

# 提高克劳斯硫回收装置收率的方法

夏力, 金力强, 李忠杰, 项曙光

(青岛科技大学炼油化工高新技术研究所, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 基于某厂克劳斯硫回收装置, 对影响克劳斯硫回收率的因素进行分析, 发现反应温度、酸气组成、催化剂、工艺及设备等因素对硫回收率产生重要影响; 提出了改进措施来提高克劳斯硫回收装置的回收率, 包括: ①使用主、副调节阀减小酸性气流量变化的影响; ②应用在线分析仪, 控制反应计量比; ③采用预热空气和酸性气等方法处理含  $\text{NH}_3$  酸性气; ④选用性能好的催化剂; ⑤调节高温掺合阀开度, 控制一级转化器操作温度; ⑥采用过程气换热器加热, 通过旁路来控制二级转化器操作温度。

**关键词:** 克劳斯硫回收装置; 硫回收率; 影响因素; 改进措施

中图分类号: TE992.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0053-03

## Methods to improve the yield of Claus sulfur recovery unit

XIA Li, JIN Li-qiang, LI Zhong-jie, XIANG Shu-guang

(Hi-Tech Institute for Petroleum and Chemical Industry, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The factors that affected the yield of the sulphur recovery were analyzed based on a Claus sulfur recovery unit, the results showed that reaction temperature, sour gas composition, catalyst, process and equipment affected the yield substantially. Some optimizing measures were put forward to improve the yield, which included: ① using master and auxiliary controlling valve to lower the influence of sour gas flow rate variation; ② using on-line  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  ratio analyzer to control the proportion of reactants, ③ preheating air and sour gas to deal with the sour gas containing ammonia; ④ selecting high-performance catalyst; ⑤ regulating high-temperature mixing valve to control operating temperature of primary converters; ⑥ using process gas heat exchanger to heat and control the operating temperature of secondary converters through the bypass.

**Key words:** Claus sulfur recovery unit; sulfur recovery yield; Influencing factors; improving measures

克劳斯硫回收工艺自 1944 年工业化以来, 在工艺流程、设备设计、催化剂选择、自控系统应用、节能及防腐等方面均有很大的发展。目前世界上已有 400 余套克劳斯硫回收装置, 我国有 20 余套<sup>[1-3]</sup>。

近年来, 随着国家对环境保护要求的日趋严格, 从含硫化氢气体中回收硫越来越受到重视, 国内建造了许多硫回收装置来处理炼油厂及天然气化工厂的含硫化氢的酸性气。我国的硫化氢制硫方法基本采用克劳斯 (Claus) 法, 但由于起步晚、基础差, 装置的操作水平低, 致使装置的硫回收率与转化率普遍不高<sup>[1-4]</sup>。因此, 如何提高硫回收率, 减小对环境的污染, 具有现实意义。笔者通过对某厂克劳斯硫回收工艺和装置的分析, 找出了影响硫回收的主要因素, 提出优化措施来提高克劳斯硫回收装置的硫回收率。

## 1 克劳斯硫回收工艺

某炼油厂 8 万 t/a 克劳斯硫回收装置的工艺流程如图 1 所示<sup>[5]</sup>。

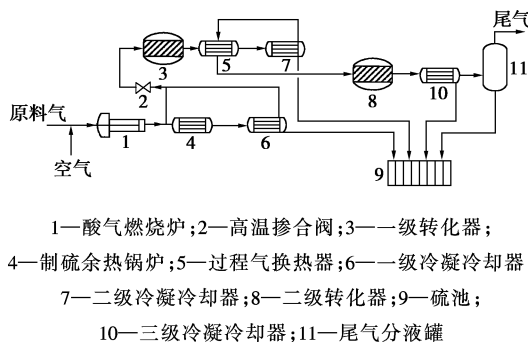


图 1 某炼油厂硫回收装置工艺流程示意图

在该工艺中, 全部原料气进入酸气燃烧炉, 经燃烧将酸性气中的氨和烃类等有机物全部分解。在炉内约有体积分数 65% 的  $\text{H}_2\text{S}$  进行高温克劳斯反应转化为硫, 余下的  $\text{H}_2\text{S}$  中有 1/3 转化为  $\text{SO}_2$ 。自酸气燃烧炉排出的高温过程气, 一小部分通过高温掺合阀调节一级转化器的入口温度, 其余进入制硫余热锅炉进行冷却, 同时, 制硫余热锅炉产生饱和蒸汽。从制硫余热锅炉出来的过程气进入一级冷凝冷却

