

## 工艺与设备

## 硫磺制酸系统的设计与生产

张如庆<sup>1</sup>,周克荣<sup>1</sup>,王 鹏<sup>2</sup>,郭美燕<sup>1</sup>

(1.盐城庆松硫能有限公司,江苏 盐城 224300;

2.扬州庆松环境化学工程设计研究有限公司,江苏 扬州 225115)

**摘要:**介绍盐城庆松硫能有限公司12万t/a硫酸和15万t/a饱和蒸汽硫磺制酸系统的工艺流程、设备结构及生产运行情况等。该系统在设计中积极采用新材料、新技术,成功地应用了不锈钢和碳钢相结合转化器、阳极保护不锈钢酸冷却器及管道、热管省煤器、新型大孔板波形管碟环式换热器、DCS控制系统等。2年多的生产运行情况表明,装置运行可靠,技术指标先进,生产控制指标达到或好于设计值,总转化率99.87%,吸收率99.99%。

**关键词:**硫酸;硫磺;蒸汽;设计;设备

中图分类号:TQ062.2;TQ111.162

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)09-0050-04

## Design and production of sulphur-burning sulphuric acid system

ZHANG Ru-qing<sup>1</sup>, ZHOU Ke-rong<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>2</sup>, GUO Mei-yan<sup>1</sup>

(1. Yancheng Qingsong Sulphuric Acid-Energy Co., Ltd., Yancheng 224300, China; 2. Yangzhou Qingsong

Environmental Chemical Engineering Design and Research Co., Ltd., Yangzhou 225115, China)

**Abstract:** The process, equipment design and operation of a 120 kt/a sulphuric acid and 150 kt/a saturated vapor sulphur-burning sulphuric acid system in Yancheng Qingsong Sulphuric Acid-Energy Co., Ltd., are described in detail. The system adopt new materials and new technology, including such equipment as the following: a stainless and carbon steel-fabricated converter and dice and doughnut-type gas heat exchanger with big-orifice baffles and wavy pipes, anodically protected stainless steel acid coolers and pipes, a heat-pipe economizer, and a DCS control system, etc. More than two years of operation showed that the system had a reasonable design with process control indices up to or superior to design targets, with the total conversion of 99.87%, and the absorption rate of 99.99%.

**Key words:** sulphuric acid; sulphur; vapor; design; equipment

盐城庆松硫能有限公司于2003年5月建成并投产一套年产12万t硫酸[ $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100\%$ ]、15万t饱和蒸汽(1.3 MPa)的硫磺制酸系统。全套工程由扬州庆松环境化学工程设计研究有限公司设计,非标设备由扬州庆松化工设备有限公司制造、安装和调试。2004年1月对原有设备进行了技术改造,现硫酸年产量达15万t。以下介绍该制酸系统的设计与生产情况。

## 1 工艺流程

## 1.1 熔硫工序

固体硫磺由带式输送机送入快速熔硫槽,经搅拌器和蒸汽加热盘管后熔化,液硫从溢流口自流入沉降槽,经过72h沉降后,自流到精硫槽,再由精硫泵送入焚硫炉,与干燥空气混合燃烧。

## 1.2 焚硫、转化工序

来自熔硫工序的液硫采用机械雾化磺枪喷入炉

内,磺枪进口压力控制在0.8 MPa,磺管为蒸汽夹套;在炉头设有放磺阀,以备停车时将管内液硫全部放净。

该制酸工艺是积极消化吸收国外先进技术进而国产化设计和装备的,系统以硫磺为原料,在设计中积极采用新材料、新技术,并对废热进行回收。转化工序采用“3+2”两次转化工序,转化一段入口设有径向炉气过滤器,规格为 $\Phi 6\ 500\ \text{mm} \times 4\ 500\ \text{mm}$ ,上下有封闭室、加料口、出料口,内装 $\Phi 3 \sim 5\ \text{mm}$ 耐火砖粒作为过滤介质。一、四、五段进口气体温度控制采用冷激阀作为气动调节阀,通过DCS集散控制系统自动调节,也可以手动控制;二、三段进口气体温度调节阀为手动调节阀门。在第三换热器进出口管道(即第一吸收塔进出口)上装有切换阀门和旁路管,必要时可以在一转一吸和两转两吸之间相互切换。转化工序流程图见图1。

