

超级克劳斯硫回收工艺 SO₂ 尾气指标调整方法研究

史玉军 陈 晓 王耀辉 梁新亚 郭 强

华亭华煤清能煤化工有限责任公司 甘肃平凉 744100

摘 要: 针对超级克劳斯硫回收首次采用 LYTS 系统高温催化剂开车后的尾气不稳定出现超标现象进行了尾气调整方法研究和探索。

对引起硫回收装置尾气超标的原因进行了分析,总结了调整方法,根据调整方法对比设计指标严格控制指标,确保了超级克劳斯硫回收尾气能够在任何工况下持续稳定达标排放。

关键词: 超级克劳斯硫回收; 尾气指标

Study on adjustment method of exhaust gas index of SO₂ in Super Klaus sulfur recovery process

Yujun Shi, Xiao Chen, Yaohui Wang, Xinya Liang, Qiang Guo

Hua Ting Hua Coal Qingneng Coal Chemical Industry Co., Ltd., Pingliang, Gansu, 744100

Abstract: The exhaust gas adjustment method was studied and explored in view of the phenomenon that the exhaust gas was unstable and exceeded the standard after driving with the high-temperature catalyst of the LYTS system for the first time.

In this paper, the causes of excessive exhaust gas from sulfur recovery plants are analyzed and the adjustment methods are summarized. In this paper, the index is strictly controlled by comparing the design index with the adjustment method to ensure that the exhaust gas of super Crosssulfur recovery can continuously and stably reach the emission standard under any working condition.

Keywords: Super Kraus sulfur recovery; Exhaust gas index

引言

我公司硫回收采用荷兰荷丰的超优克劳斯硫磺回收工艺,装置以前使用荷兰荷丰进口专用原装催化剂或青岛庄信 HZ-401L-406 系列专用催化剂,硫回收开车后,尾气能够快速稳定达标。2022 年更换为山东淄博鲁源 LYTS-01-LYTS-951 系列高温催化剂,由于该催化剂在超级克劳斯硫回收工艺中首次应用,经验不足,从 2022 年 6 月 5 日硫回收引酸性气至 6 月 13 日,硫回收尾气 SO₂ 指标一直不稳定,出现持续超标。严重影响正常生产,经过与催化剂厂家沟通,6 月 18 日对硫回收停车、置换,进行催化剂检查处理,6 月 26 日再次开车后,调整过程中,尾气调整效果仍然不佳,继续出现超标现象。

一、工艺原因分析

1.1 硫回收比值分析故障,超级克劳斯催化剂活化效果差。

2022 年 6 月 5 日 1:23 主燃烧炉点火成功,15:00 硫回收装置投酸性气,因比值分析仪故障,超级克劳斯催化剂活化无法按照曲线要求进行,导致尾气 SO₂ 指标波动较大。调整过程中每班手动分析一次三级反应器出口 H₂S 含量,通过分析数据进行调整,同时联系淄博鲁源

进行技术指导。6 月 13 日尾气 SO₂ 在线表投用正常,根据催化剂使用说明书规定的活化指标,硫回收超级催化剂活化结束,但尾气 SO₂ 指标仍不达标。

1.2 超优克劳斯催化剂硫化效果差。

6 月 14 日硫回收尾气 SO₂ 指标表显 586ppm、手动 605ppm,硫回收装置减负荷运行。淄博鲁源指导调整,提出提高前三个反应器入口温度,R-2301 床层温度整体上涨 5℃,R-2302 床层温度上涨 5-10℃,R-2303 床层温度上涨 5-10℃,但效果不佳,尾气仍不达标。催化剂厂家又提出三级反应器 R-2303 催化剂未硫化,四级反应器活化效果不佳,故通过加大燃料气量,保证足量 H₂ 配合三级催化剂硫化,过程加样分析,当 R-2303 出口比值分析仪显示 H₂S 含量约在 0.6vol%,SO₂ 含量在 0.01vol% 时,三级反应器催化剂硫化结束;缓慢提高四级反应器入口 H₂S 含量、提高四级反应器空气量,监控床层温度,当 R-2304 反应器温度超过 330℃ 时,关闭氧化空气量,同时 R-2304 出口 H₂S、SO₂ 含量均大幅度降低,且稳定或更低时,四级活化结束。调整过程中对 R-2302/3/4 出口取样分析 H₂S、H₂、SO₂ 含量 1 次 /2~4 小时,夜间分析频次为 1 次 /4 小时,参考手动取样分析数据进行调整,催化剂硫化、活化调整后尾气仍不达标。

