

Nº 0001015 (工人读物)

碳化法合成氨流程制碳酸氢铵

脱硫、变换

丹阳化肥厂 编

内部发行 注意保密

化学工业出版社

第2版 2006年1月第1次印刷 (正八开本)

中国石化出版社有限公司出版

脱硫、变换

中国石化出版社

中国石化出版社

中国石化出版社

第一章 碳酸钠溶液法脱硫

在进行固体燃料的气化时，燃料中的硫是以硫化氢和硫的有机化合物的形式存在于煤气中。煤气中硫化物的含量根据燃料的不同品种与不同来源而有差异。

在合成氨厂所用的半水煤气中，硫化氢的含量一般为 $0.7 \sim 3.0$ 克/标准米³；硫的有机化合物主要是二硫化碳(CS_2)、硫氧化碳(COS)、硫醇(C_2H_5SH)等，其量甚微。

这些硫化物能够严重地腐蚀煤气管道、阀门和设备，并且对生产操作也带来了严重的影响。例如：硫化氢使变换触媒暂时中毒；使铜洗系统铜氨液生成黑色硫化铜沉淀而堵塞管道、阀门，影响铜氨液的吸收效率；硫化氢含量过高，也会使碳酸氢铵结晶颗粒变细、影响分离；或使肥料颜色呈现青灰色。因此，必须设法将煤气中各种硫化物予以清除，而在本书所述的脱硫过程中，只是脱除煤气中的硫化氢。

脱硫的方法很多，按照脱硫剂的状态，可以分为干法和湿法两大类。干法脱硫系以固体物质作为脱硫剂；湿法脱硫系以溶液作为吸收剂。当含硫气体通过这些脱硫剂时，硫化物即与脱硫剂产生物理变化或化学变化，分别被溶液或固体物质所吸收或吸附而除去。

采用干法或者湿法，可根据选用的造气原料、气体中含硫量的多少和硫化物的成分与性质等来决定，一般说来，在处理固体原料制得的煤气时，多采用湿法脱硫。本书中所介绍的脱硫方法，如碳酸钠溶液法、氨水中和法和氨水液相催化法等，也都是属于湿法脱硫。

碳酸鈉(又称純碱)溶液法是湿法脫硫中最簡單的方法。其主要优点是：設備簡單；工艺条件容易控制；脫硫效率能基本滿足生产要求；而且碳酸鈉价格又較廉。但此法与氨水中和法比較，二氧化碳損失較高；与氨水液相催化法比較，不能回收硫黃。

第一节 基 本 原 理

(一) 脫 硫 反 应

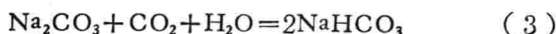
碳酸鈉溶液，在脫硫塔內与煤气进行逆流接触，煤气中的硫化氢、氰化氢、二氧化碳(少部分)被碱液吸收。在吸收过程中，发生下列反应：



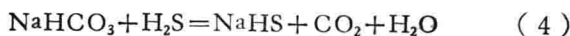
碳酸鈉 硫化氢 碳酸氢鈉 硫氢化鈉



碳酸鈉 氰化氢 氰化鈉 碳酸氢鈉



碳酸鈉 二氧化碳 水 碳酸氢鈉



碳酸氢鈉 硫化氢 硫氢化鈉 二氧化碳 水

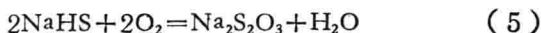
在煤气中硫化氢及二氧化碳两种酸性气体同时存在的条件下，硫化氢能被碱液選擇性吸收。其原因主要是硫化氢和二氧化碳与吸收剂之間的反应速度不同，硫化氢的反应速度要比二氧化碳大几倍。但是由于煤气中的二氧化碳濃度高，再加上其酸性比硫化氢强。因此，也能生成式(3)的反应，生成碳酸氢鈉。碳酸氢鈉吸收硫化氢比碳酸鈉吸收硫化氢的速度緩慢得多，因而相对地影响了碱液吸收硫化氢的速度。所

