

离子液脱硫技术在冶炼烟气 制酸系统中的应用

广西金川有色金属公司化工分厂 杨德鑫 艾新桥
江苏蓝电环保股份有限公司 武斌

【摘要】 运用离子液循环吸收脱硫技术，金川公司广西分公司建成了硫酸尾气脱硫工程，在实践运行过程中，介绍了该工艺的运行情况以及在工艺操控方面积累的经验，结合实际运行数据，对该系统的运行成本及能耗、物耗做了统计并分析，对该技术工艺在工程应用过程中开展节能降耗工作，具有现实的参考价值。

【关键词】 离子液 脱硫 工艺控制 成本

前言



图 1 制酸尾气脱硫系统现场图

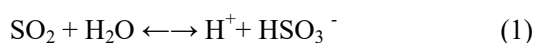
近些年，随着有色冶炼企业的不断增加，相关产能不断扩大，随之配套的冶炼烟气制酸厂不断涌现，在增加酸产能的同时，制酸尾气的达标排放也成为制酸企业必须面临的问题以及承担的责任，广西金川有色金属有限公司的铜冶炼采取的为“双闪”工艺，所产生的冶炼烟气浓度高，因此，其配套的制酸系统采取的为高浓度预转化+两转两吸技术^[1]，为了节能减排、发展循环经济，

制酸尾气处理技术采用了离子液循环吸收法烟气脱硫技术，项目由泰兴市电除尘设备厂总包，其中工程建成于2013年11月30日并正式投产至今（见图1），通过加强现场管理、优化工艺控制等手段，系统总体运行平稳良好，相关指标均达到或优于设计值，尾吸塔出口浓度控制低于 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

1 技术的工艺原理及流程简介

1.1 工艺原理及特点

本工艺采用的吸收剂是以有机阳离子、无机阴离子为主，添加少量活化剂、抗氧化剂组成的水溶液；该吸收剂对 SO_2 气体具有良好的吸收和解吸能力；其脱硫机理如下：



总反应式：



上式中R代表吸收剂，(3)式是可逆反应，低温下反应(3)从左向右进行，高温下反应(3)从右向左进行。循环吸收法正是利用此原理，在低温下吸收 SO_2 ，高温下将吸收剂中 SO_2 再生出来，从而达到脱除和回收烟气中 SO_2 的目的。

1.2 工艺流程说明

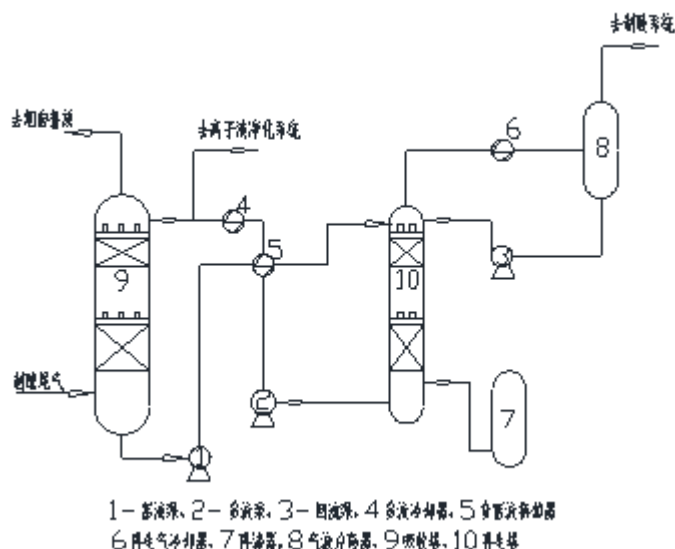


图2 离子液脱硫工艺流程示意图

从硫酸装置来的尾气，经入口阀门直接进入脱硫吸收塔下部与从吸收塔中部喷淋下来的脱硫贫液逆流接触，气体中的 SO_2 被吸收，未被吸收的气体进入吸收塔上部，经回收液回收气体夹带的离子液后，从塔顶引出，经出口阀门送项目公用烟囱放空。吸收 SO_2 后的溶液称为富液，从吸收塔底经富液泵加压后进入贫富液换热器，与解析后的热贫液换热后进入再生塔再生。富液

