

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



# 硫磺回收装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编  
中国石油天然气集团公司人事服务中心

中国石化出版社

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

石油化工职业技能培训教材

# 硫磺回收装置操作工

中国石油化工集团公司人事部  
中国石油天然气集团公司人事服务中心 编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

《硫磺回收装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中,对该工种初级工、中级工、高级工、技师四个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要内容包括硫磺回收装置部分和含硫污水汽提装置部分的工艺原理、相关设备、各种情况下的操作、安全环保、事故处理、节水减排等内容。本书是硫磺回收装置操作人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

硫磺回收装置操作工/中国石油化工集团公司人事部,中国石油天然气集团公司人事服务中心编.

—北京:中国石化出版社,2008

石油化工职业技能培训教材

ISBN 978-7-80229-545-2

I. 硫… II. ①中…②中… III. 硫磺回收-化工设备-操作-技术培训-教材 IV. TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 039570 号

## 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.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 11.5 印张 280 千字

2008 年 4 月第 1 版 2008 年 4 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

# 《石油化工职业技能培训教材》

## 开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：（按姓氏笔画顺序）

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 于洪涛 | 王子康 | 王玉霖 | 王妙云 | 王者顺 | 王 彪 |
| 付 建 | 向守源 | 孙伟君 | 何敏君 | 余小余 | 冷胜军 |
| 吴 耘 | 张 凯 | 张继田 | 李 刚 | 杨继钢 | 邹建华 |
| 陆伟群 | 周赢冠 | 苟连杰 | 赵日峰 | 唐成建 | 钱衡格 |
| 蒋 凡 |     |     |     |     |     |

## 编审专家组

（按姓氏笔画顺序）

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 王 强 | 史瑞生 | 孙宝慈 | 李兆斌 | 李志英 | 岑奇顺 |
| 杨 徐 | 郑世桂 | 姜殿虹 | 唐 杰 | 黎宗坚 |     |

## 编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：（按姓氏笔画顺序）

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 王力健 | 王凤维 | 叶方军 | 任 伟 | 刘文玉 | 刘忠华 |
| 刘保书 | 刘瑞善 | 朱长根 | 朱家成 | 江毅平 | 许 坚 |
| 余立辉 | 吴 云 | 张云燕 | 张月娥 | 张全胜 | 肖铁岩 |
| 陆正伟 | 罗锡庆 | 倪春志 | 贾铁成 | 高 原 | 崔 昶 |
| 曹宗祥 | 职丽枫 | 黄义贤 | 彭干明 | 谢 东 | 谢学民 |
| 韩 伟 | 雷建忠 | 谭忠阁 | 潘 慧 | 穆晓秋 |     |

# 前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写,各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《硫磺回收装置操作工》为第三层次教材,编写特点为采用系统性强的传统

教材模式，不分级别。教材编写内容以国家职业标准为依据，遵循统一性、通用性、先进性、规范性原则；体现工人对教材实用性和可操作性的要求。教材编写以技能为主，理论知识为技能服务，不涉及高深理论，技能知识体现现代企业对工人技能的要求。在章节安排上把设备知识、催化剂有关内容和工艺操作知识分开编写，使工人在学习有关设备、催化剂的知识后，再进行日常操作知识学习；在掌握日常操作知识后再学习事故处理。以期通过循序渐进、由浅入深的学习，使职工扎实掌握装置的应知应会知识。鉴于目前硫磺回收处理方法较多，因此，教材重点介绍基本的处理方法，力争使教材能在大多数企业通用。同时，对典型的先进处理方法也作一定的介绍，做到通用性与先进性的有机结合。含硫污水汽提部分主要介绍含硫污水汽提装置操作知识，鉴于各厂单元划分的区别，在培训时依实际情况进行，本书只作介绍，不作要求。

《硫磺回收装置操作工》教材由长岭石化负责组织编写，主编宋远清（长岭石化），参加编写的人员有王喜亮（齐鲁石化）、朱向东（长岭石化）；本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审李志英、刘玉法、姜殿虹，参加审定的人员有季国宝、段玉亮、度登新、李九中、彭岳东、马文义等。审定工作得到了齐鲁石化、上海石化、茂名石化的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业（工种）较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

