

石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术——FGD

选择性催化还原烟气脱硝技术——SCR

火电厂烟气脱硫及脱硝 实用技术

王文宗 武文江 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

火电厂烟气脱硫及脱硝 实用技术

王文宗 武文江 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书分为两篇，第一篇主要讲述了石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术的基本原理、子系统、主要控制环节、方案比较、主要脱硫设备的特点及选型、防腐等内容，对脱硫废水处理及石膏炒制进行了一般介绍，对其他脱硫工艺进行了简单介绍。第二篇系统讲述了 SCR 脱硝工艺的原理、工艺流程、催化剂、主要设备，并对目前世界上有应用业绩和试验阶段的脱硝工艺进行了简单介绍。

本书可供火力发电厂脱硫、脱硝运行值班员、检修工，及脱硫、脱硝的设计、施工技术人员、管理人员阅读，也可作为大专院校环保及热动专业师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

火电厂烟气脱硫及脱硝实用技术 / 王文宗, 武文江编著. —北京: 中国水利水电出版社, 2009

ISBN 978 - 7 - 5084 - 6057 - 4

I. 火… II. ①王…②武… III. ①火电厂—烟气脱硫
②火电厂—烟气—脱硝 IV. X773.013

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 178088 号

书 名	火电厂烟气脱硫及脱硝实用技术
作 者	王文宗 武文江 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市三里河路 6 号 100044) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn
经 售	电话: (010) 63202266 (总机)、68367658 (营销中心) 北京科水图书销售中心 (零售) 电话: (010) 88383994、63202643 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京纪元彩艺印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 22 印张 522 千字
版 次	2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷
印 数	0001—4000 册
定 价	58.00 元

凡购买我社图书, 如有缺页、倒页、脱页的, 本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前言

石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺及选择性催化还原脱硝(SCR)工艺是目前世界上大型烟气治理的主要工艺,我国通过多年来对该技术的引进消化,已经进入推广阶段。湿法脱硫工艺自2002年在300MW机组国产化示范以来,在我国得到广泛的应用。SCR脱硝装置自2005年开始在我国几十台机组上已经安装实施,并有逐年加快的发展趋势。

本书分为两篇:第一篇系统讲述了石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺的工作原理、工艺流程、主要设备及特殊工艺,并对石膏炒制及其他典型脱硫工艺进行了介绍;第二篇系统讲述了SCR脱硝工艺的原理、工艺流程、催化剂、主要设备及运行维护,并对目前世界上有应用业绩和实验阶段的脱硝工艺进行了简单介绍。

本书可供火力发电厂生产技术人员、管理人员及大专院校师生阅读。

本书由王文宗、武文江编著,部分内容由张海峰、冯春、陈福勇、曲鹏、黄书红、叶常容、侯生伟、杨爱华、辛涛、宋守勇、赵桂明、段涌岩、田军、陈俊峰、吴冬梅编著。在编写过程中得到很多专家的大力帮助,特别是许多环保公司提供了宝贵的技术指导,并引用了环保界众多专家的研究成果,在此表示感谢。

提供资料并参加本书部分编写工作的还有:刘力侨、任翠兰、张洋、李翱翔、孙雅欣、李景、赵振国、任芳、吴爽、李勇高、杜涛涛、李启明、郭会霞、霍胜木、李青丽、谢成康、马荣花、张贺丽、薛金梅、李荣芳、孙洋洋、余小冬、丁爱荣、王文举、徐文华、李键、孙运生、王敏州、杨国伟、刘红军、白春东、魏健良、周凤春、董小玫、吕会勤、孙金力、孙建华、孙志红、孙东生、王惊、李丽丽等。

特别感谢：国际著名煤清洁燃烧技术专家、清华大学教授毛健雄为本书作序。

对于书中存在的缺点和错误，恳切希望广大读者批评指正。

作者

2008年10月

序

在我国火电厂大型烟气脱硫、脱硝装置正在蓬勃发展之际，很高兴能读到这样一本具有实际应用价值的书，这无疑对“石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术”和“选择性催化还原脱硝（SCR）技术”在我国的普及将起到非常重要的作用。

