

HUODIANCHANG YANQI TUOLIU ZHUANGZHI YUNXING JIANXIU  
GANGWEI PEIXUN JIAOCAI

# 火电厂烟气脱硫装置运行检修 岗位培训教材

本书编委会



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

HUODIANCHANG YANQI TUOLIU ZHUANGZHI YUNXING JIANXIU  
GANGWEI PEIXUN JIAOCAI

# 火电厂烟气脱硫装置运行检修 岗位培训教材

本书编委会



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

## 内 容 提 要

随着我国烟气脱硫产业的快速发展,石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置得到了广泛应用。

本书针对石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置做了详细介绍,主要介绍了湿法烟气脱硫理论、烟气脱硫装置组成及设备,重点介绍了湿法烟气脱硫装置的运行与维护、湿法烟气脱硫装置检测、装置检修及湿法烟气脱硫装置性能试验,并对烟气脱硫装置常见故障分析处理等内容进行了重点阐述。

本书适用于从事火力发电厂脱硫装置运行、维护和管理工作的技术人员使用,也可作为火力发电厂生产人员的培训教材和电力高等院校课程教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

火电厂烟气脱硫装置运行检修岗位培训教材/《火电厂烟气脱硫装置运行检修岗位培训教材》编委会编. —北京:中国电力出版社,2011.10

ISBN 978-7-5123-2258-5

I. ①火… II. ①火… III. ①火电厂-烟气脱硫-技术培训-教材 IV. ①X773.013

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第215763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>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

\*

2012年3月第一版 2012年3月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 18印张 407千字

印数 0001—3000册 定价 54.00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

# 编 委 会

主 编 王志轩

副主编 潘 荔

参 编 毛专建 张静怡 胡振华 杜云贵

唐小健 聂 华 蒙 剑 喻江涛

潘 红 周晓瑾 汪 琦 李紫龙

丁小红 刘艳荣 徐先周 秦福初

曾庭华 胡健民 李晓芸

## 前 言

我国是世界上最大的煤炭生产和消耗国，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。煤炭消费可分为工业用煤和生活用煤两个部分，工业用煤主要集中在电力、建材、钢铁和化工行业，其中电力行业是我国用煤大户。2009年我国电力工业发电消耗标煤量15.6亿万吨，SO<sub>2</sub>排放总量948万吨，提前完成“十一五”1000万吨的目标。随着我国国民经济的快速发展，“十二五”期间电力工业的首要任务依然是发展，作为主要电源供应的燃煤发电机组仍将逐年增加，由此排放的SO<sub>2</sub>量也将逐年增加，电力工业控制SO<sub>2</sub>排放的任务依然严峻。

就当前的技术水平和现实能力而言，烟气脱硫是降低电站锅炉SO<sub>2</sub>排放最有效的技术手段，也是目前世界上应用最广泛的一种SO<sub>2</sub>排放控制技术，而且烟气脱硫装置布置在锅炉尾部，对锅炉系统没有显著的影响，既可用于新装机组，也可用于现有机组的脱硫改造。因此，烟气脱硫技术已发展成了世界上应用最广、商业化规模最大的二氧化硫控制技术。

烟气脱硫始于20世纪30年代的湿法实验，最早的工业脱硫装置是英国伦敦电力公司的石灰石洗涤法和加拿大Cominco公司的氨洗涤法。在长期的发展和工业实践中，世界各国开发出了200余种采用不同脱硫剂或利用不同脱除机理的技术和工艺，在我国有应用业绩的脱硫工艺也有十多种，如石灰石—石膏法、烟气循环流化床法、旋转喷雾半干法、磷铵肥法、电子束脱硫氨法、脉冲电晕法、炉内喷钙法、双碱法、亚硫酸铵法、简易石灰石法、海水脱硫法等。

实践证明：石灰石/石灰—石膏湿法烟气脱硫技术是目前世界上脱硫技术最成熟、应用业绩最多、运行状况较为稳定的工艺，日本、德国、美国等国家90%以上的脱硫装置均采用该工艺，中国也不例外。截至2009年底，我国火电厂烟气脱硫装机容量达到4.61亿kW，占总装机容量的70.7%，其中约有92%的脱硫机组采用石灰石/石灰—石膏湿法。

随着大量石灰石/石灰—石膏湿法烟气脱硫装置的运行，脱硫装置已成为火电厂除锅炉、汽轮机和发电机外的又一主要设备，其运行与管理水平的高低直接影响到电

站的经济性与安全性。目前部分脱硫装置故障率较高，而大多数电厂运行人员对烟气脱硫装置的组成、特点与运行规律，以及在解决影响脱硫装置安全稳定运行的结垢、堵塞和腐蚀问题等方面技能和经验还比较欠缺。

