硫磺回收提高总硫回收率的技术对策

肖生科

（中国石油天然气股份有限公司玉门油田分公司炼油化工总厂，甘肃 玉门 735200）

摘 要：总硫回收率是硫磺回收装置的核心，是炼油厂污染物达标排放的技术保障。从硫磺回收的工艺原理出发，通过原料组成、工艺控制、催化剂性能、配风比等不同角度，深入地分析了影响总硫回收率的因素，有针对性地提出了提高总硫回收率的技术对策。

关键词：硫磺；总硫回收率；技术对策

文章编号：1006-5539(2009)03-0035-03 文献标识码：A

0 前言

随着国际原油日趋重质化、高含硫化，原油加工过程必然副产大量 H_2S气体。传统方法是将含 H_2S气体通过火炬燃烧排大气，造成严重的环境污染，甚至形成酸雨。世界环境保护日益重视，制定了更加严格的环保法规，要求炼油企业不断改进工艺，提高装置效能，减少污染物的排放。中华人民共和国国家标准 GB 16297－1996《大气污染物综合排放标准》的发布与实施，规定炼油企业排放气体中 SO_2质量浓度不得超过 960 mg/m³[1]。为了实现 SO_2达标排放，保护环境，国内 70%以上的炼油企业已建造了硫磺回收装置来处理含有 H_2S的酸性气。

玉门油田分公司炼油化工总厂硫磺回收装置建于 2005年，设计年产硫磺 2 500 t，采用部分燃烧的克劳斯硫回收工艺，通过两级 Claus制硫和尾气加氢工艺处理酸性气体，最后残余的少量 H_2S有机硫和单质硫，通过高温焚烧后排放到大气中。

1 工艺原理

部分燃烧的克劳斯硫回收工艺是把酸性水汽提、液态烃及干气脱硫再生后的酸性气送进高温制硫炉内，通过控制合适的配风量使酸性气中 1/3的硫化氢燃烧生成二氧化硫，2/3硫化氢与二氧化硫在燃烧炉内进行热力反应生成硫磺，余下的过程气通过克劳斯催化反应生成硫磺。

主要反应历程如下：

$2H_2S+O_2 \rightarrow 2H_2O+2/XS_x$（总反应）

$H_2S+3/2O_2 \rightarrow H_2O+SO_2$（瞬间反应）

$2H_2S+SO_2 \rightarrow 2H_2O+3/XS_x$（克劳斯催化反应）

$CS_2+H_2O \rightarrow COS+H_2S$（有机硫水解反应）

$COS+H_2O \rightarrow CO_2+H_2S$（有机硫水解反应）

2 影响总硫回收率的因素

2.1 酸性气组成

2.1.1 酸性气中 H_2S含量

酸性气中 H_2S含量直接影响到装置的总硫回收率。研究表明，总硫回收率跟酸性气中 H_2S含量成正相关。

2.1.2 烃类

酸性气中烃类的主要影响是提高燃烧炉温度和空气的需要量，降低硫的转化率。一般要求酸性气中烃含量小于 4%。装置设计酸性气中烃含量小于 1.86%。

◦酸性气中烃含量高，需要过量的空气，很难用仪表监控；

◦主燃烧器空气量不足造成烃类的不完全燃烧，从而导致催化剂床层积碳，可能产生黑硫磺；

◦催化剂床层积碳到一定程度可导致催化剂失

收稿日期：2009-02-01

作者简介：肖生科（1972-），男，甘肃景泰人，工程师，硕士，现从事酸性水汽提及硫磺回收工作。电话：（0937）3935581.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

活，催化剂转化率下降，反应器床层温升下降，总硫回收率随之下降。

2.1.3 氨

酸性气中的 NH_3 在酸性气燃烧炉中和 O_2 发生氧化反应，分解为 N_2 和 H_2O，否则会形成硫氢化铵或多硫化铵结晶而堵塞下游设备，严重时将导致停产。NH_3 在高温下还可能形成各种氮的氧化物，导致设备腐蚀和催化剂中毒。

NH_3 的分解产物氮气、水蒸气会稀释参加 Claus 反应的有效反应物，使之分压降低。对平衡转化率起副作用。水蒸气是 Claus 反应的产物，又是惰性气体，因此水分的存在能抑制反应，降低硫的转化率。

