

# 废酸、废气综合处理方案优化研究

胡 佳\*

(中石化南京工程有限公司, 江苏 南京 211100)

**摘要:** 基于废酸高温裂解技术处理废硫酸及含硫化氢酸性气, 提出了 2 种工艺方案, 结果表明, 方案二在节能降耗、环保、装置稳定运行方面更具优势。

**关键词:** 废硫酸; 酸性气; 高温裂解; 工艺

**中图分类号:** TE99

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)10-0196-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.044

## Process optimization on comprehensive treatment of waste acids and waste gas

HU Jia\*

(Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

**Abstract:** Waste sulfuric acid and H<sub>2</sub>S-containing acid gas are common waste liquid and waste gas in the petrochemical industry. Based on the treatment of waste sulfuric acid and H<sub>2</sub>S-containing acid gas on the basis of high temperature cracking technology, two process schemes are proposed and discussed. It is shown that the second schemes has more advantages in energy saving, environmental protection and stable operation.

**Key words:** waste sulfuric acid; acid gas; high temperature cracking; process

在石油炼制、天然气化工、煤化工及其他工业化生产过程中, 会产生大量的含硫化氢酸性废气; 同时, 很多石化企业还会产生大量的废硫酸, 如烷基化废酸。

含硫化氢酸性气的处理并回收利用硫的方法主要有硫回收<sup>[1]</sup>和酸回收<sup>[2]</sup>2种, 而硫磺的主要用途就是制硫酸, 所以酸性气直接制硫酸可省去很多工艺过程, 降低投资和生产成本。

废硫酸的处理方法一般有浓缩法<sup>[3]</sup>、氧化法、裂解再生法<sup>[4]</sup>、中和法、萃取法和结晶法等, 其中, 废硫酸高温裂解再生法是一项绿色环保技术, 工艺成熟、可靠, 可以彻底解决废硫酸污染, 生产商品级硫酸, 实现硫酸的再生和循环利用, 这一优点是其他方法无法比拟的。

本文中介绍了高温裂解法废酸再生工艺, 并以含硫化氢酸性气焚烧为废酸裂解提供所需热量, 既可以节省燃料, 又同时处理了废硫酸和含硫化氢酸性气。在此基础上着重比较了方案一和方案二 2 种工艺, 并提出了优选方案。

### 1 基础数据

某化工园不同装置产生了 3 股含硫废液(主要

成分 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 常温)和 5 股酸性气(主要成分 H<sub>2</sub>S, 40℃), 具体组成如表 1。

表 1 待处理原料及处理量

kmol/h

原料类别	成分及处理量
废酸 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 21.35, H <sub>2</sub> O 6.46, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 1.35
废酸 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 9.99, HNO <sub>3</sub> 0.52, H <sub>2</sub> O 12.57, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 0.14
废液	CH <sub>4</sub> O 0.10, H <sub>2</sub> O 0.07, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> 0.98
废气 1	H <sub>2</sub> S 30.47, O <sub>2</sub> 0.30, CH <sub>4</sub> 0.05, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.44, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.08, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 0.23, H <sub>2</sub> 0.21, N <sub>2</sub> 1.13, CO <sub>2</sub> 23.78, CO 0.03
废气 2	H <sub>2</sub> S 31.25, O <sub>2</sub> 0.18, CH <sub>4</sub> 0.03, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.07, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.42, H <sub>2</sub> 0.35, N <sub>2</sub> 0.67, CO <sub>2</sub> 1.74, CO 0.02
废气 3	H <sub>2</sub> S 42.97, O <sub>2</sub> 0.09, CH <sub>4</sub> 0.02, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.06, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.07, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 0.06, N <sub>2</sub> 0.36, CO <sub>2</sub> 3.24, CO 0.01
废气 4	H <sub>2</sub> S 20.31, O <sub>2</sub> 1.92, CH <sub>4</sub> 2.84, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 1.63, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.35, H <sub>2</sub> 0.21, N <sub>2</sub> 7.24
废气 5	O <sub>2</sub> 0.03, CH <sub>4</sub> 0.05, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 0.07, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 3.67, H <sub>2</sub> 0.11, N <sub>2</sub> 0.12, CO <sub>2</sub> 0.41

