

分类号.....

密级.....

UDC

编号.....

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目

韶关冶炼厂低浓度烟气两转两吸
制酸工艺的研究

学科、专业

化学工程

研究生姓名

龙红卫

导师姓名及专

黄可龙 教授

业技术职称

余国珍 高工

摘 要

本文对硫酸生产技术的现状及进展进行了综述,从热力学、动力学的角度阐述了烟气制酸基本原理,从理论上较详细地分析了两转两吸制酸工艺的优缺点,结合韶关冶炼厂实际生产情况和硫酸工业在新设备、新材料等方面的进展,详尽地对两转两吸制酸工艺在低浓度冶炼烟气制酸流程上的运用进行了可行性分析;通过采取高蓄热量的球拱转化器、进口催化剂、传热系数高的新型热交换器、增设补热炉、高温吸收工艺、加强系统保温,回收 SO_2 风机压缩热等措施,在入转化烟气 SO_2 浓度低至 4% 的情况下,成功地实现了两转两吸工艺制酸。

在研究中采取的措施周密科学地运用于改造工程中,改造工程成功投产,并使各项工艺技术经济指标成功地达到或超过了设计指标,取得了良好的经济效益、环保效益、社会效益;为工厂的可持续发展做出了重要贡献。

该项目采用两转两吸工艺在低浓度冶炼烟气制酸工艺中应用技术,在国内属首创,具有较大的推广价值

关键词: 低浓度冶炼烟气, 两转两吸, 高温吸收, 制酸

ABSTRACT

The present state and development of the production technique of sulphuric acid are summed up, the fundamental principle of acid making is elaborated on from the aspect of thermodynamics and dynamics in the paper and the merits and drawbacks of the double-conversion and double-absorption technology are analyzed in detail theoretically. Combined with the real production status in Shaoguan Smelter and the development of sulphuric acid industry on new equipments and materials, feasibility analysis is made on the application of the acid making technology of double-conversion and double-absorption to the acid making process from the sintering fume with low concentration of SO₂.

Through taking the measures of adopting spherical crown converter with high heat storage, imported catalyst, the new type heat exchanger with high coefficient of thermal transmission and high-temperature absorption technology, adding an afterburner, strengthening the heat insulation of the system and reclaiming the compression heat of the SO₂ blower successfully, we adopted the double-conversion and double-absorption technology to make acid under the condition that the concentration of SO₂ in the fume is as lower as 4 percent.

After careful and scientific application of measures taken in the feasibility study, the modification project was put into production successfully and all the technical and economical indexes reached or exceeded the design indexes successfully, which achieved good economic, environmental protection and social benefit. Therefore the modification has made great contribution to the sustainable development of Shaoguan Smelter.

The project, initiated domestically, opens the door for the application of the double-conversion and double-absorption technology to make acid from the sintering fume with SO₂ at low concentration, thus it is of great value to popularize in china.

Key words: sintering fume with SO₂ at low concentration, double-conversion and double-absorption technology, high-temperature absorption technology, acid making.

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
第一章 文献综述	1
1.1 硫酸生产现状及进展	1
1.1.1 硫酸生产方法概述	1
1.1.2 硫酸生产现状及进展	1
1.2 制酸工艺流程	4
1.2.1 一转一吸收工艺流程	5
1.2.2 两转两吸收工艺流程	7
1.2.3 加压流程和沸腾转化流程	8
1.2.4 非稳态法转化流程	9
1.2.5 活性炭催化氧化流程	10
1.2.6 其它制酸工艺流程	11
1.3 本研究的提出及研究内容	12
第二章 低浓度冶炼烟气两转两吸工艺的可行性研究	13
2.1 制酸工艺的原理	13
2.1.1 SO ₂ 转化反应的热力学分析	13
2.1.2 SO ₂ 转化反应动力学分析	15
2.2 选择两转两吸工艺作为低浓度冶炼烟气制酸工艺	18
2.2.1 韶冶现有制酸工艺介绍	18
2.2.2 两转两吸流程与一转一吸流程的比较	21
2.2.3 选择两转两吸工艺的有利条件	23
2.2.4 选择两转两吸工艺的必要性	24
2.2.5 低浓度冶炼烟气制酸采用两转两吸工艺可行性分析	24
2.3 工艺的设计	32
2.3.1 转化流程的选择	32
2.3.2 工艺流程的描述	33
2.3.3 工艺技术特点	35
2.3.4 主要技术指标（设计值）	36
2.3.5 净化系统改造	38
第三章 两转两吸工艺投入生产后的情况及存在问题	41
3.1 两转两吸工艺投入生产后的运转情况	41

3.2 存在问题	44
第四章 结论	45
参 考 文 献	46
致 谢	49
攻读硕士期间发表的论文及科研成果	50

第一章 文献综述

1.1 硫酸生产现状及进展

1.1.1 硫酸生产方法概述

按二氧化硫的氧化方法不同,把硫酸生产方法分成两类^[1]:亚硝基法和接触法。根据制酸原料的不同,又把接触法分成:硫铁矿制酸、硫磺制酸、冶炼烟气制酸、硫酸盐制酸、硫化氢制酸以及含硫废液制酸。亚硝基法最基本特征是利用氮氧化物完成了二氧化硫的氧化反应,故也称为硝化法。应用亚硝基法制酸有铅室法工艺和塔式法工艺,到目前为止,世界上仍保留亚硝基法的硫酸厂已为数甚少。上世纪末,当五氧化二钒代替铂作为催化剂的最佳主要成份后,接触法生产硫酸成为整个化学工业最有效的方法。而五氧化二钒触媒对烟气成份及有害杂质有严格要求,所以,不同的原料,产生不同的制酸工艺。综合起来,接触法制酸的基本过程可分为六个工序:原料预处理、SO₂烟气的制取、烟气的净化、SO₂的转化、SO₃的吸收、尾气的处理。我国目前接触法制酸^[2]主要有硫铁矿制酸、硫磺制酸、冶炼烟气制酸和硫酸盐制酸。在上世纪六十年代以前,接触法制酸流程均为一转一吸,上世纪六十年代初期,出现了两转两吸工艺。

1.1.2 硫酸生产现状及进展

硫酸工业发展的特点^[3]主要表现在:硫酸产量的增长、原料结构的发展、规模的大型化、设备的强化、热能的回收与利用新工艺、新材料的开发等方面。

(1)硫酸产量的增长

据统计,1950年到上世纪九十年代初期,全世界硫酸产量以年均增长率6%的速度发展^[4]。世界主要产酸国的产量见表1-1。1994年,全世界硫酸产量^[5]为 1.3791×10^8 t,比1993年增加4.1%,1994年的消费量是 1.3876×10^8 t,比1993年增加4.5%;1994年,中国的硫酸产量^[6]为 1.530×10^7 t;2003年度为 3.371×10^7 t^[7],1995~2003年我国的硫酸产量见表1-2。

(2)原料结构的发展

多年来,制酸原料^[8]一直是以硫磺为主,约占世界总酸量的70%,其它是有色金属冶炼烟气和硫铁矿等。90年代中期,各种制酸原料所占比例(1995年统计数字)如下:

硫磺	65.6%
硫铁矿	13.2%
冶炼烟气及其它	21.2%

表 1-1 世界主要产酸国的产量

10⁶t

年 \ 国家	1950	1960	1970	1980	1989
美国	11.82	16.22	26.78	38.24	39.65
前苏联	2.13	5.39	12.06	23.0	28.3
中国	0.07	1.33	2.91	7.64	11.42
日本	2.03	4.55	6.93	6.78	6.87
法国	1.22	2.05	3.68	4.81	3.98
联邦德国	1.45	3.17	4.44	4.74	3.75
世界	27.84	48.7	92.32	143.01	162.66

表 1-2 1995~2003 年我国的硫酸产量

10⁷t

年	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
产量	1.777	1.856	1.991	2.052	2.165	2.455	2.786	3.052	3.371

随着有色金属工业的发展, 冶炼烟气制酸产量一直呈上升趋势。但近年来由于美国开发了新的非冶炼浸析法^[9]生产有色金属, 并且使费用比传统的冶炼法减少约 40%。因此, 可预计这一技术的推广应用, 使冶炼烟气制酸所占比例要相应下降。此外, 随着磷肥工业的发展、环境保护的需要以及发展综合利用, 石膏及磷石膏将做为制酸原料并以较快的增长速度进入制酸原料行列。我国制酸原料以硫铁矿为主, 95 年以前占 80%以上, 近几年来, 由于硫磺和冶炼烟气制酸的快速发展, 各种制酸原料所占比例发生了较大变化, 具体见表 1-3。2003 年, 我国冶炼烟气制酸比例^[10]约为 22%, 据估计, 到 2010 年, 其比例会提高至 30%以上。

表 1-3 1995~2003 年我国各种制酸原料所占比例

%

年 \ 原料	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
硫磺	1.4	3.0	5.4	10.2	20.0	25.2	29.4	36.4	37.4
硫铁矿	81.6	77.0	71.5	66.6	55.8	45.7	44.4	39.5	38.7
冶炼烟气	16.2	17.8	21.5	21.3	23.1	27.3	24.7	22.7	22.3
其它	0.3	0.8	1.2	1.5	1.1	1.8	1.5	1.4	1.6

(3) 规模大型化

化工装置的规模大型化，集中体现了经济与技术的进步和发展。早在1949年，契尔顿就揭示了这个道理。他提出装置投资与规模大小的关系^[11]如下：

$$\frac{\text{投资(1)}}{\text{投资(2)}} = \left(\frac{\text{规模(1)}}{\text{规模(2)}} \right)^n$$

式中：对于硫酸装置，n取0.6。

根据上述关系，可见单位能力（kt）投资额，随装置规模增大而递减。我国硫酸厂有500余家，大部分为中小型硫酸厂，随着经济技术的发展，装置规模也正在逐步朝大型化发展。

(4) 热能的利用与回收

硫酸生产过程，产生的可供回收利用的有高温位、中温位与低温位热能（按行业习惯分类）。以硫磺及硫铁矿为原料的制酸，以及部分冶炼烟气制酸的二氧化硫制取工序，均产生高温位余热。根据生产经验，回收这部分高温余热可产生1.1~1.3 t 蒸汽/t 酸，从而提高了硫酸装置的效能。我国自60年代开始回收高温位余热^[12]，到90年代初，全国大中型硫酸厂大都安装了余热锅炉和发电机组。中温余热产生在一次转化工艺的尾部。据实践，每生产1t硫酸约可生产出0.2t蒸汽。随着两次转化工艺的兴起，转化中温余热已转移到酸吸收系统的低温位余热中。当代国际上低温热能的回收处于领先地位的即为美国开发的HRS热量回收系统以及Monarch热量回收系统^[13]。该技术包括高温吸收三氧化硫，通过锅炉将循环酸中的余热转变成低压蒸汽，发气量可达0.5t/t 酸。我国低温热能回收利用方面也取得一定成效，将回收的热能用来加热锅炉给水或作为生活取暖等。另外，一些国家正着手向能源工厂转型^[14]，即利用S的燃烧热生产蒸汽或发电，而SO₂则返回空油田与其中的H₂S生成S和H₂O。

(5) 强化设备

强化设备即为提高设备单位面积或容积的生产强度。随着生产强度的提高，带来的直接经济效果是降低了设备造价。设备强化主要体现在操作气速的提高和停留时间的缩短^[15]。而操作气速的提高，则是科学试验与生产实践发展的结果，典型的强化设备有：沸腾炉、空塔、填料塔、列管换热器、冷却器和电除雾器等。

(6) 新技术的开发

硫酸工业为了达到经济、能源、环保和效率等方面的标准而进行了大量的开发研究工作，尤其是工艺过程的各项“硬件”上，使本就很好的工艺进入到精益求精的地步，工艺和设备的变化使新装置“高精尖”得多；技术的进步，使硫酸工业在增加能量回收、减少排放和降低成本方面发生了重大变化。据报道，代表当代新技术开发的前沿课题主要有：

①开发与应用非稳态^[16~17]低二氧化硫浓度烟气制酸工艺、湿接触法(WSA)^[18~19]

制酸工艺、加压法流程^[20]和沸腾转化流程^[21]制酸工艺。非稳态制酸技术是前苏联开发并获得成功，WSA 工艺为丹麦托普索公司开发。目前，我国已成功应用非稳态低二氧化硫浓度烟气制酸工艺(如原沈阳冶炼厂、安阳豫北厂、河南济源金利冶炼厂等)和湿接触法(WSA)制酸工艺(如株洲冶炼厂铅冶炼烟气制酸)进行低二氧化硫浓度烟气制酸。

②开发富氧空气、氧气焙烧硫铁矿或硫化矿^[22]。与传统的空气焙烧硫铁矿或硫化矿相比，显著特点是可以制取高浓度 SO₂ 炉气，并进一步采用“3+2”二转二吸^[23]或采用铂触媒^[21]的“3+1”二转二吸工艺，将 SO₂ 转化率提高至 99.9%以上，为大幅度强化设备及降低建设费用等创造条件。

③研制起燃温度低、高活性、低阻力、高强度的催化剂^[24]。随着固定床及沸腾床催化技术的发展，使硫酸矿耗、能耗明显降低。欲再提高转化工序的经济效果，研制高性能触媒是重要的课题，目前已取得显著进展，特别是铂触媒的开发与应用^[25]，对提高 SO₂ 转化率意义重大。

④开发用纤维活性炭催化剂合成硫酸新技术^[26-27]。温度在 25℃时的活性炭催化氧化二氧化硫的速率已几乎是 300~400℃下钒催化剂的数百倍，而且反应十分完全，因此各种活性炭硫酸生产工艺应运而生。该技术目前处于小试阶段，新技术可处理 φ(SO₂) 为 0.01%~15%的气体，应用范围较广，且理论上二氧化硫转化率均可达到 99%以上，既可以改进现有的硫酸生产工艺，也可以处理如电厂等排放的低浓度二氧化硫烟道气来生产硫酸。

⑤研制耐腐、耐磨、耐热的材料和新设备。材料重点是集中在合金和非金属材料方面^[28]，近期研制并应用于生产上的优质合金和非金属材料已多达几十种^[29-30]，如 Wav-Pak 填料、ZeCor 耐腐蚀合金、SX 合金、玻璃钢、聚四氟等材料，大大延长了设备使用期；新设备^[31-38]主要有动力波洗涤器、阳极保护管壳酸冷却器、纤维除雾器、SX 槽式分酸器、路易斯泵、板式酸冷却器、转化器、换热器、干吸塔、SO₂ 鼓风机等，对硫酸生产发展起到了显著作用。

据预测，21 世纪中国硫酸工业的技术发展趋势^[39]将是：装置规模大型化、环保意识进一步增强、原料结构合理重组、技术装备水平全方位提升，以及向能源工厂转型。

1.2 制酸工艺流程

衡量转化工序的指标是一定的较高的转化率，设备投资少，操作费用低。二氧化硫催化氧化的反应器和流程，都是在这一原则下设计和选用的。

在图1-1上最佳温度曲线^[40]上表明随着反应的进行（即转化率的提高），反应速度最高的反应温度（即最佳温度）不断地降低，但要使过程按最佳温度曲线实施却

是有困难的。一方面,当转化率大约在小于60%时,最佳温度要高于600℃,而通常钒催化剂长期在600℃以上使用会失去活性。因此,反应只能从较低温度下开始。尽管在低转化率下,反应过程未能接近最佳温度曲线进行,但由于反应初期,SO₂和O₂浓度高,SO₃浓度低,反应速度仍较快。虽然偏离最佳温度曲线,但对催化剂用

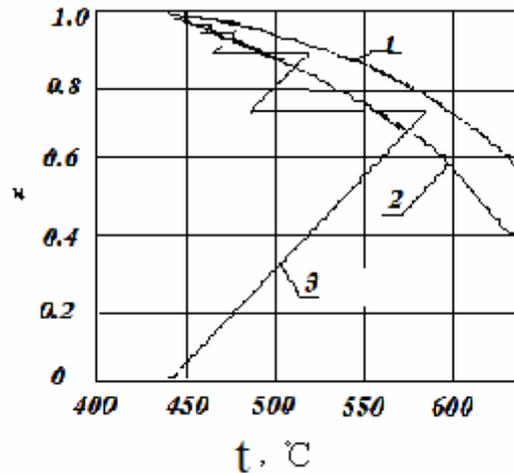


图1-1 多段反应过程的t-x图

1.平衡曲线 2.最佳温度曲线 3.绝热操作曲线

量增加不多。另一方面,随着转化率升高,反应温度不断上升,为了不超催化剂的活性温度和使过程接近最佳温度曲线进行,必须把反应热不断地从系统中移出。基于以上考虑,便产生了不同的移热方式和不同的工艺流程。

