

分类号.....

密级.....

UDC

编号.....

中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目	改善冶炼烟气制酸废气排放的 研究
学科、专业	化学工程
研究生姓名	曾培辉
导师姓名及专 业技术职称	黄可龙 教授 余国珍 高工

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在在论文中作了明确的说明。

作者签名： 曾培辉 日期： 2005 年 9 月 日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名：曾培辉 导师签名： 日期： 2005 年 9 月

摘要

本文对硫酸生产技术的发展进行了综述,介绍了烟气脱硫技术,同时,从热力学、动力学的角度阐述了烟气制酸基本原理,较详细地分析了其影响因素,提出了如何改善其效率的具体措施;并针对韶关冶炼厂硫酸生产现状与面临的问题,提出了为改善制酸废气排放、节能降耗并提高硫酸系统产能,除确保尾气处理系统高效运转外,还需在以下几个方面对硫酸系统工艺、设备等进行挖潜和更新改造:

(1)提高电收尘、净化系统的除尘、净化效率;

(2)转化、干吸改造,改善干吸效果,提高 SO_2 转化率和生产能力。

考虑到净化设备能力不足、转化设备陈旧以及铅锌烧结工艺特点,在尽可能利用原有设备装置以节省投资的前提下,对韶冶制酸系统进行如下技改:

(1)净化:电收尘全改用宽极距“C”形板,采用高压恒流源送电;在空塔和洗涤塔间增加一级动力波洗涤器,洗涤塔和一、二段电除雾器进行二合一改造,原一、二段石墨间冷器均改为铅间冷器,空塔系统设备保留,不作改动。

(2)转化:进行二转二吸改造,采用“3+1”二次转化流程,换热流程为IV I—III II,干吸工序采用高温吸收工艺。

改造后,通过工艺参数的优化,制酸系统适应工艺波动能力及自热平衡能力较强,总转化率超过 99.50%,120m 烟囱排放 SO_2 和酸雾达标率提高,排放总量大幅下降,其它指标均有不同程度的改善。同时,通过攻关,实现了烧结与硫酸同步开机生产,进一步改善了低空污染和操作环境。

关键词: 烧结烟气, 净化, 硫酸, 两转两吸

ABSTRACT

The development of the production technique of sulphuric acid is reviewed and desulfurization of the fume is introduced in this paper. In the mean time, the fundamental principle of acid making is elaborated on, its influencing factors are analyzed in detail and specific measures on how to improve its efficiency are put forward from the aspect of thermodynamics and dynamics.

In view of the acid production status and the problems be faced with in Shaoguan Smelter, besides insuring the high-efficiency operation of tail gas treatment system and tapping the latent power, renovations and reformations should also be made toward the technology and equipments of the acid making system from the following aspects to improve the exhaust emission, save energy, reduce the consumption and improve productive capacity.

(1) Improving the efficiency of electric precipitation and dust removal and purification of purification system.

(2) Modifying the conversion, drying and absorption system and improving the effect of drying and absorption, the conversion rate of sulphur dioxide and production capacity.

Considering the scarce capacity of purification equipments, the overage conversion equipments and technological characteristic of zinc and lead sintering process, we made the following modifications toward the acid making system in Shaoguan Smelter premised that the existing equipments could be utilized to reduce investment outlay.

(1) Purification system: C-shaped plates with wide polar distance and constant current source with high voltage were adopted in electric precipitation. A stage of dynamic wave scrubber was added between the empty tower and washing tower. The washing tower was merged with the first and second stage of electrostatic demisters and the existing first and second stage graphite intermediate coolers were replaced by lead ones. The empty tower was reserved without any modification.

(2) The conversion system: The double-conversion and double-absorption technology was adopted.

After the modification, the acid making system has large adaptive capacity of technological fluctuation and self-heating balanced capacity with over 99.50 percent of overall conversion rate. The rate of the reach of the set standard of sulphur dioxide discharge of 120m chimney and acid mist was improved. The total amount of the discharge

was decreased considerably and the other indexes were improved to a greater or less extent. At the same time, after settling the technical problem, synchronization of starting up the sintering and the acid making process was realized, which improved the pollution at low-level atmosphere and the operation environment further.

Key words sintering fume, purification, sulphuric acid., double-conversion and double-absorption technology

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
第一章 文献综述	1
1.1 硫酸生产概述	1
1.1.1 硫酸生产概况	1
1.1.2 硫酸生产技术发展概况	2
1.2 烟气脱硫概述	6
1.2.1 我国主要的 SO ₂ 污染源	6
1.2.2 SO ₂ 的治理	7
1.2.3 制酸废气排放标准	8
1.3 韶冶冶炼厂硫酸生产的现状和面临的任务	9
1.3.1 韶冶制酸工艺的特点	9
1.3.2 韶冶硫酸生产的现状及问题	9
1.4 本研究的提出及研究内容	10
第二章 制酸系统工艺改造	12
2.1 韶冶制酸烟气来源以及基本特点	12
2.1.1 韶冶 ISP 烧结工艺	12
2.1.2 冶炼 SO ₂ 烟气的基本特点	12
2.2 韶冶现有制酸流程及存在的问题	14
2.2.1 韶冶现有制酸流程及设备	14
2.2.2 韶冶现有制酸系统存在的问题	14
2.3 改造的基本原则及思路	16
2.3.1 改造的基本原则	16
2.3.2 改造的基本思路	16
2.4 改造方案	16
2.4.1 净化工序	17
2.4.2 干吸工序	21
2.4.3 转化工序	25
2.4.4 尾吸工序	40
2.5 制酸系统工艺改造	42
2.5.1 电收尘器改造	42
2.5.2 净化工序改造	43

2.5.3	干吸工序改造	44
2.5.4	二转二吸改造	45
第三章	改造后所采用的工艺措施及效果	48
3.1	一硫酸系统两转两吸改造后工艺测试及工艺条件优化	48
3.1.1	方案拟订	48
3.1.2	工艺测试与优化	49
3.1.3	工艺优化效果	52
3.1.4	系统改造后运行情况	53
3.2	一系统改造后尚存在的问题及改进办法	55
3.2.1	电收尘器生产能力偏小	55
3.2.2	原干吸塔腐蚀严重，生产能力偏小	55
3.2.3	转化系统存在的问题及改进	55
3.3	烧结系统与硫酸系统同步开机	56
3.3.1	同步开机的目的和意义	56
3.3.2	实现同步开机的关键因素	56
3.3.3	实现同步开机的具体实施过程	57
3.3.4	实现同步开机的效果及注意的事项	58
第四章	结 论	59
	参 考 文 献	61
	致 谢	65
	攻读硕士期间发表的论文及科研成果	66

第一章 文献综述

1.1 硫酸生产概述

1.1.1 硫酸生产概况

世界上最早的硫酸,产生于15世纪后半叶,当时的原料为绿矾石 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$,通过对其加热分解和吸收制出硫酸^[1]。到1740年前后,英国人丁·沃德在玻璃器皿中燃烧硫磺和硝石混合物,并将产生的含二氧化硫、氮氧化物及氧气的混合气体与水反应制成了硫酸,并成为后来的亚硝基法制酸的先导。后来,亚硝基法制酸发展至铅室法工艺和塔式法工艺,到目前为止,世界上仍保留亚硝基法的硫酸厂已为数甚少。现代硫酸的生产主要采用接触法制取,接触法诞生于1831年,英国人P·菲利普斯首先发明了二氧化硫在空气中通过接触铂粉或铂丝并在炽热条件下制取二氧化硫的方法;直到1913年,前西德BASTAG公司发明了钒触媒,因钒触媒不仅活性好,而且不易中毒,特别是价格较低,在工业上迅速得到推广应用,很快取代了铂及其它类型的催化剂,从而大大加快了硫酸工业的发展速度。在上世纪六十年代以前,接触法制酸流程均为一转一吸,六十年代初期,出现了两转两吸工艺^[2],后来,又陆续开发应用非稳态^[3]低二氧化硫浓度烟气制酸工艺、湿接触法(WSA)^[4]制酸工艺、加压法流程^[5]和沸腾转化流程^[6]制酸工艺,富氧空气、氧气焙烧硫铁矿或硫化矿,纤维活性炭催化剂合成硫酸^[7]等新技术。新技术可处理二氧化硫浓度范围为0.01%~17%的气体,二氧化硫转化率均可达到99%以上;同时硫酸产量大幅增长^[8],据统计,1950年,全世界硫酸产量仅为 $2.784 \times 10^7 \text{t}$,2003年,全世界硫酸产量^[9]则高达 $1.6266 \times 10^8 \text{t}$ 。

我国早期的硫酸生产技术,主要从国外引入,主要厂家有天津机械局、江苏药水厂等,我国目前接触法制酸主要有硫铁矿制酸、硫磺制酸、冶炼烟气制酸和硫酸盐制酸。1950年,中国的硫酸产量为 $7 \times 10^5 \text{t}$,2003年为 $3.371 \times 10^7 \text{t}$ ^[10]。其中,冶炼烟气制酸产量一直呈上升趋势,2003年,我国冶炼烟气制酸比例^[10]约为22.3%,据估计,到2010年,其比例会提高至30%以上。

表 1-1 1995~2003 年我国的硫酸产量 10^7t

年	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
产量 10^7t	1.777	1.856	1.991	2.052	2.165	2.455	2.786	3.052	3.371

1.1.2 硫酸生产技术发展概况

随着科学技术的进步,硫酸工业的生产技术得到不断发展,主要表现在工艺技术改进、设备生产强度提高、设备结构和材质改进、节能与余热利用、新型催化剂的应用、设备大型化、生产的计算机管理和加强污染控制、保护环境等方面。

(1) 工艺技术改进

在上世纪六十年代以前,接触法制酸流程均为一转一吸,六十年代初期,出现了两转两吸工艺,后来,又陆续开发应用非稳态低二氧化硫浓度烟气制酸工艺、湿接触法(WSA)制酸工艺、加压法流程和沸腾转化流程制酸工艺、富氧空气、氧气焙烧硫铁矿或硫化矿,纤维活性炭催化剂合成硫酸^[11]以及 Regesox 工艺^[12] (一转一吸+非稳态低二氧化硫浓度烟气制酸)、SAPNE 工艺(接触法+塔式法)^[13]、Poseidon 工艺^[12] (部分制酸废气返回系统稀释二氧化硫烟气)、三转三吸^[14]等新技术。

(2) 设备生产强度提高

提高工艺设备的生产强度,可使设备尺寸减小,降低建设投资,也尽可能减小设备和系统的压力降,避免能量消耗的过分增加。如提高进转化器气体的二氧化硫浓度,可以使干吸、转化工序处理的气体数量减少,相应地减小设备尺寸和换热面积,降低动力消耗;对于两转两吸流程,进转化器气体中氧含量和二氧化硫含量的比例^[15],有的已由过去的至少 1.0 降低到 0.75,为了补偿因此而产生的对转化率的影响,将四段式转化器改为五段式,所增加的费用要少于设备节省的费用;采用大开孔率填料支承结构,提高淋洒密度,改进分酸设备,采用新型填料和高效捕集雾沫的设备等,在基本不增加系统压力降的情况下大大提高干吸塔的生产强度,空塔气速可提高到每秒 2m 以上^[16];采用新型装有带孔的环盘折流板的气体换热器^[17],使换热面积减小一半以上;转化器在使用环状催化剂^[18]的条件下,气体流速显著提高,从而使转化器的尺寸减小;在用硫铁矿或冶金烟气为原料的硫酸生产中,电除雾器是气体净化工序的重要设备,目前国外管式电除雾器^[19]的操作气速一般在每秒 2m 以上,比国内通常的设计标准高一倍多;孟山都环境化学公司将杜邦公司专利技术“动力波洗涤器”^[20]用于硫酸装置的净化工序,代替传统的洗涤塔等气体净化设备,净化效率较高,已广泛应用于硫酸生产。

(3) 设备结构和材质改进

随着生产技术的进步和自动化水平的提高,劳动生产率不断上升。这就要求生产设备牢固可靠,能够保证长周期连续运转,不必进行经常的维修。对于有色金属冶炼烟气制酸装置,更要求能够可靠运转,避免由于硫酸装置发生故障而影响金属的生产。为了适应这一要求,开发了许多新材料和进行了设备结构的改进。在 SO₂转化工序,普遍采用高温扩散渗铝技术^[21]来保护碳钢设备不受高温 SO₂气体的腐蚀,与普通渗铝工艺不同,高温渗铝技术的铝渗透层较厚,可以得到实用的渗铝层。

Chemetics 公司于 80 年代初首先在硫酸工业采用不锈钢转化器^[22]，不锈钢在使用温度下的机械强度高，器壁的厚度比碳钢小，增加的费用不多。全不锈钢转化器的应用，改变了碳钢转化器的易损坏状况，提高了长期稳定操作的可靠性，目前已被各国工程公司广泛采用，国内铜陵金隆公司、贵溪冶炼厂等厂也先后引进了这种转化器；目前对于操作温度高的换热器，都首选 304 型不锈钢。对于可能有硫酸冷凝的部位，则选用 316 型不锈钢，由于耐腐蚀，不会生成酸垢，设计不锈钢换热器所需要的腐蚀裕度小，可以减轻换热器的重量，孟山都环境化学公司最近开发了 MONPLEXTM 气体换热器^[23]，这是一种模块式可组装的板式换热器，根据需要可以按照不同数量串联或并联组合；塔是干吸工序的主要设备，近年来在分酸装置^[24]、新型高效填料^[25]，以及填料的摆放等方面进行了许多改进，据介绍，经过改进的波纹填料、HPTM 鞍形填料（见图 1-1，1-2）可以使塔的生产能力提高 25%~30%，或者使填料层的压力降减少一半。改进填料摆放的安排和改进分酸器，使传质效率提高，气体夹带的雾沫减少。旧式干吸塔^[26]的典型结构如图 1-3 所示。这种塔的主要缺点是气体和酸的分布不均匀，气体夹带的雾沫数量多，铸铁分酸器容易腐蚀，压力降高，干燥和吸收效率不高，条梁容易断裂，而且平底容易出现硫酸铁，破坏塔底衬砖的现象。针对这些缺点，进行了一系列改进（见图 1-4）。

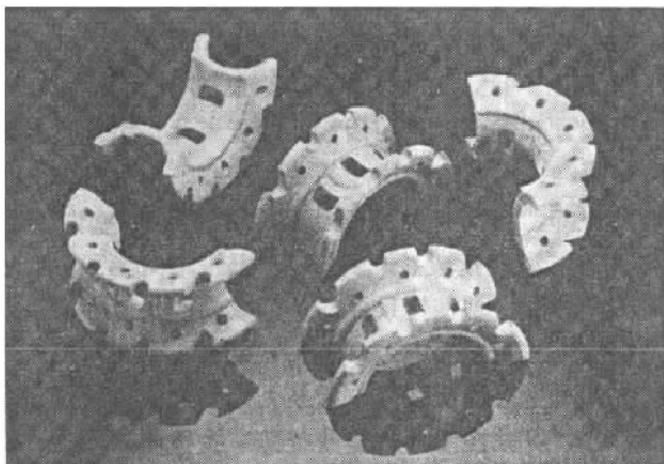
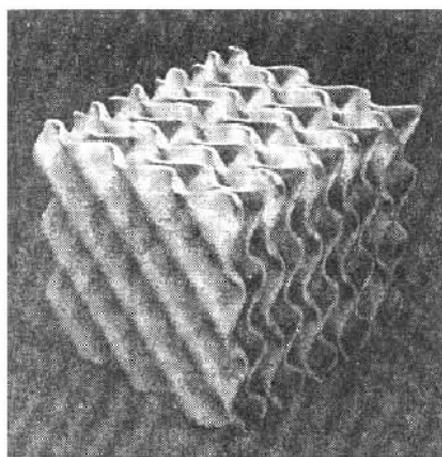
图1-1 HPTM鞍形填料

图1-2 波纹填料

近期研制并应用于生产上的优质合金和非金属材料已多达几十种^[23 24]，如 ZeCor 耐腐蚀合金、SX 合金、Lewmet 合金、RS-2 合金、Hastelloy 合金、含硅不锈钢、玻璃钢、聚四氟等材料，大大延长了设备使用期；新设备^[27~31]主要有动力波洗涤器、阳极保护管壳酸冷却器、纤维除雾器、SX 槽式分酸器、路易斯泵、板式酸冷却器、转化器、换热器、干吸塔、SO₂ 鼓风机等，对硫酸生产发展起到了显著作用。

(4) 节能与余热利用

硫酸生产过程，产生的可供回收利用的有高温位、中温位与低温位热能（按行业习惯分类）。以硫磺及硫铁矿为原料的制酸，以及部分冶炼烟气制酸的二氧化硫制

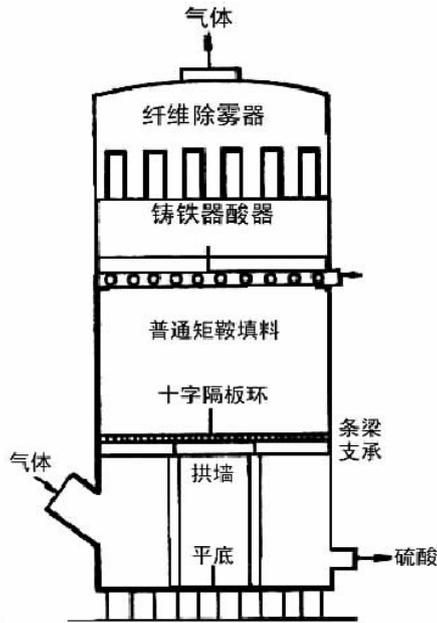


图1-3典型的旧式干吸塔结构图

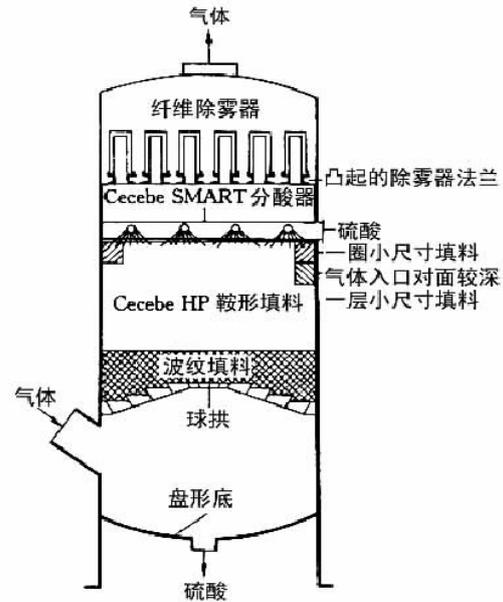


图1-4 改进后的干吸塔结构图

取工序，均产生高温位余热。高温位回收较简单，随着两次转化工艺的兴起，转化中温余热已转移到酸吸收系统的低温位余热中，如美国开发的 HRS 热量回收系统^[32]和 Monarch 热量回收系统^[33]，该技术包括高温吸收三氧化硫，通过锅炉将循环酸中的余热转变成低压蒸汽，发气量可达 $0.5\text{t/t}_{\text{酸}}$ 。我国低温热能回收利用方面^[34]也取得一定成效，将回收的热能用来加热锅炉给水或作为生活取暖等。

在合理利用工艺过程反应热的同时，还需注意提高热效率和降低生产过程的能量消耗。为了提高热的利用效率，近来废热锅炉压力已从 4MPa 提高到 6MPa ，对于传统的硫磺制酸装置，把鼓风机放在干燥塔后面，可提高进焚硫炉空气的温度，增加回收的蒸汽数量。在不采用热回收系统的情况下，适当提高出中间吸收塔的气体温度，可以减少酸冷却系统中的热量损失，增加热能的回收数量。适当提高气体中 SO_2 浓度，可以减少气体中惰性气体的数量，从而降低惰性气体带走的热量损失；由于气体总量的减少，还可以降低能量的消耗。使用环状催化剂、大开孔率塔填料支承结构、大尺寸填料和高效低压降换热器等降低系统阻力的措施，都可以减少生产的动力消耗。对于气体数量经常发生变化的系统，特别是某些冶炼烟气制酸装置，宜采用供电调频电机或液力耦合器驱动鼓风机，以减少动力的消耗。另外，一些国家正着手向能源工厂转型^[35]，即利用 S 的燃烧热生产蒸汽或发电，而 SO_2 则返回空油田与其中的 H_2S 生成 S 和 H_2O 。

(5) 新型催化剂的应用

随着环境保护的要求日益提高，硫酸装置的尾气排放数量是当今世界各国都很重视的问题，也是硫酸装置技术水平的一项重要标志。越来越多的工厂要求总转化率高于 99.9% ，尾气 SO_2 浓度低于 100ml/m^3 ，新型催化剂（环状催化剂和含出铍的

钒催化剂)的研制和开发是解决这一问题的关键。应用环状催化剂,转化器压力降大幅度降低,使硫酸生产装置有可能在不更换鼓风机的条件下提高全系统的生产能力。丹麦托普索公司于1980、1996年开发出含铈的钒催化剂VK58型和VK69型^[36],具有起燃温度低、活性高的特点,与传统的钒催化剂比较,它的起燃温度低20~40℃,适合用于处理低浓度二氧化硫气体或用富氧空气产生的高浓度SO₂气体,能有效地提高总转化率,对于两转两吸流程,总转化率可达到99.9%以上,即使SO₂气体浓度较高,尾气中SO₂含量仍可不高于100ml/m³。如果维持现有二氧化硫排放浓度不变,则装置生产能力可以提高15~20%。目前,正开发一种铁基催化剂^[37],能适应更高的SO₂浓度,更适合富氧空气产生的高浓度SO₂气体。

(6) 设备大型化

随着结构材料的改进和单体设备生产强度的提高,硫酸装置不断向单系列大型化发展^[31]。目前用硫磺为原料的硫酸装置单系列生产能力可达4400t/d,用有色金属冶炼烟气为原料的可达3500t/d;为了适应生产装置大型化的需要,研制出大型SO₂鼓风机。如加拿大Noranda铜冶炼厂的硫酸装置日产硫酸2500t,使用单台二氧化硫鼓风机。鼓风机带有液压变速耦合器,转速可在700~3430r/min之间任意调节,最大风量为20000m³(标)/h,升压47kPa,电动机功率为9000kw。路易斯泵公司生产的大型浓硫酸泵,流量达2000m³/h以上,可满足大型干燥塔和吸收塔循环酸系统的需要。国际镍业公司^[38](INCO LTD)的加拿大Copper工厂第一期工程是1991年投产的,最终规模为日产硫酸2900t。该厂采用国际镍业公司纯氧闪速炉炼铜烟气为原料。烟气SO₂浓度为65%,进干燥塔以前稀释到12%。硫酸装置处理气量23000m³(标)/h该装置采用两转两吸流程,尾气中SO₂含量不超过500ml/m³,通过110m高的烟囱排放。

(7) 生产的计算机管理^[39]

计算机技术的飞速发展促进了硫酸工业的计算机管理。许多硫酸厂实现了计算机的集散控制(DCS)和计算机管理。巨大仪表盘整齐排列着显示仪表的场面已被一台带有彩色显示器和打印机的计算机所取代。采用生产过程的计算机管理,可以保证系统的安全生产、稳定操作,在最优化的工艺条件下高效率运行。从而达到长周期运转,充分发挥设备生产能力,减少环境污染,节约原料和能量的消耗。

