

专论与评述

应在化肥企业大力推广烟气氨法脱硫工艺

于建国, 孙丰阁

(石油和化学工业规划院, 北京 100013)

摘要:介绍了我国烟气脱硫技术现状,对氨法烟气脱硫技术进行了分析。提出氨法脱硫技术更符合循环经济的思想,比较适合有氨来源的化肥企业应用,应在化肥企业大力推广。

关键词:氨法脱硫;合成氨;化肥;循环经济

中图分类号:TQ113.264.1

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2005)08-0001-03

Spreading ammonia process for flue gas desulfurization in fertilizer enterprises

YU Jian-guo, SUN Feng-ge

(China International Chemical Consulting Corp., Beijing 100013, China)

Abstract: The current situation of technologies for flue gas desulfurization in China was introduced. The ammonia process of flue gas desulfurization was analyzed with more detailed information, and regarded as more accordant with the circulation economy, and more suitable to the fertilizer plants which had ammonia sources.

Key words: ammonia process for flue gas desulfurization; synthetic ammonia; fertilizer; recycling economy

我国是燃煤大国,煤炭占一次能源消费总量的 75%。随着煤炭消费的不断增长,燃煤排放的 SO₂ 也不断增加,排放量连续多年超过 2 000 万 t, 已居世界首位,致使我国酸雨和 SO₂ 污染日趋严重。随着我国经济的发展、社会的进步和人们环保意识的增强,工业烟气脱除 SO₂ 日益受到重视。

目前,国家控制 SO₂ 排放的目标是:到 2005 年,全国 SO₂ 排放量比 2000 年削减 10%,酸雨控制区和 SO₂ 污染控制区的 SO₂ 排放量减少 20%,并且控制的主要污染源是燃煤电厂锅炉、工业锅炉和窑炉。

氨-硫酸铵法(简称氨法)脱硫技术符合循环经济要求,没有二次污染,特别适合中国国情,在有氨源和氮肥装置的化肥、焦化、碱厂等企业使用氨-硫酸铵法脱硫技术能使资源综合利用效益更加突出。氨法脱硫技术的推广应用可为企业和社会带来显著的环境和经济效益。

1 烟气脱硫技术现状

根据控制 SO₂ 排放的工艺在煤燃烧过程中的位置,可将脱硫技术分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫 3 种。燃烧前脱硫主要指选煤、煤气化、液化和水煤浆技术;燃烧中脱硫指低污染燃烧、型煤和流化床燃烧技术;燃烧后脱硫即所谓的烟气脱硫

技术。

按脱硫产物的干湿形态,烟气脱硫可分为湿法、半干法和干法工艺。根据采用脱硫剂的不同,烟气脱硫又可分为石灰石湿法、石灰石半干法、石灰石干法、海水法、氨法、电子束照射法等。前 3 种又俗称钙法,是目前国内较成熟和广泛采用的脱硫工艺。主要烟气脱硫工艺参数指标的比较见表 1。

表 1 主要烟气脱硫工艺参数指标比较

方法	投资	占地 面积	吸收 剂	钙硫 比	脱硫 效率/ %	运行 成本	处理 烟气 量	副产 品可 用性
石灰石-石膏法 ^①	1	1	石灰石	1.03	60~90	高	大	较好
喷雾干燥法	2/3	2/3	熟石灰	1.3~1.6	>85	较高	中	差
电子束照射法	4/5	1	氨水	—	>90	高	中	好
海水脱硫法	4/5	3/2	海水	—	>90	较高	较大	—
荷电干式喷射法	1/4	1/4	熟石灰	1.2~1.5	>75	低	小	差
氨法 ^②	1/4	1/4	氨水	—	>95	低	较大	好

注:①适用范围为含硫量中高煤,不适用于已建成电站的改造。喷淋后烟气温度降到约 50℃ 时需装烟气再加热;②适用范围为含硫量高、中、低的煤,条件适合时可用于已有电站改造,且烟气不需再加热。

