



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109095441 A

(43)申请公布日 2018.12.28

(21)申请号 201710470345.7

(22)申请日 2017.06.20

(71)申请人 中国瑞林工程技术有限公司

地址 330031 江西省南昌市红角洲前湖大道888号

(72)发明人 余磊 陈志刚 陈敬军 胥永

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201

代理人 赵天月

(51)Int.Cl.

C01B 17/74(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

制备硫酸的方法

(57)摘要

本发明公开了利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将高浓度二氧化硫烟气制备成硫酸的方法,该方法包括:将至少部分高浓度二氧化硫烟气进行预转化吸收处理,高浓度二氧化硫烟气的二氧化硫浓度高于设定二氧化硫浓度,将预吸收后的烟气与剩余所述烟气混合,以便得到混合烟气,其中,混合烟气的二氧化硫浓度低于设定二氧化硫浓度;以及利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将混合烟气转化为硫酸,其中,低浓度二氧化硫烟气的制酸装置的二氧化硫烟气处理浓度不高于设定二氧化硫浓度。无需对原有的低浓度二氧化硫烟气制酸装置进行改造,只需对烟气进行预转化吸收处理,即可将原有低浓度二氧化硫烟气制酸装置升级为高浓度二氧化硫烟气制酸装置。

1. 一种利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将高浓度二氧化硫烟气制备成硫酸的方法，其特征在于，包括：

将至少部分所述高浓度二氧化硫烟气进行预转化吸收处理，所述高浓度二氧化硫烟气的二氧化硫浓度高于设定二氧化硫浓度，所述预转化吸收处理包括：

将所述高浓度二氧化硫烟气进行加热处理，以便得到加热后的烟气；

利用第一催化剂床层对所述加热后的烟气进行第一转化处理，以便得到第一转化后的烟气，其中，所述第一转化处理是在不高于630摄氏度的条件下进行的；

将所述第一转化后的烟气进行预吸收处理，以便得到硫酸和预吸收后的烟气，

将所述预吸收后的烟气与剩余所述烟气混合，以便得到混合烟气，其中，所述混合烟气的二氧化硫浓度低于设定二氧化硫浓度；以及

利用所述低浓度二氧化硫烟气制酸装置将所述混合烟气转化吸收为所述硫酸，其中，所述低浓度二氧化硫烟气的制酸装置的二氧化硫烟气处理浓度不高于所述设定二氧化硫浓度。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述高浓度二氧化硫烟气中的二氧化硫浓度为13-25体积%。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，进一步包括：

在所述第一转化处理之后，所述预吸收处理之前，利用第二催化剂床层将所述第一转化后的烟气进行第二转化处理，以便得到第二转化后的烟气。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述第一转化处理是在不高于600摄氏度的条件下进行的。

5. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述第二转化处理是在不高于640摄氏度的条件下进行的。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述设定二氧化硫浓度为不高于13体积%。

制备硫酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,具体地,涉及利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将高浓度二氧化硫烟气制备成硫酸的方法。

背景技术

[0002] 在有色冶炼的工厂中,各种处理含硫矿物冶金炉窑产出的二氧化硫烟气,其二氧化硫浓度在0.01%~25%之间。对于二氧化硫浓度低于3.5%的烟气,一般采用烟气脱硫工艺进行处理;对于二氧化硫浓度高于3.5%的烟气,一般送至烟气制酸装置进行制酸。当烟气二氧化硫浓度在3.5%~12%时,通常可采用常规浓度二氧化硫转化工艺;当烟气二氧化硫浓度高于12%时,在转化器的第一催化剂床层内二氧化硫转化为三氧化硫达到平衡状态时,其出口烟气温度会达到630℃及以上,即达到或超过了催化剂和转化设备的耐温极限,故通常加入空气将烟气中二氧化硫浓度稀释至12%左右进入转化工段。

[0003] 随着有色金属富氧冶炼技术的发展,尤其是近十几年富氧冶炼技术的发展,进入制酸装置中烟气的二氧化硫浓度有时已达到25%以上。由此带来了在有色冶金企业利用富氧冶炼技术扩产时原有常规浓度烟气制酸装置如何经简单改造即能适应高浓度二氧化硫转化的课题。

