

因地制宜地实现尾气处理最低排放

——孟莫克含“硫”尾气处理系统解决方案

美国孟莫克公司 王勇

【摘要】 孟莫克公司拥有多种“硫”处理工艺及技术，包括动力波® DynaWave®尾气吸收系统，SULFOX™ 湿法制酸系统，SOLV-R 二氧化硫回收技术等。孟莫克公司能根据装置实际需要设计不同的尾气处理工艺并且有效的利用副产物，实现稳定高效运行，满足日趋严格的环保要求，且真正实现绿色环保无二次污染。

【关键词】 DynaWave®动力波® SULFOX™湿法制酸 SOLV-R 二氧化硫回收

为满足冶炼，硫酸及其他行业新的二氧化硫排放标准，各冶炼及硫酸装置已经或者正在积极改造其装置使二氧化硫达标排放。但不同装置有不同的实际生产状况，如何因地制宜地选择更适合及更经济的减少二氧化硫尾气排放是目前大多数工厂所面临的问题。孟莫克针对不同的含硫气体具有多种尾气处理技术，包括动力波® DynaWave®尾气吸收技术，SULFOX™ 湿法制酸技术，SOLV-R 二氧化硫回收技术。这几种尾气处理工艺由于能在不同冶炼及硫酸装置中设计与之相对应的适烟气处理系统，使其成为在冶炼及硫酸装置尾气减排工艺的主流技术。孟莫克公司是全球硫酸及环保行业的领导者，对冶炼及硫酸装置的设计有丰富的经验，能根据不同的装置实际情况选择不同的尾气处理工艺。

总体上讲，孟莫克的尾气处理工艺可以根据不同的二氧化硫浓度进行选择，在二氧化硫尾气浓度在 0.02v% 至 0.2v%之间，可以采用动力波® DynaWave®系统对尾气进行处理，动力波® DynaWave®系统能选择双氧水，氧化锌，氨液，氧化镁，纯碱，石灰，废碱液等作为吸收剂处理二氧化硫气体，生成的副产物能实现再利用，从而不产生二次污染。采用 SOLV-R 二氧化硫气体回收再生技术，可以处理较宽领域的二氧化硫尾气，小到 50PPM 以上，高至 10v%以下都适用（高于 10v%以上浓度可以直接采用干法制酸工艺制成硫酸）。在二氧化硫尾气浓度在 0.2v% 至 6v%之间时，可以采用 SULFOX™ 湿法制酸工艺，将二氧化硫尾气制备成硫酸成品，真正实现绿色环保。SULFOX™ 湿法制酸工艺同时适用于各种浓度的 H₂S 尾气处理。当然对于不同的烟气条件及不同的二氧化硫浓度，由于每个工厂背景及现场情况不一样，我们在工艺的选择时会根据实际情况选择最优的工艺。

1 动力波® (DynaWave®)尾气吸收系统

动力波® (DynaWave®) 逆喷洗涤系统是孟莫克公司的专有技术，用于复杂烟气处理的单元操作技术，它能在一个进料管内同时完成烟气急冷，脱除酸性气体，脱除粉尘三个功能，自上世纪70年代以来，孟莫克已经在世界范围内建造了300余套装置。来自硫酸的含污染物的烟气自上而下进入直桶型的逆喷管中，而吸收液自下而上喷射与气体逆向接触，由于气液动量平衡原理形成均一的湍动的反应区域，形象地称为泡沫区，在此区域实现烟气急冷，酸性气体脱除，杂质粉尘脱除的功能。初步的气液分离在塔内进行，然后再通过一组高效除雾器，除去夹带的微小液滴，清洁的烟气从上部的烟囱排出。

孟莫克动力波® (DynaWave®)逆喷系统的核心为泡沫区的吸收，它是由吸收液与烟气逆向接触，使二者达到动量平衡，从而形成泡沫区。泡沫区是一个激烈湍动的、气-液逆向碰撞的、液体表面快速更新的气液混合区域，在这个区域里最大限度地实现了高效传质和传热过程，吸收液的湍动膜包裹了烟气中的杂质，使其体积增大利于从烟气中分离；又由于吸收液中的水分不断蒸发，气体被冷却近绝热饱和温度，温度的降低又减小了气相中酸性气体的平衡分压，促使酸性气体连续不断地和吸收液反应，实现了急冷，酸性气吸收，杂质脱除的三大功效。

