

# GLT 络合铁脱硫技术及应用发展

潘 威<sup>1</sup> 刘印东<sup>2</sup> 魏哲峰<sup>2</sup> 王 杨<sup>2</sup>

(1. 武汉国力通能源环保股份有限公司 湖北 武汉 430206; 2. 唐山市汇丰炼焦制气有限公司 河北 唐山 063100)

**摘 要:** GLT 络合铁脱硫技术由于硫化氢转化为硫磺选择性 99% 以上、脱硫过程无三废产生且催化剂环境友好得到广泛应用。介绍了 GLT 络合铁法脱硫化学原理、在石油石化行业天然气、酸气硫回收及克劳斯尾气深度脱硫中的应用、在化学粘胶纤维尾气硫化氢治理中的应用、在焦炉煤气脱硫中的应用以及其它化工尾气硫化氢治理中的应用。GLT 络合铁技术非常适用于潜硫量小、硫化氢浓度波动大、气量波动大的尾气治理。GLT 络合铁技术解决了焦炉煤气脱硫领域络合铁催化剂长期使用过程中稳定性不高、带来设备腐蚀、结晶堵塔、补充量大、硫泡沫浮选困难等问题。

**关键词:** 硫化氢 脱硫 GLT 络合铁 工业应用

DOI:10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2019.04.035

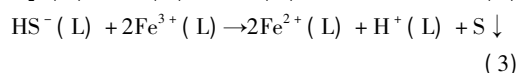
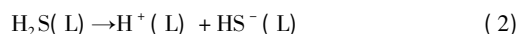
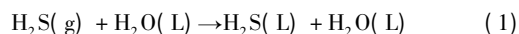
络合铁脱硫技术是一种采用络合铁作为催化剂的湿式氧化还原脱除硫化氢的技术,其特点是直接将  $H_2S$  转化成单质硫,  $H_2S$  的脱除率可达 99% 以上<sup>[1-2]</sup>,是一种工艺简单、脱硫效果高、工作硫容高、副反应少且环保无毒的新型脱硫技术,克服了传统脱硫工艺复杂、工作硫容量低、环境污染严重等弊端,符合当前节能减排、经济高效的工业化指导思想。

GLT 络合铁脱硫技术是由武汉国力通能源环保股份有限公司开发。针对潜硫量小于 30 吨/天的硫化氢治理及硫磺回收,该公司开发了具有自主知识产权的 GLT 络合铁脱硫成套技术,经 10 余年对络合铁脱硫硫化氢技术的研发与推广,在中石化、中石油、中海油、地方炼油企业、化纤企业、大型煤化工企业、冶金企业等均有工业化脱硫装置在稳定运行,净化后气体中硫化氢含量低于 10ppm。用于现有 PDS 脱硫装置,不需要做大的设备改动,能有效控制脱硫系统副盐的增加,不需要外排废液,消除环保压力;GLT 络合铁催化剂无毒无害,温度使用范围 35-55℃;对于原有多级 PDS 脱硫的装置,可改变工艺条件降低脱硫级数,节省动力费用。

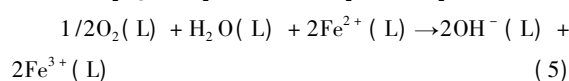
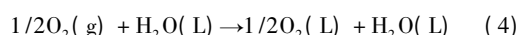
## 1 GLT 络合铁脱硫技术原理

络合铁液相氧化脱硫技术是利用铁离子在液相中将硫化氢直接氧化成单质硫、同时回收硫磺的脱硫工艺。络合铁脱硫技术的基本原理是通过碱性的水溶液将  $H_2S$  吸收并转化为  $HS^-$ ,  $Fe^{3+}(L)$  将  $HS^-$  氧化为单质硫,同时自身被还原成  $Fe^{2+}(L)$ ,再生过程中  $Fe^{2+}(L)$  被空气中的氧气氧化为  $Fe^{3+}(L)$ ,实现再生。其主要反应如下<sup>[3-4]</sup>:

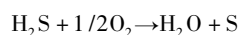
吸收反应过程:



再生反应过程:



总反应:



