

硫回收工艺在煤化工装置中的应用及研究

李邦军

南京诚志清洁能源有限公司 江苏南京 210048

摘要: 为推动我国煤化工行业的技术创新, 确保企业与资源环境的和谐共处, 煤化工企业必须积极实施硫回收领域的技术创新, 并遵守排放检测标准。在世界范围内, 我国现有的燃煤化工厂已经采用了各种硫回收工艺, 各有优缺点, 因此应根据工厂的实际规模和经济能力, 选择合适的硫回收技术。企业可以学习国外的先进技术, 使理论与实践相结合, 大力推动国家在煤化工技术中硫回收技术的发展。

关键词: 硫回收工艺; 煤化工装置; 应用

Application and research of sulfur recovery technology in coal chemical plant

Bangjun Li

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

Abstract: In order to promote the technical innovation of coal chemical industry in China, to ensure the harmonious coexistence of enterprises and resources and environment, coal chemical industry enterprises must actively implement the technological innovation in the field of sulfur recovery, and comply with emission testing standards. In the world, the existing coal-fired chemical plant has adopted various sulfur recovery technology, each has advantages and disadvantages, so we should choose the appropriate sulfur recovery technology according to the actual scale and economic ability of the plant. Enterprises can learn from foreign advanced technology, combine theory with practice, and vigorously promote the development of sulfur recovery technology in coal chemical technology.

Keywords: Sulfur recovery process; Coal chemical plant; Application

随着我国经济的快速发展, 国家对能源的需求与日俱增。由于我国煤炭储量较大, 煤炭资源在我国能源领域占有重要地位, 所以煤化工正在扩大煤炭资源的利用, 通过化学加工将煤炭转化为气体、液体、固体燃料和化学品, 以此来提高煤炭资源的利用效率。煤化工企业的快速发展导致出现了严重的环境污染, 特别是一些中小型煤化工企业, 我国目前针对煤化工企业中针对硫尾气的处理通常是以直接燃烧和固定吸收为主, 但会造成设备腐蚀而且运行成本较高, 不符合环保要求。如何应用适宜的硫回收技术, 避免资源浪费和环境污染, 已成为现代煤化工企业发展的重要课题。

一、煤化工中硫回收的特点

1. 回收后产生的是酸性气体, 浓度比较低

目前, 我国煤化工项目使用的空气净化器普遍采用低温甲醇和NHD净化技术, 萃取后会形成酸性气体。这

种气体的量比较少, 浓度也比较低, 大概只有20%到30%不等。

2. 采用富氧燃烧

由于气体含量低, 酸性气体浓度低, 燃烧段温度低, 使得 NH_3 或 HCN 等气体完全燃烧后形成氮气。此外, 现代燃煤化工厂多采用空气分离器, 纯氧供应充足。该特性对于氧气燃烧的过程很有用。酸性气体浓度差别很大, 煤的种类也很多, 煤化工所用不同的煤种所产生的二氧化硫也不同, 这就会使二氧化硫的浓度变化很大, 而这需要很高的操作水平, 才能让它发挥作用。

3. 装置规模小

与石油和天然气发电厂相比, 煤化工发电厂的煤炭消耗量低于石油和天然气, 硫产量也相对较低, 通常每年不到50, 000吨。

4. 酸性气体成分比较复杂

除了通常的碳氢化合物、氨和有机硫外，它还含有COS和HCN等杂质。

二、硫回收工艺在煤化工中应用的优势

1. 操作简单方便

硫回收的操作简单方便。在分离器的出口，安装了光度分析仪来测量 H_2S 与 SO_2 的比率，用于优化克劳斯装置中的硫含量。克劳斯进口处的空气调节器将 H_2S/SO_2 比率保持在2:1，使硫回收操作相对灵活且相对简单。此外，富氧克劳斯硫的回收中催化剂具有较长寿命。该催化剂具有良好的热稳定性和化学稳定性，极大程度上保证了仪器的长期稳定^[1]。

2. 效率高，装置能力强

富氧克劳斯法不同于传统的克劳斯法。在催化转化过程中使用富氧克劳斯法可以减少催化过程中的气体量，不仅节约能源，而且提高了处理效率，减少了下游阶段的废气处理负担。此外，以富氧空气为原料时，氮含量较低，它还有助于保护环境，因为更少的氮氧化物随废气排放到环境中。如果富氧克劳斯法所用原料为100%氧气，对含70%硫化氢的气态原料产生的效率会更高。这种方法采用与传统克劳斯生产方式相同的生产设备，但与传统克劳斯法性能并不相同，是普通的两倍。

