

煤化工硫回收装置尾气处理现状及改造工艺选择

陈谦斌 朱爱国

南京诚志清洁能源有限公司 江苏南京 210048

摘要: 随着社会的不断发展,煤化工行业取得了一些改进、创新和发展成果,但对生态系统造成了严重的破坏。随着可持续发展战略的实施,人们逐渐意识到生活环境的重要性,环境保护水平也在逐步提高。根据国家排放标准,目前很多企业使用的硫回收装置已经不能满足当前的需要,必须进行改造创新,以适应当前社会的新要求。基于此,本文以硫回收装置尾气处理分析为重点,介绍了其相关的改造工艺。

关键词: 煤化工硫回收装置; 尾气处理; 改造工艺

Current situation of exhaust gas treatment and modification process selection of sulfur recovery plant in coal chemical industry

Qianbin Chen, Aiguo Zhu

Nanjing Chengzhi Clean Energy Co., LTD. Nanjing, Jiangsu 210048

Abstract: With the continuous development of society, the coal chemical industry has made some improvement, innovation and development achievements, but it has caused serious damage to the ecosystem. With the implementation of sustainable development strategy, people gradually realize the importance of living environment, and the level of environmental protection is gradually improved. According to the national emission standards, the sulfur recovery devices used by many enterprises can no longer meet the current needs, so they must be reformed and innovated to meet the new requirements of the current society. Based on this, this paper focuses on the analysis of exhaust gas treatment of sulfur recovery plant, and introduces its related transformation process.

Keywords: Coal chemical sulfur recovery plant; Tail gas treatment; Transformation process

随着化工行业的发展,煤化工项目数量不断增加。煤化工虽满足了社会建设和发展的需要,但也造成了大量的环境污染。在煤化工厂引入硫回收装置,一方面可以提高煤化工厂的使用效率,另一方面可以减少煤化工生产对环境的污染。因此,本文就硫回收装置在煤化工生产中的应用进行探讨,有望成为煤化工企业实施硫回收的有效参考。

一、煤化工生产技术中硫回收主要特点

1. 煤化工酸性气回收装置生产规模偏小

目前,大型炼油厂的产能和天然气厂的发展已经有了很大的提高,酸性气体处理厂的规模也在相应增大,硫磺的年产量通常在50,000至250,000吨之间,但煤化工项目酸性气回收率较低,硫产量也较低。通常,硫

磺的年产量在10,000至30,000吨之间。随着煤化工项目的逐步扩大,硫产量也在增加。

2. 煤化工中硫回收酸性气的气体组分复杂且浓度偏低

由于煤炭的成分比石油和天然气复杂,煤化工过程中脱硫和脱碳后产生的酸性气体组分也很复杂。除常规烃类和有机硫外,还有甲醇、氰化氢等。目前,我国煤化工项目的主要处理技术是低温甲醇洗或NHD清洗技术,通常会释放出相对较弱的酸性气体,含量在20%到35%,如果未及时处理酸性气体则会造成缩短硫回收催化剂的寿命,但也会形成不合适的硫产品和杂质在催化剂床层中的积累,严重影响了硫磺回收装置的正常稳定运行。

3. 煤化工酸性气的浓度波动大

由于煤炭开采年代和类型不同,煤炭项目脱硫得到

的酸性原气即酸气具有不同的成分和浓度,煤化工酸性气体浓度大幅波动,且煤化工没有专门的处理酸气装置,而且操作要求高^[1]。

4. 煤化工酸气回收装置氧气充分氢源不足

由于煤化工项目没有大规模的制氢工艺或装置,氢源供应不足,但分离装置的空气供氧充足,可以实现完整的内部。由于氧气燃烧经过化学反应可以产生氮气,因此可以根据这些煤化工项目的特点选择氧气燃烧方式。

二、煤化工硫回收装置尾气处理现状

煤化工发展迅速,所采用的各种工艺水平有了很大提高。随着煤化工技术装备的不断现代化,还对硫回收产生了的更高要求。煤在气化时富含硫,结构非常复杂,因此要求硫回收过程需要更加精确。目前,有几种传统的硫回收方法。其中,克劳斯工艺必须创新改进。同时,要进一步加强硫磺回收的烟气净化部分,烟气净化技术的硫磺回收方法应在煤化工行业中得到广泛应用。

