

用膜分离富氧空气焙烧硫铁矿 的硫酸装置分析

丁 华

(南化集团设计院 210048)

摘要 从技术、经济两个方面分析了用膜分离装置产生的富氧空气代替普通空气焙烧硫铁矿并实施富氧转化的可行性。结果表明,使用富氧空气不仅使通过装置的气量减少 20.9%~32.0%,而且由于氧浓度的提高,缩短了焙烧时间,强化了转化过程。对 40 kt/a 硫酸装置,可使总投资减少 400 万元,投资回收期缩短 1.1 年。

关键词 膜分离 富氧 富氧焙烧 富氧转化 硫酸生产

1 引言

膜法富氧技术,由于设备简单、操作方便、应用广泛等优点,已引起国内外的极大关注。特别在富氧助燃方面的应用更为突出^[1]。富氧空气可以加快燃烧速率,促使燃料完全燃烧,减少燃烧后的排气量,增加能量利用率,减少燃料消耗。已取得广泛的应用成果。

在硫酸生产中,从沸腾焙烧炉焙烧硫铁矿到尾气从烟囱放空,处理着大量的惰性气体——氮气。采用富氧空气代替普通空气来焙烧硫铁矿,可以减少整个装置的气体通过量,也将加快硫铁矿的焙烧过程,提高转化系统的反应速率,减少装置投资。

本文对生产能力为 40 kt/a 的采用沸腾

焙烧、酸洗净化、两转两吸流程的硫铁矿制酸装置,以膜分离装置产生的富氧空气代替普通空气焙烧硫铁矿,对焙烧及转化等过程的工艺技术作了对比分析,并对装置投资等技术经济问题进行了讨论。

2 工艺技术分析

2.1 膜分离过程

膜分离过程的原理是利用氧气和氮气在气体分离膜中渗透速率不同而实现氧氮分离。膜分离有加压式、减压式及加减压式等方法,以减压式较为经济实用^[2]。减压式膜分离流程如图 1,膜装置操作为静态物理分离过程,无转动部件及易损件,产生的富氧空气中氧含量可稳定在 30% 左右。

进入沸腾炉的富氧空气的制备过程为:

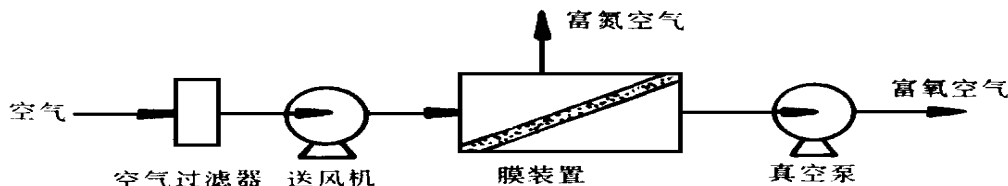


图 1 减压式膜分离流程

采用空气集中过滤及送风，用 11 套膜装置及真空泵并联操作，出各真空泵的富氧空气汇合后进入沸腾炉炉底风机。膜分离富氧部分主要设备如下：

- 离心通风机：1 台，风量 23 000 m³/h，
风压 3 kPa
- 卷式富氧膜装置：11 套，每套产富氧
能力为 620 m³/h
- 水环式真空泵：11 台，真空度 26 kPa，

每台气量为 15 m³/min

对焙烧含硫 30% 的硫铁矿、两转两吸转化流程，生产能力为 40kt/a 的硫酸装置，采用富氧空气代替普通空气焙烧硫铁矿，通过硫酸生产装置中各部分的气体组成及总气量（以干基计，下同）对比情况见表 1。由表可见，采用富氧空气后，通过焙烧及净化部分的炉气量减少了 32%，通过转化及干吸部分的气量减少了 20.9%~23.5%。

表 1 气体组成及气量比较

项 目	普 通 空 气 焙 烧					富 氧 空 气 焙 烧					气 量 减少率 %
	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	气量	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂	气量	
	%	%	%	%	kmol/h	%	%	%	%	kmol/h	
进沸腾炉			21	79	437.6			30	70	306.3	30
出沸腾炉	12.5	0.18	2.24	83.83	412.4	18.34	0.21	3.29	76.27	280.3	32.0
进净化系统	10.18	0.16	4.77	83.18	476.8	15.87	0.18	5.68	76.64	323.9	32.0
出净化系统	10.79		4.78	83.35	475.8	15.84		5.70	76.87	323.0	32.0
干燥塔补充空气			21	79	167.5			21	79	186.7	
通过干燥塔、进转化器	8		9.01	82.21	643.3	10.04		11.31	77.67	509.7	20.9
进转化器二次转化	0.63	0.06	5.85	92.56	571.4	0.59	0.08	7.62	90.56	437.0	23.5
尾气	0.055		5.61	93.43	566.1	0.041		7.42	91.38	433.13	23.5

