

# 煤化工 Claus 尾气循环处理技术方案探讨

赵代胜\*

(中国神华煤制油化工有限公司北京工程分公司,北京 100011)

**摘要:**介绍了 Claus 尾气循环至低温甲醇洗工艺进行煤化工 Claus 尾气处理技术方案的技术特点及原理,并以某煤化工项目为例,分别从工艺流程、主要设备、公用工程消耗、催化剂和化学品消耗、“三废”排放以及对低温甲醇洗单元的影响等方面进行了论述。

**关键词:** Claus; 尾气处理; 新排放标准

**中图分类号:** TQ110.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)11-0150-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.035

## Discussion on circulation processing solution of Claus tail gas in coal chemical industry

ZHAO Dai-sheng\*

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, Beijing 100011, China)

**Abstract:** The technical characteristics and mechanism of circulating Claus tail gas to rectisol unit to decrease the H<sub>2</sub>S concentration in Claus tail gas are introduced. Based on a typical coal-to-chemical project, process flow, main equipments, utilities consumption, catalysts & chemicals consumption, waste emission and the effect of rectisol unit are illustrated and discussed.

**Key words:** Claus; tail gas treatment; updated waste emission standard

在现代煤化工工艺中,原料煤中的硫组分经加压气化过程,主要以 H<sub>2</sub>S 形式进入粗煤气,经过变换、低温甲醇洗工段处理后会含有 H<sub>2</sub>S 组分的酸性气,客观上存在酸性气的处理问题。煤化工项目采用 Claus 制硫工艺<sup>[1]</sup>处理此股酸性气。硫回收率是评价硫回收工艺先进性最重要的指标,硫回收率越高说明工艺越先进。鉴于 Claus 反应为可逆反应,由于受到化学平衡限制,工业应用最广泛的两级 Claus 制硫工艺硫回收率约 95%;即使采用三级甚至多级转化反应, Claus 总硫回收率也仅达到 97%~98%。这就意味着约 2%~3% 硫以 SO<sub>2</sub> 形式排入大气,造成严重的环境污染问题。因此,现运行中的煤化工项目在 Claus 装置后一般都增加了 Claus 尾气处理措施。按照尾气处理的化学原理,现有尾气处理技术主要分为 3 类:低温 Claus 技术、还原吸收技术和 H<sub>2</sub>S 直接选择氧化技术。低温 Claus 技术主要包括 Sulfreen 工艺、MCRC 工艺、Clauspol 工艺等;还原吸收技术主要包括 SCOT 工艺等;H<sub>2</sub>S 直接选择氧化技术主要有超级克劳斯工艺、超优克劳斯工艺等<sup>[2-5]</sup>。以 Shell 公司的 SCOT 硫回收尾气处理工艺为例,该工艺采用钴-钼催化剂将常规 Claus 尾气中的 SO<sub>2</sub>、有机硫等硫化物经加氢还原全

部转化为 H<sub>2</sub>S,然后用醇氨脱硫溶液吸收的方法对 H<sub>2</sub>S 提浓,再将提浓后的 H<sub>2</sub>S 返回 Claus 装置再次转化。经该工艺处理后的尾气含硫量很低,可直接焚烧后排入大气<sup>[6]</sup>。上述尾气处理技术虽然在硫回收率方面可以达到很高的水平,但大多数存在流程复杂、设备投资高等问题。

