

氨法烟气脱硫制亚硫酸氢铵 过程模拟优化

杨春和, 李 贤*

(中石化南京工程有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要:对氨法烟气脱硫制亚硫酸氢铵过程进行数值模拟和工艺优化,考察了吸收温度、氨水质量分数和烟气SO₂质量浓度对脱硫效果的影响,优化了工艺参数。脱硫过程采用两级吸收塔,分析结果表明,第一吸收塔温度对亚硫酸氢铵质量浓度和SO₂总吸收率影响较小,对吸收塔尾气中SO₂和NH₃质量含量影响较大,第一吸收塔温度优选40~45℃;第二吸收塔温度对烟气脱硫效果影响很大,第二吸收塔温度优选25~30℃;氨水质量分数优选25%~33%;脱硫效率随烟气SO₂质量浓度的增加而降低,随着烟气SO₂质量浓度增大,亚硫酸氢铵和亚硫酸氨的浓度增大,亚硫酸氢铵与亚硫酸铵质量比减小,吸收塔排放尾气中SO₂质量含量增大。

关键词:氨法;烟气脱硫;亚硫酸氢铵;数值模拟;工艺优化;影响因素

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0199-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.048

Process simulation and optimization for ammonia-based flue gas desulfurization to ammonium bisulfite

YANG Chun-he, LI Xian*

(Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: The numerical simulation and process optimization of ammonia-based flue gas desulfurization process are carried out. The effects of temperature, ammonia concentration and SO₂ concentration on desulfurization efficiency are investigated. The process parameters are optimized. Two-stage absorption principle is applied to desulfurization process. The results show that the temperature of the first absorption tower has little effect on the concentration of ammonium sulfite and the total absorption rate of SO₂, but has great influence on the absorption of SO₂ and NH₃ in the tail gas. The optimal temperature of the first absorption tower is 40-45°C. By contrast, the temperature of the second absorption tower has great effect on the desulfurization efficiency of flue gas and the optimal temperature of the second absorption tower is 25-30°C. The optimal concentration of ammonia is 25-33 wt%. With the increase of SO₂ concentration in flue gas, the desulfurization effect is decreased, the concentrations of ammonium sulfite and ammonium sulfite are increased, but the concentration ratio of ammonium sulfite and ammonium sulfite is decreased. The content of SO₂ in the exhaust gas from the absorption tower is increased.

Key words: ammonia-based method; flue gas desulfurization; ammonium bisulfite; numerical simulation; process optimization; influencing factors

含SO₂烟气是国家及各化工企业严格控制的污染物之一^[1]。氨法烟气脱硫技术是一种湿法烟气脱硫技术,该方法以氨或氨水为吸收剂,吸收烟气中的二氧化硫,是气-液或气-气相反应,具有反应速率快,吸收剂利用率高,初期投资低等优点,被广泛应用于含SO₂烟气脱硫工艺中^[2-4]。一般氨法烟气脱硫包括吸收过程和氧化过程,在氧化过程通入空气,最终产品主要是硫酸铵^[5-6]。硫酸铵可以外卖补偿一部分烟气脱硫的成本,使氨法烟气脱硫技术具有一定的经济性,但是随着氨法烟气脱硫副产硫酸铵装置的不断增多,硫酸铵的市场供应量越来越大,硫酸铵的市场价越来越低,而且硫酸铵的消费市场仅集中在复合肥以及其他一般化工领域,使该方

法逐渐失去经济性。

本文中研究了一种新的氨法烟气脱硫的方法,氨法烟气脱硫副产物不是硫酸铵,而是亚硫酸氢铵,再将亚硫酸氢铵转化为硫酸羟胺,最后转化为高附加值的环己酮肟。在研究氨法烟气脱硫副产环己酮肟时有必要对氨法烟气脱硫制亚硫酸氢氨的工艺过程进行深入研究。作者以含SO₂烟气作为考察对象,利用Aspen Plus软件对该过程进行数值模拟研究,以期获得更好的优化工艺参数。

