

有机胺脱硫工艺在铅冶炼烟气治理中的应用

吕江平 李波 童成业

(河南豫光金铅股份有限公司, 河南 济源 459000)

[摘要] 本文简述了有机胺脱硫工艺的原理、流程和特点, 浅析了该技术在某铅冶炼烟气治理中的应用情况。实践结果表明, 有机胺脱硫技术具有脱硫效率高、运行成本低、可靠性高、操作简便、SO₂可回收利用、无废水废渣产生等优点, 可为铅冶炼工业烟气脱硫提供一条高效清洁化生产的循环经济道路。

[关键词] 铅冶炼; 有机胺脱硫; 烟气治理; 清洁化生产

[中图分类号] X701.3 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)05-0069-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.014

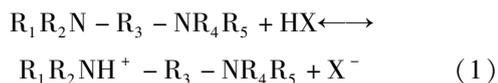
0 前言

铅冶炼工业烟气排放物中的SO₂含量是国家环境保护的重点监管指标之一。近年来, 环保形势严峻, 国家对SO₂排放要求越来越严, SO₂排放浓度限值不断下调。铅冶炼过程的还原炉、烟化炉烟气具有SO₂浓度低、波动范围大的特点, 无法像高浓度SO₂烟气那样用于制酸, 需采取有效措施处理, 从而显著提高铅冶炼行业的硫回收率, 减轻酸雨等大气污染。因此寻求一种操作弹性大、脱硫效率高、二次污染小的脱硫技术对铅冶炼工业清洁化生产有着积极意义。

1 有机胺脱硫技术

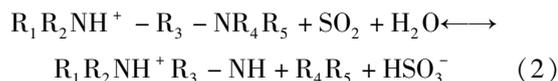
1.1 基本原理

1) 有机胺属醇胺类物质, 具有较强碱性及水溶性, 与酸性物质进行中和反应时, 有两个胺位可以提供化合键^[1-2], 如一个氮位与强酸根离子的吸收反应如式(1):



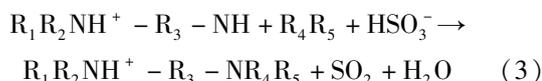
式中的X表示烟气中的强酸根离子, 如Cl⁻、NO₃⁻、S₂O₃²⁻及SO₄²⁻等。反应生成一元盐类, 比较稳定, 但对SO₂具有较强的吸收性, 一元盐类吸收液的防氧化及解吸时的低能耗是其显著的特性之一。

2) 胺液对烟气中SO₂的吸收反应如式(2):



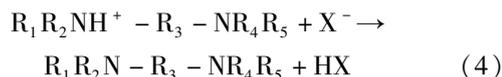
由反应式(2)可知, 吸收液对SO₂的吸收过程属选择性高效吸收, 吸收剂对SO₂的选择吸收能力要远强于对CO₂的吸收。

3) 胺液再生(解吸)反应如式(3):



吸收液中一个胺位与强酸根离子反应生成的盐是一种热稳定性盐, 不挥发、不可加热再生; 另一个胺位与弱酸性SO₂反应, 不稳定, 在较高的温度下会分解, 释放SO₂, 由于胺盐自身热稳定性好, 不分解, 保证了解吸出的SO₂产品纯度高。

4) 胺液净化过程如式(4):



由于烟气中杂质较多, 除含空气成分及SO₂气体外, 还有酸雾(H₂SO₄)、HCl、MeX金属盐或粉尘等, 这些物质也会被吸收。当吸收剂两个胺位全部被占用时, 吸收SO₂气体的能力急剧下降, 吸收达不到预期效果, 就需要对胺盐进行处理。首先对粉尘及悬浮物进行过滤, 防止堵塞吸收设备填料, 再采用阴阳离子交换法对过多的热稳定盐进行脱除, 排出

[收稿日期] 2022-06-07

[作者简介] 吕江平(1997—), 男, 河南济源人, 本科, 主要从事火法炼铅过程中烟气治理研究工作。

[引用格式] 吕江平, 李波, 童成业. 有机胺脱硫工艺在铅冶炼烟气治理中的应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 69-72.

