

# 硫回收装置烟气排放超标原因分析及对策

景年冬 陆军 吴世全 匡立全

(中国石油锦西石化分公司, 辽宁葫芦岛, 125001)

**摘要** 结合锦西石化分公司重油催化车间硫回收装置的运行现状和存在的问题, 分析烟气  $\text{SO}_2$  排放超标的原因, 采取应对措施, 为同类装置的平稳运行和尾气达标提供借鉴。

**关键词** 制硫 尾气  $\text{SO}_2$  吸收

中图分类号: X823 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0121-03

## 1 工艺概况

中国石油锦西石化分公司重油催化车间 5 000 t/a(设计值)硫回收装置(简称锦西重催硫回收装置), 采用山东三维石化工程股份有限公司开发的“SSR”工艺技术, 其特点是利用装置自身热源作为制硫转化器和加氢反应器热源, 用外供氢作氢源。克劳斯尾气混合掺入氢后, 被加热到 280~300 °C, 在催化剂的作用下, 尾气中携带的单质硫、二氧化硫及有机硫进行加氢反应, 被转化成硫化氢, 经过胺液吸收后送到胺液再生部分; 脱除硫化氢的尾气焚烧后经烟囱排放, 胺液再生产生的酸性气送回制硫装置。

## 2 存在的问题及原因分析

锦西重催硫回收装置投产以来, 运行平稳, 烟气中  $\text{SO}_2$  排放达到国家环保要求 ( $\leq 960 \text{ mg/m}^3$ )。但是, 2010年出现了超标现象, 通过查找原因, 采取措施, 解决了排放超标问题。

### 2.1 操作参数

(1)风气比是常规克劳斯装置重要的工艺参数。采用过程气  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  在线比值仪使  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  的体积比为 2:1 来及时调节燃烧炉配风量是制硫操作的关键。配风调节不当, 加氢反应器内大量未来得及加氢还原的  $\text{SO}_2$  和元素硫被携带到尾气吸收部分, 造成尾气系统堵塞, 尾气排放不达标。

(2)温度。最重要的是热反应炉温度、各反应器温升。锦西重催硫回收装置酸性气  $\text{H}_2\text{S}$  体积分数仅 40%~55%, 热反应炉炉膛温度最高为

970 °C, 对总硫回收率有较大影响。

(3)原料酸性气质量。由于上游污水汽提、脱硫装置操作波动, 酸性气带烃、带氨, 烃类在高温和缺氧的燃烧炉内易裂解, 生成炭黑, 使催化剂微孔堵塞, 造成催化剂活性下降。此外, 烃类燃烧生成的  $\text{CO}_2$  还能和硫蒸汽反应生成  $\text{COS}$  和  $\text{CS}_2$ , 影响总硫回收率。胺液再生的酸性气占总酸性气的 1/3 浓度约 20%, 其中含有 75% 以上的  $\text{CO}_2$ , 不仅影响炉膛温度,  $\text{CO}_2$  的存在会大大降低硫转化率, 增加系统负荷, 影响尾气质量。

### 2.2 尾气加氢系统

尾气加氢系统采用的是外供氢气源, 入口温度控制在 280~300 °C, 通过尾气焚烧炉出口气体换热器实现。外供氢气流量不稳定, 会影响加氢还原效果, 影响尾气排放质量。锦西重催硫回收装置自 2008 年 4 月运行至 2010 年 6 月, 加氢催化剂一直未更换, 催化剂床层温升从 25 °C 降至 2 °C, 说明加氢还原反应效果不理想, 应该更换加氢催化剂。

### 2.3 胺液再生系统

富液再生效果不好, 贫液中  $\text{H}_2\text{S}$  含量高, 影响尾气排放质量。为了减小  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  等酸性腐蚀, 用注入氨水来调节急冷水 pH 值。由于装置 pH 值在线分析仪失灵, 注氨水量无法及时调节, 多余的氨被携带到胺液再生系统, 在解析塔顶出

