

石灰石—石膏 湿法烟气脱硫 优化运行

禾志强 祁利明 周鹏 赵丽萍 等 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

石灰石—石膏 湿法烟气脱硫 优化运行

禾志强 祁利明 周 鹏 编著
赵丽萍 孙丙新 王福斌



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书以石灰石—石膏湿法烟气脱硫优化运行为核心，全面详细地阐述了湿法烟气脱硫优化运行的各种途径和方式，包括湿法烟气脱硫的运行调整、故障诊断处理、设计优化和运行优化。运行调整主要围绕参数调整和系统控制展开，讲述了湿法脱硫的主要运行控制方式；故障诊断处理以脱硫系统最为常见的故障类型为对象，阐述了故障出现的原因、相应的处理方法及预防措施；设计优化从系统设计和设备选型两个方面进行了探讨，力求从根源上保证脱硫系统的优良性；优化运行则以系统运行经济性和可靠性为衡量标准，说明了湿法烟气脱硫优化运行的思路和方案，并结合实际优化运行案例，详尽讨论了优化运行的实际价值和实施措施。书中还介绍了国内外现有的烟气脱硫技术及其特点和应用情况。

本书理论联系实际，实际工程数据和案例丰富，可供从事湿法烟气脱硫设计、设备选型、运行、维护、生产服务、科研、教学等相关专业人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

石灰石—石膏湿法烟气脱硫优化运行/禾志强等编著. —北京:
中国电力出版社, 2011. 11

ISBN 978 - 7 - 5123 - 2327 - 8

I. ①石… II. ①禾… III. ①湿法—烟气脱硫—工艺优化
IV. ①X701. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 229737 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2012 年 1 月第一版 2012 年 1 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 16 印张 372 千字

印数 0001—3000 册 定价 42.00 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

我国煤产量居世界第一位，2010 年产煤 33 亿 t，预计到 2015 年，我国煤炭需求可能达到 38 亿 t。煤在我国的一次能源中占 68.7%。在今后较长的一段时间内，电力工业以煤炭为主的能源结构不会改变。火电厂以煤作为主要燃料进行发电，煤燃烧后释放出大量的 SO_2 ，造成大气环境污染。随着装机容量的递增， SO_2 的排放量也在不断增加。《2010 年中国环境公报》指出，2010 年我国浓度达到或优于二级标准的城市占 94.9%。113 个环境保护重点城市空气质量有所提高，空气质量达到一级标准的城市占 0.9%，达到二级标准的占 72.6%，达到三级标准的占 25.6%，劣于三级标准的占 0.9%。监测的 494 个市（县）中，出现酸雨的市（县）有 249 个，占 50.4%；酸雨发生频率在 25% 以上的有 160 个，占 32.4%；酸雨发生频率在 75% 以上的有 54 个，占 11.0%。2010 年，我国二氧化硫排放量为 2185.1 万 t，比 2009 年下降了 1.3%，其中，工业二氧化硫排放量为 1864.4 万 t，占二氧化硫排放总量的 85.32%，比 2009 年增加了 1.05%。火电厂燃煤是工业二氧化硫排放的主要来源，我国电力工业面临的烟气治理形势严峻。

烟气脱硫是控制火电厂 SO_2 排放的有效手段，目前我国火电燃煤机组多已装设烟气脱硫装置。迄今为止，国内外已开发出了数百种烟气脱硫技术，其中石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术最为成熟，占世界已投运烟气脱硫系统的 85% 左右，我国的 200MW 以上机组，除以煤矸石等为燃料的能源综合利用型发电机组采用循环流化床脱硫技术外，其他机组多采用石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术，该技术也是目前国内脱硫专业人员研究的重点领域。

脱硫系统是火电厂的能耗大户，用电量约占厂用电率的 1%~2%，此外，石灰石、工艺水、压缩空气、蒸汽消耗也相当大，而由于系统故障停运及相关运行参数不达标带来的检修费用、排污费用大幅增加，无疑更加重了脱硫运行的负担，因此，随着湿法脱硫技术在火电行业的广泛应用，如何通过优化运行手段，提高脱硫系统运行的经济性和可靠性就成了具有很强实际应用价值的研究课题。本书正是基于上述原因，以湿法烟气脱硫为研究对象，结合具体的工程实例，在参阅大量文献资料并进行相关试验研究的基础上编写而成。

全书共分六章。第一章介绍了目前国内外主要应用的烟气脱硫技术，并对其技术特点及使用情况进行了比较。第二章详细介绍了石灰石—石膏湿法烟气脱硫技术，包括系统组成、主要运行参数和运行调整方式。第三章从优化设计角度讨论了湿法脱硫系统的

工艺选择、系统布局和设备选型等内容，将脱硫系统优化的理念提前到设计阶段，从根源上保证了脱硫系统的优良性。第四章主要探讨了湿法烟气脱硫系统运行过程中常见的故障，分析了故障出现的原因，并提出了相应的处理办法和预防措施，为运行人员在实际运行过程中快速应对出现的事故、采取正确的处理手段提供了指导。第五章以经济性和可靠性为具体考量指标，详细阐述了脱硫系统优化运行的思路、方案，并结合工程案例，指明了湿法脱硫优化运行的具体实施办法。第六章介绍了湿法烟气脱硫日常化学监督项目、监督方法。

