离子液循环吸收烟气脱硫技术及其应用前景

王 睿 裴家炜
(攀枝花新钢钒股份有限公司炼铁厂)

摘 要 介绍了离子液循环吸收烟气脱硫工艺的原理和应用现状。离子液循环吸收烟气脱硫技术具有脱硫效率高、吸收剂回收率高、副产物具有较高回收价值和良好市场前景等优势,符合循环经济和国家日益严格的环保要求。目前,已在攀钢烧结建成了 1 套处理能力为 550 000 Nm^3/h 的工业装置,并取得了初步应用经验。

关键词 离子液 烟气脱硫 工业应用

1 前 言

目前,我国已投运的烟气脱硫装置绝大部分采用钙法工艺,脱硫石膏采用填埋或堆放等方式处理,不仅浪费了宝贵的硫资源,而且产生了大量的"二次污染"[1]。与此形成鲜明对照的是,我国已是世界上最大的硫酸消费国,2004 年全国硫酸表观消费量 3 800 万 t 左右,2005 年 4 400万 t,预计到 2010 年将达到 5 500 万 t,每年都要进口大量的硫磺和硫酸。如果烟气脱硫工程在净化烟气,实现达标排放的同时,回收 SO_2 并转化成国内紧缺的硫酸或硫磺,就可实现副产品资源化循环利用的目标,不仅不会产生二次污染,还能为企业带来一定的经济效益。

离子液循环吸收烟气脱硫是国内近年开发的烟气脱硫新技术,采用离子液作为吸收剂,该吸收剂对 SO_2 气体具有良好的吸收和解吸能力,且吸收剂再生产生的高纯 SO_2 气体是液体 SO_2、硫酸、硫磺和其它硫化工产品的优良原料,具有较高的回收价值和良好的市场前景。

2 离子液循环吸收烟气脱硫原理及工艺

2.1 脱硫原理

本技术采用离子液作为吸收剂。离子液是以有机阳离子、无机阴离子为主,添加少量活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液,使用过程中不会产生对大气造成污染的有害气体。离子液在常温下吸收二氧化硫,高温(105～110 ℃)下将离子液中的二氧化硫再生出来,从而达到脱除和回收烟气中 SO_2 的目的。其脱硫机理如下:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO^{3-} \quad (1)$$

$$R + H^+ \rightleftharpoons R^+H^+ \quad (2)$$

总反应式:

$$SO_2 + H_2O + R \rightleftharpoons RH^+ + HSO^{3-} \quad (3)$$

上式中 R 代表吸收剂,(3) 式是可逆反应,常温下反应(3) 从左向右进行,高温下从右向左进行。离子液循环吸收法正是利用此原理达到脱除和回收烟气中 SO_2 的目的。

2.2 工艺流程

如图 1 所示,烟气经吸收塔下部的水洗冷却段除尘降温后送入吸收塔上部,在吸收塔内与上部进入的离子液(贫液)逆流接触,气体中的 SO_2 与离子液反应被吸收,净化气体从吸收塔顶部的烟囱排放至大气。吸收 SO_2 后的富液由塔底经泵送入贫富液换热器,与热贫液换热后进入再生塔上部。富液在再生塔内经过两段填料后进入再沸器,继续加热再生成为贫液。再沸器采用蒸汽间接加热,以保证塔底温度在 105～110 ℃左右,维持溶液再生。解吸 SO_2 后的贫液由再生塔底流出,经泵、贫富液换热器、贫液冷却器换热后,进入吸收塔上部,重新吸收

收稿日期:2009 - 01 - 07 联系人:王 睿(617022)
四川 攀枝花新钢钒股份有限公司炼铁厂

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

SO_2。吸收剂往返循环,构成连续吸收和解吸 SO_2 的工艺过程。

再生、冷却后的贫液通过贫液输送泵送往 SO_2 吸收塔,在管道上设有支管将一定量的离子液送往离子液过滤及净化工序。离子液过滤的主要目的是除去其中富集的超细粉尘,避免 SO_2 吸收塔因粉尘堵塞填料层而造成塔运行阻力上升,影响系统的正常运行。离子液净化是通过离子交换装置(离子交换树脂净化器、软化水冲洗及碱液制备和给液装置)来进行盐的脱除和树脂的再生,置换出的热稳定盐被冲洗水带出后作为工业废水送往废水处理站处理后回用。

