

再论硫酸装置实现达标排放

湖北精信控股技术中心 李国东 李相来 孙柯

【摘要】 硫酸生产中SO₂排放标准与要求，转化工序操作指标及装备优化，新型高效催化剂的研发和实际应用案例。

【关键词】 标准 操作指标优化 催化剂

1、前言：

《硫酸工业污染物排放标准》已全面执行，部分地区在此排放标准上基础上制定了更加严格的排放指标。新排放标准实施以来，各硫酸制造企业主要通过下述几种方案来解决SO₂尾气排放问题：一是根据自身的情况选择合适的工艺，改造传统装置，增加尾气处理解决达标问题；二是装填新型二氧化硫氧化制硫酸用催化剂（以下简称钒催化剂），优化各段操作参数，提高总转化率；三是在选用传统催化剂时合理分配各段填装定额比例和型号，优化操作条件，实现达标排放。

在实际工作中，我们对于多家制酸企业硫酸装置近几年的运行情况进行了较深入的分析总结，特提出以下几条硫酸装置稳定操作的建议供大家在工作中参考。

2、提高净化指标，有针对性解决装置存在的问题。

2.1、提高净化指标，实现装置长期稳定运行。

一套制酸装置是否能长期稳定运行，关键在于净化。在工作中我们经常遇到刚开车时一切正常，运行一段时间后总转化率下降较多、催化剂层压力降上升较快、催化剂床层进口温度需不断提高等情况很快显现出来，甚至出现无法正常生产的情况。

出现上述问题大多是由于净化指标不好，水份、酸雾、矿尘、砷、氟等有毒有害杂质含量超标，催化剂在运行中较快中毒所致。这种例子是比较多的，这里就不一一列举了。

2.2、分析装置运行状况，有针对性解决问题。

在工作中各种数据是我们分析和解决问题的依据，特别是一些表现异常的数据更应该引起我们的关注并找到异常的原因。一套装置运行的状况，在转化部分主要应关注各段温升、压力降、分析的各段进出口SO₂浓度等数据。

经常出现的问题一般有换热器等装备漏气、气体在催化剂层偏流、各段操作温度是否适当、SO₂浓度分析是否准确、旧催化剂利用是否恰当等。针对装置运行状况的数据分析找出存在的问题并加以解决，装置运行状况会得到极大改善。

某公司硫酸装置运行数据及解决方案如下。

表一 某公司两转两吸“3+1”硫酸装置运行数据：

| 段位 | 温度，℃ | | 温升，℃ | 各段出口SO ₂ ， % |
|----|------|-----|------|----------------------------|
| | 进口 | 出口 | | |
| 一段 | 425 | 582 | 157 | 2.72 |
| 二段 | 460 | 519 | 59 | 0.99 |
| 三段 | 441 | 467 | 26 | 0.57 |
| 四段 | 416 | 456 | 40 | 0.14 |

此装置该公司分析一段进口SO₂浓度为 7.02%，其余各段进口SO₂浓度未做分析，均采用上一段出口浓度计算。

从上述数据中可以看出，各段温升均与反应掉的SO₂不吻合，总温升偏高，四段温升明显异常。

该公司后来采取更换部分催化剂、校正SO₂浓度分析、解决II换泄露点等措施后总转化率达到到了 99.84%。

3、合理调整催化剂装填定额、各段分配比例。

3.1、一套硫酸装置在确定选用具体的钒催化剂型号的同时还需针对钒催化剂的外形尺寸、制酸原料、制酸工艺、装置能力、工况条件、各段催化剂装填高度、总转化率要求等具体情况选择合适的装填定额，以便最终确定该套硫酸装置所需钒催化剂的总量。

如在工况条件特别恶劣或者在较高气浓、较低氧硫比等特殊情况下，应考虑适当增加装填定额，极特殊的制酸装置其装填定额则要增加数倍。

对于催化剂装填定额、催化剂型号的选择、各段催化剂如何分配我们已经在多篇文章中做了相关陈述，这里不再做全面阐述，下面仅就两转两吸“3+2”转化流程催化剂分配及应用实例做一简单介绍。