2.2 硫铁矿焙烧及炉气除尘

采用富氧空气代替普通空气后，使沸腾焙烧炉出口炉气中 SO₂ 浓度从 12.5% 提高到 18.34%，炉气量减少了 32%，惰性气体（氮气）的通过量减少了 38.2%。

对于硫铁矿焙烧过程，所用的矿多为黄

铁矿和磁硫铁矿的混合物。由于磁硫铁矿的焙烧反应速率比黄铁矿慢得多，因此焙烧反应速率的决定性步骤是磁硫铁矿反应过程的中间产物——硫化铁的反应速率。根据菲克定律推导出的焙烧速率公式为^[3]：

$$\theta = \frac{R^{3/2} [3 - 2m - 3(1 - m)^{2/3}] \rho}{9.98D \left[\frac{C_a + C_b}{2} - C_e \right] \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) \{ 1 - [1 - (1 - m)^{1/3}]^{1/3} \}}$$

(1)

- 式中：θ——焙烧时间，s；
- R——将矿粒看作球形时的半径，
cm；
- D——扩散系数，cm²/s；
- ρ——硫铁矿的密度，g/L；
- C_a——反应前气体中的氧浓度，g/L；
- C_b——反应后气体中的氧浓度，g/L；

- C_e——和固相保持平衡的气相中的氧
浓度，g/L；
- β——单位质量矿石的送风量，
L/(g·s)；
- α——极限送风量，L/g·s；
- m——烧出率。

尽管出沸腾焙烧炉炉气中的 SO₂ 浓度

提高很多,但仍保持了相同的氧硫比,即出沸腾炉的 SO_2 气量、氧气量未变,也即单位质量矿石的送风量与极限送风量之比不变。

当矿的特性不变,烧出率不变的情况下,和固相保持平衡的气相中氧平衡浓度并不因气相中实际氧浓度的增加而变化。因此有:

$$\theta \propto \left(\frac{C_a + C_b}{2} - C_e \right)^{-1} \quad (2)$$

由于氧浓度的变化,由(2)式得:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1 + \theta_2} = 0.411 - 9.71C_e \quad (3)$$

式中: θ_1 ——普通空气下的焙烧时间, s;

θ_2 ——富氧空气下的焙烧时间, s。

根据(3)式,得相对焙烧时间与同固相保持平衡的气相中氧平衡浓度的关系曲线,见图2。同固相保持平衡的气相中氧平衡浓度除与颗粒特性有关外,还随烧出率而变化,在极限情况下, $C_e = 0$, 则:

$$\theta_2 = 0.698\theta_1 \quad (4)$$

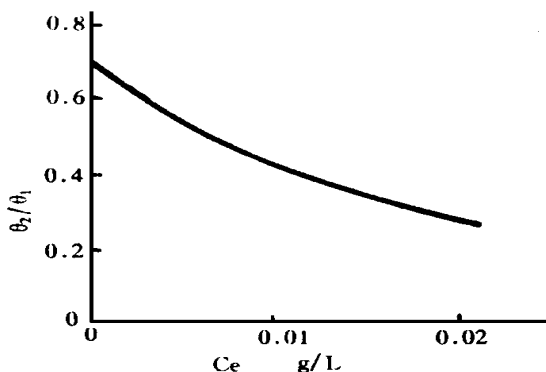


图2 相对焙烧时间与氧平衡浓度的关系

即用富氧空气代替普通空气后,所需的脱硫时间仅为采用空气时的70%以下,也就是说矿渣及炉气在沸腾焙烧炉中的停留时间仅需使用普通空气时的70%以下。因此

在保持烧出率不变的情况下,沸腾炉体积焙烧强度可以增大43%以上。如果沸腾层面积不变,则沸腾层以上的炉膛体积可以减少30%以上。

采用富氧空气后,焙烧过程废热增加20%左右。但由于沸腾焙烧炉出口炉气量减少使带出焙烧炉热量减少32%,因此使沸腾层冷却元件的移热量增加了1倍,为此必须采取强化沸腾层传热的措施。