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 ℃,然后经气液分离器除去水分,得到纯度 99 %的产品 SO_2 气体,送至制酸工段制取 98 %浓硫酸。冷凝液经回流液泵送回再生塔顶以维持系统水平衡。若制酸系统出现故障,临时停运时,则再生塔顶部的旁路阀打开,解析出的 SO_2 送至吸收塔顶放散。

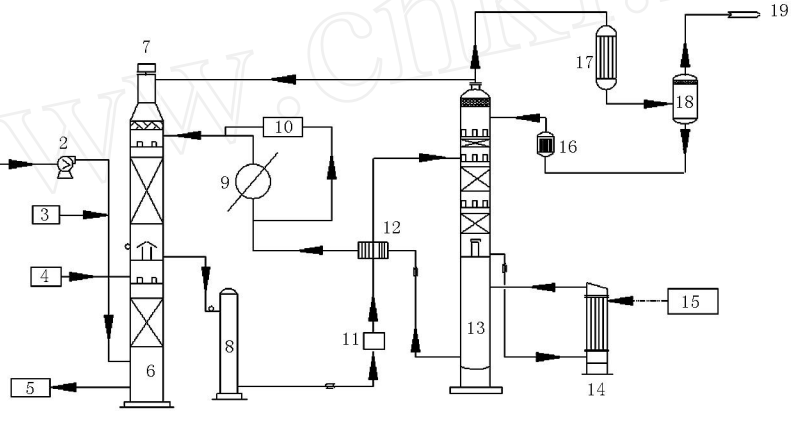

图 1 脱除 SO_2 工艺流程示意图

1 - 含 SO_2 烟气;2 - 增压风机;3 - 制酸尾气;4 - 循环水系统;5 - 污水处理系统;6 - 吸收塔;7 - 烟囱;8 - 富液槽;9 - 贫液冷却器;10 - 离子液过滤及净化装置;11 - 富液泵;12 - 贫富液换热器;13 - 再生塔;14 - 再沸器;15 - 蒸汽加热系统;16 - 回流泵;17 - 冷凝器;18 - 气液分离器;19 - SO_2 气体去制酸系统

3 离子液循环吸收烟气脱硫技术的应用现状

离子液循环吸收烟气脱硫技术于 2007 年开始在国内开展现场试验及工程化应用尝试,其应用在国内尚处于起步阶段。2007 年 2～7 月,在攀钢 173.6 m^2 烧结机上进行了 1 000 Nm^3/h 的工业试验;2008 年 7 月,内蒙紫金锌业公司 1 套处理能力为 88 000 Nm^3/h 的烟气脱硫装置建成投产;2008 年 12 月,为攀钢 173.6 m^2 烧结机配套的 1 套处理能力为 550 000 Nm^3/h 的烟气脱硫装置建成投产。

3.1 攀钢 173.6 m^2 烧结机 1 000 Nm^3/h 的工业试验

2007 年 2 月,在攀钢建立了一套 1 000 Nm^3/h 离子液循环吸收烟气脱硫工业化中试装置。试验烟气源选择在烧结主抽风机与烟囱之间的烟道上,从烟道原有的监测取样孔抽取烧结烟气。试验装置包括增压风机、烟气降温洗涤、SO_2 吸收、离子液再生及溶液净化。净化气体由吸收塔顶排放,从再生塔解析出来的 SO_2 气体经冷却、气液分离后送回原烧结烟道经烟囱排放。

