

氨法脱硫在稳定氨源行业中的应用展望

曹腾飞 朱宝飞 吉彦鹏

(西安航天源动力工程有限公司, 陕西 西安 710100)

摘要 工业生产过程中,会产生大量的大气污染物低浓度二氧化硫,这已成为工业生产不可避免的环保问题。烟气低浓度二氧化硫治理工艺有石灰石(石灰)-石膏法、双碱法、氨法、氧化镁法等工艺。在实际工业应用中,氨法脱硫具有脱硫效率高、运行稳定、高价值副产等优点。但氨法脱硫以氨水、液氨等为脱硫原料,存在脱硫剂成本较高问题。在焦化、合成氨等行业,存在稳定的氨水来源。本文以氨法脱硫处理有色冶炼烟气为例,展望氨法脱硫在有稳定氨源行业的应用。

关键词 氨法 烟气脱硫 合成氨行业 焦化行业

中图分类号: X78

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)11-0058-03

1 概论

我国大气污染物排放问题突出,随着国家相关排放标准的提高,各工业细分行业对二氧化硫等污染物的排放要求越来越严格,外排企业要面临的环保形势也越来越严峻^[1]。

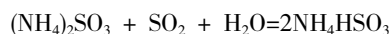
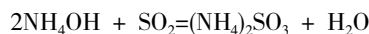
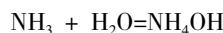
低浓度二氧化硫脱硫方法,以吸收剂的物料形态,划分为干法、半干法和湿法。以脱硫剂种类,区分为:石灰石(石灰)-石膏法、双碱法、氨法等。

上述诸多的脱硫技术中,石灰石(石灰)-石膏法、双碱法、氨法应用最广^[2]。石灰石(石灰)-石膏法工艺流程:待脱硫烟气除尘后,进入脱硫塔内,烟气向上流动。循环浆液则通过循环泵至喷淋层的喷嘴,雾化喷射为微米级别浆液,脱硫浆液自上而下,以逆流方式与待脱硫烟气接触、洗涤、反应。此过程中,二氧化硫与浆液中碳酸钙(氢氧化钙)中和反应产生硫酸钙,汇聚至脱硫塔塔底。与此同时,反应的副产物被导入的空气氧化为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[3]。这部分石膏浆液通过浆液循环泵排出,进入浆液脱水系统。脱水系统有:离心机、真空皮带脱水机。经过脱硫后烟气,经屋脊或平板式除雾器除雾,在此处将清洁烟气中所携带的雾滴及烟气雾沫夹带去除。最后,除雾后烟气,通过烟囱,排放大气。然而,最终的产物石膏市场需求量缺少,导致难以销售,脱硫终产物石膏只能采取抛弃法,使石灰石膏法产生的二次污染无法处理^[4]。

2 氨法脱硫的技术原理

吸收液通过脱硫塔喷头喷入烟气中,与烟气逆向吸收,吸收烟气中的二氧化硫和三氧化硫而形成亚硫

酸铵,亚硫酸铵经过浓硫酸酸解,得到硫酸铵溶液和高浓度二氧化硫,高浓度二氧化硫送去制酸^[5-6]。脱硫后含有硫酸铵母液,在硫酸铵母液浓缩段,以蒸汽为热源将硫酸铵母液蒸发浓缩。蒸发提浓的母液,经过旋流器及离心机分离、干燥机干燥、打包机包装等处理工艺,最终得到硫酸铵工业产品。吸收阶段的反应如下:



酸解过程的反应如下:



3 氨法脱硫工艺的技术优势

3.1 氨法脱硫效率高

3.1.1 均相反应

氨法脱硫吸收液呈液态形式,对比干法、半干法脱硫原理,脱硫吸收中和过程均为均相反应。对比石灰石/石灰水的干法半干法脱硫,其无论是以粉状或者浆状投入,都为异相反应,反应仅仅停留在表面进行,不利于吸收剂的充分利用。从反应动力学的角度看,两者在反应速率和反应进行的程度上,都差数个数量级。

3.1.2 氨利用率高

氨溶解于吸收液中,通过循环泵反复循环,只有反应完成的产物(亚硫酸铵)才移出系统。考虑氨水等脱硫剂为液态,可以与二氧化硫等酸性物质更为充

分地接触,氨的利用率是很高的,有90%以上。

3.2 氨法脱硫脱硫剂用量较少,无废水废渣二次污染

从反应物质的量来看,吸收1mol的SO₂需要2mol NH₃。原材料液氨纯度极高,达到近乎100%,脱硫后经过酸解,生产出唯一副产品硫酸铵化肥,可直接销售,作为一部分经济补偿。对比干法脱硫,虽然等摩尔量的CaSO₄略重于硫酸铵,但是石灰石脱硫剂纯度太低,有大量未参加反应的成分。经过计算,每吸收一吨二氧化硫,需要氨气0.59t;以石灰石为脱硫剂,石灰石消耗量达到16t,况且吸收后的残渣杂质过多,硫酸钙只能作为废渣处理。

