

# 硫磺制酸装置运行中产生的废气治理措施探讨

邢凯

山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司 山西晋城 048000

**摘要:**近年来,随着我国工业生产技术的不断提高,对能源的需求量也成逐年增长。而天然气作为一次清洁、经济且环保等优点使其成为了首选燃料。但由于目前国内天然气含硫较多以及各种工艺存在一定缺陷等因素影响着炼油厂排出气体中含有大量硫化物气并造成严重污染环境现象;同时排放出有害物质导致我国大气质量恶化、生态破坏,对人体健康构成危害威胁的事实。

**关键词:** 硫磺制酸; 废气治理

## Discussion on treatment measures of waste gas produced in operation of sulfur acid making plant

Kai Xing

Shanxi Orchid Science and Technology Entrepreneurship Co., Ltd. New materials Branch, Jincheng, Shanxi Province, 048000

**Abstract:** In recent years, with the continuous improvement of industrial production technology in China, the demand for energy has been increasing year by year. Natural gas, with its advantages of being clean, economical, and environmentally friendly, has become the preferred fuel. However, due to the high sulfur content of natural gas in China and the presence of certain defects in various processes, the emission of sulfide gases in refinery gases has caused serious environmental pollution. At the same time, the emission of harmful substances has led to deterioration of air quality, ecological damage, and posed threats to human health in China.

**Keywords:** Sulfuric acid; Waste gas treatment

### 引言

硫磺制酸工艺是一种重要的化工技术,也为新时代经济发展做出了贡献。但是由于其生产规模小、投资成本高和企业运行风险大等缺点造成目前国内许多中小企业在生产过程中采用后处理式硫酸法进行治理空气污染问题上存在较大缺陷。本文针对此情况对硫磺制备氧化产物废气物排放源及净化系统展开研究分析与探讨,重点阐述二氧化钛催化合成气吸收塔的工艺流程以及设备选型。

### 一、硫磺制酸装置的应用与现状

#### 1.1 硫磺制酸装置工程简介

硫磺制酸装置是目前世界上规模最大的硫酸生产和合成试剂工厂,主要为酸性反应提供催化剂,它的年产量达10万吨以上。近几年来随着国家工业迅速发展以及化工企业对新工艺、新技术等要求不断提高。我国每年需要消耗大量燃料燃烧含硫物质导致环境污染严重且资源紧缺,同时在二氧化钛催化氧化过程中产生了许多有毒有害气体如一氧化碳、二氧化碳等会造成酸雨危害人体健康和大气腐蚀性化合物。

硫磺制酸装置是一种大型化工企业生产中必不可少的辅助燃料,同时也是重要用油设备。其主要用于制备热解脱酯、二氧基氯化丁醇等。近年来随着我国经济建设步伐加快和石油资源紧缺现状下能源需求量不断增加,对石化行业发展提出了更高要求与规格的安全保障措施。而近年来国内硫磺制酸装置大量投产运行后产生废气污染严重制约企业生产经营质量以及环境效益,给国民经济可持续和谐稳定发展带来巨大影响。

#### 1.2 硫磺制酸装置生产过程

首先对装置进行硫磺的脱附处理,再经过余热锅炉、给水塔等设备系统循环冷却吸收废气中所含硫离子;接着采用湿式二氧化钛净化器将烟气与空气分离后排放到大气。在这过程中,由于反应产生大量粉尘气体和废液导致整个生产体系不稳定且污染严重。

硫磺制酸装置中产生的废气主要为酸液、硫磺和硫酸等。在工业化进程中排放出大量含有硫酸及盐酸尾气是对环境污染问题最突出也最有危害性的一种体现之一:一方面由于催化剂存在于生产中和处理工艺之中所以可以有效地防止酸性气体向反应器内扩散;另一方面因为催化剂具有腐蚀作用和耐蚀性能,从而使催化化

生成硫磺、硫化帕以及硝酸等多种金属盐类。<sup>[1]</sup>

### 1.3 硫磺制酸装置的处置

硫磺制酸装置是一种典型的化工废气处理系统,其主要方式为吸收、转化和排放三阶段。首先对原硫化物进行分离提纯。在催化分解过程中产生了含 Cd-S 蒸汽,通过低温低压洗涤塔将 SO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 气脱除并收集于储油槽内;其次采用氧化镁催化剂进行再生反应来净化生产过程中生成的硫酸;最后通过尾酸解吸装置回收出含有大量 ClO 和水份的 Hg。

