

高浓度、小烟气流制酸系统的 工艺融合控制及优化

孔波*

(江西兴南环保科技有限公司,江西横峰 334300)

摘要:某环保科技有限公司100 kt/a硫酸项目底吹吹炼炉冶炼烟气具有气量小、SO₂浓度波动大和气量不稳定的特点;设计初期从投资成本、运行成本和除雾效率、效果整体考量,决定取消作用为增加烟气停留时间、雾粒子粒径长大的增湿塔。生产实践证明,净化电除雾前取消增湿塔,对净化工段的除雾效果没有关键性影响。试生产前期没有达到期望的设计条件,但经过吹炼、制酸系统的工艺优化调整和协调融合后,稳定了操作条件,提高了粗铜产量,增加了硫酸产量。

关键词:烟气制酸;增湿塔;工艺控制;工艺融合;优化调整

中图分类号:TQ111.16

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0221-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.040

Process fusion control and optimization of sulfuric acid production system with high concentration and small smelting flue gas flow

KONG Bo*

(Jiangxi Xingnan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hengfeng 334300, China)

Abstract:In the 100 000 t/a sulfuric acid plant of a certain company, the smelting flue gas for bottom blow furnace has the characteristics of small gas flow, large fluctuation in SO₂ concentration and instable flow. Considering investment cost, operation cost and fog removal efficiency in initial design, the humidification tower that would be used to increase the residence time of flue gas and promote fog particle size to grow is cancelled. It has been proved by actual operation that cancelling the humidification tower before purifying the electric mist has no critical impact on the fog removal effect of the purification section. In the early stage of trial production, the expected design effects are not achieved. After performing process optimization and process fusion to the blowing and acid making systems, operation conditions are stabilized, the output of both crude copper and sulfuric acid increases.

Key words: flue gas to make sulfuric acid; humidification tower; process control; process fusion; optimization and adjustment

江西兴南环保科技有限公司是广东省肇庆市飞南资源利用股份有限公司的子公司,是专门从事危险废物收集、处理、贮存及工业废物综合利用,有色金属、稀有金属加工、销售,货物进、出口民营环保高科技企业。江西兴南环保科技有限公司100 kt/a硫酸项目工程,由某公司设计、安装。炼铜项目采用了侧吹浸没燃烧工艺处理工业废弃物及低硫铜原料生产黑铜,集团内部产出的铜锭、外购铜锭及本系统产出的黑铜,通过底吹炉吹炼产出粗铜送回转式阳极精炼炉产出合格的阳极板。底吹吹炼炉产生的烟气经余热回收、收尘后送制酸系统,制酸系统采用稀酸洗涤净化、两次转化、两次吸收工艺,制酸尾气送往有机胺脱硫系统,进行脱硫处理后排放;制酸尾气量为24 905 m³/h(标况),尾气吸收后的有机胺溶液解吸出的高浓度SO₂返回硫酸净化系统。

1 主要设计参数及指标

1.1 工艺简介及烟气成分

根据冶炼烟气条件,吸收国内铜冶炼厂硫酸生产实践经验,制酸系统选择的工艺流程见图1。

底吹吹炼炉烟气进入制酸净化系统的烟气流及烟气成分见表1。有机胺解吸产生的1 196 m³/h高纯SO₂送入制酸净化系统填料冷却塔入口和底吹吹炼炉来的烟气混合,混合后烟气中SO₂体积分数达18.69%(湿基)。考虑到混合后的烟气中SO₂体积分数较高,在干燥塔入口需兑入部分空气,兑入空气后进入干燥塔的烟气流为30 862.00 m³/h(标况),烟气成分见表2。根据冶炼烟气送来的含硫量(包括脱硫来的SO₂量),计算出生产硫酸的最大产量(100% H₂SO₄)约99 920 t/a。设计进入转化系统的

