

# Clinsulf-Do 硫回收技术在长庆气田的应用

宋丽丽 张剑波 杨鹏 赵玉君

(长庆油田第一采气厂)

宋丽丽等. Clinsulf-Do 硫回收技术在长庆气田的应用. 天然气工业, 2005; 25(4): 157~159

**摘要** 长庆气田第一净化厂从德国 Linde 公司引进了一套采用 Clinsulf-Do 工艺的硫磺回收装置, 用以处理  $1200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  MDEA 脱硫装置产生的酸性气体, 该酸气  $\text{H}_2\text{S}$  含量为 1.3%~3.4% (摩尔分数)。装置于 2004 年 4 月底建成投产, 截至目前装置运行情况良好, 实际硫回收率平均为 94.85%, 硫磺纯度为 99.9%, 排放尾气中的  $\text{H}_2\text{S}$  含量和  $\text{SO}_2$  含量均符合我国当前的排放标准。

**主题词** 长庆气田 天然气 净化 酸气 Clinsulf-Do 硫磺回收 尾气处理

长庆气田第一采气厂第一净化厂(以下简称一厂)硫磺回收装置是为  $1400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  天然气净化装置配套的环保工程。由于长庆气田酸性气体中  $\text{H}_2\text{S}$  的含量低(1.3%~3.4%)属极贫酸气, 因此不能采用传统的 Claus 法进行硫磺回收。针对长庆气田酸气气质特点, 有关专家研究了从此贫酸气中回收硫磺的 3 种方案<sup>[1]</sup>, 分别为: 两级提浓/分流克劳斯法、直接氧化法和蒽醌法。经过反复研究、论证及多种工艺的对比, 最终确定采用德国 Linde 公司的 Clinsulf-Do 工艺, 用直接氧化法对贫酸气中的硫磺进行回收。

## 一、Clinsulf-Do 工艺简介

Clinsulf-Do 工艺由德国 Linde 公司开发, 采用该公司独特的内冷式 Clinsulf 反应器将  $\text{H}_2\text{S}$  直接氧化为单质硫。该工艺允许酸性气体流量范围介于  $500 \sim 50000 \text{ m}^3/\text{h}$  之间, 且对原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度无下限要求, 故操作弹性很大,  $\text{H}_2\text{S}$  允许浓度为 1%~20%, 这是常规 Claus 装置所不能做到的。该工艺自 1993 年工业化以来, 已建成多套装置, 主要适用于: ①硫化氢洗涤系统的再生气的硫回收; ②一级或两级传统 Claus 装置下游尾气的处理, 以提高硫回收率并最大限度地减少排放尾气中硫化物的含量, 使尾气达标排放; ③其他硫化氢含量低的气体。

该工艺首套工业装置于 1993 年在奥地利投产, 处理气量为  $3000 \text{ m}^3/\text{h}$ , 用于处理废水处理站生化处理装置产生的含硫气体,  $\text{H}_2\text{S}$  的体积含量为 1.8%~3%, 硫的实际回收率达到了 92%~94%; 第二套顺利投产的装置在韩国, 于 1993 年 11 月建成, 原料气为  $1500 \text{ m}^3/\text{h}$  的炼厂贫气,  $\text{H}_2\text{S}$  的体积含量为 5%~15%。国内淮南化工总厂引进的首套采用 Clinsulf-Do 工艺的硫回收装置于 2002 年 4 月投产, 用于处理从 NHD 脱硫装置排出的解析气, 气量为  $5000 \sim 10400 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  的体积含量为 1.5%~3%, 目前装置运行平稳(据东华工程科技股份有限公司, 《长庆气田第一净化厂酸气处理工程初步设计》, 第 35~36 页)。

## 二、Clinsulf-Do 硫磺回收装置介绍

### 1. 硫磺回收装置概况

一厂硫磺回收装置设计日处理酸气量为  $(10 \sim 27) \times 10^4 \text{ m}^3$ 。装置于 2003 年 9 月开始施工, 2004 年 4 月底建成投产, 主要包括: 硫磺回收装置、硫磺成型装置、硫磺仓库以及相应的配套设施。为国内引进的第二套采用 Clinsulf-Do 直接氧化法的硫磺回收装置。该装置用于处理天然气净化装置产生的酸气。长庆气田酸性气体中  $\text{H}_2\text{S}$  含量的波动范围在 1.3%~3.4% 之间, 在正常的工况条件下, 一厂典型

**作者简介** 宋丽丽, 女, 1977 年生, 助理工程师; 1999 年毕业于抚顺石油学院化工工艺专业, 现在长庆气田第一采气厂采气工艺研究所从事天然气净化技术研究工作。地址: (718500) 陕西省靖边县。电话: (029) 86505363, 13892257803。E-mail: 80406722@qq.com

的酸性气体组成如表 1。

## 2. 反应原理

Clinsulf-Do 工艺是一种选择性催化氧化工艺。 $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{O}_2$  在内冷式催化剂床层内反应直接生成硫磺,而不发生  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  及低级饱和烃的氧化反应。

表 1 一厂典型的酸性气体组成表

成分	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	合计
组成(mol%)	0.95	1.56	92.89	4.6	100

注:酸气温度为  $34\text{ }^\circ\text{C}$ , 压力为  $39.5\text{ kPa}$ 。

在 Clinsulf-Do 反应器内进行的主要反应为:



这些反应皆为强放热反应,而且反应热释放于催化剂床层中。催化床层由两个反应区间组成,上段反应区为绝热反应区,空气和酸性气混合物在此发生反应,反应热使温度快速上升,从而提高反应速度;反应器下段为等温反应区,装有特殊设计的冷却盘管,管内以水(蒸气)作为冷(热)源,用以调解反应器的温度。盘管外装填有催化剂,通过换热控制反应器出口温度接近硫露点温度,达到了提高硫回收率的目的<sup>[2]</sup>。

