

气体脱硫

施亚钧等编

上海科学技术出版社

气 体 脱 硫

施亚钧等编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要介绍气体的各种脱硫方法的基本原理、工艺流程、操作条件、基础数据与设计方法。全书共分十章,内容包括:胺法;新醇胺法;氨水法;改良神碱法;葱醌二磺酸钠法;干法脱硫以及其他脱硫方法;克劳斯法与克劳斯尾气处理;烟道气中二氧化硫脱除。

本书内容丰富,可供从事石油、化工、冶金、电力等工业生产、设计、科研的工程技术人员和高等院校师生参考。

气 体 脱 硫

施亚钧 等编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.25 字数 203,000

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

印数: 1-2,400

统一书号: 15119·2435 定价: 1.55 元

前 言

“气体脱硫”系指脱除气体中无机硫化物如硫化氢与有机硫化物如二硫化碳、氧硫化碳、硫醇、噻吩等。气体中存在硫化物，会产生种种有害影响。例如城市煤气中存在硫化物会使管道、燃具发生腐蚀，缩短使用寿命。又如合成气中存在硫化物，会使催化剂发生中毒。此外，发电厂锅炉排放烟道气中含有二氧化硫，会造成大气污染，损害农作物生长，影响人体健康。“气体脱硫”在许多工业部门和技术领域中是一个迫切需要解决的重要课题。

国内外对气体脱硫历来很重视，各种气体脱硫新方法与新工艺不断出现。作者多年来从事气体脱硫的研究工作，并收集了国内外有关资料，今加以整理编撰成书，供有关专业技术人员与高等工科院校师生参考。

参加本书编写的尚有涂晋林、邓修、庄永定、郑志胜、施其瑛、黄颂安、徐金保等同志。

由于编者水平有限，书中有不妥之处，请读者指正。

施亚钧

一九八四年八月

目 录

前言

第一章 总论	1
一、气体中含有硫化物情况简述	1
二、气体脱硫方法的分类与特点	3
三、气体脱硫的基本工艺流程	6
四、吸收单元操作基本原理与计算	9
五、吸附单元操作的基本原理与设计	15
第二章 胺法	22
一、化学过程基本原理	22
二、工艺流程	32
三、工艺操作条件与指标	34
四、吸收塔与再生塔的设计	37
五、胺法装置的机械设计与操作	59
第三章 新醇胺法	63
一、二甘醇胺法	64
二、二异丙醇胺法(ADIP法)	78
三、砒胺法	83
第四章 氨水法	102
一、氨水脱硫的基本原理	102
二、工艺流程及操作条件	105
三、吸收塔与再生塔设计	111
第五章 改良砒碱法	128
一、化学过程基本原理	128
二、工艺流程	136

三、工艺操作指标及设计	139
第六章 蒽醌二磺酸钠法	144
一、化学过程基本原理	145
二、工艺流程	154
三、工艺操作条件与指标	156
四、吸收塔与再生塔的设计	164
第七章 干法脱硫	170
一、氧化铁法	171
二、活性炭法	182
三、氧化锌法	193
四、钴、钼加氢脱硫	201
第八章 其他脱硫方法	213
一、采用多元酚为催化剂脱除气体中硫化氢	213
二、干法脱除有机硫化物的方法综述	222
三、改良醇胺法脱除硫化物	227
第九章 克劳斯法与克劳斯尾气处理	230
一、克劳斯法	230
二、克劳斯尾气处理	243
第十章 烟道气中二氧化硫脱除	254
一、石灰-石灰石法	256
二、亚硫酸钾(钠)法——威尔曼-洛德(Wellman-Lord)法	267
三、氨法	274
四、稀硫酸法	276
五、柠檬酸盐(Citrate)法	281
六、干法脱二氧化硫	283

第一章 总 论

一、气体中含有硫化物情况简述

随着我国石油、化工、冶金、电力等工业的迅速发展,气体中脱除硫化物愈来愈显得重要。气体中含有硫化物会使催化剂中毒、引起管道与设备腐蚀或造成公害;而回收硫化物又关系到硫磺资源的综合利用。因此,近二十年来,国外对气体脱硫给予了很大重视,并开发了各种脱硫新方法与新工艺。新中国成立以后,对气体脱硫做了大量工作,并有很大发展。但与现代工业发展的要求相比,尚有较大差距。

