

低温甲醇洗联合处理硫回收克劳斯尾气的应用

余化*, 王照成, 李繁荣, 郑李斌

(中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要:为满足高硫回收率和 SO₂ 高标准排放要求,对原有三级克劳斯+尾气焚烧工艺方案进行优化,提出采用低温甲醇洗联合处理克劳斯尾气的优化方案,从低温甲醇洗系统中抽取少量富碳甲醇对克劳斯尾气进行洗涤,达到低硫排放目的。对优化方案的工艺流程、技术特点、公用工程消耗进行了阐述,为硫回收装置的 SO₂ 高标准排放工艺设计提供了参考依据。

关键词:克劳斯硫回收;尾气处理;低温甲醇洗;硫回收率;排放标准

中图分类号:TQ110.9;TQ125.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0252-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.043

Application of processing SRU Claus tail gas by Rectisol process

YU Hua*, WANG Zhao-cheng, LI Fan-rong, ZHENG Li-bin

(Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: To meet the requirements in high sulfur recovery rate and high-standard SO₂ discharge, the original three-stage Claus+tail gas incineration process is optimized. A proposal process is put forward, which uses a Rectisol process in conjunction with the treatment of Claus tail gas. A small amount of carbon dioxide-rich methanol is extracted from Rectisol system to treat with Claus tail gas, achieving the goal of low sulfur emission. The process flow, technical characteristics, and utility consumption of the optimized process scheme is expounded. This work provides a reference for the design of high-standard SO₂ discharge processes for sulfur recovery unit (SRU).

Key words: Claus sulfur recovery; tail gas treatment; Rectisol; sulfur recovery rate; discharge standard

二氧化硫(SO₂)是最主要的空气污染物之一,SO₂及其形成的二次污染物会引起人体呼吸系统疾病、心血管系统疾病,也会导致酸雨、雾霾等环境问题,2006年全国SO₂年排放量达到峰值的近2600万t。2013年,党中央、国务院审议通过了《大气污染防治行动计划》;国家生态环境部2015年5月发布了《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571)等标准,规定国内一般地区工厂硫回收装置排放尾气中SO₂浓度限值为400 mg/m³,特别地区的排放限值为100 mg/m³。新规中SO₂排放限值远低于《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)规定的960 mg/m³。新规要求新建企业于2015年7月1日起,现有企业于2017年7月1日起执行此标准^[1]。

环保新规实施后,相关生产企业、工程公司关注于硫回收工艺及其尾气处理的技术升级,做了很多的研究、优化与实践^[2-7]。环保部数据显示,2013—2022年,10年间全国SO₂排放量由2000多万t下

降到300万t左右,下降了85%,这说明新规实施后各企业采用的硫回收及尾气处理新技术是行之有效的。

煤化工行业的硫主要来自原料煤,经煤气化后主要转化为H₂S进入粗煤气,再经低温甲醇洗装置脱除并浓缩后得到富H₂S酸气,其H₂S含量通常不低于体积分数25%,可用于回收生产硫磺或者浓硫酸,脱硫后的尾气达标排放。然而受日益严苛的环保标准限制,可以预见未来SO₂允许排放浓度将进一步降低,这对硫回收克劳斯尾气处理技术提出了更高的要求。传统克劳斯+尾气处理技术或流程复杂,或投资极大提高,且难以满足SO₂高标准排放(小于50 mg/m³)要求。本文中以目前煤化工行业应用较多的回收硫磺的克劳斯工艺为基础,探讨进一步降低SO₂排放量的尾气处理方案,为煤化工项目SO₂高标准排放工艺设计提供参考借鉴。

1 技术要求

某煤化工项目正常生产时产生的酸气量约

5 500 kg/h,其中含 H_2S 体积分数约 50.3%。用户要求回收酸气中的硫生产硫磺,且硫的回收率大于 99.9%,同时受当地 SO_2 排放总量限制,要求排放尾气中 SO_2 含量小于 50 mg/m^3 。

2 原工艺方案

2.1 工艺流程

受限于化学反应平衡,三级克劳斯工艺的硫磺回收率约 97%,经焚烧后的尾气中 SO_2 浓度大于 $10\ 000 \text{ mg/m}^3$,远远超出环保标准限值,必须设置尾气处理设施降低尾气中 SO_2 浓度,同时提高硫的回收率。原技术方案采用三级克劳斯+尾气焚烧工艺,焚烧后的尾气送锅炉与锅炉烟气混合后脱硫。该技术方案的三级克劳斯段主要包括 1 个主燃烧炉和 3 个克劳斯反应器,尾气焚烧段主要包括 1 个焚烧炉和 1 个废热锅炉。一部分酸气中的 H_2S 经比例控制在主燃烧炉燃烧后生成 SO_2 ,与未燃烧酸气中的 H_2S 在反应器发生克劳斯反应生成单质硫。反应气依次经各级硫冷器冷却后,液硫进入液硫池,出第三级反应器的克劳斯尾气进入尾气焚烧炉,将未反应的 H_2S 全部转化为 SO_2 ,焚烧后的尾气送锅炉处理。工艺流程如图 1 所示。