发达国家对于硫回收装置的回收率早已有很严格的规定,如德国对于规模介于 20~50 t/d 以及规模大于 50 t/d 的硫回收装置要求硫回收率分别大于 99.5% 和 99.8%;美国对于规模大于 200 t/d 的硫回收装置要求硫回收率需大于 99.9%<sup>[7]</sup>。我国对环境保护要求也越来越严格,特别是国家环保部在 2015 年 4 月颁布《石油炼制工业污染物排放标准(GB 31570—2015)》<sup>[8]</sup>,该标准规定工艺装置区内 SO<sub>2</sub> 最高允许排放浓度为 400 mg/m<sup>3</sup>,对于大气环境容量较小,生态环境脆弱,容易发生严重大气环境污染问题的地区,SO<sub>2</sub> 最高允许排放浓度为 100 mg/m<sup>3</sup>。在此形势下,传统的 Claus 制硫工艺联用尾气处理技术方案面临极大挑战,不仅造成上述 Claus 尾气处理技术流程趋于复杂,投资极大提高,而且存在能否满足现有严苛环保标准的疑问。针对硫回收装置所面临的尾气排放标准更加严格的形势,本文中结合煤化工工艺情况,提出了一种新的 Claus 尾气处理

思路,以期符合新排放标准下硫回收尾气处理的技术方案提供参考。

## 1 技术原理及特点

现代煤化工技术是以煤为基础原料,通过气化、变换、低温甲醇洗以及后续产品合成、精制单元生产化工产品和油品的一种方法。现代煤化工技术与一般石油化工技术相比,具有工业化时间短、投资强度大、产业链长以及各工艺功能装置衔接紧密等特点,结合上下游各单元特点进行整体工艺优化具有一定的可行性。低温甲醇洗技术<sup>[8-9]</sup>是以甲醇有机溶剂作为吸收剂,利用甲醇在低温条件下对 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS 等酸性气体溶解度大的物理特性(特别是对 H<sub>2</sub>S 具有极大的溶解度),脱除原料气中酸性气体的一种气体净化方法,净化气中总硫体积分数 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$ <sup>[9-10]</sup>,该技术目前已在石油工业、煤化工、化肥工业、城市煤气工业等领域的酸性气体脱除单元得到了广泛的应用。考虑到煤化工 Claus 尾气中同时含有氧化态硫化物和还原态硫化物,可以通过加氢还原反应使 Claus 尾气中硫化物全部以还原态 H<sub>2</sub>S 形式存在,经过加氢处理后的 Claus 尾气可将其引入低温甲醇洗装置,其中携带的 H<sub>2</sub>S 经甲醇吸收,最终实现脱硫的目的。具体的,Claus 尾气循环处理技术的流程可以简述为,Claus 尾气首先通过加氢还原反应将其中携带的 SO<sub>2</sub> 完全还原为 H<sub>2</sub>S,Claus 尾气经加氢处理后,循环至低温甲醇洗单元,进入硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)底部,循环气中携带的 H<sub>2</sub>S 用甲醇进行洗涤吸收,进而实现 Claus 尾气的超低排放。

该工艺方案主要包括 Claus 尾气加氢还原以及低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)局部优化等内容,具有如下特点:①Claus 尾气本身具有还原组分,在正常条件下不需要加入氢气。加氢反应器顶部引入氢气,仅作为加氢还原补充气。此外,补充氢的要求也较宽松,可用加氢装置排出的废氢或其他含氢气体,节约纯氢气。②尽量回收利用 Claus 尾气自身热量,副产蒸汽,降低装置能耗。③急冷塔顶气体出口设置氢气浓度在线分析仪,检测加氢反应产物中的氢气浓度,并及时反馈调节加氢反应中所需氢气体量,保证硫回收尾气中所有 SO<sub>2</sub> 均加氢转化成 H<sub>2</sub>S,防止出现 SO<sub>2</sub> 穿透现象,从而有效地解决急冷塔板结硫堵塞以及影响后续低温甲醇洗单元吸收的问题。④低温甲醇洗单元解析出的酸性气浓度增加,有利于下游 Claus 制硫工艺。⑤与

其他尾气处理技术相比,该方案工艺流程简单,设备投资低。

## 2 技术方案

以某煤化工项目为例,探讨 Claus 尾气循环至低温甲醇洗单元的技术方案。

### 2.1 Claus 尾气组成

Claus 尾气主要成分包括 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 等,总硫体积分数约为 1%。具体的 Claus 尾气条件、流量及组成如表 1 所示。