1.3 催化剂检查处理后尾气调整。

根据厂家要求, 硫回收催化剂检查过程中, 排除硫回收催化剂硫酸盐化, 并对一级反应器增加氧化钛催化剂约 0.2m³, 三级反应器增加钴钼系催化剂 0.3m³, 开车后, 通过调整稳定酸性气量, 根据酸性气体浓度和气量及时调整氧气量, 根据设计平衡各反应器及燃烧器负荷, 多观察, 防止各段负荷分配不均, 反应不平衡, 引起尾气超标。6月30日根据酸性气浓度调整氧气量, 氧气量降低约 20~30kg, 主燃烧炉燃料气降低约 40 ~ 45kg, 酸性气稳定后, 氧气量在 126~135kg/h 微调。在氧气稳定前提下监控蒸汽压力, 控制各反应器入口温度约 225/215/210/190℃依次稳定催化剂床层温度, 降低硫冷器出口温度至 125℃运行, 控制尾气焚烧炉炉温, 降低炉温至 600 ~ 650℃试运行, 加强烟道阀门巡检, 确保全开。硫回收尾气指标有所降低, 但仍不稳定, 有间隙超标现象。

1.4 粗煤气中 H₂S 含量高, 氧气量配比不到位, 导致烟气超标。

根据煤中硫含量的不同, 及时调整氧气量, 确保硫化氢与氧气按比例生成足量的二氧化硫, 二氧化硫与硫化氢生成单质硫。氧气过多和过少都会影响硫回收尾气排放指标。因煤源不同, 煤质差异较大, 操作人员要密切监控“甲醇净化变换工段 3”画面中煤气 H₂S 含量, 及时调整硫回收系统氧气量。当前系统满负荷运行时, 氧气量根据煤气 H₂S 含量调整。根据 6月30日至 7月11日的硫回收尾气调整摸索情况, 对煤中硫含量与氧气量配比总结见煤中硫含量与氧气量配比表 1。

表 1: 煤中硫含量与氧气量配比表

煤气 H ₂ S 含量/g/L	C. 30%	C. 17%	C. 14%	C. 13%	C. 12%	C. 11%	0. 6	C. 3%	C. 0%	C. 0%	C. 3%
硫磺量 t/h	430	430	430	440	440	440	430	420	420	420	420
氧气量 t/h	210	200	196	188	182	170	160	140	130	120	110
蒸汽流量 t/h	850	800	800	760	600	700	635	550	400	500	610

通过上述比例的氧气量和煤气中 H₂S 含量试验调整后, 硫回收尾气开始明显好转, 有连续小时达标工况出现, 但是不稳定, 仍有超标现象。

1.5 酸性气气量和浓度波动大, 导致尾气排放不稳。

除煤气 H₂S 含量影响外, 酸性气量及浓度受气化炉系统负荷及低洗冷量调整影响较大, 当前工段负荷一定时, 操作人员要密切监控 C-2202 塔底温度, 尤其在早、夜班环境温度变化大情况下, 要及时综合调整系统冷量、汽提氮量, 控制 C-2202 塔底温度在 -44 至 -45℃。手动控制去硫回收酸性气阀门开度 13~15%, 通过氮气稳定甲醇热再生塔顶压力。操作人员要密切关注由于热再生塔釜蒸汽热量或塔顶冷量变化大带来的波动情况。当酸性气压力上涨时, 中控微调酸性气至硫回收调节阀开度 0.2%, 微调氧气量, 若压力继续上涨时, 微调 C-2202 塔增浓阀开度, 观察酸性气量, 确保去硫回收酸性气量稳定, 方可保证尾气 SO₂ 指标稳定。7月2日

前酸性气至硫回收装置手阀调整频繁, 且瞬时调整幅度大, 酸性气量随之波动大, 最高 460kg/h, 最低 290kg/h, 硫回收系统加减氧气调整频繁, 故尾气指标难以稳定合格。

1.6 超级克劳斯段空气量配入量不足, 导致硫回收尾气排放指标不稳定。

调整四级入口氧化空气量, 监控超级空气量、空气温度 (92 ~ 96℃)、超级温度 (230 ~ 245℃), 分析四级冷却器出口 O₂、H₂S 及 SO₂ 含量, 优化四级催化剂反应效率, 确保四级出口各组分趋于设计值。调整过程四级冷却器出口 O₂ 含量最佳在 0.2~0.3%, 出口 H₂S 含量最佳在 0.06~0.1%, 出口 SO₂ 含量最佳在 0.01~0.6%。操作人员在调整过程中, 空气配入不到位, 时大时小, 导致尾气排放指标不稳定。

1.7 超级硫冷凝器后温度过高, 硫冷效果差, 部分未冷凝的硫磺进入焚烧炉焚烧成 SO₂, 导致尾气超标。

6月27日催化剂检查处理后, 系统前期调整时, 四级冷却器出口温度控制在 135 ~ 142℃之间, 部分气态硫未冷凝进入焚烧炉燃烧生成 SO₂ 影响尾气指标。6月29日, 淄博鲁源指导人员在硫聚过滤器出口取样时, 通过保温棉判断进入焚烧炉工艺气夹带气态硫。启动蒸汽冷却器空气风机, 调整蒸汽冷却器及四级冷却器直补蒸汽量, 降低其出口温度至 125℃后, 安装临时水瓶检测硫磺冷却情况, 判断降温效果良好, 夹带硫磺问题解决。

