

硫铵法与循环流化床法烧结烟气脱硫技术的比较

田 犀¹ 潘成武² 蒲 灵¹ 郑 吉¹

(1. 四川省工业环境监测研究院 2. 四川省环境保护科学研究所)

摘 要 在收集国内现有烧结烟气脱硫工程监测资料的基础上,对硫铵法和循环流化床法烧结烟气脱硫工艺的脱硫效率、经济技术指标等进行了比较。分析后认为循环流化床法烧结烟气脱硫工艺是现阶段比较适合我国国情的脱硫技术。同时建议加强对脱硫副产石膏的综合利用研究。

关键词 硫铵法 循环流化床法 烧结烟气 脱硫

1 前 言

大气环境中的 SO_2 污染,是当今人类面临的重大环境问题之一。我国的能源结构是以煤炭为主,燃煤型的二氧化硫污染已成为我国大气污染的主要特征。在我国长江以南的一些地区,酸雨出现频率很高,其影响面积也在不断扩大。酸雨不仅严重腐蚀建筑物和公共设施,而且毁坏大面积的森林和农作物,每年给我国造成的经济损失超过 150 亿元^[1]。

钢铁行业是 SO_2 排放的高污染行业。其中烧结过程的二氧化硫(SO_2)排放量占钢铁企业二氧化硫(SO_2)排放总量的 40%~60%,因此,控制烧结生产过程中的 SO_2 排放是钢铁企业控制 SO_2 污染的重点。

目前,控制 SO_2 大气污染技术可分为四类,即燃烧前脱硫、燃烧中脱硫、燃烧后烟气脱硫以及转化过程中脱硫,其中燃烧后烟气脱硫被认为是控制 SO_2 污染最为行之有效的途径^[2]。燃烧后烟气脱硫(flue gas desulfurization,缩写 FGD)是目前世界上唯一大规模工业化应用的脱硫技术^[3]。世界各国研究开发的烟气脱硫技术达 200 多种,但工业应用的不超过 20 种。按脱硫产物是否回收,烟气脱硫可分为抛弃法和回收法。前者是将 SO_2 转化为固体残渣抛弃掉,后者则是将烟气中的 SO_2 转化为硫酸、硫

磺、液体 SO_2 、化肥等有用物质回收。按脱硫过程是否加水和脱硫产物的干湿状态,烟气脱硫又可分为湿法、半干法和干法三类工艺。我国烟气脱硫技术起步晚,技术比较落后,烧结烟气脱硫更是近年来才逐渐受到重视。截至 2008 年,国内已建成运行的烧结烟气脱硫工程主要有宝钢梅钢 3 号烧结机,采用的是湿法(石灰石-石膏法);柳州钢铁集团公司烧结机,采用的是湿法(硫铵法);福建三钢公司烧结机,采用的是干法(循环流化床法)。

本文收集了国内现有已建成且长期稳定运行的烧结烟气脱硫设施常规运行监测资料,从脱硫效率、运行成本、固废综合利用等方面对其经济技术指标进行了对比分析,以期为我国烧结烟气脱硫技术的进步和国内各烧结厂选择烟气脱硫技术提供参考和依据。

2 烧结烟气的特点

烧结烟气是混合料点火后,随台车运行,在高温烧结过程中所产生的含尘废气。烧结机生产时产生的烟气中 SO_2 浓度变化很大,其头部和尾部烟气 SO_2 浓度低,中部浓度高。烧结料中铁氧化物会起到催化剂的作用,将部分 SO_2 催化氧化为 SO_3 ^[4]。焦粉中的一部分有机硫转入气相呈单质硫并被氧化,由于烧结过程存在温度不均匀,排出的烟气中还含有 H_2S 和 CaS 。另外,混合料中的氯化物也会在烧结过程中生成可挥发性氯化物进入烟气。

烧结烟气的主要特点^[5~6]是烟气量大(生产 1t 烧结矿约产生 4 000 ~ 6 000 m³ 烟气)、温度较高(一般在 130 左右)、细粒粉尘多且具有粘性、含水量大(水分含量在 10 % (体积比)左右)、含有 SO_x、NO_x 等腐蚀性气体、SO₂ 浓度较低(一般在 1 000 ~ 3 000 mg/m³ 之间)。

