

焦 爐 气 及 其 他 可 燃 气 体 的 脫 硫

苏联 H. H. 叶郭罗夫等著

石 油 工 業 出 版 社

焦 爐 气 及 其 他 可 燃 气 体 的 脫 硫

苏联 H. H. 叶郭罗夫等著

林 鐸 趙修仁等譯 袁 霽等校訂

石 油 工 業 出 版 社

本書敘述了一切可燃氣體脫除硫化氫及有機硫化物的各種方法。書中列舉了在工業上最有實際意義的方法的過程和簡單計算，並提出鑄造主要設備的構造操作指標。此外還述及脫硫前氣體的標準，同時又對所介紹的各種主要脫硫方法加以比較指出，並它們的優缺點。

本書適用於從事煉焦化學及人造石油和煤氣工業的技術人員，對這些專業的学生也是有用的。

參與本書翻譯工作的有大連工學院無機物工學教研室林鐸、陳五平、呂秉玲、俞裕國、趙修仁同志。校對者為袁霏、林鐸及趙修仁同志。

Н. Н. ЕГОРОВ, М. М. ДМИТРИЕВ, Д. Д. ЗЫКОВ

ОЧИСТКА ОТ СЕРЫ КОКСОВАЛЬНОГО
И ДРУГИХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

根據蘇聯國立黑色與有色金屬科技書籍出版社(МЕТАЛЛУРГИЗДАТ)

1950年莫斯科版翻譯

統一書號：15037·32

焦爐氣及其他可燃氣體的脫硫

林 鐸 趙修仁等譯

袁 霏等校訂

*

石油工業出版社出版(地址：北京六鋪炕石油工業部十號樓)

北京市書刊出版營業許可證出字第053號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張7 $\frac{1}{2}$ * 156千字 * 印1—3,100冊

1956年6月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.50元

原 序

苏联在战后恢复和发展国民经济的五年计划中，规定要大大地增加工业及家用气态燃料的生产。

要正确地完成任务，必须采用最有效和最经济的方法来除去可燃气体中的硫化氢及有机硫化物。

在这方面已有的文献大部分已陈旧，或者是所介绍的清淨气体的方法不够完整，没有包括最新的方法，亦没有给予评价和比较。

本书阐明了脱硫问题的现代情况，并更详细地介绍了主要的脱硫方法。

本书材料的划分(湿法脱硫的分类)，由于许多过程中化学机理很复杂，所以仅以实际情况为根据。

第十三章(乙醇胺脱硫法)由工程师 Ю. H. 波罗得斯基执笔。

目 錄

原 序

緒 論

第一章 焦爐气与其它可燃气体的特性.....6

焦爐气6

低溫干餾气8

水煤气9

發生爐气9

天然气10

地下气化煤气10

第二章 可燃气体脫硫的一般要求.....11

第一篇 气体的干法脫硫

第三章 氫氧化鉄法脫硫14

过程原理14

脫硫剂16

工藝流程和裝置構造16

裝置的操作指标29

裝置的操作控制30

脫硫剂数量的决定30

裝置的計算31

高压下的气体脫硫33

小球-浸取法33

第四章 活性炭法脫硫36

过程原理36

活性炭38

工藝流程38

設備	42
生產指標	46

第二篇 氧化法濕法脫硫

第五章 濕法脫硫的基本情況	47
第六章 鐵鹼法脫硫	48
第七章 砷鹼法脫硫	50
過程原理	51
工藝流程	54
裝置的主要設備	60
裝置的簡略計算	66
第八章 鐵氰法脫硫	75
過程原理	75
工藝流程	78
操作指標	82
過程的變形	83
第九章 其它的氧化法	85
錳法	85
濕式氫氧化鐵法	86
利用二氧化硫的方法	87
利用有機酸鹽及銅的化合物	87
利用懸浮狀活性炭	88

