

天然气除硫技术应用对清洁能源行业发展的积极作用

徐 坤（河南油田工程科技股份有限公司，河南 郑州 450016）

摘 要：天然气中含有的以硫化氢为主的酸性气体不仅会腐蚀管道和相关设备，而且会对天然气的使用过程安全和周围环境安全造成潜在的威胁，脱除天然气中的硫化氢对提高天然气质量、降低环境污染、提高天然气整体的经济性和保障社会效益都极具重大意义。目前，随着研究的深入和技术的发展，天然气除硫技术种类多样，在实际应用中，应结合实际需求，综合考量投资成本、经济性、技术成熟度等多个方面，选择最合适的除硫技术。此外，随着天然气除硫工艺的演变和发展，不断开发出新型除硫技术，其在效率、能耗和环保等方面表现出优良的效果，成为未来天然气能源清洁的发展方向。

关键词：天然气；硫化氢；除硫技术应用；行业发展；经济发展

1 天然气清洁能源开发对社会经济发展的重要贡献

天然气作为一种清洁、高效、优质的能源，在工业生产和城市民用燃气中具有广泛的应用。作为一次能源，相同热值的石油、天然气和煤炭所排放的污染物见表 1，可见天然气是最清洁的化石能源，基本不含硫、粉尘和其他有害物质，可以从根本上减少粉尘、二氧化硫、氮氧化物以及二氧化碳的释放，有助于减少酸雨的形成，减缓地球温室效应。在世界范围内，天然气在能源结构中的占比高达 24%，然而其在我国的能源结构中仅占 8.9%，因此，为了适应我国经济的高速发展，大力发展天然气工业及相关技术，逐渐提高天然气在我国一次能源消耗中的占比，通过对能源结构的调整来达到缓解污染的目的。近年来，我国天然气消费快速增长，在一次能源结构中占比稳步提升，规划到 2030 年，力争将天然气在我国一次能源消费中的比例提高到 15% 左右。

表 1 不同种类一次能源的污染物排放量对比
(以相同热值下的天然气为基准)

能源	SO ₂ 排放	NO _x 排放	CO 排放	CO ₂ 排放	粉尘
天然气	1	1	1	1	1
石油	400	5	16	1.33	14
煤炭	700	10	29	1.67	148

2 天然气除硫工艺应用对行业发展的深远影响

天然气是以碳氢化合物为主的气体混合物，既有作为燃料和化工原料的烃类组分，主要为甲烷，并包含少量的乙烷、丙烷和丁烷等，同时天然气中也含有一些无用、有毒的组分。硫化氢是其中主要的有毒组分，我国公布的天然气质量标准对总硫含量和硫化氢含量做出明确要求。硫化氢是一种具有腐烂臭鸡蛋气味、剧毒、无色的易燃气体，当它在空气中浓度达到 150ppm 时就会对人的眼睛和呼吸道造成刺激、麻痹神经，当浓度达到 800ppm 时，大约 120s 就能致人死亡。此外，硫化氢气体还会严重腐蚀天然气输送管道、相关的设备以及计量仪表，腐蚀后极易引起气体泄漏，同时硫化氢在燃烧后形成的产物是二氧化硫，如未经处理直接排放入大气则会严重地污染大气环境。因此，天然气除硫，即从天然气中除去酸性气体，对于天然气在储藏、运输和使用过程中的安全性，减少大气污染具有重要意义和作用，对提高天然气工业的高质量发展和经济效益都存在重要的意义。天然气净化工艺的除硫方法较多，按照除硫剂的状态，通常可以将天然气除硫技术分为以溶液或者溶剂作为除硫剂的湿法除硫和采用固体物质作为除硫剂的干法除硫。近年来，随着除硫技术的发展，又开发出膜分离法、分子筛法、生物化学法等新型天然气除硫方法。

3 湿法除硫工艺应用的特点

3.1 化学吸收法除硫

化学吸收法是目前天然气工业上普遍采用的除硫方法，该工艺过程首先是含硫化氢的天然气从吸收塔底部进入，与塔中自上而下流动的吸收溶剂逆流充分接触、吸收，将天然气中的硫化氢吸收脱除，含富硫化氢的吸收溶剂通过加热再生释放出硫化氢，再生后

的吸收溶剂冷却后可继续循环使用。化学吸收法除硫技术常采用醇胺类溶液作为除硫剂,主要包括一乙醇胺(MEA)、二异丙醇胺(DIPA)、二乙醇胺(DEA)和甲基二乙醇胺(MDEA)等,因此该方法也被称为醇胺法。MDEA因其挥发性相对较低,稳定性好,成为化学吸收除硫工艺中主要采用的除硫剂,以MDEA为例,其除硫机理见图1。但是,醇胺法除硫工艺本身还存在腐蚀设备、高温溶液降解、有机硫吸收性差及发泡等缺点,因此在工业应用中受到一定的限制。目前醇胺法的主要研究方向主要有:①通过向醇胺溶液中加入适量的溶剂对醇胺溶液进行改性;②添加其他有机胺组成混合胺溶剂来弥补单一有机醇胺溶剂的不足;③通过再有机醇胺分子中引入体积较大的碳链基团,产生空间位阻效应。

