

国内某铜冶炼厂环集烟气脱硫改造工艺比较

刘昱浏

(中国瑞林工程技术股份有限公司, 江西 南昌 330031)

[摘要] 针对国内某铜冶炼厂的实际生产情况,分析比较了石灰石-石膏法、双氧水法、再生胺吸收解吸法三种脱硫工艺的原理、优缺点及生产运营成本。结果表明,双氧水法脱硫流程短投资低,具有可回收 SO_2 、水耗低、占地少、无废水和废渣排放等优点,运行成本略高于石灰石-石膏法,低于再生胺吸收解吸法。经综合比较,对该厂环集烟气脱硫的改造推荐采用双氧水法脱硫工艺。同时,提出了双氧水法环集脱硫改造的方案。

[关键词] 脱硫;双氧水法;石灰石-石膏法;再生胺吸收解吸法;改造

[中图分类号] X758 [文献标志码] B [文章编号] 1008-5122(2022)04-0041-03

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.04.009

0 前言

国内某大型铜冶炼厂的环集烟气脱硫采用钠碱法脱硫工艺,脱硫剂为氢氧化钠溶液,脱硫后产生的含亚硫酸钠、硫酸钠的废水送至厂区内废水处理站。由于该厂执行含重金属废水零排放的政策,含重金属废水经处理后全部回用,反复回用导致钠盐累积,钠盐累积到一定程度在回用水管网及各用水点结晶析出,造成管道堵塞和用水设备积垢等,影响生产,并存在安全隐患。为了解决钠盐对整个回用水系统的影响,提出了“钠盐减量和脱除”的技改规划。由于废水钠盐富集的主要原因是环集烟气脱硫采用钠碱法,为从源头上减少钠盐的产生,拟进行环集烟气脱硫工艺升级改造。

1 脱硫方案比较

目前,国内外烟气脱硫技术多达200多种,应用比较普遍的是石灰石-石膏法、钠碱法、再生胺吸收解吸法、双氧水法等。本文根据该厂现状,充分考虑烟气脱硫技术的成熟度、脱硫剂采购的难易程度、现场改造的受限空间等因素,将石灰石-石膏法、双氧水法、再生胺吸收解吸法三种脱硫方法作为备选,并

对三种脱硫方法进行比较,最终选出适合该厂的脱硫工艺。

1.1 石灰石-石膏法

石灰石-石膏法采用石灰石作为脱硫剂,石灰石廉价易采购。需将石灰石破碎磨成细粉与水混合制成吸收浆液,也可直接采购已研磨好的成品石灰石粉。在吸收塔内,烟气与石灰石浆液接触混合,其中的 SO_2 与浆液中的碳酸钙及鼓入的空气发生化学反应,生成石膏,从而达到脱硫目的。石膏浆液经旋流器和离心机浓缩、脱水后,清液回到脱硫塔内,滤渣外运。

石灰石-石膏法的主要优点是:工艺技术成熟,应用最为广泛;脱硫率较高,一般可达到90%左右^[1];吸收剂消耗较少,Ca/S比接近1.0。主要缺点是:操作过程较复杂,占地面积较大,设备建设投资高^[2-3];容易产生二次渣污染和水污染;脱硫产生大量的石膏,石膏含水量难以控制,利用价值较低;设备及管道易堵塞,现场环境差;脱硫塔除雾器需要的冲洗水量大。

此外,该厂环集烟气脱硫若采用石灰石-石膏法工艺,还存在以下几个不利因素:

1)该厂环集烟气脱硫循环液成分的实测值见表1。由表1可知环集烟气含有一定量的Cu、Pb、Zn、As等重金属,脱硫后的石膏也不可避免含有这些重金属,因此需要经过浸出试验鉴定其是否为危废。如为危废,将需要大量的处置费用。若脱硫废水和石膏废渣处置不当,会产生环境安全隐患,甚至造成二次污染。

[收稿日期] 2022-02-11

[作者简介] 刘昱浏(1991—),男,国家注册化工工程师,硕士,主要从事制酸、脱硫、污酸处理等设计工作。

[引用格式] 刘昱浏.国内某铜冶炼厂环集烟气脱硫改造工艺比较[J].有色冶金节能,2022,38(4):41-43.