### 2 主要控制指标

废硫酸和含硫化氢酸性气的综合处理装置主要控制指标如表 2。

收稿日期: 2018-03-16; 修回日期: 2018-07-17

作者简介: 胡佳(1985-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事硫酸工艺设计工作, 通讯联系人, 025-87118493, hujia.snei@sinopec.com。

表 2 废硫酸和含硫化氢酸性气的综合处理装置主要控制指标

项目	指标值
年操作/h	8000
转化率/%	99.9
废酸裂解炉、硫化氢焚烧炉出口温度/℃	1000~1200
高效洗涤器进口温度/℃	300
净化电除雾器出口温度/℃	≤40
废酸裂解炉出口氧体积分数/%	2~6
尾气排放 SO <sub>2</sub> /(mg·m <sup>-3</sup> )	≤50
尾气排放酸雾/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤5

### 3 工艺流程

方案一即常规的废酸裂解再生工艺,工艺流程见图 1。

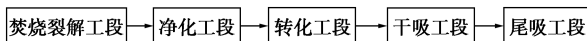


图 1 方案一工艺流程

方案二即将废酸裂解工段+净化工段(以下简称废酸裂解头)设计成“一个头”,一部分含硫化氢酸性气为废酸裂解提供燃料;硫化氢焚烧工段+净化工段(以下简称硫化氢焚烧头)设计成“一个头”,

表 3 2 种工艺方案技术参数比较

干法制酸方案 原料量	方案一 废液+酸性气	方案二		备注
		废液+40%酸性气	60%酸性气	
酸产量/(10 <sup>4</sup> t·a <sup>-1</sup> )	12.2	12.2		折 100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
裂解炉出口烟气	1100℃, 41000 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 8.53%, O <sub>2</sub> 7.75%	1100℃, 14730 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 12.44%, O <sub>2</sub> 3.71%	1200℃, 23770 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 7.07%, O <sub>2</sub> 8.83%	干基
一段转化进口	420℃, 42170 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 8.10%, O <sub>2</sub> 8.17%	420℃, 42212 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 8.10%, O <sub>2</sub> 8.18%		干基
净化产稀酸量/(kg·h <sup>-1</sup> )	2300(8.53%)	1700(4.62%)	700(14.03%)	
装置热回收量/(MJ·h <sup>-1</sup> )	65554	66526		不含低温热回收

由表 3 可以看出,在原料一致的情况下,方案一和方案二 2 种工艺方案的酸产量、经净化后进入转化和干吸工段的气量、气浓基本相同,故转化工段、干吸工段和尾吸工段的工艺流程和设备规格也基本相同。但是,由于废酸组成复杂,含杂质较多,特别是钠离子、铁离子的存在会导致设备(如废热锅炉)的堵塞,影响装置的长周期运行;另外,废酸裂解再生装置净化工段产生的稀酸只能当作生产废水处理,不能进入

处理剩余的酸性气,工艺流程见图 2。

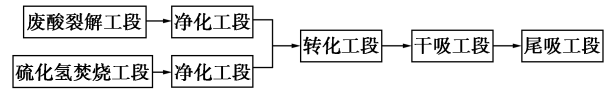


图 2 方案二工艺流程

2 种工艺方案的尾部流程,即转化工段、干吸工段、尾吸工段基本是一样的,主要差别在焚烧裂解工段和净化工段,2 种工艺方案的工艺流程主要差别见图 3 和图 4。

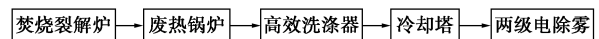


图 3 方案一“废酸裂解工段+净化工段”  
工艺流程

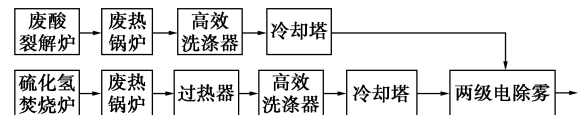


图 4 方案二“废酸裂解头和硫化氢焚烧头”  
工艺流程

### 4 方案的比较

采用 2 种工艺方案处理表 1 所示 3 股含硫废液和 5 股酸性气,部分工艺技术参数比较见表 3。

系统影响产品酸的品质,方案一产生废水量为 2 300 kg/h;方案二中废酸裂解头净化工段产生废水量为 1 700 kg/h,硫化氢焚烧头净化工段产生的 700 kg/h 的稀酸可以当作干吸工段或尾吸工段的工艺补充水,方案一和方案二 2 种工艺方案的水平衡图见图 5 和图 6(单位 kg/h),可见,方案二可以充分利用干净的稀酸替代工艺水,减少装置水耗并提高装置的硫回收率;同时显著地减少装置废酸产生量。

