

炉气高净化度是实现尾气达标长周期

运行产优质硫酸的先决条件

中国硫酸工业协会行业专家组副组长

江苏庆峰工程集团国际环保公司总工程师 刘少武

一. 缘由

我硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸，历来有三种情况。一种是，有些厂在新建开车或系统大修后开车，一、两个月内尾气SO₂含量一般都优于或接近国标的要求，尾气酸雾含量一般在“中度”状态约 50mg/Nm³左右，成品酸透明度较低并时会带有颜色（黑、暗红、乳白等）、一般只能做磷肥和一些工业用酸。随着系统运行时间的延伸，转化触媒层阻力在由慢变快的增加，特别是一段触媒层阻力长的特快、由初始的 40~60mmH₂O柱、3、5 个月后就长到 500~1000mmH₂O柱，转化率和产酸量在不断下降，尾气SO₂含量在逐步增高而至大大超标，时约半年左右只好非计划的被迫停车大修筛换触媒（因种种原因考虑，有些企业就把这个起了一个新名字叫做“系统中修”），严重的厂、一年内要系统停车筛换触媒 2.3 次。第二种是，多数厂、可坚持在一年内只停车大修筛换触媒一次、即能做到行业上习称的“年度计划大修”。第三种是，有一些好的厂，多年来一直做到连续开车 3 年左右，才计划停车大修筛换触媒一次，年均尾气达标，净化工序“零排放”，产品硫酸质量好，是我们行业上实现长周期经济运行的典范。各厂在检查触媒筛下的细粉，除触媒粉外，都含有大量的Fe、Zn、Cu等金属氧化物和硫化物、及砷、氟等物质。只是占的比例不同而已。

各厂之间为什么差别如此之大呢？多年多厂实践充分告知：这里有触媒质量等因素的影响，但更主要的是各厂炉气净化度不同而决定的。下面就炉气净化度问题展开一些讨论。

二. 炉气净化发展概况

1. 炉气净化方法的演变：自 1831 年英国人 P·菲利普斯发明了硫酸接触法生产后，184 年来随着接触法技术、原料焙烧炉型和人类对环境要求的发展，炉气（含冶炼烟气统称炉气）净化方法一直围绕着提高炉气净化度在不断地改进、变化。其变化阶段大致如表一所示。

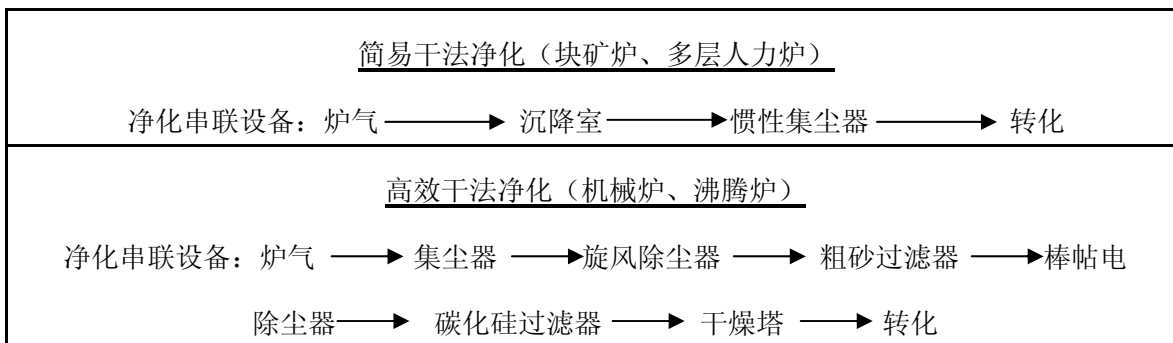
表一：炉气净化方法变化

年代	1831-1840±	1841±-1870±	1871±-1956±	1957±-1976±	1977±-1995±	1995±-2015
炉型	块矿炉	多层人力炉	机械炉	沸腾炉、机械炉	沸腾炉	沸腾炉

