

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 17/69 (2006.01)

F01K 11/02 (2006.01)

F01K 27/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910028269.X

[43] 公开日 2009年7月15日

[11] 公开号 CN 101481095A

[22] 申请日 2009.2.5

[21] 申请号 200910028269.X

[71] 申请人 中国石化集团南京设计院

地址 210048 江苏省南京市六合区大厂葛关路268号

[72] 发明人 俞向东 孙正东 俞群 师凯
邹玉霜

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 徐冬涛

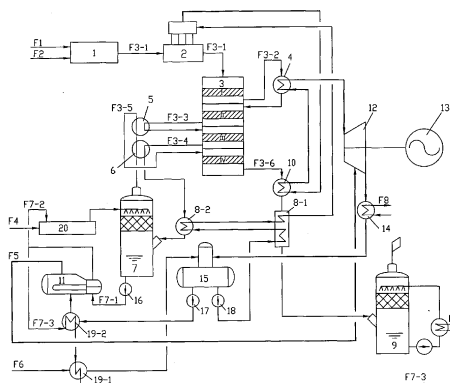
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称

硫酸生产能量回收及利用工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种硫酸生产能量回收及利用工艺，本发明在硫酸生产中利用硫磺燃烧生成含 SO_2 工艺气体及该工艺气体中的 SO_2 氧化为 SO_3 所释放的热量作为热源生产 4.9 ~ 10MPa 的高压过热蒸汽；以及利用 SO_3 被硫酸吸收所产生的热量作为热源生产小于等于 1.6MPa 的低压饱和蒸汽；将所得的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽送入汽轮发电机组发电或外供。利用此技术每生产 1 吨硫酸的产汽能力从传统的 1.2t 提高到 1.7t 左右。如将这些蒸汽全部用于发电，则每生产 1 吨酸的发电能力从可以传统的 260kW·h 提高到 380kW·h 左右，发电能力提高约 46%。



1. 一种硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于在硫酸生产中利用硫磺燃烧生成含 SO_2 工艺气体及该工艺气体中的 SO_2 氧化为 SO_3 所释放的热量作为热源生产 4.9~10MPa 的高压过热蒸汽;利用 SO_3 被硫酸吸收所产生的热量作为热源生产小于等于 1.6MPa 的低压饱和蒸汽;将所得的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽送入汽轮发电机组发电或外供。
2. 根据权利要求 1 所述的硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于是用高压锅炉回收硫磺燃烧所释放的热量产生高压饱和蒸汽,用低温高压过热器和/或高温高压蒸汽过热器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热高压饱和蒸汽成为高压过热蒸汽,以及用省煤器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热高压锅炉给水。
3. 根据权利要求 1 所述的硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于含 SO_2 工艺气体中的 SO_2 氧化成 SO_3 后生成含 SO_3 的工艺气体,该工艺气体中的 SO_3 被硫酸吸收后释放热量,再用低压锅炉回收 SO_3 被硫酸吸收所释放的热量产生低压饱和蒸汽。
4. 根据权利要求 2 所述的硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于用 4.9~10.0MPa 的高压锅炉回收硫磺燃烧生成的 $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 含 SO_2 工艺气体的热量产生高压饱和蒸汽,用一台或多台省煤器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热锅炉给水,用低温高压过热器或/和高温高压蒸汽过热器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热高压饱和蒸汽成为高压过热蒸汽。
5. 根据权利要求 3 所述的硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于将含 SO_3 的工艺气体由下而上通过第一吸收器,第一吸收器内设一层或两层填料或多层板,气体在第一吸收器内与从上面喷入的浓度为 98%~99.5% 的浓硫酸充分接触, SO_3 被浓硫酸吸收同时释放热量,吸收 SO_3 后硫酸的浓度和温度都会升高,其浓度增加 0.4%~1%,温度增加 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$,再将浓度和温度都升高的浓硫酸送入低压锅炉加热给水产生小于等于 1.6MPa 的低压饱和蒸汽。
6. 根据权利要求 1 所述的硫酸生产能量回收及利用工艺,其特征在于产生的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽全部用于发电或部分用于发电,部分外供;其中,发电是通过冷凝式、补汽冷凝式、抽汽冷凝式、抽汽背压式或背压式汽轮发电机组来实现。