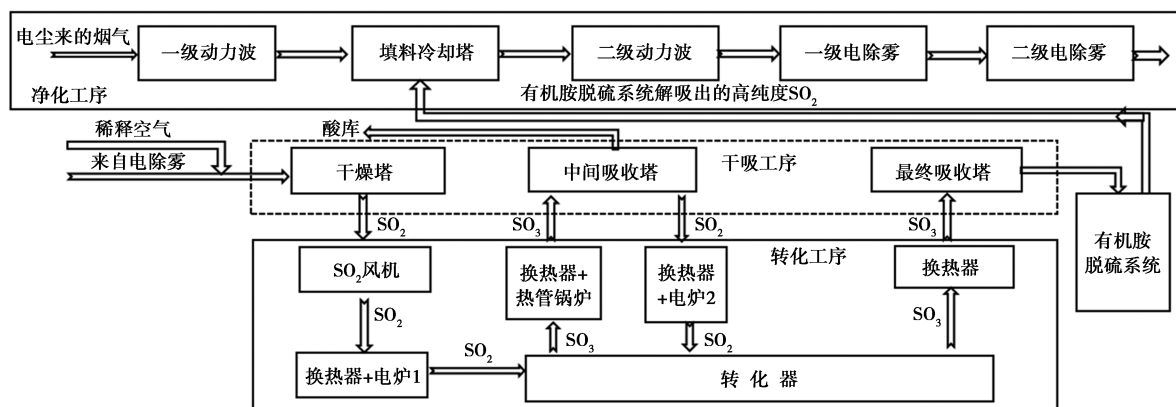


图 1 制酸工艺流程

表 1 进净化烟气体积及烟气成分

项目	CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	SO ₃	H ₂ O	As ₂ O ₃	合计
气量/(m ³ ·h ⁻¹)	437.70	1676.20	10105.97	1732.16	17.22	375.99	7.18	14352.42
体积 φ/%	3.05	11.68	70.41	12.08	0.12	2.62	0.04	100.00
有机胺解吸系统产生的高纯 SO ₂								
气量/(m ³ ·h ⁻¹)	—	—	—	1196	—	≤120	—	1196~1316
体积 φ/%	—	—	—	≥90	—	≤10	—	100
底吹吹炼炉烟气成分及烟气体积(混合有机胺解吸高纯)SO ₂								
气量/(m ³ ·h ⁻¹)	437.70	1676.20	10105.97	2929.10	17.22	495.99	7.18	15669.36
体积 φ/%	2.79	10.70	64.50	18.69	0.11	3.16	0.05	100.00

注:烟气压力~500 Pa,烟气含尘量<200 mg/m³,烟气温度 300℃;烟气为标准状况。

表 2 进干燥塔烟气体积及烟气成分

项目	CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	H ₂ O	Σ _湿
气量/(m ³ ·h ⁻¹)	437.70	4631.30	21291.70	2929.10	1572.20	30862.00
气量/(kmol·h ⁻¹)	19.60	206.80	950.50	130.80	70.20	1377.90
体积 φ/%	1.42	15.01	68.99	9.49	5.09	100.00

风机出口酸雾含量/(g·m ⁻³)	≤0.005	—
风机出口尘含量/(g·m ⁻³)	≤0.002	—
触媒利用系数/(L·t ⁻¹ ·d ⁻¹)	250	—
制酸最终吸收塔尾气量/(m ³ ·h ⁻¹)	24905	—
SO ₂ 浓度/(mg·m ⁻³)	1000	—
酸雾/(mg·m ⁻³)	≤20	—
系统补水量/(m ³ ·d ⁻¹)	180	未含循环水补水

烟气中 SO₂ 体积分数为 10%, 产品为 93% 或 98% 工业硫酸。

1.2 主要技术经济指标

主要技术经济指标见表 3。

表 3 主要技术经济指标

项目	数量	备注
年操作时数/h	8000	—
产品硫酸(100%)产量/(t·a ⁻¹)	99920	最大产量
进制酸净化烟气体积/(m ³ ·h ⁻¹)	14351	—
硫回收率/%		
净化率	99	—
转化率	99.85	—
吸收率	99.99	—
风机出口水含量/(g·m ⁻³)	≤0.1	—

