

LIUHUANG HUI SHOU
ERSHINIAN LUNWENJI



硫黄回收二十年 论文集

赵日峰 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

硫黄回收二十年论文集

赵日峰 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书总结回顾了 20 多年来中国炼油行业硫黄回收装置在生产运行、技术进步、催化剂研发、设备与仪表使用、环境保护等方面的经验与做法。系国内首次出版有关硫黄回收方面的论文与运行总结,对硫黄回收装置的管理人员、技术人员、操作人员有很强的指导意义,也是硫黄回收催化剂制造、科研设计人员很有价值的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

硫黄回收二十年论文集 / 赵日峰主编.
—北京:中国石化出版社,2015.10
ISBN 978-7-5114-3594-1

I. ①硫… II. ①赵… III. ①硫黄回收-文集
IV. ①TE644-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 204385 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

http://www.sinopec-press.com

E-mail: press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

880×1230 毫米 16 开本 50.5 印张 1404 千字

2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷

定价:180.00 元

编 委 会

主 编：赵日峰

副 主 编：达建文 李 涛

编委会成员：李 鹏 张义玲 刘爱华 刘剑利

前 言

克劳斯工艺由英国化学家 C. F. Claus 于 1883 年开发, 1938 年经德国法本公司改良成现在的基本工艺流程。我国硫回收生产起步于 20 世纪 60 年代中期, 第一套工业克劳斯装置于 1964 年在四川天然气田建成投产(1968 年威远气田), 1971 年石化行业第一套硫黄装置在齐鲁分公司炼油厂建成投产。截至 2014 年年底, 中国石化已有 49 套硫黄回收装置, 生产硫黄 2340kt。中国石油 2014 年年底共有 40 套硫黄回收装置, 生产硫黄 390kt。

中国石化是国内最大的硫黄生产商, 目前系统内已拥有一套单系列 110kt/a(青岛), 三套单系列 100kt/a(镇海、金陵、上海)硫黄回收装置, 以及 12 套单系列 200kt/a 处理天然气净化气硫黄回收装置。硫黄装置的大型化、规模化已成为硫黄装置发展的主流。

随着原油劣质化和全球环境保护法规、条例趋于严格, 硫黄回收装置已成为当今炼油工业生产清洁燃料生产的必备加工装置。2012 年, 中国石化股份公司炼油事业部牵头, 组成攻关小组, 对炼油板块硫黄装置运行情况进行实地调研, 摸清影响硫黄烟气 SO_2 排放浓度的制约因素, 从工艺管理、流程优化、催化剂配套等三方面进行攻关。通过两年时间的攻关, 解决了流程优化、催化剂开发等难题, 同时根据镇海硫黄操作管理经验, 制订了《降低硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度指导意见》, 要求炼油企业在硫黄装置上从严管理, 指导企业降低硫黄尾气 SO_2 排放工作。2014 年中国石化硫黄装置烟气平均 SO_2 排放浓度降低到 $250\text{mg}/\text{Nm}^3$, 部分装置达到 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下, 达到世界领先水平。

硫黄回收技术协作组成立于 1989 年, 由中国石化齐鲁分公司研究院发起创建。2004 年, 按照中国石化对行业协会进行规范管理的要求, 业务上接受中国石化股份公司炼油事业部和科技部的指导与协调。该协作组的宗旨是通过广泛开展气体脱硫与硫黄回收技术交流与协作, 推广先进技术成果和经验, 促进技术进步, 提高我国硫黄回收技术水平。经过 25 年的发展, 协作组不断发展壮大, 其专业职能作用也愈发凸显, 该协作组已发展成为国内硫黄回收技术领域独家的“情报站”, 拥有 70 多家会员单位, 涵盖中国石化、中国石油、中国海油、中化国际、中国化工等国家特大型企业。协作组每两年举办一届年会, 吸引了众多国内外硫黄回收领域的精英前来进行技术交流。

本书精选了协作组成立 25 年来约 180 余篇论文, 汇总成集, 系统回顾总结了硫黄回收装置 20 多年来在工艺技术进步、催化剂应用、设备与仪表、环境保护等方面的工作与

成绩。希望帮助从事硫黄回收工作的技术人员在了解历史的基础上，借鉴吸收同行的管理与操作经验，进一步提高硫黄回收装置运行水平。

本书主要面向炼油工艺技术管理人员，同时也可作为科研、设计人员以及操作人员的工艺技术管理培训教材。

参加本书编辑的人员有：硫黄回收协作组张义玲、刘爱华、达建文，中国石化股份公司炼油事业部李鹏等同志。

编 者

2015 年 8 月

目 录

降低硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度指导意见	(1)
----------------------------	-------