由于炉气量的减少,焙烧炉后面的废热锅炉、旋风除尘器、电除尘器等设备所需尺寸也都相应减少。

2.3 炉气净化和干燥

净化过程的主要作用是降温、除尘。由于净化过程处理的气量减少32%,净化系统所有设备所需的处理能力都相应减少。

由于采用富氧空气后,炉气总体积减少,但允许带入干燥塔的总水量可不变,因此进入干燥塔的炉气温度可以升高6~8℃,间冷器的冷却面积和循环冷却水用量仅需原来的一半。

采用富氧空气后,通过干燥塔的气量减少了20.9%,干燥塔所需的设备规格亦同样随之减小。

2.4 SO_2 转化及 SO_3 吸收

从表1可见,采用普通空气时,进转化器的 SO_2 浓度为8%,氧硫比为1:1.125。当采用富氧空气焙烧后,尽管干燥塔补充的仍是普通空气,在相同的氧硫比下,进转化器的 SO_2 浓度却达到10.04%,此时,进转化器一次转化的气量减少20.9%,进转化器二次转化的气量减少23.5%,尾气排放量减少23.5%。

SO_2 转化过程以“3+1”两次转化、“III-IVII”换热流程为例。第一、第二次转化过程的平衡曲线及各段的操作线分别见图3及图4。尽管氧硫比不变,因为反应物浓度提高了26%,相应增大了反应物的分压,相当于增加系统总压,从而增大了 SO_2 氧化反应过程的推动力,使平衡转化率

提高。

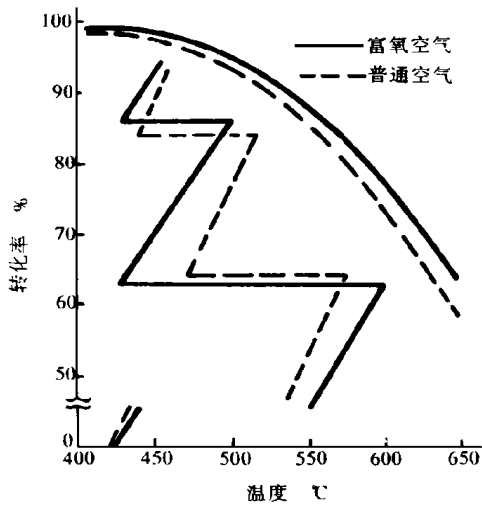


图 3 一次转化平衡线 and 操作线

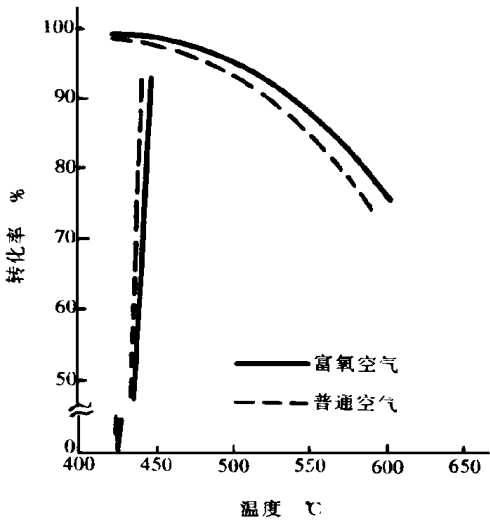


图 4 二次转化平衡线 and 操作线

当用普通空气焙烧硫铁矿时，由于受转化系统热平衡的限制，使得进入转化器第Ⅱ段催化剂床层的温度在 460~ 470 ℃，这就限制了第Ⅱ段床层的转化作用，从而极大地影响了总转化率的提高。采用富氧空气后，系统热平衡有余，可以方便地调整各段的进口温度为最佳温度，充分发挥各段催化剂床

层的作用，因而使总转化率由 99.4% 提高到 99.6%，尾气中 SO₂ 的排放量减少 42%，具有显著的环境效益。

根据 SO₂ 催化氧化反应动力学模型分析^[4]，反应速率与总转化率的关系见图 5，图中纵坐标为反应速率的倒数，曲线下面的面积对应着催化剂的需要量。采用富氧空气后，各段的反应动力学速率均有提高。Ⅰ段的速率提高 1 倍以上；Ⅱ段由于进口温度的降低，反应速率从减小到增大，但总的还是增大的。对于第二次转化，从热力学平衡看，富氧空气几乎没有影响，但从动力学速率看，富氧空气的作用很大，使反应速率提高很多，第二次转化率可达到 95% 以上，而对普通空气下，第二次转化率到达 94% 已经非常困难了。可见，由于反应速率的提高以及气量的减少，对催化剂的总需要量随之大幅度下降。