[0004] 为了处理冶炼系统改造后的高浓度二氧化硫烟气,目前常采用的是预转化预吸收高浓度转化工艺,其过程如下:从二氧化硫浓度高达12%~25%的主系统烟气中分出一部分烟气进入预转化和预吸收系统。另外通过增加一个空气干燥塔,加入少量干燥空气稀释,使进入预转化的烟气二氧化硫浓度降低到12%左右,经常规的预转化和吸收后的低二氧化硫浓度的烟气再与主系统烟气混合,控制进入主系统转化器的烟气二氧化硫浓度降低到常规的12%左右,使主系统可以安全运行。原有的处理高浓度二氧化硫烟气的工艺流程复杂,运行费用高。

[0005] 由此,处理高浓度二氧化硫烟气的方法有待改进。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将高浓度二氧化硫烟气制备成硫酸的方法,该方法通过先将高二氧化硫浓度的烟气进行预转化吸收处理,再将预转化吸收处理后的烟气与剩余烟气混合,得到低二氧化硫的烟气,然后采用低浓度二氧化硫烟气制酸装置利用低二氧化硫的烟气进行制酸,从而,无需对原有的低浓度二氧化硫烟气制酸装置进行改造,只需对烟气进行预转化吸收处理,即可将原有低浓度二氧化硫烟气制酸装置升级为高浓度二氧化硫烟气制酸装置,其中,预转化吸收处理是通过限制第一转化处理的温度,控制进行第一转化处理的催化剂的量,从而避免高浓度二氧化硫氧化处理放热过高造成的装置损害,并有效处理了含有高浓度二氧化硫的烟气,处理方法简单、成本低。

[0007] 根据本发明的一个方面,本发明提供了一种利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的

方法。根据本发明的实施例，该方法包括：

[0008] 将至少部分所述高浓度二氧化硫烟气进行预转化吸收处理，所述高浓度二氧化硫烟气的二氧化硫浓度高于设定二氧化硫浓度，所述预转化吸收处理包括：

[0009] 将所述高浓度二氧化硫烟气进行加热处理，以便得到加热后的烟气；

[0010] 利用第一催化剂床层对所述加热后的烟气进行第一转化处理，以便得到第一转化后的烟气，其中，所述第一转化处理是在不高于630摄氏度的条件下进行的；

[0011] 将所述第一转化后的烟气进行预吸收处理，以便得到硫酸和预吸收后的烟气，

[0012] 将所述预吸收后的烟气与剩余所述烟气混合，以便得到混合烟气，其中，所述混合烟气的二氧化硫浓度低于设定二氧化硫浓度；以及

[0013] 利用所述低浓度二氧化硫烟气制酸装置将所述混合烟气转化吸收为所述硫酸，其中，所述低浓度二氧化硫烟气的制酸装置的二氧化硫烟气处理浓度不高于所述设定二氧化硫浓度。根据本发明实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法，先将高浓度二氧化硫烟气进行预转化吸收处理，再将预转化吸收处理后的烟气与剩余烟气混合，得到低二氧化硫的烟气，然后采用原有二氧化硫烟气制酸装置利用低二氧化硫的烟气进行制酸，从而，无需对原有的低浓度二氧化硫烟气制酸装置进行改造，只需对烟气进行预转化吸收处理，即可将原有低浓度二氧化硫烟气制酸装置升级为高浓度二氧化硫烟气制酸装置，其中，预转化吸收处理是通过限制第一转化处理的温度，控制进行第一转化处理的催化剂的量，使进行第一氧化的催化剂的量远低于达到平衡转化率的催化剂量，使得经第一转化处理的温度低于反应达到平衡时的温度，从而解决在二氧化硫浓度13%以上时，第一氧化反应放热的温度超过催化剂及转化器材质耐温极限的问题，从而避免高浓度二氧化硫氧化处理过程中放热温度过高造成的装置损害，并有效处理了含有高浓度二氧化硫的烟气，处理方法简单、成本低。由此，该方法通过预转化吸收处理，无需对原有的低浓度二氧化硫烟气制酸装置进行改造，即可以高浓度二氧化硫烟气为原料进行制酸，并且该方法安全，可靠、稳定性好、费用低、热量回收率高。

