

# 采用菲醌法提高天然气脱硫效率的研究

⑤  
37-48

曹登祥 王骏<sup>✓</sup> 藏子璇  
张玉梅 林玉梓 彭晓清

TE644

(重庆建筑大学城市建设学院 630145)

**A 摘要** 通过脱硫反应机理的理论分析和大量的实验数据,验证了菲醌磺酸盐确是一种值得开发的高效、无毒、价廉的新型脱硫剂。

**关键词** 燃气脱硫, 菲醌磺酸盐, 脱硫效率, 菲醌混液

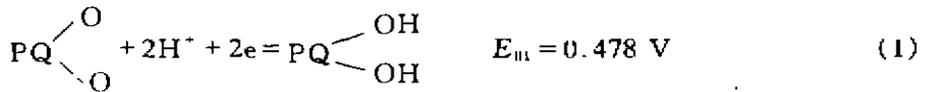
**中图法分类号** TE 644

气体脱硫方法随着人们对硫化物的可用性与危害性的不断认识,促使了国内不少专家、学者对此问题研究的极大重视。至今,国内外气体脱硫的工艺繁多,但大多数都是随脱硫剂的选择而异。笔者在此就菲醌磺酸盐在天然气脱硫中的理论分析,并通过大量的实验数据,验证了采用菲醌磺酸盐法脱除天然气中 H<sub>2</sub>S 可获得最佳的经济效益、环境效益及社会综合效益,确是一项值得开发的高效、无毒、价廉的新型脱硫工艺。

## 1 菲醌磺酸盐气体脱硫的理论依据与分析

菲醌磺酸盐的氧化态和还原态分别以  $\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  和  $\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$  表示。根据有关文献知

$\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  的标准氧化电位  $E_m = 0.478 \text{ V}$ , 以电极电位方程表示为:



设  $\text{pH} = 9.0$ ,  $\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  有 99% 转化为  $\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ , 即:

$\frac{\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}}{\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}} = 10^{-2}$ , 按 Narnst 方程式计算得

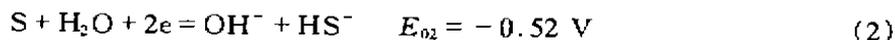
$$E_1 = E_m + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{\left[ \text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \right] [\text{H}^+]^2}{\left[ \text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix} \right]}$$

收稿日期: 1995-10-30

曹登祥, 男, 1941年生, 副教授

$$= 0.478 + \frac{0.0591}{2} \lg[10^{-2} \cdot (10^{-9})^2] = -0.114(\text{V})$$

而  $\text{HS}^-$  的氧化方程式可写成:

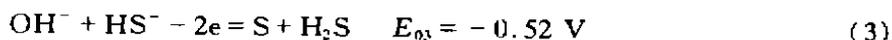


设被吸收的  $[\text{HS}^-] = 3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{HS}^-]/[\text{S}] = 10^{-2}$

按 Narnst 方程式计算得:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{02} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]} \\ &= -0.52 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{10^{-2}}{3.3 \times 10^{-8}} = -0.24(\text{V}) \end{aligned}$$

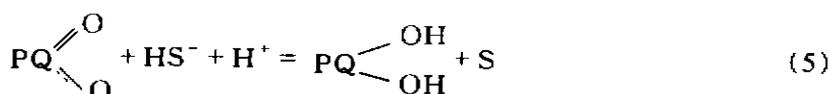
(2)式可写成



或



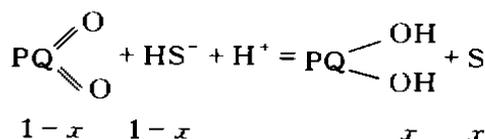
将式(1)+(4)得



$$\Delta E = E_1 - E_2 = -0.114 - (-0.24) = 0.126(\text{V})$$

这说明  $\text{PQ} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  在有 99% 转化为  $\text{PQ} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  时, 能使 99% 的  $\text{HS}^-$  转化为单体硫。当反应

式(5)处于平衡时, 则有  $\Delta E = 0$ , 此时设  $x$  为  $\text{HS}^-$  氧化为单体硫的转化率, 且反应平衡时各组分的浓度为:



根据 Narnst 方程式,  $\Delta E = 0$ , 即  $E_1' = E_2'$

$$\begin{aligned} E_1' &= E_{01} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{PQ} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}][\text{H}^+]^2}{[\text{PQ} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}]} \\ &= 0.478 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{(1-x)(10^{-9})^2}{x} \\ E_2' &= E_{02} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{S}]}{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]} \\ &= -0.52 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{x}{(1-x) \times 3.3 \times 10^{-8}} \end{aligned}$$

故

$E_1' = E_2'$  (或  $\Delta E = 0$ ), 即

$$0.478 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{(1-x)10^{-18}}{x} = -0.52 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{x}{(1-x)3.3 \times 10^{-8}}$$

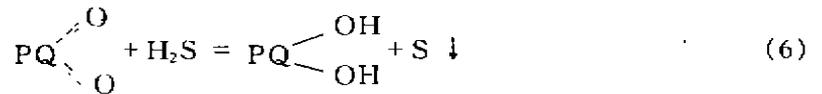
$$x = 0.9998$$

从上面的计算说明  $\text{PQ} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  能使  $\text{HS}^-$  绝大部分转化为单体硫是可能的。另外, 还可以从非醌磺酸盐的化学结构分析得出, 非醌是邻位醌, 又是邻对位取代基, 是一种氧化性强的化学结构, 测得的氧化电位比理论值还高 ( $E = 0.533\text{V}$ )。这些都是从理论上证明非醌磺酸盐进行气体脱硫的理论依据。

