

信息技术应用

基于 Aspen Plus 的超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺模拟

李建伟*, 李冰, 陈冲, 王丹, 张欣欣

(西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要:采用 Aspen Plus 软件模拟了超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺流程,研究了燃烧炉内热点温度、空气进量、反应器出口温度、H₂ 进量、MDEA 溶液进量对反应过程的影响。结果表明,燃烧炉内热点温度控制在 980℃,空气进量为 8 000 kg/h,一级反应器出口温度为 305℃,二级反应器出口温度为 220℃,H₂ 进量大于 4 kg/h,MDEA 溶液进量大于 50 280 kg/h 时,整个反应达到最优状态,模拟数据与现场数据相差不大。基于 Aspen Plus 的超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺过程模拟,对设计计算和生产操作均具有优化作用。

关键词:硫回收;尾气处理;Aspen Plus

中图分类号:TQ125.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0168-04

Process simulation of super Claus sulfur recovery and SSR tail gas treatment based on Aspen Plus

Li Jian-wei*, Li Bing, CHEN Chong, WANG Dan, ZHANG Xin-xin

(College of chemistry and chemical engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Using the Aspen Plus, the process simulation of Super Claus sulfur recovery and the SSR tail gas treatment is performed. The effects of the hot spot temperature of combustion furnace, the quantity of air, the outlet temperature of reactor, the quantity of H₂ and MDEA solution on the reaction process are studied. The results show that the whole reaction reaches the optimum state and the simulation data is very close to the field data under the following conditions: 980℃ of hot spot temperature in the combustion furnace, 8 000 kg/h of the quantity of air, 305℃ of the first reactor outlet temperature, 220℃ of the secondary reactor outlet temperature, more than 4 kg/h and 50 280 kg/h of the quantity of H₂ and MDEA solution, respectively. The process simulation of Super Claus sulfur recovery and the SSR tail gas treatment based on the Aspen Plus plays an optimizing role in both design calculation and production operation.

Key words: sulfur recovery; tail gas treatment; Aspen Plus

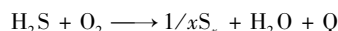
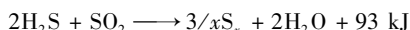
随着世界各国经济建设的逐步加快,对化石能源利用率以及对环保要求的普遍提高,各国环保部门对化工生产中硫回收装置总硫回收率提出了越来越严格的要求^[1]。国家标准(GB 16297—1996)规定总硫回收率必须达到不低于 99.8% 的水平^[2],同时日趋严格的环保法规要求规定 SO₂ 小于 960 mg/m³^[3]。硫回收装置是化工生产中必不可少的一个工段,既可获得良好的经济效益,又可解决工业废气对大气的污染问题。

因此,如何提高硫磺的回收效率是研究的方向。超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺可以将硫磺回收率提高到 99% 以上^[4],同时尾气排放达到国家环保局实施的《大气污染物排放标准》的规定。该工艺中既有复杂的燃烧反应又有硫单质各种形式的转化和吸收,利用流程模拟软件 Aspen Plus 对该过程建立的燃烧炉、反应器、冷凝器、吸收塔单元模型进行模拟,为现实建厂或技术改造提供理论依据。

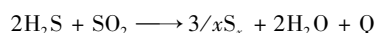
1 超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺原理

超级克劳斯硫磺回收部分采用直流法工艺,即将全部原料气引入燃烧炉,在炉中按所需的 O₂ 严格控制配比,使 H₂S 在炉中约 50% 发生高温反应生成气态硫磺。未反应的 H₂S 和 SO₂ 再进入转化器,在催化剂的作用下,进一步完成制硫磺过程。部分燃烧法工艺成熟可靠,操作控制简单,能耗低,是目前国内外广泛采用的方法^[5]。主要反应如下^[6]。

在燃烧炉内主反应:



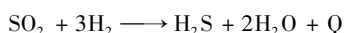
在一、二级转化器内主反应:



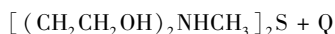
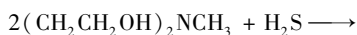
SSR 尾气处理工艺即在加氢反应器内掺入适量的还原性气体 H₂ 后,把尾气中含硫化物全部还