气体中所含硫化物,随着原料来源不同,有很大差异。作为燃料或化工原料用的气体,所含硫化物包括无机与有机硫化物两类。无机硫化物的主要成分是硫化氢;有机硫化物的主要成分是二硫化碳、氧硫化碳、硫醇、噻吩等。

以焦炭或无烟煤为原料制取水煤气或半水煤气时,若原料中含硫较高,所制得水煤气或半水煤气中一般含硫化氢 $4\sim 6$ 克/标米³,有机硫 $0.5\sim 0.8$ 克/标米³,其中有机硫主要为氧硫化碳,其次为二硫化碳。若原料中含硫量较低,所制取的水煤气或半水煤气中一般含硫化氢 $1\sim 2$ 克/标米³,有机硫 $0.05\sim 0.2$ 克/标米³。国内有的小化肥厂采用当地高硫煤为原料,制得煤气中硫化氢可高达 $20\sim 30$ 克/标米³,有机硫 $1\sim 2$ 克/标米³。炼焦厂焦炉气中含有硫化氢 $8\sim 15$ 克/标米³,

有机硫 0.5~0.8 克/标米³。有机硫中主要为二硫化碳，其次为氧硫化碳、硫醇与噻吩。

以重油为原料，部分氧化法制得煤气的含硫量，随石油产地不同而有很大差异，例如含硫 0.3% 的重油，制得煤气中硫化氢含量为 1.1~2 克/标米³，氧硫化碳为 0.3~0.4 克/标米³。

天然气中也含有硫化氢与有机硫化物，有机硫以硫醇为主。其硫含量随天然气产地不同而不同，一般硫含量在 0.5~15 克/标米³ 范围内。炼油厂副产炼厂气中也含有有机硫化物，其中以硫醇与氧硫化碳为主。一般硫含量在 0.3~12 克/标米³ 范围内。

在冶金工业中，有色金属天然矿多半是硫化物如硫化锌、硫化铜、硫化铅等。在冶炼过程中先将这些硫化物熔烧成氧化物。熔烧过程中所产生的冶金炉气含有硫化物，以二氧化硫形式存在，如果排放在大气中，则会引起污染。所以必须加以脱除。冶金炉气中二氧化硫的含量随天然矿的含硫量不同与工艺过程不同而变化很大。一般冶金炉气二氧化硫含量小于 4%。

在电力工业中，燃烧煤或重油的锅炉所排放的烟道气也含有二氧化硫。其量随燃料中含硫量不同而差异很大，通常在 0.05~0.3% 左右。电厂烟道气量大，近十几年来，它对大气的污染引起人们很大的注意。

由上可知，气体脱硫对工业原料来说，主要是脱除硫化氢与有机硫化物；对工业废气来说，主要脱除二氧化硫。这两者对于防止管道与设备腐蚀、催化剂中毒与公害都是必不可少的。事实上，气体脱硫还是大量生产硫磺与硫的化合物的有效手段。据七十年代初的统计，发达国家的硫磺年产量约