# 目 录

## 第1篇 硫磺回收装置部分

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| 第1章 概述 .....                     | ( 1 )  |
| 1.1 硫磺回收装置的作用 .....              | ( 1 )  |
| 1.2 硫磺回收的历史、现状及发展方向 .....        | ( 1 )  |
| 1.3 硫磺回收装置的特点 .....              | ( 3 )  |
| 1.4 硫的物理化学性质及应用 .....            | ( 5 )  |
| 1.5 炼油过程中硫的分布及危害 .....           | ( 7 )  |
| 1.6 酸性气的来源及要求 .....              | ( 9 )  |
| 第2章 硫磺回收工艺原理及催化剂 .....           | ( 12 ) |
| 2.1 硫磺回收工艺原理 .....               | ( 12 ) |
| 2.2 国内几种典型处理方法的介绍 .....          | ( 14 ) |
| 2.3 催化剂 .....                    | ( 26 ) |
| 2.4 脱硫剂 .....                    | ( 32 ) |
| 第3章 硫磺回收装置的设备 .....              | ( 36 ) |
| 3.1 硫磺回收装置的炉类设备 .....            | ( 36 ) |
| 3.2 反应器 .....                    | ( 39 ) |
| 3.3 塔类设备结构及其作用 .....             | ( 41 ) |
| 3.4 捕集器的结构及作用 .....              | ( 42 ) |
| 3.5 过滤器的结构及作用 .....              | ( 43 ) |
| 3.6 冷换设备 .....                   | ( 43 ) |
| 3.7 硫封罐与液硫储罐 .....               | ( 45 ) |
| 3.8 离心式压缩机 .....                 | ( 46 ) |
| 第4章 液硫脱气与成型 .....                | ( 47 ) |
| 4.1 液硫脱气 .....                   | ( 47 ) |
| 4.2 硫磺成型与包装 .....                | ( 49 ) |
| 第5章 硫磺回收装置的开停工 .....             | ( 54 ) |
| 5.1 新装置开工 .....                  | ( 54 ) |
| 5.2 装置正常开工 .....                 | ( 66 ) |
| 5.3 装置停工 .....                   | ( 66 ) |
| 5.4 临时停工 .....                   | ( 71 ) |
| 第6章 硫磺回收装置的正常操作 .....            | ( 72 ) |
| 6.1 影响硫磺回收操作的主要因素 .....          | ( 72 ) |
| 6.2 硫磺回收装置主要设备操作及主要工艺参数的调节 ..... | ( 76 ) |

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| <b>第7章 事故分析及判断处理</b>     | ( 92 )  |
| 7.1 紧急停工                 | ( 92 )  |
| 7.2 装置停电                 | ( 93 )  |
| 7.3 除氧水中断                | ( 94 )  |
| 7.4 循环水中断                | ( 94 )  |
| 7.5 净化风中断                | ( 94 )  |
| 7.6 燃料气中断                | ( 95 )  |
| 7.7 氢气中断                 | ( 95 )  |
| 7.8 酸性气中断                | ( 95 )  |
| 7.9 设备故障                 | ( 96 )  |
| 7.10 DCS 故障              | ( 97 )  |
| <b>第8章 仪表及自动控制</b>       | ( 99 )  |
| 8.1 硫磺回收装置的自动控制          | ( 99 )  |
| 8.2 联锁                   | ( 100 ) |
| <b>第9章 安全、环保与节能</b>      | ( 103 ) |
| 9.1 硫化氢的物理化学性质及对人体的危害    | ( 103 ) |
| 9.2 氨中毒与防治               | ( 107 ) |
| 9.3 二氧化硫的物理化学性质及对人体的危害   | ( 109 ) |
| 9.4 硫磺回收装置的环保采样及分析       | ( 110 ) |
| 9.5 装置的节能与减排             | ( 111 ) |
| 9.6 硫磺回收装置“三废”排放及处理      | ( 112 ) |
| 9.7 二氧化硫和硫化氢排放标准及排放影响因素  | ( 112 ) |
| <b>第10章 硫磺回收装置的工艺计算</b>  | ( 115 ) |
| 10.1 硫的潜含量、转化率、收率的计算公式推导 | ( 115 ) |
| 10.2 例题                  | ( 117 ) |

## 第2篇 含硫污水汽提装置部分

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| <b>第11章 概述</b>                | ( 123 ) |
| 11.1 含硫污水汽提基本知识               | ( 123 ) |
| 11.2 含硫污水的来源                  | ( 124 ) |
| 11.3 工艺原理及流程                  | ( 124 ) |
| <b>第12章 含硫污水汽提的主要设备</b>       | ( 132 ) |
| 12.1 塔类设备                     | ( 132 ) |
| 12.2 螺杆式氨压机                   | ( 134 ) |
| <b>第13章 含硫污水汽提装置的开停工及正常操作</b> | ( 135 ) |
| 13.1 装置开工                     | ( 135 ) |
| 13.2 装置停工                     | ( 142 ) |



|             |                        |              |
|-------------|------------------------|--------------|
| 13.3        | 汽提塔的正常操作 .....         | (144)        |
| 13.4        | 机动设备的操作及维护 .....       | (152)        |
| <b>第14章</b> | <b>事故分析判断及处理 .....</b> | <b>(159)</b> |
| 14.1        | 紧急停工处理 .....           | (159)        |
| 14.2        | 装置停电 .....             | (159)        |
| 14.3        | 循环水中断 .....            | (160)        |
| 14.4        | 仪表风中断 .....            | (160)        |
| 14.5        | 原料水中断 .....            | (161)        |
| 14.6        | DCS 故障 .....           | (161)        |
| 14.7        | 含硫污水大量泄漏事故处理 .....     | (161)        |
| 14.8        | 蒸汽中断 .....             | (162)        |
| 14.9        | 塔顶安全阀跳 .....           | (162)        |
| 14.10       | 冲塔 .....               | (163)        |
| 14.11       | 淹塔 .....               | (163)        |
| 14.12       | 干塔 .....               | (164)        |
| <b>第15章</b> | <b>仪表及自动控制 .....</b>   | <b>(165)</b> |
| 15.1        | 概述 .....               | (165)        |
| 15.2        | 操作原则 .....             | (165)        |
| 15.3        | 主要仪表自动控制 .....         | (165)        |
| <b>第16章</b> | <b>装置节能与减少排放 .....</b> | <b>(168)</b> |
| 16.1        | 降低蒸汽消耗, 加强凝结水回收 .....  | (168)        |
| 16.2        | 装置减少排放 .....           | (169)        |
| <b>参考文献</b> | <b>.....</b>           | <b>(172)</b> |

