

焦化硫泡沫制酸的品质优化研究及工业应用

杜理伍, 胡波, 唐瑞韩, 李信柳, 黄桥, 李川龙, 谭涛, 张琦, 王天雄

四川省达州钢铁集团有限责任公司, 四川 达州

收稿日期: 2026年3月3日; 录用日期: 2026年3月27日; 发布日期: 2026年4月7日

摘要

硫酸作为化工行业核心基础原料, 其品质直接影响产品售价、储运成本及下游硫酸铵的产品质量。采用“湿法-直接焚烧”工艺制备98%工业浓硫酸, 虽具备流程短、处理彻底、资源回收率高的优势, 但工艺中易生成氮氧化物(NO_x), 不仅会强烈腐蚀设备, 还会影响硫酸铵的结晶质量。本研究系统分析了工艺中 NO_x 的三大生成机制: 热力型、燃料型、快速型, 并深入探究了硫酸色泽异常的成因。通过不同温度下的碳钢腐蚀试验与工业工况验证, 证实硫酸肼对 NO_x 具有高效脱除作用, 可显著抑制浓硫酸对碳钢的腐蚀, 且在一吸槽85℃左右的工业工况下处理效果最优。微量硫酸肼即可使异常硫酸恢复正常色泽, 该方法为“湿法-直接焚烧”制酸工艺的品质升级提供了经济可行的技术方案。

关键词

焦化硫泡沫, 工业硫酸, 颜色, 硫酸肼

Study on Quality Optimization and Industrial Application of Acid Production from Coking Sulfur Foam

Liwu Du, Bo Hu, Ruihan Tang, Jiliu Li, Qiao Huang, Chuanlong Li, Tao Tan, Qi Zhang, Tianxiong Wang

Sichuan Dazhou Iron and Steel Group Co., Ltd., Dazhou Sichuan

Received: March 3, 2026; accepted: March 27, 2026; published: April 7, 2026

Abstract

As a core basic raw material in the chemical industry, the quality of sulfuric acid directly affects the product price, storage and transportation costs, and the quality of downstream ammonium sulfate products. The preparation of 98% industrial concentrated sulfuric acid by the wet-process direct

文章引用: 杜理伍, 胡波, 唐瑞韩, 李信柳, 黄桥, 李川龙, 谭涛, 张琦, 王天雄. 焦化硫泡沫制酸的品质优化研究及工业应用[J]. 材料科学, 2026, 16(4): 81-91. DOI: 10.12677/ms.2026.164075

incineration technology has the advantages of short process flow, thorough treatment and high resource recovery rate. However, nitrogen oxides (NO_x) are easily generated in the process, which not only cause severe corrosion to equipment but also deteriorate the crystallization quality of ammonium sulfate. This study systematically analyzed the three major formation mechanisms of NO_x in the process: thermal NO_x , fuel NO_x and prompt NO_x , and deeply investigated the causes of abnormal color of sulfuric acid. Corrosion experiments of carbon steel at different temperatures and verification under industrial operating conditions demonstrated that hydrazine sulfate has a high-efficiency removal effect on NO_x , can significantly inhibit the corrosion of concentrated sulfuric acid on carbon steel, and achieves the optimal treatment effect at approximately 85°C in the first absorption tank under industrial operating conditions. A small amount of hydrazine sulfate can restore the normal color of abnormal sulfuric acid, which provides an economically viable technical solution for the quality upgrading of the wet-process direct incineration acid production technology.

Keywords

Coking Sulfur Foam, Industrial Sulfuric Acid, Color, Hydrazine Sulfate

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫酸是化工行业不可或缺的基础化工原料，与硝酸、盐酸、高氯酸、氢溴酸和氢碘酸合称为六大强酸[1]，工业级浓硫酸的常规浓度为 98%。目前焦化企业利用脱硫废液制备硫酸的工艺主要分为“干法 - 焚烧”和“湿法 - 直接焚烧”两种[2]。“干法 - 焚烧”工艺通过预处理实现脱硫液的干燥，再采用 XA 干法制酸技术，将固体粗硫磺送入焚烧炉焚烧，炉内水分含量较低，可有效提高热能利用率并减少设备腐蚀[3]；“湿法 - 直接焚烧”工艺则是将硫泡沫直接雾化喷入高温焚烧炉，经净化、转化、吸收工序制备浓硫酸[2]。

硫酸品质直接影响其销售价格、储运成本及下游硫酸铵的产品质量。“湿法 - 直接焚烧”制酸工艺虽流程短、处理彻底且资源回收率高，但对设备材质、焚烧炉设计及操作参数要求严苛，工艺中不可避免会生成大量 NO_x ，导致硫酸品质下降[4]。同时，工艺气中大量水蒸气会增加体系中稀酸含量，若净化工序对杂质的捕捉不完全，会进一步加剧硫酸品质劣化。实际生产中，采用该工艺的制酸装置常出现硫酸色度异常问题，表现为发白、发绿等现象[5]。尽管成品酸指标符合国家优等品标准，但体系中微量的 NO_x 难以通过现有净化工艺深度脱除，这类 NO_x 随炉气进入硫酸生产的净化、转化及干吸等工序，以微量杂质形式溶解于成品硫酸中并进一步生成硝酸，不仅导致硫酸的储运与应用受限、腐蚀碳钢储存设备，还会影响下游硫酸铵的结晶粒度与色度。

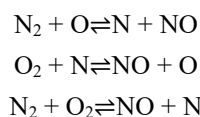
为此，本研究综合分析了“湿法 - 直接焚烧”工艺中 NO_x 的生成来源，探究了生产过程及碳钢储存罐中硫酸色泽异常的成因，同时验证了硫酸肼在该工艺中脱除 NO_x 、降低浓硫酸对碳钢腐蚀性的效果，旨在实现 98% 工业浓硫酸的色泽恢复，且不影响下游硫酸铵的生产。