本书在编写过程中，得到了内蒙古电力（集团）有限责任公司、北方联合电力有限责任公司相关领导，内蒙古电力科学研究院领导、内蒙古电力科学研究院环保所各位同事的大力支持和帮助；达拉特发电厂相关领导和运行人员在脱硫优化运行试验中给予了大力支持和协助；内蒙古电力科学研究院的赵全中、沈建军、李浩杰、吴宇、李昂、郝素华等同志参与了达拉特发电厂8号机组脱硫系统优化运行试验，为本书的编写提供了翔实的现场素材，在此对他们表示真挚的谢意！

除了书中所列的参考文献外，作者在编写书稿过程中还参阅了许多近年来我国电力、环保、化工等专家及行业技术人员撰写的总结、文献和资料，恕难一一详列，在此一并向各位专家、同仁致谢！

限于作者水平，书中难免存在疏漏与不足之处，恳请读者谅解并批评指正！

编著者

2011年10月



目 录

前言

第一章 烟气脱硫技术概述	1
第一节 烟气脱硫技术分类.....	1
第二节 湿法烟气脱硫技术.....	2
第三节 其他烟气脱硫技术.....	26
第四节 烟气脱硫技术发展趋势.....	30
第二章 湿法烟气脱硫技术概述	32
第一节 湿法烟气脱硫技术工艺流程.....	32
第二节 湿法烟气脱硫系统组成.....	33
第三节 湿法烟气脱硫运行操作.....	40
第四节 湿法烟气脱硫系统主要调节回路.....	50
第三章 湿法烟气脱硫设计优化	59
第一节 湿法烟气脱硫系统设计理念.....	59
第二节 烟气系统设计优化方案.....	60
第三节 吸收塔系统设计优化方案.....	85
第四节 制浆系统设计优化方案.....	105
第五节 脱水系统设计优化方案.....	113
第六节 废水系统设计优化方案.....	118
第七节 仪表及控制系统设计优化方案.....	121
第八节 主要参数设计优化.....	123
第四章 湿法烟气脱硫常见故障分析	125
第一节 烟气系统常见故障分析及处理.....	126
第二节 吸收塔系统常见故障分析及处理.....	142
第三节 脱水系统常见故障分析及处理.....	155
第四节 综合性常见故障分析及处理.....	161
第五章 湿法烟气脱硫运行优化	177
第一节 优化运行理念.....	177

第二节	优化运行方案·····	184
第三节	优化运行案例·····	195
第六章	湿法烟气脱硫化学监督·····	232
第一节	脱硫原料监督·····	232
第二节	浆液及石膏品质监督·····	241
第三节	脱硫废水监督·····	245
参考文献	·····	246



第一章

烟气脱硫技术概述

第一节 烟气脱硫技术分类

烟气脱硫 (Flue Gas Desulfurization, FGD) 是世界上唯一大规模商业化应用的脱硫方法, 是控制酸雨和二氧化硫污染的最有效和主要的技术手段。

目前, 各国对烟气脱硫都非常重视, 已开发了数十种行之有效的脱硫技术, 但是, 其基本原理都是以一种碱性物质作为 SO_2 的吸收剂, 即脱硫剂。按脱硫剂的种类划分, 烟气脱硫技术可分为如下几种方法:

- (1) 以 CaCO_3 (石灰石) 为基础的钙法;
- (2) 以 MgO 为基础的镁法;
- (3) 以 Na_2SO_3 为基础的钠法;
- (4) 以 NH_3 为基础的氨法;
- (5) 以有机碱为基础的有机碱法。

世界上普遍使用的商业化脱硫技术是钙法, 所占比例在 90% 以上。

烟气脱硫装置相对占有率最大的国家是日本。日本的燃煤和燃油锅炉基本上都装有烟气脱硫装置。众所周知, 日本的煤资源和石油资源都很缺乏, 也没有石膏资源, 而其石灰石资源却极为丰富, 因此, FGD 的石膏产品在日本得到了广泛的应用。这便是钙法在日本得到广泛应用的原因。其他发达国家的火电厂锅炉烟气脱硫技术多数是由日本技术商提供的。

在美国, 镁法和钠法得到了较深入的研究, 但实践证明它们都不如钙法。

在我国, 氨法具有很好的发展土壤。我国是一个粮食大国, 也是化肥大国。氮肥以合成氨计, 我国的需求量目前达到 33Mt/a, 其中近 45% 是由小型氮肥厂生产的, 同时这些小型氮肥厂的分布很广, 每个县基本都有氮肥厂。因此, 每个电厂在周围 100km 内, 都能找到可以提供合成氨的氮肥厂, SO_2 吸收剂的供应很丰富。更有意义的是, 氨法的产品本身就是化肥, 具有很好的应用价值。

在电力行业, 尤其是脱硫行业, 还有两种分类方法: 一种方法是将脱硫技术根据脱硫过程是否有水参与及脱硫产物的干湿状态分为湿法、干法和半干 (半湿) 法; 另一种分类方法是以脱硫产物的用途为根据, 分为抛弃法和回收法。在我国, 抛弃法多指钙法, 回收法多指

氨法。

第二节 湿法烟气脱硫技术

湿法烟气脱硫（Wet Flue Gas Desulfurization, WFGD）是世界上大规模商业化应用的脱硫方法之一，湿法烟气脱硫成为控制酸雨和 SO_2 污染最有效和主要的技术手段。