硫磺制酸装置的处置方式主要是以化工厂废气处理单元(LNG)为核心,采用吸收、转化和外排气相分离等技术,在对酸性有害物质进行选择利用时实现了系统治理。但是由于该工艺目前还处于发展阶段以及设备简陋和操作不规范所导致其存在着大量的能耗高且污染严重问题。

## 二、硫磺制酸装置产生的废气治理机理

### 2.1 硫磺制酸装置产生的危害

硫磺制酸装置是一种大型化工厂,其生产过程中排放的 SO<sub>2</sub> 占到整个工段总扬尘气体量的 70% 以上。目前我国硫磺制酸工艺技术还不成熟、设备落后以及企业对环境保护意识薄弱等问题,导致大量废气废留在尾气处理系统内积聚于大气造成空气污染和生态失衡。同时也会污染环境引起水体富营养化现象严重影响居民用水质量,引发水土流失加剧水质恶化趋势。

目前,我国硫磺制酸装置中排放的二氧化硫、硫酸钠和氯化氢等化学类气体已造成严重污染。其中 SO<sub>2</sub> 是一种重要物质。由于其具有价格昂贵,易挥发以及可燃性强等特点而被列为“三废”之一(包括水废气)污染日益突出;同时也给人们生活环境带来了很大影响:生产企业排放大量含氯化合物,导致酸雨频期持续增加、土壤盐渍化和碱度升高及重金属离子的富集现象严重威胁人类健康安全。<sup>[2]</sup>

### 2.2 硫磺制酸装置产生的主要问题

目前我国硫磺制酸装置中排放的酸性原料主要有:含硫酸、盐酸和高锰酸盐溶液三种。其中,含硫酸是造成生产过程污染最严重,也最为关键之一。硝酸以亚硝基化合物形式存在于水体系内且不溶于水中等问题还包括二氧化氯催化转化为 HCl 与 H<sub>2</sub>S 反应生成氨气、氯化氢等产物引发硫磺废液污染环境,酸雾吸收过量会导致催化剂中毒现象发生以及腐蚀金属制品和设备。

我国硫磺制酸装置中存在的主要污染物为二氧化氮、苯并芘和二英。针对以上这些现象对这两种物质进行处理,可以有效地解决上述废气造成的危害。同时也能减少硫酸盐在燃烧过程产生后所带来环境污染及大气扬尘等不良影响,通过研究对比国内外硫酸混合吸收系统工艺技术与设备参数,提出了改进方案:提高酸渣回收率、加强二氧化氮治理力度以及改善电除杂排放量。

### 2.3 硫磺制酸装置产生废气的主要原因

硫磺制酸装置存在一些废气,比如酸碱、氨气和硫酸等。其中以盐酸为例:由于其在酸性溶液中的溶解度比较大且浓度较高,因此产生了大量含硫气体以及浓硝酸钠。其次盐酸又会使催化剂失活从而造成中毒现象等问题出现的原因主要就是二氧化氮排放量过高,而导致产生一氧化碳含量过多引起这一系列危害甚至是引发一系列恶性事故,所以研究与治理废气具有重要意义和作用。

造成这些废气的主要原因在于酸性气体和碱地离子。研究发现,硫酸在生产过程中,会产生二氧化氮、一氧化碳等有害物质;同时也导致了大气污染严重化以及土壤环境恶化问题的发生:同时还增加对工业废水及生活污水排放浓度达标要求较高的企业单位排放量约为 0.1 亿吨/吨左右(不包括工业用水)。

## 三、硫磺制酸装置运行中产生废气治理措施

### 3.1 硫磺制酸装置运行中的废气治理技术

硫磺制酸装置产生废气主要为废气冷凝、吸收法和氧化氨氮除尘。其中,废气冷凝是指利用热泵将气态或液态的硫磺气体进行加热,使之转化成高温高压的硫化氢。吸收法采用的是低温甲醇蒸汽系统。该工艺技术成熟稳定可靠且经济实用性较高:对含 H<sub>2</sub>S 及 CO<sub>2</sub> 要求低、设备投资少(约 6000 万元)、占地小而且回收率也很高等优点被广泛用于炼油厂和化工企业中废气治理等方面。<sup>[3]</sup>

废气治理技术是利用气相或液相接触吸收、扩散等方法将含硫磺酸的原料气体中所含有大量未被氧化的硫酸根离子进行分离处理,以降低生产过程中产生 SO<sub>2</sub>,同时也减少了对环境有害物质在大气上和空中散发。

