

铅冶炼厂有机胺脱硫烟气处理工艺优化改造

闫友

(湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421513)

[摘要] 某铅冶炼厂烟气处理系统具有一定的不稳定性,二氧化硫、氮氧化物排放达不到环保要求。本文介绍了原烟气处理工艺有机胺脱硫技术的基本情况,对当前工艺存在的问题进行探讨,并提出了改进措施,包括调整脱硫烟气及胺液走向、增加臭氧脱硝系统,确保环保设施与生产能力相适应,并对改造后的烟气处理工艺从胺液选择、烟气净化、胺液脱盐、烟气温度等方面进行优化。烟气处理系统改造优化后,二氧化硫、氮氧化物均稳定达标。

[关键词] 烟气脱硫;有机胺脱硫;臭氧脱硝;胺液类型;胺液脱盐;优化改造

[中图分类号] TF812; X701.3

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-2423(2024)02-0061-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.02.011

0 前言

有色金属冶炼属于传统的高能耗、高污染的行业,装置的大型化更使环保压力不断增加;同时随着“十四五”发展规划的开展,环境问题受重视的程度持续提高,各地环保标准也日趋严格。某铅冶炼厂所在区域工业开发密度高,环境承载力逐渐减弱,为满足当地环保要求,企业的污染控制工艺也应随之优化。目前常见的烟气脱硫工艺有:石灰石-脱硫^[1]、湿式氨法脱硫、钠碱法脱硫等技术。建设投产时,考虑到资源重复利用及配套设施等因素,烟气治理选择采用有机胺脱硫技术。本文主要针对有机胺脱硫系统的改造进行分析讨论。

1 原烟气处理工艺流程

1.1 改造前存在问题

目前,该厂大气污染物排放按照《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)及修改单中的特

别排放限值执行,部分重要指标见表1。

表1 大气污染物特别排放限值

污染物	限值/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
二氧化硫	100
颗粒物	10
氮氧化物	100

该厂烟气处理系统原采用有机胺法脱硫法处理侧吹炉、烟化炉及干燥窑烟气,烟气量约为120 000 Nm^3/h ,其中入口烟气二氧化硫浓度峰值约为18 000 mg/m^3 。烟气处理系统改造前主要的工艺参数见表2。由表2可知,目前烟气处理系统在二氧化硫峰值下出现吸收效果不稳定的现象,该情况将可能直接导致尾气排放数据超标,给周边环境带来一定危害。因此,亟需对该对烟气处理系统进行优化改造,调整脱硫烟气及胺液走向,同时增设臭氧脱硝系统,以期满足烟气处理要求,实现尾气排放稳定达标。

表2 烟气处理改造前主要工艺参数

参数	数值
烟气排放量/($\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	约120 000
SO_2 峰值浓度/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	约18 000
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	46(夏)/39(秋)
贫液吸收温度/ $^{\circ}\text{C}$	45(夏)/40(秋)
富液解吸温度/ $^{\circ}\text{C}$	102
蒸汽耗量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	6~8
胺液循环量/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	53
有效胺浓度/%	13~18
脱盐量/($\text{m}^3\cdot\text{d}$)	16

[收稿日期] 2023-12-10

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1903302)。

[作者简介] 闫友(1971—),男,辽宁昌图人,高级工程师,主要从事有色金属矿产资源开发、铅锌冶炼、稀贵金属回收及工业固废资源化利用方面研究工作。

[引用格式] 闫友. 铅冶炼厂有机胺脱硫烟气处理工艺优化改造[J]. 绿色矿冶,2024,40(2):61-65.

YAN You. Optimization and transformation of organic amine desulfurization flue gas treatment process in lead smelter[J]. Sustainable Mining and Metallurgy,2024,40(2):61-65.

