

Tannin Extract  
Desulfurization Technology

# 栲胶脱硫技术

凌开成 牛艳霞 著



化学工业出版社

**Tannin Extract  
Desulfurization Technology**

# 栲胶脱硫技术

凌开成 牛艳霞 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书较系统地介绍了栲胶脱硫技术，分析了栲胶脱硫工艺过程中涉及的主要化学反应及副反应，提出了一种新的栲胶脱硫机理；此外，还介绍了栲胶脱硫工艺组分分析及副产物处理方法等。

本书可供环境工程、化学工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

栲胶脱硫技术/凌开成, 牛艳霞 著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 8  
ISBN 978-7-122-27450-2

I. ①栲… II. ①凌… ②牛… III. ①栲胶-脱硫技术 IV. ①TQ943

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 145179 号

---

责任编辑: 刘兴春 刘 婧

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 关 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 彩插 1 字数 358 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

硫化氢 ( $H_2S$ ) 是一种无色、有刺激性的气体, 具有强烈的臭鸡蛋气味, 是一种强烈的神经毒物, 能直接危害人体健康。同时  $H_2S$  还是一种酸性气体, 溶于水后生成氢硫酸, 工业气体中含有硫化氢时会引起设备和管道的腐蚀、催化剂中毒等破坏性事故的发生。为此, 国内外对不同环境下的  $H_2S$  允许浓度进行了严格的限制, 要求燃气在使用之前必须经过脱硫净化处理。

栲胶法脱硫技术是我国 20 世纪 70 年代研究开发的一种湿法脱硫技术, 该技术自工业应用以来得到了广泛使用。多年的实践表明, 该技术具有传质速率快、脱硫效率高、腐蚀轻、硫分离容易及栲胶来源丰富、价廉等优点, 目前已经成为我国湿法脱硫工艺的重要组成部分。2014 年国家工业和信息化部关于印发《京津冀及周边地区重点工业企业清洁生产水平提升计划》的通知 (工信部节 [2014] 4 号), 提出: 焦化行业采用 HPF 工艺、栲胶工艺 (TV)、真空碳酸钾工艺、FRC 工艺等焦炉煤气高效脱硫净化技术, 实施焦炉煤气脱硫改造。由此可见, 栲胶法脱硫技术是行业内较认可的一种脱硫方法。然而, 查阅数据库除早期 (20 世纪 80 年代) 仅有的几篇文献外, 鲜有关于栲胶法脱硫技术在理论方面的研究文献和书籍。

对于栲胶脱硫技术而言, 在理想状态下,  $H_2S$  的脱除仅仅消耗空气中的氧, 而碱、栲胶和钒化合物在脱硫系统中循环利用没有任何消耗。但是在实际生产上, 由于副反应的客观存在, 它们是在存在消耗的, 并且有时消耗量还相当可观。为了保持高效的脱硫效率, 企业需要定期向脱硫系统内补充一定量的碱、栲胶和钒催化剂。这样必然会造成企业运营成本增加。另外, 由于生成的副产物没有排出脱硫系统的渠道, 当副产物的量累积到一定程度时将严重影响正常的脱硫操作, 此时必须向脱硫系统外排放一定量的废脱硫液。废液的排放不仅会带来环境污染等问题, 还会导致碱液和栲胶、钒催化剂的流失。目前, 副产物的生成是困扰整个湿法脱硫工艺的共性问题。

为了更好地解决栲胶脱硫工艺上存在的这些问题, 有必要对栲胶脱硫技术进行全面系统深入地研究, 旨在对副产物的生成原因进行理论分析, 进而对其工艺提出改进意见, 使栲胶脱硫工艺得到进一步优化。

本书是以栲胶脱硫研究成果为主线, 并结合国内外的有关参考文献, 较系统地介绍了栲胶脱硫技术, 分析了栲胶脱硫工艺过程中涉及的主要化学反应, 提出了一种新的栲胶脱硫机理。此外, 本书还介绍了栲胶脱硫工艺组分分析方法以及副产物处理方法等。本书的出版不仅可以为相关从业人员和科研人员获得第一手资料带来了方便, 而且为栲胶脱硫技术的传承和发展提供了有价值的参考。

本书的研究工作得到了山西省科技攻关项目（2007032039）和山西省归国留学人员资助项目（2008-27）的大力支持。本书的研究工作是在凌开成教授的指导下由博士研究生牛艳霞、高竹青、董跃，硕士研究生宋春玲、王晓红、王少卿、黄澎、程雪松、牟学春、刘凤玉、高艳娥、王艳领、孟晓琴、李逢玲和蔡晓东等参与完成的。该成果是本研究集体共同努力的结果。本书主要由凌开成、牛艳霞著写，另外高竹青参著和校核第6章，程雪松参著和校核第5章，宋春玲和高艳娥参著和校核第7章。

