

# 非常规分流硫磺回收模拟及技改优化

叶世贵\*, 曹文全, 李治鹏, 朱超

(中石化广元天然气净化有限公司, 四川 广元 628400)

**摘要:**通过使用 HYSYS 建立非常规分流硫磺回收及尾气处理模型, 并通过模拟数据与工业数据对比, 验证模型的可靠性。最后, 利用 HYSYS 对硫磺回收装置液硫池废气流程改造进行模拟优化, 提出了废气引入点与分流提温的优化建议, 为硫磺回收装置液硫池废气技改提供了一些新思路。

**关键词:**非常规; 分流法; 硫磺回收; 废气改造; HYSYS

中图分类号: TE4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0211-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.042

## Simulation of unconventional split-flow Claus sulfur recovery process and optimization of technical transformation

YE Shi-gui\*, CAO Wen-quan, LI Zhi-peng, ZHU Chao

(Sinopec Guangyuan Natural Gas Purification Co., Ltd., Guangyuan 628400, China)

**Abstract:** Models for unconventional split-flow Claus sulfur recovery and tail gas treatment process are established by means of HYSYS, and the reliability of the models is verified by comparing simulation data with industrial data. Finally, HYSYS is used to simulate and optimize the waste gas transformation of liquid sulfur pool in sulfur recovery unit, and the optimization suggestions for waste gas inlet point and split-flow temperature-lifting are put forward, which provides some new ideas for technical transformation of waste gas from liquid sulfur pool of sulfur recovery unit.

**Key words:** unconventional; split-flow method; sulfur recovery; waste gas transformation; HYSYS

克劳斯硫磺回收工艺根据酸气  $H_2S$  含量的不同分别使用直流感或分流法。在满足克劳斯反应炉火焰稳定要求及耐火材料耐温要求条件下, 直流感  $H_2S$  摩尔分数下限为 55%, 常规分流法  $H_2S$  摩尔分数下限为 30%, 酸气入炉比例为 1/3。当  $H_2S$  摩尔分数为 30%~55% 时, 需采用非常规分流<sup>[1]</sup>, 即酸气入炉比例大于 1/3。

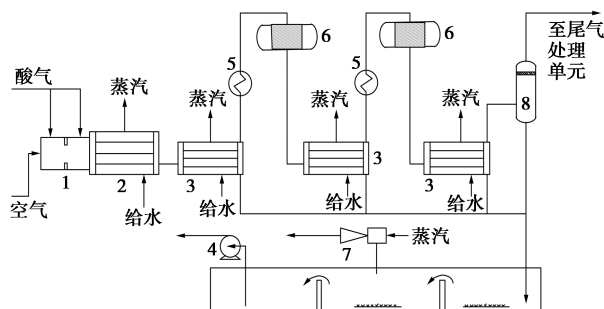
某净化厂工业原料天然气进料中  $H_2S$  摩尔分数 5.55%,  $CO_2$  摩尔分数 6.57%, 采用复合脱硫溶剂再生出来酸气  $H_2S$  摩尔分数为 41%~48%<sup>[2]</sup>。硫磺回收装置采用常规克劳斯非常规硫磺回收工艺, 尾气处理单元采用尾气还原吸收焚烧工艺。

## 1 非常规分流硫磺回收工艺

### 1.1 工艺流程

经分液后的再生酸气通过分流调节, 一部分进入克劳斯炉一区与空气部分燃烧并维持一区温度 1 060℃, 其余酸气进入克劳斯炉二区与一区高温过程气混合并继续进行高温制硫反应。克劳斯炉出口高温过程气取热后, 经三级硫冷器+两级催化转化反应器+一级液硫捕集器后进入尾气处理单元。其中克劳斯炉炉膛硫转化率为 65%~68%, 硫磺装置

单程总硫回收率可达 96%, 装置总硫回收率在 99.95% 以上。来自各级硫冷器的液硫在硫池中采用循环鼓泡脱气工艺将液硫中的  $H_2S$  脱除至 10 mg/kg 以下, 液硫池废气由喷射器送入尾气焚烧炉, 流程简图如图 1 所示。



