

脱硫工艺升级在煤化工超低排放改造中的应用

徐 灏

(浙江浙能科技环保集团股份有限公司, 浙江 杭州 311121)

摘要:针对某大型煤化工企业氨-硫酸铵法脱硫装置脱硫效率低、出口颗粒物和 NH_3 逃逸高的问题,对其脱硫工艺进行升级改造。对改造后的氨法脱硫系统进出口 SO_2 浓度、颗粒物浓度、 NH_3 浓度、 NO_x 浓度进行性能测试和连续运行监测。结果表明,氨法脱硫系统出口主要污染物排放可稳定达到超低排放水平。对氨法脱硫系统主要设备内溶液的运行 pH 进行连续监测,分析其 NH_4HSO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比,建议提高 NH_4HSO_3 的氧化率和再生率,以提高脱硫效率和结晶产物纯度。

关键词:氨法脱硫;脱硝;超低排放;煤化工

中图分类号:TQ53;TK114 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)S1-0135-06

Application of desulfurization process upgrade in ultra-low emission transformation of coal chemical industry

XU Hao

(Zhejiang Zheneng Technology & Environmental Group Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract: It is desulfurization process upgraded in response to the problems of low desulfurization efficiency, high outlet smoke and ammonia escape in the ammonia flue gas desulfurization device of a large coal chemical enterprise. Performance testing and continuous operation monitoring were conducted on the inlet and outlet SO_2 concentration, particulate matter concentration, ammonia concentration, and NO_x concentration of the renovated ammonia desulfurization system. The main pollutant emissions from the outlet of the ammonia desulfurization system can stably reach ultra-low emission levels. The operating pH of the solution in the main equipment of the ammonia desulfurization system was continuously monitor, the proportion of NH_4HSO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ were analyzed. It is suggested that increasing the oxidation and regeneration rates of NH_4HSO_3 can improve desulfurization efficiency and crystal product purity.

Key words: ammonia desulfurization; denitrification; ultra-low emission; coal chemical industry

0 引言

煤炭是我国主要能源来源。煤炭燃烧过程排放的烟气含有大量 SO_2 、烟尘、 NO_x 、 CO_2 等有害物质,其中 SO_2 、 NO_x 大量排放会造成酸雨、雾霾等严重的环境污染问题。如何有效控制燃煤烟气中污染物,减少其对环境的破坏是防治大气污染的紧迫任务^[1-2]。

随着超低排放技术在燃煤锅炉烟气治理的应用不断深入,我国各个地区对 SO_2 、烟尘、 NO_x 等污染物高效低碳排放要求也在逐步提高。氨法烟气脱硫技术因其脱硫效率高、副产品硫酸铵易于利用、可实现资源循环利用、不直接增加碳排放等优点,越来越广

泛应用于我国燃煤烟气脱硫工艺中^[3-10]。

1 湿式氨-硫酸铵法工艺机理

湿式氨-硫酸铵法烟气脱硫过程以一定温度和压力下的 NH_3 - SO_2 - H_2O 体系为基础,不但涉及到 SO_2 在烟气和吸收液之间的气液传质过程和 SO_2 的化学反应吸收过程,还涉及到 O_2 在空气和吸收液之间的传质过程以及亚硫酸铵的化学反应氧化过程。

湿式氨法的脱硫过程非常复杂,主要化学反应如下^[11-13]:



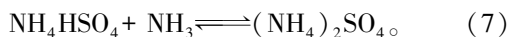
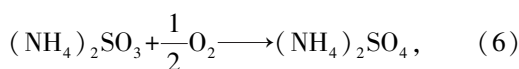
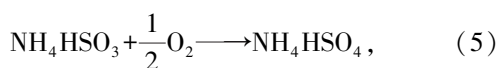
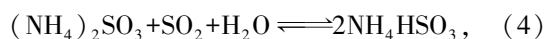
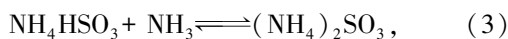
收稿日期:2024-03-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CPC24031802

基金项目:浙江省能源集团有限公司科学技术资助项目(ZN-KJ-2023-069)

作者简介:徐灏(1978—),男,河南安阳人,高级工程师,硕士。E-mail:13254044@qq.com

引用格式:徐灏.脱硫工艺升级在煤化工超低排放改造中的应用[J].洁净煤技术,2024,30(S1):135-140.