在整个反应过程中,铁离子的作用是将吸收反应中产生的电子释放到再生反应中去,在吸收和再生过程中起到了转移电子的作用,本身并不消耗,只起到了催化剂的作用。

## 2 GLT 络合铁脱硫技术在石油石化行业的应用

### 2.1 天然气(原油伴生气)络合铁单井撬装脱硫

南海胜利号油轮(FPSO)原料气处理规模为  $3.5 \times 10^4 Nm^3/d$ (标况下),  $H_2S$  体积分数为 3.5%,压力为 0.7~0.8MPa。为响应国家节能减排政策,希望采用合适的脱硫技术净化回收作为锅炉的燃气,替代原油介质,达到节能减排的目的。美国公司 Merichem 的 LO-CAT 络合铁脱硫技术因循环液量大、设备尺寸和重量太大而无法适用于海上平台。最终,中海油流花油田采用 GLT 络合铁超重力油气净化成套技术,具有自主知识产权,是目前世界上唯一在海洋采油平台进行原油伴生气脱硫净化的撬装成套技术。络合铁脱硫撬装占地仅为 MERICHEM 的 Locat 脱硫装置的三分之一,吸收催化剂循环量仅为八分之一,操作弹性大。2013 年 11 月运行至今,运行状况良好,净化气中硫化氢含量小于 1ppm,无废液排放,运行费用低<sup>[5]</sup>。

### 2.2 酸性气(MDEA 再生酸气和酸性水汽提酸气)络合铁硫回收装置

山东齐旺达石油化工有限公司采用 GLT 络合铁脱硫技术处理汽提酸气和再生酸气,汽提酸气处理量是  $280 Nm^3/h$ ,硫化氢体积分数为 25.67%,操作压力

120KPa,再生酸气处理气量是 $500\text{m}^3/\text{h}$ ,硫化氢体积分数为42.93%,操作压力50-70KPa,每天硫磺产量约为10吨。从2017年6月开始运行至今,运行效果良好,净化酸性气中硫化氢含量小于1ppm,无废液排放。

扬州石化有限责任公司酸性气硫回收项目采用GLT络合铁吸收/氧化一体化脱硫技术处理再生酸气和汽提酸气,污水汽提酸气流量约为 $220\sim 240\text{m}^3/\text{h}$ (标态,湿基),酸气中 $\text{H}_2\text{S}$ 体积分数为19.99%(干基), $\text{NH}_3$ 体积分数为74.25%(干基)。MDEA再生酸气流量为 $60\sim 90\text{m}^3/\text{h}$ (标态),酸气中 $\text{H}_2\text{S}$ 体积分数为75.49%(干基), $\text{CO}_2$ 体积分数为12.79%(干基),每天的硫磺产量为2-3吨。从2017年7月开始运行至今,净化酸性气中总硫平均降至 $5.0\times 10^{-6}$ 以下,经焚烧后尾气 $\text{SO}_2$ 浓度低于 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,满足《石油炼制工业污染物排放标准》GB 31570-2015排放指标,实现了环保、节能等可持续发展的要求<sup>[6]</sup>。

另外,GLT络合铁催化剂在近两年分别在清江石化和金陵石化酸性气硫回收装置上得到应用。清江石化和金陵石化采用美国MEICHEM公司的LO-CAT硫磺回收技术处理酸气回收硫磺,以及硫磺熔融精制技术精制硫磺,但使用过程中出现了药剂消耗费用高,有时还需定期外排废液等问题,经过清江石化和金陵石化对国内药剂供应商进行了广泛的调研后,认定了GLT络合铁脱硫技术具有脱硫精度高、稳定性好、运行费用低等优点,决定采用GLT络合铁催化剂,最终实现了络合铁脱硫催化剂的国产化,并有效的降低了脱硫催化剂的运行成本,产生了明显的经济效益;同时,LO-CAT硫磺回收装置脱硫催化剂国产化对于打破国外机构长期对于LO-CAT硫磺回收装置催化剂的垄断具有里程碑的意义。