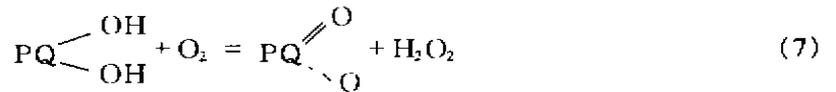
## 2 非醌磺酸盐脱硫机理研究及其验证

### 2.1 非醌磺酸盐脱硫机理研究

非醌脱硫剂, 一般是非醌二磺酸钠盐, 它的单组分在气体脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的主要反应是: 气体中的  $\text{H}_2\text{S}$  被非醌二磺酸钠盐氧化态物质吸收而脱除, 即



还原态非醌二磺酸钠盐被空气中的氧气氧化而再生, 即



### 2.2 非醌磺酸盐气体脱硫机理的实验验证

理论计算和化学结构分析只是一种理论推测, 只有通过实验数据的科学分析才能证实非醌磺酸盐的脱硫性能。为此, 将非醌二磺酸钠盐与缓冲液  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配成  $\text{pH} = 7.8$  的溶液, 初始电位为  $60\text{mV}$ 。然后缓慢地通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 随着  $\text{H}_2\text{S}$  气体的通入, 溶液颜色逐渐发生变化, 开始的酒红色变为墨绿色, 随后是浅咖啡色, 最后是淡黄色。容器加盖稍加静置后, 就有大量单体硫析出, 将其溶液过滤后的清液中通入空气, 溶液颜色又回复为酒红色, 电位为  $55\text{mV}$ , 电极电位回复率为  $92\%$ , 此时仍有少量沉淀生成(可能是副反应产物)。

由此可见, 非醌磺酸盐在脱硫反应中的反应与通常的湿式氧化法相似, 尤其与它的同分异构体蒽醌磺酸盐(ADA)更相似, 只不过它比蒽醌磺酸盐 ( $E_{11} = 0.154\text{V}$ ) 氧化电位高, 故脱硫效果更显著。如表 1 所示。

## 3 非醌磺酸盐脱硫过程的试验与分析

### 3.1 非醌二磺酸钠盐脱硫过程的试验

#### 1) 非醌法脱硫实验的技术路线和工艺流程

根据主要研究内容的要求, 采取如图 1 和图 2 所示的实验技术路线的工艺流程。

#### 2) 非醌磺酸盐脱硫的试验方法

非醌磺酸盐脱硫试验采用正交实验法, 本实验选用  $L_{18}(3^7)$  正交表安排实验。按正交实验要求, 配制 18 种非醌二磺酸钠脱硫液, 如表 2 所示。

#### 3) 非醌磺酸钠盐脱硫实验数据与整理

根据非醌磺酸钠盐脱硫的技术路线和工艺流程, 采用  $L_{18}(3^7)$  正交试验方法按实验号分别进行试验, 并将实验数据整理绘制图 3~图 8 所示。

表1 菲醌法脱硫过程中脱硫液电位变化及脱硫效率

| 菲醌脱硫液       |             |      | 通入H <sub>2</sub> S<br>的体积<br>(ml) | 脱硫液<br>电位<br>(mV) | 脱 硫<br>效 率<br>(%) | 富液再生             |              |             |
|-------------|-------------|------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------|-------------|
| PDA<br>(ml) | 总体积<br>(ml) | pH 值 |                                   |                   |                   | 氧气流量<br>(ml/min) | 时 间<br>(min) | 电 位<br>(mV) |
| 10.0        | 150.0       | 7.8  | 0                                 | +60               |                   | 100.0            | 0            | -266        |
|             |             |      | 8                                 | -80               | 99.9              |                  | 1.0          | -211        |
|             |             |      | 16                                | -116              | 99.8              |                  | 2.0          | -154        |
|             |             |      | 24                                | -182              | 99.7              |                  | 3.0          | 134         |
|             |             |      | 32                                | -218              | 99.7              |                  | 4.0          | 32          |
|             |             |      | 40                                | -230              | 99.6              |                  | 5.0          | 48          |
|             |             |      | 48                                | -245              | 99.5              |                  | 6.0          | 52          |
|             |             |      | 56                                | -252              | 99.4              |                  | 7.0          | 54          |
|             |             |      | 64                                | -266              | 99.3              |                  | 8.0          | 55          |

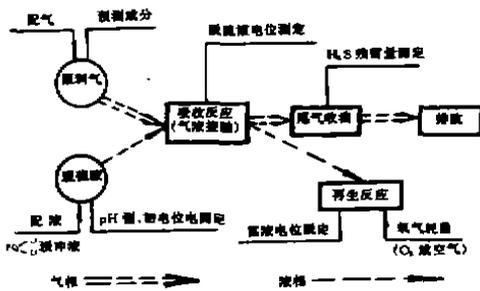


图1 菲醌磷酸盐脱硫实验技术路线图

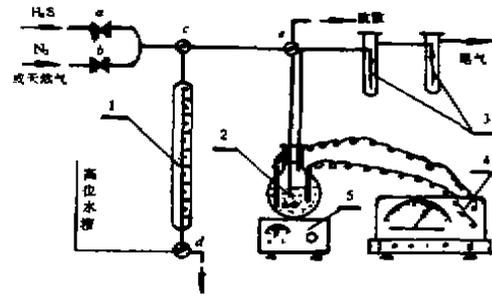


图2 菲醌磷酸盐气体脱硫工艺流程图

1-气体计量管; 2-吸收液; 3-尾气吸收管;