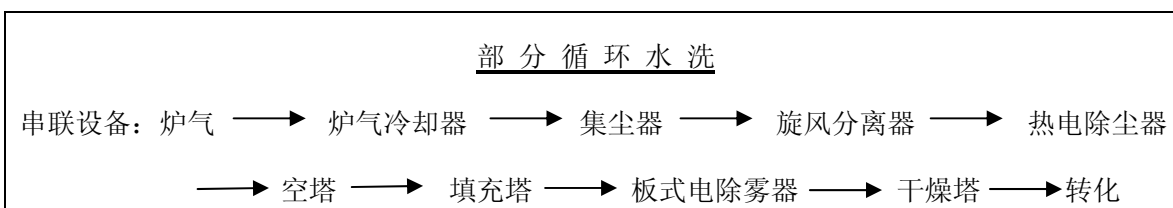
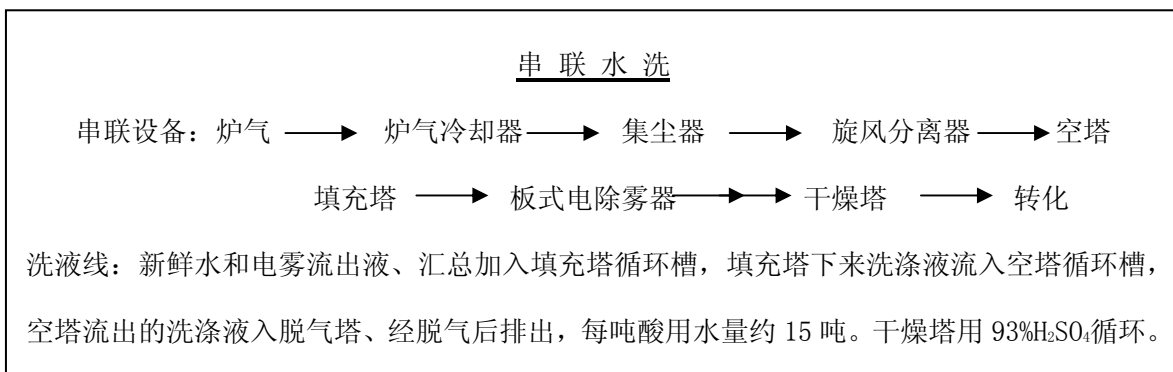
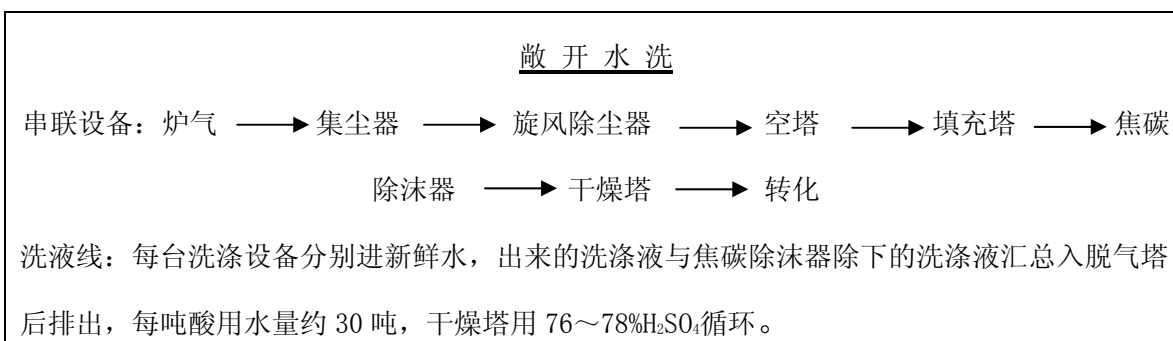
净化方法	简易干法净化	水洗湿法净化 干法净化	酸洗湿法净化 水洗湿法净化	水洗湿法净化 高效干法净化 热浓酸洗净化	半封闭水洗净化 封闭水洗净化 稀酸洗净化	“零排放”酸洗湿法净化
------	--------	----------------	------------------	----------------------------	----------------------------	-------------