(8) 加强污染防治,保护环境

各国对环境污染的控制日益严格,加强污染控制已成为硫酸工业的重要课题。这不仅要求硫酸生产本身不污染环境,而且要求硫酸工业能够接纳其他工业部门的排放物,消除它们对环境的污染。在硫酸工业中,目前除了广泛采用两转两吸流程、减少SO₂的排放数量以外,在最终吸收塔普遍装设了纤维除雾器^[40],以防止排放酸雾对环境造成污染。用有色金属冶炼烟气生产硫酸的装置,在气体净化工序产

生的废酸中含有许多有害杂质。过去多采取中和处理后排放，或注入水域，对水体造成污染。目前已经开发了一种工艺^[41]，将净化工序的废酸制成干净的硫酸和少量干燥的金属硫酸盐。随着对大气污染控制的要求越来越严格，烟气脱硫日益引起重视，除了在工业上已经应用的多种烟气脱硫方法以外，许多新的方法不断出现。

据预测，21世纪中国硫酸工业的技术发展趋势^[41]将是：装置规模大型化、环保意识进一步增强、原料结构合理重组、技术装备水平全方位提升以及向能源工厂转型。

1.2 烟气脱硫概述

国家环保局对全国污染物排放统计数据^[42-44]表明，1997年全国SO₂排放总量2346万吨，超过欧洲和美国，居世界首位，2002年全国SO₂排放总量为1926.6万吨，该排放量几乎是全国烟尘和工业粉尘排放量的总和。其中工业SO₂排放量为1562万吨，占SO₂排放量的81.1%，生活排放364.6万吨占18.9%。SO₂既是污染环境的罪魁祸首，又是宝贵的硫资源。我国是一个缺硫的国家，因为硫资源不足，影响了磷肥的生产，致使化肥氮磷的比例严重失调，影响农业的增产。如果我国在治理SO₂污染的同时能回收一部分硫资源，则可在很大程度上缓解我国目前硫资源紧张的局面，可谓一举两得。因此，如何控制和治理SO₂污染，是我国当前和今后一段时间内亟待解决的主要大气环境问题。

1.2.1 我国主要的SO₂污染源

(1) 硫酸厂尾气中排放的SO₂

这部分SO₂主要是因为硫酸厂转化率不高并且尾气处理不力，或跑冒滴漏严重所造成的。

(2) 有色金属冶炼过程排放的SO₂

有色金属，如铜、铅、锌、钴、镍、金、银等，都是硫化矿，在冶炼过程中产生大量的SO₂烟气，因烟气SO₂浓度较低，不能直接用于制造硫酸而外排，形成SO₂污染。2002年，我国有色冶炼行业副产二氧化硫总量^[45]约6200kt，其中用于制酸的约4770kt，未经治理而直接排入大气的约1200kt，这不仅浪费了大量的硫资源，而且对环境造成严重污染。

(3) 燃煤烟气中的SO₂

我国是以煤炭为主要能源的国家^[46]，煤炭产量居世界第一位，而且我国煤炭多为高硫煤[w(S)>2%]，其贮量约占煤炭总贮量的20%~25%。在全国煤炭的消费中，占总量约84%的煤炭被直接燃用，燃烧过程中排出大量的SO₂，给许多地区和

城市造成严重的大气污染。

1.2.2 SO₂ 的治理

(1) 硫酸厂尾气 SO₂ 的治理

从 50 年代至 60 年代,我国重点解决硫酸厂尾气 SO₂ 污染问题^[47]。1956 年我国建立第一套氨法回收硫酸厂尾气中 SO₂ 的工业规模装置。该法取得成功后,即在全国推广应用,使硫酸厂尾气排放的 SO₂ 基本达到环保要求。1965 年又从改革硫酸生产工艺技术着手,开发设计成功硫酸两转两吸新工艺,从而使 SO₂ 转化率由原来的 96%~97% 提高到 99.5% 以上,这样硫酸厂排放的 SO₂ 基本上可以达到环境保护要求。在个别对环境要求较高的地区,硫酸厂采用两转两吸工艺后,再在尾部加氨法脱硫装置,这样排放出来的 SO₂ 量就更少了。至于硫酸生产中的跑冒滴漏,通过加强生产管理可以解决。

(2) 冶炼烟气 SO₂ 的治理

从 60 年代直到现在,重点解决有色金属冶炼过程排放的 SO₂^[48]。建国初期到 60 年代后期,我国的有色金属冶炼厂冶炼烟气基本全部放空,造成大气污染极其严重。此后,开发研究铜冶炼烟气制酸,并相继于 1969 年在沈阳冶炼厂和 1970 年在大冶冶炼厂建成大型炼铜烟气制酸装置。此后大冶冶炼厂又于 1977 年建成第二系统硫酸装置,使该厂炼铜转炉烟气得以全部回收,只剩下反射炉烟气 φ (SO₂) 只有 1% 左右,仍放空。随着冶炼技术的发展,引进了国外先进技术和装备,到 1998 年为止,大部分有色金属冶炼厂已全部回收 SO₂ 制硫酸,有色金属冶炼烟气生产的硫酸达到了 4.50Mt/a。随着非稳态转化制酸工艺和湿接触法 (WSA) 制酸工艺的应用^[43],低至 φ (SO₂) 2% 左右的烟气均可用于生产硫酸;至此,从技术角度看,所有有色金属冶炼过程中排放的 SO₂,都有可能全部回收制造硫酸。

(3) 燃煤烟气 SO₂ 的治理

从 70 年代开始直到现在,重点解决燃煤窑炉排放的 SO₂ 烟气问题^[49,50]。这部分 SO₂ 数量大、范围广而且浓度很低,治理难度极大。特别是大型火力发电厂(指 20 万 kW 以上机组),每天都要燃煤数百吨直至上千吨,如在西南高硫煤地区,每个电厂每天所排放的 SO₂ 即达数十吨,环境污染非常严重。世界各国对烟气脱硫事业都很重视,开发成功数十种行之有效的烟气脱硫技术^[51-55]如洗煤脱硫技术、旋转喷雾干法烟气脱硫技术、电子束辐照法(EBA 法)烟气脱硫脱硝技术、柠檬酸盐溶液吸收 SO₂、海水烟气脱硫技术、微生物处理法、活性炭纤维脱硫技术、催化还原脱除二氧化硫技术等。

1.2.3 制酸废气排放标准

各国为减轻对大气的污染，对废气排放均制订了严格的标准，如德国废气排放标准^[56]：大气污染物 SO₂ 排放浓度 ≤ 500mg/m³；我国于 84 年颁布的《硫酸工业污染物排放标准》^[57]（GB4282-84）见表 1-2，尾气排放烟囱高度应符合(GB3840-83)，广东省根据《制订地方大气污染物排放标准的技术原则和方法》的有关规定，制订了地方标准 DB44/27-2001《大气污染物排放限值》，规定尾气排放浓度：SO₂ < 960mg/Nm³(0.0336%)，酸雾 < 40mg/Nm³。同时，因为硫酸车间多为有害气体，为确保工人有一个良好的工作环境，我国对硫酸车间有害物的最高允许范围做了规定，具体见表 1-3。

表 1-2 硫酸车间排放尾气的规定

生产工艺		最高容许排放量 (kg/t 酸)		最高容许排放浓度	
级别		二氧化硫	硫酸雾	二氧化硫(%)	硫酸雾(mg/m ³)
一级	两转两吸	3.40	0.10	0.05	42
(新厂)	其它流程	3.23	0.06	0.04	20
二级	两转两吸	5.42	0.20	0.08	84
(老厂)	其它流程	4.06	0.12	0.05	40

表 1-3 硫酸车间有害物的最高允许范围

有害物名称	二氧化硫	三氧化硫或硫酸蒸汽
最高允许范围(mg/m ³)	15	2

为降低制酸废气排放浓度，确保其排放达标，除按要求建立高烟囱扩散外，制酸厂家主要从以下两个方面来进行工作：

(1) 减少尾气中的 SO₂、酸雾含量

生产中主要采用先进的工艺、设备以提高 SO₂ 转化率和 SO₃ 吸收率，如使用性能更好的催化剂、采用两转两吸流程取代一转一吸流程，以提高 SO₂ 转化率，使制酸废气中 SO₂ 浓度由原来的 0.2~0.3% 降到 0.03% 以下；干吸工艺采用传质效率更高的填料，采用大开孔的球拱或大型条拱取代传统条拱，改进酸泵、分酸装置、浓酸换热器、捕沫器等，以提高 SO₃ 吸收率，从而降低处理尾气中 SO₂、SO₃（酸雾）含量的绝对值。

(2) 尾气脱硫

因尾气中的硫主要以 SO₂ 形态存在，且其浓度非常低，大多数在 0.5% 以下，其脱硫方法大致分为两类：一类是湿法，即采用液体吸收剂如水或碱性溶液等来洗涤尾气以除去 SO₂，此法脱硫效率高，设备、工艺简单，但因尾气温低且含有大量

的水蒸气，从烟囱排出时不易扩散，从而增加局部地区的污染；另一类是干法，即采用粉状或粒状吸收剂、吸附剂或催化剂以除出 SO_2 ，其优点是处理后尾气温度高，易从烟囱扩散，但脱硫效率低、设备庞大、投资大且操作技术要求高。 SO_2 的治理方法^[58-61]多达几十种，主要应用于硫酸工业生产的有碳酸钠吸收 SO_2 —钠法，氢氧化钠吸收 SO_2 —烧碱法，氨吸收 SO_2 —氨法，离子交换树脂吸附 SO_2 法，活性炭法等，它们都能有效地去除尾气中的 SO_2 、 SO_3 和硫酸雾等有害成分。其中氨吸收 SO_2 —氨酸法在硫酸厂尾气处理中得到广泛的应用。我厂采用氨吸收 SO_2 —氨酸法处理制酸尾气。

1.3 韶关冶炼厂硫酸生产的现状和面临的任务

1.3.1 韶冶制酸工艺的特点

韶冶硫酸系统所使用的原料气来自铅锌烧结机烟气，其主要原料是硫化铅精矿、硫化锌精矿以及铅锌混合精矿，这些精矿含硫一般在 20~30%之间，粒度比较小，一般在 0.2mm 左右，在烧结过程中，经氧化反应产生浓度 3~6%的 SO_2 烟气，这些烟气具有气量和气体浓度波动大，较难满足制酸工艺气量稳定和气体浓度稳定的要求； SO_2 浓度低；冶炼烟气成分复杂，烟气中含有大量金属氧化物粉尘以及汞蒸气、HF、CO、 CO_2 等气态杂质和大量的水蒸气，还具有烟气温度波动大、粉尘中含铅高、烟气中部分硫呈单质状态等特点。加之整个系统流程长，开停机频繁，这给制酸系统带来一定的困难。

由于烧结烟气的特点，以此为原料的制酸系统也有着其本身的特点：净化流程长，采用间冷器除热。韶冶制酸工艺主干流程为：从烧结机出来的烟气→沉降室→电收尘器→空塔→填料塔→一段石墨间冷器→一段电除雾器→二段间冷器→二段电除雾器→干燥塔→ SO_2 风机→热交换器→转化器→换热器→吸收塔→尾气回收工序；在尾气回收工序采用氨酸法对尾气中的 SO_2 、 SO_3 进行最后的回收，达到国家排放标准后排放。

1.3.2 韶冶硫酸生产的现状及问题

韶关冶炼厂一系统是六十年代初引进英国 ISP 专利技术建成的大型冶炼厂，于 1975 年投产。生产采用一转一吸制酸工艺处理铅锌烧结机烟气，设计规模为年产硫酸 13 万吨。在 80 年代以后的近 20 年里，韶关冶炼厂对烧结机进行了三次大的改造，生产得到极大的发展，铅锌生产能力从年产 5 万吨提高到 7.5 万吨，现在达到 10 万吨。在增加产量的同时提高和稳定了 SO_2 浓度，烧结烟气中 SO_2 浓度也达到到 4~5%。

在对烧结机进行改造的同时，一系统也进行了不同程度的改造和完善，如：以降低漏风率为目的，将电收尘前部两个电场改成钢壳密封结构的电收尘改造；以提高除尘效率，降低系统阻力为目的进行的泡沫塔改为填料塔的改造；以降低干吸塔阻力为目的的干吸塔条拱改球拱的改造；以提高制酸系统抽气量为目的，SO₂ 风机由 D700-13-1 型鼓风机改为 S1000-2 鼓风机；诸如这些改造进行的仅是单台设备的改进，而不是进行以提高系统产能为目的的改造。1997 年硫酸年产量已达 15.8 万吨，尽管如此，由于主体设备的设计生产能力与目前生产工艺条件不匹配，改造后的硫酸生产系统仍然满足不了生产发展的需要。近年来，一系统硫酸主体设备由于腐蚀、泄漏严重，造成技术经济指标的恶化，如主要指标 SO₂ 转化率由原来的 97%~98% 降至 96% 以下；吨酸氨耗达到 60kg/t，造成了硫酸的制造成本大幅上扬；操作控制相当困难，容易导致制酸系统排放的 SO₂ 和酸雾的排放浓度超标，造成环境污染，严重影响了生产的正常进行。随着生产规模的进一步扩大以及国家对工厂的环保要求日趋严格，为了适应冶炼系统的生产、节省资源，确保环保达标排放，对制酸系统的改造势在必行。

韶冶地处韶关市南郊九公里，南面一山之隔便是广东优质大米种植基地—马坝镇，旁边是珠江的上游—北江河。因此，韶关市环保局对韶冶的三废排放提出较高的要求，确保制酸尾气的合格排放、杜绝污染事故的发生，是关系到企业生存与发展的重要因素。

随着烧结综合处理能力的提高，生产能力的加大，相应要求制酸系统也提高生产能力，从而提高并确保有关工艺指标的实现。特别是为扩大生产规模，总厂已提出于 2010 年，韶冶铅、锌产量要达到 30 万吨，比目前产量增加近 50%，这意味着烧结烟气中 SO₂ 浓度将更高，要求硫酸系统进一步加大抽风量；加之受矿源的影响，烧结系统多吃杂料已是必然之事，故烟气含尘等杂质也将大幅上升，这要求制硫系统整体进行挖潜改造以提高系统产能、节能降耗并确保环保排放达标。

为了适应烧结工艺状况，进一步改善环保排放和节能降耗，除了确保尾气处理系统的高效运转外，还必须从以下几个方面对硫酸系统工艺、设备等进行挖潜和更新改造：

- (1) 提高电收尘、净化系统的净化、除尘效率；
- (2) 转化、干吸改造，改善干吸效果，提高 SO₂ 转化率和生产能力；

1.4 本研究的提出及研究内容

随着烧结系统综合处理能力和产量的提高，相应要求制酸系统也提高生产能力，从而提高并确保有关工艺指标的实现，如 SO₂ 转化率、SO₃ 吸收率等，并进一步改善环保排放和节能降耗。而原有工艺、设备已无法满足生产要求，必须改造，以提

高 SO_2 转化率、提高硫酸系统的产能和改善尾气排放、节能降耗，确保环保排放达标。在这种情况下，提出本研究课题：

(1)根据 ISP 铅锌冶炼烟气特点和韶冶生产要求，选择一套适合该厂特点的烟气制酸工艺流程、工艺参数和设备；

(2)理论上对新工艺流程进行分析和计算，为新工艺应用奠定基础。

(3)工业应用，即在以上工作的基础上，对一硫酸系统进行改造并优化改造后的工艺条件，力求在生产中达到以下目的：

- ①提高 SO_2 转化率、提高硫酸系统的产能；
- ②改善干吸效果，确保酸雾排放达标；
- ③改善尾气排放，节能降耗，确保环保排放达标；
- ④改善低空污染，实现烧结、硫酸同步开机生产。

第二章 制酸系统工艺改造

2.1 韶冶制酸烟气来源以及基本特点

2.1.1 韶冶 ISP 烧结工艺

韶冶一系统建于 20 世纪 70 年代, 冶炼部分采用英国的密闭鼓风炉炼铅锌 (ISP 工艺), 其主要原料为经过浮选后的硫化铅精矿、硫化锌精矿以及铅锌混合精矿, 这些精矿含硫都很高, 一般达到 25~31%, 且含有多种杂质, 粒度比较小, 在 0.2mm 左右, 要从这些硫化物中直接还原出铅锌金属是困难的, 因此, 必须经过烧结焙烧, 将铅锌硫化物氧化成铅锌氧化物, 同时将粉状物料烧结成块, 以适应密闭鼓风炉熔炼要求。

硫化铅锌精矿烧结焙烧的工艺流程主要包括烧结炉料的准备和烧结焙烧两部分。铅锌精矿(包括铅精矿、锌精矿、铅锌混合精矿)和返回氧化物料(兰粉、浮渣、次氧化锌等)通过吊车配料配成适合鼓风炉熔炼要求的混合物料, 混合物料经过干燥、破碎, 然后配入熔剂(石灰石、石灰、石英等)、收尘烟灰、电尘、再加上适量的返粉配成含硫 5.5~7.5%的烧结炉料, 经混合与制粒, 最后送入烧结机进行烧结焙烧, 焙烧好的烧结块从机尾导出, 经破碎筛分得到合格的烧结块(块度 40~120mm), 送至保温仓, 供鼓风炉熔炼用, 筛下物经过湿润冷却, 破碎成返粉后返回烧结配料。在烧结焙烧时, 产生大量含 SO₂ 的烟气, 送制酸系统制酸, 韶冶烧结工艺流程如图 2-1。

硫化铅锌精矿的烧结焙烧, 是在鼓入大量空气和在高温 (1000~1200℃) 的条件下的氧化过程, 使铅锌物料脱硫结块, 烧结焙烧习惯上称为烧结, 其目的是:

- (1)氧化脱硫, 使金属硫化物转变成氧化物以适应还原熔炼;
- (2)将粉状物料烧结成具有孔隙度, 足够强度的烧结块;
- (3)使精矿中的硫氧化成二氧化硫 (SO₂), 以便制酸;
- (4)使精矿中的易挥发有价金属镉、汞和稀散金属 (如锗、铟、镓) 富集, 以便进一步回收。

2.1.2 冶炼 SO₂ 烟气的基本特点

因受烧结工艺的影响, 在烧结过程中经氧化反应产生的 SO₂ 烟气具有以下特点:

- (1)烟气成分(见表 2-1)复杂, 烟气中不仅含有 SO₂ 和 SO₃, 还含有大量金属氧化物粉尘以及 HF、CO、CO₂ 等气态杂质和大量的水蒸气, 烟气中部分硫呈单质状态、

烟气中含汞蒸气等特点。这给制酸系统带来一定的困难；

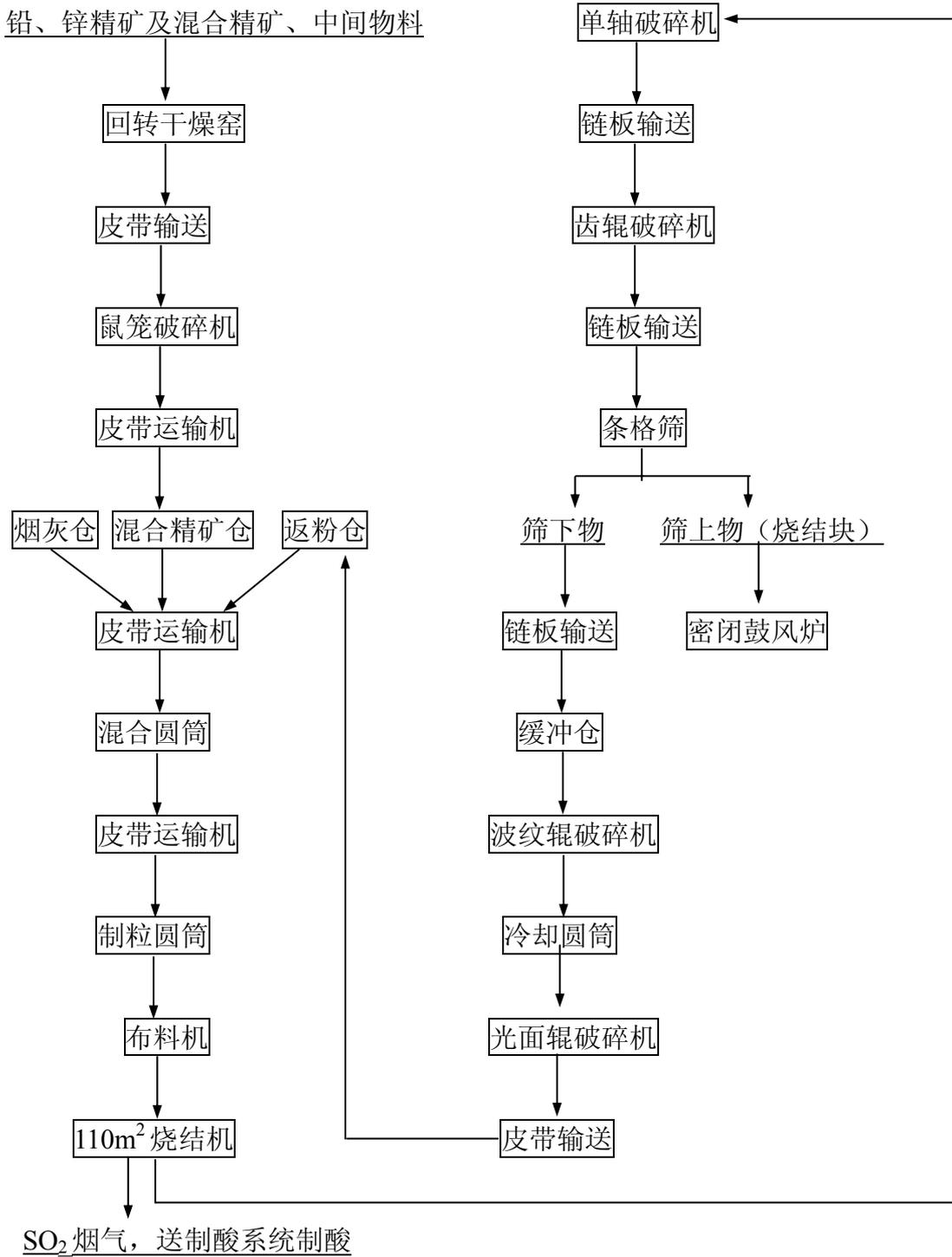


图 2-1 烧结工艺流程图

表 2-1 烧结机出口烟气成份(平均)

项目	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	总计
烟气含量(%)	5.17	0.007	9.78	69.30	1.672	14.069	100

(2)气量和气体浓度波动大，SO₂ 浓度低；即使在正常运行情况下，烟气风量及烟

气浓度也时有变化，且波动幅度较大，进转化系统的平均 SO_2 烟气浓度约在 5% 左右，但波动范围在 3.5% 到 6.5% 之间。加之整个系统流程长，开停机频繁，平均为 1~2 次/天，且刚开机时烧结机出口烟气浓度从零逐渐升至正常值，持续时间从 10~60min 不等，其间的 SO_2 浓度和烟气温度变化也很大，较难满足制酸工艺对气量稳定和气体浓度稳定的要求。