[0014] 另外，根据本发明上述实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法，还可以具有如下附加的技术特征：

[0015] 根据本发明的实施例，所述高浓度二氧化硫烟气中的二氧化硫浓度为13-25体积%。

[0016] 根据本发明的实施例，该方法进一步包括：在所述第一转化处理之后，所述预吸收处理之前，利用第二催化剂将所述第一转化后的烟气进行第二转化处理，以便得到第二转化后的烟气。

[0017] 根据本发明的实施例，所述第一转化处理是在不高于600摄氏度的条件下进行的。

[0018] 根据本发明的实施例，所述第二转化处理是在不高于640摄氏度的条件下进行的。

[0019] 根据本发明的实施例，所述设定二氧化硫浓度为不高于13体积%。

[0020] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0021] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得

明显和容易理解,其中:

[0022] 图1显示了根据本发明一个实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法的流程示意图;

[0023] 图2显示了根据本发明一个实施例的预转化吸收处理的方法的流程示意图;

[0024] 图3显示了根据本发明又一个实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0025] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0026] 需要说明的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。进一步地,在本发明的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0027] 根据本发明的一个方面,本发明提供了一种利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法。根据本发明实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法。

[0028] 根据本发明的实施例,该方法先将高浓度二氧化硫的烟气进行预转化吸收处理,再将预转化吸收处理后的烟气与剩余烟气混合,得到低浓度的二氧化硫烟气,然后采用低浓度二氧化硫烟气制酸装置利用该浓度的二氧化硫的烟气进行制酸,其中,该低浓度的二氧化硫是相对于原始的高浓度二氧化硫的烟气而言的,根据本发明的一些实施例,该低浓度二氧化硫的烟气可以是原有二氧化硫烟气制酸装置所能处理的常规浓度的二氧化硫烟气,从而,无需对原有的二氧化硫烟气制酸装置进行改造,只需对烟气进行预转化吸收处理,即可将低浓度二氧化硫烟气制酸装置如原有的常规二氧化硫烟气制酸装置,升级为高浓度二氧化硫烟气制酸装置,其中,预转化吸收处理是通过限制第一转化处理的催化剂的量,控制第一转化处理的温度的,控制进行第一氧化的催化剂的量远低于达到平衡转化率的催化剂量,使得经第一转化处理的温度低于反应达到平衡时的温度,从而解决在二氧化硫浓度13%以上时,第一氧化反应放热的温度超过催化剂及转化器材质耐温极限的问题,从而避免高浓度二氧化硫氧化处理过程中放热温度过高造成的装置损害,并有效处理了含有高浓度二氧化硫的烟气,处理方法简单、成本低。

[0029] 根据本发明的实施例,该方法通过预转化吸收处理,无需对低浓度二氧化硫烟气制酸装置进行改造,即可利用高浓度二氧化硫烟气制酸,并且该方法安全,可靠、稳定性好、费用低、热量回收率高。参考图1,根据本发明的实施例,对利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法进行解释说明,该方法包括:

[0030] S10预转化吸收处理

[0031] 根据本发明的实施例,将至少部分高浓度二氧化硫烟气进行预转化吸收处理,该高浓度二氧化硫烟气的二氧化硫浓度高于设定二氧化硫浓度。由此,将高浓度二氧化硫的烟气转化为低于设定二氧化硫浓度的低浓度二氧化硫的烟气。

[0032] 其中需要说明的是,高浓度二氧化硫烟气是相对于设定二氧化硫浓度而言的,也

就是说,二氧浓度高于设定二氧化硫浓度即可以称为高浓度二氧化硫烟气,而该设定二氧化硫浓度是依据原有的常规二氧化硫烟气转化制酸装置的二氧化硫烟气的浓度上限设定的。根据本发明的一些实施例,该设定二氧化硫浓度为不高于13体积%。由于目前原有的常规浓度二氧化硫烟气转化制酸装置针对的是二氧化硫浓度不高于13体积%的烟气,进而,原有的常规浓度二氧化硫转化制酸方法无法处理的高浓度二氧化硫烟气,即二氧化硫浓度高于13体积%,进而,发明人先进行预转化吸收处理,降低二氧化硫的浓度,再利用原有的常规浓度二氧化硫烟气转化制酸装置进行烟气转化制酸。

