

新型煤化工硫近零排放技术分析

熊 银 伍^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室,北京 100013;
3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要:为了实现新型煤化工硫近零排放,介绍了活性焦燃煤烟气净化与煤气脱硫技术的原理、工艺流程及特点,结合 2 种工艺特点,以活性焦烟气净化再生产生的富 SO₂ 气体和煤气脱硫产生的 H₂S 可反应生成硫磺为工艺技术切入点,提出了一种活性焦烟气净化与煤气硫回收技术有机集成的硫近零排放联合工艺,并进行了硫的物料平衡分析。结果表明,60 万 t/a 煤制烯烃项目采用该联合工艺后,可建立起企业内部硫回收利用的循环经济产业链,煤炭中总的硫资源回收率达到 85.69%,新增硫磺产能 50%,回收硫磺总量为 9 254 t/a,可节水 60 万 t/a,且采用活性焦干法烟气净化技术可将燃煤烟气中 SO₂ 与 NO_x 等污染物同时脱除,实现了较好的经济与环保效益。

关键词:煤化工;活性焦;SO₂;脱硫;硫回收

中图分类号:X701.3

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)02-0124-05

Analysis of sulfur near-zero emissions control technology in new coal chemical projects

XIONG Yinwu^{1,2,3}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to achieve near-zero emissions sulfur in new coal chemical projects, the principle, process and characteristic of coal-burning gas purification technology with activated coke and coal gas desulfurization were introduced. SO₂ could react with H₂S to form sulfur, so a combined process of activated coke flue gas purification and gas sulfur recovery technology was proposed. Sulfur material balance of process was calculated. The results showed that circular economy industry chain of sulfur recovery and utilization was established in 6×10⁵ t/a coal-to-olefin project. Sulfur recovery rate, new sulfur capacity, total sulfur and water saving was 85.69%, 50%, 9 254 t/a and 6×10⁵ t/a respectively. Dry flue gas purification technology with activated coke could be used to remove SO₂ and NO_x in coal fired flue gas, which had better economic and environmental benefits.

Key words: coal chemical industry; activated coke; SO₂; desulfurization; sulfur recovery

0 引 言

近年来,我国新型煤化工产业蓬勃发展,煤化工基地遍地开花,这必然会带来较严重的环境问题,其中之一就是污染物硫的排放,如何使项目中所产生的硫达标排放是企业必须面临的难题。对于新型煤化工项目来说,生产过程中硫排放主要有两大来源,

一是煤炭气化产生的 H₂S,另一个是煤炭燃烧产生的 SO₂。2 种来源目前均具有较为成熟的脱硫技术,气化产生的 H₂S 通过低温甲醇洗和克劳斯硫回收工艺能使 H₂S 变成硫磺进行回收,部分学者在装置大型化的研发、新型硫回收催化剂研制及硫回收尾气如何达标排放等方面研究较多。煤炭燃烧产生的 SO₂ 有湿法、半干法和干法等多种脱除工艺,目前

收稿日期:2015-10-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.025

基金项目:煤炭科学技术研究院科技发展基金资助项目(2015CX01)

作者简介:熊银伍(1982—),男,湖南常德人,副研究员,主要从事活性炭生产及应用研究。E-mail:wanlianqing2000@126.com

引用格式:熊银伍.新型煤化工硫近零排放技术分析[J].洁净煤技术,2016,22(2):124-128.

XIONG Yinwu. Analysis of sulfur near-zero emissions control technology in new coal chemical projects[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 124-128.

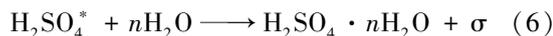
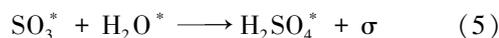
主要在烟气多种污染物协同脱除工艺技术开发方面研究较多。李兰廷等^[1]介绍了活性焦脱硫脱硝脱汞一体化技术特点,并进行了可行性分析;梁大明^[2]研究活性焦的生产工艺以及烟气净化对活性焦产品在硫容、强度、抗氧化和抗毒化等性能方面的要求,并分析了活性焦烟气净化技术的成本;李艳芳^[3]介绍了活性焦烟气联合脱硫脱硝技术的工程应用及研究现状,并对发展前景与趋势进行了展望。但是如何使两大来源的脱硫技术有机结合在一起,形成硫回收利用循环经济产业链的集成工艺还未有报道及工业应用。活性焦烟气净化技术是利用特殊吸附剂活性焦吸附脱除烟气中的 SO_2 、 NO_x 等污染物的一种先进干法技术,且吸附饱和的活性焦可以循环再生利用,再生释放的高浓度 SO_2 可以回收。国外从 20 世纪 60 年代开始进行相关研究,并将该技术应用在电厂、钢铁、冶金等行业^[4],而我国在 20 世纪 90 年代开始发展该技术,于 2005 年实现技术示范^[5-6],目前已经逐渐形成产业规模。国内已建成活性焦气体净化装置 25 套,目前该技术在国内外主要应用于有色金属、钢铁和磷肥等行业,在大型煤化工工厂的应用还是空白,笔者就如何将活性焦烟气净化技术应用在新型煤化工项目,并与煤气脱硫技术有机结合,形成硫回收利用循环经济产业链的联合工艺技术进行讨论,以期实现煤化工项目的硫近零排放。