1.3 主要设备选型及技术性能

主要设备选型及技术性能见表 4。

2 试生产存在的主要问题及分析

(1) 底吹吹炼炉生产时率不高, 吨铜生产成本高。

(2) 烟气系统漏风严重, 影响系统负压, 余热回收工序、收尘工序尤为突出。

(3) 制酸转化系统不能够实现热平衡; 吨酸成本居高不下; 结露腐蚀严重。

2.1 烟气制酸系统主要问题

根据 2023 年 4 月汇总生产数据分析(见表 5), 得到如下结论。

表4 主要设备技术性能表

名称	进口气体量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	设计温度/ °C	设计压力/ Pa	喷淋量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	性能备注
一级动力波	30600.0	350/120/90	-4600	130.0	过渡段 350°C;逆喷管 120°C;过渡段 90°C
填料冷却塔	22370.0	57/38	-6500	87.0	入口/出口温度 57°C/38°C
二级动力波	19235.0	38	-7000	88.2	操作温度 38°C
一级电除雾	约 19235.0	38	-10000	—	操作气速 0.72 m/s;操作压力-7400 Pa(一级);操作压力-8800 Pa;操作温度 38°C等
二级电除雾		38	-10000		
SO ₂ 风机	~45000.0	48/107	升压 47000	—	流量:750 m^3/min ;全压 47000 Pa,功率 800 kW(10 kV);进出温 48°C/107°C
干燥塔	39993.3	38/49;47/57	常压	155.4	空塔气速 1.52 m/s;烟气进出温度 38°C/49°C;喷淋酸(93%);进出温度 47°C/57°C;进口烟气压力-9100 Pa

表5 2023年4月份特点生产数据汇总

风机进出 温度/°C	SO ₂ 气浓度/ %	氧浓度/ %	气体量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	三段进/ °C	三段出/ °C	Ⅲ换壳出/ °C	Ⅲ换管进/ °C	Ⅲ换管出/ °C	一段进 出口/°C	一段 电炉组	四段 电炉组	一吸塔进出 温度/°C
34.1/54.2	7.1	11.5	20792	409.0	416.0	300.0	415	194	416/609	2	1	98/40
37.2/58.2	6.4	13.7	21277	403.0	406.0	305.5	405	201	413/577	2	1	100/41
39.1/60.0	8.8	12.3	22631	402.0	413.0	309.0	413	205	411/608	1	1	102/45
40.2/62.8	7.0	14.9	20992	411.7	417.3	317.0	416	205	417/603	—	—	99/41
34.0/55.1	8.2	12.9	19950	404.0	408.0	296.0	404	190	420/595	—	—	98/39
38.0/60.1	8.9	13.4	19462	404.0	411.0	306.0	410	198	418/604	—	—	99/42
38.0/58.1	8.0	13.4	20816	416.0	417.0	313.0	415	205	416/610	—	—	98/40
36.0/63.1	9.1	14.2	25852	407.0	405.0	297.0	404	201	413/611	—	—	106/46
38.0/57.3	4.9	13.2	21582	380.0	389.0	298.0	391	194	412/537	2	2	98/28
36.0/58.0	7.5	13.8	21080	386.0	384.0	293.0	385	193	420/599	1	2	97/39
35.0/54.8	5.9	13.7	20162	385.5	387.0	296.0	388	193	419/582	1	2	97/38
36.0/55.6	8.1	12.8	21720	388.0	386.0	297.0	387	196	417/591	1	1	98/39
40.0/63.1	8.1	12.4	21750	403.0	412.0	305.0	411	203	413/595	—	—	100/43
38.0/66.0	7.8	13.4	22111	408.0	413.0	306.0	412	204	418/608	—	—	99/43
37.0/62.0	9.6	12.1	22953	390.0	400.0	299.0	401	199	415/606	—	1	100/44
37.0/63.5	8.0	11.7	22640	405.0	412.0	308.0	412	204	416/611	—	—	94/41
42.5/74.6	8.1	15.2	27407	402.0	404.0	296.0	405	209	414/617	—	—	102/45
36.0/63.9	8.7	14.5	20975	408.0	414.0	306.0	411	205	414/605	—	—	100/42
35.0/56.0	7.9	12.0	20789	405.0	411.0	306.0	410	198	413/605	—	—	98/39
37.0/58.0	8.3	13.0	20992	392.0	398.0	298.0	400	194	419/612	—	2	98/41
34.0/54.0	8.9	11.1	20826	399.0	403.0	299.0	403	193	414/597	—	1	97/37
33.8/53.0	9.5	12.4	20255	387.0	386.0	291.0	389	189	422/612	—	1	98/40

