

自主开发的含硫尾气处理技术及其应用

周明宇 赵华莱 刘 健 程 林 陈运强

中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041

摘 要:为了使油气处理行业废气排放 SO_2 浓度满足我国日益严格的环保新标准的要求,有必要对国内现有的含硫尾气处理技术进行升级和改进,并在新建的油气处理工程中使用更为高效的含硫尾气处理技术。自主开发的含硫尾气处理系列技术可适应不同 SO_2 排放要求,其建造的装置运行良好, SO_2 排放浓度远低于现行和即将实施的环保标准。含硫尾气处理系列技术的自主研发和成功应用,消除了对国外工程公司的技术依赖,对我国油气处理行业的节能减排有积极意义。

关键词: 油气处理;含硫尾气;酸气;二氧化硫;CPS;CPH;CPA

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2018.04.007

Self-Developed Sulfur-Containing Tail Gas Treatment Technology and Its Application

Zhou Mingyu, Zhao Hualai, Liu Jian, Cheng Lin, Chen Yunqiang

China Petroleum Engineering & Construction Corp. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China

Abstract: To meet the increasingly stringent SO_2 emission standards for environmental protection in the oil and gas treatment industry in China, it is necessary to upgrade and improve the existing treatment technology of sulfur containing tail gas, and the more efficient treatment technology of sulfur containing tail gas need to be used in the new oil and gas treatment projects. The self-developed sulfur-containing tail gas treatment technology can meet the requirements of different SO_2 emissions. The existing equipments operate very well, and the SO_2 emission concentration is far below the current and upcoming environmental standards. The independent development and successful application of this series of technologies have eliminated the technology dependence on international engineering companies, and have positive significance for energy saving and emission reduction in oil and gas processing industry in China.

Keywords: Oil and gas treatment; Sulfur-containing tail gas; Sour gas; Sulfur dioxide; CPS; CPH; CPA

0 前言

大部分原油和原料天然气中都含硫,在石油炼制和

天然气净化过程中需要将含硫的杂质组分脱除。含硫酸性气体的处理过程就是油气处理行业所配套的环境保护工程^[1-5]。

收稿日期:2018-03-30

基金项目:中国石油工程建设有限公司煤化工行业硫黄回收工艺研究(CPECC 2017 KJ01)

作者简介:周明宇(1981-),男,四川什邡人,高级工程师,博士,从事天然气净化处理方面的科研和工程设计工作。

天然气净化厂硫黄回收尾气排放 SO_2 暂按 GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》中的最高允许排放速率指标进行控制,并尽可能考虑 SO_2 的综合利用^[6-7]。国内炼油厂按照 GB 31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》执行,标准中规定一般地区的炼油厂硫黄回收装置 SO_2 排放浓度 $<400 \text{ mg/m}^3$,人口密集地方或环境敏感地区 SO_2 排放浓度 $<100 \text{ mg/m}^3$ 。随着社会的不断发展,人类对自身赖以生存的自然环境的保护意识越来越强,保护人类生存环境,提高环境空气质量已成为十分艰巨而紧迫的任务^[8-9]。

为适应日益严格的环保新标准的要求,中国石油工程建设有限公司西南分公司(以下简称 CPECC 西南分公司),基于几十年硫黄回收及尾气处理的实际工程经验,在消化吸收国际同类技术的基础上自主开发出了一系列含硫尾气处理技术。

1 CPS 技术

改良低温克劳斯硫黄回收方法(以下简称 CPS 技术)属于低温类克劳斯工艺技术,该技术能使克劳斯反应在低于硫露点温度(通常 $118 \sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$)条件下进行,由于反应温度低且生成的部分单质硫随即沉积在催化剂上,减少了过程气中硫蒸汽量,使得反应平衡明显地向生成单质硫的方向移动,使硫收率得到进一步提高。

CPS 工艺流程主要是在常规克劳斯硫黄回收装置后面再配置 2~3 个低温克劳斯反应器,由于低温反应有硫单质吸附在催化剂上,因此低温克劳斯反应器需周期性地再生、切换使用,CPS 技术工艺流程见图 1。CPS 技术是目前酸气气田天然气净化处理的关键技术之一,其总硫回收率大于 99.25%,在国内外同类低温类克劳斯工艺中处于领先水平,具有硫回收率高、切换过程中硫收率波动小、能耗低等优点。