环境保护是我国的一项基本国策，多年来，各级政府、科研院所、环保工程单位、设备制造厂等都投入了大量的人力、物力从事烟气治理方面的技术引进、吸收、研发及应用工作，在工程实践中总结出了丰富的经验，并取得骄人的成绩。

虽然烟气脱硫、脱硝工艺有很多种，在国内外200MW及以上机组得到普遍应用的主要是“石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺”及“SCR脱硝工艺”，市场占有率在80%以上，成为主要工艺，近几年在我国也得到广泛应用。

对于火电厂大型烟气脱硫、脱硝的广大管理人员、技术人员及大专院校学生来说，如何将脱硫、脱硝技术应用到具体工程实践中去，是一个既现实又迫切的问题。本书的最大特点是结合我国近几年来“石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺”和“SCR脱硝工艺”的应用情况，对子系统、主要设备、施工工艺进行了详细的介绍，使大家能在较短的时间内，系统地掌握该技术的主要内容，并能成功应用到所从事的工程实践中去。

脱硫设备国产化是一个很重要的问题，包括工艺设备国产化和控制系统国产化。从20世纪90年代最初的全套引进，到2002年的国产化率85%，再到现在的国产化率95%以上，是一个质的飞跃，希望通过产业界的努力，能在较短的时间内实现国产化，进一步降低工程造价。

可喜的是，目前我国又启动了烟气脱硝工程，作为SCR核

心设备的催化剂在我国已经生产，除分析仪表外，设备基本实现了国产化，这将大幅度降低工程造价，使 SCR 脱硝技术在我国大面积推广成为可能。

毛健雄

2008 年 12 月于清华园

目 录

序
前言

第一篇 石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术

第一章 绪论	3
第一节 概述	3
第二节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺原理及特点	4
第二章 烟气系统及设备	9
第一节 FGD 烟气系统组成及原理	9
第二节 增压风机	11
第三节 烟气再热器	16
第四节 烟气挡板门	25
第五节 烟道膨胀节	29
第三章 吸收塔系统及设备	32
第一节 吸收塔系统组成及原理	32
第二节 吸收塔	36
第三节 循环浆泵	40
第四节 喷嘴及喷淋层	44
第五节 除雾器及其冲洗系统	48
第六节 搅拌器	50
第四章 石灰石浆液制备供给系统	52
第一节 石灰石破碎系统	52
第二节 湿式石灰石浆液制备系统	52
第三节 干式石灰石浆液制备系统	57
第四节 石灰石供浆系统	57
第五节 湿式球磨机	60
第五章 石膏脱水系统	62
第一节 工艺原理	62

第二节	石膏旋流器	66
第三节	真空皮带脱水机	67
第六章	其他系统	71
第一节	工艺水及工业水系统	71
第二节	事故浆液系统	71
第三节	压缩空气及辅助蒸汽系统	75
第四节	供电系统	75
第五节	集控系统	78
第六节	FGD 废水处理系统简介	82
第七节	脱硫石膏综合利用及石膏炒制工艺	86
第七章	FGD 防腐	90
第一节	脱硫防腐概述及工艺选择	90
第二节	鳞片玻璃树脂衬里防腐施工工艺	94
第三节	烟囱选择及防腐	98
第四节	FGD 浆液阀门防腐	106
第八章	其他典型脱硫工艺简介	108

第二篇 选择性催化还原脱硝 (SCR) 技术

第一章	绪论	115
第一节	概述	115
第二节	NO _x 的生成机理及脱硝工艺比较	115
第三节	选择性催化还原烟气脱硝工艺原理及技术特点	120
第四节	性能指标	122
第五节	反应剂的选择	124
第二章	液氨储存及氨气制备供给系统	126
第一节	卸氨储存系统工作原理及设备	126
第二节	液氨蒸发及供给系统	129
第三节	氨气排放稀释及氮气吹扫系统	134
第三章	反应器系统及设备	137
第一节	反应器系统	137
第二节	脱硝催化剂	143
第三节	运行机组加装 SCR 装置后的影响及改进措施	152
第四章	脱硝系统的运行维护	155
第一节	脱硝系统的运行	155
第二节	脱硝系统的检修维护	157