1. Claus+还原吸收工艺

克劳斯工艺基本上就是将酸性气体送入焚化炉并将一些 H_2S 燃烧为 SO_2 。燃烧后, H_2S 和 SO_2 在克劳斯反应器中进行氧化还原反应,硫经过2-3个阶段的催化转化、冷却和冷凝后被分离出来。最后,废气进入废气处理装置。根据气体吸收方式的不同,主要分为物理吸收、化学吸收、物理化学吸收。物理吸收和物理化学吸收的过程是稀释的液体溶剂液根据物理或物理化学原理吸收氢气还原后的废 H_2S 气体,富液在回收塔中回收循环利用, H_2S 气体返回硫回收装置上游,然后通过燃烧反应和克劳斯反应恢复元素硫。经物理吸收、物化吸收和吸收处理后的净化气体总硫含量小于 300×10^{-6} ,总硫回收率达到99.8%(保证值),在处理过程中最常用的吸收剂是甲基二乙醇胺(MDEA)。壳牌的Claus+Scott工艺和山东三维石化的国产化SSR工艺都是基于上述原理的硫回收技术。化学吸收法主要有ADA法、单宁提取法和低导管法。ADA方法使用添加蒽醌二磺酸钠催化剂作为氧化介质的稀碱性碳酸钠溶液直接氧化 H_2S 。在单宁提取法中,以单宁提取物为氧化介质,直接将 H_2S 氧化成硫。Low-Cat方法是由美国气体产品技术公司(GTP)开发的专有液体氧化还原湿法洗涤技术,该技术使用螯合铁溶液将 H_2S 转化为元素硫。Claus+再生吸收工艺对不断变化的工况适应性强,操作灵活。虽然在克劳斯阶段催化剂失活后通过热反应+空气分布降低硫回收率,但尾气部分吸收的存在也是具有保障性的存在,这种限制可以防止含硫污染物释放到大气中,并确保完全回收硫,特别适用

于大型硫回收厂^[2]。

2. 低温(亚露点)Claus工艺

克劳斯反应是可逆的放热反应,降低反应温度有利于平衡硫转化,但降低温度也会减慢反应速率,并且可以通过使用合适的催化剂来加速。Linde企业正是基于这种思想开发了Klinself。Klinsulf工艺是一种气相催化工艺,其中 H_2S 被直接氧化为元素硫,含 H_2S 的酸性气体直接加热到 $300^\circ C$ 、 $220^\circ C$,它与热空气混合并送入硫净化反应器,在那里 H_2S 被直接氧化,内部冷却系统将反应器出口温度控制在略高于硫露点的温度。反应热被转移到锅炉给水中以产生中压蒸汽,使硫在下游冷凝器中沉淀。该反应使用传统的克劳斯催化剂,工厂的总硫回收率可高达94-95%,这就像Klaus装置进行两步催化转化,但CleanSaf工艺可为工厂节省20%的成本。与传统的克劳斯方法相比,使用林德新的Klinsulf-DO或Klinsulf-SDP工艺,硫回收率可以提高到99.2%,无需设置废气处理设备。然而,这个过程的缺点是需要非常严格地控制2:1 H_2S/SO_2 的比例,否则偏差会降低硫的回收率。

3. Claus+催化氧化工艺

克劳斯+催化氧化工艺使用一种特殊的催化剂,在常规克劳斯反应后选择性地催化氧化克劳斯气体,以提高整体硫回收率。目前,使用最广泛的是和丰的超级/超优工艺。在超级克劳斯工艺中,超级克劳斯反应器中填充了一种新型的选择性氧化催化剂——超级克劳斯催化剂。Super Claus催化剂用于 H_2S 选择性氧化,反应效率85%以上,这种超级克劳斯催化剂直接氧化元素硫,而不是氧化 H_2S 形成 SO_2 和 H_2O ,生成的元素硫不与水形成 H_2S 和 SO_2 ,硫的完全萃取率可达99%。在超优克劳斯工艺中,反应器的第二个床填充有选择性氢还原催化剂, SO_2 被转化为 H_2S 和元素硫以降低 SO_2 含量,选择性加氢还原催化剂装入最后一个反应器, H_2S 可氧化成元素硫,反应效率达85%以上。超优克劳斯工艺的总硫回收率超过99%。

