



全国电力职业教育规划教材
职业教育电力技术类专业培训用书

火电厂燃煤机组 脱硫技术

周菊华 主编



中国电力出版社

<http://jc.cepp.com.cn>



全国电力职业教育规划教材
职业教育电力技术类专业培训用书

火电厂燃煤机组 脱硫技术

主 编 周菊华
编 写 杨巧云 李珈英
主 审 孟广波



中国电力出版社

<http://jc.cepp.com.cn>



内 容 提 要

本书为全国电力职业教育规划教材。本书全面介绍了石灰石—湿法烟气脱硫技术的基本理论和基本原理,讲述了浆液制备系统、SO₂吸收系统、脱硫烟气系统以及石膏脱水系统中的主要设备及各系统的工艺流程,对脱硫废水系统和控制环节进行了介绍,同时对其他脱硫工艺进行了简单的叙述。

本书可作为高职高专电力技术类专业用书,也可作为相关工种职工技能鉴定培训教材,还可供企业脱硫技术人员和火电厂管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

火电厂燃煤机组脱硫技术/周菊华主编. —北京:中国电力出版社, 2008

全国电力职业教育规划教材

ISBN 978-7-5083-6548-0

I. 火… II. 周… III. 火电厂—煤烟污染—烟气脱硫—职业教育—教材 IV. X773.013

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 008241 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://jc.cepp.com.cn>)

汇鑫印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2008 年 2 月第一版 2008 年 2 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 9.75 印张 235 千字

定价 15.60 元

敬 告 读 者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前言

近年来,我国国民经济增长迅速,对电力的需求增长加快,作为主要电源供应的燃煤发电机组逐年增加,电力工业煤炭的消耗量约为全国原煤产量的40%,与燃煤有关的区域性和全球性的环境问题越来越突出。燃煤火力发电装置排放的对人类生存环境构成直接危害的主要污染物有粉尘、 NO_x 及 SO_2 。因此,大力发展燃煤火电厂的烟气脱硫技术和推广烟气脱硫装置对于控制排放、保护环境、走科学和可持续发展的道路具有重要意义。20世纪90年代,在国家环境保护政策的指导下,原国家电力公司先后引进了多套脱硫技术和装置,按工艺分为干法、半干法和湿法。通过多年的运行实践表明,石灰石—湿法烟气脱硫技术具有脱硫效率高、运行可靠、脱硫剂廉价易得及脱硫产物可综合利用等优点。

目前,无论是正在运行的,还是在建的火力发电机组,控制 SO_2 的排放,建设脱硫装置都势在必行。为了适应社会和行业技术的发展,在电力技术类高职、中职学生中普及烟气脱硫技术知识,培养环保职业技能型人才,对推动我国洁净煤发电技术的发展和應用显得尤为重要。火力发电厂人员和有关专业学生掌握 SO_2 的产生、危害及脱硫方法也是非常必要的。本书结合当前节能减排形势和教学需要,根据电力职业技术学院集控运行、热动力装置和热工检测与控制技术等专业的教学计划和环保技术课程的教学大纲编写而成。

本书以培养学生的创新精神和实践能力为重点,以培养在生产、服务、技术和管理一线工作的高素质高、中级专门人才为目标。教材的内容适应劳动就业、教育发展和构建人才培养“立交桥”的需要,使学生通过学习具有综合职业能力和适应职业变化的能力。

全书共分八章,内容密切结合集控运行专业、热动力装置专业、热工检测与控制技术专业和相关电力技术类专业的教学以及火电厂职工培训、技能鉴定的需要,全面系统地阐述了石灰石—湿法烟气脱硫技术的基本理论和基本原理、各子系统的主要设备及工艺流程;对海水脱硫、旋转喷雾干燥法脱硫、炉内喷钙加尾部增湿活化脱硫、电子束法烟气脱硫工艺也进行了简单的叙述。按照我国电力工业的发展趋势,在取材方面,尽量反映燃煤机组脱硫装置的现状及特点,同时又注意吸收国内外脱硫装置的先进经验和最新技术。

本书由武汉电力职业技术学院周菊华主编,参加编写的有武汉电力职业技术学院杨巧云(第五章中的第四节、第七章)、李珈英(第八章)。全书由周菊华统稿。沈阳工程学院孟广波担任主审,提出了许多宝贵的意见和建议,在此表示感谢。

本书在编写过程中,得到武汉电力职业技术学院及相关院校的老师 and 电力行业(特别是华能汕头电厂、深圳西部电厂)朋友们的支持和帮助,在此一并表示衷心感谢。

限于编者水平,书中疏漏之处在所难免,恳请广大师生和读者批评指正。

编 者

2007年12月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术工艺原理及特点	5
复习思考题	14
第二章 石灰石浆液制备系统及设备	15
第一节 石灰石成分	15
第二节 石灰石破碎系统	16
第三节 石灰石浆液制备系统	17
第四节 石灰石供浆系统	20
第五节 主要设备	21
复习思考题	24
第三章 吸收系统及设备	26
第一节 吸收塔	26
第二节 喷淋系统	33
第三节 浆液循环系统	37
第四节 除雾器及冲洗系统	39
第五节 氧化系统及搅拌器	44
复习思考题	48
第四章 烟气系统及设备	50
第一节 FGD 烟气系统组成及原理	50
第二节 增压风机	52
第三节 烟气换热器	54
第四节 烟气挡板	59
复习思考题	62
第五章 烟气脱硫副产物处置系统及设备	63
第一节 石膏脱水系统	63
第二节 旋流器	68
第三节 脱水机	70
第四节 烟气脱硫废水处理系统	74
第五节 脱硫石膏的综合利用	78
第六节 防止结垢、磨损、腐蚀和冰冻的对策	81
复习思考题	85