1 工艺过程及数值模拟

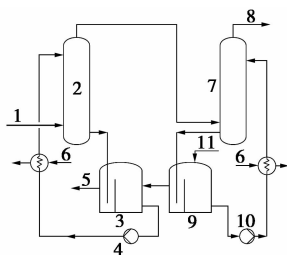
1.1 工艺过程

本研究氨法烟气脱硫制亚硫酸氢铵过程采用两

收稿日期:2016-11-06

作者简介:杨春和(1970-),男,高级工程师,主要从事化工工艺开发与设计,yangch.snei@sinopec.com;李贤(1983-),男,硕士,工程师,主要从事化工工艺开发与设计,通讯联系人,025-87118430,lixian.snei@sinopec.com。

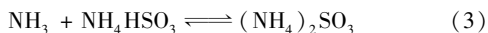
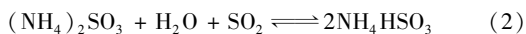
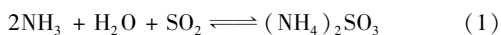
级吸收塔过程,以制备亚硫酸氢铵为目的。过程为:含 SO_2 的烟气进入第一吸收塔下部,与由第一循环泵送到第一吸收塔上部的吸收液体逆流接触, SO_2 大部分被吸收。吸收 SO_2 后的吸收液部分供循环泵抽吸循环,其余部分从第一循环桶溢流出,作为亚硫酸氢铵中间品。从第一吸收塔上部送出的含 SO_2 的气体进入第二吸收塔,与由第二循环泵送来的循环液相遇,在该塔中 SO_2 几乎全部被吸收,余气经过塔顶捕雾后排出。第二吸收塔下部的吸收液流入第二循环桶,大部分供循环泵抽走循环,少部分向第一循环桶溢流。生产过程中需向第二循环桶中不断补加氨或氨水。另外对两吸收塔的循环吸收液冷却降温,以控制吸收液体温度,保证吸收效果。工艺过程如图 1 所示。



1—含 SO_2 烟气;2—第一吸收塔;3—第一循环桶;4—第一循环泵;5—含硫酸氢铵吸收液;6—冷却水;7—第二吸收塔;8—排放尾气;9—第二循环桶;10—第二循环泵;11— NH_3

图 1 工艺过程示意图

吸收过程反应式如下:



在吸收液循环使用过程中,式(2)是吸收 SO_2 最有效的反应。通过补充新鲜氨水[式(3)]可保持亚硫酸铵溶液的质量浓度^[7]。

1.2 数值模拟

运用 Aspen Plus 软件对含 SO_2 烟气进行建模和数值模拟考察。采用的主要物性方法为 ELEC-NRTL,吸收塔采用的模块为 RADFRAC^[8-9],具体试验内容如下。

(1)烟气中 SO_2 质量含量 $2\,000\text{ mg/m}^3$,以质量分数为 28% 的氨水为吸收剂,吸收剂中的氨摩尔量不变,第二吸收塔温度为 25°C 。取一级吸收温度分别为 $25、30、35、40、45、50^\circ\text{C}$,考察第一吸收塔温度对烟气脱硫效果的影响。

(2)烟气中 SO_2 质量含量 $2\,000\text{ mg/m}^3$,以质量分数为 28% 的氨水为吸收剂,吸收剂中的氨摩尔量不变,第一吸收塔温度为 40°C 。取第二吸收塔温度分别为 $15、20、25、30、35、40^\circ\text{C}$,考察第二吸收塔温度对烟气脱硫效果的影响。

(3)烟气中 SO_2 质量含量 $2\,000\text{ mg/m}^3$,第一吸收塔温度为 40°C ,第二吸收塔温度为 25°C 时吸收剂氨水的质量分数分别为 5%、10%、20%、25%、28%、33%、40%,考察氨水质量分数对烟气脱硫效果的影响。

(上接第 198 页)

内部的新鲜金属被暴露在酸性的腐蚀性冷凝水滴中,进一步加速了腐蚀的进行,如此恶性循环,使得该处管壁迅速减薄,造成爆管,这与现场管束爆裂位置吻合。

为了分析水滴分率对冲蚀的影响,还分别模拟了水滴分率等于 1%、2%、4%、6%、10% 时管束折弯位置的冲蚀。结果表明,水蒸汽中悬浮的水滴越多,冲刷腐蚀速度越快。