收稿日期: 2006-01-06; 修回日期: 2006-02-16

作者简介: 夏力 (1981-), 男, 硕士生, 从事过程系统工程方面的研究, 0532-4022898, xiali9369b@126.com; 项曙光 (1963-), 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事过程系统工程方面的研究, 通讯联系人, 13708974707, xsg@21cn.com。

器。在一级冷凝冷却器末端,冷凝下来的液体硫与过程气分离,自底部流入硫池;顶部出来的过程气经高温掺合阀调节至所需温度,进入一级转化器,在催化剂的作用下进行反应,反应后的气体先经过过程气换热器的管程与进二级转化器的冷气流换热,然后进入二级冷凝冷却器。二级冷凝冷却器冷凝下来的液体硫在末端与过程气分离,自底部流入硫池,顶部出来的过程气经换热器壳程与一级转化器出口的高温气流换热后,进入二级转化器,过程气在催化剂的作用下继续进行反应,然后进入三级冷凝冷却器。在三级冷凝冷却器末端,被冷凝下来的液体硫与过程气分离,自底部流入硫池;顶部出来的过程气经尾气分液罐分离后,进入尾气处理部分。

## 2 影响克劳斯硫回收率的主要因素

### 2.1 原料

原料中的杂质、原料的组成及流量的变化、反应炉及催化剂床层中副反应的发生、控制仪表的精度等都会影响克劳斯硫回收装置的硫回收率<sup>[6-10]</sup>。这些影响都可逐渐减小,但不可能完全消除。

原料气流量和组分的频繁波动易造成空气过剩或空气不足。空气过剩,则可能造成反应气中有 SO<sub>3</sub> 生成,以致引发催化剂硫酸盐化,从而失去活性,并降低羰基硫(COS)、CS<sub>2</sub> 的水解率;空气不足,则可能使烃类不能充分燃烧,导致氨分解率降低,造成积碳,铵盐结晶沉积堵塞设备、管道,造成了热反应段的硫回收率降低<sup>[11]</sup>。原料组成不稳定或控制不当将引起硫损失,由于化学计量控制不合适造成的硫损失率高达 10%~20%。

### 2.2 含氮酸性气

大量的氨气稀释过程气,从而降低了硫的回收率;同时燃烧时产生 NO 及铵盐使 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>,

使催化剂因硫酸盐化而失活<sup>[12]</sup>。

### 2.3 操作温度

#### (1)一级转化器温度

进入克劳斯装置的酸性气、污水汽提塔气及空气中除了硫化氢和氧气外,还含有其他杂质组分。由此导致了在酸气燃烧炉及制硫余热锅炉中还发生了一系列的副反应,许多副反应都产生 COS 及 CS<sub>2</sub>。在一级转化器中除了发生低温克劳斯反应,还会使 COS 及 CS<sub>2</sub> 绝大部分水解生成 H<sub>2</sub>S。工业中一般通过提高一级转化器床层温度和使用特殊的催化剂,如助剂型氧化铝催化剂或二氧化钛催化剂来提高有机硫化物的水解率。经过优化,一级转化器有一个最佳操作温度,使 COS 及 CS<sub>2</sub> 引起的总硫损失率可限制在 0.11% 以下。

#### (2)二级转化器温度

温度低于 600℃ 时,克劳斯反应的转化率随温度降低而升高。二级转化器操作温度应尽可能低,以获得克劳斯平衡转化率。经过优化,二级转化器有一个最佳操作温度可使克劳斯反应获得最高平衡转化率。

### 2.4 酸气或热掺和的再热方式

采用酸性气燃烧或热气掺和的再热方式将导致部分含硫气流旁通至反应炉或催化床。从硫回收率的观点来看,这两种再热方式用于一级转化器时,对硫回收率产生的影响较小。但当这两种再热方式用于后续催化转化器时,可导致很大的硫损失。

### 2.5 设备

许多装置设有紧急放空管线旁通整套装置,使酸性气直接放空或送去焚烧炉焚烧,或者旁通至装置的某一部分,如尾气处理装置。在正常操作情况下,这些管线是关闭的。如果副线阀发生故障,工艺气将发生泄漏,将导致硫损失<sup>[13]</sup>。

(上接第 52 页)

## 3 结语

采用隔离曝气生物滤池工艺预处理炼油碱渣,初步确定了适宜的工艺参数,在适宜的操作条件下,各项污染物指标显著降低,COD<sub>cr</sub>、硫化物、石油类和酚类污染物的去除率分别超过 85%、99%、85% 和 88%,达到了预处理目的。

### 参考文献

[1] Moore R, Quarmby J, Stephenson T. The effects of media size on the

performance of bioLogical aerated filters[J]. Wat Res, 2001, 35(10): 2514 - 2522.

