

# 天然气净化厂尾气中二氧化硫脱除技术进展

王治红<sup>1\*</sup>, 黎冉<sup>1</sup>, 朱江<sup>2</sup>, 郑志远<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院; 四川 成都 610500;  
2. 四川科比科油气工程有限公司; 四川 成都 610500)

**摘要:**介绍了天然气净化厂尾气中二氧化硫处理的特点与现状,从烟气中二氧化硫脱除常规技术和天然气净化厂脱硫新技术 2 个方面综述了脱硫技术的研究进展。

**关键词:**净化厂; 二氧化硫; 进展; 脱硫率; 新技术

**中图分类号:**TE991

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0062-04

## Recent progress of sulfur dioxide removal technology in exhaust gas purification plant

WANG Zhi-hong<sup>1\*</sup>, LI Ran<sup>1</sup>, ZHU Jiang<sup>2</sup>, ZHENG Zhi-yuan<sup>2</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
2. SiChuan Corbic Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China)

**Abstract:** The characteristics and current situation of sulfur dioxide removal in natural gas purification plant are described. The recent progress of conventional sulfur dioxide removal technology from flue gas and desulfurization technology in natural gas purification plant are summarized.

**Key words:** purification plant; sulfur dioxide; progress; desulfurization rate; new technology

二氧化硫是最常见的硫氧化物,与水结合易形成酸雨,对人体健康、植物、建筑材料等都有极严重的危害,空气中的二氧化硫大部分来自发电和化工生产过程。各国对二氧化硫的排放都有一定的标准。在我国,没有针对天然气净化行业的专项标准,现行的《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中允许最高二氧化硫排放量  $960 \text{ mg/m}^3$ 。而针对天然气净化厂的硫磺回收尾气具有排气量小、 $\text{SO}_2$  浓度高、治理难度大、处理费用高昂等特点,国家拟为石油天然气行业制定专门的标准。在 2014《陆上石油天然气开采工业污染物排放标准》征求意见稿中,对  $\text{SO}_2$  的排放要求是依据各厂的生产规模及进料中  $\text{H}_2\text{S}$  含量来规定不同浓度的排放限值。可见国家对天然气净化厂的二氧化硫排放要求将更加合理也更加严格。若能充分回收利用这部分二氧化硫,不仅可以控制二氧化硫对环境的污染,还可以生产出具有经济价值的副产品,给工厂带来经济效益。

目前,对含硫量较低的天然气净化厂通常采用

的是灼烧后直接排放大气的办法;而对于含硫量较高的净化厂则往往需要尾气处理,国内天然气净化厂一般采用的有 SCOT、SuperClaus 和 Clinsulf-SDP 等工艺,其脱硫剂往往是采用 MDEA 或一些混胺溶液<sup>[1]</sup>。在脱硫方法跟脱硫剂方面都略显单一。而烟道气脱硫(简称 FGD)主要是针对电厂等一些高含硫锅炉废气,但这些技术往往存在投资大、运行费用高、设备易结垢等问题,对于现今一类的低含硫天然气净化厂并不完全适用。

## 1 天然气净化厂尾气处理技术

### 1.1 天然气净化厂尾气中二氧化硫处理现状

现行的天然气净化厂对含硫化合物的处理一般是先经过克劳斯装置进行硫磺回收,释放出来的尾气若达标则直接灼烧排放,若不能达到排放标准则再次进行尾气处理。

常见的尾气处理采用的工艺一般可分为:①低温克劳斯工艺;②还原为  $\text{H}_2\text{S}$  再吸收工艺;③氧化成  $\text{SO}_2$  再吸收工艺。详见表 1。

