

熊兴化工 120KT/A 硫铁矿制酸能源回收 及重金属治理的技术实践

中国硫酸工业协会 齐焉

湖北荆门市熊兴化工有限公司 魏铁明 程志发

【摘要】湖北荆门市熊兴化工有限公司120kt/a硫铁矿制酸装置采用沸腾焙烧,废热锅炉,电除尘器,文氏管—填料塔—电酸洗净化,3+1二转二吸,氨法尾气回收流程。装置竣工到正式开车时隔4年,新增不少设备,开车正常近2年各项指标合格。提高了能源利用率,尾气及污水经处理后达标排放。

【关键词】硫铁矿 硫酸生产 能源利用 污水治理

湖北荆门市熊兴化工有限公司是一家以农用化工,精细化工及医药中间体为主的民营高新企业。公司120kt/a硫铁矿制酸装置于2008年5月开工建设,2009年10月竣工投产。近年来,对该装置实施了以“节能降耗,清洁生产”为目的的技术改造,改造后各项指标合格,做到了清洁生产。

一、工艺流程简介

120KT/A硫精矿制酸装置采用沸腾炉氧化焙烧(余热发电),封闭酸洗净化,“3+1”二转二吸,尾气氨法回收后达标排放。

1.1 焙烧工序

焙烧工序采用典型的工艺流程:沸腾炉—废热锅炉—旋风除尘器—电除尘器—热管省煤器;灰渣采用内冷式排渣滚筒降温、增湿后输送至渣场。

1.2、净化工段

封闭酸洗净化流程:文氏管—填料塔—电除雾器。文氏管出来的稀酸经板式换热器冷却由斜板沉降器进行初步的固液分离,通过定期的排污,污泥进入FBL过滤器过滤系统,详见后续介绍。