1.8 酸性气洗涤水量不足, 导致硫回收反应器转化率低, 尾气指标不稳定。

6月27日催化剂检查时, 对酸性气洗涤塔洗涤水流量计进行疏通, 疏通后调整酸水泵出口阀位, 对酸性气氨类、醇类介质洗涤效果明显, 硫回收尾气调整过程中, 尾气指标明显好转。

1.9 烟道稀释空气不足, 导致进入烟囱尾气温度高, 部分附着在烟道固体硫磺熔化, 导致烟气超标。

催化剂检查处理后, 前期调整期间, 烟道急冷阀现场排查不到位, 现场显示全关, 无法打开, 经处理后, 阀门全开, 烟囱温度从最高 215℃降至 190℃, 保证了空气吸入量, 降低了尾气去烟囱的温度, 有效保证了尾气指标持续达标。

二、解决措施

通过上述工艺原因分析, 总结出当煤气 H₂S 含量波动大时, 监控 AI1305, 及时调整氧气量流量调节阀进行处理。当酸性气量波动大时, 监控酸性气量, 微调硫回收进料调节阀。当酸性气浓度波动大时, 监控 C-2202 下塔温度, 微调调整氮量及系统冷量进行处理。当硫回收配氧量失调时, 监控酸性气流量, 结合煤气 H₂S 含量调整氧气流量进行调整。若超级配空气量不足, 监控空气流量、空气温度、超级温度, 分析超级冷却器出口 O₂、H₂S 及 SO₂ 进行调整。当超级硫冷效果差, 部分气态硫带入后续时, 监控超级冷却器出口温度, 调整蒸汽

冷却器变频及直补蒸汽量进行调整。当反应器温度过低,反应器反应效果差时,调整中压蒸汽温度和压力,调整中压蒸汽去第一/二/三/四段加热器蒸汽阀,监控四个反应器入口温度进行调整。当烟道空气量少,导致烟道温度高,烟道积存硫磺熔化引起烟气指标超标时,监控焚烧炉出口烟道温度,巡检注意急冷空气阀门确认阀门全开,加大烟筒鼓风量进行调整。当比值分析仪不准,参考性不强,氧气配比失调时,监控比值分析仪,调整氧气量,并对比值分析仪进行调校。当洗涤水量不足,醇氨带入催化剂,导致催化剂反应效果差时,根据酸性气含氨、醇量,调整洗涤水流量。若环境温度高,导致烟道积硫高温熔化时,监控焚烧炉急冷空气量及急冷阀门,加大烟道气空气稀释量进行调整。若超优克劳斯反应器硫化效果差,严格按照催化剂厂家指导说明书进行催化剂硫化。若超级克劳斯反应器活化效果差,严格按照催化剂厂家指导说明书进行催化剂活化。按上述处置方法逐项调整后,7月11日无论在酸性气体浓度高和低的情况下,硫回收尾气指标都能够持续达标排放。

三、结束语

通过本次超级克劳斯硫回收工艺 SO_2 尾气指标调整方法研究,解决了超级克劳斯硫回收工艺 SO_2 尾气频繁超标问题,得出超级克劳斯硫回收工艺中超优克劳斯催化剂尽量采用预硫化的加氢催化剂,若非硫化态的尾气加氢催化剂,必须严格按照硫化说明书制定硫化方案,

进行硫化,硫化前,必须确保硫回收比值分析仪准确和稳定,根据煤气中 H_2S 含量进行氧气流量调节,稳定酸性气体流量和浓度,加强系统氧气量的配比,加大超级段反应器空气量的补入,降低超级硫冷器的温度,根据设计值和催化剂说明书控制催化剂床层温度,严格控制硫化氢比值分析仪数据在 2:1 情况下,方可保证硫回收尾气指标持续稳定快速达标排放。

参考文献:

- 【1】师彦俊. Claus+SCOT 工艺总硫回收率主要影响因素探讨. 硫酸工业 [J], 2005 (6): 48-52.
- 【2】易国友. 硫回收尾气处理工艺分析. 中国化工贸易 [J], 2013, 5: 337.
- 【3】吴东, 周全胜. 硫回收单元的工况分析与调整. 广东化工 [J], 2018, 45(24): 76-77.

作者简介: 史玉军 (1983 ~), 男, 甘肃华亭人, 汉族, 大学本科, 化工工程师, 主要从事 60 万吨/年变换、低温甲醇洗、硫回收、机组、甲醇合成、氢回收、罐区、精馏生产工艺管理工作。