



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110683520 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 201810737282.1

C01B 17/76 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.06

C01B 17/80 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 彭杰

申请公布号 CN 110683520 A

(43) 申请公布日 2020.01.14

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

专利权人 中石化南京化工研究院有限公司

(72) 发明人 纪罗军 李玉杰 张帆

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任

公司 32112

专利代理师 汤志武

(51) Int. Cl.

C01B 17/88 (2006.01)

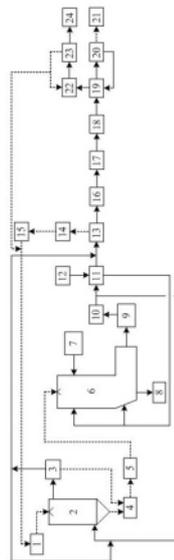
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺

(57) 摘要

一种低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺。包括工业稀废硫酸和净化稀酸喷雾浓缩预处理、浓废硫酸和天然气、液化石油气等燃料在高温下的燃烧和分解、余热锅炉热回收、封闭稀酸洗净化、两次转化、两次吸收和氧化法尾气脱硫等工序，最终产品为工业硫酸。与传统的酸碱中和及稀废酸多效浓缩处理工艺相比，喷雾浓缩预处理+高温裂解制酸工艺可以处理各种稀废硫酸，并回收利用稀酸洗净化工序产生的质量浓度5%~15%稀硫酸、尾气脱硫产生的质量浓度20%~40%稀硫酸，提高了硫回收率和热能回收率，大大降低装置运行成本。



1. 一种低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺,其特征是采用分解炉炉气作为浓缩热源的稀废酸喷雾浓缩工艺,通过控制喷雾浓缩塔气液比,将低浓度稀废硫酸和制酸净化工序产生的稀硫酸浓缩提浓,浓缩后的浓废硫酸送入分解炉,喷雾浓缩塔出来的气体并入空气预热器出口炉气中;在分解炉内,与预热后的助燃空气、燃料混合燃烧,使浓废硫酸热分解为含二氧化硫、三氧化硫、水、氧气、氮气、二氧化碳及其他杂质的高温炉气,高温炉气经余热锅炉和空气预热器回收热能产生蒸汽,余热锅炉出来的分解炉炉气分两路,一路送喷雾浓缩系统,一路进空气预热器预热空气,空气预热器出口炉气依次进稀酸洗净化工序、干吸工序、转化工序制酸,生成质量浓度98%的工业硫酸产品,制酸尾气送入脱硫塔,采用氧化法脱硫脱硝工艺除去尾气中的二氧化硫和氮氧化物,脱硫塔出口气体经电除雾器除硫酸雾后达标排放,脱硫塔产生的稀硫酸循环利用;

采用高温分解炉炉气作为热源的气液逆流喷雾浓缩工艺,通过控制喷雾浓缩塔气液比,将质量浓度小于50%的含有机物和无机物的工业稀废硫酸提浓至质量浓度80%以上,分解炉炉气温度400℃~500℃;分解炉内喷入雾化后的质量浓度80%以上浓废硫酸、300~500℃助燃空气和辅助燃料,分解炉炉温控制在1000~1200℃,微负压操作,分解炉出口炉气氧气体积浓度1%~3%;

喷雾浓缩塔排出的质量浓度80%以上浓废硫酸经固液分离,除去浓废硫酸中的无机杂质后送分解炉处理,喷雾浓缩塔排出的气体经气液分离后,一部分气体返回喷雾浓缩塔用于调节进气温度,一部分并入空气预热器出口炉气中用于制酸;

制酸系统采用两次转化、两次吸收接触法制酸工艺,稀酸洗净化工序采用稀硫酸洗涤除尘,产生的质量浓度5%~15%稀硫酸经固液分离后,稀硫酸送喷雾浓缩塔浓缩处理,制酸系统无酸性废水产生。

2. 如权利要求1所述低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺,其特征是辅助燃料为天然气、液化石油气、焦炉煤气、水煤气、硫磺、硫化氢中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺,其特征是分解炉为钢壳内衬耐火砖结构,是卧式结构或立式结构,分解炉中部设有二次空气,尾端设有排灰系统。

4. 如权利要求1所述低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺,其特征是用余热锅炉和空气预热器回收分解炉出口高温炉气、转化工序高温转化气的余热,用以生产蒸汽和加热空气,利用制酸系统的余热浓缩低浓度稀废硫酸。

