

本菲尔特脱碳 操作手册

大连工学院

1975.9

本菲尔特脱碳 操作手册

大连工学院编译

前 言

本资料是根据美国凯洛格公司于1975年4月提供的“本菲尔特脱碳操作手册”(Operational Manual for Benfield Units)译成,该手册是本菲尔特公司编写,供采用该法的单位制订详细操作规程时参考用的。参加翻译的是石油化工部大型氨厂赴美生产实习人员学习班(1975年4~5月,沧州)的同志。我们根据石油化工部化工进口项目建设指挥部的委托,对照原文进行了校对和修改,对个别的地方作了一些说明和补译。原文中有关商业广告性内容及重复的附图我们作了删减。原文中的英制单位都换算成公制。

由于我们的水平限制,工作中的缺点错误希望读者批评,指正。

大连工学院无机化工专业

1975年9月

目 录

第一部分 开车准备.....	1
I—A. 机械清扫与检查.....	1
I—B. 水 洗.....	1
I—C. 碱洗与脱除油脂.....	1
I—D. 用聚丙烯填料时的补充清洗.....	2
I—E. 泡沫试验.....	3
I—F. 碳酸钾溶液的配制与加入.....	5
第二部分 钝化、开车与停车.....	6
II—A. 再沸器系统的钝化.....	6
II—B. 开车与钝化.....	6
II—C. 正常操作.....	9
II—D. 停 车.....	12
第三部分 分析程序.....	14
III—A. 碳酸钾溶液分析总则(报告R—106A).....	14
III—B. 本菲尔特溶液中碳酸钾总量和转化率的测定(报告R—100B).....	16
III—C. 本菲尔特溶液碱度的重量分析方法(报告 R—154).....	22
III—D. 铜络合物法滴定二乙醇胺(报告 R—138).....	30
III—E. 碳酸钾溶液中二乙醇胺的测定(报告 R—116).....	38

Ⅲ—F.	总钒量的测定——过氧化物法 (报告 R—102B)	42
Ⅲ—G.	本菲尔特溶液中 V^{+4} 和 V^{+5} 的测定 (报告 R—119A)	46
Ⅲ—H.	硫酸钾溶液中硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐的测定 (报告 R—117)	57
Ⅲ—J.	1, 10-二氮杂菲法测定本菲尔特溶液中总铁含量 (报告 R—103B)	63
Ⅲ—K.	碳酸钾溶液起泡性的测定 (报告 R—133A)	69
第四部分	原料规格	72
IV—A.	煅烧碳酸钾	72
IV—B.	二乙醇胺典型规格	73
IV—C.	五氧化二钒典型分析	73
第五部分	故障分析	75
V—A.	概 述	75
V—B.	CO_2 净化度达不到设计指标	75
V—C.	再生 CO_2 的惰气含量高	82
V—D.	起 泡	83

第一部分 开车准备

I—A 步骤一：机械清扫与检查

所有的塔和换热器的内部都要经过检查看有无铁锈和水垢，在填料装填之前应当用铁刷、刮削或其他办法将这些铁锈、水垢尽可能地清除干净。检查系统的保温工程是否都已进行完毕。如果再生塔去再沸器的液体是经过一个集液盘的堰板流出的，应当检查它与塔底之间的泄漏量（集液盘的人孔和周边的焊缝）不可太多。凡应装有泪孔的地方都要检查有无遗漏和堵塞。再沸器的静液位也要检查，保证液体从集液盘的堰板流入再生塔底时管子可以完全浸没。检查过滤器是否已处于可用状态，必要时还要检查各处安装的滤网并加以清扫。检查所有泵的旋转方向是否正确。

I—B 步骤二：水洗

填料装好以后，用冷的干净的锅炉给水在系统内进行循环，经常检查泵的滤网及过滤器并将异物清除干净。必要时还要经常换水，保证通过系统的水都是比较干净的。当冷的循环水干净以后，将水加热至沸腾，继续进行循环。再一次清除脏物并继续用水循环，必要时还要换水，直至热水保持干净为止。

