

氨法脱硫工艺存在的问题及应对措施

栾辉 唐智和 翟小娟 何为

(中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 文章介绍了氨法脱硫工艺国内外发展及应用现状,对其工艺原理、工艺流程以及技术优势进行论述。针对氨法脱硫技术在应用过程中存在的脱硫剂消耗大、氨逃逸、气溶胶难以消除、亚硫酸铵氧化慢、硫酸铵结晶、氯离子富集难等典型问题进行总结与分析。氨法脱硫技术因对不同煤种特别是高硫煤具有很强的适应性及较高的脱硫效率,有利于氨法脱硫技术的进一步推广应用。

关键词 氨法脱硫; 问题; 措施

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2016.06.009

文章编号: 1005-3158(2016)06-0029-03

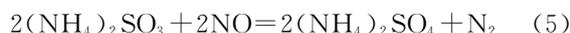
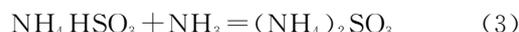
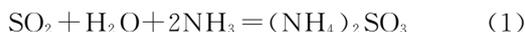
0 引 言

我国是一个以煤炭为主要能源的国家,根据《BP世界能源统计(2011—2014)》结果,2013年煤炭在我国能源结构中的比重达67%^[1-3]。使我国二氧化硫和氮氧化物排放总量居高不下。为了控制二氧化硫排放量,减少其对人类生存环境的破坏,烟气脱硫技术逐渐兴起和发展,而氨法脱硫工艺因其脱硫速度快、效率高、装置停开车时间短、脱硫产品经济价值高等优点,逐渐成为一项较为成熟的主要脱硫技术^[4-6]。

1 氨法脱硫工艺简介

1.1 工艺原理

氨法脱硫是气液两相之间相互传质传热并发生化学反应的过程,主要的反应原理如下:



式(2)为吸收SO₂的主要反应,整个脱硫反应中,(NH₄)₂SO₃对SO₂的吸收起主要作用。随着反应的进行,(NH₄)₂SO₃浓度会逐渐下降,NH₄HSO₃浓度逐渐上升。为了保持脱硫循环液的吸收能力,需向浆液池中注入氨水使NH₄HSO₃转化为(NH₄)₂SO₃。浆液中的(NH₄)₂SO₃浓度升高后,为了避免生成的(NH₄)₂SO₃重新分解成SO₂,(NH₄)₂SO₃被氧化风机鼓入的氧化空气强制氧化为(NH₄)₂SO₄。由于气态二氧化硫、氨气和水反应生成的(NH₄)₂SO₃悬浮物容

易导致气溶胶的形成。因此,在整个反应过程中,需将浆液中(NH₄)₂SO₃和NH₄HSO₃的比例控制在合适的范围内,以保证氨法脱硫系统的脱硫效率和减少出口“氨逃逸”量。

1.2 工艺流程

目前国内氨法脱硫技术所采用的工艺存在一定差异,但是基本可以分为烟气吸收反应系统、吸收剂供给系统、硫酸铵分离系统、循环液循环系统、工艺水系统、压缩空气系统以及电气系统^[7]。具体工艺流程详见图1。

