

## 用氨脫除焦爐氣中的硫化氫

B. Д. 格沃捷耶夫

(伊万諾夫化工學院)

焦爐氣中硫化氫的氨淨化法遠在 1868 年已為希納<sup>1</sup> 所提出。按照最初的方案， $H_2S$  與  $CO_2$  是同時除去的，這就需要消耗大量的氨，因而降低了此法的實用價值。人們已經發現， $H_2S$  的吸收進行得很快，它在氨溶液中的含量很快就可達到最大值；而  $CO_2$  在氨溶液中的濃度卻增長得比較緩慢，但是硫化氫隨着它的增加，漸漸地開始被排代出來，同時減少了游離氨的含量。提高吸收液中的氨的濃度，可以補償由於與  $CO_2$  化合而引起的氨量的減少。但是在常壓及常溫（ $20\sim 25^\circ C$ ）下，溶液中氨的平衡含量約為 1.0%；而進一步提高氨濃度，必然會引起平衡的破壞，且使氨從溶液中轉移到氣相中去，然後再必須將它進一步除去。

在很短的接觸時間下，可以觀察到：硫化氫被優先（選擇）吸收。這一現象可以解釋為：一方面是由於氨溶液與硫化氫以及與二氧化碳之間的反應速度不同；而另一方面當在巨大的接觸相表面積之下，或者較後者的反應速度大了約 84 倍。

這一現象也就成為今後以氨溶液來除去煤氣中硫化氫的方法的基礎，上述方法已命名為短時間選擇洗滌法。

近年來進行過的工作結果業已確定<sup>1,2</sup> 這一方法的基本要點是：  
1) 有尽可能大的接觸表面，液層表面的劇烈更新，對上述要求而言則是接觸時間愈短愈好。氣體的淨化率則與一系列的因數有關，如吸收劑中的氨濃度，它的單位消耗量，接觸時間、操作溫度、氣體處理的段數，吸收劑的分布情況；而與壓力（ $5\sim 10$  絕對大氣壓之間）很少有關或完全無關。

## 接触時間及氨的浓度

表 1 中列举了常压下在泡罩式及填充式吸收塔内进行短時間选择淨化焦炉气中硫化氢的数据，接触時間从 5 到 30 秒，而吸收液中的氨含量为 5.0~39.6 克/升。

接觸時間及氨含量对  $H_2S$  脫除率的影响

表 1

| 吸收塔的类型      | 气体在吸收塔中的停留時間, 秒 | 吸收液中的氨含量, 克/升 | 对原始气体含量而言的脫除率, % |        |
|-------------|-----------------|---------------|------------------|--------|
|             |                 |               | $H_2S$           | $CO_2$ |
| 泡罩吸收塔       | 20              | 5.0           | 15.0             | 12.0   |
| 同 上         | 10              | 5.0           | 28.0             | 4.2    |
| " "         | 7.0             | 5.0           | 36.0             | 1.2    |
| " "         | 5.7             | 5.0           | 35.0             | 0.9    |
| " "         | 7.0             | 15.0          | 61.0             | 2.1    |
| " "         | 7.0             | 20.0          | 69.0             | 2.6    |
| " "         | 7.0             | 25.0          | 74.0             | 2.8    |
| " "         | 7.0             | 30.1          | 78.0             | 3.1    |
| " "         | 7.0             | 39.6          | 86.0             | 3.8    |
| 装有拉西环的填充吸收塔 | 30              | 25.0          | 65.0             | 22.0   |
| 同 上         | 5               | 25.0          | 81.0             | 7.0    |

設備的特性如表 2 所述。

泡罩与填充吸收塔工作的比較表

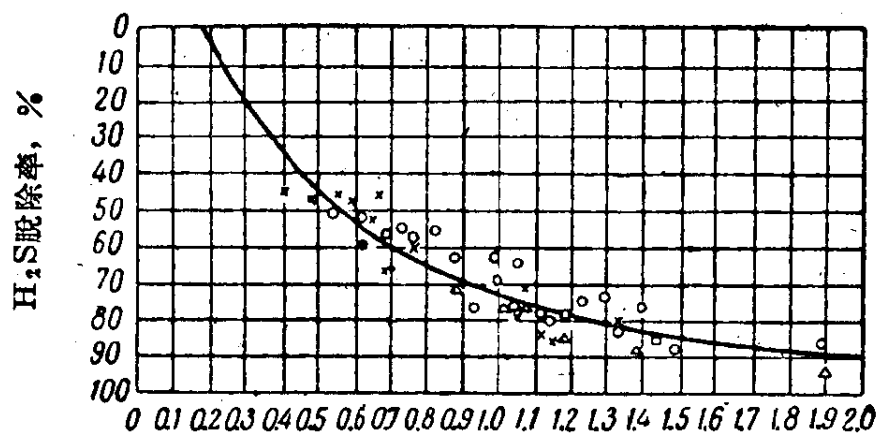
表 2

| 項 目                       | 柵板填充塔 | 泡 罩 塔 |
|---------------------------|-------|-------|
| 吸收塔的直径, 米                 | 3.2   | 3.2   |
| 吸收塔的高度, 米                 | 30    | 15    |
| 接触時間, 秒                   | 47.8  | 15    |
| 水的供給量, 米 <sup>3</sup> /小时 | 12.0  | 10.5  |
| 从吸收塔流出的溶液采样分析, 克/升        |       |       |
| $NH_3$                    | 8.8   | 9.8   |
| $H_2S$                    | 2.2   | 6.7   |
| $CO_2$                    | 10.6  | 3.4   |
| 对 $H_2S$ 的选择性, %          | 21.1  | 72.0  |
| 煤气的脫硫率, %                 | 16.0  | 42.7  |

当溶液中氨浓度与气相氨浓度相对应时，则除去煤气中 $H_2S$ 的决定性因素是接触时间。例如在填料吸收塔内，当吸收液的氨含量为25克/升时，将接触时间从30秒减少到5秒，则 $H_2S$ 的脱除率能够从15%提高到81%。这种情况在泡罩吸收塔内同样也可以看到，此时如将接触时间从20秒缩短到7秒（氨浓度 $-x_{NH_3} = 5$ 克/升），则脱硫率可以从15%增大到36%。