第六章 其他烟气脱硫工艺	86
第一节 海水脱硫	86
第二节 旋转喷雾干燥法脱硫	92
第三节 炉内喷钙加尾部增湿活化脱硫	94
第四节 电子束法烟气脱硫	96
复习思考题	99
第七章 脱硫装置的运行	100
第一节 脱硫装置的启动与停运	100
第二节 脱硫装置的运行维护	105
第三节 脱硫装置的事故处理	112
复习思考题	116
第八章 运行参数的检测及控制系统	117
第一节 运行参数的检测与测点布置	117
第二节 脱硫装置的控制系统	123
第三节 脱硫装置的顺序控制、保护与连锁	128
复习思考题	130
第九章 石灰石湿法烟气脱硫装置检修	131
第一节 石灰石制备、储存及输送系统	131
第二节 二氧化硫吸收系统	136
第三节 烟气系统	142
第四节 副产品处理系统	146
复习思考题	149
参考文献	150

表 1-1 我国主要大气污染源排放的 SO₂ 和 NO_x 量

表 1-1 续

地区	污染源	SO ₂ 排放量 (t/a)	NO _x 排放量 (t/a)	备注
全国	工业	11100	11100	(1)
全国	交通	11100	11100	(2)
全国	生活	11100	11100	(3)
全国	其他	11100	11100	(4)
全国	合计	44400	44400	(5)
北京	工业	11100	11100	(1)
北京	交通	11100	11100	(2)
北京	生活	11100	11100	(3)
北京	其他	11100	11100	(4)
北京	合计	44400	44400	(5)

第一节 概述

一、燃煤电厂 SO₂ 的排放现状及危害

大气是参与水和各种元素循环的重要环境因素,在保持地球热平衡方面及保护地球上生物体免受过强宇宙射线、紫外线照射方面起着重要作用,但是随着社会经济的发展,城市化和工业化进程的加速,大量燃料的燃烧、工业废气和汽车尾气的排放,使大气环境质量日趋恶化,它不但破坏自然生态平衡,还直接威胁人类健康乃至生命。大气污染已被列为全球性十大环境问题之首。而在全球范围内普遍发生的大气污染物中,按先后顺序考虑治理的大气污染物是 SO₂、可吸入颗粒物 (PM₁₀)、O₃、NO_x (NO 和 NO₂)、铅、CO_x、石棉及反应性烃,其中 SO₂ 被列为首位。据联合国环境规划署 (UNEP) 的最新估算指出,天然硫排放量占全球硫排放总量的 50%。但在局部地区,人为排放量占该地区总排放量的 90% 以上,而天然硫排放量仅占 4%,其余 6% 来自其他地区。众所周知,人为源和天然源排放的 SO₂ 和 NO_x 是形成酸雨或称酸沉降的“元凶”。因此,控制人为 SO₂ 和 NO_x 排放的重要性是显而易见的。

我国是一个发展中国家,是世界上最大的煤炭生产和消费国。在能源结构上原煤占能源消费总量的 70%,是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一。我国在取得经济高速发展的同时,也正承受着巨大的资源和环境压力,SO₂ 排放量多年都在 2000 万 t 上下,2004 年排放量达 2255 万 t,2005 年排放量达 2549 万 t,2006 年排放量达 2508.8 万 t,目前已居世界第一位。在电力能源结构中,煤电约占 3/4,而且在相当长的时期内不会有很大的变化。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 SO₂ 是大气污染物之一,SO₂ 的大量排放既严重污染环境又造成硫资源的巨大浪费。为了治理大量燃煤造成的严重酸雨危害,国家不断加大 SO₂ 排放的治理力度,要求新建电厂必须配套建设脱硫装置,预留脱硝装置的位置。已投产发电机组限期改造,加装脱硫装置。

当前,我国控制酸雨和 SO₂ 污染所采取的政策和措施有:

- (1) 把酸雨和 SO₂ 污染防治工作纳入国民经济和社会发展规划;
- (2) 根据煤炭中硫的生命周期进行全过程控制;
- (3) 调整能源结构,优化能源质量,提高能源利用率;
- (4) 重点治理火力发电厂的 SO₂ 污染;
- (5) 研究开发 SO₂ 治理技术和设备;
- (6) 实施排污许可证制度,进行排污交易试点。

1. SO₂ 污染源

SO₂ 是当今人类面临的主要大气污染物之一。SO₂ 的主要来源分为两大类:天然污染源和人为污染源,见表 1-1。在我国人为污染源中,燃煤排放的 SO₂ 最多,约占排放总量的 87%,且集中在城市和工业区上空,造成了城市及工业区的严重污染。

表 1-1

SO₂ 天然污染源和人为污染源特点比较

分 类	发 生 源	特 性 及 影 响	产生量
天然源	(1) 海洋硫酸盐雾; (2) 缺少氧气的水和土壤释放的硫酸盐; (3) 细菌分解的有机化合物; (4) 火山爆发; (5) 森林失火	(1) 全球性分布在广阔的地区, 以低浓度排放在大气中, 不易稀释和被净化; (2) 一般不会产生酸雨现象; (3) 人力无法控制	1/3
人为源	(1) 矿物燃料燃烧, 占 3/4 以上; (2) 金属冶炼; (3) 石油生产; (4) 化工生产; (5) 采矿等	(1) 比较集中, 在占地球表面不到 1% 的城市和工业区上空占主导地位; (2) 是发生酸雨的基本原因; (3) 人力可以控制	2/3