感谢各级领导对本研究工作的支持，感谢山西省科技厅、山西省归国留学人员办公室在资金方面的资助，感谢太原理工大学各级领导的大力支持，感谢太原市煤气化公司焦化厂刘开明厂长等工程技术人员的大力支持，感谢历届研究生的辛勤工作。

由于著者水平有限，本书不足之处在所难免，欢迎广大专家、学者、工程技术人员批评指正。

著者

2016年3月

# 目录

<b>第 1 章 绪论</b>	1
1.1 焦炉气中硫化氢及硫化物的来源	1
1.2 硫化氢气体的性质、危害及脱除的意义	2
1.3 气体脱硫的方法	3
1.3.1 干法脱硫	3
1.3.2 湿法脱硫	6
1.3.3 湿式氧化法脱硫	6
1.4 研究思路及研究内容	12
参考文献	13
<b>第 2 章 栲胶脱硫工艺副产物分析及其对脱硫工艺的影响</b>	17
2.1 栲胶脱硫工艺副反应分析	17
2.2 副产物含量分析	18
2.2.1 栲胶脱硫废液的组分分析	19
2.2.2 石膏的组分分析	23
2.3 副产物对脱硫工艺的影响	24
2.3.1 实验部分	24
2.3.2 实验结果与讨论	27
2.4 本章要点	37
参考文献	38
<b>第 3 章 栲胶脱硫机理及副产物成因的分析</b>	39
3.1 栲胶脱硫 ( $\text{HS}^-$ ) 与五价钒 $[\text{V}(\text{V})]$ 之间氧化还原反应的研究	39
3.1.1 栲胶脱硫工艺中 $\text{HS}^-$ 与 $\text{V}(\text{V})$ 反应的理论分析	40
3.1.2 栲胶脱硫工艺 $\text{HS}^-$ 与 $\text{V}(\text{V})$ 反应的实验研究	46
3.2 多硫离子检测方法的研究	55

3.2.1	实验部分	56
3.2.2	实验结果与讨论	58
3.3	采用悬汞电极的循环伏安法研究含硫物质在栲胶脱硫过程中的氧化转化	74
3.3.1	实验部分	74
3.3.2	结果与讨论	75
3.4	含硫副产物生成条件的研究	84
3.4.1	副产物生成的热力学分析	84
3.4.2	结果与讨论	86
3.5	栲胶脱硫过程中脱硫富液停留时间和副产物生成的关系	88
3.5.1	脱硫富液停留时间和副产物关系的模拟实验	88
3.5.2	HS <sup>-</sup> 与栲胶脱硫催化剂反应时间和副产物生成量的关系	90
3.6	本章要点	96
	参考文献	97

## 第4章 碳酸盐缓冲溶液性质对栲胶脱硫工艺的影响 99

4.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 和NaHCO <sub>3</sub> 浓度对缓冲溶液pH值的影响	99
4.1.1	实验部分	99
4.1.2	结果与讨论	100
4.2	碳酸盐缓冲溶液吸收H <sub>2</sub> S气体时pH值变化情况的研究	106
4.2.1	实验部分	107
4.2.2	结果与讨论	108
4.3	CO <sub>2</sub> 对碳酸盐缓冲溶液pH值的影响	116
4.3.1	实验部分	116
4.3.2	结果与讨论	116
4.4	本章要点	119
	参考文献	119

## 第5章 栲胶结构及其性质的研究 120

5.1	栲胶的结构	120
5.1.1	栲胶的来源及其脱硫特性	120
5.1.2	氧化栲胶的制备	122
5.1.3	栲胶的基本性质	123
5.1.4	氧化栲胶官能团性质分析	124
5.1.5	羧基和酚羟基含量测定	129
5.1.6	栲胶氧化能力的鉴定标准	131
5.2	氧化栲胶水溶液的基本性质	134

5.2.1	溶液的类型	135
5.2.2	溶液的光学性质——Tyndall 现象	136
5.2.3	溶液的渗透性和稳定性	138
5.2.4	氧化栲胶溶液的基本物化性质	141
5.3	氧化栲胶溶液的界面性质和表面活性	147
5.3.1	氧化栲胶溶液的界面性质	149
5.3.2	氧化栲胶溶液的高分子表面活性	156
5.4	氧化栲胶溶液的泡沫性能和对硫颗粒的增溶性质	159
5.4.1	氧化栲胶溶液的泡沫性能	160
5.4.2	氧化栲胶对硫颗粒的增溶性能	162
5.5	本章要点	163
	参考文献	164