附录 相关国家法规和技术标准

1	中华人民共和国环境保护法（中华人民共和国主席令第 22 号）	163
2	中华人民共和国大气污染防治法（中华人民共和国主席令第 57 号）	168
3	国务院关于酸雨控制区和二氧化硫污染控制区有关问题的批复（国函[1998]5 号）	173
4	环境空气质量标准（GB 3095—1996）	177
5	火电厂大气污染物排放标准（GB 13223—1996）	181
6	锅炉大气污染物排放标准（GB 13271—2001）	187
7	锅炉烟尘排放标准（GB 3841—1983）	191
8	国家电力公司火电厂环境保护技术监督规定（试行）（国电计 [1998] 325 号）	193
9	火力发电厂烟气脱硫设计技术规程（DL/T 5196—2004）	197
10	火力发电厂锅炉机组检修导则第 10 部分：脱硫装置检修（DL/T 748.10—2001）	215
11	烟气湿法脱硫用石灰石粉反应速率的测定（DL/T 943—2005）	229
12	火电厂烟气脱硫工程调整试运及质量验收评定规程（DL/T 5403—2007）	231
13	石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置性能验收试验规范（DL/T 998—2006）	288
14	湿法烟气脱硫工艺性能检测技术规范（DL/T 986—2005）	300
15	火电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水水质控制指标（DL/T 997—2006）	315
16	副产硫酸铵（DL/T 808—2002）	318
17	加快火电厂烟气脱硫产业化发展的若干意见（发改环资 [2005] 757 号）	321
18	火电厂烟气脱硫工程后评估管理暂行办法（中电联行环 [2006] 15 号）	325
	参考文献	340

第一篇

石灰石—石膏湿法 烟气脱硫技术

第一章 绪 论

第一节 概 述

近二十几年,随着我国经济的快速发展,对能源的需求也不断增加,作为一次能源的煤炭,在相当长的时期内仍然是我国主要能量来源。

目前,中国电力能源结构中,煤电约占 3/4,而且在今后相当长的时期不会有很大的变化。燃煤火电厂在将一次能源煤炭转换为二次能源电力的过程中,会产生废气、废水、灰渣及噪声等污染物,其废气中的 SO_2 是大气的主要污染物之一, SO_2 的大量排放既严重污染环境又造成硫资源的巨大浪费。2002 年,全国废气中 SO_2 排放总量为 1926.6 万 t。其中工业来源的排放量 1562.0 万 t,生活来源的排放量 364.6 万 t。部分城市 SO_2 污染严重,南方地区酸雨污染较重,酸雨控制区内 90% 以上的城市出现了酸雨。为进一步贯彻环境保护基本国策,实施可持续发展战略,落实《2010 年远景目标纲要》,中国政府近年来出台了《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》等一系列法规和标准。“十五”计划规定,2005 年后“两控区”内的 SO_2 排放量要减少 20%。为了治理大量燃煤造成的严重酸雨危害,国家不断加大 SO_2 排放的治理力度,并确定将排放收费标准提高。

根据新实行的《排污费征收使用管理条例》, SO_2 排放收费政策将发生重大变化,2005 年 7 月 1 日将由现在的每公斤 0.4 元调整为 0.63 元;届时火电企业排放二氧化硫的总缴费量将大幅度提高,已实行的环保排放总量控制指标也在逐年减少,火电企业实施烟气脱硫的紧迫性显而易见。同时,国家已经出台了有关脱硫电价的相关政策,允许配套脱硫装置的发电机组在电价上进行一定的调整,以弥补因脱硫增加的发电成本。国家还对使用脱硫石膏的厂家进行税收上的一定优惠。这都说明了我国政府对火电脱硫在政策上的引导与鼓励。

