

新型 KS—ZW 钒触媒使用情况调研报告

广西大新桂南化工有限公司总工程师 郭洪宾

中国硫酸工业协会行业专家组副组长 刘少武

一、引言

1、广西大新桂南化工有限责任公司 20 万吨/年硫磺制酸装置，由江苏庆峰工程集团公司设计、制造安装、调试交付，2007 年 3 月投产，现今实际能力达 23 万吨/年。转化工艺采用两次“3+2”式。

2、转化器所装触媒，当初全采用我国 XXX 公司生产的中、低温触媒。

3、开车正常后，转化率不高，实测在 99.0%左右，一个月内，明显下降。随着开车年数增加，逐年也在降低，尾气SO₂含量在不断增高。

4、到 2011 年底，尾气SO₂含量实在太高，达 1000mg/m³以上，明显危害周边生态环境，环保部门发出环境预警。同时，2012 年节能减排国家新标准出台，为了达到国家新标准要求，又根据当时的实际情况，考虑全部更换触媒是最好方案。

5、我们组织有关人员进行了全面的考查，选用哪家触媒？初想是买进口的，经调查，进口触媒初期转化率不错，一般能达 99.9%或接近，尾气SO₂含量达新国标，在 350 mg/m³左右；但也有厂家使用不理想和更换或补充时不如国产触媒方便。第二个原因，是进口触媒太贵，比国产触媒要贵一倍多，达不到指标还会扯皮等，心里不平衡。

6、在全面考查的过程中，我们调查了数家触媒厂和使用厂，发现开封三丰催化剂厂有多项技术创新，把盘式蒸汽干燥改成了连续式微波干燥、把气煅烧窑改成了电磁中频煅烧还原工艺窑。各道生产操作比较规范严格，生产出的KS-ZW新型触媒比表面积比原触媒要大 1.5 倍多、达到 4.668m²/g，堆积密度达到 0.543t/ m³，比原触媒降低了约 20%，孔容积达到了 0.673ml/g，比原触媒增大了约 30%，活性比原触媒提高 5-30%，抗压比原触媒提高 35-130%，磨损率比原触媒降低了 1.5 倍以上，数家使用厂反应，一致说“比原触媒好多了”，转化率比原来提高明显，一般提高 2-3%，新建厂转化率>99.9%并能稳定一年以上。经过认真细致的考查，在三丰董事长的>99.9%的保证下，我公司领导和工程技术人员一致拍板决定：把原用的XXX家触媒全部扒出，忍痛报废，虽然价格比其它厂高一些也全部购买了开封三丰催化厂生产的KS-ZW新型触媒，把尾气排放的SO₂含量年均一定降到新国标以下，尽到社会责任和提高企业经济效益。

7、2012年10月20日停下系统大修、改造，2012年11月7日开车。去年6月昆明硫酸年会上，广西大新桂南公司郭总、开封催化剂厂和河南大学三丰触媒研究所，分别在会上介绍了KS-ZW新型触媒的研制和初期使用情况。至今，已一年半了，此触媒使用情况到底怎样呢？质量上是不是真的全面超过进口触媒呢？故，对此触媒跟踪进行了一番调查，现将调查情况和看法报告如下。

二、运行情况

1、投运初期：

开车20天后，生产平稳了，于2012年12月3日进行了实测其数据如表一及下列所示：

项目	一段		二段		三段		四段		五段	
	进口	出口	进口	出口	进口	出口	进口	出口	进口	出口
温度℃	405	582	464	513	433	441	417	427	400	399
压力 KPa	20.1	19.4	18.0	17.28	16.6	15.0	5.4	4.4	3.9	3.2

进转化器SO₂浓度 10.1%，产量：710t/日，总转化率：99.95%，尾气排放SO₂:50PPM(143mg/m³)

2、年均运行情况：

(1)、生产波动大。

主因是限产，日产和月产都波动较大。2013年1~6月只产了86626吨，月产只达到14438吨，平均日产只有481吨，排放尾气SO₂含量多为30~50PPM。下半年，也时逢限产外，根据锰加工用酸量需要也时有追产，实产了112720吨硫酸，平均日产硫酸629.7吨。全年实产了199346吨，平均日产599吨。12月份最多产了21300吨（含停车两次）、平均日产达687吨，排放尾气SO₂含量上升，一般在80~120PPM。产能规模年均在16~24万吨/年之间波动，波动幅度达50%左右，实在不小。

(2)、停车次数太多。

全年因高、低温热能回收系统、酸管线、阀门、设备漏气、停电等，共被迫停车34次，236小时，平均月停2.83次，每次停6.94小时。最长一次，2013年1月23日因省煤器漏水，停了25.5小时。

(3)、年均转化温度、压力、转化率、尾气SO₂含量。

年均转化温度、压力如表二所示：

项目	一段		二段		三段		四段		五段	
	进口	出口	进口	出口	进口	出口	进口	出口	进口	出口
温度℃	407.4	582.9	445.2	521.8	441.2	453.7	428.5	447.8	409	408
压力 KPa	23.5	21.6	20.3	19.5	18.2	16.6	6.2	5.0	4.5	3.8