## 第 6 章 栲胶与 $\text{VO}^{2+}$ 的配位反应 166

6.1	脱硫溶液中黑色沉淀物分析	166
6.1.1	VOS 的溶度积分析	167
6.1.2	黑色沉淀物的实验分析	169
6.2	栲胶模型化合物与 $\text{VO}^{2+}$ 配位官能团的分析	172
6.2.1	$\text{VO}^{2+}$ 的认识	173
6.2.2	$\text{VO}^{2+}$ 与栲胶配位官能团研究	175
6.3	邻苯二酚、连苯三酚、没食子酸与 $\text{VO}^{2+}$ 配位反应的研究	182
6.3.1	实验部分	182
6.3.2	结果与讨论	186
6.4	单宁酸与 $\text{VO}^{2+}$ 配位反应研究	203
6.4.1	实验部分	203
6.4.2	结果与讨论	205
6.5	本章要点	214
	参考文献	215

## 第 7 章 栲胶脱硫技术的优化 216

7.1	实验室脱硫工艺流程的设计与装置的建立	216
7.1.1	实验室栲胶脱硫工艺流程设计依据	216
7.1.2	实验工艺条件的选定	217
7.1.3	实验装置的选型	218
7.1.4	实验装置的建立	221
7.2	栲胶脱硫工艺影响的研究	222



7.2.1	实验部分	222
7.2.2	结果与讨论	224
7.3	栲胶脱硫工艺的优化	228
7.3.1	实验部分	228
7.3.2	正交表的设计	228
7.3.3	结果与讨论	229
7.4	本章要点	231
	参考文献	231

## 第 8 章 栲胶脱硫废弃物的处理 232

8.1	单质硫的提纯	232
8.1.1	单质硫在不同溶剂中溶解度的测定	233
8.1.2	甲苯对单质硫的提纯	235
8.2	栲胶脱硫废液中副产物处理的探讨	236
8.2.1	NaSCN、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 在栲胶脱硫溶液中溶解度的测定	236
8.2.2	栲胶脱硫废液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的处理	239
8.2.3	栲胶脱硫废液中 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的回收	242
8.2.4	栲胶脱硫废液中 NaSCN 的回收	244
8.2.5	栲胶脱硫废液中副产物回收工艺流程	246
8.3	本章要点	246
	参考文献	247

# 第1章 绪论

## 1.1 焦炉气中硫化氢及硫化物的来源

自然界中硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 气体的来源较为广泛, 如天然气的自然逸出、火山活动、地热温泉及湖泊、沼泽、下水道中的有机质腐烂分解时都会产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体。此外, 随着工业化进程的不断发 展, 许多行业的工业废气中也含有大量的  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 如焦化厂、天然气净化厂、煤气净化厂、炼油厂、石油化工厂、氮肥厂、冶炼厂、造纸厂、印染厂、制革厂、农药厂等。

煤、石油、天然气等化石燃料中均含有不同量的含硫化合物, 在其被利用过程中会发生转化, 当被利用环境处于氧化态时, 一般其将转化为  $\text{SO}_2$ , 例如煤的燃烧过程。当被利用环境处于还原态时, 一般其将转化为  $\text{H}_2\text{S}$ , 例如煤炭炼焦过程。本书探讨的内容是  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除。

我国煤炭资源丰富, 煤炭储量远大于石油、天然气储量。煤是一种含碳量高的可燃物质, 也是电力、冶金、化学等工业的重要原料。其基本元素成分为碳、氢、氧、氮、硫, 还包括一些成灰元素, 如硅、铝、铁、钙等。硫在煤中存在形态通常可分为无机硫和有机硫两大类。无机硫又可分为硫化物硫和硫酸盐硫, 有时也有微量的单质硫。硫化物硫主要以黄铁矿形式存在, 黄铁矿是煤中硫存在的主要形式。煤中有机硫的含量较低, 组分也比较复杂, 包括硫醇基、硫醚基及羰基硫等。

炼焦工业是煤化学工业的重要组成部分。它是 以煤为原料, 将煤高温干馏生产焦炭、煤气, 并从煤气中分离加工得到化工原料的重要焦化行业。焦炉煤气为炼焦过程中的副产物。在炼焦产品中, 按重量计算, 焦炉煤气占 15%~18%<sup>[1]</sup>, 为全部产品的第二位, 仅次于焦炭产品, 是一种非常重要的燃料和化工原料。目前主要用作工业燃料气、城市燃气、发电、提取高纯度的氢、直接还原制海绵铁、合成油、合成甲醇、

生产化肥等<sup>[2]</sup>。

在炼焦生产过程中，原料煤中所含的硫有 25%~30% 转入到煤气中，煤气中硫化物按其化合态可分为两类。一类是硫的无机物，主要是硫化氢（H<sub>2</sub>S）；另一类是硫的有机物，这其中除分子量较小，结构简单的 CS<sub>2</sub>、COS 外，尚有如下有机硫：

a. 噻吩（C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S）及其同系物，主要是甲基噻吩（CH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S）；b. 硫醇类，主要为乙基硫醇（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>HS）和甲基硫醇（CH<sub>3</sub>HS）；c. 硫醚类，如甲硫醚（CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub>）。

