

# 硫化氢解法副产物硫酸钠废水蒸发结晶 工艺优化改造

初长青 张桢楠 侯辉南 唐甜甜

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264109)

**[摘要]** 采用硫化法对稀酸中的重金属进行脱除回收时,通过硫化钠与硫酸的酸解反应制备硫化剂硫化氢,副产物硫酸钠溶液采用蒸发结晶装置制备成硫酸钠固体。针对已有三效蒸发装置存在的输送管道堵塞、蒸发冷凝水含盐量高、晶体粒度过细、母液跑混等问题,进行设备结构、工艺流程优化:在第一效、第三效分离器底部设计盐腿,将各效循环泵改为大流量、低扬程的轴流泵,增大结晶蒸发室储料容积等。优化改造后,蒸发结晶系统连续稳定运行,开车率提高,系统冷凝水含盐量低于0.1 g/L。

**[关键词]** 硫化法;稀酸;酸解法;硫酸钠;废水;蒸发结晶;三效蒸发

**[中图分类号]** TF803.2<sup>+</sup>1

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1008-5122(2022)02-0053-05

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.02.013

## 0 前言

有色金属冶炼过程产生的稀酸含有Cu、As、Pb、Sb等重金属<sup>[1-2]</sup>,由于环保零排放以及有价元素产品化的要求,采用硫化法回收稀酸中的重金属。利用硫化钠与硫酸反应产出硫化氢与硫酸钠,其中硫化氢与稀酸中的重金属反应,硫酸钠溶液由水处理站输送至三效蒸发系统,经蒸发结晶产出合格元明粉。

使用已有的三效蒸发系统处理硫酸钠溶液,存在硫酸钠溶液输送管道堵塞、蒸发冷凝水含盐量高、晶体粒度过细、母液跑混等问题,三效蒸发系统无法连续稳定运行。为解决上述问题,对已有蒸发结晶系统进行技术优化改造,改造后效果较好,系统运行稳定,连续产出合格元明粉。

## 1 蒸发结晶系统规模及流程

现有蒸发系统处理量为10 m<sup>3</sup>/h,进料浓度为

10%~15%,进料温度10℃。其工艺流程为:含盐废水进入第三效分离器,然后经进料循环管进入第三效循环泵,由第三效循环泵送入第三效加热装置对溶液进行加热,加热以后的溶液流入第三效分离器进行汽液分离,分离所得的二次蒸汽在分离器顶部经二次蒸汽管道进入冷凝器;分离所得的浓缩液进入第一效分离器,然后经进料循环管进入第一效循环泵,由第一效循环泵送入第一效加热器对溶液进行加热,加热以后的溶液流入第一效分离器进行汽液分离,分离所得的二次蒸汽作为第二效加热器的加热热源;分离所得的浓缩液进入第二效蒸发结晶器,然后经进料循环管进入第二效循环泵,由第二效循环泵送入第二效加热器对溶液进行加热,加热以后的溶液流入第二效蒸发结晶器进行汽液分离,分离所得的二次蒸汽作为第三效加热装置的热源。至此,含盐废水经三次循环蒸发浓度已经达到过饱和状态,浓度提升至所需的65%左右,随后晶液被输送到离心机进行分离,分离出来的固盐收集外排,离心后的母液再回到第二效蒸发装置重新蒸发结晶。工艺流程如图1所示。

