

LO-CAT硫回收工艺技术及其应用前景

汪家铭¹ 莫洪彪²

1.川化集团有限责任公司,四川 成都 610301 2.广西河池化工股份有限公司,广西 河池 547007

摘要:

提高总硫回收率,减少SO₂排放所造成的大气污染问题是硫回收处理技术发展的重点。LO-CAT工艺是由美国ARI技术公司开发的一种环境保护型硫回收新技术,通过采用络合铁液相催化氧化法的硫磺回收方法,实现了硫回收装置的系统稳定性好、设备投资少、净化效率高和节能降耗的目的,被广泛应用于天然气、煤气、合成气、炼油厂燃气、二氧化碳气、酸性污水排放气、加工工业排放物等的硫回收和尾气处理工艺过程中,H₂S的硫脱除率可以达到99.9%以上,为建设硫回收装置提供了有竞争力的低成本优势和操作可行性的技术。介绍了LO-CAT硫磺回收工艺的基本原理、工艺流程、技术特点、工程实例及其在国内的应用前景。

关键词:

硫回收 LO-CAT 工艺;原理;特点;应用

文献标识码:A

文章编号:1006-5539(2011)03-0030-05

0 前言

近几十年来,酸性气硫回收工艺的进步和发展,使新的工艺技术不断地用于工业生产装置,实现了H₂S的高效回收,不仅使生态环境质量得到极大的改善,而且经济效益也相当可观。目前应用于工业装置的硫回收工艺可以归纳为干法硫回收和湿法硫回收两大类。

LO-CAT(Liquid Oxidation Catalyst,洛凯特)硫回收工艺是一种液相催化氧化法硫磺回收技术,属于湿法硫回收工艺,最先是由美国ARI技术公司开发的专利技术,后又为美国USFilter公司拥有,于20世纪70年代实现工业化。该工艺既可用于天然气脱硫,也可用于处理醇胺法脱硫装置的酸性气或Claus尾气,硫回收率高,处理后的气体净化度可以达标。

该工艺是目前国外应用最多的络合铁湿式氧化法硫回收技术^[1],在世界上美国、英国、意大利、印度、

韩国、加拿大、德国、法国、沙特阿拉伯等国30多年来已有近200套工业化运行装置,在络合铁湿式氧化法技术中拥有最高的市场占有率。数百例工业应用表明,该技术成熟可靠,被美国环境保护署评为最佳可用控制技术。

1 基本原理

LO-CAT硫回收工艺是一种可再生的H₂S脱除技术,使用铁离子络合物液体催化剂,在常温下将H₂S溶于水后,电离成HS⁻和H⁺,溶液中的催化剂Fe³⁺与HS⁻发生氧化还原反应,直接转化为元素硫,同时铁离子催化剂Fe³⁺被还原亚铁离子Fe²⁺。然后铁催化剂用空气氧化,将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,使催化剂恢复活性后循环使用,反应以水相为介质^[2]。工艺过程中的所有反应都可在室温下发生而且满足化学平衡条件,主要化学

收稿日期:

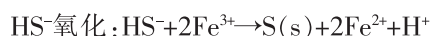
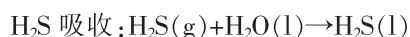
2011-02-07

作者简介:

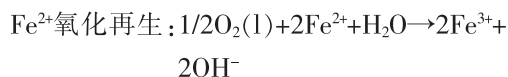
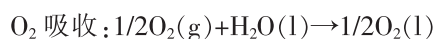
汪家铭(1949-),男,江苏苏州人,工程师,1985年毕业于四川广播电视大学机械专业,曾从事大型引进化肥装置设备管理和维修工作,1993年后从事化工科技期刊编辑及化工情报信息工作。

反应如下:

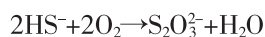
1.1 吸收(氧化)反应



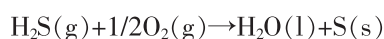
1.2 再生(还原)反应



1.3 主要副反应



1.4 总体反应



2 工艺流程

根据酸性气来源和净化要求的不同,LO-CAT 硫回收工艺有常规流程和自循环流程两种,常规流程又称双塔流程,常用于处理易燃的或不能同空气混合的气体。自循环流程又称单塔流程,在自动循环单塔流程的基础上进行创新,更新换代,又开发出了流程短、设备少、投资省,能耗低的 LO-CAT II 脱硫工艺。自循环流程常用于处理不易燃的,可以和空气混合的各种含 H_2S 废气,特别是配套处理胺法酸性气的硫回收和尾气处理^[3]。

