硫回收克劳斯装置运行总结及尾气处理改造

联泓（山东）化学有限公司硫回收克劳斯装置运行状态——简要介绍了运行过程中遇到的各种问题及解决措施，介绍了对系统的部分改造及使用效果，对目前硫回收尾气处理系统的改造进行总结并分析优劣势。

文 / 杨列省　王辉　满昌龙

PROCESS-Tip
* 更多信息请扫描二维码：
chem.vogel.com.cn
* 反馈编码：A220644

联泓（山东）化学有限公司是以对置式四喷嘴水煤浆加压气化生产的水煤气为原料，生产国标级精甲醇及 MTO 级甲醇，项目自 2006 年开始建设，2009 年 12 月生产出合格产品，2012 年开始二期项目建设并投产，2018 年完成三期扩能项目建设，达到 1 000 kt/a 甲醇的装置规模。硫回收装置采用的是 3 级克劳斯串 1 级超级克劳斯的荷兰 Jacobs(JNL) 公司的工艺技术，设计装置生产能力为 20kt/a。

硫回收装置介绍

硫回收主要工艺流程为来自低温甲醇洗的酸性气体经过水洗塔洗涤后进入燃烧炉，经过 Fv6012 和 Fv6014 配比后使酸性气体中略 <1/3 的 H_2S 在燃烧炉内与低压氧气进行不完全燃烧生成部分 SO_2，生成的 SO_2 和未反应的 H_2S 在高温条件下生成气态硫和水，剩余未反应的气体依次进入 1~3 级克劳斯反应器，在催化剂的作用下进一步生成硫，反应生成的硫进入硫冷器经液硫封最后进入液硫池，H_2S 含量约 0.77%（vol%）的尾气进入超级克劳斯反应器，在超级克劳斯催化剂的作用下将 H_2S 选择性地氧化为单质硫，生成的硫经冷凝和捕集得到回收。剩余尾气进入尾气焚烧炉燃烧后进入烟道急冷，急冷后的尾气进入烟气处理系统处理达标后排入烟筒。

硫回收装置运行 10 年来，遇到了许多影响系统长周期运行的状况，主要包括设备泄漏、液硫封堵塞和管线堵塞等情况，必要时需停车进行处理。2015 年后因环保要求日益严格，硫回收克劳斯工艺已经无法满足最新环保外排要求 $SO_2 \leqslant 50mg/m^3$，需增加尾气处理系统保证外排达标。

影响系统长周期运行主要因素及解决措施

设备泄漏

硫回收装置内泄漏主要分为两种：工艺设备泄漏和伴热管线泄漏。相比较来说工艺设备泄漏次数较少但危害程度更大，伴热管线泄漏较频繁但日常均能处理，相对危害较小。

硫回收克劳斯工艺含有多种有毒有害气体，其中部分酸性气体对管道设备有较强腐蚀性，系统内换热器较多，温度变化剧烈，增加了设备腐蚀的可能性。腐蚀原因主要有：高温硫化腐蚀、低温湿硫化氢腐蚀、酸露点腐蚀以及应力腐蚀等。在高温下 H_2S 与元素 S 会与材质中的 Fe 发生反应生成 FeS，从而腐蚀设备管道；高温硫化腐蚀主要存在于酸性气燃烧炉与废热锅炉连接处、废热锅炉及废热锅炉出口管道等。在低温下冷凝的水与 H_2S 生成氢硫酸，与金属发生氢电化学腐蚀。低温湿硫化氢腐蚀主要发生在酸性气及工艺气管道，以及硫冷凝器内壁、管板、封头等部位。当介质温度降低时，工艺介质中 SO_2 和 SO_3 会溶解于冷凝下来的水中，从而形成酸露点腐蚀。酸露点腐蚀

本文作者供职于联泓（山东）化学有限公司。

主要发生在尾气焚烧炉、二级 废热锅炉及后续尾气管道中。热应力及焊接残余应力在腐蚀性介质 (H_2S、SO_2、SO_3) 下的腐蚀现象主要发生在硫冷凝器及废热锅炉的管板与管束的焊区。

设备泄漏中最难处理的是燃烧炉废锅及焚烧炉废锅的泄漏。由于废锅内有高压锅炉水，汽包并副产 2.5 MPa 蒸汽，一旦废锅发生泄漏，锅炉水就会漏到工艺气侧，漏量少时还可以随工艺气夹带排出，漏量大时会造成水封及系统压力上涨，水与二氧化硫还会生成硫磺及亚硫酸，造成设备管线腐蚀加剧，甚至会影响克劳斯反应器内催化剂的使用寿命及反应活性，虽然 1 级克劳斯内装填了具备水解功能的催化剂，但是水量较大时就会造成催化剂强度下降乃至发生粉碎。在 2018 年燃烧炉发生列管内漏，系统压力逐渐开始上涨，焚烧炉出口法兰处发现漏硫磺夹带水的现象，出口温度发生波动，由 270 ℃ 下降至 200 ℃，1 级克劳斯的入口温度和上部床层温度均出现不同程度下降，进焚烧炉 H_2S 及 SO_2 分析数值增大，且无法通过配气调整降低，立即系统停车对燃烧炉废锅检查处理，发现入口管板处各列管的保护瓷套出现断裂，废锅侧加水打压后发现列管管板处出现裂纹，进行堵漏处理，运行一个多月后，又发生了泄漏情况，判断设备已无法在长周期使用，购买新设备利用大修进行更换。2019 年尾气焚烧炉也出现类似状况，焚烧炉出口法兰处出现积水泄漏，立即对设备进行检查检修，为保证系统长周期运行，10 月份对此设备也进行更换处理。