在外部换热式转化流程中,反应过程与换热过程是分开的。气体在床层中进行绝热反应,温度各式高到一定程度后,离开催化床进行降温,然后再进入下一段床层继续进行绝热反应。每进行这样一次绝热反应称为一段。为了达到较高的最终转化率,必须采取多段催化转化。两段床层间的换热过程,通常是在管壳式换热器中进行,即已反应的热转化气与未反应的冷SO₂烟气换热。这种方式称为中间换热式。如果向热转化气中补加冷SO₂烟气或冷空气,使转化气降温,则称之为冷激式。

1.2.1 一转一吸收工艺流程

所谓一转一吸收工艺流程即一次转化、一次吸收,是指SO₂经多段转化后只经过一个或串联两个吸收塔(其中一个塔为发烟酸塔),吸收其中SO₃后就排放。这流程比较简单,但转化率相对较低,一般不超过97%。由于对环境保护意识的不断提高,SO₂排放标准越来越严,一次转化流程不能满足这一要求。在60年代以前,我国硫酸厂大多采用这种流程。60年代以后,逐步改造成两转两吸工艺流程或加尾气处理流程。一转一吸收工艺流程又分为间接换热式和空气冷激式转化流程。

(1) 多段间接换热式转化流程

图1-1是多段催化氧化操作过程的t-x(温度-转化率)图。从图中可以看出,段数越

多，不但可以达到更高的最终转化率，而且过程更接近于最佳温度曲线，催化剂的利用率越高。然而反应器的段数增多，必然使设备和管路变成复杂，阻力增大。实际生产中，普遍采用4~5段型式的流程。

(2) 多段冷激式转化流程

通常采用的冷激式转化流程，按所用气体组成为SO₂气冷激式和空气冷激式两种。

① SO₂气冷激式转化流程

SO₂气冷激式转化流程是往反应后的热转化气中补充一定量的冷SO₂气，降低转化气的温度。冷激式反应过程的t-x变化如图1-2所示。冷激式换热过程在t-x图中的冷却线不是水平线，这是由于冷SO₂气加入，改变了气体中SO₂含量的结果。冷激过程所用冷SO₂气与开始进入转化器的SO₂气组成是相同的，各段中气体初始组成未变。因此，各操作线是平行的，平衡曲线也没改变。实践和计算都表明，SO₂气冷激式流程与外部换热式流程相比，所需催化剂用量要多，越往后段增加越多。因此，通常只在第一、二段之间采用SO₂气冷激，而后几段仍采用外部换热。采用这种换热方式的好处是节省换热面积，但催化剂用量要多一些。一般来说，这种流程的总转化率很难达到较高水平，因而不合发展趋势，已被淘汰。

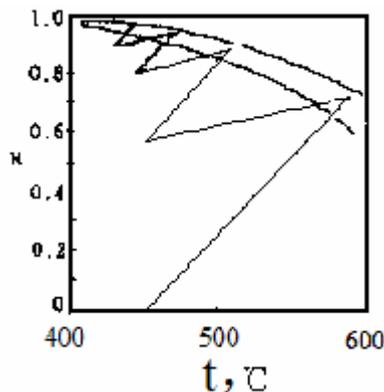


图1-2 SO₂气冷激式反应过程的t-x图

② 空气冷激式转化流程

SO₂转化过程中利用补加干燥的冷空气，不但达到降低转化气温度的目的，而且增加了气体中的氧量，非常有利于提高最终转化率。但是，冷空气的加入，使系统中的气量增大。因此，开始进入催化剂床层的SO₂气中，SO₂浓度相应要提高些。图4为空气冷激式转化反应过程的t-x图。此图是以燃烧硫磺得到炉气中含SO₂12%而作出的。由于每段转化反应后的气体中，都补加了冷空气降温，也就相应地改变了原始SO₂气组成，结果各段绝热操作线斜率改变，平衡转化率也提高，平衡曲线向上移动。空气冷激没改变SO₃/SO₂的比例，故冷却线仍是一水平线。空气冷激因节省了中间换热设备，流程简化了很多，但必须指出全部用空气冷激降温的转化流程必

须满足：送入反应器的原料气无需预热，其温度可使催化剂维持在起燃温度以上；原料气中 SO_2 浓度应比较高，否则由于冷空气的稀释，使 SO_2 浓度越来越低，也造成体积流量增大。因此，用硫磺和硫化氢为原料时，有条件采用空气冷激。如用硫铁矿为原料，只能采用部分空气冷激。

1.2.2 两转两吸收工艺流程

上世纪60年代以来，转化工艺流程最大的变化是采用了两次转化、两次吸收新流程，简称为两转两吸。这项新技术开始时，着眼于充分利用硫的资源 and 减少 SO_2 排放量，保护环境。

60年代初西德Bayer公司首先建成了日产硫酸500t的装置^[41]，总转化率达99.5%。此后，世界各国迅速推广。近30年来，新建的硫酸厂几乎都采用这一流程。

两转两吸流程常用一、二次转化段数和含 SO_2 气通过换热器的次序来表示。例如3+2；III、I-V、IV、II流程，是指第一次转化用三段催化剂，第二次转化用二段催化剂；第一次转化前含 SO_2 气体通过换热器的次序为：第III热交换器（指冷却从第III段催化剂床出来的转化气用的换热器，其余类推）-第I换热器；第二次转化前含 SO_2 气体通过换热器的次序为：第V换热器-第IV换热器-第II换热器。典型两转两吸流程^[42]主要有3+2五段转化和3+1四段转化，其流程举例于图1-3和图1-4。

以硫铁矿为原料的两次转化、两次吸收流程，进转化器 SO_2 浓度控制在8.5%~9%，经过三段或两段催化转化后，转化率在95%或88%，转化气送去第一吸收塔吸收 SO_3 ，吸收后的气体再进入转化器，经二段或两段转化后，总转化率在99.5%以上（新的指标为99.7%以上），二次转化气再去第二吸收塔吸收。

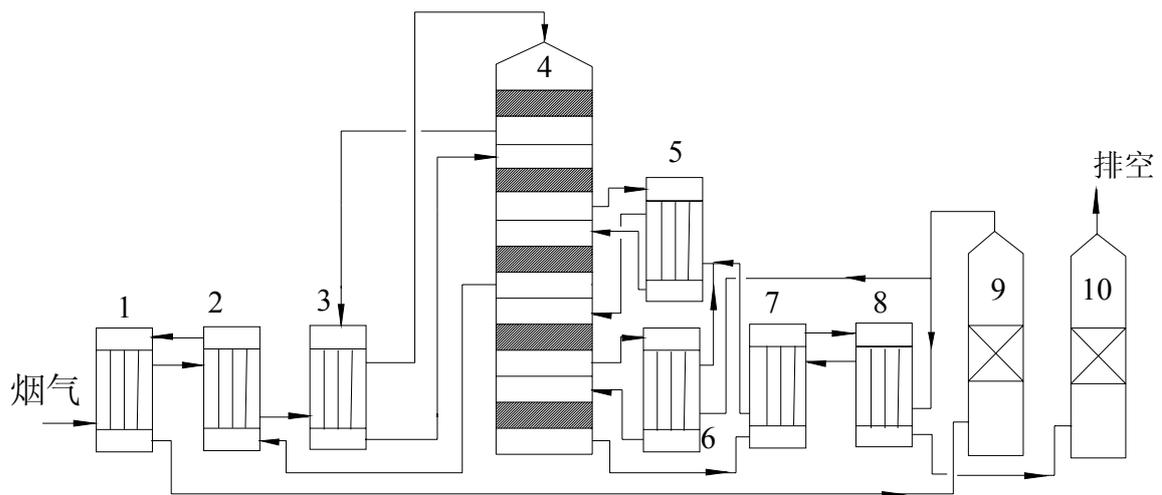


图1-3 3+2五段两次转化，III、I-V、IV、II换热流程
1—III热交换器，2、3—I热交换器，4—转化器，5—II热交换器，
6—IV热交换器，7、8—V热交换器，9—一吸塔，10—二吸塔

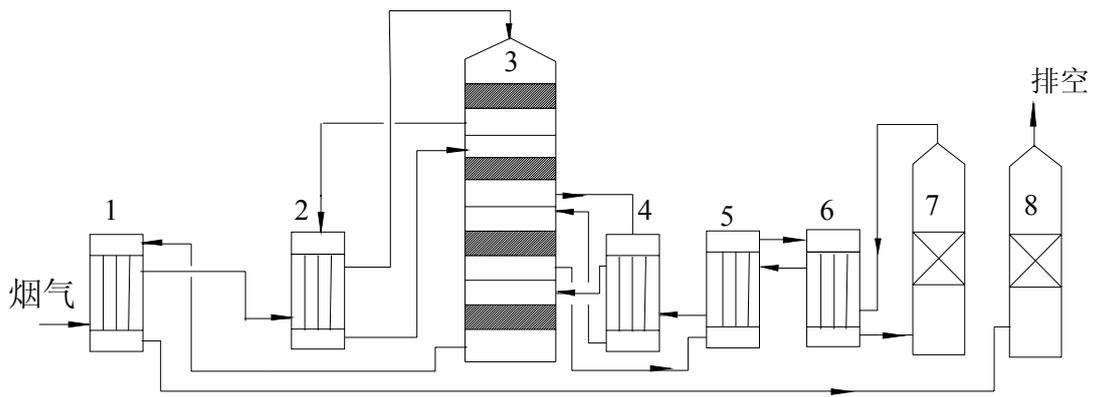


图1-4 3+1四段两次转化，IV、I—III、II换热流程
 1—IV热交换器，2—I热交换器，3—转化器，4—II热交换器，
 5、6—III热交换器，7—一吸塔，8—二吸塔

1.2.3 加压流程和沸腾转化流程

(1) 加压法硫酸生产流程

目前，进一步发展硫酸工业最有前途的趋势是在制酸系统采用加压的方法。法国、美国、日本、加拿大、前苏联等一些国家的工程技术人员，从60年代末就积极地从事加压法新工艺的研究开发工作。法国的科技人员首先使加压法新工艺^[42]在

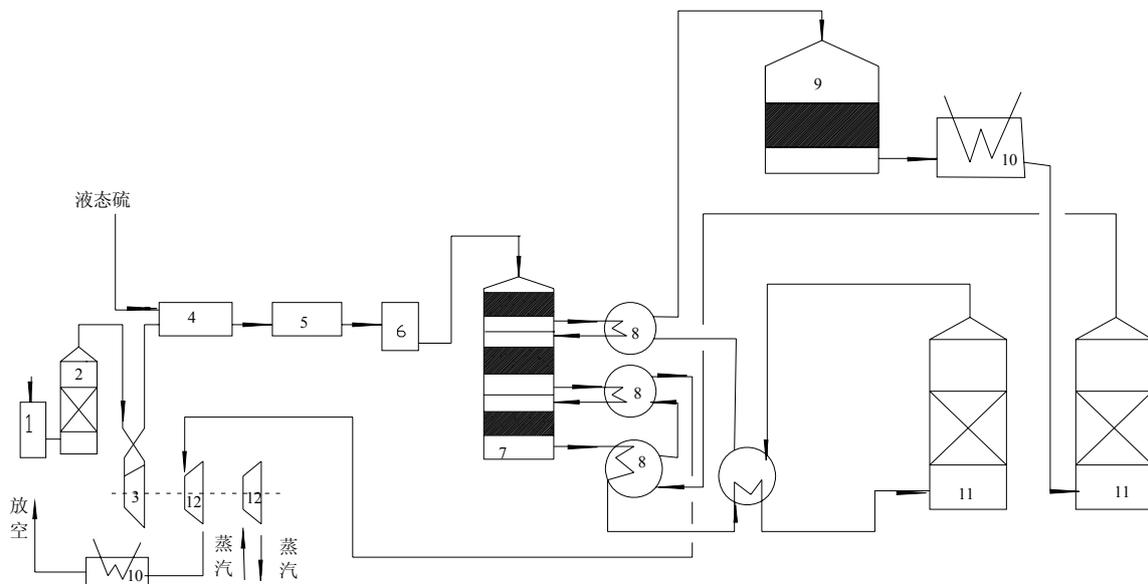


图1-5 加压法硫磺制酸流程

1—过滤器；2—干燥塔；3—压缩机；4—焚硫炉；5—余热锅炉；6—炉气过滤器；
 7—一次转化器；8—换热器；9—二次转化器；10—省煤器；11—吸收塔；12—透平机

1972 年实现工业化，他们开发的PCUK流程（即Produits Chimiques ungué Kuhlman 公司），在里昂附近的彼埃尔—贝尼特地方建厂，规模165kt/a，以硫磺为原料，到1980 年末，已在世界上8个国家建成投产了10 多套大型加压制酸装置^[43]。加压法流程有循环流程，也有非循环流程。有一些是以两两吸为基础的；另一些是由于加压提高了硫的利用率和为减少SO₂气体在酸中溶解的损失，而省掉了第二次转化。法国的PCUK流程如图1-5 所示。

（2）沸腾转化流程

沸腾转化就是利用炉气把触媒吹动起来，使触媒颗粒呈流态化沸腾状态，故称沸腾转化，也叫流态化转化^[44]。如图 1-6 所示。沸腾转化的主要特点有：触媒层是沸腾床，传热效率高、床内温度均匀，所需换热面积比较小。若用冷激式，换热面积更省。炉气可在低于起燃温度的情况下通入。例如，含 SO₂11%、O₂10%的炉气，通入温度为 550℃(的第一段触媒的沸腾床，转化率为 75%时，气体进口温度只需 325℃即可。沸腾转化所用触媒颗粒较小（ $\phi 0.75\sim 1.5\text{mm}$ ），因而表面利用率高，故可在二氧化硫浓度较高的条件下操作，单位触媒和设备的产酸量大。沸腾过程对细粉粒实际上是一个扬折过程，触媒层阻力不会增大。沸腾转化过程对触媒强度要求高，要高度耐磨损，对气量要求平稳，浓度也不允许有较大波动。运行中要适时补充触媒，因触媒磨损带走，如不及时补充触媒转化率会很快因触媒量减少而下降。

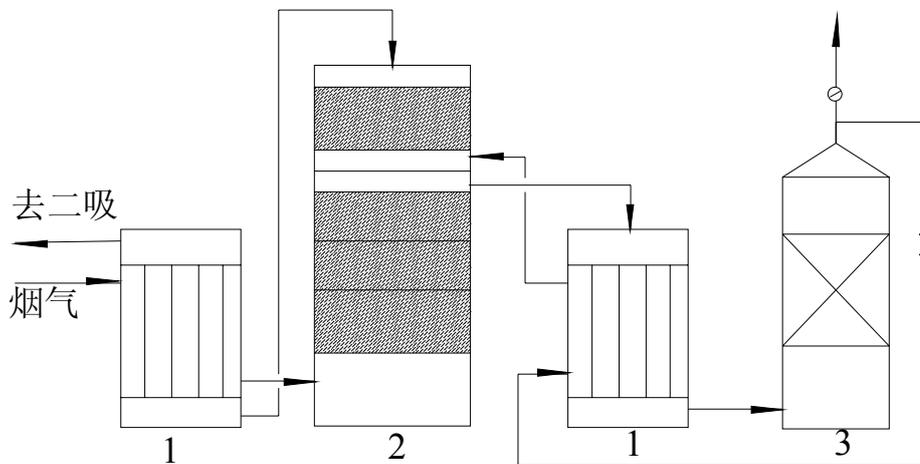


图 1-6 沸腾转化流程

1—热交换器；2—沸腾转化器；3—中间吸收塔

1.2.4 非稳态法转化流程

80 年代初期，前苏联科学院西伯利亚分院触媒研究所研究成功的 SO₂ 非稳态氧化法^[45]（以下简称“非稳态法”）已获工业性新进展。迄今已在世界各国得到应用，为解决低浓度含硫烟气制酸问题提供了新经验、为革新现有转化技术指出了一条新

