

动力波® DynaWave® 氧化锌尾气吸收（脱硫）系统

美国孟莫克公司 王勇

我国是世界上最大的铅锌生产国，铅产量为世界第二，锌产量为世界第一。铅锌冶炼大多采用火法工艺，冶炼过程产生大量含SO₂烟气，即使是湿法冶炼，其原料的干燥、焙烧以及浸出渣的挥发处理也会产生大量含SO₂烟气。这些烟气数量大，SO₂浓度低，处理成本高。

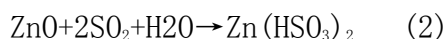
随着我国环保要求的日益严格，特别是实施SO₂排放总量控制以来，此类烟气的处理也就成为当务之急。低浓度SO₂烟气处理的方法很多，目前国内冶炼厂使用较普遍的是石灰石/石灰法、钠碱法和氨法。但对铅锌冶炼厂而言，这些方法存在原料来源不易、副产品处置困难或处理成本过高等问题。氧化锌法是一种针对铅锌冶炼厂烟气脱硫的方法，其原料(氧化锌)可以利用铅锌冶炼过程产生的含氧化锌烟尘、废渣及废电解液制得，它对SO₂气体是一种活性高、吸收容量大的优良吸收剂，吸收后的副产物处理后最终可制取硫酸锌（或锌）和硫酸（或液态SO₂）销售，在回收资源的同时可大大降低脱硫成本，对其工业应用而言，氧化锌脱硫工艺简短，设备简单，在冶炼企业更可以充分利用原有设备进行氧化锌脱硫产物的综合处理，减少了投资成本，降低了运行成本，值得在铅锌冶炼厂推广使用，孟莫克公司（MECS, INC.）动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统由于其工艺稳定，运行可靠被成功应用于全世界多家铅锌冶炼厂中。

1 氧化锌脱硫反应机理分析

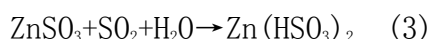
新配制的ZnO浆液在吸收塔内与烟气中SO₂发生如下脱硫反应：



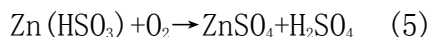
此时脱硫率较高。产物ZnSO₃·5/2H₂O溶解度较小，绝大部分以固体状态进入沉渣。随着吸收过程的进行，浆液中ZnO越来越少，烟气中SO₂相对过量时将发生以下脱硫反应：



同时发生：



此外，由于烟气中存在氧气，吸收过程还发生以下副反应：



在良好的吸收设备和适宜的操作条件下，吸收效率达95%以上。对脱硫产物实施氧化可以ZnSO₄形式回收硫、锌资源；过滤后采取热分解工艺可以回收高浓度SO₂，并产出ZnO 循环脱硫；采用酸分解工艺则可回收高浓度SO₂和ZnSO₄。

2 氧化锌脱硫技术目前的主要问题

氧化锌脱硫技术由于积累时间短，行业受到限制，在全世界长周期稳定运行的业绩较少，孟莫克公司（MECS, INC.）是全球范围内氧化锌尾气脱硫运行成功业绩最高的公司。氧化锌脱硫其技术难点就在于制浆系统不能稳定供料，吸收系统管道及塔内部容易堵塞，氧化系统效果不好不能完全氧化，自动化控制不能稳定操作，主要有以下几个方面的原因：

- a) 对氧化锌脱硫涉及的物料性质及反应的化学平衡基础数据没有充分掌握，设计如果按照常规的尾气处理脱硫等工艺进行模仿，容易导致系统制浆，吸收，控制等出现问题，由于氧化锌区别于其他的吸收剂，其反应效率，时间，浆液粘度，密度等都影响者氧化锌系统的运行及效率，是不能按照经验设计来进行的。
- b) 孟莫克公司的动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统设计区别与以往的净化系统设计，特别是在管道设计，浆液走向，氧化系统，塔体设计等需要积累丰富的实际运行经验。如我们用于动力波氧化锌脱硫的喷头虽然与用于烟气净化的动力波喷头结构类似，但仍有一些技术细节上的不同。工艺流程设计，无堵塞喷头，及高含固量（以20%含量）设计从根本上解决了堵塞问题。对于动力波®DynaWave®氧化锌脱硫系统而言，绝不是简单地模仿就能够解决问题的。
- c) 氧化控制方面，需要很多的空气分布学及化学热平衡的技术实验，孟莫克公司有很强的研究背景，进行了大量的热力学及氧化实验，其氧化主要与动力波系统的氧化率达到95%以上，主要与氧化空气的分布，流量，温度，密度等控制因数有很大关系。

