

冶炼烟气干法净化制酸新工艺

富春江冶炼厂

摘 要

本文介绍了冶炼烟气干法净化制酸新工艺。干法净化工艺是对传统的湿法净化工艺而言。它是用机械来净化冶炼过程中排出的烟气,然后用来制造硫酸。本工艺分为:干法净化、湿法转化、冷凝成酸三部分,充分利用二氧化硫浓度较低(3%)、水份较高、波动大的冶炼废气,能够生产出93%的浓硫酸。在生产过程中不再排出污水污酸,这对保护环境有着很重要的意义。

冶炼烟气干法净化制酸新工艺渊源于1958年大跃进时期的“土接硫”(即土法接触硫酸)。1966年,在有关单位协助下,富春江冶炼厂发展了“土接硫”工艺,并把它用于铜的冶炼烟气生产硫酸。从此形成了我国烟气干法制酸的雏型,此后经过反复试验,逐渐完善起来,终于试验成功了冶炼烟气干法净化、湿法转化、冷凝成酸新工艺。目前已在富春江冶炼厂、沈阳冶炼厂投产使用。经有关单位鉴定,认为效果良好。这就为我国进一步发展制酸工业,大搞综合利用,搞好环境保护闯出了一条新路。

干法净化工艺,是对传统的湿法净化旧工艺的革新。它是以机械来净化冶炼过程中排出的烟气,然后用来制造硫酸。用这种新工艺生产硫酸,工艺流程短,投资少(按估算少33%),设备简单,成本低(按估算低15%)。更重要的是能充分利用含砷、含氟、含尘较多,二氧化硫浓度较低、水份较高、波动大的冶炼废气,生产出93%的浓硫酸。在生产过程中不再排放污水污酸,这对保护环境减少污染有着很重要的意义。

一、冶炼烟气干法净化制酸工艺流程

冶炼烟气干法净化制酸工艺,是由三部

分组成的,即干法净化、湿法转化,冷凝成酸。已经形成了具有中国特点的干法净化制酸工艺。在流程中不产生污水污酸,虽然采用冷凝成酸,但尾气含水量很少,便于进一步处理。

(一)干法净化

干法净化的任务是在高温条件下,将烟气中的烟尘杂质除去,以保证合格的烟气进入转化系统。但在干法净化工艺中,氟始终在气相,不能除去,砷只能随烟尘部分除去,实际上干法净化的任务只在于除尘,除尘的关键在于高温滤袋除尘。高温滤袋采用了特殊材质与处理工艺研制而成的,能耐酸、耐氟、耐高温、耐磨等优点。采用高温滤袋除尘代替湿法净化时需用大量的水,将高温烟气冷却达到净化目的。因此,干法净化指标低于湿法净化。虽然如此,干法净化却有以下优点:不产生大量污水污酸;烟气净化过程中不形成酸雾。干法净化流程中尚存的缺陷,可在后部分工序以弥补和克服。

干法净化的除尘,主要由旋风收尘器、电收尘器、高温滤袋收尘器三部分设备进行除尘。干法净化流程中的操作条件见表1。

干法净化后的烟气情况见表2。

表 1 干法净化的操作条件

设备 条件	旋风收尘器	电收尘器	滤袋收尘器
温度(°C)	<500	250~350	200~250
压力 (毫米水柱)	<-300	-5~-30	-400~-600
出口含尘量 (毫米/标立方米)	5000~8000	<100	-10(内滤法)
漏风率(%)	<5	<10	<5
烟气流速	16~25米/秒	棒状<0.6 C型<1米/秒	<-1米/秒
操作注意事项	排灰口要求密封	绝缘装置保持干净,注意防爆	每班检查滤袋1~2次.

表 2 干法净化后出口烟气条件

项 目	沈 阳 冶 炼 厂	雷 春 江 冶 炼 厂
烟气温度(°C)	185~225	190~220
压力(毫米水柱)	-200~-460	-300~-600
烟气含尘量 (毫米/标立方米)	3~10 (内滤法沉淀)	54(外滤法测定)*
烟气含砷量 (毫米/标立方米)	—	36
烟气含氟量 (毫米/标立方米)	—	30~40
烟气单位硫含量 (毫米/标立方米)	微量	12~16
烟气中 SO ₂ 浓度 (毫米/标立方米)	2~4	3.5
SO ₃	0.006~0.024	0.03
O ₂	8.1~14.40	8~9
H ₂ O	4~7.8	10~15
CO	0.2~0.8	1
CO ₂	2~5	6.8