以，在碱液中，希望生成的碳酸氢钠量愈少愈好。

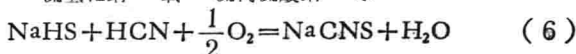
(二) 再 生 反 应

经过吸收硫化氢以后的碱液，失去了继续吸收硫化氢的能力，必须送往再生塔内进行再生，以恢复其吸收硫化氢的能力。

上述脱硫过程中，(1)、(2)、(3)、(4)式的吸收反应都是可逆反应。当脱硫后的溶液，在再生塔内与大量的空气接触时，由于空气中不含有硫化物，故脱硫后的生成物向着各自反应的反方向进行而释放出硫化氢、氰化氢、二氧化碳，被空气带走，并恢复碱液吸收硫化氢的能力。在碱液与空气的接触过程中，还伴有一些副反应，损失一些有效的碱液。副反应的反应式如下：



硫氢化钠 氧 硫代硫酸钠 水



硫氢化钠 氰化氢 氧 硫氰化钠 水



氰化钠 硫代硫酸钠 硫氰化钠 亚硫酸钠

上述(5)、(6)、(7)式的反应生成物，都是较稳定的化合物，不再分解而存在于溶液中。因此，当上述反应生成物积累至一定浓度时，必须排除部分溶液，并补充新的碱液。

第二节 工艺流程和主要設備

(一) 工 艺 流 程

碳酸鈉溶液法脫硫的工艺流程如图 1 所示。

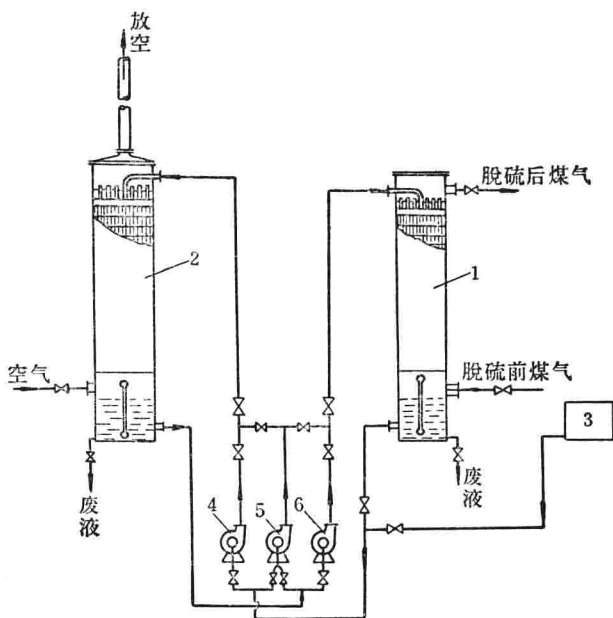


图 1 碳酸鈉溶液脫硫的工艺流程

1—脫硫塔；2—再生塔；3—碱液貯槽；4—再生溶液泵；
5—备用泵；6—脫硫溶液泵

煤气：自罗茨鼓風机送来的半水煤气，由脫硫塔 1 底部进入，与塔頂淋洒下来的碱液进行逆流接触，脫除硫化氢后的气体，从塔頂出去到饱和塔。

碱液：經吸收硫化氢以后的碱液，自脫硫塔底部引出，經過再生溶液泵 4 打至再生塔 2 自塔頂淋洒下来，与下部进入的大量空气进行接触，再生后的碱液由脫硫溶液泵 6 打至脫硫塔頂部，以此来完成碱液的循环，达到連續吸收、連續再生的目的。

空气：由空气鼓風机送入再生塔底部，自下而上，与塔頂淋下的碱液进行逆流接触，使碱液中吸收的硫化氢、氰化氢、二氧化碳解析出来，然后随空气排入大气中。

(二) 主要設備

(1) 脫硫塔 如图2所示，是进行煤气脫硫的主要設備。

它是由 8 毫米厚的鋼板焊制而成的直立圓筒，平底、錐形盖；溶液分布器为斜口溢流式。塔內装木格或瓷环作为填料，分装三层。煤气由塔下部导入，上部引出；碱液上部导入，下部排出。