3 孟莫克公司动力波® DynaWave®逆喷洗涤系统

动力波® DynaWave®逆喷洗涤系统是孟莫克公司（MECS, INC.）的专有技术，用于复杂烟气处理的单元操作技术，它能同时完成烟气急冷，脱除酸性气体，脱除粉尘三个功能，可用于很多工业领域，如冶金工业，电力，水泥工业炉窑，废弃物焚烧，钛白粉厂，炼焦，石油化工等。自上世纪70年代以来，孟莫克公司已经在世界范围内建造了300余套装置。图1为其原理示意图。

含污染物的烟气自上而下进入直桶型的逆喷管中，而吸收液自下而上喷射与气体逆向接触，由于气液动量平衡原理形成均一的湍动的反应区域，形象地称为泡沫区，在此区域实现烟气急冷，酸性气体脱除，粉尘脱除的功能。初步的气液分离在塔内进行，然后再通过一组高效除雾器，除去夹带的微小液滴，清洁的烟气从上部的烟囱排出。

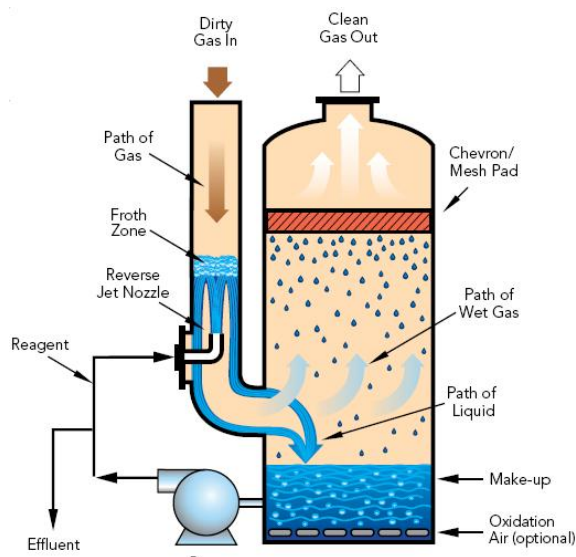


图1 孟莫克公司动力波® DynaWave®逆喷塔系统原理示意图

逆喷技术的核心为泡沫区的吸收，它是由吸收液与烟气逆向接触，使二者达到动量平衡，从而形成泡沫区。泡沫区是一个激烈湍动的、气-液逆向碰撞的、液体表面快速更新的气液混合区域，在这个区域里最大限度地实现了高效传质和传热过程，吸收液的湍动膜包裹了烟气中的粉尘，使其体积增大利于从烟气中分离；又由于吸收液中的水分不断蒸发，气体被冷却近绝热饱和温度，温度的降低又减小了气相中酸性气体的平衡分压，促使酸性气体连续不断地和吸收液反应，实现了急冷，酸性气体吸收，粉尘脱除的三大功效。由于采用大口径敞口喷头特殊流道设计，产生的是非常大量的细小液滴而不致雾化过程，因此利于气液的分离，大大减小常规喷淋塔烟气夹带大量雾滴的问题。烟气与吸收液在逆喷管中接触后，一起通过塔内的气液分离装置，在此，由于重力作用，微小液滴与烟气分离，清洁的烟气则从上部的烟囱排出。吸收液收集于洗涤塔底部，配备循环泵实现吸收液的循环。

4 孟莫克公司动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统特点

概括的说，孟莫克公司动力波® DynaWave®系统包括了在一个塔内实现气体急冷，酸性气体吸收，粉尘脱除以及塔内氧化四个过程，其中前三者，即气体急冷，酸性气体吸收，粉尘脱除是在动力波逆喷管形成的泡沫区内同时完成的，而氧化是通过鼓入氧化空气经塔底分布管将亚硫酸盐氧化为硫酸盐，从而在一个塔内完成多个工艺过程，不需增加后续设备，从而简化流程、工艺控制，减少操作维护，节约投资。孟莫克公司动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统有其自身的特点，主要如下：