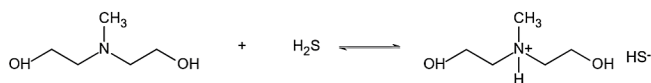


图1 MDEA作为除硫剂吸收硫化氢的过程机理

3.2 物理吸收法除硫

物理吸收法除硫的原理是利用天然气中的烃类与硫化氢在溶剂中溶解度的不同从而实现天然气的除硫任务,包括冷甲醇法、N-甲基吡咯烷酮法、聚乙二醇二甲醚法等。冷甲醇法由德国Lurgi公司率先开发,采用甲醇为溶剂,在低温下脱除天然气中的酸性气体,又称为低温甲醇洗工艺,该工艺的商业名称为Rectisol,该工艺技术成熟,气体净化度高,选择性好,气体的除硫和除碳可在同一个塔内选择性地、分段进行,在工业上有较成熟的应用业绩,被国内外广泛应用于天然气除硫净化装置中。N-甲基吡咯烷酮法以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,同样由德国Lurgi公司开发,NMP溶剂能很好溶解硫化氢、二氧化碳和低级硫醇,且不易降解,对碳钢设备没有明显腐蚀。在我国,物理吸收法脱除天然气中的硫化氢已实现了工业应用,物理吸收溶剂包括多冷甲醇、乙二醇二甲醚及碳酸丙烯酯等。该方法优势有:处理量大,无腐蚀性,除硫剂稳定性好,硫化氢易于解析。

3.3 化学-物理吸收法除硫

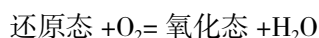
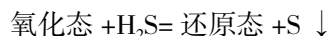
化学-物理吸收法是将化学吸收法除硫剂和物理吸收法除硫剂结合使用,实现高效的天然气除硫净化,常见的组合包括使用环丁砜作为物理吸收剂和MDEA作为化学吸附剂共混使用。化学-物理吸收法

结合化学吸附法和物理吸附法两者的优势,因此相比于普通的化学吸收法,该方法具有解吸能耗低,除硫程度高等特点。

4 干法除硫工艺应用的优点和效益分析

4.1 工业化的直接转化法除硫

直接转化法是指使用含有含氧载体的溶液将天然气组分中的硫化氢氧化为单质形式的硫,被还原的含氧载体经过空气再生重新恢复氧化能力的一种气体除硫方法。将硫化氢氧化为硫的基本过程见下式:



氧化态的含氧载体先将硫化氢氧化为固态硫,氧载体本身被还原,随后还原态的载体遇到空气中的氧气重新被氧化再生,此过程复循环实现除硫净化。目前,以钒基或铁基作为氧化剂的直接转化法除硫已实现工业应用。

氧化铁作为直接转化法的氧化剂具有悠久的历史,用于气体除硫的氧化铁大多使用三价铁,它在将硫化氢氧化为单质硫的同时自身反应成为二价状态的铁,经过空气再生又将其氧化为三价状态的铁。最早工业化的铁法是铁碱悬浮液法及酸性硫酸铁法,随后加入络合剂发展成为络合铁法。目前国外应用最广泛的络合铁法是Lo-Cat法、SulFerox法和Sulfint法,而国内获得较多工业应用的有EDTA络合铁法及HEDP-NTA络合铁法等。相似地,钒基方法的氧载体是五价的钒,在将硫化氢氧化为单质硫的同时自身转变为四价钒,在空气中再生后被氧化为五价钒。国外较常见的钒基除硫工艺主要有Stretford法、Unisulf法及Sulfolin法等。

4.2 能耗低、规模化的膜分离除硫

膜分离的原理是利用各种气体在渗透膜之间渗透性能的差别进而进行气体分离的方法。膜分离除硫从技术的本质来看是属于物理法的范围,在工业化应用过程中膜分离的生产装置一般较为简单,且能源消耗较低,属于目前天然气除硫技术发展的重要方向。膜分离技术适合处理含酸气浓度较高、原料气流量较低的天然气,对天然气流量或酸性气浓度发生改变的工况也同样可以使用,但此技术对应天然气产品纯度相对较低,难以获得高纯度气体。对酸气含量低、原料气流量大的天然气工况不适合,而且当酸性气与较多的水分共同存在会对膜的性能产生破坏性影响。目前国外膜分离工艺技术净化天然气主要是分离出去所含