路子。其工作机理是根据转化器内沿固定触媒层低速移动着的热锋区，能发生 SO_2 转化反应的原理开发的。开车时将温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 的二氧化硫气体，直接送入已经过预热的触媒层（温度为 $400\sim 440^\circ\text{C}$ ），气体受热升温，发生放热反应。气体从触媒层吸收的和反应产生的热量，随气流逐渐地向触媒的深层流动、最后离开触媒层。因而在触媒层内出现了缓慢移动着的热锋区。当热锋区移动到触媒层内的一定位置时，改变气流方向，其热锋区就随气流方向的改变而改变移动。如此反复循环，可使触媒层内保持一个合适范围的不断移动着的热锋区，即适合 SO_2 转化的反应带。热锋区内的某一个截面，简称热锋面。此热锋面的扩散速度取决于过程的动力学性质和反应的热效应，并与气流速度、热容、密度成正比，与触媒层热容、密度成反比。研究证实，热锋面扩散速度仅是气流通过触媒层速度的 $1/1000$ ，所以热锋面从 1m 厚的触媒层排离时间通常需几个小时。在热锋区的最高温度，在条件相同情况下，它是超过在静态条件下（即触媒层和气流方向不变）可能达到的最高温度值，它等于 $t_{\text{进}}+t_{\text{绝热}}$ 。因而，可使 $(0.5\sim 3)\%$ 的二氧化硫气体进行转化，加热很少时，触媒层仍可保持较高的温度。在触媒层气流出口处，温度沿气流方向形成下降的曲线。这同可逆反应的最佳操作制度相近，这就保证了非稳态法可获得较高的转化率。其生产流程如图 1-7 所示(以阿那维尔矿冶公司的装置为例)。

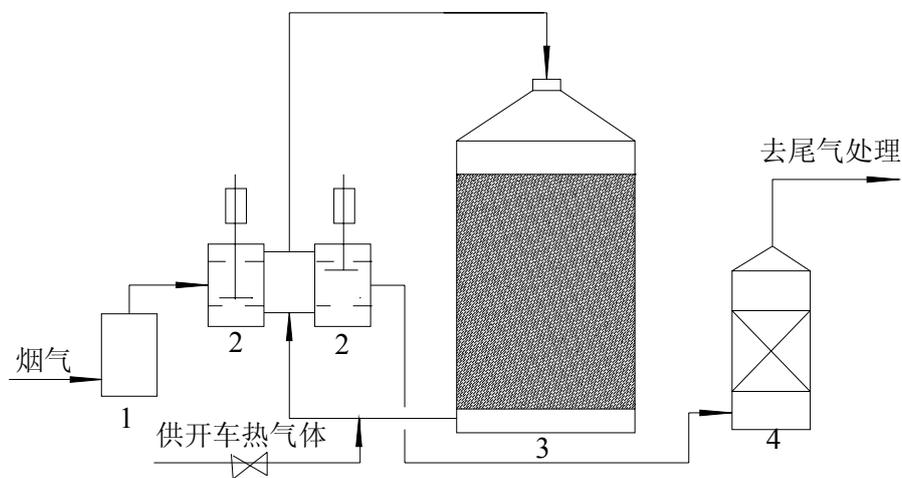


图1-7 气体非稳态转化流程

1—过滤器；2—气动切换伐；3—转化器；4—吸收塔

1.2.5 活性炭催化氧化流程

加拿大 Waterloo 大学利用特殊方法制备的活性炭催化剂进行含水二氧化硫的催化氧化工艺研究^[46-47]，工艺流程如图 1-8。含二氧化硫的热气体经废热锅炉加热后与水蒸气按一定比例混合；混合气体通过冷却器冷却到一定温度后进入装有活性炭

的反器反应，反应生成三氧化硫及硫酸；用有机溶剂洗涤得到粗硫酸产品，同时，保持活性炭催化剂的吸附活化催化的能力，有机溶剂循环使用，损失部分由新鲜溶剂补充；出反应器的气体已除去大部分的二氧化硫，通过冷凝器和气液分离器后，与来自填料精馏塔的气体一同进入装有活性炭的气体捕获器脱硫后排放；从反应器出来的粗硫酸产品经过加热器加热后进入填料精馏塔，精馏后的塔底产品经过产品冷却器冷却后得到所需要的产品硫酸，塔顶产品经过冷凝器冷凝后在气液分离器中进行分离，气体进入装有活性炭的气体捕获器，液体部分回流到填料精馏塔，部分通过溶剂循环管路进入溶剂槽进行循环使用。

活性炭催化氧化生产工艺适用于各种含硫气体，特别是 $\phi(\text{SO}_2)0.01\% \sim 15\%$ 的潮湿气体，包括焚硫炉气，工业废气和冶炼烟气。二氧化硫回收率可高达 90%，产品硫酸浓度可达到 92%~100%，如果提高进催化系统气体中的水含量，也可生产较低浓度的产品。另外，通过改变操作参数可以生产有机硫酸酯或有机磺酸化合物。

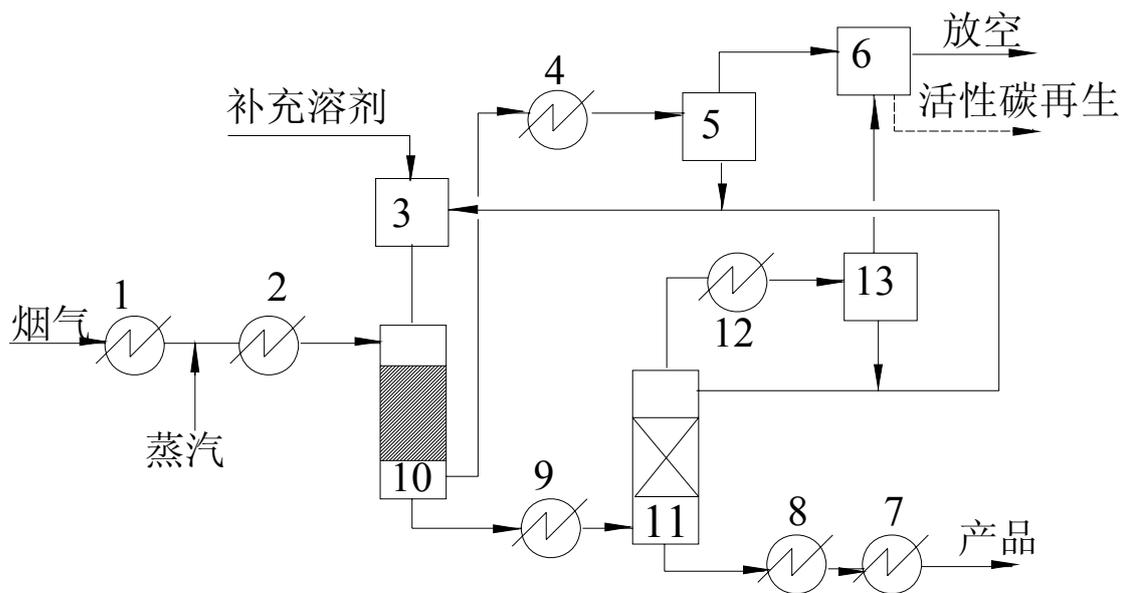


图 1-8 活性炭催化氧化工艺流程

1 废热锅炉；2 冷却器；3 溶剂槽；4 冷凝器；5 分离器；6 装活性炭的气体捕获器；7 产品冷却器；8 再沸器；9 加热器；10 催化反应器；11 填料精馏塔；12 冷凝器；13 分离器

1.2.6 其它制酸工艺流程

为进一步降低制酸废气排放浓度和适应更高 SO_2 烟气浓度，最近国外开发了 Regesox 工艺^[48]（一转一吸+非稳态低二氧化硫浓度烟气制酸）、SAPNE 工艺（接触法+塔式法）^[48]、Poseidon 工艺^[47]（部分制酸废气返回系统稀释二氧化硫烟气）、三转三

吸^[49]等新技术，其转化率均达到 99.9%以上，废气排放浓度低至 80mg/m³ 以下。

1.3 本研究的提出及研究内容

韶关冶炼厂目前有两套铅锌冶炼生产系统，其中一系统建于20世纪70年代。冶炼部分采用英国的ISP工艺技术，以混合铅锌精矿为原料，烧结机烟气用于制酸，原制酸流程为一转一吸工艺，随着冶炼系统生产能力的提高及设备使用时间延长，从工艺、设备等方面已存在着许多问题，如存在生产能力偏低、设备陈旧、难以满足周边环境对厂的严格要求等，已难以满足日益扩大的产能的需要，急需改造。在此基础上，提出本研究课题。

本研究课题是在韶冶的 SO₂ 烟气浓度仅有 5%左右且开停机频繁的工艺条件下，探讨能否采用两转两吸工艺制酸，若能，则要探讨采用两转两吸工艺制酸与一转一吸在能耗、环保排放方面有何区别，需要采用什么样的措施才能保证其自然反应平衡和工艺的稳定性等；该研究旨在提高 SO₂ 转化率、提高硫酸系统的产能；改善尾气排放，节能降耗，确保环保排放达标。故本研究拟通过对低浓度冶炼烟气两转两吸工艺的可行性研究，提出改造方案并优化工艺条件，确保改造后的工艺稳定，在此基础上，将其用于工业化生产。以达到提高 SO₂ 转化率和提高硫酸系统的产能；改善尾气排放，节能降耗，确保环保排放达标。

第二章 低浓度冶炼烟气两转两吸工艺的可行性研究

2.1 制酸工艺的原理

SO₂ 的转化反应是一个可逆反应，也是一个体积缩小的放热反应。由化学反应平衡移动原理^[50]推断，温度的降低和压力的增大，都有利于该催化氧化反应趋向完全。其反应方程式如下：



2.1.1 SO₂ 转化反应的热力学分析

1. SO₂ 转化的平衡常数和热效应

SO₂ 转化通常是在不高于 0.5Mpa 压力下进行，SO₂、SO₃ 浓度较低，该体系可视为理想气体。根据质量作用定律^[51]，平衡常数^[50]可用式（2-2）表示：

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T (P_{O_2})_T^{1/2}} \quad (2-2)$$

式中 K_p——平衡常数，Pa^{-1/2}

(P_{SO₃})_T——SO₃ 的平衡分压，Pa

(P_{SO₂})_T——SO₂ 的平衡分压，Pa

(P_{O₂})_T——O₂ 的平衡分压，Pa

K_p 值仅随温度变化，其关系由范特荷夫方程式来决定：

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (2-3)$$

式中：Q_p——反应热，J/molSO₂，即在等温条件下，反应体系的负焓变值-(ΔH_R)_T

R——气体常数，等于 8.314J/(mol·K)

T——温度，K

焓变(ΔH_R)_T 随温度变化，根据盖斯定律：

$$\begin{aligned} (\Delta H_R)_T &= (\Delta H_R)_{298} + \sum \left(r_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \right)_{\text{产物}} - \sum \left(r_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \right)_{\text{反应物}} \\ &= (\Delta H_R)_{298} + \int_{298}^T \left[\sum (r_i C_{p,i})_{\text{产物}} - \sum (r_i C_{p,i})_{\text{反应物}} \right] dT \end{aligned} \quad (2-4)$$

式中：r_i——i 物质化学计量系数

C_{p,i}——I 物质的摩尔热容，J/(mol·K)

$(\Delta H_R)_{298}$ ——25℃标准焓变, J/(mol·K)

又 O_2 、 SO_2 、 SO_3 的摩尔热容分别为:

$$O_2: C_p = (7.16 + 1.0 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

$$SO_2: C_p = (11.04 + 1.88 \times 10^{-3} T - 1.84 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

$$SO_3: C_p = (13.90 + 6.10 \times 10^{-3} T - 3.22 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

由此可得任意温度 T 下反应热 Q_p :

$$Q_p = (23897 + 0.72T - 0.186 \times 10^{-2} T^2 - 1.18 \times 10^5/T) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

将 Q_p 代入式 1-3 中, 然后积分, 便可得到 K_p 的计算式。将文献实验数据代入, 可得到下列便于快捷计算的简化式:

$$\lg K_p = 5045/T - 4.793$$

该式一般适用于 400~650℃ 温度之间, 用该式计算的 K_p 值一般较用精确式计算的结果 < 1%。转化反应各反应温度与该温度下 K_p 值对应关系如表 2-1 所示。

表 2-1 不同温度下 SO_2 转化反应平衡常数

T(°C)	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650
K_p	505.0	272.1	153.1	89.46	54.14	33.81	21.73	14.33	9.681	6.684	4.708

2. SO_2 转化的平衡转化率

根据 SO_2 转化率的定义, SO_2 转化率 x 可用式 (2-6) 表示:

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T (P_{O_2})_T^{1/2}} \quad (2-5)$$

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}^0} \times 100\% \quad (2-6)$$

式中: n_{SO_3} —— SO_2 转化成 SO_3 物质的量

$n_{SO_2}^0$ —— 起始 SO_2 物质的量

在一体系中, 某一瞬间, 参加反应的混合气体中, 有 $n_{SO_2}^0 = n_{SO_2} + n_{SO_3}$, 式中 n_{SO_2} 为体系中该瞬间 SO_2 物质的量, 故有:

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} + n_{SO_3}} \times 100\% \quad (2-7)$$

又因 $P_i = (n_i RT)/V$, 所以

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} + n_{SO_3}} \times 100\% = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \times 100\% \quad (2-8)$$

式中： P_i —— i 组分的瞬时分压

P_{SO_2} 、 P_{SO_3} —— SO_2 、 SO_3 组分的瞬时分压

在一定条件下，反应达到平衡状态时，转化率具有最大值，称为平衡转化率，用 x_T 表示，依据定义，平衡转化率可表示为：

$$x_T = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T + (P_{SO_3})_T} \times 100\% \quad (2-9)$$

式中： $(P_{SO_2})_T$ —— 温度为 T 时， SO_2 在平衡状态下的分压

$(P_{SO_3})_T$ ——，温度为 T 时， SO_3 在平衡状态下的分压

若以 P 表示混合气体总压力（单位：Pa）， a 、 b 分别为原始气体混合物中 SO_2 和 O_2 的浓度（以体积百分率表示）或摩尔分数， c 表示出转化器时 SO_2 浓度（单位：%），则转化率和平衡转化率^[41]可分别由式（2-10）、（2-11）表示：

$$x = \frac{a-c}{a \cdot \left(1 - \frac{1.5c}{100}\right)} \times 100\% \quad (\text{近似式: } x = \frac{a-c}{a} \times 100\%) \quad (2-10)$$

$$x_T = \frac{K_P}{K_P + \sqrt{1/(P_{O_2})_T}} = \frac{K_P}{K_P + \sqrt{\frac{100 - 0.5a \cdot x_T}{P(b - 0.5a \cdot x_T)}}} \quad (2-11)$$

由此可知，平衡转化率是温度、压力和原始气体混合物组成的隐函数，在原料气组成、压力相同时，随着温度的上升，平衡转化率是下降的；平衡转化率值会随压力的升高而增大；在相同的温度、压力条件下，氧的起始含量 b 越大，平衡转化率越高。

2.1.2 SO_2 转化反应动力学分析

1. SO_2 转化速度与催化原理

二氧化硫分子和氧分子直接反应的速度很慢，甚至在高温下也难以察觉，这是因为这一气相均相反应的活化能很高的缘故。活化能是两个分子克服碰撞时的量子力学后斥力和破坏旧的化学键所必须的最低能量。反应分子中具有等于或大于这一能量的分子称为活化分子，只有活化分子间的碰撞才有可能发生反应。反应的活化能越低，活化分子在分子总比例中越高，反应速度越快。相反，活化能越高，活化分子越少，则反应速度越慢。

根据气体动力学理论或 Maxwell 分子能量分布原理^[52]，在一定温度下具有能量 \geq 活化能（ $\geq E$ ）的分子占全部分子的分数可用式（2-12）表示：

$$\frac{n}{n_{\text{总}}} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-12)$$

式中：n——具有能量 $\geq E$ 的分子数

$n_{\text{总}}$ ——总分子数

E——活化能，J/mol

T——温度，K

R——气体常数，J/(K·mol)

由于活化能处在负指数项，E略有增大会使 $n/n_{\text{总}}$ 发生显著变化。提高温度可使 $n/n_{\text{总}}$ 增加， SO_2 与 O_2 直接反应活化能达210kJ/mol，在200℃时， $n/n_{\text{总}}=5.373 \times 10^{-11}$ ，即活化分子分数很小。活化分子间的碰撞几率很小，而即使碰撞了也不一定会发生化学反应，只有在正确的方向和位置上碰撞，即“钥匙反效应”才会发生反应。从理论上推定，有效碰撞几率应是单位时间内分子间的总碰撞数Z乘以活化分子数，乘以活化分子的碰撞几率P，再乘以钥匙效应因子 k_0'' 。