(2) 再生塔 其构造与脫硫塔基本相同。填料也分装三层。空气自塔下部导入，由頂部放空管放空；碱液由上部导入，下部排出。

(3) 碱液泵 輸送碱液用，正常使用二台，一台备用。

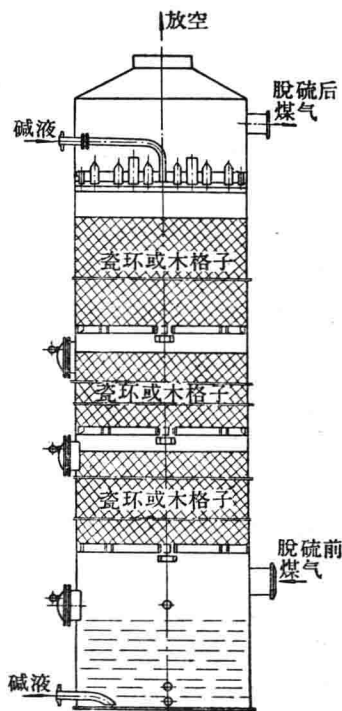


图 2 脫硫塔

(4) 空气鼓风机 供应再生用的空气。

第三节 生 产 操 作

(一) 原 始 开 車

一、試車驗收 脫硫系統設備在安裝或大修結束以後，應進行氣密試驗(可與變換系統合併試驗)，試驗壓力可用羅茨鼓風機的最高壓力，應不低於3米水柱，壓力下降率以每小時不超過1%為合格，所有焊縫、法蘭接口等處，可用肥皂水檢查。另外，對兩塔的溶液溢流分布情況也須進行試驗，分布的不均勻度以不超過10%為合格。

對泵及鼓風機要進行試運轉，觀察其運轉過程中的電流、溫升是否符合要求，以及泵的揚程和揚量、鼓風機的出口壓力和打氣量是否滿足生產需要。

二、木格填料的脫脂 如果脫硫塔、再生塔的填料是採用木格子時，在投入生產之前，需要脫脂處理。由於木材中含有樹脂，當鹼液浸入木格子以後，會將樹脂皂化而產生大量泡沫，影響正常操作的進行。因此，在第一次開車時，必須進行木格的脫脂工作。

具體脫脂的方法介紹如下：木格首先需經過清水洗滌，徹底清除污垢泥疤；然後用10%左右濃度的碳酸鈉溶液，在40~45°C下進行循環洗滌脫脂。在循環脫脂過程中，應經常注意加入新鹼液，以補充在脫脂過程中所消耗的鹼液。鹼液循環洗滌時間，一般為2~3天。視排出液的泡沫狀況而定。再用40~45°C的溫水循環洗滌8小時。最後用清水洗滌，直至排出的水完全清淨為止。

三、鹼液的配制 鹼液的配制，可在鹼液貯槽內進行，

先在碱液貯槽內放好清水約 1 米³，称取固体 碳酸鈉 30 公斤（按配成 3% 濃度計算），逐步加入貯槽內，并用木棒攪拌，到上下濃度基本一致后，再用泵打入再生塔內，繼續配制碱液，直至两塔內液位在液位計的 3/4 处。然后，将两泵的流量調节到一定值，連續運轉两小时以上，使两塔液位保持平衡。再开备用泵試運轉，檢查其工作是否正常，正常后停泵。

在配制碱液过程中，遇天气寒冷及碱难溶的情况时，可适当将新鮮清水加温，以加速溶解。

（二） 正常操作要点

一、控制碱液濃度 一般在正常生产中碱液濃度控制在 2.5~3.5% 左右。濃度过高，容易造成碳酸氫鈉結晶的析出而影响操作；濃度过低，則达不到預訂的脫硫效率。所以，控制碱液濃度是掌握正常操作要点之一。

二、控制碱液温度 循环碱液的温度，一般控制在 25~30°C 之間比較适宜。温度过高，影响吸收硫化氢的效率；过低，則加快了吸收二氧化碳的速度，以致溶液中大量的生成碳酸氫鈉，使再生反应不彻底，間接地影响硫化氢的吸收，同时也損失了二氧化碳，且易产生結晶。所以，在冬季或气候寒冷的地区，都應該适当考虑溶液加温的措施。

三、碱液循环量 碱液循环量的多少，直接关系到脫硫效率的高低，同时，碱液在脫硫塔內分布是否均匀，对脫硫效率也有显著的影响。碱液循环量是依据煤气成分中硫化氢含量的高低和煤气量的多少来确定的。一般当煤气中硫化氢在 2克/标准米³ 以下时，碱液循环量可取 8~15升/米³。

四、注意安全生产 硫化氢、氰化氢都是剧毒气体，空气中允許的最大濃度 硫化氢为 0.01毫克/升、氰化氢为 0.001

毫克/升。当硫化氢浓度在空气中达到0.03毫克/升以上时，能使人中毒，甚至有致命的危险。硫化氢不仅有毒，而且在空气中混合到4.3~45.5%的浓度时，便有产生爆炸的危险。