表1 常见天然气尾气脱除工艺

分类	主要工艺	原理	特点	吸收剂
低温克劳斯工艺	Sulfreen、CBA、IFP	在催化床上继续进行克劳斯反应 <sup>[2]</sup>	在低于硫露点下进;与 Claus 装置有机组合,操作方便,工艺成熟,投资与操作费用相对较低;工艺要求严格需精细地控制风气比	
还原吸收工艺	SCOT、RAR、HCR、BSR	还原为 H <sub>2</sub> S 再吸收	工艺方法成熟,总硫收率高,适用于大规模装置;工艺流程复杂,投资与操作费用高	主要为 MDEA
氧化吸收工艺	Aquaclans	氧化成 SO <sub>2</sub> 再吸收	可用于克劳斯尾气的处理,也可用于处理胺法酸气或天然气 <sup>[3]</sup>	Aquaclus 缓冲溶液 <sup>[3]</sup>
	Cansolv		双胺中强碱性基团不能再生;弱碱性基团可吸收再生	双胺
	Wellman-Lord		需要加入抗氧化剂控制硫酸盐生成	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>

## 1.2 天然气净化厂与电厂、冶炼厂的烟道气脱硫技术比较

造成大气污染的 SO<sub>2</sub> 主要由工业排放引起,而工业排放 SO<sub>2</sub> 主要来自火力发电、金属冶炼、硫酸制造等行业。由于这些行业的 SO<sub>2</sub> 的排放总量大,污染面广,在世界范围内最初的 FGD 技术都是针对这些企业发展起来的,它们的烟道气脱硫技术应用也已十分成熟。而天然气净化尾气中的二氧化硫与电厂等相比具有排气量小、SO<sub>2</sub> 浓度高等特点,且技术发展相对较晚,目前已经工业化应用的脱硫技术相对单一,吸收剂主要是有机胺,极少部分为柠檬酸盐、硫酸盐等。

对于已经发展成熟的电厂类烟道气脱硫技术,天然气净化厂虽不能直接采用,但各净化厂可结合自身特点参照 FGD 中先进的脱硫技术及脱硫溶剂,选取适宜的脱硫方法与现行的克劳斯尾气处理工艺相结合,以达到更高的脱硫率满足国家标准。

## 2 烟道气脱硫常规技术

在国外,烟气脱硫始于 20 世纪 30 年代的湿法试验<sup>[4]</sup>,我国的 FGD 工作始于 20 世纪 70 年代<sup>[5]</sup>,通过几十年的自主研发与引进,已经投入到工业上的脱硫工艺技术多达几十种。其中,湿法脱硫工艺是发展最为迅速也最成熟的工艺,脱硫率一般可达到 95% 以上。天然气净化厂的二氧化硫处理技术可从 FGD 湿法脱硫工艺中寻找适合条件的脱硫剂加以研究。

### 2.1 石灰石-石膏法

石灰石-石膏法是利用石灰石作为吸收剂与烟气中的二氧化硫发生反应生成石膏。它是目前运用最广泛也是最为成熟的方法,但长期的运用与实践

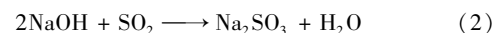
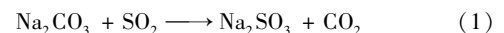
已凸显一些问题,如:①反应生成的 CaSO<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 易堵塞管道设备、不易清除;②工艺流程较复杂,运行费用偏高;③当烟气中 SO<sub>2</sub> 含量波动比较大时,石灰石的用量难以控制等。目前这些问题的出现也给石灰石-石膏法的发展带来了瓶颈。

最初的石灰石-石膏法主要是运用于火力发电厂的烟道气脱硫,因为其原材料价格便宜等优势,应用极为广泛。但对于天然气净化厂的尾气含硫量低、总气量小等特点,这项技术已不适合天然气净化厂一类采用。

### 2.2 双碱法

双碱法是将 NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为第一碱注入脱硫塔洗涤,得到脱硫产物 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 NaHSO<sub>3</sub>。然后将脱硫产物注入再生池与石灰石(第二碱)反应再生出 NaOH 回到脱硫塔内循环使用<sup>[6]</sup>。

有关双碱法的脱硫技术也较为成熟,现今已有多项专利技术。吴忠标等<sup>[7]</sup>发明的诱导结晶循环工艺就是在再生槽前添加了一个结晶罐,并通过向罐内添加 SiO<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub> 中的一种或数种的混合物,诱导结晶生成氧化物或盐,可以避免其随碱液循环进入脱硫塔,脱硫效率最高可达 99%。双碱法脱硫的吸收反应为:



该吸收反应过程起吸收作用的主要是 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>,但其极易被氧化。若在其中加入阻氧剂,可以抑制硫酸根的生成,提高脱硫率。张绍训等<sup>[8]</sup>研究发现。加入 EDTA、有机胺、对苯二酚中的一种或几种作为阻氧剂后,脱硫效率高达 99%,运行费用是普通双碱法的 50%,并且吸收塔内不会结垢和堵塞。

NaOH 跟  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为脱硫溶剂十分受到重视, 因为它的吸收剂对  $\text{SO}_2$  的亲合力强且钠盐溶解度大, 可避免结垢, 且循环使用较易等。但该技术的脱硫效果和运行的稳定性有待进一步提高, 硫酸盐累积而导致钠碱损失等问题也有待进一步研究。作为天然气净化厂的脱硫剂具有很好的应用前景, 其再生过程产生的  $\text{SO}_2$  可返回至克劳斯装置再次反应。

### 2.3 氨法

氨法脱硫是基于氨或氨水与  $\text{SO}_2$  发生化学反应生成亚硫酸铵。它最突出的优点是不产生二次污染, 实现了“变废为宝”。我国目前已有 50 多家企业投运了氨法脱硫装置, 分布于火电厂、钢铁烧结等行业<sup>[4]</sup>, 市场应用率约 1%。国外发展氨法脱硫的公司主要有美国环境系统工程公司 (GE 氨法)、日本钢管公司 (NKK 氨法)、德国 Lenjets Bischoff 公司<sup>[9]</sup>。其中, 从美国 GE 公司现行氨法脱硫运行的情况看, 脱硫效率主要取决于循环液的 pH 和喷淋强度; 氨法脱硫工艺的副产品为高纯度的硫酸铵, 也有较高畅销市场。

氨是一种良好的碱性吸收剂, 目前在天然气净化厂鲜有应用。氨法脱硫在火电厂、钢铁烧结等行业的使用过程中也发现了一些问题, 如系统的密封度以及温度变化都容易造成吸收剂的逃逸。如何处理好这些问题, 对在天然气净化厂的研究应用也有一定的价值。

## 3 天然气净化厂尾气中二氧化硫脱除新技术

### 3.1 硫化碱法

硫化钠脱硫法实际为天然气净化厂的 SCOT 法的改进方法, 其原理是用  $\text{Na}_2\text{S}$  替代 SCOT 法中昂贵的氢源<sup>[10]</sup>。由 Outokumpu 公司开发研制的硫化碱脱硫法主要利用工业级硫化钠为原料吸收二氧化硫工业烟气, 产品以硫磺为主<sup>[11]</sup>。硫化碱法的脱硫率相对较高, 且脱硫产物具有一定的经济价值。目前, 国内一部分天然气净化厂采用的就是 SCOT 技术进行脱硫, 若在此基础上改进, 可节约一定的生产成本。但该项技术在使用过程中应注意  $\text{Na}_2\text{S}$  有一定的毒副作用。若能处理好这些问题, 硫化碱法将展现出良好的应用前景。

### 3.2 电子束辐照法 (EBA)

电子束法实质上是干式氨法, 脱硫剂是液  $\text{NH}_3$ 。用电子束辐照烟气就是利用高能电子的激发作用将烟气中  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等成分电离生成反应活性极强的自由基, 这些自由基与烟气中  $\text{SO}_2$  反应生成硫酸,

然后与氨中和生成硫酸铵。为提高脱硫效率, Ighigeanu 等<sup>[12]</sup>提出了电子束和微波技术融合的新型脱硫技术, 发现该方法不仅能够提高脱硫效率, 还能提高能量利用效率。常见工艺流程如图 1 所示。

