

锌冶炼烟气制酸

降低尾气二氧化硫浓度的生产改造

汉中锌业有限责任公司 宁天庆 何金龙 杨军 李涛涛

【摘要】 介绍了汉中锌业有限责任公司制酸Ⅲ系统对尾气中二氧化硫突然升高的原因进行了分析,并利用大修对问题进行了处理以及转化工序的技术改造情况。通过检修改造达到了总转化率 99.905%的效果。

【关键词】 硫酸生产 尾气 二氧化硫 转化 技术改造

1 前言

汉中锌业有限责任公司(以下简称汉中锌业)是集铅锌采矿、选矿、冶炼、科研、设计和国内外贸易为一体的现代化国有控股企业。2010年以来,随着汉中锌业产业的不断壮大,配套制酸系统得以快速发展。目前公司本部拥有锌冶炼制酸系统6套,硫酸产能为500kt/a。其中,制酸Ⅲ系统在2015年7月份以来,尾气中二氧化硫含量迅速上升(由原800ppm左右上升至2000ppm),导致尾气吸收装置负荷明显增大,生产压力非常大。为此,公司当机立断,查找尾气中二氧化硫含量上升原因并进行大修,解决尾气超标问题。为期33天的大修后,成功解决了尾气中二氧化硫含量过高的问题。

2 转化工序概况

2.1 工艺流程

制酸Ⅲ系统采用“3+2”“Ⅲ I - V IV II”两转两吸工艺。从SO₂风机来的冷SO₂气体经Ⅲa、Ⅲb、I换热器加热至420℃后进入转化器一段,一段出口高温气体经I换热器降温至460℃后进入转化器二段,二段出口高温气体经II换热器降温至425℃后进入转化器三段。三段出口气体先后经Ⅲb和Ⅲa换热器降温,再进一吸塔用浓度为98.3%硫酸吸收,然后依次经Va、Vb、IV、II换热器加热至420℃后进入转化器四段,四段出口高温气体经IV换热器降温至400℃进入转化器五段。五段出口气体先后经Va和Vb换热器降温后进入二吸塔。经过二吸塔用98.3%硫酸吸收后的气体进入尾气吸收装置,通过尾气吸收装置后由烟囱排放。

表一 大修前转化器催化剂填装情况和实际操作条件

转化段	型号	体积 m ³	比例%	进口温度℃	出口温度℃	转化率%
-----	----	-------------------	-----	-------	-------	------

一段	S107	7.2	6.59	420±2	570±5	85.96 (一次转化率)
	S101	14.4	13.19			
二段	S101	23.8	21.79	465±2	495±5	90.98 (二次转化率)
三段	S101	23.8	21.79	425±2	435±5	
四段	S107	10	9.16	425±2	425±2	
五段	S101	10	9.16	375±2	375±2	90.98 (二次转化率)
	S107	20	18.32			
合计		109.2	100			总转化率 98.75

2.2 原因分析

2.2.1 根据转化实际操作情况（具体数据见表一），一次转化率 85.96%、二次转化率 90.98% 及总转化率 98.75% 都较低，通过分析一次转化率低的原因可能是触媒使用时间较长，触媒活性下降，二次转化率低的原因存在工艺和设备问题，工艺上第五段长期处于低温下操作（360-380℃），达不到触媒的活性温度，设备上可能存在换热器泄漏。

2.2.2 根据对转化段数据进行监测（具体数据分析见表二），发现第五段出口二氧化硫浓度为 800ppm，二吸塔出口二氧化硫浓度 2000ppm 二吸塔出口二氧化硫浓度远高于第五段出口二氧化硫浓度。根据工艺流程转化器第五段出口经过 V a 和 V b 换热器后进入二吸塔，二氧化硫浓度明显上升，说明在 V a 和 V b 换热器有串气现象，由压力较高的换热器管外（SO₂）串入压力较低的换热器管内（SO₃）所致。

表二 大修前转化段数据监测情况

序号	二氧化硫风机出口	三段出口	五段出口	二吸塔出口(烟囱)	
二氧化硫浓度	1	6.41	0.966	0.096	0.261
	2	6.26	1.04	0.091	0.218
	3	5.82	0.781	0.076	0.192
	4	5.96	0.873	0.071	0.169
	5	6.11	0.996	0.087	0.209
平均	6.11	0.931	0.084	0.21	

3 技改措施

3.1 增加催化剂

原设计催化剂填装量为 109.2m³，装填定额为 400L/（t·d）。一直使用国产 S101 和 S108 环状催化剂，转化率基本处于 99.5% 左右的水平。根据近几年使用情况，虽然装填定额较大，但转化器各段床层阻力正常情况下都很低（具体见表三），考虑到床层阻力低可能影响气体分布，在加上触媒使用时间较长，活性下降，适当增加转化器各段床层催化剂填装量，希望达到更好的转化