某烧结机烟气排放情况如下:烟气量最大 47.61 × 10⁴ m³/h, 最小 17.05 × 10⁴ m³/h, 平均 32.33 × 10⁴ m³/h; 温度 116 ~ 159 ; 压力 15.7 ~ 5.8 kPa (除尘器出口); 含尘 112 ~ 269 mg/m³; 烟气成分: CO 684 ~ 765 mg/m³, SO₂ 2 573 ~ 5 178 mg/m³, NO_x 73 ~ 204 mg/m³; 烟尘成分: TFe 42.8 %, SiO₂ 4.89 %, FeO 19.3 %, MgO₃ 12 %, TiO₂ 9.28 %, V₂O₅ 0.40 %, CaO

10.06 %^[7]。

3 脱硫效率及技术经济指标比较

本文收集了柳州钢铁集团公司 83 m² 烧结机脱硫系统(采用氨-硫铵法)和福建三钢公司 180 m² 烧结机脱硫系统(采用循环流化床法)的常规运行监测数据,对其脱硫效率进行比较分析。

(1) 硫铵法

柳州烧结厂 83 m² 烧结机采用了硫铵法脱硫工艺,于 2007 年 3 月投入试生产。根据环境监测站 2007 年 11 月对该脱硫设施的监测结果(见表 1),其脱硫效率在 95 % 以上,除尘效率为 40 %,运行情况较稳定。

(2) 循环流化床法

表 1 柳钢烧结厂硫铵法烧结烟气脱硫工程监测结果

序号	监测点位	监测项目	监测结果			均值	处理效率
			1	2	3		
1	脱硫塔进出口	烟气量/m ³ ·h ⁻¹	645288	644821	641285	643976	
		烟尘实测浓度/mg·m ⁻³	37	38	41	39	41.50 %
		烟尘排放速率/kg·h ⁻¹	-	-	-	25	
		SO ₂ 实测浓度/mg·m ⁻³	30	38	34	34	96.00 %
		SO ₂ 排放速率/kg·h ⁻¹	-	-	-	21.9	
		NO _x 实测浓度/mg·m ⁻³	221	232	235	229	30.00 %
2	脱硫塔进出口	烟气量/m ³ ·h ⁻¹	643252	648425	645781	645819	
		烟尘实测浓度/mg·m ⁻³	37	40	40	39	41.70 %
		烟尘排放速率/kg·h ⁻¹	-	-	-	25.1	
		SO ₂ 实测浓度/mg·m ⁻³	41	33	42	39	95.50 %
		SO ₂ 排放速率/kg·h ⁻¹	-	-	-	25	
		NO _x 实测浓度/mg·m ⁻³	224	218	234	225	31.30 %
		NO _x 排放速率/kg·h ⁻¹	-	-	-	145.5	

福建三钢厂 180 m² 烧结机采用循环流化床法烟气脱硫工艺,于 2007 年 10 月投入试运行。根据环境监测站对其进行的监测结果(表 2)表明,其脱硫效率在 98 % 以上,脱硫效果好,运行情况较稳定。

(3) 技术经济指标对比

本文从脱硫设施总投资、运营成本、物耗能耗等多个方面对硫铵法和循环流化床法烧结烟气脱硫工艺的技术经济指标进行对比分析,结果见表 3。

表 2 循环流化床法烧结烟气脱硫监测结果

项目		第一次	第二次	标准限值
进口 (电除尘器后)	烟尘浓度/mg·m ⁻³	12.5	13.7	-
	SO ₂ /mg·m ⁻³	5586	5616	-
	烟气量/Nm ³ ·h ⁻¹	2.48 × 10 ⁸	2.72 × 10 ⁸	-
出口	烟尘排放浓度/mg·m ⁻³	3.6	4.0	100
	烟气量/Nm ³ ·h ⁻¹	2.83 × 10 ⁸	2.72 × 10 ⁸	-
	排尘速率/kg·h ⁻¹	1.03	1.08	-
	SO ₂ 排放浓度(mg/m ³)	68	108	200
	SO ₂ 排放速率/kg·h ⁻¹	19.2	29.3	-
	SO ₂ 脱除效率/%	98.6	97.6	-