2. 湿法 - 直接焚烧工艺中氮氧化物来源

根据“湿法 - 直接焚烧法”硫酸生产工艺，由于脱硫液中含有大量的铵盐，在焚烧炉中不可避免的会产生大量氮氧化物[6]。氮氧化物生成主要是通过热力型、燃料型和快速型[7]。

2.1. 热力型氮氧化物生成

脱硫废液制酸中，由于焚烧介质含水量大、硫酸根含量高等原因，需要焚烧炉持续保持高温，同时采用富氧空气和焦炉煤气辅热，造成热力型氮氧化物较高。热力型氮氧化物的形成主要是根据捷里道维奇机理，氮氧化物主要生成路径如下：



总反应是吸热反应，第一个反应起主导作用，在反应超过 1500℃时，才会生成大量氮氧化物。因此热力型氮氧化物生成主要发生在温度很高的主燃区，其生成速率和温度呈指数关系[8]。通过反应二和三可以看出，氮氧化物的生成速率还和氧气浓度呈现正相关[9]。在实际生产中，虽然有意把焚烧炉温度控制在 1125℃~1160℃ [10]，但不稳定的脱硫泡沫和富氧空气经过焦炉煤气加热后依旧会发生爆燃现象，其燃烧的中心温度高于边缘温度，造成焚烧炉壁温度检测不准，燃烧室内温度分布不均，主燃区的温度可能远高于设定值，造成氮氧化物大量生成。因此需要合理控制焚烧炉中氧气的含量，尽量保持焚烧后氧气浓度在 5%~6%之间[11]。

2.2. 燃料型氮氧化物生成

与热力型 NO_x 不同，燃料型 NO_x 的生成不仅与氧气浓度相关，还受脱硫废液中铵盐含量的显著影响 [12]。氧气浓度升高会促进脱硫废液中的铵盐在燃烧过程中氧化生成 NO_x，实际操作中需将富氧空气的氧气浓度控制在 35%~38%，并使焚烧后尾气氧气浓度保持在 4.5%以下。尽管富氧空气的氧气浓度已得到有效调控，但脱硫废液中高含量的铵盐仍会导致燃料型 NO_x 生成量偏高。铵盐含量与成品浓硫酸中硝酸盐含量的关系如表 1 所示。

Table 1. Relationship between ammonium content and nitrate content

表 1. 铵盐含量与硝酸盐含量的关系

硫酸浓度	脱硫废液硫代硫酸铵(g/L)	脱硫废液硫氰酸铵(g/L)	浓硫酸硝酸盐含量 w/%
≥98%	280	350	0.2

2.3. 快速型氮氧化物生成

快速型 NO_x 的生成机制由 Fenimore 提出，该类 NO_x 主要是燃烧过程中产生的碳氢自由基与 N₂ 反应生成 HCN、CN 等中间产物，此类中间产物进一步与氧反应生成 NO_x。因此，脱硫废液中 HCN 与铵盐的高含量会导致快速型 NO_x 大量生成。

3. 硫酸色泽异常的成因分析

《工业硫酸》(GB/T 534-2024)对产品的色泽与透明度均制定了明确的指标要求，透明度是评价工业硫酸品质的重要指标，硫酸色泽异常不仅会显著降低产品售价，还会影响下游产品质量。本研究针对生产中出现的发白、发绿、紫红色三种硫酸色泽异常现象，逐一分析其成因。

3.1. 硫酸发白的成因

硫酸发白的主要原因是生产过程中煤气与脱硫废液焚烧不充分，产生的微细颗粒在净化工序未被完全脱除，随工艺气进入成品酸中导致体系呈白色浑浊状[13]。为探究白色浑浊是否与金属离子相关，对发

白的异常硫酸开展全成分检测, 根据表 2 以及图 1 可知, 与色度正常的硫酸相比, 白色浑浊硫酸的灰分含量提升至 2~3 倍, 表明灰分含量过高是导致硫酸发白的核心因素。

Table 2. Effect of ash content on the turbidity of sulfuric acid

表 2. 灰分含量对硫酸浑浊度的影响

浓度	铁 w/%	砷 w/%	铅 w/%	汞 w/%	镉 w/%	铬 w/%	铊 w/%	灰分 w/%	颜色
≥98%	≤0.10	≤0.01	≤0.1	≤0.05	≤0.01	≤0.2	≤0.001	0.003	澄清
≥98%	≤0.10	≤0.01	≤0.1	≤0.05	≤0.01	≤0.2	≤0.001	0.026	浑浊

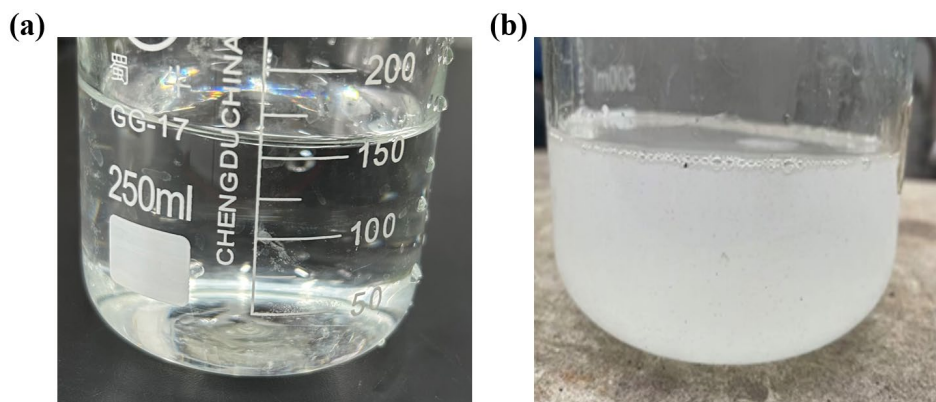
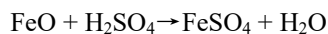


