

氨法脱硫系统硫酸铵结晶影响因素分析及解决措施

李 辉

(云南云天化石化有限公司 工艺部, 云南 安宁 650309)

[摘要] 针对石化动力站氨法脱硫系统硫酸铵结晶不良、离心机无法分离的问题, 结合装置运行实况, 从锅炉烟气杂质(烟尘富集导致 Fe^{3+} 升高)、系统补水水质($w(F^-)$ 富集至 25.46×10^{-6})、溶液pH(超4.5引发晶体针状畸变)及烟气温度(46~50℃)方面展开机制分析。研究表明, 烟尘携带 Fe_2O_3 生成 $Fe(OH)_3$ 胶体阻碍晶体生长, 补水 F^- 与 Fe^{3+} 络合覆盖晶面活性位点, pH超限改变结晶形态, 三者协同导致结晶恶化。通过实施补水水源更换(脱盐水替代生产水)、pH精准调控(2.5~3.5)、运行周期缩短至3个月及烟尘源头管控等措施, 成功恢复硫酸铵正常结晶与出料, 为同类装置提供可复用的工程解决方案。

[关键词] 氨法脱硫; 硫酸铵结晶; 烟尘富集; 氟离子络合; pH调控

[中图分类号] TQ113.7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 08-0045-05

Analysis of influencing factors on ammonium sulfate crystallization in ammonia desulfurization system and countermeasures

LI Hui

(Process Department, Yunnan Yuntianhua Petrochemical Co., Ltd., Anning 650309, China)

Abstract: In response to the problems of poor crystallization of ammonium sulfate and inability to separate by centrifuges in the ammonia desulfurization system of petrochemical power station, combined with the actual operation of the device, mechanism analysis is carried out from four dimensions: Boiler flue gas impurities (Fe^{3+} increase caused by smoke accumulation), system makeup water quality ($w(F^-)$ enrichment to 25.46×10^{-6}), solution pH value (crystal needle distortion caused by pH exceeding 4.5), and flue gas temperature (46 - 50 °C). Research has shown that smoke carries Fe_2O_3 to form $Fe(OH)_3$ colloids, which hinder crystal growth. The hydration of F^- and Fe^{3+} complexes cover the active sites on the crystal surface, and pH exceeding the limit changes the crystal morphology. The synergy of the three factors leads to crystal deterioration. By implementing measures such as replacing the production water with desalinated water, precise pH regulation (2.5 - 3.5), shortening the operating cycle to 3 months, and controlling the source of smoke and dust, the normal crystallization and discharge of ammonium sulfate have been successfully restored, providing a reusable engineering solution for similar devices.

Key words: ammonia desulfurization; ammonium sulfate crystallization; accumulation of smoke and dust; fluoride ion complexation; pH control

0 引言

动力站脱硫装置为云南千万吨炼油基地配套动力站热电联产工程3台220 t/h高温高压循环流化床锅炉配套建设的烟气氨法脱硫装置。脱硫系统包括脱硫工序、硫酸铵工序、氨水工序, 主要包含烟气洗涤降温/硫酸铵溶液浓缩结晶、 SO_2 吸收、氨雾水雾脱除、吸收液氧化、硫酸铵分离干燥包装、事故保护等工艺过程。脱硫工序是整个脱硫装置的核心, 脱硫塔按3炉2塔进行设计, 正常生产时1开1

备; 脱硫单塔设计处理烟气体量为550 000 m^3/h , 入口正常烟气体量为530 000 m^3/h , 单台脱硫塔满足处理2台锅炉正常运行的烟气体量。3台锅炉的引风机出口配置了联通烟道及挡板门, 实现了2座脱硫塔之间的灵活切换与备用功能。脱硫系统工艺流程见图1。