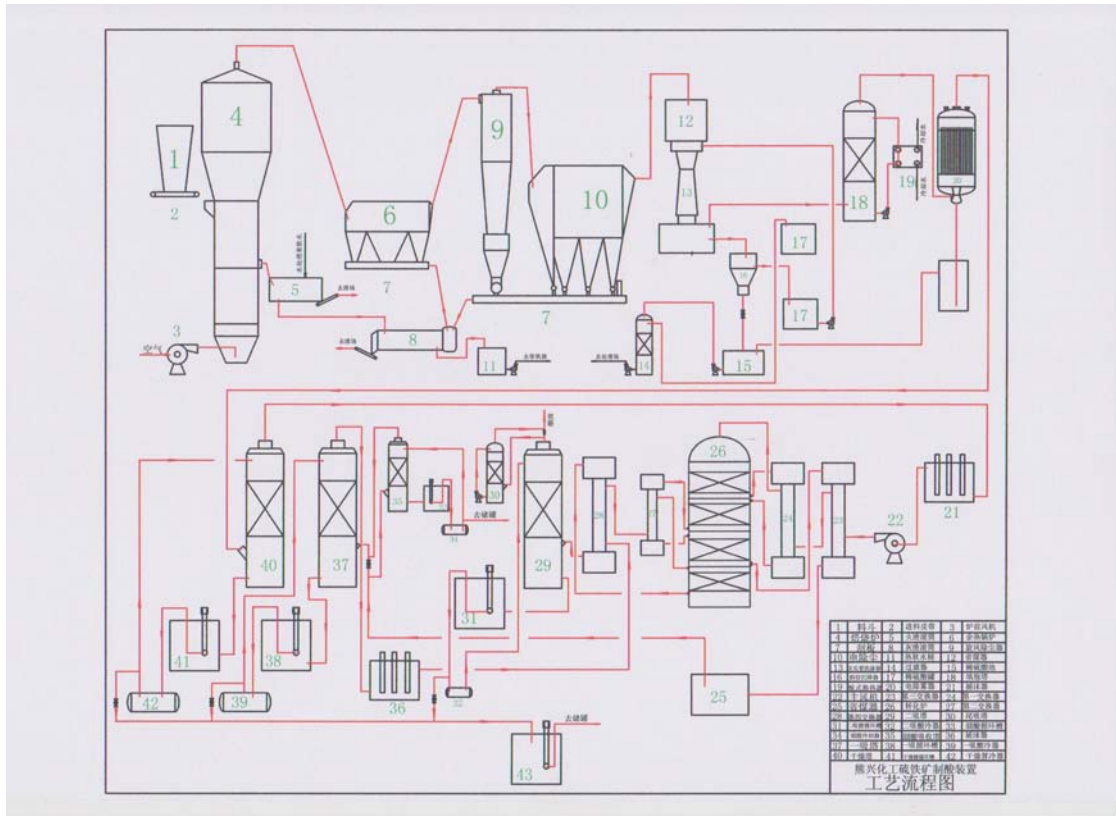
1.3、干吸工序

干吸工段为泵后流程:三塔及105%烟酸塔均为塔槽一体填料塔(低位布置),塔顶部设金属丝网除沫器,分酸装置为管式分酸器,酸冷器为带阳极保护酸冷器。

1.4、转化工段

转化工序采用“3+1”4段流程,换热流程为Ⅲ I—Ⅳ II,使用国产触媒。为保护换热器(中明湛江高效换热器四台),在主风机进口和四换壳程进口前各增设了

一套聚丙烯捕沫器和玻璃纤维捕沫器。尾气采用氨法吸收。



工艺流程图

二、节能降耗清洁生产的几项举措

2.1、沸腾炉的改造

改造前入炉硫精矿品位为 35%，水分 6%，为满足烧渣销售市场需要，将入炉硫精矿品位提高为 42%以上，水分 8%，确保烧渣铁含量 60%以上。由于焙烧面积、容积过小，小孔风速高，导致炉气停留时间短，灰渣残硫高达 1.0%左右，蒸发管换热面积小，导致炉底温度高达 1000℃以上，操作稍不精心，就造成高温结疤。针对上述情况，我们做了如下改造：

- (1) 将风帽小孔直径由 4.8mm 扩大为 5.5mm，降低小孔风速。
- (2) 更换炉内 8 组蒸发管束，换热面积由 16m² 增加至 20m²。
- (3) 将沸腾炉加高 4m，增大焙烧容积 100m³，增加了三次风管。
- (4) 将排渣溢流口高度从 1.1m 提高至 1.3m，增加了固定层厚度，热容量大，使沸腾状况稳定，便于操作控制。

改造后，沸腾炉烧黑渣，灰渣残硫在 0.2~ 0.5%，提高了硫利用率，炉底温度 900~950℃，没有发生高温结疤情况，大大减轻了原料工序的负荷，提高了系统开车率，达到了改造目的。

2.2、灰渣系统的改造

原设计为水冲排渣，缺点是污染大，产生大量废水，而且高温炉渣所带出的热量没有得到利用，2011年做了如下改造：拆除原水冲排渣设备，增加2台埋刮板输送机和1台内冷式增湿滚筒、1台内冷式滚筒（专利号：2009 2 0048821.7。扬州光华化工设备有限公司）。“I#内冷式增湿滚筒”型号为 $\phi 1000 \times 13000$ 处理沸腾炉排出的高温炉渣，从 900°C 以上降低到 60°C 的干渣，进原料库配矿，吸收原矿中的水份，减少进净化工段的水蒸气潜热，减小循环稀酸洗涤量，节约电机动力；增加“余热锅炉”的过热蒸汽产量，提高了能源利用率。“II#内冷式增湿滚筒”型号为 $\phi 1000 \times 12500$ 处理余热锅炉和旋风排出的高温细尘（电尘的尘温度，勿略不计），用埋刮板输送机拖运到设备的端部的渣混合加入，渣尘在设备内同软水逆向行走完成热量交换过程，软水在夹套内流动温度从 30°C 加热到 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ ，再进除氧器减少加热到 104°C 的蒸汽加热量，当炉尘温度从 450°C 以上降低为 100°C 以下，再加水增湿，渣尘增湿效果。此排渣工艺的运用，既能减少在增湿过程中污水蒸发量，又能预热进除氧器的软水温度；渣尘在处理过程中不产生二次污染，实现尾气洗涤污水零排放。

