

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

一、我院设计硫酸亚铁掺烧制酸装置的状况

- 1、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月开始试验至今已达十二年之久
- 2、第一套1200t/d单系列大型装置于2011年3月一次开车达产，稳定运行四年余
- 3、我院正规设计的硫酸亚铁掺烧制酸装置九套

规模 (kt/a)	规模 (t/d)	数量	状态
300—400	1000—1200	5	投产4套 单体试车中1套
240	720	1	设计中
220	660	2	建设中
160	500	1	稳定运行6年

- 4、生产简况

- (1) 大型装置最高日产酸量

- 亚铁+硫磺为1360t/d

- 亚铁+硫磺+硫精砂为1200t/d

- (2) 中型装置最高日产酸量

- 亚铁+硫精砂为550t/d

- (3) 铁精粉含铁量 $> 60\%$

- (4) 掺烧亚铁种类
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 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 ）
- (5) 掺烧亚铁数量
- 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，蒸汽产量减少约30%左右

二、硫酸亚铁掺烧制酸装置的设计理念

- 1、大型装置的设计理念

- 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

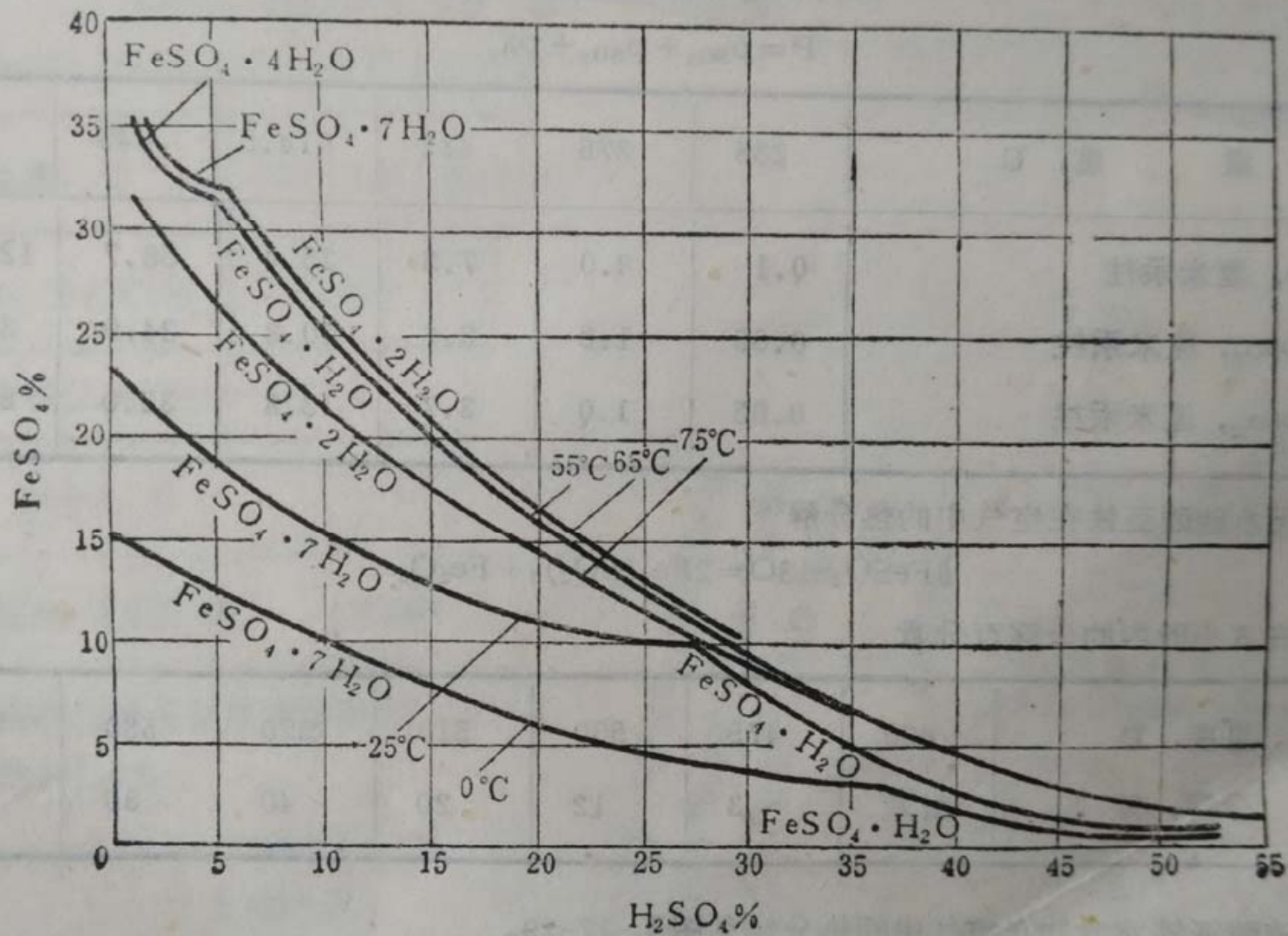
- 2、中型装置的设计理念

- 中型装置通常未与钛白粉配套建设，体现的是资源利用，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。

三、与钛白粉配套的硫酸亚铁掺烧制酸装置