多余的 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等,以保证系统平衡。可利用 OH^- 来置换不可再生的强酸根阴离子。

1.2 有机胺脱硫工艺流程

有机胺脱硫技术是一种区别于传统脱硫工艺的新技术。有机胺脱硫工艺包括烟气洗涤系统、吸收系统、再生系统和胺液净化系统,其工艺流程如图1所示。还原炉、烟化炉的混合工艺烟气进入洗涤系

统增湿和彻底净化除杂后,进入有机胺吸收系统,经有机胺脱硫后,烟气中 SO_2 浓度 $\leq 50 \text{ mg/Nm}^3$,而后烟气经低温脱硝系统,由环保烟囱排放。有机胺吸收烟气中的 SO_2 后变为富胺液,富胺液经贫富胺换热器加热后在特制解吸塔内进行深度解吸,生成约 90% 浓度的 SO_2 气体,送至制酸系统;富胺液经解吸后再生为贫胺液,进入有机胺吸收系统循环利用。

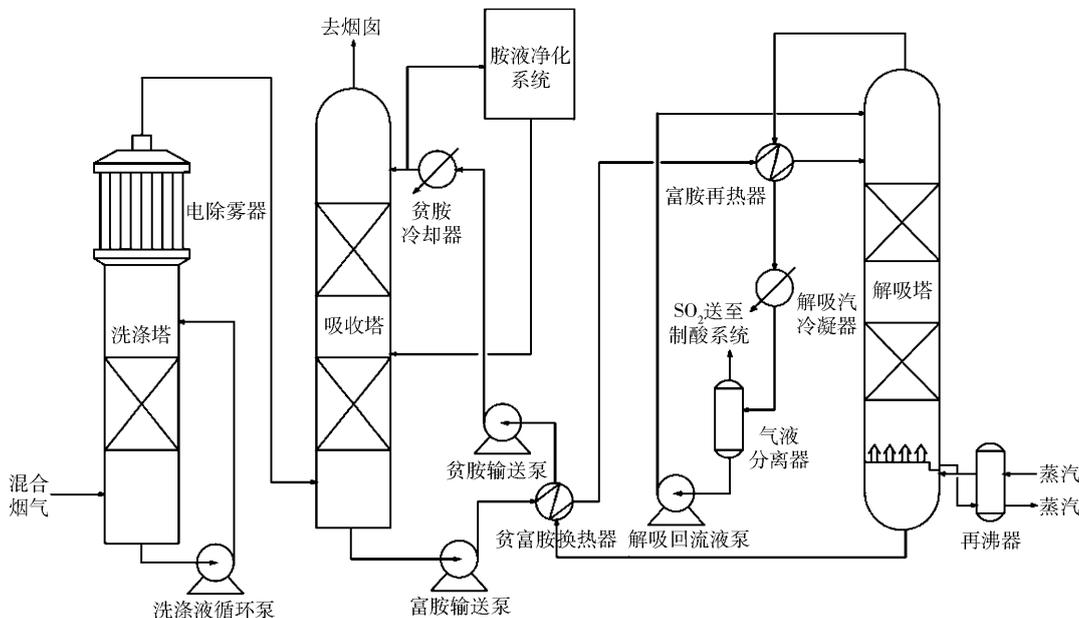


图1 有机胺脱硫工艺流程图

1.2.1 烟气洗涤系统

洗涤塔用于烟气冷却和脱除烟气中的粉尘、 HCl 、 SO_3 等杂质。烟气自洗涤塔下部进入净化洗涤塔,洗涤液自上部流入洗涤塔,烟气和洗涤液在塔内逆向充分接触,从而达到洗涤净化的目的。洗涤塔按一塔设计,不设备用塔。洗涤塔采用喷雾洗涤,喷头为二级低压 SiC 雾化喷头,满足 200% 的喷洒覆盖效果。洗涤塔整体为纤维增强复合塑料 (FRP),为机械缠绕。塔顶设置高效捕沫器及电除雾器,用于分离洗涤后烟气中夹带的液滴。洗涤塔补水以雾状从高效捕沫器下方靠近喷淋层处喷入,喷淋层与除雾器之间设计一定的停留时间,以保证雾滴的增大,从而达到高效脱除效果。

