

可再生型离子液体在脱硫工艺中的应用

卓俭进^{1,2}, 韩战旗^{1,2}, 张彦茹^{1,2}, 朱兴荣^{1,2}, 赵嵘峥^{1,2}, 许名湘^{1,2}

(1. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000;

2. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 三门峡 472000)

[摘 要] 以有机阳离子、无机阴离子为主, 添加少量活化剂、抗氧化剂组成的绿色可再生型离子液体水溶液, 作为脱硫吸收剂可实现烟气中的 SO_2 选择性吸附/解吸过程。本文介绍了制酸尾气和环集烟气可再生型离子液体脱硫系统的工艺原理、工艺流程、主要设备及运行情况, 并针对生产运行中存在的设备腐蚀、系统堵塞、硫酸钠结晶等问题, 经过多年的生产实践, 通过工艺和设备的不断优化和改进, 总结了采取阴离子型交换树脂为脱盐树脂、混装 1 m^3 弱碱性阴离子脱氯专用进口树脂、增设稀酸冷却器等设备, 增加换热面积等一系列措施。该工艺绿色环保、成熟可靠、运行平稳, 且副产物可回收利用, 排放尾气中 $\rho(\text{SO}_2) < 100\text{ mg/m}^3$, 实现尾气 SO_2 超低排放, 环保效益和经济效益显著。

[关键词] 制酸尾气; 环集烟气; 脱硫; 离子液体; 腐蚀; 堵塞; 结晶; 脱硫吸收剂

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0103-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.015

近年来, 随着国家环保形势日益严峻, 为加大大气污染治理力度, 我国实行了大气污染物的总量控制和排放浓度控制相结合的政策, 制定了更加严格的大气污染排放标准。铜冶炼烟气中的 SO_2 是大气污染的主要来源之一, 还可形成酸雨, 严重污染大气环境以及破坏生态平衡。目前, 烟气脱硫技术多数采用湿法脱硫工艺, 即采用碱性的吸收剂脱除烟气中 SO_2 , 主要方法有石灰石法、氨法、碱法、金属氧化法等^[1], 该工艺虽发展成熟、脱硫效率高, 并长期以来在脱硫领域得到广泛应用, 但均属于非再生工艺, 其脱硫产物如石灰石法副产石膏、氨法副产硫酸铵、碱法副产亚硫酸钠等副产品本身附加值低, 产品质量不高、销售困难, 难以实现资源回收利用, 而且大量堆积, 容易产生二次污染, 造成硫资源白白浪费, 不符合我国绿色可持续发展理念。

某 400 kt/a 铜冶炼整体搬迁升级改造项目中于 2015 年建成投产, 由中国恩菲工程技术有限公司设

计, 采用我国自主研发的具有世界先进水平的“富氧底吹造钼捕金”技术, 配有一套 1 600 kt/a 国内单系列超大型冶炼烟气制酸装置。制酸尾气和环集烟气中 SO_2 排放治理在国内率先采用可再生型离子液体烟气脱硫工艺, 与传统湿法脱硫工艺相比, 具有技术先进可靠、脱硫效率高、脱硫副产物可回收利用等优点^[2], 目前装置运行平稳, 满足烟气脱硫需求。

1 主要设备和试剂

用于制酸尾气和环集烟气离子液体脱硫的主要设备分别见表 1 和表 2。

可再生型离子液体水溶液是以有机阳离子、无机阴离子为主, 添加少量活化剂、抗氧化剂而成, 其组分包括以下成分(以质量百分比计): ①2% ~ 50% 的有机阳离子和 2% ~ 50% 的无机阴离子组成的物质作为脱除 SO_2 的主体组分; ②0.1% ~ 3% 的烷基醇胺, 作为脱除 SO_2 的活化剂; ③0.1% ~ 0.2% 的酚类、醌类物质作吸收剂的抗氧化剂; ④0.1% ~ 0.2% 的金属氧化物或无机盐作为吸收剂的缓蚀剂; ⑤5% ~ 95% 的水。

2 工艺原理

该离子液体脱硫工艺采用一种具有自主知识产

[收稿日期] 2022-02-12 [修订日期] 2022-04-01

[录用日期] 2022-04-02 [出版日期] 2022-12-28

[作者简介] 卓俭进(1988—), 男, 安徽宿州人, 大学本科, 冶金工程师, 主要从事冶炼烟气制酸生产技术研究及管理工作。

[引用格式] 卓俭进, 韩战旗, 张彦茹, 等. 可再生型离子液体在脱硫工艺中的应用[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6): 103-109.

