

2021年硫酸行业年会

一转一吸生产硫酸 及硫酸延伸产品的开发应用

上海奥格利环保工程有限公司

2021年12月16日

湖北襄阳

(一) 奥格利公司简介

上海奥格利环保工程有限公司于2006年成功建设并投运国内第一套自主知识产权的硫酸低温余热回收装置，截止目前已陆续建设近60套各种不同原料路线的低温余热回收装置。目前办公地点位于上海市宝山城市工业园区





- 硫酸低温余热回收装置的建设，第一阶段主要服务于以硫磺为原料生产硫酸的装置。
- 目前，在服务于硫磺制酸装置低温余热回收的同时，进入第二个阶段，即以硫铁矿、铜矿、铅矿、锌矿、金矿等原料为主的硫酸低温余热回收装置的工程建设。
- 奥格利公司在以低温余热回收工程为主业的同时，对于各种原料的硫酸装置也提供EPC总包工程服务，整体业务范围包括以下部分内容：

- 硫磺制酸

- 冶炼烟气制酸
- 废酸裂解制酸
- 废液制酸
- 液体二氧化硫
- 精制硫酸

- 硫铁矿制酸

- 硫化氢制酸
- 一转一吸+离子液脱硫制酸
- 液体三氧化硫
- 高浓度发烟硫酸
- 氯磺酸

DWHS有关的专利技术



序号	专利名称	专利序列号
1	一种酸泵	ZL201110007160.5
2	硫酸生产中对低温位的吸收反应热回收装置	ZL201120374621.8
3	用于生产浓硫酸的干吸塔	ZL201120549221.6
4	一种分酸器	ZL200520043257.1
5	低温位余热回收喷淋酸过滤器	ZL201120337909.8
6	多塔式硫酸低温位热能回收装置	ZL200720144132.7
7	高温浓硫酸稀释器	ZL200520043014.8
8	硫酸分析酸冷却器	ZL201120344888.2
9	合金管槽式分酸器	ZL201020613135.2
10	合金酸冷器	ZL201020613139.0
11	用于硫铁矿和冶炼烟气制酸装置中的低温余热回收系统	ZL201320424687.2

(二) 一转一吸生产硫酸及硫酸延伸产品技术简介

- ◆ 一转一吸+离子液脱硫制酸
- ◆ 液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸
- ◆ 不同工艺生产液体二氧化硫
- ◆ 不同工艺生产精制硫酸