因此,脱硫工程的建设属于当前国家重点鼓励和发展的项目,项目的建设是符合国家产业政策的。

根据国家有关政策要求,新建电厂须配套建设脱硫装置,预留脱硝装置位置。在产发电机组限期改造,加装脱硫装置。2005 年 4 月 1 日正式实施的 DL/T 5196—2004《火力发电厂烟气脱硫设计技术规程》中建议 200MW 及以上燃煤发电机组采用石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺。

石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺简称 FGD,是英文 Flue Gas Desulphurization Systems 的缩写。该工艺最早由英国皇家化工工业公司研制出来,经过欧美等国家几十年来的生产实践和不断完善,各项经济技术指标基本成熟,是目前世界上应用最广的脱硫技术,市场占有率达 80% 以上。



第二节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺原理及特点

一、工艺原理

该工艺采用石灰石或石灰做脱硫吸收剂，石灰石破碎与水混合，磨细成粉状，制成吸收浆液（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）。在吸收塔内，烟气中的 SO_2 与浆液中的 CaCO_3 以及鼓入的氧化空气进行化学反应生成二水石膏， SO_2 被脱除。吸收塔排出的石膏浆液经脱水装置脱水后回收。脱硫后的烟气经除雾器去水、换热器加热升温后进入烟囱排向大气。

烟气从吸收塔下侧进入，与吸收浆液逆流接触，在塔内 CaCO_3 与 SO_2 、 H_2O 进行反应，生成 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2 \uparrow$ ；对落入吸收塔浆浆池的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 O_2 、 H_2O 再进行氧化反应，得到脱硫副产品二水石膏。

这两个过程的化学反应方程式如下：

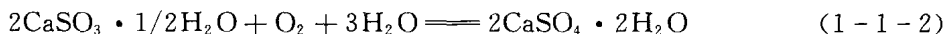
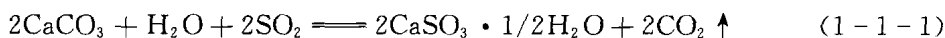