针对上述现状，中国电力企业联合会组织有关单位结合石灰石—石膏湿法脱硫工程实践编制了本书内容，并对石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置做了详细介绍，主要内容可归纳为四个部分，第一部分（第一、二章）阐述了石灰石—石膏湿法烟气脱硫理论及工艺流程；详细介绍了各子系统及主要设备，包括烟气系统中的增压风机、烟气换热器（GGH）；SO<sub>2</sub>吸收系统的循环泵、除雾器；石膏脱水系统中的旋流器、脱水机等。第二部分（第三、四章）介绍了石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置的运行与维护，并详细介绍了烟气脱硫装置运行参数的检测与控制方法。第三部分（第五、六章）介绍了石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置的检修及相关性能参数的测试实验方法，包括脱硫效率、石灰石耗量和电耗等的测量方法。第四部分（第七章）详细介绍了石灰石—石膏湿法烟气脱硫装置常见运行问题及处理，特别针对脱硫效率低、脱硫系统入口参数变化大等现象进行了详细的原因分析。

书中不足之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编 者

2011年11月

# 目 录

## 前言

第一章 石灰石—石膏湿法烟气脱硫理论基础.....	1
第一节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫原理.....	1
第二节 吸收剂石灰石特性.....	6
第三节 石灰石活性 .....	14
第四节 影响石灰石—石膏湿法烟气脱硫效率的主要因素 .....	22
第二章 烟气脱硫装置及主要设备 .....	31
第一节 脱硫工艺流程 .....	31
第二节 烟气系统及设备 .....	33
第三节 吸收塔系统及设备 .....	63
第四节 石灰石浆液制备系统及主要设备 .....	91
第五节 石膏脱水系统及主要设备.....	103
第六节 脱硫废水处理系统及主要设备.....	111
第七节 控制系统及主要设备.....	118
第八节 其他系统及主要设备.....	119
第三章 烟气脱硫装置运行与维护.....	124
第一节 脱硫装置启动与停运.....	124
第二节 脱硫装置可靠性与运行调整.....	137
第三节 脱硫装置运行中设备的防腐防垢.....	145
第四节 脱硫设备检查和维护.....	150
第五节 脱硫副产品的质量控制在利用.....	158
第四章 烟气脱硫装置运行参数的检测与控制.....	164
第一节 脱硫装置运行参数检测.....	164
第二节 脱硫装置顺序控制、保护及连锁.....	173
第三节 脱硫装置模拟量闭环控制.....	179
第五章 烟气脱硫装置检修.....	184

第一节	检修基本概念与基本原则·····	184
第二节	脱硫装置的检修管理·····	185
第三节	检修工艺及质量要求·····	189
第六章	烟气脱硫装置的性能试验·····	205
第一节	概述·····	205
第二节	性能试验准备·····	208
第三节	脱硫率测量·····	211
第四节	石灰石消耗量测量·····	215
第五节	电耗等测量·····	218
第六节	除雾器液滴含量测量·····	221
第七节	石膏品质及其他化学分析·····	223
第八节	其他项目测量·····	225
第七章	烟气脱硫装置运行常见故障及处理·····	233
第一节	脱硫装置主要设备常见故障·····	233
第二节	脱硫装置运行调整中常见问题分析·····	267
参考文献	·····	280



# 第一章

## 石灰石—石膏湿法烟气脱硫理论基础

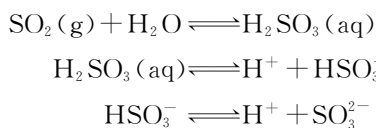
### 第一节 石灰石—石膏湿法烟气脱硫原理

#### 一、脱硫主要化学反应

用石灰石浆液吸收  $\text{SO}_2$  的反应主要发生在吸收塔内，由于进行的化学反应多且非常复杂，至今仍不完全清楚全部反应的细节。一般认为该反应过程由  $\text{SO}_2$  的吸收、石灰石的溶解、亚硫酸盐的氧化和石膏结晶等一系列物理化学过程组成。

##### 1. $\text{SO}_2$ 的吸收

气相 (g)  $\text{SO}_2$  进入液相 (aq)，首先发生如下系列反应



上述反应都是可逆的， $\text{SO}_2$  进入液相后被吸收的程度与溶液的 pH 值有关，只有当 pH 值较高时， $\text{HSO}_3^-$  的二级电离才会产生较高浓度的  $\text{SO}_3^{2-}$ 。图 1-1 表示了这种关系，其中显示了  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、相对含量和 pH 值（即  $\text{H}^+$  浓度）的关系。当 pH 值低于 2.0 时，被吸收的  $\text{SO}_2$  大多以  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的形式存在于液相中；当 pH 值为 4.0~5.0 时， $\text{H}_2\text{SO}_3$  主要离解成  $\text{HSO}_3^-$ ；当 pH 值上升到 6.5 以上时，液相中主要是  $\text{SO}_3^{2-}$ 。在石灰石—石膏湿法 FGD 工艺中，吸收塔的 pH 值基本上控制在 5.0~6.0 之间，所以进入水中的  $\text{SO}_2$  主要以  $\text{HSO}_3^-$  的形式存在。