催化剂采用开封开化集团公司生产的新型

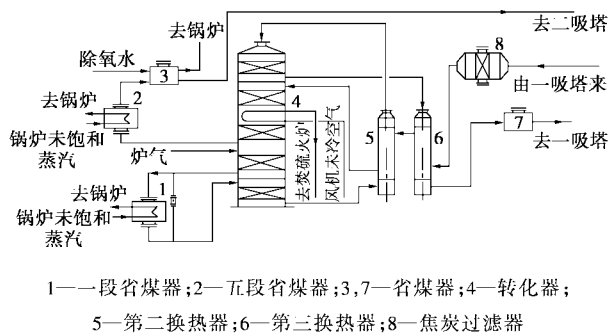


图1 转化工序流程图

KS102、KS108 型钒催化剂,装填系数为 331 L/(t·d)。转化各段催化剂装填情况见表 1。

表 1 转化各段催化剂装填情况

转化段	型号	装填高度/mm	装填量/m <sup>3</sup>	装填比例/%
一	KS108	686	10.29	19.0
	KS102		12.36	
二	KS102	730	24.08	20.2
三	KS102	770	25.39	21.3
四	KS102	730	24.08	20.2
五	KS108	697	23.00	19.3

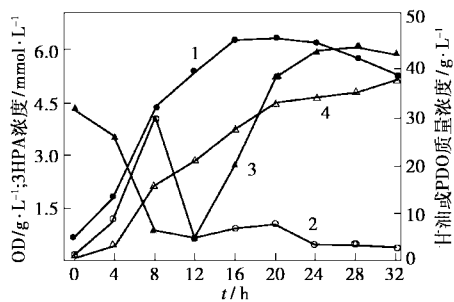
转化一段出口直径为 1 300 mm,材质为不锈钢,一段出口气体经对流管束省煤器将热量传给锅炉,转化率为 58.00% ~ 62.00%;二段出口气体进入第二换热器管程,将热量传给二次转化的 SO<sub>2</sub> 侧炉气,转化率可达 85.00%;三段出口气体经第三换热器管程,再经热管省煤器将气体温度降到 180℃ 后送往一吸塔,转化率可达 93.00%;四段和五段之间设转化器,内置换热器(不锈钢材质),预热干燥空气用于焚硫,转化率可达 99.30%;五段出口气体经对流管束省煤器和热管省煤器后,温度降至 160℃,送往二吸塔,最终转化率可达 99.87%。

该工艺有以下主要特点:

(1) 采用高气体浓度[转化入口  $w(\text{SO}_2) = 10.5\% \sim 11.5\%$ ]、高气流速度操作。

(2) 热能得到充分回收。该装置解决了国内硫磺制酸装置热能回收率低的问题,提高了热回收效率,每吨酸 [ $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100\%$ ] 的产汽量在 1.30 ~ 1.42 t,已经接近或达到国外同类装置的利用高、中温热能产汽量。系统热能利用方案如下:焚硫炉出口设中压锅炉回收高温位废热,一段出口设置对流管束省煤器;二段和三段间设置换热器;三段出口设

(上接第 49 页)



1—OD;2—3-羟丙醛;3—甘油;4—1,3-丙二醇

图3 流加发酵过程菌体浓度、甘油、1,3-丙二醇及 3-羟基丙醛浓度曲线

### 3 结语

利用 *K. pneumoniae* 发酵产 PDO 过程中会产生不同程度的 3-HPA 积累,作为 PDO 合成的直接前体,积累于发酵液的 3-HPA 又可以被菌体转化,若积累的 3-HPA 不能被及时转化,则会对菌体造成不可逆的伤害,使菌体生长停滞、底物消耗终止、发酵不能继续进行。pH 值控制在 7.0,较低起始甘油浓度(20、30 g/L)条件下,3-HPA 积累不高于 7 mmol/L,并迅速被重新利用,对菌体产生的伤害不大,发酵可