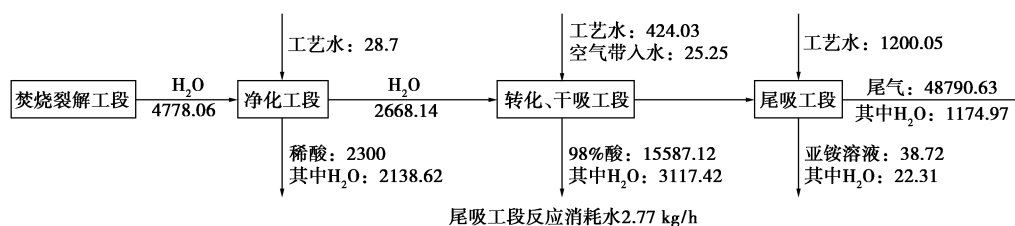


图 5 方案一工艺水平衡图

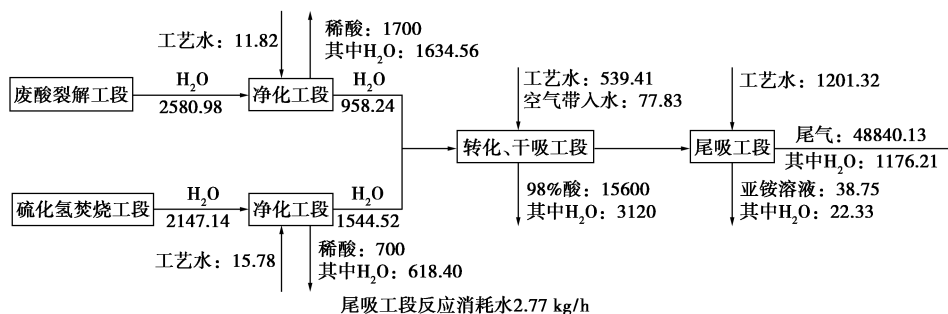


图 6 方案二工艺水平衡图

## 5 方案二工艺设计要点

方案二除了在正常工况下能同时处理废液和废气,同时也满足以下 2 种工况。

### 5.1 无废酸需要处理时,处理全部硫化氢废气

方案二中,废酸裂解头处理全部废液+40%酸性气和单独处理 40%酸性气时的技术参数比较见表 4。

表 4 2 种工况下技术参数比较

原料量	废液+40%酸性气	40%酸性气
空气量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	13965	16150
裂解炉或硫化氢焚烧炉出口烟气	1100℃, 14730 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 12.44%, O <sub>2</sub> 3.71%	1200℃, 15820 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 7.07%, O <sub>2</sub> 8.82%
热回收量/(MJ·h <sup>-1</sup> )	23679	24864

由表 4 可以看出:①与废酸裂解头处理全部废液+40%酸性气时相比,单独处理 40%酸性气时,空气量是其 1.15 倍,废热锅炉热回收量是其 1.05 倍。可见,只要空气风机和废热锅炉在设计选型时留有适当的余量,废酸裂解头中的废酸裂解工段完全可以满足 2 种工况的要求。②与废酸裂解头处理全部废液+40%酸性气时相比,单独处理 40%酸性气时,进净化工段高效洗涤器烟气体量是其 1.07 倍。可见,只要净化工段设备在设计选型时留有适当的余量,废酸裂解头中的净化工段完全可以满足 2

种工况的要求。

所以,当无废酸需要处理时,可以通过废酸裂解头处理 40%酸性气时,硫化氢焚烧头处理 60%酸性气。

### 5.2 当废酸裂解工段出故障时,处理全部硫化氢废气

虽然废酸裂解再生工艺是比较成熟可靠的技术,但是并不能完全杜绝装置的堵塞问题,因此,方案二可以成为一种备选方案。方案二中,硫化氢焚烧工段一般可以保持长周期运行,但是废酸裂解工段同样存在设备堵塞的问题,考虑到废酸裂解工段出现故障时,含硫化氢酸性气仍可以被处理掉,确保上游装置不会因为酸性气无法全部处理而停车,硫化氢焚烧工段按能处理全部酸性气设计。而净化工段一般也可以保持长周期运行,即当废酸裂解工段出现故障时,硫化氢焚烧工段出来的烟气可分别通过 2 个净化工段净化后进入后续工段。

