

WSA 湿法制酸工艺应用及效益分析

张继刚 (河北峰煤焦化有限公司, 河北 邯郸 056202)

摘要: 使用湿法制酸 (WSA) 将焦炉煤气中提炼的 H_2S 转化为液态 H_2SO_4 , WSA 具有高回收率、广泛的适用性、自动化、环保等优势。在实际使用中需要明确 WSA 使用的基本原理与基本流程, 结合生产实际情况与需求, 正确使用焚烧炉、废热锅炉、SCR 反应器、转化器、冷凝器等装置, 在保证高效制酸的同时兼顾设备的完好性, 充分展现出 WSA 制酸的优势。

关键词: WSA 工艺; 冷凝; 反应器

1 WSA 湿法制酸工艺的生产基本原理与流程

1.1 基本原理

酸性气体燃烧后生成 SO_2 , 经过转换器后形成 SO_3 , SO_3 与水蒸气充分反应生成气态 H_2SO_4 , 气态硫酸经过冷却后成为液态的 H_2SO_4 。

1.2 基本流程

焚烧炉中的酸性气体与空气充分混合, 随后在高温 975°C 下燃烧, 废热锅炉回收燃烧产生的高温气体, 气体温度从 975°C 逐渐下降至 400°C 。使用适量的 NH_3 作为还原剂, 使混合气体燃烧过程中生成的氮氧化物倍还原分解为 N_2 与 H_2O 。废热锅炉将 400°C 的气体输出, 气体进入 SCR 反应器, SCR 反应器将气体输出到 SO_2 转化器。 SO_2 转换器当中配有 V_2O_5 催化床层, SO_2 与 O_2 催化氧化生成 SO_3 。 V_2O_5 催化床层配备换热器, 使气体再次升温称为高温气体。 SO_2 转换器下方配有冷却器, 气体经过冷却后其温度下降至 290°C , 随后一部分 SO_3 能够水合形成 H_2SO_4 。 SO_2 转换器输出的气体中含有 SO_3 和 H_2SO_4 , 气体被输入到玻璃管酸气冷凝器当中, 气体经过冷凝器冷却后温度下降至 260°C (工艺流程如图 1 所示)。约 98% 的 SO_3 与 H_2SO_4 会水合成 H_2SO_4 , 反应式:

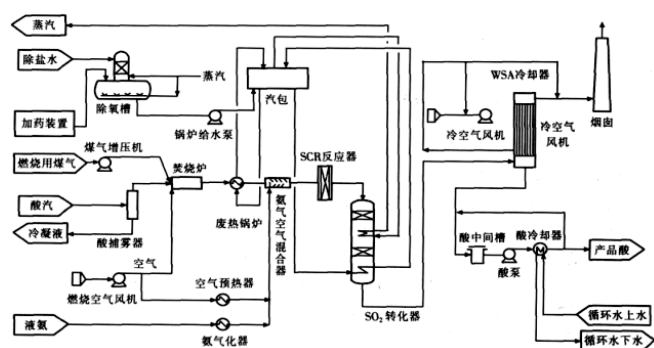
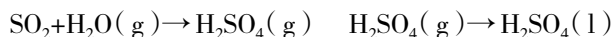


图 1 WSA 湿法制酸工艺流程

玻璃管酸气冷凝器排放的尾气会通过烟囱排入大气中, 形成的冷凝浓缩 H_2SO_4 进入收集器当中, 经过

酸出口进入酸中间槽并由酸泵抽出, 抽出的 H_2SO_4 被送回冷凝器出口管线中再次接受冷却, 冷却完成后将 H_2SO_4 输出, 其温度为 40°C 。

2 WSA 工艺装置与方式

WSA 系统中各单元都具有其特有的设备结构, 不同系统之间存在较大差异。为了保证 WSA 系统的正常运行, 需要对 WSA 系统进行合理配置。根据 WSA 系统生产实际情况, 合理配置焚烧炉、SCR 反应器、转化器、冷凝器等设备, 对设备进行有效管理和维护, 保证设备正常运行, 提高 WSA 工艺控制水平, 保障 WSA 系统在实际生产中发挥最大功效。

