

煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫工艺分析

李润萍

伊犁新天煤化工有限责任公司 新疆 伊宁 835000

摘要: 本文聚焦煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫工艺, 分析硫的来源与危害, 介绍湿法、干法、生物脱硫等常见工艺。通过对比脱硫效率、运行成本、工艺复杂性及环保性能, 探讨原料气条件、脱硫剂性能、操作条件等影响因素, 提出工艺组合、操作参数优化及脱硫剂改进等策略, 为提升深度脱硫效果提供参考。

关键词: 煤制天然气; 甲烷化合成; 原料气; 深度脱硫工艺

1 煤制天然气甲烷化合成原料气中硫的来源与危害

煤制天然气甲烷化合成原料气中, 硫的来源主要与煤炭特性及气化工艺相关。煤炭因成煤环境和程度不同, 含硫量在0.3%-5%浮动, 硫以有机硫(噻吩类、硫醚类)和无机硫(黄铁矿、硫酸盐)形态存在。在煤炭气化时, 高温促使含硫化合物转化为气态硫, 如黄铁矿分解出硫化氢和二氧化硫, 有机硫也会转变为硫化氢, 且气化条件会影响硫的转化与分布。硫的存在危害极大。其一, 会毒害甲烷化催化剂, 原料气中 H_2S 超 0.1×10^{-6} , 就会使镍基催化剂活性位点被金属硫化物覆盖, 导致活性和选择性骤降, 甲烷化反应速率和合成气转化率降低^[1]。其二, 影响产品质量, 硫残留会使产品天然气含 H_2S 、羰基硫等, 无法达到管网输送标准。其三, 含硫天然气会腐蚀管道设备, H_2S 与金属反应生成硫化物, 造成管道内壁减薄, 存在泄漏、爆炸等安全隐患。

2 常见煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫工艺

2.1 湿法脱硫工艺

湿法脱硫是煤制天然气原料气脱硫常用方法, 基于酸碱中和或氧化还原原理, 借液体吸收剂除硫, 常见有醇胺法、改良ADA法和真空碳酸钾法。醇胺法以MEA、DEA、MDEA等醇胺类为吸收剂, 氨基与 H_2S 反应生成胺盐, 在吸收塔内气液逆流接触吸收, 富液于再生塔解吸再生, 对 H_2S 脱除效率高, 但难处理有机硫。改良ADA法以ADA为催化剂, H_2S 经碳酸钠转化后被ADA氧化成单质硫, 自身还原后空气氧化再生, 可处理高硫原料气且能脱部分有机硫, 不过流程复杂、成本高。真空碳酸钾法以碳酸钾溶液吸收 H_2S 生成硫化氢钾等, 富液真空解吸再生, 对 H_2S 和 CO_2 吸收能力强, 溶液稳定, 适用于处理含 H_2S 和 CO_2 高的原料气。

2.2 干法脱硫工艺

干法脱硫利用固体脱硫剂与硫发生化学反应或物理吸附来脱硫, 常见工艺有氧化锌法、活性炭法和氧化铁

法。氧化锌法以活性氧化锌和助催化剂为脱硫剂, 与 H_2S 反应生成硫化锌和水, 脱硫精度极高, 可将 H_2S 降至 0.1×10^{-6} 以下, 然而脱硫剂不可再生, 需定期更换, 成本高且难除有机硫。活性炭法凭借其大比表面积和丰富孔隙吸附 H_2S 及部分有机硫, 有氧时还能催化氧化 H_2S , 操作简便, 对低硫原料气有效, 但吸附容量有限, 再生复杂。氧化铁法中, 氧化铁与 H_2S 反应后经空气氧化再生, 适用于低硫原料气, 脱硫剂成本低, 不过脱硫效率欠佳, 再生会产生废气。