表3 烧结脱硫工艺技术经济指标对比

工艺项目	福建三钢公司循环流化床干法	柳钢烧结厂氨-硫铵法
占地情况	系统简单,占地面积小,约为硫铵法的1/2。	系统复杂(需要蒸发结晶设备、氨区),占地面积大,比湿法大20%。
脱硫效率	90%以上,最高可达99.7%。	90%,最高可达95%,目前已有实绩。
吸收剂种类	石灰或消石灰(容易获得)	氨水(来源不稳定、受市场波动影响较大)
吸收剂品质要求	CaO 80%, T_{60} 4min。	15%氨水,属于危险品,来源及运输受到限制。
烟尘排放浓度	通过布袋除尘器可以小于20mg/m ³	除尘效率>70%
废水处理	整个系统均为干态,无需废水处理。	废水循环使用,不外排
SO ₃ 的脱除率	由于脱硫塔内激烈湍动的具有巨大表面积的颗粒有着很强的吸附作用,可几乎百分之百脱除SO ₃ 。	几乎无法脱除,因为SO ₃ 以气溶胶的形式存在,跟随性较好,将绕过喷淋层液滴直接进入烟囱,排放到大气中。
腐蚀方面	由于SO ₃ 几乎全部脱除,且整个系统均为干态,因此无须任何防腐措施。	氨法脱硫系统中存在严重的腐蚀问题,特别是吸收塔入口烟道干湿交界处,SO ₃ 酸雾极易腐蚀金属壁面。所有设备均需防腐。
烟气再热	排烟温度一般不低于70,无需烟气再热。	排烟温度较低(一般只有55)且含有大量水分,如果不采用GGH升温,将影响烟气的抬升高度,导致烟气扩散不开,特别是在冬天,这种情况会加剧。日本以法规的形式,要求湿法脱硫后的烟气必须加热到75以上才能排放。
对烟囱要求	无特殊要求	需要对烟囱内衬进行防腐。如果烟囱采用钛复合管,将增加数千万元造价。
重金属的脱除	同样由于脱硫塔内激烈湍动的具有巨大表面积的颗粒有着很强的吸附作用,可几乎百分之百脱除重金属。	只能脱除30%左右,脱除的重金属进入废水中,需对废水中重金属进行处理。
吸收剂耗量	2.1 t/h	1.22 t/h
设备功率(含脱硫引风机)	3 500 kW	250 kW
水耗	36 t/h	23 t/h
年运行、维护成本	800万元(含4年布袋全部更换费用)	1 000万元
单位脱硫成本	1.7元/kgSO ₂	2.0元/kgSO ₂
总投资(以100m ² 为例)	3 400万元	3 800万元

通过分析可以看出,循环流化床法相比氨-硫铵法具有脱硫效率高、占地面积小,运行维护费用低,设备无需防腐,对烧结废气中的重金属脱除效率高,总投资相对较省等优点。同时也存在着脱硫副产物难以综合利用的缺点。

(4) 脱硫副产物的综合利用

循环流化床法的脱硫副产物是一种干态的混合物,它包含飞灰及消石灰反应后产生的各种钙基化合物,主要成分为CaSO₄·1/2H₂O, CaSO₃·1/2H₂O,少量未完全反应的吸收剂Ca(OH)₂及杂质等。硫铵法的脱硫副产物是以硫酸铵为主。

在综合利用方面,硫铵法只要控制好脱硫副产物中的重金属成分,就能够外售给化肥厂

实现综合利用。而循环流化床法脱硫副产物的综合利用相对较为困难。最新的工业利用主要是在水泥生产中替代天然石膏作为缓凝剂。2008年,该综合利用方案在天瑞集团汝州水泥有限公司7 500 t/d新型干法水泥生产线^[8]和梅县恒塔旋窑水泥有限公司2 500 t/d新型干法水泥生产线^[9]中得到了成功运用。运行结果表明,脱硫石膏可以作为天然石膏的替代品,用于水泥生产。掺入小于3%的脱硫石膏,不会影响水泥产品的品质。

