

# 孟莫克 SolvR 可再生二氧化硫回收技术的研发及其商业化

美国孟莫克公司 Steven M. Puricelli

**【摘要】** 本文主要介绍孟莫克公司新开发的 SolvR(低浓度二氧化硫再生技术)，在此基础上，详细描述了孟莫克公司即将工业化的新技术 MAXENE(最大化能量利用)，该技术从能量综合利用以及污染物排放方面，将成为硫酸行业又一划时代的新技术。

**【关键词】** SolvR (低浓度二氧化硫再生技术) MAXENE (最大化能量利用)

多年以来，各公司一直在寻求一种从燃烧尾气和含硫工艺尾气中回收低浓度二氧化硫的方法，溶剂再生吸收一直是最有吸引力的方法之一。从利用亚硫酸盐/重亚硫酸盐系统特性的简单化学溶剂，到依照亨利定律操作的物理性溶剂，到更为复杂的叔胺类溶剂，许多溶剂已被推荐并应用。但由于高昂的投资和运行费用，目前尚没有一种工艺在工业应用领域获得巨大的成功。随着环保要求日趋严格，二氧化硫回收技术变得更加重要，因为这关系到更加严格的法规，即在回收有价值产品的同时不能产生二次固体废物污染。

## 1 SolvR™工艺流程

可再生吸收和解吸系统已存在多年并被广泛应用于CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S脱除。图 1 为孟莫克公司SolvR™可再生二氧化硫回收系统的简化工艺流程。从该流程来看，孟莫克公司SolvR™二氧化硫回收系统与传统工艺十分相似，主要区别是所采用的溶剂不同。

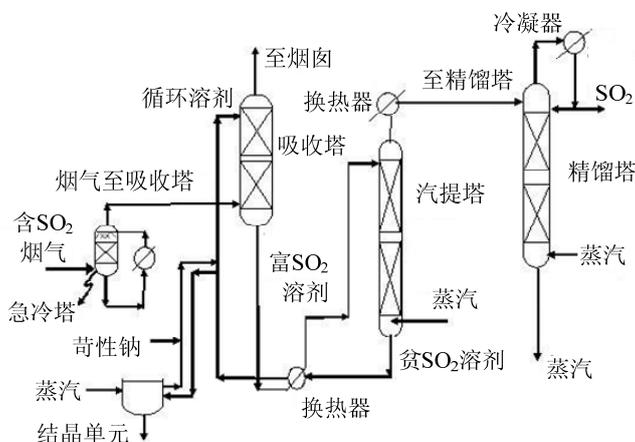


图 1 SolvR™二氧化硫回收系统简化工艺流程

## 2 SolvR™溶剂

孟莫克公司以如下准则作为筛选二氧化硫新溶剂的关键性能考量：

1) 投资低于如下 2 种技术：①现有的二氧化硫溶剂再生回收技术；②二转二吸（硫酸法）或壳牌克劳斯尾气处理技术（SCOT）。

2) 操作成本低于在用回收技术：①蒸汽消耗为 5~10kg/kg SO<sub>2</sub>；②溶剂在处理过的气体中的损失最小化；③溶剂不会被硫酸降解。

3) 尾气排放显著降低，ε (SO<sub>2</sub>) 低于 0.002%。

根据以上的选择判据，借助计算机通过大量的筛选，孟莫克公司确定了一个无毒、无腐蚀性且对二氧化硫具有高亲和性的溶剂系列，命名为SolvR™溶剂。由于该系列溶剂此前未被用于二氧化硫领域，第一步就是要建立汽液平衡(VLE)来对比理论数据。如我们所其望，该溶剂在较低温度下（50℃以下）对二氧化硫具有很强的亲和性，而当被加热到沸点时（略高于 100℃），很容易释放出二氧化硫。SO<sub>2</sub>在 SolvR™溶剂中的吸收和解吸曲线如图 2 所示。VLE数据验证并校正了计算机模型，明确了第二阶段的开发方向，即进行小试运行。