1.2.2 吸收系统

SO_2 吸收系统是脱硫装置的核心系统。烟气进入脱硫塔吸收段,与有机胺泡沫层接触,脱除 SO_2 后再进入水洗段,再通过除盐水循环洗涤,回收烟气中夹带的有机胺。水洗段上方设置高效除雾器,降低有机胺的消耗。水洗后的烟气送到低温脱硝装置,

最终通过末端电除雾器后经环保烟囱排放。

吸收塔吸收段采用高流量填料,气体通过阻力低,比表面积大,液膜分布均匀,流动性好,气体流道设计更有利于烟气与有机胺充分接触反应。吸收塔吸收段内的布液器采用重力型三层槽线式高效分布器,布液效果好,单位面积布液点超过 20 个,将贫胺液均匀地淋在填料层上,为有机胺的高效吸收创造良好的条件,雾沫产生量少,减少胺液夹带损失。吸收塔具有气液接触效率高、对气量波动的适应性强、系统能耗相对较低的优点。

吸收塔上部水洗段(回收段)设置集气分液槽,内装规整 PP 填料、喷淋层、丝网除沫器,用于回收烟气夹带的胺液,并定期使用胺回收液冲洗丝网,有效提高胺液回收量。必要时进行二次胺液循环,可确保排放烟气中 SO_2 浓度长期处于较低水平。

1.2.3 再生系统

吸收了 SO_2 的有机胺称为富胺液,从富胺输送泵来的富胺液经贫富胺换热器升温至 90°C ,再与解吸塔塔顶的 SO_2 解吸汽进行换热回收热量,然后进

入解吸塔解吸段再生。从解吸塔上段底部流出的未完全解吸的胺液进入再沸器,再沸器中的贫胺液经过贫富胺换热器换热降温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,再通过贫富胺输送泵送入贫胺冷却器冷却降温至 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,而后进入吸收塔吸收段再次循环利用;部分贫胺液进入APU净化装置。进入解吸塔解吸段的富胺液与解吸塔底部的含少量 SO_2 的水蒸气逆向接触,温度升高,同时解吸出 SO_2 气体。随后有机胺进入再沸器进一步升温到约 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,产生二次蒸汽。 SO_2 气体和水蒸气向上流动,从解吸段出来,经过短精馏段后,进入解吸汽冷凝器冷却降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,而后进入气液分离器,分离产生的高纯度 SO_2 (干基 $\geq 99\%$)气体送到制酸装置生产硫酸,气液分离器收集的冷凝液经回流泵增压后回流至解吸塔短精馏段。

1.2.4 胺液净化系统

烟气中含有少量 SO_3 、 F^- 、 Cl^- 等物质,在烟气洗涤系统,绝大部分已被洗涤,但仍有少量的杂质进入有机胺吸收系统。在吸收过程中,这些杂质进入胺液中生成热稳定性盐,有机胺再生过程发生副反应也产生少量的热稳定性盐。这些热稳定性盐对有机胺脱硫吸收效率有一定的影响。随着热稳定性盐的不断累积,有机胺吸收 SO_2 的能力下降,导致有机胺损耗增加,同时可能造成管道结垢,影响系统正常运行。为此,设置胺液净化系统,本项目设计1套脱盐装置(离子交换树脂)和1套冷冻结晶系统。处理贫胺液流量为 $5\text{ m}^3/\text{h}$,离子交换除硫酸根等数量 20 kg/h 。