3.3 适应性好

烟气低浓度二氧化硫治理工艺,应用于以煤作为生产原料的锅炉、焦化、钢铁、冶金等行业。全国各地煤种很多,不同煤种的情况区别也很大,生产过程中以不同含硫量的煤种类的变化,需要烟气脱硫装置有更好的适应性。随着国家环保排放标准的强化,对燃料等要求也会越来越高,不同的燃料如果采用氨法可以不更换系统设备前提下,也可以具有极好的适应性。

3.4 运行稳定

双碱法脱硫、石灰石(石灰)-石膏法,在脱硫塔内循环的循环液包含大量的固体颗粒,极易造成管道、塔体、喷头等设备的堵塞。脱硫系统内阻塞处理,使得系统的作业率、稳定性难以保证。氨法脱硫循环液以亚硫酸铵溶液的形式,在管道、塔体、喷头部分循环。亚硫酸铵为极易溶解物质,另氨法脱硫循环液浓度约为1.2g/cm³,远小于亚硫酸铵等盐分的溶解度上限,所以氨法脱硫尤其不会发生堵塞、结垢的现象,更不会堵塞管道,氨法脱硫系统稳定性更高。

4 有稳定氨源企业

对比双碱法、石灰石(石灰)-石膏法脱硫,氨法脱硫具有反应效率高、副产物易销售、附加值高等特点,在具有稳定氨源的行业具有明显优势。有稳定氨水等来源的工业行业有:合成氨行业、焦化行业。

4.1 合成氨行业

以年产10万t合成氨、13.2万t尿素合成氨装置为例,合成氨装置产生合成吹出气以及氨库弛放气包含氨气,经氨回收塔吸收,可以产生14%~18%氨水。氨水通过输送泵、管道,被送往碳化车间生产碳酸氢铵,此过程产生的质量分数约4%~5%的氨水,无法实现回收利用,被排入地沟。另外,铜洗再生气中的氨气,

经洗氨塔软水洗涤吸收后,也可以产生约2%的稀氨水直接外排,既造成浪费,又污染环境。在后段尿素等各类化肥的生产过程,蒸发、结晶、离心、干燥等生产设备普遍存在。

在上述生产流程中,氨回收塔产生的副产15%~17%氨水可作为氨法脱硫中,脱硫剂氨水的主要来源。在洗氨塔产生的含氨2%的稀氨水、碳化车间生产碳酸氢铵产生的约4%~5%的氨水以上均可以作为氨法脱硫塔的补水使用。另外,氨法脱硫产生硫酸铵母液,可沿用合成氨行业中蒸发、结晶、离心、干燥等生产设备。

4.2 焦化行业

焦化行业焦炉后段工序化产车间,主工艺流程为:炼焦工段焦炉产生的煤气混合物包含大量氨气,与80℃的焦油氨水进行充分混合,再进入至气液分离器。经过气液分离器的分离,产生焦油氨水。自气液分离器所产生的焦油氨水与焦油渣,通过泵送至氨水澄清槽澄清分离。在机械化氨水澄清槽内,被静置分离成三层,最上层即为纯度更高、焦油渣等杂质更少的氨水。

在焦化化产车间硫氨工段,沉积于蒸发器内的硫酸铵结晶排放至结晶槽内,在此结晶成长并沉降后产生硫酸铵结晶送至离心机内。经过离心机固液离心分离,振动流化床干燥机,可以产生外销的硫酸铵化肥产品。干燥硫酸铵后的尾气经过旋风分离器、尾气洗净塔,雾沫分离器净化后,由排风机排气至大气。

氨法脱硫工艺,脱硫剂是氨水。在焦化行业,脱硫用氨水可以来源于化产车间产生的氨水。另外,经过氨法脱硫产生的硫酸铵溶液,可以利旧化产车间硫铵工段设备。硫铵工段中的蒸发、结晶、离心、干燥、除尘等工艺设备,可以沿用,用于生产使用价值较高的硫铵。

5 工业化应用

以云南某铅锌冶炼厂处理酸浸渣的冶金炉为例。该项目的主要技术指标有:冶金炉的烟气量为120000 Nm³/h,二氧化硫浓度达到18000mg/m³,烟气含尘量为300mg/m³,烟气温度为90℃。

