

电解锰渣煅烧含氨烟气制酸系统的设计

刘一鸣,董四禄,肖万平

(中国恩菲工程技术有限公司,北京 100038)

[摘要] 煅烧电解锰渣是实现电解锰渣无害化和资源化的一种处理方式,煅烧后产生的烟气中除了二氧化硫,往往含有大量的氨。氨在烟气制酸净化工段经高效洗涤,溶解在水中,并且与三氧化硫、二氧化硫结合生成硫酸铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵的混合溶液,在输送和压滤过程中会释放出来刺鼻的气味,严重污染操作环境。本文基于传统制酸工艺,配合氨回收系统,对该类烟气制酸系统的设计进行了介绍和探讨。

[关键词] 电解锰渣;煅烧;烟气制酸;氨水回收

[中图分类号] X781.1

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)01-0039-04

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.01.009

0 前言

电解锰渣是电解金属锰过程中产生的副产物,其中含有大量的铵、硫酸盐以及铅、锌、镍、镉、铬等各种重金属离子,长期堆存不仅需要巨大的场地,而且会对土壤、河流和地下水造成严重的环境污染。

采用煅烧法处理电解锰渣是实现电解锰渣无害化和资源化的一种处理方式,经烧前合理配料,煅烧后的固体产物可以作为水泥孰料回收利用。然而,由于铵盐和硫酸盐的存在,煅烧产生的烟气中除了

二氧化硫,往往含有大量的氨。氨在烟气制酸净化工段经高效洗涤,溶解在水中,并且与三氧化硫、二氧化硫结合生成硫酸铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵的混合溶液,在输送和压滤过程中会释放出来刺鼻的气味,严重污染操作环境。

1 煅烧烟气的成分及参数

电解锰渣煅烧产生的烟气经余热锅炉、旋风收尘、电收尘后,由高温风机送入制酸系统的净化工段,其主要成分表如表1所示。

表1 烟气体量及烟气成分表

	CO ₂	SO ₂	O ₂	N ₂	NH ₃	合计
烟气体量/(Nm ³ /h)	23 123	12 272	4 100	94 317	1 488	135 300
含量/%	17.09	9.07	3.03	69.71	1.10	100.00

SO₂波动范围7.0%~9.07%,烟气温度:250~300℃,压力:~0 Pa,含尘:~50 mg/Nm³。

2 制酸系统的设计

根据烟气成分和特点,拟采用如下流程进行制酸系统的设计:高温烟气→净化工段→转化工段→干吸工段→尾气脱硫,净化工段氨溶解在水中,并且与三氧化硫、二氧化硫结合生成硫酸铵、亚硫酸铵、

亚硫酸氢铵的混合溶液,经硫酸酸化后产生的SO₂气体送至制酸系统生产硫酸,相对稳定的硫酸氨溶液采用石灰沉淀+汽提脱氨技术生产浓度约为18%的氨水,氨水作为电解锰生产的原料回用。

2.1 烟气制酸系统

制酸系统由净化工段、转化工段、干吸工段、尾气脱硫组成。净化采用稀酸洗涤,绝热蒸发工艺、转化和干吸采用双转双吸工艺,考虑到充分利用企业现有资源和工艺的合理性,尾气脱硫的脱硫剂采用双氧水,产生的稀硫酸作为工艺补充水返回制酸系统。另外,由于烟气中氨的存在,外排污酸中含有大

[收稿日期] 2020-09-15

[作者简介] 刘一鸣(1981-),男,河北唐山人,高级工程师,硕士,主要从事冶炼烟气制酸、工业废气、废水等环保相关工作。

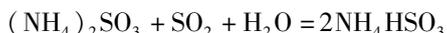
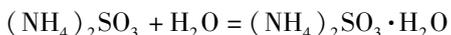
量的硫酸铵、亚硫酸铵以及亚硫酸氢铵等铵盐,酸性废水处理采用汽提脱氨技术^[1],回收浓氨水送至生产车间作为生产原料。