表 1 制酸尾气离子液体脱硫设备

Table 1 Main equipment of acid making tail gas ionic liquid desulfurization

设备名称	规格型号	数量/台
脱硫塔	φ6 800 mm × 30 000 mm	1
贫富液换热器	M15-BFM; $F = 114\text{ m}^2$	1
贫液冷却器	M10-MFM; $F = 12\text{ m}^2$	1
富液泵	IJ100-65-250A; $Q = 93\text{ m}^3/\text{h}$; $H = 60\text{ m}$; $P = 37\text{ kW}$	2
贫液泵	IJ100-65-250A; $Q = 93\text{ m}^3/\text{h}$; $H = 60\text{ m}$; $P = 37\text{ kW}$	2
回收泵	100FUH-38-100\32-C3; $Q = 100\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 22\text{ kW}$; $H = 32\text{ m}$	2
回收槽	φ2 800 mm × 6 000 mm	1

表 2 环集烟气离子液体脱硫设备

Table 2 Main equipment of annular flue gas ionic liquid desulfurization

设备名称	规格型号	数量/台
洗涤塔	φ2 200 mm × 8 500 mm	1
脱硫塔	φ12 000 mm × 40 000 mm	1
再生塔	φ2 800 mm × 20 000 mm	1
增压风机	HC-1470F; $Q = 55\,000\text{ m}^3/\text{h}$; $N = 1\,450\text{ r/min}$; $P = 185\text{ kW}$	1
再沸器	Z14-0705; 设计压力 1.0 MPa; 设计温度 120 ℃; $F = 468\text{ m}^2$	1
再生气分离器	φ1 200 mm × 6 500 mm	1
贫富液换热器	AU20-1SMO254E; $F = 332\text{ m}^2$	2
贫液冷却器	T20-MFM; $F = 91\text{ m}^2$	1
再生气冷却器	AN40L1-1SMO254E; $F = 226\text{ m}^2$	2
稀酸冷却器	AP98-1SMO254E; $F = 140\text{ m}^2$	4
洗涤泵	400FUH-30-1450/30-C3B; $Q = 1\,450\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 250\text{ kW}$; $H = 30\text{ m}$	3
冷却泵	200FUH-25-600/30-C3B; $Q = 600\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 90\text{ kW}$; $H = 30\text{ m}$	2
富液泵	IJ200-150-400; $Q = 430\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 90\text{ kW}$; $H = 40\text{ m}$	2
贫液泵	IJ200-150-400; $Q = 430\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 90\text{ kW}$; $H = 40\text{ m}$	2
回收泵	150FUH-48-270\40-C3; $Q = 270\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 75\text{ kW}$; $H = 40\text{ m}$	2
回流泵	IJ65-50-160; $Q = 15\text{ m}^3/\text{h}$; $P = 5.5\text{ kW}$; $H = 35\text{ m}$	2
罗茨风机	ARC100DA; $Q = 480\text{ m}^3/\text{h}$; $N = 1\,750\text{ r/min}$; $P = 22\text{ kW}$	1
SO ₂ 干燥塔	φ600 mm × 5 000 mm	1

权的绿色可再生型离子液体作为脱硫吸收剂^[3],该吸收剂可在低温(40 ~ 45 ℃)下选择性吸收烟气中SO₂,高温(105 ~ 110 ℃)时将SO₂解吸出来,吸收剂可循环使用,其脱硫机理见式(1)^[4-5]。



反应式中,R 代表吸收剂离子液体。

该反应为可逆反应,低温时反应从左向右进行(吸收),高温时反应从右向左进行(解吸再生)。反应式中吸收和解吸再生之间的化学平衡关系是离子液体脱SO₂的技术核心,离子液体脱硫正是利用此原理,从而达到脱除和回收烟气中SO₂的目的。

由于离子液体的蒸气压较低,所以在操作过程

中,尤其是在再生过程中几乎不存在气相挥发损失,不会产生对大气造成二次污染的有害气体,在解吸过程中副产的高纯度SO₂气体,可用于生产硫酸、硫磺和液体SO₂等产品,从而实现清洁生产 and 资源化利用。

3 工艺流程

3.1 制酸尾气脱硫工序

烟气制酸系统主要用于处理冶炼过程中产生的高浓度SO₂工艺烟气^[6]。底吹熔炼炉和悬浮吹炼炉所产生的工艺烟气分别经各自余热锅炉回收余热、电除尘器除尘后汇合进入制酸系统,经净化、转化、干吸工序处理后产生的制酸装置尾气总量为