## 2 存在的主要问题

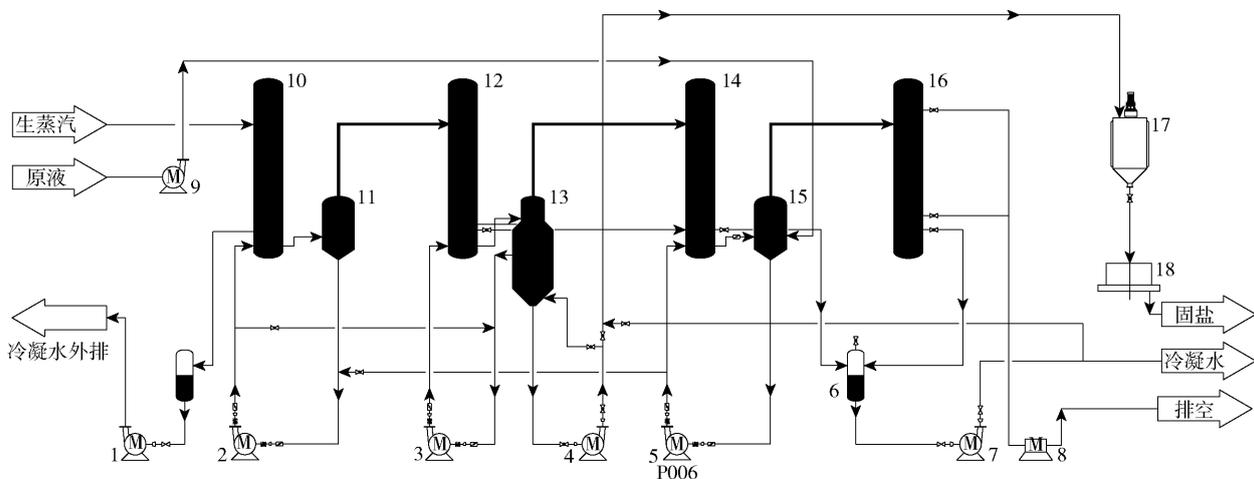
### 2.1 系统输送管道堵塞

硫酸钠溶液管路输送距离约1 km,项目所在地冬季最低气温为-15℃,输送管路采用聚氨酯保温

**[收稿日期]** 2021-11-01

**[作者简介]** 初长青(1987—),男,山东烟台人,本科,工程师,主要从事冶金生产技术管理及项目建设工作。

**[引用格式]** 初长青,张桢楠,侯辉南,等.硫化氢解法副产物硫酸钠废水蒸发结晶工艺优化改造[J].有色冶金节能,2022,38(2):53-57.



1 - 冷凝水泵; 2 - 第一效循环泵; 3 - 第二效循环泵; 4 - 出料泵; 5 - 第三效循环泵; 6 - 蒸发冷凝水罐; 7 - 冷凝水泵; 8 - 真空泵; 9 - 进料泵; 10 - 第一效加热器; 11 - 第一效分离器; 12 - 第二效加热器; 13 - 第二效蒸发结晶器; 14 - 第三效加热器; 15 - 第三效分离器; 16 - 冷凝器; 17 - 稠厚器; 18 - 离心机

图1 改造前蒸发结晶系统工艺流程图

管,硫酸钠溶液为间断输送,虽每次输送均对管路进行冲洗,但效果不佳,输送管路经常出现堵塞。

各效加热器管程为硫酸钠溶液,壳程为加热源,换热管采用  $\Phi 38$  mm 管,上封头处设置一处隔板,下换热器封头设置两处隔板,溶液在换热器内管程为四程,高浓度硫酸钠溶液在换热器中行程时间长,容易造成堵塞。部分换热器列管堵塞后,管路内液体流速受影响进而导致循环管路堵塞。另外,蒸发结晶器无沉降区域,颗粒结晶与溶液未能有效分离,造成结晶器内壁结疤,结晶器底部管路堵塞。

## 2.2 蒸发冷凝液含盐量高

蒸发结晶器高度约为 6 m,上部汽液分离段高度为 3.5 m。实际生产过程中,蒸发冷凝液含盐量为 80 ~ 100 g/L,远超过常规蒸发冷凝液盐分含量 200 mg/L,因此物料进入冷凝液中造成料液损失,冷凝水的水质变差,无法达到回用标准。

## 2.3 晶体粒度过细,母液跑混

稠厚器搅拌方式为桨式搅拌,转速为 60 r/min,稠厚器溢流浓度与进料浓度相差无几,离心机产出的盐量约占系统总量的 1/3。结晶盐在稠厚器中未能有效沉降,造成离心机出盐量少并且出料带水严重,液体进入流化床干燥机后造成筛孔堵塞,干燥机作业率低。