有机硫化物在较高温度下几乎全部转化为 H<sub>2</sub>S，因此煤气中 H<sub>2</sub>S 所含的硫占煤气中硫总量的 90% 以上<sup>[3]</sup>。

## 1.2 硫化氢气体的性质、危害及脱除的意义

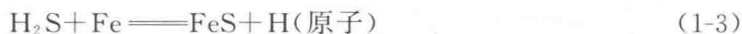
硫化氢（H<sub>2</sub>S）是一种无色有毒气体，具有强烈的臭鸡蛋气味，是大气污染物中毒性很大的污染物之一。其密度为 1.5392kg/m<sup>3</sup>，是空气的 1.19 倍，因此，常常浓集于低处。H<sub>2</sub>S 溶于水，在通常情况下每 1 体积水可以溶解 4.7 体积的 H<sub>2</sub>S，溶于水后成氢硫酸，是一种弱酸<sup>[4]</sup>。

H<sub>2</sub>S 在水中有如下的电离作用：



H<sub>2</sub>S 在水中电离生成 H<sup>+</sup>，其水溶液呈酸性，能与碱反应生成盐，因而可用碱溶液来吸收脱除气体中的 H<sub>2</sub>S。

电离生成的氢离子对金属铁发生强烈的氢去极化电化学腐蚀，生成 FeS，从而引起设备和管道的破坏<sup>[5]</sup>。



同时，使钢材发生“氢脆”，强度大大下降。如不经常排水，将造成设备严重腐蚀。

在合成氨生产过程中，H<sub>2</sub>S 能使 CO 变换催化剂中毒，它与催化剂发生下列反应：



在 H<sub>2</sub>S 的作用下，会使变换催化剂中的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 生成 FeS，降低催化剂活性。

由于 S<sup>2-</sup> 极易失去电子而被氧化，所以 H<sub>2</sub>S 具有较强的还原能力，在空气中易被氧化。当焦炉煤气用作燃料时，H<sub>2</sub>S 会随气体燃烧转化成 SO<sub>2</sub> 气体，SO<sub>2</sub> 能对大气造成污染，如引起酸雨、破坏臭氧层、产生温室效应等<sup>[6]</sup>。

此外，H<sub>2</sub>S 还是一种强烈的神经毒物，它能直接危害人体健康。长期接触低浓度的 H<sub>2</sub>S 气体会出现头痛、疲劳无力、记忆力减退、恶心和腹泻等症状，甚者还会出现点状角膜炎。当空气中 H<sub>2</sub>S 气体浓度大于 20×10<sup>-6</sup> 时已属危险值；达到 200×10<sup>-6</sup> 时

能使嗅觉神经完全麻痹；浓度在  $(700\sim 1000)\times 10^{-6}$  时，人立即发生昏迷和因呼吸麻痹而迅速死亡<sup>[7]</sup>。因此原料气中的  $H_2S$  是一种十分有害的腐蚀性气体，在进行排放及使用前，必须对其进行脱硫处理，以求将其破坏性降低到最小。

## 1.3 气体脱硫的方法

处理  $H_2S$  废气的方法很多，依其弱酸性和强还原性而进行脱硫，分为干法和湿法两大类<sup>[8]</sup>。干法是利用  $H_2S$  的还原性和可燃性，以固体氧化剂或吸附剂来脱硫或直接燃烧<sup>[9,10]</sup>。湿法按其所作用的不同脱硫剂又可分为物理吸收法、化学吸收法和吸收氧化法三类<sup>[11]</sup>。物理吸收法是采用有机溶剂作为吸收剂，加压吸收  $H_2S$ ，再经减压将吸收的  $H_2S$  释放出来，吸收剂循环使用；化学吸收法是以弱碱性溶剂为吸收剂，吸收过程伴随化学反应过程，吸收  $H_2S$  后的吸收剂经增温、减压后得以再生；吸收氧化法是以碱性溶液为吸收剂，并加入各种氧化剂、催化剂进行脱硫。这些方法都能达到脱除  $H_2S$  的目的。

### 1.3.1 干法脱硫

干法脱硫是以固体氧化剂、吸收剂或吸附剂来氧化、吸收或吸附  $H_2S$  达到脱硫目的的。干法技术通常用于低含硫气体的处理，特别是用于气体精细脱硫。大部分干法脱硫工艺由于需要更换脱硫剂而不能连续操作。还有一些干法如锰矿法、氧化锌法等，脱硫剂均不能再生，脱硫饱和后要废弃，这样一方面会造成环境问题，另一方面会增加脱硫成本。下面介绍几种常用的干法脱硫技术。

