

天然气脱硫技术

李红菊¹ 唐晓东¹ 赵红义² 郭巧霞¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 中国石油西南油气田公司, 四川 成都 610213)

摘要:从天然气脱硫技术发展趋势来看,催化、吸附及生物脱硫都是比较先进的技术。随着天然气工业的发展,将会涌现出更多经济有效的新技术,同时也会促进传统脱硫技术的不断改进,从而达到更好的效果。物理方法脱硫不但能耗小,而且污染少,几乎无需在脱硫环节引入任何化学物质,既节约生产成本,又清洁生产,如膜分离技术和变压吸附技术等,是天然气脱硫技术的发展方向。

关键词:天然气 脱硫技术 进展

中图分类号:TE644

文献标识码:B

文章编号:1007-015X(2009)05-0004-03

21 世纪是信息时代,也是能源时代。当今人类使用的能源绝大多数是不可再生的煤炭、石油和天然气。目前国内含硫气田(硫的质量分数为2%~4%)气产量约占全国气产量的60%,而绝大多数硫化物对于天然气来说都是有害的杂质,特别是H₂S,不仅对储罐和管道等重要设备造成严重腐蚀,而且也严重危害大自然和人类的身体健康。要从根本上解决这些问题,就必须考虑脱除天然气中的H₂S。随着天然气工业的发展,天然气脱硫技术也得到了迅速的发展。

1 化学法脱硫

化学法脱硫主要分湿法和干法两大类^[1]。

1.1 湿法脱硫

湿法脱硫是指通过气-液接触,将气体中的H₂S转移至液相,从而使气体得到净化,然后对脱硫液进行再生,循环使用。最常用的湿法脱硫有胺洗法和催化氧化法等^[2]。

1.1.1 胺洗法

醇胺结构中含有羟基和氨基,羟基可以降低化合物的蒸气压,并增加化合物在水中的溶解度,因而可以配制水溶液;而胺基则使化合物水溶液呈现碱性,以促使其对酸性组分的吸收。醇胺法使用的醇胺类化合物有伯醇胺(如MEA)、仲醇胺(如DEA)和叔醇胺(如MDEA)三类。

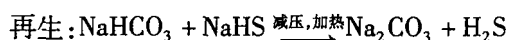
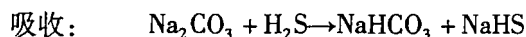
1.1.2 液相催化氧化法

液相催化氧化法,是利用有机催化剂将溶液中的H₂S氧化为硫磺,催化剂转化为还原态,然后用空气氧化催化剂,使之转化为氧化态。该法避免了化学吸收再生困难的缺陷,常用的催化剂是蒽醌二

磺酸钠。该法又称ADA法,最早是由英国North Western Gas Board和Clayton Ainiline公司于20世纪50年代开发的,后推广应用于各种气体的脱硫。该工艺以钒作为脱硫基本催化剂,并采用蒽-2,7-二磺酸钠(ADA)作为还原态钒的再生氧载体。

1.1.3 其他湿法脱硫法

碳酸钠吸收-加热再生法。一般用2%~6%的碳酸钠溶液从塔顶往下喷淋,气-液逆流有助于更好的吸收,吸收了H₂S的富液送入再生塔,减压加热再生,脱硫反应与再生反应互为逆反应:



该方法效率低,耗能大,现已很少使用。

1.1.4 杂多化合物氧化法

杂多化合物氧化法是近年才发展起来的新工艺,多用于低含硫天然气中硫的脱除。该方法目前所用的试剂主要为磷钼酸钠体系。磷钼酸钠杂多化合物体系的脱硫性能与其组成密切相关:氯化钠能加速体系再生;碳酸钠能提高体系对H₂S的吸收速率;钒酸钠对脱硫体系的贡献表现在对再生过程的催化作用和对H₂S的辅助吸收^[1-3]。

1.2 干法脱硫

干法脱硫是指将原料气以一定空速通过装有固体脱硫剂的固定床,经过气-固接触交换,将气相中的H₂S吸附到脱硫剂上,达到净化的目的。

活性炭是常用的固体脱硫剂,可用来脱除天然

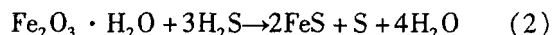
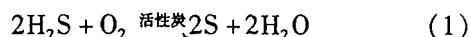
收稿日期:2009-02-13;修稿日期:2009-06-25。