4-自动电位仪; 5-电磁振荡器; a, b-配气考克; c, d, e-三通阀门

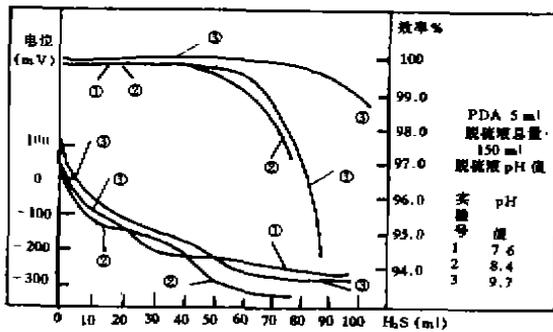


图3 实验(1)~(3)号数据关系图

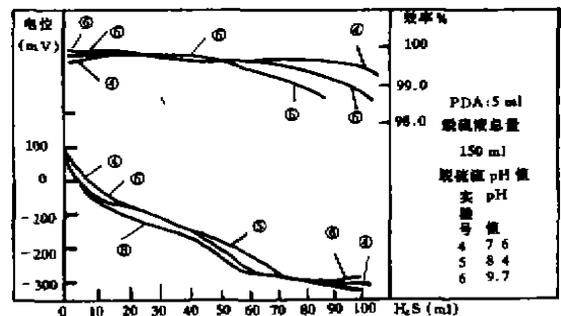


图4 实验(4)~(6)号数据关系图

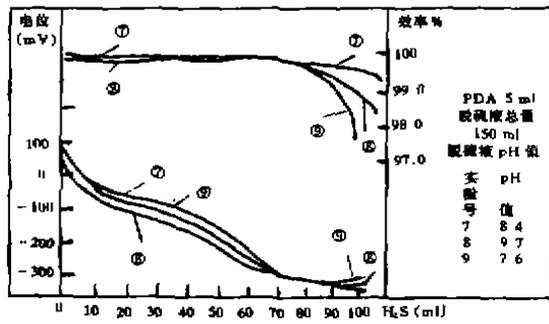


图5 实验(7) (9)号数据关系图

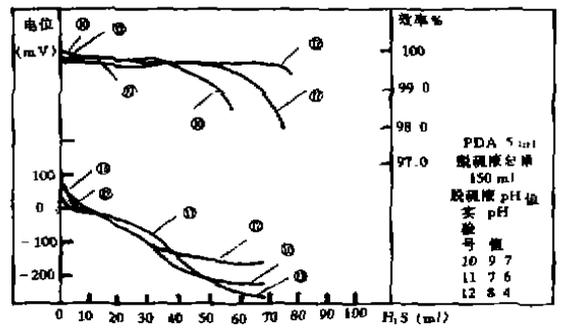


图6 实验(10)~(12)号数据关系图

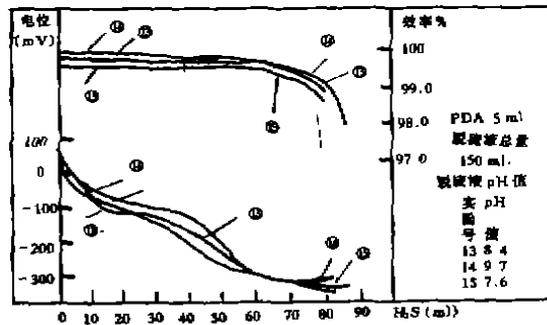


图7 实验(13)~(15)号数据关系图

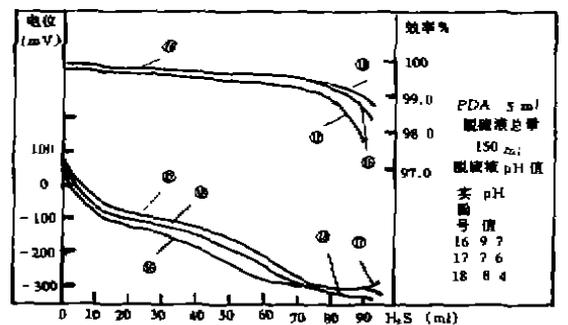


图8 实验(16)~(18)号数据关系图

### 3.2 非醌法脱硫过程的分析

1) 非醌脱硫液的氧化电位高，它既可单组分脱硫，又可多组分脱硫

将 PDA 脱硫液、ADA 脱硫液及空白缓冲溶液进行对比试验，分别将  $H_2S$  气体通入上述三种溶液中，然后测定其溶液的电位变化，并将其试验数据绘制成图 9 所示。曲线(1)说明缓冲溶液中无脱硫液时，无法使  $H_2S$  氧化成单体硫，仅起溶解吸收  $H_2S$  作用，通入  $H_2S$  后电位明显下降。曲线(2)也由于自身氧化电位较低( $E_{PDA}^0 = 0.154 V$ )，所以仅能使少量  $H_2S$  氧化，曲线偏离曲线(1)的起伏很小。而曲线(3)则因氧化电位较高( $E_{PDA}^0 = 0.533 V$ )，氧化能力强，可使等当量的  $H_2S$  氧化成单体硫，所以电位下降比较慢。

同时，从实验中还可观察到，空白液在吸收  $H_2S$  后，溶液始终是透明的，无浑浊现象发生，即无单体硫生成，液面上能闻到强烈的  $H_2S$  臭味。ADA 脱硫液仅有轻微程度的浑浊，液面上能闻到淡淡的  $H_2S$  臭味。但当溶液在空气中放置时间过长后，仍能看到有