[0033] 参考图2,根据本发明的实施例,该预转化吸收处理的方法包括:

[0034] S100加热处理

[0035] 根据本发明的实施例,将高浓度二氧化硫烟气进行加热处理,得到加热后的烟气。由此,加热后的烟气便于进行后续的第一转化处理。

[0036] 根据本发明的实施例,高浓度二氧化硫烟气中的二氧化硫浓度为13-25体积%。原有的常规烟气处理方法,二氧化硫的浓度上限为13%,对二氧化硫浓度高于13%烟气难以处理,本发明实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法,主要针对的是将原有的常规浓度的制酸装置升级为高浓度烟气制酸装置转化处理难以处理的高浓度二氧化硫烟气,该升级处理方法简单,成本低。

[0037] S200第一转化处理

[0038] 根据本发明的实施例,利用第一催化剂床层对加热后的烟气进行第一转化处理,得到第一转化后的烟气,其中,第一转化处理是在不高于630摄氏度的条件下进行的。由此,第一转化处理的温度不高于630摄氏度,通过限定第一催化剂床层的催化剂装填量,从而控制第一床层出口烟气温度,也就是使进行第一氧化的催化剂的量远低于达到平衡转化率的催化剂量,从而使得经第一转化处理的温度低于反应达到平衡时的温度,进而解决在二氧化硫浓度13%以上时,第一氧化反应放热的温度超过催化剂及转化器材质耐温极限的问题,避免了高浓度二氧化硫氧化处理过程中放热温度过高造成的装置损害。

[0039] 其中,需要说明的是,第一转化处理的催化剂的用量是通过温度进行限定,本领域技术人员,根据催化剂的种类和性能,依据反应温度即可计算出催化剂的用量。

[0040] 根据本发明的实施例,该方法进一步包括:在第一转化处理之后,预吸收处理之前,利用第二催化剂床层将第一转化后的烟气进行第二转化处理,得到第二转化后的烟气。由此,对第一转化后的烟气再次进行氧化处理,使二氧化硫转化为三氧化硫的转化率进一步提高,使该方法更适于处理含有高浓度二氧化硫的烟气。

[0041] 根据本发明的实施例,第一转化处理是在不高于600摄氏度的条件下进行的。由此,催化剂的装填量更低,进一步避免氧化反应放热温度过高损害反应装置。

[0042] 根据本发明的实施例,第二转化处理是在不高于640摄氏度的条件下进行的。由于第一转化后的烟气中的二氧化硫的浓度已显著降低,已低于设定的二氧化硫浓度,即使提高催化剂的用量,二氧化硫在第二转化过程中氧化放热的温度也低于催化剂及转化器材质耐温的极限,从而,使二氧化硫更充分地转化为三氧化硫。

[0043] 根据本发明的实施例,第一催化剂为含有铈和任选地五氧化二钒的催化剂。由此,五氧化二钒催化二氧化硫氧化生成三氧化硫,而铈能降低二氧化硫氧化生成三氧化硫的氧化反应的反应温度阈值,从而,使二氧化硫的转化率进一步提高。

[0044] 根据本发明的实施例,第二催化剂为含五氧化二钒的催化剂。由此,二氧化硫氧化生成三氧化硫的效率高。

[0045] 根据本发明的实施例,该预转化吸收处理进一步包括:在预吸收处理前,将第一转化后的烟气进行冷却处理,得到冷却的烟气。由此,通过冷却处理,使烟气的温度降低,使进入第二转化处理的烟气温度控制在430摄氏度左右。

[0046] 根据本发明的实施例,该冷却处理包括:利用热交换器对第一转化后的烟气进行冷却处理,得到冷却后的烟气。由此,通过换热进行冷却,有效地回收烟气的热量,该热量可以用于前述的加热处理,实现能源的综合利用。

[0047] 进一步地,根据本发明的实施例,利用该热交换器进行前述的加热处理。由此,利用烟气的热量进行加热处理,降低了加热处理对外部能源的依赖性,实现能源的综合利用。