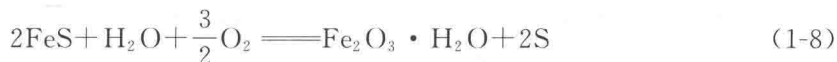
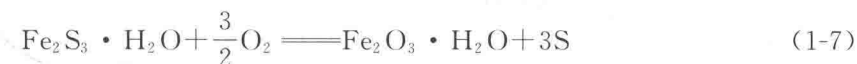
#### 1.3.1.1 氧化铁法

在众多的干法脱硫方法中，氧化铁脱硫法是经典而有效的脱硫方法，其工艺简单、操作容易、能耗低，所以至今仍被广泛应用于城市燃气、天然气的脱硫工艺中。此法是在常温下，以含有起助剂作用的碱和水的氧化铁脱除气体中的  $H_2S$ 。其脱硫的反应原理如下。

脱硫反应：



再生反应：



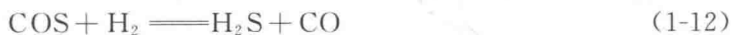
脱硫剂中的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[12-14]</sup> 是脱硫剂中的有效成分，是活性氧化铁。由于氧化铁必须保持水合形式，所以为防止水和氧化铁中水的蒸发，操作温度一般不超过 61.1℃<sup>[15]</sup>。氧化铁资源丰富，价廉易得，被广泛应用。但普通氧化铁脱硫剂存在脱硫精度差、强度低、遇水易粉化等缺点。因而，单一的铁系脱硫剂逐渐被与其他金属化合物复合而成的脱硫剂所取代。目前国内成型的铁系脱硫剂有<sup>[16]</sup>：TG 型常温氧化铁脱硫剂，SN-1 型脱硫剂，AS 型脱硫剂，SW 型脱硫剂，PM 型脱硫剂，NF 型脱硫剂，EF-2 型氧化铁精脱硫剂等。

### 1.3.1.2 氧化锌法

以氧化锌为主体的固体吸收剂用于脱除气体中的硫化氢，是近年来广泛采用的精细脱硫手段之一<sup>[17-18]</sup>，它可将硫化氢脱除到  $0.2 \times 10^{-6}$  以下。该法脱硫的反应原理为：



当气体中有氢气存在时，其他一些有机硫化物先转化为硫化氢，再被氧化锌所吸收，反应方程式为：



氧化锌法虽具有较高的脱硫效果，但其硫化速度慢，再生能力弱，而且在硫化过程中，氧化锌被还原成锌，而锌在高温下易气化。后人为了充分利用氧化锌的脱硫效果，开发了多种锌的复合金属脱硫剂，铁酸锌<sup>[19-21]</sup>、钛酸锌<sup>[22,23]</sup> 就是其中典型的两种。

此外，为了开发高温还原性脱硫剂，试验工作者做了大量的研究，万晨等<sup>[24,25]</sup> 开发了铜锰脱硫剂。他们还指出铜锰脱硫剂的合适再生条件为：以空气再生，温度为 650℃，空速  $850\text{h}^{-1}$ ；氮气再生，温度为 750℃，空速  $1500\text{h}^{-1}$  为宜。Abbasian 等<sup>[26]</sup> 开发了可再生亚铬酸铜脱硫剂。根据脱硫剂效率和利用率确定最佳脱硫温度为 600℃，在 750℃ 下， $\text{O}_2\text{-N}_2$  混合气的脱硫剂再生确保了硫化铜完全氧化，而不至于在随后的循环中形成硫酸盐或造成其活性的降低。西南化工研究院利用贵州锰矿资源，制备 MF 型铁锰复合中温脱硫剂并用于天然气净化，在全国干法脱硫技术上迈出了新的一步<sup>[27]</sup>。

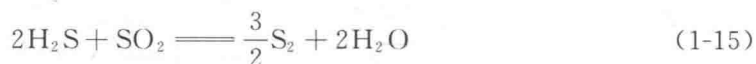
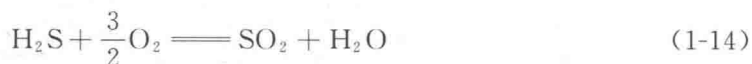
以上几种干法脱硫工艺均属于干式吸收法，主要是利用  $\text{H}_2\text{S}$  的酸性，通过碱性固体吸收剂吸收  $\text{H}_2\text{S}$ 。

### 1.3.1.3 干式氧化法

干式氧化法是利用  $\text{H}_2\text{S}$  的还原性，用氧化催化剂将  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成硫黄。典型的工艺有克劳斯法和选择性氧化法。

