

# 冶炼烟气制酸系统 同产发烟硫酸工艺技术的研发与应用

金川集团股份有限公司化工厂 孙治忠 程华花 彭国华 段淑斌

**【摘要】**传统的冶炼烟气制酸工艺一般只单产液体硫酸或单产发烟硫酸，产品品种单一。本文介绍了一种在原有制酸系统基础上工艺改进生产发烟硫酸的技术，具有生产稳定，成本低，生产组织灵活等优点，具有一定推广价值。

**【关键词】**制酸 干吸 改造 发烟硫酸

## 1 前言

金川公司拥有七套冶炼烟气制酸系统，硫酸产能 252 万吨/年，生产 93%和 98%两种规格硫酸。由于周边用户对 104.5%发烟硫酸具有一定的需求，对制酸系统干吸工序进行了工艺改造，具备了生产 104.5%发烟硫酸的条件，取得较好的运行效果。

## 2. 发烟硫酸性质及生产原理

发烟硫酸是溶解有三氧化硫，置于空气中能自动从液面上冒出白色烟雾的硫酸，加热或减压时三氧化硫逸出，遇潮湿空气而形成烟雾，其密度 $1.902\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点 $-11^\circ\text{C}$ ，沸点 $141.1^\circ\text{C}$ ，凝固点 $2.5^\circ\text{C}$ ，有强烈的脱水作用和磺化作用。

发烟硫酸常以其中所含游离 $\text{SO}_3$ （除 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 以外的）或全部 $\text{SO}_3$ 质量分数表示。通常发烟硫酸有含20%和65%游离三氧化硫两种，以20%最为常见。不同表达方式的硫酸浓度可以用下列公式相互换算：

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.225 C_{\text{SO}_3(\text{f})} = 100 + 0.225 C_{\text{SO}_3(\text{t})}$$

式中

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  —— $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的质量分数，%；

$C_{\text{SO}_3(\text{f})}$  —— $\text{SO}_3$ 总含量质量分数，%；

$C_{\text{SO}_3(\text{t})}$  ——游离 $\text{SO}_3$ 质量分数，%。

发烟硫酸主要用作硫化剂、磺化剂、硝酸盐脱水剂、测定铌、制造染料、炸药、石油精制等方面。

制取发烟硫酸的基本原理是： $\text{SO}_3$ 气体分压必须高于发烟硫酸相平衡的气相 $\text{SO}_3$ 分

压。生产发烟硫酸是以98.3%硫酸作吸收剂，气体中SO<sub>3</sub>直接穿过界面进入酸液，同酸液中的水分化和生成硫酸。随着吸收的进行，吸收酸浓度不断升高。浓度超过100%后，继续吸收SO<sub>3</sub>，硫酸中出现了游离SO<sub>3</sub>。与此同时，液面上的SO<sub>3</sub>平衡分压也在不断增大。吸收推动力逐渐减小，吸收效率逐步下降。由于发烟硫酸表面的SO<sub>3</sub>平衡压力随温度上升而升高，当塔下流出酸的SO<sub>3</sub>蒸汽压力和进口气体中的SO<sub>3</sub>分压逐渐接近以至达到相等时，就不可能再进行吸收。

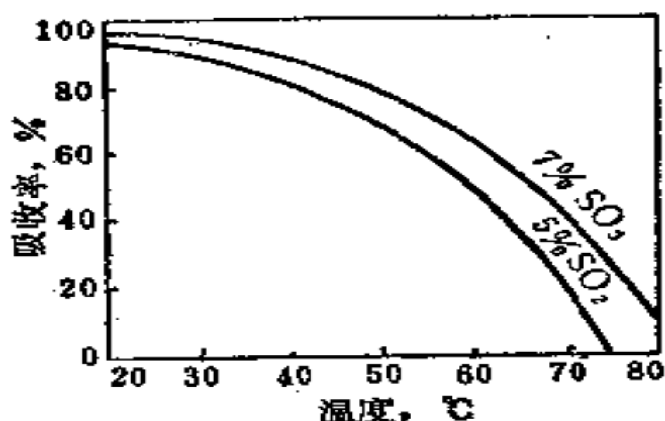


图 1 发烟硫酸与SO<sub>3</sub>气体温度及含量的关系

如图 1 所示，发烟硫酸在吸收塔中对SO<sub>3</sub>的吸收率和温度的关系。随着温度的升高，发烟硫酸吸收塔中SO<sub>3</sub>的吸收率迅速降低，原因是吸收推动力减小。当发烟硫酸温度升高到 79°C 时，吸收过程达到平衡。不同规格发烟硫酸产品在不同温度下其液体表面分压不同：同种浓度发烟硫酸产品，循环酸温度越高，液体表面三氧化硫分压越高；不同浓度发烟硫酸产品，循环酸温度相同时，发烟硫酸浓度越高，液体表面三氧化硫分压越高。具体见表 1。因此在发烟硫酸生产工艺中，吸收塔中的温度是至关重要的控制参数。

