

一转一吸+有机胺脱硫 烟气制酸工艺的应用实践

云南锡业股份有限公司 熊义期 石哲浩 王小飞

【摘要】介绍了一转一吸+有机胺脱硫的低浓度SO₂烟气制酸工艺。有机胺循环吸收烟气中的SO₂后尾气达标排放，解吸出的高浓度SO₂供给酸厂制酸，酸厂尾气经过有机胺吸收SO₂后达标排放。铅冶炼、锡冶炼两套烟气制酸系统投运以来长期稳定运行，尾气SO₂排放浓度低于400mg/Nm³。

【关键词】一转一吸；有机胺脱硫；烟气制酸

前言

云南锡业股份有限公司铅冶炼采用“一炉三段”直接炼铅技术处理硫化铅精矿，在一座澳斯麦特炉内进行氧化、还原、烟化三个时段^[1]，烟气SO₂浓度在0~14%之间波动，每个熔炼周期8h内有2~3h烟气SO₂浓度小于5%，无法采用传统的一转一吸和二转二吸工艺生产硫酸。锡冶炼主要炉窑有澳斯麦特炉、烟化炉、沸腾炉，烟气成分复杂，各个炉窑不同时间段的烟气SO₂浓度不同，但烟气SO₂平均浓度20000mg/m³，采用传统的钙法脱硫难以满足生产及环保要求。为达到环保排放标准和回收利用硫资源生产硫酸，公司采用了一转一吸+有机胺脱硫的烟气制酸工艺处理低浓度SO₂烟气。目前公司选用的有机胺液为Cansolv公司生产，Cansolv脱硫系统^[2-3]根据烟气SO₂浓度调整有机胺喷淋量来吸收烟气中的SO₂，确保达标排放。SO₂“储存”在富胺液中，并通过蒸汽加热持续解吸出SO₂，供给酸厂生产硫酸，酸厂尾气接入Cansolv脱硫系统吸收SO₂后达标排放。

1 一转一吸+有机胺脱硫烟气制酸工艺简介

1.1 铅冶炼烟气一转一吸+有机胺脱硫制酸工艺简介

铅冶炼烟气中含有金属粉尘、无机粉尘、SO₃气体、氮氧化物、氯化物、氟化物、汞等有害杂质，必须预先除去才能保证Cansolv脱硫系统的正常运行。经过电收尘、动力波洗涤塔、电除雾器净化后的冶炼烟气一部分进入Cansolv脱硫系统主吸收塔，另一部分烟气进入一转一吸制酸系统，SO₂烟气经过干燥、转化、吸收后，尾气进入Cansolv脱硫系统尾气吸收塔。烟气经过主吸收塔和尾气吸收塔脱除SO₂后进入烟囱达标排放，解吸出的高浓度SO₂通过管道送往酸厂制酸。

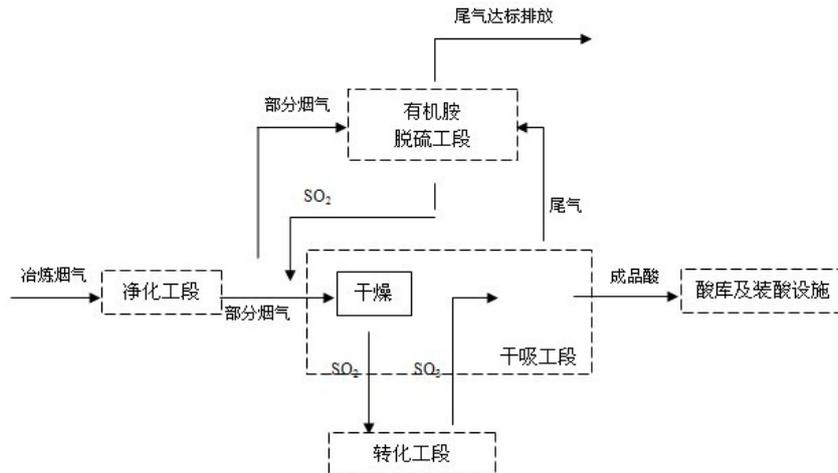


图1 铅冶炼烟气一转一吸+有机胺脱硫制酸工艺流程^[4]