以顺利完成;但在起始甘油浓度较高的条件下,3-HPA 积累高于 11 mmol/L,并在发酵过程中维持较高水平,对菌体产生毒害,导致发酵终止。控制发酵 pH 值为 7.75 ~ 8.0 可促进发酵液中积累的 3-羟丙醛的转化,使之被迅速降至较低水平,避免了 3-羟丙醛对菌体产生毒害,使发酵能进行完全。在流加发酵采用较低起始甘油浓度,控制发酵 pH 值为 7.75 的策略有利于降低 3-羟丙醛积累,促进 PDO 的合成。

### 参考文献

- [1] Biehl H, Menzel K, Zeng A P, et al. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 52: 289 - 297.
- [2] Forage R G, Lin E C C. [J]. Journal of Bacteriology, 1982, 151: 591 - 599.
- [3] Barbirato F, Grivet J P, Soucaille P, et al. [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62: 1448 - 1451.
- [4] Wang W, Sun J, Hartlep M, et al. [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 83: 525 - 536.
- [5] Vollenweider S, Lacroix C. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2004, 64: 16 - 27.
- [6] Cheng K K, Liu D H, Sun Y, et al. [J]. Biotechnology Letters, 2004, 26: 911 - 915.
- [7] Slininger P J, Bothast R J. [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1985, 50: 1444 - 1450. ■

置冷热交换器和热管省煤器;四段和五段之间设转化器内置换热器;五段出口设置对流管束省煤器和热管省煤器。

(3)采用 DCS 控制系统,对过程的主要工艺操作参数:温度、流量、压力、电气、电机停运操作及机泵运行状态进行监视、控制,并设有必要的连锁和报警系统,自动化程度高。

(4)一吸塔和二吸塔分别选用烛式纤维除雾器和高效除雾单元,转化器采用 KS102 和 KS108 催化剂,使二氧化硫的总转化率达到 99.8%~99.9%,吸收率达 99.99%,尾气排放中  $\text{SO}_2$  质量浓度  $\leq 730 \text{ mg/m}^3$ ,酸雾质量浓度  $\leq 25 \text{ mg/m}^3$ 。

### 1.3 干吸工序

干燥吸收流程采用三塔两槽两次吸收流程。干燥、一吸塔合用 1 个卧式循环槽( $72 \text{ m}^3$ ),内衬耐酸瓷砖;二吸塔为 1 个单独的卧式循环槽( $48 \text{ m}^3$ ),3 个塔均配备 LSB 高温浓硫酸液下泵,3 台管壳式带阳极保护酸冷却器。各循环槽口均密封,槽体上均设有聚氯乙烯(PVC)环保管与干燥塔进气管连接,循环槽内微负压。一吸循环槽至二吸循环槽采用干燥塔回酸管串酸,二吸产酸经成品酸冷却器冷却后进入计量槽。

## 2 主要设备

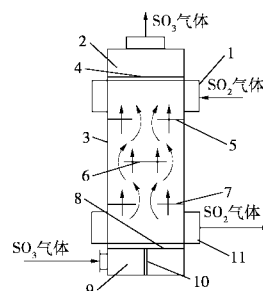
### 2.1 焚硫炉

焚硫炉为卧式圆筒结构。炉膛内径  $4\ 820 \text{ mm}$ ,炉膛前端至尾端净长度为  $12\ 844 \text{ mm}$ 。主体炉膛内衬 3 层结构,由内到外依次为  $114 \text{ mm}$  厚高铝质轻质保温砖、 $114 \text{ mm}$  厚高铝质耐火砖及  $230 \text{ mm}$  厚高铝质耐火砖,内壁涂 2 层石墨粉(100 目)、水玻璃(42 Be)防腐层,其配比如下: $m(\text{石墨粉}):m(\text{水玻璃})=1:25$ ,然后内衬 2 层  $3 \text{ mm}$  厚的石棉板,用水玻璃粘贴。耐火砖之间的灰缝为  $2 \text{ mm}$ ,保温砖之间的灰缝为  $3 \text{ mm}$ ,在砖砌体内表面涂刷 2 层磷酸盐防磨涂料。为使硫磺与空气混合均匀,保证硫磺充分燃烧,炉内设置了 3 道折流挡墙,挡墙均嵌入内层耐火砖砌体内,并错缝砌筑,以防止挡墙因受气流冲击及前后侧存在温差的影响而倒塌。为改善炉内气流分布,促进硫磺充分燃烧,延长炉气停留时间,减少炉气流动死区,在第二、三道挡墙之间放有耐火蓄热砖。为避免硫磺燃烧不完全而产生升华硫,设置了二次风用于补充氧量,并使火焰向炉头方向压缩,促使燃烧反应完全。为保证硫磺与空气的充分混合,焚硫炉内设有旋流装置,使干燥空气沿螺旋叶片槽道作旋转运动进入炉内,以利于燃烧更完全。在炉