2.1 常规流程

常规流程 H_2S 的吸收和氧化再生分别在吸收塔和氧化槽两个塔中进行。脱硫后的气体中净化度指标可以达到 $\text{SO}_2 < 5 \text{ mg/m}^3$,还可以脱除部分硫醇。所用的循环溶液是络合铁 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 体系,pH 值为 8.0~8.5。

其工艺过程见图 1,含 H_2S 的酸性气进入预吸收器和循环溶液快速充分混合,绝大部分 H_2S 由气相溶入液相,预吸收器出来的气液混合物进入鼓泡吸收塔,进一步吸收气相中 H_2S ,净化后的气体从鼓泡吸收塔的顶部排出。吸收塔中液相中的 H_2S 在催化剂作用下被氧化为单质硫。反应生成的单质硫在溶液中以湿态和洗涤液共存,含硫溶液从塔底放出后经溶液冷却器降温后送氧化槽。在氧化槽中晶体单质硫靠重力沉降到漏斗型的锥底,分出的硫浆送往硫回收处理。与此同时空气经空气过滤器过滤后由空气压缩机压入氧化槽,在氧化槽中进行鼓泡使催化剂得到再生。从氧化槽放出的循环溶液经溶液循环泵加压后,大部分送预吸收器再去吸收气相中 H_2S ,少部分送鼓泡吸收塔以确保塔顶排放气的净化度。

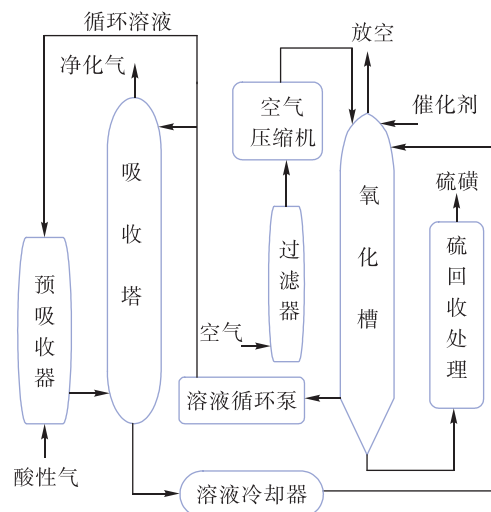


图 1 LO-CAT 硫回收工艺常规流程

2.2 自循环流程

该工艺中 H_2S 的吸收和氧化再生在吸收-氧化器一个塔中完成,由于吸收区域与氧化区域溶解气体量的不同造成了不同的溶液密度,溶液的密度差形成了溶液的自循环,完成 H_2S 吸收析硫、催化剂再生、硫浆分离的化工过程。循环溶液的 pH 值维持在 8~9 之间^[4],通过精确的计量泵控制加入系统的 40%浓度的 KOH 溶液来调节。

工艺过程见图 2,吸收-氧化器分为对流筒区和外环区,酸性气和空气不相混溶,分两路进入反应器。含有 H_2S 的酸性气经凝聚式过滤器进入吸收-氧化器的对流筒内鼓泡后,气相中 H_2S 被吸收氧化成单质硫。外环区的溶液则因空气鼓泡,催化剂再生,密度下降,连续不断抬升进入对流筒内,由此来完成自动循环。吸收 H_2S 后的吸收液,由于硫的密度大于水,硫就沉降在反应器底部的锥形段,硫浆落入吸收-氧化器锥底,然后用硫浆泵送入真空过滤机中分离脱水,分离出的硫块送往硫回收。滤液进入滤液接收器,气相经真空泵打入吸收-氧化器排出的净化气中混合后排至大气,液相经滤液泵作为循环溶液送入吸收-氧化器。