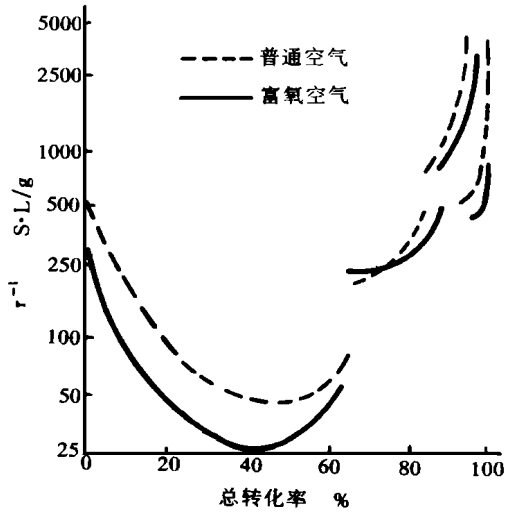


图 5 反应速率 r 与总转化率的关系

随着气浓的增加、气量的减少以及各段进出口温度的调整，使得总换热面积仅需使用普通空气时的 60%。且可在一吸入口气体管道上设一省煤器，将转化过程废热移到焙烧系统产蒸汽。由于所需换热面积的大幅度下降以及催化剂装填量的减少，转化系统的压降也有所减小。

由于气量的减少，所需吸收塔尺寸也相应减小。尽管产酸量不变，SO₃ 吸收成酸的反应热不变，但由于气体冷却放出的显热减少，吸收系统移热量仍减少了 12%。

3 技术经济分析

富氧空气焙烧硫铁矿装置与普通空气焙

烧硫铁矿装置比较，主要变化的消耗物、副产品及主要技术经济指标对比情况见表 2。由于采用了富氧装置，每吨酸电耗增加了 50 kW·h，而副产蒸汽增加了 0.25 t，在能量的量上基本是得失相当。如果有发电装置或用蒸汽透平来驱动真空泵，可用多产的蒸汽抵消大部分增加的电耗。

表 2 技术经济主要变化指标对比

项 目			普 通 空 气	富 氧 空 气	增 减 值
消 耗 物	电	kW·h/tH ₂ SO ₄	120	170	+ 50
	水	t/tH ₂ SO ₄	26	20	- 6
	副产蒸汽	t/tH ₂ SO ₄	0.95	1.2	+ 0.25
技 术 经 济	总投资(富氧装置)	万元	3 500	3 100(350)	- 400
	工厂成本(可变成本)	元/tH ₂ SO ₄	360.2(198.7)	339.2(191.4)	- 21.0(- 7.3)
	投产后静态投资回收期	年	5.3	4.2	- 1.1

由于通过装置总气量的减少以及焙烧及转化过程的强化，装置总投资可减少 400 万元，下降了 11%。按电费 0.3 元/ (kW·h)、蒸汽 70 元/t 计，工厂可变成本仍有降低。采用富氧装置产生的富氧空气焙烧硫铁矿的硫酸装置，装置投产后的静态回收期从 5.3 年降到 4.2 年，减少了 1.1 年。

4 结论与讨论

采用膜分离富氧空气代替普通空气焙烧硫铁矿后，使焙烧及净化系统炉气量减少 32%，干吸和转化系统的气量减少 20.9% ~ 23.5%。由于氧浓度提高，缩短了矿所需的焙烧时间，使沸腾炉焙烧强度增加 43%，沸腾炉炉体体积减少 52%。并且由于氧浓度的提高，SO₂ 催化氧化反应的热力学推动力、动力学速率均有较大提高，热平衡改善，催化剂层各段进出口温度较佳，最终转化率可达到 99.6%，尾气中 SO₂ 排放量减少 42%。包括膜分离富氧装置在内的年产 4 万吨硫酸装置总投资可下降 11%，投资回收期缩短 1.1 年。

