

我国硫酸行业现状及新技术的发展

满瑞林*, 贺凤, 李波, 孙祖眉

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙410083)

摘要:本文系统总结了我国硫酸行业发展的现状,介绍了硫酸生产工艺流程中烟气净化、催化转化、污酸处理、尾气处理等环节的新技术,以期对各硫酸企业的生产起到借鉴作用。

关键词:硫酸工业;新技术;工艺

中图分类号:TQ111.16

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0006-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.002

Current status and new technology development of sulfuric acid industry in China

MAN Rui-lin*, HE Feng, LI Bo, SUN Zu-mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The current status of the sulfuric acid industry in China is systematically summarized. The new technologies of sulfuric acid production process, including flue gas purification, separation and treatment of waste acid, conversion process, exhaust treatment, and so on, are introduced. It can provide a reference for the production of sulfuric acid factories.

Key words: sulfuric acid industry; new technology; process

硫酸被称为“工业之母”,作为重要的化工原料,其发展一直受到世界各国高度关注。近年来,中国硫酸工业发展迅速,中国已成为硫酸生产和消费大国。据国家统计局数据,2013年全国硫酸总产量达8 650万t,占世界1/3左右。目前,我国在硫酸装置规模、技术装备水平、生产工艺、废物排放指标均有了长足进步,中国正从一个硫酸生产大国向硫酸生产强国迈进。

1 中国硫酸生产发展历史

据考证,早在1874年李鸿章就在中国天津建成“淋硝厂”,开始用铅室法生产稀硫酸。到1949年,我国已有大小硫酸厂20余家,产量约18万t。新中国成立后,我国的硫酸工业获得了高速发展,2003年中国硫酸产量超过美国跃居世界第一,达到3 371.2万t^[1]。近10年来,中国硫酸工业发展更加迅速(见表1),2013年产量达到8 650万t,产能超过10⁷万t。硫酸三大原料,即硫磺、硫铁矿、冶炼烟气,其比例分别占46.2%,24.8%,28.5%,其他硫资源(包括石膏、天然气副产H₂S、钢铁、燃煤电厂排烟脱硫、废酸回收等)占2.0%左右^[2],详见表1。

目前我国有硫酸生产企业600多家,产量主要集中在云南、贵州、四川、安徽等几个磷化肥产地和工业发达省份,其产量占到总产量的50%以上,这

表1 2003—2013年国内硫酸生产情况

年份	产量/ (万t·a ⁻¹)	原料比例/%			
		硫铁矿	硫磺	冶炼烟气	其他
2003	3371	38.7	37.4	22.3	1.6
2004	3995	35.8	40.6	22.2	1.4
2005	4625	34.8	42.7	21.2	1.3
2006	5044	31.6	44.3	23.1	1.0
2007	5700	29.4	46.6	23.1	0.9
2008	5379	31.3	38.7	28.7	1.3
2009	5968	23.2	46.8	29.8	0.2
2010	7033	25.2	46.9	27.4	0.5
2011	7974	24.7	48.2	26.7	0.4
2012	8403	24.5	46.5	28.4	0.6
2013	8650	22.7	46.5	28.8	2.0

与当地对硫酸的需求以及原料来源有关,我国约70%的硫酸用于化肥生产^[3]。

硫酸生产原料不同,其流程有所差别,但大致可分为原料预处理、炉气制备、净化、SO₂转化、SO₃吸收和尾气处理六大步骤,详见图1。

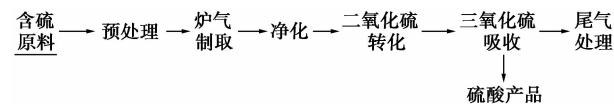


图1 硫酸生产一般工艺流程图

2 硫酸生产新技术

2.1 烟气净化

采用硫磺制酸时,炉气较纯净,其净化流程较简单。而对于硫铁矿和冶炼烟气制酸,烟气中往往含有一些固态和气态的有害杂质,固态杂质包括冶炼粉尘及脉石粉粒,气态杂质有三氧化二砷、氟化物、二氧化硒、三氧化硫、水蒸气等。其净化通常分为初步净化和深度净化,初步净化的目的为回收高温炉气热量,以及除掉粗粉尘,典型流程见图2^[4]。