1—克劳斯炉; 2—废热锅炉; 3—硫冷器; 4—液硫泵;  
5—加热器; 6—反应器; 7—喷射器; 8—捕集器

图 1 非常规分流硫磺回收工艺流程简图

### 1.2 工艺模拟及结果探讨

酸气组成如表 1 所示, 酸性气流量 15 000  $m^3/h$

表 1 酸性气组成

组分	$H_2O$	$CO_2$	$H_2S$	$CH_4$	$COS$
摩尔分数/%	4.28	50.64	44.61	0.31	0.16

收稿日期: 2020-03-21; 修回日期: 2021-01-07

作者简介: 叶世贵(1987-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为高含硫天然气净化、硫磺回收技术, 通讯联系人, 1181150155@qq.com。

(20℃, 101.325 kPa, 下同), 温度 42℃, 压力 175 kPa, 一区酸气分流比例 0.67。采用 HYSYS 对某净化厂非

常规分流硫磺回收工艺进行模拟, 如图 2 所示。并将模拟结果与工业值进行对比, 如表 2、表 3 所示。

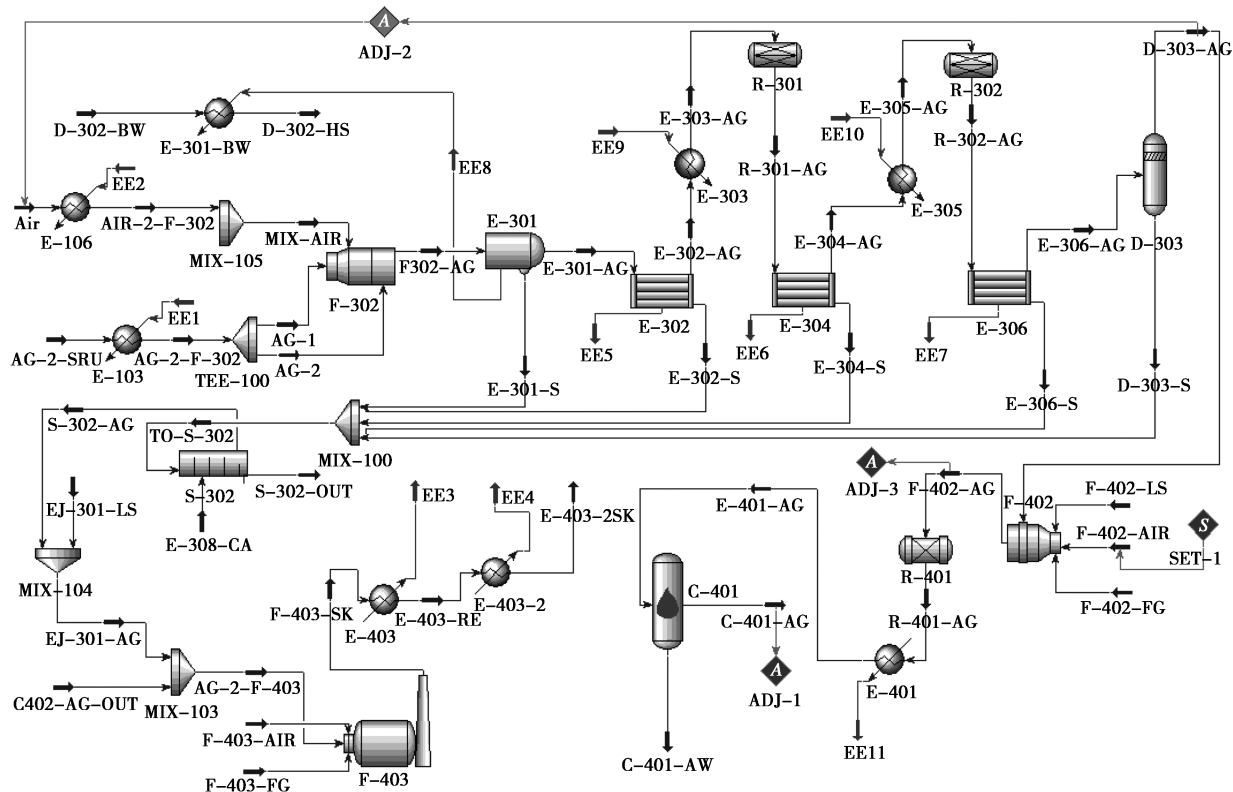


图 2 非常规分流硫磺回收工艺模拟

表 2 硫磺回收单元温度与摩尔组成对比

位置	项目	工业值	模拟值	偏差
反应炉	一区温度/℃	1097	1128	31
	二区温度/℃	912	909	-3
余锅出口	H <sub>2</sub> S/%	5.324	5.378	0.054
	SO <sub>2</sub> /%	2.827	2.845	0.018
	COS/%	0.317	0.317	0.000
	CS <sub>2</sub> /%	0.113	0.112	-0.001
	一反出口	H <sub>2</sub> S/%	1.877	1.906
二反出口	SO <sub>2</sub> /%	0.939	0.946	0.007
	COS/%	0.088	0.089	0.001
	CS <sub>2</sub> /%	0.063	0.064	0.001
	H <sub>2</sub> S/%	0.634	0.649	0.015
	SO <sub>2</sub> /%	0.317	0.320	0.003
	COS/%	0.089	0.091	0.002
	CS <sub>2</sub> /%	0.064	0.065	0.001

表 3 尾气处理单元温度与摩尔组成对比

位置	项目	工业值	模拟值	偏差
加氢炉出口	温度/℃	281.2	286	4.80
	H <sub>2</sub> S/%	0.578	0.591	0.013
	SO <sub>2</sub> /%	0.289	0.292	0.003
	COS/%	0.081	0.082	0.001
	CS <sub>2</sub> /%	0.058	0.059	0.001
	H <sub>2</sub> /%	1.110	1.087	-0.023
	CO/%	1.545	1.597	0.052
加氢反应器出口	温度/℃	318.2	322.5	4.300
	H <sub>2</sub> S/%	1.225	1.134	-0.091
	SO <sub>2</sub> /%	0.000	0.000	0.000
