

烟气脱硫及硫资源化新工艺

郭声波

(襄樊学院土木工程系,襄樊 441053)

肖戈 郑亦农

(襄樊奇正电气有限公司,襄樊 441000)

摘要 介绍了资源化法烟气脱硫技术的工艺原理和工艺流程。相关试验表明,资源化法烟气脱硫技术具有脱硫效率高、设备投资省、运行费用低、可靠性高、操作简便、实现硫资源的回收利用等优点。

关键词 烟气 脱硫 资源化

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)03-0097-06

A new technology of flue gas desulfuration and recycling sulfur

Guo Shengbo¹ Xiao Ge² Zheng Yinong²

(1. Department of Civil Engineering, Xiangfan University, Xiangfan 441053; 2. Xiangfan Qizheng Electric Co. Ltd., Xiangfan 441000)

Abstract This paper introduces the principles and technological process of a kind of flue gas desulfuration. The experiment verified that this technology is characterized by high efficient desulfuration, less investment for equipment, low cost of running, reliable, easy to operate and recycling sulfur from the flue gas.

Key words flue gas; desulfuration; recycle

二氧化硫是造成“煤烟型”大气污染的主要污染物。目前我国二氧化硫年排放量连年超过 2000 万 t,列世界第一位。二氧化硫的控制方法分为湿法、干法和半湿半干法 3 大类,其中湿法烟气脱硫以其良好的性能得到广泛应用^[1]。中国从 20 世纪 90 年代初开始引进外国的脱硫工艺,目前投入运行的工艺有十几种,如:石灰石-石膏法脱硫、烟气循环流化床脱硫、喷雾干燥脱硫、炉内喷钙尾部增湿活化脱硫和电子束脱硫等^[2]。以上工艺各有优缺点,在选择和应用中都存在一些实际问题需要解决,一是脱硫设备巨额的工程投资与运行费用问题,以早期采用日本石灰石-石膏法脱硫技术的珞璜电厂和采用芬兰 LIFAC 脱硫技术的南京下关电厂为例,它们的投资分别是 889 元/kW 和 1200 元/kW,它们的运行费用分别是 2.31 分/kWh 和 1.89 分/kWh,这 2 项指标对任何一个电厂而言都将是一个沉重的负担;二是目前的这些脱硫技术大多都是单纯地将烟气中的二氧化硫脱除下来而不加以利用,或者即使有所利用,其范围也十分狭窄,并没有真正实现硫资源的充分利用^[3,4]。

在每年向空气中排放 2000 万 t 的二氧化硫,对环境造成了严重的污染的同时,我国每年又要从国外进口大量硫磺。2004 年我国进口普通硫磺(不包括沉淀硫、升华硫)680 万 t,2005 年达到 810 万 t,随

着我国经济的发展,这一数字还将逐年上升。若能将排放到大气中的二氧化硫的一半加以回收利用,不仅我国的空气质量会得到明显改善,而且我国将不再需要进口硫磺。

资源化法脱硫新技术由襄樊奇正电气有限公司(原襄樊市湘成化工机械研究所)提供试验方案、脱硫技术,华中电网公司(原华中电力管理局)提供资金、场地,共同完成了烟气资源化脱硫技术的电厂试验,目的就是要开发出一套真正拥有自主知识产权,符合中国国情,具有脱硫效率高、设备投资省、运行费用低、可靠性高、操作简便、实现硫资源的回收利用等优点的脱硫新技术。

1 资源化法烟气脱硫技术工艺原理

资源化法烟气脱硫技术是将烟气中的二氧化硫收集下来作为资源加以回收利用,同时在这个过程中不再产生二次污染,系统运行可靠,烟气的各项指标符合国家排放标准,副产品收益与运行费用相抵或略有盈余。

收稿日期:2006-04-03; 修订日期:2006-06-09

作者简介:郭声波(1962~),男,副教授,主要从事化工建材产品的研究工作。E-mail:sound_wave8@sina.com

1.1 脱硫系统构成

采用本技术的整套脱硫除尘系统主要分为二氧化硫的吸收与解吸2大部分,其中吸收部分主要有二氧化硫吸收塔、吸收液储槽和吸收液循环泵3部分组成;解析部分主要有吸收液加热器、二氧化硫解吸器、冷凝除水器、浓硫酸干燥器、压缩机、油气分离器和二氧化硫储罐7部分组成。

