

小型氮肥厂生产

脱硫与变换

燃料化学工业出版社

毛主席语录

领导我們事业的核心力量是中国共产党。
指导我們思想的理論基础是馬克思列宁主义。

我国有七亿人口，工人阶级是领导阶级。要充分發揮工人阶级在文化大革命中和一切工作中的领导作用。工人阶级也应当在斗争中不断提高自己的政治觉悟。

世界一切事物中，人是第一个可宝贵的。在共产党领导下，只要有了人，什么人间奇迹也可以造出来。

認識从实践始，經過实践得到了理論的認識，还須再回到实践去。認識的能动作用，不但表现于从感性的認識到理性的認識，~~之能动的飞跃~~，更重要的还須表现于从理性的認識到革命的实践这一飞跃。

目 录

第一章 半水煤气的脱硫	1
一、碱液脱硫	2
二、氨水脱硫	16
第二章 一氧化碳变换的基本原理和 工艺条件的选择	21
一、反应温度	21
二、蒸汽比例	23
三、空间速度	26
四、反应压力	27
五、副反应	27
六、变换率	29
第三章 变换触媒	30
一、触媒的选择	30
二、触媒的还原和氧化	31
三、触媒的中毒和衰老	32
第四章 一氧化碳变换过程的工艺流程及设备	34
一、工艺流程	34
二、主要设备及构造	36
第五章 一氧化碳变换系统的操作管理	47

一、开车.....	47
二、停车.....	58
三、正常操作控制.....	61
四、操作中的不正常现象及其处理方法.....	65

第六章 安全技术要点	76
------------------	----

在造气系统制出的半水煤气中，除氢和氮以外，还含有30%左右的一氧化碳，8%左右的二氧化碳，以及少量的硫化物和氧等。这些都是属于合成氨生产中的杂质，如果不把它们除去，就会腐蚀设备、管道，并使一氧化碳变换触媒和氨合成触媒中毒。由于半水煤气中一氧化碳含量较高，如果不加利用实在可惜，而且直接将其清除也不容易。所以，将半水煤气中硫化物脱除以后，随即进行一氧化碳变换过程，即用蒸汽在有触媒存在的条件下，使一氧化碳转变成氢和二氧化碳，这样，不但获得了合成氨所需要的氢，而且剩下的一氧化碳已经很少，比较容易除去了。同时，这也是把有害物质变为有用物质。

在这个分册里，介绍硫化物的清除和一氧化碳变换两个过程。

第一章 半水煤气的脱硫

固体燃料气化法制得的半水煤气中，含有不同数量的各种硫化物。按其化合状态可分为两类：一类是硫的无机物，主要是硫化氢(H_2S)，约占半水煤气中硫总量的90%；另一类是硫的有机化合物，如二硫化碳(CS_2)、硫氧化碳(COS)、硫醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)等，它们是由无烟煤或焦炭中的硫化物受热分解而产生的，其含量随燃料含硫量高低而不同，一般含量在1.0~5.0克/标准米³，有机硫化物在较高温度下进行变换反应时，几乎全部能转化为硫化氢。

如上所述，硫化氢的存在，不仅会腐蚀金属设备、气柜及气体管道，而且会引起一氧化碳变换触媒中毒。此外，硫化氢随气体进入铜洗系统后，还能与铜液中铜离子反应而形成硫化铜(CuS)沉淀，使铜洗系统的操作恶化，并大大增加铜的消耗量。因此，半水煤气中的硫化氢必须予以脱除。脱硫后的气体中，硫化氢的含量最好不超过0.15克/标准米³。

工业上，脱硫的方法，按照脱硫剂的状态可分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。干法脱硫可以达到很高的净化度，但设备庞大，气体通过脱硫剂的阻力较大，只能处理含尘量较低的气体。湿法脱硫操作较简便，可连续进行，并能处理含尘量较高的气体。所以，目前小型合成氨厂一般都采用湿法脱硫。在年产3000吨合成氨厂中采用碱液洗涤法和氨水中和法。