原为 H_2S , 此气体再通入洗涤塔, 经 N -甲基二乙醇胺 [分子式为 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NCH}_3$] 溶剂选洗脱硫, 最终以酸气或元素硫的形式回收, 尾气达到空气排放标准, 燃烧放空^[7]。

在加氢反应器内主反应:



在尾气吸收塔内主反应^[8]:



实验室研究和工业实践均已表明, H_2S 转化为元素硫的反应是在 $218 \sim 1\,400^\circ\text{C}$ 范围内进行的, 当温度高于 925°C 时, 几乎 100% 的硫蒸气均以 S_2 的形式存在, 当温度低于 205°C 时, 一般以 S_8 的形式存在。因此, 在燃烧炉内主要考虑 S_2 , 在一、二级反应器和加氢反应器内主要考虑 S_6 、 S_8 ^[9]。

2 Aspen Plus 软件简介

Aspen Plus 是 Aspen Technology Inc 公司 (简称 Aspen Tech) 于 1981 年推出的一套通用型稳态模拟软件。Aspen Plus 经过 30 多年的经验积累, 不断增补完善, 已经成为目前国际上功能最强的商品化流

程模拟软件。这套软件系统可应用于石油化工、气体加工、煤炭、医药、冶金、环境保护、动力、节能、食品加工等许多工业领域。使用 Aspen Plus 工作页面可以建立、显示模拟流程图及 PFD-STYLE 绘图。它主要具有以下 6 项功能: 建立基本流程模拟模型、灵敏度分析、设计规定、物性分析、物性估计以及物性数据回归。

模拟流程是 Aspen Plus 最常用的运行类型, 软件使用质量和能量平衡、相态和化学平衡以及反应动力学去预测一个工艺过程。在 Aspen Plus 的运行环境中, 只要给定合理的热力学数据、实际的操作条件和严格的 Aspen Plus 平衡模型, 就能够模拟实际装置, 并帮助设计优化现有的装置和流程^[10]。

由于物性方法的不同, 本文中采用 Aspen Plus 软件分别模拟二级克劳斯硫回收工艺和 SSR 尾气处理工艺, 根据总硫回收率和二氧化硫排放标准, 与实际的某克劳斯硫回收工艺进行对比。

3 工艺流程模拟

以年产 25 000 t (77.76 t/d) 某硫磺项目为模拟对象, 采用直流法进料, 超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺^[11]。其进料酸性气体组成如表 1。

表 1 进料酸性气体组成

组成	H_2	N_2	CO_2	H_2S	COS	H_2O	NH_3	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	HCN
1	0.10	—	47.21	46.67	—	3.92	—	0.10	0.03	0.03	—
2	—	—	16.98	43.81	—	1.09	0.86	—	1.25	—	—
3	0.03	17.94	25.28	17.97	0.69	—	—	0.09	—	—	—
4	—	0.11	1.18	1.22	—	0.06	0.01	—	—	—	0.11

来自上一工段的 4 股酸性气体混合后全部引入燃烧炉, 在炉内按 O_2 需要量控制空气进量, 燃烧炉内出来的高温过程气大部分进入余热锅炉, 再经过一级冷凝器, 冷凝出液体硫磺。剩余燃烧炉内出来的高温过程气与一级冷凝器出口的过程气混合进入一级反应器, 再经过二级冷凝器, 冷凝出液体硫磺, 分离后的过程气再进入二级反应器进一步反应, 经

过三级冷凝器, 几乎全部的硫磺产物分离出来。

三级冷凝器出口气体与适量 H_2 混合进入加氢反应器, 将过程气中剩余的 SO_2 气体全部转化为 H_2S 气体。出口尾气进入洗涤塔, 经过贫氨溶液洗涤后尾气燃烧达到空气排放标准, 富液进入再生塔, 再生循环使用。