3 技术特点

3.1 原料适应性强

LO-CAT 工艺原料适应条件宽泛,在酸性气量波动较大以及 H_2S 含量在 0%~100%范围内变化的各种工况,装置都能正常运行,如用于处理胺法脱硫 H_2S 体积分数<30%的酸性气,适宜在 7 500 t/a 以下中等规模硫磺回收装置以及 0.2~20 t/d 的小型 H_2S 脱除装置中应用^[5],在微碱性溶液的体系内和铁基催化剂的作用下,将 H_2S 氧化后直接转化为硫磺。由于受 CO_2

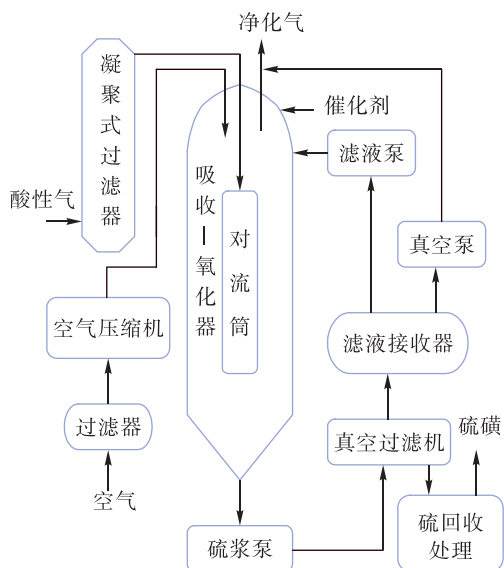


图 2 LO-CAT 硫回收工艺自循环流程

干扰小,碱耗低,该工艺特别适用于合成气的净化。

3.2 净化效率高

LO-CAT 工艺采用铁基催化剂,无毒无害、反应速度快,可以处理任何一种含 H_2S 的酸性气,在炼油厂燃气、胺精制酸性气、含硫污水汽提气和 Claus 装置尾气等气体的处理中,可以将混合气中的 H_2S 转化成硫磺产品,回收的硫磺有很好的利用价值。生产过程无三废排放和污染,脱硫液无毒,系统也不会产生任何有毒有害的废弃物,最高硫回收率可达 99.97 %~99.99 %,其排放尾气中的 H_2S 残留量低于 10×10^{-6} ,符合国家环保排放标准,有效减少环境污染。

3.3 操作条件温和

LO-CAT 工艺为液相、常温、常压过程,没有燃烧反应,无需考虑 H_2O 和 O_2 的比例问题。所有反应都在室温下发生而且满足化学平衡条件,操作比较平稳。工艺流程简单,控制参数较少,采用多元螯合的铁催化剂,具有很强的催化活性,较好解决了腐蚀和堵塞问题。溶液在处理过程中可以连续再生使用,耗用量少。操作条件温和,可采用 6.4 MPa 以下的任何压力,具有很高的操作灵活性,整个系统操作弹性大,设备运行安全可靠、工艺灵活、操作人员少、经济效益好。

3.4 装置投资少

LO-CAT 工艺主要设备和仪器较少, 所需装置的投资费用较低, 占地面积小。特别适合于在酸性气潜硫量 $<1 \text{ t/d}$ 条件下使用, 代替 Claus 硫磺回收装置。与常规胺法脱硫相组合时, 不需另设尾气处理装置, 起到了一套装置代替脱硫和尾气处理两套装置的作用, 节省了装置投资和操作费用, 尤其是对于中小型炼油厂的脱硫系统和硫磺回收装置的环保达标改造、实现节

能减排两大目标有较好的应用前景。

4 工程实例

4.1 美国斯皮里特里弗气体加工厂

美国斯皮里特里弗气体加工厂投用了 LO-CAT 脱硫装置,可高效脱除 H_2S ,大大节减操作费用。该装置用于在约 6.55 MPa 压力下日处理 $56\,000\text{ m}^3$ 的天然气脱硫。天然气经 MDEA 胺洗单元脱除 CO_2 和 H_2S 、乙二醇脱水和自循环式 LO-CAT 装置脱除胺洗后,酸性气中残余 H_2S 排向大气,LO-CAT 工艺使用多元螯合的铁催化剂使 H_2S 转化为元素硫。

