

长庆气田 Clinsulf-Do 硫磺回收装置应用效果

陈小锋¹ 关丹庆¹ 刘波² 王瑛罡³

(1. 中国石油长庆油田分公司油气田规划所 2. 中国石油长庆油田分公司第一采气厂
3. 中国石油长庆油田分公司生产运行处)

陈小锋等. 长庆气田 Clinsulf-Do 硫磺回收装置应用效果. 天然气工业, 2006, 26(2): 144-146.

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, 用于处理 MDEA 溶液脱硫装置产生的酸气。该装置于 2004 年 5 月初投产, 生产运行情况良好, 实际硫回收率在 90% 以上, 装置排放尾气也达到国家相关环保排放标准。为此, 介绍了该 Clinsulf-Do 硫磺回收装置的概况、装置主要工艺参数、硫磺回收装置工艺流程以及硫磺回收装置运行情况等。该工艺装置的成功应用, 对我国天然气行业硫磺回收技术的发展具有参考价值。

关键词 长庆气田 天然气 净化 酸性气体 直接氧化法 硫磺 回收 环境保护 效果

长庆气田第一净化厂硫磺回收装置为 $1200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ MDEA 溶液脱硫装置的配套环保工程。由于长庆气田天然气脱硫后的酸气中 H_2S 的含量低 (1.3% ~ 3.4%), CO_2 含量高 (90% ~ 95%)。因此采用常规的 Claus 工艺进行硫磺回收, 存在着能耗高、硫磺回收率低的问题。针对该厂的酸气组成特点, 经过与溶剂吸收—提浓加 Claus 法、湿法氧化还原、Selectox、Superclaus、Elf 低温选择氧化、丹麦托普索公司的 WSA 等工艺的对比, 最终确定采用德国 Linde 公司的 Clinsulf-Do 工艺, 即用直接氧化法对酸气中的硫磺进行回收。此装置为国内引进的第二套 Clinsulf-Do 直接氧化法硫磺回收装置。

一、Clinsulf-Do 硫磺回收装置概况

1. Clinsulf-Do 工艺简介

硫磺回收装置采用的 Clinsulf-Do 技术是一种选择性催化氧化工艺, 其核心设备是 Linde 公司的内冷式催化反应器, H_2S 与 O_2 在催化剂床层内反应直接生成硫磺, 而不发生 H_2 、 CO 及低级饱和烃的氧化反应。该工艺允许酸气流量范围为 $500 \sim 50000 \text{ m}^3/\text{h}$ 之间, 操作弹性很大, H_2S 允许浓度为 1% ~ 20%。该工艺自 1993 年工业化以来, 已在外国建成了多套硫磺回收装置。

在 Clinsulf-Do 反应器内进行的主要反应皆为

强放热反应, 反应热在催化床中释放。催化床层由两个反应区间组成: 上段反应区为绝热反应区, 空气和酸气混合物在此发生反应, 释放反应热的温升加快了反应速度; 反应器下段为等温反应区, 反应气体通过内冷却并保持硫磺露点以上的安全温度。这样就提高了直接氧化的安全性, 并促使反应平衡向产品硫磺生成的方向进行。冷却过程是通过埋在催化床中的缠绕式盘管附产蒸气来完成的, 由于采用内冷却, 所以在一级催化阶段就能获得高的硫磺转化率。

2. 装置主要工艺参数

第一净化厂硫磺回收装置设计日处理酸气量为 $10 \times 10^4 \sim 27 \times 10^4 \text{ m}^3$, 硫平均收率为 89%, 每小时产硫磺 0.174 t, 年产硫磺 1392 t。该装置于 2003 年 9 月开始施工, 2004 年 4 月建成投产, 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%。典型的酸气组成见表 1。装置主体包括: 硫磺回收 (主要设备为 Clinsulf 反应器、硫冷凝

表 1 第一净化厂酸气组成表

组分	CH_4	H_2S	CO_2	H_2O	合计	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$
组成 (摩尔分数)	0.95	1.56	92.89	4.6	100	59.54

