

国内燃煤锅炉烟气脱硫工艺现状与发展

杜 翔

(中国石化集团南京工程有限公司, 江苏 南京 211100)

摘 要:介绍了国内燃煤锅炉烟气脱硫各种典型的工艺技术, 结合运行状况分析其优缺点。概述了环境保护新要求和中国石化集团公司烟气脱硫现状, 重点分析了氨法脱硫技术的工艺特点, 综合已建的氨法脱硫装置运行情况, 总结存在的问题并提出见解。

关键词:燃煤锅炉; 烟气脱硫; 氨法脱硫

中图分类号: TQ131.11 文献标识码: C 文章编号: 1009-1904(2011)05-0013-09

1 概述

据统计, 中国 SO_2 排放量占世界第 1 位。 SO_2 排放量剧增使大多数城市 SO_2 浓度处于较高的污染水平。 SO_2 排放量的增加, 使中国的酸雨增加异常迅速, 严重的酸性降水和脆弱的生态系统使我国经济损失严重, 仅酸雨污染给森林和农作物造成的直接经济损失已达几百亿元。随着经济的发展、社会的进步和人们环保意识的增强, 工业烟气脱除 SO_2 日益受到重视。

《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2003) 已于 2004 年 1 月起正式实施, 它按锅炉建设时间分 3 个时段分别执行 3 种排放标准, 见表 1。

2009 年, 南化设计院又在图 4 所示工艺流程的基础上采用两段浓缩, 设计了 300 kt/a 磷酸浓缩装置, 并在湖北某地建成投产。该装置一段浓缩大幅提高了蒸发强度, 一段浓缩将 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 从 26% 提高到 40%; 中间浓磷酸经澄清后继续浓缩, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 从 40% 提高到 50%。采用两段浓缩在同样设备规格前提下可以大幅度提高产量, 同时解决了由于磷矿质量不能一步浓缩到 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 50% 的问题。同样规模的磷酸浓缩装置, 两段浓缩设备规格小, 需要的建筑占地面积小, 投资省。两段浓缩产生 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 40% 和 50% 两个等级的浓磷酸, 更适用于不同品位的 NPK 复合肥的生产; 一段浓缩产生的中间酸浓度低, 因此蒸发系统可以在较高绝对压力和较低温度下操作, 蒸发强度大大提高。另外, 一段浓缩的磷酸黏度小, 传热系数大, 可相应减小石墨换

表 1 火电厂大气污染物排放标准 mg/m^3

建设时段	执行时间	污染物最高允许排放浓度		
		$\rho_{\text{尘}}$	$\rho(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{NO}_x)$
第一时段 ^①	2005-01-01 后	300	2 100	1 100
	2010-01-01 后	200	1 200	1 100
第二时段 ^②	2005-01-01 后	200	2 100	650
	2010-01-01 后	50	400	650
第三时段 ^③	2004-01-01 后	50	400	450

注: ①1996-12-31 之前; ②1997-01-01~2003-12-31; ③2004-01-01 以后。

近年来, 国家制订出台了一系列的法律法规、规划、技术政策, 对火电厂大气污染物的排放控制提出了更高的要求, GB 13223-2003 已难以适应新形势

热器的面积, 同时可以提高循环酸的温升, 减少循环酸量。综合以上两段浓缩的优点, 国内已经有部分一段磷酸浓缩装置改造成为两段浓缩。

5 结束语

20 多年来, 我国磷肥行业有了突飞猛进的发展, 浓缩装置的设计也有了同步的发展。现在国内磷酸浓缩装置的技术水平和设备制造水平已经和国际上的先进技术和制造水平基本同步。国产化单系列 30~100 kt/a 磷酸浓缩装置从设计、设备制造已经成熟、定型, 装置运行稳定。

作者简介: 华明(1965-), 男, 江苏无锡人, 高级工程师, 从事磷肥设计工作 26 年。

(收稿日期: 2011-07-05)

下环境保护的要求。国家有关部门在 2006 年就下达了对《火电厂大气污染物排放标准》修改的任务, 2011 年 1 月已完成二次征求意见稿, 在二次征求意见稿中, 对火电厂大气污染物排放提出了新的排放限值要求。修改后的 SO_2 排放限值, 对新建燃煤电厂调整为 100 mg/m^3 ; 对现有电厂分为两类, 燃煤硫分较高的电厂执行的限值为 400 mg/m^3 , 其他现有燃煤电厂执行的限值为 200 mg/m^3 , 重点地区的燃煤电厂执行的限值为 100 mg/m^3 , 执行 100 mg/m^3 的装置除了应采用低硫煤 [$w(\text{S}) < 1\%$], 并安装脱硫效率超过 95% 的烟气脱硫装置, 还需加强管理才能满足限值的要求。总之, 燃煤锅炉增加除尘、脱硫装置和脱硝装置势在必行。

2 脱硫工艺技术的选择

2.1 脱硫工艺技术的比较^[1 2 3]

目前, 国内燃煤锅炉采用的脱硫工艺众多, 按脱

硫工艺在生产中所处的部位不同可分为: 燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫; 按脱硫方法来分有湿法、半干法和干法。在这些工艺中, 有的技术较为成熟, 已经达到工业应用水平, 有的尚处于试验阶段。笔者只对燃烧后脱硫进行分析, 对其中较为成熟的石灰(石)一石膏湿法、钠基湿法、喷雾干燥法、循环流化床法、氧化镁湿法及氨法等脱硫工艺技术进行综合比较。

2.1.1 石灰(石)一石膏湿法脱硫工艺

石灰石一石膏湿法脱硫工艺是目前世界上应用比较广泛和较成熟的工艺。该工艺以石灰石浆液作为吸收剂, 通过石灰石浆液在吸收塔内对烟气进行洗涤, 发生反应, 以去除烟气中的 SO_2 , 反应产生的亚硫酸钙通过强制氧化生成含两个结晶水的硫酸钙(石膏)。德国鲁奇·能捷斯·比晓夫公司(LLB)石灰石一石膏湿法脱硫工艺流程如图 1 所示。