2. SO₂ 的危害

SO₂ 的污染属于低浓度、长期的污染, 对生态环境是一种慢性叠加性危害, 它的存在对自然生态平衡、人类健康、工农业生产、建筑物及材料等方面都造成一定程度的危害。

(1) SO₂ 对人体的危害。空气中 SO₂ 对人体健康的影响主要是通过呼吸道系统进入人体, 与呼吸器官作用, 引起或加重呼吸器官的疾病, 如鼻炎、咽喉炎、支气管炎、支气管哮喘、肺气肿、肺癌等。大量资料表明, SO₂ 与大气中其他污染物协同作用, 对人体健康的危害更大。

(2) SO₂ 对植物的危害。植物对 SO₂ 特别敏感, 主要通过叶面气孔进入植物体内, 在细胞或细胞液中生成 SO₃²⁻ 或 HSO₃⁻ 和 H⁺。如果其浓度和持续时间超过本身的自解机能, 就会破坏植物的正常生理机能, 从表面看, 叶片出现伤斑、发黄、枯卷、落叶、落果或生长缓慢等, 严重时则会枯死。同时会使植物对病虫害的抵抗力下降, 造成间接危害。

(3) 引起酸雨。给人类带来最严重的问题是酸雨。大气中的 SO₂、NO_x 与氧化性物质 O₃、H₂O₂ 和其他自由基进行化学反应生成硫酸和硝酸, 最终形成 pH 值小于 5.6 的酸性降雨 (即酸雨) 返回地面。酸雨对生态系统造成危害, 它会使湖泊变成酸性, 导致水生生物死亡; 使土壤酸化和贫瘠化, 农作物和森林叶片发黄、落叶, 造成农作物减产。酸雨还加速建筑物和材料的腐蚀, 从而破坏各种材料、建筑物、人工制品和文物古迹等。

我国的大气污染属典型的煤烟型污染, 以粉尘和酸雨危害最大。目前, 煤炭燃烧产生的 SO₂ 所造成的污染面积已占国土面积的 40% 左右。

二、SO₂ 的排放标准

1. 火电厂 SO₂ 的排放标准

1991 年颁布 GB13223—1991《燃煤电厂大气污染物排放标准》, 替代 GBJ4—1993 的火电厂大气污染物排放标准部分, 并于 1996 年对该标准重新修订发布, 更名为 GB13223—1996《燃煤电厂大气污染物排放标准》, 于 1997 年元月实施。

标准分年限规定了火电厂最高允许 SO₂ 排放量、烟尘排放浓度和烟尘黑度, 规定了第Ⅲ时段火电厂 SO₂ 与 NO_x 的最高允许排放浓度。适用于单台出力在 65t/h 以上除层燃炉和抛煤炉以外的火电厂锅炉与单台出力在 65t/h 以下的煤粉锅炉的火电厂的排放管理, 以及建设项目环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。

2003年新修订的排放标准(征求意见稿二稿)已将 SO_2 排放浓度限制为小于 $400\text{mg}/\text{m}^3$ (对新标准执行后建设的所有机组),老机组也要分别在2008年、2010年达到这一标准,同时还要满足地区总量的控制要求。

2. 锅炉 SO_2 排放标准

当燃煤含硫量 $\leq 2\%$ 时,其最高允许 SO_2 排放浓度为 $1200\text{mg}/\text{m}^3$;当燃煤含硫量 $> 2\%$ 时,其最高允许 SO_2 排放浓度为 $1800\text{mg}/\text{m}^3$ 。

三、 SO_2 污染的控制途径

控制 SO_2 的方法分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫三类。

1. 燃烧前脱硫

燃料(主要是原煤)在使用前,脱除燃料中硫分和其他杂质是实现燃料高效、洁净利用的有效途径和首选方案。燃烧前脱硫也称为燃煤脱硫或煤炭的清洁转换。主要包括煤炭的洗选、煤炭转化(煤气化、液化)及水煤浆技术。

2. 燃烧中脱硫

燃烧过程中脱硫主要是指当煤在炉内燃烧的同时,向炉内喷入脱硫剂(常用的有石灰石、白云石等),脱硫剂一般利用炉内较高温度进行自身煅烧,煅烧产物(主要有 CaO 、 MgO 等)与煤燃烧过程中产生的 SO_2 、 SO_3 反应,生成硫酸盐或亚硫酸盐,以灰的形式随炉渣排出炉外,减少 SO_2 、 SO_3 向大气的排放,达到脱硫的目的。

3. 燃烧后脱硫

燃烧后脱硫也称烟气脱硫(Flue Gas Desulfurization, FGD),FGD是将烟气中的 SO_2 进行处理,达到脱硫的目的。烟气脱硫技术是当前应用最广、效率最高的脱硫技术,是控制 SO_2 排放、防止大气污染、保护环境的一个重要手段。工业发达国家从70年代起相继颁布法令,强制火电厂安装烟气脱硫装置,促进了烟气脱硫技术的发展和完善。

四、火电厂烟气脱硫的工艺特点

(1) 烟气脱硫的基本原理是以一种碱性物质作为 SO_2 的吸收剂(脱硫剂)。石灰石是大规模烟气脱硫较为有效廉价的理想吸收剂之一,用石灰石制成的吸收剂浆液与烟气接触来进行脱硫反应。目前,以石灰石作为 SO_2 吸收剂的脱硫装置在国内外火电厂烟气脱硫中得到最广泛的应用。

(2) 烟气脱硫是指脱除烟气中的 SO_2 ,有的脱硫工艺同时可脱除 SO_3 ,有的工艺则不能有效地脱除 SO_3 。但由于烟气中 SO_3 的含量仅为 SO_2 的 $3\%\sim 5\%$,在锅炉烟气中 SO_3 一般只占到几万分之一(按容积),因此,通常并不考虑 SO_3 的脱除率。

