

BYSR硫黄回收工艺 在促进剂M酸性废气处理中的应用

邢维宝¹, 于海山¹, 李兵兵¹, 洪学斌¹, 吴刚²

[1. 宝月(天津)环保工程有限公司, 天津 300270; 2. 石油和化工联合会质量安全环保部, 北京 100723]

摘要: 介绍BYSR硫黄回收工艺的技术特点、工艺流程及其在促进剂M酸性废气处理中的应用。结果表明: BYSR硫黄回收工艺的二级克劳斯工艺, 总硫回收率为95.0%~97.0%, 二级克劳斯工艺+低温克劳斯工艺, 总硫回收率为99.0%~99.5%; 尾气中二氧化硫排放量达到国标要求; 回收硫黄的纯度不小于99.90%; 装置的工艺适应性和针对性更高, 操作弹性大, 有助于降低促进剂生产企业的投资和运营成本。

关键词: BYSR硫黄回收工艺; 克劳斯工艺; 促进剂M; 酸性废气; 硫黄; 硫化氢; 二氧化硫

随着我国经济快速发展, 工业污染与生态环境的矛盾已成为迫切需要解决的重大战略问题。促进剂M是我国产量最大的促进剂品种, 同时它也是众多次磺酰胺类促进剂的母体, 但是其生产造成严重环境污染, 这已经成为我国橡胶助剂行业清洁化生产的最大瓶颈及需重点攻克的难题。

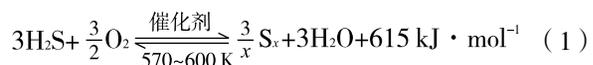
在促进剂M生产过程中不仅会产生大量废水和废渣, 还会产生剧毒的硫化氢酸性气体, 而且废气成分非常复杂且排放量波动较大, 采用简单碱液吸收处理无法从根本上解决问题, 因此克劳斯硫黄回收装置在促进剂M废气治理中的应用应运而生。

本工作介绍BYSR硫黄回收工艺的技术特点、工艺流程及其在促进剂M酸性废气处理中的应用。

1 传统克劳斯工艺

1.1 技术原理

1883年英国化学家克劳斯开发了硫化氢氧化制硫的方法, 反应原理如下。

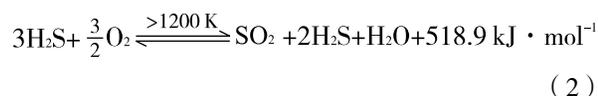


上式称为克劳斯反应。该反应放热量大, 因此很难维持合适的温度, 只能借助于限制处理量来获得80%~90%的转化率。

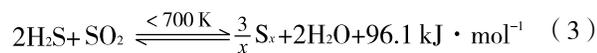
20世纪30年代, 德国法本公司开发出改良克劳

斯工艺, 硫化氢的部分氧化分2个阶段完成, 同时忽略了烃类和其他可燃性气体的反应。

第1阶段是1/3硫化氢氧化为二氧化硫的自由火焰氧化反应(高温放热反应或燃烧反应), 如式(2)所示。



第2阶段是余下的2/3硫化氢在催化剂作用下与反应炉中生成的二氧化硫反应(中等放热的催化反应), 如式(3)所示。



反应(2)进行的程度取决于配风比, 反应(3)进行的程度取决于温度、压力以及硫化氢和二氧化硫物质的量之比。

1.2 存在问题

克劳斯炉作为回收硫黄的通用设备已在石油、天然气、煤化工和冶金等领域广泛应用, 但是近年才开始在促进剂行业中应用, 从国内部分助剂企业实践情况看存在不完全匹配的问题。分析原因, 一是与其他行业产品相比, 促进剂M生产过程中产生的酸性气体组分复杂, 工艺技术和生产规模有所不同, 因此在其他行业使用的克劳斯炉直接套用到促

进剂M生产中,可能导致设备“大马拉小车”等问题,而且一次性投资大和运行费用高等也令一般中小型促进剂企业难以承受。二是部分促进剂企业为了减小投资而选用价格较低、工艺简陋、回收效率低的普通克劳斯炉,硫黄回收效果差,而且由于设备制造企业不了解促进剂M相对较复杂的工艺,安装及售后服务不到位,装置运转出现很多问题。