(3) 烟尘中含铅高(主要成份见表 2-2)，粒度细，疏水性强，但湿润后粒度较大，尘粘。

表 2-2 烟尘主要化学成份含量表

组成元素	Pb	Zn	Cd	Fe	S	Hg
含量 (%)	60	3	5~7	0.01	10	0.169

2.2 韶冶现有制酸流程及存在的问题

2.2.1 韶冶现有制酸流程及设备

由于从烧结来烟气的特点，以此为原料的制酸系统也有着其本身的特点：净化流程长，采用间冷器除热。韶冶原采用一转一吸工艺制酸，流程为：

从烧结机出来的烟气→沉降室→电收尘器→空塔→填料塔→一段石墨间冷器→一段电除雾器→二段间冷器→二段电除雾器→干燥塔→ SO_2 风机→热交换器→转化器→换热器→吸收塔→尾气回收工序；在尾气回收工序采用氨酸法对尾气中的 SO_2 、 SO_3 进行最后的回收，达到国家排放标准后排放。一制酸系统主要设备见表 2-3。

2.2.2 韶冶现有制酸系统存在的问题

韶冶 I 系统经过 20 多年的硫酸生产后，由于设备、工艺等方面的原因，转化率较低，氨水消耗量居高不下，改造前三年的平均氨耗为 $51\text{kg/t H}_2\text{SO}_4$ ，操作控制困难，易造成超标，对环境污染严重。

(1) 净化设备能力不足

净化系统设备由于使用日久，大多腐蚀严重（除空塔为 90 年新建的外），且冶炼部分经历了几次扩产改造，原有设备生产能力不够，满足不了生产需要，必须进行更新改造，具体体现在：洗涤塔及其循环槽、沉降槽设备材质由于选用钢内衬瓷砖，内衬瓷环被循环酸中氟侵蚀严重，近于报废；8 台 M146 型电除雾器生产能力偏小，电除雾器内篦子板塌落，设备本体腐蚀漏气，二次电压低甚至送不衬瓷砖，内衬瓷环被循环酸中氟侵蚀严重，近于报废；8 台 M146 型电除雾器生产能力偏小，电除雾器内篦子板塌落，设备本体腐蚀漏气，二次电压低甚至送不上电而停开，除雾效果差，易漏

点多，维修难、费用高；石墨间冷器的除热能力不够，且设备本体腐蚀，特别是二段间冷器因使用多年，结垢严重，除热效果不理想，导致干燥塔进口温度偏高，水份指标难于控制。

表2-3 一制酸系统主要设备明细表(改造前)

序号	设备名称	技术规格	数量
1	电收尘器	WC-RS-2/4, 有效截面积 30m ²	3 台
2	空塔	φ6000×12000mm, 顶部喷咀 54 个, 材质为 CM4Mcu, 钢壳内衬玻璃钢, 衬胶泥, 衬瓷砖, 衬石墨砖	1 台
3	空塔循环槽	φ7000×2500 mm, V=96m ³ , 防氟玻璃钢, 底衬瓷砖	1 台
4	填料塔	φ5500×11800 mm, 钢壳内衬铅, 衬瓷砖	2 台
5	填料塔循环槽	φ3212×3100 mm, 钢壳内衬铅, 衬瓷砖	2 台
6	一段石墨间冷器	φ2000, F=500m ² , 石墨管 φ50/36, 721 根	4 台
7	二段石墨间冷器	φ1540, F=250m ² , 石墨管 φ50/36, 517 根	8 台
8	石墨冲洗槽	φ5000×2800 mm, V=55 m ³ , 防氟玻璃钢, 底衬瓷砖	1 台
8	电除雾器	M146 型, φ4516×8000 mm, 钢壳内衬铅, 衬瓷砖, 沉淀极 φ256×3 mm, 146 根, 放电极 φ10mm 的铅六角线	8 台
9	干燥塔	φ5152×12895mm, H _{填料} =6000mm, 钢外壳, 内砌瓷砖	2 台
10	SO ₂ 鼓风机	S1000-12, Q=55000m ³ /h, H=39.2kPa	3 台
11	预热炉	2486×1986×6180mm, 燃烧室容积 7.5m ³ , 喷嘴 9 个	1 台
12	预热器 (1)	φ3000mm, F=1400m ²	1 台
13	夹套预热器	φ1600×10000 mm, 换热面积 61m ²	2 台
14	转化器	Φ6500×13730 mm	2 台
15	热交换器	I ①Φ3000×12100 mm, F=1620m ² ②Φ3000×11900 mm, F=1620m ²	2 台 2 台
		II Φ2500×8600 mm, F=510m ²	2 台
		III Φ3000×8400 mm, F=920m ²	2 台
		IV Φ3000×13900 mm, F=1620m ²	2 台
16	吸收塔	φ5152mm, H=14280mm, H _{填料} =6000mm, 钢外壳, 内砌瓷砖	2 台
17	尾气吸收塔	φ5500×12340 mm, 玻璃钢制作	1 台

(2)转化设备陈旧，设备能力不足

两台转化器外壳变形，腐蚀泄漏严重，内部保温砖衬层多处裂开，蓖子板多处倒塌破损，1[#]热交换器（用于四层换热）已更换三次，部分换热管仍腐蚀严重；4[#]、3[#]热交换器（用于一、二层换热）从未更换过，每台内换热管损坏少则数十根，多达数百根；转化部分烟气管道堵塞、腐蚀严重；设备能力不足，原转化由两个系统组成，原设计能力按年产 Pb、Zn 50kt/a 配套，其主要设备如转化器等留有增产 25%的余地，故设计规模酸产量为 130kt/a，主要设备已难以满足生产发展的需要。

2.3 改造的基本原则及思路

2.3.1 改造的基本原则

韶关冶炼厂制酸工艺经过前面几次较大规模改造，已经形成和具备了一定的综合处理能力。尽管如此，由于主体设备的设计生产能力与目前生产工艺条件不匹配，硫酸系统仍然满足不了生产发展的需要，随着生产规模的进一步扩大以及国家对工厂的环保要求日趋严格，为了适应冶炼系统的生产、节省资源，确保环保合格排放，对制酸系统的改造势在必行。

制酸工艺改造必须遵循以下原则：

- 一是与韶关冶炼厂总体长远规划相一致；
- 二是与制酸工艺原有设施相配套，尽可能节省投资，技改后要求工艺上稳妥可靠，以适应我厂冶炼烟气制酸的特点，并力求技术先进、经济合理；
- 三是适应广东省日渐严格的环保要求。

2.3.2 改造的基本思路

韶关冶炼厂制酸工艺的改造，必须充分利用原设施旁边空地，边生产边改造的情况下进行，并在大修期间将改造后的工艺、设备接入系统投入生产；通过改造应达到以下工艺目的：

- (1)提高 SO₂ 转化率、提高硫酸系统的产能；
- (2)改善干吸效果，确保酸雾排放达标；
- (3)改善尾气排放，节能降耗，环保排放达标；
- (4)改善低空污染，实现烧结系统、硫酸系统同步开机生产。

2.4 改造方案

在充分考虑我厂铅锌烧结工艺特点并尽可能利用原有设备装置以节省投资的前提下,初步选择以下流程:从烧结机出来的烟气→净化→干燥→两转两吸→尾气回收→排空。

2.4.1 净化工序

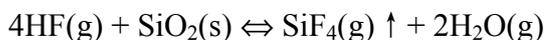
1.净化原因

冶炼烟气中含有大量有害杂质,这些有害杂质有的能堵塞或腐蚀管道、设备,有的会使触媒粉化、中毒或结块,烟气净化的目的就是将这些杂质清除到规定指标内,使硫酸生产在稳定而合理的条件下进行,下面是几种主要杂质的行为:

尘:有些固体有害杂质以机械夹带方式存在于烟气中,某些金属氧化物在高温时呈气态存在,而在一定温度下凝聚为固体灰尘,它们很容易堵塞管道和设备;某些难以捕集的细小尘粒会覆盖在触媒表面,能使触媒结疤,活性下降,阻力增大;矿尘进入成品酸,使其杂质含量增高,颜色变深,影响产品质量。绝大部分矿尘由电收尘器捕集下来,其它则由湿法净化设备进一步除去,进入转化系统的净化烟气中含尘一般小于 $2\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

砷:烟气中砷主要以 As_4O_6 (As_2O_3 的二聚物) 形态存在,简记为 As_2O_3 , 温度降低时,砷氧化物由气态变为固态,且固态 As_2O_3 的蒸气压随温度降低而降低很快,在 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 时只有极少部分仍为气态。在烟气冷却过程中, SO_3 先形成酸雾, As_2O_3 后结晶,部分 As_2O_3 结晶溶解在酸雾中,部分被洗涤稀酸捕集下来,部分极细的 As_2O_3 固体粒子在电除雾器中被捕集下来,极少数的 As_2O_3 进入干燥酸中,而未被干燥塔捕集下来的 As_2O_3 将到达触媒表面,并生成不挥发的 As_2O_5 , 给触媒造成最严重的毒害。进入转化系统烟气中的砷含量要控制在 $1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。

氟:烟气中的氟大部分以 HF 的形态存在,小部分以 SiF_4 形态存在。 HF 腐蚀含 SiO_2 的材料是基于可逆反应:



低温和干燥有利于该反应向右进行,高温及水分含量高有利于该反应向左进行。烟气在干法净化过程中一般不会出现氟对硅酸盐材料的腐蚀行为,而在湿法净化过程中,降低温度以后或 HF 转移至液相中时, HF 的腐蚀作用很明显,对塔内的瓷砖、瓷环、触媒载体、不锈钢、高硅铁、铅材等有严重的腐蚀作用。转化进口烟气中氟含量要控制在 $3\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。

汞:烟气进入洗涤设备中,其中的汞蒸气随着温度的降低,绝大部分冷凝为液态的金属汞,而沉积于管道、设备内。但金属汞在常温下具有可观的蒸气压, 20°C 时,气体中的饱和浓度为 $13.2\text{mg}/\text{Nm}^3$, 30°C 时为 $29.4\text{mg}/\text{Nm}^3$, 40°C 时为 $62.6\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。常规的净化工序无法除去此微量汞蒸气,它将进入干燥塔,被干燥酸吸收而影响成品酸

的质量,故要设置专门的装置捕集无法除去的汞蒸气。具有代表性的方法有碘络合法和氯化法。

酸雾:烟气中的 SO_3 含量一般在 0.03~0.3%之间,在降温过程中, SO_3 逐渐和烟气中的水分结合成为硫酸蒸气,硫酸蒸气达到饱和时的温度为含 SO_3 湿气体的露点。当烟气温度下降至低于露点时,硫酸蒸气含量超过了饱和值,称为过饱和。当温度继续下降,达到一定过饱和程度时,超过饱和的那部分 H_2SO_4 蒸气便会在空间凝结成小液滴,即形成酸雾。开始生成酸雾的过饱和度称为临界过饱和度,硫酸生产中生成酸雾的条件就是该温度下硫酸蒸气的过饱和度达到并超过了临界值。烟气在降温到露点时,立即有部分硫酸蒸气冷凝在冷的设备器壁或洗涤液表面,而大部分来不及在表面上冷凝,就在烟气中悬浮的亚微粒子表面上冷凝,这就是所谓的空间冷凝。烟气中悬浮的亚微粒子,由于它们会变成酸雾的凝聚核心,可使酸雾的临界过饱和度大大降低,以致于烟气温度稍低于露点时便可能形成酸雾,如烟气中的 ZnO 、 PbO 等极小粒子,常作为酸雾的冷凝核心,而 As_2O_3 、 SeO_2 等则会溶解于酸雾中。在净化洗涤过程中由 SO_3 形成的酸雾一般粒径较小,于其表面可继续有 H_2SO_4 蒸气、水蒸气的凝集,以及各雾粒之间相互碰撞,雾粒会逐渐增大,从而有利于对它们的捕集,提高捕雾效率。酸雾能强烈腐蚀设备、管道,且生成的硫酸铁等物质沉积于热交换器的列管中,使烟气阻力增大,并降低传热效率;另外,硫酸铁带入转化器内会覆盖在触媒表面形成硬壳,增大阻力,降低触媒活性;酸雾中的砷、硒等杂质也将严重损害触媒。经二级电除雾器处理后的烟气,酸雾含量要求低于 $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

2. 烟气净化的原理

冶炼烟气中的杂质,有些始终是固态,有些开始为气态,降温后变成固态或液态,有的始终为气态。杂质形态各异,另外烟气中杂质微粒粒径分布很广,质量相差很大。在净化过程中,应根据杂质的不同特点分级,逐段地进行,并选择相适应的有效的分离设备,即设备的分离效率一定要和所分离的粒子大小联系起来考虑,遵循先固、液,后气(汽)体;先大后小;先重后轻;先易后难的净化原则。烟气净化可分为两大类,一类是对烟气中有害气体组分的分离,如对 HF 、 Hg 蒸气等的吸收过程,另一类是气态非均相分离,即气体中悬浮的固体或液体微粒(气溶胶粒子)的分离,如除尘、除雾等。

对气体组分分离的最基本原理是利用气体分子自身的热运动(布朗运动)规律,采用液体吸收或固体吸附等方法,将被分离的气相组分吸收到液体中或吸附到多孔性的固体表面上。我厂主要使用液体吸收的方法吸收有害杂质气体,在净化过程中,吸收过程大多与气固、气液分离过程同时进行。

3. 流程选择及设备选型

在充分考虑我厂铅锌烧结工艺特点并尽可能利用原有设备装置以节省投资的前

提下，我们确定了净化工序技改后的主干工艺流程如下：电收尘来烟气 → 空塔 → 动力波洗涤器 → 洗涤塔 → 一段铅间冷器 → 一段电除雾器 → 二段铅间冷器 → 二段电除雾器 → 汞塔。与原流程相比，主要做了以下改造：在空塔和洗涤塔间增加一级动力波洗涤器，洗涤塔进行二合一改造，一、二段电除雾器进行二合一改造，原一、二段石墨间冷器均改为铅间冷器，空塔系统设备保留，不作改动。选择这样的流程和设备主要出于以下几方面的考虑：

(1)我厂为铅锌烧结烟气制酸，具有开停机频繁、风量和气浓波动大等特点，选择空塔、动力波、洗涤塔这种组合有利于将传统塔型的稳定性与动力波洗涤器的高效性有机结合，增加系统的操作弹性；

(2)将动力波洗涤器置于空塔与洗涤塔之间，这既可省去动力波洗涤器的高温保护装置，又可起到防止洗涤塔填料堵塞的作用；

(3)因烟气含尘中铅含量比较高(约占烟尘成份的 60%)，且含有有机物，尘粘，不易清洗，故选用铅间接冷凝器而非稀酸板式冷却器；

(4)选用铅电除雾器则主要因为 M330 管式铅电除雾器在我厂二硫酸系统中除雾效果较好。

设备选型上考虑强化设备能力，单体设备大型化，简化配置，缩短施工周期并节省投资；同时所选设备先进，稳定性好，适应能力强，配置灵活，便于改造。设备选材上充分考虑我厂烟气含氟、汞高的特点，洗涤塔系统设备均采用耐氟玻璃钢制作；保留空塔、洗涤塔等塔类设备，并选用净化效率高，运行可靠，配置紧凑的动力波洗涤装置等，以适应烟气波动等实际情况。

4.工艺核算

(1)工艺条件：

净化工序进口烟气温度 250℃、烟气的绝对压强为 100320Pa(真空度为 980 Pa)，烟气成份(电收尘器的漏风率以 10%计)和流量见表 2-4，烟气含尘 0.26g/m³(标)，其成份为：10%S、60%Pb、3%Zn、0.164%Hg。当地大气压 1.006×10⁵Pa，夏季循环水温为 33℃，工作日为 330 日/年。烟气经过空塔、动力波洗涤器、洗涤塔三个塔的绝热蒸发降温至 60℃左右，且其中大部分尘被洗涤下来，再经过两级铅间冷器冷凝降温至 37℃以下和二级电除雾器将酸雾除至指标范围内即小于 5mg/Nm³。

表 2-4 净化工序进口烟气成份和流量

项目	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	总计
烟气含量(%)	4.7	0.006	10.71	70.27	1.52	12.79	100
烟气流量(m ³ (标)/h)	5224	7	11903	78109	1687	14220	111150

(2)物料平衡计算及热平衡计算:

净化工序物料平衡计算及热平衡计算结果见表 2-5、表 2-6、表 2-7。

表 2-5 净化工序物料平衡计算表

组成	空塔		动力波洗	洗涤塔	一段铅	二段铅	二段电除雾器	
	入口		入口	出口	间冷器	间冷器	出口	
	kmol/h	%	kmol/h	kmol/h	入口	入口	kmol/h	%
SO ₂	233.2	4.7	233.2	232.48	232.48	232.48	232.48	5.01
SO ₃	0.3	0.006	0.13	/	/	/	/	/
O ₂	531.4	10.71	531.4	531.4	531.4	531.4	531.4	11.46
N ₂	3487	70.27	3487	3487	3487	3487	3487	75.20
CO ₂	75.3	1.52	75.3	75.3	75.3	75.3	75.3	1.62
H ₂ O	634.8	12.79	1082.2	1086.33	1086.33	570.42	311.07	6.71
合计	4962	100	5409.23	5412.51	5412.51	4896.6	4637.25	100

表 2-6 净化工序热平衡计算表(一)

项目	空塔		动力波	洗涤塔
	入口	出口	入口	出口
SO ₂	25675320	605662.4	605662.4	595040.12
SO ₃	4373.3	/	/	/
CO ₂	775590	180394.70	180394.70	177099.27
N ₂	25437665	6172338.7	6172338.7	6068530.71
O ₂	4018712.5	970942.20	970942.20	954633.53
H ₂ O	5414844	2206800.60	2206800.60	2176974.90
水蒸发热	/	18949179.6	/	175293.72
小计	38218716.8	29085318.2	10136138.6	10147572.25
循环酸带热	99913920	109047318.6	/	/
总计	138132636.8	138132636.8	/	/

表 2-7 净化工序热平衡计算表(二)

kJ/h

项目	一段铅间冷却器		二段铅间冷却器	
	入口	出口	入口	出口
SO ₂	593202.94	466336.28	466336.28	357282.70
O ₂	954633.53	750931.97	750931.97	57727.45
CO ₂	177099.27	139226.70	139226.70	106484.74
N ₂	6068530.71	4773563.52	4773563.52	3669300.36
H ₂ O	2176974.90	898890.65	898890.65	376363.59
水冷凝热	22166589.06	/	11243133.72	/
小计	32137030.37	7028949.12	18272082.84	5086701.84
冷却水带热	138094446.9	163202528.10	72519595.5	85704976.5
总计	170231477.3	170231477.2	90791678.34	90791678.34

2.4.2 干吸工序

1. 烟气干燥原理及影响因素分析

干吸工序包括烟气的干燥和 SO₃ 的吸收两个过程，烟气的干燥是将清除了矿尘、砷、氟等有害杂质和酸雾的净化气体中的水分除去，使烟气中的水分含量达到一定的指标。吸收是将转化后烟气中的 SO₃ 气体，通过浓硫酸吸收，将 SO₃ 吸收在浓硫酸中，从而制得成品硫酸。烟气的干燥和 SO₃ 的吸收均在填料塔内进行，二者都可用“双膜理论”来解释。

烟气经干燥后的水分含量指标，是转化系统设备（如主风机、热交换器、气体管道等）腐蚀快慢的决定因素之一。烟气中水分指标过高，水分易与转化后的烟气中的 SO₃ 在冷却和吸收过程中生成难以被吸收的酸雾，造成排放超标，污染环境，吸收效率下降，增加了硫损失；水分过高，也会降低烟气中夹带的硫酸雾沫的浓度，从而加剧对管道和设备的腐蚀（浓度在 85~98%的硫酸对钢铁的腐蚀性随着硫酸浓度的降低而剧增）；此外，转化后的气体在换热器或管道中被冷却，当低于气体的露点时，会出现发烟硫酸的冷凝，而含低于 18%游离 SO₃ 的发烟硫酸对钢的腐蚀性极强，降低水分可使转化后气体露点温度降低，冷凝发烟硫酸浓度提高，从而避免或减轻对钢铁的腐蚀；在转化操作温度下，原料气中水蒸气对钒触媒无害，但水蒸气与 SO₃ 接触易生成酸雾，酸雾和水分综合作用，易造成触媒结块，导致活性降低，阻力加大。

烟气的干燥在干燥塔内进行，采用 93%的浓硫酸作为干燥剂，烟气在干燥塔内与自上而下淋漓的浓硫酸逆流接触，根据“双膜理论”，在实际生产中可通过以下措施来强化传质传热过程：

(1)提高气液流动速度，使气膜和液膜在流体带动下变薄并加快更新，以利于传质

过程的进行。但流速也不能过大，因流体阻力随流速增大而增大，大到一定程度时会出现乳化或液泛现象，影响传质过程。

(2)增大气液接触面积提高传质速度；气液两相有稳定界面，气液间的接触面积大小，主要由设备结构如填料所决定，选用比表面积大，流体力学性能好的填料，如矩鞍环、异鞍环、海尔环等，改进塔设备结构可有利于传质。

(3)增加喷淋密度，改善喷淋状况，使喷淋均匀，提高填料的润湿率，增加有效接触面积，可有利于传质，但同时要注意，防止由此引起的阻力过大、烟气带沫、液泛等不正常现象。

影响干燥指标的原因主要有如下几种：

(1)进干燥塔烟气带入水量过大；

(1)干燥塔出口至 SO₂ 主鼓风机进口之间管道、设备漏入空气；

(2)分酸不均匀；

(3)塔内小瓷环的装填高度不够；

(4)扬量不够，喷淋密度偏小；

(5)酸浓度不稳；

(6)塔内的气速过小。

2. SO₃ 的吸收原理及影响因素分析

SO₃ 的吸收是接触法制取硫酸的一个重要工序，该工序吸收经转化后烟气中的 SO₃ 制成各种不同浓度的硫酸。SO₃ 被硫酸吸收后与其中的水配合生成硫酸，这是一个放热反应：



上述反应，若使 $n > 1$ ，生成发烟硫酸； $n = 1$ ，生成无水硫酸； $n < 1$ ，则生成含水硫酸。

影响 SO₃ 吸收率的主要因素有如下几点：

(1)喷淋酸的浓度

从 SO₃ 吸收反应式来看，吸收 SO₃ 似乎可以用水，但实际上用水吸收 SO₃ 无法将它吸收完全，不能得到我们所要的浓硫酸产品。这是因为水的表面具有很大的水蒸气分压，水蒸气分子很多，虽有一部分 SO₃ 分子能被水直接吸收，但绝大部分 SO₃ 分子要穿过水蒸气分子层才可到达液面，这样，SO₃ 分子易与大量水蒸气分子化合生成硫酸蒸气。由于它们是在极短时间内大量生成，还没来得及被水全部吸收，且由于生成量太多，因而发生硫酸蒸气的过饱和现象，即凝结成雾。酸雾是一种比硫酸分子大得多的且易浮在空中的粒子，其运动速度较 H₂SO₄ 分子慢得多，不易透过酸液表面而形成一层不活泼的气膜，很难被吸收，这样，大部分 SO₃ 以酸雾形式损失掉，因此，工业生产中不采用水作为吸收剂吸收 SO₃。