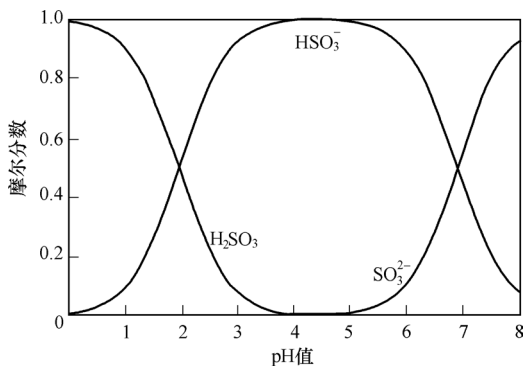


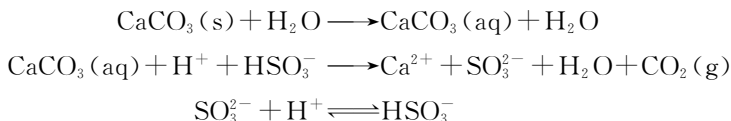
图 1-1 亚硫酸平衡曲线

为确保最有效地吸收  $\text{SO}_2$ ，液相中至少必须去掉一种反应产物，以保证平衡继续向右移动，从而使  $\text{SO}_2$  继续不断地进入溶液。为达此目的，一方面加入吸收剂  $\text{CaCO}_3$  浆液，以消耗氢离子；另一方面通过加入氧气使  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$  离子氧化生成硫酸盐。

##### 2. 石灰石的溶解和中和反应

研究表明，在脱硫过程中，石灰石需先溶于水后才能与  $\text{SO}_2$  反应，而不能以固态的

形式与  $\text{SO}_2$  反应。石灰石在常温常压属于极难溶物质，在酸性条件下石灰石的溶解过程如下



石灰石按上述反应式溶解，由化学过程（反应动力学过程）和物理过程（反应物从石灰石粒子中迁移出的扩散过程）决定。当 pH 值在 5.0~7.0 之间时，这两种过程一样重要；但是在 pH 值较低时，扩散速度限制着整个过程；而在碱性范围内，颗粒表面的化学动力学过程是起主要作用的。

低 pH 值有利于  $\text{CaCO}_3$  的溶解，当 pH 值在 4.0~6.0 之间时，石灰石的溶解速率按近似线性的规律加快，直至 pH=6.0 为止。为提高  $\text{SO}_2$  的吸收量，需要尽可能保持较高的 pH 值，这只能提高石灰石浆液的浓度，以加快动力学过程，从而加快氢离子的消耗。但悬浮液中  $\text{CaCO}_3$  含量过高，在最终产物和废水中的  $\text{CaCO}_3$  含量也都会增高，一方面增加了吸收剂的消耗，另一方面降低了石膏的质量。因此，在实际工程应用中，应寻求两者的平衡点，即选用既有利于石灰石的溶解又有利于  $\text{SO}_2$  高效脱除的 pH 值范围。

为了尽可能提高浆液的化学反应活性，增大石灰石颗粒的比表面积是必要的。因此，

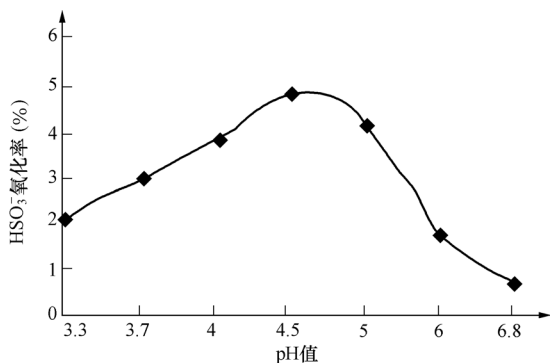


图 1-2 pH 值对  $\text{HSO}_3^-$  氧化速率的影响

在脱硫系统中使用的石灰石粉，其颗粒度大都为 40~60 $\mu\text{m}$ ，个别还有 20 $\mu\text{m}$ ，目前典型的要求是 90% 的石灰石粉通过 325 目 (44 $\mu\text{m}$ )。

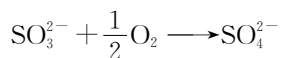
### 3. 亚硫酸盐的氧化

对  $\text{SO}_2$  在水溶液中氧化动力学的研究表明， $\text{HSO}_3^-$  在 pH 值为 4.5 时氧化速率最大（见图 1-2）。但实际运行中，浆液的 pH 值在 5.0~6.0 之间，在此条件下， $\text{HSO}_3^-$  很不容易被氧化，为此，

工艺上采取用氧化风机向吸收塔循环浆液槽中鼓入空气的方法，使  $\text{HSO}_3^-$  强制氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，以保证下列反应的进行



氧化反应使大量  $\text{HSO}_3^-$  转化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，加之生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  会与  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应，生成溶解度相对较小的  $\text{CaSO}_4$ ，更加大了  $\text{SO}_2$  溶解的推动力，从而使  $\text{SO}_2$  不断地由气相转移到液相，最后生成有用的石膏。同时  $\text{SO}_3^{2-}$  也发生氧化反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$