4. 生物脱硫工艺

生物脱硫工艺从1980年代初就开始实施,它是根据化学反应原理,在脱硫后吸收酸性气体来满足脱硫的要求。作为一种特殊的脱硫方法,将酸性气体通入分离器,直接进行气液分离,防止设备被混合产物腐蚀。分离后的气体送入吸收塔,硫化氢气体全部在吸收塔中分离,混合气体必须先脱硫再脱碳。在脱碳系统中,液体可以直接进入闪蒸罐,然后进入火炬系统。最后,来自火炬系统的溶液返回生物反应器并与空气反应形成元素硫。

为了回收硫产品,应该应用硫磺确保脱硫是泥浆的形态。在煤化工厂使用这种生物脱硫工艺有很多优点,主要优点是化学反应不需要使用催化剂或氧化剂。在实际应用中,该反应消耗的能源很少,并且不会产生太多的化学废物,易于控制,但也存在实际操作困难,反应器尺寸较大的缺点。未来,这些生物脱硫技术与湿法脱硫技术的结合将广泛应用于煤化工生产^[3]。

三、煤化工硫回收装置尾气处理工艺的改造

1. 优化克劳斯

观察克劳斯过程后发现,重点主要集中在二氧化硫排放,尤其是燃煤化工厂内部锅炉的废气。将浓度调整到 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,注入尾气焚烧炉或余热锅炉。尾气焚烧炉利用从气体中提取的热能将气体转化为氧化态并进行实时脱硫过程,帮助重塑气体中的有机物并生成伴生无机物,减少残留气体的排放,控制气体浓度小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。在比较了这些硫回收率之后,首先通过标准化克劳斯脱硫工艺。同时投入燃料燃烧过程,引入基于“3T”燃烧理念的超细颗粒脱硫装置,从而可靠地经过脱硫装置获得符合标准的气体,保障其停留持续时间以及停留温度等一切都符合现代标准。为了增加废物箱的容量,必须将焚烧炉的废气转移到阻火器中,适当的气体进入炉膛后,压力优化后从雾化泵释放,伴生液体在雾化器的作用下进入焚烧炉进行脱硫。而且,通过完善脱硫工艺,可以完全燃烧材料,剩余的热量可以用来制造压力,科学吸收剩余的温度。加压完成后,废气也被送入吸收塔,加上相应的清洗、冷却等功能,吸收内部的二氧化硫气体,达到雾化的目的。上述过程完成后,净化后的尾气也储存在上部硫磺回收装置中,并在烟囱的作用下排出^[4]。

2. 零排放处理技术

目前,我国先进的碳素化工设备清洗系统主要采用低温甲醇清洗技术。这样,可以将废气中的二氧化碳、硫化氢等酸性气体快速脱除,酸性气体经过浓缩处理浓度最高可达20%至35%。克劳斯尾气处理废气中的硫化氢和二氧化硫通过氢气反应处理,有机硫和二氧化碳转化为硫化氢,经过加压风机处理,然后传到低压甲醇清洗系统,利用系统中的无硫甲醇吸收所有硫化氢,让硫化氢排放量几乎为零。

四、改造技术方案对比

1. 设备与投资

克劳斯新脱硫技术所需的主要设备为尾气焚烧炉、余热锅炉和超细颗粒钙脱硫工艺,投资约1800万元。零

排放处理技术所需设备为尾气洗涤器、冷却设备和废气氢反应器鼓风机,投资约2400万元。另一方面,当采用零排放处理技术时,废气必须经过加氢还原、净化、加压净化后才可送入低温甲醛净化装置。此处理技术工艺流程很长,需要换热器等设备,这也略微增加了投资成本。

2. 操作资金

随着克劳斯研发的新型超细颗粒钙脱硫工艺的引入,需要在烟尾气焚烧炉或余热锅炉中燃烧吸收二氧化硫,并用硫酸铵进行脱硫以净化吸收烟气,然后送至装置科学处理。由于尾气中二氧化硫浓度相对较低,使用的催化剂数量少,也就使得操作资金低。采用零排放处理技术,加氢过程中使用的燃料气量较高,需要将废气温度降至 -15°C ,然后才能传到低温甲醇清洗系统,但也导致操作资金较高。

