

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

火法炼锑生产过程中二氧化硫废气的治理

李立清¹ 曾光明¹ 李彩亭¹ 卢炳金² 李政权²

(1. 湖南大学环境科学与工程系, 长沙 410082; 2. 广西河池有色金属集团公司, 河池 547000)

摘要: 利用石灰溶液, 采用湍球和旋流板组合净化装置对锑冶炼生产中的二氧化硫废气进行吸收治理。确定了装置最佳工作条件, 净化效率达 96%。经处理后气体中的二氧化硫浓度均达到了国家一级排放标准。

关键词: 火法炼锑; 湍球; 旋流板; 二氧化硫; 治理

中图分类号: X701

文献标识码: A

Control of waste gas containing sulfur dioxide from pyrometallurgical antimony

LI Li-qing¹, ZENG Guang-ming¹, LI Cai-ting¹, LU bin-jin², LI Zheng-quan²

(1. Department of Environmental Science and Engineering of Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hechi nonferrous Metal Group of Guangxi, Hechi 54700, China)

Abstract: The waste gas containing sulfur dioxide from antimony production was controlled through absorption by using the solution with lime in a composite purifier, which consists of rotating-steam tray and turbulent balls. The optimal operation condition was gained after experiments. The efficiency of purification could reach 96%. The exhaust can reach the national standard (Grade A).

Key words: pyrometallurgical antimony; turbulent balls; rotating-steam tray; desulfurization; sulfur dioxide; control

广西某冶炼厂采用火法工艺生产金属锑 5 000 t/a 和铅 12 000 t/a, 其主要污染源为氧化处理锑铅硫精矿的沸腾炉和烧结炉。该沸腾炉利用热空气将硫精矿点燃, 在高温下硫化物被氧化成氧化物, 其中 80% 的硫被氧化成 SO₂ 而进入烟气。金属氧化物粉尘及其他粉尘经旋风除尘器、布袋除尘器收尘, 被用于后烧结炉处理, 以生产粗铅和粗锑。含 SO₂ 为 8 ~ 12 g/m³ 的烟气 (烟尘 < 50 mg/m³) 则成为主要污染物。如此大量 (超标 10 倍) 的有害气体, 不但危害工人健康, 而且对周围环境造成严重污染, 甚至危害了当地的农、林、牧业正常生产。因此解决该厂的 SO₂ 及烟尘污染是刻不容缓的任务。为此, 该厂委托笔者对此废气进行处理, 于 2000 年 7 月设计并安装了 2 套处理装置。

1 工艺流程及工作原理

工艺流程确定的原则是创造适宜条件, 保证有效传质和气雾的有效控制, 衡量吸收效果。以石灰溶液作吸收剂来吸收 SO₂ 类似飞速不可逆化学反应的吸收过程^[1], 溶质 SO₂ 向吸收剂中的传递过程由气、液膜边界层控制。

SO₂ 气体与脱硫剂的反应只能在液膜中进行。在浆液液滴蒸发的同时, 有以下几步反应^[2]: ① SO₂ 从气相向液滴表面扩散; ② SO₂ 在液滴表面被吸收; ③ SO₂ 溶解形成 H₂SO₃, H₂SO₃ 离解成 HSO₃⁻ 和 SO₃²⁻; ④ 各种形式的液相硫向浆滴内部扩散; ⑤ Ca(OH)₂ 颗粒溶解。总的反应表现为 SO₂ 气体与氢氧化钙反应生成亚硫酸钙。

根据双膜传质理论和化学反应理论^[3], 吸收速率 N_A 由以下传质速率公式而定:

收稿日期: 2001-12-18

作者简介: 李立清, 男, 1966 年生, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制教学与研究工作。

$$N_A = K_G \cdot F \cdot (P_A + \Gamma C_B)$$

式中: $K_G = 1/(k_g^{-1} + k_l^{-1} \cdot H_A^{-1})$, $\Gamma = (bH_A)^{-1} \cdot D_B \cdot D_A^{-1}$

这里, K_G 为吸收过程传质总系数; F 为气液接触面积; P_A 为溶质 A 组分气相分压, C_B 为吸收剂 B 组分浓度; k_g 为溶质 A 气膜传质分系数; k_l 为吸收剂 B 液膜传质分系数; H_A 为溶质 A 溶解度系数; D_B 为吸收剂 B 扩散系数; D_A 为溶质 A 扩散系数; b 为 A 与 B 化学反应计量系数。为提高传质速率, 则应从传质理论和传质动力学进行考虑。理想的吸收设备应该使 N_A 具有最大值。