XU Hao. Application of desulfurization process upgrade in ultra-low emission transformation of coal chemical industry[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 135-140.



上述反应可分为吸收、中和、氧化 3 种反应。其中式(1)、(4)为吸收反应,式(2)、(3)、(7)为中和反应,式(5)、(6)为氧化反应。

研究表明, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - NH_4HSO_3 水溶液中的组成状况对吸收影响很大,而控制吸收液组成的重要依据是吸收液表面 SO_2 和 NH_3 的分压 $p(\text{SO}_2)$ 、 $p(\text{NH}_3)$ 。用 C 表示溶液中 NH_3 的浓度, S 表示溶液中 SO_2 的浓度。吸收液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - NH_4HSO_3 的比例可用 S/C 表示。 $S/C = 1.0$ 时,说明溶液是 NH_4HSO_3 溶液; $S/C = 0.5$ 时,说明溶液是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液。实际工业生产中, pH 是最容易直接获得的数据,而 pH 又是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - NH_4HSO_3 水溶液组成的单值函数^[14],如图 1 所示。控制吸收液的 pH ,可获得稳定吸收组分,也决定了吸收液面上 NH_3 和 SO_2 的平衡蒸汽分压,即可控制吸收液对 SO_2 的吸收效率和相应的 NH_3 消耗。

研究表明,氨法脱硫装置具有一定的脱硝功能,高效脱硫的同时,可达到 15%~50% 的脱硝率^[15]。

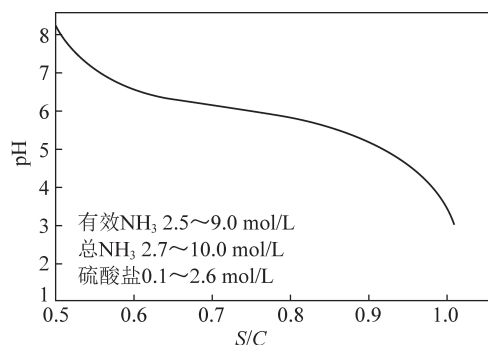
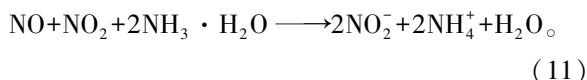
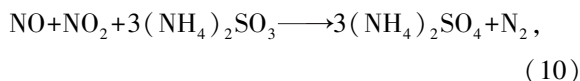
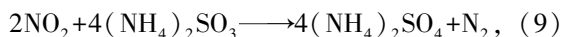
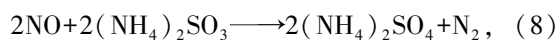


图 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - NH_4HSO_3 水溶液 pH

研究显示,在氨法脱硫过程中,主要脱硝反应为 NO_x 被 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 还原为 N_2 ,其次是 NO_x 被吸收液吸收转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 。主要化学反应式如下^[16-17]:



2 氨法脱硫系统

某大型煤化工企业中化工区酸性气体(含煤气水酸性气、低甲酸性气、酚回收酸性气)引入锅炉燃烧后与锅炉烟气合并进入原脱硫装置,采用氨-硫酸铵法脱硫。主要系统流程如图 2 所示。