分子间单位时间的碰撞总次数正比于反应物浓度的相乘积，即 SO_2 转化反应的Z数与反应物浓度 C_{SO_2} 、 C_{O_2} 成正比，可表示为：

$$Z = k'_0 \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (2-13)$$

式中： k'_0 ——比例系数。

总碰撞数乘以几率因子P和 $e^{-\frac{E}{RT}}$ 是活化分子的碰撞数，而活化分子间的碰撞又只有符合钥匙效应的部分才是有效的，因此有效碰撞还应再乘一个系数 k_0'' 。一个双分子(A与B)反应单位时间内起反应的分子速率即反应速率可表示如下：

$$\begin{aligned} -\gamma_A &= k'_0 \cdot k_0'' \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \\ &= k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \\ &= k \cdot C_A \cdot C_B \end{aligned} \quad (2-14)$$

式中： $-\gamma_A$ ——以反应物A的浓度变化表示的反应速率

k_0 ——频率因子或指前因子

k——反应速率常数，它是以反应物为单位浓度时的反应速率，

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-15)$$

在反应压力和反应物浓度一定的情况下，有两个方法来加快反应速度，一是提高反应温度，增加活化分子数，但随着反应温度的升高，平衡转化率会快速降低； SO_2 与 O_2 即使在800℃的温度下，反应速率仍很低，且此时平衡转化率尚不及20%，完全没有工业意义。二是使用催化剂(或称触媒)，使反应物分子先与触媒结合成过

渡性的“表面中间化合物”，然后再分解得到生成物和触媒，达到降低反应活化能的目的，加快反应速度。故二氧化硫转化成三氧化硫的反应要实现工业化生产，是在有催化剂存在的条件下进行的。

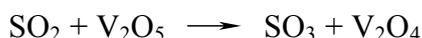
2. SO₂ 的催化氧化和接触反应理论

SO₂ 的转化反应因触媒存在而大大加速的原因，实质上是因为触媒改变了反应的途径，降低了反应活化能。在解释 SO₂ 接触转化成 SO₃ 的机理中，下面两个理论较为有影响。

一是吸附理论^[51]。该理论认为物质的分子被触媒吸附，吸附在触媒上面的分子彼此之间互相作用，或与从气相碰出来的自由分子相作用的时候，可以耗费较小的能来达到过渡状态。接触作用的机构是归根于相界面上一种特殊力的作用，使被吸附的分子“变形”，因而减少了反应的活化能。SO₂ 转化反应也是如此，但该理论解释不了反应物质对触媒的选择性。

二是中间化合物理论或中间活性络合物理论^[52]。该理论认为在触媒的表面上，能够生成和分解不稳定的中间化合物，从而使反应按另一种方式进行，大幅度降低了反应活化能，使之具有转化活性。

根据中间化合物理论，在钒触媒上 SO₂ 接触转化过程可以钒的价数变换为基础的反应方程式来表示：



吸附理论的观点是以表面力的作用来解释接触转化作用，中间化合物理论则以化学作用来阐述接触转化作用。两者可以同时说明：催化反应的动力学实质就是降低反应途径的活化能。

可以认为，SO₂ 在固体催化剂（触媒）上转化成 SO₃ 的过程，可以分以下四步进行：

①触媒表面的活性中心吸附氧分子，使氧分子中原子间的键断裂成为活泼的氧原子[O]；

②触媒表面的活性中心吸附 SO₂ 分子；

③被吸附了的 SO₂ 和氧原子之间进行电子的重新排列，化合成为 SO₃ 分子：



④SO₃ 分子从触媒表面脱吸下来，进入气相。

以上四步中氧的吸附阶段最慢。

触媒解决了平衡转化率和反应速度对温度要求的矛盾，使 SO₂ 转化得以实现工业生产。影响触媒特性的主要因素有：所有活性物质的成分、触媒颗粒中活性物质

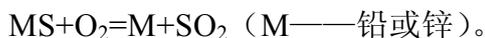
所占的比例、载体的多孔性以及触媒颗粒的形状和大小，为了获取最佳转化条件，对触媒性能的要求如下：

- ①高活性，低起燃温度，在原料气中 SO_2 浓度较高的条件下，能得到较高的转化率，即在原料气中 SO_2 浓度一定的条件下，以最少的触媒用量，获取最大的 SO_3 产量；
- ②机械强度高；
- ③具有良好的热稳定性和抗活性衰退的能力；
- ④要有一定的自由空间率，能容许一定量的矿尘累积而其阻力不上涨太快；

2.2 选择两转两吸工艺作为低浓度冶炼烟气制酸工艺

2.2.1 韶冶现有制酸工艺介绍

韶冶冶炼厂目前有两套铅锌冶炼生产系统，其中一系统建于20世纪70年代，冶炼部分采用英国的ISP工艺技术，以混合铅锌精矿为原料，烧结机烟气用于制酸；烧结过程主要是将硫化铅、硫化锌精矿中的硫脱除，同时使粒度很细的精矿烧结成块，以满足密闭鼓风炉炼铅、锌的工艺要求。烧结过程的主要化学反应为氧化反应：



由于烧结机及其附属的原料供给工艺线路及将烧结块处理为合格的鼓风炉入炉块料的处理线路均较长，且大多为运转设备，故烧结机的出口烟气存在以下几个特点：

(1)即使在正常运行情况下，烟气风量及烟气浓度也时有变化、且波动幅度较大，平均 SO_2 烟气浓度约在5%左右，但波动范围在3.5%到6.5%之间；

(2)烧结机开、停机频繁，平均为1~2次/天，且刚开机时烧结机出口烟气浓度从零逐渐升至正常值，持续时间从10~60min不等，其间的 SO_2 浓度和烟气温度变化也很大；

(3)烟尘成份以铅为主， $\omega(\text{Pb})$ 占60%以上，烟尘粒度细，疏水性强，但湿润后粒度较大；

(4)进净化工序 SO_3 含量较低，仅为0.06%左右；

(5)烟气中含有一定量的Hg、F及少量有机物，具体情况受矿源影响极大。

以烧结烟气为原料的原一转一吸制酸流程为：从烧结机出来的烟气首先进入一个沉降室，在此除去粗颗粒的烟气，然后进入3台 30m^2 的电收尘器，在此除去烟气中的大部分烟尘，然后进入稀酸洗涤系统，该工艺为典型的鲁奇稀酸洗流程：即烟气首先进入空塔，然后再进入填料塔，通过在两级塔用稀酸洗涤后的烟气中，大部分的烟尘得到了比较彻底的清洗，而未洗涤掉的较细的烟尘也因烟气的急剧降温而

得到增湿，粒子的直径得到了增大。然后进入一段石墨间冷器，再进入一段电除雾器，再进入二段间冷器和二段电除雾器。两段石墨间冷器为净化系统主要的除热设备，两段电除雾器则能将烟气中杂质为凝聚核而形成的雾粒除净，充分保证入转化工序的SO₂烟气的纯净。确保能达到国家标准（入转化工序的酸雾含量<0.005g/m³）。经净化工序净化后的烟气进入干燥塔，该塔为一装填有瓷质填料的填充塔，在塔内，浓度为93%的硫酸从上而下淋洒，而烟气由下而上与之充分逆流接触，烟气中的水分被93%硫酸充分吸收干净，使烟气从饱和状态干燥到部颁标准（烟气中含水≤0.1g/Nm³），干燥后的烟气进入制酸系统的核心设备（SO₂风机），该风机为烟气动力的主要来源。经风机压缩后，烟气压力由93.5kPa升至117.3kPa，而温度则由40℃升至60℃左右。然后烟气进入转化工序。在此工序中，烟气经IV、III、II、I四台热交换器后，温度由60℃升到430℃进入到转化器一段，并由上而下分别进入II、III、IV段催化剂床层，而在进入每层之前，均有一间接换热器来进行SO₂烟气与转化气之间的热量交换，达到提高SO₂烟气温度和移去转化气富余热量两个目的。97%左右的SO₂转化为SO₃后，烟气进入吸收工序。在吸收工序，98.3%的硫酸从吸收塔上部喷淋而下，SO₃烟气由下部而上，在吸收塔内的瓷质填料中，SO₃烟气与酸充分接触，SO₃与98.3%酸中的水结合而成硫酸，成为产品；吸收完SO₃后的尾气进入到尾气回收工序；在该工序采用氨酸法对尾气中的SO₂、SO₃进行最后的回收，达到国家排放标准后排放。

一制酸系统设备明细表见表2-2，表2-3。

表 2-2 一制酸系统净化部分设备明细表

序号	设备名称	技术规格	数量
1	空塔	φ 6000×12000 mm, 顶部喷咀 54 个, 材质为 CM4Mcu, 钢壳内衬玻璃钢, 衬胶泥, 衬瓷砖, 衬石墨砖	1 台
2	空塔循环泵	SB150-315, Q=200 m ³ /h, H=32 m	4 台
3	空塔循环酸槽	φ 7000×2500 mm, V=96m ³ , 防氟玻璃钢, 底衬瓷砖	1 台
4	一段石墨冲洗槽	φ 5000×2800 mm, V=55 m ³ , 防腐玻璃钢, 底衬瓷砖	1 台
5	一段石墨冲洗泵	SB150-315, Q=200 m ³ /h, H=32 m	2 台

一期制酸系统随着冶炼系统生产能力的提高及设备使用时间延长，从工艺、设备等方面已存在着许多问题，已难以满足日益扩大的产能的需要，存在的问题主要表现在以下几方面：

(1)生产能力偏低。一期制酸系统是以年产硫酸 13 万吨做的设计。当时的冶炼系统是以年产 5 万吨铅锌的规模来进行设计的，之后经历了 86 年的 5 万吨改 7.5 万

表 2-3 一制酸系统转化部分设备明细表

序号	设备名称	技术规格	数量
1	干燥塔	$\phi 5152$ mm, $H_{\text{总}}=12895$ mm, $H_{\text{填料}}=6000$ mm, 钢外壳, 内砌瓷砖	2 台
2	新 SO ₂ 鼓风机	S1000-12, $Q=55000$ m ³ /h, $H=39.2$ kPa	3 台
3	预热炉	2486×1986×6180 mm, 燃烧室容积 7.5m ³ , 喷嘴 9 个	1 台
4	预热器 (1)	$\phi 3000$ mm, 换热面积 1400 m ²	1 台
5	夹套预热器	$\phi 1600 \times 10000$ mm, 换热面积 61 m ²	2 台
6	吸收塔	$\phi 5152$ mm, $H_{\text{总}}=14280$ mm, $H_{\text{填料}}=6000$ mm, 钢外壳, 内砌瓷砖	2 台
7	尾气吸收塔	$\phi 5500 \times 12340$ mm, 玻璃钢制作	1 台
8	尾吸循环泵	SB150-315, $Q=200$ m ³ /h, $H=32$ m	3 台
9	尾吸塔循环槽	$\phi 5000$ mm, $H=2500$ mm, $V=45$ m ³ , 纯铝结构	1 台
10	氨水泵 (1)	FQA8/32, $Q=110$ m ³ /h, $H=27.5$ m	1 台
11	氨水泵 (1)	FQA6/32, $Q=71.5$ m ³ /h, $H=23.2$ m	1 台
12	中和液输送泵	HTB-2K5.0/30, $Q=20$ m ³ /h, $H=30$ m	2 台
13	硫酸成品泵	SB150-315, $Q=200$ m ³ /h, $H=32$ m	2 台
14	硫酸计量罐	$V=110$ m ³	2 台

吨的改造和 90 年的十万吨技术改造, 冶炼系统的产能得到了大幅度的提高, 硫酸系统在这个过程中虽也进行了许多改造, 如: 以降低漏风率为目的, 将电收尘前部两个电场改成钢壳密封结构的电收尘改造; 以提高除尘效率, 降低系统阻力为目的进行的泡沫塔改为填料塔的改造; 以降低干吸塔阻力为目的的干吸塔条拱改球拱的改造; 以提高制酸系统抽气量为目的, SO₂ 风机由 D700-13-1 型鼓风机改为 S1000-2 鼓风机的改造; 诸如这些改造进行的仅是单台设备的改进, 而不是进行以提高系统产能为目的的改造。而硫酸的产量由原来的 8 万 t/年提高到了 15 万 t/年, 制酸系统的主体设备没有进行大的改造, 因而已难以满足生产的需要, 并由此导致生产系统技术经济指标的恶化, 如主要指标 SO₂ 转化率由原来的 97%~98% 降至 96% 以下。每吨酸的氨水消耗达到 60kg/tH₂SO₄, 如氨水以 700 元/t 计, 尾吸回收工序氨水消耗量占硫酸成本的 30% 左右, 造成了硫酸的制造成本大幅上扬; 操作控制相当困难, 容易导致制酸系统排放的 SO₂ 和酸雾的浓度超标, 对环境污染严重。

(2) 设备陈旧。制酸系统的中心设备转化器自 75 年投产以来, 即没有进行过大的修理, 由于使用时间过长和腐蚀严重, 转化器外壳变形严重, 泄漏严重; 内部保温砖衬里层多处裂开, 内部支撑篦子板多处倒塌破损。第一热交换器已更换了 3 次,

但部份换热管仍腐蚀严重，由于 IV、III 热交换器从未更换过，其内部换热管损坏少则数十根，多则数百根；转化部分烟气管道堵塞、腐蚀严重。

(3)难以满足周边环境对厂的严格要求

由于韶关冶炼厂地处韶关市南郊九公里，南面一山之隔便是广东优质大米种植基地—马坝镇，厂旁是珠江的上游-北江河，因此，广东省和韶关市对韶冶的三废排放提出了极高的要求。另即使在排放浓度达到国家标准的情况下，而由于优质米种植基地的作物对SO₂极其敏感，市区市民对排放的严重关注，仍对周边地区造成了较大的影响。所以，未经改造的一转一吸系统是难以满足周边环境对厂的严格要求。

2.2.2 两转两吸流程与一转一吸流程的比较

前已述及，SO₂的转化反应是一个可逆、体积缩小的放热反应，其方程式见式(2-1)。由化学反应平衡移动原理^[50]推断，温度的降低和压力的增大，都有利于该催化氧化反应趋向完全。而由于催化剂需要需要一定的起燃温度，且温度降低会降低反应速率故必须维持一定的反应温度；由于大量惰性气体（不参与反应）如 N₂的存在，增大压力对提高转化率收效较少，而制酸成本则大幅上升；故有效提高转化率的方法一是改善催化剂性能，降低其起燃温度，二是降低反应生成物 SO₃ 浓度，使平衡向正反应方向移动。两转两吸的原理即源于此。

一转一吸收工艺流程即一次转化、一次吸收，指SO₂经多段转化后只经过一个或串联两个吸收塔（其中一个塔为发烟酸塔），吸收其中SO₃后就排放；两转两吸工艺流程则是SO₂经2~3段转化后经过一个中间吸收塔吸收其中的SO₃后再进入转化器内经1~2段转化，然后再去二次吸收塔吸收其中SO₃后排放；与一转一吸流程相比较，两转两吸流程具有以下五个特点：

(1)最终转化率高^[53]

两转两吸流程中，由于一次转化后气体中SO₃被吸收掉，使第二次转化本身的SO₂平衡转化率明显提高，就有可能大大地提高最终转化率。如一次转化进气成分为SO₂9%，O₂8.1%，N₂82.9%，O₂/SO₂=0.9，转化率为92%。二次转化进气成分则为SO₂0.82%，O₂4.52%，N₂94.66%，O₂/SO₂=5.5。其平衡转化率与温度的关系如表2-4。更重要的是，当SO₃被吸收掉后，重新转化时远离平衡，逆反应速率很小，总反应速率比吸收前快得多。如SO₂浓度为9%，在某催化剂上达到95%的转化率，一转一吸所需虚拟接触时间为4.56s，而采用两转两吸仅需2.03s（在转化率达92%时，需虚拟接触时间同为1.93s）。即转化率由92%升到95%，用一次转化法需2.63s，用两次转化法仅需0.096s。两者相比两次转化法比一次转化法的平均反应速率要快26倍多^[51]，达到同样最终转化率所需催化剂量要少得多。

由于两次转化的第一次转化率达95%，最终总转化率可达99.7%以上。仅用一次

转化，由于平衡的限制，在目前催化剂活性温度范围内，很难达到这样高的转化率。

表2-4 温度与平衡转化率的关系

温度℃	400	420	430	440	450	460	470	480
一次转化进气 SO ₂ 9%，O ₂ 8.1%	99.0	98.4	98.0	97.5	96.8	96.1	95.3	94.3
二次转化进气 SO ₂ 0.82%，O ₂ 4.52%	99.1	98.5	98.0	97.5	97.0	96.2	95.4	94.7
总的平衡转化率，%	99.93	99.88	99.84	99.80	99.76	99.70	99.63	99.58