湿法脱硫工艺应用最多，占脱硫总装机容量的 85%。其中占主导地位石灰石—石膏法是目前技术上最成熟、实用业绩最多、运行状况最稳定的脱硫工艺，已有近 30 年的运行经验，其脱硫效率在 90% 以上，副产品石膏可回收利用也可抛弃处置。20 世纪 70 年代末，石灰石—石膏法 FGD 技术在美国、德国和英国基本过关，开始大规模推向市场，到 80 年代中期，这些国家的 FGD 市场渐趋饱和。各供应商在完成项目的过程中不断积累经验，形成了各自的特点，但从总体上看，还是大同小异，共性大于个性。值得一提的是，德国的 SHU 公司（黑尔环境工程公司）的工艺，在吸收剂石灰石浆液中加入少量甲酸（ HCOOH ，即蚁酸），效果很好；脱硫反应中间生成物不是难溶的 CaSO_3 而是易溶的 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ，避免了一般石灰石/石灰—石膏法操作不当时出现 CaSO_3 结垢和堵塞现象；石灰石的溶解度增加 80~1000 倍，可使液气比减少 25%~75%。据称，美国环保局评估后认为 SHU 石灰石—石膏法是脱硫效果最好且最经济的一种工艺。此外，日本千代田公司的 CT-121 法也颇有特点，其核心是 JBR 射流沸腾反应器，烟气沸腾状通过浆液发生反应，该工艺省去了再循环泵、雾化喷嘴、氧化槽和浓缩装置等，使投资及运行费用大为降低，运行稳定可靠，为湿法烟气脱硫注入了活力。

此外，常见的湿法脱硫工艺还有海水法、氨法、双碱法、氢氧化镁和氧化镁法、氢氧化钠法、WELLMAN-LORD（威尔曼—洛德法）等。

一、石灰石—石膏法

目前，国内外大型燃煤发电厂使用较多的脱硫工艺就是石灰石湿法烟气脱硫，这种脱硫系统是利用石灰石（ CaCO_3 ）作为吸收剂，吸收并除去烟气中的二氧化硫，生成副产品石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。整个工艺过程如下：锅炉排出的烟气经过除尘→引风机→脱硫增压风机加压→热交换器→吸收塔，烟气逆流而上与吸收塔上部喷淋下来的石灰石浆液进行充分的气液接触，反应生成亚硫酸（ CaSO_3 ），流入吸收塔的氧化槽中，通过向氧化槽通入空气，使 CaSO_3 强制氧化生成石膏，然后对湿石膏作脱水处理后生成固态石膏。若石膏的纯净度和洁白度符合要求则可作为建材综合利用，否则与炉渣一并废弃处理。洗涤净化后的烟气从吸收塔顶部通过除雾器除去雾滴而引出到热交换器并升温至约 85℃ 后经烟道、烟囱排入大气。

石灰石—石膏法烟气脱硫工艺是一套非常完善的系统，它包括烟气换热系统、吸收塔脱硫系统、脱硫剂浆液制备系统、石膏脱水系统和废水处理系统。系统非常完善和相对复杂也是湿法脱硫工艺一次性投资相对较高的原因，上述脱硫系统的四大分系统，只有吸收塔脱硫系统和脱硫剂浆液制备系统是脱硫必不可少的；而烟气换热系统、石膏脱水系统和废水处理系统则可根据各个工程的具体情况简化或取消。典型的石灰石—石膏法烟气脱硫工艺流程如图 1-1 所示。

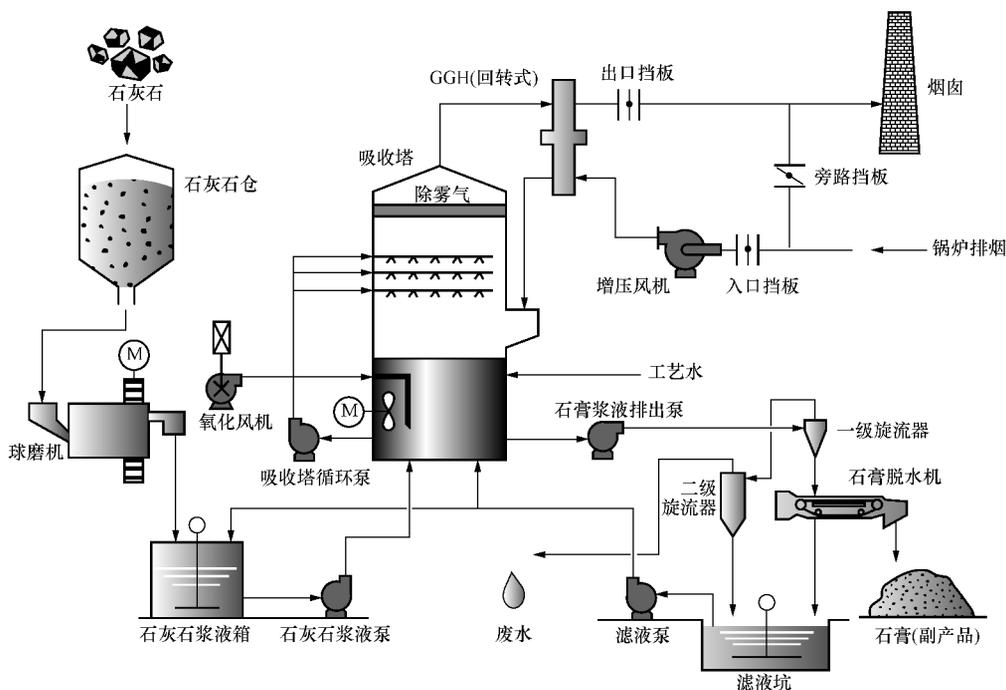
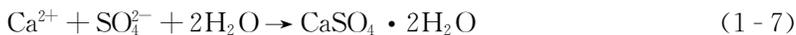