表 1 Claus 尾气组成

组分	流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	体积分数/%
H <sub>2</sub>	31.100	1.936
Ar	0.076	0.005
N <sub>2</sub>	263.401	16.398
CO	69.103	4.302
CO <sub>2</sub>	645.099	40.162
H <sub>2</sub> S	9.788	0.609
SO <sub>2</sub>	4.988	0.311
COS	0.088	0.005
CS <sub>2</sub>	0.046	0.003
H <sub>2</sub> O	582.001	36.233
S <sub>1</sub>	0.009	0.001
S <sub>x</sub>	0.557	0.035

注:温度 160℃,压力 0.028 MPa。

### 2.2 工艺流程

来自硫回收装置 Claus 单元的尾气进入预热器,升温至加氢反应所需温度后,进入反应器,在低温加氢催化剂作用下,利用尾气中自身存在或界区外的还原性气体,将过程气中的元素 S、COS、SO<sub>2</sub> 等所有硫化物转化为 H<sub>2</sub>S。当还原气中氢气不足时,由系统直接补充氢。加氢反应器底部的热工艺气通过废热锅炉(副产低压蒸汽)后,进入急冷塔。在急冷塔内,该工艺气从塔底进入,与急冷水逆流接触冷却。从塔顶离开。急冷塔底的急冷水由急冷水循环泵输送,通过换热器冷却后循环至塔顶,作为冷却水,另加注烧碱溶液调节塔底水 pH。来自急冷塔塔顶的工艺气依次通过循环气压缩机、冷却器后进入分离器,分离器底部的凝液返回至急冷塔塔底,作为循环冷却水补充水。分离器顶部的工艺气送至低温甲醇洗单元,作为气提气,进入硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)。具体工艺流程如图 1。

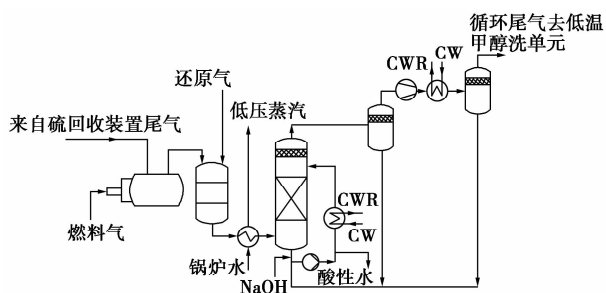


图 1 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案的流程图

### 2.3 主要设备

Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案的主要设备有 15 台,包括加氢反应器、混合器、燃烧器、尾气过程气冷却器、过程气分离器、分离器、急冷塔、循环水泵(一开一备)、循环水过滤器尾气循环压缩机(成套设备)、尾气循环冷却器、循环水冷却器(一开一备)、烧碱加药系统(成套设备)等,具体的主要设备见表 2。

表 2 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案的主要设备一览表

序号	设备	数量
1	加氢反应器	1
2	混合器	1
3	燃烧器	1
4	尾气过程气冷却器	1
5	过程气分离器	1
6	分离器	1
7	急冷塔	1
8	循环水泵 A/B	1+1
9	循环水过滤器	1
10	成套设备:尾气循环压缩机	1
11	尾气循环冷却器	1
12	循环水冷却器 A/B	1+1
13	成套设备:烧碱加药系统	1

### 2.4 公用工程消耗

本技术方案所需的公用工程主要包括冷却水、低压蒸汽、燃料气、电、锅炉给水、脱盐水等。具体的公用工程消耗见表 3。

表 3 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案的公用工程消耗表

名称	消耗量
冷却水/(t·h <sup>-1</sup> )	-1440
低压蒸汽/(kg·h <sup>-1</sup> )	4180

燃料气(CH <sub>4</sub> )/(kg·h <sup>-1</sup> )	-150
电/kW	-3060
锅炉给水/(kg·h <sup>-1</sup> )	-4310
脱盐水/(kg·h <sup>-1</sup> )	仅在开车时补充

