

湿式氧化法脱硫的技术进展

梁 锋 徐丙根 施小红 明素荣
(南化集团研究院, 江苏 南京 210048)

摘要:介绍了湿式氧化脱硫工艺的现状和新进展,重点评述该法在国内的应用情况和存在问题。目前采用 2 种或 2 种以上催化剂的组合作为复合催化剂达到提高净化度、脱硫效率以及解决硫堵等问题的方法备受关注。指出工业应用较多的方法仍是蒽醌二磺酸钠法、栲胶法及双核酞菁钴磺酸盐法,配合铁法将成为较有发展前景的新方法之一。

关键词:湿式氧化法;脱硫;催化剂

中图分类号: X701.3; X78

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)05-0021-04

Advances in desulfurization with wet oxidation process

LIANG Feng, XU Bing-gen, SHI Xiao-hong, MING Su-rong

(Research Institute of Nanjing Chemical Industries Group, Nanjing 210048, China)

Abstract: The current situation and new advances in desulfurization with wet oxidation process are introduced and the status and existing problems of this technology in the course of applications in China are reviewed. The processes which adopt composite catalysts mixed with two or more than two kinds of catalysts to enhance the purifying grade, desulfurizing efficiency and solve the problem of sulfur blockage are highlighted at present. It is pointed out that the major technologies applied in industries are such as ADA process, tannin extract process and PDS process, and the complex iron process will be one of the new technologies with good prospects.

Key words: wet oxidation process; desulfurization; catalyst

湿式氧化法脱硫是在液相中将硫化氢(H_2S)氧化为单质硫的一种脱硫方法,始于 20 世纪 20 年代,至今已发展到 100 余种,其中具工业应用价值的有 20 多种。该法已广泛应用于天然气、合成氨原料气、炼厂气、焦炉气、含硫尾气、煤气及酸性尾气等的脱硫,常用的吸收液有碳酸钠、氨水等,常用的催化剂有铁氧化物、氧化铁、对苯二酚、氢氧化铁、硫代砷酸的碱金属盐类、蒽醌二磺酸盐、苦味酸、萘醌-2-磺酸盐等^[1]。

1 湿式氧化脱硫工艺现状

近年来湿式氧化法脱硫工艺有了新的发展,研究者根据湿式氧化法各种工艺的相互影响,或在老工艺的基础上改进,开发出适合不同工艺条件的不同用途的新工艺。归纳起来,这些方法具有如下特点^[2]:①脱硫效率高,可使净化后气体的含硫质量分

数低于 10×10^{-6} ,甚至可低于 $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$;②可将 H_2S 一步转化为单质硫,无二次污染;③既可在常压下操作,又可在加压下操作;④脱硫剂可以再生,运行成本低。

1.1 蒽醌二磺酸钠法

蒽醌二磺酸钠法又称 Stretford 法,在中国被称为 ADA 法,目前有近 1 000 套装置在世界各地运行。该法以钒作为脱硫的基本催化剂,并采用蒽醌二磺酸钠(ADA)作为还原态钒的再生氧载体,吸收液以碳酸盐作介质。该法存在的主要问题有:悬浮硫颗粒回收困难,易造成过滤器堵塞;副产物使化学药品消耗量增大;脱有机硫和 HCN 效率差;有害废液处理困难,可能造成二次污染;细菌积累;腐蚀严重。近年来对该工艺的改进主要在脱硫气体的预处理、硫回收、废液处理等方面,先后开发了 Suifolyn 工艺和 Unisulf 工艺。前者是在吸收液中加入一种有机