第三篇 聯合法濕法脫硫

第十章 連多硫酸鹽法	89
第十一章 亞硫酸鹽-酸式亞硫酸鹽法及接觸法	93

第四篇 循環法濕法脫硫

第十二章 循環法原理	97
循環過程的基本流程	97
吸收溶液的選擇	99
設備計算的一般原理	108
第十三章 氨基乙醇(乙醇胺)溶液脫硫	112

过程原理	112
工艺流程	126
主要设备的特性	128
操作指标	141
第十四章 氨水脱硫	146
第十五章 碳酸鹽溶液吸收硫化氢的原理	153
第十六章 不回收硫化氢的碳酸鹽溶液脱硫	159
第十七章 回收硫的碱液脱硫	163
过程原理及流程	163
生产数据和设备特征	168
物料平衡计算	169
第十八章 鉀碱溶液脱硫	173
过程原理	173
常压法脱硫	175
加压法脱硫	180
第十九章 磷酸鹽溶液脱硫	185
第二十章 石炭酸鹽(酚鹽)溶液脱硫	189
第二十一章 氨基酸鹽溶液脱硫	195
过程原理	195
工艺流程	198
设备的特性	199
氨基酸脱硫的应用范围	201

第五篇 脱除硫的有机化合物

第二十二章 接触法脱硫	204
过程原理	204
工艺流程	205
处理 20000 标准公尺 ³ /小时脱硫組的设备特性	208
接触剂的制备	211
生产指标	212
第二十三章 其它除去有机硫化物的方法	216

第六篇 气体脱硫前的预备处理

第二十四章 气体中雜質的影响及其清除	218
灰塵	218
焦油及油类	220
萘	220
二氧化硫(亞硫酸酐)	221
氟	221
氧	223
二氧化碳	224
第二十五章 气体的冷却	225

第七篇 循环法时硫化氢的回收

第二十六章 用接触法將硫化氢加工为硫磺	227
总則	227
接触过程的物理化学原理	227
触媒	229
工艺流程	230
主要设备的特性	234
生產指标	235
第二十七章 硫化氢加工成硫酸	236

第八篇 各种气体脱硫方法的評價

参考文献	246
------------	-----

緒 論

第一章 焦爐气与其它可燃气体的特性

用在动力和工藝方面的所有含硫可燃气体(焦爐气, 發生爐气, 水煤气, 天然煤气及地下气化煤气等等), 几乎都需要除去硫化物, 其中最主要的是硫化氢。

各种不同的工業煤气中硫化氢的含量, 彼此相差很大, 但在任何情況下, 脫硫都可顯著地改進煤气的質量, 並有可能合理利用煤气, 同时獲得大量的商品硫磺或硫酸。

选择清淨气体的方法, 需根据該气体的詳細成分。下面列举需要脫硫的焦爐气及其它可燃气体的有关資料。

焦 爐 气

焦爐气为煤炭高温分解的產物, 其成分主要决定於煉焦用煤的性質与煉焦的温度条件。

当提高煉焦的温度时, 首先是增加了气体中氢气的含量。

煉焦爐的情况及煉焦室的气体流动条件, 也对焦爐气成分有很大的影响。嚴格遵守規定的流动条件, 可防止空气漏入煉焦室, 因而能避免煤气为二氧化碳(氧化結果所生成的)及氮气所稀釋。

当煉焦的条件保持穩定或变化不大时, 焦爐气的成分是不大变动的。

表1是現代的耐温爐(砌筑符合要求)中高温煉焦所得焦爐气的大致数据。

表 1

高溫煉焦爐的焦爐氣成分 (%體積)

煉焦爐	H ₂	O ₂	CH ₄	C _m H _n	CO	CO ₂ +H ₂ S	N ₂
蘇聯	55.2—62.4	0.4—0.8	24.7—27.0	2.0—3.0	4.9—7.6	1.2—2.5	1.6—6.2
	56.5—59.5	0.4—0.9	22.3—26.5	1.9—2.4	6.6—8.5	1.8—2.4	2.9—6.3
德國	56.6	0.4	25.4	2.4	5.8	1.4	7.9
	54.8	1.0	25.3	2.0	4.8	2.9	9.2
	57.0	0.8	24.0	2.7	6.5	2.5	6.0
美國	55.7	0.4	23.1	4.0	5.6	1.5	4.7
	57.0	0.5	27.7	2.5	7.0	1.8	3.5

焦爐氣中硫化物的含量，主要決定於煉焦所用煤的含硫量，煉焦的條件不太影響硫由煤炭中分解出來的過程。所以用下列各地的煤的工廠的煤氣脫硫的意義就特別重要：頓巴斯煤（含硫2—3%）、克辛洛夫煤（含硫5—6%）；而庫斯涅滋巴斯的煤一般含硫不多於0.5%，卡拉岡達區的煤約含硫1%。

