

硫回收装置排放尾气中二氧化硫浓度超标原因分析及改进措施

刘怀芹

淮安清江石油化工有限公司 江苏 淮安 223001

摘要: LO-CATH液相氧化脱硫技术是一种湿法氧化还原硫磺回收技术,具有硫化氢脱除率高、工艺简单、安全环保等特点,排放尾气满足国家环保要求。本文针对该技术在清江石化硫磺回收装置应用过程中出现排放尾气中二氧化硫超标的原因进行深层次的分析,并提出了相应的改进措施。目前该装置运行平稳,各项指标都达到设计要求,尾气排放合格。

关键词: LO-CATH脱硫技术;二氧化硫;超标;原因分析;改进措施

LO-CATH液相氧化脱硫技术^[1-3]是一种湿法氧化还原硫磺回收技术,具有硫化氢脱除率高、工艺简单、安全环保等特点,排放尾气满足国家环保要求。淮安清江石油化工有限公司(以下简称“清江石化”)2000吨/年硫磺回收装置采用LO-CATH液相氧化脱硫工艺,吸收部分和氧化部分都在一个氧化再生反应器中进行,形成循环反应器,该硫磺回收装置于2016年5月建成投产。经过近几年的运行调整,硫磺回收装置基本能解决酸气尾气硫化氢的治理,环保排放达标,但是,近日来硫磺回收装置排放尾气中二氧化硫含量超标,经过现场紧急排查原因,初步判断是脱硫液中硫磺沉降困难,漂浮在溶液表面,净化气夹带细小漂浮的硫磺粉末至焚烧炉,从而导致尾气中二氧化硫超标。针对上述涉及到生产、安全环保等多方面问题,已经采取了相应的改进措施。目前硫回收装置运行平稳定,各项指标都达到设计要求,

尾气排放合格。

1 硫磺回收装置排放尾气中二氧化硫超标原因分析

从上述情况分析来看,造成硫磺回收装置排放尾气中二氧化硫浓度超标的表现原因主要是脱硫液中硫磺漂浮在表面,净化气夹带漂浮的硫磺至焚烧炉,从而导致尾气中二氧化硫超标。针对循环液中硫磺漂浮的深层次原因逐一分析如下:

(1)循环液的性质。从这次脱硫液分析结果可以看出,循环液的外观是正常的,呈棕黑色,硫磺颗粒基本上是絮状的,粒径较大(如下图1-1),硫膏颜色和成品硫磺颜色也是正常,总铁浓度基本上是在正常范围内(400-1000mg/L),净化气中硫化氢基本上检测不出来,总硫浓度大约在10-20mg/L,这说明循环液的脱硫效果非常好,硫化氢基本上都转化成硫磺颗粒了。



图1-1 脱硫液和硫膏外观

然而,脱硫液中硫磺沉降效果要差些,有部分硫磺漂浮在表面,于是采用“封瓶实验”判断表面活性剂的

添加量是否足够。通过“封瓶实验”可以看出,添加少量表面活性剂301的循环液中硫磺颗粒基本上都能沉降下

来,没有添加表面活性剂301的循环液只有一部分沉降下来,仍然有一部分漂浮在脱硫液的表面。这说明适当增加表面活性剂301能促进硫磺的下沉,在正常使用过程需要根据循环液中硫磺是否上浮来调整表面活性剂301的添加量。

(2) 脱硫液的比重和总固含量逐渐上升导致硫磺沉降困难。LO-CAT硫磺回收装置采用内外筒结构,并且络合铁催化剂是低铁浓度,富液中存在部分HS-在上升过程中与外部空气相接触,不可避免地会产生副盐硫代硫酸盐,硫代硫酸盐会空气氧化过程或者熔硫过程中缓慢转化成硫酸盐^[4-5],脱硫液中盐含量(硫代硫酸盐和硫酸盐)不断上升,比重越来越大,溶液粘度逐渐增加,硫磺颗粒难以快速沉降,部分硫磺颗粒漂浮在表面,净化气夹带部分硫磺颗粒至焚烧炉导致焚烧后尾气中二氧化硫含量超标。

