

提高硫磺回收装置硫转化率的措施

王治红 周 榆 (西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要: 为降低工业发展给环境带来的不良影响, 有关部门在治理方案上进行了调整, 由以往先污染后治理的传统模式转变为发展治理同时进行的新模式。目前政府提出了多项治理措施, 推动实现绿色经济和工业的全面发展。其中提高硫磺回收标准能够有效改善环境质量, 并对环境污染起到预防作用。本文分析了硫磺回收工艺技术, 探讨硫转化率的影响因素以及提升方法。

关键词: 硫磺回收; 转化率; 影响因素

随着我国环保工作的不断深入, 硫磺回收装置建设得越来越多, 这种装置的主要作用是处理炼油厂或高含硫气井产生的酸性气体, 但因为我国此项技术不够发达, 导致装置技术水平无法达到预期标准。为保证硫磺回收装置的运行效果, 应优化硫磺回收装置的操作方式, 提高硫转化率, 使其达到相应的环保标准。

1 硫磺回收工艺和尾气处理工艺

1.1 硫磺回收工艺

硫磺回收装置包含两个部分, 分别是双脱单元和硫磺单元。根据某厂应用这种装置的具体操作来看, 其将硫的回收率设置在 93~95% 之间, 每天要回收的硫大约为 600t, 计划每年运行时间达到 8000h, 将操作弹性设置在 50~130%^[1]。

双脱单元需要接收各种酸性气, 并在分液罐中将酸性气分离, 这样可以有效防止双脱单元携带的酸性气凝液进入反应炉的燃烧器中, 影响克劳斯单元正常运行。在通过空气进入燃烧器前需要将属于烃类的物质完全氧化, 并且要保证在装置的尾气中 SO_2 和 H_2S 之间的比例为 1:4。经过热燃加热生成的大量高温气体直接进入余热回收锅炉中, 锅炉会对过程气进行冷却反应。待冷却后的气体统一输送到一级硫的冷凝器中, 经二次冷却后凝结释放出液态硫, 在冷却过程中会出现 0.4MPa 的低压饱和蒸气, 液态氧化硫自行进入一级氧化硫的密封管内, 然后再流入液态脱硫池中。经过一级硫冷凝器释放出来过程气先要通过进料加热器的处理, 在处理过程中需要受到 3.5MPa 级别的中压蒸汽加热再进入一级转化器内, 反应器中的过程气一般会与催化剂氧化铝充分进行反应, 直到一级转化保持平衡后才停止反应, 反应器的过程中所产生的硫要在进入二级反应硫冷凝器中完成冷凝的操作, 硫在经过二级硫封闭导管后就可以进入液硫池中。过程气二级催化反应过程和一级相同, 过程气进入二级进料加热器经过加热后再输送到二级反应转化器, 反应期间过程气催化剂充分接触从而进行催化。催化反应后的尾气直接输送至末端的液硫冷凝器中, 剩余的尾气会输送到尾气净化处理单元。

1.2 尾气处理工艺

尾气处理单元通常应用加氢还原处理尾气中的 SO_2 、 S_x 和 H_2S 。然后由专用胺液来吸收处理塔中的 H_2S , 富胺液在再生过程中会生成酸性气体, 这些酸性气体会再次返回硫磺回收单元内, 由胺液吸收塔完成二次处理。这种工艺技术能将硫回收率达到 99.8%, 经过净化的排放气能够达到环保标准。

经过硫回收单元处理剩余尾气还需要返回燃烧炉中, 要将含氢燃料加入燃烧炉中, 让尾气和还原性烟气充分混合, 等温度升到足够高时再开始进行加氢反应。尾气在经过加氢反应要经过出口的冷却器冷却后再进入急冷塔, 急冷塔对尾气进行二次冷却处理然后将尾气输送至吸收塔内, 尾气中所含的 H_2S 会被吸收塔内贫液彻底净化吸收, 在吸收塔的净化下尾气中 H_2S 含量能够低于 250ppm, 二氧化碳的含量可以控制在 10%, 这些气体需要在焚烧炉进行充分燃烧, 转变为二氧化硫气体, 最终被排放到大气中。

