

# 硫磺回收装置停工过程的安全问题探讨

林霄红

(中国石化镇海炼化股份有限公司, 宁波 315207)

**摘要:** 硫磺回收装置长期在高温高硫环境下运行, 容易腐蚀生成硫化亚铁(FeS)并在管线、设备死角和反应器内积聚。停工过程容易过氧导致 FeS 自燃, 造成设备和催化剂的损坏。在硫磺装置上广泛应用各种负载金属催化剂, 这些催化剂在停工过程中需要进行还原、热浸泡、烧碳再生、惰性气体吹扫、钝化处理, 这些处理过程都面临过氧导致催化剂床层飞温危险。针对这些影响硫磺装置安全停工的因素进行分析, 并提出防范措施。

**关键词:** 硫化亚铁; 自燃; 硫冷凝器; 催化剂; 停工处理; 安全

中图分类号: TQ086.3

文献标识码: A

## A discussion on safety problem of sulfur recovery unit during shutdown process

LIN Xiao-hong

(Zhenhai Refining & Chemical CO.Ltd, SINOPEC, Ningbo 315207, China)

**Abstract:** Ferrous sulfide(FeS) is formed as corrosion results in sulfur recovery units operated under the conditions of a long period of high temperature and high sulfur which deposit on pipelines, equipment and reactors. During shutdown process, super-oxygen causes FeS spontaneous combustion, doing harm to the equipment and catalyst. Catalysts with metal compound promoters are widely used in sulfur recovery units. These catalysts need to be disposed in such processes as stripping of sulfur, purging with inert gas, regeneration and passivation during shutdown process. The existence of any free oxygen can result in temperature runaways, and tends to destroy the catalyst and can cause other problems with equipment and controls. Factors which affect shutdown safety for sulfur recovery unit are discussed, and precautionary suggestions against accident are also given.

**Key words:** ferrous sulfide; spontaneous combustion; sulfur condenser; catalyst; shutdown process; safety

随着高硫油加工量的增多, 硫磺回收装置在炼油生产中的地位显得日益重要。且硫磺装置和上游装置属刚性联接, 硫磺装置一旦停车, 酸性气无出路, 将会导致上游装置降负荷或停车。因此硫磺装置运行过程的安全问题已得到充分认识, 装置联锁、在线监测仪表等安全措施齐全, 从而保证硫磺装置能安全稳定运行。然而, 硫磺装置停工过程中 FeS 自燃的危险性则没有引起足够重视, 比如 A 厂在停工过程中, 就发生因 FeS 自燃而烧坏 2 台硫冷凝器的事, B 厂在停工过程中则把硫磺装置的气-气换热器烧毁。随着硫磺装置的技术进步, 原来较为单一使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基催化剂的局面已有明显改观, 各种负载金属的催化剂不断增加, 这些催化剂在吹扫、钝化等处理过程对过程气中的氧含量提出了更高要

求。稍有不慎, 极容易导致催化剂床层飞温, 乃至烧坏催化剂或反应器。

硫磺回收装置长期在高温高硫环境中运行, S、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 特别容易形成高温硫化物。高于 240℃ 以上时, 随着温度升高, 活性硫化物和金属的反应加剧。硫蒸气从反应炉开始始终贯穿整个反应流程, 而且在高温环境中元素 S 比 H<sub>2</sub>S 的腐蚀更加剧烈, 到 430℃ 时, 腐蚀达到最高值。腐蚀产物主要为 FeS, 一部分随液态硫排入液硫池, 一部分在催化剂上以及设备和管道内的死角积聚。这些积存在设备和管道内的 FeS 在停工过程极易因过氧燃烧, 一旦失控, 就会损坏设备和催化剂。笔者针对这些影响硫磺装置安全停工的因素进行分析, 并提出防范措施。

## 1 FeS 自燃烧坏硫冷凝器的事故原因探讨及对策

### 1.1 硫冷凝器烧毁事故原因探讨

A 厂对硫磺回收装置停工吹扫过程中 FeS 自燃估计不足,认为进硫冷凝器的尾气温度在 200℃ 以下,不可能造成设备损坏。为了防止吹出的硫磺在冷凝器管束内凝固,使吹扫效果更好,便于在大修时及时进行试压、查漏,在 SO<sub>2</sub> 吹扫时就将硫冷凝器中液体排空。装置进入二氧化碳吹扫阶段,瓦斯流量计失灵,操作人员仍凭原有的经验配风,造成过程气中氧过剩,最终导致设备内残存的 FeS 自燃,进而引起积聚在管箱的硫磺燃烧。由于硫冷凝器里的液体已在 SO<sub>2</sub> 吹扫时排空,硫冷凝器失去了冷却功能,导致 2 台硫冷凝器烧坏。在硫磺装置停工吹扫时,特别是吹扫后期,为了赶净积硫,大都采取排空硫冷凝器的习惯做法,因此更需要警惕。