湍球塔中的小球在气相的作用下形成湍动旋转及互相碰撞, 并使液膜表面不断更新。气、液、固三相湍动从而使传质过程加强。同时由于小球的湍动旋转及互相碰撞, 装置不易结垢。

旋流板烟气除尘脱硫一体化净化装置技术^[4,5]采用气-液旋流雾化技术, 锅炉烟气切向进入脱硫除尘器主体, 旋流向上, 窜过旋流板, 与旋流喷嘴喷洒在旋流叶片上的薄液层相冲击, 高速的气流将薄液层击化成水雾。水雾和烟气成交融状, 旋流向上穿过上一层板。气相和液相在接触过程中, 气相中的烟尘和二氧化硫在扩散、碰撞的作用下, 被捕获截留和吸收。液滴和颗粒物又在离心力的作用下, 甩向四周的薄液流边界层, 而被除去。根据需要, 设置 4 层塔板, 以达到效率设计目的。该装置具有气液接触面积大、液膜薄、液滴小、二氧化硫扩散距离短及阻力小的优点。

对湍球与旋流板塔内部结构进行精心设计。首先, 要有利于增大气流速度和液流强度, 使气、液相处于高度湍动状态下, 促使气液二相传质膜的厚度大为减小, 从而废气中 SO_2 由气相转入吸收剂的扩散阻力迅速下降, 传质系数 K_G 得到迅速提高。其次, 塔内气、液相处于逆向高度湍动的动力状态条件下, 使气、液相不断分散, 塔内各级液层中互为形成超细气液粒子状乳化物, 可获得巨大的气液相际接触面积 F 。第三, 该塔内设置了撞击和拦截结构, 使塔内高度湍动的气、液相微粒不断获得惯性撞击和拦截作用, 促成气、液相的相际界面产生“表面初生”现象, 这不仅有利于接触表面的不断更新, 而且能反复形成较大的传质浓度差, 增大了传质推动力。可见, 该湍球与旋流板塔实现了提高 N_A 的目的, 使传质过程(即吸收效果)处于最佳状态。

在洗涤液中加入石灰, 作为吸收剂, 强化洗涤液对 SO_2 的吸收, 提高液侧的传质推动力。工艺流程如图 1 所示。

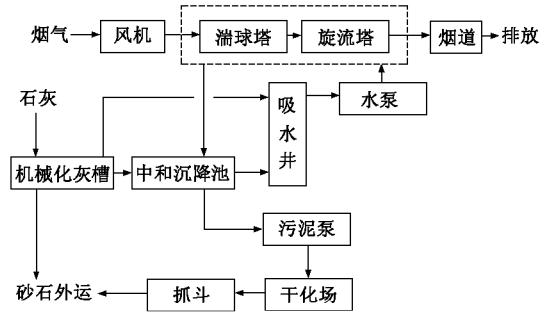


图 1 二氧化碳废气处理工艺流程图

2 工艺条件优化

在装置结构一定条件下, 液气体积比、 Ca/S 摩尔比是影响装置性能的主要因素。烟气流量及 SO_2 浓度用 MIS-2000 烟道气体分析仪测定, 循环水流量由水堰测定, 水中成分如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 CaSO_3 、 CaSO_4 用化学分析而得。

2.1 Ca/S 摩尔比对脱硫效率的影响

由图 2(液气体积比为 2.5×10^{-3}) 知: Ca/S 摩尔比大于 1.1 以后, 脱硫效率超过 85%, Ca 浓度增加, 反应逐步由液膜内部移向表面, 强化传质过程, 从而增加反应速度; 当 Ca/S 摩尔比降到 0.9 以下, 脱硫率迅速降低, 反应逐步由液膜表面移向内部, 反应速度减慢。单从脱硫率角度来看, Ca/S 摩尔比越高越好, 但 Ca/S 摩尔比越高, 结垢越厉害, 且因石灰溶解度很低, 石灰利用率也会下降^[6]。综合考虑: Ca/S 摩尔比保持在 1.1~1.3 较合适。