两转两吸“3+2”五段转化流程催化剂的装填情况可参照表 2 中所提供的型号及比例装填。

表 2 两转两吸，“3+2”五段转化流程催化剂装填情况

| 段位 | | 催化剂体积分数/1 | 选用催化剂的型号 |
|----|----|-----------|----------------------------------|
| 一转 | 一段 | 19%~20% | 上部 1/3, S108+下部 2/3, S101 |
| | 二段 | 21%~23% | S101 |
| | 三段 | 21%~23% | S101 或 S108 (根据操作温度确定) |
| 二转 | 四段 | 17%~19% | S108 或上部 1/2, S108+ 下部 1/2, S101 |
| | 五段 | 17%~19% | S108 |

根据操作温度、分段转化率需求不同，上表中建议添加 S108 低温催化剂的段位可考虑添加低温强化型 S112 系列催化剂以进一步降低操作温度，实现更高的总转化率。

3.2、江苏某装置催化剂的选型及装填

该公司 250 kt/a 硫磺制酸装置建设较早，当时设计总转化率要求仅需达到 99.7% 即可。

在充分沟通后确定该装置选用 S108-M 和 S101-M 型钒催化剂搭配使用，该装置转化器有效内径 8200 mm，原设计催化剂装填总量 210 m³，初步计划各段分配比例为一 段 18%、二段 20%、三段 22%、四段 20%、五段 20%，由于催化剂实际堆密度较小且该公司在设计方案基础上多购置了部分催化剂，由于各段实际装填量是按质量进行装填的，故最终各段催化剂的实际分配和设计比例有一些差异，实际装填大约 250 m³，催化剂装填定额达到了将近 330 L/(t·d) (100%H₂SO₄)。

表 3 江苏某公司 250 kt/a 硫磺制酸装置催化剂实际装填情况

| 段位 | 催化剂型号 | 实际装填量 | | 装填高度 /m |
|----|--------|------------------|------|------------|
| | | V/m ³ | 比例/% | |
| 一段 | S108-M | 15.0 | 6% | 0.28 |
| | S101-M | 30.0 | 12% | 0.57 |
| 二段 | S101-M | 52.5 | 21% | 0.99 |
| 三段 | S101-M | 57.5 | 23% | 1.09 |
| 四段 | S108-M | 20.0 | 8% | 0.38 |
| | S101-M | 30.0 | 12% | 0.57 |
| 五段 | S108-M | 45.0 | 18% | 0.85 |
| 合计 | | ~250.0 | 100% | 4.73 |

该装置于 2002 年 10 月 21 日开始喷硫磺，连续运行至 2008 年 10 月 26 日的 6

年间转化工序未进行检修，日产量高于 750 t，其总转化率一直高于设计指标且稳定保持在 99.85%以上，各段压力降也没有明显上升。

2008 年 10 月 26 日停车大修，大修时购买 S108—M 42 t、S101—M 39 t。为进一步提高总转化率，采用了多补充少淘汰的办法，使得催化剂总装填定额又有所增加。从 2009 年 3 月 29 日开车以来，进转化器 ϕ (SO_2) 控制在 10.0%左右，排放尾气中 ϕ (SO_2) $\leq 0.011\%$ ，总转化率一直保持在 99.90%以上。

从装置检修后运行情况看，即使是原设计转化率要求偏低的装置在转化器空间许可的情况下合理增加催化剂装填定额，确保工艺指标正常、装备运行可靠地情况下也是完全可以实现尾气达标排放的。

4、选用新型高效钒催化剂

4.1、为了适应新的排放标准，促进中国硫酸工业更上一层楼，也使广大制酸企业能获得同比最大化的经济利益，我公司技术中心依托与武汉工程大学校企共建的催化剂研发中心这一合作平台，通过不懈努力与探索，成功研发出新一代的高效催化剂，主要有低温强化型 S112、宽温耐砷 S116 等系列产品，为硫酸生产企业和设计工作者提供了更多的选择空间和保障。