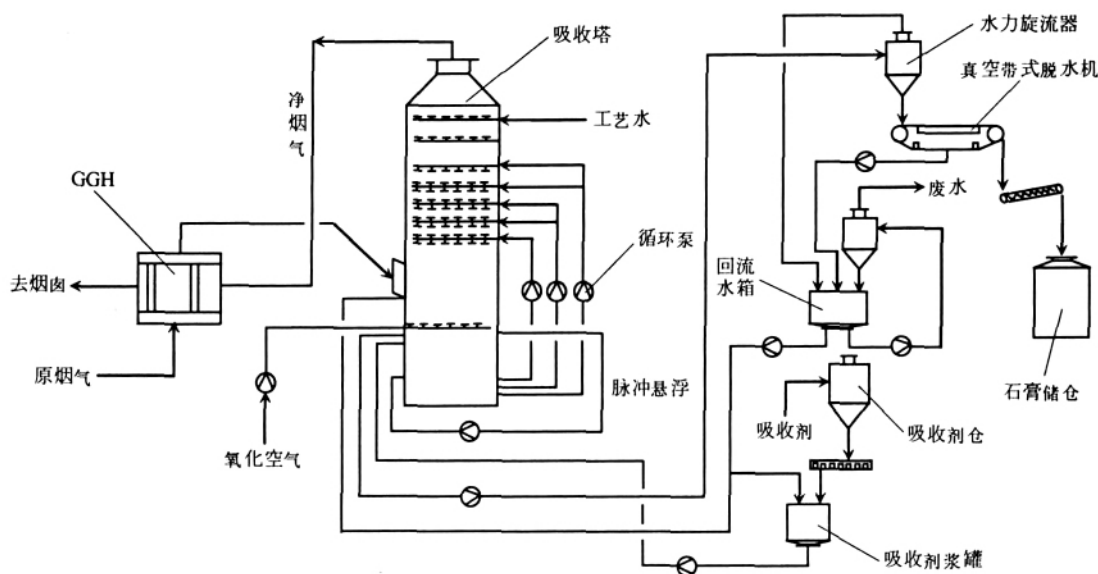


图 1 鲁奇·能捷斯·比晓夫公司石灰石一石膏湿法脱硫工艺流程示意

该工艺特点是: 圆柱形空塔, 吸收剂与烟气在塔内逆向流动, 吸收和氧化在同一个塔内进行, 塔内设置喷淋层, 氧化方式采用强制氧化。

石灰石一石膏湿法脱硫工艺与其他脱硫工艺相比, 其主要特点为: ①具有较高的脱硫效率, 脱硫效率可达 90% ~ 95%; ②具有较低的吸收剂化学计量比, 可低至 1.03; ③采用空塔型式, 使得烟气流速有较大幅度的提高, 吸收塔内径有大幅度的减小; ④系统具有较高的可靠性, 系统可用率可达 98% 以上;

⑤对锅炉燃煤煤质变化适应性好, 当燃煤含硫量增加时, 仍可保持较高的脱硫效率; ⑥对锅炉负荷变化有良好的适应性, 在不同的烟气负荷及 SO_2 浓度下, 脱硫系统仍可保持较高的脱硫效率及系统稳定性。

该工艺的缺点是: ①系统复杂, 占地面积大; ②造价较高, 一次性投资较大; ③副产品石膏数量大, 不容易处理, 同时会产生温室气体 CO_2 的排放, 还有废水排放, 容易产生二次污染。

因此该工艺比较适用于大型烟气脱硫工程, 预

留的脱硫场地较大,中、小型规模脱硫系统及对环境要求较高的场合不宜采用。

2.1.2 钠基湿法脱硫工艺

钠基是指氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3 , 俗称苏打)或碳酸氢钠(NaHCO_3 , 俗称小苏打)。这三种物质与 SO_2 有很强的反应能力,且都有很好的溶解度,吸收 SO_2 后产生的副产品为硫酸钠(Na_2SO_4)等盐类也都溶于水。因此,脱硫剂系统、吸收反应系统和副产品系统都在水溶液状态下运行,脱硫效率高是其主要优点。此外,钠基还具有吸收其他酸性气体(如 HCl 、 HF 、 HBr)等的良好性能。由于其系统简单,液/气比小,设备造价最低,占地最小。因此,钠基湿法可用于工业生产过程的烟气净化。该种工艺的缺点是:脱硫剂的成本远远高于排放收费,脱硫越多,经济性越差。

为降低钠基脱硫的运行费用,近年来又开发了“双碱法”烟气脱硫工艺。该工艺是指脱硫吸收过程采用反应性能好的钠基或镁基吸收剂,其产生的副产品又与钙基吸收剂反应,将钠基或镁基脱硫吸收剂再生还原重复使用,再生反应中产生的石膏为最终副产品。由于石膏副产品是从再生反应中产生,纯度很高。镁基脱硫剂也可采用双碱法脱硫工艺。其脱硫剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 重复再生使用,消耗石灰(CaO),产生高纯度石膏副产品。近年来,此种工艺在美国大行其道,但由于运行费用高,目前国内极少采用此工艺。

2.1.3 喷雾干燥法脱硫工艺

喷雾干燥法属于半干式脱硫工艺,特点是脱硫

剂以液浆形态喷入反应吸收区,被烟气加热,液体蒸发,产生干态的副产品。喷雾干燥法脱硫工艺原理是将 $w[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 为20%~30%的石灰浆在高速旋转的离心喷雾机作用下雾化成极细雾滴,在吸收塔内与烟气中的 SO_2 发生反应,生产 CaSO_3 和 CaSO_4 ,同时雾滴被烟气干燥形成固体粉末,脱硫后的烟气排至除尘器,经除尘后排放。为了提高脱硫吸收剂的利用率,一般将除尘器排下的部分脱硫灰加入制浆系统进行循环利用。在反应器内,烟气同时被浆液冷却,温度越低,脱硫率较高,但易出现湿份,不利于除尘。一般控制出口烟气温度高于烟气饱和温度 $15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 。该工艺有两种不同的雾化形式可供选择,一种为旋转喷雾雾化,另一种为气液双流体喷嘴雾化。

该工艺的优点是:脱硫产物为干燥固体,排烟温度较高,无需再加热,无废水与腐蚀问题;投资和运行费用等综合经济性能较好;占地面积小。但该法对脱硫剂的品质要求很高,钙硫比较大;要求生产管理水平高;其脱硫率中等,适用于燃用中、低硫煤和对脱硫效率要求不高(75%~85%)的中小型锅炉。同时,受反应塔和喷雾的限制,目前应用的最大容量锅炉为200 MW。该工艺在美国及西欧一些国家应用较为广泛,在125 MW以下机组上有一定的应用业绩。