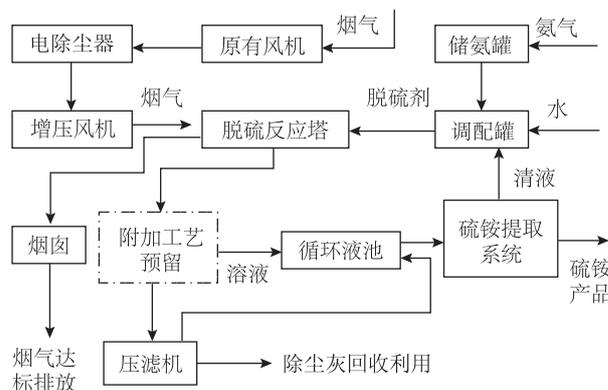


图1 氨法脱硫工艺流程

1.3 技术优势

氨法脱硫技术与其他脱硫技术相比,具有以下技术优势。

1.3.1 脱硫塔不易结垢,系统阻力小

脱硫剂氨及产物硫酸铵均具有较高的化学活性,易溶于水,因此脱硫塔不易结垢,系统总阻力约为

1 250 Pa^[8], 利用原系统风机即可。

1.3.2 对煤中含硫量适用性广

氨法脱硫技术对煤中含硫量适用性广,低、中、高含硫煤均能较好的适应,对中、高硫煤脱硫效果更好。煤中含硫量越高,石灰石用量越大,费用越高,而氨法脱硫采用废氨水或氨水作为脱硫剂,煤中含硫量越高,其副产品中硫酸铵产量越高、纯度越好,经济效益越大。

1.3.3 系统占地面积小,能耗低

氨法脱硫的脱硫剂氨是一种良好的碱性吸收剂,脱硫过程中氨与二氧化硫反应是一个典型液-气反应的化学过程,反应完全且脱硫剂利用率高。与钙法脱硫相比,氨的碱性强于钙基吸收剂,无需配套建设研磨、雾化、循环等用于提高脱硫剂利用率的设备,故氨法脱硫系统结构简单、占地面积小、运行能耗低。

1.4 氨法脱硫工艺脱硫效率的影响因素

1.4.1 氨水喷嘴的角度与数量

氨水雾化效果与脱硫效率具有较大的相关性,雾化效果越好,氨水与烟气接触面积越大,二氧化硫脱除效率越高。对于同等的烟气量,不能简单地通过增加氨水量提高脱硫效率,而应通过最大限度的提高喷雾技术,增加气液接触面积实现脱硫效率的提高。微液滴与大的覆盖面积是关键。洗涤塔内烟气分布不均匀,不同区域二氧化硫浓度存在较大差别,并且塔内烟气流速与喷入氨水密度之间存在分配不均匀的矛盾,导致脱硫效率整体水平不高,因此,须通过合理设置氨水喷嘴角度和数量来消除此类问题,使脱硫效率整体水平得到提高。

1.4.2 脱硫塔温度

脱硫塔内烟气温度与脱硫效率存在较大的相关性。车建炜^[9]对常温至 95℃ 脱硫塔脱硫效率与脱硫反应温度之间的关系进行了研究,研究表明,低温状态下二氧化硫脱除率较高,随温度上升,脱除率下降;温度继续升高,脱除率则开始上升。在氨法脱硫工程实际应用过程中,脱硫塔内温度宜控制在 60℃ 以下或在 80℃ 以上,才能有效保证烟气脱硫效率。

1.4.3 氨水喷入量

氨水喷入量越大,烟气与氨水接触面积越大,脱硫效率越高,但随着氨水量增加,脱硫效率增加缓慢并趋于稳定;但是脱硫设施外排废液 pH 值升高,当 pH 值大于 7 时,表明氨水利用率开始下降,随之将会出现氨逃逸、外排废气气溶胶增加、脱硫副产品硫酸铵质量下降等问题。因此,氨水喷入量不是越多越

好,要根据脱硫设施入口二氧化硫监测浓度、脱硫设施运行状态等实际情况确定。

1.4.4 氨水浓度

在氨水喷入量一定的情况下,氨水浓度增加,氨传质速度加快,氨与二氧化硫反应时间缩短,脱硫效率提高,但是氨消耗量增加。当选用低浓度氨水时,氨水雾化效率较高,氨水利用率增大,避免出现氨水浪费的情况,但是脱硫效率低于高浓度氨水。因此,在实际生产过程中,要综合考虑脱硫效率和氨水成本两个方面来确定氨水浓度。