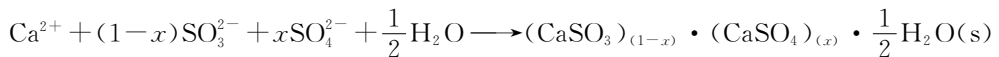
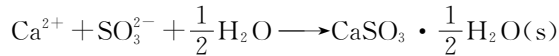
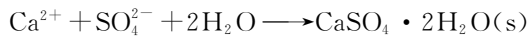


亚硫酸盐的氧化除受 pH 值的影响外，还受到如锰、铁、镁等具有催化作用的金属离子的影响，这些离子的存在加速了  $\text{HSO}_3^-$  的氧化速率。这些金属离子主要是由吸收剂、

烟气引入的。

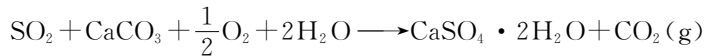
#### 4. 石膏的结晶和析出

形成硫酸盐之后，吸收  $\text{SO}_2$  的反应进入最后阶段，即生成固态盐类结晶，并从溶液中析出。石灰石—石膏湿法脱硫工艺生成的是硫酸钙，从溶液中析出的是石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在实际工程应用中，由于氧化程度的不同，还会生成部分半水亚硫酸钙等沉淀物，这是造成设备结垢的原因之一。反应式如下

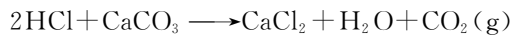


式中： $x$  是被吸收的  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔分数。

在吸收塔中吸收  $\text{SO}_2$  生成石膏的总反应式可写成



另外，还存在其他各种副反应，如



烟气中的  $\text{HCl}$  优先与石灰石中酸可溶性  $\text{MgCO}_3$  反应生成  $\text{MgCl}_2$ ，如果有剩余，再与  $\text{CaCO}_3$  反应生成溶于水的  $\text{CaCl}_2$ ，若不排放， $\text{Cl}^-$  的浓度会越来越高，这会对设备造成腐蚀，只有通过废水排放除去；而  $\text{F}^-$  则以溶解度很小的  $\text{CaF}_2$  存在，不会富集。

控制石膏结晶，使其生成易于分离和脱水的石膏颗粒是很重要的。在可能的条件下，石膏晶体最好是粗颗粒，如图 1-3 所示，如果是层状、针状或非常细的颗粒，不仅非常难脱水，而且还可能引起系统结垢。为保证生成大颗粒的石膏，工艺上必须控制石膏溶液的相对过饱和度  $\sigma$ 。式 (1-1) 表示相对过饱和度与溶液中石膏浓度的关系

$$\sigma = (C - C^*) / C^* \quad (1-1)$$

式中  $C$ ——溶液中石膏的实际浓度；

$C^*$ ——工艺条件下石膏的平衡浓度。

在  $\sigma < 0$  的情况下，即溶液中离子的实际浓度小于平衡浓度时，溶液中不会有晶体析

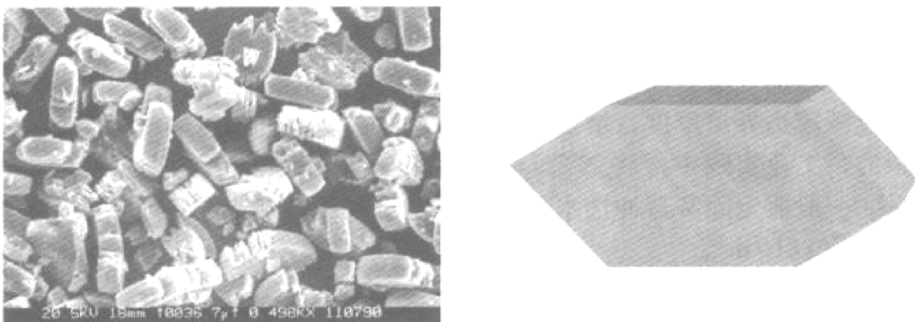


图 1-3 理想的石膏晶体（三斜晶系，无对称轴）

出；而当  $\sigma > 0$ ，即  $C > C^*$  时，溶液中将首先出现晶束（小分子团），进而形成晶种，并逐渐形成结晶。与此同时也会有单个分子离开晶体而再度进入溶液，这是一个动态平衡过程。

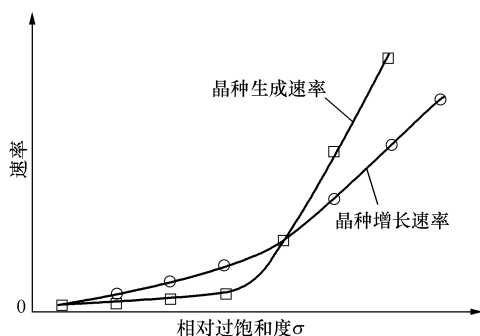


图 1-4 晶种生成速率和增长速率与相对过饱和度的定性关系

溶液中，相对过饱和度不同，晶种的密度会不同。相对过饱和度越大，晶种的密度越高。这样在溶液中就会出现晶种生成和晶种增长两种过程。图 1-4 表示了晶种生成速率和晶体增长速率与相对过饱和度  $\sigma$  之间的定性关系。在饱和的情况下 ( $\sigma = 0$ )，分子的聚集和分散处于平衡状态，因此晶种生成和晶体增长的速度均为 0。当达到一定的相对过饱和度和度时，晶体会呈现指数增长。在此情况下，现有的晶体可进一步增长而生成大的石膏颗粒。