碱液的本身，也是一种较强的腐蚀剂。在操作过程中，需防止碱液飞溅到身上，以免损坏衣服或灼伤皮肤。

在正常操作中，需经常注意两塔之间的液位，严防任一塔产生抽空，而使煤气、空气相互混合以致有发生爆炸的危险。并且，还要注意液位不可过高，以免容易产生液封，使煤气送不出，迫使生产中断。

(三) 正常生产控制指标

表1 正常生产控制指标

项 目	单 位	指 标
脱硫前气体中硫化氢含量	克/标准米 ³	1~3
脱硫后气体中硫化氢含量	克/标准米 ³	0.2以下
碱液煤气比	升/标准米 ³	8~15
碱液浓度	%	2.5~3.5
再生空气用量	%	200~300
脱硫效率	%	90以上
碳酸钠耗用量	公斤/1000标准米 ³	1~1.5
硫代硫酸钠+硫氰化钠	克/升	150以下

第二章 氨水中和法脱硫

氨水中和法也是脱除硫化氢的较简单的方法。这个方法的最主要优点是所使用的原料为合成氨厂自产，而且因溶液浓度很低(1%以下)，利用铜洗系统中排出的废氨水即可。

凡目前采用碳酸鈉溶液法的工厂，如改用此法，不需将設備、管道作任何更改。

第一节 基 本 原 理

(一) 脱 硫 反 应



氨氧化铵 硫化氢 硫氢化铵 水



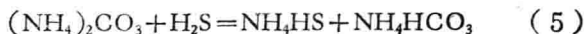
氨 二氧化碳 氨基甲酸铵



氨基甲酸铵 水 碳酸铵



二氧化碳 碳酸铵 水 碳酸氢铵



碳酸铵 硫化氢 硫氢化铵 碳酸氢铵



碳酸氢铵 硫化氢 硫氢化铵 二氧化碳 水



氨氧化铵 氰化氢 氰化铵 水

在煤气中硫化氢及二氧化碳两种酸性气体同时存在的条件下，氨水吸收硫化氢的反应速度很快，而吸收二氧化碳却比較緩慢。当洗滌表面积很大时，該两者反应速度之比为 84:1，因此，气体中硫化氢在短時間的接触下能被選擇性的吸收。但是随着二氧化碳在氨溶液中的濃度的增加，溶液中游离氨含量的减小，溶液吸收硫化氢的能力也逐漸减退。因此，适当提高吸收液中氨的濃度，对于吸收硫化氢有利。但不能太高，过高会使氨水中的氨轉移到气相中去，使氨損失大，并

且部分氨与二氧化碳作用生成氨基甲酸铵，会将管道堵塞，还会使变换触媒中毒。一般采用氨水浓度小于1%。

(二) 再生反应

经过吸收硫化氢以后的氨水，已失去了吸收硫化氢的能力，因此必须送往再生塔内进行再生，经再生后的氨水即恢复了吸收硫化氢的能力。

上述脱硫反应(1)到(7)式均为可逆反应，当大量的空气与脱硫后氨水接触时，则氨水中吸收的硫化氢、氰化氢、二氧化碳，会被空气带走，完成了氨水的再生。

第二节 工艺流程、设备和生产操作

(一) 工艺流程和设备

氨水中和法的工艺流程与前述碳酸钠溶液法完全相同，其设备构造也差不多，仅仅是后者的脱硫塔用木格子填料，而前者采用空塔。吸收溶液——氨水由吸收塔中部导入，借喷嘴喷入塔中与煤气逆流接触。吸收硫化氢后的氨水由脱硫塔底引出，用泵送至再生塔用空气再生。脱除硫化氢后的煤气则由脱硫塔顶部引出，送往变换系统。

(二) 生产操作

一、原始开车 与碳酸钠溶液法基本相同。

二、正常操作

(1) 氨水中含氨量 提高吸收液中氨的含量，对提高脱硫效率有利。一般正常情况下氨水浓度控制在5~10滴度①。

① 滴度：工业生产中表示溶液浓度的一种单位。

低于 5 滴度时脱硫效率就不好；高于 15 滴度时，氨损耗大，且有可能与煤气中的二氧化碳起反应生成氨基甲酸铵，堵塞管道并使二氧化碳的损失增大。

(2) 氨水中含硫量 氨水中含硫量高会影响脱硫效率，一般控制在 $1000\text{克}/\text{米}^3$ 以下为宜，若超过 $1800\text{克}/\text{米}^3$ 时氨水就应该放掉一些，同时补充一些新鲜氨水。