2.3、电除尘器后新增热管省煤器

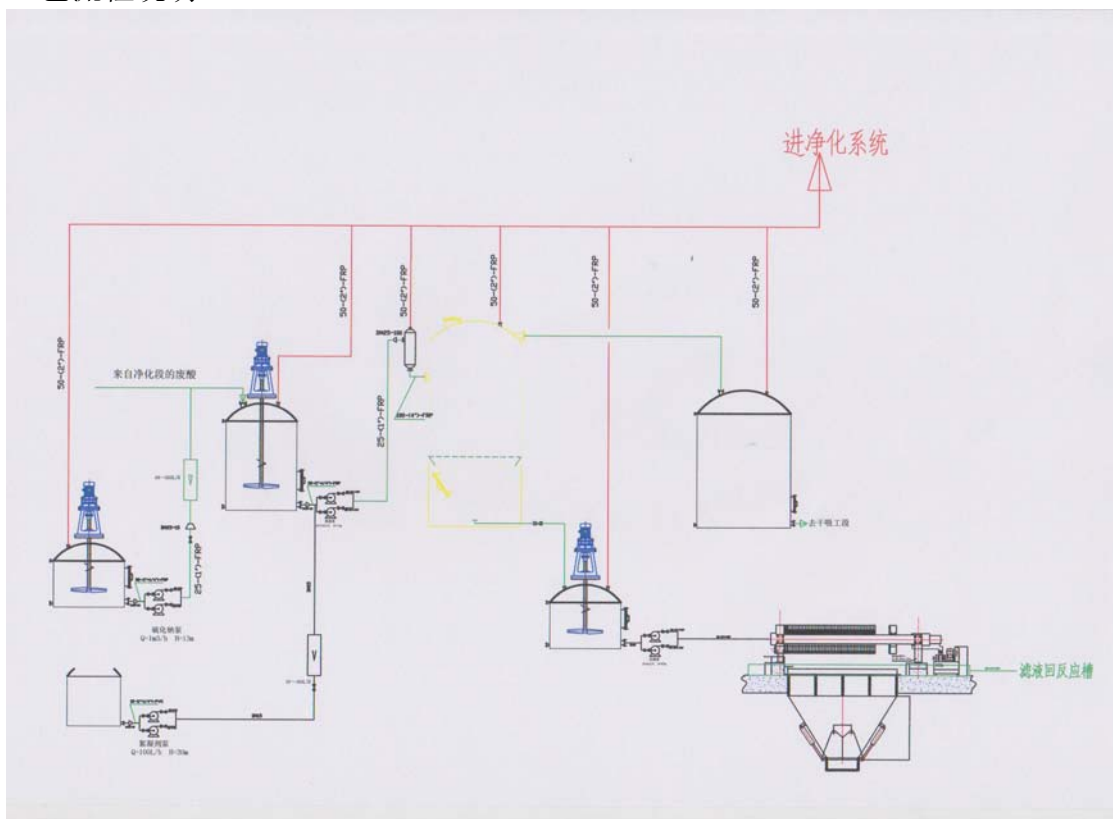
我公司120kt/a硫铁矿制酸装置电除尘器出口烟温达 300°C 左右进入净化工段，经过文氏管降温后烟气温度要冷却至 60°C 左右进入后续工序，烟气通过稀酸冷却不仅使烟气的余热没有得到合理的利用，而且还浪费了大量的水资源。针对这一情况，为了合理利用该工序的烟气余热，于2011年在电除尘器后新增一套热管省煤器【脱盐水由 104°C 经转化工段省煤器（中明湛江）提高至 140°C 然后经净化工段省煤器（南京加诺）提高至 180°C 进锅炉】，通过该省煤器回收了烟气余热，降低了后续工序的耗水量，减轻了净化工段的降温负担，增加锅炉产汽量。

2.4、净化工序污水处理系统的改造

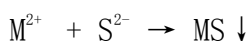
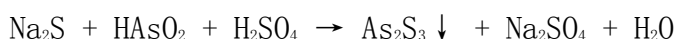
净化工序采用酸洗净化工艺，主要净化设备包括文氏管、斜板沉降器、填料塔和电除雾器。酸洗净化采用封闭循环，废水排放量比较小，但悬浮物含量高，而且比较细，不易沉降彻底或易堵塞，之前我公司采用中和外排，运行费用和排污费用较高，而且这部分稀酸硫资源被浪费。另外，该净化段稀酸少量砷、重金属含量高，如不妥善处理，不仅影响生产，也会对环境及周边居民安全造成很大危害。熊兴化工与武汉飞博乐化工设备有限公司合作，提出了“稀酸加硫化钠沉降-絮凝沉降-FBL过滤器过滤”的基本思路，处理污酸，实现稀酸综合回收利用。FBL过滤器过滤原理：其过滤原理是滤料拦截，深层静电吸附。过滤器上部有一层90CM厚的悬浮过滤介质，大颗粒的悬浮物被过滤介质拦截，时间长后在滤料表面形成一层滤饼，滤饼