当达到较大的过饱和度时，晶种的生成速率会突然迅速加快，使晶种密度迅速加大，从而产生许多新颗粒，这将趋向于生成针状或层状晶体，这在工艺上是不希望出现的。

根据以上分析，保持适当的过饱和度，可使浆液中生成较大的晶体。为达此目的，工艺上一般控制相对过饱和度  $\sigma$  为 0.2~0.4（即过饱和度为 120%~140%），以保证生成的石膏易于脱水，同时防止系统结垢。

结晶时间对形成优质石膏也有影响，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，这种石膏将非常容易脱水。因此，设计上都从吸收塔浆液池的容积上来满足对停留时间的要求。

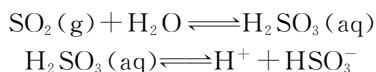
pH 值的变化会改变亚硫酸盐的氧化速率，这将直接影响浆液中石膏的相对过饱和度。在图 1-2 中定性地显示了 pH 值为 4.5 时， $\text{HSO}_3^-$  的氧化作用最强。而在 pH 值偏离时， $\text{HSO}_3^-$  的氧化率将降低。事实上，当 pH 值降到足够低时，溶液中存在的只是水化了的  $\text{SO}_2$  分子，这对氧化相当不利。因此，用控制浆液 pH 值的手段来影响石膏的过饱和度也是一个重要手段。

## 二、吸收塔中不同区域的主要化学反应

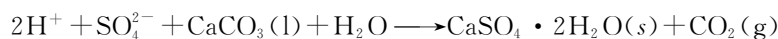
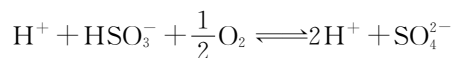
针对国内外广泛应用的湿法石灰石强制氧化脱硫系统工艺，以图 1-5 所示的逆流喷淋塔为例，按照吸收塔模块不同区域来介绍发生的主要化学反应。

### 1. 吸收区

主要发生的反应为



部分发生的反应为



烟气中的  $\text{SO}_2$  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

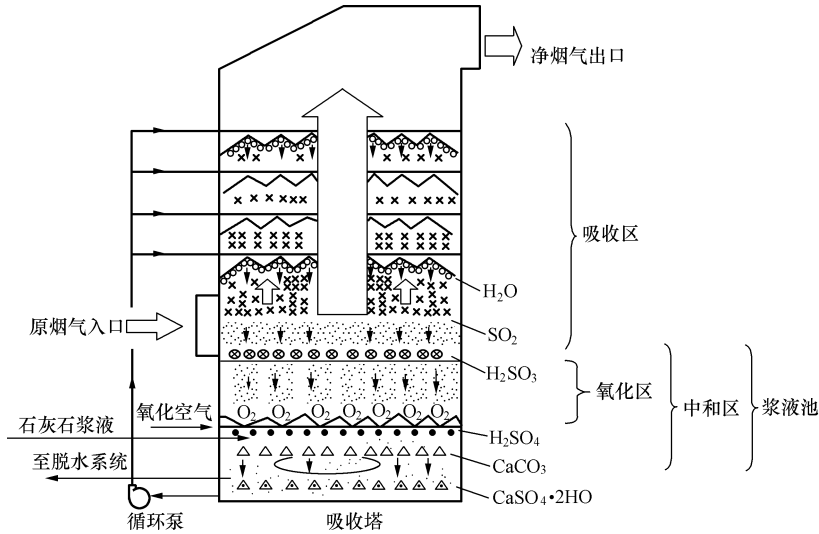


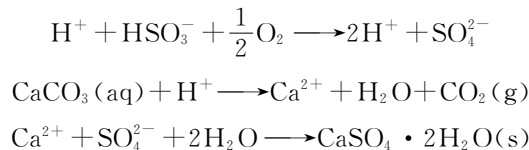
图 1-5 吸收塔典型分区图

$\text{HSO}_3^-$  被烟气中的  $\text{O}_2$  氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，由于浆液和烟气在吸收区的接触时间仅数秒钟，浆液中的  $\text{CaCO}_3$  仅能中和部分已氧化的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 。也就是说，吸收区浆液的  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{HSO}_3^-$  浓度很低，其接触的烟气  $\text{SO}_2$  浓度已大为减少，因此容易生产  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ，尤其在浆液 pH 值过高的情况下，这种反应更强。吸收浆液在下落过程中，接触的  $\text{SO}_2$  浓度越来越高，不断吸收烟气中的  $\text{SO}_2$  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