200 000 m³/h,温度为 70 ~ 80 ℃,硫酸雾含量小于 40 mg/m³,尘含量小于 20 mg/m³,ρ(SO₂)为(250 ~

1 000)mg/m³,符合离子液体脱硫系统入塔要求,可直接进入脱硫塔,其工艺流程见图 1。

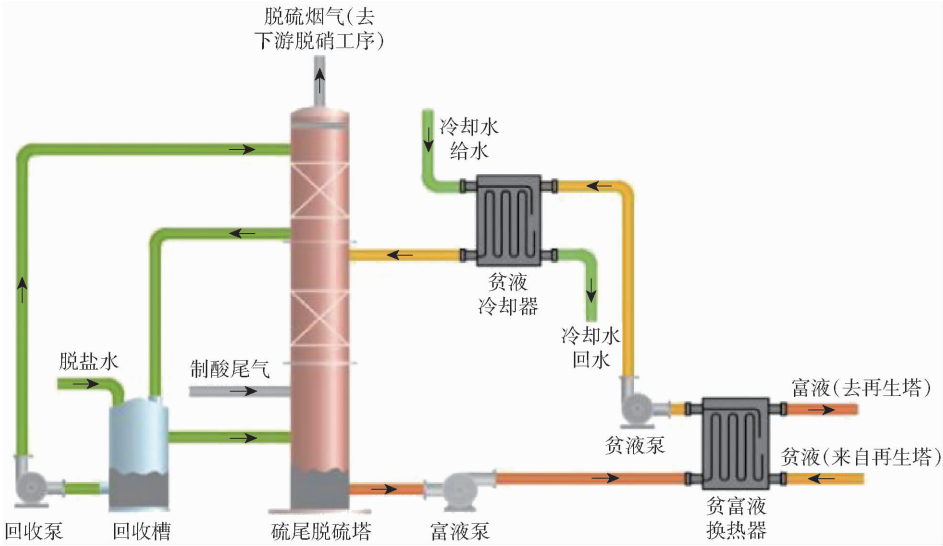


图 1 制酸尾气离子液体脱硫装置工艺流程

Fig. 1 Process flow of ionic liquid desulfurization unit of acid making tail gas

硫尾脱硫塔是制酸尾气离子液体脱硫的核心装置,为立式圆筒形结构,直径 6.8 m,高 30 m,筒体采用复合钢结构,即碳钢内衬 2 ~ 3 mm 厚 SMO254 不锈钢,内部装填 PP 聚丙烯孔板波纹规整填料,塔顶出口端设有捕沫网。整体设备分 2 部分:下部为吸收段,上部为回收段。制酸尾气先从脱硫塔底部进入吸收段,在填料层与贫液逆流接触,进行传质传热,烟气中 SO₂ 被吸收;脱硫后烟气进入回收段,用脱盐水作为回收剂,在填料层与烟气逆流接触、洗涤,回收烟气中夹带离子液体,最后上升烟气经捕沫网除去烟气中液沫和雾滴后,经塔顶出口送入下游环保设施进一步脱硝处理后达标排放。

来自再生塔贫液先后经贫富液换热器、贫液冷却器换热降温后,从脱硫塔上部进入塔,经液体分布器均匀淋洒在填料上,以保证气液充分接触,选择性吸收烟气中 SO₂,吸收 SO₂ 后的富液从脱硫塔底经富液泵加压后排出,先进入贫富液换热器,与来自再生塔的贫液换热升温后送往再生塔再生。