图 1-1 石灰石—石膏法烟气脱硫工艺流程

脱硫反应过程主要如下：



该工艺运行可靠性高，脱硫效率高，能够适应大容量机组、高浓度 SO_2 含量的烟气条件，工业应用中脱硫效率可达 95% 以上，同时吸收剂价廉、易得且利用率高，副产品石膏具有综合利用的商业价值；但一次性投资费用高，工艺运行中需消耗大量的水，且容易造成结垢堵塞，添加添加剂能防止结垢，但却增加成本。石膏若销路不好，会造成固体排放物的堆积问题，造成二次污染。为解决上述工艺缺点，各国不断致力于对石灰石—石膏法进行有效改进，取得了一定的成果。

二、千代田公司 CT-121 脱硫工艺

千代田化工自行开发的 CT-121 脱硫工艺是一种先进的湿式石灰石法脱硫工艺。该工艺尤其对高硫煤、燃油产生的烟气显示出了优越的性能。该工艺能够达到 95% 以上稳定连续的脱硫率、最低 $10\text{mg}/\text{m}^3$ （标准）以下的粉尘排放率及优异的可靠性和实用性。

1971 年，千代田开发出了第一个脱硫工艺 CT-101，并建成了 13 个商业装置。千代田

化工继续改进和发展这项技术，于 1976 年开发出了更为先进的 CT-121 工艺。这项先进的技术将 SO₂ 的吸收、氧化、中和、结晶及除尘等工艺过程合并到一个单独的气—液—固相反应器中进行，该反应器就是鼓泡式吸收塔（JBR）。

鼓泡塔技术在世界范围内获得了广泛应用，目前有 30 多个 CT-121 脱硫工艺商业装置的投入运行。鼓泡塔技术目前已应用于单机装机容量最大为 1000MW 的脱硫装置中。

CT-121 的烟气脱硫工艺流程如图 1-2 所示。

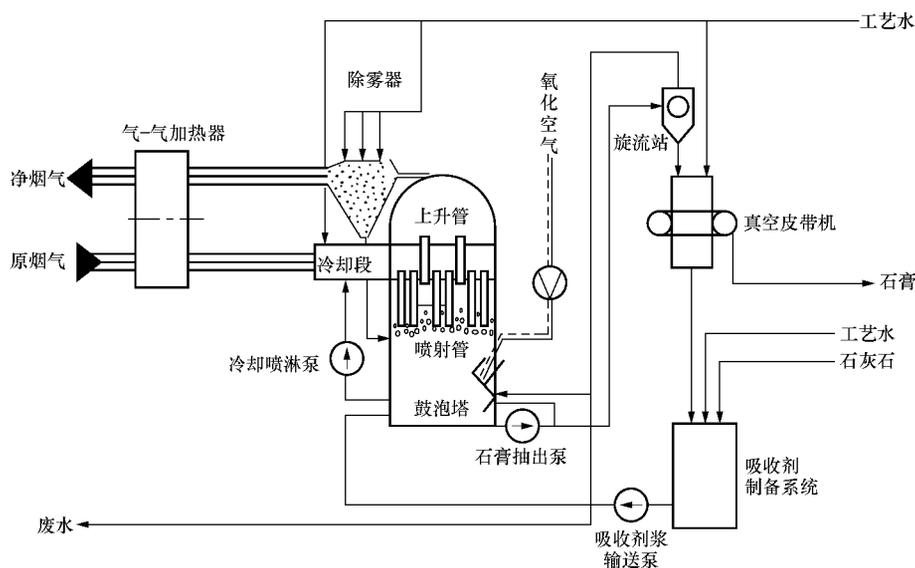


图 1-2 鼓泡塔基本构造

鼓泡塔提供了高效的气—液接触方式，可以在稳定和可靠的基础上高效地脱除 SO₂ 和粉尘。通过鼓泡装置，烟气均匀地扩散到浆液中，使得 JBR 达到了很高的性能。首先，烟气进入烟气冷却烟道，通过烟气冷却泵（浆液），辅以补充水和滤液被冷却到饱和状态。然后，烟气通过浸没在浆液液面以下的许多喷射管喷射到浆液中，并产生一个气泡层，这个气泡层促进了烟气中 SO₂ 的吸收。此外，JBR 在设计上将酸性物质的中和、亚硫酸氧化生成石膏及石膏的结晶等几个过程同时在鼓泡塔中完成。最后，处理后的净烟气通过除雾器除去携带的液滴，然后经 GGH 升温后排入烟囱。

（一）工艺说明

CT-121 是世界上第一个应用 LSFO（石灰石湿法强制氧化）工艺的烟气脱硫装置。当今，许多石灰石湿法脱硫工艺改进为 LSFO 工艺，但是基于鼓泡原理的 CT-121 工艺仍是最先进的脱硫工艺。

保证 CT-121 工艺高性能的机理非常简单，但它从根本上改变了湿法烟气脱硫的设计理念。在传统的湿法烟气脱硫中，烟气是连续相，液态吸收剂通过喷淋扩散到烟气或通过塔内的填料或塔盘与烟气接触。这种方式会导致脱硫率的边际效应，致使传质过程和化学反应动力弱化，从而引起运行过程中的结垢和堵塞。