以上工艺中国内目前以钙法为主,虽然钙法工艺技术成熟,脱硫剂价低、易得,但石灰石/石膏湿法

脱硫工艺将产生脱硫石膏,造成二次污染是企业面对的主要难题。

湿式石灰石-石膏法工艺每处理 1 t 二氧化硫产生脱硫石膏 2.7 t。虽然理论上脱硫石膏可以用于建材生产等,但我国石膏资源丰富,且许多化工企业生产过程中的副产石膏早已积弊为患,因此其利用受到限制。如生产磷酸、磷肥产生的磷石膏,生产钛白粉产生的钛石膏,生产柠檬酸产生的柠檬石膏等等,这些石膏无论纯度、抗压抗拉强度、含水率均无法与天然石膏竞争,不得不占用大量的土地,堆存作废料处理。预计到 2010 年,我国堆存的脱硫石膏和其他石膏副产品将超过 1 亿 t。

被抛弃的脱硫石膏长久散发着余毒:经太阳曝晒后,蒸发出刺鼻的酸味;挥发的酸性物质又加重了酸雨的危害;雨天堆积的“脱硫石膏山”随时都会倒塌下来,毁坏道路和村舍;经雨水冲刷后的脱硫石膏渗入土地、农田,污染地下和地表水,从而进入人类的食物链。

有关专家呼吁,如果湿式“石灰石-石膏法”继续作为未来烟气脱硫主导工艺的话,脱硫石膏遗患必将成为继二氧化硫、氮氧化物后的又一大污染源。另外,钙法脱硫是将二氧化硫转换为二氧化碳,又加重了大气的温室效应。在我国大量发展钙法脱硫工艺必将会给脱硫企业和环境造成重大的负担。如何系统地、科学地面对工业烟气污染中的二氧化硫污染,采用更合理,更环保的技术和方法来治理、避免走进治污又生污的怪圈,不用石灰石而改用其他脱硫剂的脱硫新方法正在得到开发和推广。

2 氨法脱硫工艺简介

氨法脱硫工艺是以氨作为吸收剂除去烟气中的 SO_2 的工艺,是根据氨与 SO_2 、水反应成脱硫产物的基本机理而进行的,主要有湿式氨法、电子束氨法、脉冲电晕氨法、简易氨法等。

2.1 电子束氨法与脉冲电晕氨法

电子束氨法(EBA法)与脉冲电晕氨法(PPC法)分别是用电子束和脉冲电晕照射喷入水和氨的,已降温至 70°C 左右的烟气,在强电场作用下,部分烟气分子电离,成为高能电子,高能电子激活、裂解、电离其他烟气分子,产生多种活性粒子和自由基。在反应器里,烟气中的 SO_2 、 NO_x 被活性粒子和自由基氧化为高阶氧化物 SO_3 、 NO_2 ,与烟气中的 H_2O 相遇后形成 H_2SO_4 和 HNO_3 ,在有 NH_3 或其他中和物注入情况下生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的气溶胶,再由收

尘器收集。脉冲电晕放电烟气脱硫、脱硝反应器的电场本身同时具有除尘功能。

这两种氨法能耗和效率尚需改进,主要设备如大功率的电子束加速器和脉冲电晕发生装置还在研制阶段。

2.2 简易氨法

简易氨法已商业化的有 TS、PS 氨法脱硫等工艺,主要利用气相条件下的 H_2O 、 NH_3 与 SO_2 间的快速反应设计的简易反应装置,严格地讲简易氨法是一种不回收的氨法,其脱硫产物大部分是气溶胶状态的不稳定的亚铵盐,回收十分困难,氨法的经济性不能体现;且脱硫产物随烟气排空后又会有部分分解出 SO_2 ,形成二次污染。所以,该工艺只能用在环保要求低、有废氨水来源、不要求长期运行的装置上。