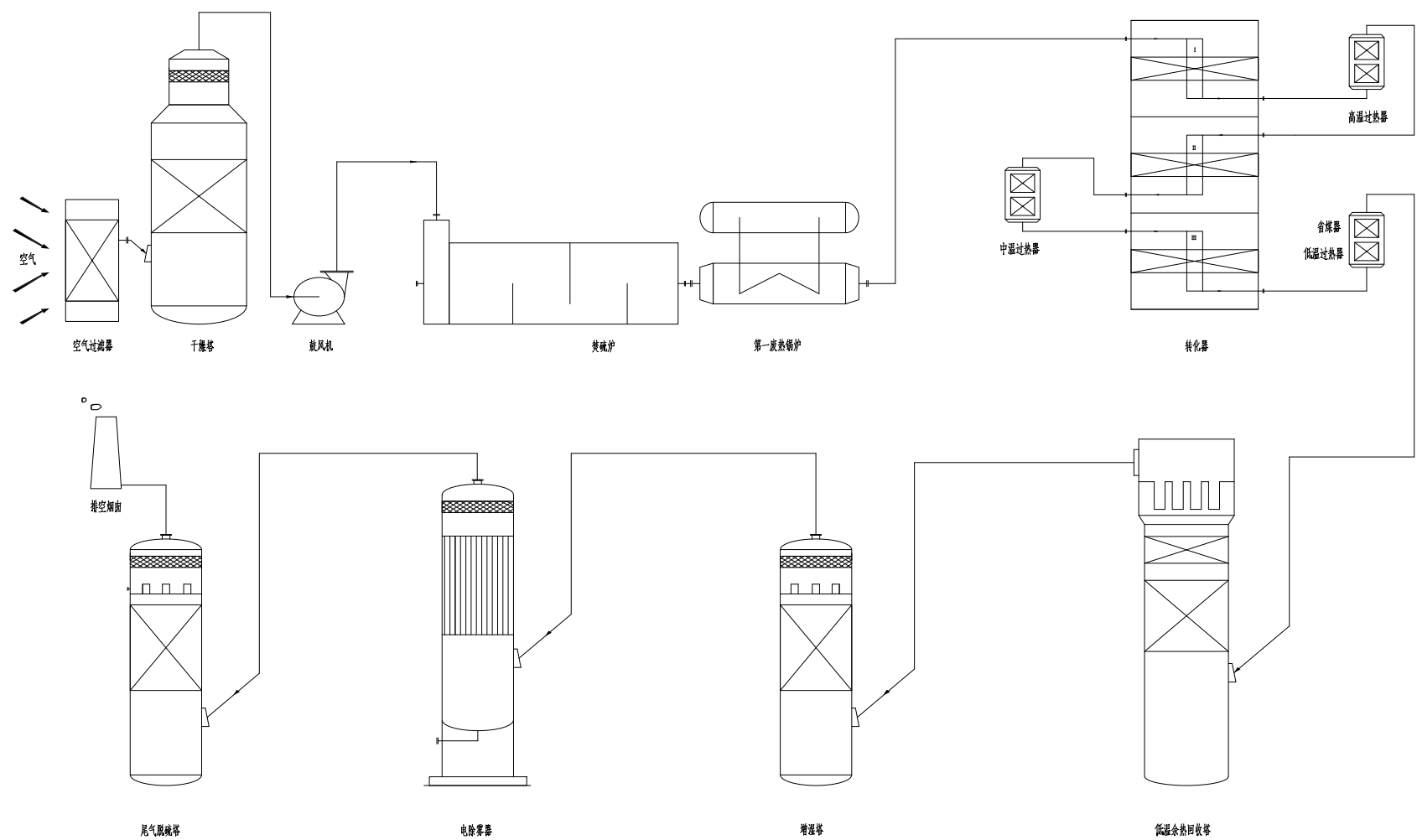
一转一吸+离子液脱硫制酸

- ◆ 20世纪60年代以前，国内普遍采用一次转化+一次吸收的硫酸生产工艺，SO₂的转化率通常低于97%，此后该种工艺逐渐被二次转化+二次吸收的硫酸工艺代替。从环保和资源利用的角度看，这是一种巨大的技术进步。近几年，随着离子液（或有机胺）脱硫技术在冶炼行业烧结烟气、球团烟气、环集烟气的应用和改进，使离子液脱硫技术日臻成熟，其适用的烟气SO₂浓度范围更宽。
- ◆ 通过一套新建并采用一转一吸+离子液脱硫的30万吨/年硫磺制酸装置的实践可以看出，采用一转一吸+离子液脱硫代替二次转化+二次吸收的硫酸生产工艺，又成为新的技术进步。