5 结论及改进措施

腐蚀及高速流动的汽、水合流体对管束水平管靠近三通根部的冲刷是造成外取热器管束爆裂的主要原因。为减少此类事故发生,可采取加强平稳操作,降低蒸汽含液率;对冲刷集中的位置补强和改善材质或出口由焊接三通改为拔制三通,取消角接接

头,减少内部缺陷等措施。

参考文献

- [1] 刘锦州,张勤,曲国君,等. 怎样提高外取热器管束的使用寿命[J]. 石油化工设备,1995,24(4):52-53.
- [2] 周辉. 催化裂化外取热器损坏原因分析及改进措施[J]. 石油化工设备技术,2001,22(2):8-10,3.
- [3] 孙福广,翟绪斌,杨秀芝,等. 外取热器管束的失效分析及对策[J]. 压力容器,2004,21(4):47-49.
- [4] 王家辉. 外取热器热交换管裂纹成因分析[J]. 理化检验:物理分册,2008,44(11):643-645.
- [5] 傅世昭,张建民,耿东波. RFCC 装置外取热器管束失效分析与预防[J]. 化学工程与装备,2011,168(1):103-107.
- [6] 张少峰,曹会敏,刘燕,等. 弯管中液固两相流及壁面碰撞磨损的数值模拟[J]. 河北工业大学学报,2008,37(3):48-54.
- [7] 阎超,宋淑娟,等. 计算流体力学方法及应用[M]. 北京:航空航天大学出版社,2006:15-33. ■

(4) 烟气中 SO_2 质量含量分别为 500、1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 mg/m^3 时,以质量分数为 28% 的氨水为吸收剂,第一吸收塔温度为 40°C ,第二吸收塔温度为 25°C 时,考察烟气 SO_2 质量浓度对烟气脱硫效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 第一吸收塔温度对烟气脱硫效果影响

第一吸收塔温度对烟气吸收效果的影响如图 2 所示。

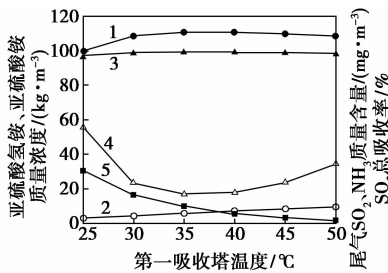


图 2 第一吸收塔温度对烟气脱硫效果的影响
1—亚硫酸氢铵质量浓度;2—亚硫酸铵质量浓度;3—尾气 SO_2 质量含量;4—尾气 NH_3 质量含量;5— SO_2 总吸收率

由图 2 分析可知,亚硫酸氢铵浓度在第一吸收塔温度 25°C 时较低, $30\sim 45^\circ\text{C}$ 时保持较大值, 50°C 时略有减小;亚硫酸铵浓度随第一吸收塔温度增大而略有增大, 45°C 时浓度仍然较低,为 $8\text{ kg}/\text{m}^3$; SO_2 总吸收率随着第一吸收塔温度从 25°C 增大到 50°C 时略有减小,但始终保持在 $97\%\sim 99\%$;尾气 SO_2 含量在第一吸收塔温度小于 35°C 时随温度上升而减少,大于 35°C 时随温度增大而增大, 45°C 时尾气 SO_2 含量仍然很低,为 $24\text{ mg}/\text{m}^3$;尾气 NH_3 含量随第一吸收塔温度增大而减小,大于 40°C 时 NH_3 含量已经降到 $5\text{ mg}/\text{m}^3$;综合考虑第一吸收塔温度优选 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 。

2.2 第二吸收塔温度对烟气脱硫效果影响

第二吸收塔温度对烟气吸收效果的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,亚硫酸氢铵质量浓度随第二吸收塔温度增大而增大;亚硫酸铵质量浓度在第二吸收塔温度小于 30°C 时始终保持较小值,大于 30°C 时显著增大; SO_2 总吸收率随第二吸收塔温度增大而减小, 30°C 时为 96% , 35°C 减小为 85% ;尾气 SO_2 质量含量在第二吸收塔温度小于 25°C 时随温度增大而略有增大,在第二吸收塔温度大于 25°C 时随着温度增大显著增大, 30°C 时为 $70\text{ mg}/\text{m}^3$, 35°C 时为