### 2.3 克劳斯硫回收装置尾气深度净化

GLT络合铁技术应用于克劳斯硫磺回收装置能保证焚烧尾气二氧化硫质量浓度低于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ,而且能显著节省蒸汽费用,产生显著效益<sup>[7]</sup>。中国石油吉林石化公司炼油厂2#硫磺回收装置克劳斯尾气胺液吸收后硫化氢超标,采用GLT络合铁脱硫技术将其中的 $\text{H}_2\text{S}$ 进行脱除转化成单质硫,并通过熔硫工艺回收得到工业级硫磺副产品的过程。克劳斯尾气处理量是 $6500\text{Nm}^3/\text{h}$ ,硫化氢体积分数400-600ppm,气体压力微正压,净化后酸性气中 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度小于3ppm,熔硫精制后的硫磺产品满足工业硫磺品质性能一等品级标准,焚烧后排放的烟气中 $\text{SO}_2$ 浓度小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ,满足《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)排放指标,实现了环保、节能等可持续发展的要求。

### 3 GLT络合铁脱硫技术在化学粘胶纤维尾气净化中的应用

粘胶纤维是一种以天然纤维素为基本原料、性能

优越、用途广泛的化学纤维。随着人们对以天然纤维素为原料的织物的需求与日俱增,粘胶纤维工业发展迅速。但在粘胶纤维生产过程中产生了大量含 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 的废气<sup>[8]</sup>。此废气对人体有强烈的刺激性和毒性,而且易燃、易爆。粘胶纤维生产废气治理的传统方法采用氢氧化钠吸收,产生大量危险废液。

随着粘胶纤维工业的迅猛发展和环保要求的日益严格,络合铁脱硫技术因无废液排放且净化度高,国外很早就采用络合铁脱硫技术净化化学粘胶纤维尾气。在国内,GLT络合铁脱硫技术是最先应用在粘胶纤维尾气净化上的,为国内化学粘胶纤维尾气无三废排放治理提供了工业化案例。2016年宜宾丝丽雅化纤尾气废气采用GLT络合铁成套技术处理,流量 $20000\text{m}^3/\text{h}$ ,压力8kPa,温度 $25^\circ\text{C}$ ,硫化氢浓度2000ppm左右,净化尾气硫化氢浓度低于10ppm,无副盐产生,无废液排放,彻底解决了氢氧化钠吸收产生大量废液导致的环保问题。新乡化纤经过广泛调研及现场中试,最终采用GLT络合铁成套技术处理来自长丝和短丝的尾气,总气量 $16\text{万m}^3/\text{h}$ ,压力-3.5kPa,温度 $45^\circ\text{C}$ ,硫化氢浓度 $1500\sim 3000\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,净化尾气硫化氢浓度降低到 $15\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。最终解决了氢氧化钠脱硫废液难以解决的环保问题。

### 4 GLT络合铁脱硫技术在焦炉煤气脱硫中的应用

在焦化厂化产回收中对焦炉煤气硫化氢的脱除是一个重要工段。焦炉煤气硫化氢的脱除主要采用PDS湿法脱硫技术,传统PDS脱硫技术在脱硫过程中产生大量副盐,需要定期外排废液<sup>[9]</sup>,给企业后续处理带很大的环保和经济压力。

GLT络合铁脱硫催化剂具有硫容量高、再生反应速率快、选择性高等优点,并且结合目前PDS脱硫装置的工艺路线及特点,不需要做大的设备上改动,在现有装置上添加GLT络合铁脱硫催化剂,逐渐取代系统中的PDS催化剂,完全实现络合铁脱硫,且脱硫过程中可有效控制副盐的累积,无需废液排放,更不需提盐装置,从源头上解决了焦炉煤气采用传统PDS脱硫催化剂产生的废液排放的问题。

黑龙江建龙化工有限公司焦炉煤气脱硫装置煤气量约 $80000\text{Nm}^3/\text{h}$ ,塔前硫化氢 $3500\sim 5000\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,原使用3塔串联脱硫。自2019年4月开始投加GLT络合铁催化剂以来,只需运行1#塔和2#塔即可保证装置的连续运行,3#脱硫塔已停运,现为两塔串联脱硫。目前脱硫装置无脱硫液外排,脱硫塔后煤气含硫量稳定,净化气硫化氢含量 $1\sim 3\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。停用第三级脱硫系统后,每年节省动力费用300多万元,同时也不用上提盐装置。