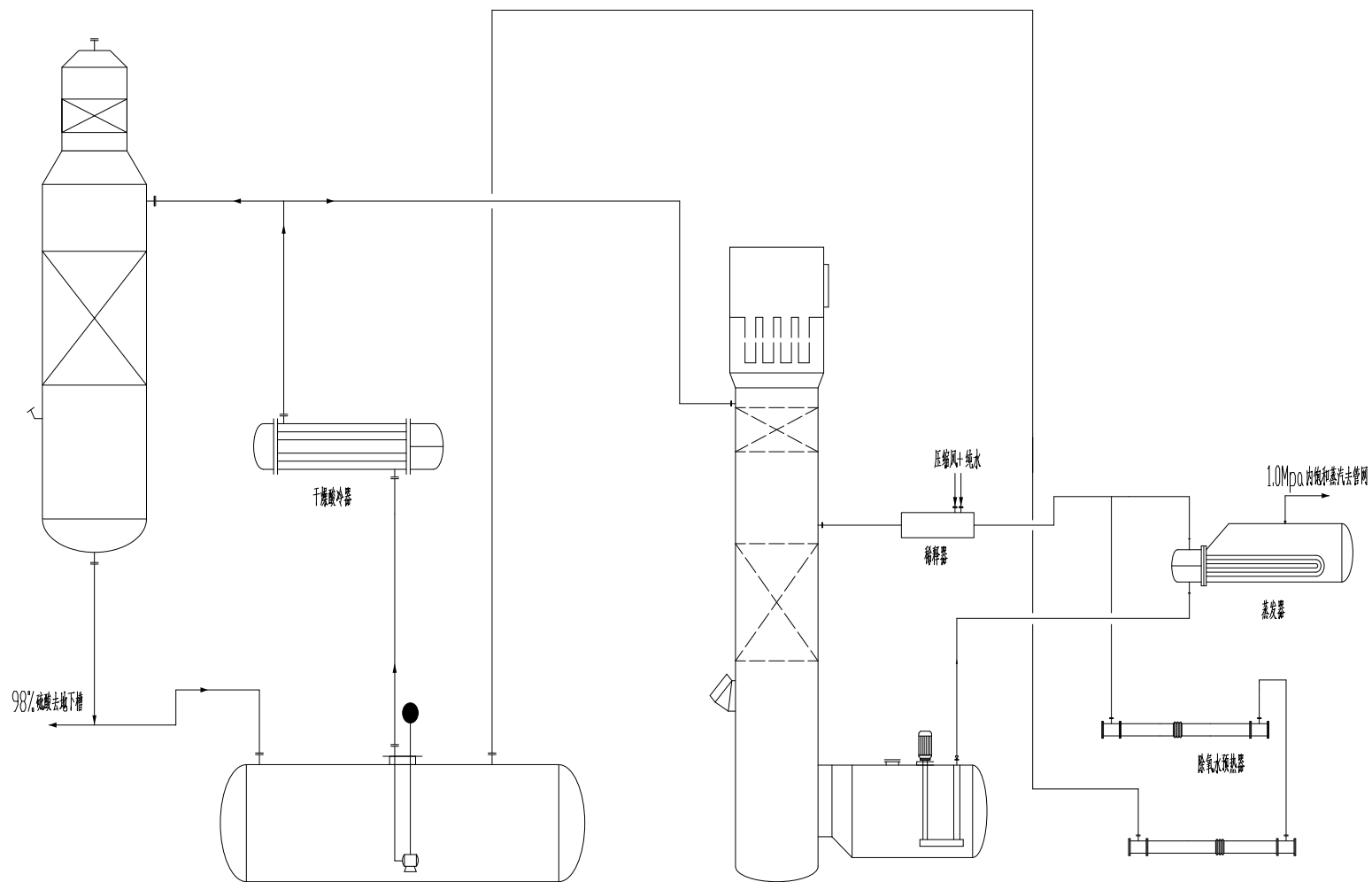
一转一吸+离子液脱硫制酸

- ◆ 一次转化+一次吸收的30万吨/年硫磺制酸工艺装置简要介绍
- ◆ 采用一次转化+一次吸收的工艺流程，一次转化后的烟气直接进脱硫系统，不再返回转化系统，不设置常规的热热交换器（II换热器）和冷热交换器（III换热器）。
- ◆ 硫酸装置采用一转一吸+离子液脱硫工艺生产各种规格硫酸的同时，可以副产液体二氧化硫。其典型的烟气流程如下：

一转一吸烟气流程示意图



一转一吸干吸流程示意图



干燥器

干燥管冷却器

低温位硫酸吸收塔

酸循环槽

除乳水预热器

一转一吸+离子液脱硫制酸

主要原材料及动力消耗指标

离子液/(kg · h ⁻¹):	0.8
w(H ₂ SO ₄) 100%硫酸电耗/(kWh · t ⁻¹):	49 (变频驱动风机, 除去液体SO ₂ 生产用, 电耗为46 kWh/t)
脱硫用低压蒸汽/(t · h ⁻¹):	4.76

主要指标

干燥塔出口烟气 ρ (H ₂ O)/(g · m ⁻³):	0.06
转化率/%:	97.1
排放尾气 ρ (SO ₂)/(mg · m ⁻³):	30
排放尾气硫酸雾(ρ)/(mg · m ⁻³):	3.8
3.82Mpa、450℃蒸汽产量 (t/t100%酸):	>1.3
低温热回收蒸汽产量 (t/t100%酸):	0.482

