

硫酸亚铁和硫磺、硫铁矿混合 制酸技术的应用和改进

四川省化工设计院 张运德 刘轶 钟文卓

【摘要】介绍了近年来国内硫酸亚铁掺烧制酸装置的状况，针对与硫酸法钛白粉生产配套的硫酸装置，重点介绍了两者之间能量流、物质流的相互耦合及增大掺烧量的措施。

【关键词】硫酸法钛白粉生产 硫酸亚铁 废酸 硫酸生产 循环经济

硫酸亚铁与单质硫及硫化物混合制硫酸和铁精粉，自 2003 年 8 月开始试验至今已逾十二年之久，第一套 1200t/d 单系列大型装置于 2011 年 3 月一次开车达产至今，已稳定运行四年余，其后在国内大型硫酸法钛白粉厂配套的硫酸装置和钛白粉厂就近的硫精砂制酸装置上推广。经过我院正规设计的装置已达九套，其中：

300—400kt/a（1000~1200 t/d）装置共五套，已投产四套，另一套正在单体试车中；

220 kt/a（660 t/d）装置共二套，正在建设中；

240 kt/a（720 t/a）装置一套正在设计中；

160 kt/a（500 t/a）装置一套，已稳定运行 6 年。

大型装置投产后，最高日产酸分别是：亚铁+硫磺为 1360t；亚铁+硫磺+硫精砂为 1200t；中型装置在亚铁+硫精砂时为 550t。铁精砂含铁量 > 60%。

加入的亚铁有 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、废酸浓缩分离出的亚铁（含 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和游离 H_2SO_4 ）等，加入量一般为 300-400kg/t 酸，以 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入量为最高，达 600kg/t 酸以上，蒸汽产量一般减少 30% 左右。目前有厂家用含其它固相物很高的单质硫掺烧亚铁，以降低成本。

上述大型装置均与大型硫酸法钛白粉配套，中型装置是外来亚铁掺烧，这两种类型其设计理念是有差异的。前者立足于循环经济，后者体现资源利用，掺烧后可增加铁精粉产量，提高铁含量，降低砷、氟和重金属含量，减少硫加入量。

一、与钛白粉配套的硫酸装置

这种大型装置是为钛白粉服务，作为钛白粉生产工艺的一个单元，而不能当作独立的硫酸装置，要立足于循环经济的理念，除硫酸亚铁掺烧外，还要把两种产品之间的物质流、能量流相互耦合集成。