5. 如权利要求1所述低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺,其特征是制酸尾气采用双氧水氧化法脱硫脱硝工艺处理,脱硫塔出来的质量浓度20%~40%稀硫酸大部分返回干吸工序用作补充水回收利用,小部分送入喷雾浓缩塔浓缩处理,脱硫塔排出的气体送入电除雾器进一步除雾硫酸雾后送烟囱排空。

低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化工环保技术领域,具体涉及一种低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺。

背景技术

[0002] 硫酸应用于在酯化、磺化、烷基化、净化脱水等单元操作中,绝大多数硫酸变成质量浓度50%以下的稀废硫酸,这些稀废硫酸中含有大量有机杂质和无机杂质,有毒有害并散发臭味,处理非常困难。我国染料、有机精细化工、钛白粉、再生铅等行业产生大量质量浓度50%以下的稀废硫酸,每年总量在接近1000万吨。目前这部分稀废硫酸已被列为危废,亟待处理。稀废硫酸常用的处理工艺是碱中和法和多效浓缩法,碱中和将硫酸变为含硫酸盐的固体废渣,容易造成二次污染。多效浓缩法用蒸汽作为热源将稀废硫酸提浓至一定浓度回收,稀废硫酸中的有机杂质、无机杂质直接影响工艺操作,并且浓缩酸浓度低、品质差,难以有效利用,运行成本高。国内开发了废硫酸裂解再生技术只能处理质量浓度80%以上的浓硫酸,处理质量浓度50%以下的稀废硫酸经济性很差。一种低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺结合喷雾浓缩和高温裂解技术优势,利用制酸系统可靠热源将稀废硫酸提浓到80%以上的经济性回收浓度,再经高温分解生产出高品质的工业硫酸产品,具有稀废硫酸处理彻底、硫回收效率高、热效率高、无二次污染等优点。该工艺技术稀废硫酸处理量大,单套装置规模可达10万吨/年的硫酸产量。该工艺技术的投资和运行成本都非常有竞争力,具有良好的经济效益和环境效益。

[0003] 基于硫资源循环利用和资源综合回收考虑,发明人提出一种利用裂解炉气热能将质量浓度50%以下的稀废硫酸喷雾浓缩至浓度80%以上,再将浓硫酸与预热空气、燃料喷入裂解炉制酸的新技术。尚未见到上述方法的发明专利和研究文献等报道。

发明内容

[0004] 本发明是一种低浓度稀废硫酸再生制硫酸的工艺。本发明整合稀废硫酸喷雾浓缩和高温裂解工艺,实现稀废硫酸硫资源的循环再利用。

[0005] 本发明主要技术方案:综合回收利用工业副产质量浓度小于50%的含有机物和无机物的稀废硫酸,其特征是采用400~500℃分解炉炉气作为浓缩热源的稀废酸喷雾浓缩工艺,通过控制喷雾浓缩塔气液比,将质量浓度小于50%的低浓度稀废硫酸和制酸净化工序产生的质量浓度5%~15%的稀硫酸浓缩提浓,产生的质量浓度80%以上的浓废硫酸送入分解炉,喷雾浓缩塔出来的气体并入空气预热器出口炉气中,在分解炉内,与预热后的300~500℃助燃空气、燃料等混合燃烧,使浓废硫酸热分解为含二氧化硫、三氧化硫、水、氧气、氮气、二氧化碳及其他杂质的高温炉气,高温炉气经余热锅炉和空气预热器回收热能产生蒸汽,余热锅炉出来的400~500℃分解炉炉气一路送喷雾浓缩系统,一路进空气预热器预热空气,空气预热器出口炉气依次进稀酸洗净化工序、干吸工序、转化工序制酸,生成质量浓度98%的工业硫酸产品,制酸尾气送入脱硫塔,采用氧化法脱硫脱硝工艺除去尾气中的二氧化硫和氮

氧化物,脱硫塔出口气体经电除雾器除硫酸雾后达标排放,脱硫塔产生的质量浓度20%~40%稀硫酸循环利用。

[0006] 本发明适用稀废硫酸浓度和流量波动大的工况,稀废硫酸质量浓度可在5%~50%,流量可在50%~120%波动。

[0007] 本发明低浓度稀废硫酸再生制硫酸工艺,包括稀废硫酸喷雾浓缩、浓废硫酸过滤、浓废硫酸焚烧、余热回收、炉气稀酸洗净化、转化、干燥吸收、尾气脱硫脱硝等工序,生产质量浓度98%的工业硫酸产品。