Figure 1. Color of concentrated sulfuric acid with different ash contents, (a) Ash content: 0.003 w/%; (b) Ash content: 0.026 w/%

图 1. 不同灰分含量浓硫酸颜色, (a) 灰分为 0.003 w/%; (b) 灰分为 0.026 w/%

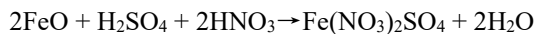
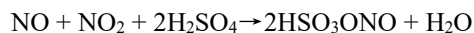
3.2. 硫酸发绿的成因

生产过程中发现干燥塔、一吸塔与二吸塔内的硫酸常出现发绿现象, 其成因是: 当净化冷却设备超负荷运行时, 工艺气中大量水蒸气进入吸收塔, 导致塔内硫酸酸度降低[14]; 通常浓硫酸酸度低于 93% 时会表现出较强的腐蚀性, 这也是浓硫酸吸收塔内酸度需维持 94% 以上的原因[15]。酸度降低会破坏碳钢设备(储罐、管道、阀门等)表面形成 Fe_3O_4 钝化膜, 造成设备发生持续性腐蚀, 腐蚀产生的 FeSO_4 溶入硫酸体系, 使硫酸呈现绿色, 核心反应如下:



3.3. 硫酸紫红色的成因

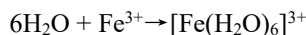
浓硫酸体系中因含微量硝酸, 储存罐中的硫酸经一段时间放置后会呈现紫红色, 其成因主要包含两方面: 一是浓硫酸中的 NO_x 以亚硝基硫酸形式存在, 同时微量硝酸会加速浓硫酸与碳钢表面钝化膜的反应, 引发腐蚀并生成紫红色的硫酸硝酸亚铁复合盐, 核心反应如下:



紫红色硫酸硝酸亚铁复合盐的结构不稳定, 在硫酸体系中受热后会进一步分解生成硫酸亚铁, 因此罐区内的紫红色浓硫酸经加热处理会产生白色沉淀, 反应如下:



二是碳钢表面钝化膜被破坏后产生的 Fe^{3+} 引发的色泽变化。 Fe^{3+} 易发生水解反应使溶液呈红褐色, 根据水解平衡常数, 当 $\text{pH}=1$ 时 Fe^{3+} 即可发生水解; 而在强酸体系中 ($\text{pH}\approx 0$), Fe^{3+} 的水解被显著抑制, 其与溶液中的水分子配位形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 使溶液呈现浅紫色[16], 反应如下:



综上, 影响硫酸色度的因素较为复杂, 主要包括硫酸体系中杂质含量偏高、净化工序除杂不彻底, 以及 NO_x 引发的设备腐蚀产物溶入等。

4. 硫酸肼对浓硫酸腐蚀性的调控作用

已有研究报道, 硫酸肼对 NO_x 转化生成的硝酸具有显著的还原脱除作用[17]。为深入探究硫酸中 NO_x 对碳钢的腐蚀规律, 以及硫酸肼在工业制酸工艺中脱除 NO_x 的实际效果, 本研究设计 25°C 、 40°C 、 55°C 、 85°C 四个温度梯度开展碳钢腐蚀实验, 该温度梯度分别对应硫酸储存罐、硫酸放空槽及一吸槽的实际工业工况温度。

4.1. 不同温度下硫酸肼对浓硫酸腐蚀碳钢的影响

实验取 100 mL 浓硫酸, 分别加热至 25°C 、 40°C 、 55°C 、 85°C , 加入 1.5 g 硫酸肼, 恒温保持 20 min 后冷却至室温, 置入碳钢试样, 在设定时间内取出试样称重并观察硫酸色泽变化。采用分析天平精准称重, 按下方公式计算碳钢重量保持率, 探究不同温度下硫酸肼对浓硫酸腐蚀碳钢的抑制效果。

$$\eta(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: η 为碳钢重量保持率, %; m_1 为试样试验后质量, g; m_0 为试样初始质量, g。

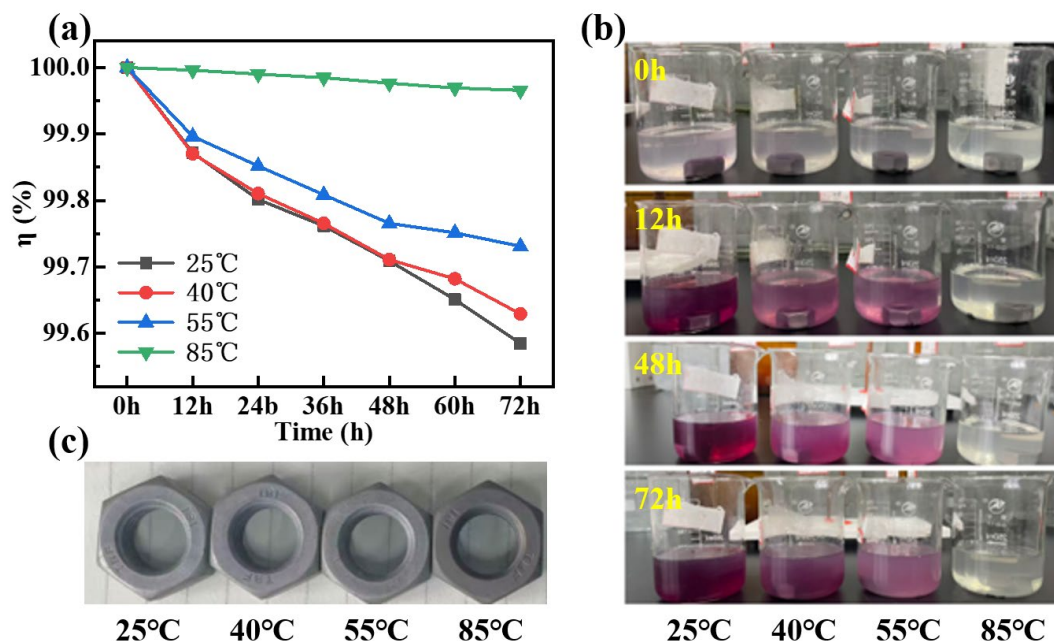
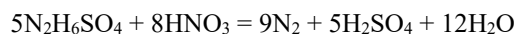


