

硫磺回收配套氨法脱硫技术方案的 比选探讨

徐春华*

(神华工程技术有限公司, 北京 100011)

摘要:介绍了满足污染物新排放标准的硫磺回收尾气处理技术及路线选择。以某新建煤化工项目为例,分别从工艺流程、主要设备及公用工程消耗等方面对 2 种氨法脱硫技术方案进行了论述,并从投资及运行费用上进行比较和分析。结果表明,外送硫酸铵溶液的氨法脱硫方案更具优势。

关键词:硫磺回收;氨法脱硫;方案比选

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)10-0178-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.039

Comparison and analysis on technical schemes for ammonia-route desulphurization matching with sulfur recovery

XU Chun-hua*

(Shenhua Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: Several sulfur recovery tail gas treatment technologies that can meet new emission standard are introduced. Based on a certain new coal to chemical project, two ammonia-route desulphurization schemes are reviewed from aspects of process flow, key equipment and utilities consumption, and compared and analyzed from investment cost and operation expense aspects. The results show that the ammonia-route desulfurization method that can produce ammonium sulfate solution has more advantages.

Key words: sulfur recovery; ammonia-route desulphurization; scheme selection

近年来我国煤化工行业取得了迅猛式发展,但与此同时也带来了一系列环保问题,首当其冲的就是生产过程中产生的大量含硫、含氮酸性废气带来的大气污染问题。尤其是随着日益突出的雾霾污染问题,国家对环保问题日渐关注,环保标准也不断升级。2015 年环保部发布工业污染物排放新标准^[1],针对硫磺回收装置的二氧化硫排放限值由 960 mg/m³ 调整到 400 mg/m³,特别排放区提高至 100 mg/m³,重点区域地方政府甚至开始执行 50 mg/m³ 的二氧化硫排放限值,未来可能提出更为严苛的环境保护要求及排放标准。目前常规的克劳斯法硫磺回收尾气已难以满足现行排放标准。因此,相关专利技术商和煤化工企业已着手研究酸性气深度脱硫技术开发工作,并考虑在新建或改扩建硫磺回收装置时应用。

本工作以某新建煤化工项目为例,通过调研,考虑采用满足新排放标准的氨法脱硫尾气处理技术路线,并从新建项目优化整合角度出发,进行 2 种氨法脱硫方案的技术比选。方案一,硫磺回收尾气焚烧

后直接将烟气(气相)送动力中心与锅炉烟气合并进入锅炉的氨吸收塔脱硫的方案;方案二,在硫磺回收界区设置一个独立的脱硫塔,将吸收后的副产硫酸铵溶液(液相)输送至全厂动力中心的硫酸铵成型车间。最后分别从流程配置、设备投入、公用工程消耗及投资运行费用等方面对 2 个方案进行比较和分析,从而选择最优方案。

1 硫磺回收尾气处理技术

在煤化工的生产工艺中,硫磺回收装置的主要任务是处理上游酸性气体脱除等装置来的含硫化氢酸性气体,对硫元素进行回收生产硫磺副产品,并使尾气达标排放。本新建煤化工项目拟采用克劳斯+尾气处理的硫磺回收工艺。其中能够满足新标准尾气二氧化硫排放指标要求的尾气处理技术主要有尾气还原 MDEA 吸收法、尾气氧化吸收法,氨法脱硫、碱法脱硫及低温甲醇洗工艺等。

1.1 尾气还原 MDEA 吸收工艺

该工艺是将克劳斯尾气进行加氢反应,将尾气

中的全部硫元素(SO_2 和单质S)转化成硫化氢,然后采用甲基二乙醇胺(MDEA)溶液进行吸收,吸收后的尾气经焚烧后排放大气,吸收的富溶剂使用蒸汽再生,将其中再生所得的硫化氢送往克劳斯段继续进行反应,贫溶剂返回循环使用,以尽可能地减少硫磺回收尾气经焚烧后排放到大气中二氧化硫的浓度。由于吸收溶剂的特性所限,二氧化硫排放浓度一般在 400 mg/m^3 ,不能满足当前排放低于 100 mg/m^3 的要求,因此还需进一步通过化学吸收(如高价铁溶液吸收法)以深度回收出塔尾气中的硫化氢^[2],或是增加碱洗、氨洗等处理工序,流程烦琐投资大,较不经济。

