

硫酸转化工艺进展综述

王世娟

(南京化工职业技术学院, 江苏 南京 210048)

摘 要:介绍了硫酸转化的不同工艺过程及特点和国内外硫酸转化过程的发展。

关键词:硫酸 转化 工艺 综述

中图分类号:TQ111.1

文献标识码:A

文章编号:1008 - 5327(2001)04 - 0047 - 03

硫酸生产过程中转化是核心,转化率高,硫的利用率高,环境污染小;反之不仅硫的损失大,而且会给环境造成危害。转化率的高低与转化过程所选择的转化流程有关,不同的转化流程,可能达到的最终转化率不同,硫的利用率及尾气中有害气体的含量不同。转化流程选择的主要依据是生产中所采用的催化剂、进转化器的二氧化硫浓度及氧硫比、要求的总转化率等。转化流程可分为“一转一吸”和“两转两吸”两大类。

1 “一转一吸”流程

“一转一吸”流程亦为一次转化一次吸收工艺。由于受催化剂用量及平衡转化率的限制,该工艺可能达到的最终转化率为 97% ~ 98%,显然此转化率下,硫的利用率不够高,尾气中二氧化硫的含量远远超过排放标准,需进行尾气回收。目前国内只有部分采用低浓度冶炼烟气制酸(入转化工序二氧化硫浓度低于 6%)的企业采用此流程。由于用碱性物质回收尾气产生的亚硫酸盐销路有限、用氨—酸法回收尾气副产品硫铵母液运输不便及销售困难,一些企业计划将“一转一吸”改为“两转两吸”,从而使尾气直接达标排放。

2 “两转两吸”流程

按环保要求,除了有条件采用尾气回收工艺及气体浓度较低且规模较小的装置以外,一般硫酸装置都应采用“两转两吸”的转化流程。“两转两吸”流程为两次转化两次吸收工艺,可能达到的最终转化率大于 99.5%。该工艺的总转化率受第一次转化率和第二转化率的制约。第一次转化常用两段或三段催化剂床层来完成,其中第一段的转化率受出口温度的限制,若第一次转化采用两段,则仅是第二段来保证第一次转化率;若第一次转化采用三段,则是以第二、第三段两段保证第一次的转化率。随着要求的总转化率的提高,对第一次转化率的要求亦在提高。对第二次转化有用一段和两段催化剂床层之分。若用一段,该段催化剂床层既要兼顾反应速率又要兼顾第二次转化率是难于两全的;若采用两段,则以前一段满足反应速率,以后一段满足转化率,这可使第二次转化率提高 3% 左右,且对第一次转化率的波动有一定的承受能力。该第一、二次转化所采用段数的组合可有“2+1”三段转化、“2+2”和“3+1”四段转化、“3+2”五段转化流程。

“3+1”与“2+2”组合方式相比,前者由于经过三段转化后进行中间吸收,在吸收塔中将有更多三氧化硫从系统中移走,同时如果第二次转化所装填的催化剂反应温度足够低的话,则可获得较高的最终转化率,但换热面积将比后者组合稍大。如若采用后者,中间吸收塔是放在一次转化第二段之后,二段出口转化气温度高,因而可允许有较大的换热温度差,用它预热返回转化器的气体,将有利于节省热换面积。据估算,后者的换热温差约 100℃,而前者的换热温差约 70℃,故“2+2”组合方式可节省 1/3 换热面积,但投资和操作费用将比“3+1”方式高。综合各因素,目前国内硫酸生产中利用四段转化的大多采用“3+1”组合方式。