(3) 由于燃煤电厂所产生的烟气体量巨大,一般达每小时数十万到数百万立方米,烟温通常为 $120\sim 150^\circ\text{C}$,而烟气中的 SO_2 浓度却十分低,通常每标准立方米烟气中只有数千毫克的 SO_2 ,而 SO_2 脱除率要求在 90% 以上。因此,烟气脱硫装置庞大,运行费用也较高。

(4) 烟气脱硫工艺会产生脱硫副产物,因此,实施烟气脱硫技术的同时需考虑脱硫产物的有效回收与处理,以防二次污染。

五、火电厂烟气脱硫装置的特殊性

火电厂烟气脱硫装置与火力发电设备相比较,其特点及运行规律有显著不同。

1. 脱硫装置多样性

由于燃煤电厂锅炉等主机设备的运行工况、煤质的排烟条件、现场条件、环保要求、脱

硫吸收剂的来源、脱硫副产品的性质及其利用等方面的差异,尽管工艺流程基本相同,但制造厂家设计的装置结构和参数等均存在较大的差别,这与火电机组的产品单一、主机设备系列化有很大的不同。

2. 化学过程的工艺特点

火力发电设备的突出特点是存在大量耐高温的承压部件,以及防磨、防爆装置等,工艺过程以燃烧和传热为主要特征;而脱硫装置的设计和运行以强化传质,控制反应环境,处理大量的化学反应产物,防止设备腐蚀、结垢、冰冻与堵塞等为主要特征,更接近化工过程。

3. 运行的目标不同

脱硫装置运行的目标是控制烟气排放的 SO_2 浓度及一定时间间隔内 SO_2 的排放总量,而发电设备运行的目标是精确地向电网提供电能,因而,两者的运行方式和要求的指标是不同的。脱硫装置的运行取决于锅炉设备的运行工况,而脱硫装置的运行工况对锅炉设备也存在不同程度的影响。

六、烟气脱硫装置的类型

根据吸收剂及脱硫产物在脱硫过程中的干湿状态,火力发电行业一般将脱硫技术分为湿法、干法和半干(半湿)法。

(1) 湿法烟气脱硫技术是用含有吸收剂的浆液在湿态下脱硫和处理脱硫产物,该方法具有脱硫反应速度快、脱硫效率高、吸收剂利用率高、技术成熟可靠等优点,但也存在初投资大、运行维护费用高、需要处理二次污染等问题。应用最多的湿法烟气脱硫技术为石灰石湿法,如果将脱硫产物处理为石膏并加以回收利用,则为石灰石—石膏湿法,否则为抛弃法。抛弃法的设备简单、操作较容易,设备投资及运行费用可降低。当烟气浓度较低,脱硫产物无回收价值或投资有限,且大气污染排放控制严格时,可考虑抛弃法,但废渣需要占用场地堆放,容易造成二次污染。

其他湿法烟气脱硫技术还有氨洗涤脱硫和海水脱硫等。

(2) 干法烟气脱硫工艺均在干态下完成,无污水排放,烟气无明显温降,设备腐蚀较轻,但存在脱硫效率低、反应速度慢、石灰石利用率较低等问题,有些方法在设备大型化的进程中困难很大,技术尚不成熟(主要有炉内喷钙等技术)。

(3) 半干法通常具有在湿态下进行脱硫反应,在干态下处理脱硫产物的特点,可以兼备干法和湿法的优点。主要包括喷雾干燥法、炉内喷钙尾部增湿活化法、烟气循环流化床脱硫法、电子束辐照烟气脱硫脱氮法等。

七、石灰石湿法烟气脱硫装置在我国火力发电厂的应用

目前,在众多的脱硫工艺中,石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺简称 FGD (Flue Gas Desulfurization) 应用最广。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,市场占有率达 80% 以上。

FGD 的特点如下:

- (1) 烟气脱硫效率高,一般大于 95%;
- (2) 钙硫比 (Ca/S) 低,一般不大于 1.05,吸收剂利用率高;
- (3) 系统简单,装机容量大,设备利用率高,技术成熟可靠,技术进步快;
- (4) 适用煤种广,烟气量范围大,可与大型燃煤机组单元匹配;
- (5) 石灰石吸收剂来源广,资源丰富,价格便宜,破碎磨细简单;

- (6) 脱硫副产品为二水石膏，可用于生产建材产品 and 水泥缓凝剂等，不产生二次污染；
- (7) 脱硫装置比较复杂，占地面积相对较大，初投资较高；
- (8) 厂用电率较高（约为 1%~1.8%），需要脱硫废水处理设备；
- (9) 占地面积大，一次性投资相对较大，不适合老电厂改造。

目前我国石灰石湿法烟气脱硫技术正朝着进一步简化结构、减少投资、提高自动化程度和管理水平、降低运行和维护费用的目标努力。

第二节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术工艺原理及特点

一、脱硫装置的构成

一个典型的石灰石湿法烟气脱硫系统一般包括七个子系统：脱硫剂制备系统、吸收/氧化系统、烟气系统（含烟气加热装置）、石膏脱水系统、废水处理系统、仪器仪表控制系统和配电系统，如图 1-1 所示。