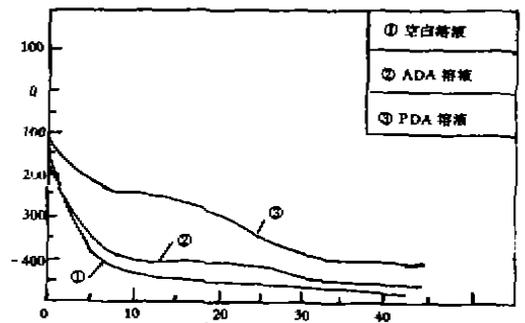


图9 POA, ADA 及缓冲液脱硫过程中的电位变化

表2 非醌磷酸盐脱硫正交试验配液表

| 实验号 | 列 |       |   | 号   |   |     |   |      |   |      |   |      |   |    |
|-----|---|-------|---|-----|---|-----|---|------|---|------|---|------|---|----|
|     | 1 | PDA溶液 | 2 | 络合物 | 3 | pH值 | 4 | 铜离子  | 5 | 钒离子  | 6 | 锰离子  | 7 | 空列 |
| 1   | 1 | 5 ml  | 1 | A   | 1 | 7.5 | 1 | 0 ml | 1 | 0 ml | 1 | 0 ml | 1 |    |
| 2   | 1 | 5 ml  | 2 | B   | 2 | 8.5 | 2 | 1 ml | 2 | 1 ml | 2 | 1 ml | 2 |    |
| 3   | 1 | 5 ml  | 3 | C   | 3 | 9.5 | 3 | 3 ml | 3 | 3 ml | 3 | 3 ml | 3 |    |
| 4   | 2 | 8 ml  | 1 | A   | 1 | 7.5 | 2 | 1 ml | 2 | 1 ml | 3 | 3 ml | 3 |    |
| 5   | 2 | 8 ml  | 2 | B   | 2 | 8.5 | 3 | 3 ml | 3 | 3 ml | 1 | 0 ml | 1 |    |
| 6   | 2 | 8 ml  | 3 | C   | 3 | 9.5 | 1 | 0 ml | 1 | 0 ml | 2 | 1 ml | 2 |    |
| 7   | 3 | 10 ml | 1 | A   | 2 | 8.5 | 1 | 0 ml | 3 | 3 ml | 2 | 1 ml | 3 |    |
| 8   | 3 | 10 ml | 2 | B   | 3 | 9.5 | 2 | 1 ml | 1 | 0 ml | 3 | 3 ml | 1 |    |
| 9   | 3 | 10 ml | 3 | C   | 1 | 7.5 | 3 | 3 ml | 2 | 1 ml | 1 | 0 ml | 2 |    |
| 10  | 1 | 5 ml  | 1 | A   | 3 | 9.5 | 3 | 3 ml | 2 | 1 ml | 2 | 1 ml | 1 |    |
| 11  | 1 | 5 ml  | 2 | B   | 1 | 7.5 | 1 | 0 ml | 3 | 3 ml | 3 | 3 ml | 2 |    |
| 12  | 1 | 5 ml  | 3 | C   | 2 | 8.5 | 2 | 1 ml | 1 | 0 ml | 1 | 0 ml | 3 |    |
| 13  | 2 | 8 ml  | 1 | A   | 2 | 8.5 | 3 | 3 ml | 1 | 0 ml | 3 | 3 ml | 2 |    |
| 14  | 2 | 8 ml  | 2 | B   | 3 | 9.5 | 1 | 0 ml | 2 | 1 ml | 1 | 0 ml | 3 |    |
| 15  | 2 | 8 ml  | 3 | C   | 1 | 7.5 | 2 | 1 ml | 3 | 3 ml | 2 | 1 ml | 1 |    |
| 16  | 3 | 10 ml | 1 | A   | 3 | 9.5 | 2 | 1 ml | 3 | 3 ml | 1 | 0 ml | 2 |    |
| 17  | 3 | 10 ml | 2 | B   | 1 | 7.5 | 3 | 3 ml | 1 | 0 ml | 2 | 1 ml | 3 |    |
| 18  | 3 | 10 ml | 3 | C   | 2 | 8.5 | 1 | 0 ml | 2 | 1 ml | 3 | 3 ml | 1 |    |

注: PDA—非醌二磷酸钠, 即  $\text{PQ} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$   
 络合物—酒石酸钾钠, 即  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$   
 缓冲液— $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 每个实验号的脱硫液总量为 150 ml

胶状单体硫生成。在 PDA 脱硫液中, 随着  $\text{H}_2\text{S}$  的加入, 溶液由桔红色变成墨绿色, 再转化为淡黄色, 静止片刻后就有沉淀生成, 经达滤后, 滤液闻不到  $\text{H}_2\text{S}$  臭味, 这说明通入的  $\text{H}_2\text{S}$  已基本上转化为单体硫了。