Figure 2. Corrosion behavior of carbon steel after reaction with hydrazine sulfate and sulfuric acid at 25°C , 40°C , 55°C , and 85°C : (a) weight retention rate of carbon steel after 72 h; (b) color change of sulfuric acid over time at different temperatures; (c) color comparison of carbon steel after 72 h

图 2. 硫酸肼和硫酸在 25°C 、 40°C 、 55°C 、 85°C 反应后对碳钢腐蚀行为, (a) 碳钢 72 h 重量保持率; (b) 不同温度以及时间下硫酸颜色变化; (c) 72 h 后碳钢颜色对比

由图 2(a)可知, 随温度升高, 浓硫酸对碳钢的腐蚀作用显著减弱; 温度对硫酸肼的反应效率具有显著影响, 随温度升高, 硫酸肼对硝酸的脱除效果增强, 碳钢腐蚀速率随之减缓, 核心还原反应如下:



85℃工况下, 经硫酸肼处理后的浓硫酸在 72 h 内对碳钢的腐蚀抑制效果优异, 碳钢质量保持率可达 99.95%以上。

图 2(b)显示, 碳钢受腐蚀后硫酸呈现紫红色, 这是由于体系中生成了硫酸硝酸亚铁复合盐; 且随温度降低, 硫酸紫红色泽显著加深, 表明体系中复合盐含量越高, 碳钢腐蚀程度越严重。图 2(c)为不同温度下经硫酸肼处理后碳钢试样的腐蚀宏观形貌, 可明显观察到 85℃下碳钢螺帽表面发黑, 这是因为其在浓硫酸中生成了致密的保护性氧化膜。该过程中存在氧化膜的生成与破坏的竞争关系, 上述结果表明 85℃下经硫酸肼处理后, 碳钢表面氧化膜的生成速率显著高于破坏速率。因此, 硫酸肼的加入虽无法完全脱除体系中的 NO_x , 但可显著降低浓硫酸对碳钢的腐蚀作用, 能够满足工业生产的实际需求。

为进一步验证硫酸肼的腐蚀抑制效果, 将碳钢试样经砂纸打磨后开展 72 h 腐蚀试验, 并在同一分辨率下对打磨面进行 SEM 测试, 结果如图 3 所示。图 3(a)~(c)中碳钢表面均出现不同程度的孔状结构, 这是浓硫酸腐蚀碳钢的典型特征; 而图 3(d)中碳钢表面几乎无孔状结构, 表明 85℃下添加硫酸肼对浓硫酸的碳钢腐蚀速率具有优异的抑制效果。