图 1-1-1 所示为石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺示意图。

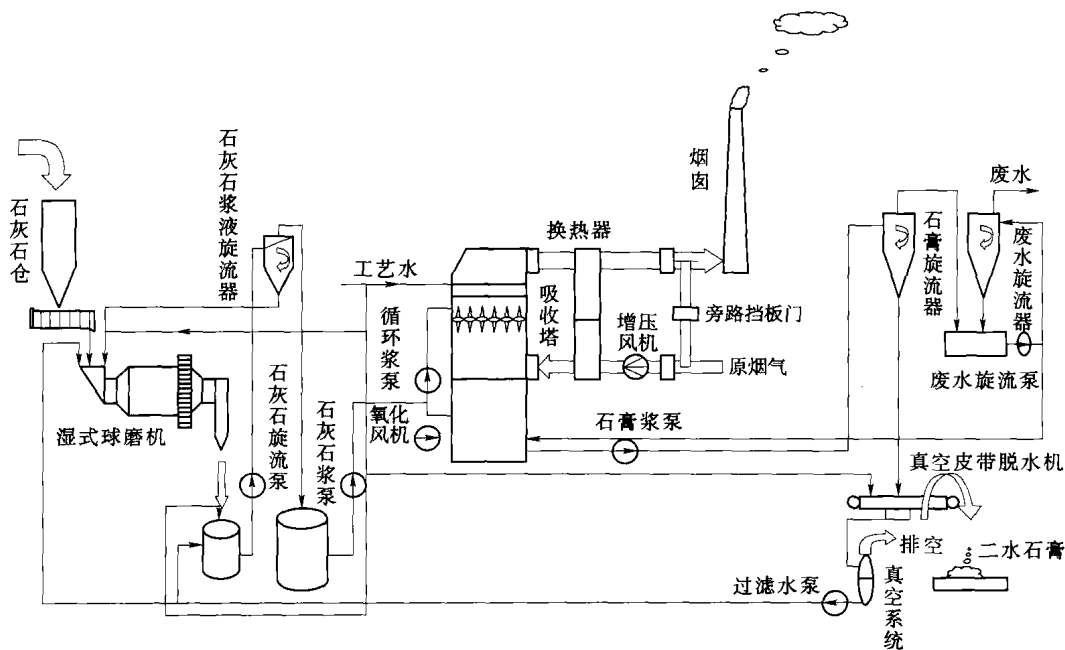


图 1-1-1 石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺示意图

二、原理分析

该工艺是采用吸收法来净化烟气的，它包含着物理和化学两个过程。

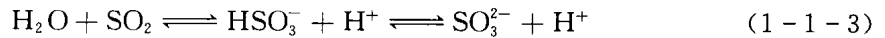
烟气中的 SO_2 在收塔内从气相进入液相循环浆液的过程为物理吸收过程，该过程可用薄膜理论解释，分为如下几个阶段：气态反应物从气相内部迁移到相界面→气态反应物在相界面上从气相进入液相→反应组分从相界面迁移到液相内部→进入液相的反应组分与

液相组分发生反应→已溶解的反应物的迁移和由反应引起的浓度梯度产生的反应物的迁移。

整个反应过程主要由气态和液态的扩散及伴随的化学反应完成的，液态中发生的化学反应可加快物质交换速度。

1. 第一阶段——二氧化硫的吸收

二氧化硫的吸收过程包括物理吸收和化学反应两个过程。二氧化硫被吸入水后发生如下反应：

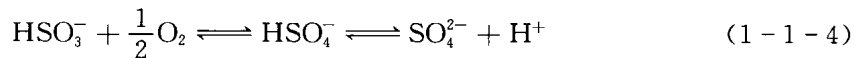


该式表示溶液成分与 pH 值之间的关系。在 pH 值为 7.2 时，生成 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 的混合物；在 pH 值为 5 以下时，只存在 HSO_3^- ；在 pH 值为 4.5 以下时， SO_2 和水的混合物比例增大， SO_2 达到物理溶解平衡。

吸收塔内浆液的 pH 值基本在 5~6 之间，其中溶解的 SO_2 主要以 HSO_3^- 的形式存在，为了更有效地捕集 SO_2 ，必须在式 (1-1-3) 中消耗一相反应物，以保持产生的浓度梯度。所以，一方面通过加入氧气 (O_2) 使 HSO_3^- 氧化反应生成 SO_3^{2-} ；另一方面，通过加入石灰石消耗 H^+ 。

2. 第二阶段——硫酸盐的形成

二氧化硫吸收到溶液中生成亚硫酸盐 HSO_3^- 。一方面维持 SO_2 的物质交换所需的浓度梯度；一方面引入空气，将 HSO_3^- 氧化成 HSO_4^- ，并很快分解成 SO_4^{2-} ，这样就保持 SO_2 溶解时所需要的浓度梯度。化学反应式如下：



由于释放额外的亚硫酸盐离子 SO_4^{2-} ，使 pH 值趋于下降。实验证明在有充足的氧化剂的条件下，任何可能少量存在的亚硫酸根离子都能直接转化成硫酸根。



以固态形式存在的亚硫酸钙晶体，会由于在这一工艺阶段中出现的 SO_3^{2-} 浓度降低而再进入溶液，而且还会进一步反应形成硫酸盐。

图 1-1-2 是亚硫酸盐的氧化与 pH 值的关系，pH 值对亚硫酸根的氧化反应有很大影响，在 pH 值 4.5~4.7 点达到最高。除此以外，还有诸如温度和溶液中的杂质（锰、铁、镁等催化激活金属）也起了一定的作用。这些微量的金属主要是通过吸收剂和烟气进入洗涤悬浮液中的。