[2] Chang W S, Hong S W, Park J. Effect of zeoLite media for the treatment of textiLe wastewater in bioLogical aerated fiLter[J]. Process Biochem-istry, 2002, 3(37): 693 - 698.

[3] 钟理,陈建军,郭文静.高级氧化-生物氧化耦合技术处理低浓度有机污水用作回用水试验研究[J].现代化工,2005,25(1):39 - 42.

[4] 万平,陈建军,钟理.新型污水处理工艺:曝气生物滤池[J].工业水处理,2004,24(5):1 - 4.

[5] 颜世平,万平,陈建军,等.炼油厂轻度污染废水的处理及回用[J].华南理工大学学报,2004,32(6):93 - 96.

[6] 钟理,彭少洪,陈建军.曝气生物氧化法预处理炼油厂高浓度污水[J].化工进展,2005,24(9):1050 - 1053. ■

硫回收装置冷凝器的目的是将上游转化器生成的硫冷凝后进行分离并从工艺气中脱除。没有从工艺气中脱除的任何冷凝的硫都会直接引起硫回收的损失。实际上微量的雾沫夹带是难免的,只要加以控制,就会减少硫损失。

### 3 提高克劳斯硫回收率的方法<sup>[14-19]</sup>

#### 3.1 设置主、副调节阀,减小酸性气流量变化的影响

酸性气流量波动较大,使用一台调节阀进行调节很难满足负荷的大幅变化。如果在原有线路供风基础上,增加一路空气流量定值调节作为粗调,由操作人员根据负荷大小设定给定值,以克服较大负荷的变化,原配风比调节作为微调,可以满足正常酸性气流量的配比要求,基本上可解决酸性气流量变化带来的影响。

#### 3.2 使用在线分析仪,控制反应计量比

调节阀根据酸性气流量和空气、酸性气的配比系数调节空气流量,首先保证微调调节阀的开度为20%~80%,再设定空气粗调的给定值。正常情况下空气粗调量为一定值,由微调来保证酸性气流量的配比进行跟踪调节。一旦上游装置负荷变化引起酸性气大幅度变化时,调节器自动修正粗调风量。进料酸性气成分的变化以及装置其他操作条件最终都在  $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{SO}_2)$  比值的变化的上,调节器根据  $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{SO}_2)$  比值偏离最佳值的程度,逐步自动修正空气与酸性气的配比系数,将  $n(\text{H}_2\text{S}):n(\text{SO}_2)$  比值控制在最佳值。

#### 3.3 预热空气和酸性气,处理含 $\text{NH}_3$ 酸性气

处理含  $\text{NH}_3$  酸性气通常采用预先混合空气和酸性气,然后进入共同的分液罐,其关键是燃烧炉的温度必须高于  $\text{NH}_3$  的最低分解温度(1 200℃)。为此须预热空气和酸性气,加入燃料气,用富氧代替空气或采用双喷嘴燃烧器的方法,其中以预热空气和酸性气法最简单。

#### 3.4 选用性能优良的催化剂,提高制硫转化率

由于反应物中常存有杂质,某些产物、副产物会吸附在催化剂活性中心上,或与活性成分起反应,导致催化剂的活性下降,甚至消失。因此选择一种活性高、 $\text{COS}$  及  $\text{CS}_2$  水解率高的催化剂,对于提高总硫回收率非常重要。由中国石化齐鲁石化公司研究院与中科院大连化学物理研究所研制的 LS-901  $\text{TiO}_2$  基抗硫酸盐化催化剂,其物化性能、反应活性、稳定性、颗粒强度及耐磨损性等方面均达到或优于法国产的 CRS-31  $\text{TiO}_2$  基催化剂,该催化剂是一种性能

非常好的催化剂,尤其对有机硫水解反应活性、克劳斯反应活性以及抗硫酸盐化更为显著<sup>[14-16]</sup>。

#### 3.5 调节高温掺合阀开度,控制一级转化器操作温度

在实际操作中,通过调节一级转化器入口温度间接地来控制床层温度。一般来说,一级转化器入口温度受到酸性气流量、酸性气组成、制硫燃烧炉配风量的影响。通常用调节高温掺合阀开度来调节其入口温度,从而达到控制一级转化器的操作温度。