头及炉侧面有视镜,以便观察炉内硫磺燃烧情况。为防雨水浸湿,炉体上部设置了铝板防雨罩。

### 2.2 换热器

转化工段的热-热换热器采用扬州庆松环境化学工程设计研究有限公司设计的大孔板波形管碟环式换热器,换热器直径为  $2\ 250 \text{ mm}$ ,高为  $7\ 547 \text{ mm}$ ,换热面积为  $380 \text{ m}^2$ ,列管材质为渗铝 20# 钢。大孔板波形管碟环式换热器是流路换热器的进一步改进,主要特点在于采用同时开孔的碟、环形挡板代替老式的圆缺形折流板,采用波形扩散管代替传统换热管,且在中心区域不布列管,可显著降低壳程阻力和减小滞流区,壳程的气体接管方位可任意选定。其结构及气体流动方向如图 2 所示。经过近 2 年的运行情况表明,大孔板波形管碟环式换热器具有传热系数高、一次投资少、运行费用低、阻力小、使用寿命长和检修安装方便等优点。



1—进口分布板;2—上部壳体;3—中部壳体;4—上管板;  
5,7—环形孔板;6—碟形孔板;8—下管板;9—下部壳体;  
10—钢管;11—出口分布板

图 2 大孔板波形管碟环式换热器结构及气体流动方向示意图

大孔板波形管碟环式换热器采用  $\Phi 57.0 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$  渗铝 20# 钢管在专用设备上轧制的波形扩散管作为换热管,由于波形扩散管的管径方向和大小不断变化,管内外气体流动方向和速度亦不断变化,具有良好的促进界面湍流作用,增强了管内外流体的湍动程度,从而不断减薄甚至消除破坏湍流底层,有利于热量通过边界层的传递,提高了管内流体的传热系数。为了增加壳程流体的湍流程度,减少壳程气体流动滞流区,且与波形扩散管相适宜,选取了大孔径多孔板支撑结构,有效提高了壳程传热效率。自 2003 年 6 月投产运行,第二换热器副线阀基本处于全开状态,对该换热器进行了多次测试,经现场测定,大孔板波形管碟环式换热器在  $\text{SO}_3$  侧副线阀全开时总传热系数达到  $32.90 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 。在  $\text{SO}_3$  副线阀全关的情况下总传热系数可达  $40.88 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ ,这是硫酸行业转化系统气-气换热器从

未达到的高度。

由于采用了大孔径多孔板支撑结构代替传统的带孔折流板支撑结构,大孔板波形管碟环式换热器壳程空隙率可达90%以上,列管在管板上按正三角形排列。在中心区和外围环形区不布管,两处空缺面积分别占总截面的5.0%和13.8%。这样,可显著降低壳程阻力和滞流区,同时管隙不易堵塞,解决了圆缺形折流板壳程死区的严重缺陷。在正常运行情况下,第二换热器管程和壳程总阻力为1 197 Pa,其中管程阻力为647 Pa,壳程阻力为549 Pa,这是目前国内硫酸行业阻力最小的换热器。在副线阀全关的情况下总阻力为1 765 Pa,其中管程阻力为1 216 Pa,壳程阻力为549 Pa。

### 2.3 转化器

转化器是硫酸生产的关键设备,内径为6 500 mm,高19 600 mm,采用10根立柱支撑催化剂层,篦子板、隔板及大梁材质采用不锈钢与碳钢相结合,以使造价较低并满足工艺需要。四段和五段之间设置了内部换热器,材质为不锈钢,预热干燥空气用于焚硫炉。壳体内壁衬有耐火砖,隔板采用钢板,表面用耐火浇铸料保护,转化器内凡与气体接触的碳钢表面均喷铝,喷铝层厚0.2~0.3 mm。转化器催化剂层上部和下部均设置了开孔瓷球垫层,既可使气体分布更均匀,又可以增加转化器的蓄热能力。

