

金川 530kt/a 制酸系统酸性废水提浓减排改造 与生产实践

金川集团有限公司化工厂 毛艳丽 马俊 宋莹 赵宁文

【摘要】 针对酸性废水减排对烟气制酸系统净化工序的影响,在不改动主体工艺和设备的前提下,对设备和工艺进行技术改进与完善,提高了净化工序的固液分离效果、设备的防堵塞和抗腐蚀能力,解决了酸水提浓减排后循环酸中尘、 H_2SO_4 、F 富集对净化系统的影响,使净化系统处理能力与酸性废水减排相匹配。

【关键词】 酸性废水 提浓减排 防堵塞 防腐蚀

前言

冶炼烟气制酸系统酸性废水治理是行业一大难题,金川集团公司一直致力于酸性废水治理技术的探索和研究。按照“源头减量,先易后难,综合治理”的酸性废水治理思路,2009年-2010年建成酸性废水减排再利用项目,通过悬浮过滤器将酸性废水中的悬浮烟尘过滤去除,这样处理后的酸性废水进入制酸系统通过多次循环,其中的酸浓度可提高至5%左右,酸性废水排放量减少了80%。2013年金川公司建成了酸性废水深度治理项目,对外排的酸性废水进行达标治理。但受酸性废水排放量大的限制,酸性废水深度治理项目经济性不佳,因此急需通过工艺改进对酸性废水提浓减排,实现酸性废水达标治理的经济运行。

1 酸性废水提浓减排对净化工序的影响

净化工序采用“三塔两电”流程,烟气首先进入湍冲塔中被绝热冷却降温及洗涤除去杂质,再进入气体洗涤塔,进一步冷却降温除杂,然后通过气体冷却塔进一步降温,经过两级电除雾器除雾后的烟气送往干燥塔。湍冲塔、洗涤塔及气体冷却塔,均有单独的洗涤循环系统。气体冷却塔的循环酸通过板式换热器进行换热降温。净化工序的串酸采取从后向前的方式,逐级串入,循环酸最后到湍冲塔,经湍冲塔内部的沉降槽沉降后,清液继续上塔循环回用,含泥量高的酸水通过泥浆泵送至脱气塔脱气后,经由悬浮过滤器进行固液分离,分离后的酸泥排入渣罐后运至酸泥压滤系统处理,清液大部分用泵输送至净化塔内回用,少量输送至酸性废水深度治理项目进一步处理。