1.2 改造前烟气处理工艺

该冶炼厂的烟气处理工艺为湿法有机胺脱硫工艺,即可再生胺法工艺,该方法因具有吸收胺液能循环使用,硫资源可回收制酸、二次污染小等特点,成为烟气脱硫领域的优选。其反应机理^[2]如式(1)。



式中:R 代表有机胺 SO_2 吸收剂,式(1)为可逆反应,低温条件下反应从左往右进行(吸收),高温条件下反应从右往左进行(再生)。

该烟气处理工艺主要分为四个阶段,即烟气的预处理、二氧化硫的吸收、二氧化硫的再生、胺液的净化。

1) 烟气预处理主要目的是降低进入脱硫塔烟气温度,洗涤去除烟气中酸雾及粉尘等杂质,目前常采用动力波或文丘里洗涤器,净化效率较高。

2) 二氧化硫的吸收在吸收塔内进行,胺液在塔内喷淋,烟气通过与高效、耐腐蚀的规整填料充分接触,大部分二氧化硫被吸收。吸收后的有机胺富液进行后续二氧化硫的再生。

3) 二氧化硫的再生设备通常包括再沸器、解吸塔、蒸汽冷凝器等。高温蒸汽加热富液解吸二氧化硫,再生的高纯二氧化硫送入制酸装置。解吸后的贫液通过热交换器与解吸前的富液换热回收热量,并送至有机胺净化系统去除热稳定性盐,完成胺液的循环使用。

改造前脱硫工艺流程如图1所示。两股烟气分别经1[#]动力波和2[#]文氏管,进入1[#]吸收塔和2[#]吸收塔,经有机胺液吸收后的烟气达标外排。其中,饱和的有机胺液会持续通过解吸塔进行解吸,并通过冷凝器降温,产生高纯 SO_2 进入制酸装置。

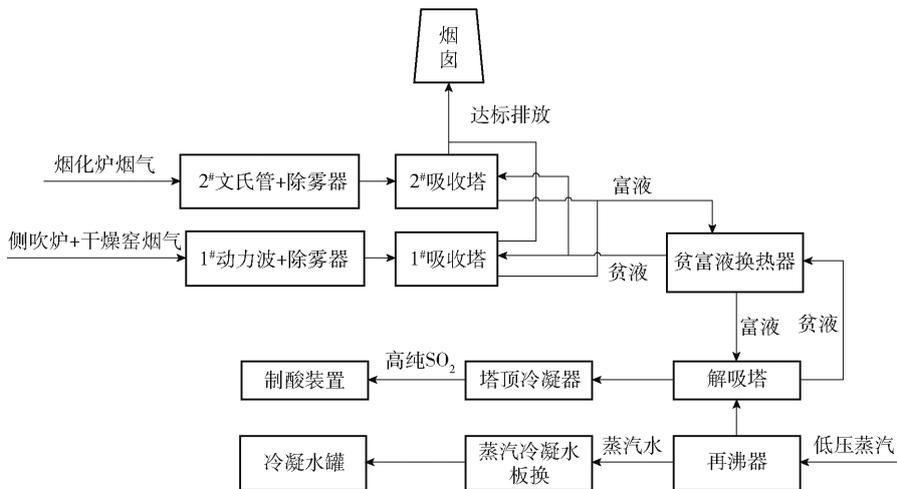


图1 原有机胺脱硫工艺

2 烟气处理工艺改造

结合实际生产中冶炼烟气的特点,为提升烟气处理能力及效果,确保烟气达标排放,对烟气处理工艺进行优化改造,主要包括优化烟气脱硫及增加烟气脱硝。优化后的烟气处理工艺流程如图2所示。

2.1 优化烟气脱硫系统

在实际生产中,由于1[#]吸收塔和2[#]吸收塔内均存有胺液,整体系统的液位平衡需通过调整更多泵的流量进行,不利于操作人员使用,因此在不改变根本工艺的情况下,对工艺中存在的问题进行优化。首先,放弃使用原1[#]、2[#]吸收塔,新增混气罐、贫液罐及吸收塔,并对部分冷却设备、泵以及管道扩容、换新,以解决系统压力波动、冷却效果差、硫峰值时贫液调配困难等问题,具体的工艺流程图如图2所示。

