

# 半干法制酸工艺

兴化宏伟科技有限公司 丁华

**【摘要】**半干法制酸以酸性气为原料，包括干燥、焚烧、转化、吸湿、吸收等，用干燥塔来控制焚烧炉中的氢硫比，用吸湿塔来吸收转化气中的水。对含硫在 6% 以上的原料气可以实现两转两吸，即使含硫在 3% 也可实现自热平衡的一转一吸。其特点是气浓高、腐蚀性小、吸湿快，具有投资省、副产蒸汽多、尾排好、电耗低、维护量少等优点。

**【关键词】**酸性气 硫化氢 硫酸 半干法 干法 湿法

## 1 引言

硫随煤、原油及天然气而伴生，在脱硫过程中产生含硫化氢及硫化有机物的酸性气体。该含氢酸性气焚烧生成二氧化硫的同时还产生水，其生产硫酸的工艺有两种：干法制酸和湿法制酸。

干法制酸是将酸性气体焚烧成 $\text{SO}_2$ ，经移热降温、喷水增湿再冷却除湿后，湿的 $\text{SO}_2$ 气体进入干燥塔干燥除水，干燥后的 $\text{SO}_2$ 气体由主鼓风机送入转化及吸收系统。由于干燥后的 $\text{SO}_2$ 气体中几乎没有水分，转化后的气体露点温度低、露点酸浓高、腐蚀性就小，这是干法制酸的首要优点。但是干燥后的 $\text{SO}_2$ 气体温度低、升温需要热量，存在 $\text{SO}_2$ 气浓的自热平衡点，气浓低于自热平衡点就需要外部补热。另外，干法制酸的工艺路线长，焚烧炉中生成的 $\text{SO}_3$ 在增湿冷却过程中变成了稀硫酸。

湿法制酸是将酸性气体焚烧成 $\text{SO}_2$ ，经废热锅炉冷却降温后直接进入转化器，转化后的 $\text{SO}_3$ 气体与气体中的水在冷凝塔中部分冷凝成硫酸。湿法制酸的气体在全程都是湿的，且由于湿度大，转化后的气体不仅露点温度高而且露点酸浓低，因此腐蚀性就大。正是由于气体中的水分多，只能采用冷凝的方式将水汽部分冷凝下来，目前采用玻璃管来冷凝气体，这不仅阻碍了冷凝塔的可靠性、而且也降低了湿法制酸装置的规模性。冷凝塔出口气体中水分含量远高于 $\text{SO}_3$ 含量，气体的露点酸浓更低，没有了再加热进行第二次转化的经济性。尽管通过增大气量降低气浓来减少尾气中的 $\text{SO}_2$ 浓度，但毕竟是一次转化，冷凝塔出口气体中的 $\text{SO}_2$ 含量仍然很高。再者，冷凝就是让酸雾凝结成液滴的过程，无论采用外加冷凝核晶与否，出冷凝塔气体中仍都含有大量的小颗粒酸雾，普通的纤维除雾器很难除掉，需要用电除雾器除去，或者向出塔尾气中添加热空气来蒸发酸雾而达到“看不到”的目的。

作者发明的半干法制酸工艺（又称之为半湿法制酸工艺），介于干法制酸与湿法

制酸工艺之间，集两者优点之和，解决了含氢原料湿法制酸酸雾多腐蚀性大、干法制酸“冷热病”等问题。

## 2 半干法制酸工艺原理

硫酸是有共沸点的物质，且是最高共沸点，在 101kPa 压力下的共沸点温度为 338.8℃、共沸点酸浓是 98.33%。图 1 是硫酸的气液平衡相图，纵坐标以酸浓表示，硫酸浓度从 0 到 122.5%，酸浓 122.5% 即是纯  $\text{SO}_3$ 。纵坐标始终以酸浓表示的优点是：当用酸浓表示发烟酸浓度后，从共沸点到纯  $\text{SO}_3$  的液相线是一根光滑线，不会在 100% 酸浓处有折点。我们还可以用水硫比来表示气体或酸中  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{SO}_3$  的摩尔比，当酸浓是 100% 时水硫比是 1，当酸浓是 0 时水硫比是无穷大，而纯  $\text{SO}_3$  的水硫比是 0，与酸浓对应的水硫比坐标轴见图 1。由图可见，与共沸点酸浓平衡的气相水硫比是 1.092。当水硫比大于 1.092 的气体结露时，其露点酸浓小于 98.33%；而当水硫比小于 1.092 的气体结露时，其露点酸浓就大于 98.33%。