3000万吨,其中由回收所得的硫磺占总产量的60%。

二、气体脱硫方法的分类与特点

气体脱硫方法可分为干法脱硫与湿法脱硫两类。

干法脱硫设备简单,但由于反应慢,设备较庞大,且常需以多个设备进行切换操作。

湿法脱硫可分为物理吸收法、化学吸收法和氧化法(直接

表 1-1 干法脱除硫化物

方法名称	脱 硫 剂	脱 硫 情 况	应用情况
脱除硫化氢与有机硫化物 氢氧化铁法 ^[1]	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	常压或加压; 副产硫磺	脱硫率高。作为精脱硫(1ppm)
活性炭法 ^[2]	活 性 炭	可脱硫化氢与有机硫, 副产硫磺。	同上(1ppm)
氧化锌法 ^[3]	氧 化 锌	不能再生, 不能副产硫磺, 能脱硫化氢与有机硫化物、反应温度 $200 \sim 450^\circ\text{C}$	脱硫效率高, 用于精脱硫(1ppm)
锰 矿 法	天然锰矿	不能再生, 不能副产硫磺, 反应温度 400°C	同上(3ppm)
分子筛法 ^[4]	碱金属铝硅酸盐	可再生, 能脱硫化氢与有机硫化物, 反应温度 $38 \sim 43^\circ\text{C}$	同上(3ppm)
加 氢 法 ^[5]	钴钼催化剂或镍钼催化剂	可再生, 能脱硫化氢与有机硫化物, 反应温度 $350 \sim 430^\circ\text{C}$	脱硫效率高: 用于精脱硫(1ppm)
脱除二氧化硫 活性炭法	活 性 炭	可再生, 分解出二氧化硫加以回收, 常温吸收, 370°C 再生	处理含有二氧化硫的废气
金属氧化物法	锰、钼、锌或铁氧化物	可再生	同 上

表 1-2 湿法脱硫除硫化物

方法名称	脱 硫 剂	脱 硫 情 况	使用情况
物理吸收法 环丁砜法 (Sulfinol)	环丁砜, 二异丙醇胺水溶液	能脱硫化氢、有机硫化物、二氧化碳 气分压大于6~7大 气压	能符合管道输 送要求
聚乙二醇二 甲醚法 ^[7] (Selexol)	聚乙二醇二甲 醚	能脱除硫化氢、有 机硫化物、与二氧化 碳、在含较高二氧化 碳原料气中, 能选择 性脱除硫化氢	适用于天然气、 合成气等
碳酸丙烯酯 法 ^[8] (Flwor)	碳酸丙烯酯	同 上	适用二氧化碳 含量高的原料气、 兼脱硫化氢
N-甲基吡咯烷 酮法 ^[9] (Purisol)	N-甲基吡咯 烷酮	同 上	适用于脱硫化 氢与二氧化碳
冷甲醇法 ^[10] (Rechisol)	冷甲醇	能脱硫化氢与二氧 化碳	适用于合成氨, 合成甲醇原料气 净化
磷酸三丁酯法 ^[11] (Estasolvan)	磷酸三丁酯	能脱硫化氢, 有机 硫化物与二氧化碳	同 上
化学吸收法 醇胺法 一乙醇胺法 ^[12] (MEA)	15%乙醇胺水 溶液	能脱硫化氢与二氧 化碳。与有机硫化物 反应促使乙醇胺降 解, 不能再生	适宜于合成氨, 合成甲醇与天然 气净化
二乙醇胺法 ^[13] (DEA)	22~27%二乙 醇胺水溶液	能脱硫化氢与二氧 化碳, 二乙醇胺与有 机硫化物反应速度 慢, 在再生时可分解, 回收胺	原料气中有有机 硫化物含量高时, 二乙醇胺法较一 乙醇胺法为好
二异丙醇胺法 ^[14] (ADIP)	15~30%异丙 醇胺水溶液	能脱硫化氢、有机 硫化物	由于再生蒸汽 消耗小, 较有发 展前途的方法之 一
改良二乙醇胺法 (SNPA-DEA)	30%二乙醇胺	能脱硫化氢与有机 硫化物	适宜于脱硫化 氢含量的天然气, 法国、加拿大与 中东地区采用较 多

(续表)

