

当今硫酸生产污染原因状况与对策

江苏庆峰工程集团国际环保公司 刘少武

【摘要】 笔者在 1986 年发表的“硫酸无污染开车法”的基础上，对当今硫酸生产因设计、操作、设备故障等三大方面所引起的 20 项污染的原因和状况，在调查、试验、研究分析后，对硫酸行业进一步减轻或消除对环境污染，在设计、老厂技术改造、操作、设备维护检修等方面，针对性的提出了 40 多项改进建议。

【关键词】 污染 原因 状况 设计 技术改造 操作 设备制造安装 管理 计划检修 改进 减轻 消除

30 年前笔者通过实验、公开发表了“硫酸无污染开车法”，引起了全行业在开停车方面的深刻变革，主要表现在多数厂已不用含硫物料来进行沸腾炉开车升温了，多数厂已尽量少用炉气 SO_2 反应热来提升转化器 2-5 段触媒的温度，并在操作程序上也作出了许多改进，大大减轻了硫酸工业对环境的污染。但时至今日，许多厂还不达新国标，还时不时在开停车、平常操作和设备检修时，发生程度不同的污染。很需要从设计、操作、设备等方面，作出新的改进，以进一步减轻或消除对环境的污染。当今硫酸生产发生污染的原因、状况和对策如下。

1 硫酸生产当今污染的原因和状况

1.1 设计缺陷“先天性”污染：

①一般硫酸系统只在一段触媒层进口设置外加热设备(如电炉、预热器或烟道气直接加热等)，不主要依靠炉气 SO_2 反应热、转化器后面数段触媒层温度是升不起来的。

②一般硫酸系统外加热设备的加热气量，只设计系统正常通气量的 30%左右，偏小较多。在环保要求不高的上世纪 50-70 年代，设计思路是将一段触媒层进口温度只要提升至 405°C 左右即可，然后主要是靠一段触媒反应热来逐步提高后面数段触媒层所需达到的反应温度，直至系统全部正常。故排空尾气 SO_2 含量很高、并持续时间较长，一般需 8-12 小时。现在环保要求高了，人们对污染的敏感度也高了，此设计思路必需加以改变。

③转化各换热器和调节副线等，不少厂的设计明显有误。开车时和正常生产时都不能把温度调节到各段触媒层所需要控制的**最佳范围。最明显的是，“3+1”式转化系统、四段触媒进口温度降不下来，多高于 425°C ；“3+2”式转化系统、多家厂五段触媒进口温度降不下来多在 420°C 左右，无法降到 400°C 左右，五段等同虚设。有一些厂，把各段副线都调到位了，即全开或全关了，各段触媒层进口温度要提升的提不起来，要降低的降不下去，使各段转化率达不到较高或最高，反

应后移，最终使尾气 SO₂ 含量无法达到新国标，加重了不该有的长期污染。换热器选型、用材、防腐和制造技术要求上，也存在诸多误期。近 30 年来，换热器结构型式增加较多、传热效率有了大的提高。但使用寿命却有明显的缩短，漏气较频繁并会使尾气 SO₂ 含量迅速增高。不少厂的第 III、IV 号换热器，过去一般可连续使用 8 年左右，当今只能使用 4 年左右就漏气了；第 I、II 号换热器，管外喷铝或渗铝的直管(管内不宜渗铝)、一般可用 30-40 年，当今渗铝的缩放管一般只使用 8 年左右就漏气了、漏气的部位多发生在冷压的收缩区域。还有些厂，新上的换热器，使用 2-3 年就漏气了，打开检查，漏气部位多在距上花板之下或距下花板之上 200mm 左右处的管子被腐蚀坏了。换热器漏气、开着车是无法检修的，需检修还必需有一段准备时间，故一些厂往往是在环保部门下“立即停车令”时被迫紧急停车的。换热器修理一般较难、又需时间较长，所以行业上不少同仁们当今都非常惧怕换热器漏气，对换热器缺少安全感。这个局面，我们搞设计、制造的同志们，必需尽力尽快的给予扭转。

④不少厂未设置开车卫生塔。在开车时转化反应差和停车降温初期，尾气 SO₂ 含量高的一段较长时间内无补救措施，往往造成严重污染。

⑤开车操作上，在系统“通气”后（即转化鼓风机开始抽炉气 SO₂ 时、习称通气），开始端 SO₂ 浓度难以控制在 2% 左右，气量无法控制在正常气量的 60% 左右，故此阶段一般都会形成严重的“两头污染”（即尾气 SO₂ 含量高的污染，炉子因系统抽气量小、放空烟囱、下料口等处向外冒烟的污染）。

⑥不少硫酸系统各主要设备开停车程序连锁控制不够科学或缺失。如转化鼓风机未开始抽气，沸腾炉鼓风机已鼓风送气；干吸泵未循环正常，转化鼓风机就开车“通气”；电除雾器未送电，就全系统开车等。