该公司 LO-CAT 装置的主要动力费用是 2 台 65 kW 旋转式风机,用以将空气注入工艺过程中。化学品补充费用主要是铁和螯合物化学品及碱,螯合物为水溶性有机化合物。LO-CAT 装置操作在 123.4 m³/h 酸性气, H₂S 含量体积分数 57.5 % 条件下,在设计工况下,动力消耗、化学品费用和后处理费用可降低约 50 %, H₂S 脱除效率在 99.99 % 以上。

4.2 隆昌天然气净化厂

国内最早是在 2001 年从美国 Usfilter 公司引进了 LO-CAT 脱硫自循环工艺,用于处理中石油西南油气田公司蜀南气矿隆昌天然气净化厂 MDEA 法脱硫装置解吸出的酸性气,装置天然气日处理能力为 $40 \times 10^4 \text{ m}^3$,其 H_2S 的摩尔分数约为 23 %, CO_2 约为 70 %,潜在硫含量 1.2 t/d,属于气量小、浓度低的酸性气,采用 LO-CAT 工艺由于是氧化还原反应,可以选择性脱除 H_2S 而基本不脱除 CO_2 。^[6]

该装置 2001 年 10 月 17 日投入试运行以来的情况表明,装置设计合理,技术先进,运行可靠,除吸收氧化塔较大外,其余设备均可实现橇装化,排放的尾气中 H_2S 低于 10×10^{-6} ,各类消耗和尾气排放指标均达到或优于设计值,还可以回收硫磺,变废为宝,产生了较好的环保效益和经济效益,可以在天然气净化领域推广应用。

4.3 中石化塔河油田

中石化塔河油田采油三厂采用可靠、成熟、适用的自循环 LO-CAT 工艺技术的硫回收工艺,脱硫装置建设投资 2 400 万元,设计最大酸气处理量为 230 m³/h,日回收硫磺 2 t,年累计可回收硫磺 730 t,是塔河油田第一套集天然气脱硫、轻烃回收和硫磺回收于一体的现代化装置,可以提高天然气的综合利用率,降低硫的外排量。装置具有溶液循环量小、不产生废液的特点,充分利用塔河油田的油资源,极大提高了资源的利用率,实现了含硫天然气低标外排,减少了对空气的污

染。

该装置所用催化剂为美国进口,年运行费用高达 180 万元,自 2009 年 12 月 5 日稳定投产以来,酸性气输入流量、吸收氧化塔液位、氧化塔空气流量、配比溶液温度、pH 值等指标都在可控范围之内,使放空燃烧气体 H₂S 浓度从 180 000×10⁻⁶ 以上,降低到最高不超过 1×10⁻⁶,基本实现了 H₂S 气体的零排放。按照最大设计能力,这套装置的运行年可累计减少 SO₂ 的外排量达到 2 190 t。

4.4 延安炼油厂

陕西延长石油集团延安炼油厂 LO-CAT 脱硫工艺在全国炼油行业首家成功应用。该厂加工的陕北原油硫含量低,原油加工规模达到 800×10⁴ t/a。硫回收装置进气流量设计值 1 162 m³/h,实际值 900~1 100 m³/h,进气 H₂S 体积分数设计值 40.22 %,实际值 30 %~36 %。

装置建成后,2008 年 5 月 3 日,酸性水汽提气进入吸收反应室,5 月 7 日硫生成,5 月 8 日真空过滤机进硫浆料,过滤后得到质量分数为 30 %糊状粘稠硫磺产品。经过一个多月调整得到 70 %的硫饼。装置设计排放尾气 H₂S 质量分数是 10×10⁻⁶,开车后尾气 H₂S 质

量分数<10×10⁻⁶,H₂S 的脱除效率可以达到 99.9 %以上,日回收硫磺 16 t,设计硫饼质量分数为 65 %,结果为 70 %。该项目的实施有效地解决了干气中的 H₂S 对设备造成的腐蚀和 SO₂ 对周边环境产生的污染^[7]问题。