注：±代表年代的大约范围，是左右的意思。

2. 炉气干法净化工艺和设备：



3. 炉气湿法净化工艺和设备：



洗液线：各洗涤设备自成循环系统，电除雾器流出液和补充新鲜水加入填充塔循环槽，再部分串入空塔循环槽，空塔流出的部分洗涤液入脱气塔、脱气后排出。洗涤用水量为每吨酸 3~5 吨。干燥塔用 93% H_2SO_4 循环。

酸 洗

串联设备：炉气 → 炉气冷却器 → 旋风除尘器 → 热电除尘器 → 空塔 → 填充
→ 管式铅电除雾器 → 焦碳除雾器 → 干燥塔 → 转化

洗液线：各洗涤塔自成循环系统、空塔 20% H_2SO_4 、填充塔 10% H_2SO_4 ，补充新水和电除雾器、焦碳除雾器流出的稀酸，加入填充塔循环槽、再串入空塔循环槽，空塔流出酸经沉淀槽后，部分入脱气塔、经处理回收利用。各塔循环槽酸都采用浸没式铅盘管冷却器，每吨酸产稀酸约 30~100kg。干燥塔用 93% H_2SO_4 循环。

热 浓 酸 洗

串联设备：炉气 → 炉气冷却器 → 集尘器 → 旋风除尘器 → 热电除尘器 → 热浓酸
塔 → 泡沫塔 → 干燥塔 → 除沫器 → 转化

洗液线：三塔均采用 92.5~93.0% H_2SO_4 ，各自成循环系统，补入的 98% H_2SO_4 先加入干燥塔循环槽，逐级向前泡沫塔、热浓酸塔串，自热酸泵出口引出一部分 93% H_2SO_4 做成品酸。酸质一般较差、有时系统还不能产出 98% H_2SO_4 ，酸冷器全用铸铁排管。

封 闭 水 洗

串联设备：炉气 → 锅炉 → 旋风除尘器 → 热电除尘器 → 文丘里 → 填充塔 →
泡沫塔 → 两级塑料电除雾器 → 干燥塔 → 转化

洗液线：各洗涤设备自成循环系统，循环水、新鲜水、电除雾器流出液合并加入泡沫塔循环槽、依次串入填充塔、文丘里循环槽，文丘里循环槽出来的洗涤液经脱气塔脱气后，入中和池、反应池、沉清池，清液经空冷、尾冷后再回至泡沫塔循环槽。中和沉渣硫酸钙、氧化铁等，不定期挖出、掺入矿渣售给水泥厂等。干燥塔用 93% H_2SO_4 循环。

“零排放”酸洗

串联设备：炉气→锅炉→旋风除尘器→高效电除尘器→文丘里洗涤器→填充塔→泡沫塔→两级亲水型塑料电除雾器→干燥塔→烛式纤维除沫器→转化

洗液线：各洗涤设备自成冷却循环系统，补充新鲜水和电除雾器流出的稀酸加入泡沫塔循环槽，多出液逐级向前串。文丘里洗涤器流出的酸汇入斜板沉降器，沉降后多出的并浓度达到控制要求的酸液、放出与沉降器下部定期排出的酸泥合并，送入板框式压滤机，滤液再经 4-10mm 小粒焦炭过滤器或膜过滤器，清沏透明的酸液加入干吸循环酸槽，滤饼加入矿渣或焙砂中。实现废酸、废渣、废水“三废”的“零排放”。产出稀酸浓度一般约 20% H_2SO_4 。干燥塔用 98% H_2SO_4 或 93% H_2SO_4 循环。系统排放尾气清爽无雾、年均酸雾含量 < 30mg/m³，SO₂ 含量年均 < 400mg/m³、系统连续运行 3-4 年大修一次。