作者简介:李红菊,女,2003年毕业于重庆科技学院化学工程与工艺专业,从事工业催化技术方面的研究工作,现为西南石油大学在读硕士研究生。

气中的微量 H_2S 。活性炭与其他吸附剂(如分子筛)相比具有比表面积大、热稳定性好、微孔结构和湿气的吸附容量大等优点,其价格低廉,而且在脱硫的同时还可达到脱色吸味的目的。活性炭的上述优点使其使用非常广泛。另外还有分子筛和氧化锌等物质也可用于天然气脱硫。

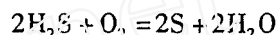
氧化锌、分子筛、活性炭和氧化铁脱硫剂脱硫效果都能达到出口硫的质量浓度小于 0.1 mg/m^3 , 可达到天然气精脱硫的要求。不同脱硫方法各有优缺点: 分子筛和氧化锌脱硫剂价格昂贵, 设备投资也相应高(分子筛需要高温再生设备); 活性炭和氧化铁脱硫剂价格低廉, 设备投资费用少, 操作简便, 较为经济些。但从化学反应机理看, 活性炭脱除 H_2S 时, 必需有 O_2 存在才能进行(反应1),

而氧化铁脱硫剂有 O_2 或无 O_2 都能脱除 H_2S (反应2):



2 生物法脱除天然气中的 H_2S

生物脱硫是利用发酵液中的各种微生物(如脱氮硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、排硫硫杆菌、丝状硫细菌和发硫菌属等), 在微氧条件下将 H_2S 氧化成单质 S 和 H_2SO_4 , 其反应式如下^[4]:



各种细菌的生长特征见表1。

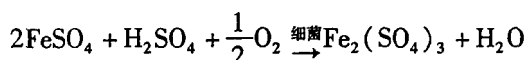
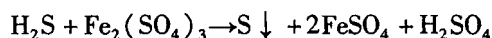
表1 脱硫细菌生长特征^[5]

细 菌	生长适宜温度/℃ *	生长适宜 pH 值 *	营养类型	代 谢 物
氧化亚铁硫杆菌	2 ~ 40 (20 ~ 35)	12 ~ 35 (20 ~ 30)	自养	Fe^{2+} , S 和无机硫化物
脱氮硫杆菌	10 ~ 37 (28 ~ 30)	40 ~ 95 (65 ~ 70)	自养	Fe^{2+} , S, 无机硫化物和 NO_3^-
氧化硫硫杆菌	10 ~ 37 (25 ~ 33)	(20 ~ 30)	自养	S 和无机硫化物
排硫硫杆菌	11 ~ 25	45 ~ 10	自养	无机硫化物

*: 括号中数值为最适宜值。

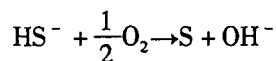
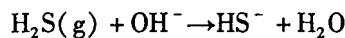
2.1 氧化亚铁硫杆菌(即 Bio-SR 工艺)

氧化亚铁硫杆菌有嗜酸性, 因而反应要在酸性条件下进行, 氧化反应 pH 值在 12 ~ 14 为最佳。该工艺利用氧化亚铁硫杆菌的间接氧化作用, 用硫酸铁脱除 H_2S , 再用氧化亚铁硫杆菌将低价铁氧化为三价铁。其脱硫原理如下:



2.2 脱氮硫杆菌(Shell-Paques 工艺)

脱氮硫杆菌既可在有氧、也可在无氧条件下生存。在有氧条件下, 其脱硫原理如下:



该工艺只采用碱液吸收 H_2S , 而后在生物反应器中于常压下将 H_2S 氧化为单质硫。脱氮硫杆菌氧化生成的元素硫具有亲水性, 可防止堵塞和结块, 同时还有硫化物被氧化为硫酸盐^[6]。

3 物理脱硫技术

3.1 增压流化床燃烧(PFBC)技术

英国煤炭利用研究协会(BCURA)于1968年

第一次把流化床放入一个压力容器内, 此为增压流化床的雏形。PFBC 机组效率为 38 % ~ 42 %, 脱硫效率在 90 % 以上, 同时还具有较强的脱硝能力, 因此引起了人们极大的兴趣。作为商业运营的 PFBC 电站首次在瑞士的 Vartan 电站使用。

3.2 膜分离技术

膜分离原理是在薄膜的表皮层中, 有很多很细的毛细管孔, 这些孔是由膜基体中非键合材料组织间的空间所形成的, 气体通过这些孔的流动主要是 knuden 流(自由分子流)、表面流、粘滞流和筛分机理联合作用的结果, 其中粘滞流不产生气体的分离。根据 knuden 流机理, 气体的渗透速率与气体分子质量的平方根成反比。由于 CH_4 的分子质量比 H_2S , CO_2 和 H_2O 小, 所以达到了天然气净化的目的。由于气体通过膜的速率各不相同, 所以从天然气中分离出来的 H_2S , CO_2 和 H_2O 也可以达到进一步分离的目的。