表 1 环集烟气脱硫循环液分析化验结果

环集烟气脱 硫循环液	Cu/ mg·L ⁻¹	Pb/ mg·L ⁻¹	Zn/ mg·L ⁻¹	As/ mg·L ⁻¹
1	60.66	8.65	5.27	110.10
2	57.50	7.50	5.26	137.10
3	51.20	5.54	4.61	133.60
4	52.88	4.95	4.29	118.30
5	57.24	2.38	3.16	81.76

2) 该厂地处长江沿线, 环保烟气的排放执行《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010) 修改单中的大气污染物特别排放限值, SO₂ 和颗粒物的排放要求较高。由于石灰石-石膏法脱硫后的烟气可能夹带少量石膏等颗粒物, 需要利用现有的钠碱法脱硫装置对其进行洗涤, 这将会增加运行费用。

3) 对于已建有硫酸装置的企业, 采用石灰石-石膏脱硫法无法提高硫资源的回收, 而是将 SO₂ 变成固废, 造成硫资源浪费。

1.2 双氧水法

该工艺采用一定浓度(国内通常为 27.5%) 的双氧水作为脱硫剂。烟气从脱硫塔下部进入, 与自上而下流入的双氧水循环液逆流接触, 发生吸收脱硫反应并生成硫酸, 从而达到去除烟气中 SO₂ 的目的。脱硫后的烟气经过现有脱硫电除雾器进一步脱除硫酸雾和颗粒物, 达标后经烟囱排放。脱硫产生的稀酸大部分循环喷淋, 小部分送至稀硫酸储槽, 再由输送泵泵送至干吸工段, 用作补充水。该工艺主要设备为脱硫塔和脱硫塔循环泵, 辅助设备有双氧水储槽、双氧水添加泵、稀酸储槽。双氧水储槽需设置应急喷淋系统, 并在相应

的设备上设置安全阀。

双氧水法工艺的优点是: 流程短, 投资低; 脱硫效率高, 可达 95% 以上^[4], 脱硫剂易采购; 生产过程中产生的稀硫酸可作为干吸工段的补水送至制酸系统回收硫资源, 脱硫过程中无其他副产品产生, 也无废水废渣产生。其缺点是: 双氧水价格偏高, 成本与钠碱法相当; 需要设置预洗涤系统, 以避免烟气中的 Cu、Pb、As 等杂质进入副产物稀硫酸中; 双氧水的火灾危险性属于乙类, 对储存和运输的安全性要求较高。

1.3 再生胺吸收解吸法

再生胺吸收解吸法脱硫工艺采用的吸收剂是有机胺, 有机胺成分以有机阳离子、无机阴离子为主, 添加少量由活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液。有机胺具有无毒、无害、无腐蚀性、在常温下无挥发性等优点。低温时在脱硫塔内, 有机胺对 SO₂ 气体具有良好的吸收能力; 在解吸塔内通过蒸汽加热解吸出高浓度的 SO₂ 气体, 同时有机胺再生, 每年只需少量补充。

再生胺吸收解吸工艺的优点是: 脱硫效率高, 脱硫剂可循环使用, 产生的高浓度 SO₂ 气体可送制酸系统处理, 脱硫过程无其他副产品, 有少量废水产生。其缺点是: 流程长, 需设置烟气预洗涤系统, 装置投资大; 需消耗大量蒸汽, 能耗较高; 有机胺的价格较高, 因此运行费用高; 净化排出的废水含有少量胺液, 而胺液为有机物, 会导致废水 COD 值偏高, 处理难度大^[5]。

综上所述, 三种脱硫工艺的比较详见表 2。

表 2 三种脱硫工艺比较

脱硫方法	石灰石-石膏法	双氧水法	再生胺吸收解吸法
工程费/万元	约 3 000	约 1 500	约 4 500
脱硫剂物性	粉状	火灾危险性乙类	无毒无害无腐蚀
脱硫效率	较高	高	高
可利用设施	环集尾气电除雾器	脱硫系统、碱液槽、环集尾气电除雾器	环集尾气电除雾器
新增预洗涤装置	无	有	有
是否回收 SO ₂	否	是	是
占地面积/m ²	约 2 200	约 400	约 1 500
增加劳动定员/(人/班)	2	1	1
投资	较高	低	高
运行成本	低	较高	高
三废排放情况	废水、废渣	预洗涤废水	预洗涤和胺液净化废水
副产物	废渣	15% ~ 25% 稀硫酸	99% SO ₂ (干基)

