

工艺·设备

炭黑生产尾气排放控制解决方案

VERA-CASTAÑEDA Ernesto

(伊莱森清洁技术-孟莫克公司,美国 密苏里州圣路易斯 MO63017)

摘要:介绍炭黑生产尾气排放控制解决方案。与现行传统湿法脱硫工艺相比,孟莫克提浓/转化解决方案(孟莫克速收®技术系统与接触法制硫酸工艺)不仅可以实现炭黑生产尾气中二氧化硫(SO_2)排放体积分数减至 10×10^{-6} 以下和为炭黑企业带来更具经济效益的副产物,而且显著减少硫酸盐废液的二次排放,同时可灵活应对未来可能因原料油变化而导致尾气中 SO_2 含量增大的情况。

关键词:炭黑;尾气;排放;二氧化硫;提浓/转化技术;速收工艺;副产物;解决方案

中图分类号:TQ330.38⁺1;X783.3

文章编号:1000-890X(2022)10-0776-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0776

当前,世界各国和地区纷纷致力于减少对环境与健康产生不利影响的污染物排放,尤其关注颗粒物、二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)的排放^[1-6]。炭黑生产已经被许多国家和地区列为需要解决烟卤尾气排放问题的行业^[7-10]。由于炭黑生产采用煤、天然气和石油的衍生物作为原料,因此尾气中必然含有 SO_2 ^[11-15]。同时,基于工艺温度,反应炉中还会形成 NO_x 。为了控制多氧化硫(SO_x)和 NO_x 的排放,许多炭黑企业已在生产过程中增加了低硫燃料器、低氮燃烧器和热回收系统。由于炭黑生产装置的规模与尾气排放量直接挂钩,因此随着近年来炭黑行业整合以及新的大型装置建成投产,直接导致了尾气排放量骤增。随着各国环保法规日趋严格,炭黑生产企业需要考虑新的、更具成效的尾气排放控制方案,以进一步减少尾气排放,保护环境。

本文介绍炭黑生产尾气排放控制解决方案,重点介绍脱除 SO_2 的孟莫克提浓/转化技术。

1 现行的尾气排放控制解决方案

现行的炭黑生产尾气排放控制解决方案通常包括1个用于滤除颗粒物的袋式除尘器(见图1)和一系列的操作单元(见图2)以脱除尾气中的各种组分,包括用静电除尘器脱除细小颗粒物,焚烧炉燃烧一氧化碳(CO)、碳氢化合物和硫化氢(H_2S)之类的硫化物,选择性催化还原法(SCR)脱除 NO_x ,湿法洗涤脱除 SO_2 。这种湿法脱硫工艺中, SO_2 与苛性钠(氢氧化钠)、石灰(氧化钙)或石灰石(碳酸钙)等碱反应,然后利用空气氧化,形成相应的硫酸盐,并产生二次废液即硫酸盐废液,其必须从生产现场清除。副产物硫酸盐可作为石膏出售或交由垃圾填埋厂处置;硫酸盐废液在世界很多地区正成为日益凸显的问题,根据硫酸盐废液的组分,可能还需要另行处置其中某些危废物质。因此,在选择湿法脱硫工艺作为炭黑尾气的 SO_2 解决方案时,必须全盘考虑装置的整个使用期间内累计投入的脱硫剂、运输、填埋处置的总成本。

作者简介: VERA-CASTAÑEDA Ernesto,男,美国人,伊莱森清洁技术-孟克斯公司高级技术研究员/酸业务研发经理,博士,主要从事酸相关的研发工作,创造了孟莫克速收® SO_2 再生洗涤系统、孟克斯®(MAX3™)硫酸生产系统等。

E-mail: WINNIE.WANG@dupont.com

引用本文: VERA-CASTAÑEDA Ernesto. 炭黑生产尾气排放控制解决方案[J]. 橡胶工业,2022,69(10):776-779.

Citation: VERA-CASTAÑEDA Ernesto. Solution scheme of exhaust emission control in carbon black production[J]. China Rubber Industry, 2022,69(10):776-779.

