

硫回收、锅炉超低排放协同创新技术

刘金成，苗立冬，李 昆，赵志成

(河北阳煤正元化工集团有限公司)

摘 要：河北正元氢能科技有限公司通过对传统硫回收装置的改进与应用，解决了主流克劳斯法（Claus）硫回收装置工艺流程长、投资高、操作复杂、运行费用高，硫回收尾气硫化物含量不稳定等弊端。改进后的装置具有流程简单、设备少、占地小、投资省、操作简便、运行成本低，回收硫磺纯度高，尾气中污染物排放浓度超低等特点，满足现阶段最高标准的环保要求。优化后的装置经过实践证明经济效益、环保效益明显。

关键词：克劳斯法；煤化工；硫回收；节能环保

1 传统克劳斯装置尾气处理技术的缺点

克劳斯法（Claus）工艺是目前处理煤制合成氨等煤化工装置低温甲醇洗脱硫脱碳工序酸性气回收得到单质硫的主要方法。由于受化学平衡的限制，两级常规 Claus 工艺硫回收率为 90-95%，三级常规 Claus 也只能达到 95-98%，超级克劳斯最高达到 99.5%（达到此转化率，酸性气 H_2S 33~35%时，尾气 H_2S 约 $850\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 SO_2 约 $900\text{mg}/\text{Nm}^3$ ）。河北省地方标准《工业炉窑大气污染物排放标准》（DB13/1640-2012）中要求：有害污染物 SO_2 排放限制 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，排气筒高度大于 15 米，必须设在线监测。可见无论常规 Claus 工艺还是超级克劳斯工艺，尾气中硫化物排放浓度不能满足逐渐提高的环保标准的要求，都需配置尾气处理单元，组合为一个整体装置满足硫回收收率及尾气排放标准的要求。国内外在传统克劳斯法基础上又重点发展研究克劳斯装置尾气处理技术，目前尾气处理有多种形式，主要将以下几种技术组合：（1）将尾气加 H_2 （或 CO ）将 SO_2 还原成 H_2S （也称超优克劳斯段）， H_2S 在装有特殊超级克劳斯催化剂的超级克劳斯反应器选择性氧化成 S （也称超级克劳斯），出超级克劳斯反应器的尾气再进焚烧炉，焚烧后的尾气（ SO_2 含量 $900\text{mg}/\text{Nm}^3$ 左右）经余热锅炉回收余热后，经增压风机增压，进溶液吸收塔，用氧化镁溶液（或其它碱液）进一步脱除 SO_2 ， SO_2 含量一般控制小于 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 左右，然后经烟囱高空排放到大气中（见图 1）；（2）将克劳斯尾气中的 H_2S 氧化成 SO_2 ，再进溶液吸收塔吸收 SO_2 （如碱液吸收、氨水吸收）；（3）将克劳斯尾气中的 SO_2 加 H_2 （或 CO ）还原成 H_2S （也称超优克劳斯段），再进溶液吸收塔吸收 H_2S （如 MDEA 吸收）；（4）直接焚烧排放。前三类方法不仅工艺流程长、投资高、

操作复杂、运行费用高，而且有些还会产生亚硫酸钠等副产品，SO₂ 不能满足环保最新排放要求。直接焚烧排放只是将有毒气体硫化氢转变成了 SO₂，仍然存在严重的环境污染，且还有微量单质硫排放指大气中。