(3) 氨水中含二氧化碳量 氨水中二氧化碳高时就相对地减少了氨含量，因此二氧化碳含量应愈低愈好。

(4) 脱硫液温度 氨水吸收硫化氢是放热反应，因此温度应愈低愈好，但若温度太低，则再生不易完全，所以温度一般不低于 20°C 。冬季生产常用蒸汽间接加热。

(5) 氨水喷淋量 氨水喷淋量对脱硫效率影响很大，喷淋量太小时脱硫就不完全，一般控制在大于 $10\text{升}/\text{标准米}^3$ 煤气时才能达到 90% 以上的脱硫效率。

(三) 正常生产控制指标

表 2 正常生产控制指标

项 目	单 位	指 标
脱硫前气体中硫化氢含量	克/标准米 ³	1~3
脱硫后气体中硫化氢含量	克/标准米 ³	0.2 以下
氨水与煤气比	升/标准米 ³	10 以上
氨水浓度	滴 度	5~10
氨水中含硫量	克/米 ³	小于 1000
再生空气用量(为煤气量的)	%	300
脱硫效率	%	大于 90
脱硫塔底部氨水温度	$^\circ\text{C}$	大于 20
两塔控制液位	液位计	在 $1/2 \sim 2/3$ 处

第三章 氨水液相催化法脫硫

氨水液相催化法脫除半水煤气中的硫化氢，其主要优点是：脫硫剂无毒，脫硫效率較高，半水煤气中二氧化碳損失較少(二氧化碳是生产碳酸氢铵的原料气体之一)，能回收固体硫黄，消耗定額較低。但工艺流程較复杂，基建投資和鋼材消耗高于碳酸鈉溶液法或氨水中和法。

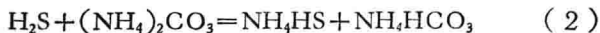
第一节 基 本 原 理

該法采用一定濃度的氨水溶液，并添加少量的对苯二酚作为触媒，以吸收半水煤气中的硫化氢。吸收硫化氢之后的溶液，在再生塔內与空气接触，硫化氢即被氧化成元素硫。經過分离出硫黄后的溶液可循环使用。在吸收、再生过程中的主要反应方程式如下：

(一) 吸 收 反 应



硫化氢 氢氧化铵 硫氢化铵 水



硫化氢 碳酸铵 硫氢化铵 碳酸氢铵



硫化氢 碳酸氢铵 硫氢化铵 二氧化碳 水



氨 二氧化碳 氨基甲酸铵



氨基甲酸铵 水 碳酸铵



二氧化碳 碳酸銨 水 碳酸氫銨

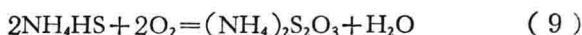


氰化氫 氫氧化銨 氰化銨 水

(二) 再 生 反 应



硫氫化銨 氧 硫 氫氧化銨



硫氫化銨 氧 硫代硫酸銨 水



氰化銨 硫 硫氰化銨

第二节 工艺流程和主要設備

(一) 工 艺 流 程

氨水液相催化法脫硫的工艺流程如图 3 所示。

煤气：来自煤气鼓風机，进入脫硫塔前添加少量气氨，由脫硫塔 1 下部进入，上部导出。經過液沫捕集器 14 除去雾沫之后，送往变换系統。

氨水溶液：来自再生塔 6 上部經過再生以后的新鮮氨水，通过液位調节器 13，利用再生塔与脫硫塔之間的液位差，自动流入脫硫塔內。由于錐板式噴头的作用，使氨水溶液自上而下地均匀流过填料层，与入塔煤气进行逆流接触，吸收煤气中的硫化氢。經過吸收硫化氢以后的溶液，由脫硫塔 1 下部經水封 2 流入循环溶液槽 3，再用循环溶液泵 4 进行加压，送至溶液换热器 5 进行换热，然后进入再生塔下部，与