* 由于烟气中存在砷,外滤法测定约为内滤法测定的五倍。

经过生产实践的考验,目前干法净化指标基本上能满足制酸要求。尚存在的一些问题是:干法净化流程的净化指标低于半干半湿净化流程的净化指标;砷、氟在干法净化流程中无法彻底清除;操作管理要求严格;滤袋收尘器占地面积较大,滤袋消耗多,检查和更换滤袋目前仍需人工操作。

(二)湿法转化

湿法转化和一般传统的转化并无本质区

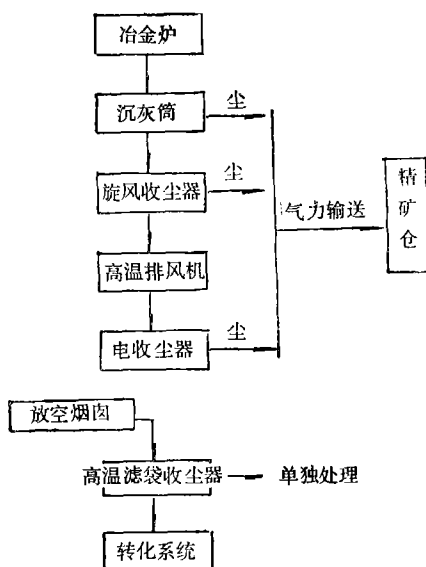


图 1 干法净化流程示意图

别,只是进入转化器的气体含水蒸汽较高,通常高达 5—10%,本试验流程采用径向预转化器,使用 CS₁ 柱状触媒、V₁ 柱状触媒、VA 柱状及大环状触媒,有效地控制了进入转化器气体的含砷量,加强了触媒的耐砷能力,防止了触媒砷中毒后对转化的干扰,延缓了阻力上涨速度,从而保证了转化系统连续运转时间。

湿法转化由径向转化器和立式转化器两部分组成。立式转化器分为轴一、轴二、轴三部分,内装 VA 环状触媒,进行转化。采用预转化除砷,用特制的 CS₁ 触媒做除砷剂。烟气中砷含量 30 毫克/标米³,空速 700 小时⁻¹的条件下,除砷率可在 50% 以上,持续一年。尘对 CS₁ 不堵塞,砷在 CS₁ 中含量达 10% 时,仍保持 60% 以上除砷率。采用特别耐砷的 VA 型触媒,耐砷能力大三倍,失钒量小于 20%,机械强度高一倍,当烟气含砷 30 毫克/标米³,空速 450 小时⁻¹时,总转化率可保持在 94% 以上,第一层触媒可用一年,按规定条件操作,砷钒络合物的挥发冷凝得到了控制,在高温有水汽的条件下,氟主要呈氟化氢状态存在,因而未发现对 VA 的影响。

为了验证 CS_2 触媒对工厂炉气的适应情况,进行了旁路试验,在试验过程中,砷浓度是由 30 毫克/米³,增加到 120 毫克/米³,开始时浓度低转化率高,当浓度高时转化率即降低,因此总的除砷率偏低。

工业生产试验所用设备为双层圆形径向转化器,外层装 CS_2 触媒,内层装 VA 触媒,二层之间距离为 25 公分。

表 3 触媒和有关指标

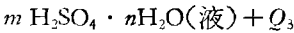
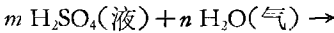
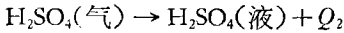
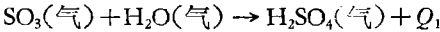
转 化 器	第一转化器	第二转化器		
段 别	径 向	轴 一	轴 二	轴 三
触媒型号	VA 柱	VA 环	VA 环	VA 环
触媒装量(米 ³)	7.22	5	7.15	11.85
校正因素(10×10)		1.6	1.4	1.2
有效用量(米 ³)	6.05	3.13	5.10	9.90
进口温度℃	450±5		480±5	440±5
总 空 速	420 标米 ³ 气量/小时·米 ³ 触媒			
触 媒 空 额	600 升触媒/日·吨·100% H_2SO_4			

由图 2 曲线可见:对二段转化、三段转化和四段转化来说,总通砷量分别为 225、155、95 公斤 As_2O_3 /米³触媒时,总转化率均未下降。对于径向转化来说,由于各试验阶段径向转化器结构形式不一,气体分布和短路程度不同,烟气中以 CO 为代表的还原性气体的干扰程度不同,因此转化率随通砷量增

加呈不规则变化,转化率在 70% 以上。

(三)冷凝成酸

冷凝成酸是含有三氧化硫和水的转化后气体降温时,首先结合生成硫酸蒸汽。气体继续冷却时,硫酸蒸汽冷凝成液体硫酸。液体硫酸进一步吸收一定量的水蒸汽,得到所需浓度的硫酸。其反应式是:



通过试验,我们采用酸喷淋(76%酸,93%酸)冷凝成酸工艺和用空塔代替鼓泡器,已用于生产实践。

(1) 酸喷淋冷凝成酸试验:酸喷淋冷凝成酸是建立在实际过程的冷凝速度落后于传热速度、酸对水分的吸收速度又落后于冷凝速度的基础上的,把气体中过剩的水分排到尾气中而产生 93% 酸。现以含 SO_3 3%、 H_2O 6% 的气体为例,用鼓泡器——填料塔流程对 93% 酸喷淋作一简单分析。冷凝出 93% 酸需水 4.21%,尾气带出 1.79%。鼓泡器出口气体温度若为 220℃,则 93% 酸的平衡水蒸汽分压为 72.5 毫米水柱,相当于气体含水 9.6%,它大于实际气体含水,鼓泡器使

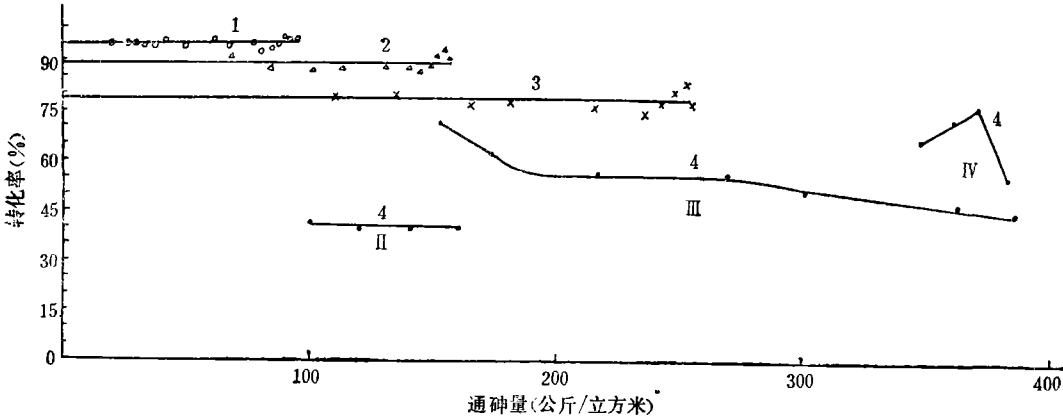
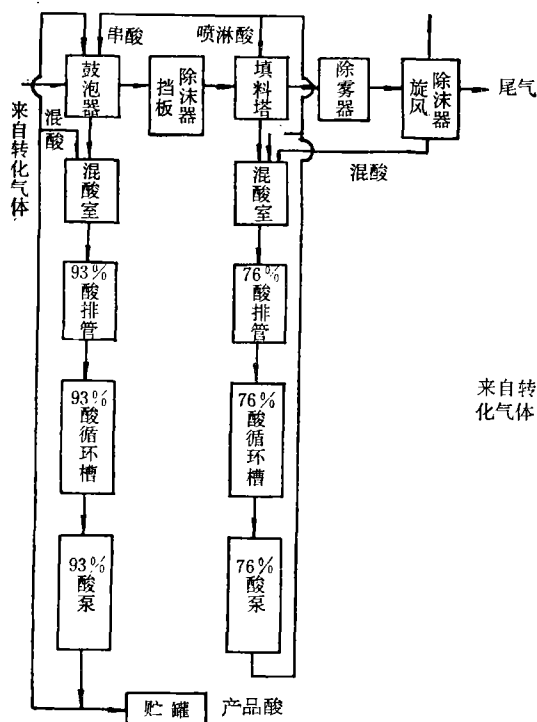
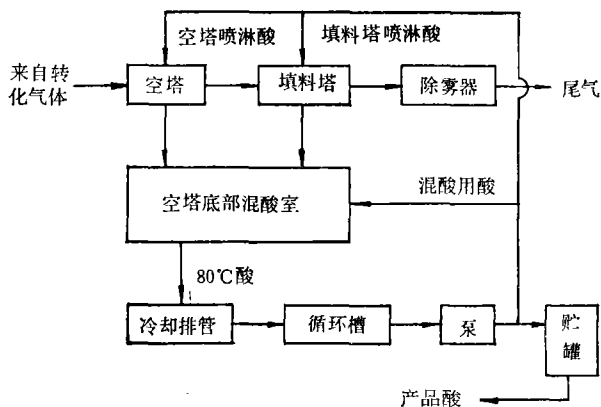