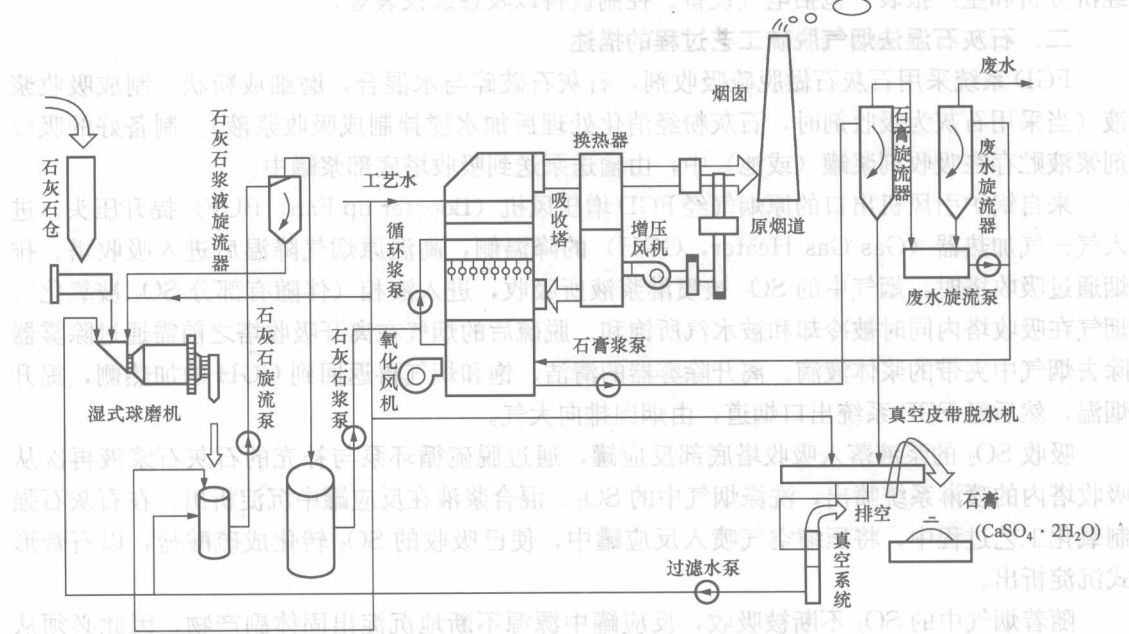


图 1-1 典型石灰石湿法烟气脱硫装置

(1) 石灰石浆液制备系统。制备并为吸收塔提供满足要求的石灰石浆液。石灰石制备系统的主要设备包括石灰石储仓、球磨机、石灰石浆液罐和浆液泵。

(2) SO_2 吸收系统。通过石灰石浆液吸收烟气中的 SO_2 ，生产亚硫酸产物，氧化空气将其氧化，并以石膏的形式结晶析出。同时，由除雾器将烟气中的液滴除去。 SO_2 吸收系统的主要设备包括吸收塔、石灰石浆液循环泵、氧化风机以及除雾器等。

(3) 烟气系统。为脱硫系统运行提供烟气通道，进行烟气脱硫装置的投入和切除，降低吸收塔入口烟气温度、提升净烟气的排烟温度。烟气系统的主要设备包括烟道挡板、烟气换热器和增压（脱硫）风机等。

(4) 石膏脱水及储存系统。将来自吸收塔的石膏浆液浓缩脱水, 生产副产品石膏, 储存和外运。石膏脱水及储存系统的主要设备包括石膏浆液排出泵、石膏浆液箱、石膏浆液泵、水力旋流器、真空皮带脱水机及石膏储仓等。

(5) 废水处理系统。处理脱硫系统产生的废水(正常情况下主要是石膏脱水系统产生的废水), 以满足排放要求。主要设备包括氢氧化钙制备和加药设备、澄清池、絮凝剂加药设备、过滤水箱、絮凝箱、沉降箱及澄清器等。

(6) 公用系统。为脱硫系统提供各类用水和控制用气。主要设备包括工艺水箱、工艺水泵、工业水箱、工业水泵、冷却水泵及空气压缩机等。

(7) 事故浆液排放系统。包括事故储罐系统和地坑系统, 用于储存 FGD 装置大修或发生故障时由 FGD 装置排出的浆液。包括事故浆液储罐、地坑、搅拌器和浆液泵。

(8) 电气与监测控制系统。主要由电气系统、监控调节系统和连锁环节等构成, 其主要功能是为系统提供动力和控制用电; 通过 DCS 系统控制全系统的启停、运行工况调整、连锁保护、异常情况报警和紧急事故处理; 通过在线仪表监测和采集各项运行数据, 还可完成经济分析和生产报表。包括电气设备、控制设备以及在线仪表等。

二、石灰石湿法烟气脱硫工艺过程的描述

FGD 系统采用石灰石做脱硫吸收剂, 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液)。制备好的吸收剂浆液贮存在吸收剂浆罐(或池)中, 由输送泵送到吸收塔底部浆罐中。

来自锅炉引风机出口的原烟气经 FGD 增压风机(Booster up Fan, BUF)提升压头。进入气—气加热器(Gas Gas Heater, GGH)的降温侧, 高温原烟气降温后进入吸收塔。排烟通过吸收塔时, 烟气中的 SO_2 被喷淋浆液所吸收, 进入液相(伴随有部分 SO_2 被氧化), 烟气在吸收塔内同时被冷却和被水汽所饱和。脱硫后的烟气在离开吸收塔之前需通过除雾器除去烟气中夹带的浆体液滴。离开除雾器的清洁、饱和烟气再返回到 GGH 的加热侧, 提升烟温, 然后经 FGD 系统出口烟道, 由烟囱排向大气。

吸收 SO_2 的浆液落入吸收塔底部反应罐, 通过脱硫循环泵与补充的石灰石浆液再次从吸收塔内的喷淋系统喷出, 洗涤烟气中的 SO_2 。混合浆液在反应罐中沉淀析出。在石灰石强制氧化工艺过程中, 将压缩空气喷入反应罐中, 使已吸收的 SO_2 转化成硫酸盐, 以石膏形式沉淀析出。