I—C 步骤三：碱洗与脱除油脂

用锅炉给水配制 4—5 %（重）的 NaOH 溶液，导入系

统进行循环以脱除油脂。如果用陶瓷填料，为防止碱液腐蚀，溶液温度不应超过 25°C 。如果用钢质或聚丙烯填料，或如果采用板式塔，则溶液温度应维持在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 。经常检查泵入口滤网和过滤器看有无污垢。碱洗24小时（如滤网和过滤器还有污垢，碱洗时间就应延长）以后，将碱液排出。之后再用冷的清水继续洗涤8—12小时。水洗完毕以后，如果是用聚丙烯填料，就可当即进行步骤四。如果是用陶瓷或钢质填料，或如果是用板式塔，则应取洗水试样，按 I—E 节办法进行泡沫试验。如果清洗水的试样表明泡沫过量，则应当用4—5% K_2CO_3 溶液在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 下洗涤48小时。随后再用冷的清水洗涤8—12小时。用 K_2CO_3 溶液反复清洗，直至洗水不再显著起泡为止。在这以后进行步骤五。

I—D: 步骤四：用聚丙烯填料时的补充清洗

如塔内装填有聚丙烯填料，为消除任何起泡的可能性，在完成了步骤三以后还应严格清洗。推荐在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 用4—5% K_2CO_3 , NaOH 或 KOH 溶液清洗48小时。然后将洗液排掉，再用干净的冷水冲洗8小时。接着再次用4—5% K_2CO_3 , KOH 或 NaOH 溶液在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 进行第二次清洗。在第二次清洗结束后，取碱液试样按 I—E 节规程作泡沫试验。当试验合格后，系统用干净的冷水清洗8—12小时，然后进行步骤五。

如果碱液试样仍有过多泡沫，则仍旧用干净的冷水冲洗8小时，并第三次用4—5% K_2CO_3 , KOH 或 NaOH 溶液

清洗。这次循环一直进行到溶液不再明显起泡，最后用干净的冷水把系统清洗 8 小时，转入步骤五。

注意：如填料制造厂保证填料是不起泡的，则按该厂规定的清洗规程进行，以满足其保证条件。

聚丙烯环填料到底需循环清洗几次才能使填料不再起泡，可予先在实验室取一些填料作试验，这样可以预计开车准备所需时间。实验方法如下。

根据填料尺寸按下表取一定数量的填料，将其打碎，碎片的大小应使能通过 $\frac{3}{4}$ 吋直径的瓶口。将 600 毫升 5% K_2CO_3 溶液和填料碎片放入一个 1000 毫升烧瓶中蒸煮，经 16 小时后将溶液冷却，倾析，按 I—E 节试验溶液的起泡性。随后将碎片放在新的 5% K_2CO_3 溶液中，再蒸煮 16 小时，并作泡沫实验。

如果第二次的 5% K_2CO_3 溶液的起泡高度低于 6 厘米，且消泡时间小于 10 秒，则可以认为清洗两次就够了。如果起泡高度低于 20 厘米，且低于第一次溶液起泡高度的 25%，那末清洗两次一般也可以满足要求了。

填 料 尺 寸 (吋)	加到 600 毫升溶 液中填料个数	填 料 尺 寸 (吋)	加到 600 毫升溶 液中填料个数
1	50	2	7
$1\frac{1}{2}$	13	$3\frac{1}{2}$	2