氧化时段及还原时段前期，烟气 SO_2 浓度高，大部分烟气直接进入酸厂制酸，少量烟气进入Cansolv脱硫系统主吸收塔吸收。还原时段后期、烟化时段和提枪时段烟气中基本不含 SO_2 ，此时烟气主要进入Cansolv脱硫系统，一部分烟气进入酸厂。根据烟气中 SO_2 浓度及烟气量调整吸收塔贫胺液的喷淋量，保证脱硫效率、尾气达标排放。根据吸收塔贫胺喷淋量和烟气中 SO_2 浓度调整解吸塔的喷淋量，保证整个熔炼周期内Cansolv脱硫系统液位平衡和酸厂热平衡。

1.2 锡冶炼烟气一转一吸+有机胺脱硫制酸工艺简介

锡冶炼烟气制酸为工艺升级改造项目，设计处理烟气量 $150000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，年产硫酸 3.5 万吨。澳斯麦特炉、烟化炉、沸腾炉产生的烟气仍利用原有的收尘设施分别收尘后，再进行汇气，然后全部进入制酸系统的组合净化塔、电除雾器进一步除尘除雾，再进入Cansolv脱硫系统吸收塔，烟气经过有机胺脱除 SO_2 后进入烟囱达标排放。Cansolv脱硫系统解吸塔解吸出的高浓度 SO_2 通过管道送往酸厂，进干燥塔前配入适当空气调整烟气中 SO_2 的浓度，酸厂采用传统的一转一吸制酸工艺。

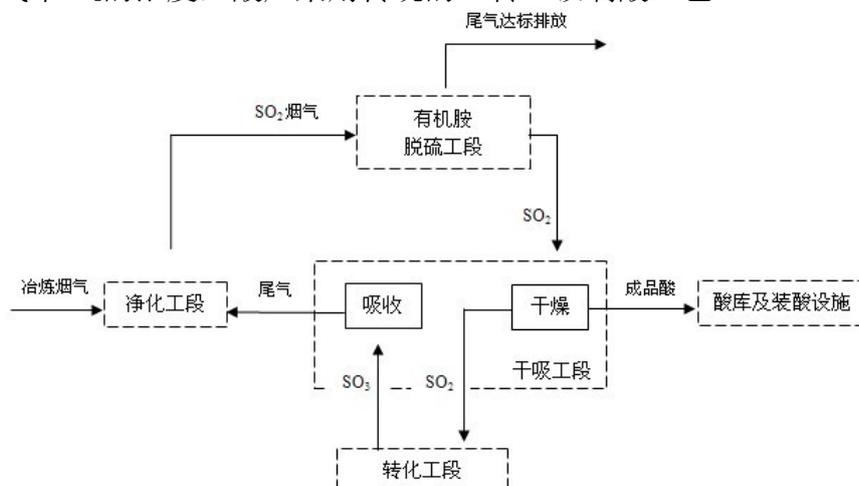


图2 锡冶炼烟气一转一吸+有机胺脱硫制酸工艺流程

2 运行情况

2010年7月，铅冶炼烟气制酸系统投入运行，3年多来整个系统安全可靠、连续有效地运行，烟气条件已经超出设计值，SO₂排放浓度稳定在140mg/m³以下，低于GB 25466-2010《铅、锌工业污染物排放标准》中SO₂排放浓度≤400mg/m³的排放标准。设计处理烟气量7800~63150m³/h，烟气SO₂浓度0.07%~9.35%，实际烟气SO₂浓度0~14%，通过烟气分配、补充空气、调整SO₂解吸量维持烟气SO₂浓度相对稳定，确保酸厂热平衡及尾气达标排放。