富氧空气的制造费用主要受膜分离富氧装置的投资和电价控制。用富氧空气代替普通空气焙烧硫铁矿，能使富氧空气的作用得以充分发挥。若在此基础上，再用富氧空气代替普通空气作为干燥塔补充空气来调节进转化器的氧浓度，在氧硫比为 1: 1.125、SO₂ 浓度为 11.26% 时，进转化器的总气量减少 28.2%，此时包括富氧装置在内的装置总投资要增加 100 万元，每吨酸的电耗要再增加 30 kW·h。

致谢：本文得到中国科学院膜技术应用推广中心沈光林同志帮助，特此致谢。

参 考 文 献

1 赵宝泉，王从厚. 膜信息荟萃，1993，(4)
2 沈光林. 膜科学与技术，1991，(1~ 2): 158
3 (日) 硫酸协会编辑委员会编，张弦等译. 硫酸手册(修订版). 化学工业出版社，1982
4 向德辉. 对二氧化硫氧化工业反应器工艺设计计算的探讨. 硫酸工业增刊(转化专辑)，1979，(6): 1

[收稿日期 1996-04-08]

ABSTRACTS

Opinions on Technical Transformation of Sulphuric Acid Plants During the Ninth Five- Year Plan Period

..... Qi Yan (1)

The status of sulphuric acid production and consumption in China for the last two years is analysed and some opinions on the technical transformation of sulphuric acid plants are proposed, including adoption of acid scrubbing cleaning process and double absorption technology, utilization of waste heat, plant expansion to an economical size under the condition of China, active assimilation and digestion of advanced technique introduced from abroad, and selection of advanced and rational equipment —— all for raising the overall level of China's sulphuric acid industry.

Development in Yunnan Province's Sulphuric Acid Industry

..... Tao Junfa (7)

The rapid development of phosphate compound fertilizer industry had directly promoted the development of sulphuric acid industry in Yunnan Province during the Eighth Five- Year Plan period, resulting in an increase in sulphuric acid output from 419 kt in 1990, by 27.44% on an average, to 989 kt in 1995. The sulphuric acid plants were mainly distributed over such economically developed and industry concentrated phosphor- and sulphur- producing areas as Kunming and Honghezhou. Pyrite was used as the main raw material and some advanced technique including weak acid scrubbing process and double absorption technology was adopted. The sulphuric acid plants to be installed during the Ninth Five- Year Plan period will mainly be based on sulphur burning and the total output is expected to be 300 kt in 2000.

Advances in World Sulphuric Acid Industry

..... Du Panxing (11)

The present supply and demand and market prediction of sulphur is discussed. The development in sulphuric acid technology is described with respects to use

of Cs- promoted catalyst for a conversion of SO_2 as high as 99.9%, new design method for convertor and gas- gas heat exchanger, new type of wet electrostatic precipitator, packing, acid distributor and aluminized stainless steel.

Analysis of Sulphuric Acid Plant Based on Pyrite - Roasting with Oxygen - Enriched Air from Membrane Separation Facility

..... Ding Hua (18)

The feasibility of replacing common air by O_2 - enriched air from a membrane separation facility for pyrite roasting and SO_2 conversion at higher O_2 concentration is analysed technically and economically. The results show a decrease of 20.9% ~ 32.0% in gas rate through plant, less roasting time and intensified conversion. For a 40 kt/a sulphuric acid plant, the capital cost will be decreased by 4 million yuan and the payout period will be shortened by 1.1 years.

Design and Operation of Yurfeng's 230 kt/a Sulphuric Acid Plant

..... L Shuming, Ma Xi, Wu Kebin (29)

Yurfeng's 230 kt/a sulphuric acid plant was designed to operate with an acid scrubbing cleaning process and double absorption technology. Some advanced equipments were adopted such as plate electrostatic precipitator of raw material section, hot electrostatic precipitator, waste heat boiler and plate acid cooler. After a period of adjustment operation, during which some problems exposed had been tackled, the plant run smoothly with a SO_3 absorption efficiency of 99.99%, SO_2 conversion of 98.99%, onstream rate of 79.02% and output of 175.3 kt in 1995.

Application of Anodically Protected Shell- and- Tube Acid Cooler in a Sulphuric Acid Plant

..... Tian Ning (35)

The substitution of anodically protected shell- and- tube acid coolers for conventional cast cascade coolers in a sulphuric acid plant provided a simple process arrangement, improved operational environment and saving of cooling water and maintenance cost, while the waste heat was recovered. The onstream time was increased by 16.5%, corresponding to an increase of 63 t/d sulphuric acid output and 1.17 million yuan / a profits.