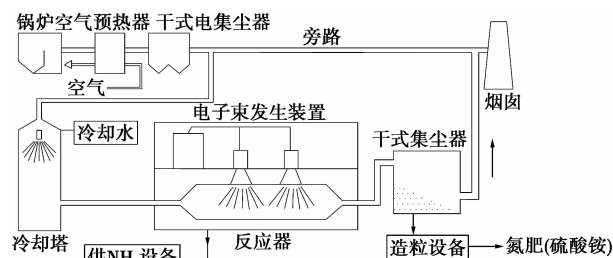


图 1 电子束辐照法脱硫工艺

电子束辐照法无设备污染及结垢, 无二次污染物产生, 副产品可以作为肥料, 脱硫率较高, 而且设备简单, 适应范围较广, 可应用于天然气净化厂的尾气处理部分。但是此方法需大功率的电子枪, 对人体有害。从总体上来看该工艺前景较好。

### 3.3 脉冲电晕等离子体技术

脉冲电晕等离子体技术是由 EBA 法发展过来的, 且与 EBA 反应原理相似, 但其高能电子的来源不同, 所需能量比 EBA 的低。例如, Dinelli 等<sup>[13]</sup>仅由 20 eV 的电子就激发  $\text{SO}_2$  产生了活性自由基, 且该过程实验装置已投入到国外的一家燃煤火力发电厂。在我国, 中国工程物理研究院从 1995 年开始研究开发等离子体脱硫工艺。1999—2000 年在绵阳科学城热电厂建成 1 套中试装置, 主要流程包括烟气调节系统、加速辐照处理装置、加氨装置、脉冲电晕放电处理系统等主要组成部分, 工艺过程如图 2 所示。

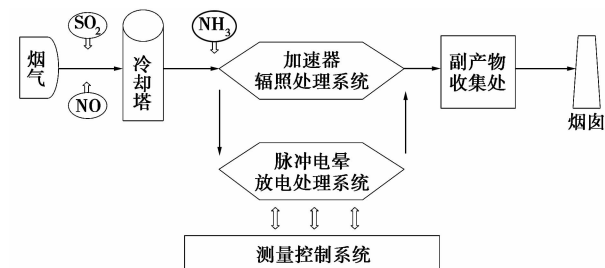


图 2 脉冲电晕等离子体脱硫工艺流程

现今在脉冲电晕等离子体技术条件下又形成了一种新方法——脉冲感应等离子体化学处理法 (PPCP)。PPCP 的特点是不仅能够脱除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ , 还能同时脱除重金属和粉尘等物质。可见随着研究的不断加深, 脉冲电晕技术将更加成熟, 在天然气净化厂也将有着十分广阔的研究与应用前景。

### 3.4 微生物脱硫法

微生物脱硫法就是通过脱硫细菌的氧化作用,将烟气中的  $\text{SO}_2$  氧化成硫酸。Walter 等<sup>[14]</sup> 通过研究表明,微生物法中与脱硫效率密切相关的因素有3个:①微生物对碳氢化合物的依附情况;②物质的扩散;③辅助吸收机制。目前选择和培养还原菌是首要难题,我国的赵毅等<sup>[15]</sup> 讨论了硫酸盐还原菌(SRB)的代谢途径、作用效果和关键影响因素,并且还展望了利用 SRB 降解硫酸钙,从而实现湿法烟气脱硫吸收剂重复利用的前景。

将微生物用于烟气脱硫是一项新型的技术,目前也存在一定的问题,例如脱硫微生物的培养条件;如何解决生物法脱硫常温操作要求和烟气温度较高二者之间的矛盾等。但微生物脱硫法也具有设备要求简单,无二次污染等优点,随着大家对用于脱硫的微生物认识的提高,微生物脱硫技术将会更加得到重视与应用。

### 3.5 膜基吸收法

膜基吸收法烟气脱硫的工作原理是流动的气相和液相通过膜进行接触,烟气中的  $\text{SO}_2$  透过膜进入到液相中,并与该溶液中的吸收剂反应而被脱除。以有机高分子膜为代表的膜分离技术是一种新型的气体分离新技术,在水的净化和处理方面已得到广泛的应用。但在烟道气脱硫方面的膜还处于研究阶段。荷兰的 Rob<sup>[16]</sup> 采用碱液为吸收剂,用膜吸收法进行了  $100 \text{ m}^3/\text{h}$  的锅炉烟气脱硫中试研究,发现其脱硫率可达 95%,且操作方便简单、不结垢。

