇.液相氧化还原工艺反应器流体力学模拟研究[C].全国天然气学术年会,2018.■

诺力昂荣获 2022 EcoVadis 金牌评级

诺力昂荣获了全球可持续发展评估机构 EcoVadis 授予的 2022 年度金牌评级,再次成功地在参与 EcoVadis 评级的企业中跻身前三。诺力昂已连续第二年获得 EcoVadis 金牌评级。

在此次评级中,诺力昂的整体得分再次提高,并在所有领域获得了 EcoVadis 的高位评级,其中,劳动和人权、道德和可持续采购实践的得分显著提高。此外,截止 2021 年底,我们 96% 的受邀供应商都使用 EcoVadis Risk IQ 工具评估了自身的社会责任(CSR)绩效。

今年年初,诺力昂还颁发了首届年度供应商奖,该奖项包括可持续发展奖,作为公司努力推动供应链持续改进的重要举措之一。

诺力昂首席可持续发展和传播官 Vivi Hollertt 表示:“我们的可持续发展方法主要是长远思考和实现增长。我们很高兴诺力昂在可持续发展方面的进展得到认可,并能再次荣获 EcoVadis 金牌评级,我们将继续与我们的员工、客户、供应商和利益相关者合作,减少对环境的影响、降低风险,并把握增长机会。” (葛周晶)