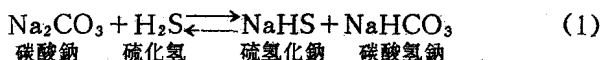
一、碱液脱硫

碱液(碳酸钠溶液)脱硫是湿法脱硫中比较简易的方法。设备简单，操作方便，脱硫效果也较好。

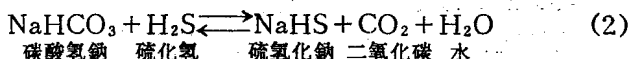
(一) 碱液法脱硫的基本原理和

工艺条件选择

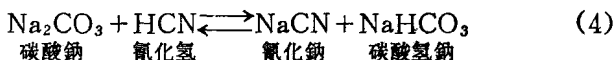
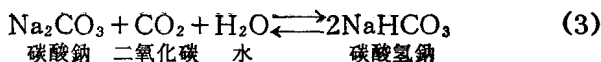
1. 脱硫过程 用碳酸钠溶液来吸收半水煤气中的硫化氢是基于下面的反应：



生成的碳酸氢钠还可以与硫化氢反应：



由于半水煤气中尚含有一定数量的二氧化碳和微量的氰化氢，它们分别与碳酸钠进行下列反应，生成碳酸氢钠。



根据以上的反应可以看出，在理论上，气体中硫化氢和二氧化碳均能被溶液所吸收，并均有碳酸氢钠生成，即吸收后溶液中碳酸钠和碳酸氢钠同时存在。随着吸收过程的进行，溶液中碳酸氢钠的含量必将不断增加。如反应（2）所示，碳酸氢钠虽有吸收硫化氢的能力，效率是不如碳酸钠的（参看图1），而且碳酸氢钠浓度过高以后，还可能产生结晶析出，影响正常操作，因此在吸收过程中必须防止碳酸氢钠的大量生成。

实验证明：硫化氢在碱液中可以直接离解，很快地被碱液所吸收；但二氧化碳则不然，必须先与碱液中水分子化合生成碳酸，然后离解而被溶液所吸收，所以硫化氢的吸收速度远远大于二氧

化碳，这样，就可以达到选择性吸收硫化氢。工业上采用碱液脱硫时，在进行选择性地吸收硫化氢以后，用空气将碱液再生，碱液可以循环使用。

为了使反应过程有利于硫化氢的吸收，在工艺条件的选择上要考虑如下两个方面：

（1）溶液成分：从上述反应及图1可知，提高溶液中

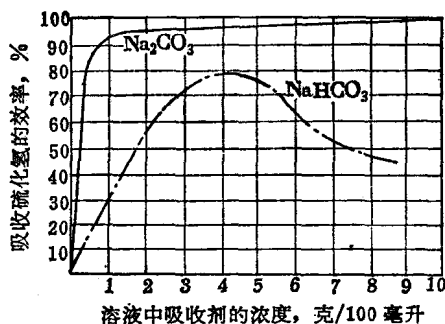


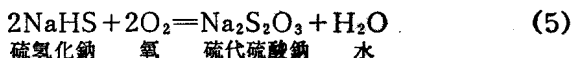
图1 吸收剂浓度与吸收硫化氢效率的关系

碳酸钠的含量，对于吸收过程是有利的。例如，当溶液中碳酸钠含量在1~2%，吸收硫化氢的效率增加很快，效率可达90%以上，但碳酸钠含量继续增大，吸收效率的增加变得较为缓慢了，而且碳酸钠含量过高，会破坏选择性吸收硫化氢的条件，即按反应式（3）生成碳酸氢钠的机会增多，使吸收后溶液中碳酸氢钠含量增大，这从图1也可以看出，当碳酸氢钠含量超过4%，则溶液吸收硫化氢的效率显著下降。

（2）碱液循环量：碱液脱硫的效果，除与气体中硫化氢含量的高低和溶液中的碳酸钠含量有关外，与碱液循环量也有密切关系。若脱硫塔碱液循环量太少，半水煤气与碱液不能很好接触，脱硫效率就会降低。若循环量过大，不仅浪费动力和增加脱硫塔阻力，并且会产生气体带液现象。碱液循环量根据煤气中硫化氢含量而定，一般保持在7~15升/标准米³半水煤气左右。