2.3 生物脱硫工艺

生物脱硫是新兴技术, 借助微生物代谢将原料气含硫化合物转化为单质硫或硫酸盐。特定微生物如氧化硫杆菌, 以含硫化合物为能源和硫源, 在有氧环境下氧化 H_2S 。该工艺能耗低、污染小, 常温常压即可反应, 设备要求不高, 还能处理部分传统工艺难除的有机硫。但微生物生长对温度、pH值、营养物质等环境条件要求严苛, 反应速率慢, 处理规模小, 目前大规模工业应用面临技术和工程难题, 如难以稳定维持微生物活性和高效处理大量原料气。

3 深度脱硫工艺对比分析

3.1 脱硫效率对比

不同深度脱硫工艺的脱硫效率差异显著。湿法脱硫中, 醇胺法对 H_2S 脱除能力突出, 可将原料气中 H_2S 含量从数千ppm大幅降至几十ppm, 但对有机硫的脱除效果欠佳; 改良ADA法兼具 H_2S 与部分有机硫的脱除能力, 能显著降低总硫含量; 真空碳酸钾法对 H_2S 和 CO_2 吸收效果好, 可使 H_2S 含量维持在较低水平。干法脱硫工艺里, 氧化锌法脱硫精度极高, 可将 H_2S 降至极低水平, 不过对有机硫处理能力有限; 活性炭法适合处理低硫含量原料气, 对 H_2S 和部分有机硫有较好脱除效果; 氧化铁法脱硫效率较低, 常用于低硫原料气的初步处理^[2]。生物脱硫工艺虽能处理 H_2S 和部分有机硫, 但受反应速率限制, 在大

规模工业应用中,其脱硫效率与传统湿法、干法工艺相比仍有提升空间。单一脱硫工艺难以满足严苛的脱硫要求,多种工艺组合已成为实现深度脱硫的主流方案。

3.2 运行成本对比

运行成本是衡量脱硫工艺经济性的核心指标,涵盖原料、能源消耗及设备维护、脱硫剂更换等费用。湿法脱硫中,醇胺法虽脱硫剂可循环,但再生过程需消耗大量热能解吸 H_2S ,能源成本高;改良ADA法因工艺流程复杂,设备投资与运行成本居高不下;真空碳酸钾法溶液稳定性佳,脱硫剂损耗小,但真空系统运行增加了能耗。干法脱硫方面,氧化锌法脱硫剂无法再生,频繁更换导致成本高昂;活性炭法因吸附容量有限,再生或更换频繁,推高运行成本;氧化铁法脱硫剂成本低,但因效率不足,多次脱硫操作增加了运行时间与能耗。生物脱硫工艺能耗较低,然而微生物培养与维护成本不容忽视,加之处理规模小,单位处理成本较高。总体而言,湿法脱硫在大规模应用中可通过优化参数降低成本;干法脱硫成本主要取决于脱硫剂消耗;生物脱硫工艺仍需在成本优化上取得突破,以提升经济竞争力。

3.3 工艺复杂性与操作稳定性对比

湿法脱硫工艺的工艺流程相对复杂,涉及吸收、再生等多个环节,设备种类较多,包括吸收塔、再生塔、换热器、泵等,操作参数(如温度、压力、溶液浓度等)的控制要求较为严格。一旦操作不当,容易出现溶液发泡、设备腐蚀等问题,影响脱硫效果和系统的稳定运行。但随着技术的不断发展和完善,现代湿法脱硫工艺通过采用先进的控制系统和优化操作参数,其操作稳定性得到了一定程度的提高。干法脱硫工艺相对简单,操作方便,设备投资相对较小。然而,干法脱硫剂的使用寿命有限,需要定期更换,且在更换过程中可能会影响装置的正常运行。生物脱硫工艺由于微生物对环境条件敏感,需要严格控制反应温度、pH值、溶解氧等参数,以维持微生物的活性和生长繁殖,工艺操作相对复杂,操作稳定性较差。目前,生物脱硫工艺在大规模工业应用中的稳定性和可靠性还需要进一步验证和提高。