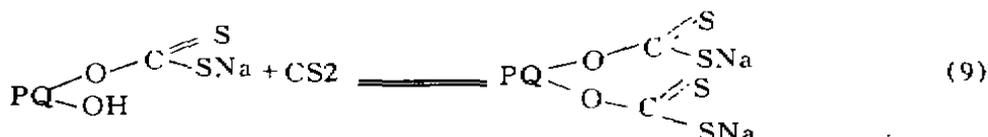
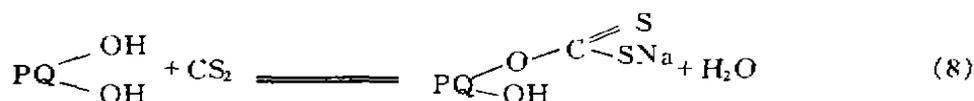
从以上的实验数据和观察说明, 非醌磷酸盐脱硫剂具有单组分脱硫的能力, 若配以合适的变价金属离子和络合剂, 更能增强它的化学反应活性, 使脱硫效率和硫回收率有明显的提高。

## 2) 非醌脱硫液的稳定性取决于溶液的 pH 值、脱硫温度及其燃气组分

从试验中知道, PDA 脱硫剂在  $\text{pH} = 7 \sim 9$  和温度  $20 \sim 42^\circ\text{C}$  溶液中都很稳定, 如表 3 和表 4 的试验数据就可说明这一点。反之, PDA 脱硫剂在  $\text{pH} > 9$  和  $t > 42^\circ\text{C}$  的溶液中, 则化学稳定性较差。另外, 燃气组分对 PDA 脱硫剂的稳定性有较大影响, 如燃气中有  $\text{CS}_2$  时, 对 PDA 的还原态物质会产生如下反应:

表3 PDA自身稳定性试验

| 实验号 | PDA溶液的组成   | 测定的吸光度 A |       |       |       |       |       | 备注              |
|-----|--|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
|     |  | 开始       | 二天后   | 三天后   | 四天后   | 五天后   | 十天后   |                 |
| 1   | PDA 0.05N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.2N NaHCO <sub>3</sub> 0.6N<br>pH 8.9       | 0.474    | 0.463 | 0.454 | 0.485 | 0.467 |       | 高温下密封静置         |
| 2   | PDA 0.05N Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.1N PM 0.1N<br>pH 9.0         | 0.500    | 0.492 | 0.510 |       | 0.453 | 0.435 | 同上              |
| 3   | PDA 0.05N PM 0.1N Fe 1.5N Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.1N<br>pH 9.0 | 0.500    | 0.492 | 0.455 |       | 0.423 | 0.423 | 同上              |
| 4   | PDA 0.05N Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.1N<br>pH 9.2                 | 0.420    |       |       | 0.455 |       |       | 头两天在常温下,后两天在38℃ |
| 5   | PDA 0.05N Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 0.1N PM 0.1N<br>pH 9.0         | 0.500    | 0.438 | 0.460 | 0.460 | 0.445 | 0.460 | 在42℃水浴中静置       |
| 6   | ADA 0.05N 酒石酸钾钠 0.2N V <sup>5+</sup> 0.05M 硼砂 0.1N<br>pH 9.0                           | 0.800    | 0.780 | 0.820 | 0.770 | 0.780 | 0.776 | 同上              |



由于反应结果生成了一种稳定的化合物,而引起脱硫液中PDA的浓度下降,使其PDA的寿命缩短,故一般对于组分含有CS<sub>2</sub>和苯胺的气体脱硫不能用单组分的PDA脱硫剂。

### 3) 非酞法脱硫过程中脱硫液硫容高低对脱硫效率、硫回收率的影响

脱硫液的硫容化学当量低于或等于脱硫剂的化学当量时,从表5中的试验数据看出,硫回收率>96%、脱硫效率近乎100%。这说明在此工况副反应极少,但脱硫液的硫容不能太低,否则影响反应速率。

这是因为部分H<sub>2</sub>S呈溶解状态进入脱硫液中,又与还原态PDA再生过程生成的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应生成硫化物SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等的缘故。

脱硫液的硫容明显高于脱硫剂的化学当量时,从表6中的试验数据看出,它的脱硫效率很高,也近乎100%,但它会导致副反应加剧,使单体硫的回收率大大降低。当其副反应生成物超过一定限度时,又反过来影响脱硫效率。

从表7中的试验数据可看出,在脱硫过程中,单纯追求硫容的高低是不全面的,更重要的是应把硫回收率及副反应生成率也看成脱硫重要的指标。只有这样,才能使脱硫成本降低和环境污染减少,尤其应把硫容严格控制在脱硫剂允许的化学当量范围以内。否则,当其脱硫液循环使用时,还原态PDA再生的难度增大,进而导致脱硫效率的硫回收率都不是理想的。