5 应用前景

从酸性气处理的发展历史看,在 20 世纪 70 年代以前,还只是从经济角度考虑硫磺回收,其后随着各国环保要求的日益严格,更高效率的硫磺回收工艺被开发应用。随着社会经济的发展和环保意识的增强,这些国家,尤其是发达国家所要求的硫回收率标准也在不断提高。各国对硫磺回收装置的 SO₂ 排放标准主要是控制硫回收率,见表 1。从表 1 中可以看出从自身国情出发,各国标准差别很大。美国、加拿大、意大利、德国等一些国家,根据装置规模不同而有不同的硫收率要求,规模越大要求越严。而法国、英国、荷兰、日本则不论装置规模大小,硫回收率都是一样的。加拿大因地广人稀,其标准相对宽松,日本由于是人口密集的岛国,故其标准最严。

鉴于高浓度 SO₂ 排放对环境的危害,以及国家对

表 1 世界一些发达国家硫回收装置的硫回收率排放标准

(%)

装置规模/t·d ⁻¹	<0.3	0.3 ~ 2	2 ~ 5	5 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 50	5 ~ 2 000	>2 000
美国德州已建 新建	焚烧	视情况	96		97.5 ~ 98.5	98.5 ~ 99.8	99.8	
	焚烧	96	96.0 ~ 99.8		98.5 ~ 99.8	99.8		
加拿大	70			90	96.5		98.5 ~ 99.0	99.8
意大利	95					96	97.5	
德国	97					98	99.8	
法国	97.5							
英国	98.0							
荷兰	99.8							
日本	99.9							

SO₂ 排放总量控制要求,近年来我国各行业均加强了对 SO₂ 排放的控制,现有装置排放浓度宜控制 1 000 mg/m³ 以下,这相当于国家 GB 16287-1996《大气污染物综合排放标准》的控制水平。而我国对新建装置的 SO₂ 排放浓度要求 500 mg/m³,已相当于目前世界上最严格的日本硫回收率 99.9 %的控制水平。从目前硫磺回收装置运行情况看,大多数装置达不到该标准,只有采用更高收率的硫磺回收工艺,才能达到此标准要求。

近几年,国内新建的合成氨和甲醇装置中的原料气净化大都采用德国鲁奇公司的低温甲醇洗和国内

自行开发的 NHD 法气体净化技术。无论采用哪种技术,溶剂再生后的酸性气中 H₂S 体积分数一般在 25 %~30 %。面对这样的情况,一般来说采用 Claus 硫磺回收装置已不再适合低 H₂S 浓度酸性气净化要求。即使能用 Claus 工艺,由于受反应温度下化学平衡及可逆反应的限制,硫磺回收率最高也只能达到 96 %~97 %,仍有 3 %~4 %的硫以 SO₂ 的形式排入大气,不能达到环保排放标准,还必须增加投资,建设尾气处理装置。而采用主要可用于处理胺法脱硫的酸性气的 LO-CAT 硫磺回收工艺,正好填补这一工况的空白。酸性气总量的变化或 H₂S 的含量变化对于操作没有太大的影

响,只要 H_2S 的总流量在设计范围内,装置就可以正常运转。而且只需一套装置即可具有硫磺回收和尾气处理两种功能,满足环保达标排放要求。

LO-CAT 硫磺回收工艺生产的是 65 %~70 % 的粗硫磺,质量不高,不能达到国家硫磺优级品或一级品标准,应用范围受到一定限制。但该技术可根据企业要求,采用不同的后续硫磺精制工艺,生产出 35 %, 60 %, 80 %, 99.9 % 四种不同硫纯度的产品。如需生产 99.9 % 的硫磺产品,可对 60 % 等级的硫磺进行提纯处理就可达到。从而使回收的硫磺产品销路畅通,市场前景好。

LO-CAT 硫磺回收工艺具有工艺技术可靠,流程简单,操作方便,装置运行平稳,能够适合酸性气量和硫化氢含量波动较大的工况,硫回收率高,尾气可达标排放,装置占地小等优点。但化学品的消耗量是最主要的成本消耗,其费用的多少将决定装置操作的经济性。目前国内中石油西南油气田公司天然气研究院已开发成功系列化的国产化替换品,在蜀南气矿隆昌天然气净化厂 LO-CAT 硫磺回收装置上,2004 年进行了化学品的国产化应用,通过使用催化剂、络合剂、硫分散剂、杀菌剂、碱 5 种国产化的化学品后,各项消耗指标均有下降,尤其是占化学品消耗费用 70 % 的络合剂下降了 20 % 以上,使装置的操作费用明显减少,也为 LO-CAT 硫磺回收工艺技术在国内的推广应用创造了良好的条件^[8]。