硫酸生产能量回收及利用工艺

技术领域

本发明属于化工领域，涉及一种硫酸生产能量回收及利用的工艺。

背景技术

我国硫酸生产能量回收传统的方法是利用硫磺燃烧产生的 SO_2 和 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量产生中压蒸汽，而不是产生高压蒸汽，同样吨数的高压蒸汽比中压蒸汽的发电量高 10%左右； SO_3 被硫酸吸收所放出的热量基本没有回收。每生产 1 吨硫酸副产中压蒸汽约为 1.2 吨。如果将这些蒸汽用来发电，每生产 1 吨硫酸可以发电 260kW·h 左右。而利用本发明，每生产 1 吨硫酸可以副产高压蒸汽 1.2 吨左右和低压蒸汽 0.5 吨左右。如果将这些蒸汽全部用于发电，每生产 1 吨硫酸可发电 380kW·h 左右。

发明内容

本发明的目的是提供一种硫酸能量回收及利用工艺，利用硫酸生产的化学反应热产生高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽外供或用于发电，发电能力与传统的方法相比，每生产一吨硫酸发电能力提高 46%（约 120kW·h 左右）。

一种用于硫酸生产中利用硫磺燃烧生成含 SO_2 (二氧化硫)工艺气体及该工艺气体中的 SO_2 氧化为 SO_3 (三氧化硫)所释放的热量作为热源生产 4.9~10MPa 的高压过热蒸汽；以及利用 SO_3 被硫酸吸收生成更高浓度硫酸时所产生的热量作为热源生产小于等于 1.6MPa 低压饱和蒸汽；以及将所得的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽送入汽轮发电机组发电或外供。

用高压锅炉回收硫磺燃烧所释放的热量产生高压饱和蒸汽，用低温高压过热器和/或高温高压蒸汽过热器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热高压饱和蒸汽成为高压过热蒸汽，和用省煤器回收 SO_2 氧化成 SO_3 所释放的热量加热高压锅炉给水成为高压过热蒸汽。含 SO_2 工艺气体中的 SO_2 氧化成 SO_3 后生成含 SO_3 的工艺气体，该工艺气体中的 SO_3 被硫酸吸收后释放热量使硫酸温度升高；再用低压锅炉回收 SO_3 被硫酸吸收生成更高浓度硫酸所释放的热量产生低压饱和蒸汽。从而使硫磺制酸工艺系统每生成 1 吨硫酸可副产 1.2 吨

左右高压过热蒸汽和 0.5 吨左右低压饱和蒸汽，如将这些高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽全部用于发电，则每生产 1 吨酸的发电能力可以由传统方法的 260kW·h 左右提高到 380kW·h 左右。其典型的流程示意图见图 1 和图 2。

用 (4.9~10.0MPa) 高压锅炉回收硫磺燃烧产生的高温 (800℃~1200℃) 含 SO₂ 工艺气体的热量产生高压饱和蒸汽，用一台或多台省煤器回收 SO₂ 氧化成 SO₃ 所释放的热量加热锅炉给水，用低温高压过热器或/和高温高压蒸汽过热器回收 SO₂ 氧化成 SO₃ 所释放的热量加热高压饱和蒸汽成为高压过热蒸汽，使得每生成 1 吨硫酸副产 1.2 吨左右高压过热蒸汽。

将含 SO₃ 的工艺气体由下而上通过第一吸收器，第一吸收器内可设一层或两层填料或多层板，气体在第一吸收器内与从上面喷入的浓度为 98%~99.5% 的浓硫酸充分接触，SO₃ 被浓硫酸吸收同时释放热量，吸收 SO₃ 后硫酸的浓度和温度都会升高，其浓度增加 0.4%~1%，温度增加 10℃~30℃，再将浓度和温度都升高的浓硫酸送入低压锅炉加热给水产生小于等于 1.6MPa 的低压饱和蒸汽，从低压锅炉出来的浓硫酸部分和水混合后浓度下降 0.4%~1% 后进入吸收器循环使用，另一部分浓硫酸经锅炉给水冷却后送出。用这种方法每生产 1 吨硫酸可副产小于等于 1.6MPa 低压饱和蒸汽 0.5 吨左右。