注:“-”表示公用工程为消耗,“+”表示公用工程为产出。

### 2.5 催化剂和化学品消耗

本方案使用的催化剂为加氢还原催化剂,消耗的化学品主要为质量分数 10% 的氢氧化钠溶液。本方案的催化剂和化学品消耗见表 4。

表 4 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案的催化剂和化学品消耗表

名称	消耗量
加氢还原催化剂/m <sup>3</sup>	26
烧碱(质量分数 10% NaOH)/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.1

### 2.6 “三废”排放

本方案不涉及废气及废固的排放,但加氢后尾气经急冷后会产生一股酸性废水物流,该股废水的流量为 11 400 kg/h。本方案“三废”排放见表 5。

表 5 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案废物排放表

名称	数量
酸性水	11400

## 3 对低温甲醇洗单元的影响

在 Claus 尾气循环至低温甲醇洗的新型流程中,Claus 尾气加氢处理流程与目前煤化工行业广泛应用的超级克劳斯工艺、超优克劳斯工艺、SCOT 等硫回收尾气处理的加氢还原流程基本相似<sup>[4]</sup>,仅在工艺操作、能量优化等方面有所调整;加氢处理后的 Claus 尾气循环至低温甲醇洗硫化氢浓缩塔(或再吸收塔),利用低温甲醇对 H<sub>2</sub>S 具有极大的吸附性能,实现 Claus 尾气处理的目的。可见,本方案主要是依托低温甲醇洗单元,对低温甲醇洗单元进行局部优化,满足额外增加操作负荷,实现 Claus 尾气中硫的脱除。因此,评估 Claus 尾气进入低温甲醇单元对其的影响至关重要。

在工艺流程上,Claus 尾气经过加氢还原等预处理措施后,通过增压或直接循环进入低温甲醇洗硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)底部,此循环气中的 H<sub>2</sub>S 用甲醇进行洗涤吸收,CO<sub>2</sub> 从 H<sub>2</sub>S 浓缩塔(或再吸

收塔)塔顶离开。在工艺原理上,通过增加甲醇循环量或是硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)塔高的方式,可以实现 Claus 尾气中  $H_2S$  的吸收。需要进一步说明的是,为了保证  $H_2S$  吸收性能,加氢还原的 Claus 尾气在进入低温甲醇洗单元之前应严格控制  $NH_3$ 、 $HCN$ 、 $NO_x$  等痕量组分。在工程设计上,此股循环气进入低温甲醇洗单元,必然影响低温甲醇洗单元的操作负荷,必须对低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)操作负荷进行核算。并且,对于源自同一气化的合成气,低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)的自身负荷与合成气组成密切相关:①需要经过深度变换或全变换的合成气(以煤制氢为例), $CO_2$  含量较多,低温甲醇洗单元自身负荷较大,可利用的操作负荷余量较小;②需要经过浅度变换或未变换的合成气(以煤间接液化为例), $CO_2$  含量较少,低温甲醇洗单元自身负荷较小,可利用的操作负荷余量较大。因此,经过预处理的 Claus 尾气进入处理不同组分合成气(取决于不同的煤制油和煤化工工艺)的低温甲醇洗单元存在不同的影响。本文中按照 Claus 尾气循环气进入深度变换合成气(以煤制氢为例)所配套的低温甲醇洗(方案一)和浅度变换合成气(以煤间接液化为例)所配套的低温甲醇洗(方案二)就投资和操作费用等方面进行比较,具体见表 6 和表 7。

表 6 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案对低温甲醇洗装置的投资影响

项目	方案一	方案二
硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)	塔的高度小幅增加	塔的气相流量增加 15%
换热器(换热面积)	增加 10%	相似
压缩机	相似	增加 25%

表 7 Claus 尾气循环至低温甲醇洗方案对低温甲醇洗装置的操作费用影响

项目	方案一	方案二
泵	相似	相似
压缩机	相似	+25%
电	相似	+5%
冷负荷(-40℃)	+15%	+5%
冷却水	+5%	相似
氮气	相似	相似
低压蒸汽	+5%	相似