表 1 不同规格发烟硫酸喷淋酸温度与液体表面SO<sub>3</sub>分压的关系

游离SO <sub>3</sub> %	分压 (kPa)						
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
14	0.08	0.147	0.285	0.487	0.976	1.613	2.826
16	0.089	0.171	0.335	0.613	1.213	1.973	3.506
18	0.104	0.2	0.387	0.747	1.44	2.466	4.426
20	0.12	0.237	0.464	0.887	1.747	3.04	5.52
22	0.139	0.283	0.571	1.03	2.12	3.826	6.89

### 3. 生产发烟硫酸的干吸工艺改造

#### 3.1 工艺流程

干吸共设4台塔：干燥塔、一吸 I 塔、一吸 II 塔和二吸塔。具体工艺流程如下：净化后烟气先通过干燥塔吸收水分后，进行一次转化后分为两支，一支进入一吸 II 塔，一支进入一吸 I 塔，两者汇合后进行二次转化，二次转化后的烟气再进入二吸 98%硫酸吸收塔后排空。如图2所示。

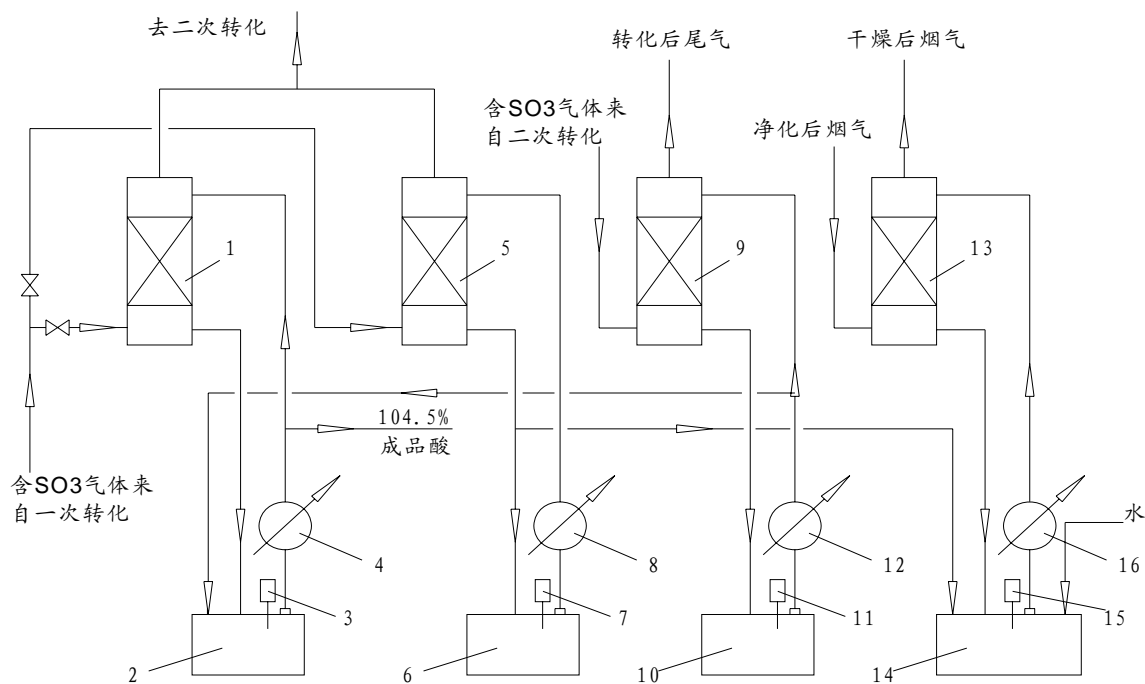


图2 新型发烟硫酸中间吸收工艺流程

1——一吸 II 吸收塔（104.5%发烟硫酸）；2, 6, 10, 14——循环槽；3, 7, 11, 15——酸泵；

4, 8, 12, 16——酸冷却器；5——一吸 I 塔（98.3%硫酸）；9——二吸塔；

13——干燥塔。

#### 3.2 串酸方案

当烟气进入一吸 II 塔时生成104.5%发烟硫酸，为了平衡发烟硫酸浓度，利用二吸 98%硫酸吸收塔为其串酸，并生产出发烟硫酸；为了保证一吸 II 塔对SO<sub>3</sub>的吸收效率，必要时将一吸 II 塔对二吸塔串酸阀打开；为了保证一吸 I 塔硫酸浓度，在一吸 I、II 塔间设立平衡管，保证两塔浓度相近；为了保证干燥塔浓度，设置了一吸 I 与干燥塔间的互串管线，并通过干燥加水来实现两者浓度的最终平衡，生产93%和98%浓度硫酸。如图3所示。

