

低温甲醇洗在二甲基二硫醚尾气回收工艺中的应用

李修兵

贵州兴发化工有限公司 贵州 黔南布依苗族自治州 550500

摘要: 二甲基二硫醚尾气硫组分复杂、异味大、挥发性强、酸碱性不同,工况波动导致尾气量波动,常规脱硫工艺回收率低,还容易产生二次污染。针对这些问题,引入低温甲醇洗,把预处理、低温吸收、富液再生等全套流程优化了一遍,精准调节关键参数,优化变更核心设备。实际运行下来,尾气中硫组分综合回收率超过95%,尾气排放远低于行业标准,硫资源实现了闭环循环回收利用,环保和经济效益都兼顾到了,适合工业化稳定运行。

关键词: 低温甲醇洗;二甲基二硫醚;尾气回收工艺;应用

引言: 二甲基二硫醚生产尾气里有无机硫、有机硫和各种杂质,成分复杂,工况波动大。传统脱硫工艺兼顾不了多种硫的回收,回收率低,二次污染多,运行不太稳,拖了企业绿色生产的后腿。针对这些毛病,我们研究了低温甲醇洗工艺在尾气回收中的适配原理和应用方案,把工艺参数和设备配置进行调整和变更。该工艺的工业化应用也可以作为同类含硫尾气的高效资源化处理的思路。

1 二甲基二硫醚尾气特性与低温甲醇洗工艺适配原理

1.1 二甲基二硫醚生产尾气组分与物性特征

(1) 尾气核心组分: 二甲基二硫醚生产尾气成分比较复杂,主要含硫污染物有硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醚,还带着微量烷烃、烯烃等烃类杂质,以及氮气、二氧化碳等惰性气体,算是无机硫和有机硫、酸性和中性共存的复合型含硫尾气。(2) 尾气波动特性及工艺影响: 生产时尾气温度、压力、流量、组分浓度会周期性波动。装置负荷变化后含硫组分浓度就跟着起伏;温度波动了气体分子活性也会变;压力波动了就影响气液传质平衡,导致常规脱硫工艺吸收不稳、回收率下降,对工艺的适应性和稳定性要求比较高。(3) 杂质干扰机制: 尾气里的烃类杂质会附着在吸收介质表面,挡住含硫组分传质;二氧化碳这类酸性惰性气体容易跟含硫组分抢吸附位点,增加溶剂负担。时间长了,系统里的杂质越积越多,溶解粘度增大,脱硫回收效率被拉低,还会带来设备腐蚀、溶剂老化等问题。

1.2 低温甲醇洗核心工艺原理

(1) 选择性吸收机理: 低温高压下,甲醇是极性溶剂,依据相似相溶原理,对硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醚等含硫组分吸收效率高、选择性好,对氮气、二氧化碳等惰性气体吸收很少,能把含硫组分和惰性气体初步分开。(2) 溶剂再生原理: 吸收完硫组分的富甲醇溶

液,先经过多级闪蒸把溶解的惰性气体放出来,再通过气提把轻组分杂质置换掉,最后用热再生彻底脱除含硫富集组分,把甲醇净化干净,溶剂甲醇获得再生,实现溶剂循环再用^[1]。(3) 核心技术优势: 该工艺能同时把脱硫、脱烃、脱酸性杂质一起实现,能把低浓度的有机硫和无机硫高效富集起来,溶剂选择性强、损耗低,适合复杂工况,脱硫净化度和组分回收率等都远远优于常规工艺。

1.3 低温甲醇洗与尾气回收工艺的适配性分析

(1) 复杂组分适配优势: 尾气里有有机硫、无机硫、烃类、酸性气体,成分复杂。低温甲醇洗能精准吸收含硫组分,避开惰性气体和杂质的干扰,解决了常规工艺无法同时回收多种硫组分的问题。(2) 有机硫回收适配性: 低温环境下,甲醇对硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醚这些难脱除的有机硫溶解度大大提升,补上了常规工艺回收有机硫效率低的短板,让各类硫组分都能高效回收。(3) 连续生产适配性: 工艺配套的闪蒸、气提、热再生循环体系成熟稳定,溶剂可以连续再生、循环使用,低温甲醇洗系统连续接收二甲基二硫醚装置排放的尾气,保证尾气回收工艺长期稳定、低成本运行。

2 低温甲醇洗在二甲基二硫醚尾气回收中的具体工艺应用方案

2.1 整体工艺流程设计与改造应用

(1) 尾气预处理单元是整个回收工艺的前道保障,主要配制除尘过滤器、板式降温器、稳压缓冲罐等设备。生产尾气先通过精密除尘装置,把粉尘、胶质这些固态杂质去掉,防止杂质进入后序塔器里堵填料、污染溶剂;再用低温冷却水降温到30~40℃,降低尾气分子活性,提高后面的吸收效率;最后经稳压罐缓冲进气压力,消除生产负荷波动带来的气压变化,保证后续工艺气液反应工况稳定。(2) 低温吸收单元是核心脱硫回收