氮化物,以克服溶液中盐类的生成;后者是在吸收液中加入硫氰酸盐、羟酸(通常是柠檬酸)和芳香族磺酸盐螯合剂,目的是消除副产物盐类的生成,抑制微生物生长^[3]。

国内 20 世纪 60 年代初由南化集团研究院、四川化工厂及上海吴淞煤气厂联合开发了以 Stretford 工艺为基础的 ADA 法,在溶液中加入酒石酸钾或酒石酸钠阻止钒酸盐的生成;又加入少量三氯化铁、乙二胺四乙酸及螯合剂起稳定溶液作用,被称为改良 ADA 法^[4]。国内还进行了 ADA 异构体脱硫性能研究^[5]。90 年代以来,随着国内湿式氧化脱硫研究的深入,各种新型脱硫方法相继工业应用,改良 ADA 法已走进了它的巅峰时期,取而代之的将是不改动设备和工艺过程,兼能脱有机硫的可以直接过渡的新法。

1.2 栲胶法

栲胶法是我国特有的脱硫技术,简称 TV 法。该法是目前国内使用最多的脱硫方法之一,主要有碱性栲胶脱硫(以橡碗栲胶和偏钒酸钠作催化剂)和氨法栲胶(以氨代替碱)2 种。栲胶是由植物的果皮、叶和干的水淬液熬制而成,主要成分是丹宁。由于来源不同,丹宁组分也不同,但都是由化学结构复杂的多羟基芳烃化合物组成,具有酚式或醌式结构。栲胶法的特点为:栲胶资源丰富、价廉易得,运行费用比改良 ADA 法低;无硫堵塔问题;栲胶既是氧化剂又是钒的配合剂,溶液组成比改良 ADA 法简单;栲胶需要热化预处理;栲胶脱硫液腐蚀性小。

经验证明,栲胶质量及其配制方法得当与否是决定栲胶法使用效果的主要因素。20 世纪 80 年代末,广西化工研究院又研制了改良栲胶脱硫剂 KCA。它除了采用制备栲胶的原料外,还添加少量其他助剂进行降解、复配、改性。KCA 与栲胶相比使用更简单,活性更好,性能更稳定^[6]。

1.3 双核酞菁钴磺酸盐法

目前国内有 500 多家工厂使用以双核酞菁钴磺酸盐(PDS)为脱硫催化剂的 PDS 法。在碱性溶液条件下进行脱硫,脱硫液由 PDS、碱性物质和助催化剂 3 种成分组成。PDS 法的工艺特点为:目前在工业上一般还是与 ADA、栲胶配合使用,只需在原脱硫液中加入微量 PDS 即可,因此消耗费用很低;催化剂活性好、用量少;脱硫生成的单质易分离,一般不会发生硫堵;在脱除 H₂S 的同时能脱除部分有机硫;催化剂无毒,脱硫液对设备不腐蚀;催化剂可单独使用,可以不加钒,副反应少,无废液排放。

近年来,PDS 法经过不断改进和完善,脱硫催化剂已由最初的原型,开发到目前的 P-400 和 888 型^[7],工业应用效果好。其中 P-400 脱硫催化剂由东北师范大学精细化工开发公司开发,适用于各种低硫、高硫(H₂S 的质量浓度为 0.3 ~ 500 g/m³)气体和低黏度液体的脱硫、脱氧。它克服了 PDS 在使用时一般需要加助催化剂这一局限性,不需加任何助剂,溶液组分简单,运行成本比 ADA 法低 70% 左右。888 脱硫催化剂是东北师范大学实验化工厂开发的,适用范围广。除具备 PDS 的特性外,还具有如下特点:不加其他助催化剂;脱硫贫液的悬浮硫含量低、不堵塔;再生时浮选出来的硫磺颗粒大,溶液黏度低,硫磺易分离;脱除有机硫效率为 50% ~ 80%;在同样负荷和工况条件下,催化剂消耗费用比同类产品低 20% 以上。大多数工厂特别关注的是 888 可消除塔堵的特性。