在再生塔里经过填料层后进入再沸器，继续加热解析成为贫液。从再生塔底出来的贫液经贫富液换热器初步降温后，经贫液泵加压，再经过贫液冷却器二次降温后，进入吸收塔上部，重新吸收 SO_2 ^[2]。从再生塔内解析出的 SO_2 随同蒸汽由再生塔塔顶引出，进入冷凝器，冷却至 40°C ，然后去气液分离器。分离出水分后的 SO_2 气体送去制酸。

2 工艺运行

2.1 烟气运行

开启制酸尾气入吸收塔的阀门，向脱硫装置送入烟气，当再生气分离器液位高于 50%时，启动一台回流泵，将液位设定为 50%投入“自动”状态，向再生塔顶补入冷凝液；控制好再生塔的操作压力，待稳定后，控制最终压力 $5\sim 20\text{ kPa}$ ，投入“自动”状态；当制酸系统具备生产条件时，向后工序送出 SO_2 气体，具体的工艺操控流程简图见图 3。



图 3 制酸尾气吸收工艺控制中控画面图

2.2 工艺影响因素及调控

2.2.1 离子液浓度对脱硫效率的影响

水的含量波动加大直接影响吸收剂的浓度及相关液位指标，在降低吸收效率的同时会增加系统控制的难度，富液 SO_2 浓度高说明吸收脱硫效率好，反之则吸收脱硫效率差。离子液浓度低于 15%，吸收脱硫效率低，达不到脱硫要求，离子液浓度高于 25%，虽能达到脱硫指标要求，但造成离子液的损耗加大，成本增大，系统正常生产时，离子液浓度控制在 20%—23% 相对比较合理，该系统水平衡破坏原因主要是吸收段烟道气带走（或留下水份）和出再生塔气体带走水份。采用 SO_2 分离器冷凝水回流进入再生塔或吸收塔的方式进行控制。当系统水含量增加，溶液浓度降低时，可通过提高贫液温度，或将再生气分离器冷凝液送入吸收塔方式减少水量。当系统水含量降低，溶液浓度上升时，可通过降低贫液温度，直接将回收系统的溶液补充到脱硫吸收系统，而回收系统欠缺的溶液可通过补充脱盐水，需要指出，离子液浓度过低，不仅将导致吸收效率下降，外排指标不达标，而且导致离子液酸度更低，对再生塔不锈钢填料造成长期隐形腐蚀，最终破坏填料。

2.2.2 吸收液温度变化对脱硫效率的影响

离子液吸收 SO₂ 为放热反应，降低温度有利于吸收的进行。温度高则有利于 SO₂ 解吸，因而吸收操作都是在低温下进行，而再生操作则在较高的温度下进行。对吸收塔而言，温度低（< 45℃），一方面有利于化学吸收反应，另一方面温度过低（< 35℃），降低了离开吸收段气体中离子液的分压，造成离子液被烟气夹带走而增加损失；温度高（> 45℃）则直接大大降低吸收效率。操作中应注意出贫液冷却器的贫液温度，尽量控制在接近 35~45℃ 的情况下操作。对再生塔而言，温度高有利于酸性气体的解吸，提高溶液再生度，增大溶液负载 SO₂ 的能力；但过高的温度（> 120℃）会导致溶剂的降解，加大了再生系统的腐蚀作用。实际运行中，需对二者同时兼顾，通常再生塔底温度控制在 105~115℃ 左右，而与此对应塔顶温度约为 95℃。生产调控是可以通过贫富液中 SO₂ 的浓度来判断脱硫效率。从而通过调整蒸汽流量来调控再生温度，通过调节循环水的冷却效果来控制贫液温度。

2.2.3 进塔烟气压力对脱硫效率的影响

对吸收塔而言，如果气体压力高则气相中 SO₂ 分压增大，吸收的动力就增大，故高压有利于吸收，相反，如果吸收压力低，则吸收推动力减少，不利于吸收。但压力升得太多，虽可减少吸收塔直径，但电耗增加。若压力低，则导致吸收塔直径增加、效率下降，系统运行是主要通过调节制酸区最终吸收塔出塔压力来控制。