国内有相当数量的中小炼油厂,原来加工的是低硫原油,而目前加工原油的硫含量逐年上升,其现有的脱硫设施和硫回收装置规模都较小,甚至不相配套。面临新的发展机遇,不少炼油厂都在新建或扩建硫回收装置,为了以较小的投资和运行成本来实现最大的经济效益和最低的污染物排放,就必须选择更为经济合理的硫回收工艺技术^[9]。

选择处理工艺时首先应该考虑的问题是 H_2S 的总脱除率是否能达到环保要求,其次是生产规模、投资、运行费用和技术可行性等因素^[10]。在国家环保要求日益严格的形势下,LO-CAT 硫回收工艺是适用于中小规模炼油厂硫磺回收装置的最佳工艺路线之一,可用于 H_2S 含量从百万分之几到 100 % 或潜在流量 < 25.4 t/d,压力真空到 6.3 MPa,温度 4.4 °C 到 60 °C 的含硫酸性气的净化,对于硫回收量 $\leq 5\,000\text{ t/a}$ 小规模硫

回收装置采用 LO-CAT 硫回收工艺,虽然前期投资费用大,但后期维护、操作费用低,经济效益好。

对于有些情况下的硫回收装置的建设,为了实现硫回收率达标技术路线,因装置投资、操作费用、硫磺回收规模、产品收益等方面的原因,在经济上难以获得收益,但却具有显著的环境和社会效益,LO-CAT 工艺在中石化塔河油田的应用就属于这种情况。对于现已采用 Claus 法硫回收装置,若要对尾气进行强化处理,进一步提高硫回收率,有效控制大气污染物 SO_2 和 H_2S 的排放,在实现清洁生产的同时创造可观的经济效益,除可采用 SCOT 尾气处理工艺外,LO-CAT 硫回收工艺也是一种不错的选择,在炼油厂、天然气净化厂、焦化厂、化肥厂、发电厂、煤气化厂可以得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 张 伍,何金龙,常宏岗,等.络合铁法液相氧化还原脱硫技术应用现状与前景分析[J].石油与天然气化工,2008,37(增刊):130-133.
- [2] 胡尧良.高效脱除 H_2S 的工艺——LO-CAT[J].炼油技术与工程,2007,37(11):30-35.
- [3] 龙增兵,刘 瑾,蒋树林. LO-CAT 工艺技术在天然气净化中的应用及研究进展[J].江苏化工,2007,35(2):11-14.
- [4] 张文效.美国 LO-CAT 脱硫工艺及化学品国产化的开发现状 [EB/OL]. <http://www.dongshi888.com/readnews.asp?t=1193>,2009-08-12.
- [5] 胡尧良. LO-CAT 工艺在炼油厂脱硫系统的应用[J].石油炼制与化工,2008,39(7):14-20.
- [6] 徐双金,刘旭光,李 开,等. LO-CAT 工艺技术在隆昌天然气净化厂的应用[J].石油与天然气化工,2004,33(1):23-25.
- [7] 李 达,罗万明,刘洪波,等.洛凯特(LO-CAT)脱硫工艺在延安炼油厂硫磺回收装置中的应用[J].河南化工,2010,27(2):54-56.
- [8] 徐双金,刘旭光,岑兆海.隆昌天然气净化厂引进 LO-CAT 装置化学品消耗分析探讨[J].气体净化,2004,4(4):77-82.
- [9] 刘宏伟,徐西城. LO-CAT 硫磺回收技术在炼厂硫磺回收装置中的应用[J].石油与天然气化工,2009,38(4):322-326.
- [10] 张乃骞. LO-CAT II 工艺在天然气净化中的应用[J].天然气与石油,2002,20(3):16-19.