- 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
- 利用电除器出口炉气一般大于 250°C 的条件，绝热蒸发后降为 $\sim 65^{\circ}\text{C}$ ，根据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。
- 此浓缩装置已建成，正准备试车验证。

- 需要注意的问题：
- （1）钛白粉副产的稀硫酸，均含硫酸亚铁，需注意硫酸亚铁的析出。
- （2）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。
- （3）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。



$\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

- 2、一吸循环槽补水改为加入55%硫酸，进而转化为98%硫酸
- 可加入55%硫酸 \sim 130kg，将55%硫酸配制成98%硫酸不外耗热能。
- 需要注意的问题：
 - (1) 55%硫酸提浓和降温后，硫酸亚铁的析出。
 - (2) 硫酸亚铁析出对电导法酸浓分析仪的干扰。
 - (3) 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。
- 钛白粉生产流程长，化工单元多，单元之间多有缓冲储存能力，生产连续性次于硫酸生产，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。

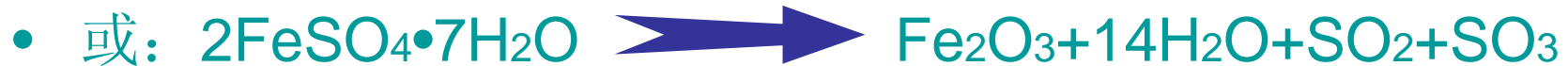
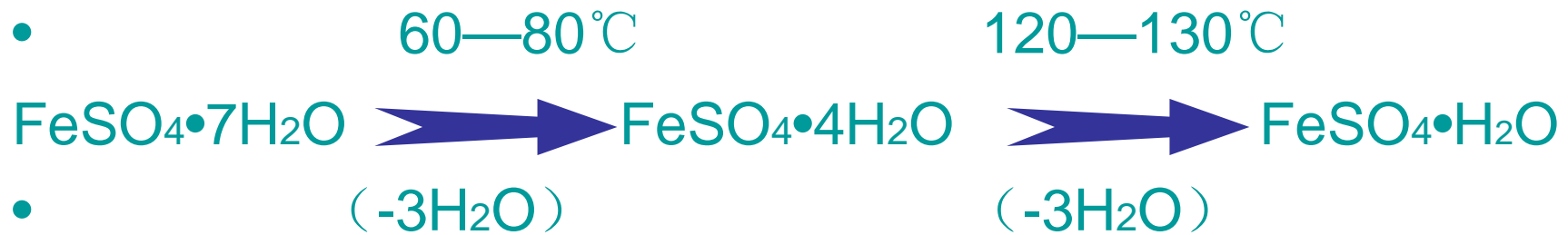
- 硫酸亚铁掺烧制酸装置的炉底风机和二氧化硫风机用背压汽轮机驱动，取消变频电机驱动，不需额外设置开车风机，减少炉底风机和二氧化硫风机变频电机调速和蒸汽发电带来的“发、输、配”环节的投资和运行费用，实现蒸汽的静压能和热能的综合利用，达到节能、降耗、增效的效果。