吸收系统与解吸系统间由贫富液热交换器、贫液冷却器、贫液输送泵、富液输送泵及相关贫富液输送管线连接在一起。

1.2 脱硫工艺流程

(1)通过吸收系统吸收电厂烟气中的二氧化硫和部分粉尘;

(2)饱含二氧化硫的吸收液由吸收液储槽经富液输送泵送至二氧化硫解吸器;

(3)在适当的温度和压力条件下,在二氧化硫解吸器中获得二氧化硫和水蒸气的混合气,同时将脱出二氧化硫的吸收液经贫液输送泵回送至吸收液储槽;

(4)经冷凝除水器和浓硫酸干燥器脱出混合汽中的水蒸气;

(5)干燥的二氧化硫气体经压缩机压缩、冷凝、相变成液体的二氧化硫,储存于二氧化硫储罐。

脱硫工艺流程如图1所示。

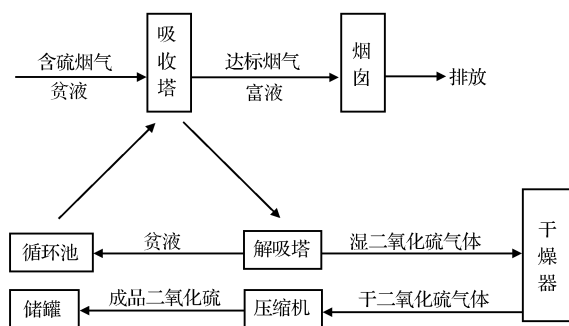


图1 脱硫工艺流程

Fig.1 Technological process of flue gas desulfuration

1.3 工艺的先进性

(1)环境效益明显。因为吸收设备都是静止设备,而且结构较为简单,减小了系统操作、控制和维护的复杂性,提高了整个系统的可靠性,使其投运率可以满足电厂的需要。运行正常年二氧化硫减排可达到95%,烟尘减排可达到99%。

(2)硫资源化效率高。二氧化硫的产品量可达到总排放量的90.25%。

(3)无二次污染,环境友好。本技术所采用吸收剂,对人体无害,可在自然条件下生物降解;吸收液、冷却水在系统内封闭循环,不对外排放;除下来的粉煤灰可以作为建筑材料加以利用。

(4)经济性良好。系统操作控制简单,能耗低;运行成本远低于目前主流的石灰石/石膏法,同时副产品液体二氧化硫有较高的经济收益,不会增加电厂在环境治理方面的投入。

2 相关试验

资源法脱硫技术于1997年开始研发,1999年初完成实验室规模实验,取得了较完整的技术数据。工业规模试验在2000年3月正式开始(进入试验现场),并在2003年的10月进行了技术评审。

所完成的工业规模试验是在湖北省荆门市煤矸石电厂进行的,该电厂装机为2台35t循环流化床锅炉配套2台6MW发电机组。资源法脱硫试验在其1#机组的引风机后引出1200m³/h,进行的工业规模试验。现场试验时间共计9个月,完成了真实条件下吸收设备的适应性研究(包括吸收设备选择、设备抗堵塞性、系统阻力、设备腐蚀、设备操作弹性和吸收效率等方面的研究);吸收剂适用性研究(包括抗油性、抗污性、抗氧化性、吸收效率、吸收持久性、抗热解吸性、吸收剂循环利用性等方面研究);副产品生产过程参数研究;副产品性能检测等项目的试验。为完成技术推广打下了坚实的基础。

2.1 吸收剂的特性

通过3年的现场试验,我们对吸收剂的配方进行了多次改进,已定型的吸收剂主要特性如下:

(1)对二氧化硫高效选择吸收。除二氧化硫外,吸收剂不与烟气中的其他气体发生化学反应;另一方面,电厂烟气中的各种化学成分对吸收剂也无不良影响。

(2)化学活性保持长期稳定。在2周时间里经反复多次循环使用后,静置4周,吸收剂仍然具有对二氧化硫良好的吸附能力。

(3)用吸收剂配制的某一浓度吸收液,在一定的物理条件下能将其吸收的二氧化硫完全、迅速释放出来,同时恢复对二氧化硫的吸收能力。

(4)该种吸收剂环境相容性好,无毒、无燃爆危险,原料容易获得。

2.2 吸收塔的选择

在现场共试验了流动泡沫床、特制填料和旋流

板 3 种结构的试验塔,对比其吸收性能。采用定型的吸收剂时,试验结果如下:

- (1)流动泡沫床塔:设备设计处理烟气量能力为 1200 m³/h,烟气温度为 110 ℃,脱硫效率为 95%。试验结果如表 1 所示。
- (2)旋流板塔:设备设计处理烟气量能力为 600 m³/h,烟气温度为 110 ℃,脱硫效率为 85%。试验结果如表 2 所示。
- (3)特制填料塔:设备设计处理烟气量能力为 600 m³/h,烟气温度为 110 ℃,脱硫效率为 95%。试验结果如表 3 所示。

表 1 流动泡沫床塔工作数据
Table 1 Working data of dynamic froth bed scrubber

吸收时间 (h)	气 量 (m ³)	烟气温度(℃)		二氧化硫浓度(mg/m ³)		脱硫效率 (%)
		进口温度	出口温度	进口浓度	出口浓度	
0.25	500	90	38	4645	29	99.37
0.75	503	89	37	4683	15	99.69
1.25	501	90	38	4709	12	99.75
1.75	503	94	40	4788	18	99.63
2.25	500	92	39	4683	73	98.44
2.75	502	90	39	4697	111	97.63
3.25	500	90	40	4709	176	96.27

表 2 旋流板塔工作数据
Table 2 Working data of rotating-stream-tray scrubber

吸收时间 (h)	气 量 (m ³)	烟气温度(℃)		二氧化硫浓度(mg/m ³)		脱硫效率 (%)
		进口温度	出口温度	进口浓度	出口浓度	
0.25	500	60	42	5084	439	91.36
0.75	503	59	41	5081	483	90.50
1.25	501	60	42	5090	553	89.13
1.75	500	61	42	5078	565	88.88
2.25	500	60	42	5090	585	88.50
2.75	502	60	41	5081	685	86.52
3.25	500	60	42	5084	846	83.36

表 3 特制填料塔工作数据
Table 3 Working data of tailor-made packing tower scrubber

吸收时间 (h)	气 量 (m ³)	烟气温度(℃)		二氧化硫浓度(mg/m ³)		脱硫效率 (%)
		进口温度	出口温度	进口浓度	出口浓度	
0.25	500	60	42	4931	164	96.68
0.75	502	59	40	5025	20	99.59
1.25	501	61	42	5022	26	99.48
1.75	503	61	42	5028	29	99.42
2.25	501	61	42	5022	29	99.42
2.75	502	60	42	5051	44	99.13
3.25	500	60	43	5025	79	98.43

(4)3 种吸收塔的性能比较:3 种吸收塔的性能比较如表 4 所示,表中液气比、设备体积和造价 3 项指标所列数字为 3 种塔间的相对值,均以流动泡沫塔床为基准“1”。

表4 3种吸收塔的性能比较

Table 4 Comparison of properties of three types of scrubbers

项 目	流动泡沫床塔	旋流板塔	特制填料塔
最高脱硫效率(%)	99	91	99
系统阻力(Pa)	1000	3000	2500
液气比	1	3	0.7
堵塞情况	不易产生堵塞	不易产生堵塞	不易产生堵塞
设备体积	1	1.3	0.4
设备制造情况	结构简单、制造容易	结构简单、制造容易	需专业厂家制造
操作弹性(%)	40~100	80~100	0~120
特殊要求	需要泡沫剂	无	无
放大特性	无放大作用	放大作用明显	几乎无放大作用
设备适应性	要求烟气中无油	较好	烟气中无特大颗粒粉尘
造 价	1	1.5	2.4