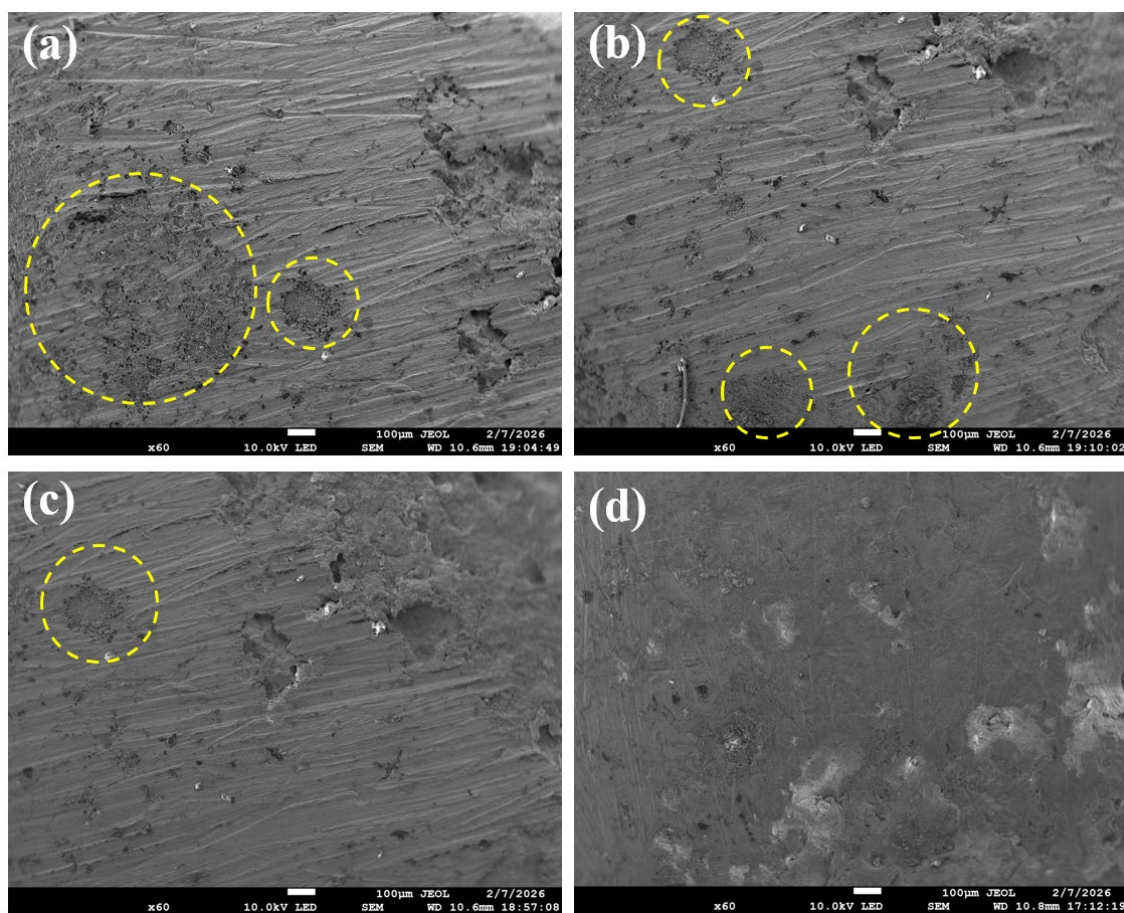


Figure 3. SEM images of carbon steel after corrosion by the reaction of hydrazine sulfate and sulfuric acid at different temperatures, (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) 85°C

图 3. 硫酸肼和硫酸在不同温度反应后对碳钢腐蚀后的 SEM 图像, (a) 25°C; (b) 40°C; (c) 55°C; (d) 85°C

4.2. 一吸槽中硫酸肼的最佳投加量探究

前述实验结果表明, 硫酸肼对 NO_x 具有良好的脱除效果, 且一吸槽的实际工况可满足硫酸肼的使用条件。为探究硫酸肼的最佳投加量, 实现工业生产成本的控制在, 实验取 100 mL 浓硫酸, 分别投加 0.2 g、0.4 g、0.8 g、1.2 g 硫酸肼, 加热 85°C 并恒温保持 10 min, 冷却至室温后置入碳钢试样, 在设定时间内取出称重并观察硫酸色泽。

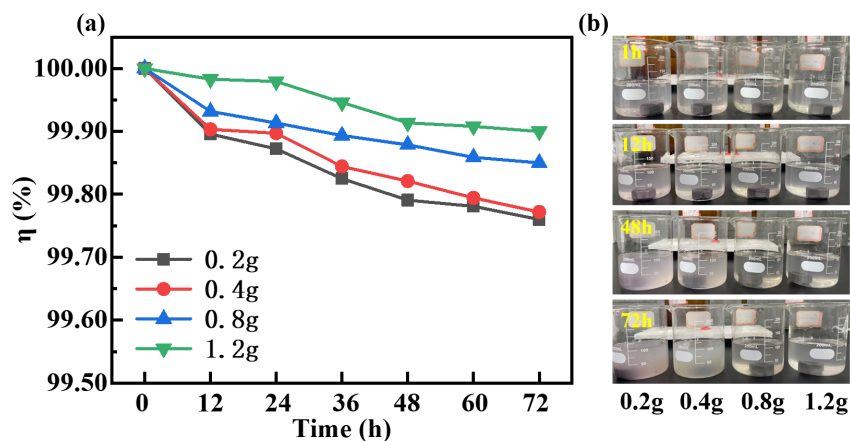


Figure 4. Corrosion behavior of carbon steel after reaction between hydrazine sulfate of different masses and sulfuric acid at 85°C , (a) Weight retention rate of carbon steel within 72 h; (b) Color change of sulfuric acid after reaction with hydrazine sulfate of different masses

图 4. 不同质量硫酸肼和硫酸在 85°C 条件下对碳钢腐蚀行为, (a) 碳钢 72 h 重量保持率; (b) 不同质量硫酸肼反应后硫酸颜色变化

由图 4(a)可知, 85°C 工况下, 低投加量的硫酸肼即可对碳钢表现出良好的腐蚀抑制效果; 由图 4(b)可得, 85°C 下投加 0.8 g 硫酸肼时, 含碳钢试样的浓硫酸在 72 h 内无明显色泽变化。这表明 100 mL 浓硫酸中仅需投加 0.8 g 硫酸肼, 即可显著降低体系中 NO_x 含量, 提升硫酸产品整体品质, 同时也验证了硫酸肼在一吸槽中投加的工艺合理性。

4.3. 车间放空槽和一吸槽温度的实际情况

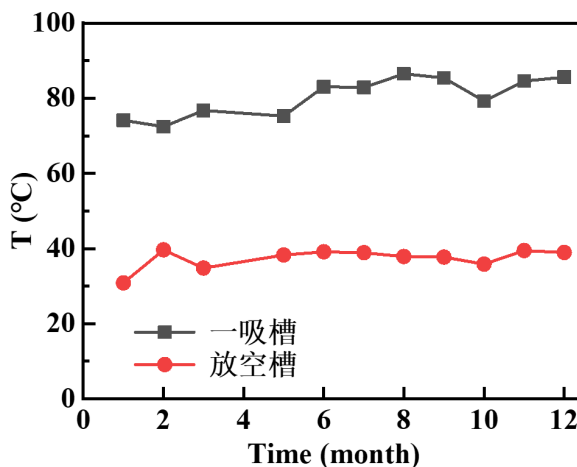


Figure 5. Actual temperature conditions of the first absorption tank and vent tank within one year