2.1.1 烟气净化

烟气净化采用湿式洗涤,绝热蒸发工艺,在高效洗涤器内,烟气与循环液逆流接触,冷却至绝热饱和状态。同时,烟气中的烟尘和氯、氟、氨气等杂质进入循环液。烟气经净化后从高效洗涤器进入气体冷却塔。

在气体冷却塔中,烟气与循环液在填料层内充分接触,烟气被进一步冷却,部分水汽冷凝为液体,脱离烟气。烟气温度降至40℃左右,然后进入两级电除雾器去除酸雾以及小颗粒尘,净化后的烟气进入干吸工段的干燥塔。

由于进入净化工段的烟气中同时存在氨、二氧化硫、氧气等,因此,在洗涤器内,可能发生下述反应^[2]:



当烟气中有氧气存在时^[3-5]:



$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ 在水中可能发生下述反应:



为了避免输送过程中亚硫酸铵和亚硫酸氢铵导致氨气反向析出造成环境污染,在混合溶液中通入硫酸进行酸解,将亚硫酸氢铵和亚硫酸铵转化为硫酸铵,释放出的二氧化硫气体返回净化系统,液相送至压滤机经压滤后含硫酸铵的溶液由泵送至酸性废水处理站进一步处理并回收浓度约为18%的氨水。

2.1.2 干吸工段

干吸工段采用一级干燥、两级吸收、泵后冷却串酸流程。

出净化工段电除雾器的烟气首先进入干燥塔,与浓度为93%的硫酸在填料层内充分接触,烟气中的水分被循环酸吸收,填料采用瓷环填料,上部设有喷淋酸装置,随后烟气经金属丝网捕沫器后从干燥塔顶部送至二氧化硫风机。

来自转化工段一次转化后的 SO_3 烟气进入一吸塔,烟气与98.5%硫酸在填料层内充分接触,烟气中的 SO_3 被循环酸吸收,一吸塔上部设有瓷环填料、喷淋酸装置和烛式纤维除雾器,出一吸塔填料层的烟气经纤维捕沫器后从塔顶部出来返回转化工段进行二次转化。来自转化工段经二次转化后的 SO_3 烟气进入二吸塔,烟气与98.5%硫酸在填料层内充分接触,烟气中的 SO_3 被循环酸吸收,二吸塔上部设有瓷环填料、喷淋酸装置和烛式纤维除雾器,出二吸塔填料层的烟气经纤维捕沫器后从塔顶部出来进入尾气脱硫工段。

干燥塔、一吸塔、二吸塔的循环酸按照塔—循环槽—循环泵—浓酸冷却器—塔进行循环,干吸循环酸泵槽之间通过液位、酸浓等参数实现自动串酸。产品98%酸由二吸酸冷却器后引出,经成品酸冷却器冷却后,送至地下槽。

干燥吸收系统的串酸方式为:通过干燥酸循环槽液位的控制,93%酸由干燥酸循环泵出酸管串至吸收酸循环槽;干燥酸循环槽的93%酸浓由一吸酸循环泵出酸管串出98%酸至干燥酸循环槽来控制;产酸通过吸收酸循环槽液位的控制,自二吸酸冷却器酸出口引出,再经成品酸冷却器冷却后,送往现有成品酸库储存。制酸系统也可产93%酸,此时在地下槽中加水,成品酸自地下槽泵出口引出,经成品酸冷却器冷却后,送往现有成品酸库储存。