1.2 尾气氧化吸收法(Cansolv方案)

尾气氧化吸收法是可再生工艺,是将克劳斯尾气经焚烧后将尾气中的单质硫元素氧化成二氧化硫,然后采用特制的胺溶液进行吸收,吸收后的尾气直接排放大气,经吸收处理后的净化气中的总硫含量 $<100\text{ mg/m}^3$,总硫回收率高达99.9%,确保达到国家环境排放标准。吸收后的含二氧化硫富溶剂使用蒸汽汽提,使吸收反应逆转,将其中的二氧化硫解吸后送往克劳斯段继续进行反应,贫溶剂返回循环使用。该技术于2001年在北美成功商业化运行,主要应用在电厂烟气的脱硫,仅有2套处理克劳斯装置尾气的报道。原因是Cansolv工艺适宜于处理规模较大的工况,且一般应用于尾气中二氧化硫体积分数低于1%的工况,但克劳斯法硫磺回收尾气中的硫化物体积分数通常在1%~3%^[3]。

1.3 氨法脱硫工艺

氨法脱硫工艺作为一种成熟的烟气脱硫工艺,在锅炉烟气脱硫行业被广泛接受,并已有多个氨法脱硫装置应用于硫磺回收的尾气处理。如神华宁煤制油净化甲醇厂硫回收设计产能为20万t/a,制硫部分采用山东三维设计的二级克劳斯技术,后面尾气处理部分即采用洛阳天誉环保工程有限公司设计的氨法脱硫技术。

该工艺通常用氨水,烟气经焚烧后送至吸收塔,采用氨水吸收,使烟气中二氧化硫含量降低到 100 mg/m^3 以下经排气筒排放。吸收二氧化硫的过程是一个简单的酸碱中和反应,塔底循环泵管路上装有pH计,通过氨水调节阀调节进入脱硫塔的氨水流量控制pH。该方法能有效降低尾气中二氧化硫的浓度,吸收下来的硫元素以硫酸铵的形式存在于溶液中,经过浓缩后送往硫酸铵成型车间。副产硫酸铵作为脱硫副产品可以带来一定的经济效益,

符合“循环经济”的要求。同时,对于新建煤化工项目,硫磺回收的氨法脱硫工艺可以与动力中心锅炉氨法脱硫共用一套硫酸铵后处理系统,从而节省项目总体投资。

1.4 碱法脱硫工艺

碱法脱硫与氨法脱硫两者主要流程一致,区别是采用的吸收剂不一致,通常碱法脱硫采用的氢氧化钠溶液,产出的是硫酸钠和亚硫酸氢钠废水,增大了污水处理量,且亚硫酸氢钠有毒,暴露在空气中易生成二氧化硫,引起二次污染,煤化工酸性尾气处理不宜采用该技术。