### 4) 非酞法脱硫过程的副反应对脱硫效率、硫回收率及脱硫剂费用的影响

表 4 CS<sub>2</sub> 及苯胺对 PDA 的稳定性试验

| 实验号 | 溶液组成及 pH  | 影响物质            | 测定的吸光度 |       |       |       |       |       | 备注              |
|-----|---|-----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
|     |   |                 | 开始     | 一天后   | 二天后   | 四天后   | 五天后   | 十天后   |                 |
| 1   | PDA 0.05N PM 0.1N 硼砂 0.1N<br>pH9.0  | 自身              | 0.500  | 0.438 | 0.460 | 0.460 | 0.445 | 0.460 | 在 42℃ 试验溶液透明无沉淀 |
| 2   | PDA 0.05N PM 0.1N 硼砂 0.1N<br>pH9.0  | CS <sub>2</sub> | 0.500  | 0.255 | 0.200 | 0.200 | 0.200 | 0.210 | 在 42℃ 试验溶液有黄色沉淀 |
| 3   | PDA 0.05N 0.1N<br>pH9.0   | CS <sub>2</sub> | 0.535  | 0.480 | 0.330 | 0.370 | 0.08  | 0.08  | 在 42℃ 试验有浅黄色沉淀  |
| 4   | PDA 0.05N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.2N NaHCO <sub>3</sub> 0.6N<br>pH8.9 | CS <sub>2</sub> | 0.475  | 0.485 | 0.504 | 0.550 | 0.350 | 0.350 | 在 42℃ 试验有浅黄色沉淀  |
| 5   | PDA 0.05N V <sup>3+</sup> 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N<br>pH9.0                       | CS <sub>2</sub> | 0.344  | 0.172 | 0.172 | 0.164 | 0.182 | 0.180 | 在 42℃ 试验有浅黄色沉淀  |
| 6   | PDA 0.05N V <sup>3+</sup> 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N<br>pH9.0                       | CS <sub>2</sub> | 0.344  | 0.183 | 0.173 | 0.165 | 0.220 | 0.186 | 在 42℃ 试验有浅黄色沉淀  |
| 7   | PDA 0.05N V <sup>3+</sup> 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N<br>pH9.0                       | 苯胺              | 0.344  | 0.136 | 0.125 | 0.115 | 0.123 | 0.100 | 在 42℃ 试验有老黄色沉淀  |
| 8   | PDA 0.05N V <sup>3+</sup> 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N<br>pH9.0                       | 自身              | 0.800  | 0.780 | 0.820 | 0.770 | 0.780 | 0.776 | 在 42℃ 试验透明无沉淀   |
| 9   | PDA 0.05N V <sup>3+</sup> 0.05N 酒石酸 0.1M 硼砂 0.1N<br>pH9.0                       | CS <sub>2</sub> | 0.785  | 0.750 | 0.740 | 0.724 | 0.730 | 0.730 | 在 42℃ 试验有浅黄色沉淀  |

表5 硫容低于或等于脱硫剂化学当量脱硫试验

| 实验序号 | 原料气<br>H <sub>2</sub> S<br>(mgN) | 脱硫后脱硫组成                           |                                      |                                    |               | 尾气中<br>H <sub>2</sub> S<br>(mg) | 硫容<br>脱硫剂<br>(mgN) | 脱硫效率<br>(%) | 硫回收率<br>(%) |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------|-------------|-------------|
|      |                                  | 单体硫以<br>H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 脱硫后还原<br>物以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 总还原硫<br>以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 非酞脱硫液<br>(mg) |                                 |                    |             |             |
| 1    | 1.155                            | 19.55                             | 3.16                                 | 1.42煮沸                             | 2.828         | 0.02                            | 0.409              | 99.9        | 99.64       |
| 2    | 1.330                            | 21.57                             | 3.81                                 | 1.74煮沸                             | 2.828         | 0.15                            | 0.470              | 99.34       | 96.04       |
| 3    | 2.714                            | 44.94                             | 15.31                                | 0.221                              | 2.828         | 1.18                            | 0.959              | 97.44       | 99.51       |
| 4    | 2.769                            | 46.54                             | 4.11                                 | 0.48                               | 2.828         | 0.06                            | 0.979              | 99.87       | 98.98       |
| 5    | 2.479                            | 40.69                             | 14.45                                | 1.40                               | 2.828         | 0.058                           | 0.876              | 99.86       | 96.67       |
| 6    | 2.501                            | 42.29                             | 10.40                                | 0.22                               | 2.828         | 0.00                            | 0.884              | 100.0       | 99.48       |
| 7    | 2.154                            | 35.81                             | 8.16                                 | 0.046                              | 2.828         | 0.81                            | 0.762              | 97.79       | 99.87       |
| 8    | 2.329                            | 39.42                             | 7.91                                 | 0.036                              | 2.828         | 0.13                            | 0.823              | 99.67       | 99.91       |

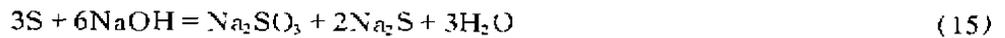
表6 硫容高于脱硫剂化学当量脱硫试验

| 实验序号 | 原料气<br>H <sub>2</sub> S<br>(mgN) | 脱硫后脱硫组成                           |                                      |                                    |               | 尾气中<br>H <sub>2</sub> S<br>(mg) | 硫容<br>脱硫剂<br>(mgN) | 脱硫效率<br>(%) | 硫回收率<br>(%) |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------|-------------|-------------|
|      |                                  | 单体硫以<br>H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 脱硫后还原<br>物以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 总还原硫<br>以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 非酞脱硫液<br>(mg) |                                 |                    |             |             |
| 1    | 3.230                            | 29.01                             | 15.93                                | 25.80                              | 1.414         | 0.10                            | 2.284              | 99.90       | 52.93       |
| 2    | 3.034                            | 32.92                             | 13.16                                | 18.63                              | 1.414         | 0.002                           | 2.145              | 99.99       | 63.87       |