随着烟气中的 SO_2 不断被吸收, 反应罐中源源不断地沉淀出固体副产物, 因此必须从反应罐中将生成的固体副产物送往脱水系统, 以维持物料平衡。废弃的亚硫酸钙(CaSO_3)副产物在脱水系统中, 从馈出的浆液中分离出来, 生成石膏外售或者加工成成品出售。

湿法 FGD 工艺属于煤燃烧后的脱硫技术, 其特点是整个脱硫系统位于空气预热器、除尘器之后, 脱硫过程在溶液中进行, 脱硫剂和脱硫生成物均为湿态, 其脱硫过程反应温度低于露点, 所以脱硫后的烟气一般需再加热才从烟囱排出。湿法 FGD 过程是气液反应, 其脱硫反应速度快, 脱硫效率和吸收剂利用率高, 运行可靠性高, 适合于火力发电厂锅炉排烟脱硫。

三、脱除 SO_2 的化学反应机理

从烟气脱除 SO_2 的过程在气、液、固三相中进行。石灰石浆液吸收 SO_2 是一个气液传质过程。该过程可用薄膜理论解释, 分为如下几个阶段:

(1) 气态反应物从气相内部迁移到气—液界面;

(2) 气态反应物穿过气—液界面进入液相, 并发生化学反应;

(3) 反应组分从液相界面迁移到液相内部;

(4) 进入液相的反应组分与液相组分发生反应;

(5) 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, 液态中发生的化学反应可加快物质交换速度。因此, 脱硫过程是一个复杂的物理、化学过程。用以下化学反应式来描述脱硫过程的一些主要步骤。

气相 SO_2 被液相吸收 (石灰石为吸收剂)



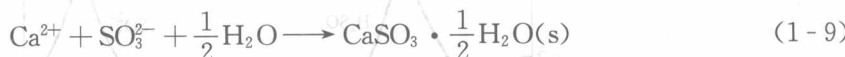
吸收剂溶解和中和反应



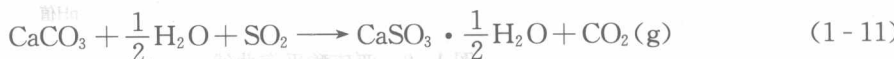
氧化反应



结晶析出



总反应式



石灰石湿法 FGD 工艺过程的脱硫反应速率取决于上述 4 个步骤。下面将分述这 4 个步骤的特点。

1. 气相 SO_2 被液相吸收的反应 (石灰石为吸收剂)

SO_2 是一种极易溶于水的酸性气体, 在反应式 (1-1) 中, SO_2 经扩散作用从气相溶入液相中, 与水生成亚硫酸 (H_2SO_3), H_2SO_3 迅速离解成亚硫酸氢根离子 (HSO_3^-) 和氢离子 (H^+), 见式 (1-2)。只有当 pH 值较高时, HSO_3^- 的二级电离才会产生较高浓度的 SO_3^{2-} , 见式 (1-3)。式 (1-1) 和式 (1-2) 都是可逆反应, 要使 SO_2 的吸收不断进行下去, 就必须中和式 (1-2) 中电离产生的 H^+ , 即降低吸收液的酸度。碱性吸收剂的作用就是中和 H^+ , 见式 (1-5)。当吸收液中的吸收剂反应完后, 如果不添加新的吸收剂或添加量不足, 吸收液的酸度将迅速提高, pH 值迅速下降, 当 SO_2 溶解达到饱和后, SO_2 的吸收就

告终止。

2. 吸收剂溶解和中和反应

上述一系列反应步骤中关键的是式 (1-4) 和式 (1-5), 即 Ca^{2+} 的形成。 CaCO_3 是一种极难溶的化合物, 其中和作用实质上是向介质提供 Ca^{2+} 的过程, 这一过程包括固体 CaCO_3 的溶解 [见式 (1-4)] 和进入液相中 CaCO_3 的分解 [见式 (1-5)]。固体石灰石的溶解速度, 反应活性以及液相中 H^+ 浓度 (pH 值) 影响中和反应速度和 Ca^{2+} 的形成, 氧化反应以及其他一些化合反应也会影响中和反应速度。

在上述化学反应步骤中, Ca^{2+} 的形成是一个关键的步骤, 之所以关键, 是因为 SO_2 正是通过 Ca^{2+} 与 SO_3^{2-} 或与 SO_4^{2-} 化合得以从溶液除去。

由反应式 (1-5) 生成的亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 可以进一步中和和剩余的 H^+ [见式 (1-6)], 但反应式 (1-6) 是否发生取决于浆液的 pH 值。浆体液相中的 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 和 H^+ (pH 值) 浓度存在一个平衡关系, 图 1-2 显示了 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 相对含量与 pH 值的函数关系。当 pH 值低于 2.0 时, 被吸收的 SO_2 大多以 H_2SO_3 的形成存在于液相中, 当 pH 值为 4~5 时, H_2SO_3 主要离解成 HSO_3^- , 当 pH 值高于 6.5 时, 液相中主要是 SO_3^{2-} 离子。吸收塔内浆液的 pH 值基本上在 5~6 之间, 所以溶解在循环浆液中的 SO_2 主要以 HSO_3^- 的形式存在。