[收稿日期] 2024-04-16

[作者简介] 李 辉(1990-), 男, 云南嵩明人, 工程师, 研究方向为石油化工。

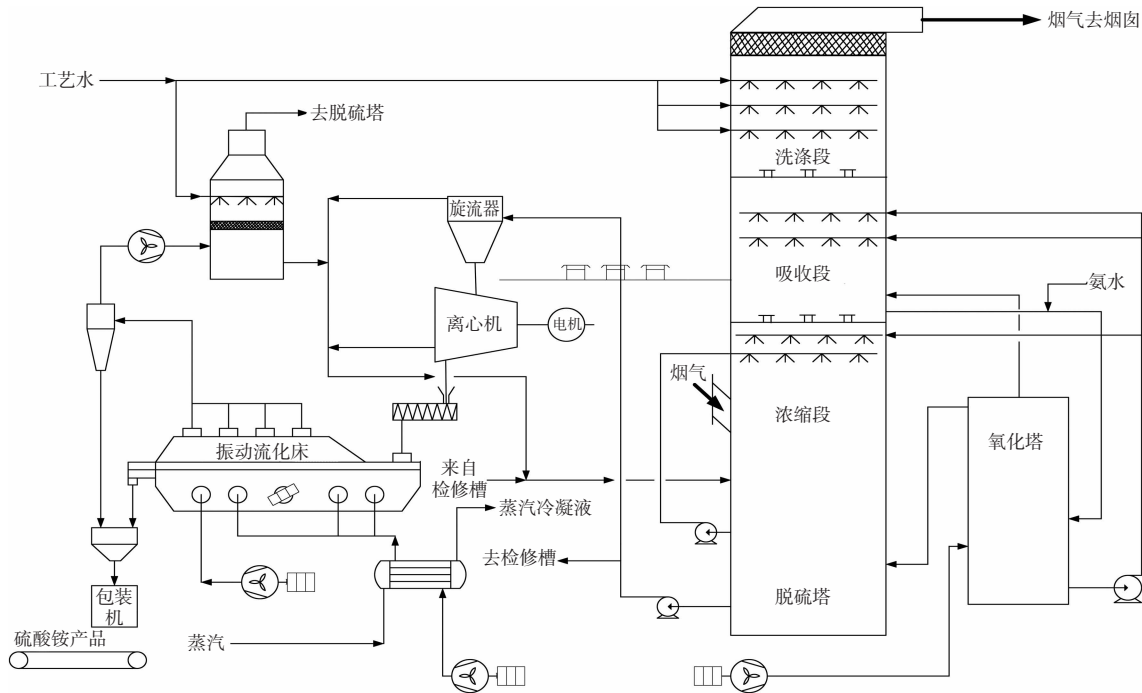


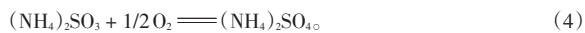
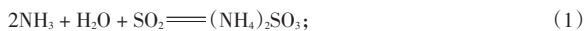
图1 脱硫系统工艺流程

Fig. 1 Process flow of desulfurization system

1 氨法脱硫工艺原理及硫酸铵结晶原理

1.1 脱硫原理

氨法脱硫涉及气液两相之间的物质传递与热量交换，并伴随着化学反应。其反应机制如下：



反应式 (1) 和 (2) 描述的是二氧化硫的吸收过程；反应式 (3) 则是反应式 (2) 反应物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的再生过程；反应式 (4) 描述了亚盐氧化后生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的过程。在脱硫全过程中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 扮演着至关重要的角色，负责吸收 SO_2 。随着化学反应不断进行， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的浓度逐渐降低，而 NH_4HSO_3 的浓度则逐渐升高。为了保持脱硫循环液的吸收效能，需要定期添加氨水，促使 NH_4HSO_3 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。此外，为确保 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 不重新分解为 SO_2 ，氧化槽内的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 经由氧化风机鼓入的氧化空气进行强制氧化^[1]，最终转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

在脱硫塔的浓缩区域，通过高温烟气的热能对溶液进行浓缩处理，以获得 $w(\text{固})$ 30% ~ 60% 的硫酸铵浆液。经过旋流器浓缩、离心分离、流化床干燥及包装等工序，该浆液最终转化为硫酸铵产品。

1.2 结晶原理

硫酸铵的结晶过程包括吸收反应、浓缩、晶核

形成以及晶体生长等关键阶段。随着吸收反应的进行和溶液浓缩，当达到特定的过饱和度时，固相微观晶粒开始析出^[1]。随后，晶核生长过程启动，受到浆液流动、晶体间以及晶体与设备间的摩擦碰撞，以及液体对晶体表面的冲刷影响，会产生新的晶核，即二次成核。通常情况下，晶核的生成与晶体的生长同时进行^[1]。