3.1.1 试验数据

试验装置经过一个多月的连续运行,对试验数据进行了认真整理,并请环境监测部门进行了现场取样监测验证。

对烟气脱硫试验连续三天的在线监测数据进行整理,脱硫后烟气中 SO_2 的浓度如图 2 所示。烟气进出脱硫装置的日平均值见表1,由表

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

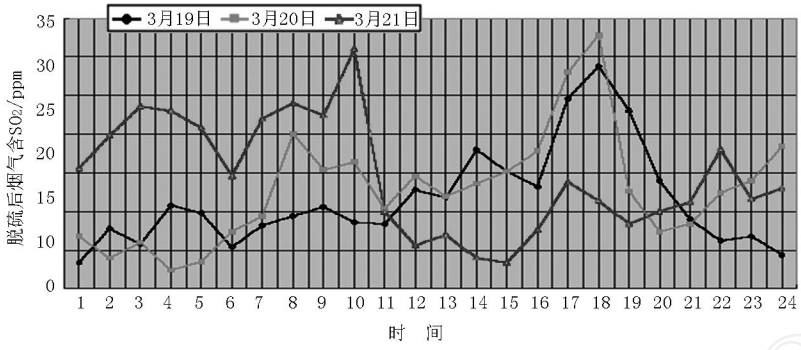

图 2　连续 3 天的脱硫试验数据

1 可知,三天的平均脱硫效率都超过了 99 %。

表 1　三天的平均脱硫效率

日期	烧结烟气中 SO_2 平均值/ mg·m^{-3}	脱硫后烟气中 SO_2 平均值/ ppm	平均脱硫效率/ %
3 月 19 日	3900	11.5	99.16
3 月 20 日	3850	12.9	99.04
3 月 21 日	4250	14.7	99.01

3.1.2　环境监测部门的数据

为验证试验装置的脱硫效果,委托当地环保监测部门对本装置进出口烟气的 SO_2 浓度进行了监测,结果示于表 2。

表 2　环境监测站监测结果

项目	数量					平均值
烟道气中 SO_2 浓度/ mg·m^{-3}	5428	5464	5442	5412	5407	5431
净化气中 SO_2 浓度/ mg·m^{-3}	32	28	27	26	27	28

3.1.3　试验装置设计指标与试验结果比较

由表 3 可知,监测结果与试验设计值对比表明,本试验达到了良好的脱硫效率。

表 3　设计指标与实测值的比较

项目	烟气含 SO_2 / mg·m^{-3}	净化气含 SO_2 / mg·m^{-3}	脱硫率 / %
设计值	5000	240	95
实测值	3 500～11 000	< 100	≥98

3.2　内蒙紫金锌业制酸尾气脱硫

内蒙紫金锌业公司建成的离子液循环吸收烟气脱硫装置用于净化 10 万 t/a 硫酸制备系统排放的尾气,系统处理烟气量为 88 000 Nm^3/h, SO_2 浓度 ≤2 500 mg/Nm^3。由于烟气温度较低(69 ℃),且固体杂质含量极低,所以系统没有烟气洗涤降温段,再生 SO_2 气体返回原有的制酸系统,净化烟气从吸收塔顶排放。系统主要包括吸收塔、再生塔和溶液净化装置,设计入口 SO_2 浓度 2 500 mg/Nm^3,出口 SO_2 排放浓度 200 mg/Nm^3。

脱硫系统于 2008 年 7 月 24 日开始调试运行,2008 年 7 月 24 日～8 月 20 日试运行情况如下:

(1) 系统连续稳定运行。

(2) 没有重新添加离子液,每天对离子液进行取样化验,化验结果表明离子液的物理、化学性能稳定,其离子色谱图与新离子液相同,没有老化、中毒、吸收效能下降等异常情况。

(3) 系统出口 SO_2 排放浓度为 20～50 mg/Nm^3,有时受入口 SO_2 浓度的影响,出口 SO_2 排放浓度会出现 100 mg/Nm^3 以上的情况。

3.3　攀钢 173.6m^2 烧结机烟气脱硫装置

攀钢 173.6m^2 烧结机烟气脱硫装置采用离子液循环吸收烟气脱硫技术,烟气脱硫系统主要包括 550 000 Nm^3/h 烧结烟气脱硫装置(含烟气工序、烟气洗涤降温及 SO_2 吸收工序、解吸再生工序、离子液过滤及净化工序等)、32 000 t/a 浓硫酸生产装置、2 000 t/h 凉水塔、3 000 t/h 凉水塔、高低压配电室等 5 部分,设计入口 SO_2 浓度 5 000 mg/Nm^3,出口 SO_2 排放浓度 200 mg/Nm^3。

该脱硫系统于 2008 年 12 月 23 日开始热负荷试车,2009 年 1 月 7 日～22 日调试运行(期间临停 7 次),共计运行 219 小时。从试运行及停

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

机后检查的情况来看,该装置脱硫效率较高,但与所有的湿法烟气脱硫装置一样,存在设备腐蚀、堵塞和酸雾问题,另外还存在离子液稀释、能源消耗量大等问题,具体情况如下:

(1) 脱硫效率达到 90 %以上,SO_2 排放浓度为 30～150 ppm。

(2) 生成的硫酸浓度、品质达到工业用硫酸的要求。

(3) 再生塔和贫富液换热器有点蚀现象。

(4) 堵塞及固体物质沉积现象较为严重:一是烧结烟气夹带的粉尘造成风机挂泥、贫富液换热器堵塞、洗涤水冷却器堵塞、洗涤塔底淤积大量粉尘;二是再生塔及与之相连的管道内壁附着黄色固体物质—硫磺。

(5) 吸收塔顶排放的烟气夹带大量的液滴形成酸雾,并造成离子液跑漏。对排放口降落至地面的液滴进行了收集化验,分析成分见表 4。

表 4 酸雾液滴的化学成分及含量

成分	Fe	Ca	Mg	Al	Cu	总硫(以 SO_4^{2-} 计)	pH
含量/ $g \cdot L^{-1}$	0.488	0.437	0.05	<0.010	0.054	66.37	4.44

(6) 出现了离子液稀释现象,离子液浓度由投运时的 25 %下降至 15 %,再次运行时需要补充部分离子液。初步分析,可能是跑漏和烟气洗涤后的含湿水带入离子液导致的现象。

4 离子液循环吸收烟气脱硫需要解决的关键问题

从现场试验及初步应用情况来看,离子液循环吸收烟气脱硫技术具有脱硫效率高、吸收剂回收率高、系统基本不产生二次污染、副产物具有较高回收价值和良好的市场前景等优势,但在工程化应用方面还有诸多问题有待进一步优化和完善。由于国内尚无离子液循环吸收烟气脱硫技术的工程经验,但可以借鉴湿式石灰-石膏法、氨法、镁法等湿法脱硫工程多年摸索积累的经验,并适当引进国外先进成熟的设备,结合中国国情进行研发。研发需解决的关键问题有:

(1) 各装置耐腐蚀合金材料的合理选择

在湿法烟气脱硫工程中,高温烟气从入口烟道进入吸收塔后与上部喷淋下来的吸收剂接触,在吸收塔烟气入口段形成干湿界面。干湿界面呈强腐蚀性的高酸环境,造成吸收塔的腐蚀情况比较复杂。而离子液循环吸收烟气脱硫由于其工艺、吸收剂的特殊性,导致洗涤塔、吸收塔、再生塔、离子交换装置、制酸装置等诸多设备的腐蚀环境十分恶劣,系统腐蚀情况较为复杂。在攀钢建成的试验装置,运行 2 个多月后洗涤塔入口段(材质为 304 不锈钢)就出现了腐蚀漏液现象。工业化装置投用 1 个月后,部分设备出现了点蚀现象。因此,装置建设中如何合理选择耐腐蚀合金材料是该脱硫技术工程化的重要问题。耐腐蚀合金价格较贵,合金材料使用范围过大或盲目追求高等级的合金材料,将增加投资成本,投资建设方将难以接受;而选择不适合或勉强适合设计腐蚀环境的低等级合金,又可能发生合金腐蚀事故,增加投运后的设备检修和改造费用,甚至危及系统的整体使用寿命。

(2) 离子液的稳定性及适用烟气范围的研究

从现场试验结果及建成工业装置的运行情况来看,离子液良好的吸收解吸性能毋容质疑。但能否长期稳定地保持这种良好的吸收解吸性能,通过现有的试验研究及工业应用还难以做出定论,必须经过大烟气量工业装置长时间运行方可验证。

另外,离子液适用的烟气范围也有待研究、明确。脱硫装置通常是与不同的工业生产装置配套而建,其处理烟气成分、烟气夹带粉尘的成分都会因不同的生产工艺而千差万别,可能存在有些气体对离子液具有破坏性,从而影响技术的可行性及装置的经济运行乃至正常运行。如国外的可再生胺脱硫技术就明确了 H_2S、COS 等气体成分的浓度超过 30 ppm 时,对吸收剂具有破坏性,不能采用。