本次模拟采用 ASPEN 公司的 Aspen Plus 7.3

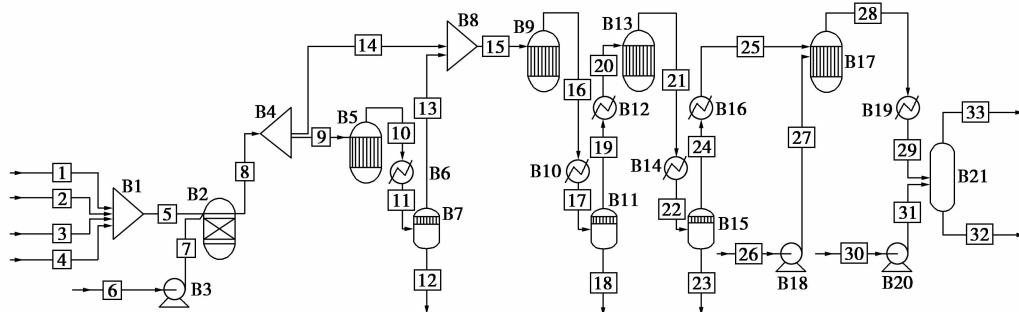


图 1 工艺流程图

系列软件,建立的超级克劳斯硫回收 + SSR 尾气处理工艺的流程如图 1^[12-13]。

图 1 中燃烧炉部分采用 RGibbs + REquil 模块,反应器均采用 REqui 1 模块,冷凝器均采用 RFlash 2 模块。吸收塔采用 ABSBR 1 模块。超级克劳斯物性方法选用 POLYSL 方程,SSR 尾气处理工艺物性方法选用 ELECNRTL 方程^[14]。模拟数据与现场数据的对比见表 2。

表 2 模拟数据与现场数据的对比

物流位置	温度/℃		H ₂ S 流率/ (kmol·h ⁻¹)		硫磺产量/ (kmol·h ⁻¹)	
	现场值	模拟值	现场值	模拟值	现场值	模拟值
燃烧炉高温出口	1015	980	28.082	26.240	—	—
余热锅炉出口	350	350	11.559	9.526	49.743	49.326
一级反应器入口	219	207	11.559	10.716	—	—
一级反应器出口	309	310	8.517	6.248	42.509	43.300
二级反应器入口	215	220	8.517	6.223	—	—
二级反应器出口	239	235	2.624	2.302	8.798	9.080
加氢反应器入口	300	300	2.624	2.300	—	—
加氢反应器出口	325	325	5.032	4.735	—	—
洗涤塔入口	40	35	5.032	4.735	—	—
洗涤塔出口	46	45	0.097	0.060	—	—
总硫回收量	—	—	—	—	101.050	101.706
总硫回收率/%	—	—	—	—	99.91	99.94

注:总硫回收量是各级冷凝器出口硫磺流率的总和,总硫回收率代表总硫回收量占硫磺潜含量的摩尔分数。

通过与现场数据的对比,用 Aspen Plus 模拟的数据与现场数据吻合度好,燃烧炉的温度、各级反应器的进出口数据、总的硫磺产量、总硫的回收率以及二氧化硫排放量与现场数据相差很小,表明模拟选用的单元模块和物性方法正确。

4 关键参数对工艺的影响

利用 Aspen Plus 的模块分析功能 Sensitivity 分别分析了燃烧炉内热点温度与出口尾气中 H₂S 与 SO₂ 摩尔浓度比关系,主风机空气进量与出口尾气中 H₂S 与 SO₂ 摩尔浓度比关系,反应器设置温度与硫磺产出量的关系,加氢反应器中 H₂ 进量与出口 SO₂ 含量的关系。

4.1 燃烧炉内温度与出口气 H₂S 与 SO₂ 浓度比的关系

燃烧炉内热点温度与出口气 H₂S 与 SO₂ 摩尔浓度比的关系见图 2。

克劳斯硫回收反应要求 H₂S 与 SO₂ 的摩尔浓度比约为 2:1,越接近比值反应越完全^[15]。从图 2 中可以看出,H₂S 与 SO₂ 的摩尔浓度比值随燃烧炉