3. 技术可靠性

克劳斯+氨法脱硫法是克劳斯法和氨法脱硫法的结合,而氨法脱硫法广泛用于锅炉烟气脱硫。全国氨法脱硫项目约100个,运行效果相对较好。因此,克劳斯+氨法脱硫工艺的技术可靠性非常高。目前,相关单位均采用这种转换工艺进行改造,改造后处理设备工作效果良好,可以连续稳定工作2a以上,废气中 SO_2 含量为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。在零排放处理过程中,需要对尾气中未完全转化的 SO_2 和 H_2 进行加氢以产生 H_2S 。如果加氢尾气中还含有 SO_2 ,则在低温甲醇清洗系统中与 H_2S 反应生成元素硫,但甲醇的质量和系统中 SO_2 的存在会影响甲醇合成催化剂的性能并导致催化剂毒性。因此,控制加氢转化尾气中的 SO_2 含量是该工艺成功应用的关键。目前,该技术仅在南京市一家企业使用,但由于二氧化硫含量不达标,尾气并未送入低温甲醇清洗系统^[5]。

五、煤化工项目选用硫回收工艺注意要点

1. 确保硫磺回收技术稳定可靠

目前,大型煤化工企业都具有独特的产品特色。一般来说,煤化工厂产生的酸性气体主要由硫化氢组成,其含量通常在20%到35%之间。从空气中去除硫本身并不能保证燃烧过程的可靠运行。因此,应根据化工厂的实际情况,选择稳定性、可操作性和安全系数高的酸性气体处理工艺,以满足工厂对酸性气体含量低、浓度高的要求。同时,解决了复杂酸性气体的处理过程,同时工艺故障保护电路系统必须适应实际情况,才能保证设备的可靠运行,降低操作风险。例如,高氧燃烧系统中的甲醇预处理系统。

2. 硫磺回收技术必须满足环保要求

硫磺回收工艺的技术优化和创新主要是为了有效控制和减少硫向大气排放总量,满足新时代人们生产生活需要,保护环境生态。因此,煤化工企业在选择酸性气体处理技术时,排放的气体参数必须符合国家新时期新型煤化工企业污染物排放标准。

3. 硫磺回收技术经济成本投入要低

在硫磺回收工艺技术符合国家环保标准,生产工艺稳定可靠后,需要考虑硫磺净化工艺的资金投入,降低设备投资和运行维护成本,最大化煤化工企业的经济效益。同时,引进新技术,降低燃煤化工厂的操作复杂性,不断提高硫回收效率^[6]。

六、结语

环境保护与社会和个人密切相关,全世界人民都应为我们的家园以及人类未来的可持续发展而不懈努力。当前,人们的环保意识得到有效提高,各项社会活动都遵守环保法规。目前,国内外对硫磺开采和硫化物排放的讨论不断,对硫回收技术的要求也越来越高。但是,我国传统的硫磺回收技术已不符合国内外标准,就需要根据社会国家的要求,不断开发新工艺。此外,相关政

府部门和企业也应更加重视硫回收,加大设备资金投入,根据煤化工脱硫和尾气处理设备使用的实际需要和情况,选择合适的硫磺回收技术,对环境保护做出一定的贡献。

参考文献:

- [1]冯鹏波.煤化工硫回收装置尾气处理现状及改造工艺分析[J].云南化工,2020,47(09):111-112+115.
- [2]马少红,张明成,程东风,史彦辉,马小东.煤化工硫回收装置尾气处理现状及改造工艺选择[J].中氮肥,2016(05):78-80.
- [3]刘金鑫.化工硫回收装置尾气处理现状与改造工艺探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2022,42(13):162-164.
- [4]高虎.煤化工项目硫回收及尾气处理工艺技术分析[J].广东化工,2022,49(10):124-126.
- [5]苗立冬,李昆,赵志成.硫回收装置尾气处理技术在煤化工装置中的改进与应用[J].氮肥与合成气,2021,49(04):9-12+20.
- [6]邹隐文,周丹,皮金林.克劳斯硫回收装置现有尾气处理的技术升级[J].化肥设计,2017,55(03):17-21.