系统所产生的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽可以全部用于发电，也可以根据实际需要部分用于发电部分蒸汽外供。具体是通过冷凝式、补汽冷凝式、抽汽冷凝式、抽汽背压式或背压式汽轮发电机组来实现。外供的蒸汽压力可以根据需要而定。

一般 SO₂ 氧化为 SO₃ 所使用的催化剂可采用有效成分是 V₂O₅ (五氧化二钒) 的常规催化剂，本发明所述的百分含量均为重量百分含量。

以“3+1”两转两吸硫磺制酸工艺流程为例，在焚硫炉出口设高压锅炉 (4.9MPa~10.0MPa)，将含有 SO₂ 的高温工艺气体从 800℃~1200℃ 降到 400℃~460℃ 左右，锅炉吸热后产生高压饱和蒸汽；在转化器 I 段出口设高温高压蒸汽过热器将 600℃±30℃ 的含 SO₃ 的工艺转化气体冷却到 440℃±30℃；在第一吸收器前设省煤器 2，将来自冷热换热器的含 SO₃ 的工艺气体冷却到 130℃~210℃ 左右进入第一吸收器；在第二吸收器前设低温高压蒸汽过热器和省煤器 1，将含有少量 SO₃ 的工艺气体由 450℃±20℃ 冷却到 120℃~200℃ 后再进入第二吸收器。

利用上述设备可以将硫磺燃烧所释放的热量和 SO₂ 氧化成 SO₃ 所释放的热量回收产生高压过热蒸汽，然后再将高压过热蒸汽送入汽轮机发电。而经过省煤器 2 冷却后的含 SO₃ 的工艺气体被送入第一吸收器下部，用 98%~99.5% 的浓硫酸从第一吸收器上部喷入。浓

硫酸和工艺气体充分接触吸收 SO_3 释放热量，硫酸浓度和温度进一步提高，吸收 SO_3 的硫酸浓度通常控制在 99.9% 以下，温度控制在 225°C 以下。第一吸收器可以是一层或两层填料或多层板，吸收 SO_3 后的高温浓硫酸再被送入低压锅炉，将浓酸的热量传给锅炉给水产生低压饱和蒸汽，浓酸温度降低，然后向浓硫酸中加水或较低浓度的硫酸将浓度降低后的酸再喷入第一吸收器循环使用。使用这种方法可以回收 SO_3 吸收所释放的热量产生低压蒸汽，每生产 1 吨硫酸可以生产低压饱和蒸汽 0.5 吨左右。低压蒸汽可以直接外供也可以直接补入或加热后补入汽轮机发电。见图 1 和图 2。

所谓“3+1”和两转两吸是指 SO_2 工艺气体经过 3 次催化转化（即经过转化器前三段）后进入第一吸收器进行第一次吸收（即一转一吸）；而后再进行 1 次催化转化（即转化器第 4 段）后再进入第二吸收器进行第二次吸收（即二转二吸）。

与现有技术比较本发明的有益效果：通过在硫酸生产工艺线路上设置高、低压锅炉、高压蒸汽过热器、高压省煤器、给水加热器等热回收设备（其中，低压锅炉可采用申请号为 200620125513.6 所公开的蒸汽发生器，其它设备均可采用常规设备），并将这些设备有机组合在一起回收硫酸生产的余热产生高压和低压蒸汽，利用此技术每生产 1 吨硫酸的产汽能力从传统的 1.2t 提高到 1.7t 左右。如将这些蒸汽全部用于发电，则每生产 1 吨酸的发电能力从可以传统的 $260\text{kW}\cdot\text{h}$ 提高到 $380\text{kW}\cdot\text{h}$ 左右，发电能力提高约 46%。