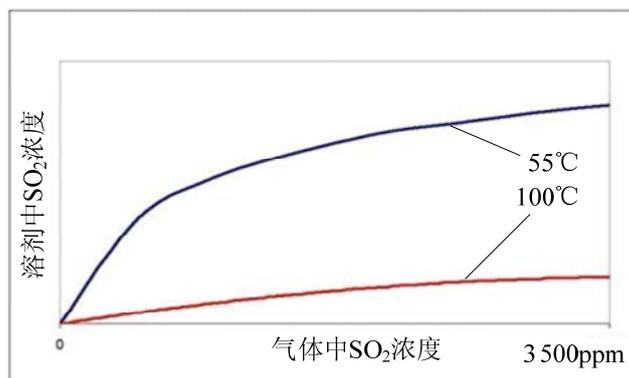


图 2 SO<sub>2</sub>在SolvR™溶剂中溶剂吸收和解吸曲线

## 3 SolvR™小试运行

小试装置自 2009 年以来从来没有停止运行（每周 7 天每天连续 24h）。目的是建立并优化控制参数，检验溶剂的稳定性，完善传质设备的性能指标并确定此装置的不同结构材料的适应性。小试装置的工艺流程和投入商业运行的装置完全相同。

含SO<sub>2</sub>烟气首先通过蒸发过程被急冷并增湿到大约 30℃，在此过程中需加入过量的水以控制稀酸浓度。对于含固体颗粒、卤素化合物、易挥发金属等杂质的烟气，应设置有效的烟气净化系统将其脱除。然后饱和烟气进入吸收塔与贫溶剂接触。溶剂对二氧化硫有很强的吸附能力，这也降低了浸润填料需要的液体量。吸收塔可在高达 50℃下经济地运行，这个温度在很多使用冷却水的场合可轻易达到。溶

剂具有很强的选择性并且能效利用率很高，可运行的浓度范围很宽， $f(\text{SO}_2)$ 可低至 0.02%，高至 40%。

处理过的烟气二氧化硫浓度已经很低，可直接排至大气中。排放 $f(\text{SO}_2)$ 的研发目标设定为 0.002%，但事实上也可以低于 0.0001%。SolvR™系统尾排与汽提性能关系见图 3。

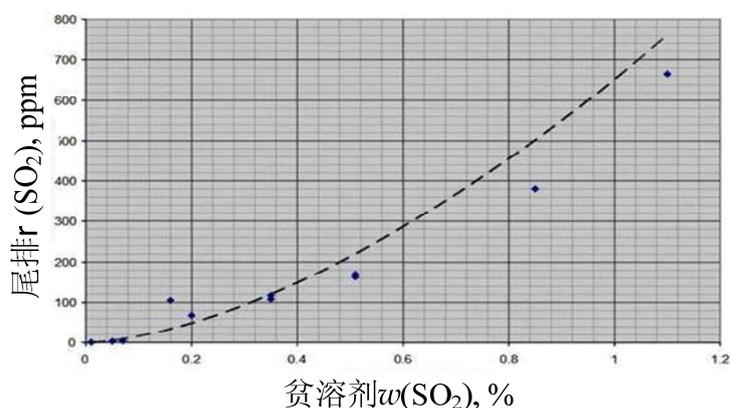


图 3 SolvR™尾排与汽提性能关系

离开吸收塔的富溶剂在汽提塔中可通过提高温度和/或降低压力来再生，但倾向于不使用负压，因为在真空操作下，泄漏进汽提塔的空气中氧气会导致硫酸的生成。再生过程的蒸汽用量和排放烟气中的目标二氧化硫尾排成比例关系。低尾排需要对贫溶剂进行更彻底的二氧化硫汽提，因而需要更高的蒸汽/二氧化硫比。

由于汽提塔在 100 ~ 105 °C 下操作，汽提塔再沸器需要的蒸汽压力很低，蒸汽用量也不高。当要求尾气排放 $f(\text{SO}_2) < 0.002\%$ 时，在目前优化的操作条件下，蒸汽/二氧化硫比为 5 左右。