2.3 湿式氨法

氨水洗涤脱硫工艺设备主要由脱硫洗涤系统、烟气系统、氨储存系统、硫酸铵生产系统等组成。核心设备是脱硫洗涤塔。湿式氨法工艺过程一般分成脱硫吸收和后处理两大步骤。

(1) 脱硫吸收过程

脱硫吸收过程是氨法烟气脱硫技术的核心,它以水溶液中的 SO_2 和 NH_3 的反应得到亚硫酸铵中间产品。由于亚硫酸铵不稳定,很少制成产品出售。

(2) 后处理

中间产品的处理主要分为直接氧化和酸解两大类。

① 直接氧化——氨-硫酸铵肥法

在多功能脱硫塔中,鼓入空气将亚硫酸铵氧化成硫酸铵。

② 酸解——氨酸法

用硫酸、磷酸、硝酸等酸将脱硫产物亚硫酸铵酸解,生成相应的铵盐和气体二氧化硫。

由于氨酸法工艺复杂,国内外较少采用。但已形成硫酸铵为副产品的脱硫工艺得到重视,此外,湿式氨法在脱硫的同时又可起一定的脱氮作用。

总之,由于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 SO_2 是气-液或气-气反应,反应速度快、反应完全、吸收剂利用率高,可以得到很高的脱硫效率,相对于钙基脱硫工艺来说系统简单、设备体积小、能耗低。另外,氨法是回收法,其脱硫副产品硫酸铵是一种常用的化肥,不存在二次污染,其运行费用可通过其副产品的销售大幅度降低,且其经济效益随烟气中的 SO_2 含量

的增加而更佳。氨法脱硫技术近年来倍受大家的关注,成为具有较好发展前景的工艺。

氨法脱硫在我国并非新鲜事物,早在10多年前,国内已经开始在部分中小工业锅炉上采用,但都是以PS/TS简易脱硫工艺为主。其脱硫产物大部分是气溶胶状态的不稳定的亚铵盐,硫产物随烟气排空后又会有部分分解出 SO_2 ,形成二次污染。因此,严格地讲简易氨法难以回收其中的氨和硫,简易氨法是一种“假脱硫”工艺。

为实现硫及氨的真正回收利用,“九五”期间,在原国家发展计划委员会、科技部、教育部的共同支持下,华东理工大学成功地完成了国家“九五”重点科技攻关项目——二氧化硫废气回收净化新技术的工程化,简称NADS。

该工艺具有投资少、运行成本低、可将 SO_2 转变为硫酸铵化肥、无二次污染等独特优势的氨回收法烟气脱硫技术,实现了脱硫领域的重大突破。它继承了传统氨法脱硫反应速度快、工艺流程短、装置占地少等特点,并解决了氨法脱硫中气溶胶、氨流失、设备腐蚀、亚铵氧化、操作可靠性等方面的重大难题。它成功地用回收 SO_2 生产硫酸铵化肥,大幅降低了脱硫成本。

2004年,镇江江南环保工程建设有限公司采用华东理工大学的NADS技术,承担了天津碱厂永利电力公司60 MW机组-260 t/h电站锅炉的烟气脱硫装置建设,以天津碱厂自产的合成氨为脱硫剂,脱硫副产物为硫铵。该项目现已通过竣工验收,成为国内惟一有硫铵回收、规模最大的湿式氨法烟气脱硫装置。

3 氨法脱硫工艺符合循环经济的要求

循环经济的主要特征是废弃物的减量化、资源化和无害化。发展循环经济,可以解决经济与环境之间长期存在的矛盾,达到经济与环境的双赢。循环经济是国际社会推进可持续发展的一种实践模式,它强调最有效利用资源和保护环境。事实上,循环经济模式正是新型工业化道路的最高形式。

作为有合成氨生成的氮肥企业,在合成氨的生成中形成部分废氨水,过去废氨水作为废水排放后传统的“三废”处理方式是蒸馏处理或排放,这样增加了成本或污染了环境。如果采用氨法脱硫直接将废氨水用于本厂的锅炉脱硫,生成肥料硫铵作为产品或作为复合肥厂的原料,可实现废物的综合利用,以废治废、变废为宝,这是目前减少“三废”排放的有