[0008] 本发明采用高温气体传质传热的气液逆流喷雾浓缩工艺,将质量分数50%以下的含有机物和无机物的工业稀废硫酸提浓至质量分数80%以上;所用高温气体温度为400~500℃的分解炉炉气。

[0009] 本发明喷雾浓缩塔排出的浓废硫酸经固液分离,除去浓废硫酸中的有机和无机杂质,分离出的硫酸液体送分解炉热分解处理,喷雾浓缩塔排出的气体经气液分离后,一部分气体返回喷雾浓缩塔用于调节进气温度,一部分并入空气预热器出口炉气中用于制酸。

[0010] 本发明分解炉内喷入雾化后的质量分数80%以上浓废硫酸、助燃空气和辅助燃料;分解炉炉温控制在1000~1200℃,微负压操作。分解炉出口炉气氧气体积浓度1%~3%;助燃空气预热至300~500℃。辅助燃料可以是天然气、液化石油气、焦炉煤气、水煤气、硫磺、硫化氢等。

[0011] 本发明分解炉为钢壳内衬耐火砖结构,可以是卧式炉型和立式炉型,分解炉中部设有二次空气,尾端设有排灰系统。

[0012] 本发明制酸系统采用接触法制酸工艺,采用两次转化、两次吸收的流程,包括余热回收工序、稀酸洗净化工序、质量浓度93%硫酸喷淋干燥、质量浓度98%硫酸喷淋吸收的干吸工序、转化工序、尾气脱硫工序。

[0013] 本发明稀酸洗净化工序产生质量浓度5%~15%稀硫酸,稀硫酸中含无机杂质,这部分稀硫酸经固液过滤后,稀硫酸送喷雾浓缩塔浓缩处理回收硫资源,过滤的固体渣送渣场,制酸系统无酸性废水产生。

[0014] 本发明在分解炉出口设置余热锅炉和空气预热器,回收分解炉出口高温炉气余热,将炉气温度控制在高于炉气露点温度30℃进入稀酸洗净化工序,余热锅炉生产蒸汽,转化工序设置空气预热器回收高温转化气的余热,加热空气温度至200℃,该预热空气送入余热锅炉后空气预热器继续加热至400~500℃,送分解炉用作助燃空气,利用制酸系统产生的余热浓缩低浓度稀废硫酸,实现热能高效利用。

[0015] 本发明制酸系统第二级吸收塔排出的尾气经纤维除雾器除去大颗粒酸雾后送入尾气脱硫塔,制酸尾气采用双氧水氧化法脱硫脱硝工艺处理,脱硫后气体经电除雾器进一步除雾硫酸雾后,达到SO₂质量浓度小于100 mg/m³、氮氧化物质量浓度小于50 mg/m³、硫酸雾质量浓度小于30 mg/m³的指标,从烟囱排空。双氧水氧化法产生的脱硫副产物为质量分数20%~40%稀硫酸,大部分返回干吸工序回收利用,小部分送入喷雾浓缩塔浓缩处理。

附图说明

[0016] 图1为本发明实施例的工艺流程示意图。

[0017] 图中,1-稀废硫酸储槽,2-喷雾浓缩塔,3-气液分离器,4-浓废硫酸储槽,5-液体过

滤器,6-分解炉,7-燃料储罐,8-灰渣储仓,9-余热锅炉,10-气体过滤器,11-空气预热器,12-空气风机,13-净化洗涤器,14-净化稀酸储槽,15-稀酸过滤器,16-电除雾器,17-SO₂主风机,18-干燥塔,19-转化器,20-第一级吸收塔,21-成品酸储罐,22-第二级吸收塔,23-脱硫塔,24-烟囱。

具体实施方式

[0018] 以下结合实施例对本发明作进一步说明,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0019] 以下实施例分别以几种特征性工业稀废硫酸为原料,以天然气为燃料,预热空气助燃,通过喷雾浓缩预处理、高温裂解再生制酸,将稀废硫酸生成高品质的产品硫酸,实现硫资源高效利用。