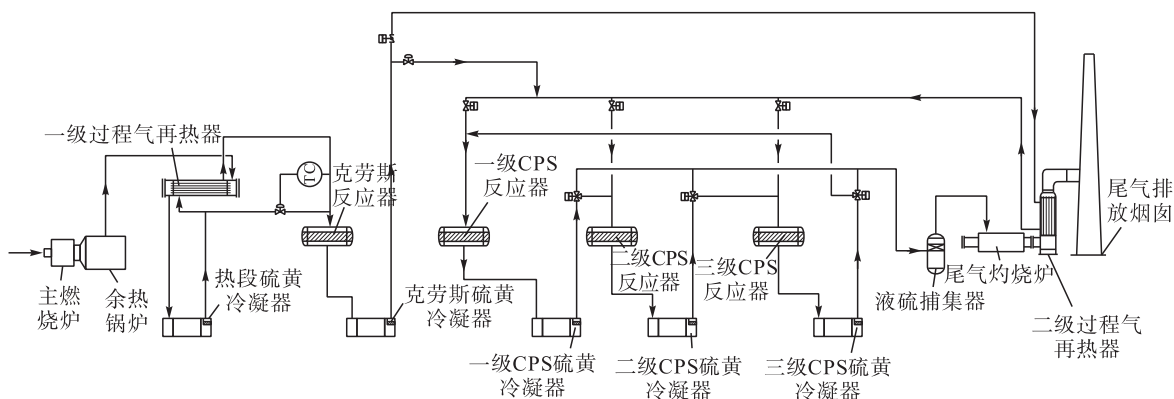


图 1 CPS 技术工艺流程

CPS 技术的主要创新点:

1) 与常规克劳斯工艺技术不同,该工艺催化反应段由 1 个常规克劳斯反应器和 3 个低温克劳斯反应器组成,后 3 个低温克劳斯反应器中克劳斯反应在低于硫黄露点的温度下进行,进一步提高催化克劳斯可逆反应向生成单质硫方向进行的转化率。

2) 设置二级过程气再热器,利用尾气焚烧炉出口高温烟气的余热作为低温克劳斯反应器内催化剂再生的热源,有效实现装置自身能量的循环利用,降低再生能耗。

3) 催化剂再生流程上考虑切换前的预冷步骤和再生前的冷凝去硫步骤,弥补了国际同类低温克劳斯工艺的不足,进一步提升硫黄回收率和保持高回收率的稳定性。

CPS 技术自开发成功以来,已经在国内 6 个天然气净化厂得到了成功应用,部分装置实物见图 2。各 CPS 装置设计硫黄回收率 99.25%,在实际运行考核中均超过设计值。建造最早的 CPS 硫黄回收装置是 2009 年在重庆某天然气净化厂建造,设计硫黄回收率 99.25%,设计硫黄规模 112 t/d,实际运行的硫黄回收率为 99.36%,超过设计值,



a) 112 t/d 装置



b) 24 t/d 装置

图 2 国内已建 CPS 硫黄回收装置现场图

到目前已平稳运行 8 a, 设计达到了同类工艺国际领先水平。目前在哈萨克斯坦有 1 套 CPS 装置正在建设中。

2 CPH 技术

综合制氢的硫黄回收及尾气处理联合工艺(以下简称 CPH 技术)属于克劳斯硫黄回收与还原吸收类尾气处理相结合的联合工艺,该工艺是对常规克劳斯装置尾气通过加氢处理,将尾气中各种形态的含硫化合物转化为 H_2S ,经冷却后用醇胺溶剂脱硫,再将提浓的 H_2S 返回克

劳斯装置回收元素硫,CPH 技术工艺流程见图 3。针对天然气处理厂无氢气来源的现状,采用二级在线炉制氢,确保加氢反应 H_2 的过剩系数,保证 SO_2 以及其它硫化物完全还原成 H_2S ,进一步降低由于 SO_2 穿透导致的后续系统腐蚀的风险,同样也是酸气气田天然气净化处理的关键技术之一。该工艺总硫收率大于 99.92 %,与国内外同类技术相比,具有易操作、运行稳定、硫黄回收率高、 SO_2 污染物排放少等优点。