从相平衡的观点来看,吸收酸浓度在 98.3%时,吸收 SO_3 最完全,这是因为酸浓度在 98.3%时硫酸液面上的水蒸气压力最低。

浓度低于 98.3%的硫酸液面上有水蒸气和少量 H_2SO_4 蒸气存在,在吸收含 SO_3 气体混合物的同时,气体中 SO_3 与水蒸气相互作用生成 H_2SO_4 蒸气, H_2SO_4 蒸气生成后,气相 H_2SO_4 蒸气分压便大于酸液面上 H_2SO_4 蒸气分压,此时, H_2SO_4 蒸气会被吸收。由于水蒸气与 SO_3 作用,故气体中水蒸气含量就会减少,使气相中的水蒸气分压比酸液面上水蒸气压力低,酸液中水分便不断向气相中蒸发,当水的蒸发速度大于 H_2SO_4 蒸气的吸收速度时,气相中 H_2SO_4 蒸气含量便不断增多,直至超过其饱和量,于是产生硫酸蒸气过饱和现象。当过饱和度超过临界值时, H_2SO_4 蒸气将会凝结成酸雾。硫酸浓度越低,酸温越高,则逸出的水蒸气越多,生成酸雾越多。实践证明,用浓度远低于 98.3%的硫酸吸收 SO_3 时,当酸温升高到某一数值(临界值),水的蒸发速度会大到足以使水蒸气和气相中的 SO_3 全部结合成酸雾,使吸收过程完全终止,酸浓度低于 98.3%时,吸收率随着酸浓的降低而降低。

当酸浓度超过 98.3%时,随着酸浓度的升高,液面上的硫酸和 SO_3 蒸气压力相应增大,当通入转化气时,相对来说,吸收推动力就要减小,吸收率就会降低,部分 SO_3 会随尾气排走,与大气或随后工序中的水蒸气化合形成酸雾。当酸浓度高到一定程度,酸液面上 SO_3 的平衡分压与进塔气体中 SO_3 分压相当时,吸收过程便会停止,酸浓度超过 98.3%时,吸收率会随酸浓度的升高而降低。

在实际生产中,不可能在整个吸收过程中始终保持同一酸浓度,硫酸吸收了 SO_3 后,浓度相应提高,这就要求吸收酸的浓度保持在某个允许的范围内,而不是某一确定的酸浓度值。一般吸收喷淋酸浓度控制在 98.1~98.5%,允许出塔酸浓度达到 99%。

(2)吸收温度的影响

影响吸收温度的主要因素是酸温和气温。

酸温随着吸收过程的进行逐步升高,与气体带入塔内的热量(与气温、气量、气体成分等因素相关)、吸收反应热(反应热与稀释热、浓缩热之和)有关。

从气体吸收的情况来看^[39],吸收过程中温度越低,吸收过程越完全,进塔气温控制低些对吸收率有利。但酸温控制过低,易造成传质传热过程中,某些局部温度低于露点,吸收过程中产生酸雾,降低了 SO_3 吸收率。此外,追求过低酸温,需加大冷却设备及冷却水等方面的运行费用,使产酸成本提高。

对吸收过程来说,在进塔气体条件不变情况下,随着酸温的不断升高,液面上的 SO_3 、水蒸气、 H_2SO_4 蒸气平衡分压都相应增加,吸收推动力将会变小,吸收率降低,直到吸收过程停止。但进塔气温太高,不仅会大大影响吸收率,而且其带入的大量热转入酸内,加剧酸管、冷却设备的腐蚀,增加浓酸冷却器的负担。

高温吸收工艺是采用适当提高吸收酸温度,提高进塔气温的方法进行吸收 SO_3 操

作的工艺。用提高酸表面温度的方法，使塔底酸液面上的硫酸蒸气压力与进塔气体中硫酸蒸气分压接近，从而使气体中的硫酸蒸气能较缓慢在酸液表面上进行冷凝，避免在塔底部因硫酸蒸气过饱和度太大，产生空间冷凝而形成酸雾。在实际生产中，控制硫酸蒸气在吸收过程中的过饱和度小于临界值，使冷凝过程可以在不产生酸雾情况下进行。高温吸收工艺综合考虑了影响吸收温度的各种因素，适当提高吸收过程温度避免酸雾的产生，提高了吸收率。通过严格控制进入转化工序气体干燥指标 $<0.1\text{g}/\text{Nm}^3$ (越低越好) 以及适当提高进塔气温、酸温来达到以上目的。

高温吸收工艺巧妙地利用了 98.3% 的硫酸在 100°C 左右时液面上的 SO_3 分压和水蒸气分压接近于 0，以及酸雾生成条件的可控性，改变了两相温度的控制范围，提高吸收温度，避免酸雾的产生，提高吸收率。

进塔气温以高于 180°C 为宜，气温高，相应硫酸液膜温度也被提高，这样可以省掉 SO_3 冷却器，降低能耗。

提高进塔吸收酸温至 $75\sim 80^\circ\text{C}$ ，出塔酸温达到 $105\sim 110^\circ\text{C}$ ，以减少换热面积，有利于低温下硫酸废热的回收利用，但对酸管线、垫片等的高温耐腐蚀方面的要求增强。

由于提高了进塔气温和吸收酸温，有利于解决两次转化热平衡问题，对较低 SO_2 浓度条件下实现两转两吸尤为重要。

(3) 酸循环量（喷淋密度）的影响

为了较完全吸收 SO_3 ，必须有足够量的循环酸作为吸收剂，喷淋密度过大、过小都不适宜。喷淋密度对吸收效果的影响与喷淋密度对干燥效果的影响相似。

(4) 气流速度的影响

所谓气流速度，是指在单位时间内，气体通过塔截面的速度，又称为空塔气速，俗称操作气速。采用填料塔时，操作气速由所选用填料性能决定，一般 $0.8\sim 1.4\text{m}/\text{s}$ 。采用异鞍填料及阶梯环时，可提高至 $1.8\text{m}/\text{s}$ 左右。气液逆流操作的极限速度一般为液泛速度的 $60\sim 85\%$ ，常选 $60\sim 70\%$ 为操作速度。

(5) 吸收设备的影响

对于填料吸收塔，为达到较高吸收率，应符合以下要求：①足够的传质面积，填料高度、堆放要符合技术规定；②进塔气体和吸收酸在塔的截面上分布均匀，特别是分酸设备，分酸点要均匀分布、数量足够，且安装质量要高，防止漏酸和堵塞；

③选用性能好的填料（即要液体阻力小、液泛速度大、容质传热系数大、费用大、耐腐蚀、重量轻、机械强度好等）。

3. 干吸工序工艺核算及改造方案

(1) 工艺核算

干吸工序工艺的工艺条件：干燥塔进口烟气为二段电除雾器出口烟气，一次 SO_2 转化率为 94%，总 SO_2 转化率为 99.95%，所有烟气均用于产 98% 酸。干吸工序物料

平衡计算结果见图 2-2。

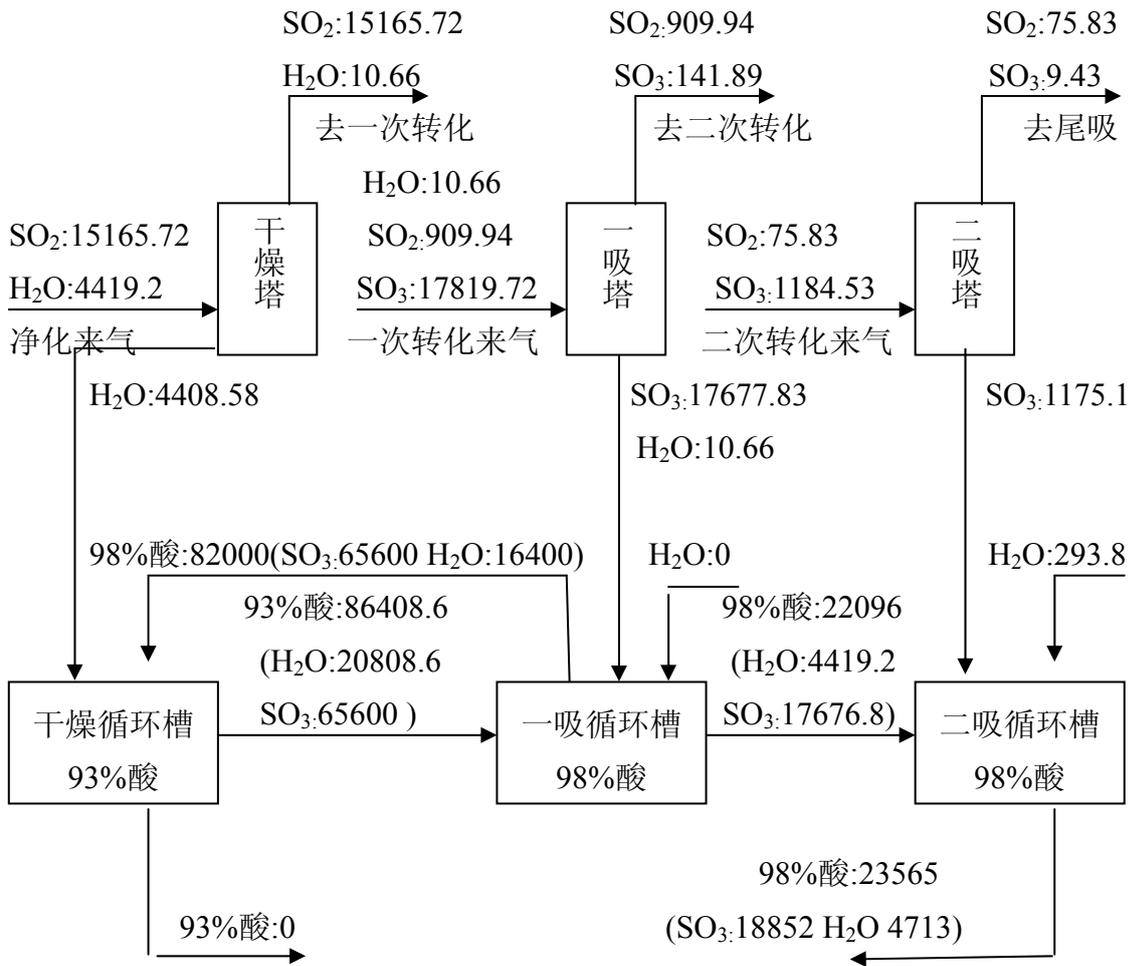


图 2-2 干吸工序物料平衡图(以全部产 98%酸计) 单位: kg/h

(2)改造方案

因原干吸塔基本能满足生产需要, 改造时原干吸塔仍然使用, 新增一次吸收塔, 原吸收塔作为二次吸收塔使用, 只是为提高干吸效率, 考虑将原干吸塔内分酸装置更换为管式分酸装置, 并相应更换塔内填料。

2.4.3 转化工序

1. SO₂ 转化反应原理及影响因素的分析

冶炼烟气经净化后进入转化工序, 在一定温度下通过触媒接触催化, 烟气中的 SO₂ 与 O₂ 化合生成 SO₃; 其反应方程式如 (2-1): 该反应是一个可逆反应, 也是一个体积缩小的放热反应。由化学反应平衡移动原理推断, 温度的降低和压力的增大, 都有利于该催化氧化反应进行。在该可逆反应中, 已反应了的 SO₂ 对起始 SO₂ 总量之比称为 SO₂ 转化率。



(1)SO₂转化的平衡常数和热效应

SO₂转化通常是在不高于 0.5MPa 压力下进行, SO₂、SO₃ 浓度较低, 该体系可视为理想气体。根据质量作用定律^[62], 平衡常数可用式 (2-2) 表示:

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T (P_{O_2})_T^{1/2}} \quad (2-2)$$

式中: K_p ——平衡常数, Pa

$(P_{SO_3})_T$ ——SO₃ 的平衡分压, Pa

$(P_{SO_2})_T$ ——SO₂ 的平衡分压, Pa

$(P_{O_2})_T$ ——O₂ 的平衡分压, Pa

K_p 值仅随温度变化, 其关系由范特荷夫方程式来决定:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (2-3)$$

式中: Q_p ——反应热, J/mol, 即在等温条件下, 反应体系的负焓变值 $-(\Delta H_R)_T$

R ——气体常数, 等于 8.314J/(mol·K)

T ——温度, K

焓变 $(\Delta H_R)_T$ 随温度变化, 根据盖斯定律:

$$\begin{aligned} (\Delta H_R)_T &= (\Delta H_R)_{298} + \sum \left(r_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \right)_{\text{产物}} - \sum \left(r_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \right)_{\text{反应物}} \\ &= (\Delta H_R)_{298} + \int_{298}^T \left[\sum (r_i C_{p,i})_{\text{产物}} - \sum (r_i C_{p,i})_{\text{反应物}} \right] dT \end{aligned} \quad (2-4)$$

式中 r_i —— i 物质化学计量系数

$C_{p,i}$ —— i 物质的摩尔热容, J/(mol·K)

$(\Delta H_R)_{298}$ ——25°C 标准焓变, J/(mol·K)

又 O₂、SO₂、SO₃ 的摩尔热容分别为:

$$O_2: C_p = (7.16 + 1.0 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

$$SO_2: C_p = (11.04 + 1.88 \times 10^{-3} T - 1.84 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

$$SO_3: C_p = (13.90 + 6.10 \times 10^{-3} T - 3.22 \times 10^5/T^2) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

由此可得任意温度 T 下反应热 Q_p :

$$Q_p = (23897 + 0.72T - 0.186 \times 10^{-2} T^2 - 1.18 \times 10^5/T) \times 4.1868 \text{ J/mol}$$

将 Q_p 代入式(2-3)中, 然后积分, 便可得到 K_p 的计算式。将文献实验数据代入, 可得到下列便于快捷计算的简化式:

$$\lg K_p = 5045/T - 4.793 \quad (2-5)$$

该式一般适用于 400~650°C 温度之间。转化反应各反应温度与该温度下 K_p 值对应关系^[63]如图 2-3、表 2-8 所示。

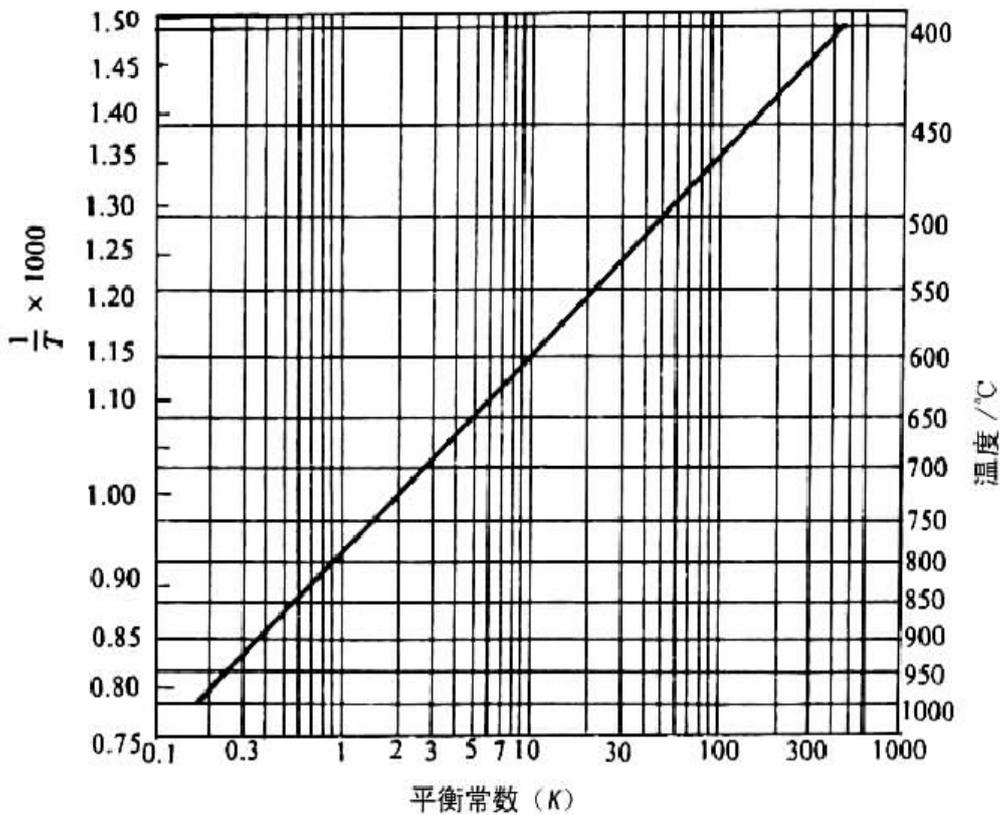


图 2-3 二氧化硫转化反应的平衡常数与温度的关系

表 2-8 不同温度下的 SO₂ 转化反应平衡常数

T(°C)	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650
K _p	505.0	272.1	153.1	89.46	54.14	33.81	21.73	14.33	9.681	6.684	4.708

(2) SO₂ 转化反应的平衡转化率

根据 SO₂ 转化率的定义，SO₂ 转化率 x 可用式(2-7)表示：

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T (P_{O_2})_T^{1/2}} \tag{2-6}$$

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}^0} \times 100\% \tag{2-7}$$

式中 n_{SO_3} —— SO₂ 转化成 SO₃ 物质的量

$n_{SO_2}^0$ —— 起始 SO₂ 物质的量

在一体系中，某一瞬间，参加反应的混合气体中，有 $n_{SO_2}^0 = n_{SO_2} + n_{SO_3}$ ，式中 n_{SO_2} 为体系中该瞬间 SO₂ 物质的量，故有：

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} + n_{SO_3}} \times 100\% \tag{2-8}$$

又因 $P_i = (n_iRT)/V$ ，所以

$$x = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} + n_{SO_3}} \times 100\% = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \times 100\% \quad (2-9)$$

式中： P_i —— i 组分的瞬时分压。

P_{SO_2} 、 P_{SO_3} —— SO_2 、 SO_3 组分的瞬时分压。

在一定条件下，反应达到平衡状态时，转化率具有最大值，称为平衡转化率，用 X_T 表示，依据定义，平衡转化率可表示为：

$$X_T = \frac{(P_{SO_3})_T}{(P_{SO_2})_T + (P_{SO_3})_T} \times 100\% \quad (2-10)$$

式中 $(P_{SO_2})_T$ ——温度为 T 时， SO_2 在平衡状态下的分压。

$(P_{SO_3})_T$ ——温度为 T 时， SO_3 在平衡状态下的分压。

若以 P 表示混合气体压力， a 、 b 分别为原始气体混合物中 SO_2 和 O_2 的浓度（以分子百分率表示）或摩尔分数， c 表示出转化器时 SO_2 浓度（单位：%），则转化率和平衡转化率可分别表示为：

$$x = \frac{a-c}{a \cdot \left(1 - \frac{1.5c}{100}\right)} \times 100\% \quad (\text{近似式: } x = \frac{a-c}{a} \times 100\%)$$

$$x_T = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{(P_{O_2})_T}}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0.5a \cdot x_T}{P(b - 0.5a \cdot x_T)}}} \quad (2-11)$$

式中 a 、 b 、 c ——单位：体积%

由此可知，平衡转化率是温度、压力和原始气体混合物组成的隐函数，用试差法可计算出一定条件下的平衡转化率。工艺上可通过降低反应温度、加压、使氧过量或提高气体中 O_2 和 SO_2 浓度的比值，以提高 SO_2 的平衡转化率。

(3) SO_2 转化反应动力学分析

一个化学反应所以能够进行，主要是大于活化能的分子（活化分子）互相碰撞的结果。反应的活化能越低，活化分子在分子总比例中越高，反应速度越快。相反，活化能越高，活化分子越少，则反应速度越慢。

根据气体动力学理论或 Maxwell 分子能量分布原理，在一定温度下具有能量 \geq 活化能 ($\geq E$) 的分子占全部分子的分数可用式(2-12)表示：

$$\frac{n}{n_{\text{总}}} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-12)$$

式中 n —— 具有能量 $\geq E$ 的分子数。

$n_{\text{总}}$ —— 总分子数。

E —— 活化能, J/mol

T —— 温度, K

R —— 气体常数, J/(k·mol)

由于活化能处在负指数项, E 略有增大会使 $n/n_{\text{总}}$ 发生显著变化, 提高温度可使其增加, SO_2 与 O_2 直接反应活化能达 210kJ/mol, 在 200℃时, $n/n_{\text{总}}=5.373 \times 10^{-11}$, 即活化分子分数很小, 活化分子间的碰撞几率很小。然而即使发生了碰撞也不一定会发生化学反应, 只有在正确的方向和位置上碰撞, 即“钥匙反效应”才会发生反应。从理论上推定, 有效碰撞几率应是单位时间内分子间的总碰撞数 Z 乘以活化分子数、活化分子的碰撞几率 P 、钥匙效应因子 k_0'' 。

分子间单位时间的碰撞总次数正比于反应物浓度的相乘积, 即 SO_2 转化反应的 Z 数与反应物浓度 C_{SO_2} 、 C_{O_2} 成正比, 可表示为:

$$Z=k_0' \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (2-13)$$

式中 k_0' —— 比例系数。

总碰撞数乘以几率因子 P 和 $e^{-\frac{E}{RT}}$ 是活化分子的碰撞数, 而活化分子间的碰撞又只有符合钥匙效应的部分才是有效的, 因此有效碰撞还应再乘一个系数 k_0'' 。一个双分子 (A 与 B) 反应单位时间内起反应的分子速率即反应速率可表示如下:

$$\begin{aligned} -\gamma_A &= k_0' \cdot k_0'' \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \\ &= k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \\ &= k \cdot C_A \cdot C_B \end{aligned}$$

式中 γ_A —— 以反应物 A 的浓度变化表示的反应速率

k_0 —— 频率因子或指前因子

k —— 反应速率常数, 它是以反应物为单位浓度时的反应速率,

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

在反应压力和反应物浓度一定的情况下, 有两种方法来加快反应速度, 一是提高反应温度, 增加活化分子数, 但随着反应温度的升高, 平衡转化率会快速降低。 SO_2 与 O_2 即使在 800℃的温度下, 反应速率仍很低, 且此时平衡转化率尚不及 20%, 完全没有工业意义。二是使用催化剂 (或称触媒), 使反应物分子先与触媒结合成过渡性的“表面中间化合物”, 然后再分解得到生成物和触媒, 达到降低反应活化能的目的, 加快反应速度。

SO_2 的转化反应因触媒存在而大大加速的原因, 实质上是因为触媒改变了反应的途径, 降低了反应活化能。在解释 SO_2 接触转化成 SO_3 的机理^[64]中, 下面两个理论较

为有影响。

一是吸附理论。该理论认为物质的分子被触媒吸附，吸附在触媒上面的分子彼此之间互相作用，或与从气相碰出来的自由分子相作用的时候，可以耗费较小的能来达到过渡状态。接触作用的机构是归根于相界面上一种特殊力的作用，使被吸附的分子“变形”，因而减少了反应的活化能。SO₂转化反应也是如此，但该理论解释不了反应物质对触媒的选择性。

二是中间化合物理论或中间活性配合物理论。该理论认为在触媒的表面上，能够生成和分解不稳定的中间化合物，从而使反应按另一种方式进行，大幅度降低了反应活化能，使之具有转化活性。