的二氧化碳,脱除硫化氢的应用装置相对较少,并且其处理的硫化氢浓度一般也较低,大部分应用的处理流量不是很大,例如处于边远地区的少量气井。但膜分离工艺技术作为一种脱除大量酸气的天然气净化方法,如果能够与传统的工艺匹配使用,有可能为含高浓度酸性气的天然气净化提供一种适宜的方法。国外对此已开展较多的验证,尤其是对一些硫化氢含量较高的天然气净化处理,获得不错的效果。膜分离除硫法具有装备简单、操作方便、能耗低、处理量大、环境污染小等特点,膜分离除硫技术应用在国外工业应用广泛,在我国工业装置中应用较少。因此,膜分离除硫方式应成为我国天然气除硫技术中的重点研发对象。

4.3 常温、无需预碱洗的分子筛法除硫

分子筛具有极高的比表面积,孔径均匀的微孔孔道,能够仅允许直径较其孔径小的分子进入其孔内。它是一类具有强极性的吸附剂,对极性、不饱和的化合物以及易极化的分子具有比较高的亲和性和吸附力。因此,分子筛能够按照天然气中组分的分子极性、尺寸大小以及不饱和度将混合物体系中的特定的组分分离或者脱除。分子筛法用于天然气除硫,具有无需预碱洗、污染低、常温操作等优点。同时,分子筛法对天然气中的二硫化碳、硫醇等有机硫化物也有较好的脱除效果,经此法处理后气体中硫含量可降至0.4ppm以下。目前,已有多个分子筛除硫装置在工业上运转。但分子筛需在高温蒸气下再生,需要能耗较高,投资也大,这在一定程度上限制了分子筛法的应用。

4.4 污染小、能耗低的生化除硫

生化除硫法主要是利用嗜硫代硫酸盐绿硫细菌对天然气中硫化氢进行净化,这一净化过程与光合作用相类似,主要是将硫化氢转化为硫元素进行净化。研究表明,生化除硫法在技术应用过程中,其除硫率较高,因此在天然气除硫工作中具有巨大的应用前景。更重要的是,作为绿色环保的除硫技术,生化除硫技术具有应用范围广、操作简单/环境污染小、能耗低等技术优势,促进其在天然气行业中的应用,使之成为天然气除硫技术研究中一个重要的研究和发展方向。迄今主要有Bio-SR和Shell-Paques两种生物除硫工艺在天然气净化中获得工业应用。

4.5 费用低、收率高的光催化法除硫

70年代日本研究人员第一次发现TiO₂基的光催化材料,它可以利用太阳光中的能量来分解大分子有机

物,还可将大气中的一氧化氮、二氧化硫等有一些气体氧化去除。这类材料凭借催化活性能力高,化学及物理稳定性强,且使用过程安全,成为广泛应用的新一代环保材料。光催化法除硫技术是目前研究较多的高级氧化技术之一,采用该方法在净化天然气时具有较好的除硫效果。光催化法除硫技术的优点在于设备投入和操作费用低,收率高,环境友好,没有三废排放。郭建辉等在TiO₂光催化材料上开展气相H₂S光催化氧化脱除的研究工作。氧对光催化氧化消除H₂S是必要的,对于浓度为560mg/m³的H₂S,当原料气中H₂S与加入的氧气的分子数量比例为1:42,空速在28000h⁻¹时,H₂S脱除效率为97%。采用溶胶-凝胶法制备过渡金属Fe、Ni、Cu和Zn掺杂的纳米二氧化钛,研究发现0.7%Fe掺杂的TiO₂在脱除模拟天然气中硫化氢时除硫率达到最大的93.1%。然而,光催化法除硫也存在除硫速度慢、催化剂性能降低和光照波长范围等不足之处。

5 天然气净化除硫未来发展方向

为了提高天然气生产单位的综合经济效益,尽可能降低天然气净化处理的费用及成本是必然要求。通过上述多种除硫方法的优缺点对比分析可以看到,已经工业化的除硫技术还需要仅仅跟随工艺技术的进步不断优化,才能更好的满足天然气净化除硫需求。除硫工艺技术种类繁多,实际生产应用中,应根据天然气的成分、指标要求等实际情况,尽量选择能耗低、污染少的干法除硫。对现有的天然气净化工艺技术措施进行优化改进,同时大力发展新型基于催化、吸附、膜分离及生物处理的先进天然气除硫技术,以达到环境友好、能耗低、操作简单、投资和运行费用低的天然气除硫技术仍是未来发展的方向。

参考文献:

- [1] 陈郑,赵秀梅,穆廷楨,等.天然气生物脱硫技术研究进展[J].化工进展,2021,40(05):2471-2483.
- [2] 景彩阳.天然气脱硫技术研究与应用[J].中国石油和化工标准与质量,2021,41(24):143-144.
- [3] 陈国龙.络合铁天然气脱硫装置贫液循环泵轴封失效分析与优化设计[J].油气田地面工程,2020,39(9):86-90.
- [4] 郭建辉,金振声,张敏,黄勇,杨建军,张治军.TiO₂光催化消除H₂S的研究[J].感光科学与光化学,2004(03):211-217.