

# 气相色谱分析系统在硫磺 Claus 装置上的应用

刘军华

(沧州渤海石化工程有限公司仪修分公司, 沧州, 061000)

**摘要** 根据酸性气特点设计取样及样品预处理系统, 保证气相色谱系统的长周期运行问题。

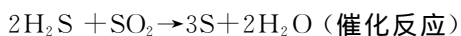
**关键词** Claus 法 气相色谱 预处理 柱系统

## 1 前言

硫磺装置使用的 Claus 法是为去除炼油生产过程中因脱硫而生成的硫化氢所用的方法之一。其原理是使硫化氢不完全燃烧, 再使生成的二氧化硫与硫化氢反应而生成硫磺。若空气与硫化氢混合比例适当, 可使所有的硫化氢变成硫磺和水, 从而解决其对大气的污染问题, 同时生产的硫磺产品可以作为其他化工生产的原料。

Claus 法过程控制的关键是及时准确地完成对酸性气中硫化氢含量、烃含量的准确测定, 以达到进入燃烧炉的空气完成部分燃烧反应。

化学反应式如下所示:



硫磺 Claus 装置酸气燃烧炉上的气相色谱, 用于分析不含氨酸性气中  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的组成及含量, 并输出给 DCS 组成比值控制系统, DCS 根据现场采集的温度、压力、流量等数据建立数学模型, 优化配风比, 形成自适应的配风调节系统, 以保证过程中  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  为 2:1, 使 Claus 反应转化率达到最高, 提高总硫回收转化率, 减少硫损失, 同时预防黑硫磺的产生, 对设备安全及装置稳定产生保护作用。

## 2 硫磺酸性气取样及预处理系统特点

### 2.1 取样及预处理系统的性质和功能

快速、准确、长期可靠并且稳定地分析工业过程的成分参数, 是过程分析的根本任务, 要求分析仪器能适应工业现场的各种恶劣环境以及工业样品的复杂性。但是分析仪器本身却对所分析样品的温度、压力、灰尘量、水分、腐蚀性等条件要求十分苛刻, 因此取样及预处理系统在整套分析系统中的地位非常

重要。

取样及预处理系统主要由取样装置、过滤装置、流量控制装置和其他辅助装置组成。

### 2.2 酸性气取样探头的设计及改进

硫磺酸性气的成分组成为:  $\text{H}_2\text{S} \geq 60\%$ 、 $\text{CO}_2 \leq 30\%$ 、 $\text{HC} \leq 4.5\%$ , 以及部分饱和水。因此取样系统必须满足耐酸腐蚀、易清洗、不易堵塞并负担初级预处理功能的条件。

沧洲分公司硫磺装置的酸性气探头起初简单地按照常规仪表测量气体的方式, 在工艺管道上部焊接了取样管嘴, 使用球阀将样品通过 1/4" 304 不锈钢管引到预处理箱。使用一个月后, 样品管堵塞, 更换样品管后又相继出现了预处理堵塞、带水、腐蚀泄漏等问题, 严重时甚至出现了色谱十二通阀与预分柱连接处 1/16" 管堵塞的现象, 分析仪器被迫停用。

根据现场应用后出现的问题分析, 取样探头作为前处理单元, 首先需要具有持续、独立进行酸性气初级气液分离、凝液自动沉降、排放, 且不会使样品气组分比例发生变化的功能, 以减轻下一级预处理系统的处理负担; 其次取样探头应充分考虑分离后的凝液安全处理, 避免污染环境; 另外强酸性凝液长期驻留取样探头内会造成腐蚀产生安全隐患; 最后取样探头应具备长周期运行的能力, 否则, 经常拆卸含高浓度硫化氢的管件会造成设备磨损继而增大硫化氢气体泄漏的概率, 降低了现场操作和维护人员的安全性。

根据上述要求, 借鉴乙烯裂解炉取样分析方法, 设计探头如图 1 所示。取样探头由探针、球阀、夹套式冷却过滤器三部分组成, 探针取样点重新选定在酸性气气液分离罐出口、酸性气燃烧炉入口的水平管道上, 为保证选取有代表性的样品, 探针插入到工艺管道中心处, 同时探针坡口背向流体流动方向, 以