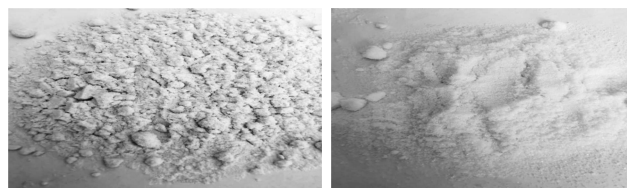
在结晶过程中，晶核的生成和生长都需要消耗溶液中的溶质，并以一定的过饱和度作为推动力。每一粒晶体都源自一粒晶核的生长^[1]，溶液中的溶质既要满足晶核生成的需求，又要支持晶核的生长。在特定条件下，晶核的生成速率与其生成量成正比相关，而与晶体的生长速率则成负相关。也就是说，晶核生成速率越快，生成量越多，会导致晶核数量增多但晶体生长速率减慢，从而形成大量细小结晶。相反，当晶核生成速率减慢，晶核数量减少时，晶体有更多时间成长，结晶粒度随之增大。因此，晶核生成速率与晶体生长速率之间存在此消彼长的关系，通过调控这两种速率，可以有效控制结晶粒度。此外，结晶条件对产品粒度的影响显著，包括烟气温度、溶液 pH 及杂质等因素。例如，温度提高通常会加快晶体生长速率^[2]，但同时可能导致过饱和度降低，影响晶核的生成^[3]，进而影响结晶产品的粒度。此外，pH 的调整可以影响溶液的过饱和度，进而影响晶体的生长速率和成核速率^[4]，

最终影响产品的粒度分布。杂质的存在也可能改变晶体生长的环境，导致产品颗粒大小参差不齐。

2 存在问题

前期动力站脱硫塔 A 出现硫酸铵溶液结晶效果不佳现象，将溶液 pH 从 3.0 左右提高至 4.5 左右（正常控制范围 3~4），持续 3 d 后未见好转，将溶液输送至硫酸铵工序处理，离心机无法分离晶体。

于是，将脱硫 A 塔切换至 B 塔运行，结晶效果不佳情况仍未改善，硫酸铵溶液 pH 维持在 4.8 左右，且结晶效果更差，硫酸铵产品呈粉末状，与正常结晶状态下的产品有明显偏差，见图 2。



a. 异常硫酸铵产品 b. 正常硫酸铵产品
图 2 硫酸铵产品对比

Fig. 2 Comparison of ammonium sulfate products

3 硫酸铵结晶影响因素分析

为深入分析硫酸铵溶液结晶效果不佳的原因，以便及时采取应对措施，确保脱硫装置正常运行、锅炉烟气达标排放，对可能影响硫酸铵溶液结晶的因素进行了排查和分析。

3.1 杂质对结晶的影响

金属杂质显著影响硫酸铵晶体的生长过程，它们吸附于晶体表面，遮蔽了活性生长点，导致晶体生长速率减缓，其中铁离子的影响尤为突出。脱硫系统运行期间，杂质主要源自燃料燃烧产生的烟尘以及系统补水过程。

3.1.1 油泥掺烧影响

在出现结晶效果不好前期，根据生产要求，锅炉对炼油厂原油、重油或半成品储罐底部清理出的罐底油进行掺烧，油泥中主要为含有原油或成品油的泥沙、矿物质及其他杂质的混合物。燃烧产生的部分有害物质随烟气进入脱硫塔浓缩段，进而污染硫酸铵溶液，可能干扰结晶平衡体系的建立。油泥、硫酸铵产品重金属含量对比见表 1。

表 1 油泥、硫酸铵产品重金属含量对比

Table 1 Comparison of heavy metal contents of oil mud and ammonium sulfate products

项目	$w(\text{As})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Cd})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Cr})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Hg})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Ni})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
油泥		19.3	4.03	<0.001	0.29	455.03
硫酸铵 1	0.022	0.7	未检出	0.76	未检出	0.28
硫酸铵 2	0.032	1.4	未检出	1.8	0.014	0.92

锅炉每天消耗煤炭约 350 t、石油焦约 400 t，掺烧油泥约 2 t，油泥占燃料比例约 0.3%。根据燃煤掺烧石油焦对锅炉热效率影响的计算分析^[5]，石油焦因其高发热值和低价格，被广泛用作燃料，其燃烧特性复杂，对热效率有一定影响。对应负荷下，锅炉烟气排放量约 20 万 m³，重金属随烟气携带量极少。结合表 1 分析结果，可判断油泥中重金属物质几乎不可能对脱硫溶液结晶造成影响。且在出现结晶效果不佳前半年就开始了油泥掺烧工作，故油泥掺烧并非影响硫酸铵溶液结晶的原因。