3. 转化率高

用含氧空气替换富氧克劳斯法中的空气后，系统中的惰性气体量减少。随着氧气浓度的不断增加，焚烧炉内的含氧空气逐渐增加，硫化氢反应慢慢开始。

4. 成本低

富氧克劳斯工艺简单而且可以节省大量燃料，因为进入系统的惰性气体更少，所消耗的热量也更少。其设备还有额外的蒸汽，因此总能耗低于标准克劳斯工艺的50%。

三、煤化工装置含硫尾气排放现状

煤化工装置在生产过程中，由于使用的是含硫量高的原煤，这会不可避免地将废气排放到大气中，大量含硫污染物进入大气进而留在大气层中，变成酸雨从而严重污染环境，对工农业造成了极大破坏。然而，降低含硫污染物排放的方法是目前我国环保领域的一大难题。然而，近年来，国内煤化工装置的需求量持续增加，同时废气排放量也在显著增加。环保法规的出台表明对环保指标的要求越来越严格，对不符合环保要求的煤化工工厂，这个法规具有一票否决权。煤化工装置中使用的硫回收工艺引起了很多人的关注，尤其是它们如何在符合排放标准的同时具有成本效益成为了人们最为关注的问

题。评价硫回收性能的最重要指标是硫回收效率。国际上对硫回收装置的再生有严格的规定。例如，在德国，需要日产20至50吨的硫磺生产装置。其中硫磺的回收率至少为99.5%，硫磺回收率至少为50吨/天。在我国的台湾省，要求硫回收率达到99.95%。在日本，要求硫回收率超过99.8%。在美国，日处理能力在200吨以上的硫磺回收装置要求硫回收率要达到99.9%。对此，我国也有类似的规定，煤化工企业要面临着更为严格的排放要求^[2]。

四、硫回收工艺在煤化工装置中应用

1. 克劳斯工艺

(1) 常规克劳斯工艺

克劳斯工艺使用低温甲醇方法来处理酸性气体。将硫化氢转化为元素形式的硫。一些硫化氢与氧气一起燃烧形成二氧化硫。大多数硫化氢和二氧化硫在适当温度环境下经催化剂催化后形成硫，但在反应过程中也会发生与二氧化硫的副反应。克劳斯工艺过程很简单。经过优化改进后可分为连续法、扩散法和直接氧化法。生成的二氧化硫在催化剂的作用下与气态硫化氢反应生成硫。常规克劳斯工艺主要是针对燃烧过程中硫化氢和空气的比例进行控制，让硫化氢与二氧化硫的比例保持在2:1，克劳斯反应公式如下所示： $(H_2S+SO_2 \rightarrow 3/8S+2H_2O)$ 其中，分流法不能直接生产硫磺产品，但三分之二的酸性气体可以用于冷凝废气。二级克劳斯工艺理论硫回收率约为92%，三级克劳斯工艺理论硫回收率为98%。因此，克劳斯硫磺回收工艺已成为应用最广泛的工艺之一。

(2) 超级克劳斯工艺

Super Claus工艺在原有Claus工艺的基础上不断优化发展，增加了Super Claus转炉，可有效解决酸性气体与空气混合的复杂问题。超级克劳斯法由一个高温反应和三个催化反应组成。催化转化器分为传统催化转化器和优质催化转化器。与传统的克劳斯系统相比，其硫回收率提高到99%，而且无需额外投资^[3]。

(3) 超优克劳斯工艺

超优克劳斯工艺由一个高温段和三个反应段组成。由于硫化氢燃烧器和热锅炉的高温，1/3的硫化氢转化为二氧化硫，剩余的硫化氢和二氧化硫用作催化剂。然后，将催化剂添加到反应混合物中使二氧化硫还原为硫化氢以及元素硫。最后一部分是通过注入额外的空气将剩余的硫化氢氧化成元素硫。超优克劳斯工艺不必独立完成制氢过程，而是可以通过自身的反应来制氢。该工艺比原克劳斯工艺具有更高的经济价值，而且硫回收率更高，

达到99.5%以上,符合国家环保标准。

2.生物脱硫工艺

生物脱硫工艺从1980年代初就开始实施,根据化学反应的原理,通过吸收脱硫后的酸性气体,实现脱硫的要求。作为一种特殊的方法,脱硫后的酸性气体会进入分离器,各种状态的气液会直接分离,最大程度上避免了混合状态的产物对设备的腐蚀。然后将分离后的气体吸收到塔内,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。在脱碳时,液体直接送入膨胀罐,再送入火炬系统。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。在煤化工厂中使用有机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,它耗能非常少,并且不会产生太大的功率以及化学废物,易于控制。但也存在实际操作困难、反应器体积较大等缺点。相信在以后,这些有机脱硫技术与湿法脱硫技术的结合将广泛应用到煤化工生产中^[4]。

3.Clinsulf-do工艺

Clinsulf-do工艺是德国林德公司在20世纪后期开发的高效硫回收技术。Clinsulf-do工艺催化剂进料使用催化剂和气体混合物中的硫化氢。反应器通过催化使之转化为单质硫,从而实现气体的净化和脱硫。在实际应用中,Clinsulf-do工艺会受到温度、压力等外部环境的影响。因此,在使用Clinsulf-do时,既要注意对外部条件和外部环境的把控,通过调整Clinsulf-do的外部环境以保证过程的效率和质量。同时Clinsulf-do工艺还受到气体成分、催化剂纯度等内部因素的影响。因此优化气体成分、催化剂类型才能使Clinsulf-do工艺最大程度上得到改进。在典型的Clinsulf-do工艺应用中,反应器中主要的反应是加热反应,可将大部分硫化氢转化为硫。因此,必须将温度控系统添加到Clinsulf-do中。这有助于设备保持稳定的温度,并有助于Clinsulf-do发挥作用。Clinsulf-do的特点是工序简单,回收率高。用于我国长庆气田等煤化工厂,效果良好。

