

石油炼化企业烟气脱硫技术研究进展

范俊欣¹ 吴百春¹ 霍雪艳² 刘铁民³ 李 婷¹ 陈昌照¹

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 新疆油田公司勘探开发研究院; 3. 中国石油抚顺石化质量安全环保处)

摘 要 石油炼化企业由于烟气特点、排放特征和减排设施的差别,导致了各炼化企业所采用的烟气脱硫技术的差别较大,尚无成熟、有效、经济的烟气脱硫技术,各炼化企业需要采用的二氧化硫减排技术差别也较大,选用适合炼化企业烟气脱硫的可行工艺技术具有重要现实意义。综合分析了目前国内外已工业化应用的主要烟气脱硫工艺、原理、技术的优缺点以及石油炼化企业烟气脱硫技术的发展趋势,为石油炼化企业烟气脱硫技术研究提供了借鉴和参考依据,并对石油炼化企业未来烟气脱硫技术的研究和选用提出了建议。

关键词 石油炼化 烟气脱硫 湿法 干法 半干法 研究进展 发展趋势

0 引 言

中国石油行业的二氧化硫排放源主要集中在炼油化工企业,二氧化硫排放来自不同的加工工艺,排放特征和减排工程实施条件也千差万别。目前,二氧化硫排放主要有锅炉烟气、催化再生烟气以及脱硫装置尾气三种类型,这三类二氧化硫排放特征也存在差别,因此,各炼化企业需要采用的二氧化硫减排技术差别也较大。为此,对目前电厂等行业成熟的二氧化硫减排技术深入了解,分析各工艺技术的优缺点,并结合各炼化企业的烟气排放特点,选用适合炼化企业烟气脱硫的可行工艺技术具有重要现实意义。

1 国内外主要脱硫技术

国内外已经建成的烟气脱硫设施以燃煤电厂居多,脱硫技术的研究也以电厂为主,石油炼化企业脱硫技术研究可在一定程度上借鉴电厂烟气脱硫已有的成熟技术。目前,按副产物的形态,烟气脱硫技术可分为湿法、干法、半干法三种^[1]。

◆ 湿法烟气脱硫技术(WFGD) 吸收剂在液态下与SO₂反应,脱硫产物也为液态。该法脱硫效率高、运行稳定,但投资和运行维护费用高、系统复杂、脱硫后产物较难处理、易造成二次污染。

◆ 干法烟气脱硫技术(DFGD) 脱硫吸收和产物处理均在干状态下进行。该法系统简单、无污水和废酸排出、设备腐蚀小、运行费用低,但脱硫效率较低。

◆ 半干法烟气脱硫技术(SDFGD) 半干法吸取了湿法和干法的优点,脱硫剂在湿态下脱硫,脱硫产物以干态排出。该法既具有湿法脱硫反应速度快、脱硫效率高的优点,又具有干法无污水和废酸排出、脱

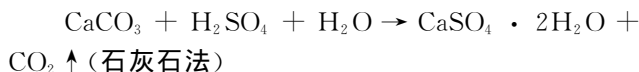
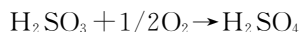
硫后产物易于处理的优点。

1.1 湿法烟气脱硫技术

1.1.1 石灰/石灰石—石膏湿法

石灰/石灰石—石膏湿法脱硫工艺采用价廉易得的石灰石或石灰作脱硫吸收剂,石灰石经破碎磨细成粉状与水混合搅拌成吸收浆液。当采用石灰为吸收剂时,石灰粉经消化处理后加水搅拌制成吸收浆^[2]。在吸收塔内,吸收浆液与烟气接触混合,烟气中的二氧化硫与浆液中的碳酸钙以及鼓入的氧化空气进行化学反应而被脱除,最终反应产物为石膏。脱硫后的烟气经除雾器除去带出的细小液滴,经换热器加热升温后排入烟囱。脱硫石膏浆经脱水装置脱水后回收,由于吸收浆液循环利用,脱硫吸收剂的利用率很高。

化学反应过程为:

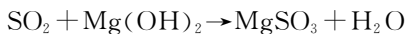


石灰/石灰石—石膏湿法脱硫工艺是目前世界上技术最为成熟、应用最多的脱硫工艺,特别在美国、德国和日本,应用该工艺的机组容量约占电站脱硫装机总容量的80%以上。我国的燃煤电厂脱硫也大都采用该工艺,但是该工艺存在着系统复杂、需防腐、管路易堵塞等缺点,并且用石灰石做吸收剂时,脱硫后会产生大量的CO₂气体,所以该工艺的发展利用受到了限制。

1.1.2 氧化镁法

氧化镁法和石灰石/石灰—石膏法类似,但吸收剂由石灰石/石灰改为氧化镁。在反应塔内SO₂与

氧化镁的水溶液主要发生如下反应:



反应过程中有少量 MgSO_3 被氧化成 MgSO_4 。反应产物易溶于水,不存在管路堵塞问题,而且可以再生循环利用,所以氧化镁法比石灰石/石灰—石膏法更具有市场潜力。但是氧化镁法工艺复杂、工程建设费用高,该法在美国应用较多。

1.1.3 双碱法

双碱法是由美国通用汽车公司开发的一种方法,该方法在美国也是一种主要的烟气脱硫技术。它是利用钠碱吸收 SO_2 、石灰处理再生洗液,取碱法和石灰法二者的优点而避其不足,是在这两种脱硫技术改进的基础上发展起来的。双碱法的操作过程分三段:吸收、再生和固体分离。吸收常用的碱是 NaOH 和 Na_2CO_3 ,美国再生过程中的第二种碱多用石灰, NaOH 可循环使用。

双碱法的优点在于 SO_2 与吸收剂的反应不在吸收塔中进行,这样避免了塔的堵塞和磨损,提高了运行的可靠性,降低了操作费用,同时提高了脱硫效率。它的缺点是多了一道工序,增加了投资。

1.1.4 氨法

该脱硫工艺以氨水为吸收剂,副产物为硫酸铵。锅炉排出的烟气进入反应塔,在反应塔内氨水自塔顶喷淋洗涤烟气,烟气中的 SO_2 被洗涤吸收除去,洗涤后的烟气经反应塔顶的除雾器除去雾滴,进入换热器加热后经烟囱排放。洗涤工艺中产生的浓度约 30% 的硫酸铵溶液从洗涤塔排出,可以送到化肥厂进一步处理或直接作为液体氮肥出售,也可以把这种溶液进一步浓缩蒸发干燥加工成颗粒、晶体或块状化肥出售。

1.1.5 海水法

海水脱硫工艺是利用海水的碱度脱除烟气中二氧化硫的一种脱硫方法。在脱硫吸收塔内,大量海水喷淋洗涤进入吸收塔内的燃煤烟气,烟气中的二氧化硫被海水吸收而除去,净化后的烟气经除雾器除雾、烟气换热器加热后排放。吸收二氧化硫后的海水与大量未脱硫的海水混合后,经曝气池曝气处理,使其中的 SO_3^{2-} 被氧化成为稳定的 SO_4^{2-} ,并使海水的 pH 值与 COD 调整达到排放标准后排放大海。海水脱硫工艺一般适用于靠海边、扩散条件较好、用海水作为冷却水、燃用低硫煤的电厂。海水脱硫工艺在挪威比较广泛用于炼铝厂、炼油厂等工业炉窑的烟气脱硫,先后有 20 多套脱硫装置投入运行。近几年,海水脱硫工艺在电厂的应用得到了较快的发展。此种工艺最大问题是烟气脱硫后可能产生的重金属沉积和对海洋环境的影响需要长时间才能体现出来,因此在环境质量比较敏感和环保要求较高的区域需慎重考虑。