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

作者简介: 陈小锋, 1978 年生, 助理工程师; 2002 年毕业于原西南石油学院油气储运专业, 现在中国石油长庆油田分公司油气田规划所从事前期规划工作。地址: (710021) 陕西省西安市未央区长庆兴隆园小区。电话: (029) 86591141, 13609199128。E-mail: cxf1_cq@petrochina.com.cn

器、硫分离器、文丘里洗涤器)、硫磺成型和包装、硫磺仓库以及相应的配套设施。

3. 装置工艺流程简述

Clinsulf-Do 硫磺回收装置工艺流程示意图如图 1 所示。

来自 MDEA 脱硫装置的酸气,经过气液分离、预热、加热至约 200 °C 后与一定量加热至约 200 °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,

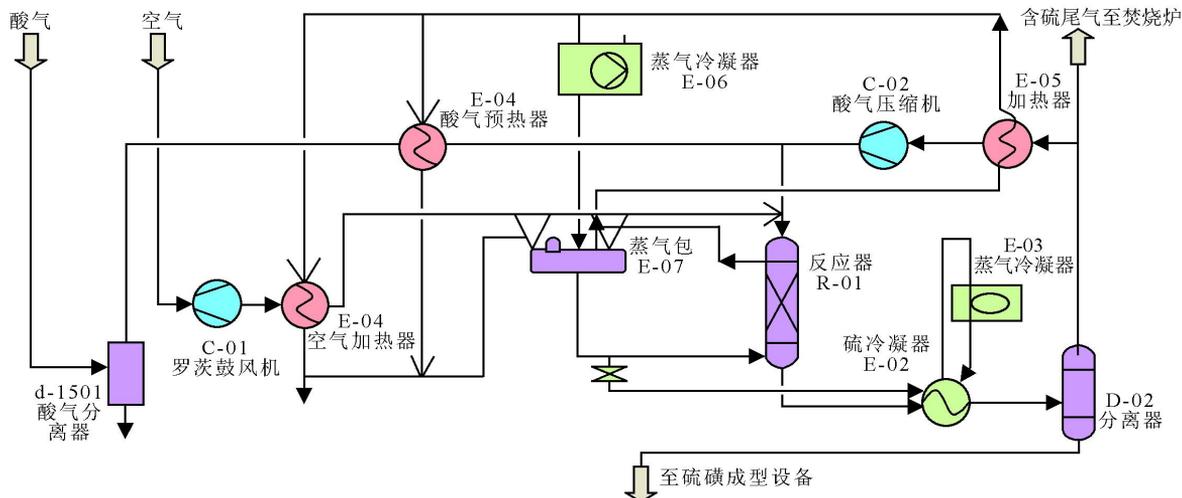


图 1 长庆气田第一净化厂硫磺回收装置工艺流程图

促使反应快速进行,以获得最大的反应转化率。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反应温度严格控制在略高于硫磺的露点温度,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,然后进入硫磺成型、包装等流程得到产品硫磺。尾气经过硫磺聚集器和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 H₂S 和 SO₂ 含量已经能够满足国家现行环保标准,可通过烟囱直接排放;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。因此尾气仍进入与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后依靠重力返回硫冷凝器。

二、装置运行情况

1. 运行情况

该硫磺回收装置从 2004 年 5 月 1 日投运至 2004 年 9 月底已累计运行 128.7 d,其中 2004 年 6 月 1~27 日因 6[#] 净化装置检修酸气量不足停运。运行期间装置累计处理酸气 $1812.1014 \times 10^4 \text{ m}^3$,日处理酸气量为 $10 \times 10^4 \sim 20.42 \times 10^4 \text{ m}^3$,原料酸气中 H₂S 含量在 1.04%~2.50% 范围内波动。截至 2004 年 9 月底,装置累计生产硫磺产品 369.69 t,产品质量均达到 GB2449-92《工业硫磺及其试验方法》规定的优等品的标准。硫磺回收装置产生的含有少量 H₂S 和 SO₂ 气体的尾气通过酸气焚烧炉焚烧后经高 120 m 的烟囱排至大气。按照装置目前最大处理负荷计算废气中 H₂S 排放速率小于等于 21 kg/h,符合 GB14554-93《恶臭污染物排放标准》要求;计算废气中 SO₂ 排放浓度小于等于 960 mg/m³,相对应的排放速率小于等于 244.8 kg/h,符合 GB16297-1996《大气污染综合排放标准》表 2 中二级指标要求。