- 4、合理的总图布置和物流组合
- 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。
- （1）省去破碎筛分与地坪的防腐处理的投资和能耗
- （2）省去拌料过程，消除由于混合物的吸湿性，输送时在输送机，料斗和溜槽等发生的堵塞和腐蚀。

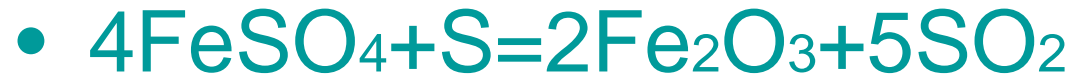
三、增大硫酸亚铁掺烧量

- 1、硫酸亚铁掺烧机理

- (1) 硫酸硫酸亚铁加热时的变化



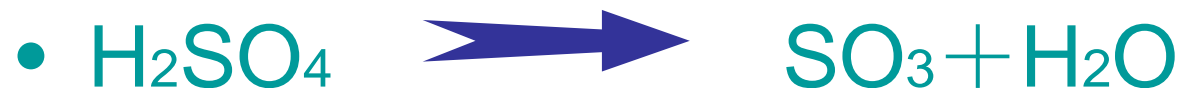
- (2) 硫磺 + 亚铁掺烧



- (3) 硫铁矿 + 亚铁掺烧



- (4) $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含有游离酸



- (5) 亚铁分解吸热量
- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 586kj/kg
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1675kj/kg
- 所以，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。

2、硫酸亚铁掺烧的有关纯硫物质数据

分子式	S%	Fe%	O2%	H2O%	Fe/ S	释放出热量 (kj/t酸)	备注
FeSO ₄ •7H ₂ O	11.51	20.144	23.021	45.324	1.75		
FeSO ₄ •6H ₂ O	12.308	21.538	24.615	41.538	1.75		
FeSO ₄ •5H ₂ O	13.223	23.14	26.446	37.19	1.75		
FeSO ₄ •4H ₂ O	14.286	25	28.571	32.143	1.75		
FeSO ₄ •3H ₂ O	15.534	27.184	31.067	26.213	1.75		
FeSO ₄ •2H ₂ O	17.021	29.79	34.043	19.149	1.75		
FeSO ₄ •H ₂ 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 ₇ S 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
CaSO ₄ •2H ₂ O	18.605	Ca:23.26	37.21	20.93		约1000℃分解	磷石膏

- 3、增大硫酸亚铁掺烧量，回收高品位的铁精粉的措施
- (1) 根据反应热，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。
- 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。
- 一硫化铁 (FeS) 与磁硫铁矿 (Fe_7S_8) 的反应热约是硫铁矿 (FeS_2) 的1.47倍与1.36倍，均高于硫铁矿 (FeS_2)，硫酸亚铁掺烧量高于硫铁矿 (FeS_2)。

- 一硫化铁 (FeS) 与磁硫铁矿 (Fe_7S_8) 的Fe/S比约是硫铁矿 (FeS_2) 的2.0倍与1.74倍, 均高于硫铁矿 (FeS_2), 掺烧硫酸亚铁时, 其渣中Fe (%) 含量均高于硫铁矿 (FeS_2) 的Fe (%) 含量。
- 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含量60%以上, 而与硫磺 (S) 掺烧加入量约300kg, 获得铁精粉Fe含量~65%。
- 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
- 由于硫酸亚铁分解是吸热过程，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。
- 沸腾层温度和炉气氧含量调整，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) 焙烧炉热量补充
- 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，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 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中含 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量为61.15%，生产1吨 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，需 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为1.64吨。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，除外加入硫量减少，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。

四、结束语

- 掺烧硫酸亚铁制酸，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，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。

● **谢谢各位领导！**

● **谢谢各位来宾！**