三. 炉气净化生产控制指标

硫酸生产是集多种化工和物理工艺过程的一门严谨的长程序的综合性科学，从前节“炉气净化发展概况”知道，它的发展是很不平坦的。特别是我国在近 60 年中经历了“大跃进年代”、“文革时期”、“急功近利”等的非科学发展观的多次冲击，硫酸工业惨遭了重大破坏，教训深刻。曾经有些厂一套装置一年要停车大修筛触媒 3、5 次，尾气烟囱白烟滚滚，黑酸、黑水、黑渣任意排放，工厂周边寸草不生，生产区进不了人，工人要戴着防毒面具上班等等。近十多年来大有改观，但至今仍有个别厂一年还要停车筛触媒 2、3 次，还在偷着排放污酸，污水；全国多数厂还没有全面达到新国标等。

我们当代硫酸工作者和先辈们，在过去历史中，为延长系统连续运转时间、提高技术经济效益，为减轻触媒层堵塞和中毒、提高 SO₂ 转化率，为产品硫酸质量达到优质、扩大用途起到“工业之母”的作用，为生产中排出尾气的 SO₂ 优于国标并清爽无雾、实现“零排放”等，现在正为全面达到 2000 年国家颁发的新国标，前赴后继的奋斗着。我国许多厂、从生产实践的教训中，苦苦探求，逐步摸索出并建立健全起炉气净化工序、当前必需严格控制的五大操作指标和控制范围。实践充分证明只要达到和控制好了这些指标就可实现上述的目标，故这已成为宝贵的生产过程中的“控制标准”。其炉气净化度的具体控制指标如表二所示。

四. 炉气净化工序当前宜采用的工艺设备配置

我国净化工序的工艺配置，现在有 30 种左右，使用的设备有 20 多种类型，效果差别较大，总的看还比较薄弱、并存在着明显的重大误区（如；把动力波当成低阻力、高效设备，没有泡沫

表二：炉气净化工序控制指标

项	单位	指标范围	测控部位
水分	g/Nm ³	0.05~0.08	转化风机出口管道（或焚硫炉入口空气管道）
酸雾	g/Nm ³	<0.005	转化风机出口管道
尘	g/Nm ³	≤0.5	热电除尘器出口管道
	g/Nm ³	<0.002 或痕迹	一级电除雾器入口管道
氟	g/Nm ³	<0.0001	转化风机出口管道
砷	g/Nm ³	<0.0003	转化风机出口管道

层的也叫动力波；手糊玻璃钢电除雾器说比亲水型塑料电除雾器好，实际效能低下并寿命只有8年左右，而塑料电除雾器实际可用30~40年；板式酸冷器代替间冷器，是同样解决了冷却问题、但实际却较大的降低了系统的除尘和除雾能力；塔槽一体化，在槽体部分也不加处理，不长时间就泄漏严重，说是“创新”；泡沫塔改用填充塔，把高效能塔变成了低效能塔，说是好管理；文丘里下部惯性分离器取消，把高效的文丘里变成了文氏管；不少厂除尘、除雾设备效能低而少，一级电除雾器的主要作用实际变成了湿式电除尘器、电雾一旦跳闸干燥塔酸就变颜色、等等），故当前急需强化。根据多家实践证明，当今宜采用以下五种工艺设备配置，可满足达新国际要求、生产运行周期一般在3年或3年以上、产品硫酸一般是优等品或特等品。若干吸工序的管线阀门采用不锈钢、酸桶内衬瓷砖、加水采用脱盐水或蒸汽冷凝水，可直接生产医药、食品等高级专用硫酸。