⑦净化工序许多厂的酸性污水或稀酸，至今未做到达标排放或“零排放”。小硫酸厂，现在仍有许多厂采用水洗工艺，特别是北方的小硫酸厂还有些采用“敞开水洗”工艺，洗涤水不循环使用，一般经脱气后加一些石灰乳就直接排出，渗入土地深处；个别厂连石灰乳都不加就直接排出。大硫酸厂，现在都采用“稀酸洗”工艺，一般每产一吨成品酸约副产 10 公斤左右、2% H₂SO₄ 的稀酸，因循环稀酸浓度一般控制在 10% 左右，稀酸实物产量约 2 公斤，这个数量虽小，但不少厂并不加以处理和利用，而是把它和酸泥一起直接掺入矿渣或焙砂中，实为污染转移。另，净化岗位一般较呛人，液槽渗漏，槽顶和地沟溢气，特别是系统停车后、设备管道等都变成正压、气味更是呛人。

⑧许多厂没有设置漏酸、检修时放酸和冲洗污酸等的收集系统，“雨污不分流”，瓷砖砌筑的沟槽不做防腐防漏处理等。使厂区和周边土地、河流等受到不同程度的污染，有的污染很深。

⑨原采用“3+1”式四段转化的许多厂，当今难以达到新国标要求，一般排放的尾气 SO₂ 含量年均超过 400mg/m³ 的国家标准，多在 500mg/m³ 左右，还有较多小硫酸厂远高于此范围，是先天性不足，长年增大了对环境的污染。

⑩有一些厂的焙烧工序，由于设计上炉床风速与原料粒径不匹配、灰仓和灰管积灰、灰封漏气、灰渣降温采用水激增湿排渣和除尘不到位等，常引起炉子间断排渣和下灰管堵塞，一旦再次排渣和捣通灰管后，就会形成“灰爆”，被戏称“核爆炸”，严重污染环境，是硫酸生产过程中最脏的工序。今后，在新厂设计和老厂技术改造上，是应急需下大功夫解决的。

1.2 不科学的习惯操作性污染：

①至今还有些厂，沸腾炉升温物料仍用含硫 15%左右的矿、辅料量又往往超过正常生产时固定层的高度。一般年产 10 万吨装置，一次开车升温就需用纯硫多达 6t 左右，这么多的硫、都要在 7-8 小时内的升温过程中、变成 SO_2 气体随升温烟气、从放空烟囱排出，对人和植物危害极为严重。应坚决停用含硫物料来升温开车，改用矿渣中拌无烟煤、焦炭屑等物料，再用液化气、煤气或轻柴油等点火升温较妥。或采用空炉点火升温等方法。

②转化系统升温，一般厂会采用过急操作。当一段触媒层进口温度才达 405°C 左右，还未等到一段出口温度达到此范围，就开转化鼓风机改通炉气 SO_2 升温，此时转化率极低，开始时一般只有 10% 左右，2-3 小时后，逐步上升至 60% 左右，7-8 小时后转化率才能达到 95% 左右，10-12 小时左右转化器各段温度基本达到正常、转化率达 99% 以上。从通炉气 SO_2 开始到转化器各段温度正常、和系统通气量达到控制值，一般厂约需 12 小时。在这么长的时间内，不但尾气 SO_2 含量大大超标，同时沸腾炉在这期间的初期、中期也会因转化抽气量小而有不同程度的向外冒烟。所以，一般工厂的操作人员，都不约而同的把此阶段称为“最难熬时刻”。故一般厂在充分了解气象、特别是风向的基础上，把此阶段都尽可能的安排在夜间进行。尽管这样，但天有不测风云。近期，曾有两厂，一厂把已熟睡的人全村 200 多人，都呛醒了向外逃跑；另一厂把一个小家属区的人、全呛起来了，逃往上风头。

③有一些厂沸腾炉停车降温，事先不做予处理或不到位。开始降温操作的前 20 分钟左右，为了防止炉子结疤，降温的风量多控制在正常生产时的风量范围，此时放空烟囱会排出高浓度的 SO_2 和大量矿尘，虽然多数厂家会把这降温操作也安排在夜间，但在炉子周围 200 米左右的地方，总是会遭到不同程度的污染，满地矿尘。

④不少厂转化系统停车降温不进行热风吹净。转化系统停车后，滞存在触媒层和换热器内的 SO_2 气体，本可在小风量和触媒层温度正常或略高的情况下，可继续转化成 SO_3 而被吸收，尾气排出的 SO_2 含量相对减少许多。不进行热风吹净，起始就开较大冷风量降温，转化器各段触媒层温度迅速下降，一般在 10 分钟左右就会降到反应温度之下，使滞存的 SO_2 失去了转化成 SO_3 的机会，尾气排放出的 SO_2 含量自然会增加，必然增大环境污染。

⑤一些厂停车后在进行检修前，对塔、器、炉、槽、桶、管线等设备内的存留物，未进行妥当的处理。致检修时大量物料外泄或抛出，多因厂家无“酸液收集系统”和“雨污分流”设置、又因事先未采取或采取不到位的措施，往往造成多片区，深度的地面污染等。