1.2 干法烟气脱硫技术

1.2.1 电子束照射法

电子射线法(EBA 法)的原理是在烟气进入反应器之前先加入氨气,然后在反应器中用电子加速器产生的电子束照射烟气,使水蒸气与氧等分子激发产生氧化能力强的自由基。这些自由基使烟气中的 SO_2 很快氧化,产生硫酸,再和氨气反应形成硫酸氨。该技术首先由日本荏原制作所于 1970 年着手研究,1972 年又与日本原子能研究所合作,确立了该技术作为连续处理的基础。日本荏原制作所与中国电力部门已在成都电厂共同建成一套烟气处理能力为 $3.0 \times 10^5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的项目。其主要特点是系统简单、操作方便、过程易于控制、副产物可用于生产化肥、脱硫成本低于传统方法。但此法需要大功率、耐辐射、耐高温电子枪,同时需要防辐射屏蔽。

1.2.2 石灰干法

这种方法由布袋除尘器作为反应器,在烟气进入除尘器之前的管道上喷入石灰粉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,在引风机的作用下石灰粉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 随烟气一起进入布袋除尘器,在滤袋表面烟气与石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生固—固反应,生成固态 CaSO_3 。这种方法在日本的垃圾焚烧厂应用居多,以去除 HCl 为主,处理后烟气完全可以达标排放。此法工艺简单、投资低、运行费用低、便于维护、不存在设备腐蚀堵塞问题,而且除尘器排出的反应物还可以循环使用。

1.2.3 活性炭吸附法

活性炭烟气脱硫工艺的原理是:烟气进入一个移动吸收塔中,烟气中的二氧化硫被活性炭吸附,从而达到脱硫的目的。使用过的活性炭在高温解吸阶段再生(活性炭损失量占循环量的 2%),产生的高浓度二氧化硫转化为商业硫酸。封闭的皮带输送机使活性炭在吸收塔和解吸塔之间循环。此法目前只在日本应用,设备费和运行费都很高。在烟气二氧化硫浓度为 $4 \times 10^3 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 时,脱硫率达到 95%~98%。

1.3 半干法烟气脱硫技术

1.3.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法脱硫工艺以石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为脱硫吸收剂,石灰经消化并加水制成石灰浆,石灰浆由泵打入位于吸收塔内的雾化装置,被雾化成细小液滴的石灰浆与烟气混合接触,与烟气中的二氧化硫发生化学反应,烟气中的 SO_2 被脱除^[3]。与此同时,石灰浆带入的水分迅速被蒸发干燥,烟气温度随之降低。脱硫反应物以及未被利用的吸收剂以干燥的颗粒物形式部分在吸收塔底部排出,部分随烟气进入除尘器被收集。脱硫后的烟气经除尘器除尘后排放。

1.3.2 循环流化床法

烟气循环流化床脱硫工艺由吸收剂制备、吸收塔、脱硫灰再循环、除尘器及控制系统等部分组成。该工艺一般采用干态的消石灰粉作为吸收剂,也可采用其它对二氧化硫有吸收反应能力的干粉或浆液作为吸收剂。

由锅炉排出的未经处理的烟气从吸收塔(即流化床)底部进入,吸收塔底部为一个文丘里装置,烟气流经文丘里管后速度加快,并在此与很细的吸收剂粉末互相混合,颗粒之间、气体与颗粒之间剧烈磨擦,形成流化床,在喷入均匀水雾降低烟温的条件下,吸收剂与烟气中的二氧化硫反应生成 CaSO_3 和 CaSO_4 。脱硫后携带大量固体颗粒的烟气从吸收塔顶部排出,进入再循环除尘器,被分离出来的颗粒经中间灰仓返回吸收塔,由于固体颗粒反复循环达百次之多,故吸收剂利用率较高。

1.3.3 NID 脱硫技术

NID 脱硫工艺是瑞典 ABB 公司在半干法系统上创新发展而成。NID 工艺原理是利用石灰 CaO 干反应物或干的熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收烟气中的 SO_2 ^[4]。把电除尘器或布袋除尘器捕集下来的具有一定碱性的飞灰与含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱硫剂,充分混合、增湿,然后作为吸收剂注入除尘器入口烟道,使之均匀地分布在热态烟气中。此时,吸收剂得到干燥,烟气得到冷却、增湿之后,烟气中的 SO_2 在烟道和除尘器中被吸收,最终生成 CaSO_3 和 CaSO_4 。被除尘器捕集下来的反应物和未反应的吸收剂飞灰,再部分注入混合增湿装置,并补充吸收剂后进行再循环,达到提高吸收剂利用率的目的。