1 活性焦烟气净化技术

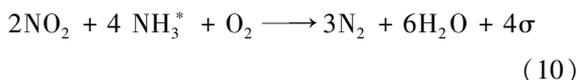
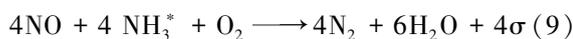
1.1 工艺原理

一般燃煤烟气中主要含有 O_2 、水蒸汽、 CO_2 、 N_2 以及污染组分 SO_2 、 NO_x 和烟尘等,活性焦具有丰富的孔隙结构,会选择性吸附污染物,脱硫正是利用其吸附性能,使 SO_2 变成硫酸吸附在孔隙中;活性焦的另外一个特性是具有丰富的表面官能团,使其具有很强的催化能力^[7-10]。

活性焦脱硫:在烟气排放窗口温度下(110 ~ 180 °C), SO_2 在活性焦表面发生吸附,与 O_2 、水蒸汽发生化学反应生成 H_2SO_4 ,然后吸附在活性焦孔隙内,主要原理如下

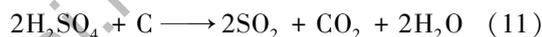


活性焦脱硝:喷入 NH_3 首先会发生吸附,然后吸附态的 NH_3 会与 NO_x 发生低温选择性催化还原 (SCR) 反应生成无害的 N_2 直接随烟气排放,主要反应方程式如下



活性焦除尘:活性焦床层结构可以作为高效的烟尘颗粒过滤器,当烟气通过活性焦床层时,大部分烟尘被过滤。

活性焦再生:将吸附饱和的活性焦送入再生反应器进行加热再生,加热过程中释放出 SO_2 ,使活性焦恢复脱硫活性。反应式如下



释放出的气体富含 SO_2 (体积分数为 20% ~ 50%) 可作为化工原料进行回收利用,相比于硫铁矿制硫酸,气体富含 SO_2 的浓度更高(硫铁矿制酸工艺 SO_2 浓度 < 20%),非常适合用于生产硫酸,目前已建装置基本采用此种方法。

1.2 工艺流程及特点

活性焦烟气净化技术工艺流程如图 1 所示。脱除反应器分为上下两段,烟气从下段进,先脱硫,脱硫之后和氨气混合进入上段进行脱硝,然后得到净化的烟气可达标排放;活性焦从上段的顶部送入,先用来脱硝,随着自身重力的作用进入到下段进行脱硫,脱硫之后的活性焦需进行再生,通过输送机送入再生反应器加热再生,再生后的活性焦经筛分后返回脱除反应器循环使用,由于筛分会筛掉 3 mm 以下的粉料,因此需在线补充一定的新鲜活性焦;再生过程中产生的高浓度 SO_2 气体送入副产品加工单元可制成商品级硫产品销售(如硫酸)。

活性焦烟气净化技术具有如下特点:

1) 脱除效率高。对烟气中污染物浓度无特殊要求,可脱除不同浓度污染物,且满足国家或地方排放标准,脱硫效率可达 95% ~ 98%,脱硝效率在 75% 以上。如对于高硫煤(硫含量大于 3%),燃烧烟气中含有大量 SO_2 (约 10 000 mg/m^3),通过该技术净化后 SO_2 质量浓度低于 400 mg/m^3 ,可满足现

$$m_2 = \frac{32m_1\eta_2}{34} \quad (14)$$

式中, m_2 为理论回收的硫磺量(Claus法), t/a; η_2 为Claus法硫的回收率, %。

燃煤烟气中 SO_2 量公式如下

$$m_3 = \frac{64C_r S_2 \eta_3}{32} \quad (15)$$

式中, m_3 为燃煤烟气中 SO_2 量, t/a; C_r 为消耗的燃料煤, t/a; S_2 为燃料煤中硫含量, %; η_3 为煤中硫转化为 SO_2 的理论转化率, %; 64 为 SO_2 的相对分子质量。