I—E 泡沫试验

程 序

1. 按图 1 的装置将 350 毫升试液加到泡沫收集管中，

调整气体的分布管位置，使烧结玻璃管顶部比溶液表面低 50 毫米。

2. 在恒定的搅拌速度下将溶液加热，当溶液处于所规定的温度（一般为 90°C ）时，以每分钟 470 毫升的流量将氮气通入泡沫收集管。

3. 通气 2 分钟以后，测量泡沫高度。切断气流，测定

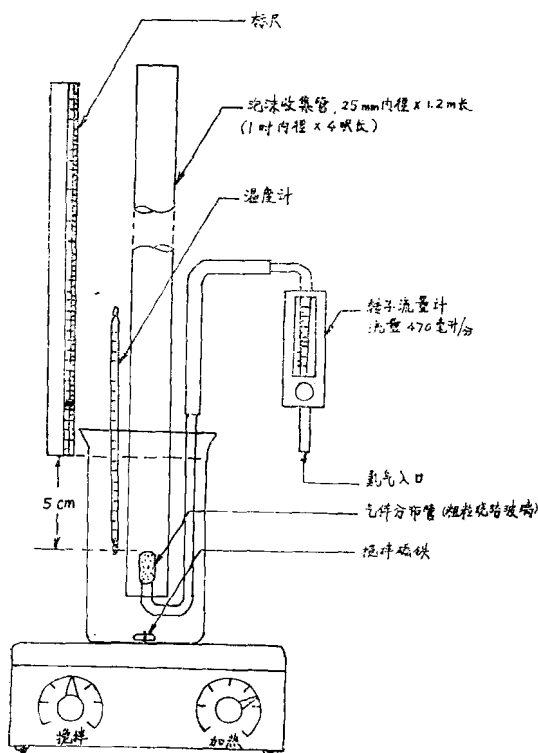


图 1 泡沫试验装置

消泡时间。如果通气时泡沫层高度大于60毫米，或完全消泡时间大于10秒，则溶液即被认为是泡沫过多的。

注意：本菲尔特报告R—133A（本手册的Ⅲ—K节）对泡沫实验还有更详细的讨论。

I—F 步骤五：碳酸钾溶液的配制与加入

K_2CO_3 溶液的配制应当与步骤一至四同时进行。可以小批量地，也可以一次大批量地配制。用锅炉给水配入足量的 K_2CO_3 ，使达到规定浓度，一般为25—30%（重） K_2CO_3 。此外，如果还用钒，则应加钒至浓度0.7—0.8%（重） KVO_3 。如果不用钒，就可立即加入足够量的二乙醇胺（DEA），配成3%（重）DEA浓度。用钒时，要等到系统钝化完成以后再加入二乙醇胺。

第二部份 钝化、开车与停车

II—A 再沸器系统的钝化

当用钒作缓蚀剂时，在清洗完毕后应尽快开始钝化。再生塔底部充入液体，使再沸器及其蒸汽出口管都完全被溶液充满。然后，再沸器导入蒸汽，将溶液加热到 105°C 或稍低于沸点。注意不要沸腾，否则蒸汽进到塔底，会使填料浮动而弄碎。如果是用工艺气体升温，出再沸器后就不要进吸收塔而走旁路排掉。热溶液在再沸器及所属管路内停留 33 小时。在此期间定期检查溶液的钒浓度，必要时补充加钒。系统钝化的详细说明见下 II—B 节（再沸器除外）。

说明：再沸器钝化期间，溶液钒浓度应维持 $0.7\text{—}0.8\%$ （重） KVO_3 。按本手册 III—F 节分析，如浓度低于 0.7% （重） KVO_3 ，则补充加钒（ V_2O_5 ）。

II—B 开车与钝化

假定设备开车前清洗程序以及再沸器的钝化工作都已完成，所有的仪表均处于可用状态。碳酸钾溶液应已配入了 DEA，但如果还要钝化，则 DEA 应当在第 2 步加入。

1. 用常压氮气置换气体通路（从气体入吸收塔开始），直至出口氧含量降至 $1\text{—}2\%$ 为止。

2. 所有放空阀全关闭。切断氮气，保持少许正压。亦可保留有少量氮气放空。

3. 将含钒的碳酸钾溶液（如果用钒的话）从贮槽打入吸收塔和再生塔的底部，使两塔液位都达到能看见的最高位，以便弥补溶液循环时系统各处的积液。

4. 液位调节器放手动位置。

5. 吸收塔用氮气充压，压力足以将吸收塔底液体压入再生塔。

6. 系统压力足够以后，将溶液导入管路循环。

7. 手动调节贫液流量调节伐，使流量保持最低。确证贫液泵出口阀关而入口阀开。泵充液排气，然后关排气阀。

8. 开动贫液泵，慢慢开大出口阀，将再生塔底溶液送往吸收塔顶。检查泵的密封水。溶液量用贫液流量调节阀手动调节。

9. 吸收塔底液位用调节阀手动调到正常值，可能的话该阀投自控。

10. 贫液流量调节阀投自控，给定值尽可能调低。

11. 不作进一步动作，直到贫液管路流量正常为止。

12. 如果任一塔底液量不足，从贮槽将新鲜溶液打入再生塔底，直到建立正常的液位。

13. 将贫液流量调节器的给定值缓慢地调到设计值的80%。

14. 将蒸汽导入再沸器，并且（或者）在再生塔底通直接蒸汽，保持溶液温度。循环溶液的合适温度为 105°C ，在用钒时这个温度更为重要。因此，贫液冷却器不应投入运行。如系统为一段再生，现在可进行步骤20。