3.4 环保性能对比

从环保角度来看,不同脱硫工艺各有特点。湿法脱硫工艺在运行过程中会产生一定量的含硫废水和废气。含硫废水若未经妥善处理直接排放,会对水体环境造成污染;再生过程中解吸出的高浓度 H_2S 气体需要进一步处理,否则会污染大气环境。但通过采用先进的废水处理和废气回收技术,可有效减少湿法脱硫工艺对环境的影响。干法脱硫工艺在脱硫过程中不产生废水,但脱硫

剂使用后成为固体废弃物,如氧化锌脱硫剂使用后生成的硫化锌废渣,若处理不当会造成土壤和地下水污染。目前,对于干法脱硫废弃物的处理主要采用安全填埋或综合利用的方式。生物脱硫工艺具有明显的环保优势,其反应条件温和,能耗低,不产生大量的废水和废渣,产生的废气量也较少。生物脱硫过程中微生物代谢产生的少量副产物也需要进行合理处理,以避免对环境造成潜在危害。

4 影响深度脱硫工艺效果的因素分析

4.1 原料气条件

原料气的组成、流量、温度和压力等条件对深度脱硫工艺效果有着重要影响。原料气中硫的形态和含量直接决定了脱硫工艺的选择和脱硫难度。原料气流量的波动会影响脱硫剂与原料气的接触时间和传质效果。流量过大时,原料气与脱硫剂接触时间不足,导致脱硫效率下降;流量过小时,则会影响装置的处理能力和经济性。原料气温度和压力也会影响脱硫反应的进行。对于一些化学反应型脱硫工艺(如氧化锌法),温度的升高有利于加快脱硫反应速率,但过高的温度可能会影响脱硫剂的稳定性;压力的变化会影响气体在脱硫剂中的扩散和吸附,从而影响脱硫效果。

4.2 脱硫剂性能

脱硫剂的性能是影响深度脱硫工艺效果的关键因素。脱硫剂的活性、选择性、吸附容量和使用寿命等性能指标直接关系到脱硫效率和运行成本。对于湿法脱硫剂,其吸收能力、再生性能和稳定性是评估其性能的重要指标。对于干法脱硫剂,如氧化锌脱硫剂,其活性与氧化锌的晶粒大小、比表面积和孔隙结构密切相关,晶粒越小、比表面积越大、孔隙结构越发达,脱硫剂的活性越高;活性炭的吸附容量和选择性取决于其孔隙结构和表面化学性质,通过对活性炭进行改性处理,可提高其对特定含硫化合物的吸附能力^[1]。另外,脱硫剂的使用寿命也会影响脱硫工艺的经济性和稳定性,使用寿命长的脱硫剂可减少更换次数,降低运行成本。

4.3 操作条件

操作条件的合理控制对深度脱硫工艺效果至关重要。在湿法脱硫工艺中,吸收塔和再生塔的温度、压力、溶液循环量等操作参数需要精确控制。吸收塔温度过高会降低醇胺溶液对 H_2S 的吸收能力,温度过低则会影响传质效果;再生塔温度和压力控制不当会导致脱硫剂再生不彻底或溶液蒸发损失增加。在干法脱硫工艺中,反应器的温度和空速是关键操作参数。温度过高可能会使脱硫剂发生烧结或活性组分挥发,降低脱硫剂性能;

空速过大则会使原料气与脱硫剂接触时间不足,影响脱硫效率。生物脱硫工艺中,需要严格控制反应温度、pH值、溶解氧和营养物质的添加量等操作条件,以维持微生物的活性和生长繁殖,确保脱硫反应的顺利进行。此外,操作人员的技术水平和操作经验也会对脱硫工艺的运行效果产生影响,熟练的操作人员能够及时发现和处理运行过程中出现的问题,保证脱硫系统的稳定高效运行。