CT-121 工艺正好与传统的概念相反。在其设计中，液相吸收剂是连续相，而烟气是离

散相。这一设计思想通过其鼓泡塔专利技术来实现，烟气通过鼓泡喷射到塔内的吸收浆液中。在这种情况下，临界传质和临界化学反应速度的局限性没有了，从而消除了结垢和堵塞，形成了较高的脱硫效率。

(二) 鼓泡式吸收塔

鼓泡塔是 CT-121 工艺的核心，烟气通过喷射管均匀分布到 JBR 的浆液中。按化学方法推算，当气泡上升通过鼓泡层时，JBR 产生多级的传质过程，由于气—液的多级接触和庞大的接触面积（是通常喷淋工艺的数十倍），传质速率很高。原烟气进入由上下隔板形成的封闭容器中。喷管安装在下隔板上，将原烟气导入吸收塔的浆液区。烟气自浆液中鼓泡上升，流经贯通上下隔板的上升管。由于烟速很低，烟气中携带的液滴在上层隔板的空腔被沉降分离，处理后的净烟气流经吸收塔，通过除雾器除去剩余携带的液滴，后经 GGH 升温后排入烟囱。

鼓泡塔中浆液分鼓泡区和反应区两个区。 SO_2 的吸收、亚硫酸氧化成硫酸、硫酸中和生成石膏、石膏的结晶反应在鼓泡塔中同时完成。

1. 鼓泡区

鼓泡区是一个由大量不断形成和破碎的气泡组成的连续气泡层，原烟气流经喷射管进入浆液内部产生气泡，从而形成气泡层，如图 1-3 所示。

在鼓泡区形成了很大的气—液接触区，在这个区域中，烟气中的 SO_2 溶解在气泡表面的液膜中。烟气中的飞灰也在接触液膜后被除去。气泡的直径为 3~20mm（在这样大小的气泡中存在小液滴）不等。大量的气泡产生了巨大的接触面积，使 JBR 成为一个非常高效的多级气—液接触器。

鼓泡区气泡大量并迅速地不断生成和破裂使气—液接触能力进一步加强，从而不断产生新的接触面积，同

时将反应物由鼓泡区传递至反应区，并使新鲜的吸收剂与烟气接触。脱硫率取决于喷射管的浸没深度和浆液的 pH 值。在燃煤、 $S_{t,ar}=1\%$ 、正常的 pH 定值、浸液深度通常为 150mm 左右时，脱硫率大于 95%。通过调节从石膏脱水系统返回的液量，可以对浸液深度进行自动调节。

2. 反应区

反应区在鼓泡区以下，石灰石浆液直接补入反应区。鼓泡塔浆池容积在设计上考虑了 15~20h 的浆液滞留时间，为氧化空气在浆液中充分溶解、吸收的亚硫酸氧化成硫酸、石灰石溶解、石灰石与硫酸中和、石膏晶体生成过程提供了充分的反应时间。

JBR 的运行 pH 值设计为 4.5~5.2，这种相对较低的 pH 值使石灰石溶解更加快速彻底。低 pH 值环境下快速和完善的氧化系统是 JBR 成功运行的关键。浆液中鼓入空气并排挤

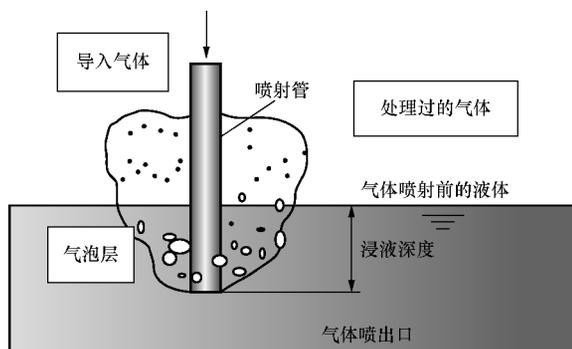


图 1-3 鼓泡塔向液体内喷射气体的原理

出溶解的 CO_2 ，进一步促进了石灰石的溶解。因而，JBR 的浆液成分主要是石膏晶体。通过排出一定的浆液至脱水（和废水处理）系统，使 JBR 内浆液中固形物浓度保持在 10%~25% 的范围内。

3. 内部浆液循环

传统的 FGD 工艺采用的气—液接触方式，通过一系列大流量浆液循环泵和管道将大量的吸收剂提升至喷淋层进行循环，形成一个气—液接触区，从而有了液—气比（L/G）这个概念。而 JBR 中大直径、低转速的搅拌器与喷入的氧化空气形成的搅动，一起为鼓泡区和反应区吸收剂的交换提供了循环动力。所有的浆液循环都是在浆池内部的循环，不需要外部的循环泵和管道。因此，在 CT-121 工艺中，L/G 这个参数已没有实际意义。JBR 的内部循环速度相当于浆液的流动速度，为 0.1~0.3m/s。在 JBR 底部，液体由中心向外侧流动，并沿筒壁垂直上升，至 JBR 浆液层顶部以后，液体由外侧向中心流动，并沿搅拌器轴向下，形成了一个对流循环过程。