但是为了取得最大的净化效果，同样也必需使溶液中的氨浓度一定。实际上，在同一接触时间下，当 $x_{NH_3} = 15$ 克/升时，被吸收的 $H_2S$ 量为61.0%；而当 $x_{NH_3} = 39.6$ 克/升时，则为86.0%。因此在给定的短接触条件下，对于泡罩式的设备，无论在常压或在加压下，决定气体净化率的主要因素是吸收液中的氨与被处理气体中含有的硫化氢二者之间的对比关系。

在常压下，当吸收剂的单位消耗量为1升/标准米<sup>3</sup>时，硫化氢脱除率与比例 $H_2S:NH_3 = 1:x$ 之间的关系如图1所示。从图表中可以看出，接触时间及设备的负荷约增减一倍，而对于煤气脱硫的完善程度影响较小，但是 $H_2S : NH_3$ 的大小却是决定性的量值。当 $NH_3 = 0.5 H_2S$ 时，硫化氢的脱除率为45%；而当 $NH_3 = 2 H_2S$ 时，则为90%。



煤气中的 $H_2S$ 与洗涤液中的 $NH_3$ 之比 $=1:x$

图1 在泡罩洗涤塔中进行短时间选择净化时， $H_2S$ 脱除率与比例 $H_2S:NH_3 = 1:x$ 二者之间的关系。吸收剂的单位消耗量为1升/米<sup>3</sup>， $H_2S$ 及 $NH_3$ 均以公斤/米<sup>3</sup>煤气计

| 符 号 | 洗滌塔的处理量,<br>米 <sup>3</sup> /小时 | 煤气速度,米/秒 | 气体与洗滌液的接触<br>時間,秒 |
|-----|--------------------------------|----------|-------------------|
| ×   | 3000                           | 0.26     | 15.7              |
| ○   | 4000                           | 0.35     | 11.6              |
| △   | 5000                           | 0.44     | 9.7               |
| □   | 6000                           | 0.53     | 7.8               |
| ●   | 7000                           | 0.62     | 6.7               |

当从焦炉气中同时捕集硫化氢与氨时,若  $H_2S:NH_3=1:(0.6\sim 0.9)$ , 則可以除去全部  $H_2S$  的 40~55%; 为了取得 80% 的脫硫率,  $H_2S:NH_3$  的比值应当較 1:1.2 为大, 而为了取得 90% 以上的脫硫率, 則氨量应当較煤气中的硫化氢含量大 1~3 倍。因此当煤气中的氨浓度較小时, 必須以气体状态 (在吸收塔前), 或者以氨水状态的方式直接向吸收塔补充导入氨。淨化气体中的  $H_2S$  与氨含量則可用变更吸收剂加入量的方法控制之。

因此增加吸收剂中的氨浓度, 就能够强化脫硫过程, 这一点特別在加压条件下更为重要。

利用  $\Theta. \text{Я. 屠尔汉}^3$  公式, 可以得到决定飽和溶液中氨浓度与气体的工作压力 ( $P_{总}$ ) 及气体中的氨含量的关系式:

$$x_{NH_3} = \frac{A}{2.29 \times 10^6} (P_{总} \cdot y_{NH_3})^{0.91} \text{ 仟克分子/米}^3 \quad (1)$$

式中

$$\log A = \frac{1590}{T} \quad T \text{——绝对温度, } ^\circ K;$$

$P_{总}$ ——气体压力, 毫米水銀柱;

$y_{NH_3}$ ——煤气中的氨含量, 克分子/克分子。

为建立使  $H_2S$  平衡所必需的接触時間也很短, 例如, 在 10 绝对大气压下与气速为 6.67 米/秒时, 也不过等于 0.03 秒<sup>1</sup>。

如假定: 1) 煤气与吸收剂短時間相互作用时, 被吸收的二氧化碳量不大以及它未显示出气体中的硫化氢分压 ( $P_{H_2S}$ ) 有显著影响, 所以不致使  $H_2S$  从溶液中排代出来, 而只是减少了氨的浓度而已。

2) 由于  $H_2S$  的二級离解常数很小 ( $10^{-15}$  左右<sup>4</sup>), 因此形成中性硫

化铵的反应很小，被吸收的硫化氢则在溶液中全部化合成硫化铵。此时可以按下式计算出净化气中  $H_2S$  与  $NH_3$  的含量<sup>1</sup>：

$$P_{H_2S} = \frac{S^2}{(A_1 - S)k} \quad (2)$$

$$\text{及 } P_{NH_3} = \frac{A_1 - S}{H_{NH_3}} \quad (3)$$

式中  $\log k = a + 0.089S$ ;

$A_1$ ——氨的浓度，克分子/升；

$S$ ——硫化氢的浓度，克分子/升；

$H$ ——亨利常数， $a$ —常数（当  $t = 20^\circ C$  时， $a = -1.1$ ；当  $t = 40^\circ C$  时， $a = -1.7$ ）。

虽然溶液吸收硫化氢的能力，随着压力的增加而加大；但是由于与压力增加的同时， $CO_2$  的吸收也随之增高，因此能够与硫化氢化合的游离  $NH_3$  含量就相对减少。在一般情况下（假如不缩短接触时间）溶液在饱和时约可以含有等量的  $CO_2$  与  $H_2S$ 。

在这些条件下，显然可以由下述方程式来定出溶液上的硫化氢压力<sup>5</sup>。

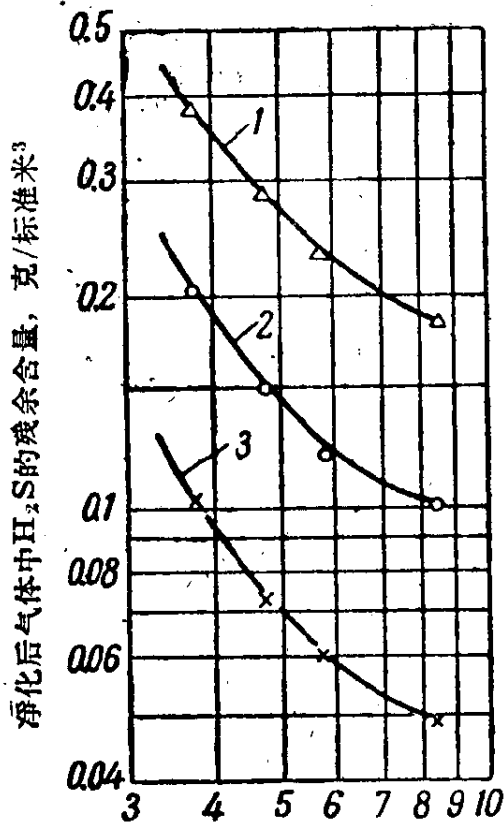
$$P_{H_2S} = \frac{(C + S) \cdot S}{P_{NH_3} \cdot H_{NH_3} \cdot k} \quad (4)$$

