

温度对氨法脱硫率影响及改进措施

邓 彬 (新疆美克化工股份有限公司, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: 分析研究温度对 SO_2 和去除率的影响。脱硫温度在 60°C 以下或 80°C 以上, NH_3 仍具有较高的 SO_2 脱除率。结果表明, 当温度超过 $40\text{--}50^\circ\text{C}$ 时, 氨法脱硫效率及经济性、环保性更高。

关键词: 燃煤电站锅炉; 烟气脱硫; 温度影响;

1 研究背景

中国最大的空气污染源是燃煤, 占全球能源消耗的 $8\%\text{--}9\%$ 。二氧化硫、氮氧化物和二氧化碳分别占全球总排放量的 15.1% 、 10.1% 和 13.5% 。我国污染物排放中, SO_2 的 87% 、 CO_2 的 71% 、 NO_x 的 67% 和烟尘的 60% 是由于煤燃烧引起的, 我国二氧化碳排放总量占全球 13.5% , 仅次于美国, 居世界第二位。我国积极参与国际社会控制温室气体排放的活动, 迄今为止, 已有多种方法用于减少和抑制污染气体的排放, 其中氨法脱除燃烧过程烟气污染物的技术得到了广泛和成功的应用。

2 工艺介绍

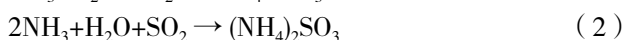
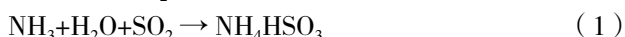
氨法脱硫以氨水作为吸收剂脱除烟气中的二氧化硫, 吸收二氧化硫后的吸收液可用不同的方法处理, 获得不同的产品, 从而也就形成了不同的脱硫方法。其中较成熟的为氨-硫铵肥法、氨-磷铵肥法、氨-酸法、氨-亚硫酸铵法。

这些脱硫方法中, 吸收的原理和过程是相同的, 不同之处在于对吸收液处理的方法和工艺路线。

根据用户的不同需求, 简化中间品和副产品的处理和加工工艺, 同样可以实现烟气脱硫的目的。简易湿法氨法脱硫, 脱硫后水溶液循环使用, 可节约运行成本。

技术依据。

氨法吸收 SO_2 的原理:



在通入氨量较少时发生 (1) 反应, 在通入氨量较多时发生 (2) 反应, 而 (3) 式表示的才是氨法中的真正吸收反应。

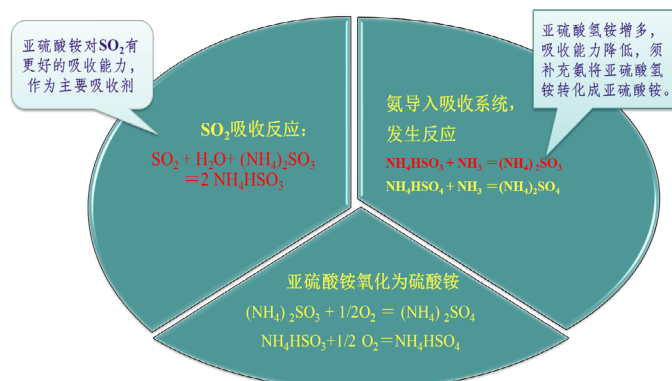
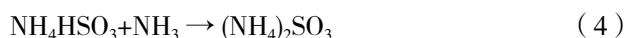


图 1

吸收过程中所生成的酸式盐 NH_4HSO_3 对 SO_2 不具有吸收能力。随着吸收过程的进行, 吸收液中的 NH_4HSO_3 数量增多, 吸收液吸收能力逐步下降, 此时需向吸收液中补充氨, 使 NH_4HSO_3 转变为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 以保持吸收的能力。

当加氨调配时:

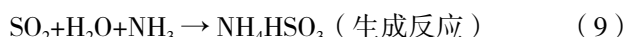
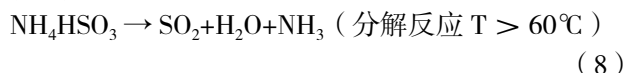