如图 1-5 所示，氧化区的范围大致从浆液池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



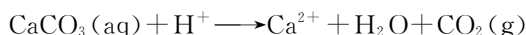
过量氧化空气均匀地喷入氧化区下部，将在吸收区形成的未被氧化的  $\text{HSO}_3^-$  几乎全部氧化成  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ，此反应的最佳 pH 值为 4~4.5，氧化反应产生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是强酸，能迅速中和洗涤浆液中剩余的  $\text{CaCO}_3$ ，生成溶解状态的  $\text{CaSO}_4$ ，当  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度达到一定的过饱和度时，结晶析出二水硫酸钙即石膏固体副产物。

吸收浆液落入浆液池后缓慢通过氧化区，浆液中过剩的  $\text{CaCO}_3$  含量也逐渐减少，当浆液到达氧化区底部时，浆液中剩余的  $\text{CaCO}_3$  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的  $\text{CaCO}_3$  最高含量是一个重要的设计参数，也是 FGD 系统正常运行时需监视的重要工艺变量之一。

### 3. 中和区

整个浆液池都可被视为中和区，尤其是氧化区的下面。进入中和区的浆液中有未中和的  $\text{H}^+$ ，向中和区加入新鲜的石灰石吸收浆液，中和剩余的  $\text{H}^+$ ，提升浆液 pH 值，活化浆液，使之能在下一个循环中重新吸收  $\text{SO}_2$ 。该区发生的主要化学反应是



在有些脱硫系统设计中，将氧化空气喷入浆液池的底部。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。此时，将循环泵入口到喷嘴之间的管道、泵体空间视为中和区。

避免将新鲜石灰石加入氧化区，不仅可防止过多的  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{HSO}_3^-$  氧化。因为当存在过量  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{H}^+$  使其重新溶解成  $\text{HSO}_3^-$ 。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  $\text{SO}_2$ ，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。

通过前面的讨论可知，除了  $\text{SO}_2$  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、中和反应和结晶所出。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，因此大部化学反应发生在浆液池内。另外，在喷淋层之后的除雾器、烟道、GGH 等也会发生部分反应。

## 第二节 吸收剂石灰石特性

### 一、概述

锅炉排烟中的  $\text{SO}_2$  是一种酸性气体，脱硫系统中需用一种碱性物质来中和排烟中的  $\text{SO}_2$ 。从理论上说，只要能中和  $\text{SO}_2$ 、反应速度有实际利用价值的碱或酸性低于  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的弱碱盐都可以作为脱除  $\text{SO}_2$  的吸收剂。吸收剂的性能从根本上决定了  $\text{SO}_2$  吸收操作的效率，因而对吸收剂有一定的要求。吸收剂一般可按下列原则进行选择：

(1) 吸收能力高。要求对  $\text{SO}_2$  具有较高的吸收能力，以提高吸收速率，减少吸收剂的用量，减少设备体积和降低能耗。

(2) 选择性能好。要求对  $\text{SO}_2$  吸收具有良好的选择性能，对其他组分不吸收或吸收能力很低，确保对  $\text{SO}_2$  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，比热小。

(4) 不腐蚀或腐蚀性小，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) 副产品便于处理及操作不易产生二次污染。

完全满足上述要求的吸收剂是很难选择到的，只能根据实际情况，权衡多方面因素有所侧重地选择。目前国内外烟气脱硫中采用最多的是分布广泛、储量丰富、可以就地取材、价廉的石灰石以及由石灰石焙烧得到的石灰。在脱硫系统装置应用初期，大部分采用石灰作吸收剂。这是因为石灰更易与  $\text{SO}_2$  反应，有较高的反应活性，能获得较高的脱硫效率。但石灰比石灰石贵得多，而且需要石灰消化设备，生石灰吸水性强，储存比石灰石困难得多。随着石灰石洗涤工艺技术的开发和发展，特别是就地强制氧化工艺的出现，用石灰石作吸收剂的脱硫系统已成为电厂首选脱硫工艺，供应商通常只要用户没有特殊要求，或由于当地条件的原由，也是首先推荐石灰石脱硫系统工艺。

在石灰石—石膏脱硫系统工艺中，石灰石的品质是重要的工艺指标之一，因为石灰石的品质影响脱硫效率、石灰石耗用量、石膏副产品的质量和对设备的磨损。石灰石的品位随产地不同有相当大的差别，用于湿法脱硫系统以及用来生产石灰的石灰石主要成分是碳酸钙，石灰石中还含有一些杂质，这些杂质会影响石灰或石灰石基脱硫系统的性能和可靠性。

纯碳酸钙为白色晶体或粉末，分子量 100.09，溶于酸而放出二氧化碳，极难溶于水，在以  $\text{CO}_2$  饱和的水中溶解而成碳酸氢钙，加热至  $825^\circ\text{C}$  左右分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ 。