4 结论及建议

通过对我国目前为数不多的烧结烟气脱硫工程的运行情况进行监测,结合烧结烟气脱硫

的特点,分析后认为,循环流化床法更为成熟可靠,已有在大型烧结机(三钢 180 m² 烧结机)上运用的成功范例,硫铵法现最大还只用于 83 m² 烧结机。循环流化床法烟气脱硫技术具有脱硫效率高,占地面积小,运行维护费用低,设备无需防腐,对烧结废气中的重金属脱除效率高,总投资相对较省等优点。脱硫固废(脱硫石膏)可替代天然石膏,在水泥生产中用作水泥缓凝剂。该综合利用方案已成功运用于国内多条水泥生产线的工业生产中。循环流化床法烧结烟气脱硫技术已被列入 2008 年 9 月国家环保部颁布的《国家先进污染防治技术示范名录》(2008 年度),成为国家当前示范和推广的烧结烟气脱硫技术。

针对循环流化床法脱硫工艺中脱硫副产物综合利用较为困难,利用方式比较单一的问题,建议在下一步工作中,加强对脱硫石膏的成分分析,加大力度开拓和研究将脱硫石膏用作垃

圾场防渗层、制造防噪隔音墙和墙砖等领域的综合利用新方式。

参考文献

- 1 杨春平等. 中国燃煤锅炉烟气脱硫技术的发展前景[J]. 环境科学环境进展, 1997, 5(5): 46~49
- 2 冯玲等. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程, 1997, 15(2): 19~24
- 3 钟秦等. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程试例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 25
- 4 E. 维格曼. 炼铁学. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 40
- 5 黄导. 中国钢铁工业环境保护工作面临更大压力[J]. 冶金环境保护, 2004, (3): 122
- 6 张承中. 循环流化床烧结烟气脱硫热态模拟试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 1997, 29(3): 349~354
- 7 岑望来, 胡勇, 李进等. 烧结烟气脱硫技术现状[J]. 工业安全与环保, 2008, 33(7): 27~29
- 8 张冠军. 脱硫石膏代替二水石膏作水泥缓凝剂的实践[J]. 新世纪水泥导报, 2008(4): 38~39
- 9 陈小惠, 张登频. 脱硫石膏在工业水泥生产中的应用[J]. 化学工程与装备, 2008(6): 89~81

Comparison of Sintering Flue Gas Desulphurization Technology with Ammonium Sulfate Method to that with CFB Method

Tian Xi et al.

Abstract Based on the collection of monitoring data of the existing sintering flue gas desulphurization projects domestically, the sintering flue gas desulphurization process with ammonium sulfate method and that with circulating fluidized bed method were compared in terms of desulphurization efficiency and economic and technical indexes. The analysis showed that the sintering flue gas desulphurization process with CFB method is more suitable to the situation of our country. At the same time, it was suggested that the comprehensive utilization of desulfurization gypsum byproduct should be strengthened.

Keywords ammonium sulfate method, CFB (circulating fluidized bed) method, sintering flue gas, desulfurization

《汉英 - 英汉矿物加工图解词典》由冶金工业出版社出版发行

由邹志毅博士编撰的《汉英 - 英汉矿物加工图解词典》已于 2008 年 8 月由冶金工业出版社出版发行。该书以矿物加工、冶金、水泥建材等行业专业词汇为主要内容, 收集了烧结、球团、环境保护、仪表和自动化等专业的常用词汇。书中共收选 2500 多条中文词目、2600 多条英文词目, 汇集了 300 多幅彩色图片, 通过图文对照的方法, 为读者正确理解词义, 熟记单词提供了极大的便利。是相关行业工程技术人员和大专院校师生的一本极为实用的工具书。最近, 该书也受到美国工程和采矿杂志 (E&MJ) (16 E&MJ ·ANUARY/FEBRUARY 2009) 的推荐。需要者可到各地书店或网上购买。