### 2.4 干吸塔

干吸塔规格均为 $\Phi 4\ 200\ \text{mm} \times 14\ 120\ \text{mm}$ ,采用球形塔底、中间设置出酸管,并安装防漩流和过滤装置,大开孔瓷质球拱支撑三塔。分酸装置全部采用耐高温浓硫酸腐蚀的专用合金材料制作的管式分酸器,干吸塔顶部均采用NS-80抽屜式2层金属丝网捕沫器(高度分别为100、150 mm);一吸塔和二吸塔出口设纤维除雾装置。干燥和一吸泵出口上酸管及出酸管选用304#不锈钢(采用阳极保护),二吸泵出口上酸管及出酸管材质为铸铁。

## 3 自动控制系统

该系统采用浙江浙大中控技术有限公司的全数字化SUPCON JX-300X DCS集散控制系统,对生产过程主要参数(温度、压力、液位、浓度)分别进行检测、显示、记录、累计、报警和联锁。设有流程图动态画面显示、参数动态画面显示、调节动态画面显示、报警动态画面显示、趋势记录显示、自动打印报表等功能。

JX-300X DCS系统采用3层通信网络结构。第一层为信息管理网(Ethernet);第二层为过程控制网(SCnet);第三层为控制站内部网络(SBUS),采用现

场总线技术(Profibus-DP),主要完成控制站内各块I/O卡件与数据转发卡件间的信息交换。

该系统共有焚硫炉温度-调节喷磺量自控、锅炉给水自控等11条生产自控线。整个生产过程监控基本可以在集中控制室内完成。

## 4 运行情况

硫酸系统开车已过2年,各项技术经济指标较为理想,基本达到设计值,酸质量合格率达到100%。见表2、表3。

表2 装置正常生产期间技术指标

项目	设计数据	实际数据
焚硫炉出口温度/°C	950~1150	1120
转化入口 $w(\text{SO}_2)/\%$	10.5~11.5	11.0
总转化率/%	$\geq 99.85$	99.87
干燥塔出口酸雾质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 0.005$	0.0005
干燥塔出口水分质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 0.1$	0.059
二吸塔出口酸雾质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 0.005$	0.0005
总吸收率/%	$\geq 99.95$	99.99
尾气 $\text{SO}_2$ 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 960$	520
产汽量 <sup>①</sup> /t	1.20	1.36
硫酸产量/ $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$	360	450
电耗 <sup>②</sup> / $\text{kW}\cdot\text{h}$	$\leq 80$	65
水耗 <sup>③</sup> /t	$\leq 2.5$	2.1

注:①以生产1 t硫酸计。

表3 成品酸分析数据

$w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	$w(\text{灰分})/\%$	$w_{\text{As}}/\%$	$w_{\text{Fe}}/\%$
98.28	0.0093	0.000038	0.0020
$w_{\text{Hg}}/\%$	$w_{\text{Pb}}/\%$	色度/mL	透明度/mm
0.00082	0.00080	< 2.0	180

## 5 存在问题及解决方法

系统运行半年后,干吸工序循环酸温较高,主要原因是:①阳极保护酸冷却器所用冷却水硬度较高,出现结垢,降低了传热效率;②凉水塔冷却效果较差,填料层里含有大量污泥和藻类,影响了塔内水流均布及冷却效果。为此,利用部分检修机会对酸冷却器列管进行了疏通,对凉水塔填料进行了清洗,在一定程度上缓解了酸温较高带来的生产问题。目前,已经采取加药处理水质、更换大孔填料,用自来水代替河水作为冷却水等方法,已彻底解决因酸温过高限制产量的问题。

2年的生产实践表明,该系统设计合理,流程工艺先进,设备性能好且抗腐蚀性强,自动化程度高,主要技术经济指标及生产能力已达到设计要求。同时系统生产能力具有一定的潜力,2004年产量达15万t [ $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100\%$ ],产品质量达到国家优等品,尾气排放远低于国家标准要求。■