从近段时间的分析结果来看,脱硫液的比重、副盐(硫代硫酸盐和硫酸盐)含量以及总固含量明显上升,

主要原因是受废液处理装置所限,需要处理大量原来储存的脱硫废液,脱硫装置外排废液减少,由原来每天外排5-10方脱硫液减少至1-2方/天,脱硫液的比重和总固含量上升较快,粘度逐渐增加,硫磺颗粒难以沉降下来,漂浮在脱硫液表面,随净化气一起进入焚烧炉从而导致尾气中二氧化硫含量超标。循环液按照1:1的比例加除盐水后,硫磺颗粒能够快速沉降下来,硫磺沉降速率远远高于循环液原液中硫磺的沉降速率。这说明降低脱硫液的比重后能使硫磺快速沉降下来。因此,硫磺难以沉降的主要原因是脱硫液的比重高,粘度大导致硫磺沉降困难,建议硫回收装置每天外排5方脱硫液,降低脱硫液的比重和粘度。

(3) 原料气中夹带少量烃类杂质会引起硫磺沉降困难,漂浮在脱硫液表面。正常情况下,循环溶液中含有碳氢化合物或者其他油状物,则需要增加表面活性剂的用量。下图1-2是脱硫液中夹带少量油状物



图1-2 脱硫液表面夹带少量油状物

从这次脱硫液表面漂浮少量油状物以及硫磺上浮的现象可以看出,造成硫回收装置排放尾气中二氧化硫超标的主要原因是原料气带少量油进入系统,长期积聚使脱硫液中硫磺上浮,为了使硫磺能够下沉便于过滤,于是加大表面活性剂301的添加量,由于表面活性剂301具有亲水和亲油性,在吹扫空气和液体不断循环的作用下,使油与脱硫液发生部分乳化现象,301添加量增加不仅使硫磺能够溶于脱硫液中并沉降下来还会促进油与脱硫液进一步发生乳化现象,使脱硫液中油含量增加,形成一层油膜,反而影响硫磺颗粒的沉降。原料气长期带烃,导致系统油积聚是硫回收装置运行困难的根本原因。

(4) 循环液和硫磺浆中硫磺含量偏高,脱硫装置中累积的硫磺较多,导致硫磺沉降困难,漂浮在脱硫液表

面。下图1-3是循环液和硫磺浆中硫磺体积分数。



图1-3 循环液和硫磺浆中硫磺体积分数

从上图1-3可以看出,循环液和硫磺浆中硫磺含量都

比较高,脱硫液静止沉降4h小时后,循环液和硫磺浆中硫磺体积分数差不多是40-50%,硫磺含量太高,脱硫液较为浓稠,颗粒难以沉降。造成脱硫液中硫磺含量较高的主要原因是1)硫磺负荷增加。最近一段时间每个月的硫磺产量基本上在150吨以上,硫磺负荷有所增加;2)硫磺过滤装置和硫磺精制装置处理能力有所下降。由于含硫脱硫液的腐蚀性较高并且硫磺含量高,容易造成碳钢设备腐蚀较快以及堵塞硫磺过滤和精制设备,造成硫磺过滤和精制设备处理硫磺能力下降,如果不能及时将硫磺从反应器中分离出来就很容易导致硫磺漂浮在脱硫液表面。

(5)原料气中有机硫含量存在波动可能也会导致尾气中二氧化硫含量超标,需要定期检测净化气中硫化氢和总硫含量,确保总硫含量不会发生较大的波动。

2 改进措施

(1)增加硫磺回收装置废液排放量,确保脱硫液的比重控制在1.1左右。按照目前脱硫液比重的增加速率,经过初步核算,硫磺回收装置每天至少需要排放5方脱硫液去废液处理装置,才能保证脱硫液的比重控制在1.1左右,促进硫磺颗粒的快速沉降。