	COS/%	0.003	0.004	0.001
	CS <sub>2</sub> /%	0.000	0.000	0.000
	H <sub>2</sub> /%	1.580	1.703	0.123
	CO/%	0.053	0.062	0.009

通过表 2 和表 3 比较可以看出, 所建立的非常规分流硫磺回收工艺模型能够正确反映该净化厂硫磺回收及尾气处理工艺过程的特性, 可用于指导生产改造, 进而提高硫磺装置的生产运行水平。

## 2 液硫池废气流程改造分析

该净化厂液硫池废气经喷射器送入尾气焚烧炉, 通过分析计算, 在液硫脱气时液硫池废气中所带

的硫化物燃烧生成  $\text{SO}_2$ , 将造成装置  $\text{SO}_2$  排放浓度增加  $100 \sim 200 \text{ mg/m}^3$  [3]。要降低  $\text{SO}_2$  排放浓度, 势必回收处理该股液硫池废气中的硫 [4-7]。

### 2.1 方案一:液硫池废气引入克劳斯炉酸气线

在现有工艺条件下, 通过中压蒸汽喷射器将液硫池废气引至克劳斯炉酸气线上。由于液硫池废气主要成分为水蒸汽及空气, 在保持液硫捕集器出口  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  比值为 2 的情况下, 经 HYSYS 计算喷射蒸汽用量为  $900 \text{ kg/h}$  时, 克劳斯炉炉膛温度将降低  $36^\circ\text{C}$ , 炉膛回收率降低 2.69%, 单程总硫回收率降低 0.49%。

### 2.2 方案二:液硫池废气引入克劳斯炉空气线

在现有工艺条件下, 通过中压蒸汽喷射器将液硫池废气引至克劳斯炉空气线上。由于液硫池废气主要成分为水蒸汽及空气, 在保持液硫捕集器出口  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  比值为 2 的情况下, 经 HYSYS 计算喷射蒸汽用量为  $900 \text{ kg/h}$  时, 克劳斯炉炉膛温度将降低  $33^\circ\text{C}$ , 炉膛回收率降低 2.63%, 单程总硫回收率降低 0.50%。

### 2.3 方案三:液硫池废气引入加氢炉过程气入口线

在现有工艺条件下, 通过中压蒸汽喷射器将液硫池废气引至加氢炉过程气入口线上, 计算结果如表 4 所示。

表 4 液硫池废气引入加氢炉过程气入口线结果对比

项目	引入前	工况 1	工况 2	工况 3
鼓泡气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	—	806	806	336
燃烧空气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	2244	2628	1456	1814
燃料气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	319	452	319	258
加氢反应器入口温度/ $^\circ\text{C}$	286	286	210	257
加氢反应器出口温度/ $^\circ\text{C}$	322	387	322	322
急冷塔氢摩尔分数/%	2.10	2.10	2.10	1.30