图 2 通砷量与转化率曲线
图例 1. —○— 四段转化 2. —△— 三段转化
3. —×— 二段转化 4. —●— 径向转化

工艺操作条件：成酸操作条件主要是控制鼓泡器底酸温度和塔顶温度，一般底酸温



指 标 名 称	单 位	沈冶76% 酸工业 试验	富冶76% 酸	沈冶四系 列93%酸
处理量	标米 ³ /时	3500, 4500	—10000	1400— 25000
进口 SO ₂	%	2.5—3.5	—3.5	2.5—3.5
H ₂ O	%	3—5	10—15	4—7
F	毫米/标米 ³	20—30	30—40	20—50
鼓泡器进口温度	℃	400—440	>400	>400
鼓泡器底酸温度	℃	210—220	203—228	205—220
塔拱温度	℃	170—180	133—145	
塔底温度	℃	—95	75—86	<85
76%酸浓度	%	77±1	77±1	—
产品酸浓度	%	>92.5	>92.5	>92.5
填料塔空速	米/秒	—0.7	—0.64	0.96— 1.71
鼓泡器阻力	毫米水柱	547	355—414	>500
总阻力	毫米水柱	951	535—662	—
鼓泡器效率	%	51.2	56—77	—
总效	%	99.73	99.53— 99.91	—99.5
尾气酸雾	%	0.0087	0.0026— 0.0139	0.010— 0.025
尾气含水	%	3.55	—	<3



塔代替鼓泡器的主要目的是减少阻力。空塔中气液接触条件与鼓泡器有所不同。在鼓泡器中,传热和冷凝过程基本上在气泡表面进行,气液接触时间很短。在空塔中,气液作逆流运动,喷淋酸表面积大,接触时间一般有10秒左右,在塔的整高度内,有一个逐渐变化的温度梯度,这都有利于冷凝过程的进行。空塔-填料塔成酸的主要工艺条件和指标见表5。

表5 空塔-填料成酸主要工艺条件和指标

指标名称	单位	76%酸工业试验	成酸二系列93%酸
处理气量	标米 ³ /时	3600—4300	24000—28000
空塔内停留时间	秒	14.6—17.5	—10
空塔进口气温度	℃	380—430	—
空塔出口气温度	℃	170—190	—
填料塔拱温度	℃	130—150	—
捕沫器入口温度	℃	80—100	—
空塔阻力	毫米水柱	8—12	—20
空塔效率	%	60—70	50—70
总 数	%	99.0—99.5	99.2—99.6

(3) 小结: 酸喷淋成酸工艺的试验和空塔的应用,可使氟在76%酸和93%酸中的溶解度很小,较好地解决了氟对设备的腐蚀,成酸率达99.5%左右。当条件控制适宜、除雾器工作正常时,有可能提高到99.9%,尾气酸雾低至30 ppm(—130毫克/标米³)左右。转化率提高,尾气中二氧化硫降低,由于酸喷淋成酸尾气含水少,易于扩散,不冒白烟,减少污染。93%酸工艺是76%酸工艺的发展。两种酸喷淋工艺的成酸效率相差不大,操作都相当稳定。93%酸只需要一个酸循环系统,设备少而单一,互换性好,易于管理,对排管的腐蚀较小。目前转化器出口温度高于400℃的热量没有回收,不仅造成热量损失,而且冷却排管面积大,耗水耗电多,今后应考虑合理回收。