## 二、石灰石成分及要求

### (一) 石灰石化学成分

石灰石是以自然形态存在的碳酸钙所组成的沉积岩，在组成地壳的物质中，就丰度而言，石灰石仅次于硅酸盐岩石居第二位，几乎在世界各地都能找到。由于碳酸钙随着时间的变迁发生重结晶，依重结晶过程进行的条件可生成晶体分散度不一的岩石，具有微晶或粗晶结构，如大理石是粗晶结构，白垩是最细散晶体结构。形成时间越久，石灰石越致密而坚硬；形成时间越短，结构越松软。因此，石灰石的化学成分、矿物组成及物理性质变动极大。我国多数石灰石矿的大致成分含量范围是： $\text{CaO}$ ，45%~53%； $\text{MgO}$ ，0.1%~2.5%； $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.2%~2.5%； $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，0.1%~2.0%； $\text{SiO}_2$ ，0.2%~10%；烧失量，36%~43%。日本的石灰石来源于太平洋中部的珊瑚堆积物，它们经大洋板块漂移搬运至日本列岛，因此日本的石灰石有别于亚洲大陆、欧洲或美洲的石灰石，混入来自我国内地的泥沙较少，从而形成了纯度很高的石灰石矿床。图 1-6 是脱硫系统中所用的一种石灰石。

石灰石主要由方解石组成，常混有白云石、砂和黏土矿等杂质。因所含杂质不同而呈灰色、灰白色、灰黑色、浅黄色、褐色或浅红色等，



图 1-6 FGD 系统中所用的石灰石

密度为 2.0~2.9。方解石的主要成分是  $\text{CaCO}_3$ ，常呈白色，含杂质时呈淡黄色、玫瑰色、褐色等。密度 2.6~2.8，硬度为 3。加入 10% 稀盐酸能产生  $\text{CO}_2$  气体。白云石的主要成分是  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ，或写成  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ，常呈各种颜色，大都是白色、黄色和灰白色，常呈致密块状，密度为 2.8~2.95，硬度为 3.5~4.0，与 10% 的稀盐酸不起作用，因此，在烟气脱硫装置工艺过程中基本呈现为惰性物质。大理石和汉白玉是颗粒状方解石的密集块体，就烟气脱硫的化学反应环境而言，大理石和汉白玉的反应性能比较差。还有一种形态的方解石，叫白垩，也是可供电厂选择的、性能较好的钙性吸收剂。白垩是方解石质点与有孔虫、软骨动物和球菌类的方解石质碎屑组成的沉积岩，呈白色至灰色，松软而易粉碎，所以吸收速率较石灰石好。石灰石中的砂、黏土等也属杂质成分，这些物质即使在强酸中也不是非常易溶解，故往往将这类物质及上面提到的白云石称为酸惰性物。石灰石还有一种普遍存在的杂质是碳酸镁 ( $\text{MgCO}_3$ )。在现有湿法脱硫系统工况下，石灰石的部分  $\text{MgCO}_3$  是可溶性的，因此，往往对烟气脱硫装置的性能产生一定的影响。

石灰石的平均比热容约为  $0.59\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ ， $\text{CaCO}_3$  在  $50^\circ\text{C}$  时溶解度为  $0.038\text{kg}/\text{m}^3$ ，吸水率为  $0.6\% \sim 16.6\%$ 。微晶白云石和含黏土较多的石灰石吸水率最高，微晶石灰石吸水率最低。在无  $\text{CO}_2$  的纯净水中， $\text{CaCO}_3$  溶液的 pH 值在常温下为 9.5~10.2 之间，在饱含空气的水中略低，为 8.0~8.6。 $\text{CaCO}_3$  在含碳酸水中的溶解度比在无  $\text{CO}_2$  的水中高得多，因为这时它形成了比较易溶的碳酸盐  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。

在纯水中，石灰石和白云石溶解速度非常缓慢。然而，石灰石几乎与所有强酸都发生反应，生成相应的钙盐，同时放出二氧化碳。反应速度主要取决于石灰石所含杂质及其晶体的大小。杂质含量越高、晶体越大，反应速度愈慢，如白云石的反应速度就较慢。当稀释的盐酸加热后，才缓慢对白云石起反应，而纯石灰石则在很稀的冷态盐酸中就冒泡。

## (二) 石灰石中碳酸镁

碳酸镁可能以两种主要形态存在于石灰石中，即固溶体碳酸镁和白云石形态。固溶体碳酸镁可以看成是镁离子取代了碳酸钙结晶结构（方解石）中的钙离子形成的碳酸钙与碳酸镁的固溶体的一部分，这种方解石结晶结构中可容纳固溶体形态的碳酸镁最高大约是 5%。在湿法脱硫系统工艺条件下，固溶体中的  $\text{MgCO}_3$  是可溶的，能向洗涤浆液中贡献  $\text{Mg}^{2+}$ ，可溶性  $\text{Mg}^{2+}$  对脱硫系统性能既有正面也有负面的影响，在多数情况下，溶解的  $\text{Mg}^{2+}$  可以提高  $\text{SO}_2$  的脱除效率，而且在其他条件不变时，随着  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的增大，脱硫效率的提高是相当大的。但是过多的  $\text{Mg}^{2+}$  会抑制石灰石的溶解，恶化未完全氧化的固体物的沉降和脱水特性，对于生产商业等级石膏的系统需要耗用较多的工业水来冲洗石膏滤饼，以降低石膏固体副产物中可溶性  $\text{Mg}^{2+}$  的含量，因为可溶性镁盐主要以  $\text{MgSO}_4$ ，其次以  $\text{MgCl}_2$  的形式存在于液相中。因此，当石灰石中可溶性碳酸镁含量较高时应作为设计参数来看待。在脱硫系统物料平衡计算中可以考虑石灰石中酸可溶性  $\text{MgCO}_3$  带来的碱度，也有的出于保守设计不考虑这部分碱度。当考虑这部分碱度时，石灰石中可参与脱硫反应的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  含量，可以用  $\text{CaCO}_3$  有效含量表示，即将  $\text{MgCO}_3$  折算成  $\text{CaCO}_3$ ， $\text{CaCO}_3$  有效含量可按下式近似计算