$264\text{ mg}/\text{m}^3$;尾气 NH_3 质量含量在第二吸收塔温度小于 35°C 时随温度增大略有增大,大于 35°C 时随着温度增大显著增大, 35°C 时为 $17\text{ mg}/\text{m}^3$ 。综合考虑亚硫酸氢铵质量浓度和国家对 SO_2 和 NH_3 的排放控制要求,第二吸收塔温度优选 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 。

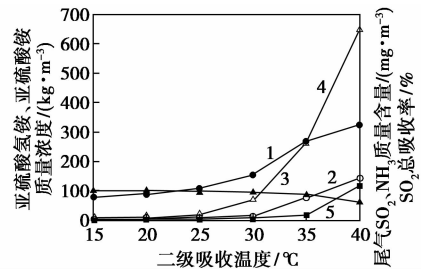


图 3 第二吸收塔温度对烟气脱硫效果的影响
1—亚硫酸氢铵质量浓度;2—亚硫酸铵质量浓度;3—尾气 SO_2 质量含量;4—尾气 NH_3 质量含量;5— SO_2 总吸收率

2.3 氨水质量分数对烟气脱硫效果影响

氨水质量分数对烟气脱硫效果影响如图 4 所示。

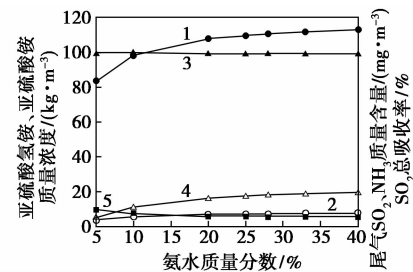


图 4 氨水质量分数对烟气脱硫效果的影响
1—亚硫酸氢铵质量浓度;2—亚硫酸铵质量浓度;3—尾气 SO_2 质量含量;4—尾气 NH_3 质量含量;5— SO_2 总吸收率

由图 4 可知,亚硫酸氢铵和亚硫酸铵质量浓度随氨水质量分数增大而增大,质量分数小于 25% 时亚硫酸氢铵质量浓度较低,大于 25% 时增大趋势较小; SO_2 总吸收率随氨水质量浓度增大而略有减小,但始终保持在 98% 以上;尾气 SO_2 质量含量随氨水质量分数增大而略有增大,在氨水质量分数为 33% 时尾气 SO_2 质量含量为 $18\text{ mg}/\text{m}^3$;尾气 NH_3 质量含量随氨水质量分数增大而略有减小,在氨水质量分数为 25% 时,尾气 NH_3 质量含量已降为 $5\text{ mg}/\text{m}^3$ 。氨水质量分数高意味着吸收液中水含量少,对于获取高浓度亚硫酸氢铵是有利的。但是氨水易挥发且随质量分数的增大挥发量增加,因此氨水浓度也并不是越高越好。常温常压下氨水最大质量分数为 35% ,工业氨水质量分数一般为 $25\%\sim 28\%$ [10]。综合考虑氨水挥发性、脱硫效果和市售情况,氨水质量

分数优选 25% ~ 33%。

2.4 烟气 SO₂ 质量浓度对烟气脱硫效果影响

烟气 SO₂ 质量浓度对烟气脱硫效果影响如表 1 所示。

表 1 烟气 SO₂ 质量浓度与烟气脱硫效果影响

烟气 SO ₂ 质量含量/ (mg·m ⁻³)	500	1000	2000	3000	4000	5000
亚硫酸氢铵/(kg·m ⁻³)	32.8	61.6	110.5	150.5	184.0	212.5
亚硫酸铵/(kg·m ⁻³)	1.4	3.3	7.1	10.7	13.9	16.6
SO ₂ 总吸收率/%	99.2	99.2	99.1	98.9	98.8	98.7
尾气 SO ₂ /(mg·m ⁻³)	3.6	7.4	17.9	31.3	46.6	62.7
尾气 NH ₃ /(mg·m ⁻³)	3.2	4.6	5.7	6.1	6.4	6.7