根据中间化合物理论，在钒触媒上 SO₂ 接触转化过程可以钒的价数变换为基础的的反应方程式来表示：



吸附理论的观点是以表面力的作用来解释接触转化作用，中间化合物理论则以化学作用来阐述接触转化作用。两者可以说明：催化反应的动力学实质就是降低反应途径的活化能。

可以认为，SO₂在固体催化剂（触媒）上转化成 SO₃的过程，可以分以下四步进行：

① 触媒表面的活性中心吸附氧分子，使氧分子中原子间的键断裂成为活泼的氧原子[O]；

② 触媒表面的活性中心吸附 SO₂ 分子；

③ 被吸附了的 SO₂ 和氧原子之间进行电子的重新排列，化合成为 SO₃ 分子：



④ SO₃ 分子从触媒表面脱吸下来，进入气相。

触媒解决了平衡转化率和反应速度对温度要求的矛盾，使 SO₂ 转化得以实现工业生产。影响触媒特性的主要因素有：所有活性物质的成分、触媒颗粒中活性物质所占的比例、载体的多孔性以及触媒颗粒的形状和大小。为了获取最佳转化条件，对触媒性能的要求如下：

① 高活性，低起燃温度，在原料气中 SO₂ 浓度较高的条件下，能得到较高的转化率，即在原料气中 SO₂ 浓度一定的条件下，以最少的触媒用量，获取最大的 SO₃ 产量；

② 机械强度高；

③ 具有良好的热稳定性和抗活性衰退的能力；

④ 要有一定的自由空间率，能容许一定量的矿尘累积而其阻力不上升太快。

(4)SO₂转化操作条件

根据 SO₂ 转化反应的平衡、反应速度、催化剂的特性，SO₂ 转化操作条件主要内容有三个：转化反应过程的温度；转化反应的进气浓度；转化器的通气量。

选择 SO₂ 转化反应的操作温度应符合以下三个要求：温度必须控制在催化剂活性温度范围以内，如 S101 催化剂为 420~600℃；能获得较高的转化率；在较快的反应速度下进行反应，尽量减少催化剂用量或在一定量催化剂下获得最大生产能力。

因 SO₂ 氧化是一个可逆放热反应，一定组成的气体（一定原始组成、一定转化率），在一定催化剂上反应，反应速率有一极大值，对应反应速率最快的温度，叫“最佳温度”，或称最适宜温度。这个温度可用式(2-14)来计算：

$$T = \frac{4905}{\lg \left[\frac{x_r}{(1-x_r) \sqrt{(b-0.5ax_r)/(100-0.5ax_r)}} \right]^{4.937}} \quad (2-14)$$

式中：a—— 气体混合物的起始 SO₂ 浓度， %
 b—— 气体混合物的反应后 SO₂ 浓度， %
 x_r—— SO₂ 转化率， %

当气体组成一定时，温度对反应速率的影响，从反应速率方程式中可以看到，温度增加，反应速率常数 k 增大，然而对可逆放热反应，E_正<E_逆，正反应速率常数 k_正 随温度增加的梯度上升小于逆反应速率常数 k_逆 随温度增加的梯度，所以随着温度的上升，净反应速率的增加逐渐变缓慢，直至出现极值，然后净反应速率下降，极值所对应的温度即最佳反应温度。可以用作图法^[65] (见图 2-4)和数值法确定最佳温度。

随着转化率上升，最佳温度下降，因此，若要转化反应过程沿最佳路线，亦即以最快的速率进行，就应该在转化过程中随着转化率的升高而降低反应温度，实际生产中多采用多段反应以提高转化率。转化器的设计上，在最终转化率和转化总段数确定以后，各段的进出口温度和各段转化率的确定，原则上是使催化剂的理论用量最少。转化器的优化操作，多采用逐段最大转化率法（SMCA），又称“逐段最大温差法”。

SO₂ 转化反应的进气浓度变化会引起转化温度、转化率分布和催化剂用量等的变化。进气中 SO₂ 浓度与床层温度的关系，对于一定的转化率，转化反应温升值与进气 SO₂ 浓度成正比。

SO₂ 转化反应的通气量的多少，直接影响转化温度、转化率的变化，决定硫酸的

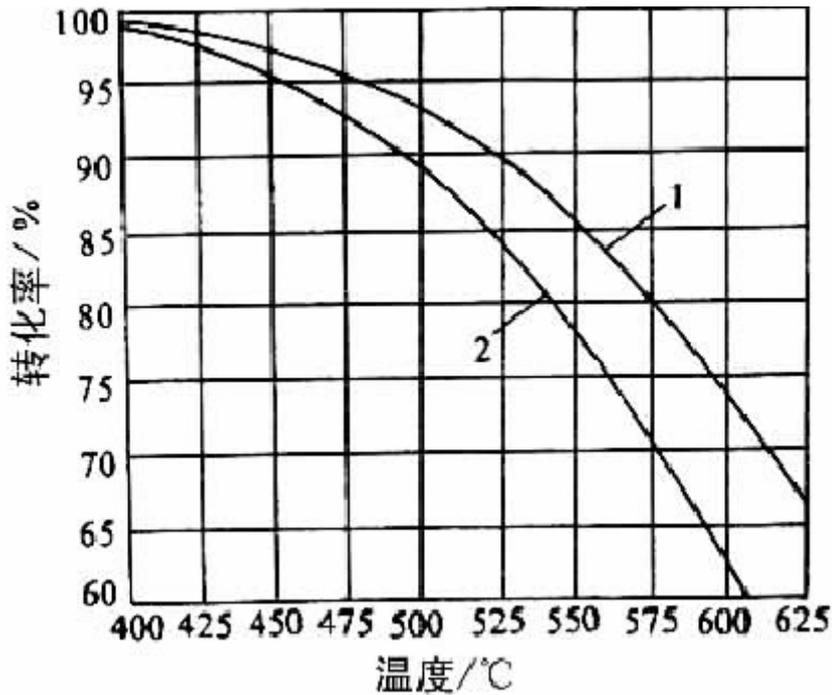


图 2-4 平衡时的温度和最佳温度与转化率的关系

1—平衡温度曲线；2—最佳温度曲线

产量和系统的操作状况。影响通气量的因素较多，转化系统主要有硫酸产量、催化床层阻力、转化系统热平衡、转化器等。

①硫酸产量与通气量的关系

硫酸产量越大，需要通气量就越大，可按式(2-15)计算：

$$V_{\text{标}} = \frac{G}{98} \times 21.89 \times \frac{1}{x_T} \times \frac{1}{\eta_a} \times \frac{1}{C_{\text{SO}_2}} \quad (2-15)$$

式中 $V_{\text{标}}$ ——气量， Nm^3/h

G ——硫酸产量， kg/h

x_T ——最终转化率，分率

η_a ——吸收率，分率

C_{SO_2} ——转化器进口 SO_2 摩尔分数

②催化床层阻力与通气量的关系

国内设计的转化工序的总阻力约 15~20 kPa，催化剂床层阻力约 5~10 kPa。由于催化剂在生产过程中逐步产生粉化或结块，催化剂床层阻力随操作时间增长而逐渐上升。

催化剂床层阻力随床内气体流速的增加（即通气量加大）而增大。对新筛过的催化剂床层一般采用经验式(2-16)来计算：

$$\Delta P = 6620 u_0^{1.7} \rho^{0.7} h \quad (2-16)$$

式中 ΔP ——催化剂床层阻力，Pa

u_0 ——气体表观流速, m/s

ρ ——气体密度 (一般在 0.49~0.57), kg/m^3

h ——催化剂床层高度, m

由于 SO_2 鼓风机较多为离心式, 风机的风量和升压是按其特性曲线操作的。通气量增加, 系统生产能力增加 (SO_2 浓度不改变时), 在催化剂量不变的情况下, 转化率会稍有下降, 所以通气量的增加, 不但受鼓风机的限制, 也受规定达到的转化率所限制, 不能增加太多。随着生产中催化剂阻力的慢慢增加, 通气量会逐渐减少, 直到大修时过筛催化剂。

③转化系统热平衡与通气量的关系

转化系统的最大通气量取决于转化系统的最大热负荷。对确定的转化系统, 换热面积、保温已确定, 在一定 SO_2 浓度下, 随通气量加大, 反应热增多, 而换热量不能成比例地增加, 当旁路阀全关, 而后面数段进口温度还降不下来时, 转化率则有所降低, 这时转化系统的换热负荷量已达到了最大程度, 称该情况下的通气量为热平衡所限制的最大通气量, 如果再加大通气量, 一段进口温度必将低于规定的最低操作指标。

反之, 当通气量减少时, 反应热减少, 换热的负荷量减小 (需开大旁路阀调节), 同时设备管道外壁散热使温度下降的影响增大了, 使温度下降过多, 当转化后几段温度已几乎低到催化剂的起燃温度。这种情况下的通气量叫最小通气量。如果再减少通气量就会使整个系统“熄火”。

通常操作是在上述两种情况之间, 旁路阀开一部分, 转化器各段进口温度都维持在最佳范围之内, 转化率达到规定指标, 这时的通气量称为适宜的通气量。

④转化器与通气量的关系

由 SO_2 氧化动力学方程可知, 单位催化剂在单位时间反应的质量只与温度、压力、组分浓度 (在反应过程是变化的) 相关。在进气 SO_2 浓度、催化剂数量一定的情况下, 增加通气量也就是增加了 SO_2 的进入量, 减少了气-固反应时间, 增加通气量后, 反应开始速度并未变化 (因为进气浓度不变), 由于通气量的增加, 在生成 SO_3 速度不变的情况下, SO_2/SO_3 比率增加了, 即转化率下降。同样道理, 减少通气量可使转化率有所提高, 但带来的是生产能力的下降。

实际上, 硫酸生产的尾气排放指标受国家环境保护规定的限制, 所以要求达到一定的转化率, 就需要控制通气量。

2.转化流程的选择

因烟气浓度在 5% 左右, 转化工序若仍采用一转一吸工艺 (一次转化、一次吸收), 最终转化率只能达到 98% 左右, 而采用二转二吸工艺 (两次转化、两次吸收), 最终转化率可高达 99.5% 以上, 且经过热量衡算, 采用二转二吸工艺, 5% 左右的 SO_2 烟气完全有可能实现自身反应热平衡, 故决定采用二转二吸工艺。目前国内外较常用的两次

转化流程为(2+2)式和(3+1)式两种。(2+2)式(即第一次转化用二段催化剂,第二次转化用二段催化剂)的一次转化率通常仅为91%,二次转化率则要求达到95.9%,距平衡转化率较近。而(3+1)式(即第一次转化用三段催化剂,第二次转化用一段催化剂)的一次转化率已经达到94%,二次转化率只要达到91.67%(此时平衡转化率为98.6%),则可以保证获得99.50%以上的总转化率。所以(3+1)式流程对保证达到高的转化率较为可靠、易实现。此外,(3+1)式流程在国内外的制酸生产中使用相对较多,实践经验较为丰富。根据韶关冶炼厂生产的具体情况,最终选择(3+1)式两次转化流程,换热流程采用IV、I-III、II流程(即第一次转化前含SO₂气体通过换热器的次序为:第IV热交换器(指冷却从第IV段催化剂床出来的转化气用的换热器,其余类推)-第I换热器;第二次转化前含SO₂气体通过换热器的次序为:第III换热器-第IV换热器-第II换热器),一至四段转化率(累计)设计为71%、91%、94%、99.5%,一吸采用高温吸收工艺,上塔酸温为90~95℃,出塔烟气温为105℃。改造后的新工艺流程图见图2-5。

3.工艺核算

(1)转化工序进口烟气条件:

烟气量(干基): 106160m³/h

烟气成分: φ(SO₂) 5%, φ(O₂) 12.9%, φ(CO₂) 1.62%, φ(N₂) 80.52%

烟气温度: SO₂ 风机入口 50℃, SO₂ 风机出口 60℃

烟气压力: SO₂ 风机入口 -9.3 kPa, SO₂ 风机出口 12.8 kPa

生产天数: 330 d/a

(2)物料衡算

①进一段气体量及成分:

烟气量=106160m³/h (标)

其中:SO₂=106160×5%/22.4=236.96 kmol/h, 或为5%, 或为15165.44kg/h

O₂=106160×12.3%/22.4=583.01 kmol/h, 或为12.3%

CO₂=106160×1.58%/22.4=74.88 kmol/h, 或为1.58%

N₂=106160×81.12%/22.4=3844.51 kmol/h, 或为81.12%

②进二段气体量及成分:

SO₂=236.96×(1-71%)=68.72kmol/h, 或为1.48%

SO₃=236.96×71%=168.24kmol/h, 或为3.61%

O₂=583.01-168.24/2=498.89 kmol/h, 或为10.72%

CO₂=74.88 kmol/h, 或为1.61%

N₂=3844.51 kmol/h, 或为82.58%

烟气量=4655.24 kmol/h, 或为104275.7 m³/h(标)

其它各段依此类推, 计算结果见表2-9

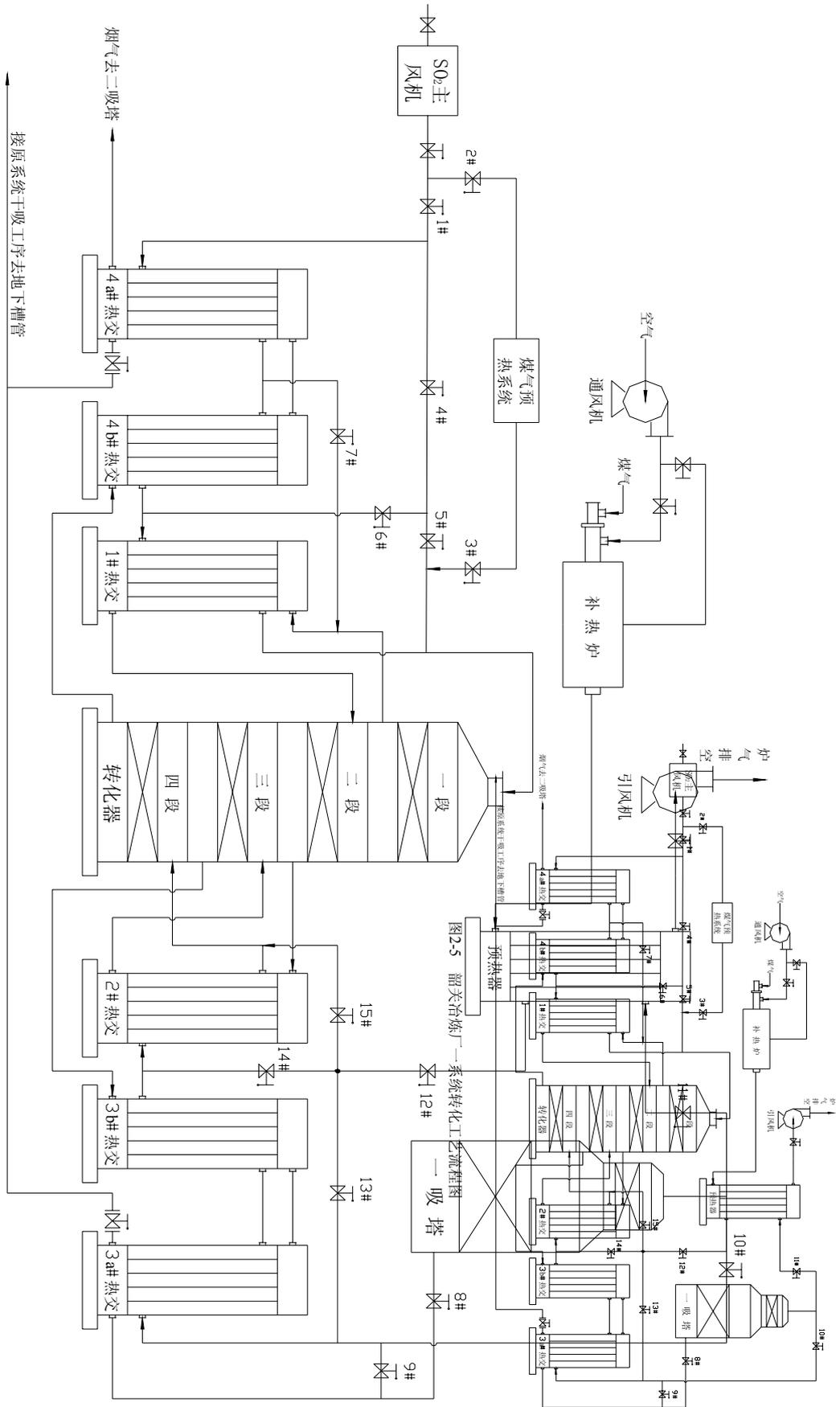


图2-5 韶关冶炼厂一系统转化工艺流程图

表 2-9 转化工序物料衡算表

组成	进一段			进二段	进三段	出三段	进四段	出四段
	kmol/h	%	m ³ /h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
SO ₂	236.96	5	5308	68.72	21.30	14.35	14.10	1.32
SO ₃	0	0	0	168.24	215.73	222.62	1.76	14.96
O ₂	583.01	12.3	13057.68	498.89	475.18	471.58	471.54	465.12
CO ₂	74.88	1.58	1677.33	74.88	74.88	74.88	74.88	74.88
N ₂	3844.51	81.12	86116.99	3844.51	3844.51	3844.51	3844.51	3844.51
合计	4739.36	100	106160	4655.21	4631.6	4627.91	4406.94	4400.42

(3) 热量衡算

① 绝热温升情况

二氧化硫氧化成三氧化硫是放热的，在 0℃ 时反应热为 96162J/mol，它的数值随温度而变化，在温度 400~700℃ 之间时，反应热量^[63]可用式 (2-17) 计算：

$$Q=101341.49-2.21T \quad (2-17)$$

式中：T——绝对温度，K；

Q——温度 T 时的反应热，J/mol。

放出的反应热，使转化气体温度升高，绝热操作过程中，温度与转化率的关系，可由催化剂床的热量衡算式决定。若气体混合物进入催化床时的温度为 T_0 ，SO₂ 转化率为 x_0 ，则催化床某截面处温度为 T，转化率为 x，假设反应在 T_0 开始，反应热使气体混合物的温度由 T_0 升至 T，则由热量衡算可得绝热操作线方程如下：

$$T = T_0 + \lambda (x - x_0) \quad (2-18)$$

式中 λ ——绝热温升，℃。

λ 即 SO₂ 在绝热状态下全部转化时，气体混合物温度升高的数值。其值可由式 (2-19) 确定：

$$\lambda = 10.2a/C_p \quad (2-19)$$

式中：a——气体混合物的起始 SO₂ 浓度，%；

C_p ——气体混合物在 500℃ 与 $x=0.5$ 时的平均热容，J/(mol·℃)

不同 SO₂ 原始组成时的 λ 值，如表 2-10 所示。把 λ 代入前面式中，即可算出一定 SO₂ 浓度和一定转化率下，绝热反应过程中它的温度升高值。

由表 2-10 可知，在绝热情况下，SO₂ 浓度为 5% 的烟气全部转化 SO₃ 时的温度升高值为 145℃ 左右，若进一吸塔烟气温度为 150℃，出塔烟气温度 105℃，降温值为

表 2-10 SO₂ 浓度与 λ 值关系

SO ₂ 浓度 (%)	λ	SO ₂ 浓度 (%)	λ	SO ₂ 浓度 (%)	λ
2	59	6	173	10	278
3	88	7	200	11	303
4	117	8	226	12	328
5	145	9	252	13	506

45℃，若进二吸塔烟气温度为 140℃左右，如不算系统热损失，则整个过程系统降温值为 185℃，而整个过程可用的烟气降温值为 205℃（60+145），初步估计可以满足转化系统的热平衡。

②热量衡算

采用上述公式 (2-17~2-19) 以及式 (2-20~2-25) 计算，计算结果见表2-11~2-14。

$$Q_p = \sum C_{pi} \cdot \alpha_i T \quad (2-20)$$

式中：Q_p：烟气在温度 T 时的热量，J。

C_{pi}：i 物质的摩尔热容 J/（mol·k）

α_i：i 物质在气体中的浓度 mol

T：绝对温度，K；

气体的摩尔热容量^[63]可按下式求出：

$$C_{pSO_2} = 25.74 + 5.80 \times 10^{-2} T - 38.1 \times 10^{-6} T^2 + 0.861 \times 10^{-8} T^3 \quad (2-21)$$

$$C_{pSO_3} = 15.09 + 15.20 \times 10^{-2} T - 120.7 \times 10^{-6} T^2 + 3.62 \times 10^{-8} T^3 \quad (2-22)$$

$$C_{pO_2} = 25.74 + 1.30 \times 10^{-2} T - 3.86 \times 10^{-6} T^2 \quad (2-23)$$

$$C_{pN_2} = 27.18 + 0.591 \times 10^{-2} T - 0.338 \times 10^{-6} T^2 \quad (2-24)$$

$$C_{pCO_2} = 44.17 + 0.908 \times 10^{-2} T + 8.54 \times 10^{-6} T^2 \quad (2-25)$$

以上计算证明，SO₂浓度为5%时，可以满足转化系统的热平衡。进一吸塔和进二吸塔的烟气温度应高于露点温度20~30℃，才能确保不产生大量酸雾和确保生产的正常进行。据计算，进一吸塔烟气温度在154℃左右，而露点温度约为102.5℃，这样就可以避免在换热器出口和烟管上出现酸冷凝。

表2-11 各种组分在不同温度下的Cpi值 kJ/ (mol · °C)

T(°C)	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	CO ₂
430	44.320	61.127	30.616	29.659	49.653
533	47.134	67.477	31.572	30.234	51.436
455	45.053	62.802	30.856	29.799	50.069
483	45.836	64.574	31.119	29.956	50.548
440	44.617	61.808	30.713	29.715	49.819
444	44.735	62.076	30.751	29.737	49.885
420	44.017	60.431	30.519	29.603	49.490
428	44.260	60.989	30.597	29.648	49.621
60	29.085	23.786	26.506	27.533	44.746
154	33.800	35.783	27.650	28.082	45.771
156	33.893	36.017	27.674	28.094	45.794
347	41.638	54.889	29.786	29.190	48.349
370	42.420	56.726	30.022	29.320	48.699
105	31.420	29.768	27.062	27.797	45.218

表2-12 不同组分在不同温度下的 α_i Cpi值

T(°C)	SO ₂ (mol)	SO ₃ (mol)	O ₂ (mol)	N ₂ (mol)	CO ₂ (mol)	α_i Cpi (kJ/°C)
430	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	146093.3
533	68.72	168.24	498.89	3844.51	74.88	150428.9
455	68.72	168.24	498.89	3844.51	74.88	147367.6
483	21.3	215.73	475.18	3844.51	74.88	148643.6
440	21.3	215.73	475.18	3844.51	74.88	146848.1
444	14.35	222.62	471.58	3844.51	74.88	147024.1
420	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	132631.2
428	1.32	14.96	465.12	3844.51	74.88	132898
60	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	131548.1
154	14.35	222.62	471.58	3844.51	74.88	132879.7
156	1.32	14.96	465.12	3844.51	74.88	124891
347	236.96	0	583.01	3844.51	74.88	143074.1
370	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	131223.6
105	14.1	1.76	471.54	3844.51	74.88	123507.5

表 2-13 转化系统的物料平衡计算及热平衡计算表(一)

项目	SO ₂ 浓度%	SO ₃ 浓度%	累计转化率%	温度 °C	热量 kJ/h	反应热 kJ/h	
一段	进口	5.00	0.00	71	430.0	63046452	17022212
	出口	1.48	3.61		533.3	79370596	
二段	进口	1.48	3.61	91	455.0	67112945	3893057
	出口	0.46	4.66		483.89	71683913	
三段	进口	0.46	4.66	94	440.0	64827357	685689
	出口	0.31	4.81		444.35	65513037	
四段	进口	0.32	0.04	99.5	420.0	55860814	1131967
	出口	0.03	0.34		428.02	56992756	

表 2-14 转化系统的物料平衡计算及热平衡计算表(二)

进 热 (kJ/h)	出 热 (kJ/h)
一转气(60°C)含热: 8464500	去一吸塔的气体(154°C)含热: 21872782
二转入口气(105°C)含热: 13583550	去二吸塔的气体(156°C)含热: 20261564
反应热: 22732925	热损失: 2508000
合计: 44780975	合计: 44642346

③热交换器面积计算

I 热交换器:

热交换器进口热气温度: $T_1=533^\circ\text{C}$, $Q_1=79370596 \text{ kJ/h}$

热交换器出口热气温度: $T_2=455^\circ\text{C}$; $Q_2=67112945 \text{ kJ/h}$

热交换器出口冷气温度: $T_2=430^\circ\text{C}$; $q_2=63046452 \text{ kJ/h}$

交换的热量: $\Delta Q=Q_1-Q_2=12257651 \text{ kJ/h}$

热交换器进口冷气温度: $q_1=q_2-\Delta Q=50788801 \text{ kJ/h}$

则 $t_1=q_1/(\alpha_i C_{pi})=347^\circ\text{C}$

$\Delta t_m = (533-430+455-347) / 2 = 105.5^\circ\text{C}$

热交换器面积: $S = \Delta Q / (K \Delta t_m) = 1735 \text{ m}^2$ (换热器采用双圆缺, K值取 18 W/m^2 .)