液硫封堵塞

现有液硫封在实际运用中，存在设备腐蚀、易堵塞、难清理及运行周期短的问题。反应生成的气态硫磺进入硫冷器冷却后经丝网除沫器简单分离后进入液硫封，原始开车时液硫封内注入液态硫磺，形成静压能，防止反应生成的液硫进入液硫封后过程气进入液硫储罐，液硫经过液硫封后进入锁斗，设有观察口，整个过程全程设有伴热疏水系统。

液硫封设备主要分为液硫中心管和外侧蒸汽套管，设备材质普遍采用碳钢制作，液硫中心管和液硫出口间隙环壁的间隙为 10mm，蒸汽套管间隙为 15mm，底部为圆筒焊接式。在实际运行过程中，由于 FeS 的生成，FeS 混合液硫进入到液硫封后，在中心管下部及间隙环壁处受困于间隙小，在此处聚集形成堵塞，且下部底板为焊接式检修无法清理。液硫封堵塞后会影响硫回收系统压力，造成燃烧炉燃烧不充分，如不及时处理会造成外排超标、系统停车等现象。

原液硫封设备材质普遍采用碳钢制作，在使用过程中受到硫化腐蚀，S 会与材质中的 Fe 发生反应生成 FeS，FeS 混合液硫一起进入液硫中心管内，由于液硫本身流动性就相对较差，比较依赖伴热蒸汽的效果，在进入液硫封底板后，由于重力作用，含有 FeS 的液硫在底部停留形成堆积物造成堵塞。根据此状态，将液硫封整体和锁斗材质更换为 304 材质，减少了 FeS 的生成，且管道表面无腐蚀物残留，增加了流动性。

原设备液硫中心管和液硫出口间隙环壁的间隙为 20 mm，蒸汽套管间隙为 30 mm，底部为圆筒焊接式，FeS 混合液硫进入到液硫封后在中心管下部及间隙环壁 H_1 处受困于间隙小，在此处聚集形成堵塞，且下部底板为焊接式检修无法清理。现对设备液硫中心管由 ϕ56 mm 增加至 ϕ89 mm，中心管外环壁增加到 ϕ168 mm，蒸汽外管壁增加到 ϕ219 mm，改造后液硫中心管扩大，环壁间隙由 10 mm 增加至 39.5 mm，蒸汽套管间隙由 15 mm 增加至 25 mm，液硫的流动性增加。

底部由原来焊接式改造为法兰式底板，在发生堵塞时可直接拆除底部法兰进行清理，操作方便快捷。顶部增加检查口，即可用于初次使用时灌装液硫进行排气操作，防止液硫充装不满造成 H_2S 气体外泄。在日常使用时可以作为检查口，检查液硫封内堵塞情况和伴热效果。

原液硫封在日常使用中极易造成堵塞，每月都要对其进行切除清理，影响硫回收的连续稳定运行，此次改造有效解决了原液硫封的堵塞且堵塞后难以疏通的问题，结构更为简单方便，安全性能提升，同时节省每次清理的人工费用、零部件费用约 5 000 元。改造完成后，目前运行已达一年，没有发生堵塞现象，设备运行良好，年可节约费用 10 余万元。

伴热系统改造

装置内设备漏点较少但消除难度大，伴热系统则漏点较多。伴热管道一般为 DN20、DN25、DN40 的低压管道，伴随着主工艺管线行走，有些还需要进行螺旋伴热，造成管道曲折，这样就造成伴热管线漏点多发，硫回收装置内的环境也较为恶劣，加剧管线腐蚀。针对这一现象，将伴热管线的材质由碳钢材质更换为不锈钢材质，增强管道强度和耐腐蚀。液硫池内伴热管道重要性高，保持液硫流动性，原设计为

0.3 MPa 蒸汽伴热盘管，在运行中发现伴热温度不理想，一旦遇到系统减负荷会造成蒸汽品质下降，于是将蒸汽热源更换为 1.27 MPa，同时更换为不锈钢材质管道。伴热管道更换完毕后，现场蒸汽漏点数量降低了 90% 以上，节约了伴热更换管道或者补焊的费用，从长远角度看节约了设备检修成本和人工劳动量。在改造伴热管线时将伴热蒸汽由就地放空改为将伴热管线集中至气液分离罐，将未利用的蒸汽进行回收。这样既回收了部分蒸汽，又减少原来因疏水阀开度过小，汽水混合态造成的蒸汽法兰泄漏问题。