[0020] 参考附图1,本发明实例采用如下工艺流程:质量浓度5%~50%的稀废硫酸进图1中的设备1,设备1中加入来自设备15的质量浓度5%~15%稀硫酸。用泵将设备1的稀硫酸送入设备2,经气流式喷嘴自上而下雾化喷入,与设备2下部进入的热炉气逆流接触,气液传质传热,热炉气将稀废硫酸中的大部分水分带出设备2;设备2底部排出的质量浓度80%浓硫酸进入设备4,经设备5除杂后用泵送入设备6顶部经雾化喷枪喷入。设备2排出的气体经设备3过滤除去硫酸雾,一路送入设备2循环,一路送设备13入口处理。设备6上部喷入天然气燃料和300~500℃热空气,控制塔内温度在1000~1200℃,使硫酸彻底分解。设备6尾部进入二次空气,确保炉内升华硫和结焦完成燃烧。设备6出口炉气经设备9、设备10和设备11除尘冷却降温至露点温度以上30℃进入设备13洗涤除杂和水分,再经设备16除雾、设备18干燥、设备19、20、22两次转化两次吸收生成质量浓度98%的成品硫酸。制酸尾气进入设备23,用双氧水作为脱硫剂进行处理及除雾后,尾气达标排放。设备23出来的质量浓度20%~40%稀硫酸送设备22用作补水。设备13排出的质量浓度5%~15%稀硫酸经设备14、15过滤后送入设备1循环浓缩处理。

[0021] 实施例1

[0022] 处理某染料废酸5 t/h,常温25℃,废酸中硫酸质量浓度30%、有机物杂质10%,其余为水。净化稀硫酸0.5 t/h,常温25℃,稀酸硫酸质量浓度10%。燃料为天然气,助燃空气为400℃预热空气。进喷雾浓缩塔稀废酸5.5 t/h,其中硫酸质量浓度28%,有机物杂质9%,其余63%为水,常温25℃。进喷雾浓缩塔分解炉炉气温度400℃,流量30000 m³/h。喷雾浓缩塔出口废酸质量浓度75%,流量2.1 t/h,与400℃预热空气及适量的天然气燃料进入设备6焚烧,控制焚烧温度1100℃,设备6出口炉气氧浓度2%。出口炉气流量35000 m³/h,温度降至200℃进入设备13,经净化、干燥、转化、吸收生产质量浓度98%工业硫酸产品。

[0023] 实施例2

[0024] 处理某甲基丙烯酸甲酯稀废硫酸4 t/h,常温25℃,废酸中硫酸质量浓度40%、硫酸铵质量浓度35%、其余为水。净化稀硫酸1 t/h,常温25℃,稀酸硫酸质量浓度10%。燃料为天然气,助燃空气为400℃预热空气。进喷雾浓缩塔稀废酸5.0 t/h,其中硫酸质量浓度34%,硫酸铵28%,其余38%为水,常温25℃。进喷雾浓缩塔分解炉炉气温度450℃,流量20000 m³/h。喷雾浓缩塔出口废酸质量浓度55%,流量3.1 t/h,与400℃预热空气及适量的天然气燃料进入设备6焚烧,控制焚烧温度1200℃,设备6出口炉气氧浓度2%。出口炉气流量24000 m³/

h, 温度降至250℃进入设备13, 经净化、干燥、转化、吸收生产质量浓度98%工业硫酸产品。

[0025] 实施例3

[0026] 处理某再生铅稀废硫酸10 t/h, 常温25℃, 废酸中硫酸质量浓度40%, 无机杂质10%, 其余为水。净化稀硫酸2 t/h, 常温25℃, 稀酸硫酸质量浓度10%。燃料为天然气, 助燃空气为500℃预热空气。进喷雾浓缩塔稀废酸12 t/h, 其中硫酸质量浓度35%, 无机杂质8.3%, 其余56.7%为水, 常温25℃。进喷雾浓缩塔分解炉炉气温度500℃, 流量60000 m³/h。喷雾浓缩塔出口废酸质量浓度80%, 流量5.2 t/h, 与500℃预热空气及适量的天然气燃料进入设备6焚烧, 控制焚烧温度1200℃, 设备6出口炉气氧浓度2%。出口炉气流量70000 m³/h, 温度降至250℃进入设备13, 经净化、干燥、转化、吸收生产质量浓度98%工业硫酸产品。