1.“立喷—填—泡—电—电”流程。即采用立喷洗涤器和填充冷却塔，除尘效率达96%左右，炉气中含尘约在0.02g/Nm³左右，进入电除雾器偏高，影响一级电除雾器的除雾作用。故在填充塔后配一台高效洗尘设备泡沫塔（塔上第一、二块板，要有150~250mm高的泡沫层），这样一级电除雾器流出的稀酸较清，电除雾器只需一个月(或更长时间)自动冲洗一次即可，酸雾指标≤0.005g/Nm³。冷却设备采用板式合金稀酸冷却器，尽可能布置在泡沫塔和填充塔的循环系统中，立喷洗涤器采用绝热蒸发。加水和电除雾器流入的稀酸，进入泡沫塔循环槽，再逐级串入立喷循环槽，经斜板沉降器后将余量酸和酸泥引出（酸浓一般为3~20%），经框板压滤和小块焦炭过滤后稀酸加以回收利用，滤饼（酸泥）掺入焙砂中（矿渣）售出、净化工序实现“零排放”（后面四种工艺设备配置的流程、实际运行证明也均达到“零排放”的水平）。若稀酸中含有砷、氟和重金属等，需另行处置，一般难以做到“零排放”。其流程示意图如图1所示。系统连续运行周期，一般达三年大修筛触媒一次。

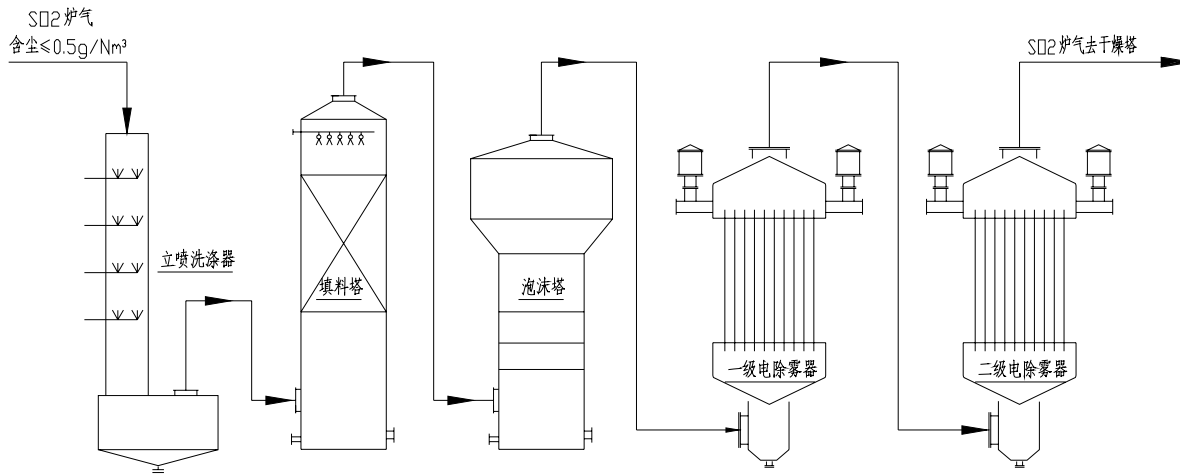


图 1 “立喷—填—泡—电—电”炉气净化气体流程示意图

2. “空—填—间—电—电”流程。此流程配置、投资费用较高。实践证明，炉气净化质量很高，硫酸装置一般可连续运行三年才需大修一次，长者达四年。其流程配置如图 2 所示。