收稿日期: 2011-03-21; 修回日期: 2011-04-18

作者简介: 景年冬(1976-), 男, 汉族, 吉林长春人, 助理工程师。1996年毕业于广东石油学校石油炼制专业, 从事污水处理及硫磺回收方面的工作。电话: 0429-2176047。

口冷却器、控制阀处形成铵盐结晶,造成系统堵塞,操作波动,影响尾气吸收效果。

### 2.4 设备问题

#### (1)贫富液换热器内漏

贫富液换热器由于受到  $R_2NH - CO_2 - H_2S - H_2O$  腐蚀造成内漏,富液窜入贫液系统,严重影响尾气吸收效果。2010年6月,对2台贫富液换热器中的贫液液采样分析结果显示,贫液  $H_2S$  含量 1.82 g/L(正常值小于 1.2 g/L),怀疑贫富液换热器内漏,造成贫液不贫,影响尾气吸收效果。

#### (2)气体换热器内漏

加氢反应器入口过程气是通过尾气焚烧炉后的气体换热器利用装置自身余热加热,通过三通阀调节温度,既能满足工艺要求又节能。该气体换热器内漏较难判断,从操作上看,加氢反应器入口温度调节灵活,无法确定是否内漏,只能根据烟气  $SO_2$  含量判断是否有内漏。未经过加氢还原的过程气直接从漏点排放至烟囱,将会造成烟气  $SO_2$  含量超标。

## 3 采取的措施

### 3.1 优化操作条件

(1)及时调节配风,保证炉膛温度和转化器的温升。由于酸性气量波动,  $H_2S/SO_2$  在线比值仪数值经常变化,一定要及时调节配风,注意观察加氢反应器床层温度变化。配风过大,转化器床

层温度高;配风过小,床层温度低。既要保证加氢反应器有足够的温升,又不能使反应器超温烧坏催化剂。

#### (2)提高酸性气浓度,保证酸性气质量。

污水、脱硫装置酸性气量波动大、带烃对制硫操作影响较大,所以要平稳上游装置操作,加强岗位之间的联系,及时调节操作,减小酸性气流量波动和带烃对制硫操作的影响。从2010年7月检修后,锦西重催硫回收装置逐步更换选择性好的 CT8-5 配方胺液,系统内胺液更换了 1/4 再生酸性气  $H_2S$  浓度由 17.4% 升高到 20.5%, 预计全部更换完毕后浓度将会大大提升。

### 3.2 更换催化剂,提高加氢还原效果

有机硫水解催化剂对提高总硫回收率有重要影响,特别是对燃烧炉温度低于 1000 °C 的装置,燃烧炉内生成的 COS 和  $CS_2$  的量较多,此类催化剂的应用尤为重要。

2010年7月锦西重催硫回收装置更换了催化剂,克劳斯反应催化剂由活性氧化铝型催化剂更换为钛基型 (PSR-31 TD<sub>2</sub>) 抗硫酸盐化中毒催化剂,加氢催化剂更换为 PSR-51 Co-Mo/ $Al_2O_3$  催化剂。从更换催化剂前后操作参数的对比来看,两个转化器床层和加氢反应器床层温升都有明显提高,尾气  $SO_2$  含量也有明显的下降,说明更换催化剂的效果明显。

### 3.3 检修设备

表 1 2008—2010年主要工艺数据对比

日期	热反应器 炉温	一级转化器 床层温升	二级转化器 床层温升	加氢反应器 床层温升	烟气 $SO_2$ 含量 / ( $mg \cdot m^{-3}$ )
2008-04-21	915	52	85	25	850
2009-04-20	920	40	35	12	940
2010-05-20	940	45	15	4	960
2010-06-15	920	45	20	2	8000
2010-08-20 <sup>1</sup>	900	55	40	20	450
2010-08-23 <sup>2</sup>	915	55	38	22	500