侧吹炉烟气与干燥窑烟气混合进入动力波洗涤器,烟化炉烟气进入文氏管洗涤器,两股洗涤后的烟气在混气罐混合后进入吸收塔脱硫,贫液经吸收塔吸收饱和后,成为富液进入解吸塔,解吸后的贫液进入贫液罐。

2.2 增加脱硝工艺

为满足氮氧化物特别排放限值的要求,烟气脱硫处理尾端新增烟气脱硝工艺。常见的烟气脱硝工艺有低氮燃烧技术、SCR、SNCR、臭氧脱硝等。该冶炼厂已有制氧站,具备生产臭氧的条件,考虑到臭氧脱硝后的碱液吸收过程可同时去除部分 SO_2 ,更利于应对铅冶炼烟气 SO_2 含量高且波动大的工况,因此选择臭氧脱硝工艺。

臭氧作为脱硝的反应物,通过格栅均匀地注入烟气中,将不溶性的氮氧化物(NO)转变成为水溶性

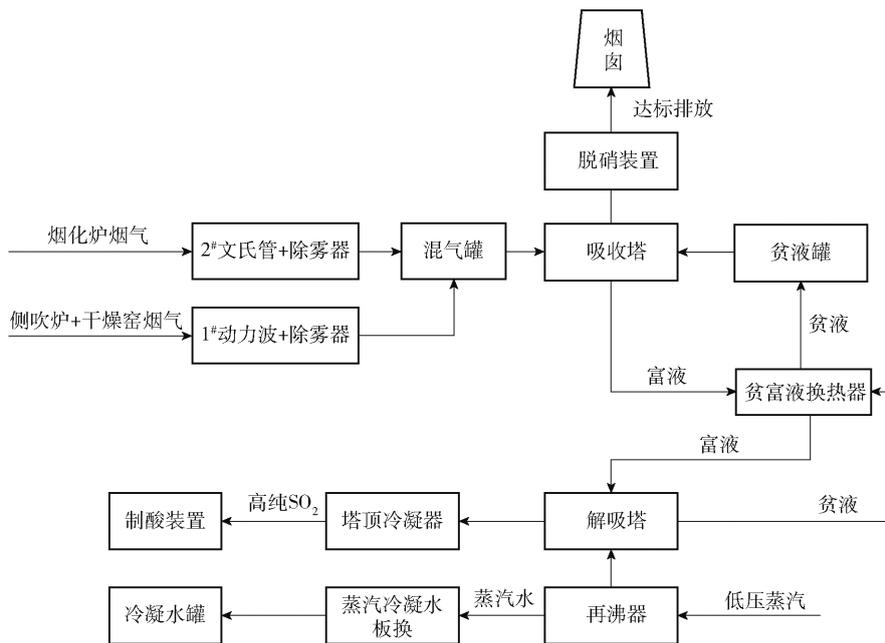
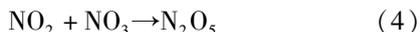
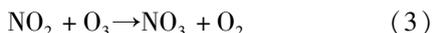


图2 优化后的有机胺脱硫工艺流程图

氮氧化物(NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_5)。臭氧可通过臭氧发生器在现场按烟气中的氮氧化物浓度定量生产。臭氧脱硝工艺原理主要见式(2)~(4)。