(2)积极配合硫磺回收装置的上游装置,尽可能地避免轻烃类或者油带入原料气中,对脱硫装置产生不利影响。如果上游装置过来的原料气中油含量比较高的情况下,建议增加“除油”装置。

(3)最大限度提升硫磺产出能力,尽可能做到“硫平衡”一原料气带进入的潜硫量与熔硫系统产出的硫磺产量保持一致,确保硫磺不会在脱硫装置中累积。如果循环液中硫磺含量偏高的话,可以开启2台带式过滤机同时工作,尽可能将硫磺分离出来。

(4)增加“封瓶实验”次数,根据封瓶实验结果及时调整表面活性剂GLT-301和消泡剂的添加量。

正常情况下,脱硫液中硫磺颗粒沉降困难,漂浮在表面是络合铁脱硫装置中时常会出现的一个问题,是多方面的因素导致的,不是单一因素影响所致。因此,只要在日常的运行中增加“封瓶实验”次数,时刻关注硫磺颗粒的性质,做到“早发现,早处理”,一定能确保装置的稳定运行。

3 硫磺回收装置改进后的运行情况

通过“封瓶实验”增加表面活性剂301的加量(每班额外增加10-15公斤硫磺沉降剂)、将反应器表面漂浮的硫磺通过现场液位计口直接引入带式过滤器过滤以及增加一部分除盐水降低脱硫液的比重等措施后,脱硫液中硫磺颗粒开始缓慢下沉,排放尾气中二氧化硫的浓度开

始缓慢下降,经过1-2周的调整后,硫回收装置基本上逐渐运行正常,各种添加剂的加量按照正常使用量添加,循环液中硫磺颗粒基本上能沉降,排放尾气中二氧化硫浓度大约在20-50mg/m³之间。表3-1是硫磺回收装置主要运行参数。

表3-1 硫磺回收装置主要运行参数

序号	项目	单位	设计范围	备注
1	循环液量	t/h	250-350	
2	温度	℃	48-50	
3	再生风量	m ³ /h	4000-4500	
4	pH值		8.0-9.0	
5	电位	mv	-50~-200mv	循环液
6	碱度	mol/L	0.2-0.4	
7	总铁	mg/L	400-1000	
8	硫代硫酸盐	g/L	<150	
9	硫酸盐	g/L	<100	
10	GLT-701	L/h	1.5	
11	GLT-601	L/h	10-12	
12	GLT-301	L/h	2~2.5	
13	GLT-401	L/h	按发泡情况添加	

4 结论

通过调整表面活性剂的添加量、加大带式过滤机的处理能力以及控制脱硫液比重等手段,硫磺回收装置产出的硫磺颗粒较大、呈粗絮状,沉降速率快、浆液分层清晰,未出现细小硫磺颗粒漂浮在溶液表面,净化气夹带硫磺粉末等现象。改进后的硫回收装置运行平稳,各项指标都达到设计要求,排放尾气满足国家安全环保要求。

参考文献

- [1]刘宏伟,徐西娥. LO-CAT硫磺回收技术在炼厂硫磺回收装置中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(04): 322—326.
- [2]董林堂. LO-CATII硫磺回收工艺在延安炼油厂的工业应用[D]. 西安:西北大学化工学院, 2012.
- [3]张伍,何金龙,常宏岗,等. 络合铁法液相氧化还原脱硫技术应用现状与前景分析[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(增刊1): 130-133.
- [4]黄瑞军,曹学良,李杰,等. LO-CAT II 硫磺回收装置吸收/氧化器堆积硫磺问题分析及对策[J]. 广州化工, 2017, 45(12): 154-156.
- [5]王会永,王会强. 硫磺回收装置尾气达标排放的影响因素分析及改造措施[J]. 炼油技术与工程, 2018, 48(2): 39-43.