图 5. 一年内一吸槽和放空槽温度的实际情况

图 5 为一年内一吸槽与放空槽的实际温度变化情况, 由图可知, 一年内放空槽与一吸槽的温度基本稳定在 40℃ 与 85℃ 附近, 无明显大幅波动, 一吸槽的实际温度工况完全满足硫酸肼的使用要求, 为硫酸肼的工业现场应用提供了工况条件支撑。

4.4. 硫酸肼对异常硫酸的脱色效果及质量影响

硫酸硝酸亚铁复合盐为不稳定结构, 向紫红色异常硫酸中投加硫酸肼还原剂后, 其结构被破坏, 经加热处理后, 紫红色硫酸色泽逐渐褪去, 最终恢复为无色透明状, 脱色效果如图 6 所示。

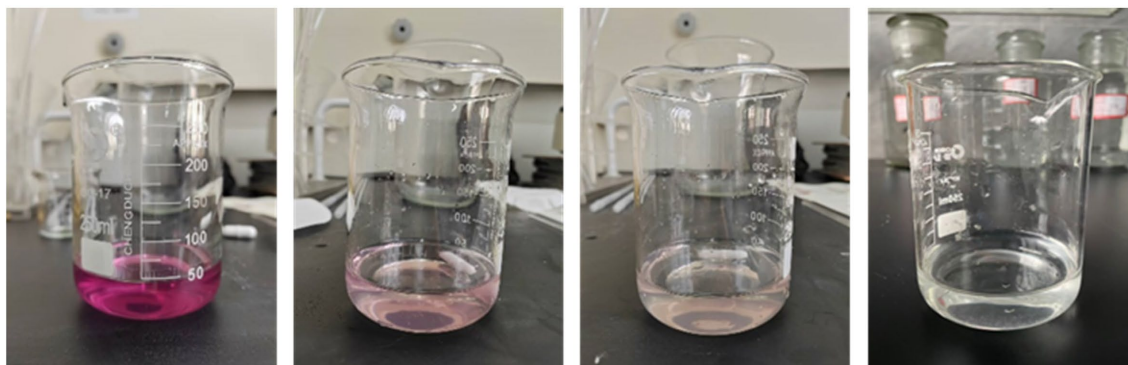


Figure 6. Decolorization effect of hydrazine sulfate on sulfuric acid solution

图 6. 硫酸肼对硫酸溶液脱色效果

依据《工业硫酸》(GB/T 534-2024)标准检测, 硫酸肼的投加不会对浓硫酸的核心质量指标产生影响; 85℃ 工况下, 处理 100 mL 含 NO_x 的腐蚀性 98% 浓硫酸仅需 0.8 g 硫酸肼, 微量投加即可实现良好的腐蚀抑制与脱色效果。现行标准中对工业硫酸中的硫酸肼含量无明确限定要求, 硫酸肼处理前后 98% 工业硫酸的质量指标对比如表 3 所示。

Table 3. Comparison of quality indicators of 98% industrial sulfuric acid before and after hydrazine sulfate treatment

表 3. 硫酸肼处理前后 98% 工业硫酸的质量指标对比

	浓度	铁 w/%	砷 w/%	铅 w/%	汞 w/%	镉 w/%	铬 w/%	铊 w/%	灰分 w/%	颜色
添加硫酸肼	≥98%	≤0.10	≤0.01	≤0.1	≤0.05	≤0.01	≤0.2	≤0.001	0.003	澄清
未添加硫酸肼	≥98%	≤0.10	≤0.01	≤0.1	≤0.05	≤0.01	≤0.2	≤0.001	0.026	浑浊

4.5. 残余硫酸肼对下游硫酸铵质量影响探究

为探究残余硫酸肼对下游硫酸铵产品质量的影响, 本次实验以 100 mL 硫酸铵母液为研究对象, 设置空白对照组与实验组开展对照结晶实验: 其中空白组不添加硫酸肼, 实验组加入 0.5 g 过量硫酸肼, 两组实验条件保持一致。实验完成后, 对两组制备的硫酸铵晶体分别进行微观形貌表征与宏观特性观测, 全面分析硫酸肼残留带来的影响。

微观形貌表征结果显示, 添加硫酸肼的实验组晶体(图 7(a))与未添加硫酸肼的空白组晶体(图 7(b)), 均呈现出硫酸铵标准晶体形貌; 两组晶体的粒径大小、晶形结构无明显差异, 且晶体表面均保持光滑完整, 无缺陷、团聚等异常现象。

