

硫磺制酸尾气脱硫系统改造及 环保开车法实践探究

苏瑞军

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

摘 要:针对硫磺制酸系统尾气排放二氧化硫含量不能满足目前日益严格的环保指标要求,本装置对尾气脱硫系统进行了改造,并对操作法进行了实践探求,实现尾气超低排放和开车过程的“0”超标,且有效消除的烟羽拖尾现象。本文阐述了二级双氧水法脱硫系统改造应用和环保开车的操作方法。

关键词:双氧水法脱硫;超低排放;环保开车

1 引 言

随着日益严格的环保指标要求,制酸系统的尾气脱硫逐渐成为了制约硫酸行业的稳定生产的主要因素之一。目前我国2016年之前建成投产的硫酸装置的尾气脱硫系统大部分采用氨法或碱法脱硫,但这两种脱硫方法都存在脱硫效率不高、易结晶堵塔、脱硫液难以处理等不足,已不能满足目前的环保要求。随着双氧水行业的快速崛起,双氧水脱硫法逐步进入人们的视野,得到有效的应用,并取得了很好的效果。

2 概 况

山西兰花科创新材料分公司硫磺制酸装置于2016年6月投入生产,是以硫磺为原材料的单系统生产装置,采用“3+2”两转两吸接触法工艺制酸。尾气治理所采用的方法为氨法脱硫,在目前环保形势严峻考验下,因氨法脱硫操作弹性小,在正常运行条件下,尾气二氧化硫含量可勉强控制到100mg/N^{m³}左右,在开车过程中因转化率较低,原脱硫系统不足以吸收掉高浓度的二氧化硫而造成尾气超标,且氨法脱硫形成的烟羽拖尾很难消除。

鉴于以上问题,为更好的适应目前的环保要求,决定将尾气脱硫系统由原氨法脱硫改造成二级双氧

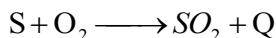
水法脱硫,在二级脱硫塔出口新增一台电除雾器,有效的消除了烟羽拖尾情况,并且在转化器四段进口安装了一台电加热器,保证了开车初期的二次转化率。

3 制酸系统尾气中二氧化硫的产生

3.1 硫磺制酸工艺原理

3.1.1 焚烧

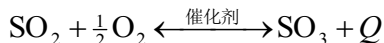
液体硫磺经机械雾化后进入焚硫炉内,与鼓风机送来的经干燥后的空气进行混合燃烧,产生二氧化硫。



硫磺的燃烧过程必须要保证良好的雾化效果和最佳的风磺配比。

3.1.2 转化

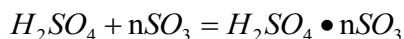
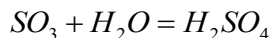
焚硫炉燃烧产生的二氧化硫进入转化器内,在催化剂的作用下转化成三氧化硫。



此反应为可逆反应,其总转化率受气浓、气体组分、转化温度、停留时间、催化剂活性等因素影响,一般可达99.5%以上,但不可能达到完全转化。

3.1.3 吸收

经转化产生的三氧化硫气体进入吸收塔或烟酸塔内与循环酸进行逆向接触,在填料表面完成吸收,产出成品浓硫酸或发烟硫酸。



吸收过程遵循双膜吸收原理,为实现最佳的吸收效果,使气膜和液膜阻力之和达到最小,必须严格控制酸浓和酸温指标,以及足够的循环酸量。

3.2 尾气中二氧化硫的产生

3.2.1 正常生产过程

正常生产过程中因受转化率影响,造成二氧化硫部分未转化为三氧化硫,导致尾气中存在一定浓度的二氧化硫,需进行有效脱硫达标后排放。按初始气浓10.0%,转化率99.5%计算,尾气中的二氧化硫含量大约为1680mg/Nm³。