炉气 → 废热锅炉回收热量 → 旋风除尘 → 电除尘 → 入净化工段气体

图2 炉气初步净化流程图

深度净化一般采用湿法喷淋的方式,根据喷淋液不同可分为水洗流程和酸洗流程,主要设备包括空塔、填料塔、文丘里管以及电除雾器等。水洗流程采用水洗喷淋,可有效去除粉尘、砷、氟等杂质,流程简单有效,但水的消耗量大,废水量多。据统计,水洗流程每生产1 t 硫酸将产生10~15 m³的污酸废水^[5]。而酸洗流程则是将洗液沉降分离粉尘等固体杂质后循环使用,其污酸排放量大大减少。为了全面实现污酸废水减排,我国《化学工业“十五”规划》、《中国工业产业调整和振兴规划》(2009—2011)等均要求用酸洗流程代替水洗流程。目前,比较有代表性的酸洗净化流程有“三塔两电”、“文泡冷电”等。近年,为了提高洗涤效率,我国还引进了一些新的洗涤净化技术,最具代表性的是动力波洗涤技术,目前已发展成为一种标准配置。该技术具有净化效率高、操作弹性大以及可在较高含固量循环洗涤条件下不被堵塞等优点。研究表明,在洗涤效率相同的条件下,其气体压力降只有文氏管一半;与空塔相比,它的压力降增加不多,而效率却可提高1倍^[6]。

烟气净化过程中,随着气体中粉尘进入溶液以及SO₃、As、F等不断溶解,污酸酸度和As、F等杂质浓度逐渐升高。常规方法是采用沉降槽进行固液分离后,部分污酸通过开路引出,进行专门处置,其余大部分返回净化系统。但由于沉降槽沉降面积小,液体在槽内停留时间短,分离效果差,大量固体颗粒被上清液带入循环槽内,造成第一洗涤器喷头经常堵塞,影响正常生产。采用CN过滤器和戈尔膜过滤器则可显著提高过滤分离效果。CN过滤器利用一层悬浮过滤介质吸附液体中的悬浮物,去除效率

不低于98%,且由于采用独特的反冲洗技术,不会出现过滤器堵塞和结垢^[7]。戈尔膜分离技术是以膨化聚四氟乙烯薄膜为滤料,使液体中的悬浮物全部停留在薄膜的表面,由于薄膜具有极佳的抗粘性和非常小的摩擦系数,因而不会产生堵塞的现象,在不增加运行负荷的情况下保证了液体的最大通量^[8]。

2.2 催化转化

《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132—2010)要求,2013年10月1日起所有制酸装置SO₂排放的质量浓度不得超过400 mg/m³限值,某些地区(如山东省)更是执行了200 mg/m³的SO₂排放限值^[9]。为提高SO₂转换率,降低尾气SO₂浓度,工业上已广泛采用“二转二吸”取代传统的“一转一吸”。比较研究表明,采用“二转二吸”后,SO₂转换率可由原来的95%~97%提高到99.5%~99.9%,尾气的体积分数由原来的1 500~4 500 cm³/m³降低到500 cm³/m³^[10]。

SO₂转化为SO₃是一个放热反应,而催化剂又存在一定的工作温度范围。对于浓度过低和过高的含硫烟气,若采用常规制酸方法,则需额外加热或对烟气稀释,否则催化系统会因温度太低或太高使催化剂难以发挥活性或烧坏失效。我国是有色冶炼技术种类最齐全的国家,烟气制酸作为冶炼副产品,由于原料和生产工艺不同,烟气中SO₂浓度和风量波动较大。一些传统有色冶炼工艺,会产生SO₂质量分数为0.05%~4%的低浓度烟气,对于这类烟气,一种方法是通过物理吸收或化学吸附的方法将低浓度SO₂烟气转化为高浓度甚至纯SO₂气体,再利用这些气体生产硫酸;另一种是直接制酸工艺,目前较有效的技术有托普索WSA湿法制酸技术^[11]和非稳态转化技术^[12],还有一些企业则采用烟气混配的方法调节烟气浓度^[13]。另一方面,随着冶炼技术进步,富氧强化冶炼技术开始推广,冶炼可产生SO₂质量分数>20%以上的高浓度烟气^[14]。对于这类高浓度SO₂烟气,国内较有代表性的工艺为:在入转化器口混入部分反应后SO₃的循环烟气方式^[15]以及预转化技术^[16]等。