2.1 焚烧炉

焚烧炉是湿法生产 WSA 的核心设备, 其主要功能是将焦炉煤气中的硫化氢氧化成 H_2SO_4 , 同时将脱硫液中的氯离子还原为 HCl 气体。焚烧炉是由加热系统、空气输送系统、气液分离系统、焚烧系统、冷却系统组成。

2.2 废热锅炉

废热锅炉是 WSA 制酸装置中的重要设备之一, 主要作用是回收生产过程中产生的余热。废热锅炉的结构形式与普通锅炉基本相同, 主要由炉体、炉排、燃烧器、锅炉水处理系统等组成。废热锅炉为闭式结构, 并设置有自动控制系统, 其主要作用是通过燃烧产生的热量加热烟气, 保证烟气温度不低于 250°C , 并将出口过程的温度控制在 396°C 左右。同时由于烟气中含有少量水蒸气, 故废热锅炉内要设置蒸汽汽冷凝装置, 保证烟气中的水蒸气能够被冷凝为液态 H_2SO_4 。

2.3 气体通入

WSA 装置中, 含硫气体经过脱硫塔后, 在温度的作用下会有一部分酸性气体溶解到浆液中, 从而实现脱硫。同时, 含硫气体还会有一部分被吸收, 最终进入吸收塔内。因此, 在 WSA 装置中, 脱硫后的酸性气体需要与浆液进行充分的接触才能被吸收。在吸收

液温度不高于 30℃ 时,浆液可以直接进入吸收塔;温度高于 30℃ 时,需要先将浆液加热到一定温度后才能进入吸收塔。如果浆液在反应过程中出现分层现象,将会导致反应不充分。因此在 WSA 装置中,需要在设备上安装两台或两台以上的分离器将酸气与浆液进行分离。通过这种方式能够有效地降低浆液中的酸性气体含量。在分离出的酸性气体中含有大量的 H_2S 、 CO_2 和少量的 SO_2 等杂质。

2.4 气体系统

WSA 装置中氨气、空气系统由两部分组成,一部分为氨气压缩机组,另一部分为氨水吸收塔。氨压缩机组中的氨气压缩机为 WSA 装置提供所需要的氨气,在制酸过程中,氨压缩机组中的氨压缩至一定压力后与水混合,然后进行循环冷却;另一部分是吸收塔内的氨,通过吸收塔内的板式换热器与酸性气体进行换热。氨水吸收塔内的氨经过水洗后进入氨水吸收塔,通过吸收塔板式换热器进行换热后进入氨水吸收塔,与循环水中的酸混合后由吸收塔顶排出。空气系统主要由空压机、压缩空气储气罐、空压机等组成,其中空压机与压缩空气储气罐为一个系统,并在空压机出口设置压力调节阀。

2.5 SCR 反应器

SCR 反应器是 WSA 中常用的催化剂反应器,也是湿法脱硫工艺中最重要的装置,其主要作用是将烟气中的 SO_2 还原为 H_2S 。SCR 反应器分为入口段、过渡区和出口段。在 SCR 反应器内,烟气与催化剂反应生成 SO_2 , SO_2 在催化剂的作用下被还原成 H_2S ,并生成液态 H_2SO_4 。催化剂需定期更换以保证其性能完好,目前常用的催化剂为钒基和铁基,均采用耐高温材料。SCR 反应器入口温度一般为 396℃。

2.6 SO_2 转化器

WSA 中的 SO_2 转化器主要作用是将 H_2S 转化为 SO_2 ,同时将水蒸气从烟气中分离出来,在转化过程中由于水蒸气的参与使转化效率得到进一步提升。转化效率取决于水蒸气的含量以及催化剂的种类。由于 WSA 制酸系统中脱硫液与水蒸气接触,因此对水蒸气含量要求较高,而催化剂在转化过程中会被消耗,因此需要定期更换催化剂,一般情况下每 1-2 个月更换一次。使用 WSA 制酸时,需要严格控制水蒸气含量,一般要求控制在 60% 以下。在实际生产中需要根据实际情况进行合理调整,结合实际生产情况判断是否需要更换催化剂。