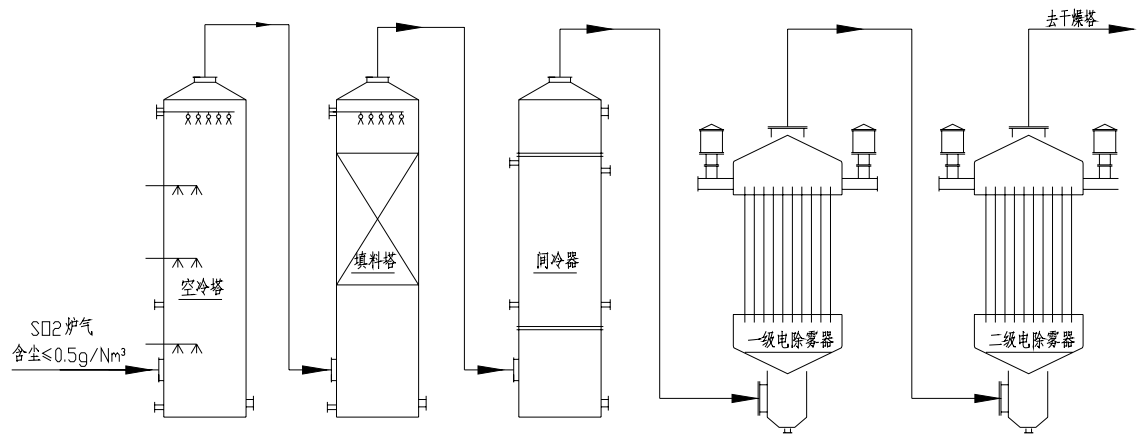


图 2 “空—填—间—电—电”炉气净化气体流程示意图

3. “文—泡—间—电—电”流程。此流程配置投资费用较低，多用于年产能力 12 万吨或以下的系统，炉气净化质量比图 2 流程高，大修间隔期一般为 3~4 年左右。其流程配置如图 3 所示。

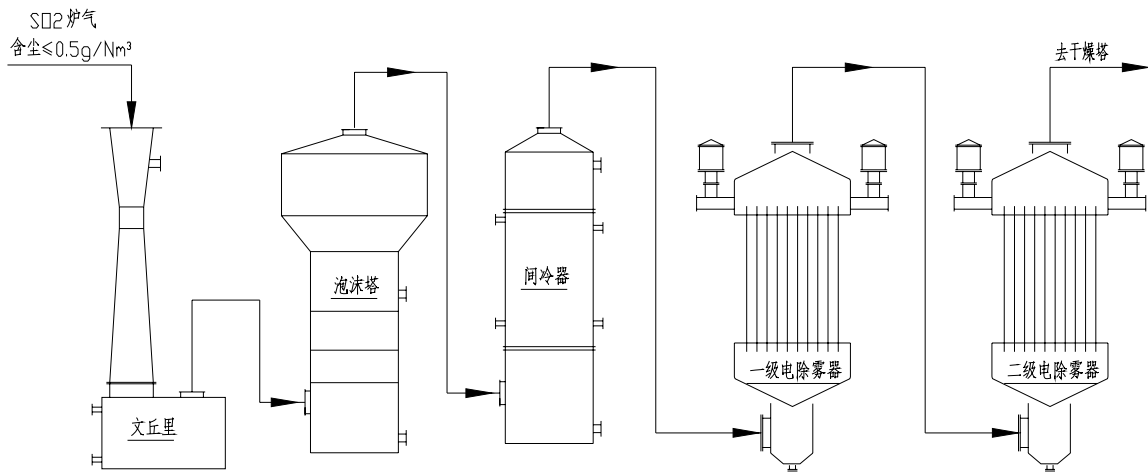


图 3 “文一泡一间一电一电” 炉气净化气体流程示意图

4. “动一填一动一电一电” 流程。此流程配置投资费用较高，生产运行阻力较大（约是其它流程的一倍多），效率不高、但适用于气量波动特大的（0.5—1.0 倍）铜烟气等的净化、反之不宜采用。其流程配置如图 4 所示。