### 1.2 事故教训及对策措施

为了保证硫冷凝器的安全,硫冷凝器必须保持一定的液位,确保其冷却功能。为了确保吹扫效果,也可以在冷凝器底部接 1.0 MPa 蒸汽进行加热,提高壳体内水温。

目前硫磺装置的液硫管线和设备一般都采用坡度安装,基本上消除了液硫死角。但也存在考虑不周的情况,需进行整改。A 厂在硫冷凝器烧毁后,对各硫冷凝器的管箱进行整改,将积存硫磺的死角用浇注料浇平,并使其保持一定的坡度,使硫磺能顺利地流入硫封罐,杜绝硫磺在设备内积存。B 厂的气-气换热器烧毁,也与液硫在气-气换热器内积存有关。事故发生后,B 厂加强了对气-气换热器的排污,避免液硫积存。

完善仪表测量系统,保证测量系统的准确性和可靠性。可在反应炉后装氧化锆氧含量检测仪,及时检测系统中过程气中氧含量情况,正确掌握操作实际情况。在各冷凝器表面装测温仪,及时监控。在停工过程中用红外测温仪加强对各硫冷凝器的外表面温度检测,发现有异常升温时,要及时降风量,紧急状态下可启用反应炉吹扫蒸汽。

## 2 催化剂停工处理过程中的不安全因素及对策

硫磺装置停工过程中需要对催化剂进行还原、热浸泡、烧碳再生、惰性气体吹扫和钝化处理。这些处理过程都存在过氧的危险,因此要特别注意加强

监控,避免催化剂床层飞温而引起事故。

### 2.1 克劳斯反应器用催化剂

硫磺装置停工时,克劳斯反应器催化剂要经过热浸泡、惰性气体吹扫、催化剂钝化和冷却处理。一般 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂还原操作过程中,克劳斯反应器后 H<sub>2</sub>S 的体积分数为 2% ~ 3%,过程的危险性不大。但在 SO<sub>2</sub> 吹扫时,要调节配风,既要避免生成硫磺,又要注意保护催化剂。尤其是刚开始 SO<sub>2</sub> 吹扫时,催化剂床层里有大量的积硫,而且有 FeS 的存在,一旦过氧,非常容易引起催化剂床层燃烧。因此特别要注意避免过氧,增大配风要缓慢进行。

对于使用 CT6-4B 催化剂的反应器,因这种催化剂化学组分是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载金属化合物,因此吹扫时严禁过氧,用惰性气体吹扫降温至 50℃ 时,方可打开反应器与空气接触,否则将剧烈氧化升温造成催化剂超温失活。

### 2.2 SCOT 加氢反应器用催化剂

#### (1) SCOT 加氢反应器催化剂烧碳再生

SCOT 加氢反应器正常生产时入口温度在 290℃ 左右,床层温度 350℃。为了把催化剂上积碳烧掉,停工时,不少炼油厂采用再生操作,先把反应器入口温度升高至 350℃,同时加强对反应器后气体中 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 含量的检测。如果床层无燃烧发生,在缓慢把反应器入口温度提至 370℃,但要注意控制反应器床层温度在 400℃ 以下。这一过程催化剂床层温度较高,较容易引起飞温。如果要实施再生步骤,必须严格遵守方案,缓慢升温。并预先排净降温蒸汽凝结水,作好降温准备。考虑到实际操作中较难控制飞温问题,国外许多硫磺装置都已取消这一步骤。镇海炼化股份有限公司的 7 万 t/a 硫磺回收装置在 2001 年停工时,也取消了这一步骤,在 SCOT 加氢反应器惰性气体吹扫后,降温至 70℃,直接进入催化剂钝化操作。

#### (2) 钝化

在装置停车检修时,需要对钴钼型加氢反应的催化剂进行钝化处理,即将沉积在催化剂表面的 FeS 氧化为 SO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,避免 FeS 暴露在空气中剧烈氧化使催化剂过热而失活。钝化过程必须将反应器床层温度控制在 60 ~ 70℃ 左右,初期控制入口气流中 O<sub>2</sub> 的体积分数为 0.1%,如床层温度下降,增大空气引入量,使入口气流中 O<sub>2</sub> 体积分数达到 0.2%,通过监视温度和取样分析判断钝化情况,将 O<sub>2</sub> 体积分数增至 1%,床层温度下降后再增至 2%。在以上

(下转第 51 页)