针对以上问题,宝月(天津)环保工程有限公司在传统克劳斯硫黄回收工艺的基础上,专门开发了特别适用于促进剂M酸性废气回收处理的克劳斯反应器及硫黄回收工艺——BYSR硫黄回收工艺,具有独立知识产权,目前已经获得国内外10多项专利授权。

2 BYSR硫黄回收工艺

2.1 技术特点

即使在设备及操作条件良好的情况下,硫黄回收装置的硫回收率最高也只能达到97%,尾气中仍有1%的硫化物即相当于原料中3%~4%的硫以二氧化硫的形态排入大气。硫回收率不能进一步提高的原因如下。(1)化学平衡的限制:克劳斯反应是可逆反应,反应时总是有硫蒸汽及水蒸气存在,致使硫不可能100%转化,而且燃烧炉中副反应生成的有机硫如二氧化硫和羰基硫(COS)等也不可能全部水解。

(2)反应温度的限制:从热力学分析,反应温度越低,平衡转化率越高,但反应温度受硫露点温度限制,通常比硫蒸汽露点温度高30℃,限制了平衡转化率的提高。此外,尾气中的硫雾也不可能完全被捕集和回收。

BYSR硫黄回收工艺从热力学角度降低反应温度,同时提高有机硫的水解率,从而提高装置的总硫回收率。二级BYSR硫黄回收工艺总硫回收率可达95%~97%,三级BYSR硫黄回收工艺总硫回收率可达98.5%~99.5%。BYSR硫黄回收工艺的技术核心是公司研发的新型恒温克劳斯反应器和二氧化钛基催化剂。新型恒温克劳斯反应器能有效地将反应温度控制在接近露点温度,二氧化钛基催化剂有机硫的水解率不低于95%。