酸性气含氨还造成过程气量变大，元素硫的夹带量增加，排放量相应增加，从而使硫的回收率下降。

2.1.4 二氧化碳

脱硫再生出来的酸气主要含有 H_2S、CO_2、H_2O 及 CH_4 等组分，CO_2 含量过高稀释了酸气中 H_2S 有效浓度，影响硫磺回收率。H_2S 浓度过低（<15%）可导致硫磺回收装置无法正常生产甚至停产。此外，高温下 CO_2 能跟 H_2S 发生反应生产 COS 及 CS_2，副反应严重干扰了热反应阶段硫的回收率。

2.2 气风比

酸性气和入炉主风量的比例是制硫过程至关重要的操作条件。配风量是否合适对硫转化率的影响是很大的。

配风量过大，一方面空气过剩可以氧化原料中烃类杂质，提高氨的分解率；另一方面会造成过量的 H_2S 燃烧，释放出大量的 SO_2，甚至可能引起反应气流中 SO_3 的生成，以致催化剂的硫酸盐化而失去活性，降低 COS 和 CS_2 的水解率，从而降低硫转化率。

配风量的不足所造成的损失以及对过程的危害要大于相应的空气过剩情况。每不足 1 mol 的 O_2，将有 2 mol H_2S 不能被部分氧化，每过剩 1 mol 的 O_2，只有 0.5 mol H_2S 被氧化为 SO_2；同时配风不足可能造成烃类碳化、氨分解率降低，以及积炭，铵盐结晶沉积堵塞设备、管道；使热反应硫转化率降低[2]。

2.3 过程气旁通转化器

装置的两级转化器均采用高温掺合的再热方式来控制转化器入口温度。这种通过掺和控温的方式对一转硫回收率并没有多少影响，对于二转来说，由于部分过程气未经过一转直接进入二转，可导致很大的硫损失，导致硫转化率和有机硫水解率下降，由此可引起 1%~2%的硫损失[3]。

一般要求过程气在每台转化器内均匀通过催化剂床层，但情况并非如此。由于催化剂装填由非专业人员进行，施工质量远不能达到要求。出现过程气只通过床层一部分的情况，这主要是由于催化剂装填时高低不平，同时气流量较低，气流只从阻力较小的地方通过造成偏流引起，从而导致总硫收率下降。

2.4 催化剂失活

催化剂床层积炭、重烃附着、催化剂硫酸盐化、液硫沉积、机械损伤等都可能造成催化剂失活。催化剂活性的好坏将直接影响装置的总硫转化率。

2.5 硫蒸气损失

液硫经过三级冷凝冷却器冷却后经液硫线进入硫封罐顺溢流线进入液硫储罐。在生产过程中，液硫储罐中的硫回收率远远低于理论计算值。检查发现，液硫储罐的夹套伴热温度大于 170℃，内罐的温度估计在 200℃以上，可能造成大量的液硫蒸发从蒸气抽空器抽到焚烧炉。

2.6 冷凝冷却器隔板泄露

本装置三级冷凝冷却器共用一个壳体，通过一冷中心管将二、三级过程气分开。我们在开工过程中发现：一冷出口液硫线夹套蒸气伴热泄露，过程气遇冷凝蒸气形成强酸（pH在 1~2），酸液进入管箱，将一冷中心管腐蚀穿孔，造成一、二、三冷互串，硫磺回收率下降很快，最后被迫停厂检修。

2.7 H_2S/SO_2 的比值

理想的 Claus 反应要求过程气中的 H_2S 与 SO_2 体积比为 2∶1，以达到最佳转化效果。H_2S/SO_2 是 Claus 制硫法最重要的操作参数，若反应前过程气中 H_2S/SO_2 比为 2时，在任何转化率下反应后过程气中 H_2S/SO_2 比也为 2；若反应前过程气中 H_2S/SO_2 比与 2有任何微小的偏差，则反应后过程气中 H_2S/SO_2 比将与 2产生更大的偏差，将会造成硫磺转化率偏差愈大[3]。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　提高总硫回收率的技术对策

3.1　稳定酸性气组分

酸性气组分的稳定是提高硫回收率源头。目前,玉门油田分公司炼油化工总厂酸性水量不稳定、酸性水中硫化物及氨盐浓度变化较大,使得酸性水汽提很难保持一个稳定、良好的状态。其次,再生单元酸性气的组成决定于上游装置的运行情况。如果上游装置运行不平稳,会带来大量的烃类、二氧化碳,给硫回收造成很严重的冲击。针对以上情况,认真分析酸性水汽提单元的运行工况,在原料不稳的情况下,一部分净化水打循环,以保证汽提塔进料平稳。同时,摸索低处理量下合适的工艺条件,将酸性气中夹带氨氮、水气降到最低。