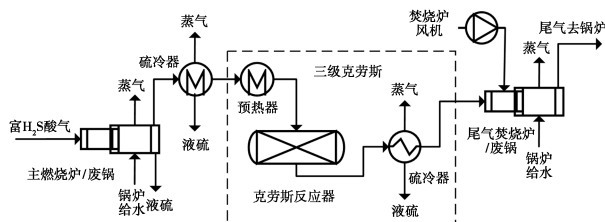


图 1 原工艺方案流程

2.2 流程特点

用户审查该技术方案后,认为:①三级克劳斯工艺硫的回收率仅 97%,只是在尾气送锅炉与锅炉烟气一起处理后,总的硫回收率才可能达到 99.9%。②尾气中水体积分数为 12%, SO_2 体积分数为 0.43%,尾气管道管径 900 mm。根据全厂总平面布置图,焚烧后的尾气从硫回收装置到锅炉距离约 800 m。在长距离输送途中,如尾气管道伴热失效导致尾气温度低于露点,水和 SO_2 冷凝形成酸液腐蚀管道、阀门,可能导致尾气泄漏的风险。

基于上述原因,用户不同意尾气送锅炉方案,同时用户还提出了几点新的要求:①应基于产品单质硫磺的硫总回收率大于 99.9%;②原则上不接受外

排含盐废水,如确需产生含盐废水,需在硫回收装置内进行预处理,满足现有污水处理站接纳标准后才能外送。

3 优化方案

3.1 优化方案选择

目前常规的克劳斯工艺+尾气处理技术如尾气还原吸收 SCOT 工艺、尾气浓缩吸收 Cansolv 工艺、低温克劳斯 Sulfreen 工艺、直接氧化超级克劳斯和超优克劳斯工艺等 SO_2 总回收率和尾气排放中的 SO_2 含量均不满足用户要求^[8],并且装置总体投资增加较多。尾气氨法吸收工艺虽流程较为简单,但存在引入新的副产品硫酸铵以及排放尾气 SO_2 含量受氨法脱硫入口 SO_2 含量波动影响^[9],生产过程中易出现排放不达标的风险,另外还存在氨逃逸污染环境的风险。NaOH 碱洗工艺将废气问题变成了废水问题,一般是在前述已存在尾气处理设施的前提下增设碱洗塔来进一步吸收尾气中的 SO_2 ,经碱洗后的尾气中 SO_2 可稳定在 50 mg/m^3 以下,但会产生较大且难以处理的含盐废水^[10]。

鉴于此,考虑到煤化工项目中现有低温甲醇洗装置中的低温甲醇对 H_2S 的溶解度大,净化后的气体中总硫含量可远低于 50 mg/m^3 (折 SO_2),优化方案考虑低温甲醇洗联合处理硫回收克劳斯尾气方案,即克劳斯反应后的尾气不再焚烧,而是通过加氢还原反应使尾气中的硫化物全部以 H_2S 存在。还原尾气送低温甲醇洗装置,用低温甲醇吸收还原尾气中的 H_2S ,实现进一步脱硫的目的。净化后的尾气可达标排放或送火炬处理,吸收 H_2S 后的甲醇经再生后循环使用,被吸收的 H_2S 进入富 H_2S 酸气返回硫回收装置。系统进入的硫除了少量通过净化尾气排放外,其余全部转化为硫磺,从而实现高硫回收率和低 SO_2 的高标准排放的目的。

3.2 工艺流程

克劳斯尾气流量约 $11\ 800 \text{ kg/h}$,温度 165°C ,压力 35 kPa ,主要组分如表 1 所示。

表 1 克劳斯尾气组成 %

组成	总硫(含 H_2S 、 SO_2 、 COS 、 CS_2 、 S_x 等)	CO	H_2	CO_2	N_2+Ar	H_2O
体积分数	1.47	2.06	1.99	22.86	37.60	34.02