式中  $C$ ——在溶液中的  $CO_2$  含量，克分子/升；

$\log k_1 = a + 0.089S + mc$ ； $m$ —常数。当  $t = 20^\circ C$  时， $m = 0.089$ ； $t = 40^\circ C$  时， $m = 0.210$ 。其余符号同方程式（2）与（3）。

在加压下，净化气中  $H_2S$  的残余含量与溶液中的氨浓度（ $x_{NH_3}$ ）以及与吸收剂的单位消耗量（ $l$  升/标准米<sup>3</sup>）之间的关系如图 2 所示。从图中可以看出，增加  $x_{NH_3}$  及  $l$ ，将减低净化气中的硫化氢含量。因而当  $H_2S$  的原始浓度相同（10 克/米<sup>3</sup>）及  $x_{NH_3} = 5\%$  时，为了使 99.5% 的  $H_2S$  得以除去，则吸收剂的单位消耗量应当是 0.48 升/米<sup>3</sup>，它可以按下式计算之：

$$l'' = l' \sqrt{\frac{x'_{NH_3}}{x''_{NH_3}}} \quad (5)$$



飽和溶液中的氨含量, 重量%

图 2 洗滌液中 $\text{NH}_3$ 浓度对于脫除硫化氢的影响

1—当 $\text{NH}_3$ 溶液消耗量为 0.5 升/标准米<sup>3</sup>煤气时; 2—当 $\text{NH}_3$ 溶液消耗量为 0.7 升/标准米<sup>3</sup>煤气时; 3—当 $\text{NH}_3$ 溶液消耗量为 1.0 升/标准米<sup>3</sup>煤气时

式中  $l'$ ——当氨浓度为  $x'_{\text{NH}_3}$  时吸收剂的单位消耗量,  
 $l''$ ——当氨浓度为  $x''_{\text{NH}_3}$  时 (在同一 $\text{H}_2\text{S}$ 脫除率时) 吸收剂的单位消耗量。

### 操作过程的温度

图 3 表明了净化气体中的  $\text{H}_2\text{S}$  含量与操作温度的关系。显然, 脫硫率随着温度的升高而降低。这是由于平衡破坏, 因而促使溶液中的  $\text{NH}_3$  浓度下降与  $\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_3$  的比值变化 [见方程式 (1) 及图 2]。

### 設備型式

人們可以极有兴趣地将同样条件的泡罩与填料吸收塔的工作效果加以比較。表 2 中則列举了在气体

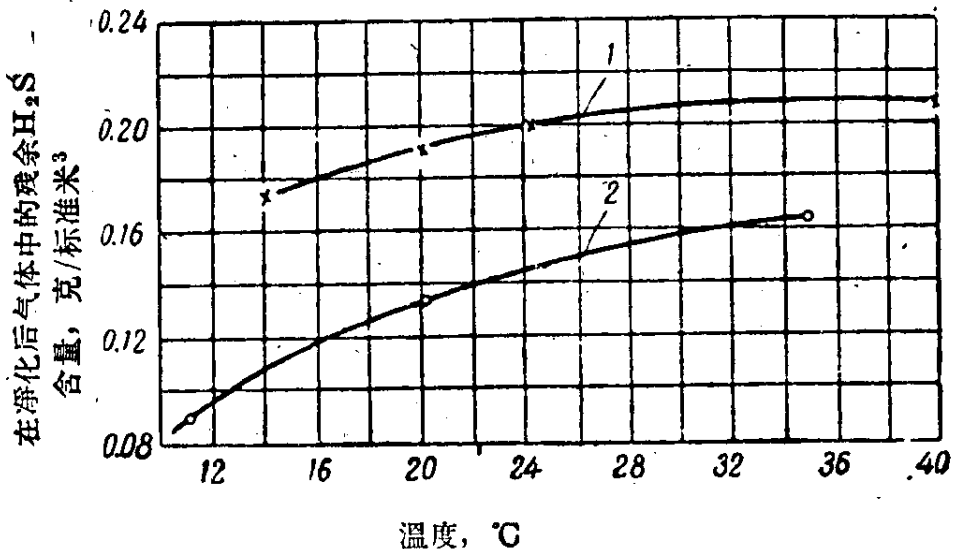


图 3 在 10 绝对大气压时, 温度对于脫硫过程的影响

1—4% $\text{NH}_3$  溶液 46 升/100 标准米<sup>3</sup>煤气。2—4% $\text{NH}_3$  溶液 55 升/100 标准米<sup>3</sup>煤气

处理量 (18000 米<sup>3</sup>/小时), 压力 (1.1 绝对大气压和以自由截面计算的气体速度 (0.63 米/秒)、煤气的原始组成相同时, 这两类设备的技术指标: NH<sub>3</sub>—5.8 克/米<sup>3</sup>; H<sub>2</sub>S—9.1 克/米<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub>—53.0 克/米<sup>3</sup> 及 H<sub>2</sub>S:NH<sub>3</sub>=1:0.635。

从表 2 可以看出: 1) 当 H<sub>2</sub>S 的脱除率相同时, 泡罩吸收塔的尺寸 (即金属容积) 得较填料设备为小; 因而可以减少投资费用; 2) 由于泡罩吸收塔的高度较低, 此时气体与液体之间的接触时间, 较填料吸收塔缩短两倍, 与其相对应的是同时使煤气的净化率, 对 H<sub>2</sub>S 的选择性以及吸收剂被硫化氢饱和的量都增加了若干倍。

当设计吸收塔时, 最重要的是决定有关为达到已定 H<sub>2</sub>S 脱除率时所需的洗涤段数或塔板数等诸问题。装有 7 块与 4 块塔板的吸收塔, 其工作指标如表 3 所示。