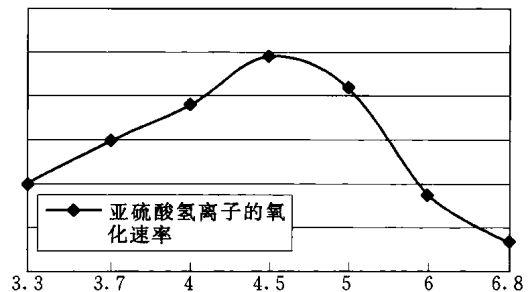
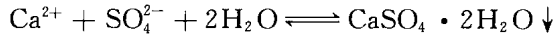


图 1-1-2 亚硫酸盐 HSO_3^- 的氧化率与 pH 值的关系曲线

形成硫酸盐之后，俘获二氧化硫 (SO_2) 的反应进入最终阶段，即生成固态盐类结晶，并从溶液中析出。石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺采用石灰石溶液，生成的物质是硫酸钙，从溶液中析出成为石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。



3. 第三阶段——石膏的结晶

石膏结晶是最终工艺阶段，对于整个工艺过程是非常重要的，对最终产品的质量产生起决定性的影响。为生产可用的产品必须对石膏的结晶过程进行有效的控制，使石膏结晶能够生成大量易于分离和脱水的石膏颗粒。在可能的条件下石膏晶体最好形成为粗颗粒和菱形结构，因为层状尤其是针状晶体有结成块的趋势，并形成毡状结构，非常难脱水。因此工艺必须满足以下条件：已形成的石膏在现有晶体上长大，形成极少的新晶体。影响石膏结晶的参数主要是溶液的相对过饱和度 σ ，晶体的增长还受到晶体生长的时间、机械力、pH 值变化等的影响。

石膏的相对过饱和度 σ 的定义表达式：

$$\sigma = (C - C^*) / C^*$$

式中 C ——溶液中浓度；

C^* ——相应的饱和浓度。

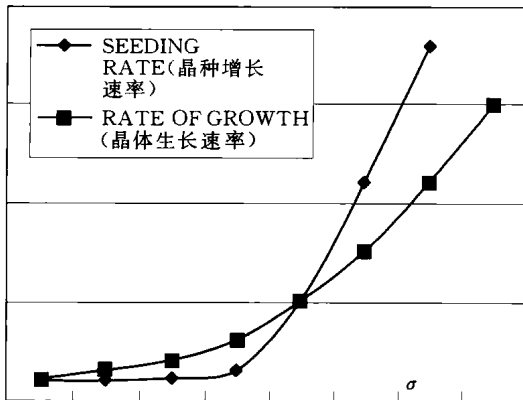


图 1-1-3 晶体生长速率和增长速率与过饱和度 σ 的关系

在 σ 等于 0 的情况下，分子的聚集与离失平衡，晶体的增长和晶种的生长为 0；在 σ 小于 0 的情况下，晶体进入溶液直到达到饱和为止；而在 σ 大于 0 的情况下，现有的晶体大体上继续长大，而且晶束（小分子团）的聚集会形成新晶种。整个工艺过程必须看成在晶体或偶然形成的晶束上，单个分子的聚集和损失之间的动态平衡。图 1-1-3 可以看出晶体生长速率、增长速率与相对过饱和度 σ 的定性界限关系。在饱和的情况下，分子的聚集和离失平衡，因此晶体增长和晶种生长为零。

在相对过饱和度较低时，晶种生长速率可忽略，因为浓度比率还不足以使这些主要位于界面区的分子进入新形成晶束中（亚稳平衡），而是在现有晶体结构中牢固地结合，在这种情况下，现有晶体进一步增长而生成石膏。

晶体的增长多少受到机械应力的限制，晶束通过在溶液中的流动从现有晶体中分离出来（二次析晶）。搅拌悬浮液增加这种摩擦损失，使晶粒大小的分布向颗粒较小的方向转移。

达到一定的相对过饱和度时，晶种生长速率突然迅速加快，因此产生许多新颗粒（均匀晶种）。然而尽管增长速率高，这些颗粒还是比较小。在相对过饱和度较高时趋向于生成针状或层状晶体，因为新形成的石膏会聚集在尖端，例如角上和边部，这些部位特别有利于物质的迁移。