3.2 环集烟气脱硫工序

环集烟气脱硫工序主要用来处理熔炼车间底吹熔炼炉和悬浮吹炼炉在放铜、放渣等生产过程中产生的环境烟气以及熔炼炉放铜作业产生的铜钼粒化烟气,其工艺流程见图 2。

离子液体脱硫工艺主要由烟气洗涤系统、SO₂

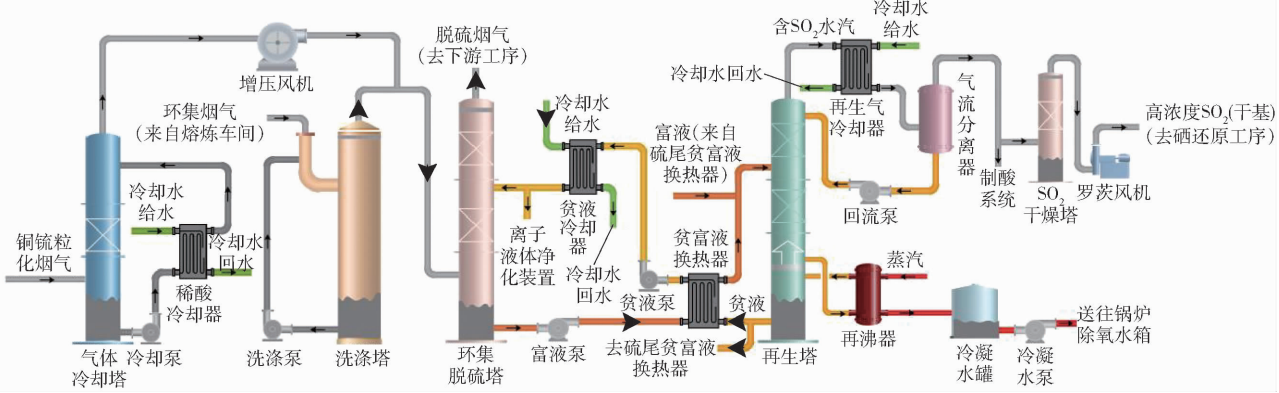


图 2 环集烟气离子液体脱硫装置工艺流程

Fig. 2 Process flow of annular flue gas ionic liquid desulfurization unit

吸收系统、离子液体再生系统、离子液体净化系统组成。

3.2.1 烟气洗涤系统

熔炼炉和吹炼炉的环境烟气总量为 500 000 m³/h, 温度为 60 ~ 120 ℃, $\rho(\text{SO}_2)$ 为 800 ~ 2 500 mg/m³, 尘含量小于 300 mg/m³; 铜铈粒化烟气量为 50 000 m³/h, 温度为 75 ~ 85 ℃, $\rho(\text{SO}_2)$ 为 2 000 mg/m³, 尘含量小于 500 mg/m³。与制酸尾气不同的是, 环集烟气和铜铈粒化烟气中尘含量大, 对离子液体的使用寿命影响较大, 同时, 烟尘会堵塞脱硫装置中的填料塔和换热设备, 从而影响脱硫系统持续稳定运行。为确保脱硫装置持续稳定高效运行, 环集烟气在进行离子液体脱硫之前, 需对烟气进行预处理, 因此, 增设了烟气洗涤装置(洗涤塔)和气体冷却塔, 洗涤液采用制酸循环冷却水系统的排污水, 对环集烟气进行洗涤降温, 确保进入脱硫装置的烟气尘含量降至 100 mg/m³ 以下, 既达到烟气洗涤除尘目的, 又实现废水资源回收利用。

3.2.2 SO₂吸收系统

环集脱硫塔为填料塔, 直径 12 m, 高 40 m, 采用 Q235 普通碳钢内衬 SM0254 不锈钢制造, 内部装填 PP 聚丙烯孔板波纹规整填料, 为使富液尽可能多吸收烟气中的 SO₂, 采用多级逆流接触, 出烟气预处理装置的环集烟气脱硫过程与制酸尾气基本相同, 烟气在脱硫塔内与贫液逆流接触, 烟气中 SO₂ 被选择性吸收, 脱硫后烟气送入下游环保设施进一步处理后达标排放。塔底富液由环集富液泵加压送入环集贫富液换热器进行换热, 温度由 30 ℃ 升至 90 ℃, 然后与硫尾富液混合后一起进入再生塔进行再生。

3.2.3 离子液体再生系统

用于富液再生的再生塔为立式筒体结构, 设备材质为碳钢内衬 SM0254 不锈钢, 再生塔内设 2 段 316L 不锈钢规整填料。富液由再生塔上部进入, 在塔内经过两段规整填料后, 通过汽提解吸出部分 SO₂, 富液在塔内自上而下, 负载 SO₂ 浓度不断降低; 然后进入再沸器, 经低压蒸汽间接加热至 105 ~ 110 ℃, 富液在再沸器中进一步加热, 解吸出 SO₂ 后转变为贫液; 贫液由再生塔底部排出, 依次经贫富液换热器、贫液冷却器换热降温至 40 ~ 45 ℃, 经泵送至脱硫塔, 重新吸收 SO₂。

