

绿色含硫气湿法直接脱硫制酸新工艺

石玉芳¹ 刘跃进¹ 曾宪华² 段玉亮²

(1.湘潭大学化工院,湖南湘潭 411105; 2.中石化长岭分公司,湖南岳阳 414012)

摘要:介绍了一种绿色含硫气湿法直接脱硫制酸新工艺——WSA 工艺。该工艺的特点是二氧化硫转化过程为湿式催化氧化过程,三氧化硫和蒸汽直接冷凝成 98% 的商品硫酸,工艺流程短,硫回收率和余热利用率高,尾气可直接达到排空标准。详细介绍了 WSA 冷凝器、专用 VK 型催化剂及热量回收系统。

关键词:WSA 工艺;脱硫制酸;冷凝器;余热回收;催化剂

中图分类号:TQ111.16

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)11-0047-03

A green process of producing acid by desulfurization of wet gas containing sulphur

SHI Yu-fang¹, LIU Yue-jin¹, ZENG Xian-hua², DUAN Yu-liang²

(1. Department of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Changling Company of SINOPEC, Yueyang 414012, China)

Abstract: A green acid-making technology by desulfurization of wet gas containing sulphur (WSA) process was introduced. In this process, the converting course of SO₂ is catalytic oxidation, SO₃ and vapour are condensed into industrial H₂SO₄ of 98% directly which makes the process shorter, recycled sulphur more and the utilization efficiency of remained heat higher than that in conventional processes. WAS condenser, appropriate VK catalyst and the system of heat recycling were introduced in detail.

Key words: wet gas sulphuric acid process; desulfurization and acid-making; condenser; heat recycle; catalyst

WSA 工艺是丹麦托普索(TOPSOE)公司开发的一种含硫气湿法直接制酸工艺。经过近年工业实践证明,该工艺可以回收各种形式和不同含量的硫并直接冷凝制得 98% 的浓硫酸,尾气排放可达到环保要求,回收的热量可满足系统本身生产的需要,还可外供蒸汽。目前,国外已有 30 多套装置投入生产^[1],国内也引进了该技术和装置,并已投产^[2]。

WSA 工艺应用范围广^[3],可处理和回收不同种类、不同含量范围的含硫气体,如 SO₂、H₂S、CS₂、COS 及含有噻吩、硫醇或其他有机硫成分的气体,所处理的气体中还可以含有碳氢化合物、一氧化碳、氰化物和氨而不影响硫的回收。因此该工艺可广泛用于处理和回收炼油、石油化工、纤维素、冶金、发电厂等的含硫废气。

1 WSA 工艺介绍

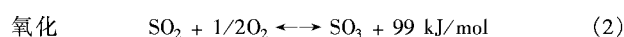
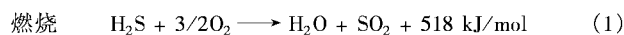
1.1 工艺特点

①由于该工艺是湿法催化氧化和直接冷凝成酸,故工艺流程短,效率高;②可以处理各种成分和

含量的含硫气体;③硫的转化率可以达到 95% 以上,产品为 98% 的浓硫酸;④回收热量可满足本系统需要,还可外供蒸汽。

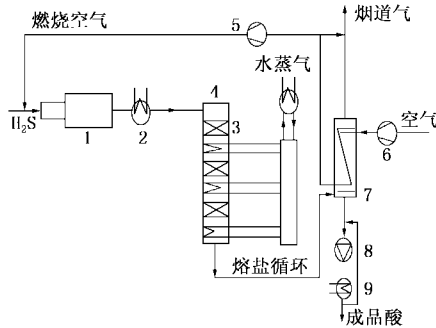
1.2 工艺原理

WSA 工艺原理以处理含 H₂S 的酸性气体为例予以说明^[4]。该工艺包括 3 个部分:①原料气燃烧生成 SO₂;②转化成 SO₂ 后的气体经冷却进入 SO₂ 转化器生成 SO₃;③SO₃ 和携带的蒸汽进入冷凝器直接冷凝成酸。该工艺过程中的主要化学反应如下:



WSA 工艺过程如图 1 所示。含硫废气与空气混合后进入焚烧炉焚烧,产生的高温 SO₂ 气体经废热锅炉回收热量,温度降到 400℃ 左右,然后进入 SO₂ 转化器。转化器一般为 2~3 段,装有 VK-WSA 催化剂,催化剂的量根据 SO₂ 含量而定。催化床层间装有换热器,以回收反应热和使 SO₂ 转化反应在