## 2.4 其他问题

经稠厚器溢流管进入系统的小颗粒晶体以及结晶过程中产生的小颗粒随循环液不断循环,造成循

环泵电流升高。将循环管路中的液体外排、降温,产出芒硝使部分小颗粒结晶析出,以降低循环泵电流,但这一措施导致大量硫酸钠未能通过干燥系统产出元明粉。

另外,由于硫化钠含有有机物,硫酸钠溶液在蒸发过程中料液容易产生气泡,造成二次蒸汽含盐量高,物料损失严重。

## 3 改造方案

针对蒸发结晶装置存在的问题,在现有装置基础上进行工艺优化改造。改造后硫酸钠溶液处理量约 200 m<sup>3</sup>/d,硫酸钠溶液浓度 20% ~ 26%,进料温度 40 °C,其中蒸发系统处理量按 10 t/h 设计(蒸发量按 8 t/h),干燥系统按 2.5 t/h 湿盐(含水量 5% ~ 8%)设计。溶液经预热器预热后依次进入第三效、第一效、第二效蒸发,晶浆进入离心机进行固液分离后,固体经过螺旋输送机送到振动流化床干燥,干燥的物料采用人工吨袋包装。

### 3.1 改造后的工艺流程

经计算,改造后第三效蒸发器每小时将产生 294 kg 盐,在第三效分离器锥封头下方增设 DN200、长度 2 m 的盐腿用以收集固体盐,并用转料泵将这部分盐转移至第一效分离器,原循环泵进口管道改到下锥封头(内伸 500 mm,设十字防旋板)。第一效蒸发器每小时将产生 1 176 kg 盐,在第一效分离器锥封头下方增设 DN400、长度 2 m 的盐腿用以收集