新型恒温克劳斯反应器的主体设备更加紧凑,工艺适应性和针对性更高,操作弹性大,并形成了促进剂领域专用产品,有助于降低促进剂M生产企业的投资和运营成本。

2.2 工艺流程

BYSR硫黄回收工艺采用二级克劳斯工艺或/和低温克劳斯工艺,由二级克劳斯工艺或/和低温克劳斯、焚烧工艺单元组成。BYSR硫黄回收工艺流程示意如图1所示。

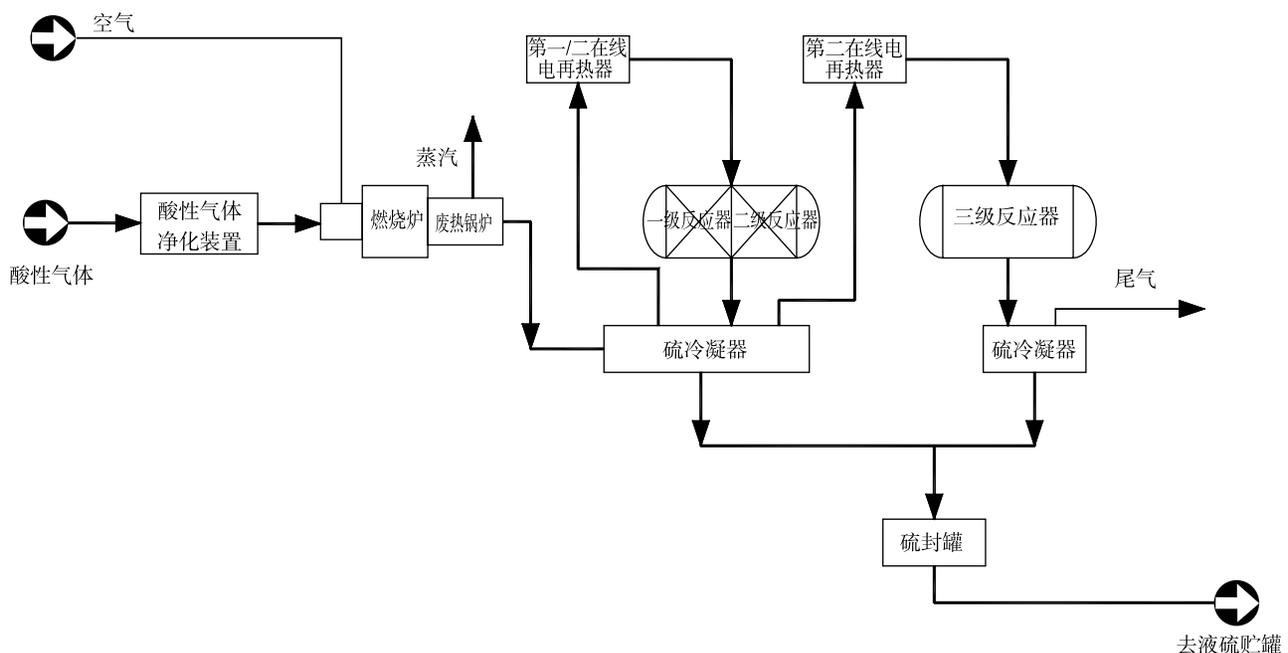


图1 BYSR硫黄回收工艺流程示意

2.2.1 克劳斯硫回收单元

生产中排放的酸性气体先经过酸性气体净化装置,除去气体中夹带的液沫和部分有机杂质。自酸性气体净化装置顶部出来的酸性气体与空气鼓风机送入的适量空气在主烧嘴内混合进行燃烧反应,然后在主燃烧室内进一步反应,生成的过程气经废热锅炉换热后,进行一级硫冷凝器冷凝,其中的硫蒸汽被冷凝、捕集分离。从第一硫冷凝器出来的过程气经过第一在线电加热器加热到合适的温度后,进入一级克劳斯反应器,在催化剂的作用下发生克劳斯反应,过程气出反应器后进入第二硫冷凝器冷凝,其中的硫蒸汽被冷凝、捕集分离。从第二硫冷凝器出来的过程气进入第二在线电加热器,加热至合适的温度后进入二级克劳斯反应器,在催化剂作用下发生克劳斯反应,过程气出反应器后进入第三硫冷凝器冷凝,其中的硫蒸汽被冷凝、捕集分离。从第三硫冷凝器出来的过程气进入低温克劳斯反应器。

2.2.2 低温克劳斯硫回收单元

从克劳斯硫回收单元出来的尾气进入到第三在线电加热器加热到合适的温度后,进入恒温克劳斯反应器,在催化剂的作用下进行克劳斯反应和有机硫水解反应,从反应器出来的过程气进入第四硫冷凝器,其中的硫蒸汽被冷凝、捕集分离。从第四硫冷凝器出来的过程气进入尾气净化单元。

2.2.3 尾气焚烧单元

从低温克劳斯硫回收单元出来的尾气及来自液硫池的抽空气进入焚烧炉焚烧。焚烧后的高温烟气经蒸汽过热器取热产生过热蒸汽,再经焚烧炉废热

锅炉取热产生3.5 MPa蒸汽,冷却后的烟气由烟囱高空排放。

2.2.4 相关参数

产品级数,二级克劳斯工艺+低温克劳斯工艺;尾气处理量,400~10000 m³·h⁻¹;设计压力,0.04~0.3 MPa;设计温度,≤350 ℃;操作弹性,50%~120%;尾气中硫化氢含量,≥1%;装置总硫回收率:二级克劳斯工艺,95.0%~97.0%,二级克劳斯工艺+低温克劳斯工艺,98.5%~99.5%。

3 BYSR硫黄回收工艺的应用实例

自2009年以来,BYSR硫黄回收工艺已成功用于促进剂、煤制甲醇、合成氨等多个领域。目前在廊坊天龙化工厂、河北华迩化工公司等30多家企业投入使用,废气处理量达400~8000 m³·h⁻¹,装置运行状况良好。