一转一吸+离子液脱硫制酸



产品质量

产品浓硫酸达到GB/T 625—2007《化学试剂 硫酸》的化学纯规格，发烟硫酸达到GB/T 534—2014《工业硫酸》的优等品规格，液体二氧化硫GB/T 3637—2011《液体二氧化硫》的优等品规格。

一转一吸+离子液脱硫制酸



存在主要问题：

1. 装置投运半年后，省煤器出现泄漏，经对设计、制造、使用等各方面查找其原因为低负荷运行状态和省煤器各换热管分水不均，因此尽可能快速提高系统负荷，并对锅炉系统进行改造，同时严格执行开工状态下锅炉系统的操作规程，改造后的锅炉系统运行良好。
2. 开车过程中，在脱吸塔中对离子液中的SO₂脱吸时，存在压力不稳的现象，进而造成脱吸塔液位出现波动，引起泵流量变化。通过完善操作规程，排放尾气中的二氧化硫浓度在线监测数值完全达标。

一转一吸+离子液脱硫制酸

与传统的两转两吸硫酸装置相比，采用一转一吸+离子液脱硫的工艺生产硫酸，在设计、施工和运行的细节方面还有许多需要总结和改进的地方，但与二转二吸工艺相比，该流程在以下方面具有明显优势：

- 1) 工艺流程更加简洁，其综合投资较低，通过采用离子液吸收尾气中的SO₂并经解吸后生产附加值更高的液体SO₂，可明显提高装置的经济效益。
- 2) 工艺流程短，风机压头较二转二吸明显降低8~10 kPa，能耗更低，且由于不进行二次转化，能量利用效率更高。

一转一吸+离子液脱硫制酸

3) 未设置第二次吸收装置，循环酸与塔体、管道等的接触面积减少，有利于系统产出更高质量等级的硫酸产品。

4) 可适当降低对V205催化剂的性能要求，有效减小随着时间推移催化剂活性降低对转化率带来的影响。

5) 由于离子液的选择性吸收效果较好，适应的烟气SO₂浓度范围更宽，可更好地解决硫酸装置尾气达标排放的问题。

采用一转一吸+离子液脱硫工艺技术的制酸装置在投资、能耗、产能及产品品质方面较二转二吸制酸工艺有着更多优势。山东某30万吨/年硫磺制酸装置采用此种方法生产硫酸，目前运行正常，新建硫酸装置或老厂技术改造均可借鉴应用。

一转一吸+离子液脱硫制酸



液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸



液体三氧化硫的生产，从热源角度看，有两种基本的工艺路线，一种是以转化后的烟气作为热源加热发烟硫酸，另外一种是用蒸汽作为热源加热发烟硫酸。以转化后的烟气做热源，其优点是蒸发器出现换热管泄漏时，安全风险要小；缺点是三氧化硫的生产能力受烟气量制约，需要的换热面积相对较大，蒸发器换热管发生泄漏，对硫酸主装置带来的影响会更大。