⑥有尾气处理装置的厂、一般会因种种原因时开时停，开车率低下、一般不到 60%。还有

一些厂对尾气处理的二次污染物、乱堆乱放。这两种习惯，都有背于增设尾气处理的本来宗旨，未完全达到减少污染的预期目标。

⑦许多厂触媒层反应温度不是控制在最适宜范围、转化率低下。归结原因根本上有两点：一是，有的厂过多考虑反应平衡问题、考虑反应速率不够，把触媒层进口温度控制在偏低范围。尤其明显的是把二、三段进口温度控制的较低、分别为 440℃左右和 435℃左右，此阶段距离反应平衡还较远，设计和操作应将此两段温度提高至 475℃左右和 445℃左右、加快其反应速度，争取多反应些才为上策。二是，有的厂过多考虑反应速率问题，而轻视了反应平衡问题，把触媒层进口温度控制在较高范围。尤其突出的是把最后一段进口温度控制得偏高，“3+1”式的四段进口控制在 430℃左右；“3+2”式的五段进口控制在 420℃左右，造成出口温度往往比进口低，使五段低温触媒发挥不了作用。此阶段采用的都是低温触媒，应多考虑两者兼顾，需把进口温度适当降低，才是设计和操作的方向。即应把“3+1”式的四段进口温度降低至 410℃左右，“3+2”式的五段进口温度降至 400℃左右，这样就会获得较高的最终转化率，减少对大气的污染。其 SO₂ 转化反应、反应速率与反应平衡关系，可用下式表示。



由上式看出 SO₂ 转化反应速率和反应平衡问题，在理论上和实际上都是两个既矛盾又需统一的要素，在设计和操作上都需十分重视，都要努力使各段反应温度控制在最适宜范围，使各段转化率和最终转化率都能得到最佳结果。

⑧不少厂对干吸岗位三塔串酸方式不考虑或较少考虑对尾气 SO₂ 含量和成品酸中 SO₂ 含量的影响。当今、他们进行干吸岗位的串酸操作，只根据各循环槽彼此间的酸浓和液位高度，来调节彼此间的串酸量，不在意下增高了尾气中的 SO₂ 含量和成品酸中的 SO₂ 含量。硫化矿制酸和冶炼烟气制酸等系统，循环酸中 SO₂ 含量排序：干燥酸高、一吸塔酸次之、二吸塔酸最低；硫磺制酸系统，循环酸中 SO₂ 含量排序：一吸塔酸最高、二吸塔酸次之、干燥塔酸最低或微量。根据这个规律，在设计和生产操作上我们该如何优化串酸方式、该设几个循环槽、该从哪个塔产出成品酸、该不该设置成品酸吹出装置及干燥塔应采用什么酸浓度来循环等，这些必需加以考虑和采取必要的措施，否则，会明显的加重 SO₂ 对环境的污染。若产发烟酸的厂，还需对发烟酸循环槽、贮桶、装酸口、槽车等，采取妥当的抽吸处理、封密等措施，防止 SO₃ 溢出污染环境。

⑨有一些厂净化岗位洗涤液夏天开大、冬天关小，对炉气净化度的负面影响缺少考虑。由于历史原因，对净化各洗涤设备洗涤液喷淋密度的设计，一般偏小，多为 16m³/m²·h 左右，故冬夏天气温变化，对净化的炉气温度影响较明显，尤其对水洗净化影响更大。以干燥塔进口炉气温度计，在夏天有些地区的厂，把循环泵和冷却设备全都开到最大的位置，温度还超过 42℃，不但系统产不了 98%硫酸、甚至连 93%循环酸浓度都维持不了；在冬季有些地区的厂，因需把干燥塔进口气温维持在 35℃左右，以提高洗涤液的脱气率和减少成品酸中的 SO₂ 含量，就关小各洗

涤设备的循环量，尤其是水洗净化的厂更为突出。这样操作，必然严重影响了净化岗位的除尘和除雾效率，尤其是除尘效率会大幅度下降，后患无穷。系统不但产不出高质量硫酸、尾气 SO_2 含量增高外，有的厂因系统阻力上涨快、阻力过大无法再开下去，一年需停车筛换触媒 2-3 次（筛下粉末多为氧化铁、硫化物等矿尘物质，尤其是一段最多），其对环境的污染程度当然就较大。还有一些厂，在冬夏天对干吸泵关小或开大，这也是不科学的操作，它对干吸效率和二次转化率的提高都会造成不利影响，排放尾气中的 SO_2 和 SO_3 会有不同程度的增高。故冬夏天都应该把循环泵开到位，确保获得稳定的高的干吸效率及高的最终转化率。

⑩有些厂沸腾炉常产生“高温结疤”、升华硫和大颗粒“沉渣”。这三个问题有设计不当的因素，但主要的因素是生产管理、原料管理和操作不科学所引起。炉子“高温结疤”和产生升华硫，主因是负荷重、炉床物料含硫过高所致。一旦发生操作较大波动、断料等，就会产生“高温结疤”或“死炉”；其操作状态一般是：加矿炉温降、减矿炉温涨，断料和加风炉温暴涨，矿渣残硫高、多为黑色或深紫色，炉气常含有升华硫，短时间内还会出现电除尘器出口温度高于进口温度等。

炉子大颗粒“沉渣”、又称“冷渣”，现今不少厂还有此现象，主因是入炉原料“粒级”差别过大所形成。多发生在采用“返渣”焙烧、多矿种掺烧的炉子，操作处理得当，一般可继续维持系统正常生产，反之，则会“死炉”。2014 年有一家厂，用细度通过 200 目 70% 的高含硫精矿砂，掺 30% 左右低含硫、通过 $6 \times 6\text{mm}$ 震动筛的破碎矿，在一段时间内，连续操作平均不到 8 天就发生“沉渣”、“死炉”一次。“死炉”就需降温、清理、重新开车等，这些都是高污染过程。