效途径,体现了循环经济资源化和无害化的原则。氨法脱硫技术具有在同一装置中和同一介质下,脱硫、脱硝能够瞬时交叉反应完成,同时兼有除尘功能。经过环保、化工等相关部门对这项技术应用实例的多次监测,二氧化硫去除效率在95%以上,氮氧化物同步去除率最高可达到20%~40%,副产品硫酸铵总氮质量分数可达20%左右。氨法脱硫技术的活力,主要在于脱硫副产品硫酸铵的回收与应用。我国是人口和粮食大国,也是化肥大国,氨法脱硫不仅具有脱除效率高、装置占地面积小、运行操作简便等特点,而且将 SO_2 进行资源化利用,转化为复合肥料生产的重要原料,走出了一条电能、环保和农业生产同步发展之路,具有广阔的发展前景。

4 湿式氨法脱硫工艺更适合我国化肥企业

湿式氨法脱硫工艺主体部分属于化肥工业范畴,对电力企业而言较陌生,这是氨法脱硫技术在我国未得到广泛应用的主要因素。另外,氨法脱硫工艺在开发初期也遇到了诸多的问题,如成本高、腐蚀强、副产品品质低及市场化、净化后尾气中的气溶胶问题等等。这些问题也制约了氨法在烟气脱硫上的推广应用。可喜的是,随着合成氨工业的不断发展以及氨法脱硫工艺自身的不断完善和改进,进入20世纪90年代后,阻碍氨法脱硫技术的难点已被各技术供应商采用不同的方法取得了突破,氨法脱硫工艺渐渐得到了应用。在技术日益进步的今天,氨法烟气脱硫技术具有很大的应用潜力。

20世纪80~90年代,在我国硫酸和磷肥厂,具有氨法脱硫装置达100余套,国内硫酸尾气的氨法脱硫技术已相当成熟。国内目前成功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,近来出现的磷铵法、电子束法、脉冲电晕放电等离子体法等烟气脱硫、脱硝技术都是氨法的演变与发展,改进之处在于降低水耗、改进氧化及后处理、降低装置压降、提高脱硝能力等方面,以求使氨法烟气脱硫技术更加经济、更加适应锅炉的运行。

我国是人口和粮食大国,也是化肥大国。2004年我国合成氨生产能力约4300万t,产量4222万t,供应烟气脱硫的资源非常丰富。另外,脱硫剂氨来自于化肥又回到化肥,不论对环境和国民经济都不会造成负面影响。相反,因其回收了硫元素,满足农业部门对硫肥日益增长的需要,能产生积极的促进作用。

(下转第5页)

汽油烯烃含量的新型催化裂化反应工艺;③催化裂化汽油后加氢改质工艺。

1.1 FCC降烯烃催化剂

1.1.1 催化裂化反应及FCC降烯烃催化剂的要求

催化裂化过程是一个典型的平行-顺序反应,反应原料首先与高温催化剂接触,在催化剂酸性中心的作用下,主要发生裂化反应并生成烯烃,然后在此基础上发生各种二次反应。比较重要的二次反应有烯烃的裂化、环化、异构化、氢转移、叠和、烷基化,环烷烃脱氢以及芳烃缩合等,这些二次反应基本上都是通过烯烃或在烯烃参与下进行的,其中氢转移反应是降低FCC汽油烯烃含量最主要的二次反应^[2],而氢转移反应是双分子反应,它需要催化剂有密度较高的酸性中心。

催化裂化催化剂的主要活性组分是改性Y型沸石,沸石中稀土含量对增强催化剂的酸性中心密度,即氢转移活性至关重要。对比REY型和USY型沸石的反应性能可以看出^[3],由于REY沸石的晶胞尺寸大,酸性中心密度高,所制备的裂化催化剂具有很高的氢转移反应活性,汽油烯烃含量低,但其缺点是重油裂化能力差,汽油辛烷值较低,焦炭选择性差。而USY型催化剂具有较小的晶胞尺寸和酸中心密度,重油转化能力强,焦炭选择性好,汽油辛烷值高,是良好的重油裂化催化剂。由于REY和USY沸石在降低汽油烯烃和产品分布上有各自的优缺点,因此,目前多采用REUSY沸石或其他一些改性复合沸石作为降烯烃催化剂的活性组分。