该工业应用的工艺流程为:

经收尘的烟气-冷却塔-洗涤塔-第一吸收塔-第二吸收塔-烟囱

烟化炉烟气经过冷却塔和洗涤塔两级降温除尘,洗涤塔底流送至压滤机过滤回用;净化后烟气进入吸收塔,采用两级吸收塔吸收,尾气中的二氧化硫达标后排放。其中,将第一吸收液碱度控制在1mol/L~1.25mol/L,第二吸收塔碱度控制在0.5mol/L~0.75mol/L。

表1 氨酸法脱硫每吨SO₂主要消耗指标

序号	项目	每吨SO ₂ 单耗	单价/元	每吨SO ₂ 耗费/元	权重%
1	液氨	1.28t	3500	4480	61.32
2	硫酸	3.3t	463.68	1530.14	20.94
3	电	2002kW.h	0.5	1001	13.7
4	低压蒸汽	4.2	60	252	3.45
5	工艺水	21.2	2	42.4	0.58
6	生活水	0.2	3	0.6	0.01
7	合计:			7306.144	

表2

序号	项目	每吨SO ₂ 单耗	单价/元	每吨SO ₂ 耗费/元	权重%
1	硫酸	3.3t	463.68	1530.14	65
2	电	1442kW.h	0.5	721	30.6
3	低压蒸汽	1.3t	60	78	3.31
4	工艺水	13.1t	2	26.2	1.11
5	生活水	0.2t	3	0.6	0.025
6	合计:			2355.94	

当吸收液密度达到1.20g/L时,表示吸收液达到预期的吸收效果,用浓硫酸进行酸解,得到液态硫酸铵溶液,经过加热蒸发结晶,得到固体硫酸铵产品1400t/月。

运行过程中,主要的原料消耗指标如表1所示。

6 有稳定氨源行业的应用技术展望

氨法运行过程,以单位二氧化硫消耗作为生产统计依据。在焦化、合成氨等行业,存在大量氨水的产生。后段化肥精制过程,存在蒸发、结晶、干燥等生产设备。以合成氨行业为例,整体厂区有提供公用工程蒸汽、电的工业锅炉辅助车间,其在消耗大量燃煤的同时,需配备烟气处理脱硫装置。在焦化、合成氨等行业,沿用主装置产生的氨水为脱硫剂,并利旧原有硫酸蒸发、干燥等设备设施。对氨法脱硫系统整个系统则有两点变化:一是极大的降低生产消耗。单位每吨二氧化硫消耗液氨费用,约占系统的61.32%,直接降低每吨SO₂运行成本4480元。另外,系统氨水中含有84%质量分数水分,大量补充氨水有利于调节脱酸系统的水平衡状态,每进入系统1t氨水,可降低每吨二氧化硫工艺水消耗;二是氨酸法脱酸后产物,硫酸铵溶液含水量约50%~60%,需要一套以蒸汽为热源蒸发结晶装置,实现硫酸铵溶液向水分3%硫酸铵产品转化。合成氨行业企业均有固体物料蒸发结晶装置,可实现装置利旧,则系统蒸汽、电消耗均得以降低。

综上,详细运行成本变化如表2所示。

7 结语

利用氨法吸收低浓度二氧化硫烟气的方法,该方法运行稳定,脱硫效率高、副产品硫酸铵化肥又可变废为宝。氨法脱硫在合成氨、焦化行业低浓度二氧化硫烟气治理方面是一条重要途径。在焦化、合成氨等行业,存在不同浓度氨水的产生及含氨溶液精制过程。从降低脱硫成本角度出发,氨酸法脱硫在合成氨、焦化行业更具有推广应用的价值。

参考文献:

- [1] 赵文成,谭鑫波. 燃煤锅炉烟气氨法脱硫工艺技术研究[J]. 环境科学导刊,2020,39(z1):59-60,68.
- [2] 冯斐. 干法脱硫在电厂生产中的应用[J]. 石河子科技,2011(04):40-41,57.
- [3] 孙勇. 石灰石-石膏法烟气脱硫中化学监督的重要意义[J]. 化工管理,2021(17):93-94.
- [4] 李万忠. 电厂脱硫方式选择[J]. 内蒙古电力技术,2011,29(01):58-60.
- [5] 杨杰勇. 利用双氧水处理硫酸尾气技术探讨[J]. 能源技术与管理,2017,42(05):157-158.
- [6] 纪昌磊,张富兵,丁双玉. 尾气脱硫系统的生产实践及改造[J]. 硫酸工业,2015(05):56-58.