2 硫转化率的影响因素及提升方法

2.1 酸性气体进料组成部分

2.1.1 酸性气中烃含量的影响

富胺液再生塔在再生的过程中会产生少量的烃, 这导致酸性气体中含有少量的烃。因为酸性气体中所含硫化氢的含量超过 50%, 所以在硫磺回收装置运行的过程中采用部分燃烧的方法进行配风反应, 即反应炉燃烧器进行的空气燃烧操作可以与酸性气中的烃进行氧化, 部分硫化氢在反应下转变为二氧化硫, 生成的二氧化硫还会继续与未反应的硫化氢进行反应, 这样就可以达到上文提出的尾气中 H_2S 和 SO_2 之间的比例为 4:1。如果酸性气中含有较多的烃类, 配风不能达到相应标准, 让烃类无法充分反应, 导致液硫中存在碳物质^[2]。因此, 工作人员在操作过程应完善富胺液操作过程, 尽量排出烃类物质, 这样可以有效降低再生塔内的烃类物质, 将其浓度控制在 2% 以内。

2.1.2 酸性气中二氧化碳含量的影响

原料气中含有的硫化氢和二氧化碳气体会被醇胺溶液吸收, 然后再生成为硫化氢和二氧化碳气体。酸性气中的二氧化碳不会在炉内进行任何反应, 因为二氧化碳是一种惰性气体, 会降低反应炉的温度, 进而影响其他气体的正常反应。由此可见, 酸性气中二氧化碳的含量越少, 硫的转化率会越高。

2.1.3 酸性气中有机硫含量影响

酸性气中还存在少量的有机硫, 这种物质不会参与炉内反应, 但反应炉内的硫化氢会与二氧化碳进行副反应生成有机硫。酸性气中的有机硫含量越少, 硫转化率会越高。

2.1.4 酸性气中水分含量影响

酸性气中还含有少量的水分, 因为水分会使反应炉的温度降低, 会影响炉内反应的顺利进行, 所以需要尽可能降低酸性气中的含水量。首先需要加强再生塔顶部酸性气空冷器的作用, 让酸性气达到较低的温度, 将其中的水分进行冷凝。然后, 要对酸性气分液罐进行 (下转第 187 页)

频率特性,如图2所示,曲线1、2、3分别对应负载质量为200kg、800kg、1400kg时的多余力频率特性。由图可知负载质量越大,多余力越大,和链接刚度K相似,在低频段,负载质量对多余力影响较小。通过分析负载质量对多余力的影响,因此,在保证系统稳定性的前提下应尽量减小负载质量。

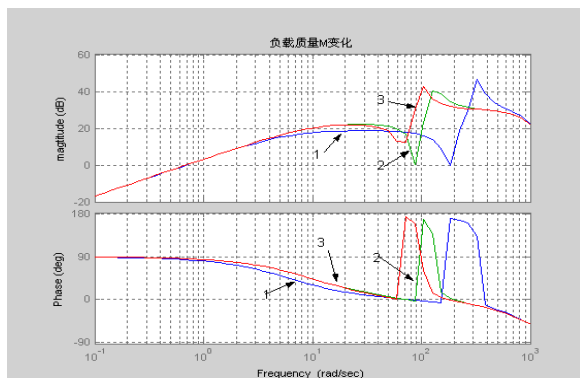


图2 不同负载质量时多余力频率特性

3.3 加载系统伺服阀频率对多余力的影响

由多余力产生机理的分析知,加载伺服阀响应滞后是导致系统在启动和换向时产生多余力的一个环节,那么

采用高频响加载伺服阀是不是可以减小在舵机系统启动和换向瞬间的多余力呢?现在我们讨论正常工作过程中加载阀的响应频率对多余力的影响。改变加载阀的频率分别为50Hz、250Hz、500Hz。图中在低频段三种频响时多余力的频率特性几乎重合,可知高频响的加载阀对除去启动和换向瞬间状态以外多余力减小作用并不明显。如果不另外采取专门措施抑制多余力,而单纯依靠加载系统的力闭环和提高加载伺服阀的响应频率是不能减小多余力的,原因在于,多余力具有明显的微分特性和相位超前特性,多余力的产生总是先于加载阀动作的。

参考文献:

- [1] 崔阳华. 电动舵机加载仿真控制方法研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- [2] 高俊霞, 华清, 焦宗夏. 电液加载系统中的多余力及各种补偿方法的比较 [J]. 液压气动与密封, 2003, 10(5): 1-5.