1.1.2 国内外降烯烃催化剂技术及使用效果

国内降烯烃催化剂的开发是以北京石油化工科学研究院(RIPP)为代表,RIPP提出了选择性氢转移的概念,即采用特殊氧化物改性的Y型分子筛为主要活性组分,在加强氢转移反应的同时,抑制焦炭产率的增加,并添加ZRP择形分子筛为辅助活性组

分,开发出了GOR系列FCC降烯烃催化剂。从GOR系列催化剂在多家炼油厂的使用经验看^[4-6],该催化剂能在总液体收率基本不变的情况下降低汽油烯烃质量分数8~12个百分点,实现生产清洁汽油的目的。目前,RIPP开发的新一代降烯烃催化剂DOCO也已投入工业应用^[7],使用效果表明,该催化剂在各方面的性能有所提高。

另外,兰州石化研究院开发的LBO系列降烯烃催化剂和洛阳石化工程公司炼制研究所开发的LAP系列降烯烃助剂^[8-10],在降低汽油烯烃方面也都有比较好的使用效果。

国内开发的多种降烯烃催化剂的工业应用结果表明,这些降烯烃催化剂可以将FCC汽油烯烃质量分数降低8~12个百分点,基本满足了现阶段我国炼油企业生产清洁燃料的需求。降烯烃催化剂使用方便,效果显著,是最廉价的降烯烃技术,对FCC汽油降烯烃要求在10%~12%以下的装置,可以首先考虑使用降烯烃催化剂。催化裂化装置使用降烯烃催化剂以后存在的问题是汽油辛烷值降低,焦炭产率升高,装置处理量减少,轻质油收率,尤其是柴油收率大幅度下降,这对炼油企业的经济效益有一定的影响。因此,为了保证炼油厂综合经济效益的最大化,新型降烯烃催化剂的研究开发将向着兼顾重油裂化,提高汽油辛烷值以及增加产品收率,尤其是柴油收率的方向发展。

国外几家主要的FCC催化剂生产商也推出了各自的降烯烃催化剂,如Grace Davison公司开发的RFG系列催化剂,Akzo Nobel Catalysts公司开发的TOM系列催化剂等,这几类催化剂在国内一些炼油厂也已得到使用^[11-12],它们的主要特点是在降低FCC汽油烯烃含量的同时研究法辛烷值基本保持不变。国外市场对开发降烯烃催化剂的需求不足,国外几家大公司近几年开发的降烯烃催化剂也主要是

(上接第3页)

由于湿式氨法脱硫工艺需要氨水、液氨和碳酸铵作脱硫剂,因此,对于电力系统,对原料液氨的采购、储运及产品销售的不熟悉和担心成为制约部分电力系统采用氨法脱硫的因素之一。而作为有合成氨生产的化肥企业,其配套的热电联产锅炉众多,且在合成氨的生成中形成部分废氨水,过去作为废水排放后蒸馏处理或排放,增加了成本。而将废氨水用于自厂的锅炉脱硫,生成肥料硫酸铵作为产品或复合肥的原料,在厂内实现废物的综合利用成为减少“三

废”排放的更有效路线。因此,氮肥企业对氨法脱硫工艺的采用更为积极。目前已经建成氨法脱硫的化肥企业有天津碱厂,在建的化肥企业有云南解放军化肥厂、新疆乌鲁木齐石化总厂、青岛碱业公司等。

综上所述,化肥企业氨法脱硫可直接将废氨水用于本厂的锅炉脱硫,生成硫酸铵可作为肥料出售或作为复合肥的原料,在厂内可实现废物的综合利用,以废治废、变废为宝,体现了循环经济的发展思想,所以应在化肥企业大力推广烟气氨法脱硫工艺。

■