附图说明

图 1，硫酸生产能量回收及利用工艺流程 1 示意图。

图中，1 为焚硫炉，2 为高压锅炉，3 为转化器，4 为高温高压蒸汽过热器，5 为热热换热器，6 为冷热换热器，7 为第一吸收器，8-1 为省煤器，8-2 为省煤器，9 为第二吸收器，10 为低温高压过热器，11 为低压锅炉，12 为汽轮机，13 为发电机，14 为冷凝器，15 为除氧器，16 为酸循环泵，17 为低压给水泵，18 为高压给水泵，19-1 为给水加热器 1，19-2 为给水加热器 2，20 为混合器；F1 为液体硫磺，F2 为干空气，F3-1 为高温炉气，F3-2 为 I 段出口工艺气，F3-3 为 II 段出口工艺气，F3-4 为 III 段出口工艺气，F3-5 为第一吸收器出口工艺气，F3-6 为 IV 段出口工艺气，F4 为稀释水或稀酸，F5 为低压蒸汽，F6 为脱盐水，F7-1 为第一吸收器出口硫酸，F7-2 为循环硫酸，F7-3 为外供硫酸，F8 为冷却水。

图 2，硫酸生产能量回收及利用工艺流程 2 示意图。

图中，1 为焚硫炉，2 为高压锅炉，3 为转化器，4 为高温高压蒸汽过热器，5 为热热换热器，6 为冷热换热器，7 为第一吸收器，8-1 为省煤器，8-2 为省煤器，9 为第二吸收器，10

为低温高压过热器, 11 为低压锅炉, 12 为汽轮机, 13 为发电机, 14 为冷凝器, 15 为除氧器, 16 为酸循环泵, 17 为低压给水泵, 18 为高压给水泵, 19-1 为给水加热器 1, 19-2 为给水加热器 2, 20 为混合器; F1 为液体硫磺, F2 为干空气, F3-1 为高温炉气, F3-2 为 I 段出口工艺气, F3-3 为 II 段出口工艺气, F3-4 为 III 段出口工艺气, F3-5 为第一吸收器出口工艺气, F3-6 为 IV 段出口工艺气, F4 为稀释水或稀酸, F5 为低压蒸汽, F6 为脱盐水, F7-1 为第一吸收器出口硫酸, F7-2 为循环硫酸, F7-3 为外供硫酸, F8 为冷却水。

具体实施方式

实施例 1

本发明适用于新建或老厂改造硫磺制酸装置能量回收及利用。以“3+1”两转两吸年产 80 万吨硫磺制酸装置为例, 结合图 1 对本发明的具体实施方式做如下说明:

首先说明工艺气体的工艺流程, 液体硫磺 F1 和干空气 F2 在焚硫炉 1 中燃烧产生含有 SO_2 的高温工艺气体 F3-1 (温度 $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$), 工艺气体 F3-1 进入高压锅炉 2 加热炉水产生高压饱和蒸汽后温度降到 $430^\circ\text{C}\pm 30^\circ\text{C}$ 左右; 降温后的工艺气体 F3-1 进入转化器 3 的 I 段入口, 工艺气体在 I 段催化剂 V_2O_5 的作用下部分 SO_2 氧化成为 SO_3 并释放大热量, 温度升高至 $600^\circ\text{C}\pm 30^\circ\text{C}$ 的含 SO_3 的工艺气体 F3-2 进入高温高压蒸汽过热器 4, 加热来自低温高压过热器 10 的高压蒸汽, 含 SO_3 的工艺气体 F3-2 温度降至 $440^\circ\text{C}\pm 30^\circ\text{C}$ 后进入转化器 3 的 II 段入口, 工艺气中 SO_2 的在 II 段中催化剂 V_2O_5 的作用下继续部分氧化为 SO_3 并释放热量, 温度升高至 $500^\circ\text{C}\pm 30^\circ\text{C}$ 成为工艺气 F3-3 进入热热换热器 5 中, 加热经冷热换热器 6 预热的第二吸收器 7 出口的工艺气 F3-5, 温度下降至 $440^\circ\text{C}\pm 40^\circ\text{C}$ 后进入转化器 3 的 III 段入口, 工艺气中的 SO_2 在 III 段中催化剂 V_2O_5 的作用下继续部分氧化为 SO_3 并释放热量, 温度升高至 $450^\circ\text{C}\pm 40^\circ\text{C}$ 成为工艺气 F3-4 从 III 段出来后依次进入冷热换热器 6 和省煤器 8-2 中加热从第一吸收器 7 出来的工艺气 F3-5 和锅炉给水后温度下降至 $170^\circ\text{C}\pm 40^\circ\text{C}$; 进入第一吸收器 7 下部, 将含 SO_3 的工艺气体 F3-4 自下而上与来自第一吸收器 7 顶部的 98%~99.5% 的浓硫酸逆流接触, 工艺气中的 SO_3 被浓硫酸吸收, 温度降至约 80°C 成为工艺气 F3-5 从第一吸收器 7 顶部出来, 经冷热换热器 6 和热热换热器 5 加热后温度升高至 $420^\circ\text{C}\pm 20^\circ\text{C}$ 的工艺气 F3-5 进入转化器 3 的 IV 段; 工艺气中的 SO_2 在转化器 3 的 IV 段中催化剂 V_2O_5 的作用下继续氧化为 SO_3 释放热量, 温度升高至 $450^\circ\text{C}\pm 20^\circ\text{C}$ 的工艺气 F3-6 从 IV 段出来后依次进入低温过热器 10 和省煤器 8-1 中分别加热高压饱和蒸汽和加热锅炉给水, 工艺气温度降低至 $160^\circ\text{C}\pm 40^\circ\text{C}$ 后进入第二吸收器 9 下部, 使自下而上与来自第二吸收器 9 顶部的