2.7 WSA 冷凝器

含有 SO_3 和 H_2SO_4 的过程气体以 290℃ 的温度进入 WSA 冷凝器,在 WSA 冷凝器中,过程气体被冷却

到 95℃,在这里所含的 SO_3 被水合,且 H_2SO_4 被冷凝。冷凝装置主要由蒸发器、冷凝器、预热器、换热器四部分组成。蒸发器主要是将冷凝器的热量回收,用于锅炉补给水的加热,当蒸发温度达到饱和温度时,蒸汽直接进入冷凝器凝结成为液态 H_2SO_4 。冷凝器是将蒸汽冷凝为液体 H_2SO_4 ,产生热量用于锅炉补给水的加热,使锅炉出口温度低于 95℃。预热器是将冷凝器的热量传递给进入换热器的蒸汽,使蒸汽温度升高到 275℃ 以上。换热器是将汽液换热,使蒸汽冷凝成液体 H_2SO_4 。

2.8 酸雾控制单元

由于 H_2SO_4 在反应过程中会产生硫酸液滴,这类硫酸液滴体积过小,冷凝器无法将其分离开来。因此,酸雾控制单位可以对进入冷凝器的算起喷射雾状硅晶,使二者相融后体积变大,从而在冷凝器中冷凝。目前常用的处理设备主要包括:气液分离器、酸雾收集装置等。气液分离器主要用于分离 H_2S 和水,根据分离效果及设备使用情况可以选择不同的结构类型,一般采用文丘里管式分离器。酸雾收集装置主要用于收集产生的酸雾,根据使用情况可以选择不同的结构类型。在连续操作过程中,酸系统的温度必须保持在 85℃ 以内。

3 WSA 湿法制酸工艺应用

3.1 准备

①检测测试。检测所有计算模块是否完成测试,并结合反应方案对连锁跳闸系统进行重新设计;②启动保温。启动酸捕雾器电保温与系统管道电保温功能;③通入气体。将焦炉煤气中提炼的 H_2S 气体通入到蒸汽系统中;④启动系统。启动 H_2SO_4 系统。

3.2 生产操作

3.2.1 焚烧炉

接通冷却空气风机、燃烧空气风,结合实际生产需求对风量进行适当调整,使蒸汽系统内部形成气流。使用蒸汽、焚烧炉内燃烧的煤气对 WSA 相关设备加热,以 H_2S 进入 WSA 的适宜温度为加热标准。控制焚烧炉出口温度约为 975℃,以此保证 H_2S 气体在焚烧炉中完全分解。

3.2.2 通入气体

向焚烧炉中通入 H_2S 气体的过程中,应当逐渐提升 H_2S 气体通入流量,同时对燃烧空气的风量进行适当调节,以此将焚烧炉中含有的 O_2 体积分数控制在 3%。为了保证 H_2S 气体燃烧的稳定性,必要时可借助适量的煤气。

3.2.3 废热锅炉

焚烧炉将分解后的气体输入到废热锅炉,由废热

锅炉壳程对气体进行降温冷却, 气体冷却后的温度约为 396℃。为了避免废热锅炉发生堵塞, 需要定期对废热锅炉进行排污处理。

3.2.4 SCR 反应器

将 SCR 反应器的入口温度控制在约 396℃左右、压力控制在约 7.5kPa 左右。实际生产中若发现 SCR 反应器入口温度 < 379℃, 初步判断 SCR 反应器管道中存在沉积的 NH_4HSO_3 对催化剂活性造成影响, 此时对管道进行清理, 直至温度恢复后再通入 NH_3 蒸汽。

3.2.5 NH_3 蒸汽

为了实现对 SCR 反应器中氮氧化物含量的控制, 同时保证 SCR 反应器当中存在一定量的 NH_3 , 向 SCR 反应器中通入 NH_3 时需要将其流量调整为约 8m³/h。

3.2.6 SO_2 转化器

控制转化器入口温度约为 405℃, 在 V_2O_5 催化床层的作用下, 大部分 SO_2 被催化氧化为 SO_3 , 温度由 405℃提升至 509℃。含有 SO_2 的过程气体被催化氧化为 SO_3 , 在冷凝器的作用下降温至 384℃。