最佳温度下进行。反应后 SO₃ 和蒸汽冷却到一定温度进入冷凝器直接冷凝成硫酸。



1—焚烧炉;2—废热锅炉;3—冷却器;4—SO₂ 转化器;
5—热风机;6—冷风机;7—冷凝器;8—酸泵;9—酸冷却器

图 1 WSA 处理 H₂S 气体工艺流程

1.3 冷凝器

冷凝器是 WSA 工艺的关键设备,为降膜式冷凝器和管壳式换热器的组合体^[4],见图 2。

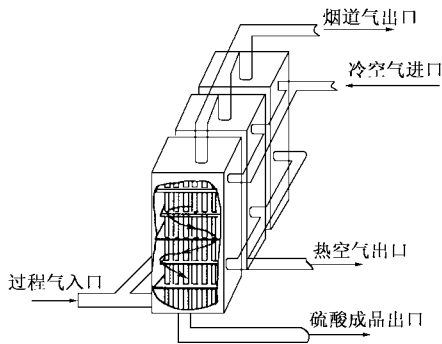


图 2 WSA 冷凝器

冷却空气自上而下走壳程,SO₃ 气体自下而上走管程,随着温度的降低,硫酸不断冷凝析出,并不断被上升的热气体浓缩,浓缩后的硫酸在冷凝器底部收集。冷凝器的换热管为一种特殊的耐酸、耐热、抗震的硼硅玻璃管,形状如图 3 所示。

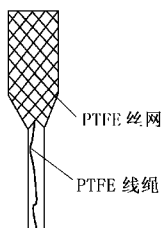


图 3 冷凝管内部结构

冷凝管上口稍粗,其中装有聚四氟氯烯 (PTFE) 丝网捕沫层,从丝网捕沫层拖出 1 根 PTFE 绳,引导液体硫酸向下流动。冷凝管底部进气室内衬有耐酸砖,出口部位用乙烯树脂加以保护,普通碳钢管板涂

有氟化聚合物衬里来保护,外壳用普通碳钢制成。冷凝器的操作参数见表 1。

表 1 WSA 冷凝器操作参数

项 目	数 据
过程气进口温度/℃	285 ~ 295
尾气排放温度/℃	90 ~ 105
空气进口温度/℃	> 15
空气出口温度/℃	200 ~ 240
空气出口和过程气入口间压差/kPa(表)	> 0.2

WSA 冷凝器配有自动控制设备,用来调节操作参数使系统运行正常,如控制冷凝器入口气温低于硫酸露点温度以避免管道腐蚀、冷凝器入口冷空气与冷凝器出口烟道气温差不超过 85℃、冷凝器入口空气流量、冷却风出口压力等。

1.4 催化剂

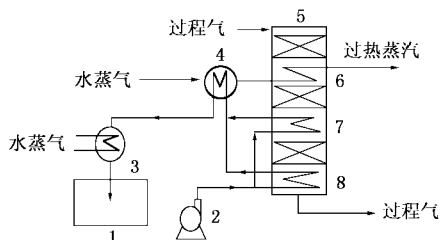
SO₂ 催化转化器是硫酸生产的核心。经实践证明托普索公司研制的 VK 系列催化剂是一种高 SO₂ 转化率、低筛选损失、低能耗、低压降、操作弹性大、使用时间长的 SO₂ 催化氧化剂。该系列催化剂包括各种尺寸和形状的 VK38、VK48、VK-WSA、VK58、VK59 和 VK69。VK38 可以适用于各种操作条件,它的使用温度范围为 400 ~ 630℃,最高使用温度可达 650℃;VK48 是一种含钒量稍高的催化剂,适用于 SO₃/SO₂ 比值高的操作状态;VK-WSA 是专门设计用于 WSA 工艺的催化剂;VK58、VK59 和 VK69 为含铈的低温催化剂,适用于转化器内起燃层和催化床底。生产中依据具体的转化要求、压降及起燃温度选择不同类型的催化剂,一个转化器内可以填装一种催化剂,也可以根据每段转化条件的不同选择几种催化剂来填装。托普索公司各催化剂的性能参数见表 2^[5]。

表 2 VK 系列催化剂

催化剂	VK38	VK48	VK59	VK69
组成	碱金属为助催化剂、硅藻土为载体的钒催化剂			
类型	钾为助催化剂		铈为助催化剂	
起燃温度/℃	360	360	320	320
使用温度/℃	400 ~ 630	400 ~ 550	370 ~ 500	370 ~ 500
最高温度/℃	650	650	650	650
大小、形状	12 mm, 锥菊形	12 mm, 锥菊形	12 mm, 锥菊形	9 mm, 锥菊形
	10 mm, 环形	10 mm, 环形		
	20 mm, 环形	6 mm, 圆柱形		
	6 mm, 圆柱形			

