

文章编号:1674-2869(2018)05-0511-03

烟气中含氧量对氨法烟气脱硫系统氧化效果的影响

秦万东,李 丽

襄阳泽东化工集团有限公司,湖北 襄阳 441000

摘 要:襄阳泽东化工集团有限公司采用了以液氨作为脱硫剂的氨法锅炉烟气脱硫工艺,通过调节罗茨风机停运时间,考察烟气中含氧量对硫酸铵循环槽中硫酸铵、亚硫酸铵含量的影响。结合计算产品氧化理论需氧量,发现烟气中本身含氧量对亚硫酸铵具有氧化效果,该脱硫系统存在配风过量的问题。对此提出了增加风机变频调节或根据尾气氧含量间歇启运风机的措施,在保证对硫酸亚铵氧化的同时,优化工艺操作。

关键词:烟气脱硫;氨法;强制氧化;氧化空气量

中图分类号:TF111.14*5 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.05.007

Effect of Oxygen on Flue Gas Ammonia Desulfurization System

QIN Wandong, LI Li

Xiangyang Zedong Chemical Group Co. LTD, Xiangyang 441000, China

Abstract: The flue gas desulphurization process with ammonia as absorbent was adopted in Xiangyang Zedong Chemical Group Co. LTD. The present work investigated effects of oxygen in flue gas on the amount of ammonium sulfate and ammonium sulfite in ammonium sulfate circulating tank by adjusting the runtime of Roots blower. Combined with the theoretical oxygen demand, it was found that oxygen in flue gas could oxidize ammonium sulfite, and excessive air was supplied in the flue gas desulfurization system. Therefore, we proposed to add variable frequency regulation to the fan, or intermittently run the fan according to the oxygen content of the flue gas, which could optimize the process with guaranteeing the oxidation of ammonium sulfite.

Keywords: flue gas desulfurization; ammonia method; forced oxidation; amount of oxidation air

随着我国工业发展的突飞猛进,大气污染防治面临着严峻考验。在我国以煤资源为主要能源,每年燃煤排放的二氧化硫约占总排量的85%以上。为解决日益严重的大气污染,锅炉烟气必须经过脱硫净化处理达标后才能排放。目前大型锅炉烟气脱硫分为干法、湿法、半干法工艺。燃煤锅炉湿法烟气脱硫按吸收剂种类不同划分,可分为钙基、镁基、氨基等大类脱硫工艺,其中钙基脱硫工艺在世界上取得了主导地位^[1]。近年来,氨法脱硫技术以其脱硫效率高、无二次污染、脱硫副产品可资源化等独特技术优势而备受关注^[2]。

进入20世纪90年代,氨法脱硫技术在国内得到更为广泛的应用^[3]。氨是一种良好的碱性吸收

剂,氨的碱性强于钙基吸收剂,而且氨吸收烟气中SO₂是气-液或气-气反应,反应速度快、反应完全、吸收剂利用率高,能够达到很高的脱硫效率,相对于钙基脱硫技术来说操作简单、设备体积小、能耗低^[4]。氨法是采用氨水洗涤含二氧化硫的废气,形成(NH₄)₂SO₃-NH₄HSO₃吸收液体系,该溶液中(NH₄)₂SO₃对SO₂具有良好的吸收能力,是氨法中的主要吸收剂,吸收SO₂以后的吸收液可用不同的方法处理,获得不同的价值高副产品^[5]。氨法脱硫技术更切合循环发展经济,比较适合生产氨源的化肥企业^[6]。国内成功应用的湿式氨法脱硫装置大多从硫酸尾气治理技术中发展而来^[7],并逐步应用于硫酸、锅炉、焦化等行业尾气治理。目前氨

收稿日期:2018-05-28

作者简介:秦万东,学士,助理工程师。E-mail: 530791579@qq.com

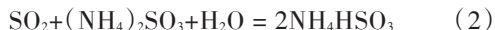
引文格式:秦万东,李丽. 烟气中含氧量对氨法烟气脱硫系统氧化效果的影响[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(5):511-513.

法脱硫技术在相关领域已逐渐受到关注,为此许多的企业、研究单位都对氨法脱硫技术的前景作出了乐观的评价^[8]。

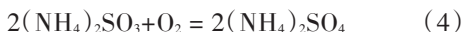
1 氨法烟气脱硫反应原理

氨-硫酸铵法的原理是以一定浓度氨水或液氨为吸收剂,由于二氧化硫可以溶于水^[9],吸收尾气中二氧化硫是亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,补充氨水作用是促使 NH_4HSO_3 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,只有pH达到一定值时溶液才具备吸收二氧化硫的条件,因此维持脱硫塔吸收剂浆液PH在一定范围至关重要^[10]。不仅可以减少氨量,还可以减少控制氨逃逸^[11]。亚硫酸铵通过氧化生成硫酸铵,再通过循环浓缩或者干燥得到硫酸铵产品。在湿法烟气脱硫系统中普遍采取罗茨风机强制氧化方式,氧化系统普遍存在氧化风过量的问题。氨法反应基本原理如下^[12]:

第一步:以水溶液中 SO_2 和 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的吸收过程^[13]:



第二步:采用空气对亚硫酸铵直接强制氧化:



2 烟气中氧对亚硫酸铵的氧化效果的影响

襄阳泽东化工集团有限公司有一台35 t/h循环流化床锅炉采用氨法烟气脱硫工艺,锅炉烟气经电袋除尘器降尘后,再由引风机增压进入脱硫塔中部的浓缩段。经过喷淋、洗涤,降温后,再进入上部吸收段。吸收剂自上而下与上升的烟气逆流接触,烟气中的 SO_2 与吸收剂循环液反应生成亚硫酸铵、亚硫酸氢铵等,烟气中的 SO_2 得以脱除净化,脱硫达标后的湿烟气由烟囱直接排出。

吸收段产生的亚硫酸铵溢流自氧化槽,采取塔外氧化方式罗茨风机强制鼓风氧化,亚硫酸铵被氧化成硫酸铵。氧化后的硫酸铵在与浓缩段直接与烟气接触反应,循环浓缩硫酸铵料浆浓度提高至15%以上送至厂内磷铵车间加工成品。

35 t/h锅炉在正常的燃烧负荷下,烟气量为55 000 m^3/h 72 000 m^3/h (标况下);吸收剂循环泵150 m^3/h ,三开一备;氧化风量28 m^3/min ,风压30 kPa。锅炉尾气监测口位于烟囱的中下部,现有

标准控制指标有二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、汞及其化合物排放浓度。现场实测各指标排放浓度乘以折算系数得出最终排放浓度,其折算系数的大小取决于烟气氧含量的实测值(氧含量越高,各污染物排放折算值越高)^[14]。烟气含氧量实测值9.3%~10.4%,远高于循环流化床烟气含氧量指标6%,也高于锅炉排放折算基准9%,主要原因如下:1)锅炉燃烧配风过量;2)锅炉、烟道及其设备漏风较严重;3)罗茨风机鼓入氧化风量过量。氨法烟气脱硫系统中的一个重要化学过程,吸收段浆液中的亚硫酸铵经氧化生成硫酸铵。控制好氧化过程能有效的防止脱硫系统设备结垢,提高硫酸浓度并对后序工段结晶、分离硫酸铵产品大有裨益。工业生产过程中,运行厂家为提高硫酸铵的氧化度大多采用过量空气强制氧化。显然罗茨风机鼓入氧化风量是过量的,而锅炉实际运行中烟气中氧也是大有富余的。为此,我们有必要探讨一下烟气中的氧对氨法烟气脱硫系统氧化效果的影响,调整好罗茨风机风量以保证烟气排放监测指标合格。

氨法烟气脱硫系统二氧化硫吸收反应成为亚硫酸铵,再经氧化成为硫酸铵。这一氧化过程需氧量我们选取35 t/h锅炉运行数据做一简要计算,烟气流量72 000 m^3/h (标况下),含氧量9.8%,二氧化硫含量1 000 mg/m^3 ,烟气排放二氧化硫浓度为50 mg/m^3 ,脱硫效率95%。由反应原理方程式可得:

氧化需氧量A: 氧化倍率 $\times 0.5 \times M(\text{O}_2) \div m(\text{SO}_2) \times$ 需脱除 SO_2 量=34.2 kg/h , (氧化倍率一般取1.5~2,式中取2计算);

氧化空气量: $A \div 23.15\% \div$ 空气密度=1.14 m^3/h ;

烟气中氧含量: 烟气流量 \times 烟气密度 \times 氧气质量百分含量=1.00 $\times 10^4$ kg/h ;

氧化风机打入空气量: 28 $\text{m}^3/\text{min} \times 60 \text{ min} = 1 680 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

亚硫酸铵溶液氧化成硫酸铵所需要的氧气一方面来源于烟气,另一方面来源于罗茨风机鼓入的空气。当烟气中氧含量过高时,氧化亚硫酸铵所需要的氧气能否全部来自烟气值得研究分析。由以上计算数据可知罗茨风机鼓入风量是过量的,锅炉实际运行中烟气中氧含量远远大于亚硫酸铵氧化需氧量。初步假设烟气中氧在与亚硫酸铵循环喷淋接触反应时将其全部氧化成硫酸铵,而不需要罗茨风机鼓入额外空气氧化。

为了验证假设,停运氧化风机一段时间,观察硫酸铵循环槽中硫酸铵和亚硫酸铵含量的变化。

由表1可知:氧化风机停运后,硫酸铵循环槽中亚硫酸铵质量浓度并没有大幅度增加,基本维持在正常指标范围内。

表1 罗茨风机停运(48 h)硫酸铵循环槽硫酸铵和亚硫酸铵质量浓度变化

Tab. 1 Concentration of ammonium sulfate and ammonium sulphite in ammonium sulfate circulating tank during the shutdown of Roots blower (48 h)