一、专题与综述

我国硫黄回收技术的进步	(23)
炼厂气脱硫技术进步	(30)
赴法国考察 CLAUSPOL 工艺的报告	(35)
实施 SO ₂ 排放新标准的问题和看法	(38)
先进的 Lo-Cat II 硫回收工艺技术	(43)
国内外硫黄回收工业发展现状对比与展望	(47)
国内外脱硫技术进展	(53)
富氧硫回收装置改造技术进展	(57)
国内不溶性硫生产现状	(64)
不溶性硫的几种低温生产方法	(67)
硫回收技术进展评述	(72)
克劳斯硫回收工艺中的富氧技术	(77)
应用于大型硫回收装置的 SSR 工艺技术	(81)
我国天然气工业的发展及面临的挑战	(85)
Claus 尾气处理技术的选用	(89)
硫黄的几种成型方法综述	(93)
浅析硫黄回收装置处理含氨酸性气的技术	(98)
CBA 和 SCOT 尾气处理技术的比较	(103)
用废气中的硫化氢开发有机硫化工产品	(107)
硫黄回收装置的设备设计	(110)
硫黄回收及尾气处理工艺新型流程	(115)
硫黄资源的市场分析	(120)
不断完善的 SSR 硫回收工艺	(123)
我国硫黄回收的前景	(128)
关于脱硫及硫黄回收和国外公司的技术交流	(131)

大型化硫黄回收装置设计的关键点	(144)
几种硫回收率的计算方法	(151)
影响克劳斯转化率的因素	(153)
酸性气体中硫化氢的微生物脱除方法	(159)
不断完善走向成熟的“SSR”工艺技术	(164)
浅析硫黄回收工艺中氨的处理	(170)
有机硫对硫黄回收装置转化率的影响	(172)
硫黄回收装置的 SO ₂ 排放标准	(176)
国外大型硫黄回收技术考察	(179)
硫黄回收装置的 10 年回顾	(181)
SCOT 硫黄尾气处理技术改进综述	(187)
硫黄后续产品的开发	(191)
石化企业酸性气回收工艺的国产化	(196)
TYTS-2000 脱除工艺气中有机硫的探讨与应用	(199)
硫回收尾气催化焚烧技术进展	(203)
镇海炼化硫回收技术十年回顾	(207)
ZHSR 硫回收技术	(212)
硫黄新产品的开发与利用	(216)
再热方式对硫黄回收装置的影响	(220)
如何提高硫黄回收装置的适应性和可靠性	(225)
硫黄回收装置设计及操作影响因素分析	(229)
低浓度酸性气回收处理控制难点与对策	(233)
硫黄回收装置 Claus 尾气加热方式探讨	(236)
国内硫资源的化工利用初探	(239)
S Zorb 再生烟气处理技术开发	(243)
硫黄回收低温尾气处理工艺的设计思路和探讨	(247)
硫黄回收装置低负荷启动的探讨与实践	(251)
低纯氢作为硫回收装置氢源的可行性研究	(254)
高 H ₂ S/SO ₂ 比率硫黄回收新技术及应用	(258)
影响硫黄回收装置长周期运行主要因素及对策	(263)
硫黄回收装置存在问题浅析	(268)
硫回收技术及催化剂进展	(271)
我国硫黄回收技术的进步	(277)
生物法脱除硫化氢工艺技术进展	(282)

高含硫天然气净化厂总硫回收率计算方法研究	(288)
一种新的硫回收工艺	(294)

二、生产总结与技术进步

安庆炼油厂 5kt/a 硫黄回收装置鉴定报告	(299)
30kt/a MCRC 硫回收装置运行总结	(302)
制硫原料气降低烃含量的预处理技术	(306)
硫回收装置二级转化改三级转化小结	(312)
大连 100kt/a 硫黄回收及尾气处理装置的运行	(315)
大庆石化公司脱制硫装置投产运行分析	(324)
20kt/a 硫黄回收装置污染源的分析和控制	(328)
KTI 硫黄回收工艺技术特点及应用实践	(332)
影响小型硫黄回收装置冬季运行的因素及对策	(337)
上海石化新建硫回收装置生产运行分析	(340)
用生物过程脱除气体中的硫化氢	(344)
硫黄回收及尾气处理装置尾气加热器使用方法	(349)
硫黄回收装置扩能改造及效果分析	(352)
Claus 硫黄回收系统的烧氨反应	(354)
100kt/a 硫黄回收装置操作中的主要问题及对策	(357)
不溶性硫黄的工业生产	(363)
炼油厂硫黄回收装置过程气全分析	(366)
还原吸收再循环硫黄回收及尾气处理工艺的工业应用	(369)
络合铁法液相氧化还原脱硫技术的研究与工业试验	(375)
硫黄回收装置尾气回收系统生产运行分析	(380)
CLAUS+SCOT 工艺总硫回收率主要影响因素探讨	(384)
大型国产化硫黄装置运行与改造	(389)
100kt/a Clauspol 装置尾气处理单元改造方案比较	(396)
2×70kt/a 硫黄回收装置开工技术总结	(400)
6kt/a 硫黄回收-尾气处理装置开工运行总结	(405)
HAZOP 分析在硫黄扩能改造项目中的应用	(409)
三套硫黄回收装置 RAR 尾气处理单元的比较	(412)
30kt/a 硫黄装置开工总结	(416)
胜利炼油厂硫黄回收工艺中氨的处理	(419)
直接注入法烧氨工艺在国内的首次应用	(421)