（三）化学过程特点

尽管 CT-121 工艺与传统的湿式石灰式工艺的化学反应大致相似，但化学反应的机理是不同的。两者之间最大的不同在于运行中的 pH 值。

工艺的低 pH 值增强了石灰石的溶解和亚硫酸的氧化，提高了石灰石的利用率。当 pH 值在 4.5~5.3 的范围内时，石灰石的溶解非常迅速和完全，JBR 的浆液中基本不存在固态的碳酸钙。JBR 的低 pH 值和较长的滞留时间，使石灰石的利用率在 98%~100% 的范围内。此外，在低 pH 值下，由于氢离子（ H^+ ）和亚硫酸根离子（ HSO_3^- ）的浓度增大，氧化速度也大大加快。

JBR 中，氧化过程与 SO_2 的吸收过程在同一区域内进行，因而提高了 SO_2 的传质速率，这种快速的氧化过程保证了液体中 SO_2 处于低浓度状态，使得在低 pH 值的条件下，有更多的气态 SO_2 被吸收。

式（1-8）是 CT-121 工艺的总反应，即



1. 鼓泡区的化学反应

在 JBR 中同时发生五种反应过程（吸收、氧化、中和、石灰石溶解和结晶），反应最初发生于鼓泡区并在泡沫区下部的反应区里完成。首先， SO_2 被气泡表面的液体吸收并溶解于水中，反应式为



然后，溶解的 SO_2 与水反应生成亚硫酸，反应式为

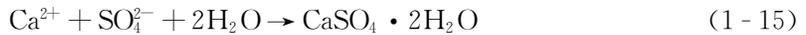


亚硫酸分解为离子，亚硫酸根离子被溶解在液体中的氧气氧化生成硫酸根离子，即



CT-121 工艺的一个重要优点就是部分亚硫酸的氧化发生在鼓泡层。当亚硫酸被氧化以后，它的浓度就会降低，因而促进了 SO_2 的吸收，石灰石溶解并离解产生钙离子，并与硫

酸根离子发生中和反应生成石膏，反应式为



在鼓泡区， SO_2 的气相传质过程和 CaCO_3 的离解过程是控制反应速度的主要过程。这两个过程都在 JBR 特有的运行环境下得到强化。同时， SO_2 向液相的传质过程通过鼓泡区的搅动得到增强，碳酸钙的离解由于低 pH 值而得到加强。

2. 反应区的化学反应

反应区为空气中氧气的溶解和石膏晶体的形成提供了足够的液体滞留时间。JBR 中的搅拌器使得反应区中的组分充分混合，以便向鼓泡区输送所需的组分。

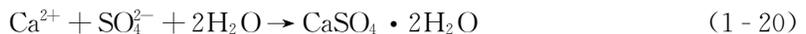
由靠近 JBR 底部注入的空气中的氧气溶解过程为



在鼓泡区没有被氧化的亚硫酸根在反应区被氧化成硫酸根，反应式为



亚硫酸根离子的氧化产生了 H^+ ，使 JBR 内形成了所需的酸性环境，酸性溶液和液体中溶解的碳酸钙促进了中和反应的发生并生成了石膏。反应过程的反应方程式为



O_2 的溶解过程和副产品石膏的结晶过程是控制反应速度的关键过程。

3. 化学需氧量

与其他工艺不同，CT-121 工艺实际上并不需要化学需氧量，这是其非常重要的优点。这就使得 CT-121 FGD 装置产生的废水 COD 很小，可以很容易排放。在低 pH 值的环境下，石灰石的溶解和亚硫酸的氧化过程被强化了，石灰石迅速溶解，基本没有固态碳酸钙存留，这样不仅吸收剂利用率高，而且消除了除雾器中的结垢倾向。在除雾器中，雾滴中携带的石灰石形成的硬垢，是导致除雾器结垢的主要原因。

根据式 (1-22)，石灰石的溶解速率与 pH 值呈指数增加关系，关系式为

$$R = K[\text{CaCO}_3][\text{H}^+] \quad (1-22)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

因此，pH 值为 4 时的溶解速率比 pH 值为 6 时的溶解速率高 100 倍。低 pH 值和较长的反应滞留时间使得吸收剂的利用率大大提高，长成的石膏结晶粒径大，避免了结垢并使副产品易于脱水。

(四) 鼓泡塔的技术优点

(1) SO_2 脱除率高。

1) JBR 压降。CT-121 工艺用石灰石而无须其他的化学添加剂就能将高含硫烟气中的 SO_2 脱除 95% 以上。 SO_2 的吸收发生在 JBR 中，随着 JBR 浸液深度的增加，脱硫率也会相

应提高。

浸液深度和脱硫率之间的关系是通过对大量的 CT-121 运行装置的运行数据总结得出的。通过设定正确的浸液深度，CT-121 装置能够获得预期的脱硫率。

2) 优异的烟气流量分配性能。在任何一个 FGD 系统中，烟气均匀分配是获得预期脱硫率的关键。在大型 FGD 吸收塔运行中，影响脱硫率的一个主要的不确定因素就是烟气分配不均匀，喷淋塔中液—气分配不均匀可能会降低循环浆液的利用率。随着吸收塔尺寸的增加，烟气分配不均匀的可能性也会增加。对于鼓泡塔，克服浸液深度产生的压降，使原烟气仓成为一个天然的均压箱，而大压降保证了烟气流量的均匀分配，使得每个喷射管喷出的烟气在很大范围内是等速均匀的，因此鼓泡塔工艺能够确保在 15%~100% 的负荷范围内运行，而不降低脱硫性能。