2.1.4 循环流化床脱硫工艺

典型的循环流化床脱硫工艺由脱硫塔、除尘器、吸收剂制备系统、物料输送系统、喷水系统、脱硫灰输送及存储系统、电气控制系统等构成,工艺过程如图2所示。

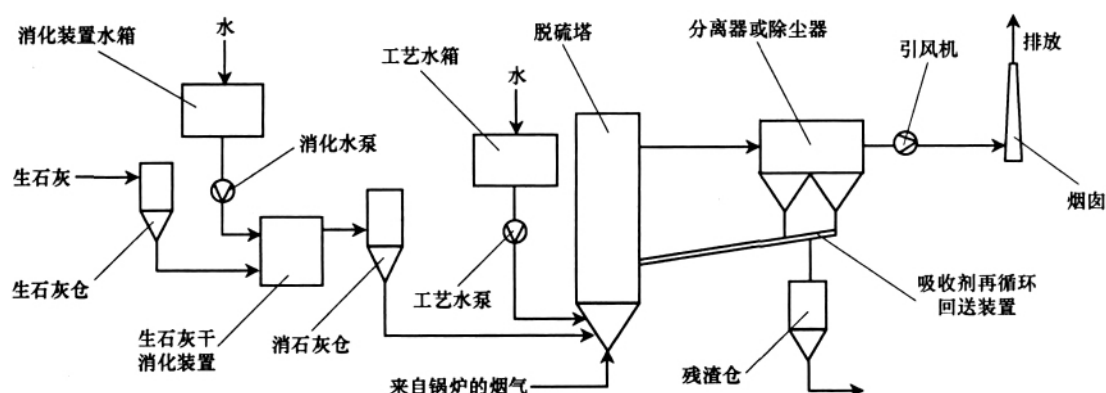


图2 循环流化床脱硫工艺流程示意

从锅炉的空气预热器出来的烟气温度一般为 $120\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,通过一级除尘器(当脱硫渣与粉

煤灰需分别处理时),从底部进入脱硫塔,在此处高温烟气与加入的吸收剂(消石灰或生石灰)、循环脱

硫灰充分预混合,进行初步的脱硫反应,然后通过脱硫塔底部的文丘里管的加速,吸收剂、循环脱硫灰受到气流的冲击作用而悬浮起来,形成流化床,进行第二步充分的脱硫反应。在这一区域内流体处于激烈的湍动状态,循环流化床内的钙硫比可达到 40 ~ 50,颗粒与烟气之间具有很大的滑落速度,颗粒反应界面不断摩擦、碰撞更新,极大地强化了脱硫反应的传质与传热。脱硫后的烟气由脱硫塔上部出口排出,经过分离器、二级除尘器除尘后,固体颗粒被分离,大部分送入脱硫塔内再循环,烟气继续经过引风机,通过烟囱排入大气。

在文丘里出口扩管段设一套喷水装置,喷入雾化水的作用一是增湿颗粒表面,二是使烟温降至高于烟气露点 20 ℃ 左右,创造了良好的脱硫反应温度,吸收剂在此与 SO₂ 充分反应,生成副产物 CaSO₃ · 0.5H₂O,还与 SO₃、HF 和 HCl 反应生成相应的副产物 CaSO₄ · 0.5H₂O、CaF₂、CaCl₂ 等。净化后的含尘烟气从脱硫塔顶部侧向排出,然后进入脱硫除尘器(可根据需要选用布袋除尘器或电除尘器),再通过引风机排入烟囱。由于排烟温度高于露点温度 20 ℃ 左右,因此烟气不需要再加热,同时

整个系统无须任何的防腐。

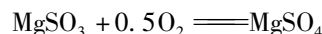
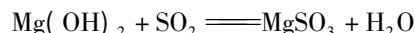
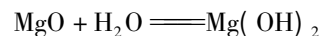
经除尘器捕集下来的固体颗粒,通过再循环系统,返回脱硫塔继续反应,如此循环,少量脱硫灰渣通过物料输送至灰仓,最后通过输送设备外排。

循环流化床脱硫工艺的优点:①工艺流程简单、耗水量少、占地面积小、一次性投资费用低;②脱硫产物呈干态、无废水排放、可以脱除部分重金属。

该工艺的缺点:①采用生石灰或熟石灰作吸收剂,原料成本较高,并且对石灰品质有较高的要求;②由于脱硫后烟气含有较多的粉尘,要求下游除尘设备具有较高的除尘效率;③脱硫副产物为亚硫酸钙和硫酸钙的混合物,综合利用受到一定限制。

2.1.5 MgO 湿法烟气脱硫技术

氧化镁脱硫工艺原理:



氧化镁法烟气脱硫工艺主要包括:烟气系统、SO₂ 吸收系统、脱硫剂浆液制备系统、副产物处理系统、事故浆液系统、工艺水系统等,详细工艺流程如图 3 所示。

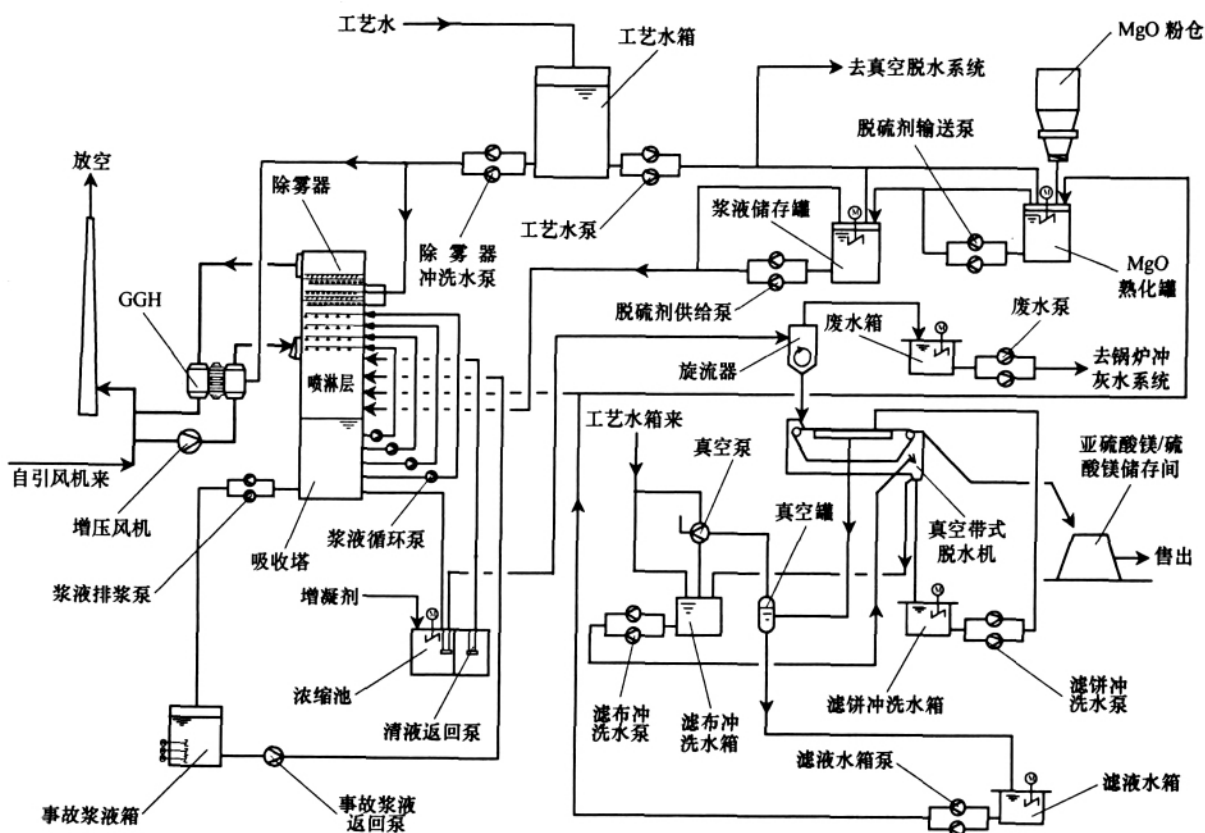


图3 MgO法烟气脱硫工艺流程示意

氧化镁脱硫工艺的优点如下。

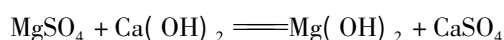
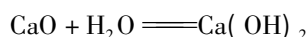
1、氧化镁脱硫技术是一种成熟度仅次于钙法的脱硫工艺。在日本、美国和台湾,氧化镁脱硫在各工业领域得到一定应用。目前在国内也已有使用,副产品有的经煅烧分解 SO_2 用于生产硫酸, MgO 返回系统利用;有的抛弃不回收。与石灰石—石膏法相比,氧化镁脱硫设备不易堵塞,腐蚀问题有所改善,运行较可靠。

2、在化学反应活性方面氧化镁要大于钙基脱硫剂,并且由于氧化镁的分子量较碳酸钙和氧化钙都较小。因此其他条件相同的情况下氧化镁的脱硫效率要高于钙法的脱硫效率。一般情况下氧化镁的脱硫效率可达到 95% 以上。

3、投资少,运行费用低。

氧化镁脱硫工艺的缺点如下。

1、副产品回收困难,因 MgSO_3 和 MgSO_4 在水中的溶解度较高,如采用蒸发结晶的办法将消耗大量能源。如加入絮凝沉降剂(如聚丙烯酰胺)后再进行过滤分离,絮凝沉降剂对下游装置可能有影响。但对于离子型可溶解的盐类要在一定的 pH 条件下,加入絮凝沉降剂才可以将 Mg^{2+} 从溶液中分离出来,最好在 pH 值 12 以上的条件下进行。实际上,也就是先向溶液中投入碱性药剂,最经济的办法就是加入生石灰,此法实际上就是“双碱法”。反应方程式如下:

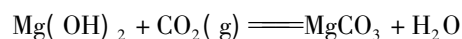
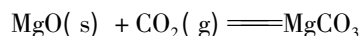


该法的最终副产品也是石膏。

2、镁法脱硫工艺成立的前提是:副产品有市场,能回收再利用。其出路有:造纸业(MgSO_3)和生产硫酸。实际反应过程中,烟气中含氧,部分 MgSO_3 将被氧化为 MgSO_4 ,副产品为 MgSO_3 和 MgSO_4 混合物,要使两者分离存在一些困难。若 MgSO_3 和 MgSO_4 混合物用于生产硫酸,则要建设煅烧炉进行煅烧分解镁盐, MgSO_3 的分解温度为 600°C , MgSO_4 的分解温度为 1155°C ,该煅烧炉的设计温度应在 1155°C 以上。即使上述提及的加入絮凝沉降剂聚丙烯酰胺可行,那么在煅烧过程中将出现聚丙烯酰胺向制酸下游转移,给下游设备和催化剂带来影响。

3、脱硫剂氧化镁成本较高。

4、可能存在如下副反应:



所以 MgO 的实际消耗将比理论预计的要多。

2.1.6 氨法脱硫

氨法脱硫工艺,是当今比较先进的 SO_2 排放控制技术。它不但脱除烟气中 95% 以上的 SO_2 ,而且生产出高附加值的硫酸铵化肥产品。该工艺利用液氨或 $w(\text{NH}_3)$ 为 12% ~ 20% 的氨水作为脱硫剂,生成的硫酸铵浆液输送到浓缩脱水处理系统。氨法脱硫系统中的氨加入量由 pH 控制阀来自动调节,并由流量计进行测定。硫酸铵浆液在脱硫塔中饱和结晶,生成悬浮粒子。这些固含量为 3% ~ 5% 的浆液经过初级和二级脱水,然后送到硫酸铵分离及固体硫酸铵制备工段进行进一步脱水、干燥、冷凝和存储。其工艺流程见图 4。

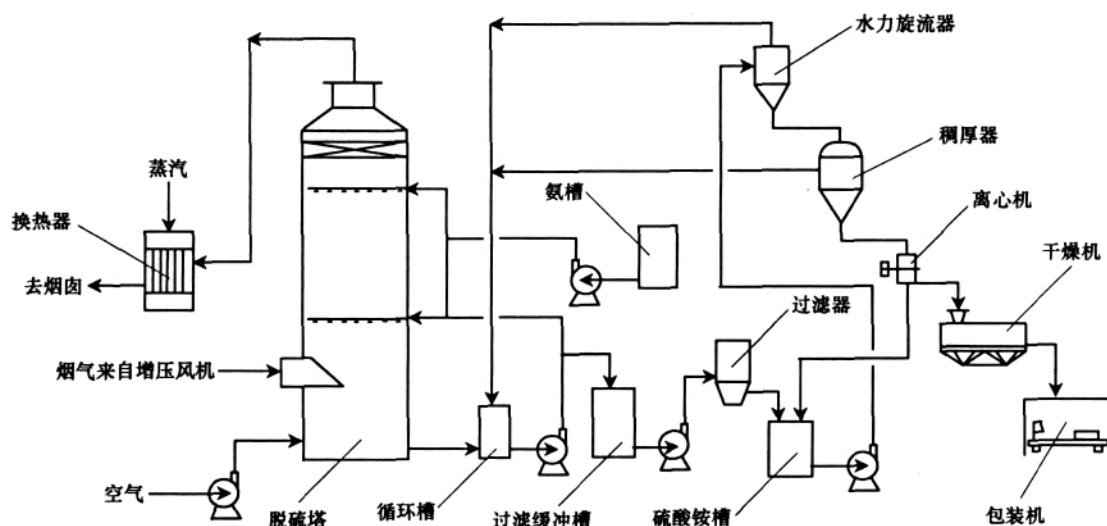


图 4 氨法脱硫工艺流程示意

氨法脱硫工艺的优点如下。

1、该脱硫工艺以液氨或氨水为吸收剂,副产品为硫酸铵化肥。氨一肥法属于回收法,将烟气中的 SO_2 作为资源,回收生产使用价值较高的硫酸铵,减少污染,变废为宝。

2、脱硫化学吸收反应速度快,脱硫效率高。可以采用较小液气比,降低能耗和操作运行费用,并可减小设备尺寸。

3、原材料来源丰富,可以采用液氨、氨水、废氨水,还可以采用化肥级碳酸氢铵。吸收剂配制系统简单,工艺流程紧凑,设备少。

4、与石灰石—石膏法相比,占地面积小,布置具有较大灵活性。

5、该脱硫工艺在脱硫的同时,也可以脱硝,具有 20% 以上的脱硝效率。

6、相对钙法而言,利用本企业的液氨为原料吸收 SO_2 ,原材料供应可靠、方便、价格便宜;能适用于任何含硫量煤种的烟气脱硫,脱硫效率可达到 95% 以上,脱硫副产物硫酸铵可作为肥料外销,也可作为生产复合肥的原料。