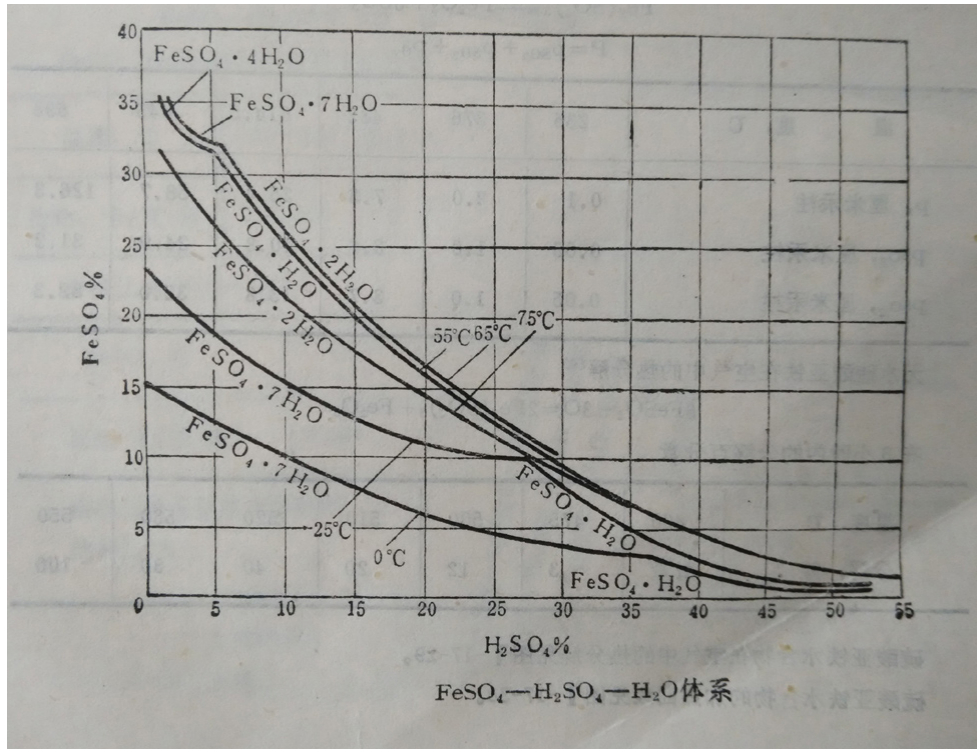
1、利用电除尘器出口炉气的中位热能，浓缩钛白粉副产的稀硫酸

硫酸装置电除器出口炉气一般大于 250℃，通过绝热蒸发后降为 65℃ 左右，可根据进入炉气成分和工况进行绝热蒸发及水平衡计算后，局部修改净化工段的酸路流程，用于浓缩钛白粉副产

的稀硫酸。

每生产 1 吨钛白粉副产 20% 左右硫酸 7~11 吨，经过钛白粉煅烧窑尾气可浓缩至 25% 硫酸，又可直接经过两效真空浓缩或与 98% 硫酸配制成 55% 硫酸，并分离出硫酸亚铁。可将上述 20%、25% 或 55% 硫酸送入硫酸净化工段绝热蒸发系统进一步提浓。由于钛白粉副产的稀硫酸，均含硫酸亚铁，需注意硫酸亚铁的折出。

$\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系相图如下：



上述废酸浓缩比较适合于硫磺掺烧硫酸亚铁，而硫精砂掺烧硫酸亚铁会带入砷、氟及重金属等，不利于浓缩后废酸的利用。

如浓缩 55% 硫酸，形成的酸雾量大、浓度较高，且粒径也较细，应注意净化工段酸雾的除去。

上述浓缩装置已建成，正准备试车验证。

2、一吸循环槽补水改为加入 55% 硫酸，进而转化为 98% 硫酸

生产 1 吨 98% 硫酸需要 200kg 水，扣除净化系统带入水及干燥塔补空气带入水，以平均外补水 60kg 计，可加入 55% 硫酸 134kg。即把 134kg 的 55% 硫酸配制成 98% 硫酸而不外耗热能。

与上述废酸浓缩同理，需注意 55% 硫酸提浓和降温后，硫酸亚铁析出的处理措施，并注意对电导法酸浓分析仪的干扰。

当前硫铁矿制酸的低温热回收正准备在大型装置上放大推广，能否在加入 55% 硫酸的装置上运用，有待商榷，目前尚不能两者兼顾。

3、蒸汽的静压能和热能的综合利用

大型硫酸法钛白粉装置蒸汽管网有三个等级，分别为 3.82MPa、450℃过热蒸汽，2.5MPa、350℃过热蒸汽，1.0MPa、180℃饱和蒸汽。

如某钛白粉厂配有 2 台 75t/h 燃煤锅炉，生产 3.82 MPa、450℃过热蒸汽达 150t/h 作为汽源，与之配套的亚铁掺烧装置自产 3.82 MPa、450℃过热蒸汽约 35 t/h，使过热蒸汽总量达 185 t/h 左右。而 1.0MPa、180℃饱和蒸汽用户达 160t/h。

