

# 硫磺回收装置尾气排放超标解决方案

杨凤英, 赵兰龙, 陈少锋, 于德玲, 张忠喜  
(兖矿国泰化工有限公司, 山东 滕州 277527)

**摘要:** 分析了兖矿国泰化工有限公司甲醇车间硫磺回收尾气  $\text{SO}_2$  排放超标的原因。介绍了相应的改造解决办法: ①加氢反应采用高纯度  $\text{H}_2$ ; ②改造气体流程; ③采用聚乙二醇二甲醚作为硫磺回收尾气吸收的溶剂, 并改造溶液再生流程; ④将加氢反应器  $\text{N}_2$  升温过程进行优化改造等。流程改造后, 成功解决了硫回收尾气  $\text{SO}_2$  排放超标的问题。

**关键词:** 酸性气; 二氧化硫; 硫磺; 硫化氢; 尾气

中图分类号: TQ125.11; X781

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0071-03

## Treatment of drainage $\text{SO}_2$ over specification in sulfur recovery unit

YANG Feng-ying, ZHAO Lan-long, CHEN Shao-feng, YU De-ling, ZHANG Zhong-xi  
(Yankuang Cathay Coal Chemicals Co., Ltd., Tengzhou 277527, China)

**Abstract:** The problem of drainage  $\text{SO}_2$  over specification in the sulfur recovery unit in methanol plant, Yankuang Cathay Coal Chemicals Co. Ltd. is analyzed. The corresponding solution is introduced as follows: ① highly pure  $\text{H}_2$  is adopted in hydrogenation reaction; ② the gas flow is reformed; ③ DMPE is used as a absorbent in the solvent regeneration process, and the conventional solvent regeneration process is reconstructed; ④  $\text{N}_2$ -warming process is optimized in the hydrogenation reactor. After these modifications, the problem that the drainage  $\text{SO}_2$  over specification in the sulfur recovery unit is successfully resolved.

**Key words:** acid gas; sulfur dioxide; sulfur; hydrogen sulfide; exhaust gas

## 1 硫磺回收系统的生产工艺概况

### 1.1 硫磺回收工艺

硫回收工段主要是将净化脱硫再生塔来的酸性气体通过酸性气燃烧炉燃烧, 生成大部分单质硫, 部分  $\text{H}_2\text{S}$  转化成  $\text{SO}_2$ , 然后  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  再经克劳斯反应器按摩尔比 2:1 反应, 转化成单质硫, 最后通过硫磺造粒机将其加工成硫磺颗粒, 包装后出售; 另外, 克劳斯尾气经加氢反应器将所有的含硫物质全部转化为硫化氢, 然后经吸收塔吸收掉大部分  $\text{H}_2\text{S}$ , 再经尾气焚烧炉燃烧, 将硫化氢全部转化为二氧化硫, 使尾气达标后送往硫回收烟囱排放。

### 1.2 存在的问题

兖矿国泰化工有限公司甲醇车间硫磺回收系统尾气一直未达到设计排放指标, 设计尾气  $\text{SO}_2$  排放指标为  $\leq 300 \times 10^{-6}$  (体积分数, 下同), 国家环保要求  $\text{SO}_2$  浓度排放指标  $\leq 300 \times 10^{-6}$ , 而实际运行过程中尾气  $\text{SO}_2$  体积分数达到了 0.1% ~ 0.5%, 大大超过了设计指标和国家环保排放指标。

## 2 硫回收尾气超标的原因

### 2.1 配入加氢反应器的氢气纯度低

配入加氢反应器的  $\text{H}_2$  纯度太低 (约为 20%),

且含有大量的 CO。过程设计配入加氢反应器的为燃料气, 燃料气中含有大量的 CO, CO 容易和 S、 $\text{H}_2\text{S}$  生成羰基硫, 且  $\text{H}_2$  纯度较低, 也不利于  $\text{SO}_2$ 、羰基硫和 S 加氢生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  和羰基硫都不容易被聚乙二醇二甲醚 (NHD) 溶液吸收, 带入到尾气焚烧炉中燃烧生成  $\text{SO}_2$ , 造成尾气排放中  $\text{SO}_2$  远远高于设计指标, 达不到国家环保排放要求。