率。计划总体增加催化剂量约 10%。即按照装填定额 440L/(t·d) 进行调整装填。

表三 大修前转化器各段床层阻力

床层	一段	二段	三段	四段	五段
阻力 (mmH ₂ O 柱)	70	50	40	30	20

3.2 五段装填部分贵州威顿（铜仁）VCs-AH 型号含铯触媒

VCs-AH（铯触媒）具有缩短开车时间、降低能耗和大幅度降低 SO₂ 排放浓度、低起燃温度和高耐热温度的特点。

锌业公司制酸 III 系统由于工艺和设备原因转化第五段进口温度长期处于 360-380℃，低于 S107 触媒的操作温度（400-410℃），因此第五段处于不反应或很少反应的状态。

根据具体情况，在改变工艺和设备比较困难的条件下，决定在第五段上部添加部分铯触媒，型号为 VCs-AH，含铯触媒起燃温度可以低至 340℃，使第五段在 360-380℃ 下可以反应。改造后催化剂装填情况见表四。

表四 改造后催化剂装填情况

转化段	型号	体积	比例%
一段	S107	8.67	7.20
	S101	15.04	12.48
二段	S101	24.64	20.44
三段	S101	25.8	21.41
四段	S107	12.4	10.29
	S101	10.8	8.96
五段	VCs-AH	5.09	4.21
	S107	18.09	15.01
合计		120.53	100

3.3 解决 V 换热器串气问题

转化工序共有 7 台换热器（IIIaIIIb-I, VaVb-IV-II 换热器），全部为列管换热器。吹触媒结束后，将 Va 和 Vb 人孔门打开，根据上下花板痕迹（见图 2），判断 Va 换热器漏气发生串气（主要集中于图 2 左侧约 7 排换热管）。因换热器制作周期较长，本次检修不能进行换热器更换。于是对 Va 换热器进行高压水枪进行清洗，清洗结束后对换热器进行打压试验。打开 Va 换热器上下人孔，上下各一人，上部人用压缩空气打入，管两头用橡胶塞（如分析仪器用的）封住，打入气时上下人员按住塞子，如果空气顺利出气或为压力不上升，说明该管有漏气，如果压力上升并能维持在一定数值，说明没有泄漏。根据检测情况共计有 433 根换热管存在漏气现象。根据检测情况，漏气管道较多，约占 Va 换热器换热管总数（1341 根）的 32%，不能全部对漏气换热管进行封堵（全部封堵会导致换热器阻力增大）。利用 φ27 的换热管穿入原换热管中（原换热管为 φ38），

即可以阻止串气。又不会过大影响换热器阻力和热交换。通过最终处理，实际穿入 $\phi 27$ 的换热管为 230 根，其余 203 根因无法正常穿入而上下进行了封堵。整体换热面积缩小约 20%，由于 V a 换热器换在设计上有约 25% 的富余量，对生产不会产生影响。



图 1 换热器串气实拍图

4 改造后运行情况

2015 年 8 月 21 日改造后投产以来运行正常，转化工序运行情况级工艺指标情况见表五、表六。从本次检修改造来看，V 换热器阻力有小幅上升，但并未对生产造成影响。且整体转化率达到到了 99.905% 的效果。

表五 改造后转化工序运行情况

转化段	床层阻力 mmH ₂ O 柱	进口温度℃	出口温度℃
一段	50	418±2	570±5
二段	40	460±2	495±5
三段	40	425±2	435±5
四段	20	418±2	420±2
五段	50	380±2	385±2
V 换内	190—200	原阻力 150—160	——
V 换外	130—140	原阻力 110—120	——
合计			

表六 改造后转化工序指标情况

转化段	二氧化硫风机	一吸塔出口%	二吸塔出口%	转化率%
-----	--------	--------	--------	------

	出口%			
	5.48	0.191	0.0031	96.97
	6.21	0.211	0.0091	(一次转化率)
二氧化硫 浓度	5.67	0.175	0.0039	
	5.91	0.185	0.0043	96.90
	5.87	0.183	0.0060	(二次转化率)
	6.05	0.223	0.0085	
	6.15	0.205	0.0086	
合计	5.906	0.196	0.0062	总转化率 99.905

5 结语

制酸III系统通过本次改造后已连续稳定运行 7 个多月。目前各项技术指标良好，总转化率达到 99.905%，尾气中二氧化硫含量平均为 88mg/m³。生产实践证明本次对 V a 换热器串气处理成功，转化工序催化剂增加填量有明显效果，五段使用部分 VCs-AH 型号含铈触媒对降低尾气中二氧化硫有很好作用，尾气不用处理就低于排放要求，为企业带来了更大的经济效益，为环境保护做出了更大贡献。

Abstract

This paper introduces the Hanzhong Zinc limited liability company of Sulfuric acid workshop III system analyzed the cause of the sudden increase of sulfur dioxide in tail gas,use the major overhaul dealing with the problem and technological transformation of transformation processes.Through maintenance and transformation the total conversion rate achieve of 99.905%.