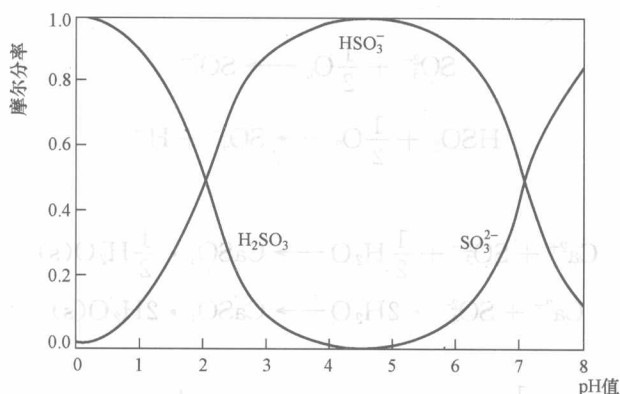


图 1-2 亚硫酸平衡曲线

为了更有效地捕集 SO_2 , 至少必须从式 (1-1) ~ 式 (1-3) 中去掉一种反应产物, 以保持平衡继续向右移动, 从而使 SO_2 继续不断地进入溶液。所以, 一方面通过加入 CaCO_3 消耗 H^+ ; 另一方面通过加入氧气 (O_2) 使 HSO_3^- 氧化反应生成硫酸盐。

3. 氧化反应

亚硫酸的氧化是湿法石灰石 FGD 工艺中的另一个重要反应 [见式 (1-7) 和式 (1-8)]。 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 都是较强的还原剂, 在痕量过渡金属离子 (如 Mn^{2+}) 的催化作用下, 液相中溶解氧可将它们氧化成 SO_4^{2-} 。反应中的氧气来源于烟气中的过剩空气, 在强制氧化工艺中, 主要来源于喷入反应罐中的氧化空气。从烟气中洗脱的飞灰以及吸收剂中的杂质提供了起催化作用的金属离子。

4. 结晶析出

湿法 FGD 的最后一步是脱硫固体副产物的沉淀析出。在通常运行的 pH 值环境下, 亚

硫酸钙 (CaSO_3) 和硫酸钙 (CaSO_4) 的溶解度都较低, 当中和反应产生的 Ca^{2+} 、 SO_3^{2-} 以及氧化反应产生的 SO_4^{2-} 达到一定浓度后, 这三种离子组成的难溶性化合物就将从溶液中沉淀析出。根据氧化程度的不同, 沉淀产物或者是 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [见式 (1-9)]、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [见式 (1-10)], 或是固溶体与石膏的混合物。

对于强制氧化工艺, 几乎 100% 氧化所吸收的 SO_2 , 避免和减少式 (1-9) 反应的发生。通过控制液相的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过饱和度, 既可防止 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结垢, 又可生产高质量的可商售的石膏 [见式 (1-10)]。

式 (1-11) 和式 (1-12) 是湿法石灰石 FGD 过程的总反应式, 从中可以看出脱除 1mol SO_2 必须消耗 1mol CaCO_3 , 也就是说理论钙硫化学计量比 (Ca/S) 为 1:1。

图 5. 烟气中 HCl 和 HF 在脱硫过程中发生的反应

烟气中含量较少的 HCl 、 HF 被浆液洗涤发生以下反应



烟气中的 HCl 将优先与石灰石中可溶性碳酸镁反应生成 MgCl_2 , 如果有剩余的 HCl , 再与 CaCO_3 反应。

Cl^- 是造成脱硫设备氯腐蚀的主要原因。

四、吸收塔不同区域发生的主要化学反应

上面描述了 SO_2 脱除过程发生的主要化学反应, 为了加强对 FGD 理解和了解吸收塔模块各区域的作用, 下面针对应用最广泛的湿法石灰石强制氧化 FGD 工艺, 以图 1-3 所示的逆流喷淋塔为例, 按照吸收塔模块来介绍发生的主要化学反应。

1. 吸收区

主要发生的反应为



部分发生的反应为



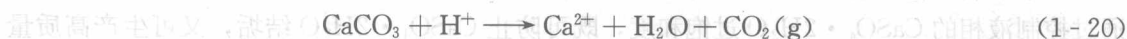
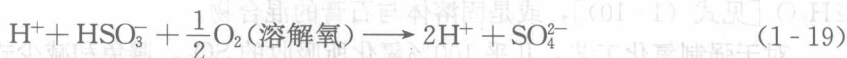
烟气中的 SO_2 溶入吸收液的过程几乎全部发生在吸收区内, 在该区内仅有部分 HSO_3^- 被烟气中的 O_2 氧化成 H_2SO_4 , 由于浆液和烟气在吸收区的接触时间仅数秒钟, 浆液中的 CaCO_3 仅能中和部分已氧化的 H_2SO_4 和 H_2SO_3 。也就是说, 吸收区浆液的 CaCO_3 只有很少部分参与了化学反应, 因此液滴的 pH 值随着液滴的下落急剧下降, 液滴的吸收能力也随之减弱。

由于吸收区上部浆液的 pH 值较高, 浆液中 HSO_3^- 浓度很低, 其接触的烟气 SO_2 浓度已大为减少, 因此容易产生 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 尤其在浆液 pH 值过高的情况下。随着吸收浆液的下落, 接触的 SO_2 浓度越来越高, 不断吸收烟气中的 SO_2 使吸收区下部的浆液 pH 值较低, 在吸收区上部形成的 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 可能转化成 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, 因此, 下落到吸收区

下部的浆液中含有大量的 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 。

2. 氧化区

按图 1-3 所示, 氧化区的范围大致从反应罐液面至固定管网氧化装置喷嘴下方约 300mm 处。氧化区发生的主要反应是



过量氧化空气均匀地喷入氧化区下部, 将在吸收区形成的未被氧化的 HSO_3^- 几乎全部氧化成 H^+ 和 SO_4^{2-} , 此氧化反应的最佳 pH 值为 4~4.5, 氧化反应产生的 H_2SO_4 是强酸, 能迅速中和洗涤浆液中剩余的 CaCO_3 , 生成溶解状态的 CaSO_4 , 当 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度达到一定的过饱和度时, 结晶析出二水硫酸钙即石膏副产物。