臭氧脱硝工艺流程如图3所示。

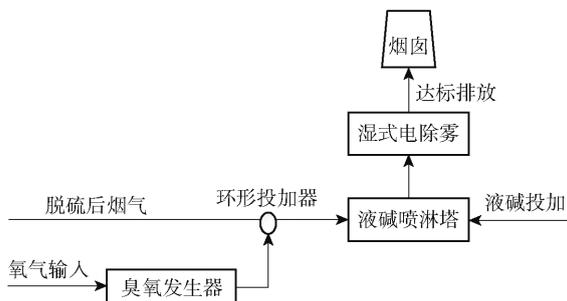


图3 臭氧脱硝工艺流程

3 烟气处理运行过程优化

改造后冶炼烟气采用有机胺脱硫+臭氧脱硝+碱液喷淋保全三段工艺进行处理。因冶炼厂烟气排放中 SO_2 含量较高,在峰值时有机胺脱硫压力仍然较大,因此通过对烟气处理运行过程进行分析、优化,提高系统性能,保证烟气处理效果。

3.1 胺液选择

有机胺脱硫的运行稳定取决于胺的可再生性。有机胺可分为一元胺和二元胺,因一元胺吸收功能过于稳定,难以解吸再生,有机胺脱硫工艺通常选择

适宜的二元胺。不同的二元胺其吸收和解吸效果也存在差异,因此,在选择胺液时,应首先了解胺液的主要成分,并考察其吸收性能及适宜的工作环境,再应用于烟气处理工艺。本文采用以双N-羟乙基哌嗪为主料的胺液,其具有高效的 SO_2 吸收效果^[3]。

一般来说,胺液中胺浓度越高,可吸收的 SO_2 越多,但维持较高的胺浓度则需更多的生产成本,并且胺液更容易受气流和温度影响而被带离系统,因此在实际工程中,多采用13%~18%的胺液浓度。

3.2 烟气净化与胺液脱盐

烟气净化与胺液再生均是保证胺液质量的重要过程。虽然经过收尘,但进入处理系统的烟气仍含有少量粉尘、油类等物质,因此在有机胺脱硫前端要对烟气进行净化,通常采用水洗及湿法电除雾等措施,以降低杂质对胺液的影响。可通过取样观察胺液中是否含有悬浮物或产生泡沫判断烟气净化效果。

当烟气降温或净化效果不佳时,大量酸雾进入脱硫系统,硫酸根的积累可能导致胺液pH降低。根据类似工程经验,当酸雾浓度在 50 mg/m^3 以上时,应设置湿式电除雾器,但本系统投产较早,设计时并未考虑该方面问题,目前通过定期化验循环液中硫酸根浓度来确定胺液脱盐是否投运。另外,烟气净化效果不佳时,三氧化硫、氯、氟等杂质会与脱硫胺液发生副反应生成热稳性盐(主要为 SO_4^{2-})。随着热稳性盐的累积,脱硫胺液吸收 SO_2 的能力下降,造成胺液消耗增加、设备腐蚀加剧等问题。

烟气带入的强酸根离子及 S^{4+} 的自然氧化,会导致胺液中产生无法通过热解解吸的热稳定性盐,因此需要进行脱盐。胺液脱盐技术包括离子交换技术和冷冻结晶技术。离子交换技术是一种利用离子交换树脂从溶液中去或提取特定离子的技术,这种技术可以用于处理各种工业料液中的有效组分或脱除杂质。冷冻结晶技术是一种利用降温改变溶液的溶解度来获得固体结晶产品的技术,该技术在工业连续结晶中广泛应用,可提取晶体产品。由于需要低温结晶,且通常应用于工业料液中的成分提纯,相对成本更高。因此,为便于操作,同时考虑到有机胺中的成分复杂性,避免低温结晶造成有机胺的浪费,采用离子交换技术,利用树脂进行离子交换,脱除阻碍吸收的酸根离子,使胺液的 pH 值上升,进而提高胺液的循环吸收效率。胺液的贫液 pH 值通常应至少维持在 4.8 以上,才可保证吸收效果。