说明：总的平衡转化率系指以一次进气浓度计算的累计值。

(2)能够处理较高浓度的SO₂气体^[54]

提高初始SO₂浓度（一般情况O₂浓度随之下降）带来平衡转化率下降，对反应是不利的。但由于一次转化后吸收掉生成的SO₃，即使初始SO₂浓度较高，二次转化时仍远离平衡，最终可达到较高的总转化率。

对SO₂浓度提高主要是受氧含量的限制。硫铁矿制酸厂多采用8.5%~9.0%的SO₂浓度，O₂/SO₂为1.1~0.9。硫磺制酸厂多采用10%~10.5%的SO₂浓度，O₂/SO₂为1.1~1.0，国外也有采用12%的SO₂浓度^[53]。富氧焙烧原料的制酸厂，可把SO₂浓度提高更高。

(3)减少尾气中SO₂排放量

两转两吸流程若设计合理，尾气中SO₂浓度一般可低到300ml/m³以下，五段转化可达100 ml/m³以下，不用再处理，可直接排放。免去了尾气处理的投资和操作费用。若用一次转化，尾气中SO₂含量在3000ml/m³以上，必须处理后才能排放。

上海硫酸厂^[55]曾作过一个比较。一车间改为两转两吸流程，增加投资5%，如改用氨法回收尾气需增加10%投资，折合成相同转化率情况，两转两吸流程投资要节约5%。

(4)所需换热面积较大

由于增加了中间吸收，热量损失增加，且气体需再次从80℃左右升高到420℃左右，所需换热面积大。

实际生产中两转两吸流程每天生产1t酸需10~14m²的换热面积^[56]，且烟气SO₂浓度越低，所需换热面积越大。在总传热系统相同的情况下，一转一吸流程所需换热面积仅约为它的40%。

(5)系统阻力增加

由于增加中间吸收塔和两台串联的换热器，故阻力增加，两转两吸流程阻力一般比一转一吸流程增加4~5kPa。

综合上述五个特点，两次转化与一次转化的技术经济比较列于表2-5。

表2-5 两次转化与一次转化的比较

流程	两次转化	一次转化
转化率，%	99.7~99.8	96.5~97.5
催化剂用量，L/(t·d)	硫磺 硫铁矿 170~190 200~210	190~210 220~250
进气 SO ₂ 浓度，%	硫磺 硫铁矿 10~10.5 8.5~9.0	9~9.5 8~8.5
鼓风机出口压力，kPa	25~40	20~30
建设投资比	110~120	100
尾气排放 SO ₂ ，ml/m ³	200~300	3500~4500

2.2.3 选择两转两吸工艺的有利条件

(1)虽然烧结机烟气的特点是浓度低(3%~5%)、波动大，开停机频繁。但在80年代以后的近20年内，韶关冶炼厂对烧结机进行了三次大的技术改造，在技术改造后的生产实践中，冶炼系统不但装备水平得到了大幅提高，而且冶炼技术水平也出现了飞跃，在提高产量的同时，SO₂浓度也在不断提高和稳定之中，特别是在90年的年产十万吨铅锌的技术改造中，烧结机的密封结构由滑轮改为刚性滑道，SO₂浓度提高得较为明显，能够达到接近5%的水平。而我们经多方讨论认为：现有电收尘及净化系统的漏风率15%左右，而如果能将该系统的漏风率降到10%，则入转化系统的SO₂浓度可提高至5%，现有工艺条件如下所示：

烧结系统入制酸烟气SO₂浓度：5.28%

电收尘及净化系统漏风率：15%

入转化系统 SO₂ 浓度：4.59%

①系统漏风率由15%降至10%左右，这是完全可行的。原因在于影响漏风率的最主要的因素为电收尘的排灰系统。原电收尘的排灰系统流程如下：

每台12个灰斗集灰，然后由星形阀排灰至1#~6#螺旋输送机，再由7#、8#、9#、10#螺旋输送机送杰至烧结配料系统的矿仓中。螺旋输送机虽然上部有盖板，但实际是一种半封闭的输送灰尘的设备。在输灰系统起密封作用的主要是星形阀。由于星形阀部份本身是一种排灰装置，其漏气入系统是难以避免的，如果能将个数减少，则可大大降低漏风率。如果能将电收尘下部的1#~6#螺旋输送机改为安装在船形灰斗内的埋刮板机，则星形阀的数目可由36个减少至6个，可大大降低漏风率。

②冶炼系统生产能力的提高也会促进SO₂浓度的提高，参照国外的经验，铅锌冶炼烧结机出口总管的SO₂浓度可达到约7%左右，而韶关冶炼厂刚由于矿源种类繁多，返粉制备系统存在缺陷等问题，其浓度仅为3%~5%，但随着管理、技术、装备进一步向国际先进水平靠拢，烧结机出口SO₂浓度完全可能再上一台阶，达到6.0%

左右或以上。

(2)两转两吸工艺如前所述，是一种成熟的制酸工艺，在国内外已有多年的实践经验。但大都认为选择该工艺的适合条件必须是烟气中 SO_2 浓度 $\geq 7\%$ ，但从以上分析可知：选择两转两吸工艺符合冶炼系统和制酸系统发展的趋势。

2.2.4 选择两转两吸工艺的必要性

(1)选择两转两吸工艺作为低浓度冶炼烟气制酸工艺是环境保护和提高资源综合利用率的需要。由于韶关冶炼厂地处韶关市南郊九公里，南面一山之隔便是广东优质大米种植基地-马坝镇，厂旁是珠江的上游—北江河，因此，广东省和韶关市对韶冶的三废排放提出了极高的要求。另即使在排放浓度达到国家标准的情况下，而由于优质米种植基地的作物对 SO_2 极其敏感，市区市民对排放的严重关注，仍对周边地区造成了较大的影响。所以，对硫酸一系统进行全面改造，确保制酸尾气的合格排放，杜绝污染事故的发生，是关系到企业生存与发展的重要因素。韶冶一硫酸系统经过20多年的生产后，转化系统由于设备腐蚀严重，热交换器严重泄漏等多方面原因，造成 SO_2 转化率下降，影响了生产的正常进行，以及尾气的合格排放，同时，尾吸氨水耗量也从81年平均的 $38.4\text{kg/tH}_2\text{SO}_4$ 增到97年的 $71\text{kg/tH}_2\text{SO}_4$ ，导致增加氨水消耗每年达7000~8000t（含氨量18%），大大增加硫酸成本。

(2)一转一吸加尾气处理，在尾吸工序生产的副产品硫酸铵是一种单一化肥，销售价格低且销售不畅，处于亏本状况，也不宜采用一转一吸工艺。

2.2.5 低浓度冶炼烟气制酸采用两转两吸工艺可行性分析

虽然两转两吸工艺是一种成熟的制酸工艺，在国内外已有多年的实践经验，但是，选择该工艺的合适条件必须是烟气中 SO_2 浓度 $\geq 7\%$ ，国外ISP厂家^[57]也有采用两转两吸工艺的，但其 SO_2 烟气浓度均在5%以上。韶关冶炼厂烧结机烟气中 SO_2 浓度常为3~5%，在此浓度下采用两转两吸制酸工艺，在国内外尚无先例。因此，要在 SO_2 浓度低于5%条件下实现两转两吸，必须采取一系列相应的措施。

1. 工艺条件

风机进口烟气体积流量： $106160\text{m}^3/\text{h}$ （标）；风机出口烟气温度： 60°C ；

烟气成分： SO_2 浓度为5%； O_2 浓度为12.3%； SO_3 浓度为0%； CO_2 浓度为1.58%； N_2 浓度为81.12%；

若采用“3+1”两转两吸，换热流程为IV、I—III、II流程，一至四段转化率（累计）设计为71%、91%、94%、99.5%，一吸采用高温吸收工艺，上塔酸温为90~95 $^\circ\text{C}$ ，出塔烟气体温： 105°C 。

2.物料衡算

(1) 进一段气体量及成分:

烟气量=106160m³/h (标)

其中: SO₂=106160×5%/22.4=236.96 kmol, 或为5%, 或为15165.72kg/h

O₂=106160×12.3%/22.4=582.93 kmol, 或为12.3%

CO₂=106160×1.58%/22.4=75.07 kmol, 或为1.58%

N₂=106160×81.12%/22.4=3844.32 kmol, 或为81.12%

(2) 进二段气体量及成分:

SO₂=236.96×(1-71%)=68.72kmol, 或为1.48%

SO₃=236.96×71%=168.24kmol, 或为3.61%

O₂=583.01-168.24/2=498.81kmol, 或为10.72%

CO₂=75.01 kmol, 或为1.61%

N₂=3844.32 kmol, 或为82.58%

烟气量=(68.72+168.24+498.81+74.88+3844.32)=4631.47 kmol, 或为103744.9 m³/h (标)

其它各段依此类推, 计算结果见表2-6。

表2-6 物料衡算表

转化器段数	组份	kmol	kg	m ³ /h	%
进一段	SO ₂	236.96	15165.44	5308	5
	SO ₃	0	0	0	0
	O ₂	582.93	18656.32	13057.68	12.3
	CO ₂	75.07	3594.24	1677.33	1.58
	N ₂	3844.32	107646.28	86116.99	81.12
	Σ	4739.36	145062.28	106160	100
进二段	SO ₂	68.72	4398.08	1543.28	1.48
	SO ₃	168.24	13459.2	3764.35	3.61
	O ₂	498.81	15964.48	11178.35	10.72
	CO ₂	75.07	3594.24	1678.84	1.61
	N ₂	3844.32	107646.28	86110.84	82.58
	Σ	4655.16	145062.28	104275.7	100
进三段	SO ₂	21.33	1363.2	477.23	0.46

	SO ₃	215.64	17258.4	4834.51	4.66
	O ₂	475.11	15206.05	10644.23	10.26
	CO ₂	75.07	3594.24	1677.33	1.62
	N ₂	3844.32	107646.28	86116.99	83
	Σ	4631.6	145062.28	103744.9	100
出三段	SO ₂	14.22	918.17	321.36	0.31
	SO ₃	222.75	17809.39	4986.63	4.81
	O ₂	471.56	15090.69	10563.48	10.19
	CO ₂	75.07	3594.24	1677.33	1.62
	N ₂	3844.32	107646.28	86116.99	83.07
	Σ	4627.91	145062.28	103665.2	100
进四段	SO ₂	14.22	902.54	315.89	0.32
	SO ₃	1.77	141.02	39.49	0.04
	O ₂	471.56	15089.36	10562.55	10.7
	CO ₂	75.07	3594.24	1677.33	1.7
	N ₂	3844.32	107646.28	86116.99	87.24
	Σ	4406.94	127373.44	98715.46	100
出四段	SO ₂	1.18	84.49	29.57	0.03
	SO ₃	14.81	1196.92	335.14	0.34
	O ₂	465.04	14883.99	10418.79	10.57
	CO ₂	75.07	3594.24	1677.33	1.71
	N ₂	3844.32	107646.28	86116.99	87.36
	Σ	4400.42	127373.44	98569.48	100

3. 热量衡算

(1) 绝热温升情况

二氧化硫氧化成三氧化硫是放热的，在 0℃时反应热为 96162J/mol，它的数值是随温度而变化的，在温度 400~700℃之间时，反应热量^[58]可用下式计算：

$$Q=101341.49-2.21T \quad (2-16)$$

式中： T——绝对温度，K ；

Q——温度 T 时的反应热，J/mol。

放出的反应势，使转化气体温度升高，反应热的大小与气体中 SO_2 含量有关。由于反应放热，气体经每层触媒后温度升高，一般用下式计算：

$$T = T_0 + \lambda (x - x_0) \quad (2-17)$$

式中：T——气体出触媒层温度，K；

T_0 ——气体进触媒层温度，K；

x——气体出触媒层时转化率，%；

x_0 ——气体进触媒层时转化率，%；

λ ——绝热温升系数，由开始时气体组成而决定的系数，相当于转化率从 0 增加到 100% 时的气体温度升高的度数。其值为：

$$\lambda = 10.2a/C_p \quad (2-18)$$

式中：a——气体混合物的起始 SO_2 浓度，%；

C_p ——气体混合物在 500°C 与 $x=0.5$ 时的平均热容， $\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$

绝热情况下转化率从 0 变到 1 时气体温度增加至最高时的 λ 值，如表 2-7 所示。

表 2-7 SO_2 浓度与 λ 值关系

SO_2 浓度(%)	λ	SO_2 浓度(%)	λ	SO_2 浓度(%)	λ
2	59	6	173	10	278
3	88	7	200	11	303
4	117	8	226	12	328
5	145	9	252	13	506

由表 2-7 可知，在绝热情况下， SO_2 浓度为 5% 的烟气全部转化 SO_3 时的温度升高值为 145°C ，若进一吸塔烟气温度为 150°C ，出塔烟气温度 105°C ，降温值为 45°C ，若进二吸塔烟气温度为 140°C 左右，如不算系统热损失，则整个过程系统降温值为 185°C ，而整个过程可用的烟气降温值为 205°C ($60+145$)，初步估计可以满足转化系统的热平衡。

(2) 热量衡算

采用上述公式 (2-16~2-18) 以及式 (2-19~2-24) 计算，计算结果见表 2-8~2-11。

$$Q_p = \sum C_{pi} \cdot \alpha_i \cdot T \quad (2-19)$$

式中： Q_p ——烟气在温度 $T^\circ\text{C}$ 时的热量，J。

C_{pi} ——i 物质的摩尔热容 $\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$

α_i ——i 物质在气体中的浓度

气体的摩尔热容量^[59]可按下式求出：

$$C_{p\text{SO}_2} = 25.74 + 5.80 \times 10^{-2}T - 38.1 \times 10^{-6}T^2 + 0.861 \times 10^{-8}T^3 \quad (2-20)$$

$$C_{p\text{SO}_3} = 15.09 + 15.20 \times 10^{-2}T - 120.7 \times 10^{-6}T^2 + 3.62 \times 10^{-8}T^3 \quad (2-21)$$

$$C_{pO_2}=25.74+1.30\times 10^{-2}T-3.86\times 10^{-6}T^2 \quad (2-22)$$

$$C_{pN_2}=27.18+0.591\times 10^{-2}T-0.338\times 10^{-6}T^2 \quad (2-23)$$

$$C_{pCO_2}=44.17+0.908\times 10^{-2}T+8.54\times 10^{-6}T^2 \quad (2-24)$$

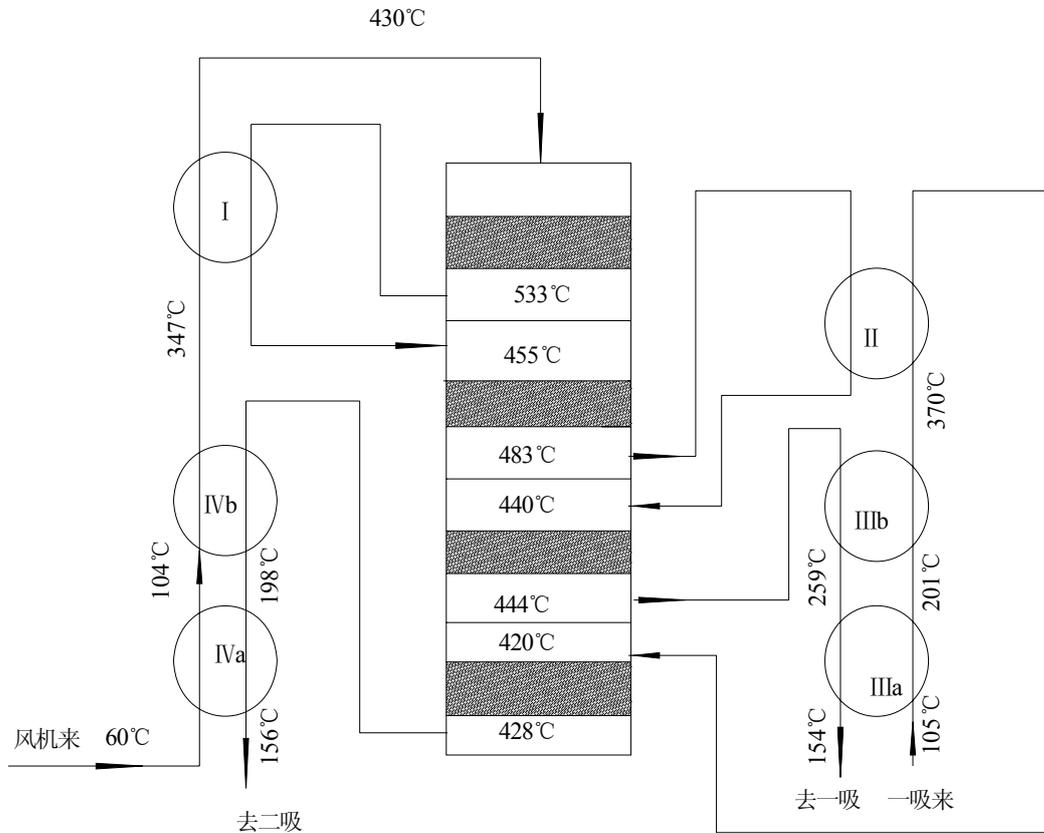


图2-1 热量衡算示意图

以上计算证明，SO₂浓度为5%时，可以满足转化系统的热平衡。达到热平衡的标志有两个：一是转化器的各层进口温度达到指标；二是在生产过程中不生产大量难以捕获的酸雾。

进一吸塔和进二吸塔的烟气温度应高于露点温度20~30℃，才能确保不产生大量酸雾和确保生产的正常进行。据计算，进一吸塔烟气温度在154℃左右，而露点温度^[60]约为102.5℃，这就可以避免在换热器出口和烟管上出现酸冷凝。