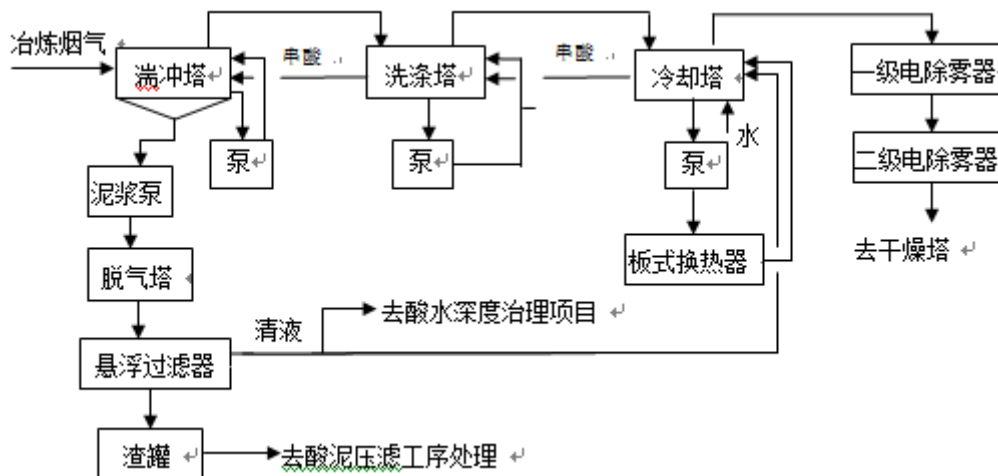


图 1 净化工艺流程简图

酸性废水减排主要导致净化循环酸中烟尘、 H_2SO_4 、F 含量富集。 H_2SO_4 和 F 含量富集对净化稀酸循环泵的安全稳定运行造成了一定程度的影响。净化酸水 H_2SO_4 和 F 含量提高，导致净化泵轴套、轴、叶轮等部件腐蚀损坏，受损部件更换频繁，增加了泵的运行成本。但烟尘富集对整个净化工序的稳定运行造成较大的影响，主要表现为：塔内积泥严重，湍冲塔溢流堰及喷头堵塞，洗涤塔喷头大量堵塞，冷却塔收水器填料大量积泥，尘泥后移进入电除雾器内，阴极线与阳极管大量积泥。净化除尘效率下降，导致工艺指标超出控制范围，使转化和干吸工序设备负担加重，系统安全稳定生产存在隐患。鉴于此状，需通过技术改进提升设备防堵塞性能和稀酸循环泵抗腐蚀性能，使净化系统处理能力与酸性废水减排相匹配。

2 改造内容及方案

2.1 湍冲塔供酸方式改进

湍冲塔作为除尘降温的关键设备，冶炼烟气中 80%的矿尘在湍冲塔内被洗涤下来进入循环酸中，其中湍冲塔的逆喷管为除尘、降温的核心。在逆喷管内部安装有三个喷头，逆喷管的正上方设置溢流堰，循环稀酸在溢流堰凹槽内短暂停留后顺着逆喷管管壁流下，在逆喷管管壁上形成一层薄膜，避免高温烟气直接与逆喷管接触而损坏设备。烟气经逆喷管喷头喷淋洗涤后进入塔体气液分离段，经喷淋支管喷淋的循环酸进一步洗涤除尘^[1]。

2.1.1 原供酸方式存在的问题

(1)湍冲塔逆喷管喷头、溢流堰和喷淋支管三处循环酸由一台湍冲循环泵供应，三处的上酸量由阀门控制，合理调配操作难度大，若阀门调试不当，极易造成溢流堰、逆喷管和喷淋支管水量分配不合理，影响湍冲塔除尘降温效果。(2)因净化大部分烟尘在湍冲塔内被洗涤截留，且采用由后向前逐级串酸工艺，由后向前三塔内循环酸中尘泥的浓度梯度逐级上升，湍冲洗涤塔循环酸内尘泥含量最高。酸性废水提浓减排后，湍冲塔循环酸中尘泥含量进一步增加，导致溢流堰环

管积泥堵塞，高温烟气直接与逆喷管接触，冶炼烟气中的杂质附着在逆喷管内表面，对逆喷管的安全稳定运行造成影响。(3)利用湍冲循环泵为溢流堰供水，若出现湍冲泵跳车故障，则溢流堰和逆喷管内断流，严重时导致玻璃钢材质的逆喷管因高温烟气而损坏。操作人员现场倒换备用泵，时间较长，此种工艺应急处理能力较差。

2.1.2 改进方案

(1)新增一台溢流堰供酸泵、一台喷淋支管循环泵，与原循环泵一起作用，将逆喷管、喷淋支管和溢流堰所用循环酸分别供给，确保逆喷管、喷淋支管和溢流堰的上酸量，提升除尘降温效果。(2)在洗涤塔泵出口引管道至溢流堰循环酸泵入口，将含泥量较低的洗涤塔循环酸供溢流堰使用，解决因循环酸中尘泥含量上升导致的溢流堰积泥堵塞问题。当出现湍冲循环泵跳车的异常状况后，溢流堰供水不受影响，在逆喷管内壁形成水膜，短时间内保护逆喷管不被高温烟气损坏，起到应急作用。