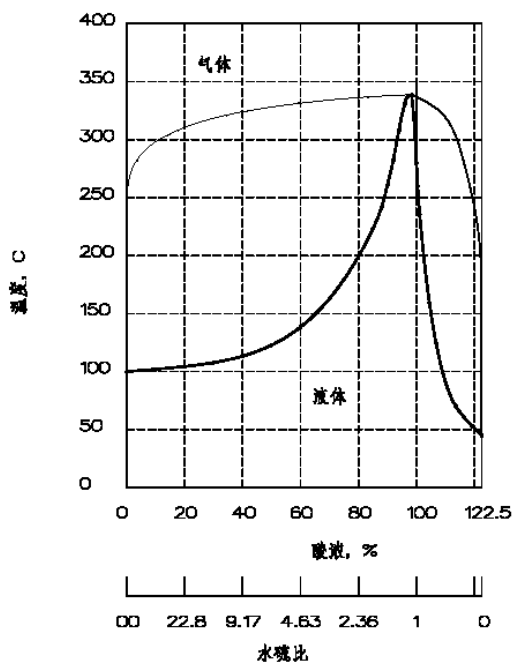


图 1 硫酸在 101kPa 压力下的气液平衡相图

用水硫比表示气体中氢原子与硫原子的摩尔比。对仅含硫化氢的酸性气，如果用干燥的空气来焚烧该气体，得到的烟气的氢硫比为 2.0。当  $\text{SO}_2$  的转化率超过 91.6% 后，气体的水硫比就小于 1.092，这时的露点酸浓就越过了共沸点且大幅提高。这是一个从量变到质变的过程，只要气体的水硫比小于 1.092，就可以让气体中的水比  $\text{SO}_3$  更多地吸收下来。这是因为，跨过共沸点后，硫酸中的水比  $\text{SO}_3$  更难逃逸。这也是酸浓高于 98.33% 后的腐蚀性显著降低的原因，所以共沸点也是硫酸腐蚀性的分界点。

半干法制酸工艺的实质就是让转化后的气体跨过共沸点，包括干燥系统、焚烧系统、转化系统、汽水系统、吸湿和吸收系统、吸湿酸和干吸酸循环系统。主要是采用干燥塔和吸湿塔，用干燥塔来控制焚烧炉中的氢硫比，用吸湿塔来吸收转化气中的水。

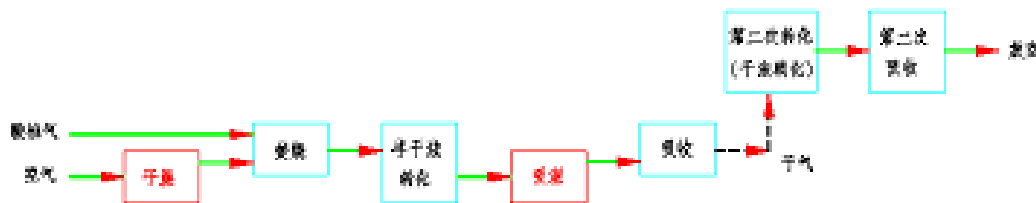


图 2 半干法制酸工艺原则流程图

图 2 是半干法制酸工艺的原则流程。让进焚烧炉的助燃空气在干燥塔内干燥，去除空气中的全部或部分水分后，进入焚烧炉焚烧含氢酸性气，经废热锅炉冷却降温后直接进入转化器进行第一次转化，第一次转化通常采用 1 至 3 段催化剂床层，经过第一次转化生成的 $\text{SO}_3$ 和气体中的水分大部分在吸湿塔中被吸收成硫酸。吸湿塔出口气体再进入第一吸收塔吸收掉剩余的 $\text{SO}_3$ 和水分。第一吸收塔出口气体就与干法制酸相同的了。

第一吸收塔出口气体还可以用焚烧及转化系统的热量加热、再进转化器进行第二次转化，经过第二次转化生成的 $\text{SO}_3$ 气体在第二吸收塔中被吸收成硫酸，第二吸收塔出口尾气就直接排放大气。