#### 3.6 调节过程气换热器加热,并通过旁路来控制二级转化器操作温度

控制二级转化器入口温度的方法是调节换热器壳程过程气出口阀及旁通阀:当二级转化器入口温度偏高时,可以通过开大过程气换热器旁通阀来使之降低;反之,当二级转化器入口温度偏低,可减小旁通阀开度。若旁通阀全开仍不能将温度提至操作要求,则可通过减小一级、二级转化器入口连同线的开度来调节。总之,通过调节一级转化器入口温度来间接地控制床层温度,使二级转化器在适宜的温度条件下操作。

### 参考文献

- [1] 冯凤全. 硫磺回收装置生产总结[J]. 石油化工环境保护, 1994, 17(1): 39-40.
- [2] 张义玲, 毛兴民, 王天寿. 国内外硫磺回收工业发展现状对比与展望[J]. 石油化工环境保护, 2000, 23(2): 19-25.
- [3] 董进. 硫磺回收装置扩能改造[J]. 石油化工环境保护, 2004, 27(3): 46-48.
- [4] 唐昭峰, 毛兴民. 我国硫磺回收技术的进步[J]. 石油化工环境保护, 1996, 19(1): 22-26.
- [5] 徐永昌, 王喜亮, 刘玉法, 等. 80 kt 硫磺回收装置国产化设计[J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30(4): 294-296.
- [6] 张彩霞, 李恒树. 炼油厂硫磺回收装置过程气全分析[J]. 辽宁化工, 2004, 33(4): 246-248.
- [7] 郭宏, 夏秀芳. 硫磺回收装置改造[J]. 石油化工环境保护, 1995, 18(1): 18-22.
- [8] 胡文宾, 张义玲, 唐昭峰. 影响硫磺回收装置硫回收率的主要因素[J]. 石油化工环境保护, 2002, 25(1): 32-34.
- [9] 胡文宾, 刘佳彦, 张义玲. 硫磺回收装置存在的主要问题分析[J]. 化肥设计, 2002, 40(5): 25-27.
- [10] 郭宏, 夏秀芳. 7500t/a 硫磺回收装置改造[J]. 齐鲁石油化工, 1994, 22(3): 192-194.
- [11] 张宇. 硫磺回收装置存在的问题及改进[J]. 硫酸工业, 2004(5): 43-45.
- [12] 江洪泽. 两段式燃烧炉在硫磺回收装置中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(12): 18-20.

## 2 初级能源生产的生命周期清单

由原煤生产、油气开采的初步清单和原油炼制过程的生命周期清单结果,可以计算得到我国原煤、原油和天然气生产的完整生命周期清单,如表2所示。该生命周期清单既包括各类初级资源的投入,也包括生命周期过程中液态污染物、固体废弃物和各气态污染物的排放。

表2 2002年我国初级能源生产的生命周期清单 kg

	原煤	原油	天然气
输入项目			
原煤	1.00	$1.27 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-3}$
原油	$8.59 \times 10^{-4}$	1.30	$3.27 \times 10^{-2}$
天然气	$5.13 \times 10^{-8}$	$2.11 \times 10^{-6}$	1.32
输出项目			
原煤	1.00	0	0
原油	0	1.00	0
天然气	0	0	1.00
CO <sub>2</sub>	$6.19 \times 10^{-3}$	$8.04 \times 10^{-2}$	$7.48 \times 10^{-2}$
SO <sub>2</sub>	$7.45 \times 10^{-6}$	$2.06 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-4}$
NO <sub>x</sub>	$4.29 \times 10^{-5}$	$2.00 \times 10^{-4}$	$1.87 \times 10^{-4}$
CO	$5.17 \times 10^{-6}$	$7.77 \times 10^{-6}$	$7.23 \times 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	$9.32 \times 10^{-3}$	$7.86 \times 10^{-6}$	$7.32 \times 10^{-6}$
烟尘	$9.07 \times 10^{-4}$	$9.86 \times 10^{-5}$	$9.18 \times 10^{-5}$
液体废物	0.37	0.61	0.57
固体废物	$4.92 \times 10^{-2}$	$6.16 \times 10^{-3}$	$5.76 \times 10^{-3}$