单元,用高效填料吸收塔来适配尾气处理。工艺采用从上向下喷淋甲醇、从下向上尾气逆流接触的方式,通过精准控制喷淋分布器,让甲醇均匀布液,避免偏流、沟流。严格控制气液接触时间和接触面积,让甲醇充分吸收尾气里的硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醚等含硫组分,把含硫组分和惰性气体高效分开^[2]。(3)富液再生单元用多级闪蒸、氮气气提、热再生组合工艺。吸收了硫组分的富甲醇溶液先进入低压闪蒸罐,把溶解的氮气、二氧化碳等惰性轻组分释放掉;再送到气提塔,用高纯氮气逆向气提,置换掉残留的轻质杂质和弱吸附硫组分;最后进热再生塔,通过逐步升温把富集的硫组分彻底脱除,实现甲醇溶剂深度净化再生,循环利用。(4)产品富集与尾气排放单元配上专门的分离、提纯和排放设施。再生工段解析出的高浓度含硫混合气,经过冷凝、提纯、富集后,得到高纯度含硫原料气,回用到二甲基二硫醚、合成生产工序,用于生产二甲基二硫醚产品;吸收净化后的洁净尾气,经在线监测达标后高空排放。整套单元实现了资源回收和尾气达标排放双重目标。

2.2 关键工艺参数的工业化应用调控

(1)温度是影响吸收效率的核心指标。工业化最佳吸收温度控制在 $-35\sim-25^{\circ}\text{C}$ 。该温度区间能最大程度提高甲醇对有机硫和无机硫的溶解度,综合回收率可以达到95%以上。温度高了,溶剂吸附能力会明显下降,有机硫容易超标;温度低了,制冷能耗又大。所以要严格控制最佳吸收温度,平衡好回收效率和能耗。

(2)压力参数分段匹配调控。吸收工段操作压力稳定在 $0.25\sim0.35\text{MPa}$,高压环境能强化气液传质,提高硫组分吸附效率;一级、二级闪蒸压力逐级递减,分别控制在 0.15MPa 和 0.08MPa ,保证惰性气体分步解析;再生工段维持微负压工况,降低硫组分脱除能耗。各工段压力精准联动^[3]。(3)液气比根据工况调节。工业最优液气比控制在 $8\sim12\text{L}/\text{m}^3$ 。根据尾气进气量和含硫浓度,实时微调甲醇喷淋量。尾气负荷高、含硫浓度高的时候就加大喷淋量,低负荷时适当减量。这样既能保证充分吸收,又不会造成甲醇浪费和能耗过高。(4)再生和气提参数要精细化控制。热再生塔底温度稳定在 $85\sim90^{\circ}\text{C}$,保证富甲醇完全再生,没有硫组分残留。氮气气提的气量根据富液负载动态调整,控制在工艺总气量的5%~8%。这样既能高效置换杂质,又能避免氮气过量导致溶剂挥发损耗,适合连续化生产。

2.3 核心设备的适配应用与优化改造

(1)低温吸收塔用高效规整填料代替传统散堆鲍尔环填料,比表面积大、阻力小、传质效率高。同时把塔

内布液和集液结构优化了一下,增设多级液体分布器和防偏流装置,解决了尾气组分复杂造成的气液接触不均问题,大大提升复杂含硫尾气的吸收处理效果。(2)闪蒸罐和再生塔采用分级配置,设两级闪蒸罐梯度脱除轻组分杂质,配上高低压组合再生塔,实现硫组分精准富集和溶剂分级再生。分级配置能有效区分惰性杂质和有效硫组分,减少有效硫资源随尾气逃逸,提高了产品富集纯度和资源回收率。(3)对低温换热、溶剂循环设备做了节能适配改造,更换高效板式换热器,冷热介质换热效率提高了,制冷系统能耗就降低了。优化溶剂循环泵的变频调控系统,根据生产负荷自动调节输送流量,减少设备空载能耗,整套溶剂循环系统更高效、更节能、运行也就更稳定。

2.4 工艺系统防腐与稳定运行应用保障

(1)含硫介质腐蚀性强,设备管道要做防腐处理。塔器、储罐内壁刷特种防腐涂层,关键管道用不锈钢材质,能抵抗硫化氢、有机酸等介质的电化学腐蚀和化学腐蚀,延长设备寿命,防止腐蚀泄漏。(2)建立甲醇溶剂专项运维体系,配上精密过滤和脱杂装置,定期清理溶剂里累积的胶质、杂质,避免溶剂降解失效。通过密闭循环工艺减少甲醇挥发损耗,同时定期检测溶剂纯度和活性,及时补加新鲜溶剂,保证溶剂吸收性能稳定。

(3)建立杂质累积防控机制,通过定期排污、在线过滤、工段冲洗等方式,不让粉尘、重质杂质在系统里积下来。建立工况实时巡检和参数溯源机制,及时排查压力、温度、流量波动问题,避免塔器堵塞、工况波动等故障,保证装置长周期、高负荷稳定运行^[4]。