此外,加强和上游装置的联系,从源头抓起,努力提高上游装置的平稳性,避免因操作波动造成酸性气组分的大幅波动,给硫磺回收带来被动的局面。

3.2　优化工艺操作条件

3.2.1　优化制硫炉温度

克劳斯反应可大致分为热反应阶段(高于 800~850℃)和催化反应阶段(低于 800~850℃)两部分。在热反应阶段,提高温度对化学平衡有利;在催化反应阶段降低温度对化学平衡有利,但为保证有机硫水解,一级催化反应器宜适当提高反应温度,缩短反应达到平衡转化率的时间,从而提高转化率。制硫炉在 600~1 000℃时易产生 CS_2和 COS,因此将燃烧炉温度控制在 1 243±10℃之间,以控制 CS_2和 COS的生成,使炉内转化率达到 72%~75%[4]。

3.2.2　控制反应器入口温度

克劳斯催化反应是放热反应,因此反应器床层有一定的温升。设计一反温升为 73℃,二反温升为 30℃。反应器床层的温升标志着催化转化率的程度,一般来说,温升正常,说明发生催化转化的效率好,硫转化率高,反之硫转化率低。在正常的操作中,一旦发现温升较低,及时提高反应器入口温度,得到较高的温升,以获得较高的硫回收率。

3.2.3　控制夹套伴热温度

由于硫磺物性的特殊性,熔点在 112~119℃,从冷凝冷却器出口开始全程夹套伴热,防止液硫凝固堵塞管线,造成后路不畅。三级过程气夹套伴热温度控制在 160℃,既防止过程气露点腐蚀,又防止夹带液硫的凝固。液硫储罐的夹套伴热温度不大于 120℃,防止内罐的温度过高造成液硫蒸发损失。

3.2.4　H_2S/SO_2的比值

当过程气中 H_2S/SO_2的比值为 2时,克劳斯反应的平衡转化率最高[5],该比例是通过控制气风比来实现的。除设置空气和酸性气流量比例控制(主调)外,考虑到酸性气组成的变化对 H_2S/SO_2比例的影响,在扑集器后安装了在线分析仪。通过在线分析仪,获得 H_2S/SO_2的比值情况,然后通过调整配风比,实现 H_2S/SO_2比值为 2的要求。实际上,如果将尾气在线分析结果对配风量进行反馈调节会更加方便工艺操作,从而提高调节的准确性、实时性。

3.3　加强设备防腐

硫磺回收过程的主要腐蚀性介质 H_2S、H_2O、SO_2及单质硫等贯穿整个装置,不可避免地产生设备的腐蚀问题,甚至损坏设备以致被迫停工检修。玉门油田分公司炼油化工总厂 2008年 9月 21日由于一级冷凝冷却器(E—5101)中性管泄漏,造成过程气互串,非计划停工,严重影响了硫磺的回收率。因此,采取有效的防护措施,确保设备良好、平稳运行,为提高总硫回收率提供可靠的保障。

4　结论

硫磺回收装置总硫回收率受到多种因素的影响,有时往往几个条件互相作用,抑制反应向正反应方向进行,不可避免的会引起硫回收率的损失,实际的硫回收率要比预期的低得多。在日常的生产过程中,分析、总结影响总硫回收率的因素,根据实际操作,提出有效的整改方案,不断提高装置的运行周期和总硫的回收率,实现装置效益、环保双丰收。

参考文献:

[1]　李学翔.硫磺尾气处理装置腐蚀与防护技术[J].石油化工环境保护,2006,29(2):61-64.

[2]　游少辉.硫磺回收装置的工艺优化[D].天津:天津大学,2005.

[3]　胡文宾,张义玲,唐昭睁.影响硫磺回收装置回收的主要因素[J],石油化工与环境保护,2002,25(1):32-34.

[4]　王　慧,侯春健,张晓芹.提高总硫回收率的硫磺回收工艺[J].化学工业与工程技术,2006,27(3):53-56.

[5]　刘定东.影响引进装置硫磺回收率的主要原因及其相应对策[J].石油与天然气化工,1997,26(3):173-174.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net