°C)

II 热交换器:

热交换器进口热气温度: $T_1=483^\circ\text{C}$, $Q_1=71683913 \text{ kJ/h}$

热交换器出口热气温度: $T_2=440^\circ\text{C}$; $Q_2=64827357 \text{ kJ/h}$

热交换器出口冷气温度: $T_2=420^\circ\text{C}$; $q_2=55860814 \text{ kJ/h}$

交换的热量： $\Delta Q=Q_1-Q_2=6859556 \text{ kJ/h}$

热交换器进口冷气温度： $q_1=q_2-\Delta Q=49001258 \text{ kJ/h}$

则 $t_1= q_1/(\omega_i C_{pi})=370^\circ\text{C}$

$\Delta t_m=(483-420+440-370)/2=66.5^\circ\text{C}$

热交换器面积： $S=\Delta Q/(K\Delta t_m)=1580 \text{ m}^2$ (换热器采用双圆缺，K值取 $18 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$)

III、IV热交换器的计算依此类推，计算结果见表2-15。

表2-15 热交换器技术参数表

热交换器	I	II	III	IV
烟气入口温度管内/外($^\circ\text{C}$)	533/347	483/370	444/105	428/60
烟气出口温度管内/外($^\circ\text{C}$)	455/430	440/420	156/370	154/347
结构形式	双圆缺	双圆缺	双圆缺	双圆缺
换热量 (10^7kJ/h)	1.226	0.686	4.364	3.673
传热系统 ($\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$)	18	18	18	18
换热面积 (m^2)	1735	1580	8867	6086

考虑到III、IV热交换器均为冷、热气体进行热交换，易形成冷凝酸腐蚀设备，且其面积都较大，设计时按两台设计；且为减少换热面积，采取传热系数高、具有国内外先进水平的华南理工大学研制的空心环管网支撑缩放管换热器，其传热系数高达 $30 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ 左右；IIIa、IVa热交换器仍采用双圆缺式热交换器，且其面积较少，以便其腐蚀时损失较少且利于更换，IIIb、IVb热交换器采用缩放管式热交换器。具体改造时各热交换器的面积都程度不同地加大了，以适应工艺的波动，具体情况见表2-18。

2.4.4 尾吸工序

1.氨-酸法回收尾气中 SO_2 基本原理

考虑到工艺的波动，改造后仍保留尾气处理系统，以确保工艺异常情况下的环保排放达标，我厂采用氨吸收 SO_2 —氨酸法处理制酸尾气。氨-酸法回收尾气中 SO_2 可分为四个步骤：吸收、吸收剂再生、分解和中和。

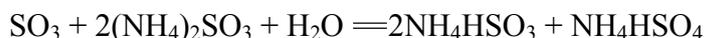
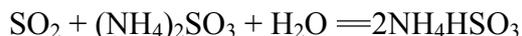
(1)吸收

总反应： $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HSO}_3$

$\text{SO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

实际上吸收剂是亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液，亚硫酸铵对 SO_2 有很好的吸收能

力，是主要的有效吸收剂。在尾吸塔内按下列反应式吸收尾气中 SO_2 附带吸收部分 SO_3 ：



(2) 吸收剂再生

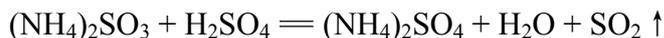
吸收反应结果是亚硫酸铵-亚硫酸氢铵中部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 被消耗，而 NH_4HSO_3 却增多了，吸收能力下降。为了维持吸收液的吸收能力，需要在循环槽内不断补充氨水或气氨，使部分亚硫酸氢铵按下式转变为亚硫酸铵：



以便吸收剂得到再生，维持 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3/\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 值不变。

(3) 分解

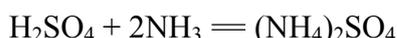
氨法吸收 SO_2 得到中间产物亚硫酸铵-亚硫酸氢铵溶液用途不大，用浓硫酸分解之，按下列反应式得到含水蒸汽的 SO_2 和硫酸铵：



为了使亚硫酸盐分解完全，浓硫酸加入量比理论用量大 30%~50%，使分解液酸度成 0.15~0.45 mol/l。我厂控制酸度为 0.20~0.25 mol/l，为低酸度分解。过量的游离酸则在中和槽用氨水中和。

(4) 中和

按以下反应式用氨中和过量硫酸：



NH_3 的加入量比理论用量略高，使中和后液碱度为 0.02~0.03 mol/l。我厂的硫酸铵成品为 400g/L，相对密度约 1.8 的硫酸铵溶液送往化肥厂用以生产硫酸，含饱和水蒸汽的 SO_2 送回制酸系统干燥塔重新用于制酸。

2. 氨-酸法回收尾气主要的影响因素有：循环母液中氨的浓度；循环母液总亚盐浓度；循环母液中 SO_2 与 NH_3 分子比 (S/C) 值；循环液温度；塔喷淋量；气体速度

3. 韶冶制酸废气处理的工艺流程

图 2-16 给出了尾吸工艺流程图。尾气通过氨水吸收后，达到国家排放标准要求，然后通过烟囱排放到大气。

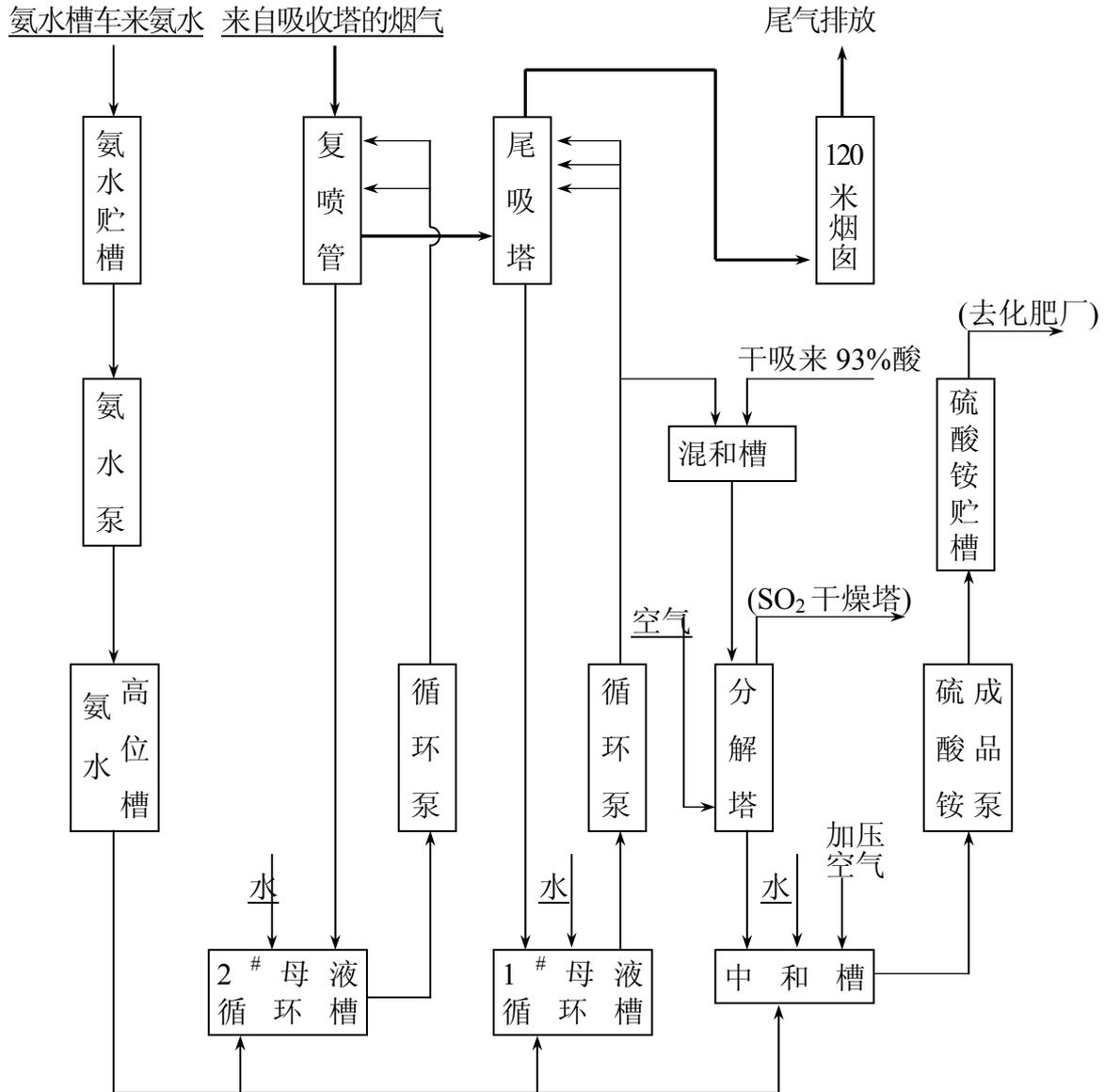


图 2-6 一系统尾吸工艺流程图

2.5 制酸系统工艺改造

2.5.1 电收尘器改造

改造前，我厂的电收尘器型号为 W2/4-30-Z 型（卧式、双室、四电场），收尘有效面积为 30m^2 ，共 3 台，阳极为 Z 型板式电极，阴极为：1[#]、2[#] 电场为 $\phi 1.8\sim 2\text{mm}$ 圆线，3[#]、4[#] 电场为 $\phi 4\text{mm}$ 星型线，同极极距为 250mm，每个电场中有 Z 型阳极板 13 排，每排 14 块，有效电晕极总长度为 6720m。出灰方式为灰斗下设星型排灰阀，螺旋运输机输送，每 2h 出灰一次。我厂先后对电收尘器进行了两次改造，第一次将电收尘器前半部电场（1[#]、2[#]）的阳极板改成宽度为 480mm 的大型 C 型板式电极，11

排，每排 8 块；阴极改为管状 $\phi 20\text{mmRS}$ 芒刺线，10 排，每排 12 根，同极间距改为 300mm。并在电场前增置了粉尘预处理设备，即在电收尘器前增设了沉降室，其尺寸为 $7000 \times 6000 \times 1000\text{mm}$ ，并增大了入口总管直径，增加了入口总管灰斗数；便于烟气中的较粗尘粒在入电场前就有部分沉降下来，且减轻了入口总管的积灰量。第二次将电收尘器后部电场（3[#]、4[#]）的阳极板也改成宽度为 480mm 的大型 C 型板式电极，阴极改为管状 $\phi 20\text{mmRS}$ 芒刺线，灰斗改为船形灰斗，采用埋刮板机连续排灰，并将整流机组部分更换为 HL—III 型恒流高压直流电源。

2.5.2 净化工序改造

改造前，净化工艺流程为：电收尘过来烟气 → 空塔 → 填料塔 → 一段石墨间冷器 → 一段电除雾器 → 二段石墨间冷器 → 二段电除雾器 → 汞塔，净化移热采用空塔铅冷排从稀酸直接移热和石墨冷凝器间接冷却烟气移热相结合的方式。我厂先后对净化工艺流程进行了三次改造：第一次于 90 年将空塔二合一改造为为钢壳内衬 3mm 厚玻璃钢，然后抹上 2mm 胶泥层，再砌瓷砖，最内层再砌上 38mm 的石墨硅；循环槽改为耐氟玻璃钢制作（空塔、填料塔及其循环槽的材质为钢壳内衬铅和瓷砖）。第二次于 2000 年进行，在空塔和填料塔间增加一级动力波洗涤器，填料塔进行二合一改造，一、二段电除雾器进行二合一改造，原二段石墨间冷器改为铅间冷器，其余设备如空塔系统设备、一段石墨间冷器和空塔小冷排保留，不作改动。填料塔系统设备均采用耐氟玻璃钢制作，采用新型分酸结构的耐氟玻璃钢塔，分酸点达 $35 \text{ 个}/\text{m}^2$ （传统的仅为 $2 \sim 5 \text{ 个}/\text{m}^2$ ），采用条式篦子板支撑，其阻力小，拆卸方便；电除雾器采用 4 台 M330 型取代原 8 台 M146 型电除雾器，一段电除雾器采用普通极线，二段电除雾器采用新型高效极线（双棱螺旋形极线），绝缘箱箱温控制采用 PC 自动控制，整流装置采用上海激光电源设备厂生产的 HL—III60kV/800mA 型恒流高压直流电源；4 台 600m^2 铅间冷器取代原 8 台 250m^2 石墨间冷器，铅间冷器采用新型防汞铅间冷器专利产品，铅管选用内六翅式管以提高换热系数。第三次于 2003 年进行，2 台 1200m^2 铅间冷器取代原 4 台 500m^2 石墨间冷器，取消小冷排，并用冷风封闭装置取代绝缘箱电加热。考虑改造后，系统设备用电负荷会增加，故将原 1[#] 变电所使用的 750kVA、10/0.4kV 电力变压器更新为 S₉ 型的变压力器一台（空量为 800kVA、10/0.4kV、D, yn11, U_d%=4）。电除雾器整流装置采用上海激光电源设备厂生产的 HL—III60kV/800mA 型恒流高压直流电源，同时对低电配电系统、电缆线路等进行了改造，采取一些必要的防腐措施。给排水系统因原有循环水系统完全能满足改造后生产需要，只是管路稍有更改外，基本上采用原有系统供水，只是为了使循环水水质稳定，延长换热设备的使用寿命，考虑在补充水中投加缓冲阻垢剂，从而新增两台 GCF-A 型加药设备，其性能 $Q_{\max}=5\text{kg/h}$ ， $Q_{\min}=0.1\text{kg/h}$ ，配用电机功率 $N=1 \pm 0.02\text{kW}$ 。仪表控制方式采用 DCS 集

中控制系统，控制系统与转化系统 μ XL 控制系统共用，现场仪表送来信号，集中在转化工段中央控制室 μ XL 控制系统上监视操作，并考虑在净化仪表室进行显示，循环槽液位及动力波洗涤器液位采用自动控制与现场安装手动控制相结合的方式进行。改造后的净化工序设备清单列入表 2-16。

表 2-16 改造后净化工序设备明细表

序号	设备名称	型号规格及技术性能
1	空塔	$\phi 6000 \times 12000$ mm, 材质 Fe+FRP+瓷砖+石墨硅
2	动力波洗涤器	管: $\phi 1500 \times 10000$ 槽: $\phi 4500 \times 11000$, 材质 PO 材料
3	洗涤塔	$\phi 6000 \times 13000$, 材质 FRP
4	洗涤塔循环槽	$\phi 6000 \times 3000$, 材质 FRP
5	洗涤塔循环泵	200FUH-18-R Q=400m ³ /h, H=18m, 2 台, 开二备一
6	动力波洗涤循环泵	200FUH-26-R Q=550m ³ /h, H=26m, 3 台, 开二备一
7	第一级铅间冷却器	QJL-1200L, 材质 Pb, 2 台, S=1200m ²
8	第一级电除雾器	QS-DWG1-330, 材质 Pb
9	第二级铅间冷却器	QJL-600L, 材质 Pb, 4 台, S=600m ²
10	第二级电除雾器	QS-DWG1-330, 材质 Pb

2.5.3 干吸工序改造

改造前，干吸工序原有两台干燥塔和两台吸收塔，其塔径均为 $\phi 5152$ mm，干燥塔高为 12895mm，吸收塔塔高为 14280mm，塔底填料支承装置都为条形拱，塔内分酸装置采用溢流槽挂爪式分酸装置。塔内装有 $\phi 80$ mm、 $\phi 120$ mm 和 $\phi 150$ mm 三种规格的拉西环，填料总高度为 8060mm，吸收塔顶部还装有高为 1000mm 的瓷环捕沫层，烟气进口设有进气箱。冷却采用铸铁排管淋降式冷却。生产中，干吸塔的单塔阻力在 2 kPa 左右，为降低阻力和提高干吸塔的效率，于 86、87 年对塔内拉西环进行清理和更换，更换为 $\phi 76$ mm 矩鞍环和 $\phi 25$ mm 的异鞍环，塔体阻力下降至 1.6 kPa 左右；于 90、92 年分别将干燥塔、吸收塔的填料支承装置条拱改为球拱，同时取消进气箱，改为斜插式进气，塔内填料进行重新更换，将 $\phi 76$ mm 的矩鞍环填料更换为 $\phi 50$ mm 的异鞍环填料，填料高度由以前的 8060mm 降低至 6000mm，塔体其它部位不变；于 93 至 98 先后将干燥酸、吸收酸冷却器改为阳极保护不锈钢管壳式冷却器，每个塔一台，每台换热面积为 250m²，并将原有立泵全部更换为 LSB-360 泵，冷却水采用循环水；于 2003 年底将塔内的分酸装置改为管式分酸器，其材质为 LSB-2，分酸器的主要参数^[68]见表 2-17；取消高位槽，将塔内主填料层由 6.0m 高下降到 5.5m，更新了部分填料；取消原二吸塔内顶部由钢结构支撑的瓷环捕沫层，在现分酸装置上增高 300mm 的瓷环。

表 2-17 管式分酸器的主要参数

分酸孔数 (个)	布点密度 (点/m ²)	分酸孔径 (mm)	分酸孔出口酸速 (m/s)
422	22.47	φ 13	1.785

2.5.4 二转二吸改造

改造前为一转一吸工艺，采用氨酸法回收尾气中的 SO₂。因设备腐蚀严重，且近几年 SO₂ 浓度提高，SO₂ 转化率下降，氨水消耗大，已不适应生产，故于 2000 年进行了二转二吸改造。改造工艺采用 IV I—III II、“3+1”二次转化流程，干吸工序采用高温吸收工艺。因 SO₂ 浓度年均值仅为 5%左右且波动大，为确保二转二吸工艺在此浓度条件下的正常运转，调节好系统热平衡，改造时主要采取了以下措施：

(1)转化器采用大型耐火砖球形拱作为转化器内的支撑结构以有效增大转化器的蓄热能力和热稳定性，增大系统对 SO₂ 浓度波动的适应性。

(2)换热面积较大的 IIIb、IVb 采用华南理工大学研制的空心环管网支撑缩放管换热器，其余均采用双圆短型换热器。此两种换热器技术成熟，传热系数高，能有效降低换热面积，相应设备规格较小，可减少表面热损失。

(3)对 SO₂ 风机出口管道、一吸塔的进出口管道等采取保温措施，为确保二吸塔的吸收温度，将进二吸塔的气体管道也进行了保温。所有外保温均采用硅酸铝板外包铝皮的材料，主体设备的保温厚度达 300mm，其余管道的保温层也厚达 150mm。

(4)一吸采用高温吸收工艺：入塔酸温 90~95℃，出塔酸温 100~110℃，入塔气温 160~230℃，出塔气温 90~110℃。

(5)在二次转化进出口处增设一套煤气补热系统，当 SO₂ 浓度偏低时，可对二次转化进行补热。并考虑对原预热系统进行改造，增大其预热能力。

(6)在一吸塔的进出口管道上增设了旁路管线，当 SO₂ 浓度长期偏低，二转二吸无法正常运转的情况下，可切换为一转一吸进行生产。

(7)为保证最终 SO₂ 转化率，二次转化(第四层)采用了丹麦托普索公司生产的 VK38 型催化剂（催化剂总装填量为 158m³，其中一层 34m³，二层 42m³，三层 42m³，四层 40m³）。

(8)SO₂ 风机采用德国 KKK 公司生产的 SF01—14 型离心风机，并选用德国 SIMENS 公司生产的 6SE8026 型 SIMOVERT MV 变频调速装置对风量进行调节，既可节能，又可实行低负载启动，减少对电网和电机的不利影响。

(9)保留尾气处理系统。改造后制酸系统的工艺流程如图 2-7 所示，新增设备见表 2-18。

表 2-18 改造后增加的设备

序号	设备名称	型号规格	单位	数量
1	一次吸收塔	$\phi 6600$, $H_{\text{总}}=20910$, $H_{\text{填}}=6415$, 钢外壳, 内砌瓷砖, 顶部为金属丝网捕沫器	台	1
2	阳极保护管壳式酸冷却器	$F=170\text{m}^2$	台	1
3	一吸塔循环槽	$\phi 8068 \times 12$, $H=3563$, 钢壳衬瓷砖	台	1
4	一吸塔循环泵	LSB360-30, $H=30\text{m}$, $Q=360\text{m}^3/\text{h}$	台	3
5	预热器	$\phi 2840 \times 11330$, $F=1208\text{m}^2$, 管壳式	台	1
6	补热炉	$\phi 1800 \times 6500$	台	1
7	引风机	Y4-68-No9D 型, 顺 180° , $Q=51984\text{m}^3/\text{h}$, $P=1.77\text{kPa}$	台	1
8	离心通风机	9-19No11-2D 型, $Q=14376\text{m}^3/\text{h}$, $P=2.85\text{kPa}$	台	1
9	转化器	$\phi 10000 \times 22577$, 触媒容量约 160m^3	台	1
10	SO ₂ 风机	SF01-14 型 6SE8026 型 SIMOVERT MV 变频调速器	台 套	1 1
11	热交换器	4a [#] $\phi 4040 \times 9840$, $F=950\text{m}^2$	台	1
		4b [#] $\phi 5358 \times 8470$, $F=3342\text{m}^2$, 缩放管式	台	1
		3a [#] $\phi 4680 \times 14484$, $F=3330\text{m}^2$	台	1
		3b [#] $\phi 5358 \times 14004$, $F=3744\text{m}^2$, 缩放管式	台	1
		2 [#] $\phi 4760 \times 9910$, $F=1600\text{m}^2$	台	1
		1 [#] $\phi 5370 \times 12084$, $F=2085\text{m}^2$	台	1