MECS 动力波® (DynaWave®)尾气处理系统可以根据业主实际情况及现场装置的需要使用不同的吸收剂，孟莫克公司提供动力波® 碱法吸收系统，动力波® 氨法吸收系统，动力波® 双氧水法吸收系统，动力波® 氧化锌吸收系统及氧化镁，石灰石等吸收系统来适应不同的硫酸及冶炼装置，并且能提供其性能保证远低于国家环保要求，其限值可达到 SO_2 出口小于 $50\text{mg}/\text{nm}^3$ ，即使在在开车初期 SO_2 的浓度很高时，也能保证出口 SO_2 浓度 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下，这是目前常规尾气处理技术很难做到的。另外孟莫克公司的动力波® 尾气吸收系统自动化程度高，能在保证最佳吸收效果的同时精确的控制消耗的吸收剂及出口的氨，酸雾的排放，避免二次污染。以下是孟莫克动力波® 尾气处理系统采用不同吸收剂的工艺对比：

表一 孟莫克动力波® (DynaWave®)不同吸收剂尾气处理工艺系统比较

	吸收剂	副产物	总投资	运行费用	适用
动力波® 双氧水法	双氧水	稀酸（回到硫酸装置）	中	低	任何硫酸装置
动力波® 氧化锌法	氧化锌或次氧化锌	硫酸锌或亚硫酸锌（回到主装置）	中	低	铅锌冶炼及制酸装置
动力波® 碱法	碱液或废碱	硫酸钠（回到氟硅酸钠）	低	高（碱液） 低（废碱）	碱液自产或有氟硅酸钠车间
动力波® 氨法	氨水	硫酸铵（回到硫铵车间）	中	中	化肥装置或能接受硫酸铵
动力波® 氧化镁法	氧化镁	硫酸镁（回到主装置或销售）	中	中	能接受硫酸镁或销售

动力波® 石灰石法	石灰或石灰石或电石渣	石膏	高	低	冶炼厂及有电石渣副产物
-----------	------------	----	---	---	-------------

2 SULFOX™湿法制酸技术

SULFOX™ 工艺是一项高效节能的尾气处理技术，用于处理含硫化合物的废气和废液生成浓硫酸，特别是应用于冶炼行业低浓度的 SO₂ 尾气处理和其他行业各种浓度的 H₂S 尾气处理。

当二氧化硫浓度介于 0.2v% 至 6v% 时，首先，由于使用燃料导致运行成本增加的原因，可以排除传统的干法制酸工艺；其次，产酸能力低的装置，如果使用脱硫剂也会增加操作成本，所以可以排除尾气洗涤技术。相比之下，SULFOX™ 湿法制酸工艺流程短，热量回收效率高，是最适用于此类工况的尾气处理工艺。

硫化物有各种形式，如 SO₂，H₂S，CS₂ 气体，或 H₂SO₄ 和其他硫酸盐液体。SULFOX™ 工艺会根据给料的形式和条件的不同，设计不同的处理步骤，包括洗涤净化、燃烧和随后的热回收，目的是给 SULFOX™ 装置提供干净的 SO₂ 气体。主要有以下几种情况：

① 当给料烟气中含有大量杂质或有大量水蒸汽时，需要在 SULFOX™ 工艺中应用动力波洗涤系统去除杂质和多余的水汽，然后干净气体进入 SULFOX™ 工艺主步骤。

② 如果是 H₂S 气体，选择 SULFOX™ 工艺类型是取决于硫化氢和碳氢化合物的浓度。当 H₂S 浓度较低且烃含量较少时，采用稍加修改的 SULFOX™ NK 工艺，其流程与低浓度 SO₂ 的流程图相类似。将硫化氢气体预热到催化剂的操作温度后，气体通过铂催化剂层，H₂S 被催化氧化生成 SO₂ 和 SO₃，此过程不需要燃烧炉。余下的工艺步骤与上述描述的 SULFOX™ NK 工艺图相同。当 H₂S 浓度较高且烃含量较多时，需采用 SULFOX™ HK 工艺，在此工艺流程中，给料烟气在单独的带有预热风的分解炉中高温燃烧。冷却 SO₂ 气体使之达到催化剂操作温度，冷却所换得的多余热量作为高压蒸汽回收。转化器的多余热量提供给蒸汽系统，而冷凝器的热量用于预热进入的燃烧风。