解吸出来的含 SO₂ 饱和气体温度为 100 ~ 105 ℃, 经再生气冷却器后可降至 40 ℃ 以下, 再经

过气液分离器除去水分, 最后送往 SO₂ 干燥塔干燥后得到 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 99.9% 的高浓度 SO₂ 气体; 气液分离器分离出的含 SO₂ 的冷凝液通过回流泵返回再生塔, 继续解吸。环集烟气与制酸尾气脱硫系统共用一套再生装置。

3.2.4 离子液体净化系统

离子液体净化系统由活性炭吸附系统和脱盐系统构成。贫液由贫液冷却器出口引出, 先经吸附槽除去有机类物质, 然后经采用离子交换技术的脱盐槽去除贫液中以 SO₄²⁻ 为主的热稳定性盐, 还原离子液体活性, 达到离子液体净化的目的^[7]。

4 运行情况

制酸尾气和环集烟气离子液体脱硫装置于 2015 年 6 月建成投入使用, 经过 6 年多的生产实践, 通过工艺和设备的不断优化和改进, 系统运行平稳, 设备故障率低, 自动化程度高, 脱硫率可达 90% 以上, 脱硫后尾气 $\rho(\text{SO}_2)$ 小于 100 mg/m³, 满足国家超低排放标准; 脱除的 SO₂ 用于生产 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 99.9% 的高纯度 SO₂ 气体, 可作为还原剂用于精炼车间晒还原工序, 大幅减少企业外购液体 SO₂ 量, 每年可为企业节约生产成本 400 余万元。主要工艺及技术经济指标见表 3。

5 存在问题及解决措施

离子液体脱硫技术由于工艺、吸收剂的特殊性, 随着离子液体循环使用, 各类有害杂质不断富集, 在生产实践中出现一些问题, 使得脱硫系统操作难度加大, 影响脱硫装置稳定运行, 需进一步研究和完善。

5.1 设备腐蚀

制酸尾气和环集烟气成分复杂, 除含有大量 SO₂、NO_x、颗粒物外, 还含有少量 SO₃、HCl、HF 等酸性气体, 随着离子液体和烟气中强酸性组分接触, 脱硫溶液中 SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻ 等有害腐蚀性杂质不断富集, 影响离子液体的活性, 且不能分解, 亦被称为热稳定性盐, 需定期进行净化脱除, 避免积聚引起离子液体脱硫性能下降, 设备腐蚀加剧。

脱硫离子液体 pH 值在 4.0 ~ 5.0, 在整个脱硫过程中呈酸性, 对碳钢具有很强的腐蚀性, 对 304 不锈钢具有一定的腐蚀性, 对 316L 不锈钢基本不腐蚀, 离子液体工艺管路均选用 316L 材质。装置运行

表 3 制酸尾气和环集烟气离子液体脱硫装置
主要工艺及技术经济指标

Table 3 Main process and technical and economic
indexes of acid making tail gas and ring collector
flue gas ionic liquid desulfurization unit

指标	制酸尾气	环集烟气
处理烟气量/(m ³ ·h ⁻¹)	200 000	500 000
贫液流量/(m ³ ·h ⁻¹)	60 ~ 90	250 ~ 300
回收液流量/(m ³ ·h ⁻¹)	80 ~ 100	260 ~ 280
脱硫塔入口气温/℃	70 ~ 80	<45
贫液入塔温度/℃	40 ~ 45	40 ~ 45
进脱硫塔 ρ(SO ₂)/(mg·m ⁻³)	250 ~ 1 000	1 400 ~ 2 450
出脱硫塔 ρ(SO ₂)/(mg·m ⁻³)	<100	<100
脱硫效率/%	>90	>90
解吸温度/℃	105 ~ 110	
贫液 pH	4.0 ~ 5.0	
再沸器蒸汽压力/kPa	<300	
电耗/kWh	350	
脱盐水消耗/(t·h ⁻¹)	10	
活性炭消耗/(t·a ⁻¹)	4	
低压蒸汽消耗/(t·h ⁻¹)	35	
离子液体消耗/(t·a ⁻¹)	50	
脱盐树脂消耗/(t·a ⁻¹)	8	
高纯度 SO ₂ 气体产出量/(kg·h ⁻¹)	400 ~ 600	