1.5 低温甲醇洗工艺

低温甲醇洗技术是以甲醇有机溶剂为吸收剂,利用甲醇在低温下对硫化氢等酸性气溶解度大的物理特性,进而实现对硫化氢的选择性吸收,从而达到脱硫的目的^[4]。

2 尾气处理技术路线选择

尾气还原MDEA吸收方案需要增加3个塔及相应附属泵和换热器等设备,同时由于酸性气的返回,克劳斯段的设备尺寸较大,设备数量多投资大,运行费用高。而且由于溶剂的特性所限,尾气二氧化硫排放浓度一般在 400 mg/m^3 ,虽然此技术应用业绩众多,但已不能满足最新出台的二氧化硫排放低于 100 mg/m^3 的要求,因此还需进一步进行碱洗、氨洗等处理工序,流程烦琐,因此不推荐采用。尾气氧化吸收Cansolv方案同样需要增加3个塔及相应附属泵和换热器等设备,设备数量多,装置投资大,运行费用高,占地较大而且连续运行的业绩较少,因此不推荐采用。碱法脱硫产生硫酸钠废水,增大了污水处理、蒸发结晶的负担;而氨法脱硫仅有一个吸收塔,设备相对少,投资低,而运行业绩较多。因此对于本新建项目,推荐采用氨法脱硫方案,主要有以下优势:①以液氨或氨水为原料脱除尾气中的二氧化硫,将原先废气中的二氧化硫以硫酸铵的形式回收,并作为产品外卖,提高了硫回收率,实现企业脱硫效益最大化。经初步估算,本项目硫磺回收尾气脱硫年产副产40%硫酸铵溶液16239t,折纯6495t,按200元/t计算,副产品年销售收入约324.8万元。②流程短,工艺控制简单,总投资低,运行费用低。氨法脱硫的液气比不但比普通的湿式钙法低很多,而且也比国外的氨法低,极大地降低了循环泵的能耗和尾气系统的阻力,大大降低了项目的投资及运行费用。③氨法脱硫不新增二氧化碳、废水的排放,

无二次污染。④氨法脱硫投运及工程在建的业绩丰富,工艺流程经过优化,设备选型更加合理,防结垢防磨损措施得当,工程设计经验丰富。⑤本装置所在厂区的动力中心锅炉烟气脱硫同样采用氨法脱硫,设有硫酸铵成型车间,硫磺回收装置的硫酸铵成型可以依托于全厂,从而节省投资。

3 氨法脱硫配置方案技术经济比选

对于新建煤化工项目,从优化整合角度出发,采用氨法脱硫的技术路线对硫磺回收尾气进行处理,通常又有 2 种配置方案。方案一,硫磺回收尾气焚烧后直接将烟气(气相)送动力中心与锅炉烟气合并进入锅炉的氨吸收塔脱硫的方案;方案二,在硫磺回收界区设置一个独立的脱硫塔,将吸收后的副产硫酸铵溶液(液相)输送至全厂动力中心的硫酸铵成型车间。因此,本项目针对上述 2 个配置方案进行对比分析。

现以我国榆林地区某新建煤化工项目上一套 2.3 万 t/a 的硫磺回收及尾气处理装置为例,硫磺回收两级克劳斯尾气经焚烧后进入氨法脱硫的尾气组成及流量详见表 1。

表 1 硫磺回收克劳斯烟气参数

烟气组成	摩尔流量/($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	摩尔分数/%	烟气组成	摩尔流量/($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	摩尔分数/%
H_2S	4×10^{-6}	4×10^{-6}	O_2	12.319	2.60
SO_2	1.541	0.33	N_2	122.894	25.93
CO	0.258	0.05	Ar	1.525	0.32
H_2		0.00	H_2O	112.380	23.71
CO_2	223.055	47.06	合计	473.972	100.00

注:操作温度 310℃,操作压 10~15 kPa。

3.1 流程配置对比

首先对于方案一,硫磺回收尾气焚烧后直接将烟气(气相)送动力中心与锅炉烟气合并进入锅炉的氨吸收塔脱硫的方案。按照新建项目全厂总图,硫磺回收装置位于厂区西侧,动力中心区域西北方向,2 装置之间预估管道直线为 1 050 m,装置烟气正常流量为 10 617 m^3/h 。考虑到硫磺回收装置的烟气压力较低,为减小压降,控制烟气流速,因此管径取 DN600。另外烟气中二氧化硫体积分数较大(0.33%),同时含有大量水蒸汽(体积分数 23.71%),为了防止酸露点腐蚀,因此需对其进行强伴热,烟气管道需采用 2.5 MPa 饱和蒸汽等级进行伴热,伴热蒸汽耗量约 900 kg/h,管道具体设置如表 2 所示。