3.2.7 冷凝器

经过冷凝器的 SO_3 、 H_2SO_4 的过程气发生水合反应, 要求过程气的温度需要大于 260℃, 避免冷却器、管道被腐蚀, 而入口管道表面温度需要 > 275℃。冷凝器出口温度需要 ≤ 115℃, 避免冷凝器顶盖、捕雾器发生损坏。

3.2.8 酸雾控制

实际生产过程中, H_2SO_4 会以小液滴的形式存在, 为了将小液滴 H_2SO_4 从冷凝器中分离, 需要借助酸雾控制单元将雾状硅晶通入到冷凝器中, 为 H_2O_4 小液滴冷凝创造条件。

3.2.9 H_2SO_4 系统

冷凝后输出的 H_2SO_4 需要进一步经过冷却, 再有 H_2SO_4 泵将其抽出贮存。抽取前需要保证将 H_2SO_4 温度控制在 ≤ 85℃, 若 H_2SO_4 温度 ≥ 85℃, 此时禁止启动泵装置。

3.3 停机注意事项

①控制降温速度。停机后需要将 WSA 冷凝器入口降温速度控制在 ≤ 20℃/h; ②保持正压差。在 WSA 冷凝器入口温度下降至 < 80℃以前, 禁止关闭冷却空气鼓风机、燃烧空气鼓风机, 以此维持 WSA 冷凝器的空气侧、工艺气体侧的正压差; ③停机时间。若需要较长的停机时间, 需要对蒸汽系统展开防腐处理, 若停机时间较短, 则需要保持系统处于待机状态。

4 WSA 湿法制酸工艺技术优势

实践表明, WSA 湿法制酸工艺具有高回收率、广泛的适用性、自动化、环保、经济效益高等一系列优势。

4.1 高回收率

启动 WSA 装置之前, 在 SO_2 转化器中加入高活性脱硫催化剂 VK-WSA。由于 VK-WSA 不会受到加热速度的影响, 因此可以承受转化器、换热器、管道的加热速度变换。在选择催化剂的基础上, 还需要对反应温度进行控制, 以此保证更高的 SO_2 转化率和回收率。

4.2 广泛的适用性

因为 WSA 的原料、炉气量大小、波动幅度并不会对反应系统的运行状态造成实质性影响, 并且系统能够在 30%~100% 负荷下持续运行, 具有更大的操作弹性, 所以 WSA 相比其他制酸工艺具有更加广泛的适用性。

4.3 自动化程度高

因为 WSA 燃烧器对气体进行过氧完全燃烧, 全程使用集散控制 (DSC), 所以使 WSA 展现出高度的自动化程度。

4.4 环保

WSA 制酸全过程展现出突出的环保优势。WSA 无需使用任何化学制剂, 所有反应均在催化条件下进行。WSA 全过程仅需使用少量的冷却水, 不会产生大量的污染物。

5 WSA 湿法制酸工艺经济效益分析

实践表明, 在工艺流程复杂程度、 SO_2 浓度适用范围、设备数量、装置占地面积、热回收效率、水电消耗方面 WSA 湿法制酸工艺都具有显著的优势, 且 WSA 湿法制硫酸工艺可以直接生产商品级浓硫酸 (浓度 98%), 价值高, 可以自用或市售; 同时可副产大量的过热蒸汽, 且压力超过 4.0MPa, 能直接并入工厂蒸汽管网, 因此从经济效益方面考虑, 湿法制酸工艺装置运行经济效益高, 不考虑设备折旧费还略有盈余, 可有效降低企业运行成本。

综上所述, WSA 制酸具有回收率高、适用性广、自动化强等优势, 在制备 H_2SO_4 时, 需要对 SO_2 进行脱水处理即可直接将其转化为 SO_3 。WSA 制酸尾气排放远低于国家规定的排放标准, 符合绿色生产的理念。实际使用 WSA 时, 需要结合实际情况对工艺各环节进行适当调整, 合理控制反应器的入口与出口温度、泵抽 H_2SO_4 时的温度等, 同时兼顾制酸工艺的高效性与安全性, 保证高质量制酸。

参考文献:

- [1] 姜海潮.WSA 制酸工艺在煤化工中的应用 [J]. 科技展望, 2015, 25(04): 71.
- [2] 黎凡.WSA 酸性气体制酸工艺的运行分析和优化控制 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.