徐州中泰能源科技有限公司现有一套焦炉煤气脱硫系统,原料煤气量 $50000\text{Nm}^3/\text{h}$ , $\text{H}_2\text{S}$ 含量为4.5g/

$\text{Nm}^3$ 。现有脱硫系统采用两级串联脱硫,高塔再生。自2018年12月开始使用河北JN型络合铁脱硫剂,使用过程中出现塔阻增大、悬浮硫、两盐含量增加和熔硫系统不稳定以及脱硫效果变差等问题。2019年4月开始使用GLT络合铁催化剂,塔阻力开始稳中有降,脱硫液悬浮硫和两盐含量明显降低和熔硫系统能正常熔硫等好转状况,脱硫效果明显好转,净化气硫化氢浓度稳定 $15\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。

唐山市汇丰炼焦制气有限公司,拥有焦化产能110万吨,进化产回收脱硫装置的焦炉煤气气量10万方/小时,硫化氢浓度为 $6\text{g}/\text{Nm}^3$ ,两级串联脱硫,一级脱硫两塔并联吸收,二级脱硫采用一个塔吸收。该脱硫系统于2019年4月开始使用GLT络合铁催化剂,一级脱硫后净化气硫化氢浓度低于 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,二级脱硫后硫化氢浓度稳定在 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。采用络合铁催化剂后,汇丰公司停用了提盐工段,每年节省400多万元,另外,汇丰公司采用了GLT络合铁配套的硫泡沫浓缩技术,每年节省的蒸汽费用700多万元。

山东博兴胜利焦化二期拥有焦炭产能为120万吨,焦炉煤气进气流量为 $6.2\text{万} \sim 6.5\text{万}\text{Nm}^3/\text{h}$ , $\text{H}_2\text{S}$ 含量为 $5 \sim 8\text{g}/\text{Nm}^3$ ,潜硫量约为 $7 \sim 11.7\text{t}/\text{d}$ 。2019年2月焦炉煤气采用上海某络合铁脱硫剂,为双塔串联运行,高塔再生。运行一段时间后,出现了脱硫系统塔后硫化氢严重超标、脱硫液两盐含量无法有效控制、脱硫液相对密度超过1.25及塔压降增加等问题。该脱硫系统于2019年5月开始使用GLT络合铁脱硫催化剂,脱硫液两盐含量得以控制住,脱硫液相对密度稳定降低到1.2以下,硫磺浮选恢复正常,塔后硫化氢不超过 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

针对焦化厂络合铁脱硫现状,GLT络合铁催化剂通过复配高效的硫磺改性剂、缓蚀剂、抗氧稳定剂等解决了其他络合铁催化剂长期使用过程中稳定性不高、使用过程中带来设备腐蚀、结晶堵塔、补充量大、硫泡沫浮选困难等问题。

5 GLT络合铁脱硫技术在其它化工行业尾气治理中的应用

GLT络合铁脱硫技术在其它化工领域含硫化氢尾气的治理中也有应用,如发酵尾气、钡盐冶金尾气、精细化工合尾气等,解决了潜硫量小、硫化氢浓度波动大、气量波动大,无法适用其他硫化氢治理技术的困扰。

#### 5.1 制药领域发酵污水汽提尾气恶臭治理

新华制药污水池发酵废气气量约为 $3000 \sim 10000\text{m}^3/\text{h}$ , $\text{H}_2\text{S}$ 体积分数大约为 $100 \sim 700\text{ppm}$ ,采用高效管式反应器吸收 $\text{H}_2\text{S}$ ,装置操作简单,投资低,净化气中硫化氢浓度低于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ,脱硫过程无三废排放。

#### 5.2 精细化工生产尾气硫化氢治理

巯基类选矿剂、橡胶助剂等的生产过程中会产生高浓度的硫化氢尾气,尾气工况波动很大,潜硫量并不高,除了络合铁脱硫技术外,其他尾气净化方法均会导致废弃物。潍坊加华化工有限公司采用GLT络合铁脱硫工艺处理来自前端酸化工序中的硫化氢,原料气量大约 $100\text{Nm}^3/\text{h}$ ,硫化氢体积分数 $30\% \sim 35\%$ ,压力 $0.015\text{MPa}$ ,常温,每天硫磺产量大约是1吨。此套GLT脱硫工艺采用喷射吸收的方式进行脱硫,脱硫和再生过程合并在一个反应器中,操作简单,投资低,净化气硫化氢浓度基本上小于 $1\text{ppm}$ ,直接排放,投产后现场没有恶臭,装置运行稳定,脱硫过程中无三废排放。