克劳斯法是最早的也是应用较为广泛的一种方法。在脱硫过程中一般根据气体流量的高低，分别用直流克劳斯法、分流克劳斯法、直接氧化克劳斯法<sup>[28-30]</sup>。克劳斯法脱硫的原理是：在热回收段中先用空气将  $1/3$  的  $\text{H}_2\text{S}$  在大约 1200℃ 时氧化成

SO<sub>2</sub>，然后在催化剂床层中 H<sub>2</sub>S 与 SO<sub>2</sub> 进行克劳斯反应，以回收硫黄。反应方程为：



用克劳斯法处理 H<sub>2</sub>S，其中硫的总回收率达到 94%~96%。在克劳斯过程的操作中，一要保持 H<sub>2</sub>S 与 SO<sub>2</sub> 的摩尔比等于 2:1，二要控制适当温度以防系统中有液凝结（凝结的液相会强烈腐蚀设备），三要安装除雾器脱除气流中的水以提高硫回收率。因而克劳斯法存在一定的局限性。

选择性氧化法<sup>[31,32]</sup>是在催化剂的作用下用空气中的氧把 H<sub>2</sub>S 直接氧化为 S。该法选择性强、对 H<sub>2</sub>O 和过量 O<sub>2</sub> 不敏感。硫的总回收率可达 98% 以上。

另一种选择性氧化法是超级克劳斯法。1988 年荷兰 Comprimo 等公司合作开发了超级克劳斯工艺（Super Claus<sup>[33]</sup>），并在德国文特塞尔（Wintershall）天然气净化厂克劳斯硫回收装置（100t/d 硫）上工业化试验成功。

#### 1.3.1.4 活性炭法<sup>[34,35]</sup>

活性炭是一种常用的固体脱硫剂，可用来精制工业用原料气。活性炭在常温下具有加速 H<sub>2</sub>S 氧化为 S 的催化作用。其化学反应为：



这是一个放热反应，一般条件下其反应速率很慢。为了提高活性炭的脱硫能力，一般用改性活性炭，常用的改性剂为金属氧化物及其盐，如 ZnO、CuO、CuSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[36]</sup>。一般说来，用活性炭吸附脱除硫化物时，微量水分的存在会提高脱硫性能<sup>[37,38]</sup>。

根据脱硫机理，可将活性炭法分为吸附法、氧化法和催化法 3 种。脱除硫化物后的活性炭是用 150~180℃ 的过热水蒸气再生，活性炭在 150℃ 以上开始再生放出硫化物。

#### 1.3.1.5 分子筛法

分子筛是天然气脱硫脱水的有效吸附剂<sup>[39]</sup>，现已广泛应用于脱除气体中的 H<sub>2</sub>S<sup>[40]</sup>。分子筛具有大的表面积和高度局部集中的极电荷，因而分子筛对极性分子或可极化分子有吸附选择性。分子筛脱硫的工艺过程如下：首先酸性气体进入过滤器，滤去杂质和游离水，再进脱硫塔脱除 H<sub>2</sub>S。在脱硫塔内，酸性气体中的 H<sub>2</sub>S 被分子筛细孔吸附，吸附达饱和状态的分子筛用净化气再生。尾气去尾气处理系统。吸附后的分子筛用过热蒸汽再生，再生后的分子筛可重复使用。分子筛热稳定性好，寿命长，运行费用低，操作简单。

#### 1.3.1.6 其他方法

近年来气体脱硫研究工作有很大进展。除以上常用的脱硫方法外，还出现了膜分

离<sup>[41-44]</sup>、离子交换树脂法<sup>[45,46]</sup>、生物脱硫<sup>[47-49]</sup>、电子束照射分解法<sup>[50-52]</sup>以及光催化反应<sup>[53,54]</sup>等脱硫方法。

### 1.3.2 湿法脱硫

湿法脱硫<sup>[55]</sup>工艺应用最多，占脱硫总装机容量的83%，技术成熟，脱硫效率高，处理量大，操作连续，投资和操作费用低，因此工业上主要采用湿法脱硫来处理含H<sub>2</sub>S的气体，是最早出现的脱硫技术，目前仍有广泛应用。它包括物理或化学吸收法和湿式氧化法。目前国内外有代表性的湿式物理吸收法和湿式化学吸收法见表1-1。