2. 碱液的再生 吸收了硫化氢以后的碱液，用空气进行再生，即将大量空气吹过吸收后的碱液，使溶液中硫化氢释放出来。再生空气量与碱液吸收硫化氢的量有关，一般所用再生空气是相当于半水煤气总量的2.5~3倍，空气量太大，就容易把溶液吹出，造成气体带液。

在再生的同时，溶液中部分硫氢化钠与空气中的氧作用而生成硫代硫酸钠；碱液中氰化钠与其中游离硫作用而生成硫氰化钠，它们的反应式如下：



由于溶液不断地循环吸收，溶液中硫代硫酸钠不断增加，

于是溶液的比重和粘度也随之增大。这样，不但影响了脱硫效率，而且增加了动力消耗，所以应维持溶液中硫代硫酸钠和硫氰化钠的含量不超过一定指标（一般为硫代硫酸钠加硫氰化钠含量不大于150克/升溶液）。工业上采取定时排放部分碱液，补充适量新鲜碱液的方法进行调节。

（二）工艺流程

碱液脱硫的工艺流程如图2所示。

自半水煤气气柜来半水煤气由罗氏鼓风机1加压至2000~3000毫米水柱的压力，进入脱硫塔2，与塔顶喷洒下来的

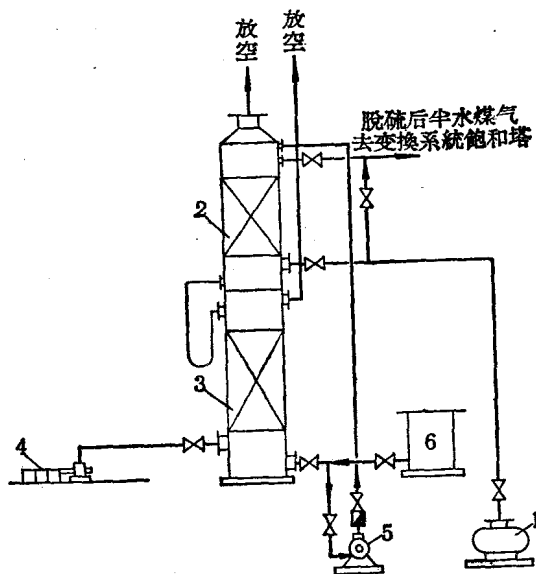


图2 脱硫系统流程图

1—罗氏鼓风机；2—脱硫塔；3—再生塔；4—再生空气鼓风机；5—碱液泵；6—碱液贮槽

碱液逆流相遇，在 30°C 左右进行脱硫，以除去其中绝大部分的硫化氢。脱硫后的半水煤气自塔的上部出来，去变换系统的饱和塔。吸收了硫化氢的碱液，自脱硫塔底部流出，经水封管流入再生塔3。碱液在再生塔与鼓风机4鼓入的空气逆流相遇而获得再生。再生后的废气由再生塔上部直接排入大气。再生后的碱液自塔底流出，至碱液泵5入口，再由碱液泵打入脱硫塔顶部，如此反复循环。新鲜碱液由碱液贮槽6自碱液泵入口处补充。废碱液由再生塔底部排出。

(三) 主要设备——脱硫再生塔

脱硫再生塔由叠装起来的脱硫塔和再生塔组成。在脱硫塔的下面是再生塔，两塔相叠，中间有隔板分开，这样设置的目的是，为了减少占地面积，并可减少一台碱液泵；在生产时，脱硫塔的碱液靠液位差自行流入再生塔，可以节省一台泵的动力消耗。其结构示意图见图3。

脱硫塔全高约7200毫米，直径1000毫米，用8毫米厚的钢板焊接而成。为使气液接触良好，塔内装有栅形木格子（ $10 \times 13 \times 100$ 毫米）填料，高约5000毫米，分两层安装。塔的顶盖呈圆锥形，顶盖上设有放空管。塔上部有碱液入口和脱硫后煤气出口。碱液经锥形喷头均匀喷洒而下，与进入塔内的半水煤气逆流相遇。为防止气体带出液滴，在煤气出口处设有挡板。塔下部有煤气入口及碱液出口。再生塔总高约9700毫米，直径1000毫米，用10毫米厚的钢板焊接而成。塔内也装有栅形木格填料，高约7300毫米，分成三层堆放。再生后废气由再生塔上部侧面引出放空，脱硫后碱液由脱硫塔底部出来，经U形水封管，进入再生塔上部，经锥形喷头向下均匀喷洒，与再生塔下部进入的空气接触，进行再生反