脱盐带入的金属离子(如 Na^+ 、重金属离子)也将在系统累积,如不排出会造成溶液结晶堵塞系统。为此,定期将系统的溶液抽出一部分送到冷冻结晶系统,形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$,然后通过分离除去。同时通过调整冷冻结晶过程溶液的pH值并加入其他化学药剂,使带入溶液的重金属通过沉降方式排出系统。

1.3 有机胺脱硫技术特点

有机胺脱硫技术具有脱硫效率高、运行成本低、可靠性高、操作简便、 SO_2 可回收利用等优点。

1) 脱硫效率高。根据脱硫吸收塔入口及尾排出口的 SO_2 浓度调节胺液循环量以及蒸汽供应量,既节约电耗又减少蒸汽消耗。脱硫效率最高可达 99% ,且脱硫效率可灵活调节^[3]。

2) 操作弹性大,适应性强。有机胺脱硫可处理

SO_2 含量低、波动范围大的烟气^[4],对于含硫量为 $0.01\% \sim 5.5\%$ 的烟气,系统都能稳定运行。

3) 可回收利用烟气中 SO_2 。再生系统解吸出的高纯度 SO_2 (干基 $\geq 99\%$),可用来生产液硫、 98% 浓硫酸等产品。

4) 不产生二次污染。该技术在运行过程中基本没有废水、废渣的排放,胺液可再生,能循环使用。

5) 系统设计简便,运行可靠,可利用余热发电后的乏汽,有利于低品位废热的综合利用。

2 有机胺脱硫工程实例

某冶炼厂的 30万 t 铅冶炼系统是全国最大的单系统直接炼铅装置,还原炉、烟化炉工艺产生的烟气采用有机胺脱硫工艺处理。烟气设计最大处理量为 $200\text{ }000\text{ Nm}^3/\text{h}$, SO_2 波动范围为 $500\sim 5\text{ }000\text{ mg}/\text{Nm}^3$ (平均 $3\text{ }000\text{ mg}/\text{Nm}^3$),设计排放尾气 SO_2 浓度 $\leq 50\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 。脱硫后的烟气经低温脱硝装置后,再经尾气电除雾除去酸雾后排放;脱硫后产出的浓度约 90% 的 SO_2 气体(其余成分为水)送冶炼烟气制酸装置。

有机胺脱硫项目于2020年7月投入运行,目前系统运行稳定。有机胺脱硫系统的主要经济指标见表1。表1显示,各项指标均达到设计要求。经有机胺脱硫后,烟气中 SO_2 排放浓度 $\leq 30\text{ mg}/\text{Nm}^3$,最低达到 $10\text{ mg}/\text{Nm}^3$ 以下,每年减排 SO_2 约 $4\text{ }752\text{ t}$,从尾气中回收 SO_2 可生产 98% 浓硫酸约 $7\text{ }300\text{ t}$ 。

表1 主要经济指标

序号	名称	设计值	实际值
1	系统烟气阻力/ kPa	≤ 4	3.5
2	SO_2 吸收率/%	≥ 98	≥ 98
3	出口 SO_2 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	≤ 50	≤ 30
4	出口含尘量/ $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	≤ 5	≤ 3
5	饱和蒸汽消耗量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	≤ 5	$4\sim 4.7$
6	系统耗水量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	12	≤ 8.5
7	NaOH 用量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	80	60
8	电耗/ $\text{kW}\cdot\text{h}$	420	385

3 结束语

现行的环保标准从排放总量与排放浓度两方面对铅冶炼工业烟气 SO_2 排放进行了要求,而有机胺烟气脱硫新技术的应用能够解决传统的铅冶炼低浓

度 SO₂ 烟气回收利用问题,以及满足铅冶炼烟气脱硫的基本要求,具有操作简单、烟气脱硫效率高、自动化水平较高、基本没有废水、废渣产生等优点,为铅冶炼企业提供了一种有利于硫资源回收利用、符合清洁生产的烟气治理方案,有良好的经济效益、社会效益和环保效益,在我国具有良好的推广应用前景。