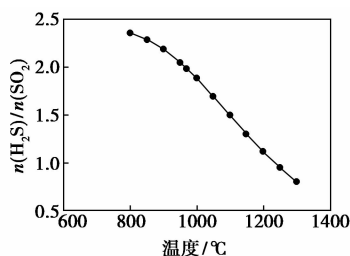


图 2 热点温度与出口气 n(H₂S)/n(SO₂) 的关系
内热点温度的增加而降低,在燃烧炉内温度大约在 980℃时,H₂S 与 SO₂ 的摩尔浓度比约为 2:1,此时燃烧炉内反应效果最佳。

4.2 主风机空气进量与出口气 H₂S 与 SO₂ 浓度比的关系

燃烧炉内空气通过主风机进量,其进量与出口气 H₂S 与 SO₂ 摩尔浓度比的关系见图 3。

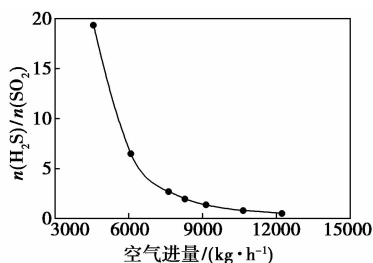
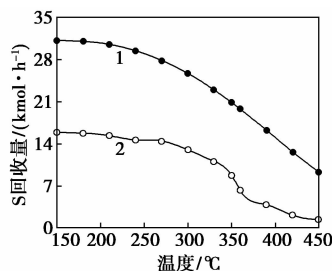


图 3 空气进量与出口气 n(H₂S)/n(SO₂) 的关系

在燃烧炉内,空气中的 O₂ 与 H₂S 反应生成 SO₂,所以主风机空气进量的多少会影响燃烧炉出口气中 H₂S 与 SO₂ 摩尔浓度的比值。从图 3 中可以看出,H₂S 与 SO₂ 的摩尔浓度比值随主风机空气进量变化迅速降低,在空气进量约为 8 000 kg/h 时,H₂S 与 SO₂ 的摩尔浓度比约为 2:1,此时出口过程气体更适合克劳斯反应。

4.3 反应器出口温度的设定

超级克劳斯反应器分为一级反应器和二级反应器,其硫磺产量随温度的变化如图 4。



1—一级反应器;2—二级反应器

图 4 反应器出口温度的设定

考虑到硫形态随温度变化复杂,反应器出口温度设置在 150~450℃。在一、二级反应器内硫磺主

反应为放热反应,硫磺产量随着温度增高而降低,温度越低越有利于反应,但在平衡反应器内,反应速率随着温度的降低而变慢,温度越高反应速率越快。经过冷凝器回收部分硫磺,进入反应器的反应物浓度变低,综合考虑将一级反应器出口温度设置为 310℃,二级反应器出口温度设置为 235℃。

4.4 加氢反应器 H₂ 进量对出口气 SO₂ 和 H₂S 含量的影响

在加氢反应器中掺入 H₂ 后,出口 SO₂ 气体和 H₂S 气体的含量如图 5。

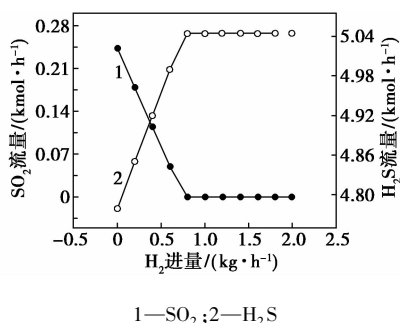


图 5 H₂ 进量对出口气 SO₂ 和 H₂S 流量影响

由于在克劳斯反应阶段大部分 SO₂ 气体已经反应完全,所以尾气中 SO₂ 含量很低,在加氢反应器中通入 H₂ 气,使尾气中剩余的 SO₂ 气体与 H₂ 进一步反应转化为 H₂S 气体,利于尾气净化。从图 5 中可以看出,出口 SO₂ 含量随 H₂ 进量的增加而迅速降低,H₂S 含量随 H₂ 进量的增加而迅速增加,当 H₂ 进量在大于 1 kg/h 时,SO₂ 转化完全,含量趋于不变。