利用蒸汽作为热源的优点是，蒸发器面积相对要小，生产能力受装置规模的影响小；缺点是蒸发器换热管束发生泄漏时，存在的安全、环保风险更大。

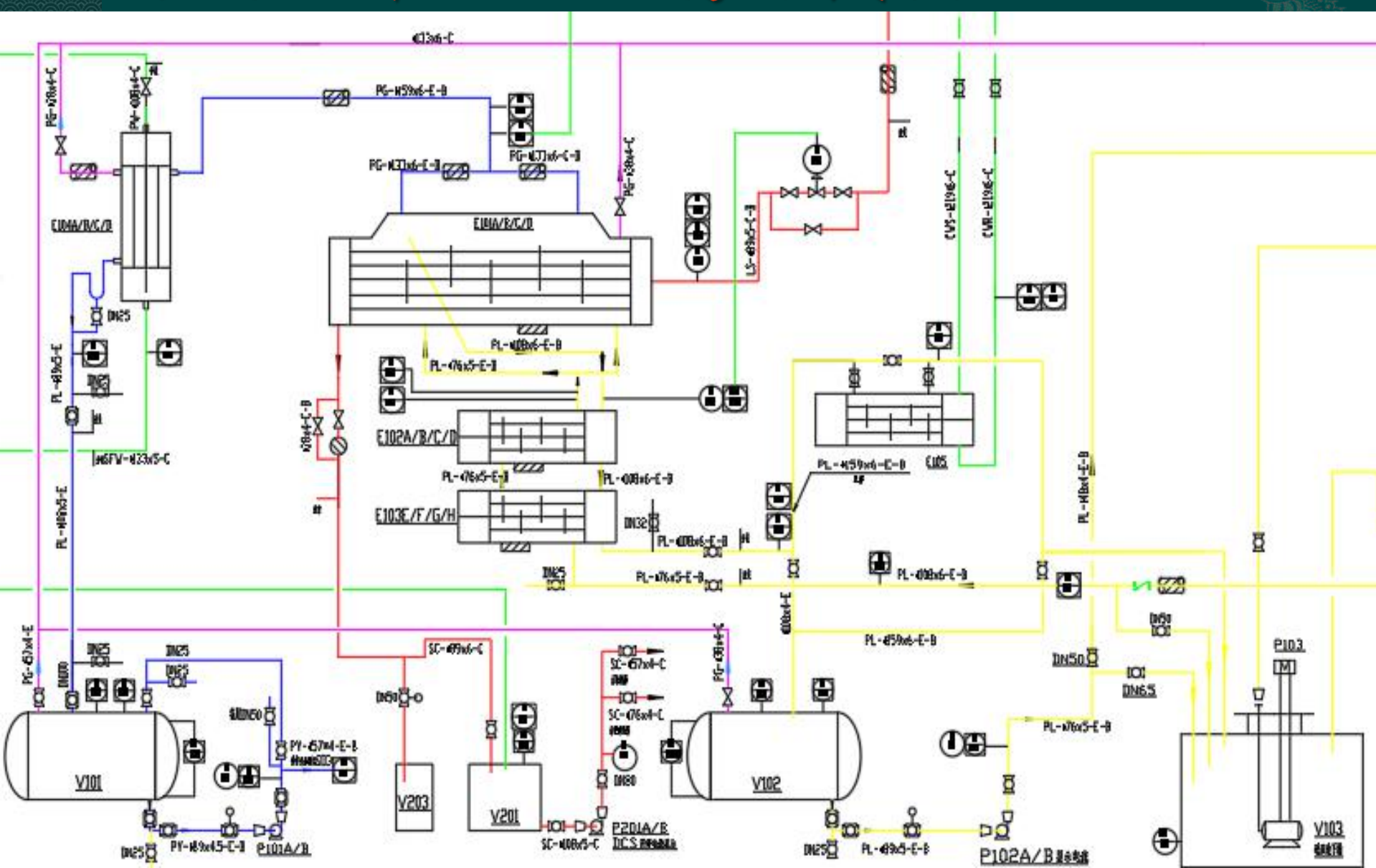
液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸



高浓度发烟硫酸（115%硫酸）的生产，有两种基本的工艺，一种是用高浓度发烟硫酸（115%硫酸）直接吸收蒸发后纯净的SO₃，另外一种是用液体SO₃与发烟硫酸混合的方式进行生产。两种方式都有采用，采用混合方式的装置更多。

发烟硫酸、液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸的装置较为普遍，而核心设备—蒸发器的运行状态各套装置表现均不一致，通过对多套装置的总结看，重点在设计、材料选择、设备加工、操作规程等细节体现上。各方面达到要求的蒸发器完全可以使用到8年以上。