硫黄回收装置烧氨技术特点及存在的问题	(424)
SCOT 工艺加氢瓶颈剖析及装置效能提升措施	(429)
炼厂硫回收装置技术选择	(433)
助燃氢气在硫黄回收装置中的应用	(437)
100kt/a 烧氨硫回收装置能耗分析及节能途径探讨	(440)
两套 80kt/a 国产化硫黄回收装置运行对比	(445)
100kt/a 硫回收装置标定考核及技术分析	(449)
220kt/a 硫黄回收装置运行总结	(455)
80kt/a 硫黄回收装置开工运行总结	(463)
汽油吸附脱硫烟气引入硫黄装置尾气加氢单元运行总结	(469)
硫黄回收装置处理汽油吸附脱硫再生烟气试运总结	(474)
100kt/a 硫黄回收装置尾气处理单元改造总结	(480)
20kt/a 硫黄回收装置运行情况总结	(485)
20kt/a 硫黄回收装置技术改进及处理 S Zorb 烟气情况总结	(489)
100kt/a 硫黄成型包装装置运行总结	(492)
600kt/a 酸性水汽提装置改造及运行分析	(495)
200kt/a 硫黄回收装置运行优化	(499)
硫黄回收及尾气吸收装置工艺优化	(502)
HAZOP 分析在硫回收联合装置中的应用	(506)
S Zorb 再生烟气引入硫回收装置的流程比较	(512)
S Zorb 再生烟气引入硫回收装置实践与探讨	(515)
齐鲁硫回收装置工艺改进	(519)
降低硫回收装置烟气 SO ₂ 排放浓度的措施	(522)
硫回收装置烧氨过程分析及条件优化	(526)
液硫脱气及废气处理新工艺的应用	(531)
影响硫黄回收装置长周期运行问题及分析	(536)

三、催化剂开发与应用

LS-901 TiO ₂ 基硫黄回收催化剂工业应用试验总结	(543)
LS-931 硫黄回收催化剂的工业应用	(547)
浅析 LS-811 硫黄回收催化剂的使用	(552)
LS-971 脱氧保护型硫黄回收催化剂工业应用试验总结	(554)
LS-951 催化剂在胜利炼油厂硫黄尾气加氢装置上的工业应用	(559)
硫黄回收催化剂床层温升与再生的应用研究	(563)

LS-951T Claus 尾气加氢催化剂	(566)
硫黄回收催化剂活性评价方法改进设想	(571)
低温型 Claus 尾气加氢催化剂的开发	(577)
LS-981 多功能硫黄回收催化剂的工业试验	(582)
LS-951Q 尾气加氢催化剂在镇海炼化的工业应用	(586)
LSH-02 低温硫黄尾气加氢催化剂的工业应用	(589)
LSH-03 S Zorb 再生烟气处理专用催化剂的开发及应用	(593)
LSH-02 低温尾气加氢催化剂的应用	(597)
新型有机硫水解催化剂的研制	(600)
新型氧化铝基制硫催化剂的研制	(604)
Claus 尾气加氢催化剂在普光净化厂的国产化应用	(610)
LS 系列硫黄回收催化剂在普光净化厂的工业应用	(616)

四、设备、仪表与防腐

硫黄回收装置反应炉燃烧器的腐蚀与防腐	(625)
国外引进的 H_2S/SO_2 在线比例控制仪的使用情况调查报告	(628)
关于硫黄回收装置在线分析仪表的探讨	(630)
高 H_2S 含量高 CO_2/H_2S 比酸性气脱硫过程的计算机模拟与优化操作	(632)
硫黄回收废热锅炉泄漏原因分析及对策	(636)
高浓 H_2S 在线分析仪的开发与研究	(639)
沧州炼油厂有机硫化物恶臭污染调查及防治对策	(642)
70kt/a 硫黄生产装置除尘系统的设计与研究	(647)
电伴热在液硫管线上的应用	(651)
对炼油厂酸性水单塔加压侧线抽出汽提装置的设计理解与认识	(655)
Clinsulf SDP 硫黄回收自控特点及原理	(659)
硫黄回收装置酸性气燃烧炉衬里的设计	(663)
醇胺法脱硫脱碳装置的腐蚀与防护	(666)
锆刚玉莫来石制品在硫黄回收反应炉中的应用	(671)
硫化氢采样器的改造及应用	(676)
克劳斯炉配风系统的改造	(678)
硫黄尾气处理装置腐蚀与防护技术	(680)
酸水罐超压过程可视化数值分析及对策	(684)
炼厂气脱硫胺液的途径选择	(686)
酸性水单塔低压汽提工艺的能耗分析及节能措施	(691)