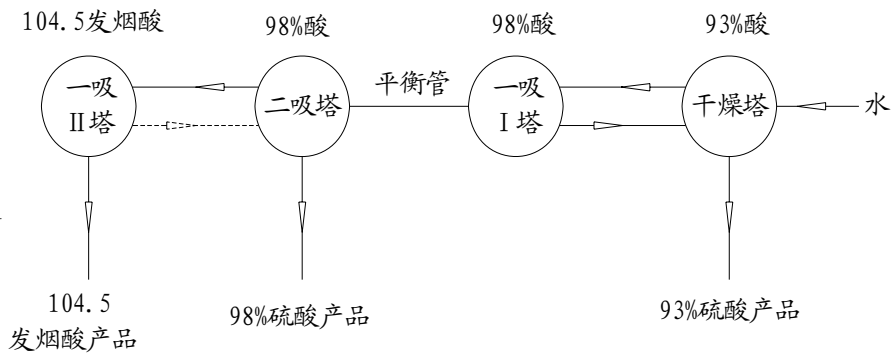


图3 发烟硫酸生产工艺串酸流程简图

### 3.3 技术特点

(1) 传统发烟硫酸和98%硫酸吸收塔采用串联工艺，造成气体压力不平衡、系统操作困难。改为并联工艺后，转化气分成两支分别进入两塔后，再汇合成一支，阻力下降了约0.7kPa。

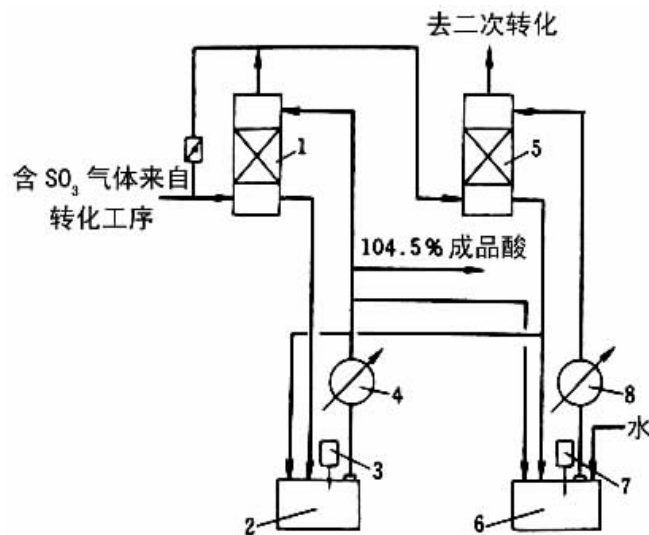


图4 传统发烟硫酸生产工艺流程图简图

(2) 提高了发烟酸吸收效率。

强化了发烟酸循环槽的降温措施，使循环酸温度降至50℃左右，并通过降低吸收塔气速的工艺设计，来提高发烟酸吸收效率。通过以上几条技术改进，发烟硫酸吸收率由传统的30%提高至60%。

## 4. 应用效果

该技术在金川公司烟气治理系统得到应用，在不影响后续工序的前提下成功生产出 104.5%发烟硫酸产品，使制酸系统可根据不同客户的需求灵活生产 93%、98%和

104.5%发烟硫酸，取得了较理想的改造效果，对同类制酸企业具有一定借鉴价值。

#### 【参考文献】

- [1] 刘少武. 硫酸工业手册. 东南大学出版社, 2001. 2
- [2] 沙业汪等. 硫酸工艺设计手册物化数据篇. 化工部硫酸工业科技情报中心站, 1990. 7
- [3] 徐邦学. 硫酸生产工艺流程与设备安装施工及时及质量检验检测标准使用手册. 广西电子音像出版社, 2004. 9
- [4] 陈五平. 无机化工工艺学硫酸与硝酸. 化学工业出版社, 1989. 6
- [5] 汤桂华. 化肥工业丛书硫酸. 化学工业出版社, 1999. 5