液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸



液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸



液体三氧化硫及高浓度发烟硫酸



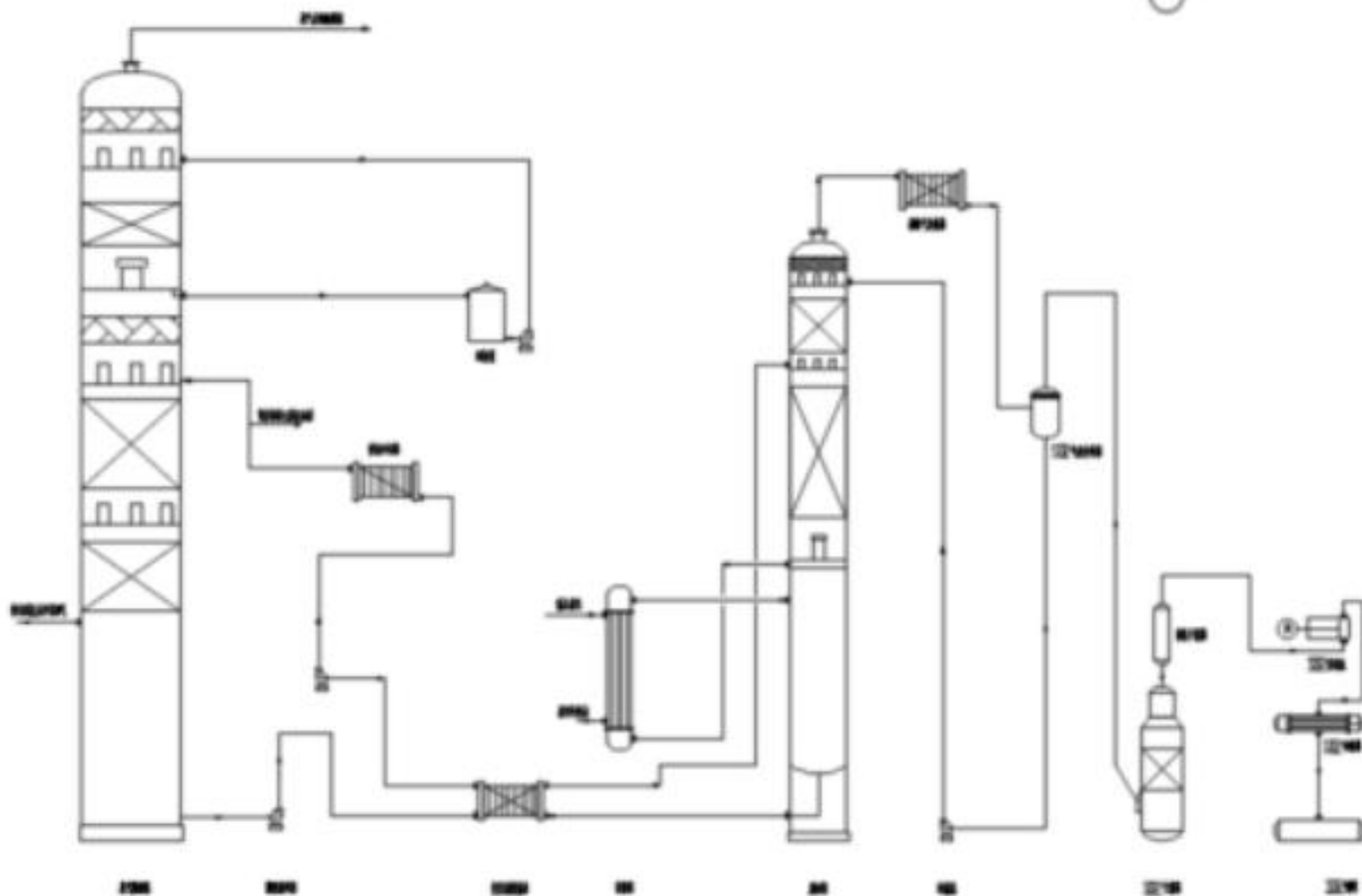
不同工艺生产液体二氧化硫

液体二氧化硫的生产工艺非常多，国内常规采用的有纯氧法、柠檬酸钠法、氨-酸法等，而近期国内均有采用的离子液脱硫副产液体二氧化硫和液体三氧化硫-硫磺法生产液体二氧化硫各具特点。

a、采用离子液（有机胺）进行吸收和脱吸工艺生产液体二氧化硫，由于离子液的选择性吸收好于柠檬酸钠，因此完全可以替代柠檬酸钠而生产液体二氧化硫；而对于硫酸装置而言，常规情况下，液体二氧化硫的效益远大于硫酸，对于尾气二氧化硫较高的一转一吸硫酸装置、冶炼行业的环集烟气、燃煤烟气等均是非常好的SO₂治理方案，而对有硫酸配套的装置而言其意义更大。