# 第 1 篇 硫磺回收装置部分

## 第 1 章 概 述

### 1.1 硫磺回收装置的作用

随着我国国民经济的快速增长,石油加工与天然气工业得到高速发展。与此同时,含硫原油加工量和含硫天然气处理量相应增加。特别是高硫原油进口的增多,以及大量的含硫燃料油深加工及煤化工等工艺都涉及到含硫化合物的处理。国内多数天然气田也伴生大量的硫化氢。在原油中硫含量不断升高,加工深度不断深化的同时,对含硫物质排放的环保控制标准日趋严格。经济的增长与环保的严格控制使得相关的气体脱硫与硫磺回收技术日益重要。

硫在石油化工行业的化工生产过程中存在极大的危害,如不及时将其脱除,将严重腐蚀设备,影响装置的长周期运行。同时,硫的存在也严重地影响产品质量,各国对油品中的硫含量均有日趋严格的标准。因此,必须对炼油过程中的硫加以处理。硫磺回收装置的作用就是回收硫,实现清洁生产。

不论是从炼油过程、油品质量还是环保控制等诸多方面都要求对原油加工过程中的硫加以处理。硫磺回收装置的任务就是处理炼油厂、天然气化工厂等产生的含有硫化氢的酸性气,采用适当的工艺方法回收化工原料硫磺,然后进行尾气处理,达到化害为利,降低污染,保护环境的目的。

### 1.2 硫磺回收的历史、现状及发展方向

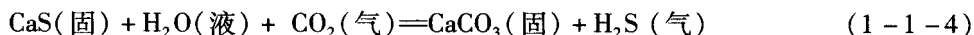
目前炼油厂回收硫的主要技术是克劳斯法。此法通常处理含硫化氢为 15% ~ 100% 的酸性气。原始的克劳斯方法专门用于回收吕布兰法生产碳酸钠时产生的硫化钙中的硫,此过程由英国化学家克劳斯于 1883 年发明。

吕布兰法生产碳酸钠的化学反应是:



原始的克劳斯法工艺分为两步:

第一步是把二氧化碳导入由水和硫化钙组成的淤浆中,产生硫化氢:



第二步是把硫化氢和空气混合后导入一个装有催化剂的容器,发生式(1-1-5)的反应获取硫磺。



该工艺只能在空速很低的情况下进行,而且反应热无法回收。1938 年德国法本公司对

克劳斯工艺做了重大改革,使硫化氢的氧化分为两个阶段完成。第一阶段称为热反应阶段,有1/3体积的硫化氢在反应炉内被氧化为二氧化硫并放出大量的反应热;第二阶段称为催化反应阶段,在催化剂床层上剩余的2/3体积的硫化氢与生成的二氧化硫继续反应生成硫。经过改进,反应热的大部分被吸收利用。催化转化反应器的进口温度也比较容易调节,大大提高了装置的处理能力。这种经过改革的克劳斯工艺习惯上称为“改良克劳斯工艺”。改良克劳斯工艺成为世界上为数众多的硫磺回收装置的基础。以后该工艺虽然经历了多次变革,并且增加了尾气处理设施,但操作原理未变。现在使用的硫磺回收方法基本都是改良克劳斯法。从第一套较现代化的改良型克劳斯工业装置于1944年投产以来,无论在基础理论、工艺流程、催化剂研制、设备结构及材质、自控方案及仪表选择等方面都有了很大发展与改进。

国内第一套从天然气中回收硫磺的装置于1965年在四川东溪天然气田建成投产,第一套从炼油厂酸性气中回收硫磺的装置于1971年在山东胜利炼油厂建成投产。2000年以后,国内硫磺回收装置迅猛发展,短短几年,就使我国硫磺回收装置从六十余套增加到一百多套,其中炼油厂硫磺回收装置约占70%左右。

各国对清洁燃料的需求及来自日益严格的环保法规的压力对硫磺回收装置的总硫回收率提出了越来越高的要求。一方面,由于炼油厂加工能力的增加,炼油深度的提高,副产的硫化氢越来越多,而政府部门要求装置污染物排放量却越来越少、排放浓度越来越低,这就要求增加硫磺回收装置处理能力的同时提高装置的总硫回收率以满足双重要求。从而使得硫磺回收装置正日益向大型化、高度自动化发展,大型装置一般都配有尾气处理装置。