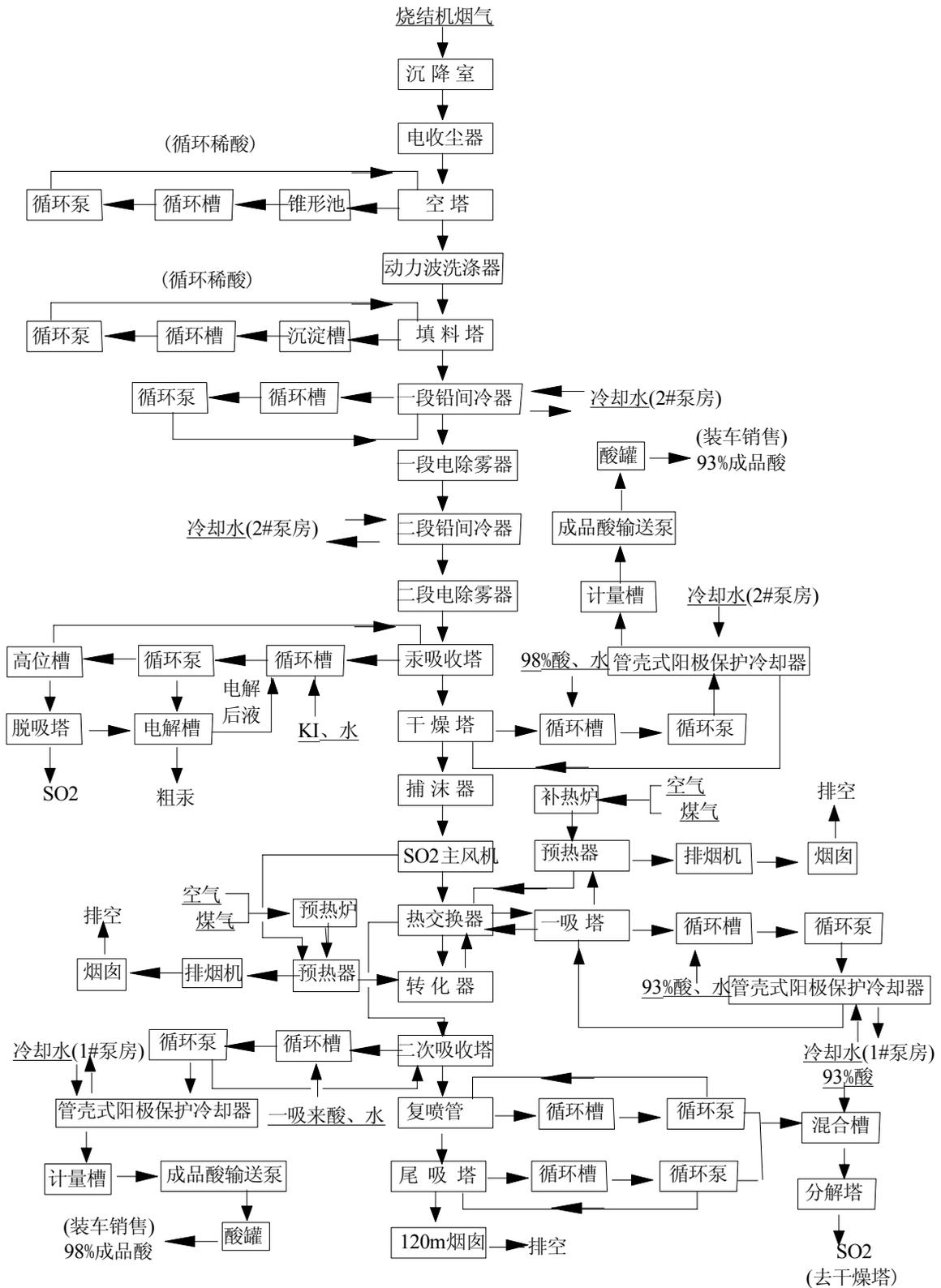


图 2—7 改造后一硫酸系统工艺流程图

第三章 改造后所采用的工艺措施及效果

3.1 一硫酸系统两转两吸改造后工艺测试及工艺条件优化

2000年度一硫酸系统进行了两转两吸改造，并配套改造了净化系统，于12月11日正式投入生产。两转两吸制酸工艺虽成熟、可靠，但我厂为烧结机冶炼烟气制酸，烟气受烧结工艺影响较大，以前存在以下问题：

①烧结开停机频繁，气量与浓度均波动大；

②SO₂浓度平均仅5.0%左右，其中：SO₂浓度≥5.0%约占60%，SO₂浓度在4.5%~5.0%之间约25%，SO₂浓度≤4.5%约15%左右；

③烟气含杂质多，净化难度大。

在这种工艺状况下采用两转两吸制酸，无疑有一定的难度，加之在国内尚无先例，可资借鉴的经验很少，系统能否适应工艺波动以及能否实现自身反应热平衡，是这次改造成功与否的关键所在。故我们只能在生产实践中逐步摸索，进行必要的工艺测试，探讨并优化工艺条件和操作，以期达到设计的预期目的。

3.1.1 方案拟订

因无太多经验可循，又须与生产同步进行，为确保生产的均衡、稳定与达标排放，在方案选择时，确定了以下主要工作措施：

(1)先确定初步工艺参数

根据有关设计参数、工艺特点、设备情况以及我厂以往生产经验、其它两转两吸制酸工艺厂家生产经验来初步确定工艺参数；

(2)实验并调整工艺参数

生产初期，对生产进行必要的工艺测试和工业实验，对生产状况进行分析、总结，同步调整有关参数，以确定最佳工艺参数。

(3)调整工艺参数的同时进行优化操作

检验设备及系统适应能力，对出现的问题进行分析、处理。

确定优化工艺工作主要从以下几方面开展：转化温度参数及操作优化；高温吸收工艺优化；尾气处理系统操作优化；净化系统指标及操作优化。

3.1.2 工艺测试与优化

1. 转化参数及操作优化

(1) 初步温度参数确定

开车初期, 根据设计情况, 转化器触媒装填情况为: 第一段上部和第三段为 S108 低温触媒, 第一段底部和第二段为 S101 中温触媒, 第四段为 VK38 触媒。根据触媒活性性能、起燃温度、耐热温度等。根据以往生产经验, 确定各段进口温度参数如下: 一段进口温度 410~420℃, 出口 \geq 600℃, 二段进口 430~455℃, 三段进口 410~420℃, 四段进口 395~405℃。

(2) 检验与调整参数

根据以上参数操作控制, 正常生产时, 无论 SO₂ 浓度高低, 一次转化率稳定在 93% 左右, 总转化率一般高于 99.50% 的设计指标。各段温升情况如下: 一段温升为 140~160℃, 二段为 20~40℃, 三段为 1~10℃, 四段为 5~10℃, 系统总温升为 180~220℃。这些数据说明温度参数选择较为合理。

针对以上情况, 我们分三种情况进行工艺实验和测试, 这三种情况分别为:

- ① SO₂ 浓度 \leq 4.5%;
- ② SO₂ 浓度为 5% 左右;
- ③ SO₂ 浓度高于 5.5%。

因工艺波动大, 以上情况只是较长时间段的平均数。我们调整各段进口温度指标, 看各段温升变化情况和对转化率的影响, 力求找出各段的最大温升情况。经过反复实验与测试, 发现只有在 SO₂ 浓度高于 5.5% 时, 一段温度稍微提高才最有利于 SO₂ 转化, 其它各段进口温度都较为合理。据此, 我们对指标进行了调整: 一段进口温度 420~430℃, 出口 \geq 600℃, 二段进口 435~450℃, 三段进口 415~450℃, 四段进口: 398~410℃。表 3-1 为 2001 年转化器的温度数据及总转化率等指标情况。

(3) 系统适应能力检验及操作优化

由于采用大型耐火砖球拱作为转化器内支撑, 本系统转化器蓄热能力大, 能有效适应 SO₂ 浓度波动大的情况。我们针对此情况作了多次实验, 如 2001 年 1 月 4 日系统因故停机近 15 小时, 各段温度变化不大, 有关数据见表 3-2。对于短时停机以及较长时间低 SO₂ 浓度情况, 只要操作得当, 系统无需补热, 能维持自身热平衡。如 6 月 23 日 8:00 至 24 日 19:00, 平均 SO₂ 浓度仅为 4.3%, 且波动极大, 最高至 6.0%, 最低至 3.0%, 系统在无补热的情况下维持自热平衡, 平均转化率为 99.77%, 只是操作上曾三次缩小系统风量, 由 95km³/h 左右缩至 81km³/h 左右。

表 3-1 2001 年转化器控制温度数据及相关数据表

项 目	控制 范围	月 份											
		01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
一段进 口(°C)	420~430	428	428	428	429	429	429	429	429	429	429	430	429
一段出 口(°C)	<600	573	573	575	572	575	572	576	575	569	573	578	569
二段进 口(°C)	435~450	440	441	446	446	447	442	442	443	441	442	443	438
二段出 口(°C)		470	474	481	476	478	472	477	475	470	476	478	465
三段进 口(°C)	415~450	418	418	419	418	418	418	440	446	438	445	444	438
三段出 口(°C)		422	422	421	420	420	421	443	448	441	448	447	440
四段进 口(°C)	398~410	401	401	402	403	404	403	403	403	402	407	408	406
四段出 口(°C)		405	407	409	407	408	406	408	408	406	413	413	410
总转化 率(%)	>99.5	99.71	99.67	99.68	99.76	99.75	99.74	99.73	99.71	99.73	99.75	99.72	99.77
进口 SO ₂ 浓度(%)	>5%	5.74	5.82	5.89	5.73	5.76	5.57	5.83	5.84	5.83	6.10	6.76	5.72
风量 (10 ⁴ m ³ /h)	9~10.5	9.47	9.67	9.67	9.33	9.17	9.30	9.28	9.57	10.17	9.98	10.14	9.54
一次转 化率(%)	>94%	94.91	94.70	94.40	95.13	95.27	95.13	94.72	94.60	94.82	94.88	94.51	95.15

表 3-2 转化器停车前、后温度对比表

(°C)

项 目	一进	一出	二进	二出	三进	三出	四进	四出
停车前	450	576	440	478	433	430	427	421
开机前	415	532	457	448	419	416	397	362
温 差	35	44	/	30	14	14	30	59

操作上由以下几方面得到优化：一是烧结短时停机或较长时间低浓度情况时，操作上要注意即时缩小风量，维持系统热平衡。该项操作要求有一定的预见性，即在低浓度或烧结停机情况下，不能等转化温度有所降低才采取措施。因为系统蓄热释放，短时间内温度指标似乎无多大变化，待温度下降时蓄热量已几乎释放完，再次调整到正常温度有相当难度，有可能造成指标恶化，影响工艺的稳定性。二是高浓度时要适当提高各段进口温度。

2. 高温吸收工艺优化

(1) 干吸指标与产、串酸方法确认

考虑到系统自热平衡，一吸采取高温吸收工艺以减少热量损失，其设计参数如下：入塔酸温 90~95℃，出塔酸温 100~110℃，入塔气温 >160℃，出塔气温 90~110℃。根据工艺状况，我们制订了有关指标：一吸酸浓度 97.7~98.3%，二吸上塔酸温 60~65℃、酸浓度 98.3~98.7%，二吸进口气温 >140℃。产串酸方式：从二吸产酸，一吸酸串入二吸，二吸酸串干燥，干燥酸串入一吸。只允许从干燥酸加水，禁止干燥酸串入二吸。

(2) 工艺技术指标测试及问题处理

生产初期，因二吸塔进气管管道较长且没有保温，二吸进口气温偏低，有时低到 120℃ 以下。经增加保温后，情况得到改善。适当提高四段进口温度，按以上指标和产、串酸方式操作，吸收工艺稳定，一次吸收率平均达 99.98%，二次吸收率为 99.94%，具体情况见表 3-3。

表 3-3 2001 年 1~9 月一、二次吸收率情况表 (%)

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
一次	99.98	99.98	99.99	99.99	99.98	99.98	99.97	99.97	99.98	99.98
二次	99.95	99.97	99.99	99.95	99.93	99.93	99.92	99.93	99.93	99.94

生产中，因操作工对产、串酸方式认识不够，操作上曾出现一些问题并得到及时处理，如 2000 年 12 月中旬，操作工为求方便，将干燥酸串入二吸酸中，由于干燥酸中溶有大量 SO₂ 并在二吸酸中释放，导致总转化率下降至 99% 左右，后通过调整串酸方式，问题得到了解决。

3. 尾气处理系统操作优化

两转两吸改造时，由于环保的要求，仍保留了尾气处理系统，考虑到总转化率提高，进入系统 SO₂ 总量和浓度均大幅降低，在开车初期，我们就对尾吸操作进行了以下优化：

(1) 正常生产时，停开尾吸循环泵，只开启复喷泵，碱度控制在 0.01~0.03mol/l。

(2) 开停机或生产异常时，增开尾吸循环泵，并适当提高碱度至 0.02~0.04mol/l。

实践表明，这样操作是成功的，即确保了环保排放，又大大降低了电耗，节约了氨水，减少了不必要的氨水挥发。但为进一步确保环保排放的万无一失，应环保部门

要求，我们对尾吸泵的开停做了进一步规定：即二次转化出口（四段出口）SO₂浓度高于 0.025%时，必须开启尾吸泵。

4.净化系统优化

强化净化，为两转两吸服务，我们主要从落实净化指标控制，如送电制度、出灰、排污制度的落实，加强查漏堵漏工作，以及有针对性地对单台设备效率如动力波、填料塔以及循环液氟含量等进行测试，并根据测试结果进行优化。

3.1.3 工艺优化效果

经过对转化各段温度指标的确认和操作优化，系统适应工艺波动能力及自热平衡问题等得到解决，在较长时间低浓度情况下能维持自热平衡，总转化率超过设计指标，煤气单耗与往年持平，环保排放进一步改善。有关具体指标见表 3-4。

表 3-4 改造前后相同月份硫酸生产数据对比表

项目	年份	月份									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
SO ₂ 浓度(%)	2000	5.14	5.21	4.98	5.36	5.33	5.15	5.19	5.05	5.15	5.17
	2001	5.74	5.83	5.89	5.73	5.76	5.57	5.83	5.84	5.83	5.78
硫酸产量(t)	2000	13192	13526	13512	14316	13562	14002	13823	14111	14034	13786
	2001	14906	13938	14615	14574	14206	14860	13557	14755	14488	14544
小时产酸(t/h)	2000	19.56	19.23	19.72	20.03	20.04	19.69	21.09	20.41	20.19	19.99
	2001	21.34	20.54	20.82	20.80	20.62	20.61	20.30	20.74	20.23	20.66
酸电单耗(kwh/t)	2000	96.34	106	117	114	125	122.9	120.67	129.71	124.28	117.32
	2001	99.20	114.37	118.20	130.22	152.27	156.80	157.79	156.26	155.64	137.81
酸水单耗(t/t)	2000	48.4	39	34.80	35.5	32	36.14	33.29	39.58	41.93	37.83
	2001	42.3	39.6	36	35.5	36.9	36.6	36.5	37.8	34.2	37
煤气单耗(km ³ /t)	2000	16.67	22	24	24	23.6	24.28	23.83	24.09	24.94	23.05
	2001	24.15	24.39	23.95	21.27	23.23	21.62	22.49	20.40	23.53	22.77
氨水单耗(kg/t)	2000	31	30	37	37	38	37.1	35.2	31.9	29.6	31.7
	2001	1.01	1.08	1.03	1.03	1.05	1.01	1.05	1.02	6.92	1.69

(1)从表 3-4 可看出总转化率为 99.72%，高于设计指标，煤气单耗、水耗与改造前持平，产量增加，月均增产近 800 吨；

(2)高温吸收工艺稳定，进一步改善了 120m 酸雾排放，由以前的年均 25mg/m³ 左

右下降至现在的 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，且排放相当稳定；

(3)120m 烟囱排放 SO_2 浓度和总量均大大降低， SO_2 排放浓度仅为 0.012-0.015%，较以前的 0.04%降低了 0.025%以上且排放较以前稳定，吨酸氨耗也下降至 1.69kg/t；

(4)净化指标有所改善，漏风率由以前 12.21%下降至 9.42%，其合格率由 87.10%上升至 96.32%，电收尘除尘效率由 95.71%上升至 96.86%，风机出口酸雾指标也有一定程度的改观。

3.1.4 系统改造后运行情况

电收尘器的电场二次电压提高至 45~65kV，电流为 80~200mA，出口气体含尘量降到 $0.1\sim 0.2\text{g}/\text{m}^3$ ，系统漏风率降到 10%以下，现场操作环境大大改善。

净化工序与改造前相比，净化系统阻力因增加动力波洗涤器总体上升了约 1kPa，上升不多。主要原因是洗涤塔、电除雾器、间冷器等进行了二合一改造，设备大型化降低了阻力；改造后因净化效率提高，风机出口含尘一直稳定在 $0.001\text{g}/\text{m}^3$ 以下，较改造前的 $0.02\sim 0.08\text{g}/\text{m}^3$ 下降了一个数量级以上，整个生产周期系统阻力没有明显变化，间冷器、洗涤塔阻力等基本没有上升；净化排污量减少，现排污量为 $120\sim 150\text{m}^3/\text{d}$ ，较以前少排约 $50\sim 80\text{m}^3/\text{d}$ ；电除雾器二次电压为 45~55kV，二次电流为 0.40~0.60A，与原 M146 电除雾器相比，二次电压提高了约 15kV，二次电流提高了约 0.30A 左右，年均酸雾指标由以前的 $0.0040\text{g}/\text{m}^3$ 下降至现在的 $0.0030\text{g}/\text{m}^3$ 左右；干燥塔进气温度指标达标，即使在夏天也能保证在 38°C 以下。

表 3-5 一系统电除雾器工作参数情况

时间	位置	一次电压 kV	一次电流 A	二次电压 kV	二次电流 A
初期	一段(1 [#] 、3 [#])	230~260	30~35	45~50	0.29~0.35
	二段(2 [#] 、4 [#])	230~260	45~52	42~48	0.37~0.45
现在	一段(1 [#] 、3 [#])	355~375	65~75	50~54	0.40~0.45
	二段(2 [#] 、4 [#])	355~375	100~110	52~55	0.55~0.60

表 3-6 1999~2002 年一系统风机出口酸雾指标情况 $10^{-4}\text{g}/\text{m}^3$

年\月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年均
1999	24	23	36	17	57	57	64	38	43	50	26	43	40
2000	38	36	50	38	38	33	27	34	31	21	35	41	35
2001	54	35	40	34	33	38	40	34	35	28	31	28	36
2002	38	35	23	28	30	34	22	41	29	25	31	29	30

干吸工序因球拱的使用，使单塔阻力下降至 1 kPa 左右，吨酸电单耗大幅度下降(见表 3-7)，从表中可看出，吨酸电单耗从 $150\text{kWh}/\text{t}$ 下降到 $100\text{kWh}/\text{t}$ 左右；生产能力提高，年产酸量由以前的 12~13 万吨提高至 14~15 万吨；开孔率增加，改善了塔体内气

流分布状况, 气流分布更加均匀, 传质效率提高; 塔体喷淋酸量增加, 在改造前, 喷淋酸量为 150~200m³/h, 改用 LSB-360 泵后, 塔体喷淋酸量达 250~300m³/h, 从而改善干燥、吸收效率。近几年的生产, 转化器阻力上升不大, 120m 烟囱酸雾排放浓度大幅下降, 由几十 mg/m³ 下降十几 mg/m³, 现在已经达到几 mg/m³, 由严重超标到基本不超标, 现在几乎 100% 达标, 这在一定程度上得益于塔内喷淋酸量的增加和传质效率及塔内布酸的改善。

表 3-7 90~97 年吨酸电耗、酸产量等指标情况

年份 \ 指标	90	91	92	93	94	95	96
电单耗(kWh/t)	149	111	120	103	96	100	103
酸产量(t/年)	121561	130619	133025	154180	141530	149087	142269
风机出口水分(g/m ³)	0.124	0.083	0.116	0.114	0.098	0.108	0.13
SO ₃ 吸收率(%)	99.78	99.89	99.87	99.83	99.92	99.94	99.87
酸雾排放浓度(mg/m ³)	130.99	85.62	90.35	48.76	16.49	14.47	14.51

二转二吸改造后各项经济技术指标有不同程度的提高, 近几年有关指标完成情况见表 3-8。生产中 SO₂ 浓度虽然最低为 4.0% 左右, 最高达到 7.5%, 但总转化率都能保持在 99.50% (设计指标) 以上, 转化器的各层温度也能有效地控制在指标范围内。转化器的蓄热能力能适应 SO₂ 浓度的波动, 特别在烧结机开停机频繁情况下, 开、停机过程中均不需启用补热和预热系统, 曾有停车时间长达 14.5h 后转化器各层温度变化不

表 3-8 近几年有关指标完成情况

年份 \ 指标	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
电单耗(kWh/t)	101.32	101.71	118.44	139.8	134.6	134.68	132.41
水单耗(t/t)	52.43	42.82	39.81	38.04	37.62	38.36	37.50
煤气单耗(m ³ /t)	22.97	21.37	24.09	23.04	23	19.23	20
氨水单耗(Kg/t)	57.03	38.09	32.60	2.78	12.01	20.74	3.78
系统漏风率(%)	12.08	11.44	11.32	9.71	9.46	9.32	9.51
风机出口酸雾(10 ⁻³ g/m ³)	4.0	4.0	3.7	3.6	3.0	3.1	3.0
风机出口水分(g/m ³)	0.153	0.123	0.111	0.127	0.108	0.118	0.095
总转化率(%)	96.03	96.86	97.28	99.73	99.58	99.53	99.75
SO ₃ 吸收率(%)	99.93	99.97	99.95	99.95	99.95	99.95	99.95
酸产量(t/年)	124761	154825	13842	173583	161094	142469	138665
酸雾排放浓度(mg/m ³)	10.35	9.28	7.24	4.74	5.75	9.33	4.05

注: 2004 年产量为 1~10 月产量

大, 开机时也不需外部补热。另外, 排放污染物量也得到了明显降低, 排放废气中 SO_2 浓度由前几年(开氨酸法尾气回收系统)的 0.040%左右降至现在的 0.015%左右, 120m 烟囱排放废气中酸雾降至 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下, 排放达标率达 100%。

3.2 一系统改造后尚存在的问题及改进办法

3.2.1 电收尘器生产能力偏小

因烧结工艺有较大改进, 综合处理能力大幅提高, 要求硫酸系统加大抽风量, 气体含尘量将进一步增加。目前电收尘进口含尘量已达 $30\text{g}/\text{m}^3$, 特别是铅锌 30 万吨改造后对系统要求更高, 原电收尘器能力偏小, 除尘效率下降, 且漏风率有增大趋势, 有待解决。