就转化过程而言,催化剂是实现硫酸高效生产的关键。一直以来,人们都希望通过改进催化剂的性能来提高转化率,降低起燃温度,并改善其耐砷、耐氟等抗毒能力。催化剂的发展经历了从

铂系到铁系,最后发展到钒系以及含铈催化剂。与含钒催化剂相比,含铈催化剂在提高转化率的同时,起燃温度可降低 20 ~ 40℃^[17]。除了较高的低温活性外,含铈催化剂还具有长期稳定性。据报道,阳谷祥光铜业有限公司 700 kt/a 规模铜冶炼烟气制酸装置使用的含铈催化剂已运行 5 年,SO₂ 总转化率稳定在 99.97% 以上,尾气中 SO₂ 质量浓度 < 200 mg/m³^[18]。

2.3 污酸的处置

污酸的处置和再利用也是目前硫酸生产亟需解决的难题。据统计,对于硫铁矿和冶炼烟气制酸,每生产 1 t 硫酸,大约排放 1 ~ 2 t 硫酸质量分数为 5% ~ 10% 左右的污酸。由于污酸中含有大量的砷、汞、铅、锌等有害元素,污酸的直接利用有一定难度。常规方法是采用石灰乳或石灰乳-铁盐法中和处理,其中酸被中和,砷、铅等重金属离子则以固态沉淀形式伴随石膏沉淀与液体分离,实现废水达标排放。但经中和处理后的废水由于硬度高,直接循环利用有一定问题,且中和产生的渣量较大,经计算,1 t 质量分数为 10% 硫酸含量的污酸,理论上将产生 175.5 kg 石膏(CaSO₄·2H₂O)渣,由于渣中含砷、铅等多种重金属,属于危险废物,需要围堰筑坝建渣场进行堆放,而且渣场底部需设多层防浸溶层、设置排水系统等。随着国家新环保法实施,渣的处理压力也越来越大。

采用硫化法对污酸进行预处理,再用石灰中和,可对污酸中砷、汞等重金属进行资源化回收^[19],从而减少石灰渣中重金属含量。也有文献尝试回收污酸中的酸,如甘宪福等^[20]提出加入硫化物和助剂去除砷等重金属,加入水玻璃去除氟化物,过滤分离后的稀酸与 98% 浓硫酸混配为 93% 的硫酸产品。还有研究者尝试采用膜分离技术^[21]、生物制剂净化技术^[22]等对冶炼制酸产生的污酸进行净化处理。此外,为更进一步提高净化效果,有研究采用电化学方法^[23]对污酸废水进行深度处理,此技术已在水口山、贵溪冶炼厂等企业推广使用。

2.4 尾气治理

尽管多数厂家采用“二转二吸”,但工艺和原料的波动,仍会造成尾气 SO₂ 浓度超出国家排放标准。常规处理方法有氨-酸法、石灰石-石膏法、钠碱法、柠檬酸钠、活性焦法等,其中石灰石-石膏法应用最普遍,且多用于中小型硫酸厂,此法原料廉价,操作简单,但生成的石膏浆液难处理且易造

成管道堵塞。大型企业如贵溪冶炼厂^[24]则采用活性焦吸附法处理制酸尾气,得到高浓度 SO₂,但原料及运行成本高;还有企业如中盐株化^[25]等采用氨-酸法处理尾气二氧化硫,但氨的挥发性易造成二次污染。