不同工艺生产液体二氧化硫

离子液进行吸收和脱吸工艺生产液体二氧化硫



不同工艺生产液体二氧化硫

液体二氧化硫的生产工艺非常多，国内常规采用的有纯氧法、柠檬酸钠法、氨-酸法等，而近期国内均有采用的离子液脱硫副产液体二氧化硫和液体三氧化硫-硫磺法生产液体二氧化硫各具特点。

b、采用液体三氧化硫—硫磺法生产液体二氧化硫（或称还原法液体二氧化硫）。从实验室到多套装置的建设投运，可以看出还原法液体二氧化硫具有以下特点：

产品质量：由于此法生产的液体SO₂不使用压缩机，因此没有油品等杂质带入到产品中，产品残渣低；同时因装置所用液体SO₃及液体硫磺的含水量很低，因此产品中的水分含量同样很低。

不同工艺生产液体二氧化硫

b、采用液体三氧化硫—硫磺法生产液体二氧化硫（或称还原法液体二氧化硫）。从实验室实验到多套装置的建设投运，可以看出还原法液体二氧化硫具有以下特点：

投资方面：由于此法生产工艺流程短，占地面积小，设备少是投资较低的主要因素；液体三氧化硫及液体硫磺的物料腐蚀性均较差，除反应釜采用了特殊材质设备，液体SO₂冷凝器和装置用的部分零部件选用了不锈钢材质外，其余设备均可选用碳钢材质。

环保方面：此工艺相对清洁，不产生产生“三废”和难以处理的副产物。

不同工艺生产液体二氧化硫

b、采用液体三氧化硫—硫磺法生产液体二氧化硫（或称还原法液体二氧化硫）。从实验室实验到多套装置的建设投运，可以看出还原法液体二氧化硫具有以下特点：

能耗方面：此法电耗及蒸汽消耗低，生产过程中只有硫磺及液体三氧化硫计量泵、循环水泵等设备的运行，蒸汽主要在初开工过程和液体硫磺、液体三氧化硫设备的保温用。

总之，三氧化硫—硫磺法生产液体SO₂工艺简单，同时具有产品质量好、设备投资低、能耗低、腐蚀性差、没有“三废”污染和难以处理的副产品以及成本低等优点，在液体SO₃生产装置运行稳定的地区建设是切实可行的。