1.3 设备损坏等的突发性污染：

设备损坏等造成的污染，一般分成两种：一种是酸液污染。稀酸泵、浓酸泵、酸循环槽、酸贮桶、洗涤塔、干吸塔、酸管线、阀门等，损坏时或检修时，均有酸或酸水（检修时冲洗水）四溢，对厂区和周边的土壤、河流造成程度不同的污染，有的会造成重大污染。例如、近期有一家厂 800t 的成品酸贮桶，靠近底部有一处焊缝突然裂开一个口子，无法收集，一桶酸全部淌向低处，烧死了大片庄稼和树木，十分惨痛。

另一种是气体污染。硫磺制酸，锅炉损坏，尾气烟囱会冒大烟等；矿制酸；烟气制酸锅炉损坏，净化气温升高、尾气冒烟、炉子料口等处会向外冲气等；转化鼓风机损坏或跳闸等，沸腾炉气体和矿尘会从放空烟囱、下料口等处冲出；电除雾器跳闸等、尾气烟囱会冒大烟；转化器、换热器、转化和吸收系统的气管道、阀门等损坏，都会向外冒出 SO_2 或 SO_3 。特别是转化系统的设备（含不锈钢转化器），裂缝漏气，大多数厂家均会多次发生，主因是设计不当和制造质量差所造成的（各设备不能自由热位移、焊接质量等），它除污染外还真叫人头痛，因都有外保温，并保温层较厚，从外表看到冒气的地方，却往往不是该处、且保温物中都含有四溢的气体，检修时需经常拆开多处保温或较大面积，检修环境极差，并使本来用彩板或不锈钢外包的很漂亮的转换系统，变成了“破破拉拉”。

设备损坏除当时污染外，还会往往造成系统停车，特别是锅炉系统损坏必立即停车，停车、

开车次数愈多，就会影响设备效能、就会缩短系统运行周期、就会影响产品质量、就会从深层次上扩大污染。2007年，曾有一个新建开车才两年多的硫磺制酸厂，因锅炉多次损坏，系统开停车频繁，污染次数多，引起公愤，就被地方居民迫使关闭，十分可惜。类似设备损坏突发性污染，还有来自企业外部的断电、断水、地震等，这是各厂事先不能操控的，但经过演练过的或技术水平高的操作人员，应对得当，会把由此引发的污染降低到最小程度。

2 防止污染或减轻污染的对策

2.1 新设计和老厂技术改造需从工艺和设备两方面、来消除或减轻污染源从源头治理。

要从过去以提高产量为核心的“挖潜增产”思维、改变为以提高效能为核心的“节能减排”思维，为装置运行时做到无污染或减轻污染创造基础条件。从行业来看，当前重点要解决以下各问题。

①转化开车升温，在 1.3 或 1.4 段进口各设一个外加热点。

②把升温预热空气量放大到 60%左右。

以上这两点的实施，就是要改变过去老的依靠炉气 SO_2 反应热升温的思路和办法；就是要在通炉气 SO_2 前，转化器就有三段触媒层达到反应温度；就是要在通炉气 SO_2 初期时，沸腾炉不向外冒烟和能安全运转；就是要在通炉气 SO_2 时，转化率就达 95%左右，即达到上世纪 80 年代前一次转化时的总转化率水平，长期历史证明在这转化率下，就不会立即构成对人和动植物的明显伤害。长期生产实践告之，开车升温宜采用电炉加热干燥空气为佳，或采用干燥空气预热器。尽可能不采用烟道气直接加热的升温方式，这对开停车过程中消除尾气烟囱冒白烟等有明显好处。

③准确设计转化系统的各段换热器和调节副线。为什么当前有不少厂的各换热器和副线、不能满足各段触媒温度所需要的调节范围？这里原因较多，主要原因是实践总结不够或未经工业试验就直接设计出来用于生产所致。对某种型式的换热器设计（含结构型式、用材、防腐、制造技术要求等）和：副线配备，应该在前套或多套换热器实际生产运行情况和实测数据的基础上，经研究计算修正后、再设计出新版的换热器和副线。否则，每次简单的主观的套用、设计出来的换热器和副线必出毛病不可。换热器和副线设计，除充分考虑生产负荷变动外，还必需考虑垢层、转化各设备和触媒层阻力变化等的影响；根据换热器所处部位，要采取不同的防腐措施、科学的结构、用材和可靠的制造技术。在效能上一般要留有 15%的余地，副线管道要设计走 20%左右的气量、气速一般为 6M/S 左右较合适。各换热器和副线的设计，一定要努力和认真做到：转化各段温度调节自如，使用寿命长，减轻或减少污染和重污染次数。

④新装置设计或老装置改造、要尽可能采用“3+2”式 5 段转化器，并适当拉大层间距离等、改善气体分布，使尾气排放 SO_2 含量年均都优于新国标。无论是硫磺制酸、矿制酸、烟气制酸等，都应采用，应把它看做是今后的发展方向。实践证明，它比“3+1”式四段转化器最终转化率要高 1%左右，尾气排放 SO_2 含量年均都在 50-110PPM 范围。山东阳谷铜业公司在转化进气 SO_2 浓度 11—12%下，五段进口温度控制在 400℃左右，长年也能达到此水平。随着转化采用更高的 SO_2