由表 6、表 7 可知,方案一将 Claus 尾气循环至深度变换合成气(以煤制氢为例)所配套的低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔),为了充分吸收其中的  $H_2S$  组分,需增加加热再生的甲醇量,造成冰机冷量消耗增加 15%,总换热面积增加 10%,冷却水消耗和低压蒸汽消耗增加 5%。并且考虑到原低温甲醇洗单元自身吸收硫化氢能力已经较大,可利用的负荷较小,故为了避免塔的负荷增加过大,破坏塔的吸收体系,影响吸收效率,该塔的高度也需小幅增加。同时,低温甲醇洗单元解析出的酸性气流量变化不明显,但是具有更高的  $H_2S$  浓度( $\geq 40\%$ ),有利于下游 Claus 制硫工艺。

方案二将 Claus 尾气循环至浅度变换合成气(以煤间接液化为例)所配套的低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔),必然导致循环气压缩机尺寸增加(比原先增加约 25%),相应的动力负荷也会同比例增加,但是压缩机总电耗仅增加 5%。由于本方案中原低温甲醇洗单元自身吸收硫化氢能力较小,可利用的负荷较大,故该塔的高度可保持不变,但是为了充分吸收循环气中  $H_2S$ ,需进一步降低甲醇的温度,冰机冷量消耗稍微增加 5%。另外,低温甲醇洗单元解析的酸性气流量增加 5%,浓度稍微增加,但低于方案一中的酸性气浓度。

由此可见,在投资方面,方案一导致低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)塔高稍微增加,方案二则需要增加 25% 压缩机尺寸,方案二投资稍大一些;但是此 2 种方案,没有引进新的尾气处理工艺及装置,较现行的 Claus 尾气处理技术具有巨大的投资优势。在操作费用方面,方案二仅稍微增加 5% 电耗,增加的冷负荷远低于方案一,具有较低的操作费用。

#### 4 结论及建议

Claus 尾气循环至低温甲醇洗工艺是将还原态的 Claus 加氢尾气循环至低温甲醇洗单元硫化氢浓缩塔(或再吸收塔)底部,充分利用低温甲醇对  $H_2S$  具有极大的吸附性能,实现 Claus 尾气超低排放的技术方案。该方案是煤化工项目低温甲醇洗装置和 Claus 硫回收装置的整合优化,具有流程简单、投资节省、能耗低的特点,与现行的 Claus 尾气处理技术相比具有巨大的投资优势,其中 Claus 尾气循环至浅度变换合成气所配套的低温甲醇洗方案比循环至深度变换合成气所配套的低温甲醇洗方案具有更低的操作费用。

外研究者的广泛重视<sup>[6-8]</sup>。

## 1 试验研究

### 1.1 实验装置

本试验采用南通市华安超临界萃取有限公司制造的小型连续式 SCWO 反应装置,该装置主要由高压柱塞泵、预热器、反应器、冷凝器、气液分离器、电气控制器和压力控制系统等组成。其中反应器选用耐高温材料 316L 不锈钢,设计温度 550℃,最大工作压力 50 MPa;高压柱塞泵型号为 2J-XZ 5/50,最大处理量 5 L/h,最大工作压力 50 MPa;预热器主要选用外加热的方式。

对于连续式超临界水氧化系统,根据所处理有机物的不同,通常会有些许差异,但基本的工艺流程大致相同,主要包括动力、预热、反应、分离、能量回收和控制等系统。实验装置工艺流程如图 1 所示。