注:1.数据前后间隔时间为2h;2.节选部分特点数据;3.统计数据时间延迟考虑在内;4.转化反应,考虑数据滞后;5.考虑风量不准确。

(1) 由于进口 SO₂ 浓度低,酸产量低,长期在 6~7 t/h 之间,造成吨酸成本高。

(2) $\varphi(\text{SO}_2) \geq 5\%$,两转两吸中转化系统本身能够实现热量平衡,但是实际工况如下。

①上游冶炼烟气浓度波动大,且 $\varphi(\text{SO}_2)$ 在 5.5%~7.5%之间波动。

②生产工况下,表现出两次转化的吨酸换热面积不足,即第一次转化中热量富裕,第二次转化中热

量需电炉维持。

(3)高氧硫比下,整个温升都集中在转化器一、二段,三段长期不转化或微量转化,造成三段触媒利用率极低。

(4)净化系统热负荷波动大,干燥塔进口烟气温度高达 45℃,加之补气湿含量(阴雨天较多);干燥塔出口水分含量有时候 $\geq 0.1 \text{ g/m}^3$,具体表现如下。

①干燥塔至 SO₂ 鼓风机之间的碳钢管道中,出现过酸结露腐蚀现象。

②SO₂ 鼓风机进、出口温度升高。

③Ⅲ换管程进口温度过低,壳程 SO₂ 进口、壳程内壁酸结露及壳程下半段空间冷凝,大量冷凝酸腐蚀严重。

④转化干吸水分过多,中间吸收塔的底部很容

易因高过饱和度,空间凝结产生酸雾;硫浪费且腐蚀后端脱硫系统接力风机及两系统碳钢接管。

⑤长期水分过高,钒触媒粉化,触媒微孔堵塞,阻力升高,能耗增加;中间吸收塔前端设备碳钢部分可形成发烟酸腐蚀情况(质量分数在 95%~102%之间)。

(5)转化一段钒触媒型号为 CHP75-CH,起燃温度 380℃,操作温度 390~630℃;高过起燃温度过多,反应速率过快,一段触媒利用率不高,一段底层触媒尤为明显。

2.2 制酸前端工艺简介及制酸前端存在的主要问题

2.2.1 制酸前端工艺简介

工艺简介见图 2。

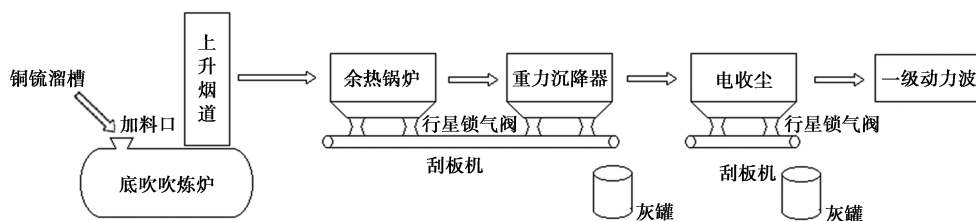


图 2 制酸前端工艺

2.2.2 制酸前端冶炼存在的主要问题

(1)富氧浓度低,生产时率不高,冰铜加料量不高。

(2)投加物料中含硫量还可以优化。

(3)埋刮板输送机漏风点多,严重影响系统抽负压;漏风点处结露腐蚀,漏风多,SO₂ 更易转化生成 SO₃,使露点温度升高,加剧腐蚀。

(4)收尘粒度存有盲区^[2],盲区粒径为 5~20 μm,风料比不匹配时,伴随粉尘后移、热量后移,增大净化系统进口尘量,并导致制酸净化系统热负荷超限。

(5)设置的一级动力波前接力风机未投运,由此造成如下后果。

①经计算底吹吹炼炉到一级动力波洗涤器之间设备、管路阻力为 2.8 kPa(原配风机型号 Q =

40 000 m³/h, ΔP = 3 500 Pa),SO₂ 风机负压部分相应降低 2.8 kPa。

②尘量后移伴随热量后移,温度越高 As₂O₃ 的溶解度越大,污酸量大且增加处理成本。

③风料比不匹配时,整个系统的负压调整余量少 2.8 kPa,有时甚至无能为力。

(6)风料比不匹配,伴随粉尘后移,电收尘进口尘含量过大,导致一电场两极通路不能形成稳定的起晕电压,收尘效果恶化,粉尘进入下级净化一级动力波;循环稀酸尘含量增大,同样的泡沫层高度设备阻力变大。