在设计转化器时可改变原来的由上而下设置一、二、三、四段的做法,可将一段转化设在转化器的底

层,再由上而下分别设置二、三、四段,形成“先逆后顺”的交错流程,使一段催化剂装卸方便,但该设计必须使转化器的一、四段之间隔板具有可靠而长久的密封性能。

随着人们环保意识的增强,加之操作过程中存在着不稳定因素,采用“3+1”组合方式的 2/3 的企业不能做到在进转化器气体二氧化硫浓度为 9% 的条件下,总转化率 $\geq 99.5\%$,尾气中二氧化硫的浓度 $\leq 500\text{ppm}$ 。因此,二次转化采用二段的“3+2”组合方式在 1994 年河北深州磷铵厂投产。“3+2”与“3+1”组合方式相比,前者进转化器气体二氧化硫浓度可提高至 9%~9.2%,转化率达到 99.7%,具有投资省,矿耗低的经济效益和尾气二氧化硫浓度达到国家排放标准的环境效益。

3 国内外硫酸转化工艺的发展

3.1 催化剂的开发

含铈催化剂的研制和开发成功是继 80 年代初成功开发大颗粒环状催化剂之后的重大发展,为提高转化过程的总转化率、降低尾气中 SO_2 浓度提供了保证。含铈催化剂具有起燃温度低、活性高的特点,与传统的钒催化剂相比,起燃温度低 20~40℃,适用于处理二氧化硫浓度较低的气体或用富氧空气产生的 SO_2 浓度较高的气体。丹麦 TOPSE 公司于 1996 年开发出 VK69 新型含铈钒催化剂,该催化剂改进了载体,使用新型粘合剂,提高了催化剂的孔隙率;外形采用菊形,同一直径下比表面积比环形大约 1.5 倍;催化剂中 V_2O_5 含量提高 25%,铈的存在保证了钒活性。

VK69 型含铈钒催化剂用于硫酸装置两转两吸工艺的第二级转化过程,可使尾气中二氧化硫浓度降低一半,并可在较低温度下开始反应。对于现有四段转化设备,尾气中二氧化硫浓度可降低到 0.01% 以下。如果维持现有二氧化硫排放浓度不变,则装置生产能力可以提高 15%~20%,使用含铈钒催化剂的效果是很显著的。然而,含铈钒催化剂的价格较高,约为普通钒催化剂的 2.5 倍。所以,通常只用在第一段催化剂的上部或用在转化器的最后一段。

3.2 新工艺的开发

3.2.1 REGESOX 工艺

托普索公司开发的 REGESOX 工艺是一种将气体中硫化物催化转化成硫酸的工艺。该工艺可将湿气体中的 SO_2 、 SO_3 、 H_2S 等硫化物以及其它可燃性硫化物以 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 50%~80% 的硫酸形式回收,回收率可达 95%。

REGESOX 装置由两个完全相同的串联的反应器组成,每个反应器的上部都装填一层 VK 型硫酸催化剂,下部为惰性换热填料(HEM)。当采用可燃性硫化物时,硫酸催化剂层下还需装填一层氧化催化剂。

在第一反应器,换热材料对冷湿原料气进行加热,同时本身冷却下来;在第二反应器,气体加热换热材料,气体本身则冷下来。两反应器的气流方向每 5~10min 转换一次,使每个反应器中催化剂层的温度分布达到 400~600℃,以确保所有硫氧化成 SO_2 , SO_2 再氧化成 SO_3 。在 HEM 层, SO_3 与气体中的水反应生成硫酸蒸汽,随后冷凝成硫酸,再从每个反应器的底部排出。工艺流程如图 1