### 2.2 尾气吸收溶液系统不稳定

硫回收尾气吸收所用 NHD 和净化脱硫共用 1 套再生系统, 这严重影响了净化系统的稳定运行。主要存在以下几个方面的问题:

(1) 在前期硫回收溶液系统和净化脱硫溶液系统共同运行时, 发现净化系统变换脱硫塔、再生塔性能波动较大且不易控制, 严重影响了变换脱硫塔、再生塔的正常操作, 尤其影响到再生塔脱硫溶液的再生度, 从而影响脱硫指标, 使脱硫系统的操作严重恶化。

(2) 系统双炉运行生产负荷已超过设计能力 20% 以上。变换脱硫溶液循环量设计为  $380 \text{ m}^3/\text{h}$ , 现在已加至  $400 \text{ m}^3/\text{h}$  以上; 燃气脱硫溶液循环量设计为  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ , 现在已增至  $140 \text{ m}^3/\text{h}$  以上; 硫回收吸收塔溶液循环量设计为  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 。现在实际运行

过程中酸性气浓度远低于设计值,造成进入吸收塔的尾气量也远大于设计气量,如要达到硫回收设计的吸收塔脱硫指标,溶液循环量必将超过设计循环量;又由于脱硫贫液泵在变换脱硫、燃气脱硫溶液循环量增加的情况下,已没有余量满足硫回收吸收塔的溶液循环量增加的需求。

(3) NHD 溶液在硫回收吸收塔内与尾气进行接触,吸收尾气中的  $H_2S$ ,但是尾气中同时也夹带有少量的  $SO_2$  和小的硫磺颗粒,这些  $SO_2$  和硫磺颗粒也夹带在 NHD 溶液中,被带入到净化脱硫系统的脱硫塔中, $SO_2$  和  $H_2S$  在有氧的情况下,也易于生成小的硫磺颗粒,这些小的硫磺颗粒容易在变换脱硫塔的填料中累积,长期运行可能造成变换脱硫塔堵塞,污染净化脱硫系统 NHD 溶液,不利于系统长期、稳定运行。

(4) 由于硫回收和净化 2 套系统距离较远,出现事故时联系和处理不及时容易出现配合失误,极易出现“跑液”、泵抽空、高压串气等严重危险事故,不利于系统安全操作。

### 2.3 加氢反应催化剂硫化不彻底

设计加氢反应器是用反应后的过程气进行升温的,但是由于工艺尾气中含有  $SO_2$ ,低温下  $SO_2$  容易被加氢催化剂吸收,出现亚硫酸盐化,使催化剂失活。另外由于工艺尾气中含有大量的 S,在升温的初期,这些 S 易沉积在加氢催化剂床层的表面,严重时堵塞床层,使升温硫化不彻底,最终导致加氢效果不好。

## 3 改造措施的制定及实施方案

### 3.1 加氢反应器增加高纯度 $H_2$ 改造方案

#### 3.1.1 氢源的选择

该公司主要生产甲醇和醋酸 2 种产品,在正常生产过程中不需要高纯度的  $H_2$ ,只在甲醇合成催化剂升温还原和变换催化剂升温硫化时用到兖矿鲁南化肥厂生产的高纯度  $H_2$ 。因此考虑到配管、使用方便和使用量较小等因素,笔者选择从甲醇合成升温还原过程用兖矿鲁南化肥厂来的  $H_2$ ,并且配管至硫回收系统,以满足加氢反应器对高纯度  $H_2$  的需要。

#### 3.1.2 具体方案

在甲醇合成升温还原用兖矿鲁南化肥厂来高纯度  $H_2$  的 2 道阀门之间,引入  $\phi D25$  的管道配置硫回收燃料气至缓冲罐出口,并且增加一减压自调阀,将 2.50 MPa 的  $H_2$  减压至 0.08 MPa,减压阀后管道连接到燃料气缓冲罐出口去 AV6002 阀后,送至加氢反