减少管道中杂质的进入。球阀的使用是为了解决大修中对取样探头的整体性拆除清洗问题,便于维护人员更换过滤器芯。夹套式冷却过滤器吸收了乙烯裂解炉经典取样方法中涡旋冷却工艺样品、探头自动清洗的设计理念,向夹套中提供了由涡旋冷却系统发生的冷态净化风,经涡旋冷却的净化风调整到适当温度后,进入夹套与中心的工艺样品进行热交换,使工艺样品在脱出需要测量的组分后,不需要的重组份或水分在过滤器芯中冷凝聚集,在重力作用下自然回流到工艺管道中,既避免了重组份进入下一级预处理系统增加处理负担,同时又达到了自动清洗取样探头避免探头长期使用后被堵塞的目的。

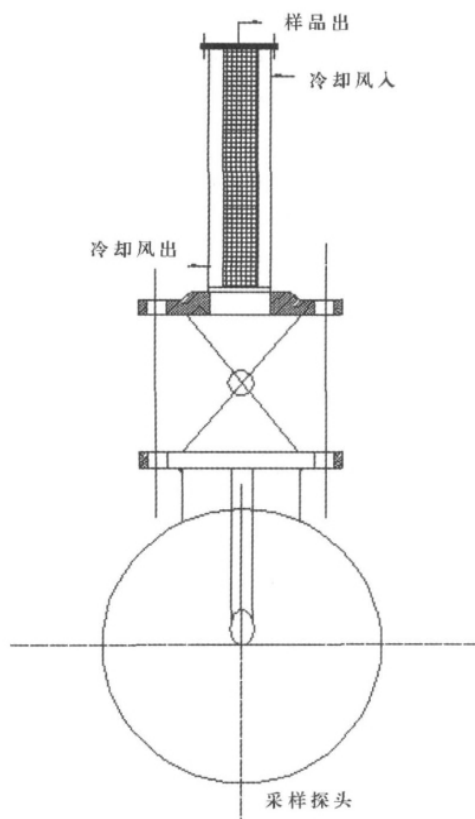


图1 采样探头

在使用此取样探头的过程中,应根据所分析组分中的最重组分确定涡旋冷却系统净化风出口冷却温度,避免所需分析组分的丢失。在冬季使用中,需根据环境温度以及取样探头的工作温度选择合适的伴热方式,如果伴热温度过高,仍然会发生全组份蒸发,导致二级预处理负担过重后水分及重组份进入到色谱柱中造成柱效降低甚至失效。

### 2.3 预处理系统的设计及改进

由于分析仪通常需要不含干扰组分的清洁、非腐蚀性的样品,在正常情况下,样品必须是在限定的温度、压力和流量范围之内。

在酸性气预处理系统中,取样探头为前处理单元,另外设计了预处理单元作为分析预处理系统中的主要处理单元。它的主要任务是对样品做进一步的处理和调节,如温度、压力、流量的调节,同时过滤、除尘、除锈、除湿,最终使样品达到分析仪器的要求。

在预处理系统设计时,针对样品气的组分构成,考虑到预防硫化氢气体与水分富集后形成强腐蚀性液体,以及冷凝后还会析出C4以上的重组份,并且由于工艺样品中不可避免地携带锈尘、杂质等情况,在预处理单元前,先将来自采样探管的样气在缓冲沉降罐内沉降分离液相组分,进一步降低预处理系统的后级处理负担,沉降后的液相组分汇集到排凝总管与预处理系统低位排凝汇合排至低位污水罐做无害化处理,如图2所示。

经过前处理单元和缓冲沉降罐的样品气进入预处理系统,先经过粗滤沉降罐做初级处理,将样品气中携带的颗粒度较大杂质以及少量凝液做进一步过滤、沉降、分离后,再经过磁选过滤器、陶瓷过滤器、纤维过滤器对样品的洁净度做深度处理,得到基本合乎分析仪要求的样品气,然后通过可视干燥罐监测预处理系统工作效果,将合格的样品气送入工业色谱进行分析,温度指示TI和压力指示PI用于监测样品温度与压力的变化以便于衡量环境温度和操作条件的变化对分析数据的影响。

## 3 色谱仪的柱系统气路分析特点

### 3.1 色谱仪的柱切技术及作用

在工业色谱仪中,用对组分有特定分离功能的单柱(反吹柱、预分柱、主分柱)和阀件组成一套系统,称为色谱柱系统。由程序控制器根据预先设定的程序来控制色谱柱系统的分离过程,实现对工艺样品的全分析或某些要求组分的分析,称为柱切技术。柱切技术的主要作用体现在缩短分析时间、保护主分柱、改善分离效果、改变组分流径上,以达到提高分析效率和分析精度的目的。