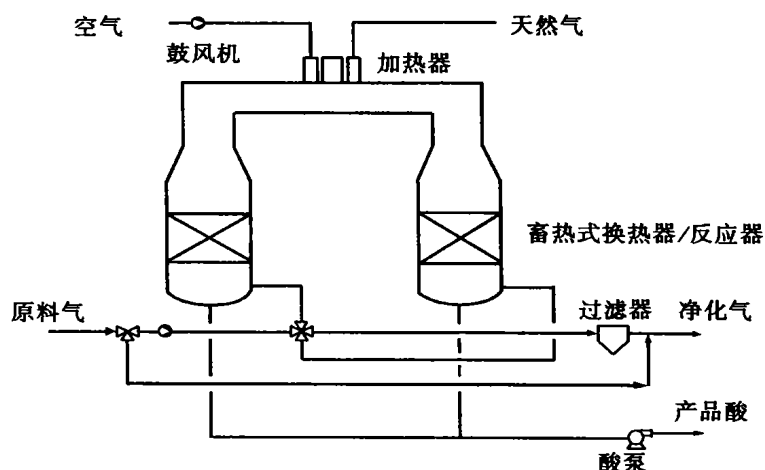


图 1 REGESOX 工艺流程

该工艺为“一转一吸”硫酸厂的改造提供了一个很好的选择方案,其转化率超过 99.7%,操作无酸雾,生产能力高。将“一转一吸”装置加 REGESOX 装置与“一转一吸”装置改为“两转两吸”装置相比,其优点有:①适应性强,SO₂ 气体中可含 H₂O 和 H₂SO₄;②投资少;③在 REGESOX 安装期间,一转一吸厂可保持正常生产,从而减少停车时间。

3.2.2 PEA 工艺

PEA (Process Engineering Associates) 公司推出了一种两段式硫酸生产工艺,其特点是 SO₂ 排放几乎为零 ($< 3\text{cm}^3/\text{m}^3$)。该工艺也可处理浓度低、波动大的 SO₂ 气体。

该工艺分两段:第一段是接触段,SO₂ 气体冷却净化后在一单层催化转化器中转化,转化率 65% ~ 70%,可生产 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 95% ~ 98% 的硫酸、 $\omega(\text{SO}_3 \text{ 游离})$ 32% 的发烟酸,剩余气体进入第二段;第二段是一种改进的 NO_x 工艺(即以前的铅室法或塔式法工艺,SO₂ 在此几乎完全转化,生成 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 76% 的硫酸。由于该酸在塑料塔中生产的,故纯度极高,可作为特殊用途酸,也可返回接触段进一步提浓或生产发烟酸。该工艺与标准两转两吸工艺相比具有压力损失小,产量高,酸纯度高的优点。

3.2.3 高浓度二氧化硫烟气转化的三转三吸

随着富氧冶炼技术的迅猛发展,人们对高浓度二氧化硫气体制酸方法进行了研究。1991 年建成的国外某铜冶炼厂将起始二氧化硫浓度为 50% ~ 60% 的混合烟气用空气稀释到 12% 进入转化系统,采用“3+1”两转两吸流程制酸,Topse 与 Chemetics 公司合作开发了采用含铈催化剂的“4+2”两转两吸流程以加工二氧化硫浓度为 40% 用空气稀释到 18% 的烟气。由于国内低温高活性催化剂及 650℃ 高温的催化剂尚未开发成功,采用国外开发的含铈催化剂和相关的两转两吸工艺技术所需费用可观。为此,南化集团设计院应燮堂提出将高浓度二氧化硫烟气分别稀释成 20% 用国产的普通催化剂采用三转二吸方法制酸,并对此做了技术论证,结论是高浓度二氧化硫烟气用三转三吸流程制酸技术可靠,经济合理,值得推荐。

参考文献:

- [1] Lisa Connock. Cutting emissions from sulphuric acid production[J]. Sulphur, 1999, (264): 68-73.
- [2] Schoubye P. The REGESOX process for upgrading single-absorption sulphuric acid plants[A]. In: sulphur 99, Calgary, 1999, British Sulphur Publishing.
- [3] 应燮堂. 富氧冶炼烟气制酸用三转三吸工艺的优越性—高浓度二氧化硫气体三转三吸硫酸生产方法的技术经济论证[J]. 硫酸工业, 1998, (2): 1.
- [4] 许志希. 建议硫酸生产采用 3+2 两转两吸流程[J]. 硫酸工业, 1995, (6): 11.

(责任编辑:杨林娟)