用吸湿塔来完成气相中大部分 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_3$ 的吸收，吸湿塔循环酸浓度就是吸收下来的 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_3$ 的成酸浓度，是由进入吸湿塔气体中的水硫比和循环酸温决定的，不向吸湿酸循环系统加水或者串酸。吸湿酸循环系统由吸湿塔、吸湿酸循环槽、吸湿酸循环泵、吸湿酸冷却器组成，该系统是一个独立的酸循环系统，只有吸收下来的酸的串出。

为了确保气相中的 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_3$ 在吸湿塔内是吸收成酸而不是冷凝成酸，关键取决于进塔气温和进塔酸温的匹配。进塔气温不能低于露点温度，进塔酸温也不能太低，否则塔内会生成大量酸雾。进塔酸温由吸湿酸冷却器的冷却介质决定，通常控制在 $200^\circ\text{C}$ 左右，该循环酸冷却器可以生产高达 1.0MPa 的饱和水蒸汽，此时 $\text{SO}_3$ 的吸收率在 90% 左右。吸湿塔的首要功能是气相中水汽的吸收，在塔中水的吸收率会略高于 $\text{SO}_3$ 的吸收率。出吸湿塔的气体再进入一吸塔，就可以用传统吸收塔的酸温酸浓来进一步吸收。

### 3 半干法制酸工艺特点

#### 3.1 气浓高

由于硫化氢 1.5 倍的耗氧量，使得酸性气体焚烧后的SO<sub>2</sub>气浓比较平稳。图 3 是硫化氢在空气中燃烧后的氧硫比为 1:1 下的SO<sub>2</sub>气体浓度曲线，图中的气浓都是指干基下的气体浓度。当硫化氢气浓在 35%时焚烧后的SO<sub>2</sub>气浓为 7.5%，即使是 100%的纯硫化氢焚烧后的SO<sub>2</sub>气浓也就 8.7%，而此时的焚烧炉出口气温在 1250℃，如果控制相同的焚烧炉出口温度，纯硫化氢焚烧后的SO<sub>2</sub>气浓也就回到 8%以下，这是由于硫化氢焚烧的发热量较大所致。由于采用两转两吸工艺，进转化的氧硫比可以在 1:1 以下，特别对低浓度酸性气的情况下更是如此。

再者，酸性气焚烧后产生的水汽，在进入吸湿塔前就已较大比例地与气体中的SO<sub>3</sub>反应成硫酸蒸汽，该反应热不仅使中压蒸汽产率增加，而且使得适合两转两吸的酸性气浓度范围增宽。在半干法制酸工艺中，该水汽不仅本身就是可以回收的水蒸汽，而且起到“储能器”的作用，使得气浓对工艺热平衡的影响减小。对总硫含量在 6%以上的酸性气，都可以实现两转两吸，其尾气的SO<sub>2</sub>浓度在 100ppm以下；即使总硫含量在 3%，也可以实现自热平衡的一转一吸。

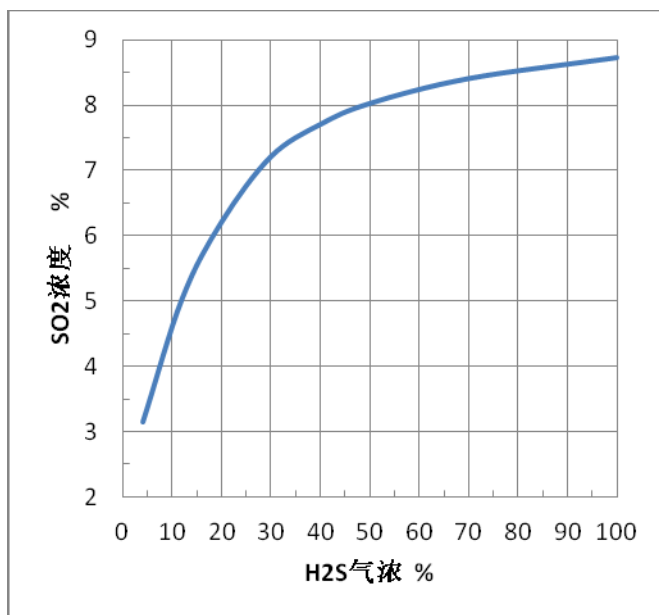


图 3 硫化氢与SO<sub>2</sub>气浓关系图

#### 3.2 腐蚀性小

表 1 列出的是典型的半干法制酸工艺流程中的露点温度及露点酸浓，焚烧炉出口的露点酸浓最低，转化器第 1 段出口的露点温度最高。而在转化器第 2 段出口及以后，露点酸浓就都在 99.0%以上了，这时其腐蚀性就显著降低，为吸湿系统乃至整个半干法制酸装置的材料选择创造了条件。