表 1-1 含硫化氢废气净化的湿法脱硫方法

类别	净化方法	脱硫剂或催化剂	副产品
湿式	冷甲醇法 (Rectisol 法) <sup>[56]</sup> N-甲基吡咯烷酮法 Purisol 法 <sup>[57]</sup> 聚乙二醇二甲醚法 (Selexol 法) 磷酸三丁酯法 (Estasolvan 法) <sup>[58]</sup> 环丁砜法 <sup>[56,59]</sup>	甲醇 N-甲基吡咯烷酮 聚乙二醇二甲醚 磷酸三丁酯 (TBP) 环丁砜	H <sub>2</sub> S、CO <sub>2</sub> 等
	乙醇胺法 (DMF 法) <sup>[56]</sup> 二异丙醇胺法 (DIPA 法) <sup>[56]</sup> 氨水吸收法 碳酸钠法	二乙醇胺 (DMF) 二异丙醇胺 (DIPA) NH <sub>4</sub> OH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S、CO <sub>2</sub> 等 S、(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S、CO <sub>2</sub> 、HCN

### 1.3.3 湿式氧化法脱硫<sup>[60]</sup>

湿式氧化法脱硫也称液相催化氧化法脱硫，湿式氧化法脱硫是在液相中将硫化氢(H<sub>2</sub>S)氧化为单质硫的一种脱硫方法。它的研究始于20世纪20年代，至今已发展到百余种，其中有工业应用价值的就有20多种。其特点如下：

- 脱硫效率高，可使净化后的气体含硫量低于  $10 \times 10^{-6}$ ，甚至可低于  $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$ ；
- 可将 H<sub>2</sub>S 一步转化为单质硫，无二次污染；
- 既可在常温常压下操作，也可在加压下操作；
- 大多数脱硫剂可以再生，运行成本低；
- 但当原料气中 CO<sub>2</sub> 含量过高时，会由于溶液 pH 值下降而使液相中 H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup> 反应迅速减慢，从而影响 H<sub>2</sub>S 吸收的传质速率和装置的经济性。

在我国，湿式氧化法脱硫技术是研究最活跃的领域之一。湿式氧化法脱硫中根据所采用的催化剂（载氧体）不同，化学反应式有差别。但基本原理和工艺流程大致相同，即利用空气中的氧在液相中将硫化氢氧化成单质硫。湿式氧化法脱硫一般包括3个过程：a. 原料气中的硫化氢被脱硫液中的吸收剂吸收转化为 HS<sup>-</sup>，该过程在吸收塔内进行；b. HS<sup>-</sup> 与脱硫液中的氧化剂或催化剂反应生成单质硫，该过程在反应槽内完成；c. 脱硫液中被还原了的催化剂在再生塔中被鼓入的空气氧化再生。之后又开始下一个新的循环。其工艺流程简图如图1-1所示。

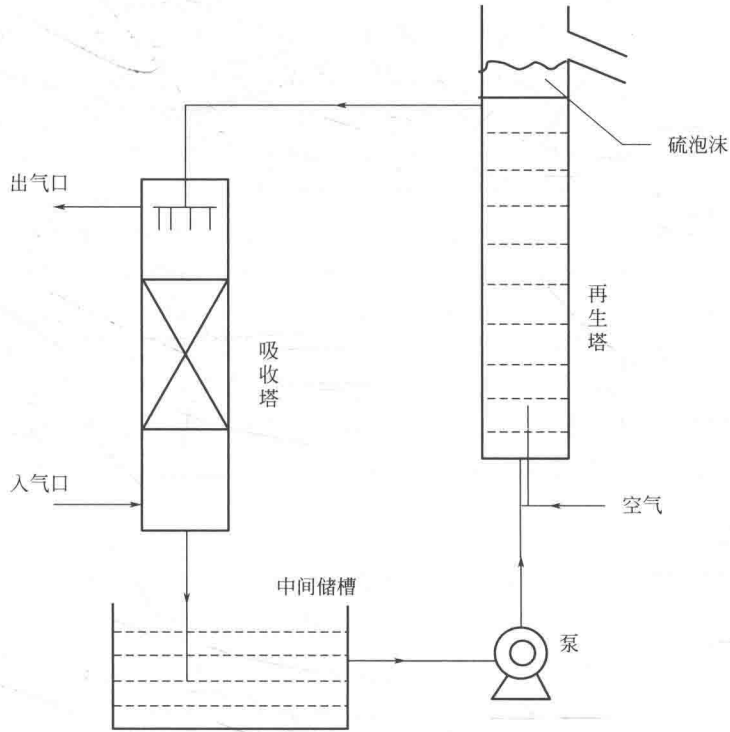


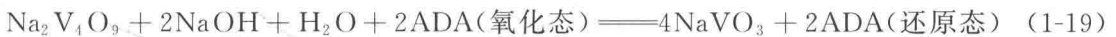
图 1-1 湿式氧化法脱硫工艺流程简图

下面介绍几种主要的湿式氧化法脱硫技术。

### 1.3.3.1 蒽醌二磺酸钠法 (ADA 法)

蒽醌二磺酸钠法称为 Stretford 法，中国称 ADA 法。该方法最早是由英国 North Western Gas Board 和 Clayton Aniline 公司于 20 世纪 50 年代开发的<sup>[61]</sup>。目前有近 1000 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。