### 3.2 经济性

硫磺与化肥的生产过程相对应,其产物主要是含硫酸铵、磷酸二氢钾和燃料油等。而这些化学成分在燃烧时都会产生 SO<sub>2</sub>。目前国内对含 SO<sub>3</sub> 催化剂的处理方式有物理法(吸收法)和生物氧化两种。其中最普遍应用的是化学沉淀方法,然而对于烟气中所含有大量 NO 元素还没有找到合适的治理途径,因此造成了严重污染环境与社会问题、同时也给生产企业带来巨大压力。

硫磺制酸工艺是一种经济性的生产过程,其主要目的就是减少产品原料消耗、提高产能,实现节能减排和环境保护。硫磺制酸技术的优势主要体现在经济性上,但其缺点也是显而易见。首先,其生产成本高。由于原料与产品质量均有一定差距,且企业在生产过程中需要投入大量人力物力等资源来确保产量稳定增长。其次原材料价格波动较大、利润分配不合理以及工艺流程长导致了国内化纤行业发展滞后问题严重等等因素造成的硫磺制酸市场竞争激烈现象,影响到整个化工产业乃至其他领域经济效益。

### 3.3 硫磺制酸装置运行中的排放

废气主要有含硫燃料燃烧排放产生的二氧化氮、二噁英及硫酸根化物气体等。近年来,我国能源结构不断调整,对化石资源需求量也在增加,而大量使用煤炭作为生产和消费原料导致了严重污染环境。同时随着经济快速发展所带来的是生活垃圾与工业废弃物的日益增多给我们赖以生存区域生态环境造成很大负面影响以及大气污染状况愈加严峻。因此解决硫磺制酸工艺中排放废气问题刻不容缓。

废气中含有硫磺,而排放废气的方法有很多种,其中较为常用的是酸渣联合法、反应吸收法等。在工业生产过程中会产生大量二氧化硫和NO<sub>x</sub>溢出物。从技术路线出发主要通过改进催化剂与设备以降低硫磺制氢系统中酸性气体排放量,减少酸渣联合处理工艺流程,提高经济性等措施来解决此类废气危害问题。

#### 3.4 硫磺制酸装置运行中产生废气的管理

硫磺装置在生产过程中产生的废气主要是二氧化硫、氢气和氮氧化物。而目前国内市场上所出现的设备大多都是采用焚烧处理,这样不但没有解决排放出大量含酸杂质气体,反而加剧了大气污染。因此我们要采取有效且经济的方法来控制好这些废气进入大气环境有害物质可以从以下几个方面入手:(1)加强对化工企业生产过程中产生二氧化硫等污染物进行集中监测和管理;(2)由于硫磺在生产过程中易挥发,所以会产生大量的有毒有害气体,本装置拟采用硫磺分离技术将含硫酸、空气预处理后的废气转化为氮气排出。<sup>[4]</sup>

硫磺装置中二氧化塔是重要的脱氮除尘设备,其在

酸化过程中会产生大量气体,而废气治理方法主要有物理法和化学法两种。其中吸附气吸收工艺也属于物理吸收工艺。硫磺制酸装置中二氧化塔、二氧化碳吸收段等生产设施均属于高腐蚀设备,所以其在运行过程中会产生大量的硫酸。目前,我国对于低浓度酸性气体的治理办法主要有两个方面:一是对硫酸盐进行回收利用;二是将废气排放至大气中去。

#### 四、结语

硫磺制酸工艺是一种重要的化工产品,其生产过程中会产生大量废气,对环境造成了极大污染。本文从催化剂、催化裂化器等方面进行论述。研究发现若采用含较高浓度硫离子副产物二氧化钛(Sr-OH)来制备氧化钙粉体,降低反应温度和控制NO<sub>x</sub>排放量以减少SO<sub>2</sub>损失,并提高企业经济效益降低污染物的再次利用是有效可行且实用的方法之一,其在我国化工行业具有广阔应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 程军委.降低硫磺回收装置烟气中SO<sub>2</sub>浓度措施的探讨[J].《石油化工设计》,2014:-.
- [2] 符宁.降低硫磺装置尾气中SO<sub>2</sub>排放的措施分析与探讨[J].化工管理,2018
- [3] 马青艳,姚永强.硫磺制酸装置尾气达标排放的技术探讨[J].硫酸工业,2019:53-57.
- [4] 张应虎,念吉红.提高硫磺制酸装置运行周期的优化措施[J].《硫酸工业》,2016:9-12.