#### 5.3 钡盐散排尾气硫化氢治理

重晶石还原采用高还原率的沸腾炉,用天然气或煤气还原剂;重晶石加入适当的碱金属碳酸盐直接高温催化转型制沉淀硫酸钡或复分解制碳酸钡;颗粒、微粒、超微粒以及电子和专用钡盐的新品种不断开发。在各种钡盐产品生产过程中会产生高浓度的硫化氢气体和散排高浓度硫化氢气体,气量大的高浓度硫化氢采用克劳斯回收硫磺,对于散排尾气因气量小且波动大,只能采用其它方法进行净化后排放。GLT络合铁目前应用在贵州红星发展股份有限公司的钡盐生产散排尾气的治理中,解决了困扰企业长期的环保问题。在京山楚天钡盐散排尾气治理采用了GLT络合铁成套技术,尾气量约 $3000\text{Nm}^3/\text{h}$ ,硫化氢浓度 $200\text{ppm} \sim 2\%v$ ,常温微正压,每天潜硫量1.2吨硫磺,净化气硫化氢浓度低于 $10\text{mg}/\text{Nm}^3$ ,可直接排放。

## 6 总结

(1) GLT络合铁脱硫技术经过10年的发展,已经在石油、石化、煤化工、化学粘胶工业及其它化工尾气等含硫化氢气体的治理中得到了广泛的应用。

(2) GLT络合铁催化剂硫化氢转化为硫磺的选择性在99%以上,并且对有机硫等有较高的脱硫效果,脱硫过程无三废产生。

(3) 针对焦化厂络合铁脱硫现状,GLT络合铁催化剂通过复配高效的硫磺改性剂、缓蚀剂、抗氧稳定剂等解决了其他络合铁催化剂长期使用过程中稳定性不高、使用过程中带来设备腐蚀、结晶堵塔、补充量大、硫泡沫浮选困难等问题。

(4) GLT络合铁脱硫技术在发酵尾气、钡盐冶金尾气、精细化工合尾气等硫化氢治理中,解决了潜硫量小、硫化氢浓度波动大、气量波动大,无法适用其他硫化氢治理技术的困扰,净化尾气能直接排放。

## 参考文献

[1] 罗莹,朱振峰,刘有智.络合铁法脱 $\text{H}_2\text{S}$ 技术研究进展[J].天然气化工(C1化学与化工)2014,39(1):88-94.

- [2] 张家忠, 易红宏, 宁平, 郝吉明. 硫化氢吸收净化技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(6): 47-52.
- [3] 陈煜泉. 络合铁湿式氧化硫化氢的工艺及动力学[D]. 浙江工业大学, 2017.
- [4] 张中哲, 刘有智, 罗莹, 祁极冰, 谷德银. 逆流旋转填料床中络合铁脱硫富液的再生研究[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2015, 40(01): 36-40.
- [5] 李锋, 徐富军, 骆雄, 袁晓斌. 超重力络合铁脱硫撬装技术在海洋石油天然气净化中的应用[J]. 化肥设计, 2014, 3(3): 26-28.
- [6] 徐东霞. GLT 络合铁脱硫技术在炼厂酸性气中硫回收的应用[J]. 广东化工, 2019, 46(01): 106-107.
- [7] 吴宏观, 龙传光, 余国贤. 降低硫磺回收装置烟气SO<sub>2</sub>排放浓度的技术方案选择[J]. 硫酸工业, 2017, 1(1): 23-27.
- [8] 贾海涛. 粘胶纤维废气处理方法评述[J]. 河北环境科学, 2000, 3(3): 36-40.
- [9] 李国强, 李珍珍, 石玉良, 王亚珍, 王琳, 张永发. HPF 焦化脱硫废液资源化处理技术开发[J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 10-15.