方法名称	脱硫剂	脱 硫 情 况	使用情况
二甘醇胺法 ^[15] (DGA)	65~70%二甘醇胺水溶液	能脱除硫化氢、二氧化碳与氧硫化碳	可在极冷地区应用, 美国采用本法很多
热碱法 热钾碱法	25~30%碳酸钾水溶液	主要脱二氧化碳、兼脱硫化氢	
催化热钾碱法 (Catacanb)	碳酸钾水溶液中加入烷醇胺、硼酸盐作催化剂, 加偏钒酸钠作缓蚀剂	能脱硫化氢、有机硫化物与二氧化碳	美国、日本采用此法较多
氧化法 ^[16] 葱醒法 (Stratford)	碳酸钠水溶液中加入 A. D. A. 偏钒酸钠、酒石酸钾钠	能脱硫化氢, 副产硫磺	适用于合成氨原料气脱硫, 副产硫磺
萘醒法 ^[17] (Tabalax)	碳酸钠或氢氧化氨水溶液中加入萘醒磺酸钠	能脱硫化氢, 副产硫磺	在日本广泛应用
氨水催化法 ^[18]	氨水中加入对苯二酚为催化剂	能脱硫化氢, 副产硫磺	我国小化肥厂应用较为广泛
改良砷碱法 ^[19] (G. V)	碳酸钠水溶液加二氧化二砷与五氧化二砷	能脱硫化氢, 副产硫磺	常用于焦炉气, 合成氨原料气脱硫
硫化砷酸盐法 (Thylox)	碳酸钾水溶液中加入三氧化二砷	能脱硫化氢, 副产硫磺	副反应多, 净化度不高, 工业上逐渐为改良砷碱法代替
苦味酸法 (Fumox)	碳酸钠水溶液中加入苦味酸	能脱硫化氢, 副产硫磺	日本用于煤气中脱硫化氢, 已有工业化装置
脱除二氧化碳法 ^[40] I. F. P	聚乙二醇为溶剂, 苯甲酸钾为催化剂	溶剂吸收二氧化硫与硫化氢, 在 120°C, 经氧化-还原反应, 副产硫磺	用于处理克劳斯特尾气
威尔曼-洛德法 (Wellmann-Lord)	亚硫酸钾或钠液水溶液	能脱二氧化硫	用于处理含有二氧化硫废气
氨法	氨水	能脱二氧化硫。再生有热分解法, 氧化法、酸化法与石灰石法	同上
稀酸法 ^[21] (千代田)	2~4%稀硫酸水溶液加入铁催化剂	能脱二氧化硫, 循环液中抽出部分制石膏	同上

转化法)三类。物理吸收法往往选择硫化物溶解度较大的有机溶剂为吸收剂,常采用加压吸收,吸收塔流出的吸收剂(称富液)经减压释放出被溶解的硫化物后循环使用。解吸出的硫化物须进行二次加工。化学吸收法则选用弱碱性溶液为吸收剂,吸收过程常伴有化学反应,富液升温或减压后得以再生(称贫液),并送吸收塔循环使用。再生气相中的硫化物也须二次加工予以回收。氧化法使用的吸收剂一般为碱性溶液,溶液中还加载氧体起催化作用,把被吸收气体中的硫化氢生成硫氢化钠,再氧化成硫磺使溶液得以再生。

表 1-1 和表 1-2 列出了工业上常用的干法与湿法脱除硫化物的方法。

三、气体脱硫的基本工艺流程

气体脱硫方法很多,所以工艺流程也很多。对于湿法脱硫,一般包括吸收与再生两部分。吸收的目的主要是用吸收剂将气体中所含硫化物尽可能脱除,使脱硫后的气体符合工艺或环境保护要求。再生的目的主要是将吸收了硫化物的吸收剂(称富液)尽可能驱出硫化物,使吸收剂复原,硫化物得以回收。

为了提高吸收剂的吸收能力,除常压操作外,也有采用加压操作的。凡物理吸收,一般采用加压操作、常压再生。凡化学吸收,可用常压或加压操作,而再生部分则采用加热或降压再生。

采用的吸收剂须价格便宜,易于再生,腐蚀性小,蒸汽压低,不易发泡。

对于干法脱硫,一般采用固定床,有箱式与塔式两种。当气

体通过固定床时,硫化物被吸附剂吸附,达到净化目的。再生可用惰性气或蒸汽再生。连续生产时固定床交替使用。

湿法脱硫工艺流程可分为下面两种:

1. 一段吸收与一段再生

图 1-1 是一段吸收与一段再生示意图。原料气由吸收塔 1 底部送入,吸收剂由循环泵 5 送入吸收塔顶部,在塔内进行逆流接触,净化气由塔顶排出。对物理吸收过程,一般采用加压吸收,常压再生,吸收剂循环使用。例如用加压水吸收煤气中二氧化碳,吸收塔底部富液经减压阀 2 送入再生塔顶部,进行再生,再生塔底部的水,经循环泵 5 送入吸收塔顶部,循环使用。对化学吸收过程,吸收操作可用常压或加压操作,再生采用加热或同时减压再生。例如用一乙醇胺水溶液脱除煤气中硫化氢,吸收采用加压操作,再生采用减压与加热方法。在再生塔底部设有再沸器 6,以水蒸汽作为热源,间接加热吸收液,使再生完全。再生塔顶部排出酸气(含有硫化氢)

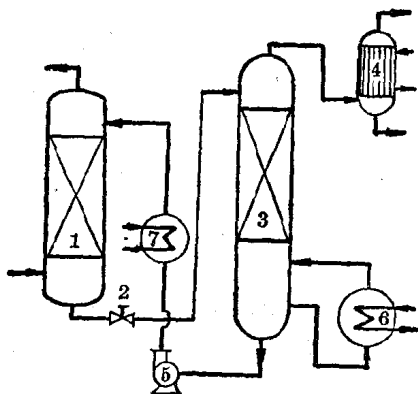


图 1-1 一段吸收与一段再生流程示意图

1—吸水塔; 2—减压阀; 3—再生塔; 4—冷凝器;
5—循环泵; 6—再沸器; 7—溶液冷却器

经冷凝器 4, 冷凝水蒸汽后, 送入硫磺回收工段, 再用克劳斯装置副产硫磺。

用氧化法(湿式氧化法)脱除气体中硫化氢, 富液的再生, 须用空气氧化, 因此吸收塔底部抽出富液进入再生塔底部, 与送入空气进行并流操作, 由氧化反应, 生成硫泡沫, 由再生塔顶部入硫泡沫槽, 再送入回转过滤器, 回收硫磺, 过滤后吸收剂循环使用。

2. 二段吸收与二段再生

二段吸收与二段再生流程如图 1-2 所示。

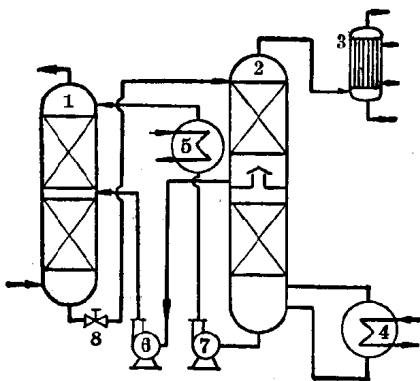


图 1-2 二段吸收与二段再生流程示意图

1—吸收塔; 2—再生塔; 3—冷凝器; 4—再沸器; 5—溶液冷却器;
6—一段循环泵; 7—二段循环泵; 8—减压阀

二段吸收与二段再生流程, 基本上与一段吸收与一段再生流程相似, 所不同的是增加了一台循环泵。吸收塔与再生塔都分上下二段。由于再沸器仅加热部分再生液, 因此蒸汽消耗可节省。由于吸收分为二段, 吸收塔顶出口气体净化度较高。虽然采用二段吸收与二段再生流程的设备投资较贵, 但

总的技术经济指标较合理,所以大型装置,往往采用二段吸收与二段再生流程。

四、吸收单元操作基本原理与计算

气体脱硫属吸收单元操作。气体净化所用的吸收塔,大都是填料塔、喷洒塔与板式塔,这些塔型在一般情况下可以交换应用。

一般说来,填料塔适用于小规模装置和有腐蚀性或容易发泡的液体及液气比较大与压力降要求低的场合。最常用的工业填料有拉西环(通常为瓷质或钢质)、鲍尔环、鞍形填料与木栅等。近年因气液均布的改善,已出现大直径填料塔。