硫黄回收装置余热回收器失效分析及改造	(695)
480kt/a 酸性水汽提及氨精制装置开工技术总结	(698)

五、气体脱硫与环境保护

甲基二乙醇胺的现状与预测	(705)
沧炼 5kt/a 硫黄回收装置尾气 SO ₂ 排放现状及治理对策	(711)
MDEA 和有机硫化物之间的反应与脱除	(713)
WSA 尾气处理技术	(718)
浅析川渝油气田天然气脱硫脱碳净化技术	(721)
酸性气干法制硫酸工艺应用	(725)
炼厂工艺环保装置的技术现状及展望	(730)
加工高含硫原油气体脱硫装置存在问题	(744)
用 AmiPur 胺净化技术除去胺液中的热稳定性盐	(749)
醇胺脱硫溶剂的质量与应用中的污染	(754)
炼厂气脱硫组合工艺浅析	(759)
硫黄回收恶臭气体污染治理探讨	(762)
炼油厂酸性水治理问题的探讨	(767)
关于炼厂气胺法脱硫问题的探讨	(771)
酸性水汽提装置的恶臭气体治理	(777)
影响硫黄回收装置 SO ₂ 排放浓度因素分析	(779)
降低硫回收装置烟气 SO ₂ 排放浓度的研究	(784)
影响硫回收装置 SO ₂ 减排的因素及解决方法	(789)

降低硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度指导意见

中国石化炼油事业部(股份工单炼技[2012]200号)

我国一直倡导节能减排工作,严格控制大气二氧化硫排放量。国家有关部门正在酝酿修订大气污染物综合排放标准,要求新建硫黄装置二氧化硫排放浓度小于 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ (特定地区排放浓度小于 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$)。中国石化积极实施绿色低碳发展战略,把降低硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度作为炼油板块争创世界一流的重要指标之一,要求2015年二氧化硫排放浓度达到世界先进水平($400\text{mg}/\text{Nm}^3$)、部分企业达到世界领先水平($200\text{mg}/\text{Nm}^3$)。2012年3月份,炼油事业部对各企业硫黄装置运行情况进行了函调,2012年5月,又组织系统内科研、设计、生产等单位专家对6家炼油企业的13套硫黄回收装置运行情况进行现场调研。从调研结果看,大部分企业硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度还不能达到世界先进水平要求。

通过分析影响硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度因素,总结归纳了部分企业在生产运行管理上好的做法与经验,围绕二氧化硫排放浓度达到 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ 新要求,从流程完善和运行管理两个方面研究并制订了指导意见,并对下一步部分企业二氧化硫排放浓度达到 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的世界领先水平提出了攻关方向。

一、影响硫黄烟气 SO_2 排放浓度因素分析

目前中国石化硫黄装置技术路线普遍采用二级克劳斯制硫+加氢还原吸收尾气处理工艺,该技术总硫回收率可以达到99.9%,不同装置不同工艺主要是加热方式不同。

装置烟气中 SO_2 主要来源及影响排放浓度的因素有:

1) 原料酸性气中硫化氢经过二级克劳斯制硫和尾气还原+溶剂吸收,净化尾气中残余硫进焚烧炉焚烧后生成了二氧化硫,这是硫黄回收装置排放的二氧化硫的主要来源。

2) 制硫单元产生的液硫中一般含有 $300 \sim 500\mu\text{L}/\text{L}$ 的 H_2S 及 H_2S_x ,在液硫脱气时,如果废气不进行处理直接进入焚烧炉,废气中所带的硫化物燃烧生成二氧化硫,会造成装置二氧化硫排放浓度增加 $100 \sim 200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。要降低二氧化硫排放浓度,必须回收处理液硫脱气后废气中的硫。

3) 装置克劳斯跨线和尾气处理单元开工线上的阀门由于内漏,会有少量未处理的过程气燃烧生成二氧化硫。该股气中硫化物浓度很高,因此对二氧化硫排放的影响大。

4) 硫黄装置尾气加氢单元催化剂预硫化原料为酸性气,在装置常规开工的48h催化剂预硫化阶段,克劳斯过程气无法进入尾气处理单元进行加氢脱硫净化,直接经焚烧炉焚烧后通过烟囱高空排放,二氧化硫排放浓度较高。