苯酚厂。另外,韩国 Kumho 公司计划扩大其在丽川的苯酚产能,达到 28 万 t/a。扩能后,该公司将成为仅次于三井的亚太地区第二大苯酚制造商。Kumho 将采用 UOP 亚太(新加坡)的技术,工程计划 2004 年上半年完成。此次扩能主要为了满足国内对苯酚的需求,增加的苯酚和丙酮将用于双酚 A 装置作原料。亚洲的产能和消费量虽在不断增加,但仍存在十几万吨的缺口,需靠进口来弥补。2001 年世界苯酚生产企业及生产能力见表 2。

## 2 国内苯酚供需现状及预测

我国苯酚生产始于 1952 年,经过 50 多年的发展,现有大小装置约 50 套,但正常运转的仅有 60%,大部分磺化装置处于停产或半停产状态。2000 年我国苯酚能力为 34.85 万 t/a,其中异丙苯法占总能力的 80%以上,主要厂家有北京燕山石化公司、吉林化学工业公司、上海高桥石化公司、哈尔滨华宇股份有限公司等。其余的为磺化法,因工艺落后,污染环境,其生产装置将被淘汰。

近几年由于电子通讯、汽车工业和建筑业的迅猛发展,我国苯酚需求增长速度较快。1996 年我国苯酚表观消费量为 20.6 万 t,2001 年达到 45.5 万 t,年均增长率 21.9%。2001 年苯酚消费结构为:酚醛树脂 30%,涂料和染料 27%,双酚 A 10%,水杨酸 10%,其他(包括木材加工、农药)21%。双酚 A 是苯酚的另一重要衍生物,我国目前双酚 A 能力为 2.5 万 t/a,远远不能满足市场需求,每年都需要大量进口。我国环氧树脂和聚碳酸酯在电子电气、建材、汽车工业、通讯和计算机等领域的消费增长,将进一步带动双酚 A 需求的急剧增长,预计到 2005 年我国双

酚 A 消费量将达到 11.59 万 t。国内一些主要厂家均有计划扩产或新建大规模的双酚 A 装置,预计到 2005 年能力将达到 10 万 t/a,将需苯酚约 8.7 万 t/a。

以目前国内经济发展趋势来看,未来几年,随着国内双酚 A 装置的建设,双酚 A 所消耗的苯酚量将快速增长,到 2005 年将占苯酚总消费量的 28%。预计今后几年国内苯酚消费量将以每年 9% 的速度递增。2000~2010 年我国苯酚的生产、消费情况及预测见表 3。

表 3 我国苯酚生产、消费情况及预测 万 t

年份	2000	2001	2005	2010
产量	22.3	25.0	34.4	52.7
进口量	9.7	20.5	10.5	10.4
出口量	0.28	0.04	0.50	0.50
表观消费量	31.7	45.5	44.4	62.6

与国外相比,我国苯酚行业现存的主要问题是工艺技术落后,单套生产装置能力小,产品种类单一。针对这种情况,今后国内新建苯酚装置应采用先进技术,规模化经营,要考虑与上下游装置的配套问题,以规避市场风险,如配套建设双酚 A 装置进而生产国内十分紧俏的下游产品聚碳酸酯和环氧树脂等,形成苯酚与其下游产品生产一体化,互惠、互助、互利,共同参与国际竞争。

## 参考文献

- [1] CMAI. Phenol[J]. European Chemical News, 2002, 164(2): 31
- [2] 何志荣. 国内外苯酚生产及市场分析[J]. 现代化工, 2001, 21(11): 50~53

(上接第 48 页)

操作中,只要床层温度有接近 100℃ 的趋势和可能时,就要立即减少空气量,甚至关闭。当反应器床层温度稳定下降时,通过出口气流分析无化学反应发生时,将循环气流中体积分数升至 20%,此时仍应严密注意床层温度,严防超温。钝化过程应 1 h 分析 1 次反应器进出口气流中的 O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 含量,并以此来指导钝化操作。

## 3 结语

(1) 由于硫磺装置系统里 FeS 的存在,FeS 自燃

对硫磺装置停工过程中的危险性必须得到充分认识。停工时,所有仪表必须投用完好,并加强过程气中氧含量的检测,避免过氧引起 FeS 自燃。

(2) 停工过程中,硫冷凝器必须保持液面,保证硫冷凝器的冷却功能,并加强对反应炉及硫冷凝器外壁温度的检测。

(3) 停工过程对催化剂处理时,应依据催化剂使用说明,并严格遵守岗位操作法,加强对催化剂床层温度监控和过程气组分分析。发现催化剂床层有异常温升时,操作上要立即降风量调整。关键时,可向催化剂床层通蒸汽或氮气降温。■