4.5 吸收塔最佳 MDEA 溶液进料量

吸收塔内 H₂S 气体含量随 MDEA 溶液的进料量变化如图 6。

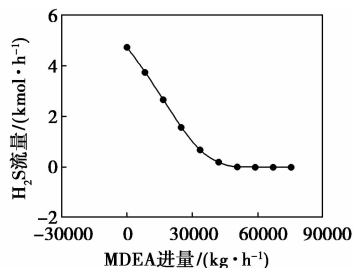


图 6 洗涤塔最佳 MDEA 溶液进料量

选用浓度为 0.06 mol/L 的 MDEA 的溶液作为洗涤剂,在吸收塔内逆流吸收尾气中转化的 H₂S 气体。从图 6 中可以看出,吸收塔出口 H₂S 气体含量随 MDEA 溶液进量的增大而迅速降低,当 MDEA 溶液进量大于 50 280 kg/h 时,H₂S 气体几乎吸收完全,达到空气排放标准。

5 结论

(1) 通过与现场数据的对比,分别采用 Aspen Plus 软件的 POLYSL、ELECRTL 物性方法模拟超级克劳斯硫磺回收工艺和 SSR 尾气处理工艺是可行的,总的硫磺回收率达到 99.94%,SO₂ 气体排放量小于 960 mg/m³,其模拟结果与现场数据相差不大,尾气中 SO₂ 排放量也达到国家标准。

(2) 利用 Aspen Plus 的模块分析功能,得到了燃烧炉内温度为 980℃,空气进量为 8 000 kg/h 时,出口 H₂S 气体与 SO₂ 气体浓度比约为 2:1;设定了一、二级反应器出口温度分别为 350℃和 220℃;加氢反应器 H₂ 进量大于 1 kg/h 时,出口 SO₂ 气体几乎完全转化为 H₂S 气体;洗涤塔 MDEA 溶液进料量大于 50 280 kg/h 时,H₂S 气体吸收完全,尾气达到空气排放标准。

(3) 基于 Aspen Plus 的超级克劳斯硫磺回收 + SSR 尾气处理工艺,利用其软件的便捷性,还可以通过改变其他关键参数或者模型,优化反应过程和结果,对现实建厂和工艺改造提供理论依据。

参考文献

- [1] 陈胜永,岑兆海,何金龙,等.新形势下天然气净化技术面临的挑战及下步的研究方向[J].石油与天然气化工,2012,41(3):264-267,272.
- [2] 陈庚良,肖学兰,杨仲熙,等.克劳斯法硫磺回收工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2007:1.
- [3] 金州.降低硫磺回收装置烟气中 SO₂ 排放问题探讨[J].石油与天然气化工,2012,41(5):473-478.
- [4] 张晓琳.超级克劳斯硫磺回收工艺及其应用[J].化工科技市场,2010,33(12):20-2.
- [5] 褚秀玲,仇汝臣,闫蓉,等.硫磺回收工程工艺研究进展[J].山东化工,2009,38(6):16-19.
- [6] 赵琦.超级克劳斯工艺在天然气硫回收装置中的应用[J].化肥设计,2004,42(1):24-26.
- [7] 张黎,肖鸿亮.SSR 硫磺回收尾气处理工艺及其应用[J].石油与天然气化工,2014,43(5):478-48.
- [8] 陈昌介,陈胜永,何金龙,等. SCOT 装置运行瓶颈分析及改进措施[J].石油与天然气化工,2007,36(5):389-392.
- [9] Paskall H G. Capability of the modified-CLAUS process[M]. Alberta: Alb-ert/Canada Energy Research Fund,1979.
- [10] 孙志翔,金保升,李勇,等.基于 Aspen Plus 软件的湿法烟气脱硫模型[J].洁净煤技术,2006,12(3):82-84.
- [11] 孙振光,曲晓廉,范西四,等.SSR 工艺在大型硫磺回收装置的应用[J].硫磺工业,2002,(5):26-28.
- [12] Aspen Plus User Guide (Version 10.2). Aspen Technology, Inc.
- [13] Aspen Plus User Models (Version 10.2). Aspen Technology, Inc.
- [14] Kohl A. Gas. purification[M]. 5th Edition. USA: Gulf Publishing Company,1997.
- [15] 白昊.硫磺回收工艺的模拟与优化[D].大连:大连理工大学,2013:47-57. ■