固体盐,并用转料泵将这部分盐转移至第二效分离器,原循环泵进口管道改到下锥封头(内伸500 m,设计十字防淤板)。将第二效分离器的侧面出料口

改为回流口,以利于晶浆稳定连续出料,避免出现管道堵塞、出料不畅的现象。改造后的工艺流程如图2所示。

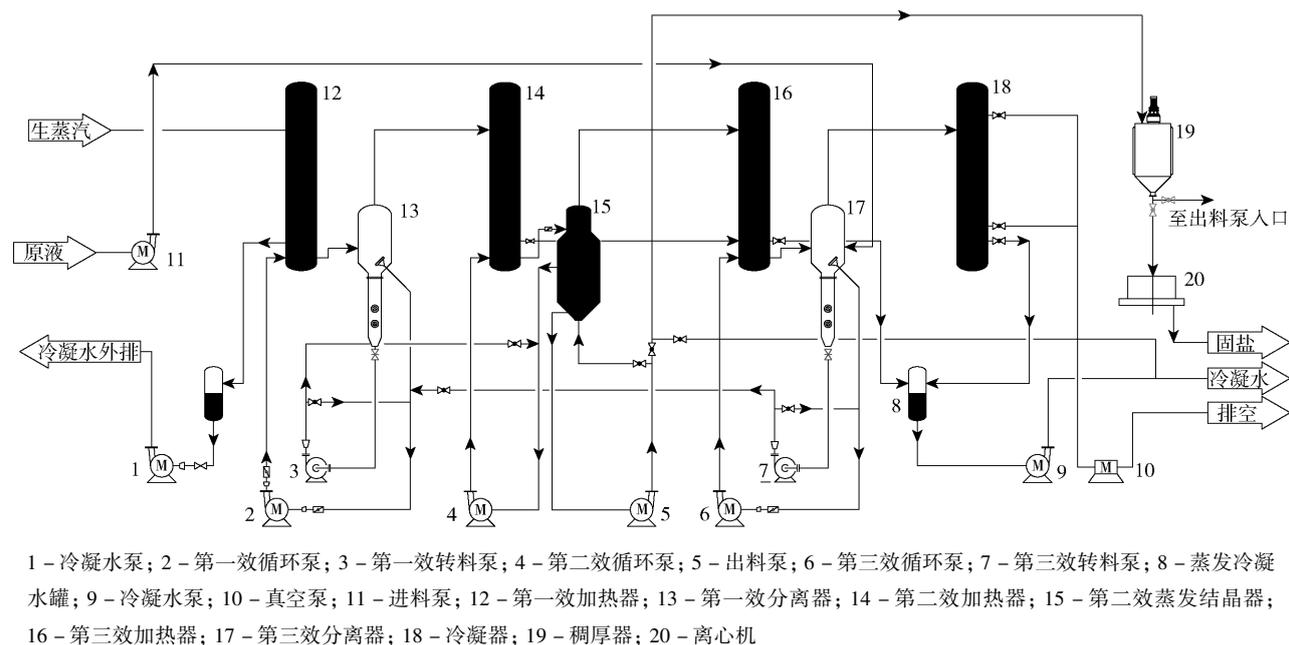


图2 改造后蒸发结晶系统工艺流程图

其他改造内容包括:

1) 各效循环泵由低流量、高扬程的离心泵改为大流量、低扬程的轴流泵。

2) 取消加热器封头中的隔板,将换热器管程改为单程。

3) 增加换热器与结晶器之间的高差,通过高差形成静压头,确保加热器低于结晶器中液面高度。

4) 将蒸发室筒体加高至6 m,增大闪发面积和分离空间。

5) 在蒸发室上部设置一层折流板除沫器。

6) 将稠厚器搅拌形式由桨式搅拌改为锚式搅拌,并在稠厚器放料管与末效结晶器底部之间增加循环管路。

7) 增加硫酸钠输送管路保温套管,采用水暖伴热,利用水暖的回水温度给硫酸钠溶液加热,防止结晶。增加一台100 kW的换热机组,其回水管路的回水温度为40~50℃。

改造前、后蒸发结晶系统主要设备对比见表1。

### 3.2 改造方案主要特点

改造方案针对现有蒸发结晶系统存在的问题有的放矢,其主要特点包括:

1) 第一效、第三效分离器底部设计盐腿,可以

沉降、富集系统中的盐,使其不参与母液循环,有利于晶体成长。收集盐腿中的晶浆并通过转料泵将其快速转移至第二效,避免大量晶体的存在增加堵塞换热管的风险;第一效、第三效循环泵进口管道改至分离器锥封头处,可以减少晶体参与循环导致的破碎,也减少了换热管堵塞的风险,蒸发结晶效率更高。第二效分离器出料口与回流口互换,将出料口由底部改至侧面,可以有效避免出料堵塞的问题,且底部回流对沉降的盐产生扰动,可避免盐结块、结疤等现象,减少堵塞的发生。

2) 轴流循环泵叶轮为开式结构,减少了叶轮旋转对晶体的冲击、碰撞造成二次成核的数量;固体盐通过盐腿及时排出,使循环泵能够稳定运行;通过提高泵的流量将换热器管内流速维持在2~3 m/s,降低堵塞风险。抬高结晶器高度,使加热器高度低于结晶器液面高度,硫酸钠溶液在分离室内而不在换热面内汽化,避免换热器内出现结晶、管壁结疤,影响换热效率。同时管内的高流速使得母液时刻冲刷换热面,使结垢、结焦的成分不易沉积,大大延长结垢周期。