2.1.3 转化工段

转化工段采用四段“3+1”两次转化,Ⅲ、Ⅰ~Ⅳ、Ⅱ换热流程。从二氧化硫风机来的烟气,依次经过Ⅲa、Ⅲb、Ⅰ换热器分别与转化器第三触媒床层出来的高温烟气和转化器第一触媒床层出来的高温烟气换热,随后二氧化硫烟气(约420℃)进入转化器第一触媒床层进行转化,烟气中的大部分 SO_2 转化成 SO_3 ,该反应为放热反应,使烟气温度升高。出第一触媒床层的高温烟气经Ⅰ换热器冷却后,进入转化器第二触媒床层。在第二触媒床层,烟气中的 SO_2 进一步转化成 SO_3 ,烟气温度升高。出第二触媒床层的高温烟气经Ⅱ换热器冷却后,进入转化器第三触媒床层。在第三触媒床层,烟气中的 SO_2 进一步转化成 SO_3 ,烟气温度升高。出第三触媒床层的高温烟气经Ⅲa、Ⅲb换热器冷却后,进入一吸塔。

来自中间吸收塔的烟气(约80℃)依次经Ⅳ换

热器、Ⅱ换热器,被从第四触媒床层和第三触媒床层出来的高温烟气加热至约 420 ℃ 后进入转化器第四触媒床层。在第四触媒床层,烟气中的 SO_2 几乎完全转化成 SO_3 , 该反应为放热反应,使烟气温度升高。出第四触媒床层的高温烟气经Ⅳ换热器冷却后,进入二吸塔。转化器各触媒床层的入口温度可通过副线调节。

转化工段开工采用电加热炉升温,转化器一、四层烟气入口分别设置了电加热炉。

2.1.4 尾气脱硫

制酸尾气脱硫采用双氧水法脱硫工艺,主要包括脱硫塔、双氧水储存、稀酸储存及输送几部分。制酸尾气首先由电除雾器增湿,随后进入脱硫塔,在脱硫塔内尾气与循环液逆流接触,主要发生如下反应:



循环液存储在脱硫塔下部,储槽泵向脱硫塔系统连续补充双氧水溶液;脱硫后烟气经折流板捕沫器去除雾滴后出脱硫塔,经尾气烟囱达标排放。

系统产生 15% ~ 20% 的稀硫酸存储在稀酸储槽,随后经泵连续外排输送至制酸系统干吸工段的循环槽,作为制酸系统补充水。

2.1.5 酸性废水处理

来自净化工序的硫酸铵废水水量约为 14.7 t/h,硫酸铵浓度约为 30%,首先进入反应器,与来自石灰乳制备系统的石灰乳反应,废水中的硫酸根离子与钙离子结合,生成硫酸钙沉淀,同时释放出游离氨,送氨气吸收塔,制取浓氨水。

反应充分的浆料送多级浆料脱氨塔进行预脱氨,以来自汽提脱氨塔的含氨蒸汽为汽提气,与含氨浆料逐级逆流汽提,脱除液相中的绝大部分氨。出塔含氨蒸汽经精馏塔、塔顶冷凝器,产生氨气送氨气吸收塔,制取浓度约为 18% 的浓氨水。

含有微量残余氨的浆液进入石膏脱水机,脱除浆料中的固相沉淀物。滤液进入加药池,加入适量碳酸钠溶液,将溶液中微量钙离子反应生成碳酸钙沉淀。经沉淀池浓缩后,浓相送石膏脱水机,清液溢流至清液池。石膏脱水机得到的二水合硫酸钙经脱氨水洗涤后,交由业主统一处理。

清液经原料预热器加热后进入汽提脱氨塔,以导热油为热源,通过塔釜再沸器产生汽提蒸汽,将废水中氨氮脱除至 15 mg/L 以下。高温脱氨水经原料预热器冷却后,部分外排至废水深度处理工序,部分

用于石膏的洗涤。

汽提脱氨塔塔顶含氨蒸汽送多级浆料脱氨塔,作为汽提气使用。

来自塔顶冷凝器的浓氨气及来自反应器、反应循环罐的含氨气体,一起进入氨气吸收塔,用工艺水喷淋吸收,产生浓氨水。由于进塔气相中含有少量蒸汽,氨气溶于水过程中放热,使得浓氨水的温度会升高。因此,氨气吸收塔配套有浓氨水冷却器,采用循环水冷却,以控制氨气吸收塔内的反应温度在 45 ℃ 以下。经过氨气吸收塔吸收后剩余的不凝气体自塔顶排放。