浓度，上世纪 90 年代应燮堂高级工程师曾发表的“三转三吸”六段转化工艺的探索、已渐入人们的设计视线。

⑤转化系统设备和管道、支架等要做出“自由热位移”的设计，改变转化系统老会漏气、老要停车检修的缺陷。多家实践证明，对解决转化系统漏气有显著效果的主要方法有 5 种：（1）与转化器相接的管道，不得直接与器身焊接，需通过转化器身带膨胀节的短管来焊接；（2）转化器和各换热器的底部除要做好内外的保温外、还要设置可移动的滑块；（3）管道弯头不能代替膨胀节，在一定长度上该装膨胀节的一定得装，不可省略；（4）转化器内隔板、托篦和换热器外壳均要设置膨胀圈；（5）管道支架，上要做托板圈、下要设置弹簧座，解决停车时压弯支架和顶坏管道、开车时悬空拉环管道，不起支架作用的问题。

⑥转化系统设备制造和用材要科学。主要的注意以下四点：（1）转化系统各设备和 $\phi 400\text{mm}$ 及以上的管道，要设计 X 型破口、双面焊接；（2）转化器顶盖、一段出口和二段出口管道要采用 304# 不锈钢制作，其它均用 A3 钢制作、内衬耐火砖即可，不必要用不锈钢（我国多厂用 10-12mm A3 钢做的转化器外壳，内衬 110mm 厚的耐火砖，使用 40-50 年后仍有 9-11mm 厚、也未变形），行业上传的“用不锈钢制作可防止漏气”是无根据的误传；（3）各换热器制造，管子要用热成型缩放管或直管，管子要先胀后焊，制造完后要进行热处理或消除制造应力。（4）整个制造安装工程完成后，在设计技术要求上，要提出进行转化系统的全部气密性试验，试压 $0.30\sim 0.35\text{ kg/cm}^2$ 、稳压 30 分钟左右算检验合格。

⑦转化系统的设备布置、要注意转化触媒（钒触媒达起燃温度后呈熔融态）和换热器的换热管受长期微震的损伤，而增加检修和停车次数。根据鼓风机正常运转震动 5 丝左右，轴承等有问题时震动达 30 丝左右，实测周围水泥地面微震的实况。布置上：（1）鼓风机安装位置距转化器外壁要有 20m 左右的距离；（2）距换热器外壳要有 8m 左右的距离才较妥。

⑧适当增加触媒填装量、改变触媒各段填装比例和选用优质触媒。防止转化反应后移，提高一次转化率达 96% 左右、最终转化率达 99.92% 左右，确保实现长期降低尾气排放的 SO_2 含量。为什么要改变？归纳起来有三个主要原因：尾气排放 SO_2 含量从 960mg/m^3 改为 400mg/m^3 ，反应时间需加长约 0.4 秒；上世纪 60 年代后期将一次转化改为二次转化时，把三段触媒量减少一半、分装入二次转化的 4 段，即把一次转化三段的触媒填装量从 60% 左右、降低到了 30% 左右，使三段分转化率从 10% 左右降到了 5% 左右，实践证明这是个历史性的技术错误，当今必需加以纠正；根据触媒专家向德辉工程师提出的，后经向德辉、刘少武俩人研究修改后的我国钒触媒反应动力学方程式进行详细计算并经验证的结果。总的触媒填装量比 2010 年前要提高 25% 左右，即达到 $310\sim 380\text{L/日.t 酸}$ 。触媒各段填装比例要调整到一段 16%±、二段 20%±、三段 33%±、四段 16%±、五段 15%±，“3+1”式转化其 4 段为 31%±，坚决改掉按段数平均填装的错误做法。根据以上的改变，近 5 年来我们在新厂设计和对老厂技术改造方面，有意安排对硫磺制酸、矿制酸、烟气制酸的三大制酸方法，分别采用国产开封三丰催化剂厂生产的新型中、低温触媒进行试验。

这三套试验装置已分别运行了 2-5 年, 据实际分析测定、在线分析和年度统计结果, 年均尾气排放 SO_2 含量都优于新国标、都在 50-110PPM 的范围。根据 60 多年来的实践证明, 选购触媒, 一定要选购性能好、钒不易丢失、不粉化等的优质触媒。否则, 不但使平时尾气 SO_2 含量不易达标外, 还会增加系统开停车和筛换触媒时的强污染次数。

⑨改进炉气或空气干燥系统的设计, 降低干燥塔出口水分至 $0.05\text{g}/\text{Nm}^3$ 左右, 消除尾气烟囱冒烟。在净化工序“三级洗涤、两级电除雾”炉气高净化度的前提下, 对炉气或空气干燥系统主要进行以下 5 点改进, 可取得显著效果。(1) 增大干燥塔循环酸的喷淋密度, 从 $20\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\pm$ 、增大到 $26\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\pm$ 。(2) 循环酸浓度从 $93\%\pm$ 、改用 $98.3\%\pm$ 的硫酸。(3) 降低循环酸入塔温度至 $40^\circ\text{C}\pm$ 。有一家厂原入塔酸温在 $50^\circ\text{C}\pm$ 、炉气水分一直超标, 2013 年改为 35°C 后、干燥塔出口气体含水降至 $0.03\text{g}/\text{Nm}^3\pm$, 尾气烟囱看不到“一丝”酸雾、十分清爽。(4) 选用耐腐蚀 5 年以上材料制作的“上向型管式分酸器”或“液封型槽管式分酸器”, 使干吸塔分酸器不堵塞、不带酸沫, 烟囱不冒白烟。(5) 个别地区对酸雾排放标准要求高达 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 的, 二吸塔出口就要增设尾气电除雾器。实践证明纤维除雾器年均一般是达不到此要求的, 而电除雾器则可稳定的达到。