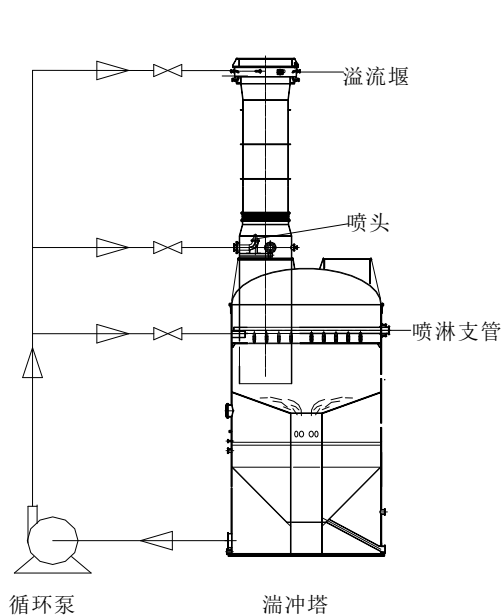


图 2 湍冲塔原供酸方式

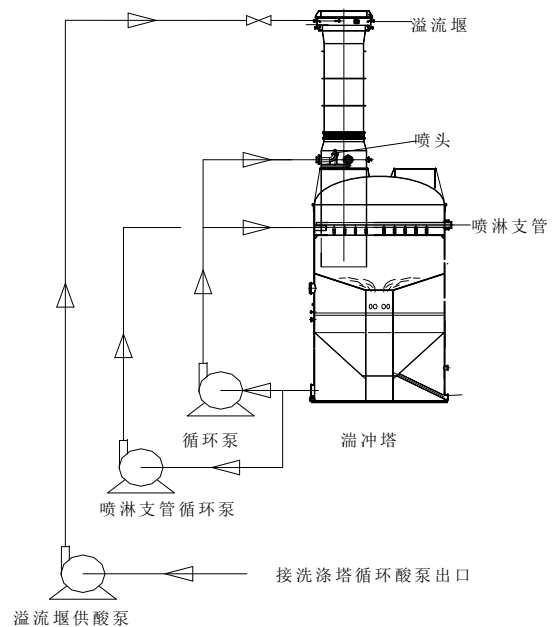


图 3 改进后的湍冲塔供酸方式

2.2 洗涤塔喷头改造

2.2.1 原喷头存在的问题

洗涤塔由塔体和分酸装置构成，分酸装置的支管上均布一定数量的喷嘴。洗涤液喷嘴是洗涤塔的核心部件，其功能是把洗涤液转化成细小液滴喷出，它的设计与选择对洗涤塔的洗涤效果和运转费用有十分显著的影响。原洗涤塔分酸支管上安装的雾化喷嘴，其工作原理是通过内部压力，将内部的液体挤压进喷嘴中，喷嘴内部放置有一圆形布水球，高速流动的液体撞击在布水球上，反弹后形成细小的雾化颗粒，并通过喷嘴出口喷出，与冶炼烟气充分接触后除尘降温。雾化喷嘴在使用过程中，长时间受循环酸冲刷易造成布水球脱落，洗涤液雾化效果变差，甚至从喷头出口

成股流下。同时雾化喷嘴因布水球的存在，使其自由畅通直径变小，且酸性废水减排后循环酸中含固量增加，喷嘴布水球四周易被酸泥堵塞，降低烟气净化洗涤效率。车间每次检修都需疏通和更换喷嘴，由于洗涤塔为空塔结构，喷嘴安装在塔顶部，检修时需在塔内搭设脚手架，劳动强度较大。

2.2.2 螺旋喷嘴的应用

在众多形式的喷嘴中，螺旋喷嘴采用机械原理进行雾化，具有雾化压力低、喷射口径大等特点，对雾化过程的泵送系统和雾化液体中固体颗粒的要求较低，近年来得到了广泛的应用。^[2]具有一定压力和速度的液体从上向下流过螺旋喷嘴时，其外层部分液体撞击喷嘴上呈一定角度的螺旋面，从而改变喷射方向离开喷嘴。在系统的年度检修中，将洗涤塔四层分酸支管上的雾化喷嘴全部更换为螺旋喷嘴。与原喷嘴对比，螺旋喷嘴优化了雾化平均直径，使气液两相接触更加充分，提高了除尘效率；尤其增大了自由畅通直径，解决了酸水减排后含固量增加喷头易堵塞难题。

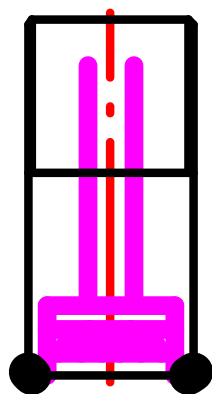


图 4 雾化喷嘴结构示意图

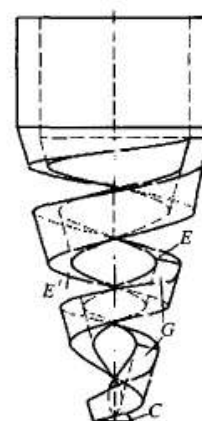


图 5 螺旋喷嘴结构示意图

2.3 两段式脱气塔的研发应用

530kt/a 硫酸系统原有脱气塔是由 FRP 主体组成，为一段式脱气塔，其处理能力与原泥浆泵相匹配。净化酸性废水提浓减排后，酸水中溶解的 SO_2 含量升高，原有脱气塔的脱气能力不足，影响生产现场环境；泥浆泵更换后，原有脱气塔酸水处理量已不能满足新泥浆泵的要求，致使进入悬浮过滤的含泥酸水量偏少，不能更好的将尘泥移出净化系统。针对原有脱气塔的不足，研发了一种脱气效率高的两段式 SO_2 脱气塔。结构如下：