15. 如果系统为二段再生，那么现在建立半贫液的循环。

16. 将半贫液流量调节阀手动调到最低值。关半贫液泵出口阀，开入口阀。泵排空充液后关排空阀。

17. 开动半贫液泵，慢慢打开出口阀。检查泵的密封水。用流量调节器手动调节流量。

18. 必要时从贮槽往再生塔底补加新鲜液，保持正常的操作液位。

19. 半贫液流量调节器投入自控，给定值调至最低值。然后慢慢将给定值提到设计值的80%。

20. 溶液循环过程中，吸收塔压力会下降。应补充导气。注意压力至少维持在所需最低值。如果不用钒，现在可进行步骤22。

21. 如果用钒作缓蚀剂，继续进行溶液的循环，直到钝化完毕。这需要四、五天的时间。钝化以后，就可用泵将二乙醇胺 (DEA) 的水溶液加到再生塔底，使 K_2CO_3 溶液含有规定量的DEA，通常为3—4% (重)。

22. 现在将工艺气开始导入系统。慢慢打开原料气入口阀，建立起压力平衡。在这步操作中要仔细观察压力指示。压力建立后，完全打开原料气入口阀。

23. 此时再一次检查泵的出口流量和所有的调节器，必要时加以校正。

24. 缓慢打开气体出口阀，使通过系统的气量大约为正常值的10%。

25. 经30分钟左右以后，开始在出口取样分析 CO_2 。

26. 至少运转几个小时后，将气量提到设计值的70%。

27. 溶液流量缓慢提到设计值。

28. 气量缓慢提到设计值。

29. 必要时将新鲜溶液（含有规定的成份）从贮槽打入再生塔底。

30. 系统加入补充水，保持再生塔底液位恒定。

31. 要求用水冲洗的除沫器，要检查是否有水通过。用泵将密封水送往所有的泵的密封。

32. 检查各处液位及液位调节器。

33. 检查二塔压差。

说明：在系统初次钝化期间，溶液中钒的浓度应维持在0.7—0.8%（重） KVO_3 。如果钒浓度（按本手册Ⅲ—F节的方法测定）低于0.7% KVO_3 ，就应补充加钒（通常加 V_2O_5 ）。系统初次钝化完毕后，钒浓度就可降到0.5—0.6%（重） KVO_3 ，操作中就保持这个浓度。建议按本手册Ⅲ—F及Ⅲ—G程序定期（大约每三天一次）测定钒浓度。

II—C 正常操作

正常操作期间，为了掌握脱碳系统操作情况，应按时进行日常的记录与分析。虽然溶液流量，塔压差，再生塔蒸汽流量等参数已有自动记录，但还是建议将重要的操作数据连同工厂其他操作数据记在一起，以使整理和比较。以后如操作发生变化，需要与过去情况进行比较以便找出变化的原因，这样作就更为重要了。

需要记录的重要数据包括以下各项：

1. 气体负荷（流量）与组成
2. 再沸器热负荷
 - 2—a. 蒸汽再沸器的蒸汽流量以及温度压力条件。
 - 2—b. 工艺气再沸器的工艺气流量，蒸汽含量以及进出