⑩降低入炉液硫中含水量至 $50\text{g}/\text{ts}\pm$ (不含或接近零的有机物和硫酸), 消除硫磺制酸尾气烟囱冒烟。近 10 年来, 国内外有效的做法有四点: (1) 熔硫、精硫和贮硫系统的液硫停留时间, 总的由 72 小时增至 144 小时; 熔硫和精馏槽深度一般约 1600mm、贮液硫槽深度一般约 3000mm, 以保证水分有足够大的蒸发时间和蒸发表面。(2) 根据硫磺中有机物含量、掺拌入一定量硅藻土, 在熔硫、精硫过程中, 使有机物径类小分子被硅藻土吸附、增大成大粒子, 在过滤机被过滤去除。

(3) 根据硫磺含硫酸量, 掺拌入一定量的石灰或碱粉, 以便在熔硫、精硫过程中充分反应而去除, 改变过去在精硫槽等上面不定期撒入石灰或碱粉的做法, 解决槽面结疤、反应作用不完全等的弊病。(4) 加强对过滤机的使用管理, 在使用前要准确的均匀的铺上 3~5mm 厚的硅藻土, 保证有高的过滤效率。在我国和国外, 近期有些厂设置了二级过滤, 以进一步提高液硫净化率, 实践证明这也是必要的减轻污染的措施。

⑪在设计或进行老厂技术改造时, 对净化工序的酸性污水和稀酸、要注意采用国内外已多家生产厂长期采用的成熟技术, 迅速使之达标排放或回收利用。根据现场条件、投资等情况, 当前宜采用以下三种办法: (1) “洗涤水部分循环+污水处理场”法。根据净化系统热平衡和洗涤液中含尘量控制的需要, 在第三、第二洗涤设备系统中各增设一台循环槽、泵、串液管线、阀门等, 各自循环、并自后向前串出一定的液量, 自第一洗涤器出口引出洗涤液经脱气至污水处理场, 经“石灰铁盐法”两级处理后, 达标排放。实践证明, 洗涤用水量可降低一倍以上、脱气率可提高 10% 左右、达 98% 以上, 一年要少损失 5% 左右的硫酸, 经济效益和社会效益都很显著。(2) “洗涤水全封密循环+酸泥液处理装置”法。根据热平衡和含尘量, 各洗涤设备增设冷却、循环、沉淀等设备, 洗涤液自后向前串, 新鲜水同前法一样自最后一个循环槽加入。每个沉淀设备定时排出的酸泥液、经脱气后进入酸泥液处理装置, 固体加入矿渣或焙砂中, 合格废水再加入循环槽使用。

此法的实质，就是用电除尘从气相中收集矿尘、改用沉降器从液相中收集矿尘，实现“零排放”。

(3)“稀酸和酸泥收集+过滤”法。酸洗系统由沉降器放出的 2-20% H_2SO_4 的稀酸和酸泥，经脱气后、泵入高位槽，经框板压滤机及 4~10mm 小粒冶金焦炭过滤器或膜过滤器，清液送干吸岗位代替加水、滤饼掺入矿渣或焙砂中售出。若稀酸中含有重金属，先要进行“硫化法”处理，回收重金属，一般要多损失 10%左右的稀酸量，实现“零排放”。

⑫净化工序的设计，设备和管道应尽量不采用手糊玻璃钢，更不能用手糊玻璃钢作内衬防腐层。因密实度、分层、老化快等均解决不了，用手糊玻璃钢的厂家，几乎都存不同程度的渗液和渗气或损失惨重，对净化岗位的环境都造成了明显污染，国外工业先进国家已在上世纪 90 年代中期先后进行了淘汰。今后我们应积极采用压制型玻璃钢或塑料等防腐材料为佳。手糊玻璃钢用于塑料设备外增强和防冻是一良好措施。

⑬设计时或在进行老厂技术改造时，对触媒填装和干吸塔填料的填装，要详细写明装填全过程的技术要求，不能放任自流。近 10 多年来，有一些设计单位在施工图上不提技术要求，造成填装工程全部返工或运行阻力高、损失惊人。具体怎么装，请见《硫酸工作手册》第 1144 页和 1149 页中所示。

⑭采用尾气处理的厂，在设计或进行老厂技术改造时，要坚持因地制宜、不造成二次污染、能长期连续运行、并有一定经济效益的原则。企业是经济单位，否则建起来的装置只能是摆式、开开停停，这个教训太普遍，太深刻了。从技术、经济、社会方面考虑，一般不提倡采用尾气处理来解决硫酸尾气 SO_2 污染问题，要坚持硫酸尾气 SO_2 含量高、要放在转化系统来解决，提高转化率使其长年达到新国标的要求。

⑮生产区内在设计和进行技术改造时，要设置“雨污分流”和酸液收集装置和系统。“雨污分流”、“酸液收集”，现行生产厂多数欠缺，新建厂要设计、老厂要补上。当前，需要注重解决的是成品贮桶区、干吸工序的外泄浓酸的收集系统和设置，要完善“雨污分流”设置和防腐，使之随时可用、用之有效、使之不向土壤渗透等。贮酸桶制造，500t 以上的大贮桶，除要有特殊资质单位制作外，还需对焊口进行 100%探伤检查和试漏。减轻或消除对厂区和周边土壤的污染。