7、运行成本低,副产物有出路。

各种烟气脱硫工艺的特点和优缺点见表 2。

表 2 各种烟气脱硫工艺的特点和优缺点比较

比较项目	湿法					半干法			干法	
	石灰石/石膏法	钠法	双碱法	镁法	氨法	循环悬浮式	喷雾干燥	循环流化床	炉内喷钙增湿活化	等离子体
脱硫效率/%	90% ~ 95%	90% ~ 95%	75% ~ 90%	> 95%	> 95%	70% ~ 90%	70% ~ 80%	60% ~ 90%	60% ~ 75%	≈ 90%
脱硫物或脱硫吸收剂	石灰石	1、NaOH 2、 Na_2CO_3 3、 NaHCO_3	1、NaOH 2、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 3、CaO	MgO	液氨或氨水	氢氧化钙	石灰	石灰	石灰	氨
可靠性	高	高	一般	高	高	高	一般	高	一般	高
结垢堵塞	易结垢堵塞	不结垢不堵塞	可能结垢不堵塞	不结垢不堵塞	不结垢不堵塞	可能结垢堵塞	易结垢堵塞	易堵塞	易堵塞	不结垢不堵塞
脱硫物处理装置	需	需		需			需	需	需	
脱硫后除尘装置						需	需	需	需	需
占地面积	最大	小	大	中	较小	中	中	中	中	中
副产品	石膏	硫酸钠	石膏	硫酸镁	硫酸铵	亚硫酸钙 硫酸钙	亚硫酸钙	亚硫酸钙	亚硫酸钙	硫酸铵 硝酸铵
运行费	高	很高	一般	较高	低	低	一般	一般	一般	一般
投资	中	小	较小	中	中	较小	较小	较小	小	大
技术成熟度	成熟	成熟	国外成熟	成熟	较成熟	成熟	成熟	较成熟	较成熟	在试验中

2.2 中石化燃煤锅炉尾气脱硫装置建设及运行情况

《中国石化集团公司烟气脱硫脱硝装置建设及运行情况总结》资料显示,中石化热电锅炉大部分为燃煤锅炉,部分为燃烧石油焦的 CFB 锅炉,85% 以上锅炉额定蒸发量低于 410 t/h。由于燃料产地的不同,燃煤硫含量差别较大,在 0.45% ~ 1.8% 之间,大部分企业燃煤含硫量在 1% 以下。

中石化安庆分公司热电部为安庆分公司自备电厂,拥有 220 t/h、2 × 410 t/h、630 t/h 共 4 台高压煤粉锅炉,3、6 炉脱硫装置采用炉内喷钙工艺,实际脱硫效率在 50% 左右,不能实现稳定达标排放,并且对锅炉炉效影响大,4、5 炉脱硫装置采用石灰石—石膏湿法脱硫工艺,实际脱硫效率在 95% 左

右,出口烟气能满足环保要求。中石化广州分公司动力系统现有 2 台 220 t/h 煤粉锅炉,2 台 465 t/h 循环流化床锅炉,2 台煤粉锅炉采用尾部烟气循环流化床脱硫除尘工艺,脱硫率 80%,脱硫装置投用率 98%,2 台循环流化床锅炉采用一级炉内脱硫和二级循环流化床烟气脱硫除尘联合工艺,脱硫率 96%,脱硫装置投用率 99.7%。湖北化肥动力站现有 2 台 240 t/h 高压煤粉锅炉,1 台 220 t/h 高压煤粉锅炉,3 台锅炉均采用氨法烟气脱硫技术,脱硫率 95% 以上。中石化洛阳分公司动力部现有 2 × 220 t/h 负压倒 U 煤粉锅炉采用双碱法脱硫工艺,以生石灰为主原料,烧碱为辅助原料,以 Na_2SO_3 为脱硫剂,脱硫率 85% 以上。茂名石化动力厂现有 2 台 410 t/h 燃煤循环流化床锅炉,锅炉采用炉内加石灰

石脱硫工艺,脱硫率 90.29%,脱硫装置投用率 100%。齐鲁石化热电厂现有 8×410 t/h 高温高压煤粉锅炉, #1 ~ #4 锅炉烟气脱硫装置由武汉凯迪电力环保有限公司采用美国玛苏莱氨法脱硫技术建设,脱硫效率 95% 以上, #5、#6 锅炉采用清华同方公司半干法循环流化床技术,脱硫效率 75%, #7、#8 锅炉采用法国阿尔斯通公司的 NID 干法循环流化床脱硫技术,脱硫效率 90%。上海石化热电事业部现有 4×410 t/h 燃煤锅炉, 2×310 t/h 煤焦混烧循环流化床锅炉, 620 t/h 煤焦混烧循环流化床锅炉, #1 ~ #4 锅炉有两套烟气脱硫装置,均采用石灰石—石膏湿法脱硫工艺,脱硫效率 95% 以上。中石化上海高桥分公司动力管理中心采用石灰石—石膏湿法脱硫工艺对现有 6 台 220 t/h 燃煤锅炉进行烟气脱硫改造,脱硫效率 95% 以上。扬子石化公司热电厂现有 8 台 220 t/h, 1 台 410 t/h 燃煤锅炉,其中 #5 ~ #9 锅炉采用氨法脱硫工艺,脱硫效率 95% 以上, #1 ~ #4 锅炉仍采用氨法脱硫工艺,目前装置正在建设,预计 2011 年底投产。