3) 增大蒸发室储料容积,为晶体的生长提供足够的时间和空间,减少一次成核和二次成核数量,使

表 1 改造前后主要设备对比

序号	设备名称	改造前	改造后
1	第一效加热器	列管规格: $\Phi 38 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 12\ 000 \text{ mm}$ , 140 根, 换热面积 $200 \text{ m}^2$	利旧
2	第二效加热器	列管规格: $\Phi 38 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 12\ 000 \text{ mm}$ 140 根, 换热面积 $200 \text{ m}^2$	利旧
3	第三效加热器	列管规格: $\Phi 38 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 12\ 000 \text{ mm}$ 140 根, 换热面积 $200 \text{ m}^2$	利旧
4	第一效分离器	壳体尺寸: $\Phi 1\ 300 \text{ mm} \times 4\ 500 \text{ mm}$	改造, 封头下方增加长度 2 m 的 DN400 盐腿
5	第二效蒸发结晶器	蒸发器壳体尺寸: $\Phi 1\ 400 \text{ mm} \times 3\ 500 \text{ mm}$ 结晶器部分壳体尺寸: $\Phi 2\ 000 \text{ mm} \times 4\ 000 \text{ mm}$	结晶器部分壳体尺寸: $\Phi 2\ 000 \text{ mm} \times 6\ 000 \text{ mm}$
6	第三效分离器	壳体尺寸: $\Phi 1\ 500 \text{ mm} \times 4\ 500 \text{ mm}$ 壳体尺寸: $\Phi 780 \text{ mm} \times 8\ 100 \text{ mm}$	改造, 封头下方增加长度 2 m 的 DN200 盐腿
7	列管冷凝器	列管规格: $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 7\ 500 \text{ mm}$ 面积 $170 \text{ m}^2$	利旧
8	稠厚器	$V = 4 \text{ m}^3, P = 5.5 \text{ kW}$	$10 \text{ m}^3$
9	第一效循环泵	$Q = 220 \text{ m}^3/\text{h}, H = 28 \text{ m}$	$Q = 1400 \text{ m}^3/\text{h}, H = 4 \text{ m}$
10	第二效循环泵	$Q = 240 \text{ m}^3/\text{h}, H = 28 \text{ m}$	$Q = 1400 \text{ m}^3/\text{h}, H = 4 \text{ m}$
11	第三效循环泵	$Q = 260 \text{ m}^3/\text{h}, H = 28 \text{ m}$	$Q = 1400 \text{ m}^3/\text{h}, H = 4 \text{ m}$
12	第一效转料泵	无	新增, $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}, H = 20 \text{ m}$
13	第三效转料泵	无	新增, $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}, H = 20 \text{ m}$
14	进料泵	$Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}, H = 35 \text{ m}$	利旧
15	出料泵	$Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}, H = 35 \text{ m}$	利旧
16	真空泵	$320 \text{ m}^3/\text{h}$	利旧

晶体长大和消除过饱和度达到平衡, 改造后结晶的颗粒较大, 粒径基本为 100 ~ 180 目, 外观品相优于小颗粒, 同时更利于离心分离。

4) 为减少因有机物含量高导致的料液起泡, 在蒸发室上部设置一层折流板除沫器, 其除沫效率可达 99%, 且不易堵塞, 只需定期水洗即可。该捕沫器阻力小, 二次蒸汽的压力降为 500 ~ 1 000 Pa。同时根据试验结果, 向料液中加入有机硅高温消泡剂, 添加浓度为 0.1 mg/L, 效果明显, 有效解决了泡沫过多造成的蒸发冷凝水含盐量高的问题。

5) 锚式搅拌相比桨式搅拌更利于盐的沉降, 具有更大的搅拌范围, 在搅拌槽内不会形成介质死角。改造后锚式搅拌转速调整为 20 r/min, 搅拌器与罐体锥体间距 10 cm, 对底部的颗粒进行轻微搅动, 在沉降结晶盐的同时又不易堵塞出料管, 蒸发结晶产生的盐都通过离心机进行分离, 减少了溢流液中的盐含量; 在稠厚器放料管与末效结晶器之间增加循环管路, 可防止流化床出现问题导致盐体在稠厚器中无法及时排出, 造成稠厚器底部放料不畅。