## 3. 硫磺回收装置工艺流程简述

一厂 Clinsulf-Do 硫磺回收装置工艺流程如图 1 所示。

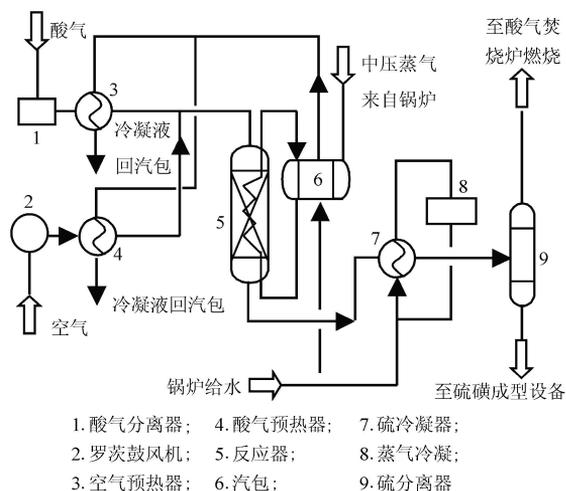


图 1 一厂硫磺回收工艺流程示意图

预热后与被加热至约  $200\text{ }^\circ\text{C}$  的空气一同进入管道混合器,经充分混合后进入 Clinsulf 反应器。空

气和酸气的混合物在反应器上段绝热反应区发生反应,反应热用来加热反应气体,促使反应快速进行。充分反应后的气体进入反应器下段等温反应区,通过冷却盘管内水的冷却作用将温度控制在硫磺露点温度以上,防止硫在催化剂床层中冷凝。

离开反应器的反应气体直接进入硫冷凝器冷却成为液态硫磺后进入硫分离器,并自硫分离器的下部排出进入硫磺成型、包装设备最后得到产品硫磺。尾气经过硫磺除雾器后从硫分离器顶部排出。从硫分离器顶部排出的气体,其中的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  含量已经能够满足国家现行环保标准,可以通过烟囱直接排放,但由于其中含有少量硫磺蒸气,长期生产会导致硫磺在烟囱中累积,造成烟囱堵塞。因此,尾气进入天然气净化装置配套的酸气焚烧炉中经焚烧后排放。

反应器冷却盘管内的锅炉给水来自汽包,锅炉给水在反应器内被反应气体加热后,发生部分汽化,锅炉给水通过自然循环的方式在汽包和反应器之间循环。在汽包内分离出的中压蒸气作为酸气预热器及空气预热器的热源。如反应热量不足以加热酸气和空气时,必须使用外供中压蒸气补充热量。硫冷凝器内锅炉给水在冷却反应汽提过程中产生的低压蒸气,采用蒸气冷凝器冷凝成凝结水后依靠重力返回硫冷凝器。

## 4. 装置运行情况

一厂硫磺回收装置自投产以来装置运行平稳,在目前硫磺回收装置的运行负荷下,装置各项指标均达到了设计要求,经分析产品硫磺纯度达到了  $99.9\%$  以上。装置运行主要工艺指标见表 2。

表 2 硫磺回收装置主要设计工艺参数 %

	处理酸气量 ( $10^4\text{ m}^3/\text{d}$ )	平均硫 回收率	原料气 $\text{H}_2\text{S}$ 含量	尾气 含 $\text{H}_2\text{S}$	尾气 含 $\text{SO}_2$
实际	11~15	94.85	1.26~2.14	0.0900	0.000100
设计	10~27	89.00	1.56	0.1997	0.000677

## 5. 装置优点

(1)对原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度无下限要求,  $\text{H}_2\text{S}$  允许浓度为  $1\% \sim 20\%$ 。

(2)装置操作弹性大,能适应大范围的操作负荷变化,因为反应器的特殊结构,通过反应器的气体负荷几乎能够无限制降低。

(3)工艺灵活、简单、操作安全、装置投资和操作费用低。

(4)产品硫磺纯度高,装置实际硫回收率高,平均为94.85%,最高达到了99.37%。

(5)与淮南化工总厂引进的首套Clinsulf-Do硫回收装置相比,尾气经酸气焚烧炉焚烧排放,未设置碱洗流程,没有化学废水排放的问题。

(6)装置所用 $\text{TiO}_2$ 催化剂对有机硫的水解具有一定的催化作用,价格较低,催化剂使用寿命长,废催化剂无毒、易处理,同时催化剂装卸方便,反应器的温度比较容易控制。

(7)反应器的高度和直径比大,确保了气体流速的稳定和通过床层气体均匀分布,通过控制催化剂床层的温度可有效避免硫堵。

### 三、结 论

(1)Clinsulf-Do 硫回收工艺能够满足长庆气田

胺法脱硫的天然气净化装置低含硫酸气的处理要求,尾气中 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 含量均符合我国当前有关废气排放指标。

(2)与世界上现有的几种硫回收工艺比较<sup>[3]</sup>,Clinsulf-Do 工艺是一种流程简单、容易操作、投资和操作费用相对较低的硫回收工艺,可在相同低含硫的工厂推广应用。

### 参 考 文 献

- 1 关昌伦.靖边天然气净化厂酸气处理方案研究.石油与天然气化工,1996;25(1):6~9
- 2 颜廷昭.西南油气田分公司召开天然气净化技术座谈会.石油化工动态,2000;8(2):41~45
- 3 吕岳琴,丁湘,王以朗.高含硫天然气硫磺回收及尾气处理工艺技术.天然气工业,2003;23(3):95~97

(修改回稿日期 2005-02-04 编辑 居维清)