该技术的缺点是:含钙循环灰是靠流化风为动力,借助烟道和负压的引力进入直烟道反应器,存在着结垢、堵塞的问题;没有主反应器,脱硫剂与烟气在烟道中作用,故作用时间受限制,影响脱硫效率与脱硫剂的利用率。

2 石油炼化企业烟气脱硫技术的发展趋势

以上脱硫技术普遍应用在燃煤电厂烟气脱硫中^[5],并且有很多成功运行的案例。各脱硫工艺都有自己的优缺点,湿法烟气脱硫技术反应速度快,脱硫效率高,技术比较成熟,适用面广,生产运行安全可靠,在众多的脱硫技术中,始终占主导地位,但系统复杂、设备庞大、能耗高,占地面积大,后期生成物是液体或淤渣,较难处理,对设备腐蚀严重,一次性投资高,运行费用高,一般适用于大型电厂。干法反应速度慢,脱硫率低,先进的可达 60%~80%。但吸收剂利用率低,磨损、结垢现象比较严重,在设备维护方面

难度较大,设备运行的稳定性、可靠性不高,且寿命较短;半干法是介于湿法和干法之间的一种脱硫方法,其脱硫效率和脱硫剂利用率等参数也介于两者之间,主要适用于中小锅炉的烟气治理,投资少、运行费用低,脱硫率虽低于湿法脱硫技术,但仍可达到 70%,并且腐蚀性小、占地面积少,工艺可靠,工业中常用的半干法脱硫系统与湿法相比,省去了制浆系统,投资及运行费用比湿法低,与干法相比,又克服了炉内喷钙法中 SO_2 和 CaO 反应效率低、反应时间长的缺点,提高了脱硫剂的利用率,且工艺简单,有很好的发展前景,是炼化企业优先考虑的脱硫工艺。

3 结束语

对于石油炼化企业烟气脱硫技术的选用应综合考虑以下几方面的因素:

◆ 减少投资 多数已投产的炼化装置面临着增建脱硫设施的问题,投资是影响烟气脱硫技术应用的主要因素之一,像石灰石/石灰—石膏湿法等脱硫技术投资巨大,令许多企业望而却步。

◆ 简化工艺流程 已建成的炼化系统一般没有预留脱硫设施的空间,因此新的脱硫技术应简化工艺流程,这样既减少设备占地,又减少系统的运行费用,避免产生“建得起、用不起”的情况。

◆ 寻找适合的吸收剂,实现以废制废 炼化企业在生产过程中产生很多污染物,是否能结合烟气脱硫实现废物利用,或根据企业当地情况,选择质优价廉的吸收剂。

◆ 避免二次污染,副产物再利用 烟气脱硫过程中产生大量副产物,这些副产物如果不能被再利用,将会带来二次污染,这也是困扰企业的难题,所以选取烟气脱硫技术的同时也要考虑副产物再利用的问题。如果脱硫副产物能够得到正确有效利用,不但可以避免二次污染,还可以为企业带来一定的经济效益。

参 考 文 献

- [1] 单尚华,李春风.加快实施烧结烟气脱硫 促进区域环境改善[J].冶金经济与管理,2006,4:8-12.
- [2] 胡少华,齐美富.锅炉烟气脱硫技术进展[J].能源研究与信息,2003,19(2):95-100.
- [3] 范经涛.工业化烟气脱硫技术综述[J].山东环境,2003,3:40-41.
- [4] 马永贵,钟史明.浅析锅炉烟气脱硫工艺[J].区域供热,2003,2:6-11.
- [5] 桑飞.浅谈工业烟气脱硫技术的研究进展[J].黑龙江科技信息,2009,30:14-16.

(收稿日期 2010-05-10)

(编辑 李娟)