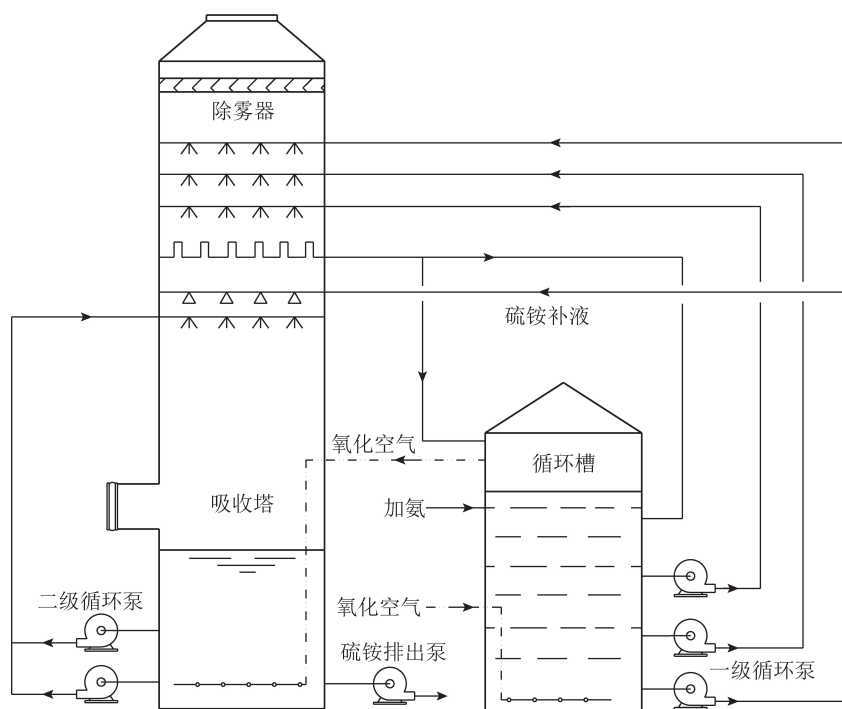


图 2 升级改造前氨法脱硫系统流程

原氨法脱硫系统按照脱硫效率不小于 98% 设

计(吸收塔出口净烟气 SO_2 质量浓度小于 100 mg/m^3 ,

标况下), 烟尘设计排放指标 $\leq 30\text{ mg/m}^3$ 。锅炉和硫焚烧炉来的 SO_2 气体与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{--NH}_4\text{HSO}_3$ 吸收液在吸收塔上部发生吸收反应(1)、(2), 吸收后的吸收液回流管流至循环槽, 先在加氨小室与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 发生再生反应(3), 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。大部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 被一级循环泵送入吸收塔上部吸收段继续参加吸收反应产生 NH_4HSO_3 ; 另外少部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 与氧化风机送入的 O_2 进行氧化反应(6), 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 被一级循环泵通过硫铵补液管送入吸收塔下部浓缩段加热蒸发浓缩, 再经二级循环泵闭式循环在吸收塔浓缩段进行浓缩, 并用循环槽出来的二次氧化空气再次氧化部分夹带的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 形成固体颗粒含量为 10%~15% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浆液, 经硫铵排出泵送入硫铵结晶系统。反应后的净烟气经吸收塔顶部的除雾器除去烟气中携带的液沫和雾滴, 由烟囱直接排放。而工艺水则不断从吸收塔的吸收段补入, 保持系统的水平衡。

运行 2 a 后, 试验测定, 在 SO_2 入口质量浓度超过 $3\ 300\text{ mg/m}^3$ 情况下, 出口净烟气 SO_2 质量浓度约 80 mg/m^3 , 烟尘排放质量浓度为 $350\sim 380\text{ mg/m}^3$, 远超设计值, 不能满足设计要求。