③ 其他的 SULFOX™ 系统的工艺步骤选择取决于用户的特殊需求。在转化器前安装二级燃烧炉或 SCR 系统便能容易控制 NO_x。利用活性炭进行尾气吸附，可以实现更低标准的 SO₂ 尾气排放，弱酸返回到 SULFOX™ 主装置。还可以选择在 SULFOX™ 主装置后增加动力波 DynaWave® 尾气洗涤器，实现超低 SO₂ 尾气排放。

干净的 SO₂ 气体送入 SULFOX™ 装置主要有以下三个工艺步骤，见下图 1。

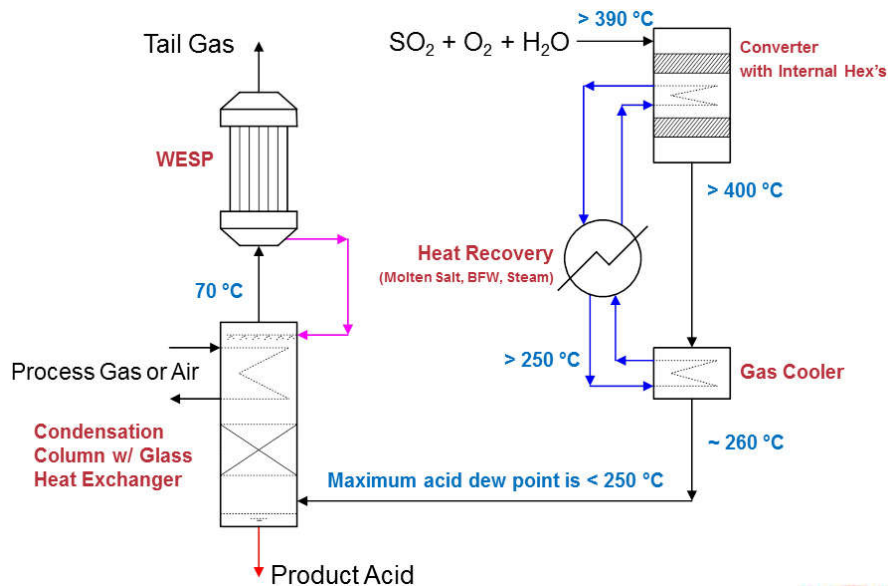


图1 SO₂进入装置的工艺步骤

- (步骤 1: SO₂ 在装有催化剂的转化器内转化成 SO₃, 这与传统的干法制酸技术的反应步骤相同。主要不同点是气相中存在水蒸汽, 利用转化器内的换热器和特殊设计的防范措施, 始终保持工艺气高于酸露点。热回收方案取决于进料的特性: 热量作为高压蒸汽回收, 或用于预热进入的干净 SO₂ 工艺气。
- 步骤 2: SO₃ 与水蒸汽反应生成气相 H₂SO₄ 作为工艺气在气体冷却器和冷凝器内冷却。气体在冷凝器内进一步冷却浓缩成硫酸和蒸发过量的水。控制进、出口的工艺气温度以达到期望的 98% 以上酸浓。在冷凝器内用环境空气除热或用来预热进入的工艺气。
- 步骤 3: 在冷凝阶段, 由于使用水平管, 酸在管子外侧浓缩会产生大量的酸雾, 酸雾在后续的湿式电除雾器中被除去, 并返回到冷凝器作为成品酸回收。)

对特定的 SO₂ 或 H₂S 尾气的处理技术进行选择时, 归根结底是以费用的最小化为原则。如果以生产为目的硫酸企业需要投放市场进行大规模销售时, 通常选择传统的干法制酸工艺。然而, 当尾气被视为污染物处理时, SULFOXTM 湿法制酸则以运行成本低, 并副产浓硫酸和大量蒸汽显示出明显优势。通过对每种工艺的成本和收入进行分析, 就可以帮助用户选择出最适合的技术解决方案。