也起到过滤作用，细小的颗粒进入滤料内层，被滤料深层静电吸附，使排出液清澈。细小颗粒经过自动反冲洗后散落。保证该设备除去悬浮物效率在 99%以上。过滤器出水象自来水一样清澈透明。

工艺流程说明：



相关反应方程式：



反应后生成的物质粒径特别小，普通沉降器无法完全沉降，只能用过滤器才能进行有效过滤沉降。

该系统处理的是来自净化段污酸，加入少量配置好 Na_2S 溶液后，充分搅拌反应后除掉大部分砷、重金属，加入少量PAM用泵打入FBL稀酸过滤器内进行高效固液过滤。上清液As、重金属含量在 50mg/L以下，这部分稀酸可回系统循环，循环一定次数后酸浓度增加，加到干吸工段，提高稀酸利用率。

加 Na_2S 反应会生成极少量气体，用抽风机到净化工段负压。

过滤器底部排放的浓液间歇排污，过滤器间隔 3-4 小时外排一次排放量为 1m³左右。这部分污酸固含量高达 40%，为硫砷沉淀，压滤后外送固废公司处理。

运行效果表（日期:2014.02.18）

元素 检测	砷 (mg/L)	铁 (mg/L)	铅 (mg/L)	镉 (mg/L)
处理前	892.6	2390.0	68.6	49.5
处理后	9.8	17.6	11.3	2.8

日期:2014.03.06

元素 检测	砷 (mg/L)	铁 (mg/L)	铅 (mg/L)	镉 (mg/L)
处理前	1046.2	2460.0	93.5	45.6
处理后	12.3	18.0	13.7	3.6

硫化钠用工业硫化钠，净含量 60%。

絮凝剂采用阳离子聚丙烯酰胺，分子量千万级，阳离子含量 30%以上。

2.5, 其他节能措施

2.5.1、大功率电机采用变频节能效果

本装置在运行中电机采用变频器的设备有炉前风机、干吸工序三台硫酸循环泵总功率为 445kw，每年耗电量 356.0 万 kwh，本项目完成后用电量 268 万 kwh/年，节电为 $356-268=88$ 万 kwh /年。

2.5.2、循环水采用高效节能泵

2012 年底，公司引进上海瑞晨环保科技有限公司的高效节能水泵替代原有三台循环水泵（原有电机不变），节能效果明显。见下表：

泵	参数	实测流量 m ³ /h	实测压力 m	运行电流 A	运行功率 KW	节电率%
1#泵	改造前	425	32	131.5	74	24%
	改造后	450	32	101	56	
2#泵	改造前	490	25	99.5	59	25%
	改造后	500	25	80	44	
3#泵	改造前	260	30.5	92	51	20%
	改造后	350	32	78	41	

2.5.3、余热电站和背压式汽轮机拖动SO₂主风机相互备用

为充分利用蒸汽资源，公司自备余热发电站抽凝式机组（CN1.5—3.5/0.5）一套，同时在转化工序配备了一台（B0.7—3.5/0.8）的背压式汽轮机，该汽轮机与SO₂主

风机电机相连，汽轮机做功，减轻了主风机的负担，节约了电能。当外需蒸汽量大时，余热电站停车，系统余热锅炉来的蒸汽全部通过背压机组做功后外供，外需蒸汽量小时则开动抽凝机组发电并网自用。二套机组互相备用。

三、结论

新增效益：灰渣冷却滚筒标煤 800 吨+净化工段热管省煤器标煤 667 吨+电机变频系统标煤 308 吨+循环水泵系统标煤 120 吨=1895 吨标煤/年；沸腾炉系统改造大大改善了原料工段的劳动强度和工作环境；净化污水治理改造极大的保护了环境；真正做到了节能降耗，清洁生产。