塔板数目对煤气净化率的影响

表 3

| 项 目                                   | 塔 板 数 |         |
|---------------------------------------|-------|---------|
|                                       | 7*    | 4       |
| H <sub>2</sub> S:NH <sub>3</sub> 的比例  | 1:3.2 | 1:2.7   |
| 吸收剂的单位消耗量, 升/米 <sup>3</sup>           | 0.805 | 0.786   |
| H <sub>2</sub> S的含量, 克/米 <sup>3</sup> |       |         |
| 入口气体                                  | 8.33  | 8.19    |
| 净化后气体                                 | 1.11  | 2.70    |
| H <sub>2</sub> S的脱除率, %               | 86.8  | 67.0    |
| 对于H <sub>2</sub> S的选择性, %             |       |         |
| 经 7 块塔板后                              | 80.5  | 76.5**  |
| 经 5 块塔板后                              | 82.5  | 77.6*** |

\* 接触时间为9.4秒。

\*\* 经 4 块塔板后。

\*\*\* 经 3 块塔板后。

从表 3 可以看出: 采用 7 块塔板时的脱硫率较 4 块塔板时大 30%; 而对硫化氢的选择性, 在同一试验条件下, 则随着塔板数的增加而下降。

在加压下工作时, 洗涤的段数也影响煤气中的残余 H<sub>2</sub>S 含量。以装有两段喷嘴的洗涤塔试验证明 1, 当 H<sub>2</sub>S 的原始含量为 10 克/

米<sup>3</sup>、吸收剂的单位消耗量为 0.2 升/米<sup>3</sup> ( $x_{\text{NH}_3} = 4\%$ ) 时, 第一段的脱硫率等于 75.4%, 而第二段则为 95.2%, 总的脱硫率为 98.8% (每 1 米<sup>3</sup> 煤气中, H<sub>2</sub>S 的残余含量为 0.12 克)。当吸收剂的单位消耗量为 0.4 升/米<sup>3</sup> 并以一段洗涤时, 它的脱硫率就下降到 94%。因此脱硫率是随着气体处理段数的增加而提高; 但是在加压下操作时, 为了得到良好的脱硫结果, 而所需的洗涤段数只要很少便已足够了。

在采用上述方法时, 于任何情况下都应当保证气体在高速度的同时有足够大的接触表面。在无填料的设备中它是借喷嘴分布吸收剂来达到这一目的的。

将泡罩, 填料及无填料的吸收塔之间进行比较时, 应当指出, 在任何情况下, 由于填料塔的面积庞大, 重量巨大以及必需建筑笨重的基础, 采用它要算是最不合理的了。在这样的吸收塔内, 当吸收剂消耗量较少时, 填料不能达到良好的润湿, 因为它单体上形成的液体薄膜极不稳定, 并且在表面张力作用之下很容易受到破坏。正如研究指出那样<sup>6</sup>, 膜的厚度取决于气体速度, 当其值不大时约为  $50 \times 10^{-6}$  米; 而当速度超过 10 米/秒时, 膜就变得稳定起来且其厚度减到  $10 \times 10^{-6}$  米。由于氨法脱硫需要有巨大的物质传递表面及短的接触时间, 所有这些都是对它有利的。但是在这样的速度下, 填料塔的阻力可以增加到这种程度, 使得因输送气体而消耗的能量, 变得极为显著, 而在经济上不能与其它型式的吸收塔相抗衡。接触时间要推填料塔最长。

带有泡罩板的吸收塔, 可以保证有极大的相接触表面, 这对于短时间选择洗涤法是很有意义的, 但是考虑到气体必需要有较高的速度——这就增加了设备的阻力, 因而不能推广到用于常压下操作。

在常压下, 最适宜的是采用无填料吸收塔, 它的阻力要较上述两种设备小很多倍。为了均匀分布气流, 在无填料吸收塔的底部, 需要预先砌置不高的填料层; 而为了预防液滴被带走, 则需要有相应的液滴分离器。这种设备的主要优点就是能够用耐腐蚀材料制造<sup>5</sup>。

加压下工作时的噴淋密度总是較常压下为低，正因为这个緣故，无填料吸收塔的工作效果就会显著减低。为了保持无填料吸收塔有很高的效果，必須将吸收溶液噴洒成为极小尺寸的液滴，但这是很难办到的，因为需要装置特殊结构的噴咀；除此之外还会引起被出口气体带走大量吸收剂。帶出物的强度系随着压力的增加（特别是在較高的气体速度下）而增加。而在較小的噴淋密度下，却不易控制加入的溶液量。

因此在上述情况下，采用泡罩式吸收塔最为合理，因为它能够在任意吸收剂的单位消耗量下进行工作，即使那时有些压力損失(約1%)，也并不成为什么重大障碍。

### 在常压下的脫硫

在英国哥比·(Корби) 焦化工厂中所建成的装置是可以作为該方法工业上应用的范例<sup>7</sup>。其生产能力为每小时 41200 米<sup>3</sup> 煤气，当气体中的平均含量为： $H_2S$ —12.9克/米<sup>3</sup>， $NH_3$ —6.2克/米<sup>3</sup>时；則硫化氢的脫除率为80%。只要利用湿法催化方法就可把分离出来的硫化氢制成硫酸，每昼夜可制得40吨浓度为 60 Bé (波美度) 的  $H_2SO_4$ 。

这个工厂脫硫的工艺流程如前所述<sup>①</sup>。

表4列举了該装置的操作指标，从表中可以看出，提餾塔（再生塔）的操作对于煤气中脫除硫化氢的完善程度有着重大影响；当再生出口液中的  $H_2S$  浓度由1.0增高到1.9克/升时，脫硫率从78%下降到72.5%。 $H_2S:NH_3$ 的平均比值为1:1.48。按照图1标出的曲綫，在所指出的比例下，則預期能脫除83.0%的硫化氢，而实际上它达到的值約75%，显然这个差别是由于无填料吸收塔比泡罩吸收塔效果較差之故。为了得到更高的气体淨化率，有时应当增加溶液中的氨浓度，有时也可增加吸收剂的单位消耗量。由于采用的氨浓度对气相而言已經是平衡浓度，因此前一种情况就不可能做到；而后者因为必然会增高提餾塔的蒸汽消耗量及輸送溶液的电能消耗

① 見Кокс и Химия, 1957, №10, СТР, 61~62.