锡冶炼烟气制酸改造项目2012年3月底完成建设，同年4月进入试生产阶段。两年多来，通过一系列技术改进，制酸系统平稳有效运行，SO₂排放浓度稳定在400mg/m³以下，低于GB 9078-1996《工业炉窑大气污染物排放标准》二级标准中SO₂排放浓度≤850mg/m³排放标准。

3 存在的问题及整改措施

3.1 吸收塔纤维除雾器堵塞

铅冶炼烟气中NO_x达到一定浓度后，会突然在干吸工段吸收塔纤维除雾器产生一种白色结晶，系统阻力增加、流程堵塞导致处理风量下降，影响正常生产。白色结晶遇水全部溶解并产生红棕色的气体，初步分析堵塞流程的结晶为NO_x与硫酸产生的复合结晶。由于部分时段烟气SO₂浓度较低，导致吸收酸温度较低，容易产生结晶堵塞除雾器，通过改造循环水流量提高吸收酸的温度大大减少堵塞。

3.2 尾气酸雾超标

铅冶炼烟气制酸采用一转一吸工艺，经纤维除雾器除雾后酸厂尾气仍含有一定酸雾，导致尾气酸雾超标排放。通过在酸厂尾气进入Cansolv脱硫系统前增加一个电除雾器，除去酸厂带过来的酸雾，使酸雾排放在6mg/Nm³左右。锡冶炼烟气制酸系统酸厂尾气返回组合净化塔，经过电除雾器后进入脱硫工段吸收塔，酸雾达标排放。

3.3 胺液中F离子浓度高

Cansolv脱硫系统中，胺液状况对尾气排放SO₂浓度起着决定性作用。锡冶炼烟气制酸系统运行期间，氟离子浓度逐渐升高，由0.0006%上升至0.8510%，直接导致胺液热稳定性盐浓度的上升，进而影响贫胺液吸收效果。氟离子浓度升高还加剧了对设备管道的腐蚀。

经分析得出，氟离子升高主要是胺液净化时所选用的树脂型号不能对氟离子进行有效去除。通过替换树脂后，氟离子浓度出现明显下降趋势，并稳定在0.1%以下，同时，对净化工段也做出相应调整，通过添加水玻璃，降低烟气中氟离子浓度，进入脱硫工段、干吸工段、转化工段的氟含量达到减少，避免氟离子对干燥塔、吸收

塔填料及转化触媒产生危害。

4 结论

云南锡业股份有限公司两套一转一吸+有机胺脱硫烟气制酸系统自运行以来，经过一系列技术改进，优化操作，长期稳定运行，确保公司环保指标达到国家最新标准。一转一吸+有机胺脱硫烟气制酸工艺可实现低浓度SO₂烟气制酸，有效回收了烟气中的硫资源，产出副产品硫酸，在进一步降低SO₂排放总量的同时，实现清洁生产和SO₂的综合回收利用，促进企业循环经济的发展，对锡铅冶炼或其它有色冶炼行业低浓度SO₂治理起到较好的示范作用。

【参考文献】

- [1] 熊义期, 王小飞, 李顺福. Cansolv 脱硫系统在“一炉三段”直接炼铅烟气制酸中的应用[J]. 硫酸工业, 2014 (1): 34 ~ 35.
- [2] 刘瑜. 康世富可再生胺法脱硫技术的应用[J]. 硫酸工业, 2007 (1): 39 ~ 45.
- [3] BIRNBAUM R. Cansolv SO₂洗涤系统在新建冶炼烟气制酸项目中的应用[J]. 硫酸工业, 2008 (3): 19 ~ 25.
- [4] 陈志刚. 非连续性冶炼烟气制酸系统的设计及运行实践[J]. 硫酸工业, 2012 (1): 13 ~ 15.