由表4可知,旋流板塔的几项重要技术指标都比另两者差,而流动泡沫床塔和特制填料塔相比则各有优劣。

流动泡沫床塔的优点是系统阻力小、结构简单、造价较低;缺点是需要另外投入泡沫剂,当烟气中含油时(对于电厂烟气有时是难免的),油分会破坏起泡剂的起泡作用,从而降低脱硫效率。使用条件的苛刻,限制了流动泡沫床塔的应用。

填料塔的突出优点是液气比相对较低、设备体积较小、占地少;缺点是系统阻力相对较高,结构较为复杂,造价比流动泡沫床塔高140%左右。

综合比较,特制填料塔应是最佳方案。因为:(1)它在液气比、设备体积、操作弹性3个方面表现最好,意味着它具备节约用电、减少占地面积和适应锅炉工况变化的能力;(2)高达99%的脱硫效率可以满足任何燃煤电厂的要求;(3)虽然在三者中造价最贵,但由于整个系统造价低廉,不会因吸收设备的造价高,造成系统投资过高,所以本系统采用特制填料塔时,在单位投资上仍然具有优势。

2.3 解吸与副产品生产

解吸系统的主要任务是从富含二氧化硫的吸收液(富液)中将二氧化硫提取并加压液化,生产出符合国家产品质量标准的液体二氧化硫产品。该系统由吸收液加热器、二氧化硫解吸器、冷凝除水器、浓硫酸干燥器、压缩机、油气分离器和二氧化硫储罐7

部分组成。

最初生产出的液体二氧化硫产品送湖北省化工产品质量监督检验站检测,检测结果显示产品残渣含量超标,标准要求残渣含量 $\leq 0.20\%$,实测结果为0.26%。通过对残渣的分析,发现几乎完全是压缩机润滑油。当时采用的氟利昂压缩机,机器工作时总有少量润滑油随二氧化硫一起进入高压端,在高压端二氧化硫已为液态,混入的润滑油无法由后续的油气分离器分离出来,产品中的残渣也就难免。后经选用无油螺杆型压缩机,解决了产品可能出现的混油现象。压缩后的气体使用产品冷凝器冷凝,以循环水作为冷却介质。所有液体二氧化硫成品储罐外部进行保温处理。

通过反复试验,从吸收液中快速提取二氧化硫、逐级提纯并加压液化贮存的技术已完全成熟。

液体二氧化硫是应用广泛的传统化工产品,具有成熟的市场,国内年需求量22万t以上,价格稳定在1000元/t以上。液体二氧化硫作为副产品,可以大幅降低企业的脱硫成本,甚至赢得额外利润。

3 资源化法与石灰石法脱硫技术的比较

石灰石法是现有所有脱硫方法中最受推崇且应用最广的一种^[5],所以将资源化法烟气脱硫技术与石灰石法脱硫技术作比较,详见表5。

表 5 资源化法烟气脱硫技术与石灰石法脱硫技术的比较
Table 5 Comparing recycle flue gas desulfuration technology
with some ordinary technologies of desulfuration

项 目	改良石灰石法	简易脱硫法	烟气硫资源化法
技术优势	技术普及,运用广泛	投资较石灰石法低	资源化,运行费用低,经济性好,适用各种煤质
技术缺点	运行费用高、副产品处理困难	无法达到国家越来越严格的排放标准,副产品处理困难	无明显缺点
吸收剂	300 目石灰石 + 碱	石灰	专有吸收剂
吸收剂耗量/t SO ₂ (kg)	2000	2000	25
副产品	石膏	石膏	二氧化硫气体或各种硫化物
脱硫效率(%)	90 ~ 95	不高于 85	95 ~ 99
结垢情况	严重	严重	无
灰渣处理	堆放	堆放	本身无灰渣产生
水量消耗/t SO ₂	大量	大量(约 60 t)	少量
电量消耗/t SO ₂	占发电量的 1.84%	2500 kWh	150 ~ 200 kWh
单位投资(元/kW)	350 左右	250 左右	300 ~ 350
投运率(%)	60 ~ 90	不高于 70	95 ~ 100
年平均运行费用(元/kg SO ₂)	高(约 4.62)	较高(约 2.46)	低(不高于 1.50)