工业装置的操作指标

表 4

| 煤气温度<br>°C | 煤气中的組成, 克/米 <sup>3</sup> |                  |             | 吸收液的<br>单位消耗<br>量, 升/标<br>准米 <sup>3</sup> | 吸收液的<br>温度, °C | 吸收液中的組成,<br>克/升 |                  |             | 煤气的淨<br>化率% |
|------------|--------------------------|------------------|-------------|---|----------------|-----------------|------------------|-------------|-------------|
|            | NH <sub>3</sub>          | H <sub>2</sub> S |             |   |                | NH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> S |             |             |
|            |                          | 洗<br>塔<br>前      | 洗<br>塔<br>后 |   |                |                 | 洗<br>塔<br>前      | 洗<br>塔<br>后 |             |
| 21.5       | 5.7                      | 12.8             | 2.8         | 1.47                                      | 24.5           | 11.7            | 1.0              | 7.2         | 78.0        |
| 21.5       | 6.5                      | 15.3             | 3.8         | 1.44                                      | 22.5           | 13.3            | 1.2              | 8.5         | 75.0        |
| 19.0       | 7.2                      | 14.8             | 3.9         | 1.47                                      | 22.5           | 15.0            | 1.2              | 9.3         | 73.5        |
| 22.0       | 5.8                      | 12.8             | 3.2         | 1.47                                      | 24.0           | 11.7            | 1.3              | 8.2         | 75.0        |
| 19.0       | 6.4                      | 11.8             | 3.1         | 1.42                                      | 21.5           | 14.6            | 1.5              | 8.3         | 74.0        |
| 21.0       | 5.3                      | 14.9             | 4.1         | 1.51                                      | 22.0           | 12.2            | 1.9              | 9.4         | 72.5        |

量, 所以也不是我們希望的。正因为如此, 对于大多数传统应用的氨法脫硫装置, 在常压操作下的煤气脫硫率不超过70~80%。

### 加压下的氨淨化法

在加压下操作时, 由于吸收液中NH<sub>3</sub>的浓度較高, 故煤气中的硫化氢就可以取得較高(95~99.5%)的脫除率。在8~10绝对大气压下, 以氨水循环法脫除煤气中硫的工艺流程, 如图4<sup>1</sup>所示, 其生产能力为14500米<sup>3</sup>/小时。

經冷却器2与3冷却过的以及在电过滤器4中除去焦油的焦炉气, 經压缩机5压缩后及冷却器(在流程中未画出)冷却后进入两段式洗滌塔6、7中, 使95~99.5%的H<sub>2</sub>S及全部氨在塔中被淨化, 气体通过苯洗滌塔8, 及干法脫硫塔9后即送至使用部門。洗滌塔的第一段6吸收H<sub>2</sub>S时, 系用4~6%的稀氨水进行噴洒; 而在第二段7則安装成泡罩板。将含有少量CO<sub>2</sub>与NH<sub>3</sub>的稀氨水, 从第二段送往貯槽1。而从第一段出来的被硫化氢、二氧化碳及HCN飽和的氨溶液則进入分解器10。

“再生”了的溶液經過换热器及冷却器即进入洗滌塔的第一段6作为噴淋之用。

由压缩机后冷却器中排出的凝縮液含有10~15%氨, 經分出苯与苯族碳氢化合物之后, 仍可将其部分加入循环吸收液中, 以补充少量的NH<sub>3</sub>損失; 或者单独地加以利用。

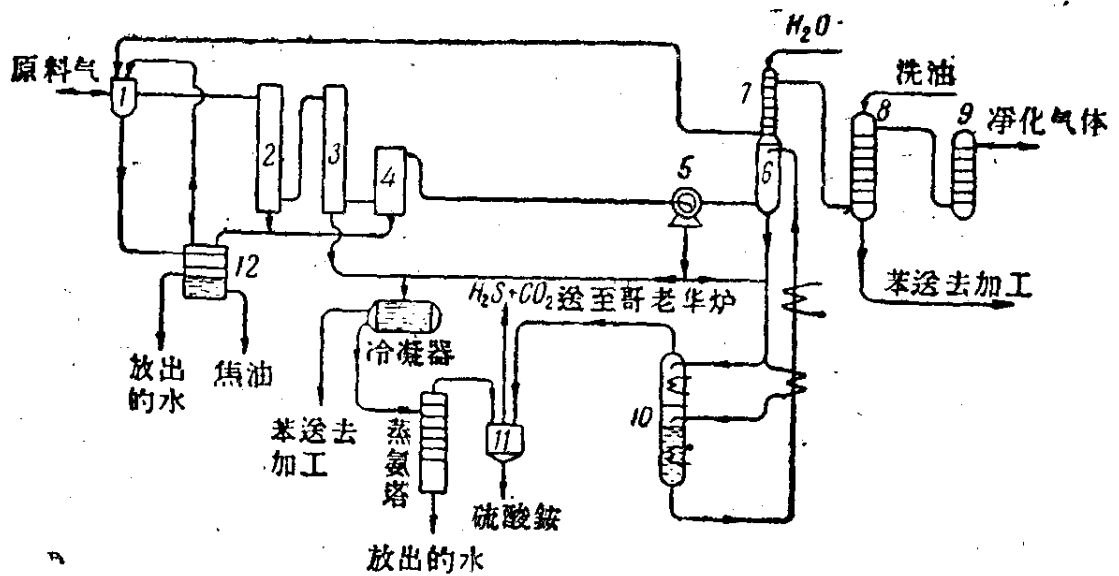


图4 加压下洗净焦炉气中硫化氢的流程图

此流程的优点是：1)煤气中 $H_2S$ 的脱除率高并可全部回收氨；2)在单一设备内（两段的）可同时除去 $H_2S$ 与 $NH_3$ ；3)由于利用了含 $NH_3$  10~15%的凝缩液，因此为制备氨溶液而消耗的蒸汽量不大；4)与其它方法相比较，设备所需的面积及金属消耗量较少。

常压与加压下的氨法脱硫流程原则上区别很少，在这两种情况下可以利用无填料吸收塔回收 $H_2S$ （在加压下操作时较不适宜）；而氨的净化乃是在硫化氢的脱除后开始进行的。

短时间选择洗涤法无论在间接法或半直接法回收氨时均能应用、它可以安装在煤气鼓风机或最终冷却器之后，氨洗涤塔或饱和器之前。除去 $H_2S$ 与 $NH_3$ 的煤气立刻进入苯洗涤塔也可以。当加压下净化时，选择洗涤过程直接在压缩机后的冷却器之内就已经开始了。