(3)热交换器面积计算

① I 热交换器：

热交换器进口热气温度：T₁=533℃，Q₁=79370596 kJ/h

热交换器出口热气温度：T₂=455℃；Q₂=67112945 kJ/h

热交换器出口冷气温度：T₂=430℃；q₂=63046452 kJ/h

交换的热量：ΔQ=Q₁-Q₂=12257651 kJ/h

表2-8 各种组分在不同温度下的C_{pi}值

kJ/(mol·°C)

T(°C)	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	CO ₂
430	44.320	61.127	30.616	29.659	49.653
533	47.134	67.477	31.572	30.234	51.436
455	45.053	62.802	30.856	29.799	50.069
483	45.836	64.574	31.119	29.956	50.548
440	44.617	61.808	30.713	29.715	49.819
444	44.735	62.076	30.751	29.737	49.885
420	44.017	60.431	30.519	29.603	49.490
428	44.260	60.989	30.597	29.648	49.621
60	29.085	23.786	26.506	27.533	44.746
154	33.800	35.783	27.650	28.082	45.771
156	33.893	36.017	27.674	28.094	45.794
347	41.638	54.889	29.786	29.190	48.349
370	42.420	56.726	30.022	29.320	48.699
105	31.420	29.768	27.062	27.797	45.218

表2-9 不同组分在不同温度下的 α_i C_{pi}值

T(°C)	SO ₂ (mol)	SO ₃ (mol)	O ₂ (mol)	N ₂ (mol)	CO ₂ (mol)	α_i C _{pi} (kJ/°C)
430	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	146093.3
533	68.72	168.24	498.89	3844.51	74.88	150428.9
455	68.72	168.24	498.89	3844.51	74.88	147367.6
483	21.3	215.73	475.18	3844.51	74.88	148643.6
440	21.3	215.73	475.18	3844.51	74.88	146848.1
444	14.35	222.62	471.58	3844.51	74.88	147024.1
420	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	132631.2
428	1.32	14.96	465.12	3844.51	74.88	132898
60	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	131548.1
154	14.35	222.62	471.58	3844.51	74.88	132879.7
156	1.32	14.96	465.12	3844.51	74.88	124891
347	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	143074.1
370	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	131223.6
105	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	123507.5

表2-10 转化器热平衡表（一）

项目	进口炉气		反应热 kJ/h	出口炉气	
	温度℃	热量 kJ/h		温度℃	热量 kJ/h
一段	430	63046452	17022212	533.28	79370596
二段	455	67112945	3893057	483.89	71683913
三段	440	64827357	685689	444.35	65513037
四段	420	55860814	1131967	428.02	56992756
小计		250847568	22732925		273580460
总计		273580493			273580460

表2-11 转化器热平衡表（二）

进热 kJ/h	出热 kJ/h
一转气（60℃）含热：8460500	去一吸塔的气含热（154℃）：21872782
二转气（105℃）含热：13583550	去二吸塔的气含热（156℃）：20261564
反应热：22732925	热损失：2508000
合计：42297831	合计：44642346

热交换器进口冷气温度： $q_1=q_2-\Delta Q=50788801$ kJ/h

则 $t_1=q_1/(\alpha_i C_{pi})=347^\circ\text{C}$

$\Delta t_m=(533-430+455-347)/2=105.5^\circ\text{C}$

热交换器面积： $S=\Delta Q/(K\Delta t_m)=1735$ m²(换热器采用双圆缺，K值取18 W/m²·

°C)

② II 热交换器：

热交换器进口热气温度： $T_1=483^\circ\text{C}$ ， $Q_1=71683913$ kJ/h

热交换器出口热气温度： $T_2=440^\circ\text{C}$ ； $Q_2=64827357$ kJ/h

热交换器出口冷气温度： $T_2=420^\circ\text{C}$ ； $q_2=55860814$ kJ/h

交换的热量： $\Delta Q=Q_1-Q_2=6859556$ kJ/h

热交换器进口冷气温度： $q_1=q_2-\Delta Q=49001258$ kJ/h

则 $t_1=q_1/(\alpha_i C_{pi})=370^\circ\text{C}$

$\Delta t_m=(483-420+440-370)/2=66.5^\circ\text{C}$

热交换器面积： $S=\Delta Q/(K\Delta t_m)=1580$ m²(换热器采用双圆缺，K值取18 W/m²·

°C)

III、IV热交换器的计算依此类推，计算结果见表2-12。

表2-12 热交换器技术参数表

热交换器	I	II	III	IV
烟气入口温度管内/外(°C)	533/347	483/370	444/105	428/60
烟气出口温度管内/外(°C)	455/430	440/420	156/370	154/347
结构形式	双圆缺	双圆缺	双圆缺	双圆缺
换热量 (10^7 kJ/h)	1.226	0.686	4.364	3.673
传热系统 ($W/m^2 \cdot ^\circ C$)	18	18	18	18
换热面积 (m^2)	1735	1580	8867	6086

考虑到III、IV热交换器均为冷、热气体进行热交换，易形成冷凝酸腐蚀设备，且其面积都较大，设计时按两台设计；且为减少换热面积，采取传热系数高、具有国内外先进水平的华南理工大学研制的空心环管支撑缩放管换热器，其传热系数高达 $30 W/m^2 \cdot ^\circ C$ 左右；IIIa、IVa热交换器仍采用双圆缺式热交换器，且其面积较少，以便其腐蚀时损失较少且利于更换，IIIb、IVb热交换器采用缩放管式热交换器。具体改造时各热交换器的面积都程度不同地加大了，以适应工艺的波动，具体情况见表2-13。

由于烧结烟气中 SO_2 浓度波动大，当 SO_2 浓度在5%以上时，是可以满足正常生产的要求的，当 SO_2 浓度在3%~4%时，不能维持转化系统的自热平衡，因此，为保证在3%~4%的浓度下实现两吸两吸，在可行性研究中拟在设计上采取如下主要措施：

①采用蓄热量大的球拱转化器^[61]：转化器内壁全部衬耐火砖，层间采用耐火砖球拱支撑结构，因此具有良好的蓄热能力和热稳定性。这就使得即使出现较长时间 SO_2 浓度低的情况也能实现两转两吸工艺的正常稳定生产。根据几个月的生产实践，临时停车4~8h，再开车时不用煤气预热升温。2001年3月16日间有一次停车4h，其降温记录为：停车前转化器一至四段进口温度分别为 $455^\circ C$ 、 $451^\circ C$ 、 $427^\circ C$ 、 $410^\circ C$ ，14h后分别为 $427^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $423^\circ C$ 、 $398^\circ C$ 。一段温降最大，为 $28^\circ C$ ，二段最小，只有 $1^\circ C$ 。

②采用进口催化剂^[62]：为确保二次转化过程在较低温度下进行并得到较高的转化率，在转化器第四段采用丹麦普托索公司生产的型号为VK38环状催化剂，规格为 $\Phi 10mm$ ；进口催化剂保证二次转化率为92%~95%。试生产期间四段阻力为0.3kPa，只有一~三段各段的一半。

③采取传热系数高、具有国内外先进水平的华南理工大学研制的空心环管支撑缩放管换热器^[63]。该换热器具有传热系数高、换热效果好的优点，与普通型换热器相比，可节约换热面积20%~30%。

④在二次转化流程中增设一台补热炉，确保在长时间停机后开机时以及生产过程中长时间SO₂浓度较低（3%左右）时仍能保证生产的正常进行并达到99.50%以上的转化率。

⑤高温吸收^[64]：一吸系统采用高温吸收，设计进塔酸温为90~95℃，实际生产中为90~100℃；出一吸塔烟气温度设计值为100~105℃，实际为88~105℃。这样减少了热量在酸冷却系统的流失，提高了进二次转化的烟气的温度，从而保证了系统的热平衡。

⑥加强系统保温：为了利用风机产生的压缩热等和确保进二吸塔之前的气体温度高过露点温度20~30℃，对SO₂风机出口管、二吸塔出口管等进行保温，进一步减少各级系统中热量的损失。

经过以上周密的分析和采取这些严密的措施后，我们认为两转两吸这种成熟工艺完全适用于韶关冶炼厂低浓度冶炼烟气制酸，为我们创造良好的环保效益和经济效益。

2.3 工艺的设计

设计的范围和内容主要有：

(1)将韶冶一系统硫酸现有一转一吸接触法加尾吸生产工艺改为两转两吸接触法生产工艺；

(2)转化工段由原有两个小系统改为一个大系统；

(3)风机按从国外引进设备设计；

(4)配套改造净化系统。

对以上改造内容按初步设计和施工图两个阶段进行。

2.3.1 转化流程的选择

国内外较常用的两次转化流程^[65]为(2+2)式和(3+1)式两种。而要达到99.5%或更高转化率，(3+1)式比较容易。因为一次转化率较高，可达94%，二次转化率只要达到91.67%（此时平衡转化率98.6%），则可以保证获得99.50%的总转化率。而(2+2)式的一次转化率通常为91%，而二次转化率则要求为95.9%，距平衡转化率较近，所以(3+1)式流程在国内外的制酸生产中使用相对较多，实践经验较为丰富。所以，根据韶关冶炼厂生产的具体情况，选择(3+1)式两次转化流程。换热

流程采用IV、I-III、II流程。

2.3.2 工艺流程的描述

韶关冶炼厂两转两吸工艺流程采用IV、I-III、II（3+1）两次转化，高温吸收工艺，其工艺流程见图2-2，改造后增加的设备见表2-13，流程简述如下：由原干吸工序捕沫器出来的SO₂气体（温度为50℃）经离心鼓风机送IV、I 换热器使烟气温度升高到430℃，进入转化器一段。一段转化后的烟气进入I 换热器加热管外烟气，自身冷却到455℃进入转化二段。二段转化后的烟气进入II 换热器，加热其管外烟气后自身降至440℃进入转化三段。三段转化累计转化率为94%。三段转化后的烟气经III 换热器换热冷却至154℃后送一次吸收塔一次吸收。一次吸收后的烟气经III 换热、II换热器换热，使之达到420℃送入转化器四段。四段转化后（累计转化率为99.5%）的烟气经IV 换热器换热冷却至156℃送到二次吸收塔进行二次吸收。转化器各段温度可通过副线调节。在风机出口及一次吸收塔的SO₂出口管上设副线，分别通过煤气预热炉系统至一、四段进口，在开工时作升温用及生产不正常时补充热量用。

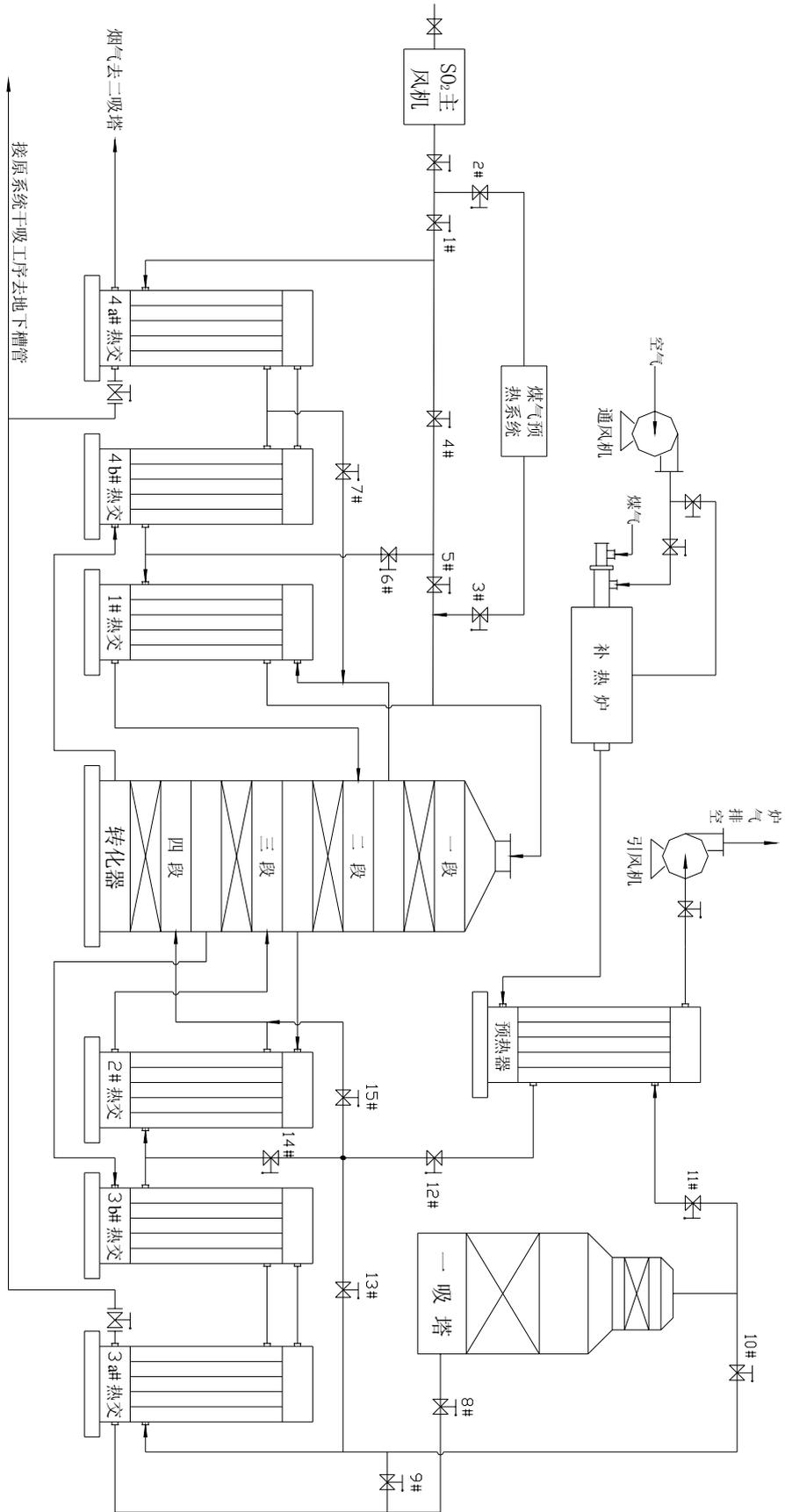


图2-2 韶关冶炼厂一系统转化工艺流程图

表 2-13 改造后增加的设备

序号	设备名称	型号规格	数量
1	一吸塔	$\phi 6600$ mm, 塔高 20910 mm, 填料高 6415 mm, 钢外壳, 内砌瓷砖, 顶部为金属丝网捕沫器	1 台
2	阳极保护管壳式酸冷却器	$F=170$ m ²	1 台
3	一吸塔循环槽	$\phi 8068 \times 12$ mm, H=3563 mm, 钢壳衬瓷砖	1 台
4	一吸塔循环泵	LSB360-30, H=30m, Q=360m ³ /h	3 台
5	预热器	$\phi 2840$ mm \times 11330 mm, F=1208 m ² , 管壳式	1 台
6	补热炉	$\phi 1800 \times 6500$ mm	1 台
7	引风机	Y4-68-N-O9D 型, 顺 180, Q=51984 m ³ /h, p=1.77kPa	1 台
8	离心通风机	9-19NO11-2D 型, Q=14376 m ³ /h, p=2.85kPa	1 台
9	转化器	$\phi 10000 \times 22577$ mm, 催化剂装填量约 160m ³	1 台
10	二氧化硫风机	SF01-14 型 6SE8026 型 SIMOVERT MV 变频调速器	1 套
11	I 换热器	$\phi 5370 \times 12084$ mm, F=2085 m ² , 双圆缺式	1 台
12	II 换热器	$\phi 4760 \times 9910$ mm, F=1600 m ² , 双圆缺式	1 台
13	IIIa 换热器	$\phi 4680 \times 14484$ mm, F=3330 m ² , 双圆缺式	1 台
14	IIIb 换热器	$\phi 5358 \times 14004$ mm, F=3744 m ² , 缩放管式	1 台
15	IVa 换热器	$\phi 4040 \times 9840$ mm, F=950 m ² , 双圆缺式	1 台
16	IVb 换热器	$\phi 5358 \times 8470$ mm, F=3342 m ² , 缩放管式	1 台