1.4.5 用水水质

当脱硫设施温度连续超过 50℃ 时,脱硫设施用水中的钙、镁等离子会在管路中结垢,造成堵塞,使氨水喷入量降低,脱硫效率下降,甚至出现脱硫设施堵塞停工的情况。不同地区水中钙、镁离子浓度不同,因此脱硫设施用水要充分考虑水质的具体情况。

1.4.6 烟气速度

分析可以得出,烟气气速对传质也有影响,而气速与脱硫塔直径密切相关,反应段气速一般控制在 3m/s 以上,才能够保证脱硫效率高于 90%,技术人员在设计上采用气速数据要根据经验和具体情况确定。

1.4.7 循环液 pH 值的影响

pH 值是脱硫塔运行控制的重要参数之一。用氨水吸收二氧化硫反应十分迅速,影响总反应速度的控制因素是二氧化硫的水化反应^[10],水化反应受气膜传质控制,当吸收液 pH 值为中等或偏高时,二氧化硫易溶于氨水溶液,膜阻力很小,当 pH 值低时,膜阻力较大。丁红蕾^[11]等研究发现,适宜的湿式氨法脱硫循环液 pH 值应在 5.5~6.0 之间,这样既可以保证高的脱硫效率,同时也可减少氨逃逸量。

2 存在问题及应对措施

目前,国内氨法脱硫技术普遍存在脱硫剂消耗大、氨逃逸严重、气溶胶难以消除、亚硫酸铵氧化慢、硫酸铵结晶难等问题,这些问题的存在制约了氨法脱硫技术的进一步推广应用。

2.1 氨逃逸与气溶胶

HJ 2001—2010《火电厂烟气脱硫技术规范 氨法》要求“脱硫系统运行时,吸收塔出口单位烟气体积中氨的质量应小于 10 mg”,而氨和铵盐类又是气溶胶的主要成分^[12]。2012 年 1 月 1 日 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》实施,要求新建燃煤锅炉二氧化硫排放要低于 100mg/m³,现有燃煤锅炉二氧化硫排放要低于 200 mg/m³。面对更为严格

的污染物排放标准,使用氨法脱硫工艺的企业通常选择加大喷氨量来提高二氧化硫的脱除效果,从而实现二氧化硫的稳定达标排放,但是过量氨水的加入,会使氨逃逸及气溶胶问题更加严重。2015年10月对某企业自备电厂氨法脱硫出口烟气中二氧化硫、氨、硫酸铵等污染物进行了连续6d的人工测定,测试期间二氧化硫排放浓度介于21.0~41.0 mg/m³,均值为34.6 mg/m³,二氧化硫排放浓度满足GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》要求,但是同步测定的氨排放浓度介于13.4~185.4 mg/m³,均值为110.5 mg/m³,硫酸铵浓度介于134.7~245.2 mg/m³,均值为195.9 mg/m³,外排烟气中的氨不能满足HJ 2001—2010《火电厂烟气脱硫工程技术规范 氨法》的限值要求,氨逃逸及气溶胶的问题严重。

王志雅^[13]经过研究认为通过以下技术措施可以有效解决氨逃逸和气溶胶的问题:①选择合理的液气比,一般选择5~7,既可以有效控制氨逃逸,又能降低脱硫设施能耗水平;②在保证充分的氧化风量前提下,精确计算选择风机压头,实现亚硫酸铵、亚硫酸氢氨的充分氧化;③设置双塔流程,有效阻断强酸性气溶胶形成过程;④合理选择加氨位置,减少游离氨含量;⑤设置氨回收段,使用喷淋水吸收游离氨,降低游离氨浓度;⑥在尾气外排口安装静电除尘器,改善外排烟气质量,减少硫酸铵等气溶胶外排。