注:装置检修后数据。

表 2 检修前后酸性气组成及贫胺液质量分析

项目	日期	硫化氢	甲烷	二氧化碳	空气	丙烷+丙烯	乙烯+乙烷
入炉酸性气组成	2010-08-20 <sup>1</sup>	49.6	0	49.7	0.6	0	0+0.1
	2010-06-15 <sup>2</sup>	53.8	0	45.2	0.9	0.1	0
胺再生酸性气组成	2010-08-20 <sup>1</sup>	22.7	0	74.2	3.1	0	0
	2010-06-15 <sup>2</sup>	17.5	0	79.2	3.3	0	0
贫胺液	2010-08-20 <sup>1</sup>	$H_2S$ 含量 1.12 g/L	贫胺液 (v) 22.32%	循环量 28 t/h			
	2010-06-15 <sup>2</sup>	$H_2S$ 含量 1.82 g/L	贫胺液 (v) 24.30%	循环量 28 t/h			

注:1) 装置检修后数据; 2) 装置检修前数据。

锦西重催硫回收装置于 2010年7月全面检修,更换新型催化剂和助剂型新胺液,贫富液换热

器堵漏。检查发现加氢反应器入口气体换热器内漏,堵了六根管,改造了胺液储罐水封系统流程,保证了胺液与空气隔绝,避免胺液氧化变质,提高尾气吸收效率;胺液过滤器由原以色列过滤器改为车间自主研发的白钢网过滤器,操作简便,效果

明显,解决了胺液损失量大的问题。8月初检修完毕,恢复生产。表 1、表 2、表 3 给出了检修前后主要操作条件和分析数据。从装置运行状况和分析结果可以看出,操作平稳,烟气  $\text{SO}_2$  排放达标,说明采取的一系列措施取得了成功。

表 3 加氢反应器及急冷塔气体组成

体积分数, %

项目	日期	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_2$	$\text{COS}$	$\text{H}_2$
加氢反应器入口气组成	2010-08-20 <sup>1)</sup>	1.72	0	0	6.47
	2010-06-15 <sup>2)</sup>	1.56	0	0	8
加氢反应器出口气组成	2010-08-20 <sup>1)</sup>	2.6	0	0	5.61
	2010-06-15 <sup>2)</sup>	2.28	0	0	6.2
尾气急冷塔出口气组成	2010-08-20 <sup>1)</sup>	1.79	0	0	7.79
	2010-06-15 <sup>2)</sup>	2.08	0	0	8.03

注: 1) 装置检修后数据; 2) 装置检修前数据。

从装置运行结果来看,虽然部分工艺操作条件还不理想,比如酸性气流量波动较大、酸性气  $\text{H}_2\text{S}$  浓度低(50%左右)、炉温达不到 1 000 °C、pH 在线分析仪还未更换,这些因素都影响着硫回收

尾气排放浓度,但只要精心操作,及时调节工艺参数,选用适合本装置的性能好的催化剂、选择性好的脱硫剂,保证装置平稳运行,实现硫回收尾气  $\text{SO}_2$  排放达标是完全可以实现的。

## REASONS AND COUNTERMEASURES FOR EXCESSIVE $\text{SO}_2$ EMISSIONS

Jing Niandong, Lu Jun, Wu Shiquan, Kuang Lijuan

(Jinxi Petrochemical Branch Co., CNPC, Huludao, Liaoning, 125001)

**Abstract** This paper discussed the operating status and problems related to a sulfur recovering system in the heavy oil catalytic processing unit of Jinxi Petrochemical Branch Co., CNPC, analyzed the reasons for excessive  $\text{SO}_2$  emissions and provided some countermeasures as the reference for those similar systems' smooth operation and qualified exhaust gas emissions.

**Key words** sulfur recovering exhaust gas  $\text{SO}_2$ , absorption

(上接第 120 页)

**Abstract** Problems of the absorption-stabilization system of ARGG unit in Daqing Refining & Petrochemical Branch Co., CNPC were introduced, as well as the technical revamping and optimization. Operation results showed that in the dry gas after revamping the volumetric content of propylene decreased from 2.52% to 0.92%, and the volumetric content of  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_3^+$  decreased from 5.25% to 1.32%.

**Key words** absorption stabilization dry gas propylene