总结中石化燃煤锅炉已建成的脱硫装置,从采用的脱硫工艺来看,石灰石—石膏湿法占比最高,其余依次是氨法、双碱法、半干法、钠法、湿式镁法。由于其他脱硫工艺自身的局限性,目前燃煤锅炉在选择脱硫工艺时争论最多的是两种工艺:石灰石—石膏湿法和氨法。从脱硫效率来看两者都比较高,在 95% 左右,石灰石—石膏湿法是目前比较成熟的脱硫工艺,有较多的运行经验,但是副产品石膏数量大且无经济价值,几乎无法处理,同时石灰石—石膏湿法有废水产生,同时排放 CO_2 产生二次污染。氨法的脱硫副产品硫酸铵具有较高的经济价值,可大大降低脱硫装置运行成本,同时氨法对环境不产生二次污染,因此越来越受到关注^[4]。由于氨法具有以上优点,许多企业对氨法脱硫显示出浓厚的兴趣,倾向于采用氨法来建设本企业燃煤锅炉的尾气脱硫装置。近阶段燃煤锅炉采用氨法脱硫工艺的数量呈现明显的上升趋势。近期建设的齐鲁石化热电厂、扬子石化热电厂、巴陵石化动力事业部以及在建的南化动力锅炉均采用氨法脱硫工艺。

前中国石化集团南京设计院(现中国石化集团南京工程有限公司)曾参与设计多套烟气脱硫装置,采用的工艺主要是石灰石—石膏湿法和氨法,其中扬子石化热电厂 #5 ~ #9、巴陵石化动力事业部、南

化动力部燃煤锅炉均采用氨法脱硫工艺。

3 氨法脱硫工艺和主要设备

3.1 氨法脱硫工艺选择的几点意见

1、原料

采用氨法脱硫工艺的前提条件是附近必须有氨源。由于液氨价格较高,而废氨水的价格则要低得多,因此如果附近有废氨水的稳定来源,则对采用氨法脱硫工艺更为有利。

2、副产品

如果企业自身拥有复合肥装置,脱硫产生的浓度较高的硫酸铵液可直接送去生产复合肥,这样既可省去硫酸铵干燥等后处理装置,大大节省了建设投资,同时也实现了企业内部的氨资源的循环利用。

3、烟气的净化和除尘工艺及设备的改造

老的燃煤锅炉后面一般设置三电场电除尘器,设计含尘量 ρ_{\pm} 小于 150 mg/m^3 (标准状况,下同),由于运行时间长,设备老化,电除尘器出口烟气实际 ρ_{\pm} 在 400 mg/m^3 左右,高的甚至达到 $\rho_{\pm} = 600 \sim 800 \text{ mg/m}^3$ 。燃煤锅炉尾气经过电除尘后,烟气中的尘粒极为细小,这些尘对于脱硫装置有极大的危害。氨法脱硫属于湿法脱硫工艺,燃煤锅炉尾气中的尘在系统中会形成黏度极大的泥,极易造成包括搅拌桨、循环泵叶轮、脱硫塔喷嘴等脱硫关键设备的磨损,严重时会造成脱硫系统的结垢堵塞影响脱硫系统的正常运行。为避免脱硫系统中尘的富集,一些氨法脱硫装置在脱硫塔循环系统中增设过滤设备如螺旋沉降机、板框压滤机等来去除脱硫系统内的尘,实际运行效果均不理想。

笔者认为,对于湿法脱硫装置,锅炉尾气中的尘一旦进入脱硫系统中,要把它分离出来是非常困难的,正确的思路应该是在烟气进入脱硫系统之前就把其中的尘含量降下来。目前比较有效的方式是将原三电场电除尘器中的后两个电场去除,安装布袋式除尘器,将原电除尘器改造为电袋复合式除尘器。扬子石化热电厂共有 9 台燃煤锅炉,其中 #5 ~ #9 锅炉烟气脱硫装置于 2008 年建成投产,采用氨法脱硫工艺,没有考虑电除尘的改造,从运行情况看,脱硫系统进口烟气含尘量过高会引起硫酸铵结晶困难、系统易堵塞、设备易磨损等问题。目前扬子公司已完成电厂 #1 ~ #9 锅炉电除尘器改造,改造后进脱硫塔烟气中 ρ_{\pm} 降低至 30 mg/m^3 ,脱硫装置运行情况

有了很大的改善。齐鲁石化公司热电厂以及巴陵石化动力事业部燃煤锅炉也将电除尘器改造为电袋复合式除尘器,改造后除尘效率不低于 99.86%,除尘器出口烟气中 $\rho_{\text{尘}} \leq 50 \text{ mg/m}^3$ 。虽然增加了投资和运行费用,但事实证明是非常必要和有效的。

4、关于硫酸铵的结晶方式

有的氨法脱硫系统中脱硫塔为多功能塔,脱硫塔分为 3 段:吸收段、氧化段、浓缩段, SO_2 的吸收,循环吸收液的浓缩以及硫酸铵的结晶均在脱硫塔内进行。硫酸铵在塔内浓缩段利用入口锅炉尾气的温度浓缩产生结晶,晶粒会附着在脱硫塔塔壁和隔板上不断增大最终堵塞脱硫塔,这种硫酸铵晶体结垢硬度很高,清理起来非常困难。扬子石化热电厂 #5 ~ #9 锅炉氨法脱硫装置就是采用这种多功能脱硫塔,开车运行初期脱硫塔浓缩段经常结垢堵塞,运行一段时间后不断总结经验,严格控制循环液的含固量,实现了在线缓解脱硫塔内浓缩段底部硫酸铵结垢的效果。

在另外一种氨法脱硫系统中,硫酸铵的氧化和结晶在脱硫塔底部的硫酸铵浆液中完成,塔底设有均匀布置的几台卧式搅拌桨,通过搅拌桨的搅动既可以提高亚硫酸铵的氧化效率,也可以防止硫酸铵结晶体的聚集增大造成结垢堵塞。这种工艺的缺点是搅拌桨易磨损,副产品硫酸铵晶粒细小,影响成品硫酸铵的品质和价格。

笔者认为,如果对副产品品质(包括含氮量、颗粒大小、色泽)要求较高,可采用控制塔内硫酸铵溶液的浓度低于其结晶浓度,然后送到塔外蒸发结晶的方式。这种技术已经比较成熟,有专门的成套供货厂商,该结晶方式的缺点是增加了投资同时消耗大量蒸汽,增加脱硫装置的运行成本。如果对副产品硫酸铵品质要求不高,则尽量不使用蒸发结晶的方式,采用上述在脱硫塔塔底氧化段结晶的方式是可行的,采用这种方式必须在塔底氧化段设置搅拌桨。如果企业或附近有复合肥生产装置,采用氨法脱硫工艺更为有利,脱硫产生的硫酸铵溶液可在脱硫塔中循环浓缩到一定浓度后直接用管道送往复合肥装置,无需建设硫酸铵干燥后处理系统,可大大节省投资、降低运行成本。