(3) 净化过滤工艺的设计及操作

在整个工艺装置中,过滤、净化装置是保证离子液稳定性、高吸收效率及系统正常稳定运

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

行的重要措施。工程设计中,为了合理控制投资费用,在确定过滤、净化装置的能力时仅考虑对部分解吸后的贫液进行过滤和净化。进入离子液过滤及净化工序的贫液量是通过对离子液的含盐量、粉尘量等几项主要指标的监控来调整的,对于离子液性能的检测主要是通过人工定期取样分析完成。因此,净化过滤系统的设计需要在对处理烟气及烟气夹带粉尘的成分和量进行全面、准确分析和检测的基础上,才能做出科学合理的设计。

(4) 再生、制酸系统对 SO_2 浓度大范围波动的适应性

受生产工艺的影响,系统处理的烟气量、SO_2 浓度会出现大范围的波动。因此,在运行过程中,应对吸收 SO_2 后的离子液再生进行控制,使之能以相对稳定的流量进行再生,并以相对稳定的速度将被俘获的纯 SO_2 送至制酸系统,以保持系统的热平衡及稳定运行。按照设计要求,制酸系统是自热的(无需燃料支持),但目前该工业装置的一组电炉需要长开,以维持制酸系统的正常运行,增加了能源消耗和运行费用。

(5) 优化工艺设计,降低能耗和运行成本

从攀钢建成的工业装置来看,系统配套的水、电、气等公辅系统较为庞大,洗涤水、增压风机及各换热器需要大量的循环冷却水,配套循环冷却水系统包括 2 000 t/h 凉水塔、3 000 t/h 凉水塔各 1 套;增压风机及各泵消耗大量的电能,每小时耗电量约为 5 000 kW;吸收剂再生需要蒸汽约 40 t/h,即脱出 1 吨 SO_2 大约需要 13 吨蒸汽。初步估计,该脱硫系统的水、电、气消耗费用约为 4 000 万元/年(以年运行时间 8 000 小时计),在副产物回收效益降低的情况下,将给企业带来一定的负担。

另外,离子液的跑漏及稀释问题急需解决,否则将大幅增加离子液的消耗,增加运行费用。

(6) 系统运行的技术经济性

由于系统运行费用偏高,应认真研究运行成本与烟气含硫量的关系。国外的可再生胺脱硫技术提出,SO_2 浓度在 800 ppm 以上系统具有较好的经济性。而离子液循环吸收烟气脱硫技术尚无相关生产运行数据,因此应加强对该脱硫设施生产运行及技术经济指标的研究,为合理、经济、科学地选用脱硫技术提供依据。

5　离子液循环吸收烟气脱硫的应用前景

《国家环境保护"十一五"规划》提出,到 2010 年,二氧化硫排放量由 2005 年的 2 549 万 t 减少到 2 295 万 t,其中烧结工艺必须在增产不增污的前提下减排 30 万 t 二氧化硫[2]。但到 2008 年 8 月为止,我国已建成投运的烧结烟气脱硫装置仅有 5 套[3]。因此,要完成削减目标,将有更多的钢铁企业需要进行 SO_2 的控制。未来几年烧结烟气脱硫将进入大规模推广应用阶段。与目前已工程化应用的脱硫技术(石灰-石膏法、氧化镁法、氨法等)相比,离子液循环吸收烟气脱硫技术具有以下几方面优势:

(1) 吸收剂可再生,循环使用。

(2) 吸收剂再生循环利用工艺简单。离子液吸收 SO_2 后的富液直接进入再生塔,通过蒸汽间接加热,使温度保持在 105～110 ℃左右,离子液即可再生,恢复吸收功能。再生气体 SO_2 纯度高,没有固体杂质,可直接制酸。而氧化镁再生循环利用则需对亚硫酸镁进行分离、干燥、焙烧,焙烧炉排出的 SO_2 气体夹带大量粉尘,需除尘后方可用于制酸。因此工艺流程长,成本高。还有,再生工序中由于硫酸镁不断积累,还原后的氧化镁纯度、活性难以保持,特别是烧结烟气中 O_2 含量高达 14 %左右,抑制亚硫酸镁氧化难度更大。

(3) 副产物具有较高的回收价值和良好的市场前景,同时副产品回收利用的收益可冲抵部分运行费用。经理论计算,脱除 1 吨 SO_2 可副产浓度 98 %的浓硫酸约 1.6 吨,冲抵运行费用 800 元左右。