喷洒塔是在空塔中装有若干喷嘴,液体经喷嘴呈液滴由上向下喷洒,有时喷洒位置在整个塔中不止一处。液滴大小则与喷洒方法有关。在液滴内部扩散速度很慢,所以液膜传质系数很小而气膜传质系数可能很大。故喷洒塔主要用于易溶性气体吸收,此时液膜阻力可忽略不计。

板式塔往往允许较大的气流速度,生产能力大。所以板式塔较为经济。它适用于大型装置,没有腐蚀性、不易起泡液体与液气比较小场合下。板式塔有泡罩式、浮阀式、筛板式、淋降板式等。

现将填料塔与板式塔特点列于表 1-1。

关于吸收塔详细设计,泊里(Perry)^[22]、修伍德(Sherwood)与皮格福特(Pigford)^[23]以及特雷巴尔(Treybal)^[24]等人所著的书中已有详细论述,此处仅就主要的设计方程作一简要说明。

(1) 塔高 在逆流接触填料塔内,设气相及液相流量为

表 1-3 填料塔与板式塔比较

序号	填 料 塔	板 式 塔
1.	直径 800 毫米以下, 造价比板式塔便宜, 大塔造价贵	直径 600 毫米以下, 安装困难
2.	小塔效率高, 大塔效率低	效率较稳定
3.	空塔速度低	空塔速度高
4.	压力降低	压力降比较大
5.	对液体喷淋量有一定要求, 液体喷淋量过小, 填料不易完全润湿	液气比适应范围较大
6.	持液量小	持液量大
7.	结构简单, 填料可用非金属材料, 适用腐蚀性液体	结构复杂, 多数不使用非金属材料

G_M 及 L_M , 传质组分液相及气相浓度为 x 及 y , 填料层高度为 z , 则:

$$dw = G_M \cdot dy \quad (1-1)$$

$$dw = K_G a \cdot A \cdot (y - y^*) dz \quad (1-2)$$

将上述二式联立解, 可得:

$$dz = \frac{G_M}{K_G a \cdot A} \cdot \frac{dy}{y - y^*} = \frac{G'_M}{K_G a} \cdot \frac{dy}{y - y^*} \quad (1-3)$$

在气体净化中, 被脱除气体浓度不高, 所以在塔内 $\frac{G'_M}{K_G a}$ 数值变化不大, 可视作为常数值, 将上式积分求得塔高:

$$z = \frac{G'_M}{K_G a} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - y^*} \quad (1-4)$$

式中: w ——被吸收组分量(摩尔/时);

G_M ——气相总流量(摩尔/时);

G'_M ——气相摩尔流率(摩尔/米²·时);

y, x ——被吸收组分在气相与液相摩尔分率;

y^* ——与液相浓度 x 平衡的气相浓度(摩尔分率);

A ——塔截面(米²);

a ——填料比表面(米²/米³);

z ——填料高度(米);

K_G ——气相总吸收系数(摩尔/米²·时·摩尔分率)。

有时用分压为推动力表示 K'_G (摩尔/米²·时·大气压), 则

$$K_G = K'_G \cdot P \quad (1-5)$$

上式中 P 为系统压力。

根据双膜理论, 气相总吸收系数 K_G (或液相吸收系数 K_L), 系由气膜吸收系数 k_g 及液膜吸收数 k_l 所组成, 总系数与膜系数有下列关系:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_g a} + \frac{m}{k_l a} \quad (1-6)$$

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_l a} + \frac{1}{m k_g a} \quad (1-7)$$

式中 m 为气相平衡常数 $m = \frac{y}{w}$, 对于符合亨利定律的稀溶液, 平衡线为直线, 则 m 为斜率。

式(1-4)一般用图解积分法解之, 则(1-4)可积分成下列:

$$z = \frac{w}{K_G a \cdot A \cdot \Delta y_{\text{平均}}} \quad (1-8)$$

此时过程的推动力可用塔顶与塔底对数平均液差表示:

$$\Delta y_{\text{平均}} = \frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{2.303 \log \frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*}} \quad (1-9)$$

上节所述用吸收系数计算塔高式(1-4)方法中, 吸收系数数值随操作参数变化很大, 使用不便, 因此在实际设计中常将变换为传质单元的形式。