3 工艺控制优化

3.1 工艺控制优化的目的、措施

工艺控制优化的目的、措施见表 6。

表 6 工艺控制优化的目的、措施表

项目	主要目的或方向	主要对应措施	意义
调整吹炼氧气浓度,提高生产时率	1.提高冰铜投矿量 2.增加烟气体积 3.提高烟气中 SO ₂ 浓度	1.提高冰铜 Fe、S 及含氧量的化验数据精度 2.批次原料核算理论需氧量;兼顾冶金炉热负荷的同时,阶段性修正富氧的过剩系数 3.提高含硫量,加强配矿均匀性 4.阶段性校验氧浓表、流量计,提高精度	增加烟气体积 提高 SO ₂ 气浓

续表

项目	主要目的或方向	主要对应措施	意义
治理吹炼系统、硫酸系统漏风点及泄压隐患	1.提高系统负压 2.提高风料比 3.提高冰铜投矿量	1.回转底吹吹炼炉与上升烟道接口处,每次转入生产位后,用复合硅酸铝板密封 2.回转底吹吹炼炉与上升烟道接口处,微正压操作 3.阶段性校核、维护仪表 4.底吹吹炼炉热铜镗进口,溜槽口非进料时间,用复合硅酸铝板密封 5.针对余热锅炉和重力沉降器的设备壳体、管道、埋刮板输送系统(重点头、尾部)密封点、密封垫,进行专项治理 6.针对电收尘组合性密封系统(埋刮板机+行星锁气阀组合)、振达系统及设备壳体,密封点、密封垫进行专项治理 7.硫酸系统加强稀释风阀开度、一级动力波进口负压的操作管理;从气浓、压力、烟气量上,强化操作机理培训 8.强化干、吸循环酸槽人孔密封管理,排查并及时处理硫酸系统管道、设备漏风点	1.尽可能减少漏风量 2.规避不必要的系统阻力
重新启用接力风机	1.增大冶金系统、化工系统的负压调节余量 2.匹配高风料比下的系统负压	加强冶金、化工 DCS 操作上的流畅性、统一性	增加系统升压裕量
“最大温差法”确定一段进口温度	1.降低反应速率,尽可能提高微孔利用率,提高触媒利用率 2.产酸量增加,降低“催化剂装填定额”	气浓波动时,副线调整需及时跟进	实现最佳操作条件
增加烟气量,提高 SO ₂ 浓度	1.避免结露腐蚀和中间吸收塔前端设备存有发烟酸概率 2.均衡第一次转化、第二次转化的热量,达到热量平衡;工况下甩掉电炉 3.提高一、三段触媒率用率;高 SO ₂ 气浓、高氧硫比时,均衡两次转化的热量,同时,提高一、三段触媒率用率,增加转化器三段温升 4.关注净化工段出口温度 5.净化工段减少 SO ₃ 的化学性因素形成 6.最大限度减少 SO ₂ 损失 7.减少尾气含硫量,减少进入有机胺脱硫的硫量	1.提高气浓的同时,减少转化系统水分带入量,降低中间吸收塔塔底空间冷凝概率 ^[1] 2.转化工段提高触媒利用率,提高Ⅲ换管程进口、出口温度 3.具体为 DN200 * 8 钢管连接转化器一段进口、转化器三段进口,电动蝶阀设置在一段出口远端处,据气浓灵活调整 4.加强净化板式换热器的清理;冷却水量据热负荷灵活调整 5.跟踪并及时处理净化工序的漏风点 6.干吸工段增加串酸脱吸塔;控制干燥喷淋酸浓 93%,降低因酸浓越高,硫酸蒸汽平衡分压越高,硫酸蒸汽过饱和度越高,越容易形成酸雾的风险;控制干燥酸浓,降低因浓度越高,SO ₂ 溶解度越高的风险;减少因酸浓高,转移同样水量时,串酸量增大的情况,减少因串入最终吸收塔循环酸槽后,在最终吸收塔喷淋时,解吸出 SO ₂ 的情况;减少随成品酸的损失;控制酸温过高,减少酸雾生成量 7.提高总转化率 ^[3] ,确保总吸收率 ^[3] 。经常性核算转化率、气浓下的温升值,调整副线,摸索最近操作条件	1.增加硫酸产量和低压蒸汽产量,降低吨铜、吨酸成本 2.降低尾气含硫量,降低有机胺脱硫的操作成本 3.充分发挥出,针对气体量大、浓度高,生产波动大,操作灵活的 3+1/Ⅲ、I~IV、II 流程的优越性

