

# 氧化锌法吸收低浓度 SO<sub>2</sub> 烟气技术的工业化应用\*

张海燕

(昆明有色冶金设计研究院, 云南 昆明 650051)

**摘要:** 指出工业上产生的低浓度 SO<sub>2</sub> 废气是一种对大气污染最为严重的污染源, 故治理 SO<sub>2</sub> 烟气污染的技术, 已成为环保研究的重要课题。阐述了采用锌冶炼的中间产品作为吸收剂的氧化锌法, 是一种可以吸收铅锌冶炼厂产生的低浓度 SO<sub>2</sub> 烟气, 使气体达标排放、吸收渣返回生产流程再生的清洁生产工艺。

**关键词:** 氧化锌法; 吸收 SO<sub>2</sub>; 工业化应用

**中图分类号:** TF 805.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-2660(2003)03-0051-05

## Industrial Application of Technology of Using Zinc Oxide Method to Absorb low-concentration SO<sub>2</sub> Fume

ZHANG Hai-yan

(Kunming Design & Research Institute of Non-ferrous Metallurgy, Kunming 650051, China)

**Abstract:** The paper points out that low-concentration SO<sub>2</sub> waste gas produced in the industrial production is one of the most serious pollutant sources for air pollution and how to prevent and control SO<sub>2</sub> gas pollution has already been a key task for environmental protection research. It is discussed that zinc oxide method with intermediate product of zinc smelter as absorbent is a clean production process that can absorb low-concentration SO<sub>2</sub> fume from a lead and zinc smelter so as to make the SO<sub>2</sub> fume reach the standard of gas discharge and make the absorption residue returned to the process flow for regeneration.

**Key words:** Zinc oxide method; absorption of SO<sub>2</sub>; industrial application

### 1 概述

工业上产生的低浓度无制酸价值的 SO<sub>2</sub>

废气, 是一种对大气污染最为严重的污染源。随着我国对生态环境的日益重视, 治理低浓度 SO<sub>2</sub> 烟气污染的技术, 已成为环保研

\* 收稿日期: 2003-05-08

作者简介: 张海燕 (1972-), 女, 辽宁人, 工程师, 主要从事冶炼及烟气收尘设计工作。

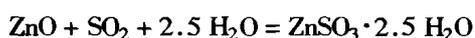
究的重要课题。世界各国烟气脱硫技术达 100 多种,但在生产上应用的不超过 20 种。目前,国内尾气吸收多采用石灰(石)一石膏法、钠碱法、氨吸收法等,但这些方法存在需购买大量吸收原材料,吸收设备及管道易腐蚀、结垢、堵塞,吸收副产品(如石膏、亚硫酸产品等)销路、堆存、二次污染等问题。

针对这一现状,采用锌冶炼的中间产品作为吸收剂,来吸收铅锌冶炼厂产生的含低浓度  $\text{SO}_2$  烟气,使尾气达标排放,吸收渣返回生产流程再生的清洁生产工艺——氧化锌法,成为很多研究机构及生产厂家十分关注的技术。本文对氧化锌法吸收低浓度  $\text{SO}_2$  技术的工业化应用进行探讨。

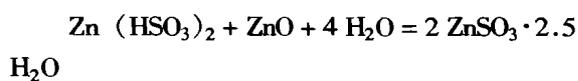
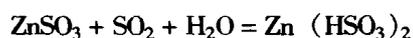
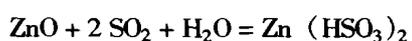
## 2 基本原理

氧化锌法脱硫技术,是将含氧化锌的物料加水或制浆溶液配制成悬浮矿浆,在吸收设备中与烟气中的  $\text{SO}_2$  接触,利用氧化锌与  $\text{SO}_2$  间的化学反应,将  $\text{SO}_2$  主要以亚硫酸锌(还有亚硫酸氢锌、硫酸锌)的形式予以脱除。亚硫酸锌可用热分解或酸分解方法,产出高浓度  $\text{SO}_2$  回收利用,同时使氧化锌得以再生或产出硫酸锌、金属锌等产品。

吸收过程中发生的主要反应为:



同时,进行下列副反应:

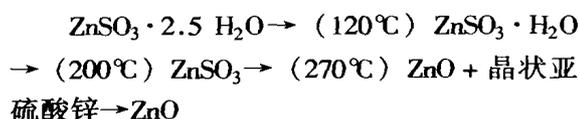


生成的  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  的溶度积  $K_s = 1.34 \times 10^{-5}$ , 主要以固体物形式进入沉渣。可通过以下 3 种方法使  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  返回生产工艺流程:

### (1) 热分解法

$\text{ZnSO}_3$  结晶的热分解是按下列步骤进行

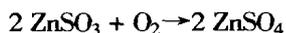
的:



### (2) 酸分解法



### (3) 空气氧化法:



## 3 国内外相关技术领域发展状况

用含氧化锌原料为吸收剂,吸收冶炼行业低浓度  $\text{SO}_2$  烟气的技术,在国外只有少数铅锌冶炼厂曾正式用于生产上。其中 1952 年,日本彦岛冶炼厂曾用锌沸腾炉焙砂,吸收硫酸尾气和锌烧结机部分烟气;1971 年,神冈矿冶所用锌沸腾炉旋风尘吸收硫酸尾气;1975 年,安中冶炼厂用氧化锌吸收一次锌浸出渣烧结机烟气。生产中最大规模为处理烟气流 98 000  $\text{m}^3/\text{h}$ ,吸收率为 80% ~ 98%,吸收中间产品为亚硫酸锌渣,通过热分解法产生高浓度  $\text{SO}_2$  进行回收,同时再生氧化锌,或通过酸分解产出硫酸锌,金属锌等产品。

1975 年,我国水口山矿务局为治理铅锌冶炼厂低浓度  $\text{SO}_2$  烟害问题,提出利用锌精矿沸腾焙烧炉的副产烟尘,吸收低浓度  $\text{SO}_2$  的研究课题。在完成小型探索试验后,进行了“吸收铅烧结锅低浓度  $\text{SO}_2$  烟气”的扩大条件工艺试验,在 1978 年取得初步成果。1979 年初,配合水口山矿务局四厂炼锌工艺技术改造,根据扩大条件工艺试验的结果,进行了“单段吸收硫酸尾气制备亚硫酸锌”的半工业试验,结果既消除了硫酸尾气的危害,又制备出符合针铁矿法还原剂质量要求的亚硫酸锌渣。1980 年,在水口山四厂建成一套工业试验装置,规模为 11 000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ,通过 1980 年 10 ~ 12 月、1981 年 9 ~ 12 月 2 个阶段工业规模试验,肯定了氧化

锌吸收法的工艺可靠性, 并通过冶金工业部有色金属工业管理局安环司鉴定, 同年 12 月由冶金部有色金属工业管理局发文推广使用。之后, 国内一些单位及学者不断地进行理论及试验探讨研究, 直到 2001 年, 昆明有色冶金设计研究院在昆明云冶锌业股份有限公司 5 万 t/a 电锌工程配套的渣处理车间尾气吸收工段的设计当中, 才将该技术首次工业化应用。

#### 4 工业化应用

云冶锌业股份有限公司 5 万 t/a 电锌工

程, 由昆明有色冶金设计研究院设计, 2002 年 12 月全面建成。在该工程的渣处理车间, 将氧化锌法吸收低浓度 SO<sub>2</sub> 技术在国内首次实现工业化。设计将该技术应用于处理锌浸出渣挥发窑及脱氟氯多膛焙烧炉产生的低浓度 SO<sub>2</sub> 烟气上, 处理烟气参数见表 1; 吸收剂为锌沸腾焙烧炉产出的旋风收尘器烟尘, 其成分为见表 2。

表 1 烟气参数

Tab. 1 Fume Parameters

烟气量 / (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	烟气温度 /℃	含尘浓度 / (mg·m <sup>-3</sup> )	烟气成分/%					
			H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO
42 500	100	200	5.30	12.75	8.53	0.49	72.67	0.26

表 2 吸收剂成分

Tab. 2 Absorbent Composition

单位: %

Zn	Fe	Pb	S <sub>so4</sub>	S <sub>s</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	其它	合计
54.16	5.64	2.51	2.14	0.50	4.11	5.02	25.92	100

该技术工业化应用的主要工艺流程为:

经收尘后烟气→两级湍球吸收塔→泡沫塔→复挡除沫器→风机→烟囱

由锌浸出渣挥发回转窑和脱氟氯多膛焙烧炉出口的烟气经分别收尘后, 混合进入湍球吸收塔, 在塔内与吸收矿浆逆向接触, 使烟气中的 SO<sub>2</sub> 与矿浆充分反应, 除去 SO<sub>2</sub> 的烟气, 再通过泡沫除沫塔、复挡除沫器后由风机引入烟囱, 达标排放。当一级吸收塔矿浆循环喷淋到 pH 值降至 4.5~5.0 时, 表示矿浆中氧化锌大部分已反应完, 吸收矿浆接近饱和, 排出一部分吸收饱和矿浆到压滤机过滤; 在第二级吸收塔循环槽内, 按制浆浓度规定的比例分别加入旋风尘和制浆溶液,

吸收矿浆起始 pH 值为 5.6~6.8, 将第二级吸收塔部分矿浆补充到第一级吸收塔循环槽内循环喷淋, 循环槽不断搅拌, 使其保持悬浮状态。经压滤机过滤后的过滤液返回制浆, 滤渣送沸腾焙烧炉精矿仓, 与精矿配料后在沸腾炉内进行热分解。

主要技术及经济指标:

SO<sub>2</sub> 总吸收效率: > 96%

吸收容量: 30kg SO<sub>2</sub>/100 kg 旋风收尘器烟尘

氧化锌利用率: 70%

吸收渣含亚硫酸锌: 40.2%

电耗 (以烟气含 SO<sub>2</sub> 为 0.5% 时): ~ 700 度/t SO<sub>2</sub>、~ 0.01 kWh/Nm<sup>3</sup> (废气)

处理成本 (以烟气含  $\text{SO}_2$  为 0.5% 时): 排放烟气参数见表 3。  
 ~ 300 元/t  $\text{SO}_2$ 、~ 0.004 元/ $\text{Nm}^3$  (废气)。

表 3 排放烟气参数  
 Tab. 3 Discharged Fume Parameters

烟气体量 / $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	烟气温度 / $^{\circ}\text{C}$	含尘浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	烟气成分/%					
			$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$
45 951	50	100	8.01	11.45	8.98	0.018 [518 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )]	71.30	0.23

## 5 技术优势及创新

本项目在前期各试验工作的基础上, 进行产业化推进, 重点是解决产业化推进过程中的新技术转化为生产的问题, 主要技术关键及创新为:

(1) 氧化锌法吸收低浓度  $\text{SO}_2$ , 以锌冶炼的中间产品 (锌焙砂或烟尘) 作为吸收剂, 不需外购吸收剂, 吸收产出的吸收渣返回冶炼工艺流程, 所有有价值成分都得到了再生、回收利用, 不造成二次污染, 无吸收副产品的外销, 是一个清洁工程的全新工艺流程。

(2) 吸收的  $\text{SO}_2$  在吸收渣返回工艺流程中, 分解成高浓度的  $\text{SO}_2$  气体用于制酸, 使得低浓度  $\text{SO}_2$  得以全部回收。

(3) 冶炼工艺产生的含低浓度  $\text{SO}_2$  烟气不同于制酸尾气, 该烟气中含有一定量的烟尘, 若采用其它吸收剂, 由于受烟尘的影响, 副产品达不到合格产品要求。

(4) 用两级湍球塔串联吸收, 使烟气达标排放得以保证。

(5) 用泡沫塔水洗与复挡除沫器联合除沫, 有良好的除沫效果并且不堵塞。

(6) 在两级湍球塔的喷淋循环过程中, 吸收矿浆由第二级循环液中加入, 从第二级循环至第一级, 由第一级循环液中产生吸收渣, 使氧化锌得到充分的利用。

## 6 有待进一步优化的问题

虽然该技术已在实际生产中进行了工业化应用, 但因其属于填补国内空白、是首次应用项目, 部分技术及设备参数还需在生产过程中通过不断摸索、调试, 进行深一步的优化、改善。

### (1) 进一步降低能耗

氧化锌法吸收的成本中, 电耗占有很大的比例 (约 50% 以上), 主要是由于采用大喷淋密度的湍球吸收塔, 烟气阻力损失大, 风机及循环泵电机功率大, 进一步降低能耗就是增强本项目市场竞争力。