4.Soct工艺

Soct法和Clause法在结构和系统上具有相似的特点。许多人将soct工艺看成了Clause工艺。Soct工艺是由荷兰壳牌化学公司开发的。因此,Soct工艺通常使用钴钼合金金属作为催化剂,对克劳斯工艺中产生的废气进行净化、处理和再循环,从而实现废气再利用。soct工艺的本质是将煤化工尾气中的一氧化硫和二氧化硫加氢处理形成硫化氢,然后使用反应器和分离器从氢气中

提纯气态一氧化硫。针对不同的硫回收建立催化剂使用的类型及其使用方式,并确定为各种硫回收选择催化剂的计划和策略。另一方面,如果使用Soct工艺,则必须注意它的循环性,这是它的一个优点,也是Soct的要求。需要从一个Soct设备入手,进行优化,建立新体系。由于目前的Soct工艺具有前后兼容的特点,所以Soct工艺和Clause工艺可以形成煤炭化学脱硫回收利用的新工艺体系^[5]。

五、煤化工装置中硫回收工艺的选择

如果硫磺回收工艺在煤化工厂进行,必须解决工艺选择问题。上述分析表明,在去除不同浓度的硫化氢时,所需的工艺流程和需要的规格不同,成本和投资回报率存在明显差异。基于我国硫回收的现状,科研人员和工程人员正着力对我国工业生产环境的硫磺回收方法进行研究。这些技术不仅要满足创新要求,还要符合国家技术标准和行业目标。在直接氧化中最好选择氧化技术,以弥补上述技术的不足和缺点,提高硫回收作业的实际效率。上面提到了克劳斯特的气体净化方法,该技术可以满足我国主要的硫排放标准。同时,其技术相对成熟,维护和运营成本相对较低。更重要的是,安装初期投资成本不高,可以满足我国中小企业的生产需要。硫磺回收的应用需要考虑三个方面:一是是否符合国家环保标准的要求。为实现可持续发展,我国目前正处于不断完善环保建筑规范的阶段。目前,硫磺生产设备有严格的规定和排放要求,必须满足检验标准才能继续生产。第二个问题涉及技术稳定性。事实上,有机脱硫技术相对于常规脱硫技术具有诸多优势,从未来发展来看,它将成为这个行业未来发展地趋势。稳定性也是选择硫回收方法的基础,因为它们在实际生产中的应用必须经过仔细分析后进行评估。第三个问题与投资的消耗有关。硫回收的应用是为了解决污染问题,提高了资源使用的效率,但收益本身却微不足道。因此,为了选择科学的方法,提高硫回收的应用效率,需要控制投资成本和消耗,同时考虑投入/产出的问题。

六、煤化工项目应用硫回收工艺注意要点

1.确保技术可靠

煤化工企业具有独特的生产特点。一般来说,煤化工企业的酸性气体主要是硫化氢,其浓度为20%-30%。仅仅单一使用的空气无法保证稳定燃烧。因此,有必要根据煤化工企业的发展现状,合理选择具有高度稳定性、安全性的硫磺制取工艺,使其对低酸浓度有了很大的适应性^[6]。

2. 满足环保要求

硫磺生产的优化和改造的任务是有效控制和减少硫化物向大气中排放的一种办法,可以满足人们工作和生活的需要,以及顺应生态中的自然环境和人们生活的环境,因此它必须得到有效管理。煤化工企业选择硫磺回收工艺,必须符合新硫磺生产企业和国家排放的要求,例如GB16297-1996大气污染物综合排放标准,并不断进行改进。

3. 经济投入较低

一旦达到国家环保要求,就需要减少专项投资的运营成本,最大限度地提高硫回收投资的经济效益。同时如果主装置没有醇胺吸收单元则应尽可能避免引入新的可溶性清除剂系统,以减少煤化工的具体流程,不断提高硫回收效率。

七、结语

一般来说,在煤化工中使用合适的硫回收工艺非

常重要,不仅可以去除溶液中的硫磺,减少环境污染,还可以提高资源利用效率。本文对煤化工硫磺回收进行系统全面的研究,为硫回收工艺提供一定的参考。

参考文献:

- [1]宋翔.硫回收工艺在煤化工装置中应用[J].化学工程与装备,2015(12):87-89.
- [2]武鹏飞.硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J].化工管理,2013(18):251.
- [3]蓝兰.硫回收工艺在煤化工装置中应用[J].科技创新导报,2016,13(36):1+3.
- [4]何丽蓉,郭宁宁.浅谈硫回收工艺在煤化工装置中的应用[J].化工管理,2017(15):88+90.
- [5]靳方余.浅谈硫回收工艺在煤化工装置中应用[J].化工管理,2017(20):48.
- [6]申磊.硫回收工艺在煤化工装置中应用探究[J].化工管理,2017(26):54.