5、关于加氨方式和加氨点

脱硫剂氨的消耗在氨法脱硫装置的运行成本中所占比重最大,所以氨的利用率是考核一个氨法脱

硫装置是否成功的关键指标之一。氨法脱硫装置加氨方式主要有两种,加入纯液氨和加入低浓度的氨水。从已建装置运行效果来看,由于液氨的挥发性极强,纯液氨的加氨方式氨的逃逸很难控制,采用直接加入纯液氨的脱硫装置氨耗都大大超过设计值。笔者认为如果有废氨水更好,如没有废氨水的来源,可在脱硫装置中设置氨水配置槽,将液氨配置成低浓度的氨水再加入脱硫塔中是比较好的加氨方式,可有效降低氨逃逸提高氨的利用率。

氨法脱硫脱硫塔按功能区划分为吸收段和氧化段,吸收段在脱硫塔上部主要功能是 SO_2 的吸收,氧化段在脱硫塔下部主要功能是亚硫酸铵的氧化和硫酸铵的结晶。在脱硫塔吸收段循环液与锅炉尾气接触吸收其中的 SO_2 ,然后落入有一定液位高度的氧化段,在氧化段循环液中的亚硫酸铵被由塔底进入的空气中的氧氧化成硫酸铵。湖北化肥动力站氨法脱硫装置原设计脱硫剂稀氨水从脱硫塔吸收段加入,氨逃逸量大,现改为加入到塔底部的氧化段,先在氧化段发生脱硫反应再进入吸收段,降低氨损,从实际运行情况来看效果明显,吨硫酸铵氨耗降低了 0.024 t。因此,笔者认为氨法脱硫装置,吸收反应速率很快,关键的问题是控制氨耗,在脱硫塔氧化段加氨比在吸收段加氨更为合适。

6、关于烟气再热器

较早的湿法脱硫装置均设置烟气再热器,加热脱硫塔出口的温度 50 ~ 60 °C 的湿烟气,以防止脱硫后尾气在烟囱中冷凝对烟囱产生腐蚀,并可改善烟囱出口出现“烟羽”的现象。烟气再热器有两种,一种是利用进脱硫塔前的热烟气来加热脱硫塔出口的脱硫后尾气,称为 GGH;另一种是利用外部蒸汽来加热脱硫尾气的烟气换热器。GGH 存在设备造价高、设备本体庞大、设备进出口烟道配置难度大、电耗高、易发生烟尘堵塞清理困难、具有一定漏风率从而导致脱硫效率降低等问题,而利用蒸汽来加热脱硫尾气的烟气再热器的缺点是需要消耗大量的蒸汽。这两种设备均会产生较高的系统阻力,同时会大大增加脱硫装置的投资和运行成本,因此在最近新建的氨法脱硫装置中已不多见。但是,脱硫后尾气如果不经过升温直接进入烟囱,则会在烟囱中冷凝对烟囱造成严重腐蚀,烟囱排放的尾气“烟羽”现象较为严重,烟囱附近大面积飘落液滴,对环境影响较大。因此,如果不设置烟气再热器,对烟囱必须进

行防腐处理。目前烟囱的防腐层大多采用泡沫玻璃砖和耐酸涂料,从运行情况来看,烟囱腐蚀的现象比较普遍,在烟囱的防腐问题上,材料的选择和施工的质量是防腐效果的关键。

3.2 氨法脱硫主要工艺设备选择的意见

一般而言,工艺和设备选择的原则是先进、可靠、效率高、技术经济指标一流、能量利用率高、投资省、成本低、易于操作、控制程度高、装备质量好、寿命长、维修少,等等。氨法脱硫中亚硫酸铵-亚硫酸氢铵-硫酸铵溶液的腐蚀性质,循环吸收液中含有锅炉尾气带来的尘和硫酸铵晶体,因此,脱硫设备选择的关键是要耐腐蚀和耐磨损。

1. 增压风机

多数的已建燃煤锅炉引风机没有考虑新增脱硫装置的系统阻力,因此需配置一台增压风机,增压风机可采用离心式。增压风机应根据烟气系统正常运行和异常情况可能发生的最大流量、最高温度和最大压降选型。一般情况下,增压风机设置在原锅炉引风机出口脱硫塔进口处。由于烟气温度较高(160℃左右),且烟气中含有一定的固体颗粒物,因而风机选型时应考虑耐温及耐磨损。

2. 脱硫塔

脱硫塔是氨法脱硫装置最为关键的设备,氨法脱硫的主要化学反应在其中完成,其性能的好坏直接影响整个装置的稳定性和可靠性。氨法脱硫中脱硫塔的形式有填料塔和空塔两种,从运行情况来看,如果采用塔内结晶工艺,填料塔极易发生堵塞现象,笔者认为氨法脱硫中氨水与锅炉尾气中的 SO_2 的反应是迅速的,因此没有必要采用填料塔,采用空塔是完全可行的。脱硫塔主体材质主要有两种选择:钢衬玻璃鳞片或玻璃钢。采用钢衬玻璃鳞片对脱硫塔进行防腐施工,玻璃鳞片的选材及喷涂施工质量是非常关键的,很多氨法脱硫装置的脱硫塔出现塔内防腐层损坏从而导致塔壁腐蚀穿孔现象。因此,笔者更倾向于玻璃钢塔,玻璃钢脱硫塔可现场制作,不存在分片运输问题,目前国内最大的玻璃钢脱硫塔直径13 m,高25 m。脱硫塔从上到下应分别安装两级除雾器、三层喷淋层、搅拌桨(建议)、氧化空气曝气装置。除雾器建议使用折流板式除雾器,并设置除雾器喷水冲洗系统,在阻力增大时自动冲洗除雾器,也可以减少脱硫后尾气中的气氨和硫酸铵气溶胶的逃逸。脱硫塔喷淋层喷嘴应采用内螺旋空心喷嘴,喷嘴材质既要耐腐蚀又要耐磨损,一般使用碳化

硅材料。至于脱硫塔搅拌桨,笔者认为还是有必要的,一方面可提高亚硫酸铵的氧化效率,另一方面可以防止硫酸铵晶体和尘在脱硫塔内的堆积结垢。

3. 脱硫塔浆液循环泵

脱硫塔浆液循环泵的功能是将循环吸收液输送到脱硫塔上部喷淋系统以吸收锅炉尾气中的 SO_2 。循环泵为离心泵,在选型上要特别注意泵的耐腐蚀和耐磨损性能。泵吸入口应配备滤网以防止循环液中的杂物堵塞和损坏泵的叶轮。