宏观结晶特性观测结果(图 7(c)、图 7(d))进一步印证, 两组硫酸铵晶体的整体粒度分布、晶体色泽无显著区别, 且结晶率数值相近, 结晶过程稳定性一致。

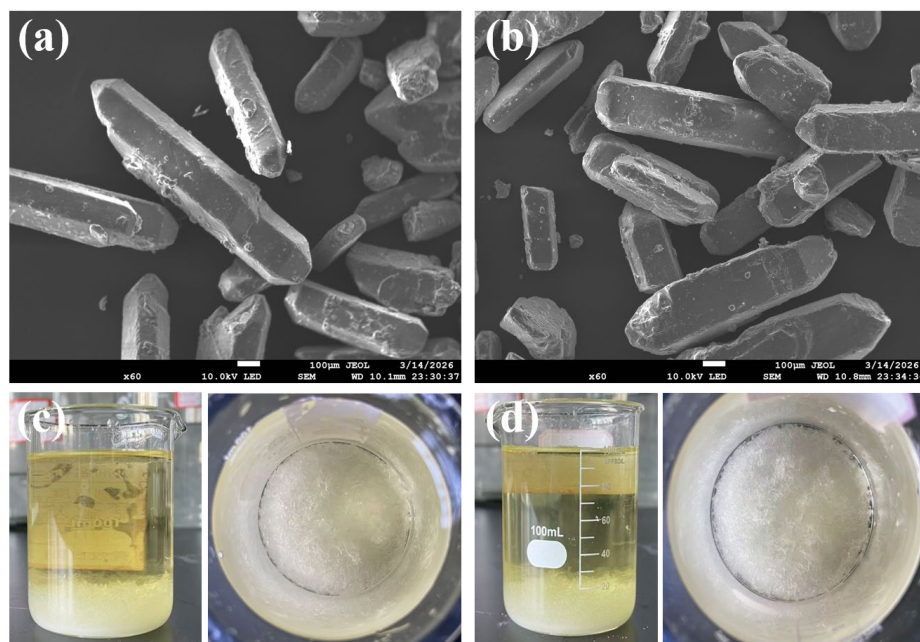


Figure 7. Effect of hydrazine sulfate on ammonium sulfate crystallization: (a) micromorphology of ammonium sulfate with hydrazine sulfate addition; (b) micromorphology of ammonium sulfate without hydrazine sulfate addition; (c) macroscopic image of ammonium sulfate with excessive hydrazine sulfate addition; (d) macroscopic image of ammonium sulfate without hydrazine sulfate addition

图 7. 硫酸肼对硫酸铵结晶影响, (a) 添加硫酸肼后硫酸铵的微观形貌; (b) 未添加硫酸肼的硫酸铵微观形貌; (c) 添加过量硫酸肼后硫酸铵的宏观图像; (d) 未添加硫酸肼的硫酸铵宏观图像

综合微观与宏观表征结果可得出结论: 体系中残留的硫酸肼, 对下游硫酸铵的结晶过程、晶体形貌及产品质量几乎无负面影响, 不会干扰硫酸铵的正常生产与产品质量。

4.6. 硫酸肼与常规还原剂效果对比

为验证硫酸肼的应用优势, 选取常规还原剂尿素作为对照, 开展防腐性能与脱色效果对比实验。实验取 100 mL 浓硫酸, 分别添加 0.8 g 硫酸肼(摩尔浓度 0.06 mol/L)、0.37 g 尿素(摩尔浓度 0.06 mol/L)、0.55 g 尿素(摩尔浓度 0.09 mol/L), 加热至 85℃并搅拌至试剂完全溶解, 恒温保持 10 min 后冷却至室温; 随后将碳钢试样置入各溶液, 定时取出烘干称重, 同步记录溶液色泽变化, 观测周期为 72 小时, 结果如图 8 所示。

由碳钢试样 72 小时重量保持率曲线(图 8(a))可知: 同等摩尔浓度条件下, 尿素组的碳钢重量保持率显著低于硫酸肼组; 即便提升尿素用量至过量浓度, 其重量保持率依旧偏低, 说明碳钢在尿素体系中发生严重腐蚀。溶液色泽对比结果(图 8(b))显示, 硫酸肼组浓硫酸无明显变色, 而各浓度尿素组溶液均出现变色, 说明尿素不能很好地改善碳钢的腐蚀情况。

综合上述实验结果可得, 尿素无法有效缓解浓硫酸对碳钢的腐蚀作用, 硫酸肼的腐蚀抑制与脱色效果均显著优于常规还原剂尿素, 具有突出的工业应用优势。

4.7. 使用硫酸肼成本核算

由前述结果可知, 向 100 mL 浓硫酸中添加 0.8 g 硫酸肼, 可显著降低硫酸中 NO_x 含量, 有效提升硫酸产品整体品质。经换算, 每吨浓硫酸需添加硫酸肼 4.35 kg; 按照工业级产品或者大宗采购单价计算, 工业级含量 99% 的硫酸肼采购价持续稳定在 11 元/kg 左右(2026 年 3 月 8 日数据), 据此核算, 每吨浓硫

酸处理成本仅增加 47.85 元。

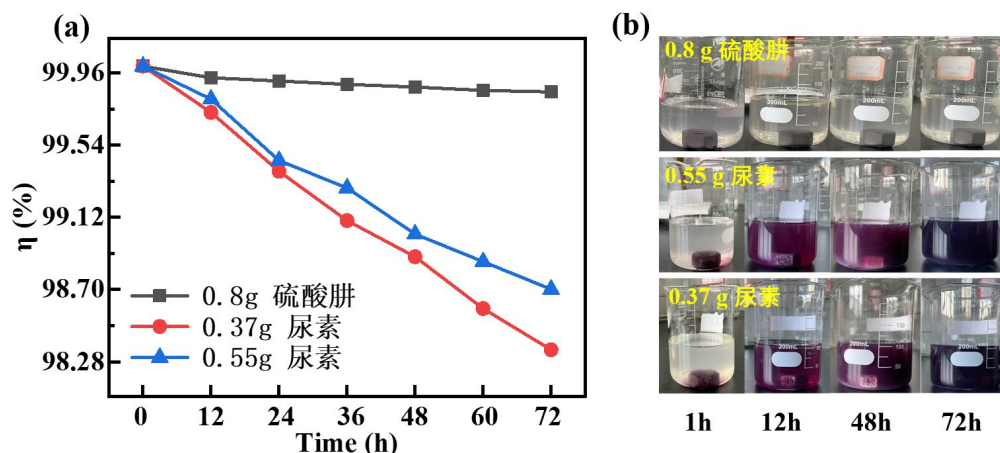


Figure 8. Corrosion behavior of carbon steel after reaction of different masses of urea with self-produced sulfuric acid: (a) weight retention rate of carbon steel after 72 h; (b) color change of concentrated sulfuric acid after reaction of 0.8 g hydrazine sulfate with different masses of urea