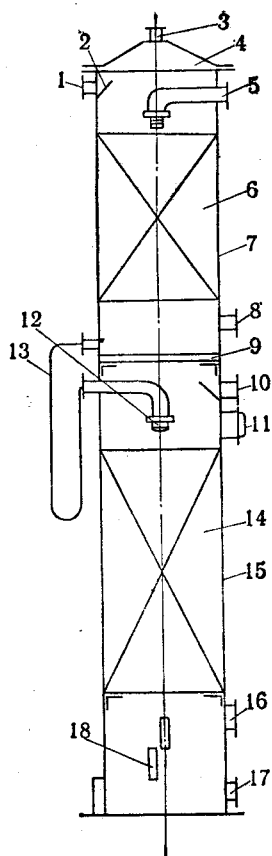


图 3 脱硫再生塔

1—脱硫塔煤气出口；2—挡板；3—放空管；4—脱硫塔上盖；5—碱液入口；6—脱硫塔木格填料；7—脱硫塔；8—脱硫塔煤气入口；9—脱硫塔底板；10—再生塔空气放空口；11—人孔；12—锥板式喷头；13—碱液水封管；14—再生塔木格填料；15—再生塔；16—再生塔空气入口；17—再生塔碱液出口；18—液面计

应。塔下部有液面计，以观察并保持液位的正常。靠近塔底部不同部位设有再生后碱液和废碱液排出口。

再生塔上部设有人孔，以便装卸木格子和检修时用。脱硫塔可以卸下顶盖进行检修和填充木格子，故未安人孔。

(四) 操作管理

1. 原始开车 原始开车，即新系统投入生产或大修后的开车。由于本岗位附属于变换系统，又与变换系统有着十分密切的关系，因此各种试车工作往往是与变换系统同时进行的。试车的内容如下：

(1) 试车前的检查：在试车前必须组织力量按照设计要求对全系统的设备、管道阀门、仪表等进行检查是否完整，有无遗漏或接错，发现问题应及时处理和纠正，检查无问题后，才进行试车。

(2) 单体试车：首先要将电动机作无负荷试运转，检查电动机旋转方向是否正确，转速是否符合设计要求，轴承是否发热，声音是否正常。如电动机空转1~2小时后情况正常，即可联动鼓风机或泵进行无负荷试运转，在运转前，机体润滑部件须按规定加入适量的合乎规格要求的润滑油。开车后，检查机身和轴承有无震动和温度升高情况，以及电流是否符合规定要求，经连续运转1~2小时，如一切情况正常，即可认为该项试车合格。

(3) 试压试漏：设备和管道安装好以后，为了保证在日后生产中能可靠地运转，必须进行试压和试漏。试压就是用水注满设备，再用水泵将水加压到设备工作压力的1.5倍，然后检查设备有无裂纹和渗漏现象。如果设备在制造厂出厂时或安装前已作过试验，则本工作可予省略。试漏通常是用

等于设备和管道的工作压力的压缩空气进行。试漏的目的是检查设备和管道的密闭性，本工作可与变换系统一起进行。

(4) 系统的清扫和吹净：设备及管道在试压、试漏工作结束后，还必须进行清扫和吹净工作，以免留在设备及管道内的焊渣杂物，染污碱液或带入泵体损坏泵的叶轮。

(5) 木格填料的脱脂：脱硫塔所用填料是木格子，通常木格子中含有树脂，经常浸在碱液中，树脂会同碱液发生化学反应而生成肥皂；在吹入空气后，会引起大量的泡沫而破坏正常操作。因此，在碱液导入脱硫塔以前，尚须进行木格填料的脱脂工作。

木格首先用清水洗涤，彻底清除积污，然后将木格装入脱硫再生塔，用10%左右的纯碱溶液在40~50°C温度下循环洗涤，进行脱脂。在循环脱脂过程中，尚须经常加入碱液，以补充脱脂所消耗的纯碱，洗涤时间一般为两天，然后加入40~50°C的温水循环洗涤8小时，最后用清水洗涤。