汽提塔塔顶馏分中包含水蒸汽饱和的二氧化硫。由于溶剂的高选择性，只有极少量的其他组分（如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 或 $\text{N}_2$ ）会混入二氧化硫产品内。一部分饱和水的二氧化硫气体被冷凝并送至精馏塔，而冷凝水中的二氧化硫则在循环至工艺系统或排放到废水处理之前被汽提出来。

回收的二氧化硫可以循环利用并转化成硫酸，或在克劳斯装置中转化为硫磺，从而提高资源利用率。或者，二氧化硫可被用来生产其他产品，比如亚硫酸氢钠或作为高纯产品直接出售。

进料气体中通常存在的氧气会将二氧化硫氧化成三氧化硫。由于三氧化硫会与溶剂添加剂反应生成硫酸钠，故溶剂对此并不敏感。硫酸盐浓度高时需要通过溶剂净化系统来去除。通常，产生的硫酸盐量只相当于所处理二氧化硫量的 0.5% 或者更

低。为保持溶剂效力，加入苛性钠来控制溶剂 pH 值。硫酸盐副产物无毒性并且可以出售，如果当地法规允许也可以固体形式排放或直接排放到地沟。

在小试操作的最初 2 年内进行了广泛的腐蚀挂片测试。低成本的不锈钢和 FRP 均显示出了很低的腐蚀率。图 4 中左边为不锈钢，其余均为碳钢。溶剂的不腐蚀特性大大降低了初期投资。

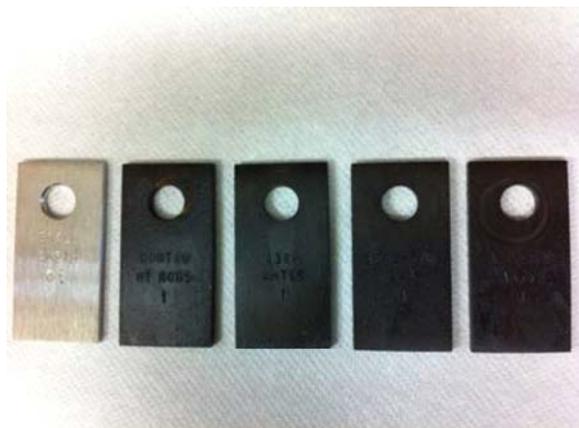


图 4 小试腐蚀挂片

再生工艺的阻力低于硫酸二次吸收系统，由于尾气的处理是在装有规整填料的单塔中进行的，吸收塔压降较低（设计阻力为 5 kPa），从而降低了气体压缩机的电耗和体积。这将大幅度降低处理现有装置尾气时对风机的改造需求。另外，现有装置可以通过提高气体浓度并应用 SolvR™系统来处理高浓度尾气来去瓶颈化。

#### 4 SolvR™技术的商业化

下一步是将孟莫克公司 SolvR™系统从实验室转向商业应用。美国的一套 200t/d 一次吸收硫酸装置将成为首个商业化应用实例。SolvR™系统将处理含有 f (SO<sub>2</sub>) 0.21% 的二氧化硫尾气，气量 23800 m<sup>3</sup>/h。

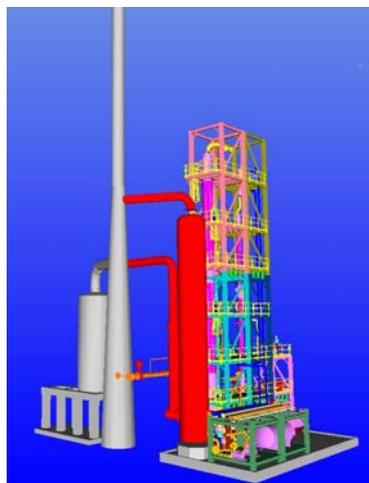


图 5 首个商业化 SolvR™装置的 3D 模型

选择孟莫克公司 SolvR™技术而不是二次吸收，是由于 SolvR™的投资显著较低并且二氧化硫回收能力高，且只需对硫酸装置进行很小的改动而无需对风机进行任何改造。