5) 在硫黄回收装置停工操作中,克劳斯除硫尾气通过克劳斯跨线到焚烧炉焚烧后经烟囱排放。由于克劳斯除硫尾气中的硫没有得到回收,烟囱高空排放的烟气中二氧化硫浓度会短时间较高。

6) 炼厂脱硫醇尾气、酸性水罐顶气等恶臭气体,含有大量的硫醇、硫醚等有机硫化物,在焚烧炉燃烧后也会产生大量的二氧化硫,会增加装置二氧化硫排放浓度 $50 \sim 100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

7) 焚烧炉燃料气含有硫化物,燃烧后也会增加装置二氧化硫排放浓度,但影响较小。若以燃料气中硫化物含量按 $20\mu\text{g}/\text{g}$ 计算,仅增加装置二氧化硫排放浓度 $1\text{mg}/\text{Nm}^3$,所以该因素可以忽略不计。

综合上述分析,硫黄装置排放的二氧化硫主要来自处理后的净化尾气,对典型的原料和工艺用硫黄专用计算软件(Sulsim7)进行模拟计算[原料气:硫化氢浓度85%(v)、含氨1%(v),不烧氨、含烃1%(v),加热方式:蒸汽加热,烟道

气：氧含量 2%(v)、不含水]。

净化后尾气总硫、总硫回收率、烟道气中 SO₂ 浓度的关系如表 1 所示。

表 1 净化后尾气总硫、总硫回收率、
烟道气中 SO₂ 浓度关系表

净化后尾气 总硫/($\mu\text{L/L}$)	装置总硫 回收率/%	烟道气中 SO ₂ 浓度/(mg/Nm^3)
500	99.88	1034
400	99.91	831
300	99.93	622
200	99.95	419
150	99.97	315
100	99.98	211
50	99.99	109

从表 1 可以看出，如装置烟气二氧化硫排放浓度小于 960mg/Nm³，净化尾气的总硫含量要求小于 450 $\mu\text{L/L}$ (v)；二氧化硫排放浓度小于 400mg/Nm³，净化尾气的总硫含量要求小于 200 $\mu\text{L/L}$ (v)；如二氧化硫排放浓度小于 200mg/Nm³，净化尾气的总硫含量要求小于 100 $\mu\text{L/L}$ (v)。

二、流程完善措施

1) 尾气净化单元改造：

硫黄装置二氧化硫排放浓度取决于尾气处理单元的尾气净化度，如达到世界领先排放标准，净化后尾气中总硫浓度必须降至 100 $\mu\text{L/L}$ (v) 以下。建议尾气处理单元可采用二级吸收、二级再生以及旋转床、超重力脱硫等技术，也可采用进口高效脱硫剂。

2) 液硫脱气尾气处理单元改造：

液硫脱气废气中含硫化化合物主要为硫化氢和部分单质硫黄(蒸气)，目前液硫脱后废气一般去焚烧炉焚烧，增加烟气二氧化硫排放浓度 100~200mg/Nm³。目前液硫脱气方法较多，其中循环脱气和低压空气鼓泡脱气两种方法工艺成熟、投资少、消耗低、操作简单、运行稳定。

镇海开发了液硫脱气尾气处理新工艺：液硫脱气后废气进入脱硫罐进行除硫，除硫后废气再引至焚烧炉焚烧，能够有效降低液硫脱气废气对装置烟气二氧化硫排放浓度的影响。回收液硫脱气废气中的硫后，废气中硫化氢含量小于

10 $\mu\text{L/L}$ 。

对采用 D'GAASSTM 脱气技术的装置，脱后废气可由入焚烧炉改为入反应炉；对采用循环脱气技术的装置，可更换原蒸汽抽射器，把脱后废气引入反应炉；对采用空气鼓泡脱气技术的装置，可借鉴镇海脱后尾气再处理技术。

3) 关键设备升级改造：

装置开停工跨线上的阀门应选择泄漏等级高的阀门，并采用双阀，设氮气吹扫线。制硫炉燃烧器以进口为主，特别是规模大且烧氨的燃烧器。焚烧炉燃烧器可采用国内生产。制硫炉和在线炉可采用伸缩性点火器，焚烧炉可采用伸缩性点火器或长明灯。大型硫黄装置酸性气燃烧炉衬里采用刚玉砖+浇注料型式，小型硫黄装置酸性气燃烧炉衬里可采用浇注料，焚烧炉衬里采用浇注料。