据预测,我国到2010年以后年进口原油将达到 $(1.8 \sim 2.0) \times 10^9 \text{ t}$ ,且大部分属于高硫含量的进口原油,加工过程中必然副产大量的酸性气,必须建设大量硫磺回收装置以满足日益严格的环保要求。近几年硫磺回收装置迅速发展,一大批新建装置陆续建成,他们的特点代表了我国硫磺回收装置的技术先进性以及今后的发展方向。新建硫磺回收装置一般呈现以下特点:

(1) 自动化程度高,控制更为准确。绝大多数装置使用 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 在线比例分析调节仪,通常配有氧分析仪、氢分析仪及尾气二氧化硫分析仪等,大大提高了装置操作精度,为硫磺回收装置尾气达标排放奠定了基础。

(2) 装置规模大,一般为年产20000t以上的装置。

(3) 硫回收率高,硫回收率可达97%~98%。

(4) 新建装置更注重环保,绝大多数装置配有尾气处理单元,总硫回收率可达99.0%~99.8%,能做到达标排放。

(5) 新工艺及新催化剂迅速发展,克劳斯催化剂及尾气处理催化剂形成系列化。新建装置一般都使用多种催化剂来满足不同的需求。从而为硫磺回收装置大幅提高转化率创造了条件。

随着经济的发展,我国对工业企业环境保护问题提出日益严格的要求,重新制定了更加严格的大气污染物综合排放标准(GB 16297—1996),并规定从1997年1月1日开始强制性实施。新标准对二氧化硫排放作了严格规定,新污染源 $\text{SO}_2 \leq 960 \text{ mg/m}^3$ ,现有污染源 $\text{SO}_2 \leq 1200 \text{ mg/m}^3$ ,并对硫化物排放量也作了规定。按此标准,要求炼油厂和天然气净化厂硫磺回收及尾气处理装置的总硫回收率要达到99.7%~99.9%以上。只有采用技术更加先进可靠、尾气处理更彻底的装置才能达标,而尾气处理技术落后或没有尾气处理的硫磺回收装置均需

进行改造完善。

硫磺回收及尾气处理技术已经由单纯的环保技术发展成为兼具环保效益和经济效益的重要工艺技术。随着人们环保意识的提高，国家环保法规的日益严格，近年来各炼油厂、天然气厂、焦化厂、化肥厂、电厂、煤化工工厂等都在新建或扩建原有硫磺回收装置。对于新建硫磺回收装置，大多选择以斯科特为代表的还原吸收工艺。此类工艺虽投资及消耗指标较高，但它对克劳斯硫磺回收装置的适应性强，净化度高，硫回收率高达 99.8%，是目前世界上装置建设数量最多、发展速度最快的尾气净化工艺。就目前来说，斯科特工艺又进行了诸多的改进，如低温斯科特工艺、超级斯科特工艺、低硫斯科特工艺、生物斯科特工艺。

然而，对于为数不少的小型炼油厂和部分化工厂等，硫化氢含量低，建大型硫磺回收装置不合适也不现实，还有一些硫磺回收装置由于规模小，没有设尾气处理单元或尾气处理不达标，但原有工艺大都有了改进。如 Sulfreen 工艺、Clauspol 工艺、Super Claus 工艺等，总硫回收率均达到或超过了 99.5%。若要新增尾气处理装置，多用途的 RAR 工艺及组合式 RAR 工艺，脱除效率高达 99.7% ~ 99.9%，投资和运行成本低，是一种很有发展前途的硫磺回收及尾气处理工艺。

另外，一些炼油厂的硫磺回收装置因受到场地、资金以及酸性气含量等多方面的限制，往往只能采取装置扩能的措施来解决掺炼高硫原油的问题。富氧硫磺回收工艺是装置扩能的有效工艺之一。

## 1.3 硫磺回收装置的特点

### 1. 硫磺回收装置在流程中的特点

硫磺回收装置处理的是炼油过程中产生的酸性气体，是炼油的尾气处理装置，处于炼油过程的后部。由于硫磺回收装置处理的是气体，在工艺、设备方面各有特点。硫磺回收装置属环保装置，工艺上更接近无机化工。硫磺回收装置运行的好坏直接关系到炼油厂的尾气排放是否达标，在一定程度上，硫磺回收有其不可替代的作用。

### 2. 硫磺回收装置在环保上的特点

硫磺装置的原料是酸性气，属于剧毒易燃易爆物，其火灾危害性属于甲类。原料中硫化氢为主要组成物，且过程气（过程气是指酸性气自燃烧炉中燃烧后产生的，最后一级反应器出口以前的工艺气体）中含硫化氢、二氧化硫等有毒有害物质，这些介质易对人体造成伤害，甚至危及人身安全，因此，装置对防毒防火措施要求严格。操作工在巡检、操作时应两人以上同行并携带便携式硫化氢报警仪；进行相关现场操作时，操作人员应站在上风方向；为了谨防泄漏，装置一般配有固定式硫化氢气体报警仪，随时监测装置泄漏情况；操作室备有空气呼吸器、防毒面具等防护用品以备急需，操作人员应熟练掌握防护用品使用方法；装置制订有相应应急预案，并组织定期演练。