分析其原因主要有: ① 企业出于成本考虑, 锅炉燃用高硫煤, 导致脱硫系统入口烟气中 SO_2 浓度增加, 高于设计值, 为达到更高脱硫效率, 需增加喷氨量。② 烟气在吸收塔内流速高, 喷淋层数少, 吸收反应时间短, 脱硫反应不充分, 由此导致脱硫效率降低, 从而增加了氨水加入量, 过量的氨水增加了氨逃逸, 形成烟气中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 气溶胶, 使总排口烟尘浓度超标严重^[18]。③ 由于吸收液回流至加氨小室内的停留时间不足, 少部分 NH_4HSO_3 未与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 发生再生反应(3) 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 过剩的 NH_4HSO_3 溶液无法去除, 影响硫铵结晶并含有杂质。

针对相关问题及其成因, 计划对原氨法脱硫装置进行升级改造, 达到超低排放要求, 即 NO_x 排放浓度低于 40 mg/m^3 , SO_2 排放浓度低于 30 mg/m^3 , 尘排放浓度低于 5 mg/m^3 。增容前后脱硫装置设计条件见表 1。

表 1 增容前后脱硫装置的设计条件对比

项目	数值	
	增容前	增容后
烟气量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	546 652	546 652
N_2 体积分数/%	73.316	72.874
O_2 体积分数/%	6.75	6.45
CO_2 体积分数/%	11.482	11.56

续表

项目	数值	
	增容前	增容后
H_2O 体积分数/%	8.322	8.97
入口 SO_2 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	3 711	4 662
脱硫效率/%	99.3	99.5

3 升级改造内容

按照吸收段、氧化段、浓缩段、加氨混合段、结晶段完全独立, 功能严格分区, 主反应清晰, 物料不易混杂的原则, 对原系统进行了相关改造: ① 增加清水循环系统, 增加脱硫塔内部除雾器; ② 增加一级循环泵流量, 使一级循环液气比增大到原系统 2 倍; ③ 在原有循环槽基础上, 增加循环槽 B, 专供硫铵补液; ④ 吸收塔出口增加湿式电除尘器^[19]。改造后主要设备参数见表 2。改造后的主要系统流程如图 3 所示。

表 2 主要设备参数

设备	规格参数	备注
脱硫塔	$\phi 11\text{ m}\times 49\text{ m}$	改造前为 $\phi 9\text{ m}\times 31\text{ m}$
二级循环泵	流量 $1\ 500\text{ m}^3/\text{h}$, 2 台	改造前泵流量为 $550\text{ m}^3/\text{h}$
一级循环泵	流量 $1\ 500\text{ m}^3/\text{h}$, 4 台	改造前为 2 台泵
循环槽 A	直径 6.5 m, 高度 10.5 m	利旧
循环槽 B	直径 4.6 m, 高度 10.5 m	新增
清水循环泵	流量 $1\ 000\text{ m}^3/\text{h}$, 2 台	新增
湿电	单室双电场	新增

4 改造效果

针对该煤化工企业现有的一台额定蒸发量为 480 t/h 锅炉, 在超低排放增容改造后, 测试其不同工况下, 吸收塔入口和湿电出口的含氧量、 SO_2 、 NO_x 、颗粒物、烟温、氨、烟气流量参数, 考察脱硫装置性能。主要的测试项目和测试仪器见表 3。

主要测试工况见表 4。

工况 A~D 的测试结果见分别见表 5~8。

根据上述现场测试, 对于改造后的氨法脱硫系统, 出口 SO_2 质量浓度控制在 $4\sim 6\text{ mg/m}^3$, 脱硫效率达 99.9% 以上; 出口 NH_3 质量浓度控制在 $4.4\sim 6.3\text{ mg/m}^3$; 出口颗粒物质量浓度控制在 $3.8\sim 6.9\text{ mg/m}^3$; 出口 NO_x 质量浓度控制在 $20\sim 34\text{ mg/m}^3$, 脱硫系统的协同脱硝效率在 19%~38%。

表 7 工况 C 测试结果

项目	吸收塔入口	湿电出口
烟气量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	4.68×10^5	5.72×10^5
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	153	56
颗粒物质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	27.4	4.2
SO_2 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	4 618	5
NO_x 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	27	21
O_2 体积分数/%	5.14	5.72
NH_3 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	—	4.4