目前部分小氨厂有将木格填料改为50×50×5的瓷环填料，效果较好。木格改为瓷环填料后，可节约木材耗用量，减少投资费用。

(6) 碱液的配制：将碳酸钠倒入碱液贮槽内，用水溶解配制成3%的溶液。由于碳酸钠在冷水中溶解度较小，一般只有10%左右，如果溶液温度达到40°C左右，其溶解度可增加33.2%。因此，在冬季配制碱液时，应将水加热。由于碳酸钠的溶解度小，溶解时易于沉积在贮槽底部，所以在配制溶液时要进行搅拌，否则会使溶液浓度不准确，发生沉淀以后容易堵塞出口管道。3%的碳酸钠溶液，其比重为1.12。年产3000吨合成氨厂所用碱液贮槽一次能配制溶液0.7米³。

(7) 系统的置换：管道及设备在导入煤气以前，必须用惰性气体置换，驱除内部的空气，以免导入煤气后发生爆炸。本系统的置换工作一般与变换系统同时进行。置换所用惰性气体是由造气系统供应的（从半水煤气柜送来），用罗氏鼓风机打入脱硫塔中，由塔顶部放空，经取样分析含氧量在1%以下，即可认为置换合格。脱硫与变换间的近路管应待脱硫塔置换合格后，再开近路阀置换，再生塔一般不予置换。如果，造气系统无法供应惰性气体时，可利用蒸汽进行置换，但须注意置换合格后应立即通入煤气保压，防止时间过长蒸汽冷凝，造成负压，漏入空气。

(8) 系统试生产：上述工作结束后，可以进行系统的联动试车。其步骤是：打开碱液泵入口阀，开碱液贮槽出口阀，关再生塔碱液出口阀，使配制好的碱液流入泵内，在排尽泵内空气后，开动碱液泵，同时开泵出口阀，将碱液打入脱硫再生塔中，当碱液贮槽的碱液不敷应用时，应停车后再配制碱液，配好后再启动碱液泵，将碱液继续打入塔内，直至再生塔液面达到塔高 $1/2 \sim 2/3$ 时，打开再生塔碱液出口阀，关碱液贮槽出口阀，使脱硫再生塔的碱液在系统中循环。然后，启动空气鼓风机，将空气送入再生塔，进行系统试生产。

此时，应检查脱硫再生塔的碱液喷头的喷洒情况是否符合要求，喷出碱液是否均匀地分布在填料层四周；否则应进行调整。同时，检查碱液是否清洁，如碱液过脏，则易堵塞喷头。

有些小氨厂将碱液喷头改为4~5只旋涡式小喷头后，喷洒情况良好，脱硫效率有所提高。

(9) 开车:

① 在变换炉升温还原即将结束, 开始导气以前, 打开碱液泵进出口阀及启动碱液泵, 使碱液循环, 并保持再生塔一定的液面。

② 在开始导气以前, 应将脱硫塔入口阀后所安之盲板抽掉, 开脱硫塔煤气入口阀。分析脱硫塔出口气体硫化氢含量不大于 $0.2 \sim 0.5$ 克/标准米³时, 才送入变换系统, 否则均放空。

③ 与此同时, 开空气鼓风机, 向再生塔送入空气。

④ 同时调节碱液量, 直至脱硫效率达到要求, 关放空阀, 开脱硫塔煤气出口阀, 将脱硫合格的气体送入变换系统。

2. 停车

(1) 首先关死脱硫塔煤气进出口阀, 如变换系统不停车而只停脱硫系统时, 可开启近路阀, 停空气鼓风机, 并关上再生塔空气入口阀, 同时停下碱液泵, 关泵出口阀。

(2) 如需入塔检修, 应将塔内碱液排出, 并关碱液贮槽出口阀。为了保证安全, 应在煤气出入口阀后装上盲板, 然后用惰性气体或蒸汽吹净塔内有毒气体, 待分析出塔气体中一氧化碳含量在 0.5% 以下, 打开下部人孔, 开顶部放空阀, 送空气置换, 待分析置换后空气中氧含量达 20% , 一氧化碳含量低于 0.02% , 才能入塔检修。