该脱吸塔的填料层分为两段，气体进口设置上下两处，液体分布器也设置为两级，整体形成两级脱气工艺，目的是使气体和液体均可均匀分布，增大气液接触面积，提高脱气效率。在脱气塔的顶部采用了一种逆止式单向翻板，在正常运行中，脱除的 SO_2 烟气可以通过逆止式单向翻板进入后续设备，一旦硫酸净化工序出现故障或压力波动时，整个翻板靠自重将自动翻转至关闭状态，防止净化工序的烟气反向顶出脱气塔而污染环境。

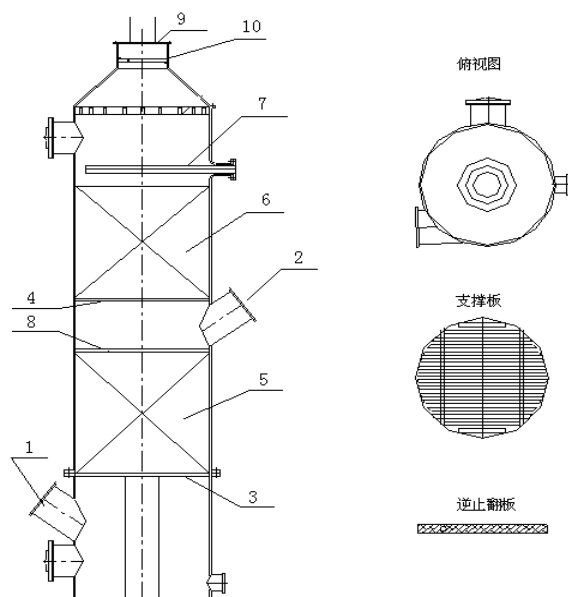


图 6 两段式 SO₂ 脱气塔的结构示意图

- 1、2——空气入口 3、4——填料支撑板 5、6——填料层
7、8——液体分布器 9——空气出口 10——逆止翻板

2.4 净化泵防腐蚀性能改进

酸水减排后，净化循环酸中 H₂SO₄、F 富集，对净化稀酸循环泵的安全稳定运行造成了一定程度的影响，导致净化泵轴套、轴、叶轮等部件腐蚀损坏，使得设备运行周期缩短，由原来的 6-8 个月降低为 1-2 个月，严重时一周时间就产生漏液、断轴现象。车间频繁更换受损部件，增加了泵的运行成本。因此，需对易损部件材质进行重新选择和改进，使之与现有生产条件相适应。

2.4.1 拼帽改进

原净化稀酸泵拼帽材质为蒙乃尔，其作用为固定叶轮并将泵轴、叶轮与酸水隔开，从而杜绝酸水对泵轴、叶轮的接触腐蚀。泵在运行时，拼帽直接裸露在酸水环境中，酸水对拼帽的腐蚀严重。拼帽被腐蚀后尺寸变小，尺寸减小后的拼帽易脱落，拼帽脱落后无法将酸水与泵轴、叶轮隔开，进而造成泵轴与叶轮的腐蚀。530kt/a 硫酸系统采用了将拼帽外部用四氟材料或工程塑料包裹的改进方案，避免了拼帽金属层与稀酸的直接接触，提高了拼帽的耐腐蚀能力，间接减少了由于拼帽松动造成的泵轴、叶轮等的腐蚀。