活性焦烟气净化技术回收的硫量公式如下

$$m_4 = \frac{32m_3\eta_4}{64} \quad (16)$$

式中, m_4 为活性焦烟气净化技术回收的硫量, t/a; η_4 为活性焦烟气净化技术硫的回收率, %。

最终联合工艺理论硫磺回收量公式如下

$$m_5 = m_2 + m_4 \quad (17)$$

式中, m_5 为 60 万 t/a 煤制烯烃厂理论回收的硫磺总量, t/a。

3.3 参数假设

根据以上公式, 各参数假设见表 1。

表 1 参数假设

Table 1 Parameter hypothesis

参数	数值	参数	数值
$C_y / (\text{万 t} \cdot \text{a}^{-1})$	270	$\eta_1 / \%$	95
$C_r / (\text{万 t} \cdot \text{a}^{-1})$	180	$\eta_2 / \%$	99.8
$S_1 / \%$	0.24	$\eta_3 / \%$	80
$S_2 / \%$	0.24	$\eta_4 / \%$	90

注: 原料煤和燃料煤的热值均为 20.93 MJ/kg。

3.4 计算结果与分析

根据公式(13)~(17), 得到各数据见表 2。

表 2 计算结果

Table 2 Calculation results

参数/(t·a ⁻¹)	数值	备注
m_1	6 541	
m_2	6 144	折合 H_2S 为 6 528 t/a
m_3	6 912	
m_4	3 110	折合 SO_2 为 6 221 t/a
m_5	9 254	

由反应方程式(12)得, 2 个 H_2S 与 1 个 SO_2 反应, 由表 2 可知, 可回收 H_2S 物质的量约为活性焦烟气净化回收 SO_2 物质的量的 2 倍, 即符合化学反应要求, 因此, 不需要增加 H_2S 转化为 SO_2 的转化反应器(以实际为准)。由表 2 可知, 60 万 t/a 煤制烯烃厂得到的副产品硫磺总量为 9 254 t/a, 原料煤和燃料煤总硫资源回收率达到 85.69%, 与未采用活性焦烟气净化技术相比, 增加硫磺产量 50% 以上, 硫磺产品按 1 000 元/t 计算, 增加产值约为 311 万元/a。

因此, 活性焦烟气净化与硫回收联合工艺可以产生很大的经济价值与社会环境价值。

1) 节能减排。将活性焦烟气净化技术应用在新型煤化工厂的燃煤烟气净化, 实现了同时脱硫、脱硝和污染物的资源化利用。活性焦烟气净化技术产生的碎活性焦可以作为水处理吸附剂重复使用, 硫回收产生的 SO_2 尾气返回活性焦烟气净化装置回收后达标排放, 无需新增脱硫装置, 可以形成企业内部循环经济产业链, 促进了污染物硫的近零排放, 并且无废水、废渣等二次污染物产生, 有利于企业良性发展。

2) 设备投资总体低。虽然相比于其他单独脱硫、脱硝技术, 活性焦烟气净化技术初期投资相对较高, 但该工艺可实现同时脱除, 完全可以取代现有的单独脱硫、脱硝技术; 而且采用本工艺后不需要或只少量转化 H_2S , 减少了硫回收设备投资。因此, 从项目整体来看, 采用活性焦烟气净化技术后不会增加投资, 可节省占地, 对部分土地紧张的煤化工园区尤其有利。

3) 运行效益高。现有燃煤烟气湿法脱硫生产出大量低廉的石膏, 而采用活性焦烟气净化技术的企业可生产需大量进口、销路好的硫磺产品。据统计, 2012 年, 我国进口的硫磺达到 1 120 万 t/a, 硫磺市场价格一直走高。采用此种联合工艺可使企业获得环境效益的同时获得经济效益。

4) 节水。煤化工项目是耗水大户, 而我国煤化工项目主要分布在富煤缺水地区, 采用联合工艺取代原有的湿法脱硫, 将极大减少水资源消耗。根据测算, 此等规模下可减少耗水量约为 1 t/t (每吨烯烃耗水 1 t), 而目前每吨烯烃产品耗水约为 15 t, 因此采用此联合工艺后可减少耗水 1/15, 如果水价按 8 元/t 计算, 年节约水消耗成本为 480 万元。

5) 应用领域拓宽。当前, 国内活性焦烟气净化

技术副产物 SO_2 主要用于生产硫酸,这是因为该技术目前主要应用在磷肥厂、钢铁以及有色金属冶炼等,这些厂都需要硫酸,而在其他行业推广较为缓慢。通过此联合工艺改变了现有活性焦烟气净化技术单一生产硫酸的方法,为活性焦烟气净化技术推广到新型煤化工企业起到非常重要的作用。

4 存在问题及建议

1) 活性焦再生产生的气体除 SO_2 还有大量 CO_2 和 H_2O , 是否会对 SO_2 与 H_2S 的反应产生严重影响,在进行转化硫磺之前如何对气体进行处理还有待研究。