3. SOLV-R 二氧化硫回收技术

多年以来, 各公司一直在寻求一种从燃烧尾气和含硫工艺尾气中回收低浓度二氧化硫(适用于抛弃性的湿法脱硫更低范围)的方法, 溶剂再生吸收一直是最有吸引力的方法之一。

SOLV-R 技术用于二氧化硫的尾气处理时，更适用于二氧化硫浓度高于 0.1v%，同时用户已有干法制酸装置，可以直接将提纯后的二氧化硫输入干法制酸装置生成硫酸。以下是工艺描述和溶剂选择的内容。

图 2 为孟莫克公司 SolvR™可再生二氧化硫回收系统的简化工艺流程。从该流程来看，孟莫克公司 SolvR™二氧化硫回收系统与传统工艺十分相似，主要区别是所采用的溶剂不同。

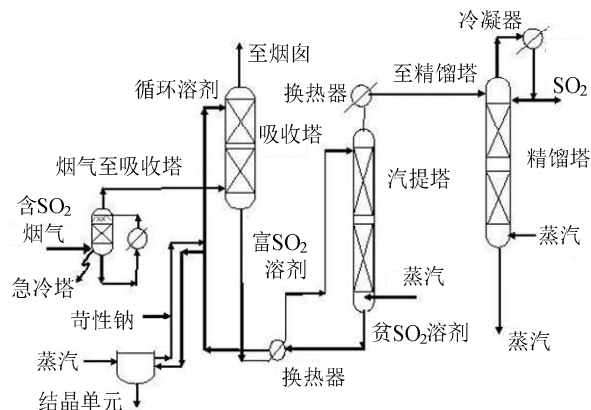


图 2 SolvR™二氧化硫回收系统简化工艺流程

孟莫克公司以如下准则作为筛选二氧化硫新溶剂的关键性能考量：

1) 投资低于如下 2 种技术：①现有的二氧化硫溶剂再生回收技术；②二转二吸（硫酸法）或壳牌克劳斯尾气处理技术（SCOT）。

2) 操作成本低于在用回收技术：①蒸汽消耗为 5~10kg/kg SO₂；②溶剂在处理过的气体中的损失最小化；③溶剂不会被硫酸降解。

3) 尾气排放显著降低，f(SO₂) 低于 0.002%。

根据以上的选择判据，借助计算机通过大量的筛选，孟莫克公司确定了一个无毒、无腐蚀性且对二氧化硫具有高亲和性的溶剂系列，命名为 SolvR™溶剂。该溶剂在较低温度下（50℃以下）对二氧化硫具有很强的亲和性，而当被加热到沸点时（略高于 100℃），很容易释放出二氧化硫。

含 SO₂ 烟气首先通过蒸发过程被急冷并增湿到大约 30℃，在此过程中需加入过量的水以控制稀酸浓度。对于含固体颗粒、卤素化合物、易挥发金属等杂质的烟气，应设置有效的烟气净化系统将其脱除。然后饱和烟气进入吸收塔与贫溶剂接触。溶剂对二氧化硫有很强的吸附能力，这也降低了浸润填料需要的液体量。处理过的烟气二氧化硫浓度已经很低，可直接排至大气中。排放 f(SO₂) 的研发目标设定为 0.002%，但事实上也可以低于 0.0001%。

离开吸收塔的富溶剂在汽提塔中可通过提高温度再生，过程的蒸汽用量和排放烟气中的目标二氧化硫尾排成比例关系。由于汽提塔在 100~105℃ 下操作，汽提塔再沸器需要的蒸汽压力很低，

蒸汽用量也不高。当要求尾气排放 $f(\text{SO}_2) < 0.002\%$ 时，在目前优化的操作条件下，蒸汽/二氧化硫比为 5 左右。

汽提塔塔顶馏分中包含水蒸汽饱和的二氧化硫。由于溶剂的高选择性，只有极少量的其他组分（如 CO_2 、 O_2 或 N_2 ）会混入二氧化硫产品内。一部分饱和水的二氧化硫气体被冷凝并送至精馏塔，而冷凝水中的二氧化硫则在循环至工艺系统或排放到废水处理之前被汽提出来。

回收的二氧化硫可以循环利用并转化成硫酸，或在克劳斯装置中转化为硫磺，从而提高资源利用率。或者，二氧化硫可被用来生产其他产品，比如亚硫酸氢钠或作为高纯产品直接出售。