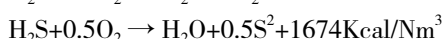
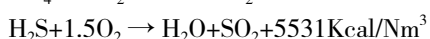
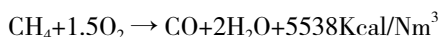
作者简介:

王明奎 (1981-), 男, 民族: 汉, 籍贯: 河南省林州市, 学历: 硕士研究生, 毕业时间: 2009.07, 毕业学校: 太原理工大学, 毕业专业: 机械电子工程, 职称: 机械工程师, 研究方向: 机械 / 机电。

(上接第185页)分液,这样可以减少酸性气中的含水量。酸性气中水分的含量越少,硫转化率越高。

2.2 反应炉内酸性气配风造成的影响

让酸性气和空气按照一定比例混合后输送进反应炉中, H_2S 与空气中氧气燃烧不够充分,主要目的是将克劳斯尾气中的硫化氢能最大程度转换为硫单质。基于此对酸性气进行配风,提高硫的转化率。酸性气在炉内的主要反应为:



2.3 反应器内催化剂的影响

硫化氢和二氧化硫气体直接进入一二级化学反应器中进行化学反应后,可以直接生成硫蒸汽,该反应过程是凭借氧化铝催化作用完成的,并且这种催化剂起到了决定性作用,因此在进行工业生产时我们需要注意保证反应器内部催化剂处于活跃状态。首先我们需要对反应器床层温度进行合理控制,防止其因为床层温度过高从而加快催化剂的老化速度,因此要控制一级和二级的床层温度不能高于 380°C [3]。其次,硫磺单元在停止工作前要对反应器内部的催化剂进行吹硫和钝化操作,这样可以保证催化剂在低温环境下不会被液态硫附着,产生失活现象。最后,在停工阶段需要对反应器的催化剂做好采样工作,可以更换少量催化剂,确保催化剂在反应过程中的活性。

2.4 尾气吸收塔吸收效果影响

尾气经过脱硫加氢反应后要先完成急冷降温的过程再传送进吸收塔中,尾气吸收塔内可以通过应用醇胺来吸收尾气中含有的酸性气体,富胺液可以在尾气吸收环节循环

使用,经醇胺吸收的尾气最后会传送至焚烧炉中,可以结合焚烧工艺处理尾气,让其氧化成二氧化硫排入进大气中。

2.4.1 贫胺液和尾气进入吸收塔的温度控制

贫胺液进入吸收塔中之后要先进行放热反应,而处于低温状态更有益于尾气吸收,低温直接提升硫化氢和二氧化碳的吸收效果,但如果反应温度明显过低时就会直接改变贫胺液的理化性质,让其溶液粘度变大,使其流动性明显降低,并且还可能会对机械泵结构造成一定的损害因此,想要有效控制尾气在吸收塔内的温度,需要保证进塔前后的温度差为 3°C 。

2.4.2 控制贫胺液入塔的流量和位置

贫胺液与硫化气会进行发热反应,通常情况下贫胺液的流量较大,对尾气中的硫化氢的吸收效果更好。但尾气吸收搭板共有十三层,胺液可以同三个位置进入塔中,为保证将胺液和尾气接触得足够充分,可以将胺液在十三层的位置入塔,这样可以明显提高硫的转化率。

3 总结

综上所述,通过综合分析可知,我们不仅需要准确掌握酸性气中影响硫温度转化的影响因素,确保再生塔能够保持良好的再生效果,还要密切关注当前反应器内温床层内部的温度波动,以此判断当前反应器内部催化剂的活性状况。此外,还要加强胺液对塔内硫化氢的吸收能力,降低二氧化硫的排放量,进而实现硫磺回收装置中硫的高效转化。

参考文献:

- [1] 张磊, 张玉显, 卓英奎. 硫磺回收装置尾气达标排放的优化措施 [J]. 化工技术与开发, 2021, 50(Z1): 59-61.