1.4 MSQ 法

MSQ 法采用的脱硫剂是由对苯二酚、硫酸锰和水杨酸按一定比例配制而成。溶液的典型组成为:Na₂CO₃ 0.175 ~ 0.2 mol/L, NaVO₃ 1 g/L、硫酸锰 0.002 ~ 0.01 g/L、水杨酸 0.05 ~ 0.1 g/L、对苯二酚 0.03 ~ 0.05 g/L。MSQ-2 型脱硫催化剂是在 MSQ 基础上增加了 2 种螯合剂 L 及 L',螯合剂 L 与 Mn²⁺ 有良好的配位作用,使 Mn²⁺ 不易生成 MnCO₃ 沉淀,在脱硫液中能够保持较高的溶解锰含量,从而有利于提高脱硫过程中的再生性能。螯合剂 L' 与 VO²⁺ 起配位作用,减少 VOS 沉淀生成,不但能降低钒的消耗量,而且有利于发挥 V₂O₅ 在脱硫过程中吸收 H₂S 的作用,提高脱硫效率^[8]。MSQ-3 型脱硫催化剂在 MSQ-2 型的基础上增加了一种防腐剂。

1.5 氨水液相催化法

氨水液相催化法^[9](Perox 法)采用的脱硫溶液的一般组成为:氨 10 ~ 20 g/mL、对苯二酚 0.2 ~ 0.3 g/L,pH 值为 9。国外主要将其用于焦炉气的脱硫净化,而国内主要用于较小规模合成氨厂的煤气脱硫。氨水催化法的过程比较简单,可以利用废氨水,缺点是存在副反应,硫回收率低。

1.6 配合铁法

配合铁法亦称为络合铁法,其原理是 H₂S 在碱性溶液中被配合铁盐催化氧化为硫,被 H₂S 还原了的催化剂可用空气再生,将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺。20 世纪 70 年代,美国 Wheelabrator Clean Air Systems 公司开发了 LO-CAT 工艺^[10]。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。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。目前已开发出3种工艺模式:常规LO-CAT、自循环LO-CAT系统及Aqua-Cat系统。LO-CAT法的主要优点是:溶液无毒性,在常温条件下操作,脱硫效率可达99.99%,且固体盐生成少,空气量及压力不大,洗液用量少,机械设计紧凑等,因此该方法是目前国外使用较多的一种方法。

Sulfint工艺是法国Le Gaz In Tegral Enterprise的专利,是对LO-CAT工艺的改进,一般用于处理小量的阴沟气和焚烧气,试剂损失少,投资成本低^[1]。而Sulferox工艺是Shell Oil和Dow Chemical公司的专利,是LO-CAT工艺的另一种改进,适用于高CO₂含量气体的选择脱硫,如用于回收CO₂气体的脱硫、地热气的脱硫^[1,11]。溶液还可脱除气体中的有机硫,硫醇脱除率50%~90%,羰基硫(COS)、CS₂通过水解为H₂S与CO₂而脱除。气液接触时间长,脱硫效率高,一般CO₂的脱除率为30%~60%。国内对LO-CAT工艺也作了一些改进^[3],其中包括:FD法^[12]、HEDP-NTA法^[13]等,但工业应用较少。

2 湿式氧化脱硫工艺新进展

2.1 杂多酸法

杂多酸法^[10]由石油大学(北京)开发,利用钨钼杂多化合物为催化剂,原理是H₂S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。

2.2 DDS法

DDS法^[14]是“铁-碱溶液催化法气体脱碳脱硫脱氰技术”的简称,由北京大学开发,据称是一种生化脱硫技术。脱硫液是纯碱(氨、有机胺、有机碱或其他无机碱)的水溶液中配入DDS催化剂、DDS催化剂辅料和活性碳酸亚铁组成。DDS法具有脱硫效率高、溶液循环量小等优点。目前已成功应用于合成氨厂的半水煤气和变换气脱硫,许多企业取得了理想的使用效果,但也有个别企业的使用情况不佳。

江西江氨化学工业有限公司采用DDS法变换气脱硫,使用效果与栲胶法相当,但碱耗较大。另外,DDS法脱硫研究过程缺乏硫容及副反应的基本工艺数据,而化肥厂应用的实际硫容很低;DDS本身价格高,且又有赖于同时加入对苯二酚、PDS等催化剂(其中起多大作用尚难定论)。应该说该法尚欠完善。有鉴于此,若DDS法脱硫要真正做到技术上有新突破乃至发生质变,还有大量工作要做^[15]。