硫磺回收装置产生的主要废渣为反应器更换的废催化剂,更换频率约为 3 年一次,每次更换量约 23 m³,主要成分为 TiO₂,由催化剂生产厂家回收利用。因此对环境无任何不良影响。

第一净化厂硫磺回收装置运行情况见表 2。

表 2 第一净化厂硫磺回收装置运行情况表

	酸气处理量 (10 ⁴ m ³ /d)	产品硫磺量 (t/d)	酸气组成(%)			尾气组成(%)				
			H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	N ₂	SO ₂
设计值	10~27	4.18	1.56	0.95	92.89	0.20	1.03	85.34	4.04	0.000677
最高值	20.4167	6.20	2.50	0.70	99.30	1.19	0.77	97.63	12.10	0.0018
平均值	13.0510	2.85	1.71	0.36	95.97	0.18	0.31	92.88	5.66	0.0002
总计	1812.1014	369.69								

注:数据为 2004 年 5~9 月底的统计数据。

2. 运行中该工艺的优点

(1) Clinsulf-Do 工艺对原料气中 H₂S 的浓度无下限要求, H₂S 允许浓度为 1%~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) 与安徽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 TiO₂ 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,反应器的温度控制比较容易。

(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。

3. 存在的问题

设备运行过程中也出现了一些问题,主要如下。

(1) 酸气预热器管束产生腐蚀穿孔,管束内中压蒸气窜入酸气系统,严重影响酸气预热及反应器的正常运行。造成管束腐蚀的原因主要是因为材料选型存在问题,目前需更换的酸气预热器设备已经采购。

(2) 硫磺回收装置至酸气焚烧炉前酸气尾气管线需要增加保温或伴热,同时在焚烧炉前的酸气管线上增加温度变送器,便于控制酸气温度,以防止少量硫蒸气凝结堵塞管线。

(3) 硫磺回收装置硫磺成型系统故障频率高,经常导致硫磺成型单元不能正常运行。可以考虑更换其他配套设备。

(4) 硫磺回收液硫储槽体积偏小,每当硫磺成型单元出现故障时,液硫储槽就会面临溢罐的危险。

三、结 论

目前,所生产的硫磺产品只销往内蒙古自治区鄂托克旗博海化工厂,用户对产品硫磺的质量满意,截至 2005 年 4 月底,已累计生产硫磺 600 t,全部销出,按 800 元/t 的出厂价格计算,累计销售收入为 48 万元。总之,通过装置的性能考核,装置的各项性能指标基本满足了当时与德国 Linde 公司签定的合同要求,不仅大大降低了天然气净化含硫尾气排放对大气环境的污染,而且回收了排放尾气中的绝大部分硫,副产高品质的商品硫磺,在满足环境保护要求的同时,降低了尾气处理的成本,具有较好的经济、社会效益。

参 考 文 献

- [1] 徐文渊等. 硫磺回收与尾气处理[M]. 天然气利用手册. 北京:中国石化出版社,2001:173-194.
- [2] 吕岳琴等. 高含硫天然气硫磺回收及尾气处理工艺技术[J]. 天然气工业,2003,23(3):95-97.
- [3] 王登海,王遇冬. 胺法脱硫技术在长庆气田的应用与研究[J]. 天然气工业,2002,22(6):92-96.
- [4] 李世宣,王登海,王遇冬,等. 长庆气田天然气净化工艺介绍[J]. 天然气工业,2005,25(4):150-153.

(修改回稿日期 2005-11-21 编辑 居维清)