3 低温甲醇洗在二甲基二硫醚尾气回收工艺应用效果与综合效益分析

3.1 资源回收效果分析

(1)现场实测数据表明,低温甲醇洗工艺对二甲基二硫醚尾气中的含硫组分回收效果极佳。硫化氢回收率达到98.2%以上,甲硫醇、二甲基硫醚等有机硫回收率稳定在95.5%~96.8%。尾气中大部分有效含硫组分能被精准捕集,只有微量低分子硫组分随尾气排出,硫资源整体回收利用率较高。(2)回收富集后的高浓度含硫混合气,经提纯处理后可以返回二甲基二硫醚合成系统当原料用。工业运行数据显示,回收硫组分纯度达到99%以上,原料适配性好,能直接参与硫化合成反应,没有对合成催化剂、产品纯度和生产工况造成负面影响,实现了硫资源的闭环循环利用。(3)跟传统碱洗、干法脱硫工艺比较,该套工艺的资源回收优势很明显。传统工艺硫资源综合回收率只有65%~75%,而且回收不了

有机硫,碱洗工艺产生的含硫盐溶液难以净化和利用;低温甲醇洗工艺的综合回收率提高了20%以上,彻底解决了传统工艺回收有机硫的盲区问题,原料利用率大幅提升。

3.2 环保排放效果分析

(1)经低温甲醇洗工艺处理后,尾气总硫排放浓度稳定控制在 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,远低于行业 $80\text{mg}/\text{m}^3$ 的环保标准,硫化氢、有机硫等特征污染物去除率达标率100%,长期稳定满足超低排放要求。(2)该工艺从源头削减了污染物,没有传统碱洗工艺那种高盐废液和脱硫废渣,次生固废减少了90%以上,废液排放量降低了85%,也避免了二次废气逃逸,彻底解决了传统脱硫工艺次生污染严重的老大难。(3)工艺投用后,厂区含硫废气无组织排放问题彻底解决,总硫排放总量削减了60%以上,环保指标优化不少,环保管控压力也小了,为企业稳定达标生产和绿色生产提供了核心保障。(4)由于无碱洗高盐、脱硫废渣等易堵塞设备管道的固废存在,系统全气液闭环运行,整个控制系统采用DCS自动化运行操作,保障了工艺指标的稳定控制,同时大大降低员工劳动强度,避免生产现场无组织排放和异味产生。

3.3 能耗与经济效益分析

(1)整套工艺能耗在可控范围内。运行中,单位尾气处理水电消耗约 $0.8\text{kWh}/\text{m}^3$,甲醇溶剂闭环循环,年损耗率只有1.2%,不用大量加药剂。整体能耗能满足中小型二甲基二硫醚装置的需求,能耗成本合理。(2)资源回收能带来不错的经济收益。装置一年回收硫资源大概120吨,能顶替外购原料,一年能节省原料采购成本80多万。同时不用频繁换脱硫药剂、处理固废,节省了耗材和危废处置成本,收益较稳定^[5]。(3)改造后,生产系统尾气积累污染的问题解决了。装置能24小时连续稳定运行,有效生产时长提升了1.5%;设备腐蚀、堵塞故障减少,一年运维成本降了15%。节能、稳产、降本,综合效益不错。

3.4 工艺应用现存问题与优化展望

(1)目前工业化应用还有些短板。低温制冷、溶剂再生工段能耗偏高,占了整体能耗的65%左右;尾气里的微量轻质有机杂质不易彻底除掉,残留控制在0.5%以内;高负荷生产时,能耗波动的问题也比较突出。(2)后面在参数精细化调控和设备改造上创新。把温度、压力、液气比按工段调得更细,匹配不同负荷的尾气工况;换上高效节能换热器、低阻力填料,降低制冷和循环系统的能耗,同时提高杂质分离精度,减少组分残留。(3)将来还可以引入智能化控制系统,搭建尾气组分和工艺参数的实时监测联动平台,做到负荷自适应调节、故障自动预警、溶剂状态智能运维,进一步提升自动化水平、节能效果和运行稳定性,推动尾气回收工艺往智能化方向升级。

结束语

低温甲醇洗工艺处理回收二甲基二硫醚生产的复杂含硫尾气,填补了传统工艺有机硫回收难和二次污染的短板,尾气排放达标,硫资源也能循环用,降本增效挺明显。现在还存在能耗偏高、微量杂质残留等问题,今后可以通过设备节能改造、参数调细、智能化升级等手段,进一步提升工艺稳定性与经济性,助力化工尾气绿色资源化应用和发展。

参考文献

- [1]余化,王照成.低温甲醇洗联合处理硫回收克劳斯尾气的应用[J].现代化工,2025,45(11):252-255.
- [2]陈强,赵刚,周明.低温甲醇洗新型高效塔板降低硫含量的应用[J].云南化工,2024,51(7):29-32.
- [3]吴洁.600kt/a甲醇装置低温甲醇洗工艺模拟研究及 CO_2 尾气CO回收方案探讨[J].中氮肥,2026,7(2):41-45.
- [4]杨胜.低温甲醇洗碳捕集改进与优化[J].化工进展,2022,41(11):501-506.
- [5]王学谦.低温甲醇洗工艺尾气脱硫及硫资源化的方法[J].化工环保,2023,43(2):189-194.