2.2 亚硫酸铵氧化慢、硫酸铵结晶难

目前,氨法脱硫工艺中一般采用向脱硫浆液进行氧化,有管网布气和喷枪布气两种方式。王志雅^[13]研究认为,氧化过程中除了需要保证足够的风量外,还需要考虑风机压头,计算风机压头除考虑静压平衡和管线阻力外,还需考虑空气喷射进入浆液所需动力压力。陈枝等研究发现氧化空气流量是影响亚硫酸铵氧化的最大因素,其次为pH值,亚硫酸铵浓度对氧化速度也有一定影响^[14]。

2.3 氯离子富集

脱硫系统中氯离子富集的问题普遍存在,脱除氯离子的办法也很多,比如湿式石灰石-石膏法通过废水外排来保持系统内氯离子的平衡,但是由于硫酸铵易溶于水,使用废水外排去除氯离子会导致硫酸铵大量流失,造成二次污染的同时,又造成资源浪费,因此,氨-硫酸铵脱硫技术不能采用废水外排的方式解决氯离子富集的问题,只能通过结晶的方式控制脱硫塔内氯离子含量,这就对脱硫装置防腐性能提出了更高的要求。自备电厂氨法脱硫设施正常运行时氯离

子浓度一般为40 g/L,脱硫装置的防腐按氯离子60 g/L设计。当氯离子超过设计值时,企业还可采用硫酸铵浆液抽取浆液外部干燥等方式来控制脱硫塔内氯离子平衡,降低装置腐蚀风险。

3 结论

随着新《中华人民共和国环境保护法》的实施,对二氧化硫、氮氧化物、烟尘等主要污染物排放要求日益严格,为实现污染物的达标排放,现有锅炉将不可避免的面临脱硫脱硝以及除尘改造。氨法脱硫技术因对不同煤种特别是高硫煤具有很强的适应性及较高的脱硫效率,逐渐得到市场的青睐。尽快研究并解决氨法脱硫面临的氨逃逸、气溶胶、氧化难、氯离子富集等问题,将有利于氨法脱硫技术的进一步推广应用。

参考文献

- [1] 周琴. 大气中二氧化硫的污染及防治对策[J]. 内蒙古环境保护, 2002, 14(3): 3-5.
- [2] 谭鑫, 钟儒刚, 甄岩, 等. 钙法烟气脱硫技术研究进展[J]. 化工环保, 2003, 23(6): 322-328.
- [3] 韩永富, 张海红. 烟气脱硫脱硝一体化工艺研究与工程应用进展[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 33-35.
- [4] 朱东升, 黄佳, 胡海兰. 烟气脱硫工艺研究[J]. 安全科学技术, 2009, 30(3): 4-7.
- [5] 陈洪雨, 刘国荣. 新型水帘式氨法烟气脱硫理论研究[J]. 通用机械, 2007(4): 74-77.
- [6] 任宇环, 李林祥. 草酸的生产工艺与市场分析[J]. 上海化工, 2011, 36(2): 32-36.
- [7] 车建炜. 中石油氨法脱硫系统优化设计及烟气湿排问题研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2006.
- [8] 李成益. 几种烟气脱硫工艺及技术经济分析[J]. 石油化工技术经济, 2006, 22(6): 14-19.
- [9] 车建炜, 申林艳, 刘月生. 氨法脱硫工程应用中的几个问题探讨[J]. 中国电力教育, 2005(z1): 246-248.
- [10] 杨彪. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 20-25.
- [11] 丁红蕾, 苏秋风, 张涌新, 等. 湿式氨法脱硫工艺影响因素的试验研究[J]. 热力发电, 2014, 43(1): 96-98.
- [12] 周志详, 段建中, 薛建明. 火电厂湿法烟气脱硫技术手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2006.
- [13] 王志雅. 氨法脱硫中氨逃逸和硫酸铵气溶胶现象[J]. 化工设计通讯, 2014, 40(5): 35-38.
- [14] 陈枝. 烟气脱硫产物亚硫酸铵氧化动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.

(收稿日期 2016-07-06)

(编辑 李娟)