入塔的压缩空气进行顺流接触，使溶液得到再生。硫化物被氧化成硫、硫代硫酸铵和硫氰化铵。

压缩空气：溶液再生用的压缩空气，来自空气压缩机10，经过空气冷却器9、空气贮罐8、油过滤器7，进入再生塔底部空气分配器，由下而上地鼓泡进行溶液的再生。经过再生以后的空气，由再生塔顶部放空管放空。

硫黄的分离：再生过程中，溶液内析出的硫黄呈泡沫状飘浮在再生塔顶，随着部分溶液经过溢流口流入硫泡沫槽12，再入离心分离机11进行分离。将分离出来的固体硫黄（水分较高）送去加工成硫块或经过适当干燥，装袋送硫黄仓库贮存。经过分离以后的部分溶液流入循环溶液槽3，循环

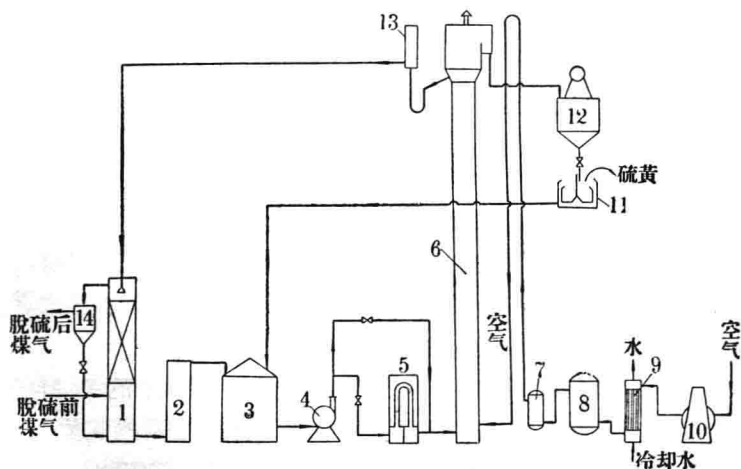


图3 氨水液相催化法工艺流程图

- 1—脱硫塔；2—水封；3—循环溶液槽；4—循环溶液泵；5—溶液换热器；6—再生塔；7—油过滤器；8—空气贮罐；9—空气冷却器；10—空气压缩机；11—离心分离机；12—硫泡沫槽；13—液位调节器；14—液沫捕集器

使用。

生产过程中消耗的氨，可連續地在脫硫前煤气中定量添加氨气，以維持氨水溶液中的氨含量。系統中消耗的水，可用碳化来的廢氨水或清水在循环溶液槽中补充。对苯二酚，可在循环溶液槽內定期定量地补充之，但加入前应注意用适量的热水使其全部溶解，而后緩緩加入，充分攪拌均匀。

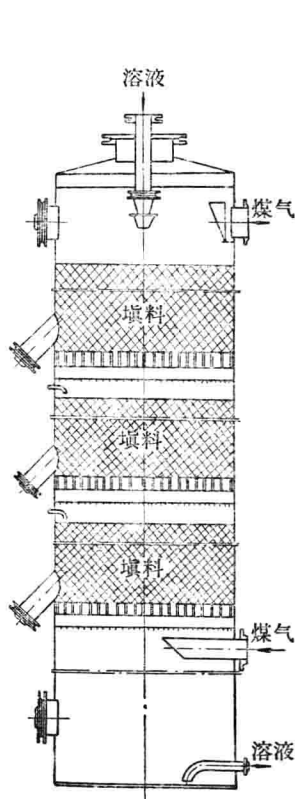


图 4 脫硫塔

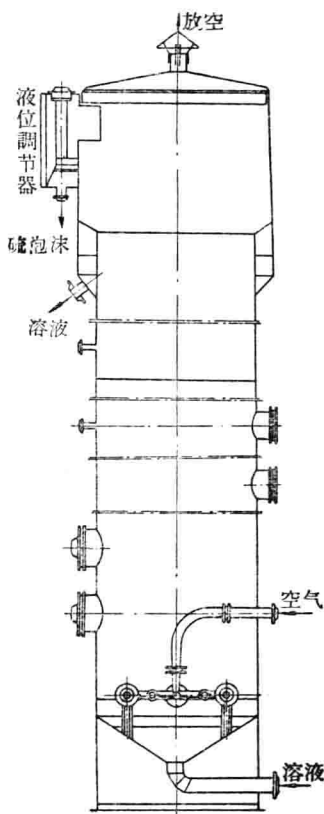


图 5 再生塔