以产 1000 吨烧结块/天计算, 酸块比以 0.75 计, 转化率为 99.6%, 吸收率为 99.95%, 电收尘器内风速: 若系统漏风率为 15%, 烟气含水 13%, 电收尘进气温度 $T=300^\circ\text{C}$ 左右, $P=-0.5\sim-1\text{kPa}$ (取 -0.7kPa 计算), 当 SO_2 浓度以 6.5%计, 则入转化器的风量是:

$$Q_1=1000\times 0.75\div 98\times 1000\div 24\div 99.95\%\div 99.6\%\times 22.4\div 6.5\% \\ =110387\text{Nm}^3/\text{h}(\text{干基}),$$

则电收尘器内平均风速为 $v_1=0.71\text{m}/\text{s}$;

若 SO_2 浓度分别以 6.0%、5.5%、5.0%计, 则入转化器的风量分别是 119583、130457、143503 Nm^3/h (干基); 电收尘器内平均风速则分别为 0.77、0.84、0.92 m/s , 均超过电收尘较经济运行速度 0.6 m/s 。

3.2.2 原干吸塔腐蚀严重, 生产能力偏小

现干燥系统、二次吸收系统均采用原有设备, 塔径为 4.8 米, 且分为 2 个系列。设备陈旧, 生产能力偏小, 阻力大, 腐蚀严重, 故障多, 已成为制约扩大硫酸生产规模的瓶颈。建议对它们进行二合一改造, 减小气体阻力, 简化工艺, 使之能与改造后的设备工艺配套。

3.2.3 转化系统存在的问题及改进

(1)2003 年发现 4[#]a 热交换器漏气, 导致当年的氨耗大幅上扬, 在大修时对其进行了查漏堵漏, 并于下花板上用 KP1 胶泥防腐, 使用至今, 未曾发现漏气, 氨耗回复正常。

(2)烟气 SO_2 浓度偏高, 如 2002 年年均为 6.50%, 有时达 8.0%以上, 此时转化率难以控制好, 甚至低于 99.50%指标。因此于 2003 年利用大修时间增加了催化剂装填

量，以提高转化器的生产能力。

(3)原预热系统能力偏小，且泄漏点多，维修难，起不到应有的预热、补热和对突发事件的升温、补热功能。因此于 2002 年对预热系统进行了改造，增大了其换热面积。改造后使用两年多来，其预热、补热能力增大，基本能满足生产需要。

3.3 烧结系统与硫酸系统同步开机

3.3.1 同步开机的目的和意义

以往开机，都是烧结系统先开机，待其有反应后，硫酸系统才开机，这种开机方法，一是受到当时设备、工艺条件的限制，二是这样对硫酸系统的热平衡有利。然而它易导致烧结系统冒大烟，恶化操作环境，造成低空污染。故在确保 120m 烟囱排放 SO_2 、酸雾达标的前提下，实现烧结与硫酸同步开机以有效减少烧结机冒烟现象，改善操作环境，减少低空污染，其意义重大。

3.3.2 实现同步开机的关键因素

实行烧结与硫酸的同步开机，关键在于以下几个方面：一是开机过程中要确保转化系统的热平衡，使转化器的各段进口温度在二氧化硫达转化器时仍维持在有效温度范围内，从而确保一定的 SO_2 转化率。二是如何加强干吸、尾吸操作，防止 120m 烟囱 SO_2 、酸雾排放超标。由于同步开机时，转化器各段温度会有所下降，可能导致开机后一段时间内总 SO_2 转化率下降，进吸收塔气温下降，给干吸、尾吸的操作带来困难。三是需要强化烧结投料起动阶段的过程控制，即尽可能快提升 SO_2 浓度，以减少无 SO_2 浓度状态下的热量损失，尽快恢复系统热平衡。

(1)转化系统热平衡

近几年硫酸系统通过一系列改造，特别是一系统两转两吸改造后，转化系统保温状况大大改善，转化器的蓄热能力大大提高。以往（同步开机前）短时间停机（4 小时以内），转化器各层温度没有多大变化，即使停机 8 小时，也基本上无需采用外部补热，系统均能维持自热平衡，而对于 8 小时以上停机，特别是长达 15、16 小时以上时，只要预热系统无故障，开机后烧结来烟气 SO_2 浓度不要太低，时间不要拖得过长，且烧结不接二连三出现故障，转化系统各段温度也能于较短时间内恢复正常。

(2)加强干吸、尾吸操作

对于因进入吸收塔烟气温度偏低可能引起酸雾排放超标问题，可以通过适当提高吸收酸温，搞好酸浓度控制等手段解决。关键是尾吸操作，因为停机后同步开机，特别是长时间停机后开机，转化器各层温度可能低于触媒的起燃温度，系统总 SO_2 转化

率偏低，加之为减少低空污染，当烧结系统烟气 SO_2 浓度高时，系统风量必须同步加大，尾吸操作难度相当大。我们在这方面的操作还是比较有经验，如大、中修后开机，只要加强尾吸操作，注意适当加大循环液碱度控制，并根据工艺状况适时调整，确保 120m 烟囱 SO_2 排放达标。

(3)加强烧结系统投料起动阶段的过程控制

烧结系统通过近几年的改造，烟气浓度和温度控制有了很大的改善，短时间（4 小时以内）停机，烧结系统没有排料，开机后 SO_2 浓度基本能在半小时达到正常；长时间（如计划停机）停机，烧结系统已排料，正常情况下，开机后 SO_2 浓度一般在 40 分钟左右恢复正常，半小时以内 SO_2 浓度能达到 3% 以上。

3.3.3 实现同步开机的具体实施过程

(1)短时间停机后开机

短时间停机，转化各层的温度变化不大，均在指标范围内，且烧结没有排料，开机后，短时间内可提高烟气 SO_2 浓度，故当烧结系统联动至烧结机时，调度即通知转化开起 SO_2 风机，烧结逐步开启四台风机，烧结与硫酸同步逐步加大风量，硫酸系统尾吸工序注意加强操作、调节，确保 120m 排放达标。烧结系统加强物料布料阶段均匀性，防止跑空现象。通过攻关，短时间停机后同步开机，一般 10 分钟内就能实现系统风量平衡、正常。且开机后，因在短时间内可提高烟气 SO_2 浓度，转化各层的温度下降不多，不影响热平衡。

(2)烧结系统长时间停机后开机

①停机 8 小时左右后开机

针对 8 小时左右的停机（如计划检修），硫酸系统在停机时做好如下工作：在停机前提高转化器内各层的温度以及干吸酸温，如一段进口可提高至 460°C ，二段进口可提高至 490°C ，三段、四段进口可提高至 440°C ，吸收酸温可提至 $80\text{—}90^\circ\text{C}$ ，从而提高系统的蓄热量。开机前根据转化器内各层的温度情况确定是否开预热系统补热，一般而言，一段进口温度在 400°C 以上，触媒层的温度在 $480\text{—}490^\circ\text{C}$ 左右时可以不开预热系统。

开机后，烧结系统做好投料阶段的过程控制。烧结系统通过增加干精矿投入量和返粉循环量，做好烧结机布料监控，确保物料均匀、平整布料。同时通过提高车速，使炉料布满台车，并启动 1[#]、2[#]新鲜风机，加大风量，加强烧结投料起动阶段的过程控制，在较短时间内有效地提高了 SO_2 浓度。

通过逐步摸索投料阶段烧结机烟罩内烟气温度及浓度变化规律，加强烧结投料起动阶段的过程控制，一般 20 分钟可使 SO_2 浓度达 3.0%，温度超过 180°C 。

硫酸系统操作人员应密切跟踪烧结系统风量调整情况，在 SO_2 达到一定值后，快

速调节风量通过风机的喘振区域，实现系统风量平衡。

②停机 8 小时以上后开机

因停机时间长，转化系统应在开机前 2~3 小时内开起预热系统，并逐步调至有关温度指标，开机后注意加强系统补热和干吸、尾吸操作；烟气先走预热线升温，待一段温度基本正常，其它各段温度有所提高后，再走主线，并根据 SO_2 浓度与烧结同步提高风量。

3.3.4 实现同步开机的效果及注意的事项

(1)实现同步开机的效果

实现同步开机，取得了很好的社会效益和经济效益，有效地减少了烧结机冒烟现象，改善了操作环境，减少了低空污染。通过环保监测表明，采用同步开机，120m 排放 SO_2 、酸雾均能达标。

(2)实现同步开机应注意的事项

①把握好同步开机时间

因为烧结系统与硫酸系统同步开机，开机后有一段时间烟气中无 SO_2 浓度，这势必影响硫酸系统热平衡，操作上，烧结系统希望硫酸系统越早开机越好，这于操作环境有利，而硫酸系统则希望尽可能拖延，减少烟气中无 SO_2 浓度时间，这于热平衡有利；故针对这种问题，要求调度员尽可能地把握准时间，做好两个系统的开机协调工作。

②调整好风量

硫酸系统必须根据系统的热平衡状况以及 SO_2 浓度来进行风量调整，同时必须尽可能避开风机的喘振区域，如二系统 SO_2 风机喘振区域为 $5\sim 8\times 10^4\text{m}^3/\text{h}$ 的风量。当硫酸系统增大风量时，要求烧结系统与之配合同步鼓风，从而维持系统风量平衡。

③控制 SO_2 浓度及尾吸操作

由于检验 SO_2 浓度及仪表显示均有一个滞后过程，一方面要求化验提高样品检验频率以尽可能及时反映工艺状况，另一方面则要求操作人员要从其它指标（温度）变化上判断 SO_2 浓度情况，适时调整有关指标及风量。与尾吸岗位人员密切联系，搞好尾吸操作控制，确保排放达标。另外，对于各种情况下的 SO_2 浓度的变化曲线，以及转化器温度变化曲线有待进一步量化，为操作控制提供更切实可行的依据。

第四章 结论

本文针对韶关冶炼厂一系统烧结烟气制酸工艺流程和设备进行了技术改造,并投入生产实际运行,论文主要工作包括:

(1)对硫酸生产概况和生产技术的进展进行了综述,较详细地介绍了我国烟气脱硫概况;

(2)从热力学、动力学的角度阐述了烟气制酸基本原理,较详细地分析了其影响因素,提出了如何改善其效率的具体措施;并从理论上较详细地分析了两转两吸制酸工艺在低浓度冶炼烟气制酸流程上运用的可行性;理论分析和计算表明:入转化 5%左右 SO_2 浓度烟气可采用两转两吸工艺制备硫酸,且能实现自热反应平衡;

(3)根据 ISP 铅锌冶炼烟气特点和韶冶生产要求,选择了一套适合该厂特点的烟气制酸工艺流程、工艺参数和设备:净化设备大型化,选用三塔两电流程,采用铅间冷器除热,转化选用“3+1”两转两吸、换热流程为 IV I—III II;并从理论上对新工艺流程进行了分析和计算,为新工艺应用奠定基础;

(4)为改善该系统废气排放、节能降耗并提高产能,提高适应工艺波动能力及自热平衡能力,在工艺参数和设备选型上主要采取了以下措施:电收尘器采用宽极距“C”形板,采用高压恒流源送电;净化设备大型化,在净化流程中采用动力波洗涤器这种高效除尘设备;转化采用高蓄热量的球拱转化器和传热系数高的新型热交换器(放缩管式热交换器),采用进口催化剂(VK38),增设补热炉,加强系统保温,回收 SO_2 风机压缩热,干吸采用高温吸收工艺,保留氨酸法尾气处理系统等;

(5)对系统投入运行后进行了调试和优化,系统运行平稳,各项指标达到预期目标:该系统适应工艺波动能力及自热平衡能力强,在入转化 SO_2 浓度低至 4%的情况下,可不用外部加热实现自热平衡制备硫酸;总转化率超过设计指标 99.50%,120m 烟囱排放 SO_2 和酸雾达标率提高,排放总量大幅下降,吨酸氨耗大幅下降,硫酸产量提高,其它指标均有不同程度的改善;

(6)通过技术攻关,实现烧结系统与硫酸系统同步开机生产,从而减少了低空污染。

理论分析与生产实践表明:

①电收尘器采用宽极距“C”形板,采用高压恒流源送电,可有效提高电收尘器除尘效率;

②在净化流程中采用动力波洗涤器、铅间冷器,适应铅、锌烧结烟气净化,确保风机出口含尘低于 $0.001\text{g}/\text{m}^3$;

③转化进口 SO_2 浓度低至 4%左右的情况下,只要措施得当,可采用两转两吸工

艺制备硫酸，总转化率超过 99.50%；

- ④二转二吸加氨酸法尾气处理，可确保制酸尾气排放达标，排放总量大幅下降。
- ⑤通过加强操作和岗位之间的联系，烧结系统与硫酸系统可实现同步开机生产。

参 考 文 献

- [1] 刘少武,齐焉.硫酸生产技术. 福建:东南大学出版社,1993,150-170
- [2] 王世娟.硫酸转化工艺进展综述.南通职业大学学报,2001,015(4):47-49
- [3] 沙水.用非稳态转化治理低浓度二氧化硫烟气.硫酸工业,2004,(3):40-44
- [4] Bendixen, Ole Rud, Hansen, et al. Hans Kiilerich Topsoe WSA technology provides efficient desulphurization of off-gases from non-ferrous roasters. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS), Proceedings of the 1996 125th TMS Annual Meeting, 1996
- [5] 堵盘兴.国外硫酸工业进展.硫酸工业,1997,(1):5-8
- [6] 程凤玲,陈梅奎.沸腾床钒催化剂进展概况.硫磷设计与粉体工程,1994,(2):20-25
- [7] 瑾.滑铁卢硫酸生产工艺. 硫酸工业,2002,(1):35-40
- [8] 夏定豪. 中国硫酸工业五十年. 硫酸工业,1999,(5):30-35
- [9] 张心南,王海帆. 1995 年我国硫酸工业信息汇编.硫酸工业,1996,(5):20-25
- [10] 郭景芝,茆卫兵. 21 世纪中国硫酸工业发展趋势. 硫酸工业,2002,(5):24-28
- [11] 谢方友,朱明乔. 二氧化硫催化氧化新工艺. 硫酸工业,2002,(5):34-38
- [12] Connock Lisa. Upgrade options for single absorption plants. sulphur, 2001, (273):33-34
- [13] Schulze Axel. SAPNE sulphur acid process with near to no emission. sulphur, 2000,(262):38-41.
- [14] 应燮堂.富氧冶炼制酸用三转三吸工艺的优越性——高浓度二氧化硫气体三转三吸硫酸生产方法的技术经济论证. 硫酸工业,1998(2):25-29
- [15] 朱森.高浓度二氧化硫冶炼烟气的转化技术与实践.硫酸工业,1996(1):15-19
- [16] 费望东.干吸工段改造的情况和体会.硫酸工业,1995,(5):42-45.
- [17] 周青.贵冶三期硫酸一系列改造工艺设计介绍与分析.有色冶金设计与研究,2002,23(3):28-32
- [18] 郭振兵.浅谈国内外钒催化剂的质量差异.硫酸工业,2004,(2):18-22
- [19] 袁一,胡德生.化工过程热力学分析法.北京:化学工业出版社,1986,45-52
- [20] 汪满清.动力波洗涤技术在硫酸装置尾气处理中的应用.硫酸工业, 2004, (4):23-26
- [21] 谢谦.冶炼烟气制酸装置的更新与发展,有色设备. 1998,(1):23-27
- [22] San Antonio. Design and construction of the Noranda Converter at the Horne Smelter. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS). Proceedings of the 1998 TMS Annual Meeting, 1998:15-19
- [23] T.Hong,P.Ritschel,S.M.Purcelli,瑾.孟山都公司硫酸新技术.硫酸工业,2003,(1):17-21
- [24] 王忻江,马宗昆.金隆铜业公司冶炼烟气制酸系统的引进技术与装备.硫酸工

- 业,1998,(1):27-30
- [25] 胡小云.更换塔填料以降低压降增加产量.硫酸工业,2003,(6):36-40
- [26] 孙师白.干吸塔简易设计和设计方向商榷.硫酸工业,2001,(2):31-34
- [27] 高志正.全玻璃钢结构设备在制酸工业中的应用.腐蚀与防护,1995,(5):17-20
- [28] 沙业汪.大型硫酸装置设计回顾.硫磷设计与粉体工程,1997,(4):18-22
- [29] Hollis, Richard, Werny, et al. Modification of the Mount Isa copper converters to feed a new sulphuric acid plant.4th International Conference COPPER 99-COBRE 99,1999:173-187
- [30] 胡小云,吴冰.稀酸洗净化移热方式的选择.硫酸工业,2004,(4):21-24
- [31] 高瑞华.硫酸干吸塔除沫器结构改进意见.硫磷设计与粉体工程,1995,(3):12-15
- [32] 赵秉寿.硫酸生产的节能途径.贵州化工. 1994,(3):18-21
- [33] Connock Lisa. Maximizing energy savings in sulphuric acid plants. Sulphur, 2001, (226): 39-42
- [34] 李家亮.我国硫酸工业的现状及其改革发展应采取的措施.山东环境,1997,(6):28-32
- [35] Clark Peter. Sulphur storage and utilization for power generation. Sulphur, 2001, (226): 39-42
- [36] Chen Z., YeH, LiuJ. Study on the mechanism for the low temperature SO₂ oxidation with Cs-Rb-V sulfuric acid catalyst. Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, (2): 119-123
- [37] Winger A, Anastasievic N, Hollnagel A, et al. Fe-MCM-41 as a catalyst for sulfur dioxide oxidation in highly concentrated gases Jorunal of calalysis, 2000, 193(2): 248-254
- [38] 瑾.诺里尔斯克制定减少镍烟气二氧化硫排放规划.硫酸工业,2004,(4):19-23
- [39] Bogusovsky R.,Cermak F, Krivsky Z, et al. Symposium on computers in the design and erection of chemical plants, 1995,(531):40-44
- [40] 高瑞华.硫酸干吸塔除沫器结构改进意见.硫磷设计与粉体工程,1995,(3):37-40
- [41] 孙珮石,宁平,吴晓明.硫酸生产中污染物的综合治理研究.中国环境科学,1995,(3):24-27
- [42] Minerals, Metals and Materials Society. Recovery of sulphur in off-gases from roasting of molybdenum sulphide. TMS Annual Meeting, 2002:143-153
- [43] 袁文献.SO₂对大气的污染及防治.水泥科技,2004,(1):23-25
- [44] 吴义顺.SO₂烟气对大气污染的探讨.淮南职业技术学院学报,2002,2(4):72-74
- [45] 张志凌.我国有色冶炼低浓度二氧化硫烟气治理现状及对策.硫酸工业,2003,(5):18-21

- [46] 庞雪华, 陈群木. 二氧化硫的控制技术及其研究进展. 天中学刊, 2004, (5): 13-16
- [47] 胡文宾, 达建文. 国内硫回收技术现状与展望. 硫酸工业, 2001, (2): 11-14
- [48] 国家环境保护局. 有色冶金工业废气治理. 北京: 中国环境科学出版社, 1993, 324-333
- [49] 缪天成. 我国治理二氧化硫污染的历程和建议. 化工环保, 2000, 5(5): 36-40
- [50] 硫酸工业编辑部. 低浓度二氧化硫烟气脱硫. 上海: 上海科学技术出版社, 1981, 230-241
- [51] Ravindranath K., Swaminathan R.. Pollution control in a sulphuric acid plant. Chemical Age of India, 1986, (8): 571-576
- [52] Chowdhury B. Emission control alternatives for electric utility power plants. Energy Sources, 1996(4): 393-406
- [53] 张淑群, 廖培成. 国外化学工业的少废无废技术——(III) 国外硫酸工业的少废无废技术. 化工进展, 1994, (5): 32-36
- [54] Hoffmann P, Roizard C, Lapique F, et al. Process for the simultaneous removal of SO₂ and NO_x using Ce(IV) redox catalysis. Process Safety and Environmental Protection, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B, 1997: 43-53
- [55] Chowdhury B, H. Emission control alternatives for electric utility power plants. Energy Sources, 1996: 393-406
- [56] O'Connor, Philip R. Acid rain allowance system and the integration of energy and environmental policy, International Exhibition & Conference for the Power Generation Industries Power-Gen, 1991: 695-712
- [57] 孙珮石, 宁平, 吴晓明. 硫酸生产中污染物的综合治理研究. 中国环境科学, 1995, (3): 42-46
- [58] 董四禄. 我国冶炼烟气制酸的现状及发展前景. 硫酸工业, 2005, (1): 21-24
- [59] 孙珮石, 宁平, 吴晓明. 硫酸生产中污染物的综合治理研究. 中国环境科学, 1995, (3): 32-37
- [60] Zwetkov, S. Ch. Adsorption method for sulfur oxides removal of industrial gases at sulfuric acid production. Chemische Technik (Leipzig), 1996: 219-221
- [61] Daum, Karl-Heinz, et al. Modern off-gas treatment secures the future of sulfide smelting. Sulfide Smelting 2002: 17-21
- [62] 天津大学物理化学教研室. 物理化学, 北京: 高等教育出版社, 1990, 168-190
- [63] Arpishkin I. M. Adaptive control of sulphur dioxide oxidation process in sulphuric acid production. Promyslennye ASU i Kontrollery, 2002, (4): 16-21
- [64] 陈甘棠. 化学反应工程, 北京: 化学工业出版社, 1990, 205-230
- [65] 章开慈. 硫酸设计图表算法(八). 硫磷设计与粉体工程, 1994(3): 39-43

- [66] 荣玲,马淑惠,常建勇.浅谈三氧化硫的硫酸吸收——为什么用 98.3%的硫酸作为吸收剂.洛阳农业高等专科学校学报,1994,(4):36-40
- [67] 南化(集团)公司设计院.硫酸工艺设计手册(物化数据篇).北京:化工部硫酸工业科技情报中心出版,1990,130-150
- [68] 曾培辉. 韶冶硫酸干吸工序的改造与实践. 南方金属,2005(1):51-54

致 谢

本论文是在导师黄可龙教授、余国珍高级工程师的精心指导及悉心关怀下完成的，导师渊博的学识，严谨求实的学风和高尚的品德给我以深刻的启示和教益，是我终生学习的榜样。在论文工作期间，导师不仅教我做研究，更教我如何脚踏实地的做人、做学问，并在生活上、研究上以及工作上给予了我极大的帮助，在此谨向两位老师表示最衷心的感谢！

在论文工作期间，得到了满瑞林教授的大力支持和热情帮助，特别是在我论文工作遇到困难时及时给予我教导、关怀和鼓励，在此对满老师表示最诚挚的感谢！

感谢在研究过程中给予我热情帮助的化学化工学院领导、老师和同学，谢谢你们！

感谢曾经给予我帮助和关怀的韶关冶炼厂的领导和同事，谢谢你们！

攻读硕士期间发表的论文及科研成果

攻读硕士期间发表的论文:

- [1] 曾培辉. 韶冶硫酸干吸工序的改造与实践. 南方金属,2005(1):51-54
- [2] 曾培辉,黄可龙,余国珍. M330 管式电除雾器的改造实践. 中国有色冶金, 2005(3):42-44
- [3] 曾培辉,黄可龙,余国珍. 韶关冶炼厂硫酸系统的技术改造, 甘肃冶金, 2005(2):27-30
- [4] 龙红卫,黄可龙,曾培辉. 冶炼烟气制酸净化改造. 南方金属,2005(4):11-14