各煉焦產品中硫磺的分佈，因不同地區所產的煤而大有區別（表2）。

煉焦產品中硫的分佈

表 2

（佔煤中硫總量的%數）

煤	焦	炭	氣	體	焦	油	氨	水	損	失	數據來源
頓巴斯	66.9		20.76①		1.15		0.79		10.4②		阿洛諾夫
德國	45.0		50.0		5.0		—		—		Мулорт
美國	59.7		21.3		3.8		7.7		7.5		Морган

用頓巴斯煤配成的各種混合煤煉焦時的研宄證明，經過最

① 其中硫的有機化合物0.9%。

② 主要在焦炭消火時。

初的冷却器后，煤中所含的硫有 25% 到 30% 变为气体，即比 C. Г. 阿罗諾夫所得到的平均值(20—21%)大得多。

已經証实，随着煤中揮發物含量的提高，轉变成硫化氫而逸入气体的硫量也就增加，而残余在焦炭中的硫量則减少。

在洗滌器中以水回收氨时，同时也从气体中吸收若干硫化氫(佔煤中硫分的 2—2.5%)。当以硫酸吸取 气体 中的 氨时，不能洗去 H_2S ，但是当气体在最后的气体冷却器中以水直接冷却时，可脫去 H_2S 2—6 克/公尺³(視温度 情况 与 冷 却水 量而定)。

气体中氰化氫的含量与煤的質量的关系要小得多(表 3)。

苏联不同的煤中在一次煉焦气中 H_2S 与 HCN 表 3
的含量，克/标准公尺³

煤	H_2S	HCN
頓 巴 斯	15—25	0.6—1.2
庫 斯 涅 兹	2—5	0.9—1.5
克 辛 洛 夫	30—40	0.6—1.0

自頓巴斯煤所得的焦爐气中，有机硫化化合物的含量(硫化碳等)为 0.5—1.3 克/公尺³。

德國与美國的煉焦化学工厂的焦 爐气含 H_2S 6—14 克/公尺³。

当选择脫除焦爐气中硫化氫的方法时，还应注意煤气中焦油及萘的含量；随着温度的变化，气体經過最初的冷却，含有焦油 2—8 克/公尺³(主要是霧狀)及萘 0.1—1.2 克/公尺³(在苯洗滌器后)。

低 温 干 餾 气

許多國家廣泛地使用低温干餾煤及油母頁岩的过程來制取

液体燃料,利用此种方法,还可得到很有价值的气体(表4),这些气体必须先經处理后才能合理的利用,脫硫即为事先处理的步驟之一。

表 4

不同的燃料在低温干餾时所得气体成分(%体積)

燃料	CH ₄	CH ₄ 及其同系物	C _m H _n	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ S	O ₂
褐 煤	—	20—60	1—8	5—25	4—10	3—30	2—18	8—40	—
無煙煤	—	40—60	1—5	10—20	3—10	7—15	3—25	1—7	—
油頁岩	21—23	—	4—6	32—36	10—12	13.5—14.5	8—10	0.5—0.7 ^①	0.6—1.0

水 煤 气

由於廣泛地利用水煤气進行合成,所以除去水煤气中的硫化氫也是必需的。

水煤气的成分決定於所应用的燃料及制取的方法。表5列举水煤气的大致成分。

不同类型的燃料所得的水煤气成分

表 5

(%体積)

燃 料	CO	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	C _m H _n	CH ₄	H ₂ S
焦 炭	37.0	50.0	6.5	0.2	5.5	—	0.5	0.3—0.5
褐 煤	24.0	50.0	14.5	0.2	3.8	0.6	6.9	0.2—0.5

發 生 爐 气

由於气化燃料的种类,所採用的吹風,發生爐的結構及其他因素的不同,發生爐气的成分在很大的範圍內波动;表6举

① 此外还含有有机硫化物 3—4 克/公尺³。

出以加氧蒸汽及蒸汽空气吹風所制得的發生爐气作例子。

表 6

加氧蒸汽(I)及空气(II)吹風所制得的發生爐煤气成分
(%体積)