注：温度、压力测定前，因条件所限未经标准表校正，浓度、温度、转化率测定未完全同步会有误（前后同）。

①转化各段进出口温度、各段温差，变化不大，很平稳。尤其是一段进口、出口温度，常年变化在 2.5℃以内，充分显示出起燃温度低、活性优良而稳定的特性，十分难得。

②排放尾气SO₂含量，年平均 101PPM(288mg/ m³)，优于新国标（400mg/ m³）。在线连续分析，上半年多在 30~50PPM左右，在生产不正常时全年最高未超过 120PPM，地区环保部门多次抽查，确认数据在分析误差范围之内。这情况当前国内为数不多，深受地区环保部门肯定。但下半年开始，排放尾气SO₂含量增高较快。

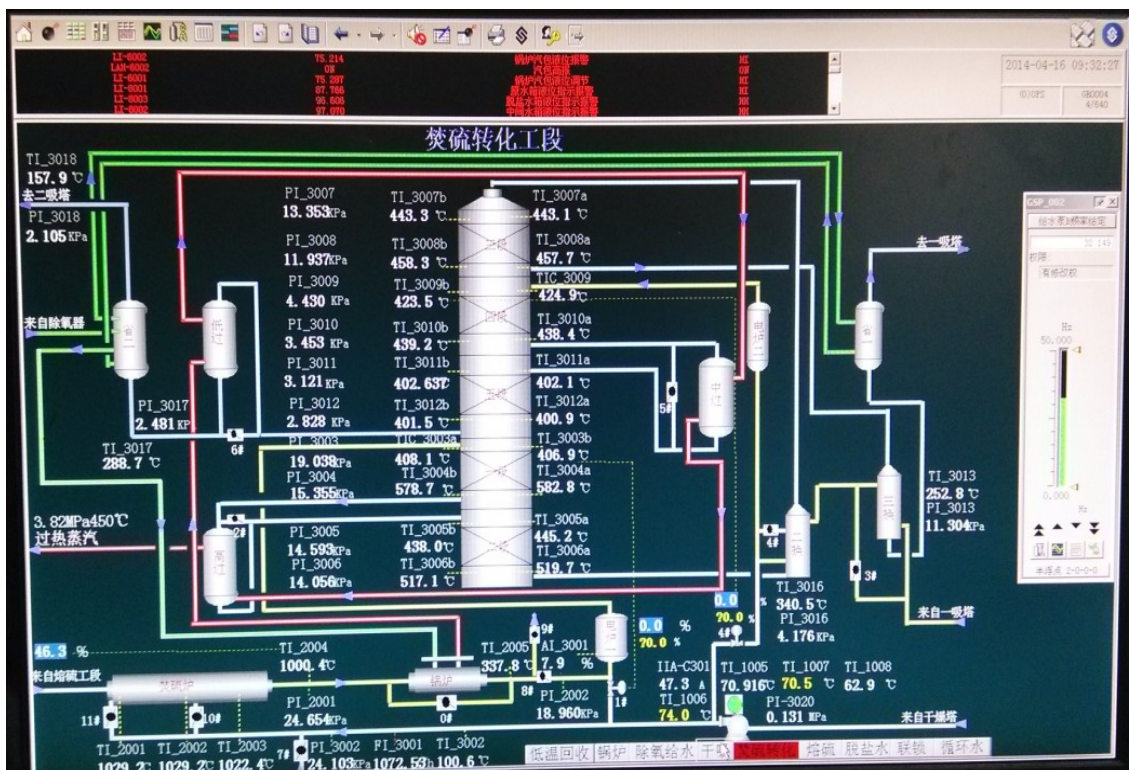
③转化进气SO₂浓度年均 9.83%，总转化率年均 99.94%，最高≥99.95%，最低未小于 99.9%。这情况用国内触媒生产硫酸的厂，近四十年来，只有开封三丰催化剂厂生产的KS-ZW新型触媒和其他型号的少量触媒才达到的高水平。使用国外触媒生产的硫酸厂，达到如此高的水平，也是极个别。

④二、三、五段触媒层阻力变化小，都在 5%以内，四段触媒层阻力上升 20%，一段触媒层阻力上升大，增加 2.7 倍，约 190mmH₂O_柱。这情况和我国大多数硫酸厂差不多，都是一段阻力升的最快、最大，其次是四段触媒层阻力升的较多。

3、当前运行情况。

由于 1[#]省煤器漏水后没有更换，目前是短路生产，加之系统负荷大，产量超 10% 在 660 吨/天左右。所以造成转化器各段温度调整不理想，在高产情况下，以排放尾气SO₂含量不超标来控制；平时在产量不高时，一切指标都很好，具体情况请见 2014 年 4 月 16 日图一和数据所示。

2014 年 4 月 16 日现场测得温度、压力数据如图一所示：



进转化SO₂浓度 9.1% 产酸量: 510t/d 总转化率 99.97% 排放尾气SO₂含量 56PPM(160mg/ m³)