表 2 方案一烟气管道配置表

烟气管道	
管道长度/m	1100
管道直径/mm	DN600
管道材质	L245(直缝焊管),壁厚 10 mm
气体流速/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	20.2
管道压降/kPa	7.4
动力中心入口处压力要求/kPa	5
伴热管道	
管道长度/m	1100
管道直径/mm	DN20
管道材质	20#(无缝钢管),壁厚 4 mm
伴热管数/根	8
伴热蒸汽消耗量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	900
疏水阀个数	180

注:管道长度考虑热应力后的总长度。

对于方案二,在硫磺回收界区设置一个独立的脱硫塔进行氨法脱硫,硫磺回收焚烧烟气送入脱硫塔,经洗涤降温、吸收二氧化硫、除雾后的净烟气经排气筒排放。尾气中的二氧化硫被吸收,形成的亚硫酸铵溶液经氧化、浓缩得到一定浓度的硫酸铵溶液,送入动力中心脱硫系统生产副产品硫酸铵,工艺流程简单。

与方案一相比,流程配置上需新增一根液氨管线,流量 50 kg/h,同时需新增一根外送硫酸铵溶液(质量分数 40%)的管线,流量 500 kg/h。

同时对于本方案,系统管廊上硫酸铵浆液管道在冬季极端工况下为防止结晶和冻结需进行伴热,伴热方式建议采用低压蒸汽。因低压蒸汽较热水更容易获取,如采用热水对 1 km 的外管进行伴热,还需要设置同等长度的伴热水供水及回水总管,较不经济;采用低压蒸汽伴热不能使用玻璃钢管道,因为非金属材质管道难以耐受低压蒸汽的温度,会使玻璃钢管道强度下降并迅速老化,因此建议采用金属材料管道 316L。管道具体设置如表 3 所示。

表 3 方案二外送硫酸铵浆液管道配置表

液氨管道(进)	
管道总长度/m	1050
管道直径/mm	DN25
液体流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	53
液体流速/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.04
进硫回收压力要求/kPa	300
管道材质	20#(无缝钢管),壁厚 4.5 mm

续表

质量分数 40% 硫酸铵管道(出)	
管道总长度/m	1050
管道直径/mm	DN25
液体流量/(kg·h ⁻¹)	500
液体流速/(m·s ⁻¹)	0.3
动力中心入口处压力要求/kPa	1
管道材质	316L(无缝钢管),壁厚 3 mm
硫酸铵管道-伴热管道	
管道总长度/m	1050
管道直径/mm	DN20
伴热管数/根	1
伴热蒸汽消耗量/(kg·h ⁻¹)	仅冬季低温时伴热
疏水阀个数	25
管道材质	20 [#] (无缝钢管),壁厚 4 mm

3.2 主要设备对比

为达到 3 年一大修的要求,方案二硫磺回收装置尾气洗涤部分同制硫部分一样设置 2 套,其中脱硫塔、循环槽及循环泵等相关设备为 2 套,检修槽共用 1 套。对于本方案,由于氧化风用量较小(约 285 m³/h),因此无需设置独立的氧化风机,采用全厂压缩空气即可。装置拟采用 99.6% 液氨作吸收剂,为便于业主集中管理,本方案脱硫装置内不设液氨储罐,液氨来自现有公用工程液氨储罐,由管道送入脱硫界区。液氨可以直接加入脱硫系统,无需配制成氨水。方案二较方案一增加的主要设备详见表 4。

表 4 方案二主要设备表

设备名称	数量	设备名称	数量
吸收塔	2	三级循环槽	2
循环槽	2	工艺水泵	2
一级循环泵	10	检修槽	1
二级循环泵	4	检修泵	1
三级循环泵	2		

3.3 主要公用工程消耗对比

考虑到硫磺回收装置与动力中心距离较远,因此硫磺回收装置尾气需要升压操作,否则难以满足动力中心烟气入口压力的要求。经初步估算制硫鼓风机及尾气鼓风机需增加电耗 45 kW,同时中压蒸汽消耗量为 900 kg/h。对于方案二硫酸铵溶液,输送压力要求低,因此不需独立设置输送泵,同时硫酸铵管线只在冬季极端工况下为防止结晶和冻结而做防冻伴热,蒸汽为间断消耗,且消耗量极少,因此外送的操作运行费用基本为零,装置主要消耗为循环