4 经济效益分析

4.1 电厂及脱硫装置的有关参数

以某化纤集团自备电厂为例,该电厂现有 2 台 75 t/h 循环流化床锅炉,年运行 7500 h,单台锅炉每小时燃煤 12 t,燃煤含硫量 < 1%,单台锅炉烟气流量为 171 608 m³/h(相当于 12 MW),年二氧化硫排放量为 1800 t,烟气含硫量 1399 mg/m³。烟气温度为 140 ℃。

脱硫吸收塔设计的相关参数为:处理烟气流 153 000 m³/h,运行温度 90 ℃,脱硫效率 95%,年投运率 100%。则年脱硫量为 1710 t,设计年二氧化硫产率 70%,年液体二氧化硫产量 1197 t。

脱硫装置正式投运,投运率 100%,可满足年运行 7500 h 的要求。

4.2 经济效益分析

(1)年减少二氧化硫排放量 1710 t,根据国家《排污费征收标准管理办法》中规定的二氧化硫新排污费标准和具体实施时间,在 2006 年之后为 631.6 元/t 二氧化硫,年减少排污费 108 万元;年产工业液体二氧化硫 1197 t。

(2)根据 2005 年液体二氧化硫的市场价格 1400 元/t,则年产值为 167.58 万元。若按保守价格 1000 元/t 计算,年产值为 119.70 万元。

(3)生产中水电、能源(蒸气)及其他消耗费用如表 6 所示。

表 6 生产中水电、能源(蒸气)及其他消耗费用
Table 6 Consumption and expenditures of water and electricity, steam

消耗品名称	数 量	单 价	总计(万元)	备 注
水	1.197 万 t	1 元/t	1.20	水循环使用
电	23.940 万 kWh	0.5 元/kWh	11.97	工业用电收费标准
蒸气	0.479 万 t	60 元/t	28.74	使用锅炉产生的低压蒸气
吸收剂	29.925 t	8000 元/t	23.94	采购
硫酸	180 t	600 元/t	10.80	循环使用
年消耗品费用合计			76.65	

(4) 年生产固定费用如表 7 所示。

表 7 年生产固定费用
Table 7 Fixed expenditures per year

项 目	费用(万元)	备 注
人员工资	12	就业人数 10 人,属变动费用
维修费	6	主要是各动设备的备件消耗
合 计	18	

(5) 脱硫系统装置年运行总费用 94.65 万元。

(6) 脱硫工程总投资(含设备、设备安装、土建、开车试运行、不可预见等费用) $300 \text{ 元/kW} \times 12\,000 \text{ kW} = 360 \text{ 万元}$, 年均化投资 38.26 万元(设备寿命按 30 年,贴现率按 10%)。

(7) 由上述可知:年脱硫收益 $(1) + (2) = 108 + 119.7 = 227.7 \text{ 万元}$; 年脱硫成本 $(5) + (6) = 94.65 + 38.26 = 132.91 \text{ 万元}$; 年脱硫净利润 $227.70 - 132.91 = 94.79 \text{ 万元}$ 。

5 结 论

(1) 资源化脱硫技术是拥有自主知识产权的脱硫新技术,它符合中国国情,具有脱硫效率高、设备

投资省、可靠性高、操作简便、实现硫资源的回收利用等优点。

(2) 从经济角度看,采用资源法脱硫技术,脱硫装置的运行费用低廉,脱硫副产品收益可靠,可以部分或全部抵消运行费用,为脱硫装置的长期运行提供了可靠保证。

(3) 资源化脱硫技术还需在大电厂应用的实例,为进一步推广应用积累更多的技术资料。资源化脱硫技术的应用,可使电厂由“要我脱硫”变为“我要脱硫”。

参 考 文 献

- [1] 吴忠标编著. 大气污染控制技术. 北京:化学工业出版社,2002
- [2] 杨颢编著. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程. 北京:冶金工业出版社,2004
- [3] 肖文德,吴志泉编著. 二氧化硫脱除与回收. 北京:化学工业出版社,2001
- [4] 郝吉明,王书肖,陆永琪编著. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册. 北京:化学工业出版社,2001
- [5] 钟秦编著. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 北京:化学工业出版社,2002