二、冶炼烟气干法净化制酸工艺流程图

冶炼烟气法净化制酸共分三部分: 干法

净化、湿法转化、冷凝成酸。见工艺流程示意图。

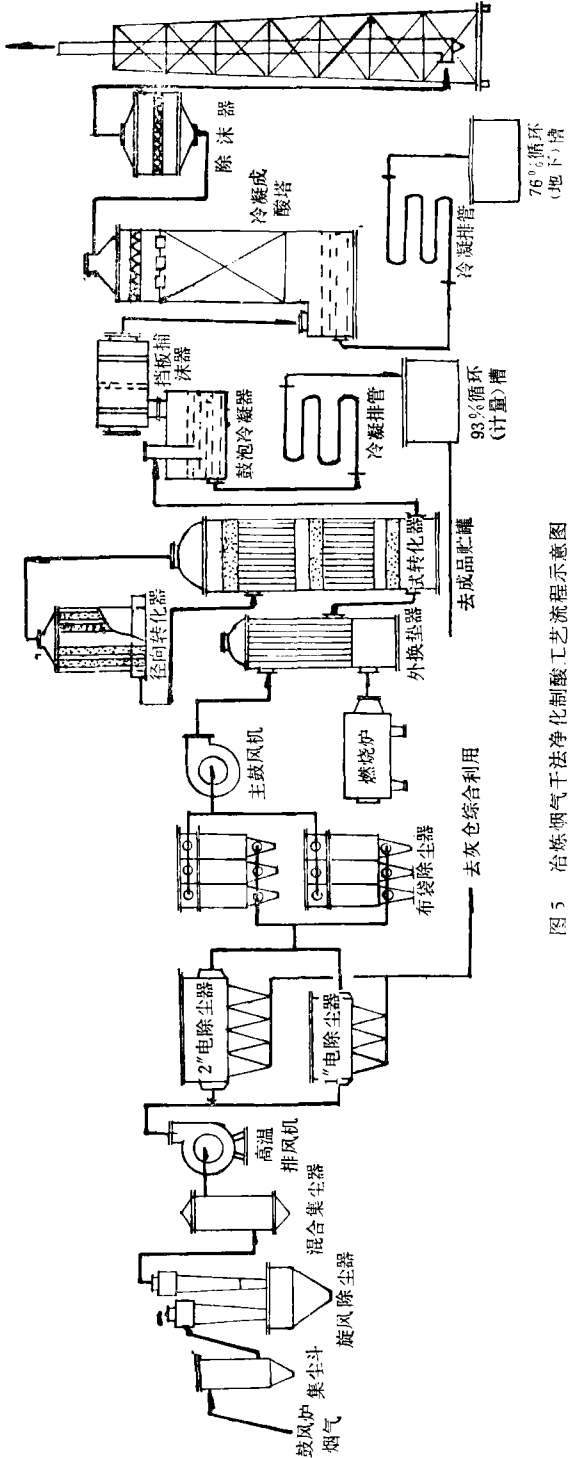


图5 冶炼烟气干法净化制酸工艺流程示意图



用离子电极法进行含氰污水的连续监测

吉林化学工业公司电石厂研究所

我厂电石炉在生产过程中,排放大量含氰污水,污染江河。1974年我们在环境保护三十二字方针的指导下,进行了含氰污水的解毒试验。为了保证含氰污水的处理效果,必须有一套自动监测与自动控制装置与之配套。但目前国内尚无这样的装置。我们遵照毛主席“独立自主,自力更生”的伟大教导,走自己工业发展的道路,从1974年初开始试制氰离子选择电极。经过二年来的摸索与实践,我们试制成碘化银多晶膜电极,安装了氰离子浓度计,设计了连续分析的流程并制作了设备。在实验室中对处理前与处理后的污

水进行了间断和连续测定试验。1975年9月在西安冶金建筑学院和西安化工厂的大力协助下,又进行了电石炉含氰污水连续监测试验,取得了一定的成果。

1. 电极的性能测试

我们试制的氰电极为 AgI 多晶膜电极,由 AgI 沉淀经洗涤、烘干压成敏感膜片,然后焊接导线,封装于有机玻璃或硬质塑料管中。电极在使用前应在蒸馏水中浸泡一昼夜,用完后洗净放在暗处保存。

测定时以饱和甘汞电极作为参比电极,

三、结 语

通过三年攻关会战,在有关单位的共同协作下,突破了原流程中的技术难关。沈阳冶炼厂和富春江冶炼厂采用的干法净化流程回收密闭鼓风炉和转炉(连续吹炼炉)混合烟气生产硫酸,与苏“CO法”相比,我国的干法净化制酸在相对不利的烟气条件下,取得与苏“CO法”相近的转化指标和较好的尾气条件。

干法净化制酸流程对较低浓度的冶炼烟气适应性较强,能适应的烟气条件为:二氧化硫 $> 2\%$ 、水 $5-10\%$ 、砷 36 毫克/标米³、氟 $30-40$ 毫克/标米³、尘 50 毫克/标米³(外取样)。

目前干法净化制酸工艺尚存在如下的缺点与问题:

1. 技术指标还比较低,净化、转化、成酸指标都低于传统的湿法流程指标。

2. 流程中热的利用不够理想。高温烟气不能充分利用,转化后的热量也没利用。因此,不能自热,需要外加燃料,耗油量较大。

由于试验生产时间较短,干法净化制酸流程的生产试验分别在沈阳冶炼厂和富春江冶炼厂进行的,而且两厂迄今尚未建立起完整的理想的干法净化制酸装备;对于 CS₂ 触媒与 VA 触媒的研究工作仍需继续;个别设备环节与材质的试验仍需进一步解决。

根据干法净化制酸工艺目前已取得的成果,可在类似的冶炼铜厂硫酸车间采用。