不同工艺生产液体二氧化硫

液体三氧化硫—硫磺法

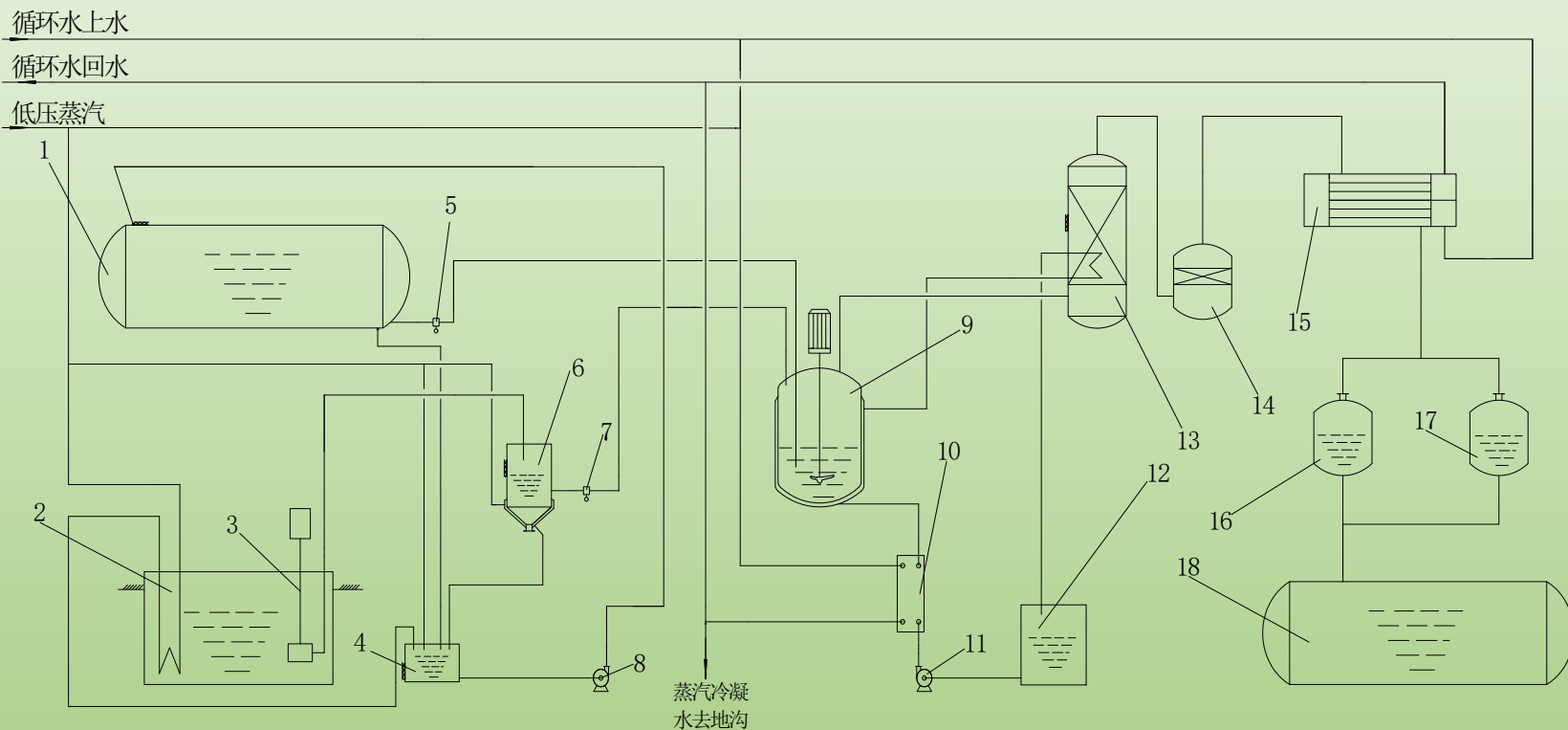


图 1 三氧化硫-硫磺法生产液体 SO_2 工艺流程图

1-液体 SO_3 储罐； 2-液体硫磺地下储槽； 3-立式硫磺泵； 4-热水罐； 5-液体 SO_3 计量泵； 6-地上硫磺储槽； 7-液体硫磺计量泵； 8-热水泵； 9-反应釜； 10-板式换热器； 11-软水循环泵； 12-软水箱； 13-固体硫磺反应器； 14-丝网过滤器； 15-液体 SO_2 冷凝器； 16-液体 SO_2 计量罐A； 17-液体 SO_2 计量罐B； 18-液体 SO_2 储罐

不同工艺生产精制硫酸

精制硫酸是化学纯、分析纯、优级纯和电子级硫酸的统称，采用一次转化后的烟气可以生产分析纯级别硫酸，采用发烟硫酸蒸发后的纯净SO₃气体可以生产优级纯及电子级标准的硫酸。

a、采用转化后的烟气生产精制硫酸的工艺，重点是转化后烟气的净化，基本分为干法和湿法两种，干法即用气体过滤的方式清除烟气夹杂；湿法就是用发烟硫酸对烟气进行洗涤。两种方式各有优缺点，需要结合工厂条件及需求进行确定。

b、采用发烟硫酸蒸发出来的气体三氧化硫做原料，可以生产优级纯以上级别的精制硫酸。能够生产出何种级别的硫酸，主要在烟气净化、纯净水制作、设备材料选择、厂房建设等细节方面。

有任何问题请联系我们，
奥格利将竭诚为您服务。
谢谢您！



一个世界，同一个梦想，科技引领未来

One world, one dream, and science and technology leading the future

刘勤学：13864336898

企业文化 Enterprise Culture

精益求精，创新发展，引领未来。
严谨诚信，合作共赢，为客户解决实际问题。

Constantly striving for perfection, innovative development, leading the future.

Adhering to strict integrity, win-win cooperation, solving practical problems for customers.

使者

将提供最领先的产品，为振兴民族工业发展而奋斗

任者

环保是我们的责任，卓越是我们的追求

诺者

对客户承诺是我们永久的承诺

创者

成功源于创新，发展来自合作

诚者

诚信为先，以人为本