3.3 温度控制

有机胺脱硫为低温吸收、高温解吸过程。低温时胺液大量吸收烟气中的 SO_2 ,而高温时胺液解吸释放出高浓度 SO_2 ,可送往制酸装置。若贫液温度过高,将影响吸收效率;而若烟气温度达到 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,则会带入大量酸雾和水分,降低胺液的 pH 值和浓度,影响吸收效率,不利于系统解吸排水,也增加脱盐和解吸的难度。樊轩等^[4]在脱硫系统实验中通过模型确定适宜的烟气温度与贫液喷淋温度在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 左右甚至更低,但在实际工程中,要达到更低的温度,对冷却系统和成本的要求也极高。

有机胺脱硫效率不仅取决于胺液的成分,同时也取决于解吸和再生效果,解吸通常通过蒸汽加热富液即能达到效果,控制解吸塔在适宜温度下运行,保证解吸效果的同时,避免因温度过高而导致复杂的硫氧化反应,因此,稳定的蒸汽量有利于解吸的进行。

除了以上参数性能,实际生产过程中还应注意胺液的含盐量和热量交换问题。化验胺浓度时采用滴定法,实际上测量的是胺液中的阳离子浓度,但胺液中又含有部分 Na^+ 等离子,这就可能导致对生产系统内的胺浓度作出错误判断。因此,当现场条件有限时,可将胺液装至锥形瓶密封,放入冰箱 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 左右冷冻,观察是否有 Na_2SO_4 晶体析出。

目前,多数胺液解吸工艺在解吸塔排液与进解吸塔富液之间设置贫富液热交换器交换热量^[5-6],以有效回收解吸系统热量;而解吸塔顶的热态混合

蒸汽与再沸器侧出口冷凝水的换热,尽管能在一定程度上节约蒸汽,但气液换热效率不高,设备投资较大,通常不予考虑。

优化后烟气处理系统的主要工艺运行参数见表 3。

表 3 烟气处理改造后主要工艺参数

参数	数值
烟气排放量/ $(\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	约 120 000
SO_2 峰值浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	约 18 000
烟气温度/ $^\circ\text{C}$	46(夏)/39(秋)
贫液吸收温度/ $^\circ\text{C}$	42(夏)/37(秋)
富液解吸温度/ $^\circ\text{C}$	103
蒸汽耗量/ $(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	8 ~ 12
胺液循环量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	80 ~ 100
有效胺浓度/%	13 ~ 18
胺液消耗量/ $(\text{t} \cdot \text{m}^{-1})$	2 ~ 3
脱盐量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	30

3.4 脱硝工艺优化

烟气脱硝选择臭氧氧化 + 液碱吸收工艺,根据入口烟气中氮氧化物的含量以及出口烟气排放情况,调整臭氧发生器的功率,即臭氧的流量,以稳定、经济地实现烟气达标排放。臭氧控制系统包含自动与手动控制,但因尾气排放监测的延时性反馈,发生器功率难以及时调整,存在尾气中氮氧化物浓度超标的风险。经长期调试及运行中摸索,最终确定在烟气处理负荷高峰时期与正常时期,臭氧发生器功率分别为 400 kW、200 kW,在此条件下,脱硝系统可高效处理氮氧化物。

4 优化改造后效果

优化改造后,烟气处理系统部分运行数据如图 4 所示。

通过运行数据可以看出,烟气脱硝效率较高,例如脱硝前端烟气氮氧化物含量为 175.80 mg/m^3 时,经过脱硝、吸收后降为 33.55 mg/m^3 ,脱硝效率高于 80%。同时,脱硝后的碱液吸收对 SO_2 也有良好的吸收效果,有利于保证烟气稳定达标排放。