这也是为什么需要向脱硫塔内连续不间断的提供氨水的原因, 对于烟气而言, 因其含有较高的氧量 (一般为 $6\%\text{--}7\%$), 吸收塔内会发生部分氧化反应



从理论上可以将吸收液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 全部化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 但由于接触时间较短及反应条件的限制, 其与理论值有较大差距, 同时吸收液氧化率的高低直接影响到对 SO_2 的吸收率。

气溶胶生成机理:



3 温度对 SO_2 脱除率的影响

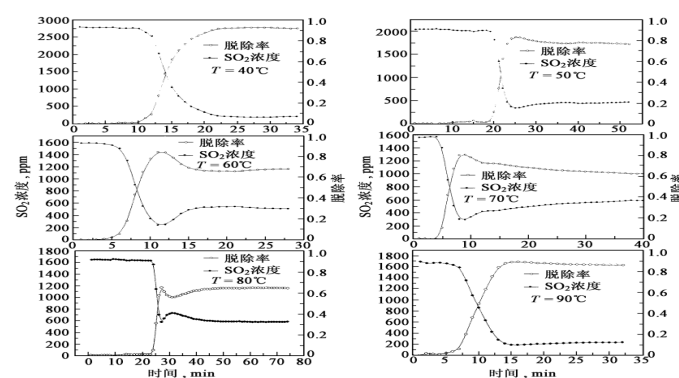


图 2 恒温下氨法脱硫效果的时间历程

图 2 为在开式系统实验中氨法脱硫的典型过程, 实验分别在反应环境温度为 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 和 90°C 下进行, 氨对 SO_2 的脱除率最高达到 99% , 最低也在 60% 以上。图 3 为用氨法脱硫时, 在相同的加湿量下 SO_2 脱除率随反应环境温度的变化规律。从图中可见, 在低温下脱除率很高, 随着温度的升高, 脱除率开始下降; 温度继续升高, 脱除率则开始上升。大约温

度为 65~75℃时,脱除率为最低。由此可得初步结论,即实际氨法脱硫工程中,脱硫过程温度宜控制在 60℃以下或在 80℃以上。

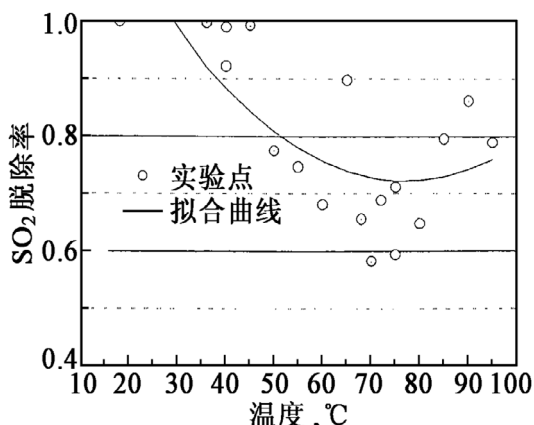


图 3 SO₂ 脱除率随温度的变化规律

4 氨法脱硫技术的一般问题

氨法脱硫工艺发展良好,工艺相对简单,但在实际应用中仍存在问题,需要根据具体技术条件进行优化,特别是以下几点。

4.1 烟气拖尾

“烟气拖尾”是指废气排放后扩散缓慢,这影响废气的外观,因为它含有细小的液体或颗粒,可能造成二次污染。

原因分析。气溶胶的形成是产生烟气拖尾的主要原因之一。气溶胶的形成主要由硫酸铵颗粒及部分氨逃逸形成的。气溶胶的组成主要取决于烟气中二氧化硫与氨的比值和空气塔中的烟气流速,烟气温度、湿度和 O₂ 含量越高,塔中风速越快,气溶胶越大。烟气中的 SO₂ 被氨气吸收,然后烟气和气体被脱硫液滴吸收,形成气溶胶后,烟气密度增大,难以扩散,造成拖尾。

4.2 除氨

氨水损失是指氨水在高温下(通常高于 60℃)在气态氨和水上降解,而气态氨不参与吸收反应,氨逃逸是氨法脱硫的主要问题和重要因素,氨逃逸不仅使烟气中 SO₂ 的反应产生气溶胶,而且由于氨的损失,增加了成本。