JBR 具有均匀的气流分布是区别于喷淋塔的重大优点，特别是当需要较高的 SO_2 脱除率时。

(2) 运行可靠、简便。区别于传统工艺的化学特点和传质特点，CT-121 工艺可靠性高，并且操作简便。世界上采用 CT-121 装置的实际运行业绩中，可靠性大于 99%。可靠性，不仅是指设备的运行能力，而且也包括根据不同的 SO_2 排放量依然能够良好运行的工艺能力。此工艺具有固有的化学稳定性和较小的设备容量，使系统很容易获得高可靠性，大大减少了维护工作量和费用。

传统工艺要求溶解的钙类碱性物质来供给脱硫所需的驱动力。这些物质与其他溶解物之间的动态平衡会被阻碍石灰石溶解的氟化铝、抑制 pH 值的氯化物、气—液流量的不均匀分配三个因素所破坏。平衡被破坏的结果就导致了结垢、 SO_2 脱除率降低、石灰石消耗量增加和氧化反应不完全。

CT-121 工艺由于并不依靠溶解的碱性物质来提高吸收效率，因此可以在低 pH 值下运行，低 pH 值带来的重要优点是不易结垢、石灰石利用率高和氧化反应完全。

(3) 无结垢。在 FGD 系统中，当浆液中易结垢物质浓度过饱和和结晶失控时，就会发生结垢。在 CT-121 工艺中，不会出现结垢。

在 CT-121 工艺中， SO_2 被吸收后会立即被就地氧化，不容易生成中间产物亚硫酸钙，而低 pH 值环境也会很好地抑制结垢的发生。另外，从热力学角度看，从溶液中析出的石膏沉淀到石膏晶体表面的能耗要比沉淀到塔壁上需要的功少。其结果是，结晶过程发生在硫酸钙临界超饱和点以下，这就使得 CT-121 工艺不会有大的化学结垢发生。上升的气泡不断破碎和再生，气泡层会不断产生新的气液接触面。传统的 FGD 工艺中的气液接触面是通过喷淋的液滴来提供的，这样则不会生成新的气液接触面，传质条件略差。从吸收液中出来的烟气流速比喷淋塔的要慢，与喷淋式塔或托盘式塔相比，从 JBR 中被带到除雾器的液滴要少得多。此外，由于进入除雾器的溶和不溶的碱性物质的浓度很低，不会在除雾器中二次吸收 SO_2 ，所以就不会引起化学结垢。因此，JBR 工艺中的除雾器冲洗只需除去沉积在除雾器元件上的石膏灰尘。除雾器的冲洗水可采用石膏脱水后的滤液水。

(4) 石灰石的利用率高，氧化反应完全。作为 SO_2 脱除的化学反应之一的石灰石溶解，在 CT-121 工艺的酸性环境下反应非常迅速；此外，氧化空气将 CO_2 从溶液中排挤掉，进一

步加速了石灰石的溶解。因此，CT-121 工艺中的石灰石利用率非常高。CT-121 JBR 中的低 pH 值环境也有利于亚硫酸根的充分氧化。

相比较而言，在传统的强制氧化 FGD 工艺中亚硫酸的氧化过程需要分两段完成，在喷淋段液滴中的氧未被完全溶解，亚硫酸不能被充分氧化，剩余的 50% 需在浆池中完成氧化，而喷淋区不完全氧化容易导致结垢。CT-121 工艺使 SO_2 的吸收和氧化过程在同一区域中进行，在低 pH 值条件下可以确保充分氧化。

传统 FGD 系统在低 pH 值条件下维持高脱硫率是不可靠的，因为随着亚硫酸物的增多，会在溶液中产生一个 SO_2 分压，这个 SO_2 分压会阻止 SO_2 溶于浆液，从而进一步限制 SO_2 脱除率。所以，传统的 FGD 工艺要求在高 pH 值条件下运行，以达到预期的 SO_2 脱除率。而在 CT-121 工艺中不需要强化 SO_2 的吸收和氧化反应就可以把亚硫酸根迅速地氧化成硫酸根，从而大大地减少 SO_2 的分压。另外，低 pH 值会增加浆液中金属离子浓度，对氧化反应起到催化作用。

(5) 粉尘排放减少。CT-121 的 JBR 具有高效的粉尘脱除能力。JBR 之所以具有高效的粉尘脱除率，是因为气液接触面积大且接触区烟气滞留时间长。对于 $1\mu\text{m}$ 以下的粉尘，JBR 的脱除率高于传统的喷淋工艺（鼓泡塔 $1\mu\text{m}$ 以下粉尘脱除效率可达 60%，而喷淋塔只能达到 20%）。

此外，鼓泡塔采用一个水平流向的除雾器，具有优异的液滴收集效率。在烟气水平流向除雾器部件时，烟气中夹带的液体就会沿着部件流下，其结果是穿过水平流向除雾器的烟气携带的液滴比穿过垂直流向除雾器的液滴少。烟气携带的液滴少对于湿烟囱的运行也很重要，因为湿烟囱中的烟气含有的液滴减少，可以减少对烟囱的酸性冲刷。GGH 的出口烟温也能相应提高，因为蒸发液滴需要的能量较少。

(6) 封闭系统操作可以在高浓度氯离子下高效运行。由于不依靠碱性物质和高 pH 值来强化 SO_2 的吸收，鼓泡塔在高氯化物浓度下可以高效运行，这已在实际运行中得到证实。鼓泡工艺中 SO_2 吸收动力是通过溶液中吸收的 SO_2 的直接氧化和较大的气液接触面积来保证的。