3. 正常操作控制

(1) 每班应分析脱硫后半水煤气中硫化氢的含量是否能达到 0.15 克/标准米³, 如不能达到要求, 应及时分析原因调整操作。

(2) 碱液成分对脱硫效率有重大影响，因此对碱液成分应每班进行分析，如碱液浓度过低，吸收效率不高，须排掉部分废碱液，补充新鲜碱液。一般碳酸钠溶液浓度以2~3%为宜。如浓度过高，不但会增加碳酸钠的消耗量，而且会使碳酸氢钠结晶析出，堵塞填料或设备管道。碳酸氢钠浓度应保持在较低的水平，最高不超过2%。

(3) 再生用的空气量应控制在相当于半水煤气量的2.5~3倍范围内。风量过小，会使再生效率降低，影响脱硫效率。再生后如碱液中碳酸钠含量偏低，碳酸氢钠含量偏高，这是因再生风量不足、再生效率降低引起的。风量过大，会造成气体带液。因此再生风量的控制十分重要。

(4) 碱液循环量对脱硫效率的影响很大，如循环量过小，煤气和碱液不能很好的接触，脱硫效率就会降低，所以对碱液的循环量应时加注意，一般控制碱液循环量在7~15升碱液/标准米³半水煤气范围内。碱液循环量可以按下式计算：

$$L = \frac{1.1V(\text{气}_{\text{H}_2\text{S}_\lambda} - \text{气}_{\text{H}_2\text{S}_\text{出}})}{1000(\text{液}_{\text{H}_2\text{S}_\lambda} - \text{液}_{\text{H}_2\text{S}_\text{出}})}$$

式中：

L ——碱液循环量，米³/小时；

V ——脱硫前气体体积，标准米³/小时；

1.1——气体不均匀送给系数；

$\text{气}_{\text{H}_2\text{S}_\lambda}$ 和 $\text{气}_{\text{H}_2\text{S}_\text{出}}$ ——脱硫前后的气体中的硫化氢含量，克/标准米³；

$\text{液}_{\text{H}_2\text{S}_\lambda}$ 和 $\text{液}_{\text{H}_2\text{S}_\text{出}}$ ——脱硫前后溶液中硫化氢的含量，克/升。

〔例〕 某厂每小时处理1500标准米³半水煤气，入口

气体中硫化氢含量为4克/标准米³，脱硫后气体中硫化氢含量为0.5克/标准米³，碱液在吸收前的硫化氢含量为1.2克/升，吸收后硫化氢含量为6克/升。试计算碱液循环量。

解：

$$\begin{aligned} L &= \frac{1.1V \times (\text{气H}_2\text{S}_{\text{入}} - \text{气H}_2\text{S}_{\text{出}})}{1000 \times (\text{液H}_2\text{S}_{\text{入}} - \text{液H}_2\text{S}_{\text{出}})} \\ &= \frac{1.1 \times 1500 \times (4.0 - 0.5)}{1000 \times (6 - 1.2)} \\ &= 1.20 \text{米}^3/\text{小时} \end{aligned}$$

(5) 平时生产，不必用蒸汽来加热碱液，仅在冬季碱液温度过低时，才采用蒸汽直接加热，但在蒸汽直接加热时应随时调节碱液浓度，以防止蒸汽冲淡了碱液。

(6) 生产时应注意保持正常液封，系统压力不得超过3000毫米水柱，以防半水煤气冲破U形水封管而窜入再生塔。

(7) 脱硫溶液在脱硫再生的循环过程中，由于部分硫化钠在再生时与空气中的氧作用而生成稳定性的硫代硫酸钠，并随着循环不断累积增加。因此，在操作中，应定期排除部分废碱液，补充新碱液。排出的废碱液中，因含有硫氰化钠等剧毒品，应排入小土坑中，让其自行氧化并渗透入土中，不可直接排入下水道。

(8) 再生塔液位应控制在适当的高度，如液位控制过低，容易形成碱泵抽空；过高，则易使再生空气入口管道阻塞。

(五) 不正常操作及事故的处理

1. 碱液倒回煤气进口管和罗氏鼓风机 脱硫塔碱液的