4 结束语

与石灰石-石膏湿法相比氨法脱硫工艺的脱硫副产品硫酸铵具有一定经济价值,脱硫装置运行成本较低,没有废水产生,且不产生 CO_2 对环境造成二次污染。因此,越来越多的企业倾向于采用氨法脱硫工艺来处理燃煤锅炉尾气,以实现达标排放。从已建燃煤锅炉氨法脱硫装置运行情况来看,大部分装置氨的消耗比设计值要高;脱硫系统易堵塞特别是采用塔内结晶工艺的脱硫装置;脱硫塔塔顶除雾器效果不理想,脱硫后放空烟气中雾滴含量超标;脱硫系统存在腐蚀及磨损情况等,影响脱硫系统的正常运行。笔者认为,氨法脱硫工艺对于自身拥有氨源的企业来说无疑是有优势的,但是从已建装置运行情况看该工艺还不是特别成熟,还有许多环节需要进一步研究和完善。

燃煤锅炉烟气脱硫改造属于环保项目,社会效益应该放在首位,其次才是经济效益。企业在建设脱硫装置时首先要提高环保意识,改变思想观念,在工艺流程的确定和关键设备的选择时要舍得投入,以保证装置的长周期连续稳定运行,为改善我国的环境质量做出贡献。

参考文献:

- [1] 陶其鸿. 锅炉烟气脱硫防治对策探讨[J]. 山西环境保护, 1998 (2): 9~15.
- [2] 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 498.
- [3] 蒋文举. 烟气脱硫脱硝技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 159~382.
- [4] 晏明生. 湿式氨法工艺在火电厂脱硫领域的潜在优势及应用前景分析[J]. 能源环境保护, 2010 (6): 31~34, 38.

作者简介: 杜翔(1973-), 男, 江苏南京人, 高级工程师, 从事化工工艺设计。

(收稿日期: 2011-06-09)

Practice and Discussion to Achieve $\rho(\text{SO}_2) \leq 400 \text{ mg/m}^3$ in Tailgas Emitted from Sulphuric Acid Plant Using New AS Series Catalyst

MA Bin¹, HAO Yun-mao¹, LI Chong² (1, Shandong Aobao Chemical Industry Group Co., Ltd., Weifang 262100, China;
2, China Sulphuric Acid Industry Association, Beijing 100120, China)

Abstract: With reference to the practice in a sulphuric acid plant from pyrite feed, where AS catalyst is used to achieve 99.9% of overall conversion in the system, and $\rho(\text{SO}_2) \leq 260 \text{ mg/m}^3$ in the emitted tailgas. In terms of operating parameters, field testing, catalyst performance and application, the feasibility of meeting the new standard requirement for limit of SO_2 emission concentration down to 400 mg/m^3 by using the new AS series catalyst is analyzed and discussed.

Key words: sulphuric acid production; tailgas emission; SO_2 emission concentration; AS series catalyst; feasibility; discussion

Progress and Prospect for Application of Lithium Iron Phosphate Modification Technology in China

YIN Xian-guo (Research and Design Institute, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The technology for preparation and modification of lithium iron phosphate that is an anode material for new type of lithium ion battery is outlined. And the Chinese technologies for modification of lithium iron phosphate are highlighted, such as the nano treatment of lithium iron phosphate, ion doping, carbon coating, and technologies for preparation of lithium iron phosphate, such as hydrothermal synthesis, and sol-gel method. It is stated that the modification technologies will help to further improve the chemical property of the battery, so as to meet the demand for lithium ion batteries by hybrid cars, electric cars, and energy storage equipment for wind energy and solar energy. Based on the prospect for development of anode material for lithium iron batteries, the philosophy for development of new energy materials as part of the efforts to adjust the product structure of traditional phosphate chemical industry in China is provided.

Key words: lithium iron phosphate; preparation; modification; ion doping; nano structure; carbon coating

Technological Progress in Wet-process Phosphoric Acid Concentration Plant of China

HUA Ming (SINOPEC Nanjing Engineering & Construction Incorporation, Nanjing 210048, China)

Abstract: With unprecedented growth in China's compound phosphate fertilizer industry, progress is also made in the phosphoric acid concentration plant using dihydrate process to produce wet-process phosphoric acid. For various development stages, the process flow, plant features, major equipment and their technical parameters of the phosphoric acid plants in China are outlined. And it is concluded that technological progress is made in the use of two-stage concentration, enhanced first stage evaporation intensity, and increased gas velocity in the fluorine absorber in the phosphoric acid concentration plant of China, by taking into consideration of the quality of phosphorite in China, and its technical level and equipment manufacturing level are basically the same as international level.

Key words: wet-process phosphoric acid; phosphoric acid concentration; design; technical progress

Current Status and Development of Smelter Gas Desulphurization Process for Coal-fired Boilers in China

DU Xiang (SINOPEC Nanjing Engineering & Construction Incorporation, Nanjing 211100, China)

Abstract: Various types of typical process technologies for smelter gas desulphurization for coal-fired boilers in China are outlined, and their advantages and disadvantages with reference to the operational performance are analyzed. The new requirements for environmental protection, and the current status of smelter gas desulphurization of SINOPEC Group are summarized, the process features of the ammonia-process desulphurization technology are analyzed, and existing problems based on the operational performance of the completed ammonia-process desulphurization plants are summarized, and some ideas are proposed.

Key words: coal-fired boiler; smelter gas desulphurization; ammonia-process desulphurization

Fiber Membrane Liquefied Petroleum Gas Desulphurization Technology and Its Application in China

ZHANG Feng (SINOPEC Nanjing Engineering & Construction Incorporation, Nanjing 211100, China)

Abstract: The advantages of fiber membrane contactor desulphurization technology are outlined, including high desulphurization efficiency, high product quality, low consumption of alkali solution, low alkali residue, free of alkali solution carryover, equipment investment saving, big treatment capacity, among others, as it gets more and more difficult to use the Merox alkali wash extraction desulphurization process with increasing liquefied petroleum gas production and ratio of processing high-sulphur crude oil. The working principle of the fiber membrane contactor and the fiber membrane liquefied petroleum gas desulphurization technology are highlighted, and the current status for application of fiber membrane desulphurization technology in the refining industry in China are briefly described, as well as the domestic technology and its prospect for application.

Key words: fiber membrane; contactor; desulphurization; liquefied petroleum gas

Evaluation of Activity of Catalyst for Making Sulphuric Acid from Oxidation of Sulphur Dioxide

CHEN Yan-hao (Research Institute of Nanjing Chemical Industry Group, Nanjing 210048, China)

Abstract: Through lab activity evaluation and macro activity evaluation, differences are compared and analyzed between activity evaluation findings of catalyst for making sulphuric acid from oxidation of sulphur dioxide and industrial application results in and out of China. It is proposed to strengthen the