$$\text{CaCO}_3(\text{有效}\%) = \text{石灰石 CaCO}_3 \text{ 含量}(\%) + 0.894 \times \text{石灰石 MgCO}_3 \text{ 含量}(\%)$$



碳酸镁还可能以白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  的形式存在于石灰石中，是一种化合物，含有等摩尔的碳酸钙和碳酸镁，与固溶体中的  $\text{MgCO}_3$  相对比较，在脱硫系统现有工况下，白云石基本上是不溶解的。白云石的相对不溶性使得白云石中的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  不能被利用，最终以固体废物的形式留在脱硫系统中，这样就增加了石灰石的耗量，降低了商业石膏的纯度。另外，白云石的存在还阻碍了石灰石主要活性部分的溶解，因此白云石含量较高的石灰石一般反应活性较低。

### (三) 石灰石中酸惰性物

石灰石中往往含有像砂、黏土和淤泥之类的酸惰性物杂质，这类杂质主要由二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、高岭石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和少量氧化铝、氧化铁组成。高岭石是铝硅酸盐矿物经风化或水热变化的产物，是高岭土（又称瓷土）和黏土的主要成分。上述杂质对 FGD 系统性能的主要影响是：

(1)  $\text{SiO}_2$  是一种研磨材料，会增加钢球磨石机、浆泵、喷嘴和浆液管道的磨损。将  $\text{SiO}_2$  磨细可以降低冲刷磨损，但  $\text{SiO}_2$  比方解石硬，要磨细会相应地增加研磨能耗，降低研磨设备的实际研磨能力。

(2) 酸惰性物的存在降低了石膏纯度，而且类似于白云石，酸惰性物会降低石灰石的反应活性。

(3) 由石灰石中的杂质带入系统中的可溶性铝和铁可能会降低烟气脱硫装置的性能，可溶性铝与浆液中的氟离子 ( $\text{F}^-$ ) 可以形成  $\text{AlF}_x$  络合物，当  $\text{AlF}_x$  浓度达到一定程度时会抑制石灰石的溶解速度，降低石灰石的反应活性，即石灰石致盲现象，其特征是尽管加入过量石灰石浆液，pH 值依然呈下降趋势，使 pH 值失去控制，脱硫效率也随之下降。实际测试发现，出现这种情况时吸收塔浆液中  $\text{Al}^{3+}$  含量通常超过  $8\sim 15\text{mg/kg}$ 。而且还发现，运行 pH 值对  $\text{AlF}_x$  抑制石灰石活性的影响有决定性的影响，在高 pH 值时， $\text{AlF}_x$  络合物包裹在石灰石颗粒表面使之暂时失去活性。目前正在试图建立能预测石灰石被  $\text{AlF}_x$  致盲的数学模型，电厂可以建立自己的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{F}^-$  临界浓度示警值，以便及时采取措施。当出现石灰石被封闭的迹象时，应降低进烟量、加大废水排放量，严格控制 pH 值，严重时还要添加  $\text{NaOH}$  或其他强碱。

因此在选择石灰石矿源时，应检测石灰石中酸可溶性铝含量，特别是富含铝矿区的石灰石。可溶性铁具有催化亚硫酸盐氧化的作用，在自然氧化或抑制氧化系统中可能造成石膏结垢。

### (四) 石灰石粒径

电厂烟气脱硫装置吸收剂浆液的制备可以采取将石灰石碎石运抵电厂，用钢球磨石机或其他类型的磨石机将石灰石磨成由石灰石细小颗粒组成的吸收剂浆液，或干磨成一定细度的石灰石粉，再配制成浆液使用。如果电厂附近有符合要求的石灰石粉供应，可以直接购入粉状石灰石配制成一定浓度的浆液供脱硫使用。这些方法都涉及石灰石应磨细的程度，表示颗粒物细度的参数是粒径或粒径分布 (Particle Size Distribution, PSD)。对于单一颗粒，如果将其视为球形体，粒径就是颗粒的直径。但实际上颗粒物不仅大小不同，而且形状各异，这样往往由于粒径测定方法不同，其定义也不同，得到的粒径数值常差别