2.3.3 工艺技术特点

针对低浓度冶炼烟气两转两吸工艺而采取的种种有效措施, 是该种工艺技术有别于高浓度烟气制酸两转两吸工艺的独特之处。主要包括以下内容:

(1)转化器采用耐火砖球拱内承式四段结构, 每段隔板实际设置成一个耐火砖球拱, 支承篦子板和触媒的柱梁框架支撑在该球拱上; 器内壁内衬耐火砖, 使转化器器具有良好的绝热和蓄热功能, 能够很好适应SO₂浓度变化引起的热平衡的波动。同时三、四段之间的耐火砖拱下部设置一层不锈钢球形隔板以加强密封性, 避免一、二次转化气体串流。

(2)为了确保最终转化率, 二转(第四层)采用丹麦托普索公司生产的低温VK38型触媒, 触媒起燃温度在380~400℃。

(3)3[#]b、4[#]b换热器采用华南理工大学研制的空心环管网支撑缩放式传热管结

构，具有较高的传热系数，换热面积省20%~30%，且压降低。

(4)一次吸收采用高温吸收技术，主要控制吸收酸温在90~95℃，提高进二次转化的烟气温度至100~110℃，提高系统的自热平衡能力。

(5)针对SO₂浓度不稳，在二转的进口处设置了一套煤气补热系统。

(6)加强系统保温，有效利用风机的压缩热和控制散热损失<630kJ/m²。转化系统除了以往正常的保温范围外，我们还特别增加了一些地方的保温，如SO₂风机出口至4[#]a换热器入口的管道；1[#]吸收塔出口至3[#]换热器入口的管道；3[#]换热器出口至2[#]吸收塔入口的管道等等。这些地方对于稳定烟气温度，对于保证吸收塔的入口烟气温度，特别是2[#]吸收塔的入口烟气温度不低于140℃以下工作，避免酸雾的生成。

2.3.4 主要技术指标（设计值）

(1)主要技术指标（见表2-14）

表2-14 主要技术指标

序号	指标名称	单位	指标	备注
1	产品规格	H ₂ SO ₄	93%、98%	
2	产品数量	t/a	168272	以100%浓度计
3	处理烟气量(风机入口)	m ³ /h(标)	106160	
4	烟气中SO ₂ 含量	%	5.00	
5	年工作日	d	330	
6	分段转化率(累计)设计	%	71、91、94、99.5	实际生产已超此值
7	各段进口温度	℃	430、455、440、420	
8	总吸收率	%	99.95	
9	车间总硫回收率	%	97.46	
10	作业率	%	92	
11	尾气中SO ₂ 含量	%	≤0.027	
12	单位产品换热面积	m ² /t.d	23.84	

(2)主要设备技术参数:

①风机：	进口烟气量	106160m ³ /h（标）
	进口烟气温度	50℃
	进口压力	-1080×9.81Pa
	出口压力	2920×9.81Pa
	当地大气压	755×133.3Pa
	风机操作风量	162495m ³ /h

调速形式 变频调速

②转化器主要技术参数（见表2-15）

表2-15 转化器主要技术参数

指标名称	一段	二段	三段	四段
进口烟气量 m^3/h (标)	106160	104275	103744	98715
器内气速 m/s (标)	0.372	0.368	0.367	0.349
内径 m	10	10	10	10
转化率 (累计) %	71	91	94	99.5
烟气入口温度 $^{\circ}\text{C}$	430	455	440	420
烟气出口温度 $^{\circ}\text{C}$	533	483	444	428
触媒装填量 m^3	33.6	33.6	50.4	40
触媒型号	S107Q/S101-2H	S101Q/S101-2H	S107/S107-1H	VK38

③一吸塔（ $\Phi 7\text{m}$ 、一台）

进口烟气量	103665 Nm^3/h
气体入口温度	154 $^{\circ}\text{C}$
气体出口温度	105 $^{\circ}\text{C}$
空塔气速	1 m/s
淋洗酸浓度	98%
淋洗酸喷淋密度	16 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
淋洗酸温度入口	90 $^{\circ}\text{C}$
淋洗酸温度出口	103 $^{\circ}\text{C}$

④IIIb、IVb换热器主要技术参数（见表2-16）

表2-16 IIIb、IVb换热器主要技术参数

烟气入口温度管内/外 $^{\circ}\text{C}$	444/201	428/105
烟气出口温度管内/外 $^{\circ}\text{C}$	259/370	198/347
结构形式	缩放管	缩放管
换热量 kJ/h	2.77×10^7	3.11×10^7
传热系统 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$	28	28
换热面积 m^2	3770	3342
台数	1	1

2.3.5 净化系统改造

改造前，净化工艺流程为：电收尘过来烟气 → 空塔 → 填料塔 → 一段石墨间冷器 → 一段电除雾器 → 二段石墨间冷器 → 二段电除雾器 → 汞塔，净化移热采用空塔铅冷排从稀酸直接移热和石墨冷凝器间接冷却烟气移热相结合的方式。我厂先后对净化工艺流程进行了三次改造：第一次于 90 年将空塔二合一改造为为钢壳内衬 3mm 厚玻璃钢，然后抹上 2mm 胶泥层，再砌瓷砖，最内层再砌上 38mm 的石墨硅；循环槽改为耐氟玻璃钢制作（空塔、填料塔及其循环槽的材质为钢壳内衬铅和瓷砖）。第二次于 2000 年进行，在空塔和填料塔间增加一级动力波洗涤器，填料塔进行二合一改造，一、二段电除雾器进行二合一改造，原二段石墨间冷器改为铅间冷器，其余设备如空塔系统设备、一段石墨间冷器和空塔小冷排保留，不作改动。填料塔系统设备均采用耐氟玻璃钢制作，采用新型分酸结构的耐氟玻璃钢塔，分酸点达 35 个/m²（传统的仅为 2~5 个/m²），采用条式篦子板支撑，其阻力小，拆卸方便；电除雾器采用 4 台 M330 型取代原 8 台 M146 型电除雾器，一段电除雾器采用普通极线，二段电除雾器采用新型高效极线（双棱螺旋形极线），绝缘箱箱温控制采用 PC 自动控制，整流装置采用上海激光电源设备厂生产的 HL—III60kV/800mA 型恒流高压直流电源；4 台 600m² 铅间冷器取代原 8 台 250m² 石墨间冷器，铅间冷器采用新型防汞铅间冷器专利产品，铅管选用内六翅式管以提高换热系数。第三次于 2003 年进行，2 台 1200m² 铅间冷器取代原 4 台 500m² 石墨间冷器，取消小冷排，并用冷风封闭装置取代绝缘箱电加热。考虑改造后，系统设备用电负荷会增加，故将原 1[#] 变电所使用的 750kVA、10/0.4kV 电力变压器更新为 S₉ 型的变压器一台（空量为 800kVA、10/0.4kV、D，yn11，U_d%=4）。电除雾器整流装置采用上海激光电源设备厂生产的 HL—III60kV/800mA 型恒流高压直流电源，同时对低电配电系统、电缆线路等进行了改造，采取一些必要的防腐措施。给排水系统因原有循环水系统完全能满足改造后生产需要，只是管路稍有更改外，基本上采用原有系统供水，只是为了使循环水水质稳定，延长换热设备的使用寿命，考虑在补充水中投加缓冲阻垢剂，从而新增两台 GCF-A 型加药设备，其性能 Q_{max}=5kg/h，Q_{min}=0.1kg/h，配用电机功率 N=1±0.02kW。仪表控制方式采用 DCS 集中控制系统，控制系统与转化系统 μXL 控制系统共用，现场仪表送来信号，集中在转化工段中央控制室 μXL 控制系统上监视操作，并考虑在净化仪表室进行显示，循环槽液位及动力波洗涤器液位采用自动控制与现场安装手动控制相结合的方式进行。改造后净化工序设备明细表见表 2-17；改造后一系统硫酸生产工艺流程图见图 2-3。

表 2-17 改造后净化工序设备明细表

序号	设备名称	型号规格及技术性能
1	空塔	φ6000×12000 mm, 材质 Fe+FRP+瓷砖+石墨硅
2	动力波洗涤器	管: φ1500×10000 槽: φ4500×11000, 材质 PO 材料
3	洗涤塔	φ6000×13000, 材质 FRP
4	洗涤塔循环槽	φ6000×3000, 材质 FRP
5	洗涤塔循环泵	200FUH-18-R Q=400m ³ /h, H=18m, 2 台, 开二备一
6	动力波洗涤循环泵	200FUH-26-R Q=550m ³ /h, H=26m, 3 台, 开二备一
7	第一级铅间冷器	QJL-1200L, 材质 Pb, 2 台, S=1200m ²
8	第一级电除雾器	QS-DWG1-330, 材质 Pb
9	第二级铅间冷器	QJL-600L, 材质 Pb, 4 台, S=600m ²
10	第二级电除雾器	QS-DWG1-330, 材质 Pb

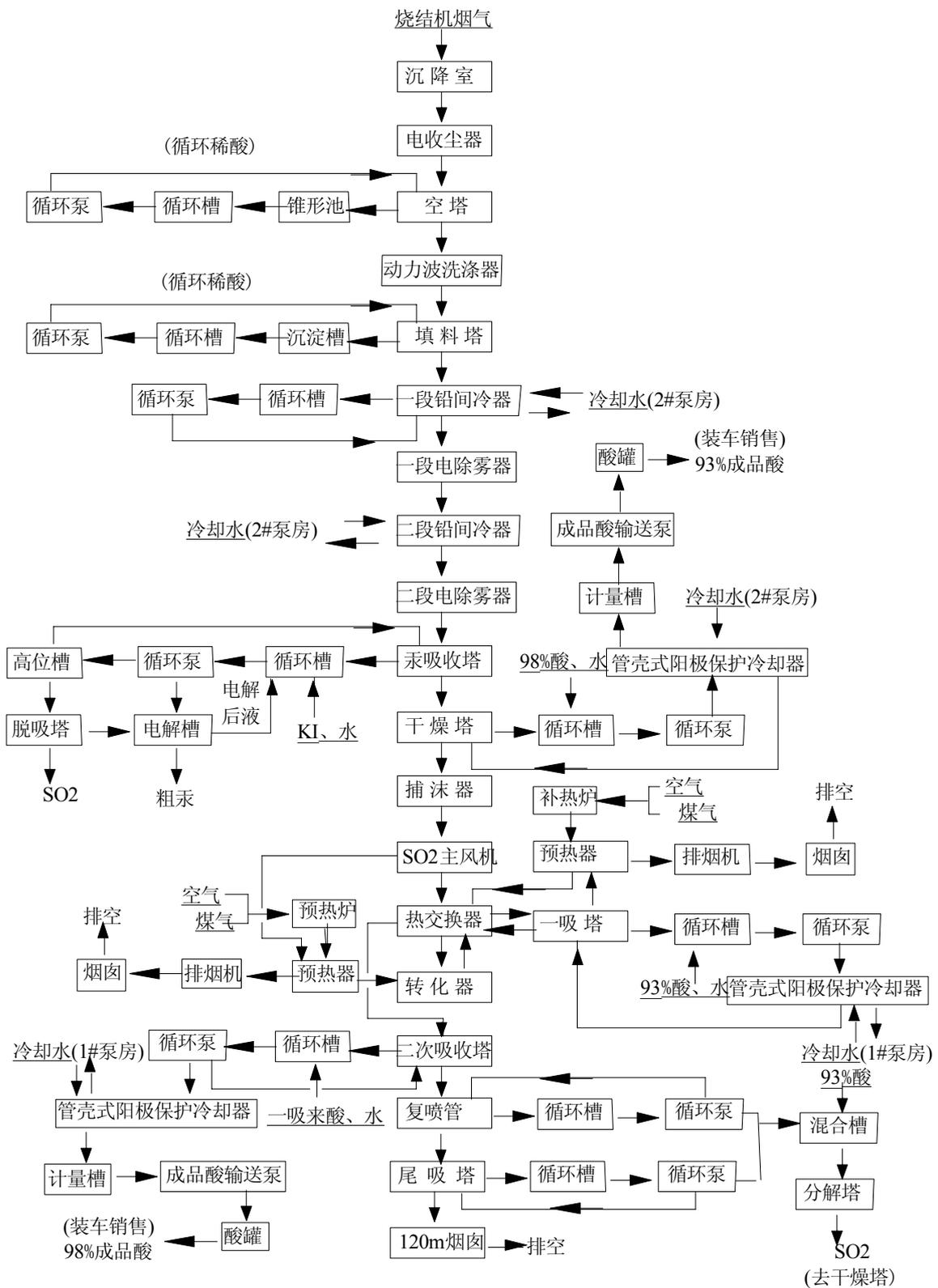


图 2-3 韶冶一系统硫酸生产工艺流程图(改造后)

第三章 两转两吸工艺投入生产后的情况及存在问题

3.1 两转两吸工艺投入生产后的运转情况

两转两吸硫酸改造工程于2000年12月11日一次投产成功。到目前为止，生产一直正常，各项技术经济指标均达到或超过设计水平。日产量已达到设计509t/日的水平。而排放尾气的酸雾浓度由改造前25mg/m³下降到10mg/m³以下，SO₂排放浓度亦由0.04%（原一转一吸加氨吸）下降到0.012%。有关生产数据见表3-1~3-5：

表3-1 生产期间技术经济指标

项 目 时 间	电 收 器 出 口 含 尘 g.m ⁻³	电 收 尘 效 率 %	净 化 收 率 %	转 化 率 %	吸 收 率 %	总 硫 利 用 率 %	转 化 器 平 均 ψ (SO ₂) %	转 化 作 业 率 %	系 统 漏 风 率 %
2000/1	0.11	96.28	98.18	99.71	99.95	90.51	5.74	93.90	9
2000/2	0.13	98.42	98.19	99.69	99.97	90.50	5.83	97.50	10
2000/3	0.17	95.70	98.20	99.68	99.99	90.49	5.89	97.52	8
平均	0.14	96.80	98.19	99.69	99.97	90.50	5.825	96.30	9
设计值			98	99.5	99.95				
项 目 时 间	产 量 t.h ⁻¹	电 耗 kwh.t ⁻¹	水 耗 t.t ⁻¹	氨 水 消 耗 kg.t ⁻¹	风 机 进 口 酸 雾 g.m ⁻³	风 机 进 口 水 分 g.m ⁻³	尾 气 ψ (SO ₂) g.m ⁻³	催 化 剂 利 用 系 数 m ³ .(t.d ⁻¹) ⁻¹	
2000/1	21.34	99.2	42.30	1.01	0.0054	0.107	292	3.17	
2000/2	20.54	114.37	39.57	1.08	0.0035	0.083	292	3.12	
2000/3	20.82	118.2	35.98	1.03	0.0040	0.105	292	3.15	
平均	20.90	110.55	39.30	1.04	0.0043	0.098	292	3.15	
设计值	21				<0.005	0.1	789		

表3-2 生产期间工艺参数

设 备	烟气温度/°C				硫酸温度/°C				气体压力/kpa	
	设 计		实 际		设 计		实 际		实 际	
	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口
SO ₂ 风 机	50	60	41	53					-9.1	12.7
干燥塔	<38		27	28	<40	<45	38	43	-5.6	-7.3
一吸塔	170~	100~	170 ~	88 ~	90 ~	10 ~	90 ~	10 ~	7.3	5.7
	175	105	210	105	95	108	100	110		
二吸塔	120	70	130 ~	70	50	58	68	73	3.1	1.9
			150							
转化器 一段	430	539	429	578					11.5	10.8
转化器 二段	435	458	446	483					10.1	9.4
转化器 三段	435	442	419	423					8.9	8.3
转化器 四段	400	405	403	410					4	3.7