吸收浆液落入反应罐后缓慢通过氧化区, 浆液中过剩 CaCO_3 的含量也逐渐减少, 当浆液到达氧化区底部时, 浆液中剩余的 CaCO_3 浓度降至最低值, 从此处抽取浆液送去脱水系统, 可获得高品位的石膏副产物。对于有石膏纯度保证值要求的工艺来说, 氧化区底部浆液中剩余 CaCO_3 最高含量是一个重要设计参数, 也是 FGD 正常运行时需监视的重要工艺变量之一。

3. 中和区

氧化区的下面被视为中和区。进入中和区的浆液中仍有未中和完的 H^+ , 向中和区加入新鲜的石灰石吸收浆液, 中和剩余的 H^+ , 提升浆液 pH 值, 活化浆液, 使之能在下一个循环中重新吸收 SO_2 。该区发生的主要化学反应是



在有些 FGD 设计中, 中和区并不像图 1-3 所示那样清晰, 而是将氧化空气喷入反应罐的底部。在这种情况下, 往往在吸收塔循环泵的入口加入新鲜石灰石浆液。将循环泵入口到喷嘴之间的管道、泵体空间视为中和区。

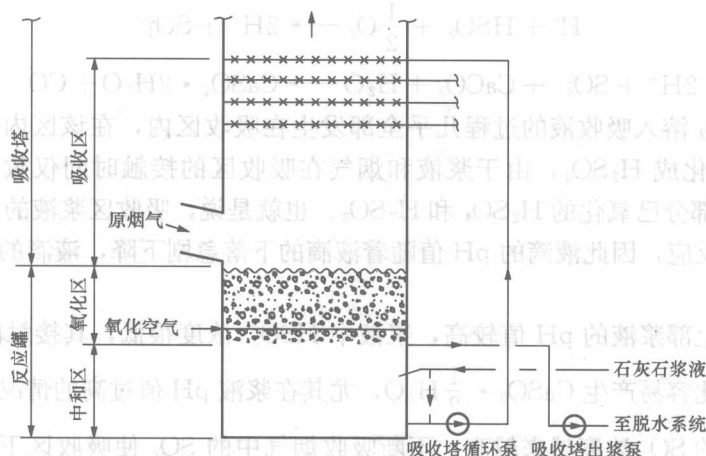


图 1-3 吸收塔模块典型分区图

避免将新鲜石灰石加入氧化区不仅可防止过多的 CaCO_3 进入脱水系统从而带入石膏副产品中, 影响石膏纯度和石灰石的利用率, 而且有利于 HSO_3^- 氧化。因为当存在过量 CaCO_3 时, 浆液 pH 值升高, 有助于 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 的形成, 溶解氧要氧化 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 是很困难的, 除非有足够多的 H^+ 使其重新溶解成 HSO_3^- 。再则, 补充的新鲜石灰石浆液直接进入吸收区有利浆液吸收 SO_2 , 避免浆液 pH 值过快下降。吸收区内高气—液接触表面积, 也有利于提高石灰石的溶解速度。

通过上面的讨论知, 除了 SO_2 的吸收和溶解几乎只在吸收区发生外, 吸收区、氧化区和中和区都会程度不一地发生氧化、中和反应和结晶析出。由于浆液的一次吸收循环周期大致是数分钟, 而浆液在吸收区的停留时间仅 4s 左右, 因此大部分化学反应发生在反应罐内。

五、湿法烟气脱硫对脱硫剂的要求

在湿法烟气脱硫中, 吸收剂的性能从根本上决定了 SO_2 吸收操作的效率。因此, 湿法烟气脱硫对吸收剂的性能有一定要求。

(1) 吸收能力高。要求对 SO_2 具有较高的吸收能力, 以提高吸收速率, 减少吸收剂的用量, 减少设备体积并降低能耗。

(2) 选择性好。要求只对 SO_2 具有良好的选择性能, 对其他组分不吸收或吸收能力低, 确保对 SO_2 具有较高的吸收能力。

(3) 挥发性低, 无毒, 不易燃烧, 化学稳定性好, 凝固点低, 不发泡, 易再生, 黏度小, 比热容小。

(4) 不腐蚀或腐蚀小, 以减少设备投资及维护费用。

(5) 来源丰富, 容易得到, 价格便宜。

(6) 便于处理及操作, 不易产生二次污染。

六、烟气脱硫工艺过程几个相关概念和运行主要变量

1. 脱硫效率

脱硫效率是指脱硫装置脱除 SO_2 的量与未经脱硫前烟气中所含 SO_2 量的百分比, 按公式计算如下:

$$\eta = \frac{C_{\text{SO}_2} - C'_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2}} \times 100\% \quad (1-24)$$

式中 C_{SO_2} ——脱硫前烟气中 SO_2 的折算浓度 (过量空气系数燃煤取 1.4, 燃油、燃气取 1.2), mg/m^3 ;

C'_{SO_2} ——脱硫后烟气中 SO_2 的折算浓度 (过量空气系数燃煤取 1.4, 燃油、燃气取 1.2), mg/m^3 。

2. 吸收剂利用率 (η_{Ca})

吸收剂利用率 (η_{Ca}) 等于单位时间内从烟气中吸收的 SO_2 摩尔数除以同时间内加入系统的吸收剂中钙的总摩尔数, 即

$$\eta_{\text{Ca}}(\%) = \frac{\text{已脱除 } \text{SO}_2 \text{ 摩尔数}}{\text{加入系统中 Ca 摩尔数}} \times 100 \quad (1-25)$$

3. 液气比 (L/G)

在石灰石湿法 FGD 工艺中, 液气比 (L/G) ($1/\text{m}^3$) 是指吸收塔洗涤单位体积烟气