针对这些缺陷,人们不断寻找和开发新的尾气治理技术。新型催化法脱硫技术采用低温非钒系催化剂,通过先吸附再催化转化的方式,将尾气中的 SO₂ 转化为硫酸,实现脱硫^[26]。该法可控制 SO₂ 排放质量浓度在 100 mg/m³ 甚至 50 mg/m³ 以内,经济、无二次污染,已在大冶有色制酸尾气等系统成功运行。双氧水法采用双氧水作为吸收剂,在洗涤塔内将 SO₂ 氧化为硫酸,得到的稀硫酸可返回干吸工序用作稀释水,无副产物产生,是一种较理想的绿色工艺,目前已在威海恒邦化工有限公司成功运行,尾气排放(SO₂)的质量浓度 < 20 mg/m³,每年可回收硫酸 410 t^[27]。离子液脱硫技术是利用“离子液”的化学吸附特性,低温吸收尾气中的 SO₂,再高温解吸,富集得到高纯度的 SO₂ 产品,该技术已在巴彦淖尔紫金有色应用成功,可实现尾气 SO₂ 排放低于 100 mg/m³^[28]。该技术具有适应范围广、能耗低、环保经济等优点。亚硫酸镁脱硫技术是采用高吸收活性的亚硫酸钠、亚硫酸镁混合吸收液,结合高效雾化喷淋吸收技术来吸收尾气中的 SO₂,副产品为脱硫后的硫酸镁溶液,易处置,该技术也已在金隆铜业冶炼烟气制酸尾气系统中成功应用^[29],具有投资省、运行成本低等优点。

2.5 热能回收

硫酸生产过程中,在造气、转化、吸收 3 个主要工序中,产生大量的热能,分别约占 56%、19% 和 25%^[30]。目前,硫酸企业对热能的回收主要集中在造气与转化工序产生的高、中温位热能上,一般通过废热锅炉直接进行回收,回收较好的装置每吨酸可产生 1.3 t 中压过热蒸汽,热利用率在 65% 左右。相对而言,吸收阶段低温位余热的回收研究较少,当代国际上处于领先地位的为美国孟莫克公司开发的 HRS 热回收系统。该系统用 HRS 热回收塔取代传统工艺的吸收塔,用 HRS 锅炉取代传统工艺的吸收塔酸冷却器,从而使硫酸装置总能量回收率提高到 93%,同时减少了循环冷却水消耗,其经济效益、环境效益显著,我国硫酸企业如张家港双狮精细化工^[31]引进了该技术。

近年,我国在低温位热能回收利用方面也取得

了一定成就,自2005年起,中石化南京设计院着手研发了拥有自主知识产权的成套技术——DWRHS,贵州开磷^[32]等企业硫磺制酸装置即采用了该技术。除硫磺制酸外,硫铁矿及冶炼烟气制酸低温位热回收的研究也逐步展开,这两类制酸工艺的余热利用与硫磺相类似,区别在于带入干吸工序的水分较多,影响热回收效果,且气量波动大,操作难度加大,但关键设备和材料等都与硫磺类似,所以技术上是可行的^[33]。

3 结语

随着国家经济发展和工业化进程加快,我国硫酸工业取得了长足的进步,包括硫资源和热能的更高效利用、更低的“三废”排放、关键设备和技术。但是我们也应该看到中国与世界强国在科技创新、企业管理、环境保护等方面还存在相当大的差距,尤其在热能利用和“三废”治理方面。因此,我国硫酸工业要加大自主创新,不断突破技术瓶颈,开发具有应用前景的新技术、新设备,才能在国际竞争中保持竞争力,保障我国硫酸行业的可持续发展,加快向硫酸强国迈进步伐。