尾气处理工艺的选择

溶剂吸收工艺

溶剂吸收工艺所采用的吸收剂是以有机阳离子、有机阴离子组成的活性离子态有机物，并添加少量活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液。该吸收剂对于 SO_2 气体具有良好的吸收和解吸能力，其脱硫机理如下：

$$SO_2 + H_2O = H^+ + HSO_3^-$$

$$AB + H + HSO_3^- = AHSO_3 + HB$$

上式中 AB 代表吸收剂，总反应式为可逆反应。低温下，反应从左往右进行；高温下，反应从右向左进行。该工艺正是利用此原理，在低温下吸收 SO_2，高温下将 SO_2 从吸收剂中解吸出来。从而达到脱除和回收烟气中 SO_2 的目的。该吸收剂在室温附近温度或低温下呈液态、完全由离子构成的有机物质。其特点在于可改性，能够设计为具有选择性吸收 SO_2 的能力，同时蒸汽压低，而且具有良好的化学稳定性和热稳定性。溶剂具有较好的吸收 SO_2 能力，同时几乎没有蒸汽压，因此通过减压或加热的方法很容易将吸收的 SO_2 释放出去，从而使富液再生，可回收利用。

溶剂吸收工艺技术克服了传统脱硫方法的缺点。相比于其他的脱硫工艺，该方法具有很多独特的优点，如吸收剂可循环使用，并彻底消除因挥发而产生的二次污染；脱硫工艺流程简单，吸收 SO_2 时温度较低，选材较为容易；对于 SO_2 的吸收选择性高，解析出的二氧化硫纯度高，后继产品加工灵活等。

在实际生产运行中存在以下问题：（1）SO_2 吸收后的富液 pH 值较低，可到 2~3，对设备的要求较高，虽然动力波洗涤塔采用玻璃钢材质、主吸收塔和解析塔采用 304 材质，但依然存在设备腐蚀的情况发生，尤其是动力波洗涤塔为玻璃钢材质，一旦发生泄漏，需要专业维修人员进行修复，对于日常维护来说较为困难，且成本较高。贫液泵和富液泵虽然采用氟塑料内衬，但是机封位置泄漏频率高，增加工作量及维修成本。（2）吸收后的富液需要在再生塔进行再生，在运行初期再生效果还可以保证，随着使用周期增长，溶剂的再生效果变差，导致吸收效果降低，无法满足运行要求，虽然系统设有阴阳离子树脂再生装置，但无法满足指标要求。如果需要解决这个问题，就需要根据周期补充新溶剂，导致运行成本较高。

尾气送锅炉干法脱硫

经过与其他厂家沟通交流，现普遍采用尾气送锅炉进行掺烧的方式，经过与设计院沟通和核算，在 2021 年委托设计进行尾气送锅炉项目建设，主要流程为硫回收尾气经焚烧炉 M6005 燃烧后进入烟道，在烟道内通过 TV6082 控制急冷风量，使尾气温度控制在 180~250 ℃，经尾气切断阀 XSV6601 送至锅炉岗位，锅炉开二备一，分别进入运行的两台锅炉，每台锅炉的入口处设有紧急切断阀，在炉内燃烧后送至脱硫塔，达标后经烟筒排放。

主尾气管线采用 DN600 碳钢管线，铺设距离 600 m，由于高温流体长距离输送会产生热应力，因此在分 4 段设立膨胀节，防止管线长时间受热出现位移。尾气伴热管道采用 2.5 MPa 蒸汽伴热，由 DN50 的伴热总管分出 DN20 伴热支管沿尾气管线铺设，各支管设立疏水阀，保持尾气管线温度在 130 ℃以上。原设计考虑增设风机进行提压后送锅炉，经设计院核算后，认为现在系统压力足够提供动力。实际投用后燃烧炉前系统压力维持在 40~50 kPa，满足生产要求。

尾气送锅炉流程简单，操作方便，在 10 月投用后，各项运行数据正常，减轻了硫回收装置的环保压力，同时相比较原溶剂吸收工艺，尾气送锅炉每年可节约运行成本 300 余万元。

总结

目前国内硫回收工艺主要为克劳斯工艺和湿法制酸工艺，克劳斯工艺在多年的运行中存在不少弊端，但由于投资相对较小，产品易于存储和销售，仍有广泛应用。针对运行中的异常工况及时分析原因和处理，提高装置的运行周期。同时对目前主流的尾气处理工艺分析优劣，提供改造参考意见，经过一系列改造，目前系统长周期稳定运行，各项指标稳定，产品质量优等品，产量稳定，同时年节约辅料 300 余万元，为公司创造了可观效益。