从表 4 可以看到, 工况 1 鼓泡空气用量  $806 \text{ m}^3/\text{h}$ , 维持反应器入口温度及氢含量不变, 反应器出口温度将上涨至  $387.4^\circ\text{C}$ , 超出了加氢催化剂的适用范围。工况 2 鼓泡空气用量  $806 \text{ m}^3/\text{h}$ , 让加氢炉配风降至  $1456 \text{ m}^3/\text{h}$ , 可维持反应器出口温度为  $322^\circ\text{C}$  及急冷塔出口氢含量不变, 但此时反应器入口温度仅  $210^\circ\text{C}$ , 催化剂有积硫风险。工况 3 降低鼓泡空气用量至  $336 \text{ m}^3/\text{h}$ , 等比例降低燃烧空气至  $1814 \text{ m}^3/\text{h}$ , 燃料气至  $258 \text{ m}^3/\text{h}$ , 可维持反应器进出口温度在可接受范围, 但氢含量略有降低, 装置抗波动性能降低。

### 2.4 方案四:液硫池废气引入加氢炉过程气出口线

在现有工艺条件下, 通过中压蒸汽喷射器将液硫池废气引至加氢炉过程气出口线上, 计算结果如表 5 所示。

表 5 液硫池废气引入加氢炉过程气出口线结果对比

项目	引入前	工况 4	工况 5	工况 6
鼓泡气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	—	806	806	336
燃烧空气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	2244	2244	1456	1814
燃料气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	319	319	319	258
加氢反应器入口温度/ $^\circ\text{C}$	286	286	210	260
加氢反应器出口温度/ $^\circ\text{C}$	322	385.6	322	322
急冷塔氢摩尔分数/%	2.10	0.80	2.10	1.30

从表 5 可以看到, 工况 4 鼓泡空气用量  $806 \text{ m}^3/\text{h}$ , 保持加氢炉配风不变, 加氢反应器出口温度将上涨至  $385.6^\circ\text{C}$ , 同时氢摩尔分数降低至 0.8%, 均超出了加氢催化剂的适用范围。工况 5 鼓泡空气用量  $806 \text{ m}^3/\text{h}$ , 加氢炉配风降至  $1456 \text{ m}^3/\text{h}$ , 可维持加氢反应器出口温度为  $322^\circ\text{C}$  不变, 但此时加氢反应器入口温度仅  $210^\circ\text{C}$ , 催化剂有积硫风险。同时可以看到工况 5 加氢炉配风比为 4.6, 加氢炉严重欠氧不稳定燃烧将造成催化剂严重积碳。工况 6 降低鼓泡空气至  $336 \text{ m}^3/\text{h}$ , 等比例降低燃烧空气至  $1814 \text{ m}^3/\text{h}$ , 燃料气  $257 \text{ m}^3/\text{h}$ , 可维持反应器进出口温度在可接受范围, 但氢摩尔分数略有降低, 装置抗波动性能降低。

### 2.5 改造方案讨论

在液硫池废气引入硫磺反应炉的 2 个方案中, 均会造成克劳斯炉炉膛温度的降低, 需通过预热改造或分流调控来弥补温度的损失。不论进行预热改造与否, 引入酸气管线的改造成本最高, 同时运行过程中的腐蚀泄漏风险最大, 若液硫池废气要引入硫磺反应炉应选择从空气线引入。

由于加氢炉既提供氢源也提供热源, 在液硫池废气引入加氢系统的 2 个方案中, 因空气的引入均打破了系统原有的平衡, 将造成加氢催化剂床层的温度升高或者氢含量降低。为保证正常生产均需降低鼓泡空气用量或者引入惰性气体鼓泡方可维持加氢系统的正常运行。由于水蒸汽及空气的引入对现有催化剂的性能提出的挑战, 建议更换低温耐氧高水蒸汽热稳定性的加氢催化剂 [3]。就整体而言, 液硫池废气引入加氢系统将对系统造成较大冲击, 且装置抗波动性能降低, 在改造中建议将液硫池废气引入克劳斯炉空气线上。