泵的电耗和氧化用压缩空气的消耗。2 个方案主要公用工程消耗对比见表 5。

表 5 主要公用工程消耗对比

	方案一	方案二
中压蒸气/(t·h ⁻¹)	0.9	—
电耗/kW	45	112.3
压缩空气/(m ³ ·h ⁻¹)	—	285

3.4 投资及运行费用对比

对于方案一,流程简单,无需额外设备投资,仅是管道设备安装及相应管廊安装投资费用。从后期运行角度,经初步估算制硫鼓风机及尾气鼓风机需增加电耗 45 kW,同时中压蒸汽消耗量为 900 kg/h,按电费 0.49 元/kWh,中压蒸汽 100 元/t 计算,年运行费用约为 89.64 万元。

对于方案二,在硫磺回收装置独立设置氨法脱硫,除额外增加设备投资外,还需新增一根液氨管线及外送硫酸铵溶液管线,设备投资远高于方案一。从后期运行角度,经初步估算循环泵的电耗 112.3 kW,氧化用压缩空气的消耗 285 m³/h,按电费 0.49 元/kWh,压缩空气单价 0.2 元计算,年运行费用约为 89.62 万元。与方案一运行费用相当。

4 结论及建议

通过以上对比分析,尽管方案一设备较少、投资较省,但从工艺风险、管道安装等方面考虑,此方案存在以下不利因素:①硫磺回收烟气中的二氧化硫浓度相对于锅炉烟气中的二氧化硫浓度要高许多,送入动力中心会在一定程度上提高锅炉氨法脱硫的负荷,增加消耗。②硫磺回收尾气焚烧炉处理的是含硫化氢的尾气,正常操作时焚烧后烟气中硫化氢保证小于 5×10^{-6} ,一旦硫磺回收装置出现操作波动,尾气焚烧未能及时调整配风及配燃料气,可能会导致焚烧后烟气中残余硫化氢量升高,很有可能突破氨法脱硫塔入口要求硫磺回收装置烟气中硫化氢应小于 10×10^{-6} 的要求,硫化氢和二氧化硫容易发生反应生成单质硫,长时间运行及积累可能导致管道甚至是动力中心锅炉脱硫塔的堵塞,进而影响全厂的运行,后果较严重。③硫磺回收烟气中的二氧化硫浓度高,相应酸露点也较高,必须要保证温度在 210℃ 以上,因此需采用中压蒸汽进行强伴热,即便如此,该管道运输距离长,疏水阀数量多,一旦出现问题会局部产生冷点,或者装置开停车阶段温度不

(下转第 185 页)

7 投资及主要经济指标

本工程总投资约为580万元,污水处理厂升级改造后总装机容量53.8 kW,运行功率31.5 kW,日耗电量756.6 kWh;以本地区电费0.8元/kWh计算,日运行电费为605元,吨水电费为2.89元。废水处理站每日投加药剂PAC、PAM,消泡剂、消毒剂,吨水药剂费为0.71元;污水处理厂提标升级改造后,日常运行吨水处理费为3.60元。

8 结语

(1)采用“混凝-厌氧-水解酸化-两级接触氧化-MBR”工艺处理精细化工企业综合废水是可行的,该处理工艺成熟稳定,耐抗冲击负荷,运行维护成本低,员工易上手操作。

(2)精细化工废水来源多样,有些废水具有特征污染因子复杂、同时还具备生物抑制性等特点,仅仅采用单一的、传统的生化处理方法有时无法对其完全处理,只有将物化处理和生化处理相结合才能有效对精细化工废水进行处理,如有必要还需要将特定精细化工废水进行分质、分类处理,才能保证处理效果。

参考文献

[1] 武桂玲.精细化工行业现状及发展趋势[J].中国化工贸易,

2012,(6):328-328.