表 1 半干法制酸工艺的露点温度及露点酸浓

位 置	露点温度	露点酸浓	水硫比
	°C	%	
焚烧炉出口	196.1	94.08	40.81
第 1 段出口	246.0	97.41	1.364
第 2 段出口	225.7	99.63	1.076
第 3 段出口	225.0	99.65	1.037
吸湿塔出口	156.1	99.30	1.043

### 3.3 吸湿快

图 4 是气液平衡相图的局部放大图。从图中可见，气相线与液相线相交在共沸点左边是“鹰嘴型”的、相交在其右边是“断崖式”的。当水硫比越过共沸点后，液相线是根陡线，而气相线相对平滑，也就是说一旦越过共沸点后气液分离效果立即显现，这是吸湿塔运行的理论基础，也被实践所证实。在进入吸湿塔的硫酸、水和三氧化硫三者中，硫酸蒸汽最容易被吸收，其次是水汽，最后才是三氧化硫，在此水起到了加速三氧化硫吸收的推动作用。而湿法制酸冷凝塔进口气体的水硫比落在共沸点左边，“鹰嘴型”的特点是气液相线都较平缓，在接近共沸点时形成了几乎没有分离作用的“共沸区”，所以一旦冷凝塔进口气体的水硫比高于 1.17，要得到 98.0%的产品酸浓度就难了，这与稀酸难以浓缩到 98.0%以上的原理是相同的。

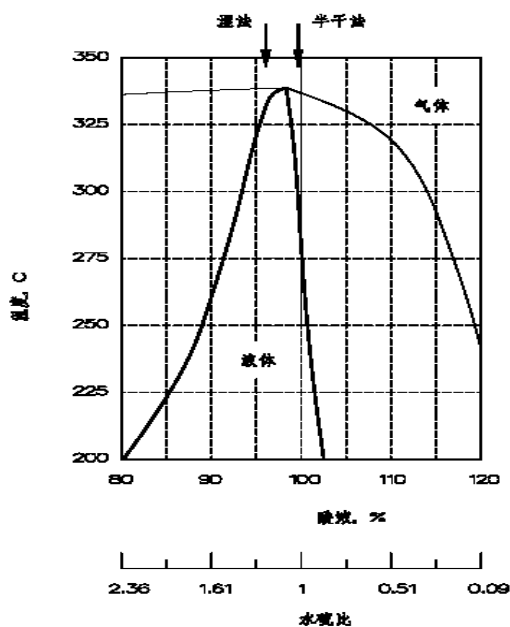


图 4 硫酸气液平衡相图局部详图

#### 4 结束语

由于具有气浓高、腐蚀性小、吸湿快等特点，半干法制酸工艺不仅有很好的环境效益更有较好的技术优势和经济效益，还具有投资省、副产蒸汽多、尾排好、电耗低、维护量少等优点。两转两吸工艺的SO<sub>2</sub>气浓高、气量少，设备规格就小，其装置投资就低。半干法制酸装置每吨酸的蒸汽产率在 2 至 3 吨，比干法制酸和湿法制酸的都要高出三分之一。半干法制酸不需要冷却风、没有冷却风机，所以电耗就低。

此外，由于有了干燥塔，系统自己就有了干燥空气，当装置事故停车或者是正常停车时，都可以用该干燥空气进行气体系统的热吹和冷吹，扫尽系统中存在的水汽，从而避免设备的腐蚀和催化剂的粉化。不过，在焚烧含氢少的酸性气或者是补充硫磺较多，会出现零干燥效率的干燥塔、也就是没有干燥塔的情况。

半干法制酸装置的尾气是干的，没有水从烟囱排出。如果只用装置本身的硫酸来干燥空气，产品酸浓度有时是会低于 98%的，这取决于酸性气的氢硫比和空气湿度。