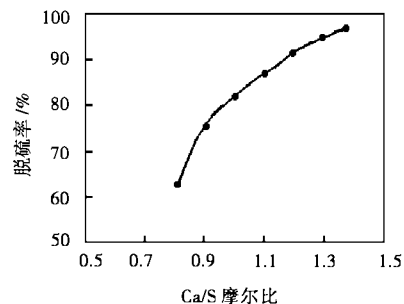


图 2 Ca/S 摩尔比对脱硫效率的影响曲线

2.2 液气体积比对效率的影响

在 Ca/S 摩尔比为 1.2 的情况下, 液气体积比是直接影响装置脱硫效率的一个重要操作参数。图 3 反映了液气比对脱硫率的影响。

由图3可知,脱硫率随液气体积比的增大而升高,当液气体积比较小时,随着液气体积比的增大,气液接触总表面积增加,反应速度加快,效率曲线上升较快。当液气体积比到一定程度后,上升的趋势变小。这是因为在一定的吸收质 SO_2 条件下,反应速度不再由液相决定,而由气相控制,增加液体体积已收效不大,最终应趋向于极值。这是因为整个脱硫过程由液膜控制逐渐转变为气膜控制的结果。在维持系统进口洗涤液 Ca/S 摩尔比为 1.2 时,脱硫率随液气比升高而呈上升趋势。但当液气体积比大于 2.5×10^{-3} 时,脱硫率上升趋势变缓。

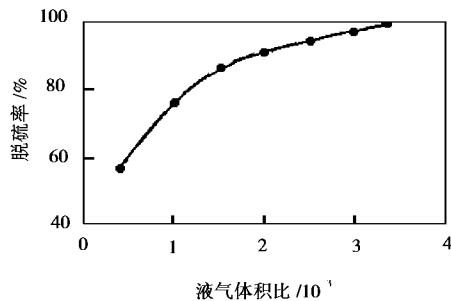


图3 液气体积比对脱硫率的影响曲线

综合考虑,以下工艺条件较为适宜: Ca/S 摩尔比为 1.1 ~ 1.3,液气体积比为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ 。

3 结果分析

2000年8、9月,河池市环境监测站对该尾气处理系统进行了监测,监测结果见表1。

在烟气处理之前,其中 SO_2 平均质量浓度为 8 ~ 10 g/m^3 ,该厂应执行二级国家排放标准,此浓度超过国家工业炉窑大气污染物排放标准(GB9078—1996,一级排放标准 850 mg/m^3 ,二级排放标准 1 430 mg/m^3) 6 ~ 7 倍。在处理之后,烟气 SO_2 平均质量浓度降至 260 ~ 360 mg/m^3 ,为二级排放标准的 20% 左右,一级标准的 35% 左右。

该工程主要效益是体现在减少 SO_2 对环境的污染,其社会、环境效益是明显的。这里就该厂的经济效益作出分析。工程投资:设备及安装调试总投资 80 万元。年运行维护费:生石灰 13.8 万元;新增人员 3 人,3 万元;新增电费 38.6 万元;检修费 2 万元;

废渣外运 12 万元。 SO_2 排污费按 0.2 元/kg 计算,技改前该厂每年应交 79.12 万元,技改后脱硫率达 97%,排污费为 3 万元。

表1 尾气处理前后的监测数据

监测点	除尘脱硫系统前				除尘脱硫系统后			
	8月7日		9月28日		8月7日		9月28日	
	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
1	7309	39292	8900.95	39140	213	39046	612	39046
2	11154		8149.40	39388	200		215	39445
3	11398		11323.58	40128	226		126	39152
4			7416.50	40110	295		95	39077
5			8533.33		284		109	
6					235		280	
6					211		140	
7					199		389	
9					255		855	
平均值	9953.70	39292	8864.75	39679	264.75	39046	352.63	39180
脱硫率/%					97.34		96.02	

4 结论

该厂脱硫装置 1 年多来运行平稳,表明该除尘脱硫一体化系统技术是成熟的,可推广应用。该系统最佳运行条件是: Ca/S 摩尔比为 1.1 ~ 1.3,液气体积比为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ 。该系统在环保局验收时,脱硫率达到了 96% 的效果。外排烟气达到国家标准。既保护了环境,又为该厂节省了不少的排污费。

参考文献

- [1] Smock R. Acid rain bills point to wet-scrubber retrofits[J]. Power Engineer, 1990, 94(7): 34 ~ 40
- [2] AFER/EPA. Status of utility flue gas desulfurization in the United States [R]. 1998
- [3] 郝吉明,马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社, 1989
- [4] 晏乃强,吴祖成,谭天恩,等. 双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺[J]. 环境科学, 1998, 19(5): 72 ~ 74
- [5] 李立清. 硫酸生产尾气治理[J]. 环境工程, 1998, 3(16): 31 ~ 33
- [6] 徐夕仁. 烟气流化床脱硫除尘一体化净化技术在 35 t/h 锅炉烟气净化中的应用[A]. 见:中国环境科学学会大气分会. 全国大气环境科学年会论文集[C]. 北京, 1998. 595 ~ 599