方案二中,当废酸裂解工段出故障无法运行时,硫化氢焚烧头处理全部硫化氢废气与正常工况下处理全部废液和废气时的技术参数比较见表 5。

由表 5 可以看出:①硫化氢焚烧工段以 60%酸性气为原料时(正常工况时,以下简称工况 1),废热锅炉和过热器回收的热量是以 100%酸性气为原料时(当废酸裂解工段出现故障时,以下简称工况 2)

表5 2种工况下技术参数比较

原料量	废酸裂解工段		硫化氢焚烧工段	
	废液+40%酸性气		60%酸性气	100%酸性气 <sup>1)</sup>
酸产量/(10 <sup>4</sup> t·a <sup>-1</sup> )	12.2			9.8
热回收量/(MJ·h <sup>-1</sup> )	23679		37297	61262
裂解炉或硫化氢焚烧炉出口烟气	1100℃, 14730 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 12.44%, O <sub>2</sub> 3.71%		1200℃, 23770 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 7.07%, O <sub>2</sub> 8.83%	1200℃, 39600 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 7.07%, O <sub>2</sub> 8.82%
净化工段出口烟气	38.5℃, 14660 m <sup>3</sup> /h		38.5℃, 23708 m <sup>3</sup> /h	38.5℃, 39500 m <sup>3</sup> /h
一段转化进口	42212 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 8.1%			39587 m <sup>3</sup> /h, SO <sub>2</sub> 6.9%

注:当废酸裂解工段出现故障时,硫化氢焚烧工段处理100%酸性气。

的0.61倍,硫化氢焚烧工段的废热锅炉和过热器需满足2种工况运行。②工况2下硫化氢焚烧工段出来的烟气量与工况1下废酸裂解工段和硫化氢焚烧工段出来的烟气总量基本相当,表明净化工段的设备完全可以满足2种工况的要求。③工况2与工况1下净化工段出来的烟气总量基本相当,转化工段一段转化进口的烟气总量基本相当,表明转化工段、干吸工段和尾吸工段的设备完全可以满足2种工况的要求。

## 6 废酸裂解再生装置堵塞问题

由于废酸组成复杂,含杂质较多,随着时间的推移,废热锅炉等设备中积灰越来越多,严重者可能会堵塞设备,导致装置停车。根据设计及生产经验,笔者认为废酸裂解再生装置可以从以下几个方面考虑,防止发生设备堵塞的情况,保证装置的长周期运行。

(1)裂解炉的废酸进料管线上增设过滤器,对废酸喷枪适当扩径。

(2)废热锅炉等设备设计为负压,可以定期在线对设备进行清灰,有效降低堵塞几率,减少装置开停车频次。

(3)废酸裂解再生装置堵塞关键还是源头和后

路联合处理。源头上需优化烷基化装置的操作,以降低废酸中重碳组分等含量,可以很好地降低堵塞情况。

## 7 结语

本文中所述2种工艺方案都可以很好地处理废硫酸和含硫化氢酸性气,生产商品级硫酸。只是采用方案二,一方面可以充分利用干净的稀酸替代工艺水,减少装置水耗并提高装置的硫回收率;同时显著地减少装置废酸产生量,从而降低危废处理费。另一方面当废酸裂解工段出故障无法运行时,装置仍可以处理全部硫化氢废气,从而保证上游装置不会因为酸性气无法全部处理而停车。在化工企业日益重视节能环保以及装置长周期运行的今天,该工艺方案可以成为一种优选方案。

## 参考文献

- [1] 张义玲,毛兴民,王天寿.国内外硫磺回收工业发展现状对比与展望[J].石油化工环境保护,2000,(1):19-25.
- [2] 胡佳.炼厂尾气干法制酸装置的节能环保设计[J].硫酸工业,2017,(4):9-12.
- [3] 单居正,陈远静.我国硫酸浓缩技术的现状[J].硫酸工业,1983,(5):38-43.
- [4] 丹尼雷冬.废硫酸再生工艺[J].硫酸工业,1995,(4):32-34. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>