### 参考文献

1. Klempt W. Huck W. Gluckauf, 1955, 91, Beihefte S. 215—220.
  2. Bähr, J. Brennstoff-Chemie, 1955, NO9/10, S. 129—142.
  3. Турхан Э. Н. Химическая Промышленность, 1948, NO. 9, СТР. 267.
  4. Егоров Н. Н., Дмитриев М. М., Зыков Д. Д. «Очистка от Серы коксового и других Топочих Газов» Металлургия, 1950.
  5. Рамм В. М. «Абсорбционные Процессы в Химической промышленности» Госхимиздат, 1951.
  6. Семенов П. А. ЖТФ, 1944, NO. 7—8, СТР. 426.
  7. Бюллетень ЦИИИ МЧМ СССР, 1946, NO. 11.
- 余秉量译自 Коке И Химия, 1958, NO. 11. СТР. 32—37. 平成勅 校

## 氨水催化法脫除焦爐氣中的硫化氫

H. 布魯默和W. 洛爾著

工业和城市用的焦炉气不仅須預先把焦油和氨分离，并須除去硫化氫和氰化氫。在炼焦业中最初用沼鉄矿或洛克斯(Luxmasse)吸收剂<sup>①</sup>进行干法淨化，以脫除焦炉气中的硫，其中含硫量約为煤总硫量的27%。但由于硫含量高，在淨化器方面曾做了改进，即以塔式代替习用的箱式。为充分利用起见，人們曾将旧脫硫剂中的硫，用二硫化碳进行溶解；但这种脫硫法成本过高，因而研究以湿法代替干法。

在气体的湿法脫硫上，人們曾創造了許多方法。一九三一年第一个以硫代砷酸鉍溶液洗滌气体的砷氨法装置(Thyloxanlage)建立于依尔赛德冶金工厂(Ilseder Hütte)。硫化氫被洗滌液化学吸收，吹加空气后，元素硫由洗滌液中分离出。再生洗液可重新用来洗滌硫化氫。此砷氨法已陆續为魯尔区的若干炼焦厂和国外所采用，并在連續操作中曾长期地显示出它是唯一良好的湿式淨化法，尤其值得注意的为其操作成本較低。于一九三六年第一个以鉀碱溶液的被压缩过的煤气脫硫装置建成，直到二次大战結束时，这两个唯一的气体湿式淨化法，都为許多炼焦厂大规模地采用着。

近年来砷氨法获得了进一步的发展。鑑于应用含砷溶液的缺点，在于所得硫磺中含有微量砷，虽然对于各方面的应用來說并无重大影响，但在实际估价时，这种硫磺的价格就略低于不含砷的硫磺。此外，战后能量費的上涨速度大大地超过了工資費(砷氨法須消耗大量电力——譯者注)。再者，应用砷氨法时，为使富液被加热到反应溫度来再生就需要蒸汽；为进行氧化还需要比較多的压缩空气。这就使砷氨法失去了經濟上的优越性。另一方面，提取純元素

① Luxmasse是氧化鉄为主体的硫磺固定剂，系制鋁工业的废物——譯者。

硫尤其是用清淨洗液操作时又是一个极精細的洗滌过程。

对发展方向来說，人們根据催化氧化原理，将与碱性洗滌液化合的硫化氢加以氧化。这项工作在战争时期就已开始，战后迅速发展，因而于一九五〇年第一个氨水催化法(Peroxverfahren)車間在一个日生产能力为300,000标准米<sup>3</sup>焦炉气的迈恩茨(Mainz)炼焦厂中建成。值得注意的是，应用氨水催化法时，可全部除去焦炉气中的硫化氢，所得的硫不含有砷，因而此法毋須再洗滌砷。由于催化剂的高度活性，氧化所消耗的空气比砷氨法少。氨水催化法也适用于其他工厂，并且对单独的砷氨車間而言，可全部或部分加以改建。因而繆尔海姆·麦德里許(Mülheim-Meiderich AG)有限公司的铁工厂于一九五四年在其繆尔海姆的炼焦厂中建立了一个氨水催化法車間。净化后的焦炉气部分作为本企业炼鋼厂与翻砂厂用，另一部分供給繆尔海姆城市和凤凰-萊茵制管(Phoenix-Rheinrohr AG)有限公司的铁工厂用。对于供应繆尔海姆城市用的焦炉气必須脫去硫化氢；对于工业用的焦炉气脫硫要求虽然不高，但無論如何氨水催化法是适合的。

图1为氨水催化法的工艺流程。为使压缩热降到室外温度，将含有硫化氢的焦炉气經过排气机透入最終冷却器冷却。气体中一部分萘由冷却水吸收。为使此萘从冷却水中脫去，将焦油置于冷却器的底部。气体冷却后，冷却水流經焦油槽，从而使已被吸收过的萘

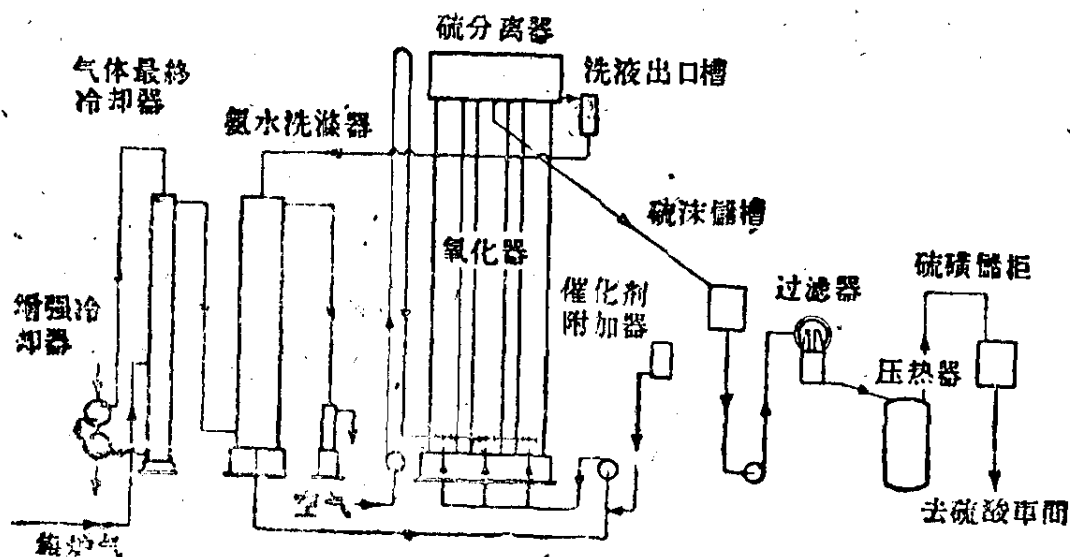


图1 氨水催化法脫硫的工艺流程

溶于焦油中。冷却后的气体还含有全部氨和硫化氢，将其送入木格式构成的并以对流处理的氨水催化洗涤器中。气体由洗涤器下部进入并由上部离去。洗液是氨性的能结合气体的酸性组成，特别是硫化氢、氰化氢和一些二氧化碳。在此操作过程中硫化氢完全从气体中脱去，而氰化氢则大部分被脱去。经过氨水催化洗涤后，从不含硫化氢的气体中按习用的方法回收氨和苯。