低温强化型 S112 系列催化剂研发成功后，在国内多套硫酸装置推广使用后其优异的低温操作性能得到了印证，特别是在《硫酸工业污染物排放标准》全面执行以后，该系列产品产销量逐年提高。

4.2、S112 系列高效型钒催化剂的应用

4.2.1、安徽某 100kt/a 烟气制酸装置为 3+2 两转两吸流程，转化器有效内径 8 500 mm，一段进气 ϕ (SO_2) $\approx 4\% \sim 6.5\%$ ，2010 年 4 月检修拟更换三段催化剂，要求三段能低温使用，分段转化率达到 50%。方案确定选用高效型 S112—M 催化剂 15 t 装填于三段上部。

装置检修完毕投入运行后，三段温升随 SO_2 气体浓度的变化反应灵敏。当 SO_2 风机出口 ϕ (SO_2) 在 5%左右时，三段进口温度 405 $^{\circ}\text{C}$ ，三段出口温度约 413 $^{\circ}\text{C}$ ；当 SO_2 风机出口 ϕ (SO_2) 在 6%左右时，三段进口温度 415 $^{\circ}\text{C}$ ，三段出口温度约 426 $^{\circ}\text{C}$ 。事实证明新高效型 S112—M 催化剂满足了在低气浓、气浓波动大、三段进口温度低的复杂工况下的制酸要求。

4.2.2、贵州某 800kt/a 硫磺制酸装置为 3+1 两转两吸流程，转化器有效内径 13 350 mm，一段进气 ϕ (SO_2) $\approx 10.5\%$ ，检修拟更换一段催化剂，检修前该装置一段分段转

化率为 57%左右，此次检修后要求一段分段转化率达到 63%。

经与我公司沟通后，确定此次检修一段采用高效型 S112—SM 催化剂 32 t 和改进型中温 TS101—SM 催化剂 64 t 配合使用。

装置检修完毕投入运行后，在一段进气 ϕ (SO₂) =10.5%情况下，一段进口温度控制在 390~395 °C，一段实际出口温度达到 605 °C，一段温差约 210 °C，其运行结果表明此次检修后一段达到并超过了预期分段转化率要求。

S112 系列催化剂量产以来，已在江西某公司 260kt/a 硫铁矿制酸装置、广东某公司 140kt/a 硫铁矿制酸装置、云南某公司 300kt/a 制酸装置等多家硫酸企业得到成功应用，其良好的低温性能为这些装置尾气达标运行提供了坚实保障。

2013 年经批准，精信公司成立了院士专家工作站，依托于常年驻站工作的院士和专家，一批具有更加优良性能的钒催化剂研发已取得阶段性成果，我们有理由相信届时这些新产品必将为尾气达标排放提供更加强有力地支撑。

5、结语

综上所述，精信催化剂技术中心在开展新型催化剂研制开发及实际应用中发现，硫酸生产企业只要做到以下几点，均可实现较高的转化率、降低尾气排放指标，从而取得良好的社会及经济效益。

- 5.1、严格控制原料气中的杂质（如水份、酸雾、尘等）指标，尽力减少催化剂的粉化、板结或中毒，可使催化剂较长时间保持较高转化率；
- 5.2、确保装备运行可靠、数据分析准确并做好详实记录，为分析装置运行状况提供充分依据；
- 5.3、调整催化剂装填定额、合理分配各段比例、优化操作条件，传统催化剂是可以满足目前排放要求的；
- 5.4、改变制酸工艺及装备，比如三转三吸等新工艺的成功运行，达标排放将是相对容易实现的目标；
- 5.5、系列新型钒催化剂运用于硫酸装置，特别是用于较低温度段以降低实际操作温度，可进一步确保总转化率；
- 5.6、提高总转化率的同时增加尾气处理装置，在装置开停车或运行到后期适时启动尾气处理装置，以确保尾气排放达标。