2.3 TEA络合铁法

TEA络合铁法^[16]是华东理工大学开发的以三乙醇胺(TEA)为Fe³⁺的络合剂和脱硫吸收剂,以柠檬酸作为Fe²⁺的络合剂的二元络合体系。模拟试验表明,该法具有硫容高、脱硫效率高、副反应少、溶液稳定、腐蚀性少、成本低等特点。

2.4 改良络合铁法

改良络合铁法^[17]由南化集团研究院开发,主要在稳定剂、缓蚀剂以及硫结晶改性剂等方面进行了大量筛选试验工作,在解决络合剂的降解、防止铁沉淀以及溶液腐蚀等方面取得了进展。

3 问题及讨论

3.1 硫堵问题

引起脱硫塔阻力增大继而发生硫堵塔现象的因素多且复杂,既有装置设备的原因,也有操作管理方面的问题,但主要还是由湿式氧化还原脱硫方法本身的特点所决定的。硫颗粒过细,不易过滤回收,对填料和器壁附着力也强。这些都跟“硫核”生成和长大竞争机制以及在非硫材料上的吸附机理密切相关。弄清原因,使硫粒子尽量变粗,脱硫液中悬浮硫尽量减少,将有助于该问题的彻底解决。

由南化集团研究院开发的NCI防堵剂具有阻止脱硫液中硫颗粒相互粘结、硫颗粒在填料中长大的双重功效。工业应用表明:当脱硫塔堵塞严重时,使用防堵剂可降低脱硫塔的压差;当脱硫塔未发生堵塞时使用防堵剂,可大大降低压差的上升速度。此外,“888”脱硫催化剂对硫堵具有一定的清洗作用^[7]。

总之,选用较佳的催化剂,注意解决好诸如气体中的焦油和尘粒多,吸收剂杂质多,塔的填料损坏变形严重,贫液泵打液量少,尾气比和喷淋密度低,脱硫塔内溶液分布不均匀,再生系统、硫回收系统不好以及操作管理和装置设备方面的缺陷,硫堵现象是可以避免的。

3.2 设备问题

通常认为,湿法脱硫受传质控制,强化吸收再生过程的传质效率将大大改善脱硫状况。因此,近年开发的规整填料和垂直筛板强化了传质过程,在脱硫应用上有了新的发展。其中杭州华纳塔器分离有限公司开发的新型抗堵性格栅填料工业应用效果较好,宁夏化肥厂水煤气脱硫塔直径为4200mm,脱硫液为ADA+PDS,溶液体积流量为700m³/h,过去采用木格子填料及空塔喷射装置,系统阻力达7kPa,

采用该抗堵性格栅填料及相应塔内件,在原相同的工作条件下,系统阻力降低 1/3,并且脱硫净化度也有所提高。

对于大多数化肥厂而言,由于生产负荷较为稳定,当原料气中 H_2S 含量较高时,可先采用喷杯式喷射塔粗脱,然后用填料塔或旋滤板塔精脱^[6]。

3.3 关于复合催化

在湿式氧化法脱硫过程中,采用 2 种或 2 种以上催化剂的组合物作为复合物催化剂达到提高净化度、脱硫效率以及解决硫堵等问题的方法越来越受到重视。栲胶法几乎具有改良 ADA 法的所有优点,而且栲胶原料来源丰富,价格低,运行费用低于改良 ADA 法,其不足之处是硫容低。为了克服此缺点,选择在栲胶液中加入 PDS 载氧体兼催化剂的复合脱硫法,与单独栲胶法相比,硫容可提高 1 倍,循环量可减少 1/3 ~ 1/2,不但降低电耗,还可以达到脱除有机硫的目的^[18]。另外,采用 ADA + PDS 或栲胶 + PDS 可从根本上解决硫堵塔问题。