### 3. 硫磺回收装置在工艺上的特点

针对克劳斯反应的特点，硫磺回收装置一般都采用一段高温转化，二段或多段低温催化转化工艺。在燃烧炉内进行的高温转化的目的是将一部分酸性气转化为二氧化硫和硫，同时，原料气中的烃、氨也得到充分燃烧，为后续反应创造条件。在反应器内进行低温转化的目的是提高总硫转化率，将原料气中的硫元素充分转化为单质硫。由于克劳斯反应是放热反应，因此，反应温度越低，转化率越高，但实际上由于在第一催化反应器内，不仅发生

Claus 反应，也发生硫氧化碳、二硫化碳的水解反应，为了保证硫氧化碳、二硫化碳的水解，反应器床层温度一般要求高于 300℃（视催化剂种类及活性不同而定）。

硫氧化碳、二硫化碳的水解反应方程式如下：



由于受到硫露点的影响，当反应温度降至一定程度之后，会有大量的液硫沉积在催化剂表面上，堵塞催化剂微孔，使催化剂的比表面积下降，导致催化剂失活。因此反应温度也不能太低。

#### 4. 硫磺回收装置在设备安装上的特点

硫磺回收装置是气相反应装置，产品是液硫。任何液硫在管线内的聚集都会引起操作控制问题、增大装置压降、增加设备腐蚀。特别是液硫不能冷凝在管线中，否则有可能造成设备、管线堵塞，操作无法进行。为尽量减少液硫聚集及冷凝的可能性，针对硫磺特有的黏温特性，装置设备布置紧凑；管线尽量短；液硫管线一般选用带夹套的管线；管线、设备均有保温伴热但温度不宜太高，一般控制在 130 ~ 160℃ 左右；液硫管线、阀门、降液线、设备上均有一定的倾斜度以利于液硫向液硫储罐方向流动；不管液硫管线设计、保温、绝热效果多好，大多数液硫管线还是出现堵塞现象，为了便于处理液硫管线的堵塞问题，液硫管线拐弯处宜采用十字交叉或三通而不用弯头。

#### 5. 硫磺回收装置在控制腐蚀上的特点

由于在整个工艺流程中一直存在硫化氢、二氧化硫、二氧化碳、二硫化碳、氮氧化物、水蒸气和硫蒸气等，这些介质对设备都存在着不同程度的腐蚀，因此，防止这些介质中的硫化物腐蚀一直是硫磺回收技术中要解决的关键问题之一。硫磺回收装置的腐蚀主要有露点腐蚀和高温硫腐蚀两种形式。

露点腐蚀是指含有水蒸气的气体混合物，冷却到露点以下，凝结出来的水滴附于金属表面，同时气体中酸性介质，如：氯化氢、硫化氢、二氧化硫或三氧化硫等溶于水滴中，对金属形成的化学腐蚀和电化学腐蚀。

露点腐蚀的形成有以下原因：

(1) 装置内存在液态水是造成腐蚀的主要原因。

(2) 燃烧炉、冷凝器等设备耐热衬里损坏后，过程气窜入设备本体造成腐蚀。

(3) 装置开停工、紧急停车后，由于设备打开或吹扫，大量空气进入系统，使设备和衬里上吸附凝结水，与残留系统内的酸性物质反应生成腐蚀性极强的酸。

(4) 由于系统泄漏、尾气排放等种种原因使二氧化硫、二氧化碳等酸性物质充斥于空气中，当环境温度、湿度适宜时，这些物质就会造成设备、管道外表面的腐蚀。

露点腐蚀与二氧化硫转化为三氧化硫的量、过剩空气系数及含硫量有很大关系，含硫量越多、过剩空气系数越大，二氧化硫转化成三氧化硫就越多。另外露点温度在一定程度上还因水蒸气的含量增多而升高。

高温硫腐蚀是指 240℃ 以上部位的硫、硫化氢和硫醇形成的腐蚀。由于硫回收装置的操作温度高而且介质的腐蚀性强，为了保护设备，装置内的酸性气燃烧炉，催化反应器和尾气焚烧炉等关键设备都要设计成带衬里的结构。在实际生产中，容易造成衬里材料损坏的主要原因有两种：一是热冲击造成的损坏；另一种是衬里材料超温带来的材料结构破坏。热冲击又分为两种情况：一种是不同材料的膨胀系数不同而产生的热应力冲击；另一种为衬里材料

内所含水分的急剧汽化所带来的压力冲击。鉴于以上几种原因，在实际生产中，对于有内衬结构的设备，应该注意保持预热升温过程的平稳(应严格遵守衬里生产厂商提供的升温曲线)、防止超温。

6. 硫磺回收装置在环保上的特点

因装置废气中含有较多的大气污染物硫化氢、二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物等酸性气体，溶于水后生成相应的酸性物质，形成酸雨，污染较大，因此国家对硫磺回收装置尾气排放有严格要求。