- [2] 王家彩,臧雪松,崔胜霞.精细化工厂污水处理扩容改造工程实例[J].环境科技,2013,26(5):34-36.
- [3] 李发站,吕锡武,叶友胜,等.难降解废水的可生化性探讨[J].工业水处理,2005,25(5):65-68.
- [4] 包焕忠,曹国强,王丽.生物强化法处理精细化工污水[J].石油化工安全环保技术,2009,25(3):56-57.
- [5] 杨祝平,郭淑琴.利用两级氧化工艺处理生物精细化工污水[J].水工业市场,2009,(1/2):78-81.
- [6] Xu J.Study on anaerobic-aerobic biodegradable treatment of aniline wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011,5(9):2075-2081.
- [7] 冯津津,李晓红,曾萍,等.采用水解酸化-复合好氧处理制药工业废水的工艺评价[J].环境工程学报,2015,9(3):1043-1048.
- [8] Zhang X Peng.Study on anaerobic-aerobic treatment of automobile degreased wastewater[J].Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010,4(5):1125-1128.
- [9] 温飞.折流厌氧-好氧组合处理畜禽养殖废水现场试验研究[D].杭州:浙江工业大学,2017.
- [10] 程永伟,武彦生,高雄,等.A/O+MBR组合工艺处理方便面厂生产废水[J].中国给水排水,2018,(2):103-106.
- [11] 罗国兰.水解酸化+A/O+MBR工艺处理己内酰胺废水的工程实践[J].建材与装饰,2013,(38):81-82.
- [12] 黄辉,陈耀楠,杨文澜,等.水解酸化-A2/O-MBR工艺处理肉类加工废水[J].中国给水排水,2013,29(4):80-82. ■

(上接第181页)

足、吹扫不彻底等,管道都会有发生腐蚀的风险,根据目前工程实际运行情况来说,这一问题在实际运行中很难避免,因此相应的管道维护工作会很烦杂并且费用也会较高。同时为了维持这一温度,每小时所耗中压蒸汽量也较大,操作费用也较高。④本项目装置众多,装置与装置间物料输送频繁,管廊空间紧张,如需要铺设一根DN600的热烟气管,为解决热应力问题将给管道设计带来难度,同时也会相应带来管廊投资的增加。⑤中压蒸汽伴热后凝结水如果回收,回收点烦多,并且不集中,同时还需设置大量凝水回收设施;如果凝结水不回收直接排放至净下水系统,则管廊沿途地沟会冒蒸汽,影响企业整体生产形象。

综上对比分析,方案一和方案二的运行费用基本无差别,方案二的投资明显高于方案一,单纯从投资角度考虑,方案一送烟气更有优势,但方案二送溶液的装置独立操作性强,后续设计难度低,也不会产

生如前所述方案一的各种不利因素。硫酸铵溶液直接送往的是硫酸铵结晶成型系统,即便硫磺回收装置操作产生波动,硫酸铵溶液中带有微量的硫化氢或硫元素也不会对动力中心锅炉氨法脱硫产生影响,从而无需担心全厂的运行状态受到硫磺回收装置的干扰。另外也不存在担心烟气管道露点腐蚀的问题。因此,从装置的可靠性、可维护性及全厂的运行稳定性上考虑,建议采用方案二,在硫磺回收装置设置独立的氨法脱硫系统,外送硫酸铵溶液。

参考文献

- [1] 韩科,刘春辉.新排放标准下的硫磺回收尾气处理技术选择[J].现代化工,2017,37(9):159-163.
- [2] 周丹黎,张翔.煤化工酸性气脱硫技术的对比分析研究[J].化学工程,2017,45(7):69-73.
- [3] 陈庚良.硫磺回收尾气处理工艺的技术发展动向[J].天然气与石油,2016,34(3):35-39.
- [4] 赵代胜.煤化工 Claus 尾气循环处理技术方案探讨[J].现代化工,2016,36(11):150-155. ■