1.4 生产运营成本比较

1) 石灰石-石膏法: 新增直接材料费约 138 万元/a,

动力费约 585 万元/a; 其流程较复杂, 需增加 8 名劳动定员, 人工成本约 80 万元/a; 设备折旧费、修理费等其

他费用约 252 万元/a。总成本约 1 055 万元/a。

2) 双氧水法: 新增直接材料费约 828 万元/a, 动力费约 725 万元/a; 需增加 4 名劳动定员, 人工成本约 40 万元/a; 设备折旧费、修理费等其他费用约 125 万元/a。双氧水法产出的洁净稀硫酸可送至硫酸厂回用, 节省成本约 65 万元/a, 其总成本约 1 653 万元/a。

3) 再生胺吸收解吸法: 新增直接材料费约 80 万元/a, 动力费约 1 700 万元/a; 需增加 4 名劳动定员, 人工成本约 40 万元/a; 设备折旧费、修理费等其他费用约 365 万元/a。再生胺吸收解吸法产出的洁净 SO₂ 气体可送至硫酸厂回用, 节省成本约 65 万元/a, 其总成本约 2 120 万元/a。

综上所述可以看出, 双氧水法脱硫效率高, 且投资费用低, 运行成本略高于石灰石-石膏法, 但低于再生胺吸收解吸法, 具有回收硫、占地少、无废水和废渣排放等优点。因此, 经综合比较, 对该厂环集烟气脱硫的改造推荐采用双氧水法脱硫工艺。

2 改造方案

根据设备核算结果, 该厂现有钠碱法环集脱硫装置的脱硫塔和循环泵等设备可不作改造, 仅将脱硫剂更换为浓度 27.5% 的双氧水溶液, 增设双氧水储槽和双氧水添加泵。将现有碱液槽改为成品稀硫酸储槽使用, 将碱液泵更换为扬程更高的稀酸泵, 将成品稀酸送至制酸系统干吸工段作为补水使用。现有尾气电除雾器不作改造, 继续使用。

对双氧水储槽采取的主要安全措施如下: 设置遮阳棚, 防止双氧水因温度过高而引发安全事故; 设置围堰, 围堰有效容积大于双氧水储罐容积的 110%, 防止双氧水泄漏流至其他区域; 双氧水储槽顶部设置自动喷水降温装置; 双氧水储槽设置远程和现场的液位计、温度计, 顶部设置排气口和安全阀。

3 结束语

石灰石-石膏法、钠碱法、再生胺吸收解吸法、双氧水法等众多脱硫工艺各有利弊, 在选择脱硫工艺时, 尤其是对现有厂区进行改造时, 不能片面地根据某种脱硫工艺的某一项优势来决定, 而应根据厂区地理位置、现有设施情况、设备投资和运行成本等方面进行综合考虑。

[参考文献]

- [1] 耿波. 烟气脱硫技术研究综述[J]. 海峡科技与产业, 2019(2): 73-74.
- [2] 张森田. 石油炼化企业烟气脱硫技术研究综述[J]. 山东化工, 2018, 47(18): 43-44.
- [3] 田宇, 王文俊, 赵海燕. 烟气脱硫技术综述[J]. 山西建筑, 2010, 36(33): 354-355.
- [4] 廖小平. 双氧水脱硫技术在铜冶炼尾气治理中的应用[J]. 化工管理, 2020(19): 50-51.
- [5] 北京国电龙源环保工程有限公司. 一种降低有机胺脱硫工艺废水中 COD 浓度的方法和处理系统: 103848494B[P]. 2015.

A Process Trade-Off for the Retrofit of the Fugitive Off-gas Desulfurization System in a Copper Smelter in China

LIU Yu-liu

Abstract: The principle, advantages and disadvantages and operation cost of three desulfurization processes, limestone-gypsum method, hydrogen peroxide method and regenerated amine absorption-desorption method, were analyzed and compared according to the actual production of a copper smelter in China. The comparison results show that the hydrogen peroxide desulfurization process has several advantages: short process, low investment, recyclable SO₂, low water consumption, less land occupation, no wastewater nor waste residue discharge, and the balanced operating cost—slightly is higher than that of the limestone-gypsum method and is lower than that of the regenerated amine absorption-desorption method. After comprehensive comparison, the hydrogen peroxide method was recommended for the retrofit of the fugitive off-gas desulfurization system in this plant. And a scheme of the retrofit following the hydrogen peroxide method was put forward.

Key words: off-gas desulfurization; hydrogen peroxide solution method; regenerated amine absorption-desorption method; limestone-gypsum method