表7 硫容、脱硫剂与硫回收率的关系

| 实验序号 | 原料气<br>H <sub>2</sub> S<br>(mgN) | 脱硫后脱硫组成                           |                                      |                                    |               | 尾气中<br>H <sub>2</sub> S<br>(mg) | 硫容<br>脱硫剂<br>(mgN) | 脱硫效率<br>(%) | 硫回收率<br>(%) |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------|-------------|-------------|
|      |                                  | 单体硫以<br>H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 脱硫后还原<br>物以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 总还原硫<br>以H <sub>2</sub> S计<br>(mg) | 非酞脱硫液<br>(mg) |                                 |                    |             |             |
| 1    | 1.155                            | 19.55                             | 3.16                                 | 1.42煮沸                             | PDA 2.828     | 0.02                            | 0.409              | 99.90       | 99.64       |
| 2    | 1.330                            | 21.57                             | 3.81                                 | 1.74煮沸                             | PDA 2.828     | 0.15                            | 0.470              | 99.34       | 96.04       |
| 3    | 2.154                            | 35.81                             | 8.16                                 | 0.046                              | PDA 2.828     | 0.81                            | 0.762              | 97.79       | 99.87       |
| 4    | 2.501                            | 42.29                             | 10.40                                | 0.22                               | PDA 2.828     | 0.00                            | 0.884              | 100.00      | 99.48       |
| 5    | 3.034                            | 32.94                             | 13.16                                | 18.63                              | PDA 2.828     | 0.002                           | 2.145              | 99.99       | 63.87       |
| 6    | 3.230                            | 29.01                             | 15.93                                | 25.80                              | PDA 2.828     | 0.10                            | 2.284              | 99.82       | 52.93       |
| 7    | 1.286                            | 0                                 | 23.34                                | 11.96                              | 空白            | 0.01                            | ∞                  | 99.99       | 0           |

非醌法脱硫尽管副反应生成率明显低于其它现代脱硫方法,但仍因吸收富液可析出单体硫和再生过程生成  $H_2O_2$ ,在无合适变价金属离子存在时,可能产生如下复杂副反应:



根据上述副反应生成的机理和大量的试验数据分析得出:在脱硫过程中随着副反应的增加而脱硫效率、硫回收率均降低及脱硫药剂耗费增加。而且不同脱硫法副反应生成率不同,与此相应的脱硫指标也随之而异,如表 8 所示。

表 8 各种脱硫法副反应生成率与几个脱硫指标的对比情况

| 脱 硫 方 法  | 副反应生成 (%) | 硫 回 收 率 (%) | 硫 磺 纯 度 (%) | 脱 硫 效 率 (%) | 脱 硫 药 剂 费 用 以 回 收 每 吨 硫 计 (元/t 硫) |
|----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| 氨水液相催化法  | 38        | 75~80       | 95~99       | 90~95       | 1530                              |
| 携 胶 法    | 8         | 85~95       | >98         | >98         | 410                               |
| 改良 ADA 法 | <6        | 90~95       | >98         | >96         | 435                               |
| 氧 化 煤 法  | 6~7       | 90~95       | >98         | 90~95       | 350                               |
| 茶 灰 法    | 7         | 90~95       | ≈99.5       | 90~99       | 240                               |
| 非 醌 法    | 1~1.5     | >95         | ≈100        | ≈100        | 35                                |

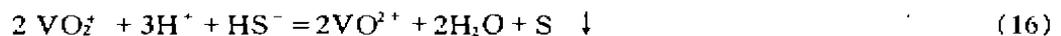
注:表中脱硫效率、硫回收率系指各种脱硫法在硫容与脱硫剂化学当量比相同情况下,进行的脱硫试验。

表中脱硫药剂费用数据是温州市工科所徐桂五高级工程师生前从生产厂家搜集的数据。

#### 5) 脱硫液中的变价金属离子、络合物及脱硫液 pH 值对非醌法脱硫过程的影响

在脱硫液中添加电位合适的变价金属离子  $V^{5+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mo^{6+}$  等均能成倍地增加硫容和明显减少副反应,进而达到提高脱硫效率和硫回收率的目的。

从表 9 中可看出,脱硫液中  $VO_2^+$  的是能够很好地氧化  $HS^-$ ,并生成颗粒大的单体硫。这是因为在脱硫过程中,按化学当量计算出通入的  $H_2S$  或  $Na_2S$  则可得到预期的  $V^{5+}$  量,说明添加偏钒酸钠(可变价金属离子)能提高脱硫液的化学反应活性,其化学反应为



非醌脱硫液中,由于它的氧化电位高,则具有较强的氧化能力,而自身却是较弱的还原性物质,被氧化的能力就较弱。加之变价金属离子的加入又提高了脱硫液的氧化能力,使其再生能力降低,再生过程需要氧耗增加及再生时间增长。甚至可使金属离子从碱性溶液中沉淀出来。为此,在脱硫液中加入酒石酸钾钠,使变价金属离子能与酒石酸根结合成络合离子。

脱硫液的 pH 值变化,对脱硫过程中氧化还原反应速度影响很大。如图 10 所示,从不同 pH 值脱硫液在脱液过程中氧化电位曲线形状比较看出:将空白试验(缓冲液)吸收  $H_2S$  时的