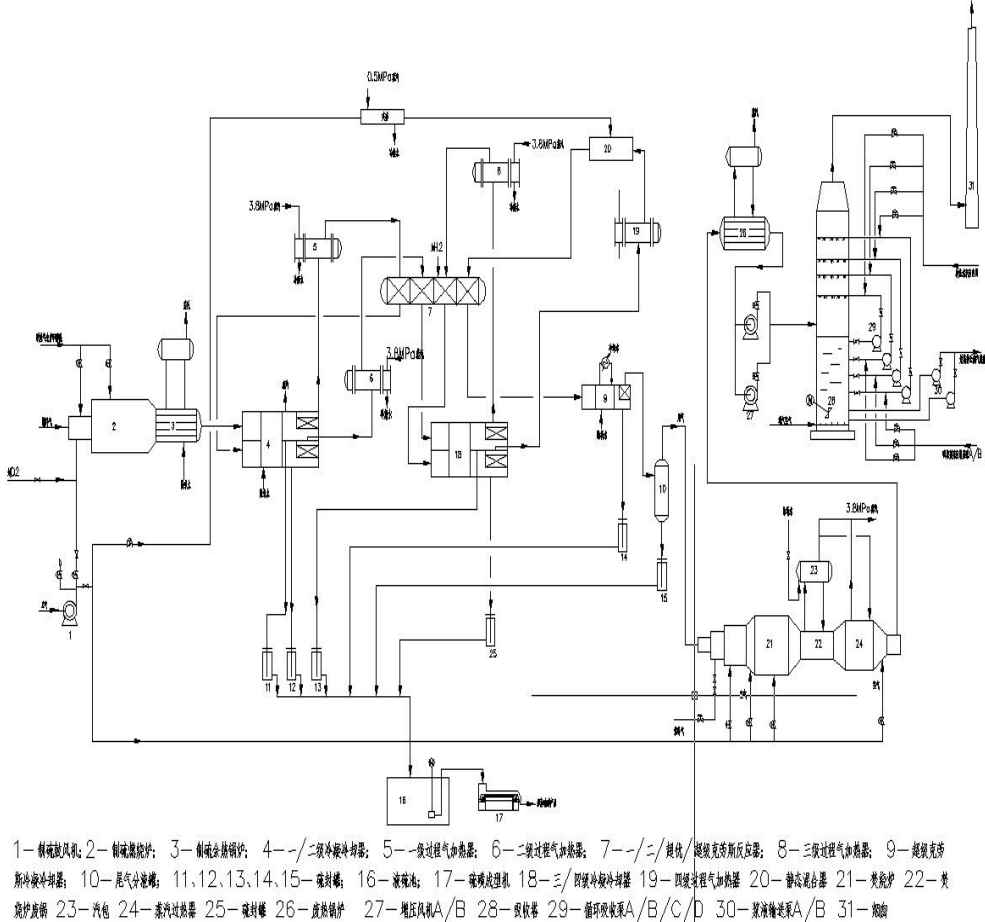


图 1 传统三级克劳斯硫回收+尾气处理流程示意图

2 经改进后的硫回收尾气处理工艺

河北正元氢能科技有限公司(简称河北正元氢能) 结合全公司各硫化物排放点强度和工艺指标，利用氨法脱硫对 SO₂ 的高去除率，综合平衡提出了硫回收与锅炉烟气氨法脱硫优化组合的工艺方案，即只采用三级克劳斯，尾气经三级冷凝冷却器进分离器分液后，进入新增的尾气复热器，用合成氨装置副产的 0.5MPa 饱和蒸汽将 125~130℃左右的硫回收尾气加热至 140~145℃左右，然后送至循环流化床锅炉，从锅炉二次风进风部位进入锅炉，与燃料煤一起燃烧，烟气经旋风除尘、SNCR 脱硝、电袋复合式除尘、氨法脱硫后，达到河北省特别排放限值的创新技术方案。

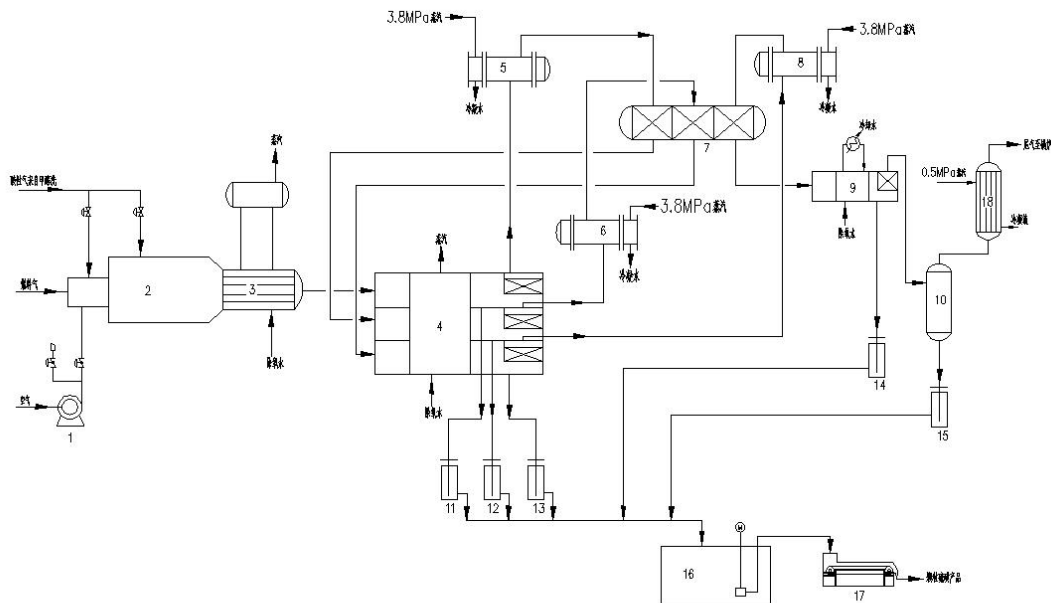
确定了基本工艺方案原则：（1）硫回收尾气不设置尾气焚烧装置；（2）硫回收尾

气不设置溶液吸收。（3）尾气进入循环流化床锅炉燃烧段，且尾气压力不需风机加压可满足进入锅炉燃烧段条件，压力 $\geq 20\text{KPa}$ 。

按照我公司使用煤种，脱硫脱碳工序甲醇液再生过程得到的含硫化氢酸性气中 H_2S 含量约 31.8991%~33.0981%，总气量约 91.16kmol/h，压力 0.23MPa(a)，温度 32.25℃。