废热锅炉出口温度应按 310~350℃ 设计，设备传热面积要有一定余量，防止装置运行后期管束结垢。急冷塔材质采用碳钢+316L，管线材质采用不锈钢。再生塔筒体采用复合钢板，内构件采用不锈钢材质。

4) 优化催化剂选择：

目前国产硫黄催化剂物化性质、活性和稳定性已全面达到进口催化剂水平，部分性能优于进口催化剂，所有种类的制硫催化剂和尾气加氢催化剂全部可以实现国产化。建议制硫催化剂采用多功能硫黄回收催化剂或钛基催化剂和氧化铝基催化剂合理级配，使净化尾气中 COS 含量小于 10 $\mu\text{L/L}$ 。

5) 设置独立的溶剂再生系统：

硫黄装置吸收塔操作压力低，尾气脱硫化氢难度相对较大，因此，对溶剂品质要求较高，要求贫液中的硫化氢含量 ≤ 1g/L，因此溶剂再生系统必须独立设置，溶剂浓度控制在 35~45g/100mL，重沸器蒸汽温度 135~145℃，并定期分析溶剂中的热稳态盐，并控制热稳态盐含量 ≤ 1%。

建议新建大型硫黄装置，溶剂再生系统独立设置；新建中小型硫黄装置，全厂设一个溶剂再生装置，溶剂再生采用二级再生技术，再生塔上部分出半贫液给脱硫装置用，再生塔下部分出精贫液给硫黄装置使用。

6) 合理安排 S Zorb 尾气处理方式:

S Zorb 尾气进硫黄装置处理, 会对二氧化硫排放和能耗带来不利影响, 为了减少其影响, 各装置应结合实际情况确定合适的处理方法。如硫黄装置规模大, 尾气可以考虑从制硫炉的后部进入, 这样可不影响炉子的前部温度, 同时把尾气流量信号引入需氧控制系统, 减少尾气流量波动对配风的影响; 如硫黄装置规模小, 尾气可以考虑引入加氢反应器进行处理, 使用齐鲁研究院开发的专用催化剂, 可有效降低反应器尾气入口温度; 如催化裂化烟气脱硫装置离 S Zorb 装置较近, 可考虑将 S Zorb 尾气与催化烟气混合, 引入催化烟气脱硫装置处理。

7) 合理安排低浓度酸性气(如化肥酸性气、煤制氢酸性气)的处理:

低浓度酸性气进硫黄装置处理的影响主要有两个方面:

低浓度酸性气中的 CO_2 与 H_2S 反应生成 COS, 水解不完全的 COS 到焚烧炉焚烧后生成二氧化硫, 造成硫黄装置排放烟气二氧化硫浓度上升。

低浓度酸性气中的 CO_2 带到硫黄尾气吸收塔, 造成吸收溶剂中 CO_2 含量升高, 影响溶剂对硫化氢的吸收能力, 造成净化后尾气硫化氢含量升高。

建议化肥装置、煤制氢等装置合理安排装置负荷, 装置负荷越高, 其酸性气中的硫化氢浓度越高。有条件的企业要合理分配低浓度酸性气进硫黄装置的比率, 原则上不能超过装置总处理量的 15%。硫化氢浓度低于 10%(v) 的酸性气宜采用液相氧化还原等硫回收工艺进行处理。

8) 脱硫醇尾气、酸性水罐顶气等恶臭气体不再进硫黄装置处理, 采用中国石化开发的专有技术(低温柴油吸收+碱洗), 在产生恶臭气体的界区就地进行处理, 实现达标排放。

9) 对于硫黄产量小于 1kt/a 的企业, 不适合采用二级克劳斯制硫+加氢还原吸收尾气工艺处理酸性气, 主要原因是无法保证装置正常运行, 且装置硫回收率低, SO_2 排放会严重超标。此类装置建议采用液相氧化还原、生产 Na_2S 或 NaHS 等脱硫技术, 以确保 SO_2 排放达标。

三、优化装置运行

硫黄装置长周期平稳运行是降低烟气中 SO_2

排放的主要措施, 应着重抓好以下工作:

1. 合理设置工艺控制指标

硫黄装置应制订以下工艺控制指标(表 2), 每年对工艺控制指标进行一次修订或确认, 并纳入平稳率考核。

表 2 工艺控制指标

序号	工艺控制指标
1	原料气中 H_2S 浓度、烃含量
2	产品质量
3	SO_2 排放浓度
4	反应炉炉膛温度
5	一级硫冷凝器入口(床层)温度
6	克劳斯一、二级反应器入口(床层)温度
7	加氢反应器入口(床层)温度
8	中压(低压)蒸汽压力、出装置温度
9	反应炉前压力
10	急冷塔顶气相温度
11	急冷塔急冷水 pH 值
12	中压锅炉水汽指标
13	除氧器温度
14	急冷塔出口氢气含量
15	吸收塔溶剂入塔温度
16	再生塔顶温度
17	焚烧炉炉膛温度
18	贫液中 H_2S 含量
19	液硫池、除氧器、酸性气罐、燃料气罐、急冷塔、吸收塔、再生塔液位
20	酸性气回流罐压力
21	余热锅炉及硫冷凝器液位