[0048] S300预吸收处理

[0049] 根据本发明的实施例,将第一转化后的烟气进行预吸收处理,得到硫酸和预吸收后的烟气。由此,烟气中的三氧化硫转化为硫酸,以使原有制酸装置的中间吸收塔不增加吸收负荷。

[0050] S20混合处理

[0051] 根据本发明的实施例,将预吸收后的烟气与剩余烟气混合,得到混合烟气,其中,该混合烟气的二氧化硫浓度低于设定二氧化硫浓度。由于吸收后的烟气中二氧化硫的浓度低,与含有高浓度二氧化硫的烟气混合,使混合烟气二氧化硫浓度下降,并低于设定二氧化硫浓度,从而实现利用原有的低浓度二氧化硫的烟气制酸装置处理混合后的烟气。

[0052] S30转化吸收制酸

[0053] 根据本发明的实施例,利用低浓度二氧化硫烟气制酸装置将混合烟气转化吸收为硫酸,其中,低浓度二氧化硫烟气的制酸装置的二氧化硫烟气处理浓度不高于设定二氧化硫浓度。其中,需要说明的是,本文中的“低浓度二氧化硫烟气制酸装置”可以是原有的无法用于处理高浓度二氧化硫氧气的常规的制酸装置。由此,混合烟气二氧化硫浓度下降,并低于设定二氧化硫浓度满足原有制酸装置的二氧化硫适应范围,利用原有制酸装置即可进行制酸,无需对原有的二氧化硫烟气制酸装置进行改造,降低生产成本。

[0054] 综上所述,本发明实施例的利用含有二氧化硫的烟气制备硫酸的方法,相对于原有的制备硫酸的方法,可以至少具有以下优点之一:

[0055] 1) 本发明实施例的方法通过从原有制酸装置的主路烟气中分出一部分高浓度的烟气,依次进入非平衡态高浓度的第一转化处理、常规浓度的第二转化处理和预吸收处理,经氧化和预吸收后的烟气用接力风机送至原有制酸装置与主路烟气混合,控制进入原有制酸装置转化器第一催化剂层的烟气量和烟气中二氧化硫浓度在原有制酸装置的适应范围内,使原有制酸装置可以安全稳定运行。

[0056] 2) 本专利充分利用非平衡态高浓度的第一转化处理和常规浓度第二转化处理产生的反应热来加热进入预转化器的烟气,并通过热交换器回收热量,使本发明实施例的方法的热量达到平衡。同时,采用预吸收处理吸收氧化处理产生的三氧化硫,使得原有制酸装置的中间吸收塔不增加吸收负荷。

[0057] 3) 利用本发明实施例的制备硫酸的方法和原有的制酸装置相结合,在原有制酸主风机入口的烟气量基本不变的前提下,无需对原有常规浓度烟气制酸装置进行改造,即可

将烟气中的二氧化硫浓度提高到25%左右,处理流程简洁,设备规格经济,增加的生产投资少,增产效益明显,运行费用低,制酸的工艺流程安全、可靠、节能。

[0058] 4) 相对常规预转化预吸收改造流程,流程更加简短,无需空气预干燥装置,系统设备规格更小,热量回收率更高。

[0059] 下面参考具体实施例,对本发明进行说明,需要说明的是,这些实施例仅仅是说明性的,而不能理解为对本发明的限制。

[0060] 实施例1

[0061] 利用本发明实施例的方法制备硫酸,工艺流程如图3所示,具体步骤如下:

[0062] (1) 从原有制酸装置引部分高浓度二氧化硫烟气,经非衡态预转化装置的II热交换器和I热交换器加热后进入预转化器的第一催化剂层进行非衡态高浓度预转化,经预转化器第一催化剂层进行第一转化处理后烟气经I热交换器冷却后进入预转化器的第二催化剂层进行常规浓度的第二转化处理,经第二转化处理后的烟气先用II热交换器进行冷却,再经省煤器降温,得到冷却的烟气。

[0063] (2) 将冷却的烟气输送至预吸收塔吸收烟气中的三氧化硫,得到预吸收后的低二氧化硫浓度的烟气。

[0064] (3) 将步骤(2)得到的低二氧化硫浓度的烟气用接力风机送回原有制酸装置与主路烟气混合,控制进入原有制酸装置转化器第一催化剂层的烟气量和烟气中二氧化硫浓度在原有制酸装置的设计范围内。