⑯改进沸腾炉床速和排渣（灰）系统设计或技术改造，消除“灰爆”和带灰。今后，要科学的根据拟用炉料样品的筛分数据、依据其平均粒度和粒级分布来准确设计沸腾炉的床速和空间气速，使操作能保持连续排渣；要采用间接冷却并能回收热量的、封闭性好的排渣（灰）机，把渣（灰）冷却到 80℃以下，再用喷雾增湿和可靠的除尘设备，使岗位无漏灰和增湿水汽带出的细灰；灰仓和灰管斜角 ≥ 55 度；灰封高度要比设备内负压毫米水柱高出 2-3 倍，认真做好每个排灰口封闭和抽吸除尘等。

⑰新厂设计或对老厂改造，当今要注意完善对厂区内的各循环槽、贮酸桶、矿破碎口、排渣口、矿渣增湿器排气口等处的封闭和抽排处理系统，对鼓风机隔音和防噪，对操作间、休息室的防暑降温等，进一步改善生产区的环境卫生，使生产区空气中的 SO_2 、 SO_3 、尘等的含量符合

清洁生产的标准要求。

2.2 研究改进操作技术，不断提高操作和生产管理水平，减轻或消除对环境的污染。

①建立健全生产控制分析测定制度。对进厂原料、入炉矿料、灰渣残硫、炉子出口气体 SO_2 浓度和 O_2 浓度、电除尘出口矿尘、一级电雾进口含尘、二级电雾出口酸雾、干燥效率和吸收率、转化进口 SO_2 浓度、分段转化率、排空尾气的 SO_2 和酸雾含量等，要建立或健全定期的分析测定和在线连续测定，并建立报告制度和造册登记。要和各岗位操作记录一样，由专门技术人员进行科学的审查、分析和保管，为及时的改进操作控制、作出预见性调节提供可靠的科学依据。近期由于这方面有所消弱，使一些厂出了不该出的或不该出那么大的设备损坏、事故、错修、停车等。例如，2013 年，有一厂转化率逐步降低到 90%±，视为是触媒问题（新厂开车不到三年），在环保部门发出“停车令”下，停车把触媒全换成了开封的优质触媒，开车后转化率不但未提高，反而尾气 SO_2 含量更高了。无法下、厂长带人专程到扬州找我，经检测分析，查出是 III 换和 IV 换都有程度不同的漏气，只好被迫再停下系统更新 III 换和对 IV 换进行检修。再开车后，转化率达 99.9% 左右、尾气 SO_2 含量优于新国标。类似此事，还有些厂也曾先后发生过。

②转化操作要不断寻求最适宜的操作控制温度，获得各段最高转化率。触媒因热衰退、气体分布、慢性中毒等，其在应用初期、中期和后期，起燃温度和反应速度是有较大差别的，即操作温度不是一个常数，而是要随着使用期的延长、要有所变化，使操作控制科学化。怎样才能及时跟踪寻找到最适宜操作温度呢？一般是采用行之有效的“最大温差法”，具体怎么调节和应用此法，请见《硫酸工作手册》532 页所述。

③进一步研究改进、实现干吸三塔合理串酸。根据一些厂试验测定，串酸合理、可降低尾气中 SO_2 含量 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以上。关键是，矿制酸和烟气制酸的干燥塔酸不能串入二吸塔，二吸塔酸最好只加水不串入其他塔的酸；硫磺制酸，二吸塔只能串入从干燥塔出口的酸，或只加水、不串入其他塔的酸。矿制酸和烟气制酸、成品酸最好从二吸塔和一吸塔出口产出，硫磺制酸最好从二吸塔和干燥塔出口产出，串酸和产酸都从塔出口为佳。尽管这样做了，经验证明、成品酸产出还是设吹出装置为宜，有利于改善厂区环境等好处。从上述情况看，当前要改进两点：（1）干吸三塔宜设置三个循环槽为好。（2）不要搞塔槽一体化设计，国内外都在近期和百年历史证明、其损失和对环境影响巨大。若要搞的话，一定要在槽体和以上 1000mm 处、钢壳和瓷砖间加一层 1mm 厚的 DX-1 高硅不锈钢板或 2mm 厚的聚苯乙烯板内衬，把砖缝漏酸 100% 隔开；或将塔槽壳体或槽体部分全用 DX-1 材料来制作。这在旅顺滨城化工设备配件厂已有丰富经验。

④改进沸腾炉操作调节解决升华硫、高温结疤和“沉渣”，改进焚硫炉操作调节解决升华硫，减少开停车次数，减少或消除污染。（1）沸腾炉和焚硫炉产生升华硫，当今在一些厂还时不时的出现，会造成系统停车，对环境的影响不小。硫磺制酸的升华硫，会堵塞锅炉管、会使转化一段触煤层表面结疤；矿制酸和烟气制酸的升华硫，会粘贴锅炉管，会使电除尘器和电除雾器阴极线肥大、严重者送不上电，会堵塞干燥塔除沫层和除沫器，会使成品酸变色等，对生产为害极大。产