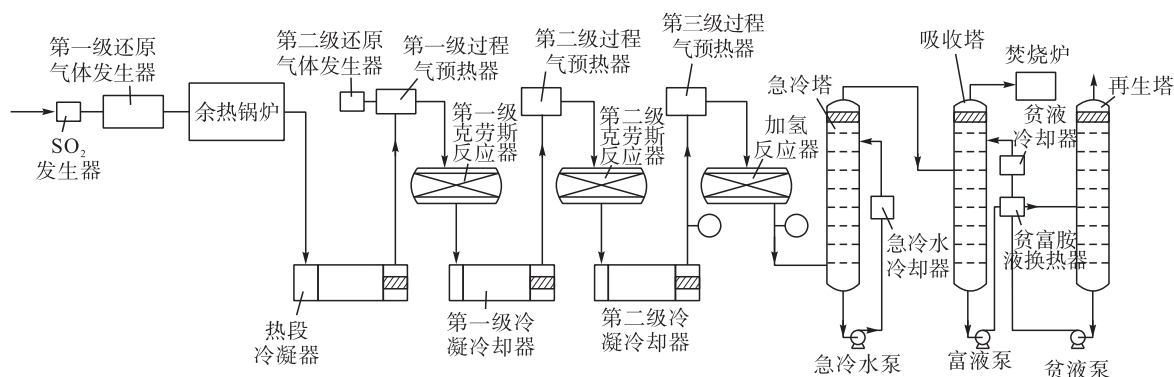


图3 CPH 技术工艺流程

CPH 技术的主要创新点:

1) 加氢还原所需的氢源全部由工艺装置内部产生,保证了 H_2 质量的稳定性,避免了外来 H_2 中的烃可能造成 H_2S 脱除区吸收塔严重发泡的影响,更有利于获得较高的总硫回收率^[10]。

2) 设置了两级多功能在线炉,可用于过程气再热和产生还原性气体,以保证完全还原过程气中的硫化物,确保急冷塔顶出口气体中 H_2 含量 $> 3\%$,防止 SO_2 穿透。

3) 通过调整酸气和空气的比例,保证 H_2S/ SO_2 比值为 2~4,减少制硫炉中 SO_2 的生成量,从而减少用于还原 SO_2 的 H_2 量。 H_2S/ SO_2 维持较高比率运行,有助于减轻上游装置波动对硫回收及尾气处理的影响,使整个装置的操作运行更为平稳,更易实现 99.92 % 的总硫回收率。

4) 硫黄回收一级再热器采用燃料气加热,同时利用该再热炉产生还原气,即可保证反应器的出口温度在 320~340 $^{\circ}C$,有利于提高 COS 和 CS_2 水解率,也有利于硫黄回收装置在开工时快速升温 and 停工快速除硫^[11]。

四川遂宁某天然气净化厂总硫黄运行规模为 420 t/d。为适应日益严格的环保新标准要求,采用 CPH 技术,2015 年 10 月工程一次性开车运行成功,经过长时间的实际运行,CPH 工艺装置生产平稳正常,总硫回收率稳

定达到 99.92 %,达到了国际先进水平。CPH 工艺装置现场运行 SO_2 排放浓度见图 4,尾气排放值能够稳定保持 $< 400\text{ mg}/\text{m}^3$,通常在平稳运行时尾气中 SO_2 排放浓度介于 150~300 mg/m^3 ,优于设计值。