2.2.4 溶液循环量对脱硫效率的影响

对单元操作的影响在一定温度、压力下，离子液对 SO₂ 的溶解度是有一定限度的，循环量过小，吸收效率降低，出尾吸塔烟气 SO₂ 浓度不能满足要求，而循环量过大，则造成能源及离子液消耗同时增加，系统运行一般根据出尾吸塔烟气 SO₂ 浓度来相应调节。

2.2.5 单元操作工艺参数值

根据金川集团防城港公司 160 万 t/a 硫酸工程尾气脱硫系统自投产来的运行情况，部分相关的工艺指标优化参数值见下表一：

表一 工艺参数值统计表

项 目	烟气压力	贫液流量	富液流量	回收液流量	入吸收塔贫液温度	再生塔底温度
数 值	1—2.5kp	35—50 ³ /h	35—50m ³ /h	40—60m ³ /h	35—45℃	105—110℃

3 设备运行

3.1 主塔

出于节约工程用地及建筑成本的考虑，吸收塔体采取了“三塔合一”构造，高度较高，设备总体重量较大；所以塔体采用复合钢结构，即 Q235-B 内衬 2~3mm 的 254SMO 不锈钢，裙座采用 Q235-B，塔内装有规整的填料，同时塔内设有液体分布器 1 套，以保证气液充分接触。该设计结构既减少了塔体总重量，又加强了设备运行安全，再生塔材质为碳钢爆破 SMO254 不锈钢，内设二段金属规整填料，填料材质为不锈钢，吸收二氧化硫后的富液以上出至再沸器，下进回塔的自流

方式通过再生塔，这种设计利用溶液自重形成动力，既节约了能源，又很好的满足了溶液再生要求。

3.2 溶液输送设备

该系统所有溶液输送泵均采用变频设备；此种设备的优点是可以根据塔内液体液位自行调整电机运转，从而避免抽空塔内液位，或者在同一液位高速运转，造成设备损坏。降低了设备损坏率，避免因设备频繁维修而对整个系统造成影响，同时提高了工艺控制的自动化程度。

3.2 脱盐装置

该装置主体设备及管路采用的316L的材质，增强了对离子液的抗腐蚀能力，在运行的过程的吸附、再生等单元步骤采取全自动控制，提高了自动化程度，节约的人力成本。

4 系统消耗及运行成本

4.1 运行的基本数据

金川防城港离子液尾气脱硫系统运行一年多来，相关物耗、能耗已经基本稳定，相关的运行的数据见表二。

表二 物耗及能耗统计表

项目	单位	实际	设计	备注
蒸汽耗量	t/h	<6	<8	
水耗（脱盐水）	t/h	<3	<12	
污水	t/d	<23	<24	含弱碱性和弱酸性
离子液消耗	kg/tso ₂	<30	<50	
电耗	Kw.h	<70	<140	

注：表中设计及实际消耗量的数值均为最大量，其中实际值基本和目前运行情况接近，生产负荷变化时存在 10%左右的浮动。

从表二可以看出，在强化了现场管理及优化工艺控制的基础上，该脱硫系统的各项能耗、物耗指标均低于设计值，系统表现出了良好的运行效果。

4.2 成本核算情况

化工分厂尾气脱硫系统自 2013 年 11 月 30 正式投用以来，系统相关运行比较平稳，以 2015 年的生产运行数据为基础进行运行成本核算，具体情况如下：

4.2.1 基础数据

气量 19 万 NM³、二氧化硫浓度 800mg/Nm³、蒸汽耗量 3000t/月、50%碱耗 15t/月、年总共吸收二氧化硫 1313.28t。离子液耗量 2.5t/月，电耗按 65kwh，消耗 4.68 万度/月、活性炭 0.1t/月、离子树脂 0.1t/月，脱盐水消耗 1800t/月。

4.2.2 运行成本

以月为单位，每月解析的二氧化硫约 109.44 吨，月产硫酸按 10 万吨计：

蒸汽按 100 元/t,蒸汽费用 30.0 万;

碱按 1500 元/t 算, 费用为 2.25 万;