基本原理：早期的 Stretford 法是在碳酸钠碱性溶液中加入 2,6 异构体和 2,7 异构体的蒽醌二磺酸钠 (ADA)，但单加入 ADA 的溶液吸收硫化氢后的氧化速度太慢，副反应大。后来开发了钒-ADA 作为混合的氧化催化剂。钒能很快与硫化物反应生成硫，但单含钒的溶液不能单独被空气氧化再生，只有在 ADA 存在的情况下还原态的钒才能氧化，而 ADA 本身被还原，随后还原态的 ADA 很快被空气氧化。各步化学反应式如下：



该法的工艺问题主要在于：悬浮的硫颗粒回收困难，易造成过滤器堵塞；副产物

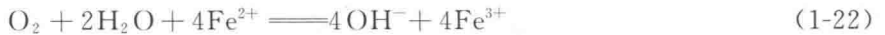


使化学药品耗量增大；硫质量差；对 CS<sub>2</sub>、COS 及硫醇几乎不起作用；有害废液处理困难，可能造成二次污染；细菌积累；腐蚀严重；气体刺激性大。

为克服 Stretford 法工艺问题，近年来对该工艺进行了脱硫气体的预处理、硫回收、废液处理等方面的改进，并先后发展了 Sulfolin 和 Unisulf 工艺。Sulfolin 工艺是在溶液中加入一种有机氮化物，以克服 Stretford 法溶液中副盐的生成，同时将反应罐与吸收塔分离，该法于 1985 年工业化。Unisulf 工艺是 Stretford 工艺的另一种改进，该工艺是在洗液中加入硫氰酸盐、羟酸（通常是柠檬酸）和芳香族磺酸盐螯合剂，以消除副产物盐类生成，抑制微生物生长。此外，国内对 Stretford 工艺也做了大量改进。20 世纪 60 年代初，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 工艺为基础的改良 ADA 法<sup>[62]</sup>：溶液中添加酒石酸钾钠，以阻止钒酸盐的生成；添加少量三氯化铁及乙二胺四乙酸，使螯合剂起稳定溶液的作用。国内还进行了 ADA 异构体脱硫性能的研究<sup>[63]</sup>。20 世纪 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。

### 1.3.3.2 络合铁法

络合铁法的原理是 H<sub>2</sub>S 在碱性溶液中被络合铁盐催化氧化成元素硫，被 H<sub>2</sub>S 还原了的催化剂可用空气再生，将 Fe<sup>2+</sup> 氧化为 Fe<sup>3+</sup>。反应方程式为：



由于铁离子在碱性溶液中不稳定，极易沉淀而从溶液中析出，故必须选择合适的配合剂，以使 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 稳定存在于溶液中。

20 世纪 70 年代，美国空气资源公司开发了 LO-CAT 工艺<sup>[64-66]</sup>，该法是典型的铁基工艺，铁基氧化法由于所用的配合铁溶液无毒，所以近年来被广泛关注<sup>[67,68]</sup>。目前，已开发出 3 种工艺模式：a. 常规 LO-CAT；b. 自循环 LO-CAT 系统；c. Aqua-Cat 系统。LO-CAT 法使用多聚糖和 EDTA 复合成的双组分配合剂，克服了铁离子的不稳定性，另外还加入 ARI-310 催化剂。该法溶液无毒性，在室温条件下操作，脱硫效率可高达 99.99%，目前使用较多。但是溶液对碳钢有腐蚀性。

之后又出现了一些改进的工艺，如 Sulfint 工艺<sup>[69]</sup>和 Sulferox 工艺<sup>[70]</sup>。同时国内对 LO-CAT 工艺改进也做了不少工作，其中包括 FD 法、ATMP-Fe 法、龙胆酸-铁法等。FD 法使用磺基水杨酸络合盐作脱硫剂，已经工业化。

### 1.3.3.3 PDS 法

PDS 脱硫技术<sup>[71]</sup>的研究始于 1977 年，是国内在液相氧化法的发展中取得的较新的成果。目前该法已广泛应用于煤气、焦炉气、合成氨厂半水煤气、炼厂气等气体的脱硫。该法经过十几年的研究，解决了“酞菁化合物的催化和氰化氢中毒”等难题，属国际首创。

PDS 脱硫催化剂的主要成分是双核酞菁钴磺酸盐。酞菁钴磺酸盐为蓝色，在酸碱性质介质中不分解，热稳定性、水溶性好，无毒，对硫化物具有很强的催化活性。这种高活性的产生根源在于它的分子结构的特殊性，即贯通于整个分子的大 π 电子共轭体