序号	检测时间	料浆比重 / (g/mL)	硫酸铵质量 浓度 /(g/L)	亚硫酸铵质量 浓度 /(g/L)
1	24 h后	1.065	10.73	0.581
2	32 h后	1.065	10.62	0.465
3	40 h后	1.081	12.81	未检出
4	48 h后	1.063	10.7	0.232

锅炉烟气中二氧化硫质量浓度1 000 mg/m³左右,在时间较短烟气与吸收剂反应产生的亚硫酸质量浓度有限,导致硫酸铵循环槽中增加的亚硫酸铵不明显,短时间内停运罗茨风机对硫酸铵、亚硫酸铵质量浓度的变化影响不大。延长罗茨风机停运时间,观察硫酸铵循环槽浆液亚硫酸铵氧化程度变化。

由表2数据可知,硫酸铵循环槽中亚硫酸质量浓度并没有显著变化,说明停运罗茨风机后烟气中氧可以保证亚硫酸铵正常充分氧化。目前,间歇性开启运行罗茨风机(根据锅炉尾气实际含氧量高低,决定开启时间和频率),以降低烟气排放含氧量,确保锅炉烟气污染物排放指标合格^[15]。

表2 罗茨风机停运(5 d)硫酸铵循环槽硫酸铵和亚硫酸铵质量浓度变化

Tab. 2 Concentration of ammonium sulfate and ammonium sulphite in ammonium sulfate circulating tank during the shutdown of Roots blower (5 d)

序号	检测时间	料浆比重 / (g/mL)	硫酸铵质量 浓度 /(g/L)	亚硫酸铵质量 浓度 /(g/L)
1	2 d后	1.071	11.81	0.581
2	3 d后	1.078	12.69	0.58
3	4 d后	1.067	12.64	0.46
4	5 d后	1.072	12.42	0.56

3 结 语

氨法烟气脱硫技术作为尾气脱硫一种普通工艺,为保证硫酸铵的氧化度,多数厂家设计氧化系统普遍存在配风过剩问题。值得关注的是烟气中本身氧对氨法烟气脱硫系统产生亚硫酸铵具有部

分氧化效果。当锅炉烟气中含二氧化硫较低时,脱硫系统产生亚硫酸铵相对较少。如果烟气中氧含量过高时,可以将脱硫系统产生亚硫酸铵充分氧化。因此在日常脱硫系统运行中,氨法脱硫氧化系统可以考虑降低或减少过量氧化风措施,如罗茨风机、空压机等鼓风设备可以增加变频调节措施,或者采取间歇运行控制(可根据尾气氧含量高低,灵活掌握掌握开启时间和频率)。这样一方面可以降低烟气中氧含量,确保烟气检测口氧含量较低,有利于减少污染物的检测排放。另一方面可以相对幅度降低强制氧化风量,减少运行电耗节约能源,更利于脱硫系统经济运行。

参考文献:

[1] 李乐丰. 氨法烟气脱硫工艺及应用时要注意的问题[J]. 山东电力技术,1999,110(6):47-50,59.

[2] 鲁冰,吴洪发,王加德,等. 4#高压锅炉氨法脱硫技术应用总结. 全国氮肥行业环保工作经验交流会资料汇编[C]. 新乡:中国氮肥工业协会,中国环境保护产业协会,2007.

[3] 汪家明. 低浓度SO₂烟气氨法脱硫技术及应用[J]. 气体净化,2009[专辑]:149-153.

[4] 葛郁真. 两段氨吸法回收硫酸尾气SO₂副产固体亚硫酸铵[J]. 磷肥与复肥,2004,19(3):50-52.

[5] 葛能强,邵永春. 湿式氨法脱硫工艺及应用[J]. 硫酸工业,2006(6):10-15.

[6] 于建国,孙丰阁. 应在化肥企业大力推广烟气氨法脱硫工艺[J]. 现代化工,2005,25(8):1-3,5.

[7] 易恩红,田伟军. 低浓度二氧化硫烟气脱硫技术进展[EB/OL]. (2008-10-06) <http://www.lanbeng--pump.net>.

[8] 吴锐. NADS氨法脱硫工艺的可行性[J]. 电力科学与工程,2008,24(5):112-116.

[9] 路平,王玉爽,黄志伟,等. 臭氧法脱硫脱硝工艺设计[J]. 现代化工,2017,37(4):171-174.

[10] 董丽彦,杨贝,马帅,等. 湿法脱硫除雾器减缓结垢的方法研究[J]. 现代化工,2017,37(1):168-170.

[11] 马振,万皓. 烟气氨法脱硫中氨逃逸及副产物氧化问题的探究[J]. 现代化工,2016,36(2):125-129.

[12] 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.

[13] 杨春和,李贤. 氨法烟气脱硫制亚硫酸氢铵过程模拟优化[J]. 现代化工,2017,37(3):199-202.

[14] 王成军. 烟气氧含量对锅炉大气污染物排放浓度的影响[J]. 节能与环保,2015(8):64-66.

[15] 武春锦,吕武华,梅毅,等. 湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J]. 化工进展,2015,34(12):4368-4374.