1.4 硫的物理化学性质及应用

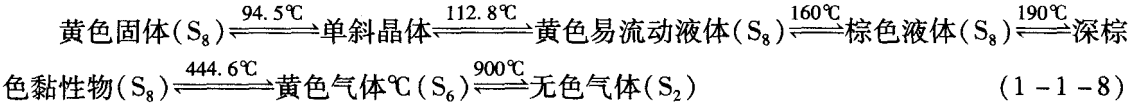
1.4.1 硫的物理化学性质

1.4.1.1 硫的物理化学性质

硫又称为硫磺、硫块、粉末硫磺、磺粉、硫磺块、硫磺粉，其代号为 S，分子量为 32.07。

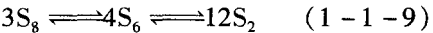
在环境温度、压力下，纯硫磺为亮黄色固体或淡黄色固体。形状有块状、粉状、粒状或片状等。块状硫磺为淡黄色块状结晶体，粉末为淡黄色，有特殊臭味，能溶于二硫化碳，不溶于水。密度、熔点及其在二硫化碳中的溶解度均因晶体不同而异，常态下，硫磺熔点：112~119℃，沸点约为 445℃，自燃点：248~260℃，密度：2.07g/cm<sup>3</sup>。硫磺在空气中遇明火燃烧，燃烧时呈蓝色火焰，生成二氧化硫，粉末与空气或氧化剂混合易发生燃烧，甚至爆炸。液硫在 300℃时对钢材有严重腐蚀。

硫磺在加热或冷却时发生如下现象：



固体硫磺的分子式一般为 S<sub>8</sub>，其结构成马鞍型，当硫磺受热时，分子结构发生变化，当加热到 160℃时，S<sub>8</sub>的环状开始破裂为开链，黏度升高，到 190℃时黏度最大，继续加热到 190℃以上时，长链开始发生断裂，黏度又重新下降，在 130~160℃时，液硫的黏度最小，流动性最好。硫在各温度下的黏度见图 1-1-1 和图 1-1-2。正是由于液硫在 130~160℃时的黏度最小，流动性最好，而与此温度对应的蒸汽压力为 0.3~0.4MPa，因此，操作上控制系统伴热蒸汽压力在 0.3~0.4MPa 对系统进行伴热。

硫分子中硫原子数目随温度的不同而有所不同，主要存在有 S<sub>2</sub>、S<sub>6</sub>、S<sub>8</sub>三种分子状态。当加热硫磺时，存在如下平衡：



随着温度的升高，平衡逐渐向右移动，熔点以下硫分子为 S<sub>8</sub>，熔点到沸点温度下 S<sub>6</sub>、S<sub>8</sub>共存，

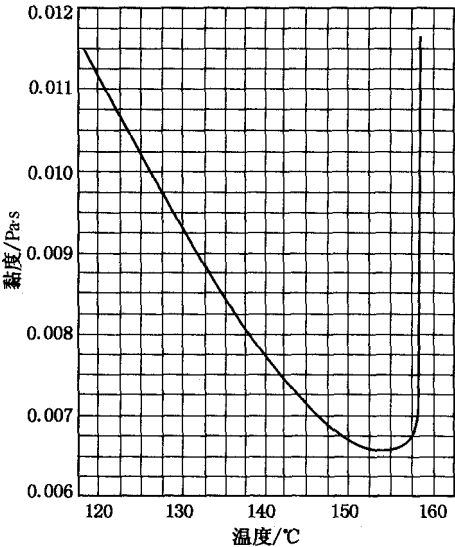


图 1-1-1 120~160℃硫的黏度图

随温度升高  $S_8$  逐渐减少而  $S_6$  逐渐增多。沸点时  $S_2$  开始出现，700℃时  $S_8$  为零，750℃时，几乎全部转变为  $S_2$ 。在不同温度下各种硫分子之间的平衡见图 1-1-3。

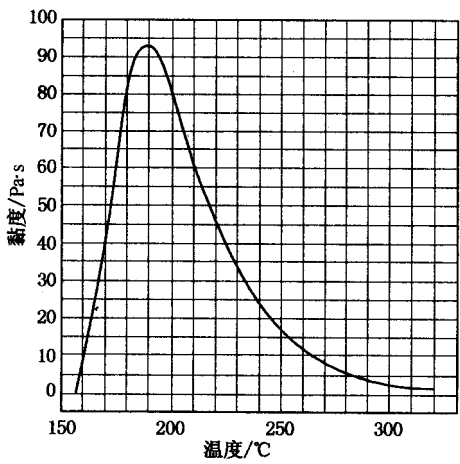


图 1-1-2 150~350℃ 硫的黏度图

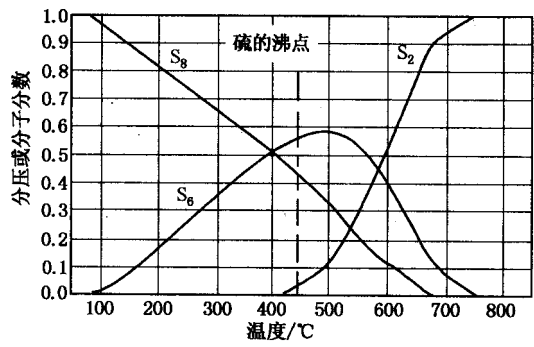


图 1-1-3 各种硫分子之间平衡图

图中条件为：高于沸点时： $P_{S8} + P_{S6} + P_{S2} + P_S = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