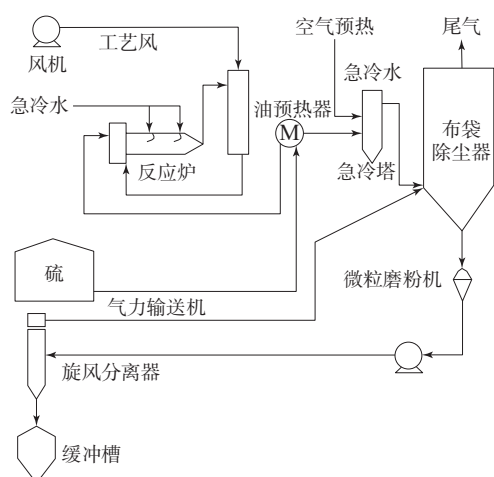
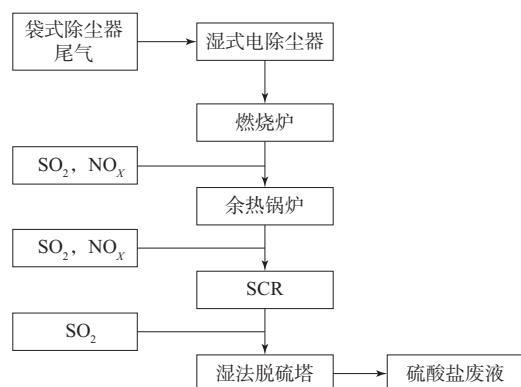


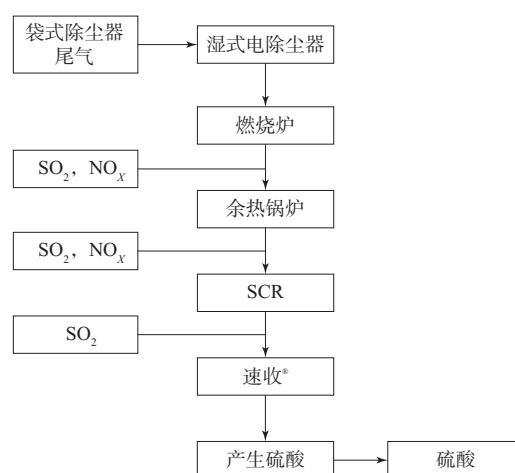
图1 炉法炭黑工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of furnace carbon black technological process

图2 采用湿法脱硫技术作为SO₂脱除的
尾气排放控制流程示意Fig. 2 Schematic diagram of exhaust emission control process using wet desulfurization technology as SO₂ removing

2 孟莫克提浓/转化解决方案

伊莱森清洁技术公司(原杜邦清洁技术)提供了一种孟莫克提浓/转化解决方案作为炭黑尾气处理中湿法脱硫工艺的替代方案(图3),其最终副产物为可对外销售的质量分数为0.985的浓硫酸。该工艺将孟莫克速收®技术系统与接触法制硫酸工艺相结合。孟莫克速收®系统采用了一种环保安全的吸收溶剂,能够将进料气体中体积分数为 $300 \times 10^{-6} \sim 0.5$ 的SO₂脱除,将尾气中SO₂的体积分数减至 20×10^{-6} 以下,如果需要达到更小的SO₂排放值,则可以酌量增加汽提蒸汽,使SO₂的体积分数减至 10×10^{-6} 以下。虽然这项结合了接触法制硫酸工艺的技术比湿法脱硫技术的初始投资高,

图3 采用孟莫克提浓/转化解决方案作为SO₂
脱除的尾气排放控制流程示意Fig. 3 Schematic diagram of exhaust emission control process using Mengmoke concentration/conversion solution scheme as SO₂ removing

但它显著减少了硫酸盐废液的二次排放。此外,鉴于在进入转化段之前气流中的SO₂已经过提浓,孟莫克提浓/转化方案仅需尺寸较小的设备即可。因此,相较于炭黑行业中其他现行技术的制硫酸设备而言,孟莫克提浓/转化方案制硫酸设备所需投资更低。

2.1 原料灵活性

孟莫克提浓/转化方案的优势之一是可以机动灵活地应对采用高硫原料油进行炭黑生产的工况,轻松应对采用燃料油生产炭黑产生的尾气中SO₂含量增大的问题,不仅提高了硫酸产量,变废为宝,而且在无需额外成本支出的情况下给炭黑生产企业带来更多的收益。相比之下,传统的湿法脱硫工艺在面对尾气中SO₂含量增大的情况时,只能徒增脱硫剂用量和处置成本。

虽然高浓度(质量分数为0.985)硫酸在全球大部分地区是一种有价值的商品,但在某些市场可能需要SO₂其他衍生产品。孟莫克提浓/转换方案也可以生产SO₂其他衍生产品,如发烟硫酸或高纯度SO₂气体等,让炭黑生产企业可以根据市场需求来量身定制生产线和产品。