3 工艺流程简述

从甲醇洗工序来的酸性气进入酸性气分离器分离甲醇液滴后，1/3 酸性气进入制硫燃烧炉火嘴，另外 2/3 酸性气进入炉膛中后部，在炉内，根据制硫反应需氧量，通过酸性气在线分析仪前馈比值调节和 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 在线分析仪反馈数据控制进炉空气量。过程气经制硫余热锅炉副产 2.5MPa(g)饱和蒸汽回收余热后进入一级冷凝冷却器，副产 0.5MPa(g)饱和蒸汽，气态单质硫冷凝为液态硫，液硫捕集分离后进入液硫池；出一级冷凝冷却器的过程气进一级过程气加热器用 3.8MPa 蒸汽加热后进一级转化器，过程气中剩余的 H_2S 和 SO_2 进一步发生催化转化，出一级转化器的过程气进二级冷凝冷却器，副产 0.5MPa(g)饱和蒸汽，气态单质硫冷凝为液态硫，液硫被捕集分离进入液硫池；出二级冷凝冷却器的过程气进二级过程气加热器用 3.8MPa 中压蒸汽加热后进二级转化器，过程气中剩余的 H_2S 和 SO_2 进一步发生催化转化，出二级转化器的过程气进三级冷凝冷却器，副产 0.5MPa(g)饱和蒸汽，气态单质硫冷凝为液态硫，液硫被捕集分离进入液硫池；出三级冷凝冷却器的过程气进三级过程气加热器用 3.8MPa 中压蒸汽加热后进三级转化器，过程气中剩余的 H_2S 和 SO_2 进一步发生催化转化完成整个制硫过程。出三级转化器的尾气进三级冷凝冷却器，副产常压蒸汽降温至 123~130℃左右，液硫被捕集分离进入液硫池；出三级冷凝冷却器的尾气进尾气分液罐分液后进两台尾气复热器，用合成氨装置副产的 0.5MPa 饱和蒸汽将 125~130℃左右的硫回收尾气加热至 140~145℃左右，然后送至循环流化床锅炉，从锅炉二次风进风部位进入锅炉炉膛，与燃料煤一起燃烧，烟气经旋风除尘、SNCR 脱硝、电袋复合式除尘、氨法脱硫后，经 100 米高烟囱排放，最终烟气污染物排放浓度： $\text{NO}_x \leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $\text{SO}_2 \leq 35\text{mg}/\text{m}^3$ 、颗粒物 $\leq 10\text{mg}/\text{m}^3$ ，满足《燃煤电厂大气污染物排放标准》（DB13/2209-2015）排放要求，实现了烟气（废气）和硫回收废气超低排放。液硫池内的液硫经液硫提升泵送至硫磺成型机造粒，再经包装得到副产品硫磺外售运输出厂。



1—压缩机, 2—预热器, 3—催化剂床, 4—催化剂床, 5—催化剂床, 6—催化剂床, 7—催化剂床, 8—催化剂床, 9—催化剂床, 10—换热器, 11,12,13,14,15—换热器, 16—换热器, 17—换热器, 18—换热器

图 2 采用新技术的 60-80 项目硫回收工艺流程示意图

4 关键技术及创新点

(1) 解决了传统硫回收工艺尾气中 SO_2 或 H_2S 排放浓度高的环保问题，以最少投资获得最大的环保效益，保证了企业在日趋严峻的环保形势下满负荷稳定生产；

(2) 设计尾气复热器，比在尾气管设蒸汽夹套方式热利用率高，尾气温度易控制，操作简便，施工方便，解决了尾气长距离输送管路堵塞及腐蚀问题；

(3) 尾气直接送锅炉燃烧，解决了溶液吸收及溶液再生单元造成的现场二次污染，符合环保管理要求；

(4) 设计流程简单，节约投资，生产运行安全可靠，运行成本低廉。

5 技术在生产中的应用

该技术目前已经应用在河北正元氢能年产 60 万吨合成氨配套 80 万吨尿素项目的硫回收装置上，于 2016 年 5 月完成改造并投运，截至目前已经稳定运行近 4 年，创造了明显的经济效益和环保效益。