[0027] 实施例4

[0028] 处理某钛白稀废硫酸10 t/h, 常温25℃, 废酸中硫酸质量浓度25%、硫酸亚铁8%, 其他无机杂质2%, 其余为水。净化稀硫酸2 t/h, 常温25℃, 稀酸硫酸质量浓度5%。燃料为天然气, 助燃空气为500℃预热空气。进喷雾浓缩塔稀废酸12 t/h, 其中硫酸质量浓度21.7%, 无机杂质8.3%, 其余70%为水, 常温25℃。进喷雾浓缩塔分解炉炉气温度500℃, 流量70000 m³/h。喷雾浓缩塔出口废酸质量浓度81%, 流量3.2 t/h, 与500℃预热空气及适量的天然气燃料进入设备6焚烧, 控制焚烧温度1100℃, 设备6出口炉气氧浓度2%。出口炉气流量83000 m³/h, 温度降至250℃进入设备13, 经净化、干燥、转化、吸收生产质量浓度98%工业硫酸产品。

[0029] 实施例5

[0030] 处理某精细化工稀废硫酸2 t/h, 废酸中硫酸质量浓度20%、有机物杂质10%, 其余为水。净化稀硫酸0.5 t/h, 常温25℃, 稀酸硫酸质量浓度10%。燃料为天然气, 助燃空气为300℃预热空气。进喷雾浓缩塔稀废酸2.5 t/h, 其中硫酸质量浓度18%, 有机物杂质8%, 其余74%为水, 常温25℃。进喷雾浓缩塔分解炉炉气温度500℃, 流量15000 m³/h。喷雾浓缩塔出口废酸质量浓度75%, 流量0.6 t/h, 与300℃预热空气及适量的天然气燃料进入设备6焚烧, 控制焚烧温度1100℃, 设备6出口炉气氧浓度2%。出口炉气流量17000 m³/h, 温度降至200℃进入设备13, 经净化、干燥、转化、吸收生产质量浓度98%工业硫酸产品。

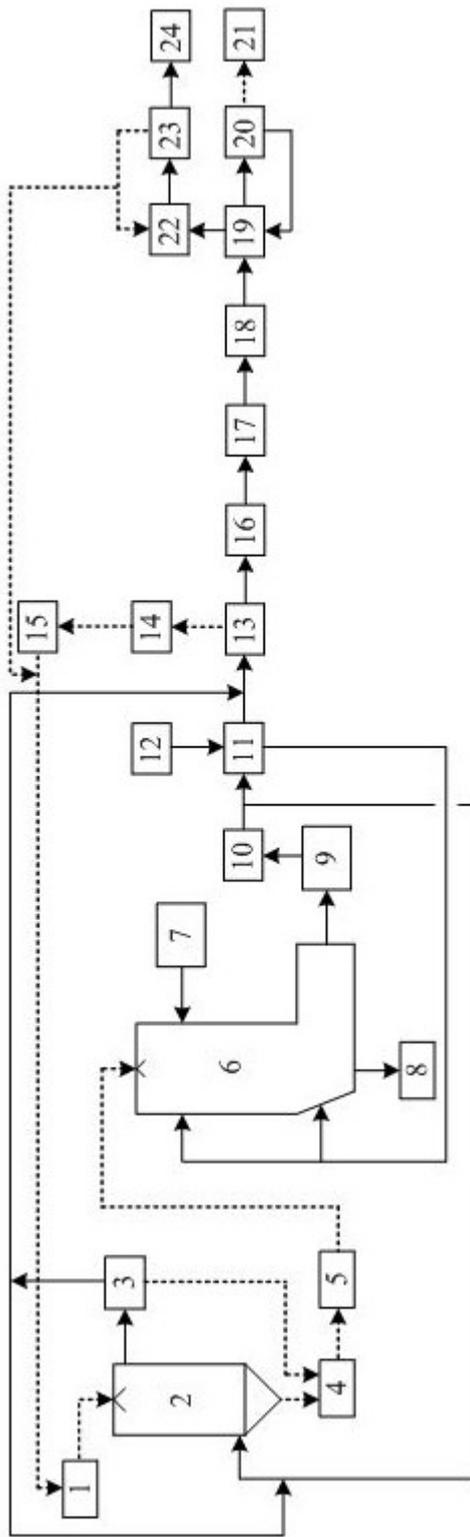


图1