由表 1 可知,第一吸收塔温度 40℃、第二吸收塔吸收温度 25℃时,随着烟气 SO₂ 质量含量增大,吸收产品中亚硫酸氢氨和亚硫酸氨的质量浓度逐渐增大,但亚硫酸氢铵溶液中亚硫酸氢氨与亚硫酸铵质量比从 23.4 减小到 12.8;吸收塔尾气中 SO₂ 质量含量变化较大,从 3.6 mg/m³ 增加到 62.7 mg/m³; NH₃ 含量从 3.2 mg/m³ 增加到 6.7 mg/m³。总之,脱硫效率随烟气 SO₂ 浓度的增大而减小。文献 [11] 报道,当进料烟气 SO₂ 质量浓度增大时,气相 SO₂ 分压增大,气相传质推动力增大,吸收效率有所增加,导致了脱硫液 pH 下降增快,而脱硫液的 pH 对脱硫效率起着关键的作用,因此在相同 pH 条件下脱硫液实际整体 pH 在下降,脱硫效率随之下降。

总之,在实际烟气脱硫过程中,应结合烟气中 SO₂ 质量浓度情况和脱硫后排放气中的 SO₂、NH₃ 质量含量控制要求来确定第一吸收塔和第二吸收塔温度的优化组合,并尽可能使用质量分数 25% ~ 33% 氨水,确保烟气达标排放前提下得到高质量浓度亚硫酸氢铵产品。

3 结论

(1) 第一吸收塔温度对亚硫酸氢铵质量浓度和 SO₂ 总吸收率影响较小,但对吸收塔尾气中 SO₂ 和 NH₃ 质量含量影响较大,第一级吸收的温度优选

40 ~ 45℃。

(2) 第二吸收塔温度大于 30℃时亚硫酸氢铵和亚硫酸铵质量浓度大幅提高,SO₂ 总吸收率明显减小;吸收塔尾气中 SO₂ 和 NH₃ 质量含量显著增大,第二吸收塔温度优选 25 ~ 30℃。

(3) 亚硫酸氢铵和亚硫酸铵质量浓度随氨水质量分数增大而增大,尾气 SO₂ 质量含量随氨水质量分数增大略有增大,SO₂ 总吸收率和尾气 NH₃ 质量含量随氨水质量分数增大略有减小。氨水质量分数优选 25% ~ 33%。

(4) 脱硫效率随烟气 SO₂ 质量浓度的增大而减小。随着烟气 SO₂ 质量浓度增大,吸收产品中亚硫酸氢氨和亚硫酸氨质量浓度增大,但亚硫酸氢铵溶液中亚硫酸氢氨与亚硫酸铵质量比减小,吸收塔尾气中 SO₂ 质量含量增大。

参考文献

- [1] 石广明,王金南,毕军,等. 中国工业二氧化硫排放变化指标分解研究[J]. 中国环境科学,2012,32(1):56-61.
- [2] Xu Changxiang, Fu Guoguang. Review on ammonia flue gas desulfurization [J]. Electric Power Environmental Protection, 2005, 21(2):40-41.
- [3] 肖文德,吴志泉. 二氧化硫脱除与回收[M]. 北京:化学工业出版社,2001:2-6.
- [4] 任岷,娄晓灵. 中小化工燃煤锅炉烟气脱硫技术路线的选择[J]. 化工环保,2011,31(3):226-229.
- [5] 周至祥,段建中,薛建明. 火电厂湿法烟气脱硫技术手册[M]. 北京:中国电力出版社,2006:2-8.
- [6] 蒋文举. 烟气脱硫脱硝技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006:188-192.
- [7] Gao Xiang, Ding Honglei, DU Zhen, et al. Gas-liquid absorption reaction between (NH₄)₂SO₃ solution and SO₂ for ammonia-based wet flue gas desulfurization [J]. Applied Energy, 2010, 87(8):2647-2651.
- [8] 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.
- [9] Gomez A, Fueyo N, Tomas A. Detailed modelling of a flue-gas desulfurisation plant [J]. Computers and Chemical Engineering, 2007, 31(11):1419-1431.
- [10] 周公度. 化学辞典[M]. 北京:化学工业出版社,2011:6.
- [11] 吴忠标,刘越,盛重义,等. 氨法烟气脱硫工艺实验研究[J]. 环境科学与技术,2010,32(2):135-137. ■