表9  $V^{5+}$  与  $H_2S$  及  $Na_2S$  反应结果比较

| 实验序号 | 加入还原剂种类 | 加入还原剂 (mgN) | 钒 + 酒石酸钾钠溶液 |                    |                    |                  | 单体硫得量                  |          |
|------|---------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------------|----------|
|      |         |             | 总钒 (mgN)    | 反应后 $V^{5+}$ (mgN) | 反应后 $V^{4+}$ (mgN) | $V^{4+}$ /总钒 (%) | 以 $V^{4+}$ 反应计算出 (mgN) | 实际 (mgN) |
| 1    | $H_2S$  | 2.822       | 4.922       | 2.860              | 2.062              | 58.11            | 2.860                  | 2.475    |
| 2    | $H_2S$  | 2.000       | 2.461       | 2.086              | 0.375              | 84.76            | 2.086                  | 2.052    |
| 3    | $H_2S$  | 2.999       | 2.461       | 2.461              | 0                  | 100              | 2.461                  | —        |
| 4    | $H_2S$  | 2.407       | 2.461       | 2.188              | 0.273              | 88.91            | 2.188                  | 2.061    |
| 5    | $H_2S$  | 1.248       | 2.461       | 0.989              | 1.472              | 40.17            | 0.989                  | 0.967    |
| 6    | $H_2S$  | 1.498       | 2.461       | 1.259              | 1.202              | 51.16            | 1.259                  | 1.247    |
| 7    | $H_2S$  | 1.498       | 2.461       | 1.171              | 1.290              | 47.58            | 1.171                  | 1.158    |
| 8    | $Na_2S$ | 6.608       | 7.383       | 6.586              | 0.797              | 89.20            | 6.586                  | 5.753    |

注: 表中所列单体硫得量是以  $V^{4+}$  计算所得值与实际得量之差主要是因为量过少分析操作中产生的误差。

电位曲线作为比较基准, 当其溶液的 pH 值增大时, 图中曲线  $a$ 、 $b$  间的差异就越小。对于氧化反应的可能性: 高、低电位间的转化速率说明氧化还原反应速度的快慢。对于电位转化速率较快、反应速度快的氧化还原反应, 溶液的电极电位随氧化剂 (或还原剂) 的加入将有较陡直的突跃。 $H_2S$  通入菲醌磷酸盐溶液时的电位变化说明在 pH 值增大时, 脱硫液与  $H_2S$  间的氧化还原反应速率常降低, 即  $a$ 、 $b$  间距离变小。

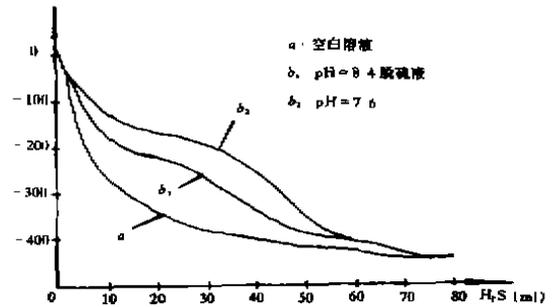


图10 pH 值对脱硫液氧化能力的影响

## 4 结 论

### 4.1 菲醌法脱硫研究的主要成果

1) 通过理论计算与推断, 并经大量的实验数据分析及现象观察等, 对目前菲醌法脱硫机理的传统学说提出异议。验证了菲醌二磷酸盐脱硫和再生过程中有  $H_2O_2$  生成, 进而解决了当前脱硫中普遍存在副反应多、药剂耗量大等一系列矛盾。对从事燃气净化技术的工程技术人员如何选择脱硫剂以获得理想的效益提供了理论依据。

2) 通过理论分析和大量的实验验证: 菲醌磷酸盐确是一种值得开发的高效、无毒、价廉的新型脱硫剂。它既可单组分脱硫, 又可多组分脱硫, 而且脱硫效率、硫回收率及药剂费用与

其它现代脱硫技术有明显的优势。

3) 通过大量的实验数据分析得出: 菲醌法脱硫过程中, 只要严格控制脱硫液硫容范围、pH 值、添加合适的变价金属离子、合理选用络合剂等都可降低副反应生成率, 提高脱硫效率和硫回收率, 进而降低脱硫成本。

#### 4.2 希望进一步研究的问题

本课题的研究尽管在脱硫机理与传统学说有突破, 并通过大量的实验和理论分析掌握了脱硫、再生过程中的降解规律及其过程中副反应产生的原因, 但仍停留在实验室里的应用基础研究。要使理论研究成果转化为生产力, 实现其工业化生产, 除需进一步从化学动力学角度作深层次的理论研究外, 还需对工业生产中待净化的各种复杂组分气体对此脱硫过程产生的影响进行研究。在此基础上建议加快菲醌磺酸盐脱硫剂生产工艺及其生产操作参数进行研究, 并组织生产, 以利此种高效、无毒、价廉的脱硫新工艺尽快得到广泛推广。

#### 参考文献

- 1 曹登祥. 天然气中菲醌法脱硫的探讨. 重庆建筑工程学院学报, 1991, 3(2)
- 2 曹登祥. 燃气脱硫过程中值得研究的几个问题. 重庆建筑工程学院学报, 1994, (4)
- 3 William A Pryor Mechanism of Sulfur Reasetion. Newyork, New York. 1962. 142
- 4 国外化工. 重庆. 科学技术文献出版社重庆分社, 1978, (1)
- 5 [美]弗瑞德·巴索罗, 罗纳德·C·蒋逊, 宋银柱, 王耕霖等译. 配位化学(金属配合物化学). 北京·北京大学出版社
- 6 田胜元. 实验设计与数据处理. 北京·中国建筑工业出版社, 1988

(编辑: 袁江)

## Study of Increasing the Desulphation Efficiency of Natural Gas With Phenanthraquinone

*Cao Dengxiang Wang Jun Zang Zixuan  
Zhang Yumei Lin Yuzi Peng Xiaoqing*

(Faculty of Urban Construction, Chongqing Jianzhu University)

**Abstract** With the analysis of the react-way of desulphation and large quantities of experimental data, this article confirmed that the phenanthraquinone sulphonate actually is a kind of highly efficient, nontoxic and cheap desulphation agent that is worth developing.

**Key Words** gas desulphation, phenanthraquinone, sulphonate, efficiency of desulphation