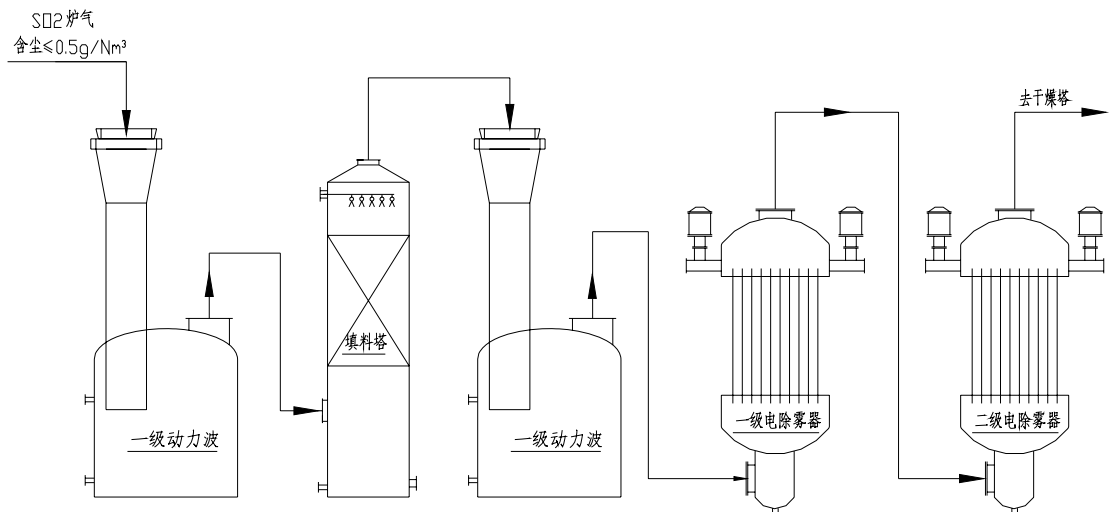


图 4 “动一填一动一电一电” 炉气净化气体流程示意图

5. “文一泡一间一间一电” 流程。此流程配置，与以上四种流程相比，其投资费用最小，采用的都是高效设备，两级间冷器除降温外还有 60%左右的除尘、除雾作用，酸雾指标在 $0.004\sim 0.006\text{g}/\text{Nm}^3$ 之间，尾气无雾，硫酸装置大修间隔期 3 年以上，其流程配置如图 5 所示。

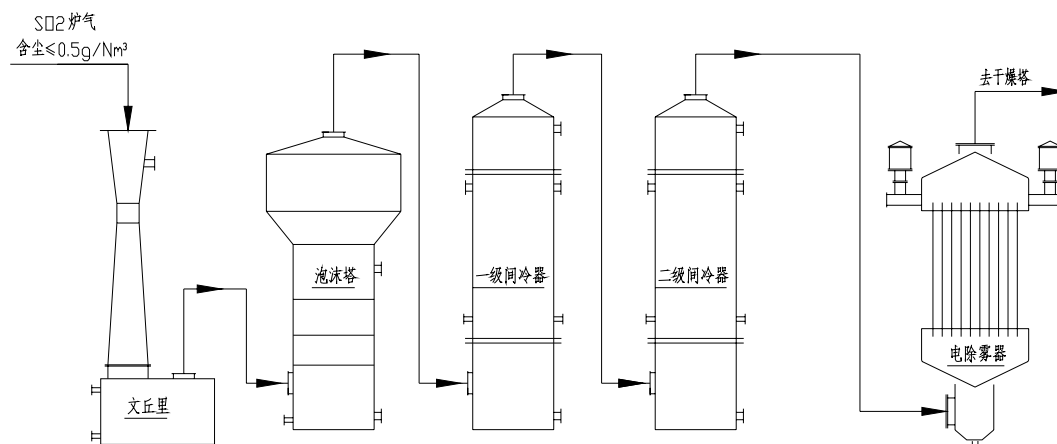


图5 “文—泡—间—间—电” 炉气净化气体流程示意图

各位同志：以上一些看法，是抛砖引玉，定有不当之处，请各位同志批评指正，我的发言完了，谢谢大家！

[参考文献]

- [1] 刘少武，齐焉，赵树起，丁汝斌等编著《硫酸生产技术》P1~4. 东南大学出版社, 1993年
- [2] 庆华等编著《硫酸工业节能测算与技术改造》P241~243. 化学工业出版社, 2013年