3.1.2 烟尘影响

锅炉燃烧产生的烟尘大部分经布袋除尘器有效分离，而剩余部分则伴随烟气进入脱硫系统溶液中。脱硫系统长期运行后，溶液中的结晶物逐渐增多，导致黏度上升，进而阻碍了硫酸铵晶核的正常生长，促使大量晶核的形成。大量晶核的生成又进一步使溶液黏度增大，造成系统恶性循环，脱硫塔浓缩结晶段烟尘富积如图 3 所示。

此外，炉膛内燃烧的燃料煤中含有 Fe₂O₃ 成

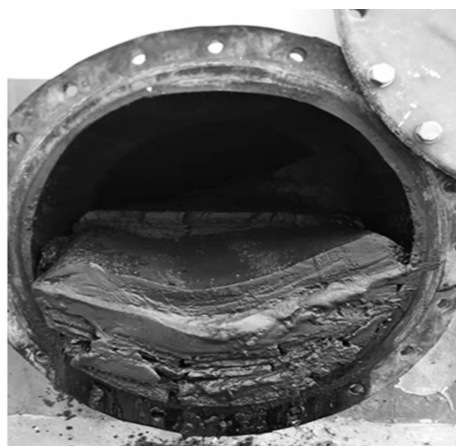


图 3 脱硫塔浓缩结晶段烟尘富积图

Fig. 3 Smoke and dust accumulation in the concentrated crystallization section of the desulfurization tower

分，其详细分析结果参见表 2。

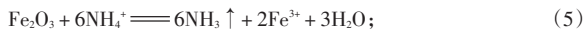
燃料煤中的 Fe₂O₃ 少部分随烟尘进入脱硫系统，Fe₂O₃ 在硫酸铵溶液中发生反应生成 Fe³⁺（见式(5)）。溶液中的 Fe³⁺ 发生水解反应^[6]，生成胶态氢氧化铁（见式(6)），这些氢氧化铁胶体附着在硫酸铵晶体

表2 入炉煤分析结果

Table 2 Analysis results of coal entering the furnace

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{MgO})$
43.58	25.93	16.23	2.35	3.89	0.75
$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{MnO}_2)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	
1.20	1.44	1.21	0.100	0.31	

表面^[7], 不仅干扰了晶体的正常生长, 还减缓了溶液的结晶速率。同时, 在结晶过程中, 烟气对溶液加热进一步加剧 Fe^{3+} 的水解。当 Fe^{3+} 含量达到一定浓度时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体絮凝作用明显, 将硫酸铵结晶颗粒絮凝成一个整体。因此, 烟尘富积是影响硫酸铵溶液结晶的原因之一。



3.1.3 系统补水水质影响

脱硫系统使用的生产水为炼油厂提供, 其中可能含有铁、铝、铜、砷、铅、氯、氟等离子, 这些离子会黏附于硫酸铵晶核表层, 导致晶体生长速率减缓, 其中金属离子对硫酸铵的结晶过程产生显著影响, 尤其是铁离子, 会明显减缓结晶速率。经过化验分析, 确认生产系统补水内含有氟离子(F^-), 随后对补水水质展开了为期1周的持续监测与分析, 具体结果见图4。