低于沸点时： $P_{S8} + P_{S6} + P_{S2} + P_S = \text{蒸气压}$

式中  $P_S$  为除  $S_2$ 、 $S_6$ 、 $S_8$  外，其余硫分子的分压，由于其含量极少，在图中将其忽略。高于沸点时，硫蒸气总压均为 1 大气压，为过热状态。在克劳斯过程中，硫蒸气一般为过热状态。

硫磺有三种晶形，即斜方晶硫，单斜晶硫和非晶形硫，其中以斜方晶硫为最安定，硫磺常温为斜方硫，95.6℃ 以下晶形稳定，熔点 112.8℃，密度 2.07g/cm<sup>3</sup>。当温度升高到 95.6℃ 以后，斜方硫变为单斜硫，熔点 129.25℃，密度 1.995g/cm<sup>3</sup>。当继续升温时可变为液体。冷却时复原变为固体，当速冷时可生成无定形硫。单斜硫晶形和无定形硫不稳定，常温时仍转变为斜方硫。

硫的蒸气压与温度有一定的对应关系，具体对应关系见表 1-1-1。

表 1-1-1 硫的蒸气压与温度的对应关系

| 温度/℃  | 蒸气压/Pa | 温度/℃  | 蒸气压/Pa   |
|-------|--------|-------|----------|
| 49.7  | 0.0453 | 242   | 1119.905 |
| 78    | 0.2666 | 245   | 1333.22  |
| 104   | 1.3332 | 265   | 2666.44  |
| 131.9 | 10.799 | 306.5 | 7132.727 |
| 135   | 13.332 | 342   | 14132.13 |
| 141   | 17.332 | 363   | 23464.67 |
| 157   | 43.996 | 374   | 31997.28 |
| 172   | 83.993 | 393   | 58128.39 |
| 181   | 133.32 | 410   | 59061.65 |
| 190   | 186.65 | 427   | 77326.76 |
| 211.3 | 418.63 | 444.6 | 101324.7 |

1.4.1.2 工业硫磺国家标准

最新工业硫磺标准采用 GB/T 2449—2006《工业硫磺》国家质量标准，具体标准技术要求见表 1-1-2。

表 1-1-2 GB/T 2449—2006《工业硫磺》国家工业硫磺质量标准 单位:%(质)

| 指标名称                                     |   | 优等品    | 一等品   | 合格品   |
|------------------------------------------|---|--------|-------|-------|
| 硫(S)                                     | ≥ | 99.95  | 99.50 | 99.00 |
| 水分                                       | ≤ | 2      | 2     | 2     |
| 灰分                                       | ≤ | 0.03   | 0.10  | 0.20  |
| 酸度(以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计) ≤ |   | 0.003  | 0.005 | 0.02  |
| 有机物                                      | ≤ | 0.03   | 0.30  | 0.80  |
| 砷(As)                                    | ≤ | 0.0001 | 0.01  | 0.05  |
| 铁(Fe)                                    | ≤ | 0.003  | 0.005 | —     |
| 筛余物                                      |   |        |       |       |
| 孔径 150μm                                 | ≤ | 无      | 无     | 3.0   |
| 孔径 75μm                                  | ≤ | 0.5    | 1.0   | 4.0   |

注：表中的筛余物指标仅用于粉状硫磺。

1.4.2 硫的应用

硫磺是一种重要的化工原料，化工工业是硫磺的最大用户，硫磺的消费量受磷肥生产的影响很大，硫磺还可以用来制硫酸，直接用于农药配制，用它还可生产蛋氨酸、二硫化碳、硫化促进剂、二甲亚砷、硫醚、甲硫醇、不溶性硫等精细硫化工产品。另外，也可用来生产涂硫尿素、颗粒硫肥等植物营养素硫、硫磺混凝土、硫磺沥青等。硫磺的其它用途包括炸药、钢铁酸洗、医药食品工业、安全剥离、水处理、橡胶、电解工业、催化剂、颜料、化学品、硫磺混凝土、醇类、黏合剂、农药等。军事工业上可以用来制造炸药；食品工业上用作蔗糖脱色剂等；在半导体工业上也有应用。

作为石油化工、天然气化工以及煤化工过程中必不可少的环节，硫磺回收技术水平的高低直接与整个化工行业环保水平的高低相关。随着我国能源相关产业的快速发展，在引进、消化、吸收国外先进硫磺回收技术的基础上，通过产、学、研结合逐步形成具有自主知识产权的硫磺回收技术，同时注重硫磺产品的开发应用，形成既有社会效益又有经济效益的硫磺回收及应用产业。

一直以来，硫磺是一种重要工业原料。埃及人早在公元前 2000 年即已使用硫磺的化合物漂白织物，几百年后硫磺成为制备特殊彩色颜料的重要原料；古希腊人用硫磺作消毒剂，而古罗马人则将其应用于医药；13 世纪中国人发明火药，硫磺是其中的必要成分。工业革命中硫酸的制备进一步扩大了对硫磺的需求，因为硫酸是众多工业过程的基本原料，对硫酸的消耗已成为衡量一个国家工业活力的标志，消耗量越大，工业越有活力，经济也就越稳固。