应器。另外在氢气减压阀前加一个测量范围为 0 ~ 4.0 MPa 的压力变送器,引至硫回收控制室显示;去 AV6002 管道上加一个 0 ~ 0.16 MPa 压力变送器引至控制室显示,氢气减压阀根据这个压力显示自行调节阀开度。工艺流程简图见图 1(图中虚线框内为改造新增流程)。

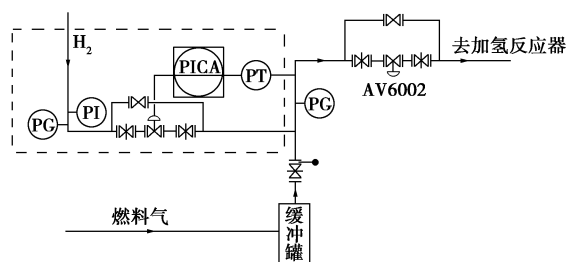
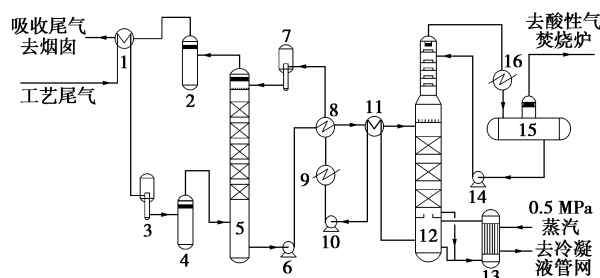


图 1 硫回收配  $H_2$  管线改造示意图

### 3.2 气体流程改造方案

来至急冷塔的工艺尾气进入气体换热器与吸收塔出来的工艺气体换热,然后进入新增加的气体氨冷器,将温度降至  $0^\circ C$  后进入进塔前分离器,分离部分冷凝水后进入吸收塔,与塔顶下来的 NHD 溶液逆向接触,工艺气中的  $H_2S$  被吸收,从塔顶出来的工艺气进入塔后分离器,分离掉雾沫夹带的 NHD 溶液,然后进入到气体换热器对冷量进行回收,换热后的工艺气直接送至尾气焚烧炉进行焚烧。具体见图 2。



1—气体换热器;2—塔后分离器;3—氨冷器 B;4—塔前分离器;  
5—吸收塔;6—富液泵;7—氨冷器 A;8—溶液换热器;9—贫液冷却器;10—贫液泵;11—贫富液换热器;12—再生塔;13—蒸汽再沸器;14—回流水泵;15—酸性气分离器;16—酸性气冷却器

注:图中标号 3、8、10、12、13、14、15、16 的为新增设备,  
其余为原有设备

图 2 硫回收尾气吸收系统改造流程图

### 3.3 溶液再生流程改造方案

#### 3.3.1 吸收溶液的选择

吸收  $H_2S$  所用的吸收溶剂有很多种,如中国石化齐鲁石化股份有限公司采用的 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液和气体净化常用的 MDEA 溶液、CT8-

5、NHD、低温甲醇等。考虑到该公司气体净化常采用的是 NHD 溶液,该公司已经拥有多年 NHD 作为气体净化吸收溶液的操作经验,而且多套系统采用同一吸收溶剂便于原料采购和保护,也便于各系统之间资源的有效搭配,节约系统运行成本。另外 NHD 溶液具有使用周期长、选择性好、抗氧化、抗发泡能力强、设备腐蚀小、消耗低、性质稳定等优点。因此笔者建议仍选用 NHD 溶液作为硫磺回收尾气吸收的溶剂。