与所有的湿法脱硫工艺一样,有机胺脱硫技术由于其工艺、吸收剂的特殊性,也存在设备腐蚀、堵塞和酸雾、固体物质沉积、胺液消耗量大等问题。现阶段有机胺脱硫工艺技术仍在不断完善和改进,随着对该工艺装置生产运行及技术经济指标研究的深入,技术难点会得到逐步解决,例如可以通过分子设

计获得性能稳定、蒸汽压力低、选择吸收 SO₂ 能力强、脱硫效率高的有机胺。该技术作为环境友好型工艺,发展前景广阔。

[参考文献]

[1] 孙治忠,谢成,彭国华,等. 金川公司烟气脱硫工艺浅析[J]. 硫酸工业,2015(2):63-66.
 [2] 王睿,裴家炜. 离子液循环吸收烟气脱硫技术及其应用前景[J]. 烧结球团,2009,34(2):5-10.
 [3] 王姣,岳焕玲,孟昭华. 离子液循环吸收法有色冶炼烟气脱硫新技术[J]. 有色设备,2008(3):5-7.
 [4] 汪家铭. 离子液烟气脱硫技术的开发与应用[J]. 精细化工原料及中间体,2012(11):23-25.

Application of Organic Amine Desulfurization in Large Lead Smelting Offgas Treatment

LV Jiang-ping, LI Bo, TONG Cheng-ye

Abstract: This paper briefly described the principle, process and characteristics of organic amine desulfurization, and analysed its application in the lead smelting offgas treatment. The results show that the organic amine desulfurization has the advantages of high desulfurization efficiency, low operation cost, high reliability, simple operation, recycled SO₂, no waste water and slag, etc. It can provide a circular economy way for efficient and clean production of offgas desulfurization in lead smelting industry.

Key words: lead smelting; organic amine desulfurization; offgas treatment; clean production

2022 年上半年有色金属行业运行情况

一、生产保持平稳。据国家统计局数据,上半年,有色金属行业工业增加值同比增长 5%,较工业平均水平高 1.6 个百分点。十种有色金属产量 3 283 万 t,同比增长 1%。其中,铜、铝、铅产量分别增长 2.5%、0.7%、3.1%,锌产量同比下降 1.7%。在新能源产业快速发展带动下,原生镍、锂盐产量分别同比增长 6.9%、38%。据上海钢联数据,6 月底,铜、铝库存分别为 11.4 万 t、75.1 万 t,较年内高点下降 49.1%、36.4%。

二、价格先扬后抑。据中国有色金属工业协会数据,上半年,铜、铝、锌、镍、钴、锂均价分别为 71 750 元/t、21 435 元/t、26 012 元/t、20.6 万元/t、51.4 万元/t、45.3 万元/t,同比增长 7.7%、23%、

15.1%、57%、48.5%、454%。二季度,受全球流动性收紧、下游需求不振等因素影响,主要产品价格高位回落,6 月 30 日铜、铝、锌、镍、钴价格较今年高点分别下降 15.2%、19.4%、15.9%、44.2%、32.5%。

三、进出口量价齐增。据海关总署数据,出口方面,上半年我国未锻轧铝及铝材出口 350.9 万 t,同比增长 34.1%,出口金额 143.5 亿美元,同比增长 72.4%。进口方面,上半年铜精矿进口 1 248.1 万 t,同比增长 8.6%,进口金额 313.5 亿美元,同比增长 13.6%;未锻轧铜及铜材进口 294.2 万 t,同比增长 5.3%,进口金额 298 亿美元,同比增长 17.1%。

来源:中国有色网