5 煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫工艺优化策略

5.1 工艺组合优化

单一脱硫工艺往往存在一定的局限性,难以满足煤制天然气甲烷化合成对原料气硫含量的严格要求。通过将不同的脱硫工艺进行合理组合,可以充分发挥各工艺的优势,弥补其不足,实现深度脱硫的目的。例如,采用湿法脱硫工艺先脱除原料气中大部分的 H_2S ,再利用干法脱硫工艺(如氧化锌法)进一步脱除残余的 H_2S 和有机硫,可使原料气中的硫含量降至极低水平,满足甲烷化合成的要求。此外,还可以将生物脱硫工艺与传统脱硫工艺相结合。生物脱硫工艺可在常温常压下对原料气进行初步脱硫,降低后续传统脱硫工艺的负荷和运行成本,同时利用传统脱硫工艺对生物脱硫后的原料气进行深度脱硫,确保产品气质量。在工艺组合优化过程中,需要根据原料气的特点、脱硫要求和经济性等因素,综合考虑选择合适的工艺组合方式和流程顺序,以达到最佳的脱硫效果 and 经济效益。

5.2 操作参数优化

合理优化操作参数是提高深度脱硫工艺效果和经济性的重要措施。对于湿法脱硫工艺,通过优化吸收塔和再生塔的温度、压力、溶液循环量等参数,可以提高脱硫剂的吸收和再生效率,降低能源消耗和脱硫剂损耗。例如,在醇胺法脱硫工艺中,适当降低吸收塔温度,可提高醇胺溶液对 H_2S 的吸收能力;优化再生塔的温度和压力,可在保证脱硫剂再生效果的前提下,降低再生过程的能耗。在干法脱硫工艺中,通过调整反应器的温度和空速,可提高脱硫剂的利用率和脱硫效率。对于生物脱硫工艺,精确控制反应温度、pH值、溶解氧和营养物质的添加量等参数,能够维持微生物的最佳活性,提高脱

硫反应速率和效果。另外,还可以利用先进的自动化控制系统,对脱硫工艺的操作参数进行实时监测和调整,实现脱硫过程的优化运行。

5.3 脱硫剂改进与研发

研发高性能的脱硫剂是提高深度脱硫工艺效果的关键。对于湿法脱硫剂,通过开发新型的醇胺类化合物或对现有醇胺进行改性,提高其对 H_2S 和有机硫的吸收能力、选择性和再生性能。例如,合成具有特殊结构的醇胺,使其在吸收 H_2S 的同时,对 CO_2 的吸收选择性降低,从而减少再生过程的能耗。在干法脱硫剂方面,研究和开发高活性、高吸附容量、长寿命的脱硫剂^[4]。例如,通过改进氧化锌脱硫剂的制备工艺,优化其晶粒结构和孔隙分布,提高脱硫剂的活性和使用寿命;对活性炭进行表面改性,引入特定的官能团,增强其对有机硫的吸附能力。对于生物脱硫工艺,筛选和培育适应能力强、脱硫效率高的微生物菌株,优化微生物的生长环境和代谢条件,提高生物脱硫的效率和稳定性,还可以探索新型脱硫技术和脱硫剂,如纳米材料脱硫剂、膜分离脱硫技术等,为煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫提供新的技术和方法。

结束语

煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫对保障生产与产品质量意义重大。随着技术发展,需持续探索更高效、经济、环保的脱硫工艺。通过优化现有工艺组合、精准调控操作参数、研发新型脱硫剂,有望突破技术瓶颈,推动煤制天然气行业绿色可持续发展,满足能源需求与环保要求。

参考文献

- [1]杜留娟,王许云.催化气化(一步法)煤制天然气催化剂研究进展[J].当代化工,2022,44(06):1332-1335.
- [2]王亚龙.煤制天然气甲烷合成催化剂防积炭工艺的优化分析与探讨[J].煤化工,2023,51(06):1-4+16.
- [3]冉令慧.煤制天然气装置变换与甲烷合成系统热脱盐水过剩原因及对策[J].中氮肥,2023,(03):5-9.
- [4]李超帅.煤制天然气甲烷化合成原料气深度脱硫工艺分析[J].煤化工,2020,48(3):46-49.