收集该锅炉近 1 个月氨法脱硫系统进出口烟气量、锅炉负荷、进出口 SO_2 浓度、出口烟尘浓度的监测数据,氨法脱硫系统烟气连续运行监测情况如图 4 所示。由图 4 可知,锅炉蒸发量在 300~400 t/h,进入脱硫系统烟气量在 450 000~580 000 m^3/h ,脱硫系

表 8 工况 D 测试结果

项目	吸收塔入口	湿电出口
烟气量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	5.98×10^5	5.44×10^5
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	156	55
颗粒物质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	25.9	6.9
SO_2 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	6 010	6
NO_x 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	28	19
O_2 体积分数/%	4.63	5.82
NH_3 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	—	4.6

统入口烟气中 SO_2 质量浓度在 3 000~6 500 mg/m^3 ,出口烟气 SO_2 质量浓度基本控制在 20 mg/m^3 以下,平均 SO_2 出口质量浓度为 6.42 mg/m^3 ,平均脱硫效率为 99.9%,出口烟气烟尘平均质量浓度为 2.35 mg/m^3 。

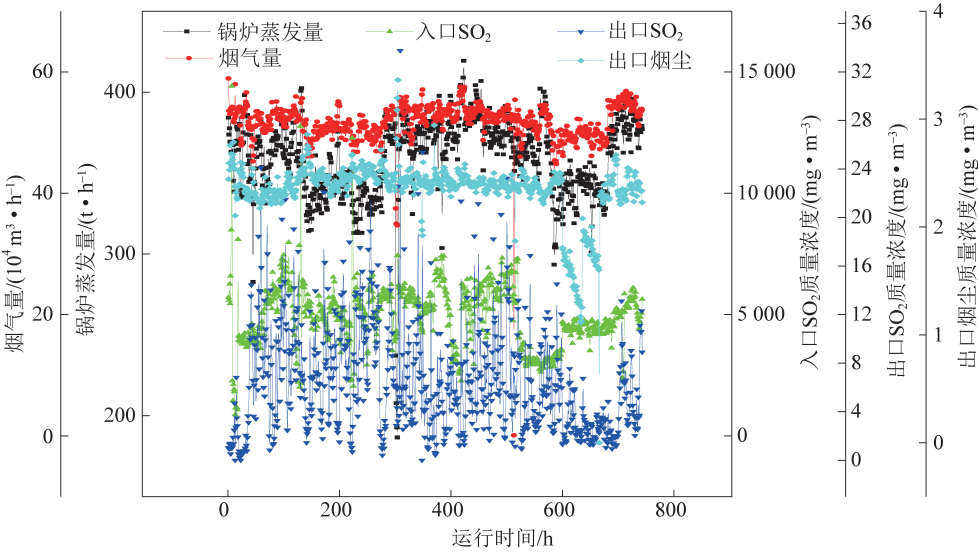


图 4 氨法脱硫系统烟气连续运行监测情况

同步对该锅炉近 1 个月氨法脱硫系统中的循环槽 A、循环槽 B、吸收塔、清水箱内溶液的运行 pH 进行了连续监测,结果如图 5 所示。

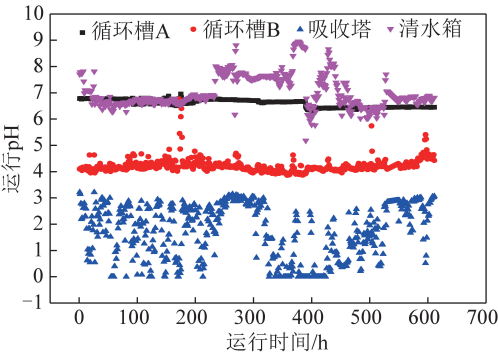


图 5 氨法脱硫系统溶液运行 pH 监测情况

由图 5 可知,对于循环槽 A,其平均运行 pH 为 6.60,其变化范围为 6.33~6.95;对于循环槽 B,其平均运行 pH 为 4.22,其变化范围为 3.86~6.77;对于