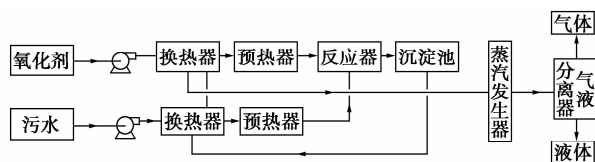


图 1 连续式超临界水氧化工艺流程图

### 1.2 试验原料

污水样品取自陕西某煤化工工厂,测得污水的初始 COD 质量浓度为 7 800 mg/L,氨氮(NH<sub>3</sub>-N)质量浓度为 480 mg/L,pH 为 8.15。本实验以双氧水作为氧化剂。

### 1.3 分析仪器

(1) 多参数水质快速测定仪, Lovibond 公司制造。

(2) pH 计,安莱立思仪器科技有限公司制造。

### 1.4 试验方法

待反应釜内温度与压力达到设定条件后,将废水和双氧水按比例由高压柱塞泵打入反应系统,首先经过预热器进行预热,然后进入反应釜中混合反应,反应完成后经过热交换器和冷凝器降温。经降温降压至室温后,通过气液分离器进行分离,收集所需水样,测定其 COD 浓度、总氮浓度、pH。

## 2 结果与讨论

在不同反应温度、反应压力、停留时间和过量条件下进行实验,探究各因素对实验结果的影响,为了得到精确的实验数据,污水样品一式三份,最后结果取三者平均值。实验过程中衡量废水处理效果的主要参数为 COD 的去除率。

COD 去除率:

$$r_1\% = 1 - (\text{COD}_f / \text{COD}_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中,COD<sub>f</sub> 为处理后废水中的 COD 含量,mg/L; COD<sub>i</sub> 为处理前废水中的 COD 含量,mg/L。

$$r_2\% = 1 - [(\text{NH}_3 - \text{N})_f / (\text{NH}_3 - \text{N})_i] \times 100\% \quad (2)$$

式中,(NH<sub>3</sub>-N)<sub>f</sub> 为处理后废水中的(NH<sub>3</sub>-N)含量,mg/L;(NH<sub>3</sub>-N)<sub>i</sub> 为处理前废水中的(NH<sub>3</sub>-N)含量,mg/L。

选用 Origin 8.0 进行数据处理,并利用 Design-Expert 8.05b 对工艺进行响应面优化设计。

(上接第 153 页)

目前我国新建或运行投产的煤化工项目 Claus 装置绝大多数面临尾气排放的环保压力,特别是在新环保标准《GB 31570—2015》颁布之后,更使企业的环保压力有增无减。从我国实际情况来看,大多数煤化工企业 Claus 尾气适合采用此种技术方案,若能进行工业化应用,具有明显的经济效益和环境效益。因此,建议对 Claus 尾气循环至低温甲醇洗工艺方案进一步分析研究,特别是加深该技术对低温甲醇洗单元运行影响的认识,不断积累工业化应用的实践经验,为当前硫回收尾气处理提供一个新思路。

### 参考文献

[1] 赵中. Claus 硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J]. 大氮肥, 2012,35(4):229-232.

[2] 丁玲,张宗飞. 硫回收及尾气处理技术综述工艺进展[J]. 化肥设计,2012,50(6):15-18.

[3] 杨瑞华. 硫回收尾气处理工艺分析与选择[J]. 煤化工,2012,40(4):14-16.

[4] 陈康良. SCOT 法尾气处理工艺技术进展[J]. 石油炼制与化工,2003,34(10):28-32.

[5] 颜廷昭,徐荣. 低温克劳斯硫回收及尾气处理技术进展[J]. 天然气与石油,2002,20(2):40-42.

[6] 汪家铭,林鸿伟. SCOT 硫回收尾气处理技术进展及应用[J]. 石油化工技术与经济,2010,50(5):57-62.

[7] 赵中. Claus 硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J]. 气体净化, 2012,35(4):229-232.

[8] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB 31570—2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2015:9-10.

[9] 赵鹏飞,李水弟,王立志. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J]. 化工进展,2012,31(11):2442-2448.

[10] 王显炎,郑明峰,张骏驰. Linde 与 Lurgi 低温甲醇洗工艺流程分析[J]. 煤化工,2010,38(1):34-37. ■