前期较为稳定,未见明显腐蚀及渗漏迹象,但在脱硫装置运行第 5 年,再生塔及再沸器发生大面积腐蚀泄露,系统多次停车处理。经对腐蚀原因进行排查,系因脱硫溶液中 Cl⁻ 在酸性条件下富集引起,ρ(Cl⁻) 高达 800 mg/L 以上,而 316L 不锈钢虽对酸性溶液抗腐蚀性较好,但对氯离子较为敏感,当溶液 pH 值降低时,316L 不锈钢对 Cl⁻ 的耐腐蚀性急剧下降,从而导致再生塔内衬及再沸器管束发生腐蚀,塔内不锈钢填料也遭到腐蚀破坏。Cl⁻ 主要由洗涤净化后环集烟气夹带部分洗涤液滴带入,洗涤补充水采用制酸循环水系统外排的浓盐水,ρ(Cl⁻) 为 (100 ~ 400)mg/L。

基于湿法脱硫烟气的特性,脱硫溶液中盐分多数为 SO₄²⁻,少数为 Cl⁻、F⁻ 等,因此,脱盐树脂采用阴离子型交换树脂,阴离子总交换容量为 70 kg/m³,主要针对溶液中的 SO₄²⁻ 进行脱除,占总交换容量的 90%,而对于其他杂质脱除较少,只占总交换容

量的 10%,脱盐性能较为单一。随着脱硫离子液体使用次数增加,溶液中腐蚀性元素 Cl⁻ 也逐渐富集,此外脱盐系统在使用过程中频繁出现树脂堵塞,致使脱盐装置跳停,无法正常使用,杂质脱除不及时,也导致 Cl⁻ 偏高,设备腐蚀性变严重。

通过以下措施对脱盐装置进行改进^[8]。

1)在现有脱盐系统基础上,对脱盐槽进行扩容改造,混装 1 m³ 弱碱性阴离子型脱氯专用进口树脂,氯离子脱除率达到 80% 以上,同时可协同脱除部分 SO₄²⁻ 和 F⁻,ρ(Cl⁻) 控制在 100 mg/L 以内。该措施有效解决脱硫装置腐蚀问题,保障设备稳定运行。

2)脱盐槽内水帽滤片间隙容易被粒度小的树脂堵塞,进出口料液流量偏低,是导致脱盐装置跳停的主要原因。通过对脱盐槽水帽进行改进,更换为过滤间隙低于树脂最小粒径的水帽,保证进料畅通。

5.2 系统堵塞

脱硫系统长时间运行后,贫富液换热器、再沸器、脱硫塔填料及液体分布器等设备均出现明显结垢现象,导致系统发生堵塞,影响装置稳定运行。经 X 射线荧光元素分析,结垢物中 ω(Cu) 在 40% ~ 45%,初步判断主要组分来源于铜铈粒化烟气带入的铜铈粉细粒。熔炼炉放铜操作为间歇式作业,每次放铜作业产生的铜铈粒化烟气含尘量高且波动较大,由于稀酸冷却器易堵塞,降温效果不理想,导致净化后烟气温度偏高,最高时达到 65 ℃,烟气中水汽含量大幅增加。

脱硫塔填料被烟尘黏附后逐步硬化成垢,烟气中烟尘进入离子液体后,脱硫溶液中以 SO₄²⁻ 为主的盐分与烟尘中一些金属及非金属离子结合,不断富集后,又引发换热器结垢,影响设备传热,也会造成蒸汽用量加大。采取的结垢处理措施如下所述。

1)现有 3 台稀酸冷却器在设计安装时均有冗余,每台均额外增加 35 块板片,提高换热面积。

2)当稀酸冷却器堵塞需要清理时,系统仅运行 2 台,烟气温度得不到有效控制,现场再采购增加 1 台稀酸冷却器,正常生产时运行 4 台,需要清理时,保证有 3 台运行,并定期轮换进行清洗。

3)在气体冷却塔循环槽上设置 1 台板框压滤机,压滤后液返回循环槽,目的是减少循环酸中固相含量,解决稀酸冷却器堵塞问题,同时提高烟气洗涤效果。

4)再沸器定期采用超高压水射流清洗^[9],每

1.5 年清洗 1 次,该技术与传统化学清洗、简单机械及人工清洗方法相比,具有快速、彻底,无二次污染,结垢清净率达 90% 以上。

5) 脱硫塔填料及液体分布器一级槽、二级槽定期检查清理,维持生产。

5.3 硫酸钠结晶

离子液体脱硫装置在冬季生产时容易出现大面积离子液体结晶,会造成工艺管道、阀门、贫富液换热器等设备堵塞,进而引发系统阻力上升、能耗加大、脱硫效率下降等常见问题^[10],使得脱硫装置操作难度加大,生产指标不稳定,环保运行风险较大。通过对离子液体结晶分析化验,其成分主要是以 Na_2SO_4 为主的钠盐结晶,其中 Na^+ 主要来源于脱盐树脂 NaOH 溶液再生水洗后残余碱液,部分由烟气本身带入。脱硫离子液体中以 SO_4^{2-} 为主的热稳定盐离子和 Na^+ 结合生成 Na_2SO_4 ,随着离子液体循环使用,溶液中 Na_2SO_4 逐渐富集,当含量达到溶解度上限或温度达到凝固点时,就会形成大量结晶物。