硫磺在其它工业中的应用也相当广泛，如航煤中保留一定量的硫化物，将起到天然抗氧化剂的作用，能对镍铬合金材料起抗烧蚀作用。生产己内酰胺、氟化氢、纸浆及二氧化钛时也需要硫磺。农场施用的 PNS 主要为硫酸铵、过磷酸盐及硫酸钾。硫磺在建筑行业的应用，主要是用作铺路材料，含硫建筑材料虽然目前尚未广泛应用，但它的性能优于传统材料，尤其适用于酸性或盐的特殊环境。含硫建筑材料包括硫磺混凝土、含硫沥青铺路材料以及混凝土预制件、压制件及现场浇注件。

1.5 炼油过程中硫的分布及危害

1.5.1 硫的分布

在石油的组分中除碳、氢外，硫是第三个主要组分，虽然在含量上远低于前两者，但是



其含量仍然是很重要的一个指标。常见的原油含硫量多在 0.2% ~ 5% 之间,但也有极个别含硫量高达 7% 者。一般含硫低于 0.5% 的原油为低硫原油,高于 0.5% 低于 2% 的为含硫原油,高于 2% 的为高硫原油。目前,世界加工石油中,85% 以上是含硫原油,且有进一步上升趋势。我国石油中大部分属低硫原油,但胜利孤岛原油含硫较高,在 2% 左右。

石油加工过程中,原油带入的硫分布在炼油厂各主要装置和产品中,影响产品质量,引起催化剂中毒,对设备的腐蚀、环境的污染和安全生产等构成一定的威胁。原油中有数百种含硫烃,目前已验证并确定结构的就有 200 余种,这些含硫烃类在原油加工过程中不同程度地分布于各馏分油中。一般规律是:馏分越轻,含硫量越低,馏分越重,含硫量越高。油品中的硫化合物是多种多样的,对于汽油馏分而言,含硫烃类以硫醇、硫化物和单环噻吩为主,其主要来源于催化裂化(简称 FCC)汽油。而柴油馏分中的含硫烃类有硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩等,其中二苯并噻吩的 4,6 位烷基存在时,由于烷基的位阻作用而使脱硫非常困难,而且随着石油馏分沸点的升高,含硫化合物的结构也越来越复杂。石油中也有游离态的硫存在,但大多以硫化物和硫化氢、硫酸、硫醚、二硫化物及环状硫化物等存在。原油经加工后,硫的分布随馏分的沸点而递增,因此轻质馏分中含硫少,原油中 70% ~ 80% 的硫均集中到较重馏分如柴油特别是残渣燃料油中。常压渣油的硫含量占原油的 90% 左右,其中减压馏分油约占 20% ~ 40%,减压渣油的硫占原油的硫 50% 以上。重油催化裂化的硫约有 45% ~ 55% 的原料硫以硫化氢的形式进入气体产品中;约 35% ~ 45% 的硫进入液体产品中;约 5% ~ 10% 的硫进入焦炭中。渣油经加氢裂化后,含硫化合物主要以硫化氢的形式被转移到气相物流中。焦炭的硫分布较高,而进入焦炭的硫分布率与原料的生焦率、原料物化性质密切相关,而且与焦化反应的操作条件和循环比密切相关。轻质馏分中硫多以硫醇、硫醚等存在,因此如航空燃料等的规格中除对总硫量有限制外尚规定了硫醇性硫的允许含量。

### 1.5.2 硫在炼油过程中的危害

加工含硫原油时硫不仅是造成设备腐蚀和引起产品质量问题的主要根源,还会在加工过程中产生酸性水、酸性气和含硫烟气等污染物,上述污染物必须处理后才能排放。上游装置原油不断重质化、劣质化,原油中的硫含量不断升高,致使各生产装置所产不凝气中硫化氢含量升高较多。设备和管线腐蚀加剧。此外硫的存在还造成石油加工中所用的催化剂中毒,影响产品质量。

原油中的硫主要以硫化氢、单质硫、硫醇、硫醚、二硫化物及噻吩硫等形态存在。主要存在于重质馏分中。随着石油馏分沸点的升高,硫醇硫和二硫化物的比例迅速下降。从炼油厂设备腐蚀与防护的角度考虑,一般将原油中的硫分为活性硫和非活性硫。单质硫、硫化氢和低分子硫醇都能与金属直接作用而引起设备的腐蚀,因此它们统称为活性硫。其余不能与金属直接作用的含硫化合物统称为非活性硫。非活性硫在高温、高压和催化剂的作用下,可部分分解为活性硫,有些含硫化合物在 120℃ 就分解。原油中的含硫化合物与氧化物、氯化物、氮化物、氰化物、环烷酸和氢气等其它腐蚀性介质相互作用,可以形成多种硫腐蚀环境。硫在原油的不同馏分中的含量和存在形式不尽相同,但都随沸点的升高而增加,并且富集于渣油中。

#### 1. 硫腐蚀的特点

硫腐蚀贯穿于炼油全过程。原油中硫的总含量与腐蚀性之间并无精确的对应关系,主要取决于含硫化合物的种类、含量和稳定性。如果原油中的非活性硫易转化为活性硫,即使硫