4. 结晶时间

晶体结晶的大小与结晶时间成正比，时间越长晶体越大。若有足够的时间，能形成大

小为 $100\mu\text{m}$ 及其以上的石膏晶体, 这种石膏具有非常好的脱水性能。

5. 晶体表面积对晶体结晶的影响

在悬浮液中固体含量的增加会加大晶体的总表面积, 这有利于晶体增长速率, 导致相对饱和度的减小, 因此也减小了晶种的生长速率, 反过来也会促进晶体的长大。因而初始时可得到较大的结晶体, 但这种现象若不加以控制, 则会生成细粉状的石膏结晶体, 造成悬浮液的二次晶种的生成, 进而影响结晶体的长大。

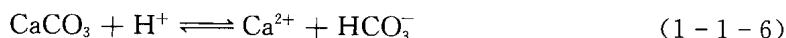
6. pH 值对晶体结晶的影响

通过 pH 值的变化来改变的氧化速率有可能直接影响石膏的相对过饱和度。如图 1-1-2 所示, 在 pH 值为 4.5 时, 亚硫酸盐的氧化作用最强。这说明与亚硫酸盐离子相比, 亚硫酸盐的氧化性要好。在 pH 值较小时, 氧化率的减少可以解释为 HSO_3^- 浓度的降低。

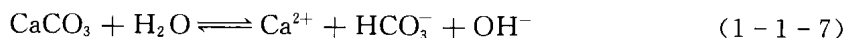
根据以上分析可以看出, 在亚稳平衡区域中相对过饱和度为最大值时, 物质转化较快, 同时生成较大的晶体。保持这些条件对脱硫装置的运行非常重要。在相对过饱和度较高时, 晶种生长支配结晶过程, 形成沉淀和结垢。对于石膏来说, 即使在相对过饱和度较低的情况下也会达到这个限度, 并且石膏沉淀物因其硬度和低溶性很难去除。

7. 以石灰石作吸收剂的化学反应过程

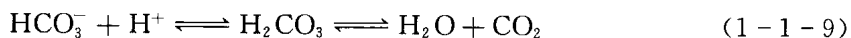
在石灰石作吸收剂的石灰石湿法烟气脱硫技术中, 向吸收悬浮液中加入石灰石浆液, 石灰石的主要成分 CaCO_3 溶于水的反应如式 (1-1-6)、式 (1-1-7) 及式 (1-1-8), 这一反应过程一方面产生氢离子, 另一方面得到了作为最终固态物石膏所需的阳性钙离子。



同时, 也可能发生与水 and 二氧化碳的可溶性反应:

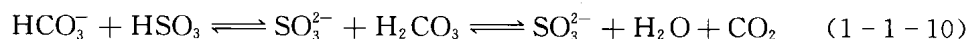


在这一反应过程中, 反应式 (1-1-6) 起主要作用, 新产生的 HCO_3^- 离子与碳酸平衡。



这个反应的结果消耗了 SO_2 吸收过程中的氢离子, 达到维持吸收悬浮液 pH 值的作用。

来自 SO_2 吸收反应 [见反应式 (1-1-3)] 的亚硫酸氢和反应式 (1-1-6) ~ 式 (1-1-8) 中的石灰石溶解反应, 生成的碳酸氢, 继续发生反应生成亚硫酸盐, 也是生成 CO_2 的一种反应, 这个反应由 pH 值决定其平衡。



在实际中, 有一小部分半水硫酸钙固体沉淀。

8. 石灰石的溶解及反应关系

石灰石的溶解, 由反应动力学和参加反应的物质, 从石灰石粒子进/出的迁移过程中进行的。当 pH 值在 5~7 之间时, 这两种反应过程一样重要, 但是在 pH 值较低时, 扩散速度限制了整个过程, 而在碱性范围内, 颗粒表面的反应速度是起主要作用的。

溶解速率大部分取决于参加反应物的浓度, 而且 pH 值较低 (即 H^+ 离子较多) 有利