(4) 脱硫效率高。该技术的脱硫效率可达 95 %以上,出口 SO_2 排放浓度可达到 100 mg/Nm^3 以下。

(5) 系统基本不产生二次污染。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

因此,离子液循环吸收烟气脱硫技术真正形成了循环经济模式,完全符合国家环保政策的要求,具有良好的研发价值和较强的竞争优势。

6 结 语

1) 离子液循环吸收烟气脱硫具有脱硫效率高,副产物回收价值高,系统基本不产生二次污染,吸收液可再生并循环使用等优势,完全符合循环经济和国家日益严格的环境保护要求,具有良好的研发价值和应用前景。

2) 离子液循环吸收烟气脱硫在国内的工程化应用尚处于起步阶段,有待进一步研发。

参考文献

1 陶帮彦,徐洪海. 加快我国烟气脱硫、脱硝技术创新及其装置的产业化. 电力设备,2005,(6)5:1～5

2 郜学. 烧结烟气脱硫关键在"开发"和"降本"[N]. 中国冶金报,2008-07-17

3 郭薇. 烧结烟气脱硫是一块硬骨头[N]. 中国环境报,2009.1

Flue Gas Desulphurization Technology of Ionic Liquid Circulation Absorption and Its Application Prospect

Wang Rui et al.

Abstract The principle of flue gas desulphurization process of ionic liquid circulation absorption and its present application situation were introduced. The flue gas desulphurization technology of ionic liquid circulation absorption has such advantages as high desulphurization efficiency, high recovery rate of absorbent, high recovery value and good market prospect of by-product, which conforms to circular economy and the nation's increasing strict environmental requirements. Up to the present, one set of industrial device with a capacity of 550 000 Nm^3/h has been built in Pansteel sintering plant, and preliminary application experience has been obtained.

Keywords ionic liquid, flue gas desulphurization, industrial application

Hi-QIP 工艺——一种新型粒铁生产技术

JFE 钢铁公司开发了一种煤基新型粒铁生产工艺,该工艺可直接使用粉矿和煤粉在转底炉内生产不含脉石(矿渣)的粒铁。特别是在炉床上铺设了粉状的碳材,该碳材层不仅起到耐火材料的作用,还可作为熔融铁再凝固时的铸型及辅助还原料。利用该特点,在转底炉内可熔融还原铁,而且对原料性质及原料配合变化的适应性强。该公司建设了试验工厂,进行了操作试验,连续作业时间为 6 天,最大生产率为 1.23t/(m^2·d)。

Hi-QIP 工艺和其他类似工艺相比,区别在于在转底炉上铺满碳材,在炉内熔融还原铁。作为设备构成中心的还原熔融炉采用转底炉。铁矿石、煤、石灰石等原料均使用粉状。首先,将碳材铺设在转底炉上,利用带凹陷的滚筒在碳材表面形成小的杯状凹陷,在碳材层的上面铺设由铁矿石、煤、石灰石组成的混合粉。在利用烧嘴加热时,混合粉层中的铁矿石被还原熔融,煤气化还原铁矿石,石灰石也和脉石、灰分一起熔融。熔融铁和渣首先流入碳材表面的凹陷处。随后,通过冷却装置,再凝固的粒铁和粒渣利用螺旋装置从炉中排出。

在 Hi-QIP 工艺中,碳材层具有如下三个重要作用:

(1) 耐火材料:在产生熔融物的工艺中,耐火材料的保护是最重要的。Hi-QIP 工艺中的碳材层发挥了耐火材料的作用,防止熔融物和炉床接触。因此,无需考虑炉床内使用的耐火材料和熔融物的接触。

(2) 铸型:生成的熔融铁和渣在炉内冷却带再凝固,此时粒状物可容易地从炉中排出。在 Hi-QIP 工艺中,碳材表层的小杯状凹陷,可作为铸型使用。

(3) 辅助还原材料:混合粉中煤作为还原剂被使用,但是炉床上堆积的混合粉中煤的比率在炉床上的任何位置及任意时间要保持一定,这在工艺上很难实现。在煤量不充分的区域,铁矿石的还原也可能不充分,混合粉层下面的碳材层起到了辅助还原材料的作用,可以帮助铁矿石还原。 ·王凯风·

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net