图2为含有硫化氢的洗液在氧化器中再生的外景。洗液与压缩空气并流由氧化器下部进入。在催化剂的作用下，空气中的氧把大

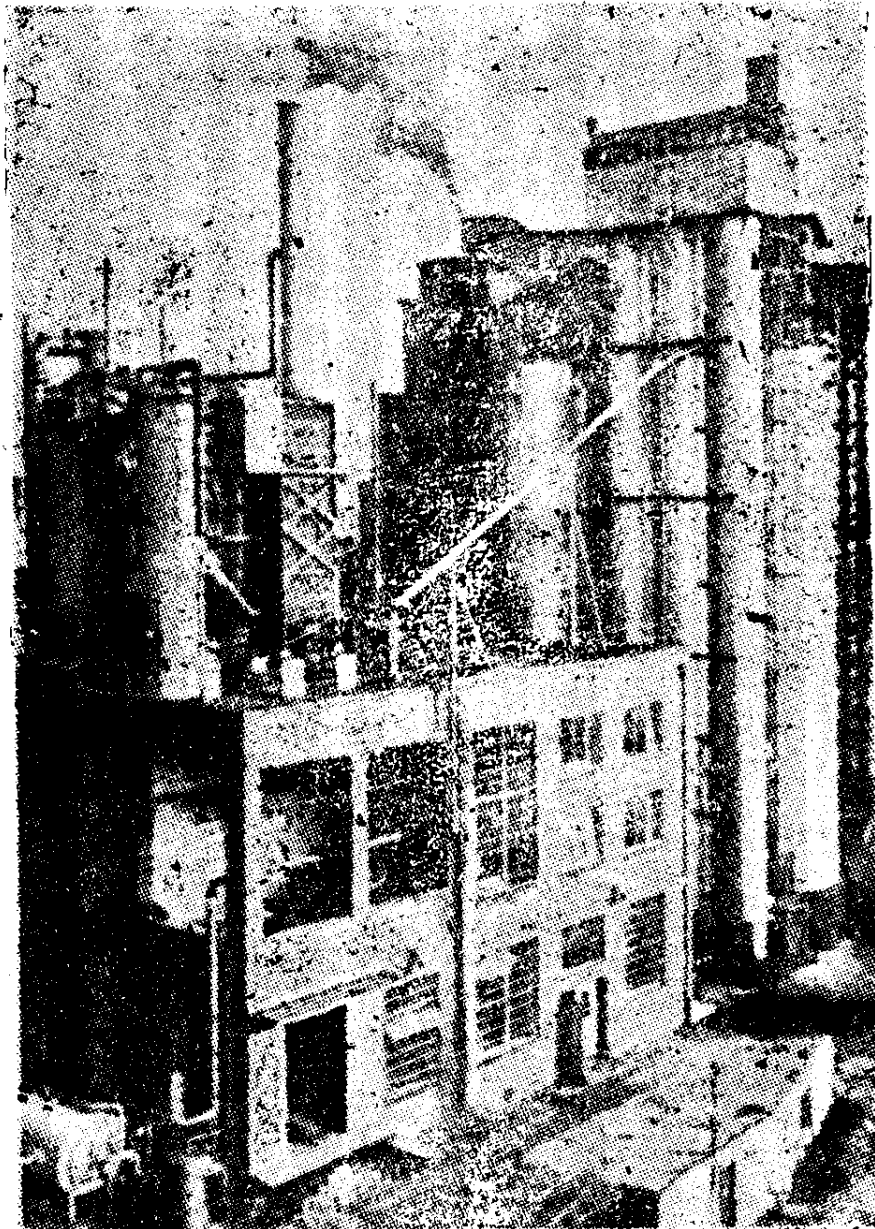


图2 穆尔海姆·麦德里许公司的铁工厂的硫酸车间(左方)和氨水催化脱硫车间(右方)

部分与氨相结合的硫化氢氧化为元素硫和水。所得的硫呈现为极精细的形态并悬浮于氧化器中。硫沫经过安装在氧化器上部的分离器与洗液分离，经水闸流入硫沫储柜。再生过的几乎不含硫化氢的洗液从氧化器循环地流入氨水催化洗涤器。硫沫系由约90%溶液和10%硫磺组成。由硫沫储柜将硫沫导入斯威特兰(Sweetland)过滤器(见图3)，在此处硫磺的湿度降低到40~50%。滤液加入循环洗液。为从硫膏中脱除水溶性的盐类，须在过滤器处再用水洗涤硫。为将硫膏从剩余水中分离，须将硫置于压热器中熔解。此压热器系间接地以蒸汽加热。将压热器中与熔硫分离的液体导出。这里没有必要重新提取氧化时所生成的硫代硫酸铵。压热器中沉积下来的硫磺通过压热器本身的余压而被送入储柜，于是硫磺凝固成硫块。