吸收塔,其平均运行 pH 为 1.71,其变化范围为 0~3.21;对于清水箱,其平均运行 pH 为 7.04,其变化范围为 5.18~8.95。循环槽 A、B 的运行 pH 相对比较平稳,而吸收塔和清水箱内的运行 pH 相对波动较大。循环槽、吸收塔和清水箱中溶液 pH 主要受脱硫入口烟气量、 SO_2 浓度和氨水加入量因素影响。相对而言,循环槽的运行 pH 由氨水加入量直接控制,受脱硫入口烟气量和 SO_2 浓度影响较小,因此运行 pH 相对受控。吸收塔和清水箱的运行 pH 无法直接控制,当脱硫入口烟气量和 SO_2 浓度波动较大时,其运行 pH 也呈现出较大波动性。

结合图 1 曲线,氨法脱硫系统各设备中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{--NH}_4\text{HSO}_3$ 水溶液体系占比见表 9。对于循环槽 A,平均运行 pH 为 6.60 时,其内部溶液中 S/C 约为 0.6,则 NH_4HSO_3 占比约 20%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比约 80%。对于循环槽 B,平均运行

pH 为 4.22 时,其内部溶液中 S/C 约为 0.96,则 NH_4HSO_3 占比约 92%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比约 8%。对于清水箱,其平均运行 pH 为 7.04,其内部溶液中 S/C 约为 0.54,则 NH_4HSO_3 占比约 8%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比约 92%。对于吸收塔,其运行 pH 基本小于 3.00,其内部溶液中 S/C 为 1.0,则 NH_4HSO_3 占比为 100%。

表 9 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ - NH_4HSO_3 水溶液占比

项目	运行 pH	NH_4HSO_3 占比/%	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比/%
循环槽 A	6.60	20	80
循环槽 B	4.22	92	8
清水箱	7.04	8	92
吸收塔	<3.00	100	0

由表 9 可知,随着溶液内运行 pH 降低, NH_4HSO_3 占比逐渐增加, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比逐渐减少。尤其在循环槽 B 和吸收塔内, NH_4HSO_3 占比接近 100%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比可以忽略不计。 NH_4HSO_3 不参与 SO_2 吸收反应,对脱硫效率提升无贡献,吸收塔内溶液主要作用是浓缩、结晶,过多的 NH_4HSO_3 将影响结晶产品的纯度。需提高 NH_4HSO_3 的氧化率和再生率,促进式(3)、(5)、(7)的反应,生成更多的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,降低 NH_4HSO_3 占比,提高脱硫效率和结晶产物纯度^[20-21]。

5 结 论

1)针对某大型煤化工企业氨-硫酸铵法脱硫装置脱硫效率低、出口烟尘、氨逃逸高的问题,通过增加清水循环系统、增大一级循环液气比、增加循环槽、增加湿式电除尘器,对其进行升级改造,以达到超低排放水平。

2)对改造后的氨法脱硫系统进行性能测试,出口 SO_2 质量浓度控制在 $4\sim6\text{ mg/m}^3$,脱硫效率可达 99.9%以上;出口 NH_3 质量浓度控制在 $4.4\sim6.3\text{ mg/m}^3$;出口颗粒物质量浓度控制在 $3.8\sim6.9\text{ mg/m}^3$;出口 NO_x 质量浓度控制在 $20\sim34\text{ mg/m}^3$,脱硫系统的协同脱硝效率为 19%~38%。

3)氨法脱硫系统进出口连续运行监测数据显示,在锅炉常规负荷范围内,出口烟气 SO_2 质量浓度基本控制在 20 mg/m^3 以下,平均 SO_2 出口质量浓度为 6.42 mg/m^3 ,平均脱硫效率为 99.9%,出口烟气烟尘平均质量浓度为 2.35 mg/m^3 。改造后的氨法脱硫系统出口主要污染物排放可稳定达到超低排放水平。