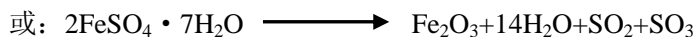
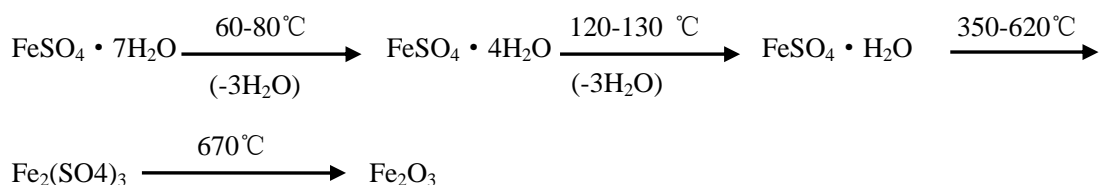
钛白粉生产流程长，化工单元多，但单元之间多有缓冲储存余地（近似于磷酸和磷铵生产），生产连续性次于硫酸生产，且运转设备最大电机，远小于与之配套的硫酸亚铁掺烧制酸装置二氧化硫风机功率；加之蒸汽源充足，1.0MPa、180℃饱和蒸汽用户为蒸汽用量的 90%左右，如占硫酸生产耗电量 75%左右的炉底风机和二氧化硫风机用背压汽轮机驱动，取消变频电机驱动，同时不需额外设置开车风机，减少上述炉底风机和二氧化硫风机变频电机调速和蒸汽发电带来的“发、输、配”环节的投资和运行费用，达到节能、降耗、增效的效果。

4、合理的物流组合

将钛白粉生产过程副产的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或废酸浓缩分离出的含游离硫酸的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，通过胶带输送机直接进入焙烧炉前的加料斗，尽量减少中间输送和储存环节，及破碎筛分与地坪的防腐处理的投资和能耗，并去掉拌料过程，消除由于混合物的吸湿性，输送时会在输送机，料斗和溜槽等发生的堵塞。

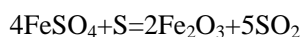
二、增大硫酸亚铁掺烧量

硫酸硫酸亚铁加热时变化如下：

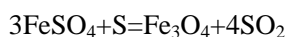


此反应在 650℃结束，当有碳或CO存在下进行这个反应时， SO_3 被还原为 SO_2 ，因而得到 SO_2 和 Fe_2O_3 ，也可以用硫代替碳。

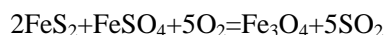
如有硫磺存在，则变成：

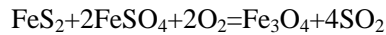


或者

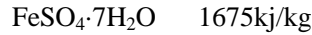
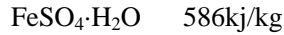


如有硫铁矿（ FeS_2 ）存在，则变成：





吸热量



掺烧废酸浓缩后分离出 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时，除发生上述反应外，由于含有 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)20\%$ 的游离酸，还会发生下列吸热反应：



由上可知，硫酸亚铁是硫酸盐，不是硫化物，其分解反应（包括游离硫酸）和三氧化硫的还原反应是吸热反应，需要外供热量。

硫酸亚铁与单质硫和硫化物混合掺烧，正是利用后者氧化焙烧时，释放出的热量和硫作为还原剂。在工程中，还希望外供热量于焙烧炉中，以增大亚铁掺烧量。

现将几种含硫能物质的有关数据列表如下：

分子式	S%	Fe%	O ₂ %	H ₂ O%	Fe/ S	释放出热量 (kj/t 酸)	备注
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11.51	20.144	23.021	45.324	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.308	21.538	24.615	41.538	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13.223	23.14	26.446	37.19	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.286	25	28.571	32.143	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15.534	27.184	31.067	26.213	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.021	29.79	34.043	19.149	1.75		
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.824	32.941	37.647	10.558	1.75		
FeSO_4	21.053	36.842	42.105	0	1.75	约 650℃分解	
S	100.00					314×10^4	
FeS_2	53.33	46.67	0	0	0.875	423×10^4	硫铁矿
Fe_7S_8	39.62	60.38	0	0	1.524	574×10^4	磁性硫铁矿
FeS	36.46	63.54	0	0	1.74	620×10^4	一硫化铁
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18.605	23.26	37.21	20.93		约 1000℃分解	磷石膏