图 8. 不同质量尿素和自产硫酸反应后对碳钢腐蚀行为, (a) 碳钢 72 h 重量保持率; (b) 0.8 g 硫酸肼和不同质量尿素反应后浓硫酸颜色变化

硫酸产品品质提升后, 不仅可满足产品正常销售与下游工序的生产使用要求, 还能进一步提高产品质量等级与储运安全性, 降低碳钢储罐及输送管道的腐蚀风险, 减少酸液泄漏与工伤事故的发生概率, 进而提升生产现场的安全管控水平与操作可靠性, 大幅节约设备运维成本与危废处理成本。

5. 结论

(1) 明确了焦化硫泡沫“湿法-直接焚烧法”制酸工艺中 NO_x 的三大生成机制为热力型、燃料型与快速型, 说明了各类型 NO_x 的生成影响因素: 热力型 NO_x 与温度、氧气浓度呈正相关, 燃料型 NO_x 受脱硫废液铵盐含量与氧气浓度调控, 快速型 NO_x 由脱硫废液中 HCN、铵盐与碳氢自由基反应生成, 并提出了各类型 NO_x 的初步控制要点。

(2) 揭示了该工艺中硫酸色泽异常的核心成因: 发白源于工艺气中焚烧不充分产生的微细颗粒未被完全脱除; 发绿是因硫酸酸度降低破坏碳钢 Fe_3O_4 钝化膜, 腐蚀生成的 FeSO_4 溶入体系; 紫红色则由 NO_x 衍生的亚硝基硫酸、硫酸硝酸亚铁复合盐, 以及 Fe^{3+} 与水分子配位形成的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 共同导致。

(3) 验证了硫酸肼对浓硫酸中 NO_x 具有高效脱除作用, 可显著抑制浓硫酸对碳钢的腐蚀, 且腐蚀抑制效果随温度升高而增强, 在 85°C (一吸槽工况温度) 下处理效果最优, 72 h 内碳钢质量保持率可达 99.95% 以上, 碳钢表面可生成致密的保护性氧化膜。

(4) 工业工况验证表明, 一吸槽的实际温度稳定在 85°C 附近, 完全满足硫酸肼的使用条件; 100 mL 浓硫酸中仅需投加 0.8 g 硫酸肼即可实现良好的脱色效果, 使异常硫酸恢复无色透明, 且处理后硫酸的各项指标均符合《工业硫酸》(GB/T 534-2024) 优等品标准。

(5) 体系中残留的硫酸肼对下游硫酸铵的结晶过程、晶体形貌及产品质量无负面影响, 且成本可控。

参考文献

- [1] 郜鹏. 新钢铁企业焦化脱硫废液浓缩制酸工程环保技术研究[J]. 现代经济信息, 2014(24): 415-416.
- [2] 孙煜哲. 工业硫酸的制取和应用[J]. 化工管理, 2021(15): 35-37.

-
- [3] 何龙, 李金山, 刘自凤, 等. 焦化脱硫废液及硫泥干化焚烧制酸的技术研究[J]. 硫酸工业, 2018(2): 13-15+18.
- [4] 李旭东, 罗文辉, 何炳锋, 等. 工业硫酸品质升级技术研究与应用[J]. 云南冶金, 2025, 54(5): 67-71.
- [5] 俞吉清. 焦化脱硫装置中的硫泡沫用于生产浓硫酸[J]. 科技与企业, 2014(12): 357-358.
- [6] 白贵宁, 陈淼, 文永兵. 硫泡沫制酸副产稀硫酸在焦化生产中的应用实践[J]. 硫酸工业, 2025(4): 48-50.
- [7] 吴英来. 浅谈废酸再生装置的 NO_x [J]. 硫酸工业, 2024(4): 48-50.
- [8] 余明程, 王光华, 李文兵, 等. 焦炉加热过程中热力型氮氧化物的生成及影响因素研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(10): 75-78.
- [9] 孙保民, 王顶辉, 段二朋, 等. 空气分级燃烧下 NO_x 生成特性的研究[J]. 动力工程学报, 2013, 33(4): 261-266.
- [10] 郭方明, 薛占强, 穆春丰, 等. 鞍钢脱硫废液制酸工艺生产运行情况[J]. 燃料与化工, 2022, 53(2): 34-36+39.
- [11] 张飞飞, 侯奇虎. 焦化行业脱硫废液制酸工艺的分析与应用[J]. 煤化工, 2022, 50(6): 94-97.
- [12] 曲明明, 陈杰, 刘文凯, 等. 工业废气中氮氧化物的催化降解研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2025, 6(24): 92-93+108.
- [13] 司少龙, 马腾, 居井明, 等. 低品质硫磺和脱硫废液制酸尾气净化的改进[J]. 燃料与化工, 2023, 54(3): 67-69.
- [14] 熊英, 王兴浩, 冯玉峰, 等. 脱硫废液制酸预处理工艺技术改造[J]. 硫酸工业, 2025(3): 25-27+33.
- [15] 张艳强, 范润汉, 刘元德. 焦炉煤气脱硫配套制酸技术[J]. 燃料与化工, 2025, 56(4): 57-61+5.
- [16] 张祖玉. 六水合铁(III)离子颜色的研究[J]. 重庆三峡学院学报, 2005(3): 114-115.
- [17] 宗宇寒, 葛伟伟, 赵鸣, 等. 硫酸肼还原法测定水中硝酸盐氮评价[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1754-1757.