注:天然气单位为 m<sup>3</sup>。

由表2可以看到,我国原油和天然气的开采损耗率均为30%左右,其主要用于开采过程的能源消耗。单位原煤与原油的开采相比,原煤相关生命周期中的CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和烟尘排放均远低于原油开采,CH<sub>4</sub>的排放远高于原油开采,体现出明显不同的环境排放特征。由于本研究采用发热量作为油气分配原则,因此计算得到的生命周期清单中,每kg原油开采相关各污染物的生命周期排放相当于每m<sup>3</sup>

天然气开采相应污染物排放量的1.07倍。

## 3 结论

通过调查和收集相关的技术参数和数据,计算得到2002年中国原煤、原油和天然气生产的生命周期清单。该生命周期清单既包括各类初级资源的投入,也包括生命周期过程中各污染物的排放。该生命周期清单不仅可以应用于化工行业,而且可为其他行业材料及其产品的生命周期清单或生命周期评价提供参考。形成的主要结论包括:

(1)2002年我国每净产出单位kg原煤,在生命周期范围内CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、烟尘、液态废弃物和固体废弃物的排放量分别为 $6.19 \times 10^{-3}$ 、 $7.45 \times 10^{-6}$ 、 $4.29 \times 10^{-5}$ 、 $5.17 \times 10^{-6}$ 、 $9.32 \times 10^{-3}$ 、 $9.07 \times 10^{-4}$ 、0.37 kg和 $4.92 \times 10^{-2}$  kg。

(2)2002年我国每净产出单位kg原油,使原油储量减少1.30 kg,在生命周期范围内CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、烟尘、液态废弃物和固体废弃物的排放量分别为 $8.04 \times 10^{-2}$ 、 $2.06 \times 10^{-4}$ 、 $2.00 \times 10^{-4}$ 、 $7.77 \times 10^{-6}$ 、 $7.86 \times 10^{-6}$ 、 $9.86 \times 10^{-5}$ 、0.61 kg和 $6.16 \times 10^{-3}$  kg。

(3)2002年我国每净产出单位m<sup>3</sup>天然气,使天然气储量减少1.32 m<sup>3</sup>、原油储量减少 $3.27 \times 10^{-2}$  kg,在生命周期范围内CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、烟尘、液态废弃物和固体废弃物的排放量分别为 $7.48 \times 10^{-2}$ 、 $1.91 \times 10^{-4}$ 、 $1.87 \times 10^{-4}$ 、 $7.23 \times 10^{-6}$ 、 $7.32 \times 10^{-6}$ 、 $9.18 \times 10^{-5}$ 、0.57 kg和 $5.76 \times 10^{-3}$  kg。

## 参考文献

- [1] 袁宝荣, 聂祥仁, 狄向华, 等. 中国化石能源生产的生命周期清单 I: 能源消耗与直接排放[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 59-62.
- [2] 国家统计局工业交通统计司, 国家发展和改革委员会能源局. 中国能源统计年鉴(2000—2002)[M]. 北京: 中国统计出版社, 2004.
- [3] 中国电力年鉴编辑委员会. 中国电力年鉴 2003[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003.
- [4] 狄向华, 聂祥仁, 左铁镛. 中国火力发电燃料消耗的生命周期排放清单[J]. 中国环境科学, 2005, 25(5): 632-635. ■
- [5] 尹大军, 阮中伟, 郝孟忠. LS系列硫磺回收催化剂工业装置使用总结[J]. 石油化工环境保护, 2001, 24(4): 51-55.
- [6] 祝强. 硫磺回收工艺中SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S的工业色谱仪在线分析[J]. 石油化工环境保护, 1996, 19(1): 62-64.
- [7] 征新剑, 谢钟元. 硫磺回收装置 n<sub>H<sub>2</sub>S</sub>: n<sub>SO<sub>2</sub></sub> 比率质量控制[J]. 石油与天然气化工, 1994, 24(2): 107-113.
- [8] 赵银亮. 硫磺回收装置扩能改造[J]. 石油化工设计, 2001, 18(1): 46-49. ■

(上接第55页)

- [13] 陈德胜, 汪建华. 10 kt/a 硫磺回收装置技术特点及运行分析[J]. 石油化工环境保护, 2003, 26(4): 32-35.
- [14] 唐昭峥, 胡文宾, 毕立雪. LS-901 抗硫酸盐化作用催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(12): 30-35.
- [15] 唐昭峥, 胡文宾, 李振华, 等. LS系列硫磺回收催化剂的应用[J]. 大氮肥, 2002, 25(3): 196-200.