从增大硫酸亚铁掺烧量，回收高品位的铁精粉而言，采取下列措施：

1、首先采用高品位硫化物掺烧亚铁，其次采用硫化物加单质硫掺烧亚铁，其后才采用单质硫掺烧硫酸亚铁。

从上表可知硫化物(FeS_2)焙烧反应释放出热量折每吨酸 $423 \times 10^4 \text{kJ}$ ，而单质硫(S)约 $314 \times 10^4 \text{kJ}$ ，前者是后者的 1.35 倍，可视为硫酸亚铁加入量多 1.35 倍。

事实上 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与含S44%、Fe43%的硫精砂(FeS_2)掺烧每吨酸加入量达400kg,获得铁精粉Fe>60%以上,而与硫磺(S)掺烧加入量约300kg,获得铁精粉Fe~65%。

而一硫化铁(FeS)与磁硫铁矿(Fe_7S_8)由于反应热和Fe/S均高于硫铁矿(FeS_2),掺烧硫酸亚铁时,其掺烧量和渣中Fe(%)含量均高于后者。

值得指出与磷石膏掺烧硫磺相比除分解热耗低外,烧渣为 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 的经济价值高于磷石膏分解产生的CaO和水泥,市场也广阔。

2、在焙烧炉沸腾层段,不设置冷却管组

取消沸腾层冷却管组,将其吸收的热量用以分解亚铁,其掺烧量比有管组时增加12%左右。由于硫酸亚铁分解是吸热过程,硫酸亚铁的加入相当于冷却管组的作用,沸腾层温度和炉气氧含量调整,主要由硫酸亚铁加入量来控制,辅以硫化物或单质硫加入,比单纯焙烧硫精砂更容易控制。

3、焙烧炉补热量

将转化工序去一吸塔、二吸塔前的省煤器,改作空气预热器预热由炉底风机来的焙烧空气达150℃左右,将其热量用以分解亚铁。

上述热量每吨酸约 $2.4 \times 10^5 \text{KJ}$,可将硫酸亚铁掺烧量提高15%左右,但需注意焙烧炉风帽花板的热膨胀。

4、掺烧 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 亚铁,

从前表可知,按纯物质计, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中含 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量为61.15%,每生产1吨 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,如不考虑损失,则需 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为1.64吨。即将掺烧 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 改为掺烧 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,吨酸掺烧量达600kg以上,除减少硫加入量,增加铁精粉产量和铁含量外,也大大降低了炉气中水含量,提高了炉气露点,对净化工段浓缩钛白粉产生的稀硫酸也很有利。

从 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的方法有多种,如乙醇沉析法、浓硫酸脱水法、真空干燥法等,在较大规模生产中还未实现。气流干燥、转筒干燥等方法也在使用,但单系列规模不大。采用流化床沸腾干燥脱水是一种更为可取的方法,我院正在推进200kt/a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 沸腾干燥脱水单系列规模的工作。

5、降低硫精砂的含水量

利用蒸汽透平排出的低压过热蒸汽,喷水减温为饱和蒸汽做热源,在转筒干燥器内,将含水量10%的硫精砂干燥为含水3%,增加亚铁加入量。

三、结语

硫酸亚铁掺烧制酸,是基于循环经济、资源利用的集成技术。在原料、配料、均化、炉型等已工程化的前提下,本文从技术层面介绍了近几年的进展,在对具体项目时,还需从经济层面等作比较,以求得在安全、环保前提下,经济效益最大化。

[参考文献]

[1] [日] 硫酸协会编辑委员会编. 张 絃, 等译. 硫酸手册 (修订版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.

[2] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册 (下册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.