2.2 工艺流程有效性

孟莫克提浓/转化方案采用操作简便的孟莫克速收®技术系统对炭黑生产尾气中的SO₂进行提浓,然后将其转化为可销售的高浓度硫酸产品,

见图4。该方案可以概述为:炭黑生产尾气进入孟莫克速收®系统的吸收塔,由溶剂吸收SO₂,产生清洁的尾气排放气流(SO₂体积分数小于 20×10^{-6})。

清洁的气体从吸收塔顶部排出,而富溶剂则被泵送至汽提塔以脱除SO₂,脱除SO₂后的清洁溶剂被送回到吸收塔的顶部。

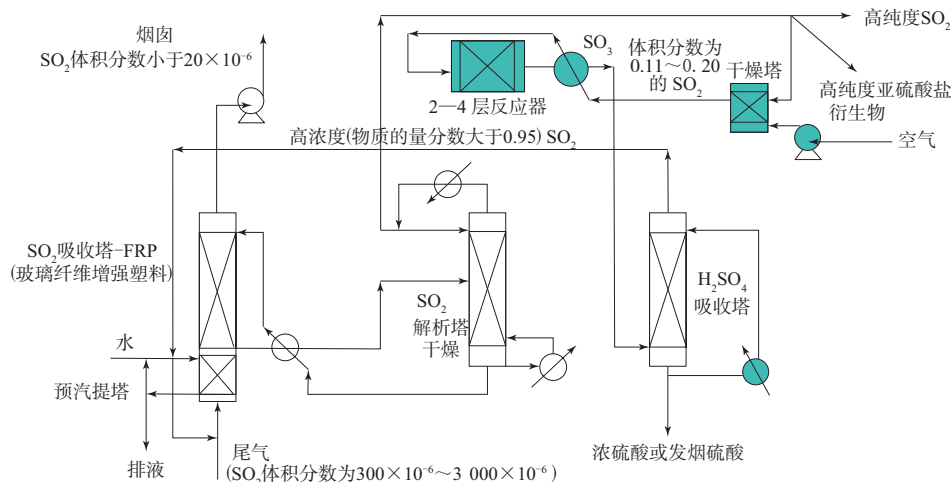


图4 孟莫克提浓/转化解决方案用于炭黑尾气SO₂脱除处理

Fig. 4 Mengmoke concentration/conversion solution scheme for treatment of SO₂ removing of carbon black exhaust

提浓后的SO₂气流(SO₂物质的量分数大于0.95)从汽提塔出来,经孟莫克制酸工艺进行转化。该转化工段的第1步是提浓的气体进入1个吸收塔,在塔内用空气进行稀释并干燥,随后流经催化反应器,将SO₂转化为三氧化硫(SO₃)。反应器内采用专门设计的孟莫克®催化剂。在该平衡反应中,各反应层之间的富余热量可被回收。为了工艺控制,所回收的热量被重新分配。提浓的SO₃被送入另一个吸收塔,在塔内SO₃被循环酸吸收形成所需浓度的硫酸产品。从第2个吸收塔出来的尾气被送回速收®系统进一步处理,速收®系统排出的少量废液是硫酸钠水溶液,可送至界区,也可提纯以生产更高品级的钠盐。

基于设备经济性的考量,这种提浓/转化工艺最适合大型炭黑生产装置。除孟莫克提浓/转化方案外,伊莱森清洁技术公司还精专于处理提浓/转化工艺上游的气体净化设备或工艺(湿式电除尘器、焚烧炉、余热锅炉和SCR)。炭黑生产企业可能已采用其他形式的净化或尾气排放工艺,或之前采用的工艺现正面临升级改造,本方案可作为备选方案,从严解决法规中关于颗粒物、NO_x的达标排放问题,并提高热回收效率。在新建装置中,

孟莫克气体净化工艺可作为连续的、一体化的处理工艺纳入定制化设计中。

3 结语

炭黑工业有一系列的尾气排放控制解决方案以控制排放气体中的污染物。炭黑生产企业可根据其特定操作条件、原料和所需副产物来定制尾气排放控制优选方案,即在统筹考量方案的初始投资和装置全周期内脱硫剂、运输、填埋处置的总成本,以及硫酸等副产物销售带来的经济效益,定制最优的方案。与现行炭黑生产尾气传统湿法脱硫工艺相比,孟莫克提浓/转化解决方案不仅可以实现SO₂排放体积分数减至 10×10^{-6} 以下和为炭黑企业带来更具经济效益的副产物,而且显著减少硫酸盐废液的二次排放,同时可灵活应对未来可能因原料油变化而导致尾气中SO₂含量增大的情况。

参考文献:

- [1] 胡梦婷. 环境规制对二氧化硫排放的门槛效应[J]. 国土与自然资源研究, 2022(3): 58-60.