### 3.3.2 具体改造方案

溶液再生系统主要需增加 1 个再生塔和再生系统配套使用的换热器、泵等。气相系统需要在原来的基础上增加 1 台气相氨冷器,进一步降低进入吸收塔的尾气温度,提高溶液对尾气的吸收效果。吸收塔底部出来的吸收了  $H_2S$  的富液,经过富液泵加压后送至溶液换热器 I 和溶液换热器 II 回收部分热量,然后进入再生塔,在再生塔内经过热力再生的溶液,从再生塔底部出来后进入溶液换热器 II 降温,然后进入贫液泵,在贫液泵的出口并联一贫液过滤器和循环水冷却器,然后进入溶液换热器 I 和氨冷器降温至  $0^{\circ}C$ ,送至吸收塔顶部,在吸收塔内吸收工艺尾气中的  $H_2S$ ,减少  $H_2S$  带入到尾气焚烧炉中,从而降低排放尾气中的  $SO_2$ ,满足国家环保要求,减少  $SO_2$  的排放量。具体改造流程见图 2。

### 3.4 加氢反应器 $N_2$ 升温改造方案

#### 3.4.1 $N_2$ 升温系统的选择

$N_2$  升温系统有多种方式,比如变换系统  $N_2$  升温方式,即通过风机  $N_2$  在系统内循环,通过电加热器加热  $N_2$  对变换炉进行升温。这种方式比较简单且易于操作,但是对于硫回收系统来说投资较大。对于硫回收系统现有装置来说,加氢预热器就相当于电加热器,在其入口配一低压  $N_2$ , $N_2$  通过加氢预热器,被加热后进入加氢反应器,给加氢反应器升温,升温后的  $N_2$  经过急冷塔冷却后进入尾气炉或通过烟囱放空,这样可以减少投资,有效利用现有的条件。

#### 3.4.2 具体方案

从硫回收系统的低压  $N_2$  总管,配一 D80 的低压  $N_2$  管至加氢预热器入口,加氢预热器出口增加温度检测点,监控其出口温度,操作人员可以通过调节尾气炉温度和进入加氢预热器的  $N_2$  量,调节加氢预热

器出口温度,达到给加氢预热器升温的目的。

## 4 改造实施效果

改造前后尾气排放指标列于表 1。

表 1 流程改造前后  $SO_2$  排放参数变化情况

日期/ 年一月一日	酸性 气量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	$SO_2$ 最高 排放体积 分数/ $10^{-6}$	$SO_2$ 最低 排放体积 分数/ $10^{-6}$	合格率/ %
改造前 2005—12—01	5500	4355	4213	0
2006—01—01	5350	4480	3961	0
2006—02—01	5220	4300	2000	0
2006—03—01	5345	3850	1020	0
2006—04—01	5100	4020	998	0
改造后 2007—09—01	6100	300	230	100
2007—10—01	6000	298	224	100
2007—11—01	5820	291	180	100
2007—12—01	5890	293	225	100

从表 1 可知,改造前尾气中  $SO_2$  最高体积分数达到了  $4480 \times 10^{-6}$ ,最低为  $998 \times 10^{-6}$ 。改造后尾气中  $SO_2$  最高体积分数为  $300 \times 10^{-6}$ ,最低为  $180 \times 10^{-6}$ ,指标合格率为 100%。系统改造后, $SO_2$  排放水平有了很大的提高,彻底解决了硫回收尾气超标的问题。

硫回收项目在该公司是一项重要的环保项目,笔者从环保方面进行效益分析。按原有尾气  $SO_2$  排放体积分数为 0.4%,改造后为  $300 \times 10^{-6}$  计,以现在尾气排放量  $6000 m^3/h$ ,1 年平均运行 300 天,则向大气中排放  $SO_2$  的减少量为 481.35 t/a。不仅减少对周围环境的污染,还减少了对公司员工及周围居民健康的伤害,并且实现了真正意义上的节能减排,为环境保护做出重大贡献。

另外该公司还制定了如下措施,以巩固流程改造取得的成果。

(1) 针对硫回收系统的改造,修订和完善了硫回收工段的操作规程,将优化后的工艺条件编入操作规则,使之标准化。

(2) 制定严格的硫回收尾气排放指标考核制度,将改造安装的设备列入机电设备管理制度中,改造后资料存档,便于以后检测与维修。■