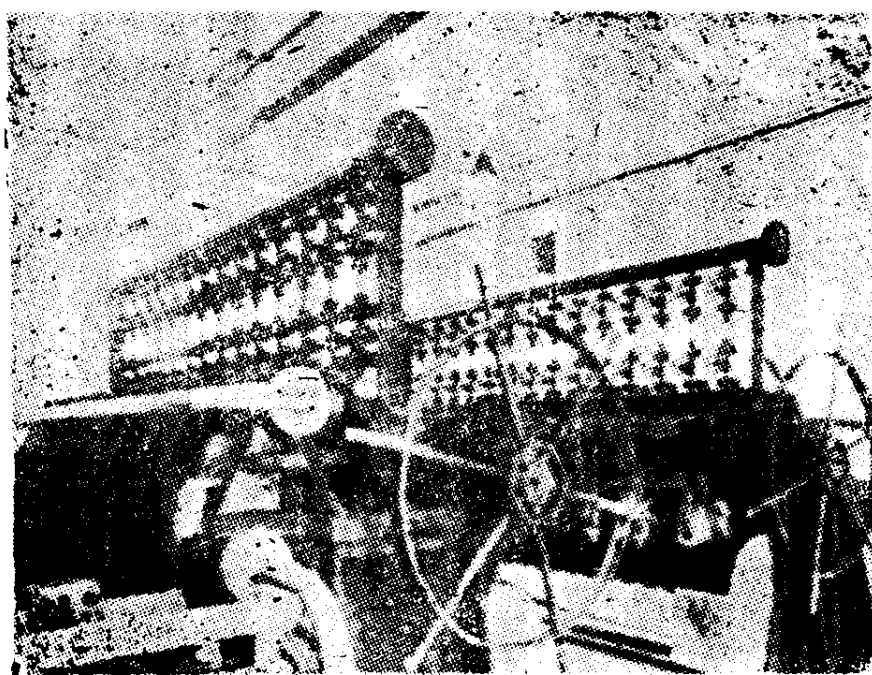
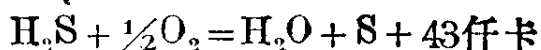


图3 斯威特兰氏过滤器

洗液中的化学反应经过催化剂的作用后即加速。这种催化剂为聚羟基苯类，如对苯二酚。每升洗液约含有0.3克催化剂，此催化剂对洗涤过程本身来说，并不重要。如前所述氨与弱酸，即硫化氢、氰化氢和若干二氧化碳结合。为使洗液中的氨与硫化氢全部化合，并使反应较迟缓的二氧化碳几乎不被氨所吸收，则洗涤器的设计须以气体和洗液在洗涤器中有适当的接触时间为衡量标准。氧化器中的富液则与均匀分布的气泡保持着密切的接触。为使已被吸收

的硫化氢氧化为元素硫，似乎需要无限长的接触时间，但溶液中的催化剂却可在最短时间內促成全部的氧化。因此氧化器的形式可較小。

氧化反应系按下列方程式进行：



此系放热反应，1标准米<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S 放出2382仟卡热量給予洗液。这就必然会提高氧化器中洗液的温度。但并不希望如此，因生成的硫化铵和硫氢化铵在較高的温度时会再分解。为把氧化器中由洗液所吸收的反应热导出，一般說来，热传递通过外界空气的对流作用，在室外温度为 20° 时已足够了，尤其是当氧化器的表面积比較大时。但在炎夏季节时，有必要对洗液另外加以冷却。为减少再生洗液的冷却費用，将炼焦厂的全部冷却水通过冷却器輸送之，在此冷却器中把再生洗液再进行冷却。由于量大，冷却水温度的提高极少，約計 1° C，并对炼焦厂的其他冷却部分无关紧要。

根据反应式，硫化氢在氧化器中氧化时，水被释放而出。因此洗液被稀释；但稀释对洗滌不利，因而把氨水催化洗滌器中的气体温度保持在洗液温度以下 1 到 2° C。通过这一微小的温度差，气体飽合了洗液中的水分并将反应水导出，从而使溶液經常保持着高的浓度。

除有硫化氢由焦炉气中被洗出以外，还有氰化氢（它与硫磺轉化为硫代氰酸或生成硫氰化铵）也几乎全部被洗出。繆尔海姆·麦德里許制鉄工厂焦炉气中的氰化氢含量为 1.2 克/标准米<sup>3</sup>，这是比較高的。

此外，被洗液吸收的硫化氢通过一小部分硫的作用繼續氧化成为硫代硫酸铵。它的生成与温度有密切的关系。在 15° C 时开始形成平衡状态，这就是說，新的硫代硫酸盐不再生成。但在較高温度时，例如夏季，也会生成硫代硫酸铵，最高生成率达 7 %。这些由副反应形成的氨化合物，只有当氨化合物的浓度接近他們的极限溶解度时，才对洗滌有影响。在硫磺过滤时，往往有一小部分洗液被排出，并且也流出一部分由副反应所生成的盐类。因而这些排出量已足以不使洗液中盐类含量上升。

氧化器的效率是經常良好的。此效率的檢定受制于洗液中催化劑的含量。理論上，催化劑是沒有損耗的；但由於硫磺的表面積大，吸附了某些催化劑，並隨洗液從循環過程中分離出去。經過硫磺的過濾，回收大部分溶液和催化劑。另一部分在洗滌過程中損失的催化劑，則必須重新加以補充。

為使本方法符合於當前操作情況，我們認為溶液中催化劑的含量、氧化時的空氣用量和在氧化器的停留時間須成一定的比例。其相互關係可由數學方程式表示，即上述三個數值的乘積必須為常數。

$$Q \times q \times t = \text{常數}$$

$Q$  代表氧化時的空氣量， $q$  為洗液中催化劑濃度， $t$  為氧化器中溶液的停留時間。

常數的最低值是与洗液所吸收的硫化氢的完全氧化相适应的。如果將此值作為常數，則對個別因數可能有所改變，但對氧化率卻無影響。這一公式對於操作成本的計算具有重大意義；至於那個因數顯得有利，須視具體條件而定。氧化器的高度自然對於洗液用的循環泵的能量消耗以及壓縮空氣的壓力有影響。若上述能量與壓力為已知，則可改變壓縮空氣量和催化劑量之間的比例。當能量費高時，比較合適的是採用較少量的壓縮空氣和催化劑濃度較高的洗液。最後，也可能減少洗液的循環量。重要的問題在於任何時候須將洗滌器均勻地噴淋，並使洗液與氣體緊密地接觸。洗液循環量可按每標準米<sup>3</sup>氣體消耗 40 升為準則。

除了硫磺的損耗外，還有少量氨的損耗。這是由於硫代硫酸銨、硫氰化銨和碳酸氫銨的生成以及從氧化器跑出的空氣中帶出了一些氨而引起的。後者損失的氨量取決於溫度、洗液中氨的分壓以及氧化的空氣量。經過較長時間的觀察後，氨水催化裝置損失的氨量約為游離氨的 20%。

這裡還必須敘述一下關於氣體的純度對氨水催化法的影響問題。我們認為氣體中含有的焦油對洗滌過程的影響是和砷氨法一樣的。因為氨水催化法處理的氣體中預先含有氨，須把氨水催化裝置設在回收氨和苯裝置的前面，所以氣體中還有焦油殘留物、萘、氧