98%~98.5%的浓硫酸逆流接触，工艺气中的 SO_3 被浓硫酸吸收，温度降至约 70°C 后经烟囱排入大气。

其次说明硫酸的工艺流程，98%~99.5%硫酸由第一吸收器 7 顶部喷入，第一吸收器 7 内设多层板，硫酸在塔内自上而下与来自塔底的工艺气体逆流接触，吸收工艺气中的 SO_3 后，浓度升高 0.4%~1.0%，温度升高 10°C ~ 30°C ，根据 SO_3 浓度控制第一吸收器 7 出口浓硫酸 F7-1 的浓度在 99.9%以下，温度在 225°C 以下；浓硫酸 F7-1 经酸循环泵 16 送入低压锅炉 11 加热锅炉给水后酸温降低，降温后的浓硫酸分为两部分，其中大部分浓硫酸 F7-2 进入混合器 20 中加水或稀硫酸 F4 调节浓度为 98~99.5%后进入第一吸收器 7 中循环吸收，一小部分浓硫酸 F7-3 经给水加热器 19-2 加热低压锅炉给水和给水加热器 19-1 中加热脱盐水后温度降至约 70°C ，降温后的浓硫酸 F7-3 作为产品外供。

再次说明蒸汽和水的工艺流程，脱盐水 F6 在给水加热器 19-1 中由浓硫酸 F7-3 加热后进入除氧器 15 进行除氧，除氧水经高压锅炉给水泵 18 加压后依次送入省煤器 8-1 的低温段、省煤器 8-2 和省煤器 8-1 高温段中分别用工艺气 F3-4 和 F3-6 加热，升温后的锅炉给水送入高压锅炉 2 中吸收高温工艺气体 F3-1 的热量而气化，产生高压 4.9MPa ~ 10MPa 饱和蒸汽，高压饱和蒸汽经低温高压过热器 10 和高温高压过热器 4 分别用工艺气 F3-6 和 F3-2 过热后产生 120t/h 左右高压过热蒸汽，高压过热蒸汽进入汽轮机 12 中驱动汽轮发电机组发电；除氧器 15 中的另一部分除氧水经低压锅炉给水泵 17 先送入给水加热器 19-2 用浓硫酸加热，而后进入低压锅炉 11 中吸收高温浓硫酸 F7-1 的热量而气化，产生低压饱和蒸汽（ 1.0MPa ）约到 50t/h 左右，低压饱和蒸汽进入背压式汽轮机补汽口驱动汽轮机发电机组发电；进入汽轮机 12 的高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽总共可发电 38000kW 左右，汽轮机出口的乏汽经冷凝器 14 冷凝为凝结水后进入除氧器 15 中循环使用。