3.2 工艺调整后的主要生产数据

工艺调整后,主要生产数据见表 7,主要产品产能损益见表 8。

表 7 2023 年 7 月随机生产数据汇总

风机进出口温度/℃	SO ₂ 浓度/%	氧浓度/%	气体量/(m ³ ·h ⁻¹)	三段进/℃	三段出/℃	Ⅲ板换出/℃	Ⅲ换管进/℃	Ⅲ换管出/℃	一段进出口/℃	一段电炉/组	四段电炉/组	一吸塔进出温度/℃
41.2/80.6	10.2	10.5	28123	431	446	352	444	269	411/621	—	—	110/49
41.6/83.0	9.6	9.9	28869	430	446	354	443	284	410/612	—	—	110/56

续表

风机进出口 温度/℃	SO ₂ 气浓/ %	氧浓度/ %	气体量/ (m ³ ·h ⁻¹)	三段进/ ℃	三段出/ ℃	Ⅲ换壳出/ ℃	Ⅲ换管进/ ℃	Ⅲ换管出/ ℃	一段进 出口/℃	一段电炉/ 组	四段电炉/ 组	一吸塔进出 温度/℃
39.9/63.5	9.7	10.8	20718	416	430	306	404	227	411/613	—	—	100/42
41.4/71.2	8.7	12.0	18387	422	431	333	428	280	409/620	—	—	104/47
38.5/82.0	10.7	13.0	24893	421	442	348	439	287	410/620	—	—	90/35
38.2/84.0	9.6	11.5	21200	417	429	330	428	240	411/609	—	—	92/36
40.4/68.1	8.3	13.9	23664	425	437	337	434	250	411/612	—	—	112/52

注:1.随机数据;2.日期为7月1日、15日、19日、31日。

表 8 主要产品产能损益表

名称	产能(调整前后)	吨加工成本	直收率/%	备注
底吹吹炼炉投矿量	前:10428.00 t/m	—	—	投矿量增加 26.12%
	后:14115.00 t/m	—	—	
底吹吹炼炉粗铜产量	前:5028.75 t/m	416.80 元/t	86.93	调整前、后以 2023 年 4 月、7 月例证 粗铜产量增加 57.49%
	后:7919.87 t/m	291.67 元/t	90.85	
产酸量	前:4242.18 t/m	1006.01 元/t	—	98 酸产量增加 64.51%
	后:7016.63 t/m	660.94 元/t	—	
低压蒸汽产量(0.5 MPa)	前:0.50 t/h	—	—	低压蒸汽产量增加 200.00%
	后:1.50 t/h	—	—	
一段电炉	前:58800.00 kWh	13.86 kWh/t	—	1.调整前、后以 2023 年 4 月、7 月例证 2.转化系统工况时,甩掉电炉;转炉和检修除外
	后:8520.00 kWh	1.21 kW/t	—	
四段电炉	前:25680.00 kWh	6.05 kW/t	—	
	后:6480.00 kWh	0.92 kWh/t	—	

4 结语

江西兴南环保科技有限公司 100 kt/a 硫酸项目工程,试生产期间通过冶炼、烟气降温收尘、制酸系统的工艺优化调整,稳定了操作条件,提高了粗铜产量,增加了硫酸产量。

设计初从投资成本、运行成本和除雾效率、效果整体考量,决定取消作用为增加烟气停留时间、雾粒子粒径长大的增湿塔,生产实践证明取消净化电除雾前增湿塔,对净化工段的除雾效果没有关键性影响。工艺调整前后的数据支撑,佐证此次工艺调整的合理性。精益求精的原则,在干吸串

酸脱吸塔及预转化^[4]等,都投运到系统的情况下,吹炼与硫酸系统的协调运行还能做到更好;为此,将作为下一课题,彻底解决冶金系统和化工系统大融合问题。

参考文献

- [1] 汤桂华. 化肥工学丛书硫酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 张殿印, 申丽. 工业除尘设备设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [3] 丁华. 两转两吸的转化率与吸收率[J]. 硫酸工业, 2002, (6): 11-14.
- [4] 丁华. 孟莫克高浓度 SO₂ 预转化工艺介绍[J]. 硫酸工业, 2011, (2): 16-19. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>