目前国内采用离子液体脱硫工艺的企业多数配有冷冻冰机脱钠装置,利用 Na_2SO_4 在离子液体中的溶解度与温度有关这一性质^[11],通过冻结结晶的方法去除钠盐。同时也可利用冬季低温气候生产条件,人工开路引出部分离子液体进行自然降温结晶,维持系统正常运行。但由于冻结结晶法现场操作复杂,需人工清理结晶,作业效率低,且离子液体损耗大,成本较高,钠盐结晶问题有待进一步解决。

徐元博^[12]介绍了某公司通过小试及现场中试,成功筛选出 WZG-1C 弱酸型离子交换树脂用于去除有机胺液中的钠离子,并针对该类树脂确定了胺液温度、pH 值等关键工艺指标,该方法效率高、损耗低,适用于去除有机胺液中的钠离子,值得研究和借鉴。

6 结论

1) 以有机阳离子、无机阴离子为主,添加少量活化剂、抗氧化剂组成绿色可再生型离子液体的水溶液,将其作为脱硫吸收剂,可在低温下选择性吸收烟气中的 SO_2 ,又可在高温时解吸 SO_2 。

2) 可再生型离子液体脱硫工艺是一种环境友好型绿色环保脱硫工艺,在制酸尾气和环集烟气 SO_2 清洁治理中成效显著,相比传统湿法脱硫工艺,

脱硫剂可循环再生使用,无二次污染,既满足环保尾气排放需求,又实现硫资源回收利用,环保效益和经济效益显著。

3) 离子液体脱硫工艺存在设备腐蚀、系统堵塞、硫酸钠结晶等问题,通过采取阴离子型交换树脂为脱盐树脂、混装 1 m^3 弱碱性阴离子脱氯专用进口树脂、增设稀酸冷却器等设备、增加换热面积等一系列措施可以有效解决。

该工艺绿色环保、成熟可靠、运行平稳,且副产物可回收利用,排放尾气中 $\rho(\text{SO}_2) < 100\text{ mg/m}^3$,实现尾气 SO_2 超低排放,环保效益和经济效益显著。

[参考文献]

- [1] 左莉娜,贺前峰,刘德华. 湿法烟气脱硫技术研究进展[J]. 环境工程,2013,31(S1):412-416.
ZUO Lina, HE Qianfeng, LIU Dehua. Research progress of wet flue gas desulfurization technology[J]. Environmental Engineering, 2013,31(S1): 412-416.
- [2] 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.
LIANG Feng. Technological progress of sulfur dioxide removal by organic amine method[J]. Sulfuric Acid Industry, 2019(10): 14-19.
- [3] 肖九高,汪志和,曹静,等. 从混合气中脱除和回收二氧化硫的吸收剂:CN101274204[P]. 2008-10-01.
XIAO Jiugao, WANG Zhihe, CAO Jing, et al. Absorbent for removing and recovering sulfur dioxide from mixed gas[P]. 2008-10-01.
- [4] 艾新桥,杨德鑫,杨晶丽,等. 离子液脱硫技术在冶炼烟气制酸中的应用[J]. 硫酸工业,2016(4):31-34.
AI Xinqiao, YANG Dexin, YANG Jingli, et al. Application of ionic liquid desulfurization technology in acid production from smelting flue gas[J]. Sulfuric Acid Industry, 2016(4): 31-34.
- [5] 胡玲,肖九高,汪志和,等. 离子液循环吸收法脱除和回收硫酸装置尾气中二氧化硫[J]. 硫酸工业,2013(1):24-25.
HU Ling, XIAO Jiugao, WANG Zhihe, et al. Removal and recovery of sulfur dioxide from tail gas of sulfuric acid unit by ionic liquid circulating absorption method[J]. Sulfuric Acid Industry, 2013(1): 24-25.
- [6] 卓俭进. 铜冶炼废气超低排放治理[J]. 黄金,2021,42(7):86-88.
ZHUO Jianjin. Ultra low emission control of copper smelting waste gas[J]. Gold, 2021,42(7): 86-88.
- [7] 杨德鑫,艾新桥,杨晶丽. 离子液循环吸收法在尾气脱硫中的应用[J]. 硫酸工业,2015(2):60-63.
YANG Dexin, AI Xinqiao, YANG Jingli. Application of ionic liquid circulating absorption method in tail gas desulfurization[J]. Sulfuric Acid Industry, 2015(2): 60-63.
- [8] 卓俭进,房孟钊. 离子交换净化技术在烟气脱硫系统中的应用