4)氨法脱硫系统中的循环槽 A、循环槽 B、吸收塔、清水箱内溶液的连续运行数据显示,其平均运行

pH 分别为 6.60、4.22、1.71 和 7.04。随着溶液内运行 pH 降低, NH_4HSO_3 占比逐渐增加, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 占比逐渐减少。在循环槽 B 和吸收塔内, NH_4HSO_3 占比接近 100%。需提高 NH_4HSO_3 的氧化率和再生率,降低 NH_4HSO_3 占比,提高脱硫效率和结晶产物纯度。

参考文献:

[1] 蔡震峰.氨法烟气脱硫技术综述[J].现代化工,2012,32(8):9-10.

[2] 杨丽.燃煤电厂主要污染环节分析及污染控制[J].洁净煤技术,2013,19(2):92-95.

[3] 阎晓光,熊理想,马宏金,等. FLC 氨法烟气脱硫技术特点及应用[J].电力环境保护,2008,24(2):11-12.

[4] 周丹黎,张翔.煤化工酸性气脱硫技术的对比分析研究[J].化学工程,2017,45(7):69-73.

[5] 李媛,谭月,郭小虎,等. 氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用[J].能源环境保护,2019,33(3):34-37.

[6] 屈战成.烟气氨法脱硫技术的综合优势和存在问题分析及对策[J].硫酸工业,2022(2):1-4,50.

[7] 胡小吐.氨法烟气脱硫湿式电除尘技术的工业应用[J].环境工程,2015,33(2):80-83.

[8] 冯立波,刘文桦,罗钟高.氨法脱硫技术在超低排放项目中的应用[J].化工管理,2021(23):27-28.

[9] 吕丽.氨法脱硫在锅炉烟气净化中的应用[J].能源化工,2017,38(2):75-79.

[10] 苏东,傅国光. 氨法烟气脱硫技术的环境友好特性[J].化学工业,2013,31(1):36-38.

[11] 崔建祥,赵焰.氨法脱硫副产物亚硫酸铵的塔外氧化[J].电力环境保护,2009,25(3):21-22.

[12] 周理明,史永永,李海洋,等. 氨法烟气脱硫过程的工艺优化[J].化学工程,2014,42(4):7-12.

[13] 陈梅倩,何伯述,陈广华,等. 氨法脱硫反应特性的化学动力学分析[J].环境科学学报,2005,25(7):886-890.

[14] 王纯. 废气处理工程技术手册[M].北京:化学工业出版社,2015.

[15] 殷祥男,房晶瑞,马腾坤,等. 工业烟气氨法-络合法同时脱硫脱硝[J].化工环保,2017,37(4):471-475.

[16] 阮志勇. 柳钢烧结烟气氨法脱硫体系脱硝机理[J].中国冶金,2018,28(1):61-65,76.

[17] 杜振,高翔,丁红蕾,等. 氨法烟气脱硫过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液吸收 NO_x 的特性研究[J].中国电机工程学报,2011,31(17):44-49.

[18] 宋桂东,万皓,邵申,等. 氨法烟气脱硫中的氨逃逸[J].上海大学学报(自然科学版),2013,19(6):615-618.

[19] 罗香鑫,陈小燕,刘全辉. 燃煤锅炉氨法脱硫后气溶胶超净治理技术[J].节能与环保,2019(12):57-58.

[20] 高建强,罗翔启,陈乾荣. 浅析氨法脱硫结晶存在的问题及处理措施[J].大氮肥,2016,39(2):102-105.

[21] 陈志高. 浅谈氨法烟气脱硫工艺中硫酸铵结晶颗粒小的原因[J].中国资源综合利用,2018,36(9):95-97.