工艺控制指标应结合装置特点, 设置合理。急冷塔塔顶气相温度指标范围不宜太宽, 该温度对吸收塔 MDEA 吸收 H_2S 效果和烟气二氧化硫排放浓度影响较大, 建议温度控制在 33~42℃。

急冷塔底急冷水 pH 值对监控急冷水系统亚硫酸腐蚀具有重要作用, 建议 pH 值范围控制在 6.5~9 之间。

一级反应器床层温度低于 300℃ 时, 对 COS 水解率影响较大, 建议一级反应器床层温度控制在 300~330℃ 为宜。

贫液中 H_2S 含量建议按 1g/L 控制。

烧氨的反应炉炉温控制指标建议下限按 $\geq 1250^\circ C$ 、上限按 $\leq 1350^\circ C$ 控制, 既达到烧氨效果, 又保证反应炉不超温。采用富氧工艺的, 可按设计指标控制。

急冷塔出口尾气中氢含量建议按 2%~4% (v) 控制。

2. 加强装置平稳操作

要避免操作上酸性气烧氨不完全、催化剂床层积炭、设备和管线积硫等问题影响装置压力降。尾气处理单元的尾气中氢气浓度必须大于 2% (v), 防止加氢反应器催化剂硫击穿。随着催化剂运行时间延长, 催化剂活性逐步下降, 可适当提高催化剂床层温度, 确保催化剂活性, 但催化剂床层操作温度在任何工况下不得超过设备的设计温度, 装置停工催化剂床层除硫时严禁过氧操作, 以保持催化剂良好的活性。企业要加强硫黄回收装置自控率管理, 单套硫黄装置自控率必须达到 95% 以上, 并每月进行考核。

3. 加强酸性气原料管理

1) 应设置上游装置酸性气出装装置边界条件考核指标, 防止酸性气流量大幅度波动以及酸性气带烃、带胺液、带水对硫黄装置的冲击。

2) 干气脱硫塔贫液入塔温度一般应高于气体入塔温度 3~5℃, 避免凝缩油进入胺液, 同时溶剂温度不得大于 45℃。并保持干气脱硫单元胺液清洁, 防止再生塔溶剂发泡。干气脱硫单元吸收塔、再生塔、富液闪蒸罐发现有油应及时脱油, 定期脱油以一周两次为宜。干气脱硫单元酸性气外送温度按 $\leq 45^\circ C$ 控制为宜。

3) 污水汽提装置要加强隔油, 防止酸性气带烃。

4) 干气脱硫单元及污水汽提单元如因生产异常, 造成对硫黄单元冲击, 要降量、改循环或放火炬, 稳定后再向硫黄装置供酸性气。

5) 做好酸性气平衡, 短时出现产量过大异常情况时, 首先应降上游运行装置负荷, 并充分利用瓦斯气柜缓冲余地, 避免酸性气直接放火炬。若长时间不平衡必须通过调整原油结构和一、二

次加工装置负荷来减少酸性气量。

6) 各企业应编制酸性气放火炬应急预案, 并严格执行股份炼化函[2011]51 号文件要求, 防止污染环境事故发生。

4. 优化尾气净化单元操作

硫黄装置吸收塔操作压力低, 尾气脱硫化氢难度相对较大。可适当增加溶剂循环量。提高溶剂中 MDEA 浓度, 控制溶剂中 MDEA 浓度为 35%~45%, 重沸器蒸汽温度控制不大于 150℃, 并定期分析溶剂中的热稳态盐不大于 1%。

5. 优化装置开停工操作

建议在开工期间对尾气加氢催化剂进行提前预硫化, 缩短开工时间的同时减少二氧化硫排放。在克劳斯单元开工升温阶段, 先引管网酸性气对尾气加氢催化剂进行预硫化, 预硫化结束后克劳斯单元引酸性气开工, 操作调整正常后克劳斯单元过程气随即进尾气处理单元加氢脱硫净化, 实现硫黄装置回收克劳斯单元和尾气处理单元基本同步开工。