口温度压力条件。

3. 溶液流量，温度，浓度与转化率。

4. 系统的操作温度与压力，特别是：

4—a. 吸收塔气体进出口以及富液出口的温度与压力。

4—b. 再生塔底，集液盘（如果有的话）以及塔顶冷凝器前后的温度与压力。

4—c. 吸收塔与再生塔压差。

5. 有关换热器性能的数据，如对于溶液冷却器来说，包括两种流体的进出口温度和一种流体的流量。

为了取得这些数据，需要进行日常分析的项目如下：

取 样	分 析	最少分析次数
①吸收塔进气	%CO ₂	每周一次或进气量改变后
②吸收塔出气	%CO ₂	每天一次
③再生塔出气	%CO ₂	每周一次
	%其他气体	每周一次
④本菲尔溶液 (贫液及半贫液)	总碱%K ₂ CO ₃	每天一次
	转化率	每天一次
	%DEA	每周一次
	%V ₂ O ₅	每周两次
	%V ⁺⁵	每周两次
	铁	每周两次
	泡沫试验	每天一次
	如气 体有H ₂ S,按R-117 分析,	每天一次
⑤回流水	碱度	每月一次
⑥补充水	电导	根据需要
	TDS	根据需要
	氯	根据需要
	铁	根据需要

防腐措施

系统用钒作缓蚀剂时，应经常检查溶液中铁含量的变化，这是本菲尔特系统溶液防腐性能总效果的一个重要标志。正常溶液中铁含量为 10—100 ppm。一般说来，该值与系统初次清洗的干净程度以及补充水、化学药品或气体中是否含有铁杂质等因素有关。

钒浓度降到一定值，铁就要从管线及设备的器壁转入溶液。如果溶液流速超过正常值，或是溶液直接冲击到钢质器壁，都会引起局部腐蚀而使铁转入溶液。在短时间内铁含量上涨，就是表明发生了这种情况（除非由于气体或冷凝液带铁）。如果在装置的不同部位安放了挂片，则可取下观察，以使判断溶液是否还有防腐能力，或铁究竟来源于局部腐蚀还是来源于补充冷凝液。

如果让铁含量继续增长，最后就会达到铁与钒共沉淀的浓度。如果到了这个地步，就会由于钒的损失而更加剧了腐蚀。一般，铁含量超过 200—300 ppm，就应认为是太高了。此时建议把 V_2O_5 的浓度提到 0.7—0.8%，而且最好切断工艺气，系统进行 24—48 小时的钝化。

$\frac{V^{+5}}{V^{+4}}$ 比值的意义

用钒防止碳钢腐蚀是很有效的。只有在个别情况下才出现局部腐蚀，而且这也是由于溶液以高速直接冲击碳钢所造成的。

用 V_2O_5 新配溶液所含的钒全部是 5 价，这种溶液在新的系统中有很高的成膜速度。

从抗腐蚀能力来说， V^{+5} 是比较高的。对于防止铁被碳

酸氢根及 CO_2 腐蚀的保护膜， V^{+5} 起主要作用。因此，为了有效的钝化，重要的是要有比较高的 V^{+5} 浓度。

还原态的 V^{+4} 本身可能不形成保护膜，但保护膜一经形成，即使没有 V^{+5} ，此时 V^{+4} 也能对膜起保护作用。如由于填料的移动，以及溶液中杂质引起磨损，膜就会磨薄以致丧失。这样，除非溶液含有 V^{+5} ，否则保护膜就不能恢复。

经过操作一段时间后， V^{+5} 与 V^{+4} 之间会建立起平衡，二者的比值大约为1。这种溶液有足够的 V^{+5} 以保证操作良好。但有几个工厂 $\frac{\text{V}^{+5}}{\text{V}^{+4}}$ 比值低到0.05，也能够很好地操作，运行几年也没有腐蚀。

II—D 停 车

1. 工厂停车时，在停工艺气后溶液还应继续循环几个小时，使其中 KHCO_3 含量降到一定程度，防止溶液冷却析出 KHCO_3 结晶。在此时期，吸收塔最好用不含 CO_2 的惰性气体保压。所必需的再生程度与溶液浓度以及大气温度有关。如溶液管线有足够的蒸汽伴管，可维持在结晶温度以上，也可不必再生。但在时间允许的条件下，仍推荐将溶液再生，以防造成 KHCO_3 结晶的麻烦。

2. 气体和溶液循环均停止以后，如溶液液位过高，可将再生塔底液位进行调节。

重新开车

假如工厂只停车几天且系统没有接触空气，重新开车可不必重新钝化。可能的话最好一直使碳酸钾溶液保持一定的循环。