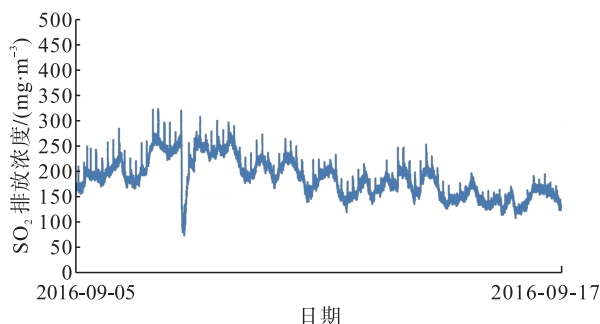
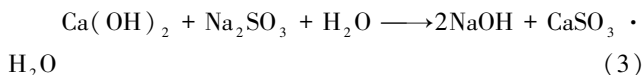
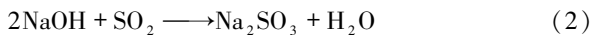
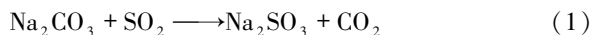


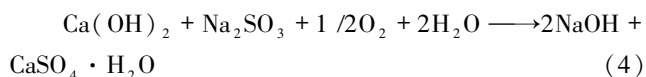
图4 CPH 工艺装置现场运行 SO_2 排放浓度

3 CPA 技术

双碱法尾气处理技术(以下简称 CPA 技术)属于钠钙双碱法,即采用 Na_2CO_3 或 $NaOH$ 为第一吸收液,再用石灰石或石灰溶液为第二碱液使之再生,再生溶液继续循环使用。操作过程分三段:吸收、再生和固体分离。反应如下^[12~20]:



副反应:



此法得到的 SO_2 以 CaSO_3 或 CaSO_4 的形式沉淀出来,最终通过氧化、压滤变成石膏。

根据目前油气处理地面工程中在运的硫黄回收装置焚烧之后的尾气中 SO_2 浓度范围 ($< 12\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$),

将烟气脱硫中传统的碱法脱硫工艺经过优化改进移植到油气处理地面工程中用于克劳斯硫黄回收装置含硫(含 SO_2)尾气处理,是含硫尾气处理的关键配套技术。CPA 工艺属于酸碱中和的化学反应,反应速度快、 SO_2 脱除效率高,根据需要处理的尾气中 SO_2 浓度范围优化设计,能够轻松达到国内严格的环保标准。CPA 技术工艺流程见图 5。

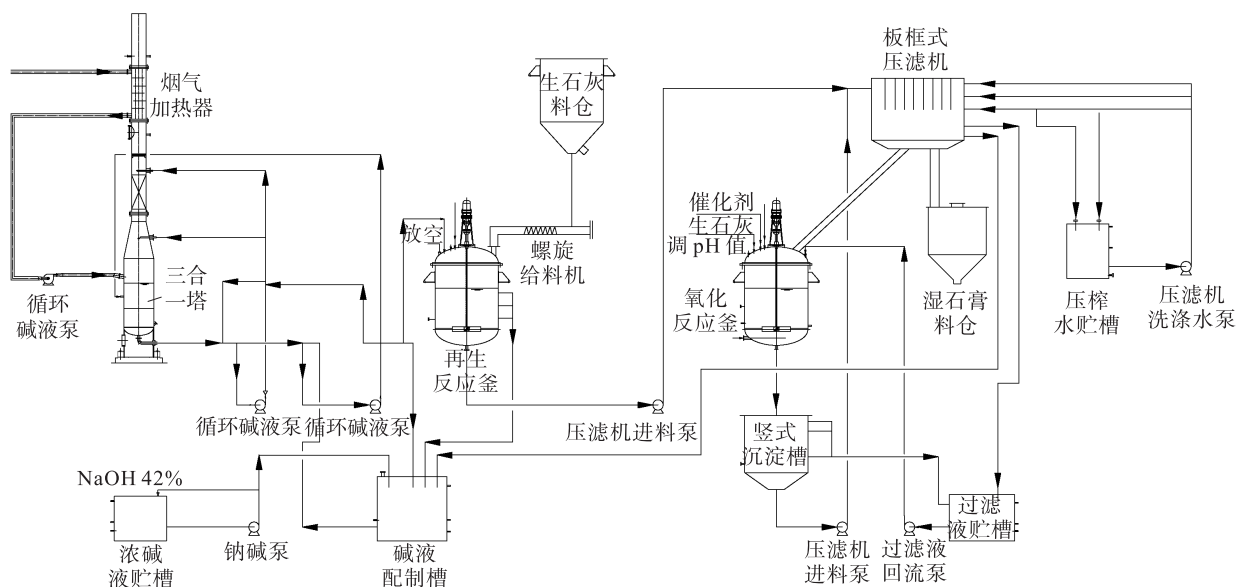


图 5 CPA 技术工艺流程

CPA 技术的主要创新点:

1)采用钠碱作为吸收剂,活性高、反应速度快且充分,吸收率高。

2) 采用了自行设计的高效填料塔进行脱硫处理, 脱硫效率高, 阻力小, 结构简单, 运行可靠, 特别适用于烟气含 SO_2 浓度 $12\,000\text{ mg/m}^3$ 以内的高浓度烟气脱硫, 适用范围广。

3)采用了自主设计的集烟气急冷、烟气洗涤吸收和达标尾气再热排放功能于一体的三合一高效填料塔,结构紧凑,节省占地,降低设备建造费用。

4)与石灰/石灰石-石膏法比较,钠碱的再生、石膏生成氧化等流程均在塔外进行,脱硫塔内循环运行的是钠碱溶液,没有钙离子在塔内可从根本上避免脱硫塔和管道内的结垢问题。与氨法相比,双碱法脱硫剂为固体,具有使用及储存过程安全可靠、价格便宜、运行成本低等优点。

5) 采用催化氧化技术,通过在吸收 SO_2 的浆液中加入催化剂,优化并控制催化氧化反应时间、温度、初始 pH 值、搅拌强度、曝气量等条件,显著促进 CaSO_3 的氧化,提高副产物 CaSO_4 纯度。

CPA 技术于 2015 年开发成功,随即在试验基地建造了中试装置并进行了性能测试。CPA 技术中试装置设计为单塔吸收流程,设计烟气流量为 $600 \text{ m}^3/\text{h}$,尾气脱 SO_2 的测试分别进行了 $3\,000 \sim 6\,000$ 、 $8\,000 \sim 12\,000$ 和 $13\,000 \sim 20\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 不同浓度段的脱硫试验,装置运行时间超过 2 个月,装置运行平稳。在小于 $6\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 进气 SO_2 浓度下,出口 SO_2 浓度 $< 400 \text{ mg}/\text{m}^3$,单塔 SO_2 脱除率 $> 97\%$;若高于这个进气浓度,建议采用双塔吸收流程设计。

碱液再生率可达到 60 % 以上,最高达到 63.7 % ,相关研究显示再生碱液浓度一般在 50 % ~ 60 % 之间^[21];通过对比分析,本装置脱硫液再生效率已达到国内先进水平。本装置开发设计的氧化反应釜进行氧化反应时,采用专门设计的曝气装置加入定量的压缩空气及特定的催化剂并控制反应釜搅拌强度,形成了亚硫酸盐处理专有技术,优化了氧化时间和 pH 值控制,亚硫酸盐的氧化率达到 99 % 以上。分离出的产品石膏滤饼能够满足 JC/T 2074-2011《烟气脱硫石膏》标准中一级品的要求(产品含水率 40 % ~ 60 %, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 > 95 %)。CPA 技术中试装置现场见图 6。



图6 CPA技术中试装置现场

4 结语

由于目前国内在含硫尾气排放标准的制定和实施上针对不同行业、不同地区有着不同要求,因此用户可以针对不用 SO_2 排放浓度的环保标准要求,项目配套设施情况和项目建设地情况等选择适合的含硫尾气处理技术。目前开发的 CPS、CPH、CPA 3 种技术有着不同的技术性能指标和适用范围。

CPS 技术性能指标能够满足总硫回收率 $>99.25\%$, SO_2 排放浓度 $<4\,000\text{ mg/m}^3$, 其适用范围为:

1) 适用于中小规模硫黄回收装置,能够满足环保要求较高的地区。

2) 适用于煤化工工厂酸性气处理(后端带有全厂性的尾气处理设施)。

CPH 技术性能指标能够满足总硫回收率 $>99.92\%$, SO_2 排放浓度 $100\sim500\text{ mg/m}^3$ 的要求,其适用范围为:

1) 适用于大规模硫黄回收装置,能够满足环保要求极高的国家和地区;

2) 若改用配方型 MDEA 溶剂,可进一步降低 SO_2 排放浓度,适用于目前国内炼油厂的含硫尾气治理。

CPA 技术性能指标能够满足 SO_2 排放浓度为 $0\sim100\text{ mg/m}^3$, 其适用范围为:

1) 适用于环保要求非常苛刻的地区;

2) 适用于天然气净化厂和炼油厂的硫黄回收装置尾气处理。

CPS、CPH、CPA 技术为 CPECC 西南分公司专门针对含硫尾气处理自主开发的应对不同环保标准的系列技术,在国内处于领先水平;同时该系列技术进一步完善了中国石油含硫尾气治理的技术树,消除了国外专利公司在该领域的垄断地位,在油气处理地面工程节能减排中发挥着重要作用。此外,CPECC 西南分公司还在不断开发新的含硫尾气处理新工艺技术,为实现中国石油尾气处理技术多样化,能够适应不同地区、不同环保标准要求的技术集群作出贡献。

参考文献:

- [1] 周明宇. 我国天然气净化厂酸气处理技术新思考[J]. 天然气与石油, 2012, 30(1): 32-35.
Zhou Mingyu. New Ideas for Sour Gas Treatment Process of Natural Gas Purification Plant in China [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30(1): 32-35.
- [2] 唐昭峥, 毛兴民, 罗守坤, 等. 国外硫黄回收和尾气处理技术进展综述[J]. 齐鲁石油化工, 1996, 24(4): 302-311.
Tang Zhaozheng, Mao Xingmin, Luo Shoukun, et al. Review of Foreign Sulfur Recovery and Tail Gas Treatment Technology [J]. Qilu Petrochemical Technology, 1996, 24(4): 302-311.
- [3] 汪家铭. 超级克劳斯硫黄回收工艺及应用[J]. 天然气与石油, 2009, 27(5): 28-32.
Wang Jiaming. Super Claus Sulfur Recovery Process and Its Application [J]. Natural Gas and Oil, 2009, 27(5): 28-32.
- [4] 王开岳. 天然气净化工艺—脱硫、脱碳、脱水、硫黄回收及尾气处理[M]. 北京: 石油工业出版社, 2005: 363.
Wang Kaiyue. Natural Gas Purification Process-Desulphurization and Decarbonization, Dehydration, Sulfur Recovery and Tail Gas Treatment [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2005: 363.
- [5] 温崇荣, 李洋. 天然气净化硫回收技术发展现状与展望[J]. 天然气工业, 2009, 29(3): 95-97.
Wen Chongrong, Li Yang. Status Quo and Prospect of Sulfur Recovery Technologies in the Field of Natural Gas Purification [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(3): 95-97.
- [6] 游龙, 蒲远洋, 肖秋涛, 等. 天然气处理厂含硫尾气处理自主技术成功应用[J]. 天然气与石油, 2016, 34(1): 14-17.
You Long, Pu Yuanyang, Xiao Qiutao, et al. Successful Application of Autonomy-oriented Tail Gas Treatment Technology in Natural Gas Purification Plant [J]. Natural Gas and Oil, 2016, 34(1): 14-17.
- [7] 温崇荣, 段勇, 朱荣海, 等. 我国硫黄回收装置排放烟气中 SO_2 达标方案探讨[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(1): 1-7.
Wen Chongrong, Duan Yong, Zhu Ronghai, et al. Discussion on the SO_2 Emission Reach Standard of Tail Gas from Sulfur Recovery Unit in China [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2017, 46(1): 1-7.
- [8] 陈运强. 含硫天然气净化厂尾气达标排放的工艺路线选择[J]. 天然气与石油, 1999, 17(2): 11-15.
Chen Yunqiang. Selection of Qualified Tail Gas Venting Process in Acid Gas Purification Plant [J]. Natural Gas and Oil, 1999, 17(2): 11-15.