### 3 液硫池废气引入克劳斯炉炉温提升优化分析

前面已经分析了液硫池废气引入克劳斯炉将造成克劳斯炉炉膛温度降低,各段转化率降低。为此需采取措施对该影响进行消减,常规的方式是对入炉空气进行预热,而对于非常规分流硫磺回收工艺还可采取分流比例调节来提高炉温。

#### 3.1 预热空气提升炉温

模拟计算使用 950 kg/h 的高压蒸汽预热空气温度至 172℃,可以使炉膛温度恢复至引入液硫池废气之前的水平。同时,炉膛转化率较未预热前提升 0.89%,单程总硫回收率较未预热前提升 0.04%,余锅蒸汽产量提升 800 kg/h。

#### 3.2 分流比例调节提升炉温

模拟计算酸气一区分流比例由 0.677 降低至 0.636 后,可以使炉膛一区温度恢复至引入液硫池废气之前的水平,其余参数均保持在引入液硫池废气之后的水平。考虑到酸性气中 H<sub>2</sub>S 浓度变化的影响,在引入废气后为保证克劳斯炉正常运行,经模拟计算,通过分流调节其可接受的酸气 H<sub>2</sub>S 摩尔分数可扩展至 21%~93%。

#### 3.3 结果探讨

克劳斯炉温提升的 2 种方式中,预热空气方式需要增加额外的设备投资<sup>[8]</sup>,同时能耗较之前有所提高<sup>[9-11]</sup>。分流比例调节方式虽然牺牲了部分转化率,但可在不增加设备投资及能耗消耗的条件下灵活实现炉温的调节,可视为最经济的一种技改方式。酸气浓度与分流比例变化对炉温的影响见表 6。

表 6 酸气浓度与分流比例变化对炉温的影响

项目	废气引入前		废气引入后					
	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5	工况 6	工况 7	工况 8
H <sub>2</sub> S 摩尔 分数/%	18.00	93.00	44.65	40.00	30.00	25.00	21.00	20.00
分流比例	0.34	1.00	0.67	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
炉膛温度/ ℃	970	1310	1095	1380	1219	1109	1000	970

### 4 结语

通过对某净化厂非常规分流硫磺回收工艺的模拟和技改分析,可以得出以下结论及建议。

(1)液硫池废气引入具有在线炉的加氢系统,会破坏加氢系统原有平衡,降低装置抗波动性能。若该股废气需要引入加氢系统,需要对加氢催化剂性能、加氢炉配风或液硫池鼓泡气进行调整,引入点建议设置在加氢炉入口。

(2)液硫池废气引入硫磺反应炉将造成炉温及转化率的降低,可通过空气预热或者分流比例调节来降低废气引入带来的不利影响,其中分流调节是所有技改方式中最经济的一种方式。

#### 参考文献

- [1] 龚建华,朱利凯.克劳斯法制硫工艺中燃烧反应炉的温度调控[J].石油与天然气化工,2003,32(1):22-25.
- [2] 曹文全,韩晓兰,周家伟,等.常规克劳斯非常规分流法硫磺回收工艺在天然气净化厂的应用[J].石油与天然气化工,2016,45(5):11-16.
- [3] 杨凤英,赵兰龙,陈少锋,等.硫磺回收装置尾气排放超标解决方案[J].现代化工,2008,28(4):71-73.
- [4] 刘爱华,刘剑利,刘增让,等.1S-DeGAS 降低硫磺装置烟气 SO<sub>2</sub> 排放成套技术工业应用[J].齐鲁石油化工,2016,44(3):167-171.
- [5] 王开岳,王红梅.试论 H<sub>2</sub>S 浓度为 15%-50% 的酸气制硫方法[J].天然气工业,1990,10(6):67-72.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 赵日峰.硫磺回收技术进展与应用[M].北京:中国石化出版社,2018.
- [9] 孙兰义.过程模拟实训-ASPEN HYSYS 教程[M].北京:中国石化出版社,2018.
- [10] 陈康良.天然气处理与加工工艺原理及技术进展[M].北京:石油工业出版社,2010.
- [11] 张燃.天然气脱硫装置工艺模拟及优化工业技术研究[D].成都:西南石油大学,2006.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。