三、六点看法

1、要建设硫酸优秀工程。

搞硫酸生产的人，都知道每开停车一次，对触媒活性和触媒层阻力都会发生影响。影响大小随着每次开停车的时间长短、触媒所处使用期、有所不同，即停车时间越长触媒使用处在中、后期，其影响越大。所以，我们在做硫酸装置设计时，要注意对工艺、设备、材质、配件等要进行优选，着力从“先天”开始为减少非计划停车的次数。当前重点要从科学、技术、国标、长周期经济运行等方面，解释或说服建设工程的老板能以社会责任心、“不要只图钱”、要客观、科学的投资；总包工程的老板能以社会责任和良心干好每个项目，共同建造出“硫酸优秀工程”，不要再建那些“拉稀工程”和“垃圾设备”了。实践经验长期告知，硫磺制酸应达到1~3个月计划停一次车小修，2-5年停车计划大修一次；硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸，应达到1个月计划停车小修一次，1~3年计划停车大修一次。桂南厂因各种原因一年既然停了34次车、这对触媒性能会影响很大。在这如此差的情况下，要是使用国内外其它厂的触媒、那就要一年过筛1~3次了。幸好KS-ZW新型触媒物化性能强、质量好，有影响但不大。从现在情况看，可以做到两年筛分一次触媒，既是每次报废20%，此触媒仍可使用10年左右，是属很优质的触媒品种。

2、改进熔硫系统和一吸塔分酸设备的安装、提高转化进气质量。

一段阻力长得那么大、一年后又长得那么快，另看各段温度、其它段阻力和尾气排放SO₂含量没有大的变化，故可判断是进气SO₂气体中含固体物较多所致。

(1) 增设液硫澄清设备，使液硫澄清时间延长至6天时间；

(2) 液硫过滤机使用前、要均匀铺硅藻土4~6mm厚。使用中若阻力突然下降，必需立即停车处理，否则会使一段触媒层阻力跳跃式上升。

(3) 增设二级液硫过滤机或转化一段进口前增设气体过滤器（经验是用粒状旧触媒比用4~10mm碎火砖粒好，它还有20%左右的转化率，器直径与转化器相同或大5%左右，过滤层厚600~800mm，加旁路，阻力高时可切换停下筛分）。这两个举措，在当前环保水平要求提高后，国外和我国都有一些厂先后采用了。历史上我国也有3家厂采用过气体过滤器，效果显著。开车三年一段触媒阻力一般只长1~2倍。

(4) 改进一吸塔分酸器的安装，消除带酸。或在一吸塔出口增设纤维除沫器，消除酸沫带入四段触媒层，解决四段触媒层阻力上长较快的问题。

3、生产中要摸清设备、配件损坏原因、使用寿命，在改进的基础上开展计划检修。

用计划检修来消除或减少非计划停车，争取做到每年最多停车6~12次。上世纪五、六十年代，矿制酸的上海硫酸厂、南化氮肥厂等都曾做到，现在的硫磺制酸厂也多家做到或停车次数更少。

4、操作上要不断寻找最佳控制条件。

用“最大温差法”适时调高或降低各段进口温度，以获得最高转化率。每次调整不宜超过 1~3℃，时间要在相同条件下观察 3~6 天后才可确认。温度计和压力计，至少每个月要进行一次现场校对。现在初看五段进口温度控制的偏高、三段触媒量填装的比例偏低等，总转化率还有提高的余地。这一点，在触媒使用中、后期更显重要。

5、系统大修时注意直接对触媒状况进行检查分析。

大修时，人门打开后，技术人员要第一个进入转化器，观察触媒表面情况，重点是 1、4 段；并在每段触媒层均分五个点，分别扒开约 $\phi 400 \times 300\text{mm}$ 深的洞，观察触媒情况并取样；对于 1、4 段触媒，还要在其表面各采五个样。筛分触媒时，对筛上粒状触媒和筛下粉子，都要取样。以上检查的各个环节，除用磨口玻璃瓶装的样品外、还要作出书面的情况记录，以供能科学的进行分析研究、做出正确的改进、使用和提高等。这一方面在全国多被忽视，今后应切实改进。

6、综合桂南公司，KS-ZW 新型触媒的使用和表现出的效果，证实开封三丰催化剂厂生产的 KS-ZW 新型触媒是一种高性能、耐用的优质触媒。KS-ZW 新型触媒的物化性能已全面赶上或超过了我国上世纪 70 年代前的触媒，超过了现在进口触媒，当前已处于国内外领先水平，非常可贵。充分证明了，采用“3+2”式五段转化器和国内优质触媒，完全或比较容易的能达到新国标规定的 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 指标，甩掉了长期压在我们硫酸同仁们肩上的一个沉重包袱。正如襄樊催化剂厂同志在 2011 年扬州硫酸年会上曾说的“中国人是行的”。这一民族豪气，在触媒行业上，开封三丰催化剂厂首先兑现了，相信在不久的将来我国其它触媒厂也会先后兑现或更好。

各位同仁，大家知道，由于现场条件关系，这次调研还有不到之处，请大家原谅和指教。我们还准备跟踪进行第二、第三次调研，特别是大修时。最后我们诚心邀请各位硫酸同仁有机会到桂南化工公司参观指导。我的发言完了，谢谢大家！