2.4.2 轴套改进

轴套将轴与有害介质隔离使轴耐用，其在泵体内与酸水直接接触。原用的净化稀酸泵轴套材质为蒙乃尔，酸水提浓减排后，蒙乃尔材质的轴套使用不足一个月即发生腐蚀穿孔，造成泵轴的腐蚀。改进方案为更换轴套材料。我们选择了 904L 材质与碳化硅材质两种材质的轴套进行试验，试验后发现，碳化硅材质的轴套耐酸水腐蚀性能最佳，但硅能与酸水中的 F⁻ 一起化学反应且材质易碎，故不予采用；904L 材质的轴套耐酸水腐蚀能力极佳，但硬度略低，运行一段时间后发现

轴套与轴封接触的密封环上磨出凹槽，但正是因为硬度略低，反而降低了轴封的磨损，对轴封起到了保护作用，因此最终选用了 904L 材质的轴套。904L 材质的轴套使用后，未出现腐蚀渗漏情况。

2.5 净化串酸工艺改进

原 530kt/a 硫酸系统净化三塔间串酸采用平衡管串酸，即利用液位产生的压差实现两塔之间的串酸。由于酸水提浓减排后含泥量增加，尘泥在自身重力的作用下，沉积在循环槽底部，串酸平衡管安装点位于两塔循环槽的中上部，平衡管串酸的循环酸中含尘量较低，后塔内的大多数酸泥不能串入前塔，不能经悬浮过滤器固液分离后移出净化系统，导致尘泥大量在塔内沉积，最终喷嘴堵塞，除尘降温效率下降。

将平衡管串酸改进为泵后强制串酸，泵后强制串酸位于泵出口后端，循环泵所输送的循环酸位于循环槽底部，含尘量较高，强制串酸所串的循环酸主要以含尘量较高的酸水为主，通过强制串酸实现从后向前串泥的目的，最终经悬浮过滤器固液分离后移出净化系统。

3 生产实践及应用效果

2014 年 5 月年度检修期间对净化设备和工艺进行了技术改进与完善，目前已平稳运行两年时间。

改进后，塔体和电除雾器内部积泥情况得到了改善，净化工序每年检修一次，塔内积泥量由原来的 400mm 厚降至 50mm 厚，电除雾器内少量挂泥，通过用新水冲洗就可去除；洗涤塔喷头喷淋均匀，未出现堵塞现象，洗涤塔进出口烟气温差由 1.2℃ 上升至 2℃，塔的降温效果增强；净化循环泵运行平稳，未出现腐蚀渗漏情况。此次改造解决了酸水减排后烟尘富集对系统的影响，避免了塔体、喷头及电除雾器内积泥，提升了设备防堵塞性能和稀酸循环泵抗腐蚀性能，净化设备稳定高效运行，净化系统处理能力与酸性废水减排相匹配。

酸性废水回用率高，减排效果明显。酸水排放量由原来的 35m³/h 降低到 20m³/h，减排 42.8%，实现了大部分清液在系统中回收再利用，降低了酸水排放量，响应了国家节能减排的环保政策，并降低了后续酸性废水治理费用。

4 结语

经过两年的运行实践表明，此次改造提高了净化工序的固液分离效果和设备的抗腐蚀能力，解决了酸水提浓减排后循环酸中尘、H₂SO₄、F 富集对净化系统的影响，净化系统处理能力与酸性废水减排相匹配。酸性废水回用率高，减排效果明显，在当今行业节能减排的形势下，有较好的推广应用价值。

【参考文献】

[1]冯拥军.新型湍冲洗涤塔的设计与应用, 硫酸工业, 2010(6): 35-38.

[2]李川, 王时龙, 钟增胜, 张贤明等.渐开线雾化螺旋喷嘴的喷射型面几何模型, 农业机械学报, 2007(6): 75-78.

Reform and Application of Acid Waste Water Condensing and Emission Reduction of 530kt/a Sulfuric Acid System of Jinchuan Corporation

Mao Yanli Ma Jun Song Ying Zhao Ningwen

(Jinchuan Group Co.,Ltd., Jinchang City Gansu Province 737100)

Abstract:In order to solve the influence of acid waste water emission reduction on purifying process of sulfuric acid system,technical reforms and improvements have been carried out in both devices and technics,which can improve solid-liquid separation effect of purifying process and performance of anti-clogging and anti-corrosion of devices.These measures not only solve the influence of dust and H_2SO_4 and fluorine on purifying system but also make the purifying capacity match acid waste water emission.

Key words:acid waste water,condensing and emission reduction,anti-clogging,anti-corrosion