目前,在我国离子交换膜的研究水平与发达国家还有一定差距,工程上的实际应用也鲜有报道。但由于其具有能耗低、投资少、副产品少等优点而具有广阔的应用前景,将来会给天然气尾气处理提供更好的平台与支持。

## 4 结语

我国环境保护的要求越来越高,如何有效控制二氧化硫排放量成为一大难题。现行的烟气脱硫技术相对电厂都有较为成熟的应用,但也存在一定层面的单元技术问题,如脱硫率不够高、投资及运行费用高、脱硫产物二次污染、管道结垢堵塞等。但对于天然气净化厂的脱硫技术而言,整个系统的优化配套才是关键的问题。

一般情况下,尾气处理装置在设计 and 操作上均和前段的硫磺回收装置密切相关。因此,随着尾气处理技术的发展,必然影响到硫磺回收装置的设计

和操作<sup>[17]</sup>。这种影响可以产生2种结果:一是改进硫磺回收装置使之满足尾气处理的要求;二是由于尾气处理技术的加入可以简化硫磺回收装置的流程。各净化厂应根据自身厂况特点,遵循经济有效、资源节约、综合利用等原则,因地制宜,选取与自身条件相符合的脱硫工艺。在将来,随着生物技术和一些高新技术的不断发展,电子束脱硫技术、膜基脱硫技术、生物脱硫技术等一系列适应力更强、污染更少的高新技术将替代传统的脱硫方法。

### 参考文献

- [1] 何金龙,熊钢.川渝气田天然气净化技术的进步与发展方向[J].石油与天然气化工,2008,37(s1):112-120+166.
- [2] 诸林.天然气加工工程[M].2版.北京:石油工业出版社,2008:223-224.
- [3] 王开岳.天然气净化工艺 脱硫脱碳、脱水、硫磺回收及尾气处理[M].北京:石油工业出版社,2005:348-350.
- [4] 燕中凯,刘媛,岳涛,等.我国烟气脱硫工艺选择及技术发展展望[J].环境工程,2013,31(6):58-61,66.
- [5] 杨飏.二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M].北京:冶金工业出版社,2004:114-115.
- [6] 吴颖,王崇.双碱法烟气脱硫技术研究进展[J].绿色科技,2013,(2):149-152.
- [7] 吴忠标,程常杰,李福才,等.浓浆双碱法烟气脱硫除尘诱导结晶循环利用工艺:CN,1583230[P].2005-02-23.
- [8] 张绍训,胡江华,王慧,等.多重循环稳定双碱法烟气脱硫工艺及装置:CN,1864811[P].2006-11-22.
- [9] 靳胜英,赵江,边钢月.国外烟气脱硫技术应用进展[J].中外能源,2014,19(3):89-95.
- [10] 汪家铭,林鸿伟.SCOT 硫回收尾气处理技术进展及应用[J].化肥设计,2012,50(4):7-11.
- [11] 韩永嘉,王树立,李辉,等.烟气脱除二氧化硫技术现状与发展趋势[J].过滤与分离,2009,19(2):23-27.
- [12] Ighigeanu D, Martin D, Calinescu I, et al. Gaseous pollutants removal by electron beam based hybrid systems[J]. Revista de Chimie, 2012,63(2):187-192.
- [13] Dinelli G, Civitano L, Rea M. Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  from flue gas[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1990,26(3):535-541.
- [14] Walter M J D F, Setti L, Lanzarini G, et al. Dibenzothiophene biodegradation by a Pseudomonas sp. in poorly degradable organic solvents[J]. Process Biochemistry, 1996,31(7):711-717.
- [15] 赵毅,周云.微生物技术在烟气脱硫中的应用[J].电力环境保护,2008,(1):1-4.
- [16] Rob Klaassen. Achieving flue gas desulphurization with membrane gas absorption[J]. Filtration and Separation, 2003,4010.
- [17] 温崇荣,李洋.天然气净化硫回收技术发展现状与展望[J].天然气工业,2009,29(3):95-97,143. ■