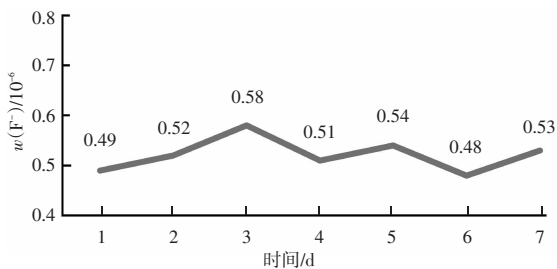


图4 系统补水F⁻含量

Fig. 4 Trend of F^- content in system water supplement

从图4可以看出, 补水中 $w(\text{F}^-)$ 最高达0.5 mg/kg, 在运行过程中补入生产水, 氟离子逐渐积累, 使得

系统溶液中 F^- 不断上涨, 对硫酸铵溶液中 F^- 进行分析, 结果如图5所示。

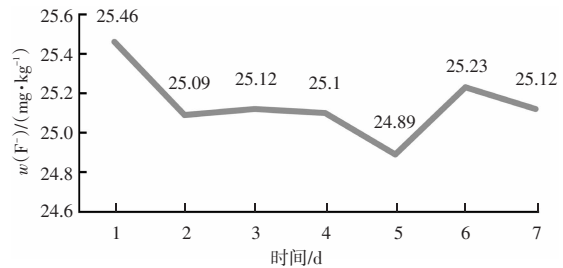


图5 硫酸铵溶液F⁻含量变化趋势

Fig. 5 Trend of F^- content in ammonium sulfate solution

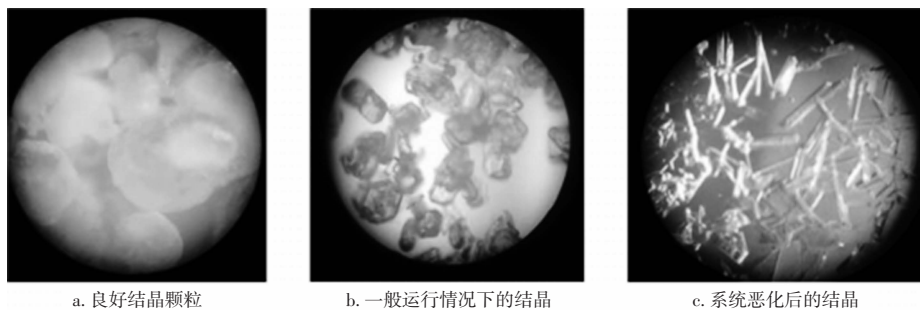
从图5中可以看出, 硫酸铵溶液中 $w(\text{F}^-)$ 最高达到25.46 mg/kg。随着溶液pH上升, Fe^{3+} 和水中的 F^- 发生络合反应生成络合物($[\text{FeF}_6]^{3-}$), 该络合离子附着于硫酸铵晶体的表面^[8], 遮盖了晶体某些晶面的活性区域, 影响了硫酸铵晶体的正常生长, 从而影响硫酸铵溶液结晶。所以, 进入脱硫系统内的补水水质是影响硫酸铵溶液结晶的原因之一。

3.2 pH对结晶的影响

硫酸铵溶液的pH对结晶过程具有显著影响, 主要体现在两个关键方面: 首先, 它影响结晶的形态; 其次, 它可能干扰结晶的正常生长条件。特定条件下, 溶液pH的上升会导致其介稳区域缩小, 进而使得硫酸铵晶体的形态发生变化, 由多面体颗粒逐渐转变为细长的六角棱柱形, 极端情况下甚至可能形成针状结构, 具体如图6所示。此外, 溶液的黏度增加, 导致硫酸铵分子的扩散阻力增大^[9], 进而妨碍了晶体的正常生长过程。

经过对装置运行情况的排查, 发现导致硫酸铵溶液pH升高的主要原因有以下两点:

(1) 锅炉运行负荷维持在50%左右, 床温长期控制在780~800℃, 炉膛出口烟气温度低于800℃时, 产生的 NO_x 量相对较少。脱硝系统(SNCR+SCR)中加入的氨水未能与烟气中的 NO_x 完全反



a. 良好结晶颗粒

b. 一般运行情况下的结晶

c. 系统恶化后的结晶

图6 显微镜下同倍数放大后的硫酸铵结晶

Fig. 6 Crystallization of ammonium sulfate under the same magnification under a microscope

应，导致过量的氨逃逸至脱硫塔的洗涤浓缩段，进而引起洗涤室pH升高。

(2) 脱硝系统内共配置了24支氨水喷枪，在运作过程中，这些喷枪会直接与锅炉飞灰和烟气接触，因此喷头的磨损较为严重。氨水经过喷头应形成雾状，使氨水与烟气充分接触，在SCR催化剂作用下，氨水与烟气中的NO_x才能更好地反应，达到脱除NO_x的目的。喷头磨损后，脱硝氨水在通过喷枪时无法有效雾化，仅能以股状流出，这直接导致了脱硝效率下降。由于锅炉在正常运行期间无法对喷枪进行在线检查，因此只能通过增加脱硝氨水的用量来确保NO_x的脱除，但这会导致大量氨气被带入脱硫系统，进而引起硫酸铵溶液pH升高。因此，pH偏高是影响硫酸铵溶液结晶的原因之一。