总之,由 2 种以上的催化剂复配成活性更好的脱硫催化剂,其性能更优,并且在一般情况下可以不改变工艺设备,深受工厂的欢迎。

3.4 比较及选择

每种脱硫方法都有其自身特点,对操作条件都有一定的适用范围。由于各厂家气源、硫含量、工艺条件和操作情况、产量等都不尽相同,加之缺乏权威机构的考核比较,因此,各种脱硫方法的技术经济缺少可比性。

目前国内湿式氧化法脱硫应用较多的仍是 ADA、栲胶及 PDS。一般而言,ADA 法、栲胶法溶液成分较复杂,需与 V_2O_5 、酒石酸钾等配合使用,运行成本高,脱硫液中含有 $NaVO_3$,仍属有毒工艺;且该法不能脱有机硫。但 ADA 法和栲胶法硫容较高,以氨水为吸收介质的方法中栲胶法最高,氨水催化法和 MSQ 法都较低。

PDS 法溶液组分简单,能同时脱除部分有机硫,运行成本低,且无废液排放;另外,PDS 催化剂使用较方便灵活,可采用 ADA + PDS、栲胶 + PDS 等组合形式,因此应用广泛。

4 发展趋势

就目前已经工业应用的湿式氧化法来看,脱硫溶液都有一定的毒性,尤其是 ADA 法、栲胶法等脱硫溶液中都含有钒,而钒的毒性较大,将会受到环保法规的限制;PDS 法、DDS 法等由于催化剂需要合成,脱硫成本相应高些,因此需要降低消耗。

从目前研究开发的最新工艺看,配合铁法的开发是一个热点,该法具有吸收速度快、脱硫效率高、硫容量大、再生速度快、副反应少、成本低、无毒性等优点,只要开发者进一步解决好硫磺颗粒的改性、络合剂的降解以及副反应控制等问题,该方法将成为湿式氧化法脱硫技术中最具工业应用前景的方法之一。

参考文献

- [1] 朱世勇.环境与工业气体净化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] Dalrymple D A, Evans J M. [J]. Chem Eng Prog, 1989, 85(3): 43 - 49.
- [3] 张剑峰. [J]. 石油与天然气化工, 1992, 21(3): 142 - 146.
- [4] 化肥司中氮处净化调查组. [J]. 中氮肥, 1989, (2): 1 - 16.
- [5] 方文骥, 丁毓怡, 朱建华, 等. [J]. 化肥工业, 1984, 11(4): 6 - 9.
- [6] 黄子衍. [J]. 化肥工业, 2002, 29(4): 22 - 25.
- [7] 梁兴禄, 汪晓梅, 胡忠彬. [J]. 煤化工, 2001, (2), 35 - 38.
- [8] 庞锡涛, 庞捷. [J]. 化学工业与工程技术, 2001, 22(1): 34 - 36.
- [9] 梅安华. 小合成氨厂工艺技术与设计手册(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [10] 王睿, 石冈, 魏伟胜, 等. [J]. 天然气工业, 1999, 19(3): 84 - 90.
- [11] Goar B C. [J]. Energy Process, 1986, 6(2): 71 - 78.
- [12] 王祥光, 钱水林. 小氮肥厂脱硫技术[M]. 上海: 化工部小合成氨设计中心站, 1992. 111.
- [13] 庞锡涛, 王建跃. [J]. 化肥与催化, 1986, (2): 18 - 25.
- [14] 魏雄辉, 刘新起, 王祥云, 等. [J]. 煤气与热力, 2002, 22(1): 3 - 7.
- [15] 黄子衍. [J]. 小氮肥设计技术, 2002, 23(4): 31 - 32.
- [16] 郑志胜, 曹砚君, 陈珊珊, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(1): 19 - 23.
- [17] 杨建平, 李海涛, 肖九高, 等. [J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(2): 23 - 24.
- [18] 潘柳萍, 范盛标. [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2000, 25(2): 112 - 116. ■

欢迎入编《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)!
(免费入编, 咨询电话: 010 - 64444090/64444105 转 837 ~ 840)