### (2) 渣处理研究

该工业化应用采用热分解法处理吸收渣, 即将产出的亚硫酸锌返回, 并与硫化锌精矿同时加入沸腾炉进行分解, 使沸腾炉的能力有所降低。在使用该方法的同时, 还将进行吸收渣的酸分解及空气直接氧化吸收渣的研究试验工作, 这 2 种方法是将这部分锌制成硫酸锌溶液直接进入湿法车间, 若能成功, 可降低吸收渣的处理成本。

## 7 推广应用前景及产业化分析

利用氧化锌吸收低浓度  $\text{SO}_2$  烟气的方法, 是治理冶炼行业低浓度  $\text{SO}_2$  烟气的一条途径, 对发展生产、保护环境, 具有一定的意义, 尤其是铅锌冶炼企业, 采用该方法可

与原有冶炼工艺紧密配合起来, 吸收原料采用生产中的中间产品, 吸收产品可返回系统, 吸收的二氧化硫可用于生产硫酸, 从而解决了吸收剂来源和吸收副产物利用问题, 体现出因地制宜、综合利用资源的优势。

我国为世界上锌出口大国, 拥有大量的锌矿产资源及锌冶炼厂, 无论采用火法炼锌或湿法炼锌工艺, 都有沸腾焙烧炉并产出锌焙砂或锌烟尘, 具有应用该技术的原料条件。过去建设的锌冶炼制酸系统, 有一部分采用一转一吸流程, 制酸尾气需脱硫后才能达标排放。对于湿法炼锌渣处理, 可采用湿

法渣处理或火法渣处理, 现由于土地越来越珍贵, 湿法渣处理需庞大的渣库, 所以, 新建的锌冶炼厂都倾向于火法渣处理。一些老的锌冶炼厂, 由于渣库堆满也转向火法渣处理, 而火法渣处理锌浸出渣挥发窑及脱氟氯多膛焙烧炉产生的烟气, 均需脱硫后才能达标排放。氧化锌法治理低浓度 SO<sub>2</sub> 烟气技术在众多的这类锌冶炼厂中很有推广应用价值, 该技术工业化应用的成功, 将为国内同类生产企业提供有益的经验, 可以在众多铅锌厂推广应用。

(上接第 35 页)

(3) 受压桩单桩竖向极限承载力设计值

$$F_2 = (u \sum \text{Liqsik} + qpkA_p) / 1.65$$

式中  $A_p$ —桩端面积。

(4) 受压桩桩身强度验算

$$F_2 \leq \Psi c (f_c A + f_y' A_s')$$

式中  $\Psi c$ —桩基施工工艺系数, 取 0.9;

$f_c$ —混凝土轴心抗压强度设计值;

$f_y'$ —钢筋抗压强度设计值;

$A_s'$ —受压桩钢筋截面面积。

(5) 桩基水平承载力验算

该工程桩体主要承受轴向力和剪力, 弯矩影响不计。

本工程缺少单桩水平静载试验资料, 可按式计算桩身配筋率不小于 0.65% 的单桩水平承载力设计值。

$$Rh = \alpha^3 EI \chi_{0a} / V_x$$

式中  $Rh$ —单桩水平承载力设计值, kN;

$EI$ —桩身抗弯刚度,  $EI = 0.85 E_c I$ ;

$\chi_{0a}$ —桩顶容许水平位移;

$V_x$ —桩顶水平位移系数, 可按规范查表取值。

对于水平力较小, 计算桩身配筋率小于

0.65% 的单桩水平承载力设计值, 可依据《建筑桩基技术规范》5.4.2.4 条计算。

### 3 结语

在回填土地坪上建造多层建筑, 应选择合适的支挡结构, 并综合考虑与主体结构的相互作用, 满足优化设计的要求。挡土墙后的回填土应分层夯实, 应避免采用大型设备碾压, 以确保挡土墙的安全; 挡土墙需合理设置泄水孔, 促使挡土墙内的回填土排水通畅, 避免安全隐患; 挡土 π 墙不得做成水平通缝, 墙趾台阶转折处, 不能做成垂直通缝。

本设计实例已竣工 1 a, 证明所采用的设计方法实用、可靠, 取得了良好的经济及社会效果。

### 参考文献:

- [1] JGJ94-94, 建筑桩基技术规范。
- [2] GBJ10-89, 混凝土结构设计规范。
- [3] GBJ7-89, 建筑地基基础设计规范。
- [4] 曾宪明, 林润德, 易平. 基坑与边坡事故警示录 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [5] 魏希成. 支挡结构设计手册 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1995. 113-127.