离子液按 6 万/t, 费用 15 万;

树脂按 8 万/t,费用为 0.8 万元。

活性炭 6000 元/t, 费用为 0.3 万元

脱盐水按 4 元/t, 费用为 0.72 万。

电费按 0.8 元/度, 费用为 3.744

每月总费用为 52.814 万元, 因此, 单位费用为 4825.84 元/tSO₂, 5.28 元/tH₂SO₄。

若除去蒸汽费用, 每月总费用为 22.814 万元, 因此, 单位费用为 2084.61 元/tSO₂, 2.28 元/tH₂SO₄。

5 系统问题及处理

经过一年多的运行, 总体上来说具有良好的脱硫效果, 对处理制酸尾气的适应性较强, 同时系统也出现过不少问题, 通过在运行中摸索处理措施, 相关问题也得到了一定的改进。

5.1 离子液结晶

离子液经过较长时间循环吸收后, 对于制酸尾气来说, 由于溶液浓缩以及烟气中少量酸雾的原因, 离子液中的热稳定性盐类物质(主要是硫酸盐)会增加, 在一定温度下, 随着热稳定性盐类物质的增加, 则会出现结晶现象, 造成工艺管路堵塞, 对运行设备形成损害, 影响系统正常运行, 严重时将导致系统停车。针对此问题, 短期来看, 在不增加现有设备设施的基础上, 可以通过人工引出部分离子液进行降温结晶^[3], 使得阴离子形成开路, 保持系统运行, 该方法的不足之处是增加了离子液的浪费。在组织生产过程中, 还需注意的是, 在低温季节进行检修作业, 需要对管道进行放空, 同时利用检修机会将吸收塔内的结晶物彻底清除, 这样可以在相当长的期间内杜绝离子液结晶, 维持系统运行。长远来看, 应根据生产工艺参数及工况条件, 按需求量对脱盐装置进行了改造, 扩大脱盐能力, 同时加装脱钠装置, 彻底解决该问题。

5.2 离子液损失量波动大

离子液尾气脱硫系统在正常运行过程中, 由于烟气夹带, 不可避存在离子液的损失, 在吸收塔上端设置回收段的目的是为了尽最大可能回收烟气夹带的离子液, 实践证明, 及时更新回收液, 保持回收液内离子液浓度较低是提高回收烟气夹带离子液效率的一种有效方法。

5.3 脱盐系统运行不稳定

离子液尾气脱硫系统运行过程中, 从循环液中引出10%进入净化系统, 主要是为脱除油类及盐类物质, 其中脱盐系统为全自动控制过程, 在运行过程中曾出现多次故障报警至停止运行的现象, 经分析, 除了自动控制程序的问题外, 脱盐槽槽内过滤器发生阻塞是引起装置故障停止的主要原因, 但是过滤器阻塞严重至故障停车需要较长时间, 一般3个月以上, 因此, 企业根据整体

生产组织情况，合理利用检修期进行过滤器的清理，便可解决该问题。

6 结束语

金川集团防城港公司 160 万 t/a 硫酸工程尾气脱硫系统投产运行近两年，在系统正常生产过程，形成良好的操作习惯，加强现场管理，根据尾排指标来控制好各相关工艺参数，可以使该系统的运行长期稳定运行，该工艺技术吸收效果良好，使得尾排达到环保要求，同时，该系统基本不产生二次污染物的优势也可得以充分体现，从而降低企业治污成本，达到环保与效益的双赢^[4]。

【参考文献】

[1] 广西金川有色金属有限公司 160 万 t/a 硫酸工程初步设计. 中国恩菲工程技术有限公司, 2013: 38—44

[2] 范明英, 马红霞, 宋利平. “离子液”新技术在巴彦淖尔紫金制酸尾气脱硫工程的应用[J]. 内蒙古环境科学, 2008 (12): 64~67.

[3] 戴文军, 任龙. 可再生式烟气脱硫技术的比较[J]. 石油化工技术与经济, 2008 (8): 56~59.

[4] 张志凌. 我国有色冶炼低浓度二氧化硫烟气治理现状及对策[J]. 硫酸工业, 2003, (5): 8-10.