实施例 2

硫酸生产采用“3+1”两转两吸年产 80 万吨硫磺制酸装置为例，如图 2 所示，其高压过热蒸汽和低压饱和蒸汽生产的工艺方法及原理同实施例 1。每生成 1 吨硫酸副产 1.2 吨左右高压过热蒸汽，通过冷凝式汽轮发电机组可发电 30000kW 左右，副产的 0.5 吨左右低压饱和蒸汽外供。

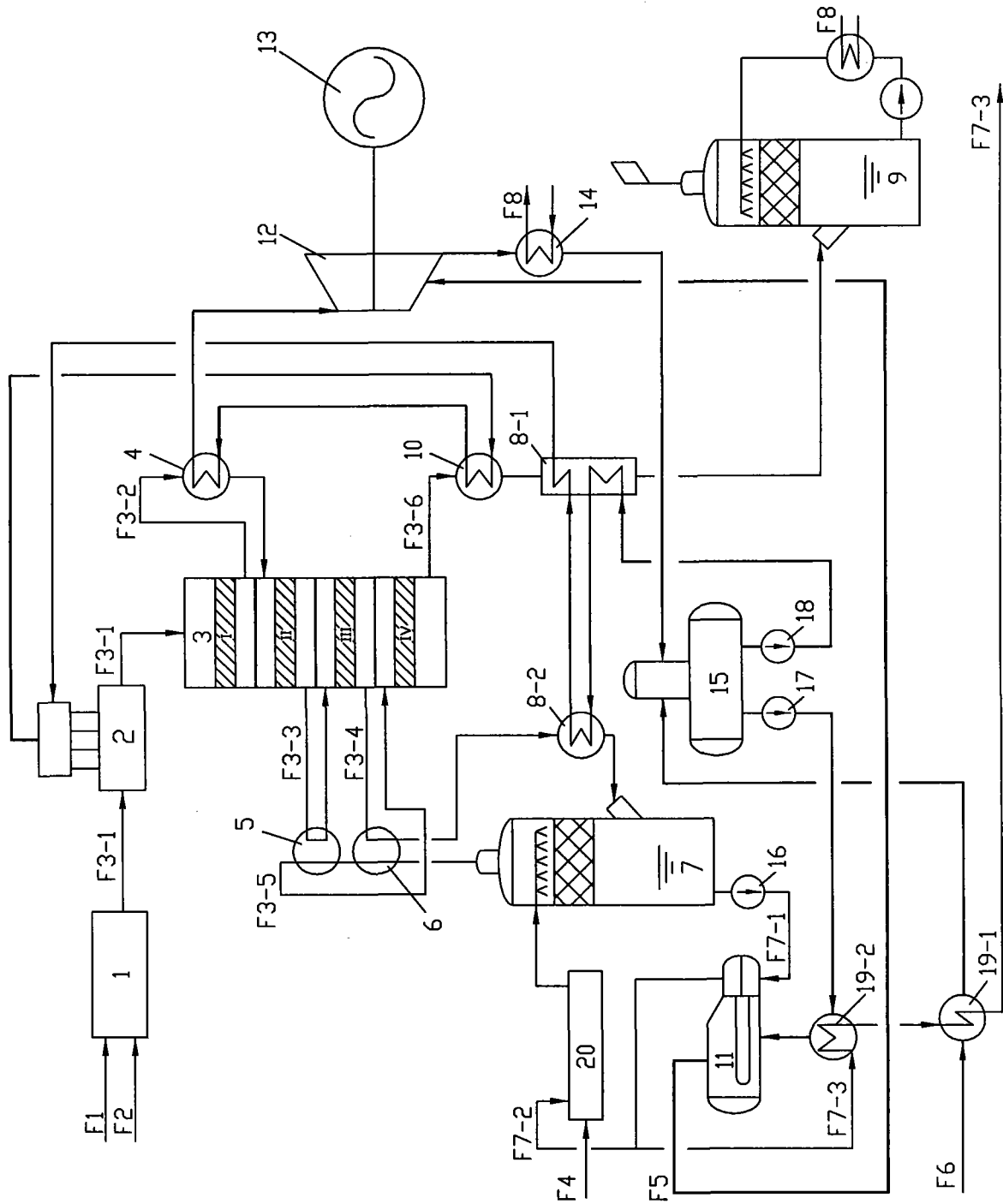


图 1

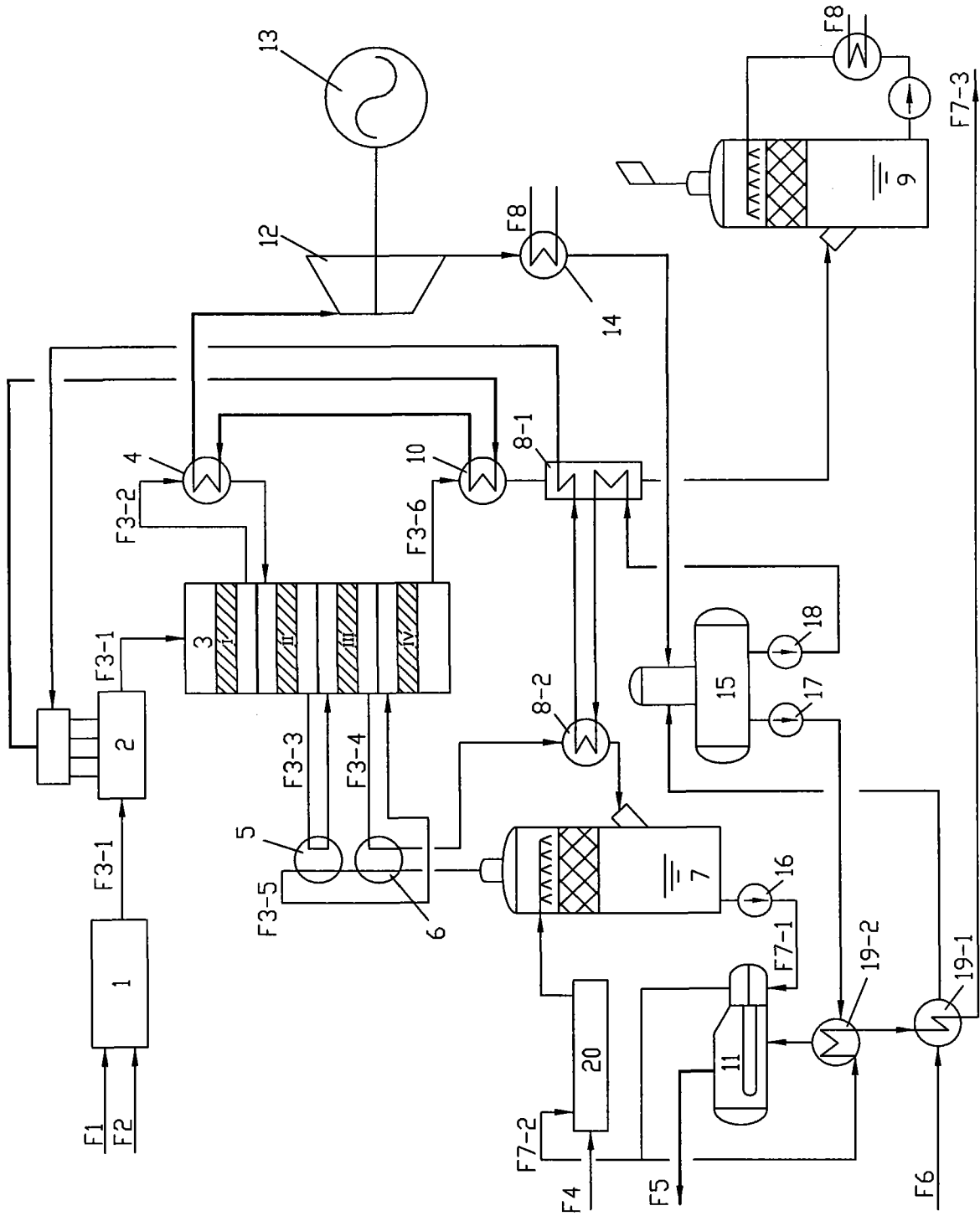


图 2