4.1 动力波® DynaWave®系统的无堵塞特性

对于氧化锌脱硫，因为亚硫酸锌是悬浮的颗粒物，所以容易造成系统堵塞，动力波® DynaWave®有其自身显著的特点，工艺设计通常按照至少20%含固浆液浓度的循环液操作，所以不会有系统堵塞问题。对浆液系统，动力波工艺管道的设计确保浆液在水平管道的一定流速，使得浆液在管道中流动时处于悬浮状态，避免沉降，从而防止管道系统的堵塞。为此，管径的选择及合理的流速设计，确保流体在水平管道中的流速大于固体颗粒的沉降速率，但流速也不能过大，否则，会加大管道的磨蚀度，在这一点上，孟莫克公司（MECS, INC.）有着非常丰富的经验。另外采用大口径耐磨蚀材料的喷头，使逆喷塔能处理含固量高，或污脏，粘稠的循环吸收液，避免了常规脱硫塔中喷头磨蚀损坏的问题，可以说孟莫克公司（MECS, INC.）的逆喷头是终身免维护的。

4.2 动力波® DynaWave®系统的材质利用特性

动力波® DynaWave®设计中材质的选择也是其中一个很大的亮点，因为随着烟气在逆喷管中与吸收液逆向接触，温度的降低，SO₂和 SO₃气体通过其露点转变而形成冷凝的具有很强腐蚀性的酸滴，在干湿界面处材料的选择必须能承受如此苛刻的工艺条件。根据动力波技术的特点，这一苛刻条件都限定在逆喷管泡沫区段，因此动力波设计是仅对逆喷管选用耐腐蚀性能好的合金材质。另外烟气变化幅度大，含硫浓度变化范围大，这对一些脱硫技术是不可承受的，根据动力波技术的特点动力波工艺能完全适应，其烟气负荷的操作条件可以50%-120%之间变化。

4.3 动力波® DynaWave®系统的高氧化特性

动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统产物可以为硫酸锌也可以为亚硫酸锌，对于副产物为硫酸锌的装置，动力波® DynaWave®塔内氧化，ZnSO₃氧化反应活化能为10.248 kJ/mol，由于活化能很小，所以反应速度很快。影响氧化反应的关键因素，ZnSO₃的分散状态以及初始PH值及温度的影响，分散状态良好即提供了更多的反应场所，因而搅拌效果及空气分布对氧化速度的影响非常大。动力波®DynaWave®是将吸收液在塔底进行深度氧化，动力波工艺设计是在塔底的下部设置一空气分布器，通过向塔底吸收液中不断鼓入空气使得其中的亚硫酸盐转化为硫酸盐，转化率可达到95%以上。

5 孟莫克公司动力波® DynaWave®氧化锌脱硫系统运行情况

孟莫克公司 (MECS, INC.) 为某铅锌冶炼公司设计的氧化锌烟气处理系统, 脱硫产物为硫酸锌或亚硫酸锌, 后送去浸出系统。此系统于2010年开车至今稳定运行, 处理烟气量为105, 000 Am³/h, 进口烟气SO₂浓度为2000 mg/Nm³~2, 500 mg/Nm³, 出口SO₂浓度为200mg/Nm³以下。

6 结论

孟莫克公司的动力波® DynaWave®氧化锌脱硫技术具有以下显著特点。

- ◆ 成熟可靠的技术, 丰富的应用经验, 动力波® DynaWave®是孟莫克公司的专有技术, 其动力波® DynaWave®氧化锌脱硫工艺已有多套成功运行的业绩, 是全球范围氧化锌脱硫领域业绩最多的公司。
- ◆ 吸收剂可以为氧化锌也可以为次氧化锌, 副产物可以为硫酸锌也可以为亚硫酸锌, 副产物能有效再应用, 减少了后续污染。
- ◆ 系统运行稳定, 操作弹性高, 能适应烟气波动大的特点; 能够在同一塔中完成气体急冷, 酸性气体脱除和固体粉尘脱除三种功能;
- ◆ 大口径的喷头, 优化的浆液系统及管道等设计从本质上解决了氧化锌系统的堵塞问题, 不但减少了装置的维护和检修, 也相应节省了能耗和管道系统的投资费用。