参考文献

- [1] 庄善学,魏慧荣.我国目前硫酸工业现状及存在的问题[J].甘肃联合大学学报,2012,26(6):25-54.
- [2] 张龙银.我国硫酸工业入世十年嬗变[J].硫酸工业,2012,(6):1-4.
- [3] 齐焉.2009年我国硫酸磷肥生产概述[J].硫酸工业,2010,(2):1-5.
- [4] 徐邦学.硫酸生产工艺流程与设备安装施工技术 & 质量检验检测标准实用手册[M].北京:广西电子音像出版社,2004:409-428.
- [5] 蒋少军,俞守业,梅建辉.我国硫酸工业废水处理技术综述[J].硫酸工业,2007,(2):8-12.
- [6] 黄笃树.动力波洗涤器的原理及应用[D].湘潭:湘潭大学,2005:1-3.
- [7] 李正权,陆海.CN过滤器在净化污酸处理中的应用实践[J].硫酸工业,2011,(6):38-39.
- [8] 陈正壮,汪满清.戈尔膜过滤器在污酸污水处理中的应用[J].硫酸工业,2005,(2):41-42.
- [9] 郝爱香.硫酸厂SO₂减排技术综述[J].化工环保,2013,33(3):216-220.
- [10] 李苑彬.硫酸企业清洁生产审核分析——以云浮市宝利硫酸有限责任公司为例[D].中山大学,2010.
- [11] 纪罗军,王海帆,陈忠和.低浓度烟气非稳态转化制酸工艺的应用[J].硫酸工业,2006,(6):5-10.
- [12] 夏成浩,葛新建.硫酸工业的生产技术进展[J].河南化工,2005,(10):13-14.
- [13] 刘玉强,刘世和.金川公司化工厂制酸现状与发展[J].硫酸工业,2009,(1):27-30.
- [14] 余亮良,施群,袁剑平.“双闪”铜冶炼工艺研究进展[J].有色冶金设计与研究,2013,14(1):14-16.
- [15] 周青.高浓度SO₂转化技术在铜冶炼烟气制酸中的应用[J].硫酸工业,2007,(6):8-11.
- [16] 孙治忠,何春文.高浓度SO₂预转化工艺在1600kt/a硫系统中的应用[J].硫酸工业,2014,(4):5-8.
- [17] 王世娟.硫酸转化工艺进展综述[J].南通职业大学学报,2001,(4):46-49.
- [18] 张化刚,曹汝俊,韩耀强.祥光铜业冶炼烟气制酸装置运行实践与改进[J].硫酸工业,2010,(2):13-16.
- [19] 屈娜.贵冶硫化中和法除砷工艺探讨[J].铜业工程,2009,(2):16-19.
- [20] 甘宪福,李芬霞.冶炼烟气制酸系统酸性废水减排及再利用[J].硫酸工业,2009,(6):35-38.
- [21] 刘平月,杨新.膜分离技术在锌冶炼污酸污水处理中的应用[J].济源职业技术学院学报,2012,11(2):27-30.
- [22] 王庆伟.铅锌冶炼烟气洗涤含汞污酸生物制剂法处理新工艺研究[D].长沙:中南大学,2011:116-134.
- [23] 鲁春艳,胡卫文,夏兵伟,等.水口山铅冶炼污水处理工艺探索及优化[J].湖南有色金属,2012,28(3):62-65.
- [24] 胡滔.贵溪冶炼厂硫酸脱硫实践[J].铜业工程,2011,(4):31-33.
- [25] 王兴华,邹先军,石松林.利用硫酸铵母液生产含氮磷肥[J].磷肥与氮肥,2013,28(4):58-59.
- [26] 李新,李月丽,李建军,等.新型催化法脱硫技术在硫酸尾气处理工程上的应用[J].磷肥与氮肥,2012,27(1):63-65.
- [27] 曹辉,陈思涛,徐德和,等.过氧化氢脱硫法在硫酸工业尾气处理中的应用[J].硫磷设计与粉体工程,2013,(2):41-45.
- [28] 范明英,马红霞,宋利平.“离子液”新技术在巴彦淖尔紫金制酸尾气脱硫工程的应用[J].内蒙古环境科学,2008,20(6):64-67.
- [29] 张晏,梁海卫.亚硫酸镁清液脱硫技术在金隆环集烟气处理中的应用[J].硫酸工业,2012,(5):37-39.
- [30] 顾玲,桑红源.硫磺制酸中的HRS工艺[J].天津化工,2008,(2):55-57.
- [31] 丁华.双狮精细化工3000t/d带HRS硫磺制酸装置[J].硫酸工业,2008,(1):33-38.
- [32] 刘刚.中化开磷800kt/a硫磺制酸装置设计及运行[J].硫酸工业,2011,(2):20-23.
- [33] 俞向东.硫铁矿和冶炼烟气制酸低温位热回收的研究[J].硫酸工业,2014,(3):49-50. ■