部分脱氨水进入废水深度处理系统后,首先需要进行预处理,去除废水中的固体杂质、胶体物质、有机物、微生物、调节废水的 pH 值、稳定反渗透的进水量等,为后续的反渗透处理创造条件,确保反渗透装置的稳定运行、合理的使用寿命。出预处理的废水进入反渗透装置,去除绝大部分无机盐、有机物、微生物、细菌等杂质,产出水的水质达到回用水标准,返回系统继续使用,浓盐水排出界区,送业主现有的废水处理站统一处理。

3 结论与建议

传统的冶炼烟气制酸少有氨和二氧化硫同时存在的情况。本文主要针对电解锰渣煅烧过程中产生的,同时含氨和二氧化硫的冶炼烟气制酸系统进行了工艺设计。烟气中的二氧化硫经净化、转化、吸收生产浓硫酸,作为电解锰的原料返回生产车间。氨在净化洗涤过程中生成了硫酸铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵等铵盐混合溶液,采用汽提脱氨技术回收浓氨水,作为电解锰的原料返回生产车间。尾气脱硫采用双氧水法达标排放,产生的稀硫酸返回吸收系统作为工艺补充水。整个系统的设计实现了资源的有效回收利用,完全符合循环经济的发展理念,直接为企业节约成本,带来可观的经济效益。

然而,由于烟气中氨的存在,在净化工段稀酸洗涤过程中,循环酸中会产生硫酸铵、亚硫酸铵以及亚硫酸氢铵等,容易造成结晶堵塞或磨蚀等现象,在实际运行中需特别注意。另外,由于氨和二氧化硫相互结合,消耗了二氧化硫,降低了进入转化工段的二氧化硫浓度,在对转化工段进行热量平衡计算时,需要充分考虑各换热设备的能力以及系统的适应性。

[参考文献]

- [1] 黄龙,孙文亮,徐建炎,等. 有色冶金氨氮废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金,2020(2):73-76.
- [2] Shale C C, Simpson D G, Lewis P S. Removal of sulfur and nitrogen oxides from stack gasses by ammonia P[J]. Chem Eng Prog Symp Ser,1971,67(115):52-57.
- [3] 刘天齐. 三废处理工程技术手册(废气卷)[M]. 北京: 化学工业出版社,1999.
- [4] St Clair H W. Vapor pressure and thermodynamic properties of ammonium sulphites[R]. U. S. Bur Mines Rept Invest, 1937, No. 3339, 19-29.
- [5] Bai H, Biswas P, Keener T C. SO₂ removal by NH₃ gas injection; effects of temperature and moisture content[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(5):1231-1236.

Design of Acid Production System by Calcining Ammonia Containing Flue gas from Electrolytic Manganese Slag

LIU Yi-ming, DONG Si-lu, XIAO Wan-ping

Abstract: Calcination of electrolytic manganese slag is a kind of treatment method to realize the harmless and resource utilization of electrolytic manganese slag. In addition to sulfur dioxide, the flue gas generated after calcination often contains a large amount of ammonia. Ammonia is efficiently washed in the purification section, dissolved in water, and combined with sulfur trioxide and sulfur dioxide to form a mixed solution of ammonium sulfate, ammonium sulfite and ammonia bisulfite. The pungent smell will be released in the process of transportation and pressure filtration, which will seriously pollute the operating environment. Based on the traditional acid making process and ammonia recovery system, this paper introduces and discusses the design of this kind of acid making system from flue gas.

Key words: electrolytic manganese residue; calcination; acid making with gas; ammonia recovery ▲

期刊投稿系统上线通知

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况,本刊已开通“腾云”期刊全流程采编系统,投稿网址为 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。

首次投稿的作者请先注册,注册登录后就可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

《有色设备》编辑部