5.1 流程短、投资低

该项创新技术的硫回收制硫部分流程包含：制硫鼓风及酸性气燃烧单元；三级克劳斯催化转化及冷凝冷却分离单元；尾气复热单元。河北正元氢能 60-80 项目克劳斯硫回收装置投资约 2250 万元，与常规克劳斯硫回收+尾气处理装置投资约 4600 万元（进口

工艺包) (图 1 流程), 节省投资约: 2350 万元 (不含液硫造粒、包装及硫磺储存)。

5.2 运行费用低

(1) 该项创新技术的硫回收制硫部分正常运行消耗主要有制硫鼓风机耗电、调整一、二、三级克劳斯转化器入口温度消耗 3.8MPa 中压蒸汽、制硫鼓风机等消耗循环冷却水, 装置副产 2.5MPa、0.5Mpa 饱和蒸汽 (见表 1)。

传统配套尾气处理的装置 (如图 1) 至少需增加: 尾气焚烧消耗燃料气、尾气焚烧风机消耗动力、H₂S 或 SO₂ 溶液吸收单元的材料及动力等消耗 (见表 2)。

表 1 60-80 项目硫回收装置制硫部分实际正常消耗表

序号	项目	小时消耗量		单价 (元)	费用(元/h)
		单位	数量		
1	电	kWh	109	0.57	62.13
2	3.82Mpa 蒸汽	t	0.490	140	68.6
3	循环冷却水	t	33	0.3	9.9
4	2.5MPa 蒸汽	t	输出-1.80	120	-216
5	0.5MPa 蒸汽	t	输出-0.85 (扣除自用)	80	-68
6	燃料气	m ³	312	1.1	343.2
	合计				199.85

(日产颗粒硫磺~10t/d)

表 2 图 1 工艺硫回收装置制硫部分主要消耗消耗表

序号	项目	小时消耗量		单价 (元)	费用(元/h)
		单位	数量		
1	电	kWh	1200+250	0.57	826.5
2	4.0Mpa 蒸汽	t	2.4	140	336
3	0.5MPa 蒸汽	t	3.0	80	240
4	4.0Mpa 蒸汽	t	-23.1	140	-3234
5	循环冷却水	t	72	0.3	
6	空气	m ³	400	--	--
7	氧气	m ³	2178	0.6	1306.8
8	燃料气	m ³	5000	1.1	5500
9	MgO (85%纯度)	t	0.203 t/h	850	172.55
	合计				5147.85

(日产颗粒硫磺~20t/d)

5.3 尾气中污染物排放浓度超低

(1) 常规硫回收处理后尾气 SO₂ 排放浓度:

图 1 流程中硫回收尾气经焚烧炉焚烧后并鼓入激冷空气后, 尾气中 SO₂ 约

960mg/Nm³，再进吸收塔用氧化镁溶液吸收后尾气中 SO₂ 约 50~100 mg/Nm³。

(2) 河北正元氢能采用硫回收处理新技术实际的尾气 SO₂ 排放浓度：

三级克劳斯尾气送循环流化床锅炉与燃料煤一起燃烧，使锅炉出口烟气 SO₂ 含量约增加 40mg/m³ 左右，烟气经旋风除尘、SNCR 脱硝、电袋复合式除尘、氨法脱硫后，最终烟气污染物排放浓度：NO_x≤50mg/m³、SO₂≤35mg/m³、颗粒物≤10mg/m³，尾气 SO₂ 排放浓度远低于常规硫回收处理，实现了烟气（尾气）超低排放。

6 综合评述

该技术在传统克劳斯硫回收工艺基础上，首先本着节能、环保，尤其是满足环保远景要求的原则，本着节约投资、降低运行费用的原则，以实现安全稳定、高效及长周期运行为目的，对河北正元氢能 60-80 项目配套的硫回收装置进行了创新优化设计和技术改造，应用效果非常突出，设备少、占地小、投资低；流程短、操作简便；硫化氢处理工艺简单，运行费用低。保证了酸性气的正常处理，保证了硫化氢的转化率（回收率），保证了尾气的高标准排放。该技术经济效益明显、环保效益突出。

该技术应用目的重点不仅是实现经济效益，重点是操作简便，设备维护、维修量小，管理容易；最重要的是是有利于大气环境保护，适合持续性发展的环保政策要求。事实证明，该创新技术的应用，使克劳斯硫回收尾气污染物排浓度同锅炉烟气一同实现了超低排放，在国内煤化工行业处于领先地位。年减少硫化物排放量约 2.619 吨。

目前该技术已在河北正元氢能科技有限公司应用，运行平稳，效果显著，但由于对外推广力度不够，在行业内还没有得到广泛普及。下一步我公司将加大该技术推广力度，给遇到类似问题的企业提供借鉴，为氮肥行业的创新发展、节能环保起到积极推动作用。