3.2.2 开车阶段

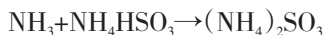
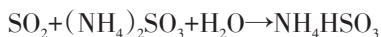
系统停车阶段,烟气系统中残留有部分的二氧化硫、三氧化硫,随着系统温度下降,二次转化温度降低,造成烟气系统中二氧化硫无法转化为三氧化硫,这部分硫气会吸附到催化剂内部。

系统开车期间分为升温阶段、点火喷磺开车阶段。系统升温后期,即转化器催化剂温度达到300℃以上时,催化剂中所吸附的二氧化硫和三氧化硫会从中解析出来,因催化剂未达到起燃温度,二氧化硫无法转化为三氧化硫,导致烟气系统中存在部分二氧化硫。点火喷磺阶段,系统喷磺后,因受整个转化系统温度偏低、酸温偏低等方面影响造成转化率偏低,尤其是喷磺初期四段进口温度低,转化系统第二次转化率下降严重,导致开车初期尾气二氧化硫含量长时间处于高浓度状态,二氧化硫含量可达6000mg/Nm³以上。

4 新旧脱硫技术优缺点对比

4.1 氨法脱硫

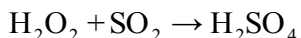
氨法脱硫的基本原理是在尾吸塔内循环吸收液(亚硫酸铵与亚硫酸氢铵混合溶液)与二氧化硫逆向接触,二氧化硫与亚硫酸铵反应生成亚硫酸氢铵,亚硫酸氢铵再通过补加的氨水,与氨水反应生成亚硫酸铵,以保证二氧化硫的吸收率。通过调节循环液的PH值来调节尾气二氧化硫浓度。



氨法脱硫受吸收循环粘度、浓度、易结晶堵塔等影响,不适合使用填料塔,只能使用空塔设计;而空塔设计循环液和烟气反应接触面积小,吸收率低,导致反应效率低,不适合高浓度二氧化硫吸收。在日常操作控制循环液PH值6.0~6.3,尾气二氧化硫浓度可控制为100mg/Nm³左右,此指标已经达到氨法脱硫的极限值;如果需要继续降低二氧化硫指标,必须提高PH值,当PH值提高至6.5以上时,二氧化硫排放指标勉强可降低至80mg/Nm³左右,但此时会发现烟囱处有大量白色烟雾排出,经检测发现烟雾中含有大量的亚硫酸氢铵。此现象产生的原因为随着PH值的提高,氨水加入量大,造成氨大量逃逸,与二氧化硫反应生成亚硫酸氢铵,造成二次污染。且氨法脱硫产生的硫铵母液也需要通过后工序进一步处理。另外,当系统开车初期,氨法脱硫不能满足高浓度的二氧化硫的脱除要求,造成开车期间尾气超标。随着环保形势日益严峻,已经满足不了目前环保要求。

4.2 双氧水法脱硫

双氧水法脱硫的基本原理是将低浓度的双氧水加入到尾气吸收塔内,与含有二氧化硫的尾气逆向接触,利用过氧化氢的强氧化性将二氧化硫完全氧化为硫酸,生成的硫酸分子直接进入液相,同时完成反应和相变过程。



双氧水脱硫法具有的优点如下:

1) 脱硫效率高

双氧水脱硫采用填料塔设计,能使双氧水脱硫液与二氧化硫充分接触,再利用双氧水的强氧化性,两者结合大大提高了反应效率,二氧化硫排放限制

可低至20mg/Nm³,远低于GB26132-2010规定的大气污染物特别排放限值≤200mg/Nm³的现行指标。

2) 操作弹性大

正常运行中,循环液双氧水浓度控制在0.2~0.5%即可满足要求,在开停车过程中,将循环液双氧水浓度提高到1.0~2.0%,亦可满足高浓度二氧化硫尾气脱除要求。

3) 精确控制

根据吸收前后二氧化硫浓度,采用计量控制系统精确控制双氧水的加入量,保证尾气稳定排放,同时降低运行成本。

4) 阻力小、不堵塔

脱硫循环液为稀硫酸,其黏度小,流动性强,无杂质,虽然采用填料塔,其塔阻力可控制在0.5KPa左右,不会造成结晶、堵塔等情况,是氨法或碱法无法比肩的优势。

5) 副产品稀硫酸可回用系统

双氧水脱硫法产生的副产物为稀硫酸,在达到一定浓度后可回用到干吸系统,作为系统补水,既解决了脱硫液二次处理成本,又有效回收了硫气,降低系统消耗。

5 环保开车操作方法阐述

5.1 二级双氧水脱硫法

本次脱硫系统改造由氨法脱硫改造成双氧水法脱硫,原脱硫塔以空塔形式继续使用,作为一级脱硫塔使用,主要作为烟气降温、预处理和稀酸提浓使用;新增二级脱硫塔为填料塔设计,是主要的脱硫设备。

正常生产过程中,双氧水主要添加到二级吸收塔中。

投料开车前,提前向一级脱硫塔和二级脱硫塔

内加入足量的双氧水,使一级脱硫塔内双氧水浓度达到0.5~1.0%,二级脱硫塔中双氧水浓度达到1.5~2.0%,以保证开车初期高浓度二氧化硫的吸收,并根据尾气二氧化硫排放实时参数和吸收液中的双氧水浓度变化,及时补加双氧水。

5.2 开车负荷控制

5.2.1 原始开车

1) 鼓风量控制

启动鼓风机后,通过风机进口流量调节阀和放空阀开度调节,将系统鼓风量控制到设计能力的35~45%。风量控制过小时,鼓风机进出口受力不平衡,易出现喘震,损坏设备;若风量过大,物料停留时间较短,低温条件下反应不完全,导致转化率偏低。

2) 喷磺量及风磺比控制

鼓风机启动,风量风压调整稳定后应迅速喷磺,以免炉温下降过快。初始喷磺量需控制在设计能力的35~45%,风磺比控制在 $6700 \sim 7500 \text{Nm}^3/\text{t}$,此时焚硫炉燃烧产生的二氧化硫气体的浓度约为8~9%,同时观察尾气在线监测含氧量指标在8~10%。喷磺量过大时,会造成系统燃烧及转化的含氧量不足,转化率偏低;气浓过低时,转化系统的反应热不足,不利于转化系统蓄热,系统热平衡恢复较慢,转化温度偏低,造成长时间转化率低。

低负荷运行约30min后,根据焚硫炉和转化器升温情况,适当增加负荷,促进系统热平衡的恢复,当负荷增加到60%左右时稳定运行,气浓控制在9~9.5%,待系统热平衡完全恢复后,根据生产需要进一步调整。

注:长期停车后的开车可按原始开车过程进行。

5.2.2 短停后的开车

因短期停车时,为保证系统温度,不能进长时间吹扫,故系统内残留有大量的二氧化硫和三氧化硫气体,为保证良好的开车条件,必须对停车过程、停

车后的保温及开车过程进行准确控制。

1) 停车过程

停车前,提前将系统负荷控制到约50%,炉温控制到950℃左右,转化器一段进口温度由正常操作的420℃提高至440~450℃。停止喷磺后不能立即停运鼓风机,应对系统进行适当吹扫,吹扫过程中密切关注焚硫炉炉膛温度,及时调整转化器一段进口温度,控制在440~450℃,以保证转化器温度;当焚硫炉炉膛温度小于700℃时停止鼓风机运行,吹扫总时间约需5min。

2) 停车后的保温

停车结束后,为保证开车条件,及时关闭转化系统相关阀门,对系统进行保温;及时关闭酸冷器循环水阀门,以保证循环酸温。操作时间一般在5min内完成。停车后严密关注焚硫炉和转化器温度,确保焚硫炉温度保持在700℃以上。