气体的种类	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _m H _n	O ₂	N ₂
I	20—26	25—33	36—40	4—5	0.4—0.8	0.1—0.2	2.5—4.0
II	4—5	23—27	12—14	2.5—3.0	0.3	0.1—0.3	53—55

發生爐气的硫化氢含量決定於燃料中的含硫量，以及吹風剂的成分和操作条件。由莫斯科煤制的發生爐气約含20—25%克/公尺³H₂S。

天 然 气

天然气(石油气)常常含有大量的硫化氢(表7)，在許多情況下，同样需要淨除硫化化合物。

表 7

天然气(石油气)的成分及 H₂S 含量
(%体積)

產 区	H ₂ S	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
庫依貝舍夫 城煤气 (加里寧区)	1.0	14.5	0.2	76.7	4.5	1.7	0.8	0.6
依 舍 巴	3.0—4.6	1—7	1.4—1.6	39—57	2.8—11.7	13—16	10—11	8—11
克尼爾石油	2.0	10.0	0.8	71.7	7.0	4.0	3.0	1.5

地 下 气 化 煤 气

地下气化含硫的煤所得到的煤气含有大量的硫化氢，要合理利用應該除去硫化化合物；地下气化的煤气可以下列成分为例(%体積)：

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _m H _n	O ₂	N ₂	H ₂ S
22.0	6.0	23.0	1.0	0.2	0.2	45.6	2.0

第二章 可燃气体脫硫的一般要求

可燃气体在动力及工藝上的应用不断地增長着。焦爐气应用在冶金，合成氨，家用及其它許多方面；这种气体在工業及家用方面的需要正在迅速地增加。

随着焦爐气应用的不断增長，對於它的質量，特别是含硫量方面的要求就更为嚴格。

应用于合成氨以及有机合成方面的煤气是不允許含有硫的。在这种情形下，煤气必需充分除去所有的硫化化合物(例如，合成汽油所用的煤气，一般要求每 100 公尺³ 硫化化合物总含量不超过 0.1—0.2 克)。

含硫的煤气對於陶瓷及玻璃工業的產品亦起着不良的影响；在制造特殊玻璃时，煤气必需經過精細的脫硫。

城市用的可燃气体——焦爐气，低温焦爐气以及其它——所含硫化化合物有嚴格的規定。家用煤气中硫化氢含量一般每 100 公尺³ 不应超过 2 克。

家用煤气需要如此精細的除去硫化化合物是由於：1)硫化氢及其燃燒时所生成的二氧化硫有毒性；2)煤气中硫化化合物对金屬有腐蝕作用(特别是当有水蒸汽及氢存在时)，会很快地損毀管綫、管件、气体仪表(煤气表等)以及貯气櫃。

因此当用管道進行远距离輸送煤气时，必須預先除去硫化氢。

冶金是焦爐气最大的消耗者之一。由於高級鋼的生產迅速增長，馬丁爐必須应用已淨除硫化氢的焦爐气。

下面的計算数据是在 1600°C 时鋼中平衡含硫量与焦爐气 (CO: 8%, H₂: 45%, CH₄: 30%, C₂H₄: 3%) 中含硫量的关系。由此也可証明脫硫的必要性。

在煤气中 克/公尺³..... 18.24 13.68 9.12 2.28 1.14

在鋼中 % 0.047 0.035 0.023 0.005 0.003

这些数据是根据馬丁爐中气体及鋼中硫的分佈情况簡化了的关系(按下列可逆反应進行的)^①而得到的,



硫在煤气中的濃度与在金屬中的濃度分別以 S_气 克/公尺³ 及 S_金(%) 來表示, 二者之間的平衡温度的关系如下式所示:

$$\lg \frac{100 S_{\text{气}}}{L(0.5 \text{ H}_2 + 0.5 \text{ CO} + 2 \text{ CH}_4 + 3 \text{ C}_2\text{H}_4) S_{\text{金}}} = -\frac{1730}{T} + 1.139 \quad (2)$$

式中

L——燃燒时与理論量相比的空气相对消耗量, %;

H₂, CO, CH₄ 及 C₂H₄——煤气中各相应組分的成分, %。

已有的实验数据与計算所得的数据有很大的不同, 但仍能証明煤气中的含硫量必然影响金屬中的含硫量:

煤气所含硫量, 克/公尺³..... 7.12 5.92 4.80 4.52 2.77 1.23 0.01

鋼所含硫量, %..... 0.083 0.060 0.061 0.062 0.061 0.045 0.033

爐渣所含硫量, %..... 0.72 0.71 0.74 0.67 0.45 0.32 0.31

矽磚在加热爐中加热时所得到的关系亦相似的(在同一工厂, 表 8)。

根据經驗, 在鎢鎳特殊鋼的馬丁爐中, 加热所用的焦爐气硫化氢含量不应超过 2.0—3.0 克/公尺³ (个别情况 1.1—1.5 克/公尺³)。

只有当用焦爐气与高爐气的混合物來加热馬丁爐时才允許提高焦爐气的含 H₂S 量(至 12—15 克/公尺³)。

① G. E. Foxwell and A. Grounds, Chemistry and Industry, 1939, 58 卷 163 頁。

煤气含硫量对砂磚含硫量的关系

表 8

含 硫 量			砂磚外表面温度 °C
加热前的砂磚, %	加热后的砂磚, %	气体, 克/公尺 ³	
0.04	0.06	3	950
0.04	0.05	2	980
0.04	0.04	1	990
0.04	0.04	0.5	950
0.04	0.04	0	960

必須指出, 当未除去硫化物的煤气燃燒时, 將生成弄穢空气的二氧化硫。因此, 可燃气体的脫硫不僅可以提高煤气的質量及提供了獲得大量商品硫(或硫酸)的資源, 而且还可以改善工業区的空气。

各种可燃气体所需脫硫的程度, 視其应用条件而决定。所需脫硫度往往只有在綜合应用二种方法时才能达到。

现在通用的可燃气体脫硫方法, 一般按吸收剂的状态而分二大类: 干法——用固体吸收剂, 湿法——用溶液或懸浮狀的反应剂。

煤气干法脫硫时, 应用氢氧化鉄及活性碳。

湿法可以分为氧化法、綜合法及循环法。氧化法操作时可以将硫化氢氧化成元素硫的物質作吸收剂; 在綜合法中用能同时吸收硫化氢及氨並使之催化生成硫酸銨的物質; 在循环法中, 用弱鹼为吸收剂, 它与硫化氢作用成硫化物, 然后又可将它自吸收剂中放出且呈原态。

本書为了全面闡明問題, 所以不僅是敘述工業上已被採用的方法, 而且还述及尚未採用但有進一步研究价值的方法, 以及实际上並不完善但能表示应用过程發展途徑的方法。

第一篇 气体的干法脱硫

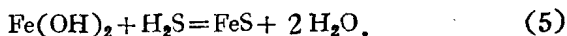
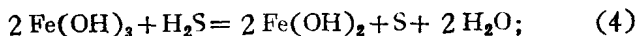
第三章 氢氧化铁法脱硫

过程原理

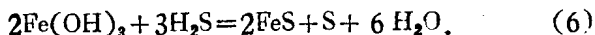
本过程是将气体通过含有氢氧化铁的物质，使硫化氢与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 反应生成铁的硫化物 Fe_2S_3 或 FeS 。当饱和后使吸收剂与空气接触，空气中的氧在有水分存在时将铁的硫化物又转化为氢氧化物。如果在气体中加入空气或氧，脱硫剂的这种再生可以和气体脱硫同时进行。

经过反复的吸收和再生后硫磺就在脱硫剂中积聚，它逐步地包住活性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的颗粒，这就使气体难以与其接触。所以在脱硫剂上积聚有 40—50% S (重量百分比) 时即应更换新的脱硫剂，旧的脱硫剂通常是送往硫酸工厂作为焙烧的原料。

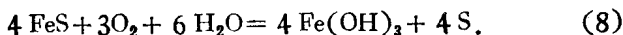
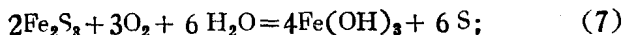
在碱性物质中硫化氢与氢氧化铁的反应按下式进行：



当没有氧时反应按下式进行：



当有足量的水分时氢氧化铁用氧再生反应按下式进行：



反应式 (3) 和 (7) 是主要的，过程的计算也根据这两个方程式。两者都是放热反应；放出的热量各为 5 和 48 卡/公斤