### 3.2 常见色谱柱系统的连接及动作原理

以兰州实华PGC9200色谱为例,采样阀V1是双六通气动旋转阀,它的工作压力为0.3Mpa。进

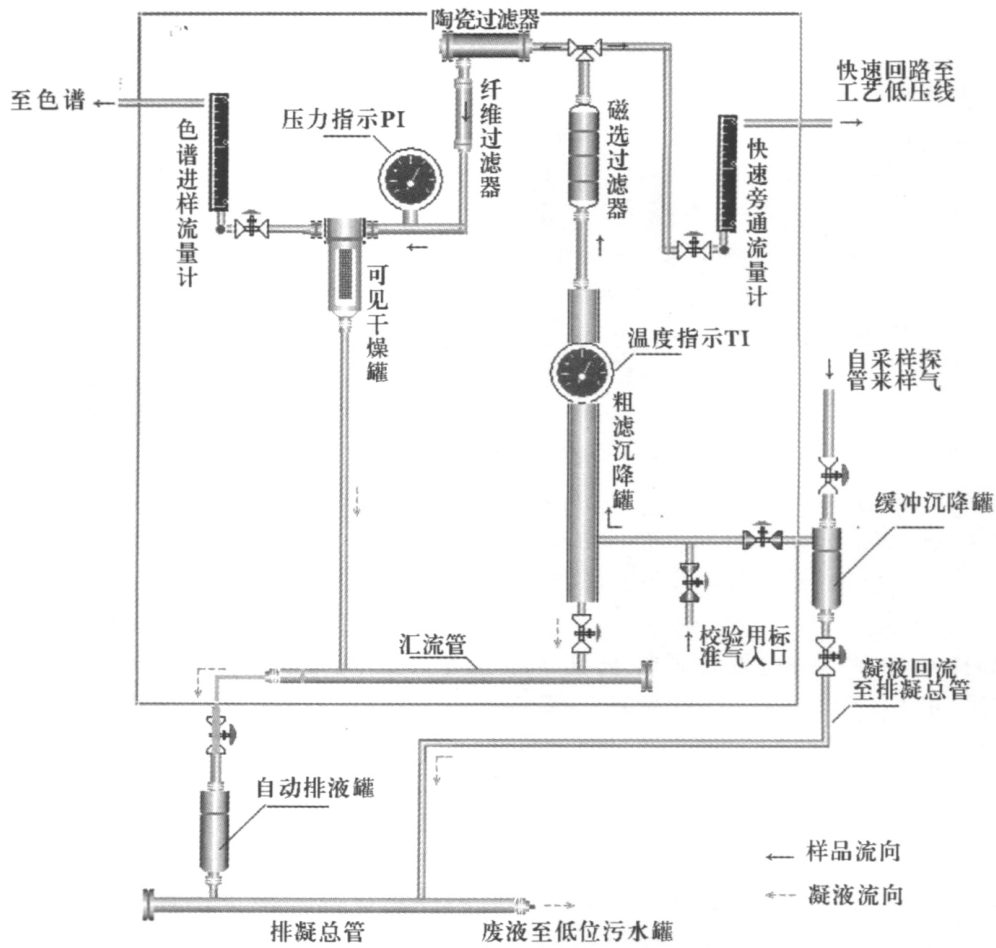


图2 预处理系统

样阀的阀座为不锈钢制作，它经压帽由销定位固定在阀外壳上，阀座上焊接有12根气体连接管，管子外径为1/16"。使用中阀瓣会根据阀工作状态的变

化产生60°的角位移，对应着进样阀的进样和分析两种工作状态。柱系统连接如图3所示。

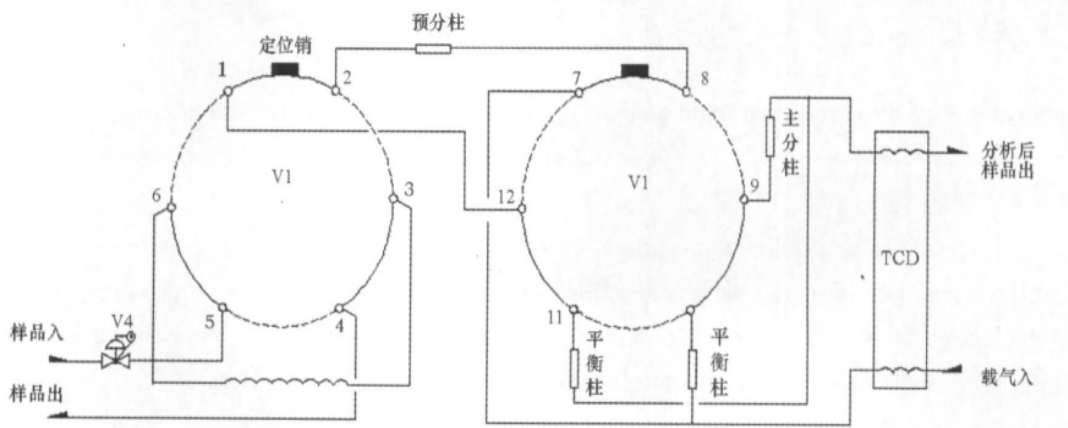


图3 色谱柱系统的连接

按照开走虚、关走实的原则,在 V1 关闭时,V4 打开将工艺样品引入定量管,将样品充分置换,载气 CAR H2 通过 TCD 参考臂对主分柱、预分柱、平衡柱进行吹扫;在 V4 关闭,V1 打开后,载气 CAR H2 通过参考臂自 V1-7 连通至 V1-12,然后顺序通过 V1-1→V1-6→V1-3→V1-2→预分柱→V1-8→V1-9→主分柱→TCD 测量臂→出口 VENT,将定量管里的工艺样品逐步分离、分析,最终在热导池测量臂的电压波动上体现出各个组分的浓度变化来。

在实际应用中,根据硫磺酸性气中含有较多的 C4<sup>+</sup> 重组份的情况,为延长主分柱使用寿命,一般选择在 C<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 组分流经预分柱后控制 V1 阀关闭,利用载气 CAR H2 反吹预分柱,将 C4<sup>+</sup> 组分通过平衡柱直接送入 TCD 测量臂进行检测,检测结果是 C4<sup>+</sup> 的混合峰浓度。

反吹时间的选择需要在手动进样时观察谱图分离情况,可以使用手动计量时间或通过计算载气流量流过预分柱的时间等两种方法得出。

### 3.3 色谱使用中的常见问题的解析与处理

(1) 基线好坏如何判断,若基线不好,可能会是什么原因引起的?

手动方式,调节放大倍数,基线漂移应不超过 50mv/h,无抖动现象为正常状态,否则不满足仪表工作条件。基线不好的原因可能由于检测器放大电路问题以及载气压力过高或过低等原因引起。

(2) 检测器是否有断丝,如何确定?

手动方式,放大倍数为 0 时,记录仪输出为最大,无论怎样调零都无济于事。用万用表测量桥压是否正常,测量信号输出是否有 1.5 以上的毫伏电

压。或者在仪表断电后,用万用表欧姆档直接测桥丝阻值与正常值是否相符,正常时一般 20 欧姆左右。