[J]. 硫酸工业, 2021(11): 37-39, 47.

ZHUO Jianjin, FANG Mengzhao. Application of ion exchange purification technology in flue gas desulfurization system[J]. Sulfuric Acid Industry, 2021(11): 37-39, 47.

[9] 李世兵. 高压水射流技术在石化设备清洗、除锈中的应用探讨[J]. 清洗世界, 2021, 37(3): 6-7.

LI Shibing. Application of high pressure water jet technology in cleaning and derusting of petrochemical equipment[J]. Cleaning the World, 2021, 37(3): 6-7.

[10] 卓俭进, 肖凯, 朱兴荣, 等. 离子液结晶对硫酸尾气脱硫系统运行的影响分析[J]. 硫酸工业, 2021(7): 43-45.

ZHUO Jianjin, XIAO Kai, ZHU Xingrong, et al. Analysis on the influence of ionic liquid crystallization on the operation of sulfuric acid tail gas desulfurization system[J]. Sulfuric Acid Industry, 2021(7): 43-45.

[11] 李延刚. 硫酸钠结晶条件的探讨[J]. 人造纤维, 1993(2): 28-30.

LI Yangang. Discussion on crystallization conditions of sodium sulfate[J]. Man Made Fiber, 1993(2): 28-30.

[12] 徐元博. 降低有机胺脱硫液中钠离子浓度的工艺研究及应用[J]. 硫酸工业, 2019(1): 54-56.

XU Yuanbo. Process research and application of reducing sodium ion concentration in organic amine desulfurization solution[J]. Sulfuric Acid Industry, 2019(1): 54-56.

Application of renewable ionic liquid in desulfurization process

ZHUO Jian-jin^{1,2}, HAN Zhan-qi^{1,2}, ZHANG Yan-ru^{1,2}, ZHU Xing-rong^{1,2},
ZHAO Rong-zheng^{1,2}, XU Ming-xiang^{1,2}

(1. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China;

2. Henan Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: The paper introduces the process principle, process flow, main equipment and operation of ionic liquid desulfurization system for acid making tail gas and flue gas. Green renewable ionic liquid aqueous solution, dominated by organic cation and inorganic anion with an addition of little activator and anti-oxidant can be used as a desulfurization adsorbent, which can realize selective adsorption and desorption of SO₂ in the flue gas. In view of the problems existing in the production and operation, such as equipment corrosion, system blockage, sodium sulfate crystallization, etc., the paper summarized a series of measures through continuous optimization and improvement of the process and equipment after years of production practice. The measures comprise anionic type exchange resin as the demineralized resin, imported resin with mixed 1m³ weak base anion specifically for dechlorination, addition of equipment such as diluted acid cooler and increase of heat exchange area, etc. The process is green, mature, reliable and stable, and the by-products can be recycled and discharged into the tail gas ρ(SO₂) < 100 mg/m³, realizing ultra-low emission of tail gas SO₂, with remarkable environmental and economic benefits.

Key words: acid-making tail gas; flue gas; desulfurization; ionic liquid; corrosion; blockage; crystallization; desulfurization adsorbent



(上接第 64 页)

method was 0.005 mg/L the relative standard deviation (RSD) was 0.77% and the addition standard recovery ranged from 96.17% to 104.09% within the scope of standard curve. In the actual electroplating sludge sample detection, it could be seen that the content of chloride ions in electroplating sludge ranged from 43 321 mg/kg to 62 113 mg/kg, and the RSD values of the detection results were less than 3%. This indicates that the linear relationship, sensitivity, precision and addition standard recovery of this method can meet the detection requirements and has certain value of popularization and application due to batch detection, simple and easy operation.

Key words: microwave digestion; ion chromatography; electroplating sludge; chloride ion content; decomposition time; batch detection