优化方案分为克劳斯尾气加氢还原和低温甲醇吸收 2 部分,工艺流程如图 2 所示。

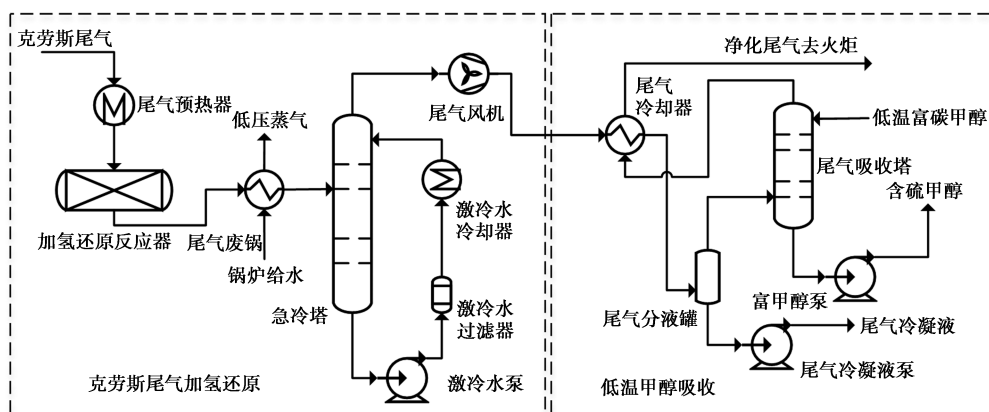


图 2 优化方案工艺流程

3.2.1 克劳斯尾气加氢还原

克劳斯尾气先在尾气预热器中加热至 240℃，加热的尾气被输送到加氢还原反应器。在反应器中，所有硫组分都被尾气中的还原组分催化转化为 H₂S。加氢还原尾气经尾气废锅副产低压蒸气以回收热量，冷却至约 170℃ 进入激冷塔，被激冷水进一步冷却至约 40℃ 后，通过尾气风机加压送到低温甲醇洗装置。来自激冷塔底部激冷水由激冷水泵加压并被循环水冷却至 40℃，输送到激冷塔顶部用于冷却还原尾气。

3.2.2 低温甲醇吸收

还原尾气在尾气冷却器中被来自脱硫塔顶部的低温净化尾气冷却至 -17℃，经尾气分液罐分离液滴后进入尾气脱硫塔被来自低温甲醇洗装置的 -60℃ 低温富碳甲醇自上而下洗涤吸收其中的 H₂S，净化后的尾气从塔顶送出，经尾气冷却器复热回收冷量后送火炬。尾气脱硫塔塔釜的含硫甲醇经富甲醇泵加压，在低温甲醇洗装置的贫甲醇换热以回收冷量后送往 H₂S 浓缩塔回收 H₂S。

3.3 具体实施内容

优化方案涉及硫回收装置和低温甲醇洗装置，2 个装置紧邻布置。具体实施内容分别在 2 个装置内进行。其中硫回收装置部分主要变更内容包括：①降低设备投资，将原方案的三级克劳斯改为两级克劳斯，取消第三级克劳斯反应器及对应的预热器和冷却器；②取消原方案的焚烧炉及废锅系统；③增加加氢反应器及激冷系统；④满足下游吸收和最终排放压力要求，增加尾气风机。主要取消设备如表 2 所示，主要增加设备如表 3 所示。

低温甲醇洗装置部分主要变更内容包括：①增加低温富碳甲醇循环量；②增加尾气吸收及换热系统。增加的主要设备如表 4 所示。

表 2 硫回收装置主要取消设备

设备名称	数量/台	规格
三级克劳斯反应器	1	Φ2800 mm×3500 mm
预热器	1	Φ900 mm×4000 mm
硫冷却器	1	Φ800 mm×6000 mm
尾气焚烧炉(含烧嘴、废热锅炉)	1	—
焚烧炉风机	2	额定风量 14000 m ³ /h

表 3 硫回收装置主要增加设备

设备名称	数量/台	规格
加氢还原反应器	1	Φ2600 mm×7000 mm
急冷塔	1	Φ1250 mm×8500 mm
尾气废锅	1	Φ1000/1500 mm×5000 mm
尾气预热器	1	Φ800 mm×3000 mm
激冷水冷却器	1	650 mm×900 mm×1000 mm(长×宽×高,板式换热器)
尾气风机	1	额定流量 8500 kg/h, 风压 100 kPa
激冷水泵	2	额定流量 60 m ³ /h, 扬程 100 m
激冷水过滤器	2	额定流量 60 m ³ /h

表 4 低温甲醇洗装置增加主要设备

设备名称	数量/台	规格
尾气脱硫塔	1	Φ1150 mm×18000 mm
尾气冷却器	1	Φ1000 mm×5000 mm
尾气分液罐	1	Φ1100 mm×2000 mm
富甲醇泵	2	额定流量 35 m ³ /h, 扬程 105 m
尾气冷凝液泵	2	额定流量 1 m ³ /h, 扬程 350 m