调整克劳斯单元停工除硫操作, 建议将停工期间克劳斯除硫尾气引入尾气加氢单元再处理, 回收其中的硫, 降低烟气中二氧化硫排放浓度。

6. 合理控制装置负荷

硫黄装置为环保装置, 装置负荷应留有适当的富余, 以确保装置在紧急情况酸性气少放火炬或不放火炬, 装置运行负荷以 70%~80% 为宜, 并采取 N+1 配置, 单套硫黄装置设计时负荷上限可按 125% 考虑。在酸性气生产装置应设置酸性气至低压瓦斯流程, 在紧急情况下可将酸性气改至低压瓦斯系统, 并通过低压瓦斯气柜, 实现酸性气短时间缓冲回收。在一套硫黄回收装置出现问题, 酸性气能够及时转移到其他硫黄装置, 避免当一套硫黄装置出现异常时, 酸性气放火炬或上游装置大幅降量。

7. 抓好联锁投用

硫黄装置联锁多, 对装置安全平稳运行起到至关重要的作用, 应根据 2011 年总部下发的股份工单生协(2011)18 号文件, 并参照《青岛炼化安全联锁系统安全完整性等级评估阶段性审查会议纪要》, 企业应对装置联锁进行评估和完善, 加强管理, 严格执行联锁管理制度。硫黄装置有 3 个必配的联锁: 克劳斯单元联锁、焚烧炉单元

联锁和净化气(尾气加热炉)单元联锁，其设置应达到以下基本要求(见表3~表5)：

表3 克劳斯单元联锁必备条件和逻辑设置

联锁发生条件	发生值	逻辑关系	联锁动作
酸气脱液罐液位高高	93%(现场实际)	二选二	克劳斯单元联锁停车辅操台报警；制硫炉空气切断阀关，空气调节器状态变手动，同时输出最小；酸性气切断阀关，酸性气调节器状态变手动，同时输出最小；净化单元旁路阀开，旁路手操器变手动，同时输出最小；空气、酸性气切断阀关；去焚烧炉单元停车信号；去净化气单元停车信号
余热锅炉液位低低	17%(现场实际)	二选二	
制硫炉炉头压力高高	55kPa(现场实际)	二选二	
燃料气分液罐压力低低(开停工或有在线瓦斯炉的装置)	0.5kPa	二选二	
燃料气分液罐液位高高(开停工或有在线瓦斯炉的装置)	90%	二选二	
操作台紧急停车按钮	手动停车	一选一	
就地停车按钮	手动停车	一选一	
制硫风机停+制硫炉风流量低	风机停，反应炉风流量低	二选二	

表4 尾气焚烧炉单元联锁必备条件

联锁发生条件	发生值	逻辑关系	联锁动作
瓦斯罐液位高报	90%(生产实际)	二选二	尾气焚烧炉单元辅操台联锁停车报警；总空气切断阀关，主空气调节器状态变手动，同时输出最小，第二空气调节器状态变手动，同时输出最小，次空气调节器状态变手动，同时输出最大；瓦斯切断阀关，瓦斯调节阀电磁阀断电，瓦斯调节器状态变手动，同时输出最小；氢气切断阀关，氢气调节阀电磁阀断电，氢气调节器状态变手动，同时输出最小
尾气焚烧炉废热锅炉液位低	30%(生产实际)	二选二	
尾气焚烧炉风机停机	尾气风机停机	二选二	
尾气焚烧单元室内/外手动停车	手动停车	一选一	
尾气焚烧炉室温度高	750℃(根据生产实际)	二选二	
中压蒸汽过热器出口温度高	500℃	二选二	
克劳斯单元停车信号	克劳斯停车	一选一	

表5 净化单元联锁必备条件

联锁发生条件	发生值	逻辑关系	联锁动作
瓦斯罐液位高报	80%/63.3%	二选二	尾气净化单元旁路阀开，旁路调节器状态变手动，同时输出最大；尾气净化单元入口阀电磁阀断电，手操器状态变手动，同时输出最小；瓦斯切断阀关，瓦斯调节阀电磁阀断电，瓦斯调节器状态变手动，同时输出最小；氢气切断阀关，氢气流量调节器状态变手动，同时输出最小，氧气压力调节器状态变手动，同时输出最小；空气切断阀关，空气调节器状态变手动，同时输出最小
尾气净化单元室内/外手动停车	手动按钮	一选一	
主风机停机	主风机停机	二选二	
加热炉温度高高	出口 350℃	二选二	
克劳斯单元联锁停车信号	制硫单元停	一选一	
尾气净化单元室内紧急停车	手动	一选一	尾气净化单元旁路阀开，旁路调节器状态变手动，同时输出最大；尾气净化单元入口阀电磁阀断电，手操器状态变手动，同时输出最小；氢气切断阀关，氢气调节阀电磁阀断，氢气调节器状态变手动，同时输出最小；电加热器关停
尾气净化单元室外紧急停车	手动	一选一	
克劳斯单元联锁停车信号	制硫停	一选一	