3.3 变压吸附技术(PSA)

变压吸附技术是一种重要的气体分离技术, 其特点是通过降低被吸附组分的分压使吸附剂得到再生, 而分压的快速下降又是靠降低系统总压或使用吹扫气体来实现的。该技术是1959年开发成功的, 由于其能耗低, 目前在工业上应用广泛^[7]。

4 结语

相对于煤和石油等能源来说,天然气属于清洁型能源。随着人们对天然气认识程度的加深,对天然气的研究力度也会随之增强。而天然气的经济价值和实用价值,直接或间接地受到其硫质量浓度的影响,因而天然气脱硫技术至关重要。

目前,天然气脱硫技术很多,就其发展趋势来看,催化、吸附及生物脱硫都是比较先进的技术。随着天然气工业的发展,将会涌现更多经济有效的脱硫技术,同时也会促进传统脱硫技术的不断改进,让传统技术与新技术相结合,从而达到更好的效果。要尽量多用物理方法脱硫,如膜分离技术和变压吸附技术等。物理方法脱硫不但能耗小,而且污染少,几乎无需在脱硫环节引入任何化学物质,既节约生产成本,又清洁生产,是天然气脱硫技术的发展方向。

参考文献

- 1 王兰芝,李桂明. 天然气净化技术研究进展[J]. 天然气净化技术研究进展,2006,23(12):11-13
- 2 刘忠信,杨素霞. 无氧脱硫剂在天然气净化厂的应用[J]. 小氮肥技术设计,2005,26(2):27-28
- 3 刘小群,江宏富,姚文锐. 硫化氢脱除技术研究进展[J]. 安徽化工,2004,131(5):33-37
- 4 王钢,王欣. 沼气脱硫技术研究[J]. 化学工程师,2008,32(1):32-34
- 5 罗云峰,龙晓达. 生物脱硫技术在西南油气田的应用前景探讨[J]. 石油与天然气化工,2005,35(3):198-203
- 6 涂彦. 微生物脱硫技术在天然气净化中的应用[J]. 石油与天然气化工,2003,32(2):97-101
- 7 苏欣,古小平. 天然气净化工艺综述[J]. 宁夏石油化工,2005,5(2):1-5

Natural Gas Desulfurization Technology

Li Hongju¹, Tang Xiaodong¹, Zhao Hongyi², Guo Qiaoxia¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University
(Chengdu, Sichuan 610500)

2. Petrochina Southwest Oil&Gas Field Company (Chengdu, Sichuan 610213)

Abstract: In view of technology development trend of natural gas desulfurization, catalytic reaction, absorption and bio-desulfurization are the state-of-the-art technologies. With the development of natural gas industry, more cost-effective processes and technologies will be available, which will drive the continuous improvement of conventional desulfurization technology to achieve better results. The physical desulfurization process is low in energy consumption, less in pollution and has no need to add any chemicals in the process. These will reduce the operations costs, favours clean production like membrane separation, and pressure swing absorption, etc, which is the trend of NG desulfurization technology development.

Keywords: natural gas, desulfurization technology, development

征订启事

欢迎订阅 2010 年《中外能源》杂志

《中外能源》杂志创刊于 1996 年,为中央级科技期刊,月刊,国内外公开发刊,国内刊号 CN 11-5438/TK,国际刊号 ISSN 1673-579X,大 16 开,每期定价 18 元,全年定价 216 元。

《中外能源》杂志主要立足能源领域,特别是石油、天然气、煤炭及新能源和可再生能源领域,重点围绕能源战略规划和建设、新技术开发和应用、节能与清洁生产技术及其产业化应用等热点问题报道。主要栏目包括:能源战略与政策研究、替代能源与新能源、油气勘探与开发、炼油与化工技术、节能与环境保护、能源简讯、能源知识等。

《中外能源》杂志系美国化学文摘(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、美国《乌利希期刊指南》、波兰《哥白尼索

引》(IC)、中国期刊网、中国期刊全文数据库、中文科技期刊数据库(全文版)、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊。

欢迎广大读者订阅。

通讯地址:北京东城区安外大街甲 88 号中联大厦 903

邮 编:100011

收款单位:《中外能源》杂志社

开户银行:北京建行地坛支行

账 号:11001042900053003411

联 系 人:张 峰

电 话:010-64294880 64294988

传 真:010-64295144

电 邮:zhongwny@163.com