3.4 主要公用工程消耗

优化方案公用工程消耗计算范围如图 2 所示，

自克劳斯尾气进入尾气预热器起,到净化尾气出尾气冷却器止,主要包括电耗、循环水耗及蒸气消耗,另外尾气废锅还副产少量低压蒸气外送。主要公用工程消耗如表 5 所示。

表 5 主要公用工程消耗

项目	消耗量	规格
电/kW	350	380 V/6 kV
循环水/(t·h ⁻¹)	155	Δt = 10℃
中压蒸气/(t·h ⁻¹)	0.5	4.0 MPa, 252℃
低压蒸气/(t·h ⁻¹)	-0.8	0.5 MPa, 159℃

注:“-”表示公用工程为产出。

3.5 优化方案特点

优化方案特点如下。

(1)取消尾气焚烧炉,减少尾气量,尾气管径由 900 mm 缩减至 500 mm。由于硫回收装置靠近低温甲醇洗装置布置,尾气管道长度由 800 m 缩减至 290 m。既降低了尾气管道伴热失效的可能性,又减少了大口径管线的投资,还减少了伴热蒸气消耗。

(2)未引入其他化学品,无额外连续含盐废水产生。

(3)甲醇在低温下对 H₂S、COS 等吸收能力强,所需溶液循环量小,系统功耗低。本例中,基于脱硫而不是脱碳的目的,并且考虑尾气较低的操作压力,采用经一级闪蒸后的低温富碳甲醇对尾气进行洗涤,需富碳甲醇 35 m³/h,甲醇循环量仅需增加约 4.0%,对原低温甲醇洗甲醇循环系统影响较小。

(4)H₂S 脱除效率高,本例中净化后的气体中 H₂S 设计值不大于 10 mg/m³,保证值不大于 20 mg/m³,按照保证值计的 H₂S 排放量为 0.16 kg/h,远低于《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—93)0.9 kg/h(25 m,排气筒高度)的限制要求。如考虑净化尾气送火炬焚烧处理后放空,按照 H₂S 全部燃烧计,尾气中 SO₂ 含量小于 40 mg/m³,也是低于环保要求的。如增加洗涤甲醇量,尾气净化效果可以更好。

(5)从系统中抽取少量富碳甲醇,设置 1 套独立的换热、洗涤、分离和泵送系统处理来硫回收尾气,与原系统互不干扰,因此尾气吸收净化系统的

开、停车及运行对低温甲醇洗装置本身的正常运行几乎不产生影响。

(6)虽然在设备数量上优化方案增加的设备多于取消的设备,但是增加的设备简单,尺寸较小,而取消的设备中尾气焚烧炉(含烧嘴、废锅)设备复杂、尺寸大、价值高,另外优化后的尾气管道规格、长度也是远小于原方案,经测算优化方案的总体费用比原方案低约 100 万元。

4 结论

所述优化方案基于低温甲醇对 H₂S 的超高吸收性,可在实现 SO₂ 高标准排放的同时,无额外污染物排放,属环境友好型工艺。优化方案中采用的克劳斯尾气加氢还原工艺与已广泛应用的 SCOT、超优克劳斯等硫回收尾气处理的加氢还原技术原理和工艺流程基本相似,而用低温甲醇洗涤吸收 H₂S 本身就是成熟可靠的工艺,2 部分处理工艺都已经过大量工程实践验证,并且优化方案设置 1 套独立系统来处理尾气,把对低温甲醇洗装置的影响降到最小,因此低温甲醇洗联合处理硫回收克劳斯尾气工艺是可行的。

参考文献

- [1] 段强,孙宁,司云飞,等.新规下的硫回收尾气处理技术分析对比[J].化工管理,2018,(12):202-203.
- [2] 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.
- [3] 袁庆臣,王大同.新标准条件下硫回收尾气处理的工艺技术选择[J].硫磺设计与粉体工程,2020,(6):25-27,30.
- [4] 陈海英.应用氨法脱硫处理硫回收尾气流优化实践[J].氮肥与合成气,2019,47(11):19-22.
- [5] 邹隐文,周丹,皮金林.克劳斯硫回收装置现有尾气处理的技术升级[J].化肥设计,2017,55(3):17-21.
- [6] 徐春华.硫磺回收配套氨法脱硫技术方案的比选探讨[J].现代化工,2019,39(10):178-181,185.
- [7] 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):150-153,155.
- [8] 刘吉平,朱中华,罗文保.硫回收尾气处理装置工艺路线介绍及发展方向预测[J].山东化工,2022,51(7):211-214.
- [9] 郭中山.氨法脱硫技术在硫回收尾气处理中的应用与优化分析[J].大氮肥,2019,42(5):345-349.
- [10] 何晓方,马金林,任国君.钠碱洗技术处理煤化工硫回收尾气的生产实践[J].煤化工,2018,46(6):30-32.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。