2) 原有硫回收的催化转化设备是否适应,工艺参数如何调整还有待研究。

3) 目前国内的高校、科研院所与企业并没有深入研究该联合工艺,建议企业或国家投入部分科研资金进行技术开发。

4) 此种工艺未有应用示范,煤化工企业接受此种联合工艺还需要一个过程。

当前,我国已建和拟建的新型煤化工项目众多,污染物减排压力较大,如何使污染物变废为宝是今后发展的主要方向。而该联合工艺的提出为我国新型煤化工企业硫污染物控制提供了新的思路和发展途径,煤炭科学技术研究院有限公司已在这方便开展了研究工作,下一步将在煤化工厂进行联合工艺的示范。借助煤化工发展的热潮,大力推进干法活性焦烟气净化技术的应用步伐,将为我国污染物减排做出贡献。

参考文献:

[1] 李兰廷,吴涛,梁大明,等. 活性焦脱硫脱硝脱汞一体化技术[J]. 煤质技术,2009(3):46-49.
Li Lanting, Wu Tao, Liang Daming, et al. A summary of combined desulfurization, denitration and de-mercury technology using activated coke[J]. Coal Quality Technology, 2009(3):46-49.

[2] 梁大明. 活性焦干法烟气脱硫技术[J]. 煤质技术,2008(6):48-51.
Liang Daming. Dry-process flue gas desulfurization technology with activated coke[J]. Coal Quality Technology, 2008(6):48-51.

[3] 李艳芳. 活性焦烟气联合脱硫脱硝技术[J]. 煤质技术,2009(1):36-39.
Li Yanfang. Technology of simultaneous desulphurization and denitration using activity coke[J]. Coal Quality Technology, 2009(1):36-39.

[4] 步学朋,徐振刚,李文华,等. 活性焦性质对脱除 SO_2 性能的影响研究[J]. 煤炭学报,2011,36(5):834-839.

Bu Xuepeng, Xu Zhengang, Li Wenhua, et al. The effects of activated coke properties on SO_2 removal[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5):834-839.

[5] 翟尚鹏,辛昌霞,刘静,等. 活性焦烟气脱硫技术的发展与应用[C]//第十届中国科协年会论文集(二). 郑州:[s. n.]. 2008:334-338.

[6] 高继贤,刘静,翟尚鹏,等. 活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展[J]. 化工进展,2011,30(5):1097-1105.
Gao Jixian, Liu Jing, Zhai Shangpeng, et al. Application progress of flue gas dry purification technology by activated coke(carbon)[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5):1097-1105.

[7] 李兰廷,解炜,梁大明,等. 活性焦脱硫脱硝的机理研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(8):79-83.
Li Lanting, Xie Wei, Liang Daming, et al. Mechanism of removal of SO_2 and NO on activated coke[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(8):79-83.

[8] 解炜,梁大明,孙仲超,等. 活性焦联合脱硫脱硝技术及其在我国的适用性分析[J]. 煤炭加工与综合利用,2010(3):34-37.
Xie Wei, Liang Daming, Sun Zhongchao, et al. Combined desulfurization and denitration of activated coke and its applicability in China[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2010(3):34-37.

[9] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术[M]. 高尚愚,译. 南京:东南大学出版社,2002:256-261.

[10] 李云鹏,王彬,方月兰,等. 活性焦联合脱硫脱硝技术及应用前景[J]. 化学工业与工程技术,2008,29(6):38-40.
Li Yunpeng, Wang Bin, Fang Yuelan, et al. Activated coke combined desulfurization and denitration technology and its application prospects[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2008, 29(6):38-40.

[11] 高继贤,刘静,翟尚鹏,等. 活性焦脱硫技术在有色冶金行业的应用与研究[J]. 有色冶金设计与研究,2012,33(1):24-28.
Gao Jixian, Liu Jing, Zhai Shangpeng, et al. Application and research of activated coke desulfurization technology in domestic non-ferrous metallurgical industry[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2012, 33(1):24-28.

[12] 刘强,刘静,翟尚鹏,等. 活性焦脱硫技术在有色冶炼行业的应用及发展[J]. 硫酸工业,2014(3):16-19.
Liu Qiang, Liu Jing, Zhai Shangpeng, et al. Application and development of activated coke desulfurization technology in nonferrous metallurgy industry[J]. Sulphuric Acid Industry, 2014(3):16-19.

[13] 陈康良. 克劳斯法硫磺回收工艺技术进展[J]. 石油炼制与化工,2007,38(9):32-37.
Chen Gengliang. Progress of applying Claus sulfur recovery technology[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2007, 38(9):32-37.