HU M T. Threshold effect of environmental regulations on sulfur

- dioxide emissions[J]. Territory & Natural Resources Study, 2022 (3): 58–60.
- [2] BERNARD J T, GAVIN M, KHALAF L, et al. Environmental kuznets curve: Tipping points, uncertainty and weak identification[J]. Environmental & Resource Economics, 2015, 60 (2): 285–315.
- [3] SINN H W. Public policies against global warming: A supply side approach[J]. International Tax & Public Finance, 2008, 15 (4): 360–394.
- [4] 《Sulphur》编辑部. 二氧化硫排放法规[J]. 茆卫兵, 译. 硫酸工业, 2013 (1): 38–40.
Editorial Department of *Sulphur*. Regulation of sulphur dioxide emission[J]. Translator MAO W B. Sulphuric Acid Industry, 2013 (1): 38–40.
- [5] 宋彬, 李金金, 龙晓达. 天然气净化厂尾气SO₂排放治理工艺探讨[J]. 天然气工业, 2017, 37 (1): 137–144.
SONG B, LI J J, LONG X D. Treatment of tail gas SO₂ emitted from natural gas purification plants[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37 (1): 137–144.
- [6] 胡晓茜. 用烟气脱硫吸收塔脱除硫回收排放尾气中SO₂的探究[J]. 当代化工研究, 2020 (5): 104–105.
HU X Q. Research on removing sulfur and recovering SO₂ from exhaust gas with flue gas desulfurization absorption tower[J]. Modern Chemical Research, 2020 (5): 104–105.
- [7] 李志华, 赵宪冰, 胡立皓, 等. 在气力输送弯管中炭黑的输送特性分析[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (10): 769–773.
LI Z H, ZHAO X B, HU L H, et al. Analysis of transportation characteristics of carbon black in pneumatic conveying elbow[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (10): 769–773.
- [8] 李良良, 王敏, 燕增峰. 炭黑生产过程中的节能降耗分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41 (19): 33–34.
LI L L, WANG M, YAN Z F. Analysis of energy saving and consumption reduction in carbon black production[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2021, 41 (19): 33–34.
- [9] 赵磊华, 王志华, 王虎, 等. 节能减排技术在炭黑生产中的应用探究[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36 (8): 120–122.
ZHAO L H, WANG Z H, WANG H, et al. Application of energy saving and emission reduction technology in carbon black production[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36 (8): 120–122.
- [10] 詹威全. 克劳斯工艺尾气治理采用干式超净工艺实现低碳和超低排放的应用研究[J]. 广西节能, 2021 (4): 52–54.
ZHAN W Q. Application research of Claus process tail gas treatment using dry ultra clean process to realize low carbon and ultra-low emission[J]. Guangxi Jieneng, 2021 (4): 52–54.
- [11] 卜令坤, 辛德旺, 常素萍, 等. 硫回收过程气中H₂S和SO₂分析方法研究[J]. 科技创新导报, 2021, 18 (25): 80–82.
BU L K, XIN D W, CHANG S P, et al. Study on analysis method of H₂S and SO₂ in sulfur recovery process gas[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2021, 18 (25): 80–82.
- [12] 高明, 陶迅, 丁路, 等. 不同气流床气化工艺炭黑的氧化反应特性[J]. 燃料化学学报, 2022, 50 (1): 28–35.
GAO M, TAO X, DING L, et al. Oxidation characteristics of soot in different entrained flow gasification processes[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50 (1): 28–35.
- [13] 巩明鑫, 王翠苹, 李勇鹏, 等. 基于Aspen Plus的煤焦油化学链热解反应模拟研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2018, 33 (1): 69–74.
GONG M X, WANG C P, LI Y P, et al. Simulation of chemical looping pyrolysis reaction of coal tar based on Aspen Plus[J]. Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition), 2018, 33 (1): 69–74.
- [14] 宋超. 炭黑生产用高温空气预热器模拟分析与设计[D]. 济南: 山东科技大学, 2017.
- [15] 岳丹松. 万吨级炭黑生产线控制系统的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2005.

收稿日期: 2022-05-13

Solution Scheme of Exhaust Emission Control in Carbon Black Production

VERA-CASTAÑEDA Ernesto

(Elescent Clean Technologies-MECS Inc., St. Louis MO63017, the USA)

Abstract: This paper introduces the solution scheme of exhaust emission control in carbon black production. Compared with the current traditional wet desulfurization process, the Mengmoke concentration/conversion solution scheme could not only reduce the emission volume fraction of sulfur dioxide (SO₂) from carbon black production exhaust to below 10×10^{-6} and bring more economic benefits by-production to carbon black enterprises, but also significantly reduce the secondary discharge of sulfate waste liquid, at the same time it could flexibly deal with the increase of SO₂ content in the exhaust due to the change of feed oil in the future.

Key words: carbon black; exhaust; emission; sulfur dioxide; concentration/conversion technology; quick collection process; by products; solution scheme