- [9] 陈康良,李 劲. 对降低尾气处理装置 SO_2 排放的认识和建议[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(3): 217-222.
Chen Gengliang, Li Jin. Review and Suggestions on Reducing SO_2 Emission Concentration of Claus Tail Gas Treatment Unit [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2014, 43 (3): 217-222.
- [10] 肖秋涛,陈 明,刘家洪. 超级克劳斯(Super 克劳斯)工艺的工程实践及初步剖析议[J]. 天然气与石油, 2005, 23(3): 55-58.
Xiao Qiutao, Chen Ming, Liu Jiahong. Engineering Practice of SuperClaus Technique and Analysis on It [J]. Natural Gas and Oil, 2005, 23 (3): 55-58.
- [11] 万义秀,吴 蓉,倪 伟,等. 重庆天然气净化总厂硫黄回收及尾气处理装置运行概况[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(4): 333-336.
Wan Yixiu, Wu Rong, Ni Wei, et al. Operation Summary of the Sulfur Recovery and Tail Gas Treating Units in Chongqing Natural Gas Purification Plant General [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2006, 35 (4): 333-336.
- [12] 吴忠标,刘 越,谭天恩. 双碱法烟气脱硫工艺的研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 534-537.
Wu Zhongbiao, Liu Yue, Tan Tian'en. Study of Dual-alkali FGD Process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21 (5): 534-537.
- [13] 李成益. 几种烟气脱硫工艺及技术经济分析[J]. 石油化工技术经济, 2006, 22(6): 14-19.
Li Chengyi. Several Flue Gas Desulfurization Processes and Techno-Economic Analysis of Them [J]. Techno-Economics in Petrochemicals, 2006, 22 (6): 14-19.
- [14] 王伟之. 钠碱法烟气脱硫吸收过程气液传质及反应特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
Wang Weizhi. Study on Gas-Liquid Mass Transfer and Reaction Characteristics of Absorption Process in Sodium Alkali FGD [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [15] 吴开源. 双碱法烟气脱硫工艺在火电厂的应用[J]. 上海电力, 2006, 12(5): 494-495.
Wu Kaiyuan. Application of Dual-alkali FGD Process in Thermal Power Plant [J]. Shanghai Electric Power, 2006, 12 (5): 494-495.
- [16] 杨文盛. 双碱法烟气脱硫工艺在循环流化床锅炉上的应用[J]. 煤, 2008, 17(7): 87-89.
Yang Wensheng. Application of Two Alkali Desulfurate Handicraft in Circulation Fluidized Boiler [J]. Coal, 2008, 17 (7): 87-89.
- [17] 晏乃强,施 耀,吴忠标,等. 双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺[J]. 环境科学, 1998, 19(5): 72-74.
Yan Naiqiang, Shi Yao, Wu Zhongbiao, et al. Process of Dual-Alkali FGD in a Rotating-Stream-Tray Scrubber [J]. Environmental Science, 1998, 19 (5): 72-74.
- [18] 潘朝群,邓先和. 双碱法多级雾化超重力旋转床烟气脱硫研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 88-90.
Pan Chaoqun, Deng Xianhe. Process of Dual-alkali FGD in Multi-stage-spraying Rotating Packed Bed [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3 (10): 88-90.
- [19] 余新明. 钠钙双碱法烟气脱硫主要影响因素的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2001, 24(3): 25-27.
Yu Xinming. Modeling Research on Main Influence Factors of Flue Gas Desulfurization by Sodium-calcium Dual-alkali Scrubbing Method [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 24 (3): 25-27.
- [20] 盛 俊. 钠钙双碱法处理锌冶炼烟气制酸尾气探析[J]. 有色金属设计, 2015, 42(4): 42-44.
Sheng Jun. Analysis on Treatment of Gases from Acid Making with Zinc Smelting by Na-Ca Double Alkali Method [J]. Nonferrous Metals Design, 2015, 42 (4): 42-44.
- [21] Mbango M K G,宋存义,周 向. 双碱法用于烧结烟气脱硫中再生实验的研究[J]. 环境工程, 2012, 30(3): 127-130.
Mbango M K G, Song Cunyi, Zhou Xiang. Research on Dual-alkali Process Regeneration Phase for Sintering Flue Gas Desulfurization [J]. Environmental Engineering, 2012, 30 (3): 127-130.