生升华硫的主要原因，是操作不当造成短期缺氧或较长时间缺氧所致。解决的有效办法，实践证明、还是以设置炉气氧表和物料自动调节系统为妥，但氧表“采样头”要设置在锅炉后的部位上，虽滞后 10 秒钟左右，但对控制升华硫还是够要求的；实践反复告知，设在炉子出口，是用不好的，会老堵、不准确和老是损坏。（2）升华硫的产生，除短期操作不当外，还多发生在负荷过重的炉子上，解决这问题最有效的办法是把炉子负荷降下来、重新建立正常负荷下的操作态即可，对沸腾炉来说这又同时彻底解决了“炉子高温结疤”问题。（3）“沉渣”现今多发生在掺烧颗粒度差别大的多品种矿的炉子或“返渣”焙烧的炉子。一旦发生“沉渣”，操作上多是开大风“翻一下”或是增大炉底风量，意想把“沉渣”吹动使其从排渣口排出，这样做，事实反复证明、多是事以愿违，反而使“沉渣”迅速严重；也有的厂，在下料口旁边的炉体上，距离风帽高约 30mm 处开一个约 $\phi 100\text{mm}$ 的口子，加装短管和插板，想从此处放出“沉渣”，开始出来一点就不出了，用人工捅还是出不了多少，各家厂证明均为无效。怎么办呢？根据各厂的实践，总结起来有四条有效的解决办法：改变掺矿或返渣比例，减少含大颗粒比例高的品种矿或矿渣。操作调节上，要适当减小炉底风量和增大二次风量，使细矿粉少吹出炉外，增大沸腾层内细矿粉的比例，从而由排渣口把“沉渣”逐步带出炉外。在下料口部位、距离炉墙约 500mm 处，抽掉一个风帽，把花板孔扩大到 $\phi 100\text{mm}$ ，下接带插板控制的约 $\phi 100\text{mm}$ 弯管，通过空气室接出炉外，一旦有“沉渣”即可从此管放出，大的沸腾炉可选在不同部位多装几个排“沉渣”管。采用“悬浮法”单独焙烧高含硫高细度硫精砂或有色金属选矿尾砂，操作平稳、残硫低、 SO_3 少、产汽多、效益高，彻底解决“沉渣”问题。

⑤加强原料矿的管理。（1）一个厂尽可能用一个矿山的矿，最多不要超过 3 个为宜。每批到厂的矿要分开堆放、并采样做含硫和含水的分析登记，新矿种入厂要采样做全分析。（2）根据入炉矿的要求，进行批量配矿、经“一掺三拌”后、取样分析并将分析数据书面告知操作工，三个操作班要用同一批成品矿、不得自备自用。（3）对于高含硫、高细度的硫精砂或有色金属浮选尾砂，要掺低贫位矿或矿渣焙烧时，要选择平均粒度细一些的、和脆性大的产生细粉多的矿，不能选用磁硫铁矿，尽量缩小粒级差数，是防止“沉渣”和稳定操作的有效措施。

2.3 开展计划检修

用计划检修来消除或大大减少非计划抢修、把系统开停车次数和污染减小到最小。借用行业他厂经验和自己厂总结的经验，对全系统所用运转设备、锅炉、阀门、管线、分酸器、换热器、冷却器、喷枪、风帽、变频、电器、仪气仪表、自控系统等，都要先后制定出大、中、小修间隔期，都要制定出巡回检查维护保养制度，并切实执行，长期坚持下去必获大益。在上世纪 60 年代左右，南化氮肥厂、湛江化工厂、上海硫酸厂等一批厂，和当今的一些硫酸厂，年运行率都达到 360 天左右、3-5 年才停车进行一次系统大修。目前许多厂差之甚远，究其原因，主要原因之一、就是没有开展真正的计划检修，没有把许多事故消灭在萌芽状态和在计划检修中，造成非计划的救火式的抢修多。近 10 多年来，我经常听到一些生产厂长、车间主任们说“忙死了”、“一天到晚忙救火”。我问他们，为什么不开展计划检修呢？他们都不加思索的回答“做不到”。实践曾

反复告诉我和一些同仁，在这种情况下，其实越要抓计划检修，坚持抓它 1-2 年，必然逐步走上计划检修轨道、必见大的成效。否则，系统连续运行时间会越来越短，年开车率会越来越低，本来一般可运行 50 年以上的一套硫酸装置，就会大大缩短寿命。我在 2012 年、曾应邀到过一个新开的厂，这个厂只运行了不到 6 年的时间，污染严重，结果因修理项目太多、修理和改造费用太大，就只能无奈的报废了（当然这里有设计严重失当的原因），损失惨重，很是惋惜。历史和现实证明，进行科学的计划检修，是做好硫酸设备维护、减轻或消除污染实现节能减排、长周期经济运行、生产高品质硫酸的一个非常重要的客观规律。

【参考文献】

- [1] 刘少武 . 齐焉 . 刘东 . 刘翼鹏等. 硫酸工作手册. P535, 605, 2001 年. 东南大学出版社。
- [2] 刘少武 . 齐焉等. 硫酸工艺设备计算和选定. P207. 化工部化肥司, 1990 年。
- [3] 刘少武. 高含硫高细度硫铁矿砂悬浮焙烧实践. 磷肥与复肥. 2015 年第三期 P34-42。
- [4] 刘少武. 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. 磷肥与复肥. 2015 年 10 期 P29-34.