(3) 硫化氢含量测量值随时间呈波段性下滑趋势,其余组分测量值呈不规则大小变化,最终硫化氢含量显示 0%,检查预处理工作正常,进样、旁通流量正常,载气压力正常,流量偏低,是何原因?

如果硫化氢含量的指示持续有规则下滑,应高度怀疑载气不能携带定量管中的样品进入预分柱、主分柱;如果十二通阀没有堵塞,可以观察检测器出口是否有流量,尤其在各转换接头缩径处。

另外色谱柱内填料长期接触高含量硫化氢后,填料的物理性质变化也会引起柱子分离效能的逐步下降,导致各组分出峰时间的推迟,使开关门时间定义失效,积分成绩为零。

检查时应将 V1 阀在两种状态下都进行手动进样检查,同时观察谱图中组分是否变化,如果没有谱峰应怀疑为气路堵塞,如果有谱峰且比例正常,则漂移的可能性最大。

## 4 结束语

由于在硫磺装置上应用的气相色谱系统的运行好坏直接影响到产品质量和总硫回收率的提高,工艺上对其运行要求较高。沧州分公司对目前使用的气相色谱分析系统经两次适应性改造后,已经连续运行 5 年以上,基本实现了长周期、稳定、准确地运行。

收稿日期: 2011-01-06

**Applications of gas chromatographic analysis system on sulphur Claus apparatus.** Liu Junhua (*Instruments maintenance Subcompany, Cangzhou Bohai Petrochemical Engineering Co., Ltd., Cangzhou, 061000*)

The characteristics and online applications of gas chromatographic analysis system in the determination of sulfuric acid gas raw material are described. Properly selecting sampling and sample pretreatment systems according to the characteristics of the acid gas can solve the problem of long-term running of gas chromatographic analysis system in the determination of high concentration H<sub>2</sub>S.