5 结束语

某铅冶炼烟气采用有机胺脱硫、臭氧脱硝的处理工艺,达到了预期效果,满足铅锌行业大气污染物特别排放限值的要求。适宜的操作温度与胺液浓度

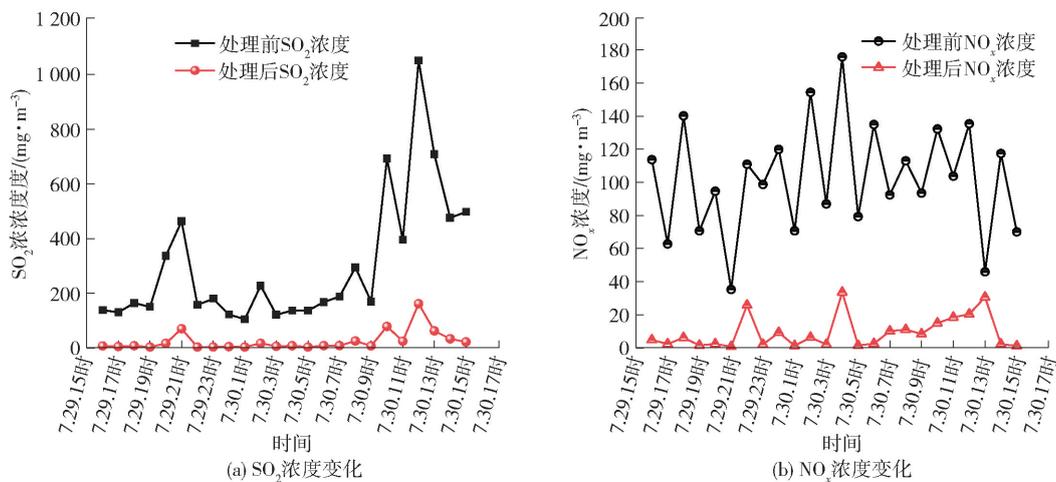


图4 24小时烟气脱硫脱硝工艺数据

有利于提高有机胺脱硫的运行效率,而烟气净化、降温效果不佳则会降低胺液吸收效率,增加胺液消耗。控制运行过程中合理的胺液消耗,有利于提升系统的整体性能。同时,液碱喷淋 pH 值也应监控到位,避免因中和过多酸性气体导致循环液 pH 值过低,处理效果不佳。

[参考文献]

[1] 刘永龙,郑小娜. 冶炼烟气制酸石灰石膏法脱硫系统运行实践与改造[J]. 有色设备,2019,33(5):45-48.

- [2] 褚继军. 铜冶炼环集烟气和制酸尾气脱硫工艺优化改造与实践[J]. 绿色矿冶,2023,39(3):54-58.
- [3] 孙志豪,郭子东,陈俊,等. 哌嗪类有机胺脱除二氧化硫性能及机理探讨[J]. 化工进展,2019(S1):46-51.
- [4] 樊轩,李小峰,颜欢,等. 采用可再生胺法脱除烟气中 SO₂[J]. 环境工程学报,2016,10(11):6608-6612.
- [5] 梁锋. 有机胺法脱除二氧化硫工艺技术进展[J]. 硫酸工业,2019(10):14-19.
- [6] 李鹏,文乐,李焕湘. 有机胺脱硫系统热能回收技术探讨[J]. 硫酸工业,2020(5):50-53.

Optimization and Transformation of Organic Amine Desulfurization Flue Gas Treatment Process in Lead Smelter

YAN You

(Hunan Shuikoushan Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Hengyang 421001, China)

Abstract: The flue gas treatment system of a lead smelter has certain instability, and the emission of SO₂ and NO_x can't meet the environmental protection requirements. This paper introduced the basic situation of organic amine desulfurization technology in the original flue gas treatment process, discussed the problems existing in the current process, and put forward improvement measures, including adjusting the direction of desulfurization flue gas and amine liquid, increasing ozone denitrification system, and ensuring that environmental protection facilities are compatible with production capacity. The flue gas treatment process after the transformation was optimized from the aspects of amine liquid selection, flue gas purification, amine liquid desalination, flue gas temperature and so on. After the transformation and optimization of the flue gas treatment system, the emissions of SO₂ and NO_x are up to standard.

Key words: flue gas desulfurization; organic amine desulfurization; ozone denitrification; type of amine solution; amine solution desalination; optimized transformation