6) 硫酸钠的溶解度在 0 ~ 40 °C 区间内随温度升

高而显著增大, 之后缓慢下降。在温度 32.4 °C 以下, 硫酸钠晶体为十水硫酸钠, 因此在蒸发结晶生产元明粉的过程中, 要控制物料温度大于此温度, 并且尽量提高物料温度, 以使溶液中硫酸钠的溶解度降低<sup>[3-4]</sup>。因此, 增加换热器及保温套管, 维持长距离输送管路中硫酸钠溶液温度, 可降低管路结晶堵塞的风险, 确保系统冬季能够稳定运行。

### 3.3 改造后运行效果

针对现有蒸发结晶系统管道、设备易结晶、堵塞以及蒸汽冷凝水含盐量高的问题, 优化工艺流程, 改造设备结构。改造后, 蒸发结晶系统连续稳定运行时间达到 1 ~ 2 个月, 提高了水处理系统开车率。系统冷凝水含盐量小于 0.1 g/L, 可代替清水补入其他循环冷却水塔。蒸发结晶系统主要运行指标见表 2。

表 2 蒸发结晶系统运行指标

项目	I 效	II 效	III 效
加热温度/°C	110	95	65
压力/MPa	-0.01	-0.07	-0.075
蒸发温度/°C	97	70	63
分离器液位/m	1 ~ 1.5	1.5 ~ 2	0.5 ~ 1

## 4 结论和建议

1) 针对物料的特性要选择合适的蒸发形式及设备。对于强制循环蒸发结晶系统,采用轴流泵代替离心泵,增大结晶器与换热器高差,降低循环泵的扬程及系统堵塞概率,并有效减少泵叶轮对晶体产生较大的撞击,创造晶体成核和成长条件,便于离心机分离,提高脱水率;结晶器中要创造有利的晶体富集、沉降条件,通过增加盐腿,使各效体中产出的盐能够顺利排出,减少晶体随浆液在系统中循环。

2) 整个系统要做好冲洗和防堵设计。如稠厚器溢流管增加蒸汽管路,防止堵塞;短时间停车时,采用蒸汽和高温冷凝水对含盐管路及设备进行吹扫,避免结块;在保证料液温度的前提下,流程要尽

可能缩短。

3) 在结晶器、冷凝器等主要设备的位置增加视镜,有利于及时发现流程中存在的异常。

### [参考文献]

- [1] 李维平, 南君芳, 张克荣, 等. 有色冶炼废酸废水减量化和资源化处理的研究[J]. 硫酸工业, 2019(7): 11-16.
- [2] 王雷. 重金属酸性废水处理(一): 分步硫化回收砷和铜的工艺研究[J]. 中外能源, 2020, 25(3): 87-98.
- [3] 周连江, 乐至强. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 192-194.
- [4] 张帆, 王欲晓, 庄严, 等. 多效蒸发处理高盐有机废水进展[J]. 云南化工, 2018, 45(10): 12-14.

## Optimization and Modification of the Evaporative Crystallization Process of Sodium Sulfate Effluent as Byproduct of Hydrogen Sulfide Acidolysis Method

CHU Chang-qing, ZHANG Hui-nan, HOU Hui-nan, TANG Tian-tian

**Abstract:** The heavy metals in dilute acid were removed and recovered by the vulcanization method. The hydrogen sulfide was prepared by the reaction of sodium hydride and sulfuric acid. The by-product sodium sulfate solution was prepared into sodium sulfate solid by evaporation crystallization device. In view of the problems existing in the existing three-effect evaporation device, such as pipeline blockage, high salt content of evaporative condensate water, too fine crystal particle size, and mother liquor running and mixing, the equipment structure and process flow were optimized; the salt leg was designed at the bottom of the primary and three-effect separators, and each effect circulating pump was changed to the axial flow pump with large flow rate and low head, and the storage volume of the crystal evaporation chamber was increased. After the optimization, the evaporation crystallization system runs continuously and stably, the driving rate is improved, and the salt content of condensate water is less than 0.1 g/L.

**Key words:** vulcanization method; dilute acid; acidolysis method; sodium sulfate; effluent; evaporative crystallization; triple effect evaporation