1.5 工艺换热系统

WSA 工艺的换热系统由废热锅炉、气体冷却器、层间冷却器、熔盐冷却器、热载体储槽、泵、WSA 冷凝器和硫酸冷却器组成。该工艺以熔盐为热载体,熔盐是由 KNO_3 、 NaNO_3 和 NaNO_2 组成的混合物。熔盐热容量大,可以保证在不同状况下系统的温度控制,并可避免出现低温系统腐蚀现象。熔盐在 $275 \sim 355^\circ\text{C}$ 的温度内循环,对 SO_2 的转化影响很大,熔盐循环系统流程见图 4^[2]。从废热锅炉和熔盐中回收的反应热用来产生过热蒸汽,而对冷凝器出口空气携带的热量,该工艺也采取了合理的措施加以利用:一部分热空气作燃料空气与原料气混合,对原料气进行了预热;另一部分热空气则与烟道气混合后排空,保证烟道气出口温度在 100°C 左右而避免烟道气中酸雾对管道的腐蚀。硫酸冷却器的余热可以用来加热锅炉给水。WSA 工艺中热量得到了充分的回收利用,不仅回收了原料气燃烧和 SO_2 转化所放出的热量,对 SO_3 的水合热和一部分硫酸冷凝热也都作了充分的回收利用。与传统的硫酸生产工艺相比,WSA 技术在热量回收方面有很突出的特点。



1—熔盐储槽;2—熔盐循环泵;3—熔盐冷却器;
4—过热器;5—转化器;6—第一层间冷却器;
7—第二层间冷却器;8—气体冷却器

图4 熔盐循环换热流程

2 WSA 工艺在炼油厂中的应用

WSA 技术可以用来处理炼油厂不同的含硫废物,如含有 SO_2 的烟道气、氨洗的再生气和烃化的废酸,很多炼油厂都安装了此套设备。我国某炼油厂

于 2001 年引进 WSA 湿法生产硫酸技术,建成一套年产 6 万 t 硫酸的 WSA 装置并投入生产,尾气排放得到了环保局的认可。WSA 过程回收的余热和产品硫酸的销售收入可以抵消 WSA 技术的投资成本。表 3 列出了该厂 2002 年 3 月的某些操作数据。

表 3 某厂 WSA 装置操作数据

项 目	数据
酸性气处理量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	2081
出装置硫酸量(质量分数 98%)/ $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	5.1
硫酸质量分数/%	98.31
出装置蒸汽产量/ $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$	15.2
蒸汽压力/MPa	3.5
蒸汽温度/ $^\circ\text{C}$	435
SO_2 总转化率/%	99.3
外排尾气 SO_3 含量/ 10^{-6}	76
厂房面积/ $\text{m} \times \text{m}$	30 × 45

3 结束语

WSA 工艺是一种可以处理各种含硫废气、产品为商品级浓硫酸、尾气中 SO_2 含量可达环保排放要求的绿色新工艺。该工艺生产流程短、能耗低、余热回收率高。WSA 工艺初期的投资可以通过销售所生产的硫酸和回收的余热来抵消。WSA 工艺是一种简单而有效的回收硫的绿色工艺,它满足现代工业高效、简单而又达到环保清洁生产的要求,值得我国石油行业和其他需处理含硫排放气的厂家引进或借鉴。

参考文献

- [1] SHERM DURRANI. [J]. Environ Sci Technol, 1994, 128(2): 88 - 90.
- [2] 段玉亮, 曾宪华, 刘丰, 等. [J]. 硫酸工业, 2002, 178(2): 12 - 14.
- [3] Haldor Topsoe A/S. WSA Applications in Refineries [DB/OL]. <http://www.haldortopsoe.com>.
- [4] Jens Kristen Laursen. Sulfur Removal By the WSA Process. [DB/OL]. <http://www.haldortopsoe.com>.
- [5] Haldor Topsoe A/S. VK Series Sulphuric Acid Catalysts for Today and for the Future [DB/OL]. <http://www.haldortopsoe.com>. ■

中国化工信息网改版

中国化工信息中心近日宣布,酝酿已久的中国化工信息网(www.cheminfo.gov.cn)3.0 全新信息门户网站系统新妆面市。新版中国化工信息网依托中国化工信息中心原有资源优势,共开设了 9 个频道 40 多个信息服务栏目,收录信息近 3 000 万条,使化工行业信息交流有了更加通畅的平台。

改版后的网站系统使用更方便。它为每个常用化工产品建立了一张产品卡片,用户可以方便地浏览到各个数据库中的信息内容,不再需要打开多个数据库来检索信息。新系统将海关进出口数据库、化工产品厂家数据库的检索功能进行了重新设计。

新版的交互性更突出。借助庞大的专家队伍,建立网上论坛,用户可随时得到专家的帮助。同时确立了基于 XML 标准数据库体系的数据交换功能,网上数据内容可方便地与企业进行交换,传递到企业内部网络中。(王武)