在上述商业化示范项目中，SolvR™装置为模块式设计，并将主风机抽出的 0.15barg 低压蒸汽用于汽提塔再沸器。汽提塔回收的二氧化硫将返回干燥塔来生产硫酸。此工艺中回收的水将用于硫酸装置的稀释水。

此示范装置有望在 2014 年 1 月投入运行。

## 5 颠覆性技术

孟莫克公司 SolvR™技术注定会成为该领域的颠覆性技术。它既有处理宽范围的入口二氧化硫浓度的能力而又没有催化平衡限制，硫酸工艺可以被大大简化的同时享有显著提高能量回收带来的收益。

传统的二次吸收工艺的主要设备有：冷换热器、热换热器、一吸后的转化器床层，省煤器、二吸塔（包括除雾器、分酸器、填料等）和酸冷器等 6 台设备，其中 5 台设备尺寸需要根据烟气体积来确定。作为对比，SolvR™系统虽然同样需要 6 台主要设备，即急冷/吸收塔（带内件）、汽提塔（带内件）、水精馏塔（带内件）、溶剂间换热器、顶部冷凝器和溶剂提纯系统，但只有急冷/吸收塔尺寸需要按照烟气体积来确定。

初步估算显示，SolvR™将比二次吸收的投资显著较低。如果说二次吸收的投资为新装置总投资的 25%，总的投资节省将是很显著的。系统优化还会带来更大的节约。

## 6 混合型装置

但是，最令人振奋的是 SolvR™工艺将带给我们的对混合型装置的展望。那就是，对一套新的硫酸或克劳斯装置，可以将 SolvR™技术的所有优势全部整合起来。

此模式的第一个装置已被命名为MAXENE™（MAXimum ENergy，最大化能量利用）。此设计将是一套整合了蒸汽喷射、HRS 和SolvR™的一次吸收硫酸装置，该装置每吨酸将可产生约 480 °C、6MPa蒸汽 1.5t。MAXENE™可以比常规装置多产 27%电量而仅比常规装置多出 10%额外投资费用。值得一提的是，所有在转化床层中产生的反应热被蒸汽设备回收，并使流程大幅度简化。

我们的另一个选择是优化流程以把初期投资（即能量回收的费用）降至最低。显然，在当今投资驱动的经济环境中，低成本的综合型装置也许可以使以往无法实现经济效益的项目得以上马。

## 7 总结

多年以来，人们在二氧化硫回收技术上做了很多尝试，但大部分由于溶剂的经济性原因而无法实现广泛的商业应用。但孟莫克 SolvR™却显示了迈向成功的所有有利的特性：较低的安装费用，较低的运行费用和超低的二氧化硫尾排。这些特性的真实性将在 2014 年初投入运行的首个商业化装置中得到确认。

当手中持有这个新的尾排控制工具来进行全新装置设计时，孟莫克公司就可以摆脱常规设计的束缚并且可以给市场带来较低的投资或更高能量回收率的 MAXENE™混合型设计，这也许会对硫酸行业自 1970 年代以来的二次吸收技术进行完美的再次定义。

随着技术的成熟，它将会打破在硫酸和克劳斯工艺中的常规应用并转向含二氧化硫气体的其他工业。此项技术有可能跨越多个行业在全球范围内产生重要影响。

Copyright © 2013. MECS, Inc. All rights reserved. The DuPont Oval Logo, DuPont™, The Miracles of Science™ and all products denoted with a ® or ™ are trademarks or registered trademarks of E. I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates.

© 2013 孟莫克公司版权所有。孟莫克保留所有权利。杜邦图形商标，杜邦™，创造科学奇迹™，以及其他标有® 或™ 产品为美国杜邦公司或其关联公司的商标或注册商标。

### 【联系方式】

孟莫克化工成套设备（上海）有限公司，电话：021-3862 2888