表3-3 硫酸产品分析数据表

H ₂ SO ₄ %	灰份%	Fe%	As%
98.26	0.02	0.04	0.0001
98.46	0.02	0.04	0.0001
98 (标准)	≤0.03	≤0.01	≤0.005

表3-4 两转两吸改造前后生产数据对比

项目	时 间	1999.12	2000.12	2000.1	2001.1	2000.2	2001.2	2000.3	2001.3
	硫酸产量(t)		6539	6272	13192	14906	13526	13938	13512
转化率	一转		94.37	97.20	93.86	94.21	94.33	94.18	94.40
(%)	总转	96.97	99.65	97.20	99.71	97.39	99.69	97.52	99.68
吸收率	一吸		99.98		99.98		99.99		99.99
(%)	总吸	99.98	99.96	99.97	99.95	99.97	99.97	99.90	99.99
吨酸电耗(kw/t酸)		150.40	78.67	96.34	99.20	106.00	106.53	117.00	118.20
吨酸水耗(t/t酸)		59.00	49.59	48.40	42.30	39.00	39.57	34.83	35.98
煤气单耗(km ³ /t酸)		24.47	43.05	16.67	24.15	22.00	24.39	24.00	23.95
氨气单耗(t/t酸)		28.6	3.19	31	1.01	30	1.08	37	1.03
小时产酸(t/h)		15.04	21.94	19.56	21.34	19.23	20.54	19.72	20.82

(附：数据选自两个生产周期的同期数据)

表3-5 SO₂浓度 \leq 5%时操作数据摘录

日 期		SO ₂ 浓度%		转化率%	有无向系统补热
月.日	时间	波动范围	平 均		
4.9	4-20	3.5-5.0	4.5	99.85	无
4.20	9-24	3.1-6.5	4.2	99.82	无
5.10	16-23	3.0-5.8	4.6	99.06	无
5.12	0-24	2.8-5.7	4.3	99.80	无
5.13	0-24	3.3-5.5	4.6	99.79	无
5.24	0-24	2.6-5.2	4.5	99.79	无
6.7	7-21	3.3-5.1	4.2	99.79	无
6.8	4-23	1.8-5.4	4.6	99.71	无
6.12	0-24	3.0-5.0	4.1		无
6.17	0-24	3.8-5.6	4.7	99.78	无
6.18	2-23	3.1-5.2	4.1	99.77	无
6.23-24	连续 35	2.9-5.9	4.3	99.77	无
8.23	1-24		4.3	99.76	无

说明：当SO₂浓度为4-5%（平均值）范围内时，操作依然正常。

3.2 存在问题

改造工程自投产以来的生产情况来看,该改造工程总的来说技术可靠,较为成功,但也存在一些小的问题,有待进一步改进。

(1)副线的设置仅有冷副线阀,而针对二氧化硫浓度低且波动大的情况,冷副线阀的调节易引起系统较大的波动,建议在 I、II 换热器的二氧化硫进出口管道上各增设一热副线及阀门,以利调节。

(2)该工程采用的是蝶阀,其限位采用的是机械限位,因现场环境差,易引起触点腐蚀而造成限位失灵,如操作稍不注意,就会损坏阀门,建议改为较先进的感应式限位。

(3)自动化水平不高,未充分发挥先进的具有显示、控制、调节、报警、通讯等功能的 XL 集散控制系统的优势,建议将转化器温度控制、干吸塔串酸等实现自动化。

(4)现干燥系统、吸收系统均采用原有设备,且分为 2 个系统,设备陈旧,阻力大,腐蚀严重,故障多,建议对它们进行改造,合并为一个系统,减小气体阻力,简化工艺,使之能与改造后的设备、工艺配套。

第四章 结论

本文针对韶关冶炼厂一系统烧结烟气制酸工艺流程和设备进行了技术改造, 并投入生产实际运行, 论文主要工作包括:

(1)对硫酸生产技术的现状以及硫酸工业在新设备、新材料等方面的进展进行了综述, 较详细地介绍了各种制酸工艺流程在硫酸生产中的应用;

(2)从热力学、动力学的角度阐述了烟气制酸基本原理, 从理论上较详细地分析了两转两吸制酸工艺的优缺点以及该工艺在低浓度冶炼烟气制酸流程上运用的可行性; 理论分析和计算表明: 入转化 5%左右 SO_2 浓度烟气可采用两转两吸工艺制备硫酸, 且能实现自热反应平衡。

(3)根据韶关冶炼厂 ISP 铅锌冶炼烟气特点和生产要求, 选择了一套适合该厂特点的两转两吸制酸工艺流程: “3+1”两转两吸、换热流程为 IV I—III II; 并从理论上对新工艺流程进行了分析和计算, 选定了相应的工艺参数和设备, 为新工艺应用奠定基础;

(4)为提高该系统适应工艺波动能力及自热平衡能力, 在工艺参数和设备选型上主要采取了以下措施: 采用高蓄热量的球拱转化器和传热系数高的新型热交换器(放缩管式热交换器), 采用进口催化剂(VK38), 增设补热炉, 采用高温吸收工艺, 加强系统保温, 回收 SO_2 风机压缩热等;

(5)对系统投入运行后进行了调试和优化, 系统运行平稳, 各项指标达到预期目标: 该系统适应工艺波动能力及自热平衡能力强, 在入转化 SO_2 浓度低至 4%的情况下, 可实现自热平衡制备硫酸; 总转化率超过设计指标 99.50%, 120m 烟囱排放 SO_2 和酸雾达标率提高, 排放总量大幅下降, 其它指标均有不同程度的改善。

理论分析与生产实践表明, 进转化烟气 SO_2 浓度低至 4%的情况下, 可采用两转两吸工艺制备硫酸。该项目打开了两转两吸工艺在低浓度冶炼烟气制酸工艺中应用的大门, 在国内属首创, 具有很好的环境效益、经济效益和广泛的推广前景。

参 考 文 献

- [1] 刘少武, 齐焉. 硫酸生产技术. 福建: 东南大学出版社, 1993, 155-168
- [2] 张志凌. 我国有色冶炼低浓度二氧化硫烟气治理现状及对策. 硫酸工业, 2003,(5):12-17
- [3] 堵盘兴. 国外硫酸工业进展. 硫酸工业, 1997,(1):5-8
- [4] 夏定豪. 中国硫酸工业五十年. 硫酸工业, 1999,(5):1-5
- [5] 化工部硫酸工业信息站. 1995 年我国硫酸工业信息汇编. 硫酸工业, 1996,(5):10-13
- [6] 宋冠秦. 我国硫酸的生产和需求. 现代化工, 1994,(7):5-9
- [7] 胡文宾, 达建文. 国内硫回收技术现状与展望. 硫酸工业, 2001,(2):45-49
- [8] 李家亮. 我国硫酸工业的现状及其改革发展应采取的措施. 山东环境, 1997,(0):33-38
- [9] 谢谦. 冶炼烟气制酸装置的更新与发展. 有色设备, 1998(1):12-16
- [10] 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1989
- [11] 华东化工学院. 硫酸. 北京: 中国工业出版社, 1962,220-240
- [12] 赵秉寿. 硫酸生产的节能途径. 贵州化工, 1994,(3):15-19
- [13] Connock Lisa. Maximizing energy savings in sulphuric acid plants. sulphur, 2001,(226):39-42
- [14] Clark Peter. Sulphur storage and utilization for power generation sulphur. 2001,(226):39-42
- [15] 刘少武, 齐焉. 硫酸工艺设备计算和选型. 北京: 化工部化肥司, 1990
- [16] 沙水. 用非稳态转化治理低浓度二氧化硫烟气. 硫酸工业, 2004,(3):12-16
- [17] YEREMIN O G, TARASOV A V, 纪罗军, 等. 低浓度烟气中二氧化硫的脱除. 硫酸工业, 2001,(2):42-47
- [18] Bendixen, Ole Rud, Hans Kiilerich. Topsoe WSA technology provides efficient desulphurization of off-gases from non-ferrous roasters; Minerals, Metals & Materials Soc (TMS) ; Proceedings of the 1996 125th TMS Annual Meeting, Feb1996: 4-9
- [19] 张淑群, 廖培成. 国外化学工业的少废无废技术——(III) 国外硫酸工业的少废无废技术. 化工进展, 1994,(5):25-29
- [20] 王世娟. 硫酸转化工艺进展综述. 南通职业大学学报, 2001,015(4):47-49
- [21] 程凤玲, 陈梅奎. 沸腾床钒催化剂进展概况. 硫磷设计与粉体工程, 1994,(2):23-26
- [22] San Antonio, TX, USA . Design and construction of the Noranda Converter at the Home Smelter. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS). Proceedings of the 1998 TMS Annual Meeting, Feb 1998: 15-19

- [23] 张超林, 论“3+2”式两次转化工艺氧硫比与转化率的关系. 硫酸工业, 1994,(2):26-30
- [24] 张晏, 梁海卫. VK69 型催化剂在金隆公司硫酸装置上的使用. 硫酸工业, 2003,(2):35-40
- [25] Chen, Z. Ye, H.Liu, J. Study on the mechanism for the low temperature SO₂ oxidation with Cs-Rb-V sulfuric acid catalyst, Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001: 119-123
- [26] 谢方友, 朱明乔. 二氧化硫催化氧化新工艺. 硫酸工业, 2002,(5):23-27
- [27] 瑾. 滑铁卢硫酸生产工艺. 硫酸工业, 2002,(1):48-52
- [28] 朱森. 高浓度二氧化硫冶炼烟气的转化技术与实践. 硫酸工业, 1996,(1):18-23
- [29] 高志正, 全玻璃钢结构设备在制酸工业中的应用. 腐蚀与防护, 1995,(5):38-43
- [30] T.Hong, P.Ritschel, S.M.Purcelli, 等. 孟山都公司硫酸新技术. 硫酸工业, 2003,(1):19-23
- [31] 王忻江, 马宗昆. 金隆铜业公司冶炼烟气制酸系统的引进技术与装备. 硫酸工业, 1998,(1):28-33
- [32] 沙业汪. 大型硫酸装置设计回顾. 硫磷设计与粉体工程, 1997,(4):42-46
- [33] 邱德良, 刘焕安. DS-1 不锈钢硫酸干吸塔. 硫酸工业, 2004,(3):27-32
- [34] 高瑞华. 硫酸干吸塔除沫器结构改进意见. 硫磷设计与粉体工程, 1995,(3):12-16
- [35] 胡小云, 吴冰. 稀酸洗净化移热方式的选择. 硫酸工业, 2004,(4):32-36
- [36] Daum, Karl-Heinz; Koenig, et al. Modern off-gas treatment secures the future of sulfide smelting. Sulfide Smelting, 2002: 17-21
- [37] 汪满清. 动力波洗涤技术在硫酸装置尾气处理中的应用. 硫酸工业, 2004,(4):15-20
- [38] 孙师白. 干吸塔简易设计和设计方向商榷. 硫酸工业, 1994,(2):23-27
- [39] 郭景芝, 茆卫兵. 21 世纪中国硫酸工业发展趋势. 硫酸工业, 2002,(5):5-9
- [40] 章开慈. 硫酸设计图表算法(八). 硫磷设计与粉体工程, 1994,(3):23-27
- [41] Simulation of a sulphuric acid plant, Symposium on computers in the design and erection of chemical plants, 1975: 531-44
- [42] Hollis, Richard; Werny, Adrian; Yeowart, Gregory Modification of the Mount Isa copper converters to feed a new sulphuric acid plant, 4th International Conference COPPER 99-COBRE 99, 1999: 173-187
- [43] Hennessey, Paul M.; Neuman, Mark New methods for fighting sulfuric acid mist emissions, Chemical Processing, 1994:3-10
- [44] Gujarathi, J. H. Raman, S. K. Approach to process selection for controlling pollution by SO₂ contact sulphuric acid plants in India. Chemical Age of India, 1977: 691-693

- [45] Bendixen, Ole Rud, Hansen, Hans Kiilerich, Topsoe WSA technology provides efficient desulphurization of off-gases from non-ferrous roasters, TMS Annual Meeting, EPD Congress 1996,(1996): 799-808
- [46] J.J.H.Masseling ,D.Netzer , 郭峰. 硫酸生产是否真的需要催化剂. 硫磷设计与粉体工程, 1994,(1):25-30
- [47] Connock Lisa, Upgrade options for single absorption plants, sulphur,2001,(273),33-34
- [48] Schulze Axel.SAPNE – sulphur acid process with near to no emission, sulphur 2000 San Francisco, 2000,British sulphur publishing
- [49] 应燮堂. 富氧冶炼制酸用三转三吸工艺的优越性——高浓度二氧化硫气体三转三吸硫酸生产方法的技术经济论证. 硫酸工业, 1998,(2):40-46
- [50] 朱自强, 徐汛. 化工热力学. 北京:化学工业出版社. 2000,135-150
- [51] 华南理工化工原理教研组, 化工过程及设备设计. 上海:华南理工大学出版社, 1990, 160-175
- [52] 陈甘棠. 化学反应工程. 北京:化学工业出版社, 1990,95-106
- [53] Boisvert, Michel, Janneteau, et al. Design and construction of the Noranda Converter at the Horne Smelter, TMS Annual Meeting, Sulfide Smelting 98 Current and Future Practices, 1998: 569-583
- [54] 角仕云, 万鼎麟. 硫酸工艺设计常用物性数据. 硫酸工业, 1994,(3):35-39
- [55] 孙珮石, 宁平, 吴晓明. 硫酸生产中污染物的综合治理研究. 中国环境科学, 1995,(3):21-25
- [56] 南化(集团)公司设计院. 硫酸工艺设计手册(物化数据篇). 北京:化工部硫酸工业科技情报中心出版, 1990,80-95
- [57] ISP 年会资料. 1999. 99-108
- [58] Westerterp, K.and Pigford, R.et.al. “Chemical Reaction Design and Operation” John Wiley, New York, 1984
- [59] 角仕云, 万鼎麟. 硫酸工艺设计常用物性数据. 硫酸工业, 1994,(3):45-50
- [60] 袁一, 胡德生. 化工过程热力学分析法. 北京:化学工业出版社, 1986,164-175
- [61] 袁爱武. 大蓄热量转化器的设计及应用. 硫酸工业, 2002,(3):18-22
- [62] 郭振兵. 浅谈国内外钒催化剂的质量差异. 硫酸工业, 2004,(2):40-46
- [63] 周开敏, 蔡挂才. 空心环管壳式换热器在 20kt/a 硫酸转化系统中的应用. 硫酸工业, 2004.(5):17-22
- [64] 孙正东. 硫磺制酸干燥与吸收工艺流程的选择. 硫酸工业. 2003, (4):32-37
- [65] 龙红卫, 李颖. 韶关冶炼厂低浓度两转两吸工艺的设计及生产实践. 硫酸工业, 2001,(6):35-38

致 谢

本论文是在导师黄可龙教授、余国珍高级工程师的精心指导及悉心关怀下完成的，导师渊博的学识，严谨求实的学风和高尚的品德给我以深刻的启示和教益，是我终生学习的榜样。导师不仅教会了我做研究，更教会了我如何脚踏实地的做人、做学问，还对我生活及研究上给予了极大的帮助，在此谨向两位老师表示衷心的感谢！

在论文工作期间，得到了满瑞林教授的大力支持和热情帮助，在此对满老师表示最诚挚的感谢！

感谢在研究过程中给予我热情帮助的化学化工学院领导、老师和同学，谢谢你们！

感谢曾经给予我帮助和关怀的韶关冶炼厂的领导和同事，谢谢你们！

攻读硕士期间发表的论文及科研成果

攻读硕士期间发表的论文:

- [1] 龙红卫, 李颖. 韶关冶炼厂低浓度两转两吸工艺的设计及生产实践. 硫酸工业, 2001,(6):35-38
- [2] 龙红卫, 黄可龙, 曾培辉. 冶炼烟气制酸净化改造与实践. 南方金属, 2005(4):11-14
- [3] 龙红卫, 李颖. 韶关冶炼厂一系统硫酸改造. 2002 年 ISP 年会资料, 72-78
- [4] 龙红卫, 黄可龙. 韶关冶炼厂旧干吸塔分酸装置的改造. 中国有色冶金 (已录用).

攻读硕士期间科研成果:

“韶关冶炼厂低浓度 SO₂ 烟气两转两吸工艺制酸”获 2002 年度中国有色总公司科技进步二等奖. 龙红卫排名第五.