目前正在运转的部分BYSR硫黄回收装置的工况数据如表1所示。

某促进剂企业BYSR硫黄回收装置排放的尾气检测结果如表2所示,回收硫黄质量检测结果如表3所示。

从表2和3可以看出:BYSR硫黄回收工艺为二级克劳斯工艺+低温克劳斯工艺,其总硫回收率为99.0%~99.5%,在促进剂M行业中应用的BYSR硫黄回收工艺二级克劳斯工艺,其总硫回收率为95.0%~97.0%,均达到国内同类装置先进水平;尾气中二氧化硫排放量达到GB 16297《大气污染物综合排放标准》的要求;BYSR硫黄回收装置回收硫黄的纯度不小于99.90%,达到GB/T 2449中一级品的规格。

表1 部分BYSR硫黄回收装置的工况数据

企业	克劳斯反应级数	反应器形式	设计处理量/(m ³ ·h ⁻¹)	酸性气体中硫化氢体积分数/%	总硫回收率/%	产品
廊坊天龙化工厂	2	常规	800	96.5	96.5~97.0	促进剂
鹤壁华夏助剂公司	2	常规	400	97.9	94.3~95.0	促进剂
鹤壁恒瑞橡胶材料公司	2	常规	800	83.4	94.5~95.5	促进剂
河北华迩化工公司	2	常规+恒温	1000	96.7	99.1~99.5	促进剂
陕西神木化工有限公司	3	恒温	7500	3.8	94.5~96.1	煤制甲醇
大同煤矿集团有限公司	3	常规+恒温	8000	35.0	99.1~99.5	煤制甲醇

表2 BYSR硫黄回收工艺处理后尾气检测结果

样品编号	抽检时间	硫化氢含量 ¹⁾ /%	二氧化硫含量 ¹⁾ /%	COS含量 ¹⁾ /%	氮气含量 ¹⁾ /%
1	2012年8月28日	0.03	0.02	0.01	77.71
2	2012年10月17日	0.02	0.04	-	78.51

注: 1) 体积分数。

表3 BYSR工艺装置回收硫黄的质量检测结果

样品编号	采样时间	纯度/%	硫黄酸度/%	灰分含量/%	有机物含量/%	砷含量/%	铁含量/%	机械杂质含量/%	水分含量/%
1	2012年8月28日	99.91	0.00100	0.011	0.078	0.000034	0.0013	-	0.05
2	2012年10月17日	99.90	0.00091	0.012	0.087	0.000038	0.0014	-	0.05
指标		≥99.5	≤0.005	≤0.10	≤0.30	≤0.01	≤0.005		≤2.0

4 结语

目前我国橡胶助剂行业正在践行循环经济、绿色经济、低碳经济的发展理念, 不断推进橡胶助剂清洁化生产进程。遵循科技创新, 将多年环保治理

技术与促进剂生产专业技术相结合开发的BYSR硫黄回收工艺已做到无缝对接促进剂M生产工艺, 并从装备设计制造、工程安装建设和售后服务水平等多方面入手, 提高促进剂废气硫黄回收效率, 降低企业投资和运行成本, 为橡胶助剂行业清洁生产作出贡献。

Application of BYSR Sulfur Recovery Process in the Acidic Waste Gas Treatment of Accelerator M Production

Xing Weibao¹, Yu Haishan¹, Li Bingbing¹, Hong Xuebin¹, Wu Gang²

[1. Baoyue (Tianjin) Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Tianjin 300270, China;

2. Department of Quality, Safety and Environmental Protection, CPCIA, Beijing 100723, China]

Abstract: In this paper, the technical characteristics and process flow of BYSR sulfur recovery process are introduced, and the application in the acidic waste gas treatment of accelerator M production is presented. The total sulfur recovery of the enhanced Claus process based on BYSR is 95.0%~97.0%. The total sulfur recovery of the enhanced Claus process plus low temperature reactor is 99.0%~99.5%. The sulfur dioxide content in tail gas meets the requirement of the national standard. The purity of recovered sulfur reaches 99.90%. The process has good adaptability and flexibility, which can reduce the investment and operating costs of accelerator producers.

Keywords: BYSR sulfur recovery process; Claus process; accelerator M; acid waste gas; sulfur; hydrogen sulfide; sulfur dioxide

欢迎在《橡胶科技》上刊登广告