4.2.1 原因分析

氨逃逸的主要原因是氨水、高压蒸汽的挥发。目前氨逃逸还不能完全防止。它只能从技术角度加以控制,以尽量减少氨的排放。

4.2.2 决策

①氨的逃逸量与液体和气体密切相关。为了控制氨的释放,提高液气比可以有效降低液相游离氨的含量,氨法脱硫通常采用较高的液气比;②硫酸氢铵是一种不稳定的化合物,随着温度的升高部分亚硫酸铵和亚硫酸氢铵会分解成 SO₂ 和 NH₃,从而增加氨和 SO₂ 的逃逸。保证氧化过程中的含氧量,有效减少因铵盐分解导致氨的损失;③脱硫塔烟气温度高降低了脱硫效率,加快了氨气分解逃逸速度,因此必须将烟气温度控制在适当的范围内。

5 温度对氨气脱硫的影响

①温度过高会造成吸收塔内液面 SO₂ 平衡分压上升,不利于气液传质,导致脱硫效率下降;②过高的烟气温度还会造成吸收塔内脆性材料使用寿命降低;③烟气温度高,同等条件下在电除尘电场中的比电阻大,除尘效率相对较低,会使烟气中含灰量增加,使脱硫效率降低;④烟气温度高影响烟道中的设备使用寿命,如布置在吸收塔进口的增压风机,烟气分析仪等设备;⑤烟气温度过高导致二氧化硫溶解度下降,脱硫效率降低;⑥吸收塔的水蒸发加快,净烟气含湿度增大,易造成 GGH 堵灰,无 GGH 则会造成硫酸雨;⑦脱硫浆液水分蒸发增多,脱硫补水率升高,净烟气湿度大对 FGD 后设备包括烟囱带来腐蚀风险。

6 改进措施

氨法脱硫技术是一种价格昂贵的氨法脱硫技术,其经济效益必须建立在回收利用的基础上。氨水的利用率是一个关键因素,烟气中 NH₃ 的压力平衡主要取决于浓度、温度和 pH 值,主要措施是提高氧化速率和调节吸收液的循环。为保证脱硫系统整体运行的稳定性,经济性,需确保脱硫塔吸收段温度保持在较低温度状态,从实验数据中可以看出温度在 40℃时脱硫效率为最高,同时为兼顾目前国家超低排放政策的要求,在运行中做到:①控制吸收液 pH 值,氨法脱硫是典型的气液两相转移过程。SO₂ 吸收气膜控制传质。SO₂ 在脱硫溶液中的溶解度较大,气体流速较高。SO₂ 的溶解度随 pH 值的降低和温度的升高而降低。吸收液 pH 值在 5.0~6.0 之间,反应温度在 40~50℃左右;②增加浓缩段与吸收段喷淋量及喷淋密度,即降低吸收段烟气温度,又增加吸收液与 SO₂ 反应接触覆盖面;③保持浓缩段较高的氧化率(99.6~100%),避免亚硫酸铵的分解;亚硫酸铵氧化作为脱硫的中间产物,是氨水损失和装置经济效益的关键指标;④设置独立的加氨系统或加氨槽罐,先生成离子铵,避免游离氨吸收;⑤设置独立的氧化循环系统,进一步洗氨和吸收 SO₂;⑥多层水洗循环,吸收游离氨、铵盐微粒,降低雾滴中铵盐浓度;⑦屋脊除雾与线-网湿电除雾配合,减少雾滴排放,铵盐携带。

7 结束语

欲使氨法脱硫效率取得较高,综合多方因素脱硫温度应调整到 40~50℃更为经济,氨法脱硫工艺结构合理,通过优化调整不会导致水的二次污染,整个过程将实现零排放,回收副产品的经济价值和能源生产的可持续发展。

参考文献:

- [1] 付志超,郑瑞龙,刘海峰.焦化煤气脱硫液温度控制系统:中国,CN210072430U[P].2020.
- [2] 李玉杰.氨法脱硫过程中的常见问题探讨[J].硫酸工业,2019,29(01):50-53.
- [3] 冯殿义,高源.烟气白烟羽治理排烟温度预测[J].辽宁工业大学学报(自然科学版),2019,39(02):37-39+43.