3.3 烟气温度对结晶的影响

适宜的温度对硫酸铵结晶同样重要。温度较低时，介稳区变窄，过饱和度降低，结晶的推动力减小，硫酸铵结晶效果差。温度过高时，一方面导致过饱和度过高，成核速率远大于晶体生长速率^[9]，从而使硫酸铵晶体量多、粒径小；另一方面导致晶体所受碰撞增多，硫酸铵大晶体易破碎成小晶体。根据设计要求，本项目进口烟气温度小于137℃，洗涤浓缩段温度小于60℃。在硫酸铵结晶效果不佳期间，脱硫塔入口烟气温度和洗涤浓缩段烟气温度如图7所示，脱硫塔入口烟气温度最高为129℃，最低为104℃；洗涤浓缩段烟气温度最高为50℃，最低为46℃，满足设计要求。因此，脱硫塔进口烟气温度和洗涤浓缩段温度不是影响硫酸铵溶液结晶的原因。

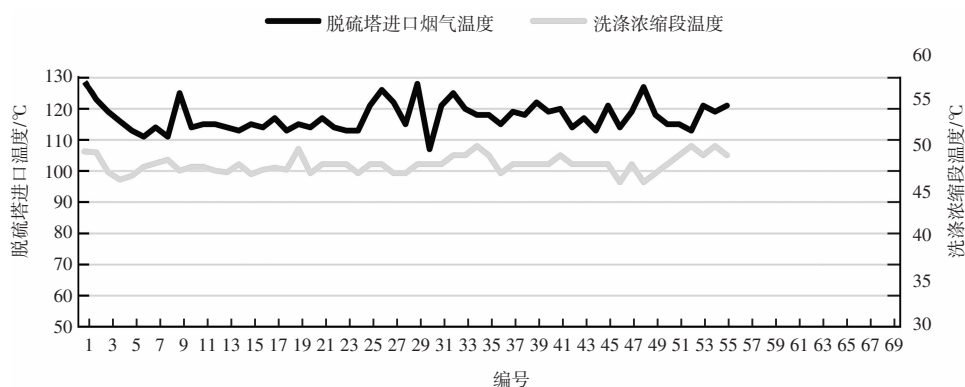


图7 烟气温度变化趋势

Fig. 7 Trend chart of flue gas temperature

4 解决措施

4.1 降低浓缩结晶段溶液pH

经过试验和对其他项目的调查，塔内浓缩结晶段溶液pH在2.5~3.5较利于结晶进行。在运行过程中，需定时监控洗涤段的pH，一旦发现洗涤液pH高于3.5，应立即进行调整。若通过脱硫岗位的正常操作无法降低pH，在确保烟气中氮氧化物指标合格排放的前提下，应适当减少或暂停脱硝系统的氨水用量。如采取上述措施后pH仍不下降，向系统中加入硫酸，降低浓缩结晶段硫酸铵溶液pH，创造利于溶液结晶的环境。

4.2 更换系统补水水源

通过减少脱硫系统生产水的补水量并相应增加脱盐水的补水量，可以有效降低硫酸铵溶液中氟离子的浓度，从而减少其在溶液中的富集。通过技术改造，从动力站脱盐水装置脱水泵出口管道上接出一路脱盐水至脱硫装置，目前，该补水管线已投

入使用，系统补水时优先采用脱盐水，以减少生产水的补入量，进而降低氟离子的引入。

4.3 操作调整

(1) 在出现结晶效果不好现象前单台脱硫塔运行周期最长时间达9个月。为降低烟气富集对溶液结晶的影响，将脱硫塔运行周期调整到3个月，塔停运后对塔底富集杂质进行清理，并对脱硫塔进行全面检查。调整运行周期后，经过一年多的脱硫塔切换运行，塔内杂物量显著减少，硫酸铵产品的颜色相较于清理前更为白净。

(2) 脱硫系统收集的废水由检修槽、积液池存储，直接补入脱硫塔使用，当检修槽有液位时启动压滤机过滤杂质，可有效减少回收溶液中杂质进入硫酸铵溶液。

(3) 运行过程中发现布袋除尘器烟尘异常上涨后及时倒换锅炉，避免大量烟尘进入脱硫系统。

(下转第117页)