进料气体中通常存在的氧气会将二氧化硫氧化成三氧化硫。由于三氧化硫会与溶剂添加剂反应生成硫酸钠，故溶剂对此并不敏感。硫酸盐浓度高时需要通过溶剂净化系统来去除。通常，产生的硫酸盐量只相当于所处理二氧化硫量的 0.5% 或者更低。为保持溶剂效力，加入苛性钠来控制溶剂 pH 值。硫酸盐副产物无毒性并且可以出售，如果当地法规允许也可以固体形式排放或直接排放到地沟。

通过挂片实验，低成本的不锈钢和 FRP 均显示出了很低的腐蚀率。溶剂的不腐蚀特性大大降低了初期投资。

再生工艺的阻力低于硫酸二次吸收系统，由于尾气的处理是在装有规整填料的单塔中进行的，吸收塔压降较低（设计阻力为 5 kPa），从而降低了气体压缩机的电耗和体积。这将大幅度降低处理现有装置尾气时对风机的改造需求。另外，现有装置可以通过提高气体浓度并应用 SolvR™ 系统来处理高浓度尾气来去瓶颈化。

多年以来，人们在二氧化硫回收技术上做了很多尝试，但大部分由于溶剂的经济性原因而无法实现广泛的商业应用。但孟莫克 SolvR™ 却显示了迈向成功的所有有利的特性：较低的安装费用，较低的运行费用和超低的二氧化硫尾排。当手中持有这个新的尾排控制工具来进行全新装置设计时，孟莫克公司就可以摆脱常规设计的束缚并且可以给市场带来较低的投资或更高能量回收率的 MAXENE™ 混合型设计，这也许会对硫酸行业自 1970 年代以来的二次吸收技术进行完美的再次定义。

随着技术的成熟，它将会打破在硫酸和克劳斯工艺中的常规应用并转向含二氧化硫气体的其他工业。此项技术有可能跨越多个行业在全球范围内产生重要影响。

4 结论

如下表所示，客户只需要提供给孟莫克公司所需处理的尾气成分，我们根据不同的烟气组成及工厂背景情况，选择最佳的处理工艺，提供给业主最经济最可靠的解决方案。

	Wet Gas Scrubbing 湿法洗涤		SO ₂ Recovery and Recycle SO ₂ 吸收再生		Direct Conversion to H ₂ SO ₄ 直接转化成 H ₂ SO ₄	
	动力波 DynaWave®	双氧水 Peroxide	Solvr™	ClausMaster	SULFOX™ 湿法制酸	Conventional 传统硫酸
Applicable SO ₂ range (units) 适用的 SO ₂ 范围	100 – 200,000 ppm	100 – 2,000 ppm	3,000 – 20,000 ppm	20,000 and up ppm	0.5 to 10* vol%	4 to 30 vol%
Product/effluent 产品/副产物	Sulfate salt 硫酸盐	40% H ₂ SO ₄	SO ₂	SO ₂	93 – 98% H ₂ SO ₄	93 – 99% H ₂ SO ₄ ; Oleum 烟酸
Clean gas SO ₂ content SO ₂ 排放	<10 ppm	<100 ppm	<20 ppm	<100 ppm	<100 ppm**	<100 ppm**
Site specific issues 现场需要	Wastewater treatment 水处理或副产物利用	H ₂ O ₂ cost and wastewater treatment 双氧水成本及硫酸	Steam availability/cost 蒸汽	Steam availability/cost 蒸汽	Product offtake 硫酸产品销售	Product offtake 硫酸产品销售
Best applications 特点	Low capital cost for medium to large gas flows 低运行成本大	Low capital cost where acid effluent can be utilized 低运行成本副产物被	SO ₂ recovered with minimal waste SO ₂ 回收及最小化副产物	SO ₂ recovered with minimal waste SO ₂ 回收及最小化副产物	Commercial grade H ₂ SO ₄ is desired 高品质硫酸产品	Commercial grade H ₂ SO ₄ is desired 高品质硫酸产品

孟莫克公司 (MECS) 是全球“硫”处理工艺及技术最完整的公司之一，我们能为不同的冶炼，硫酸及化工装置，根据不同的工厂背景，提供最适合的，最稳定的硫处理解决方案！