[0065] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0066] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

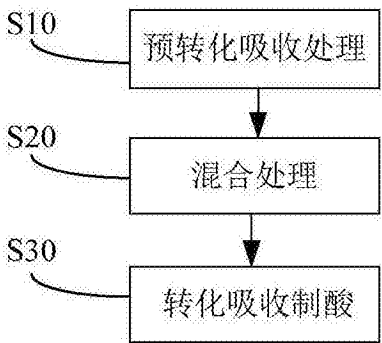


图1

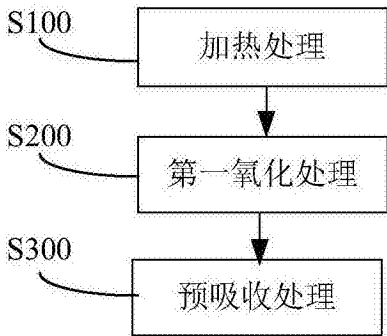


图2

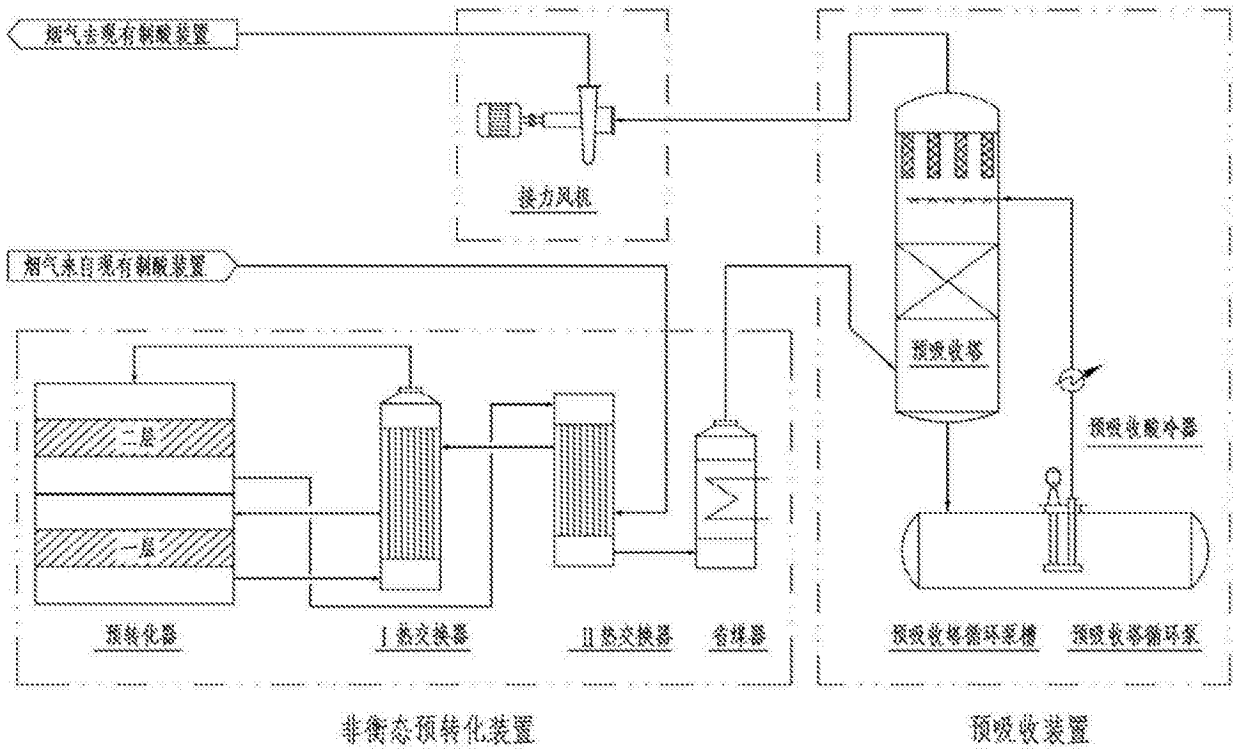


图3