3) 开车过程

启动风机前将转化系统相关阀门调节到合适位置,因初始温度较低,尽可能调高进入转化器的温度,以保证进入转化器的二氧化硫气体可及时转化。鼓风量、喷磺量及风磺比的控制按照原始开车参数进行控制。启动鼓风机后调节鼓风量,并对系统进行吹扫约2~3min后开始喷磺,切不可过早喷磺,因短期停车系统内残留有大量的二氧化硫和三氧化硫气体,在停炉后无新鲜空气进入的情况下仍然发生转化反应,造成系统内烟气含氧量极低,甚至可能接近0%,在此条件下若喷磺过早,会造成系统含氧量不足而影响转化率;吹扫时间过长会造成炉温和转化器温度大幅下降,同样对系统热平衡恢复不利。

经过对系统数据观察发现,启动鼓风机后尾气含氧量从19%以上快速下降,降低到<1%,随后在3~5min内逐步回升到正常值,同时二氧化硫含量

快速上涨,约2min后含量达到峰值,随后快速回落到正常值。

5.3 电加热器的应用

装置在转化器四段进口安装了一台功率为400kW的管道电加热器,该设备在20000Nm³/h的气量下温升20~50℃可控。一般情况下,在开车初期四段进口温度约为400℃左右,略低于催化剂的活性温度,此加热器可将四段进口温度提高到430℃左右,有效的保证了二次转化催化剂的活性。鼓风机启动后,即可将电加热器投入使用,当系统热平衡恢复后停止运行。

5.4 电除雾器的应用

5.4.1 工作原理

电除雾器的主要部件包括壳体、阳极管束、阴极线、高压供电系统(含恒温箱)、冲洗水系统。壳体和管束为阳极部分,由导电玻璃钢制作而成,壳体必须有良好的接地,保证阳极部分始终保持“0”电位,接地电阻应 $< 2\Omega$;阴极线和高压供电系统组成阴极部分,阴极线是悬挂在阳极管中心的带尖刺的铅极线。

当高压供电系统开启后,通过逆变变压器将低压电升压至50KV左右,给阴极线提供负高压电场,在管束内,阴极线上的尖刺不断放出电子,并在电场的作用下向阳极管移动,在管束内形成电流。当含有硫酸雾的湿烟气通过管束时,电子会附着在酸雾颗粒上,并随电场移动到阳极管上,随后延管壁下滑到电除雾器下部被回收,干净的烟气从电除雾器顶部排出。

5.4.2 性能指标

三氧化硫吸收和尾气脱硫过程中因吸收不完全,排出二级脱硫塔的烟气中会含有一定量的硫酸雾,在二级脱硫塔烟气出口安装了一台电除雾器,其操作气量为21000~35000Nm³/h,满足我装置负荷要求,除雾效率达85~95%,尾气排放口酸雾排放指标

$\leq 5.0\text{mg}/\text{Nm}^3$,同时有效消除了烟羽拖尾。

6 结束语

硫磺制酸过程中,尾气二氧化硫治理一直为难点,特别是在开车初期,因系统整体处于低温状态,转化率和吸收率都比较低,大量的二氧化硫和部分三氧化硫会进入尾气脱硫系统,若脱硫系统不能有效的去除硫气,则二氧化硫和硫酸雾会随烟气排出,指标超标,造成环境污染。故随着环保形势日益严峻,尾气二氧化硫治理成为重中之重。我装置经过将氨法脱硫改造成双氧水法脱硫,并在烟气系统中应用了电加热器和电除雾器,经过不断的摸索和试验,优化和精细控制操作流程,成功地解决了这一问题,让硫磺制酸系统实现了超低排放和环保开车。我装置使用的二级双氧水脱硫法属全国首例,实际运行考核显示,此脱硫系统脱硫效率高,适应范围广,效果显著;再加上电加热器和电除雾器的应用,从2020年5月投运以来,尾气二氧化硫含量实现“0”超标,排放口未见可见烟羽,成为了二氧化硫治理中的标杆。

参考文献:

- [1]刘少武.硫酸工作手册[M].南京:东南大学出版社,2001.02.
- [2]孙志忠.现代硫酸生产操作与技术指南[M].北京:化学工业出版社,2016.02.