传统的喷淋工艺依靠吸收液有较高的 pH 值来确保吸收动力，而高的 pH 值需要浆液中保持较高的碱性物质浓度。在一个封闭或接近封闭系统的状态下，脱硫工艺会把吸收液从烟气中吸附溶解的氯化物浓缩到很高的浓度。这些溶解的氯化物会产生高浓度的溶解钙，主要是 CaCl_2 。高浓度的溶解钙离子，会使溶解的碱性物质减少，也就会降低 SO_2 的吸收动力。这是由于“共同离子作用”造成的，在“共同离子作用”下，来自 CaCl_2 的溶解钙就会阻碍石灰石中碳酸钙的溶解。这反过来会引起石灰石溶解率降低，抑制 pH 值，造成 SO_2 吸收能力降低。

在传统的 FGD 系统中，当这些问题发生时，通常的解决方法是增加石灰石补给量或添加有机酸缓冲剂来恢复 SO_2 的吸收率。增加石灰石补给量会增大结垢堵塞倾向，因而应避免采用；而添加有机酸缓冲剂代价昂贵。但是这些问题在鼓泡塔工艺中都不会发生，因为它是在低 pH 值下运行的。

(7) 避免石灰石溶解闭塞问题。传统工艺在高 pH 值环境下运行时，溶解的铝和氟化物

的浓度过高，会产生氟化铝沉淀物，该沉淀物会把未溶解的石灰石颗粒包裹起来，阻碍石灰石的溶解。在传统的 FGD 工艺中如果发生这种情况，通常的解决办法是降低铝或氟的带入量或增大它们的放出量。降低铝或氟的带入量可能会涉及改变使用的煤种，这种做法代价昂贵，并不可行；增大它们的放出量会增加装置的水耗量，并会使所需的废水处理系统容量增大，也不可行。

在 CT-121 工艺中，因为 pH 值较低，石灰石迅速溶解。在 pH 值为 4.5 的典型的 CT-121 工艺中，与铝浓度的范围很大、pH 值为 6 的典型的传统 FGD 工艺相比，石灰石的溶解速度要大很多。氟化铝的问题在 CT-121 工艺中并不会发生。

(8) 石膏脱水简单。CT-121 工艺能够生成高质量的副产品石膏，生成高质量石膏的关键是在 JBR 中滞留的时间要长，从而形成较大的晶体（晶体的尺寸分布在 $50\sim 100\mu\text{m}$ 范围内）。这使得脱水系统可以简化（省略通常的一级水力旋流站），直接用真空皮带脱水机就能产出含水 $80\%\sim 93\%$ 的干石膏。另外，附着在大粒径石膏表面的杂质也容易被冲洗掉。

在 CT-121 工艺中，因为不需要大型浆液循环泵，搬运浆液带来的结晶破坏被减少到了最低限度。除了产生较大的石膏晶体以外，由于较高的石灰石利用率，进入最终石膏产品中残余的石灰石很少，石膏产品的纯度较高。

三、文丘里吸收塔烟气脱硫技术

文丘里脱硫吸收塔是 DUCON EEC 公司专有的技术，它是在 20 世纪 60 年代的玻璃球层专有技术基础上发展起来的，并于 1978 年获得美国化工工程的最高级荣誉奖（Top Honors）和威乐奖（Valar Award）。

（一）文丘里脱硫吸收塔技术原理

文丘里脱硫吸收塔的原理为：从电除尘器排出的原烟气，经引风机、增压风机、GGH 换热后进入脱硫塔，烟气自下而上流动，与喷淋层喷射向下的石灰石浆液滴经传质、传热并发生化学反应，洗涤 SO_2 、 SO_3 、HF、HCl 等有害组分。在吸收过程中，自上而下的浆液在高温和高速流动烟气的作用下，浆液表面形成了复杂的物理和化学反应，一方面，浆液表面的水吸收烟气中的 SO_2 ，并在浆液颗粒内产生由外向内的扩散过程，在浆液颗粒内，有一个 SO_2 的浓度梯度；另一方面，浆液表面的水分逐渐蒸发，表面水分逐渐变少，水分从浆液内部向表面扩散。在浆液液滴的吸收和蒸发过程中，表面的水分逐步减少，表面 SO_2 的浓度逐步升高。因此，浆液液滴在蒸发和吸收的过程中逐步饱和，吸收过程趋于停止。液滴在下降过程中，液滴相互碰撞，使小液滴变为大液滴，减少了吸收剂的表面积。这个过程的综合结果是在液滴离开喷头的下落过程中，吸收速度逐渐变慢。设置文丘里后，错位布置的文丘里棒形成了无数个文丘里，一方面，由于文丘里减小了烟气在塔中的流通截面，因而提高了烟气通过时的流速，脱硫循环液经喷淋落下，在文丘里棒层与逆流而上的热烟气形成强烈湍流，强烈破碎含石灰石的浆滴，极大地增加了气液相之间的传质、传热表面；另一方面，烟气通过文丘里层时，以“液体包围气体”的鼓泡传质过程，提高了传质效率。

（二）文丘里棒层

DUCON EEC 公司与麻省理工大学合作，对吸收过程强化传质进行了研究；与密西西比大学合作，进行了石灰石化学反应的研究，并在实验室和小试验装置上进行了文丘里强化