

火电厂烟气脱硫系统

设计、建造及运行

孙克勤 钟 秦 编著



化学工业出版社
环境 · 能源出版中心

火电厂烟气脱硫系统 设计、建造及运行

孙克勤 钟 秦 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

火电厂烟气脱硫系统设计、建造及运行/孙克勤, 钟秦编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 7

ISBN 7-5025-7510-3

I. 火… II. ①孙…②钟… III. 火电厂-烟气脱硫-系统设计 IV. X770.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 088079 号

火电厂烟气脱硫系统设计、建造及运行

孙克勤 钟 秦 编著

责任编辑: 管德存 邹 宁

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16¼ 字数 417 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7510-3

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

我国的大气污染属煤烟型污染，中国工程院的研究报告显示，我国二氧化硫和二氧化碳排放量的 85%、烟尘的 70% 均来自于燃煤。据统计，大气污染造成的经济损失占 GDP 的 3%~7%，如不能得到有效控制，到 2020 年，仅燃煤污染导致的疾病需付出的经济代价将达 3900 亿美元。由于经济方面的原因，我国二氧化硫的排放一直处于失控状态，排放量呈逐年上升趋势，酸雨面积逐年扩大。二氧化硫污染主要是由工业生产造成的，约占 80%，而电力工业又是工业中的排放大户。到 2003 年底，我国火电装机容量达到 2.9 亿千瓦，排放的二氧化硫量高达 1000 万吨，并且继续呈上升趋势，预计到“十一五”末达到最高值 1200 万吨，以后开始逐步下降，到 2020 年，火电厂二氧化硫排放将得到有效控制，年排放量可控制在 900 万吨以内。

到 2003 年底，我国投产及在建的脱硫装机容量约 2000 万千瓦，其中建成及投运的约 1000 万千瓦。目前，我国已有石灰石/石膏湿法、旋转喷雾干燥法、常压循环流化床法、海水脱硫法、炉内喷钙尾部烟气增湿活化法、电子束法、烟气循环流化床法等十多种工艺的脱硫装置在商业化运行或进行了工业示范。可以说世界上已有的先进、成熟的火电厂脱硫工艺在我国基本都有工业示范，但主流的脱硫技术仍为石灰石/石膏湿法。

受国家环保政策对燃煤烟气二氧化硫排放控制要求到位的推动，实施烟气脱硫的市场需求呈井喷状扩大，大量的社会财富被投向烟气脱硫事业，庞大的脱硫产业应运而生。如何利用好这笔财富使之产生出最好的社会效益和环境效益成为一个重要的课题。与此相对应的现实情况是，由于在过去的很长时间里国内烟气脱硫未得到充分重视，烟气脱硫技术储备不足，尤其缺乏有经验的工程专业技术和管理人员。在社会各界的共同努力下，一套科学、合理、完善、易于操作的减少二氧化硫排放的政策、法规体系正在建立之中。在实施以烟气脱硫为主的二氧化硫排放控制工程中，相关人员多为首次接触烟气脱硫，常常因经验不足或认识偏差出现多花钱少办事，甚至花了钱没有办好事的情况，这对脱硫产业的健康发展以及二氧化硫治理目标的早日实现不利。这样就迫切需要一部系统地论述从国家环保政策要求及发展趋势到脱硫项目的基建、脱硫技术的研发、脱硫工艺的选择、脱硫系统的设计、脱硫装置的建造，最后到工程的调试运行方面的指导书。

本书依据的原理是：在任何项目的建设过程中，决策对项目结果的影响总是项目早期的决策影响最大，之后随着项目的推进决策的影响逐步减小，而项目的投资则在项目早期较少，之后随着项目的推进逐步加大。本书力求将烟气二氧化硫排放控制作为一个大项目，从投入最小、影响力最大的政策层开始讨论二氧化硫排放控制，直至最基本的技术层，从实际工程出发，给社会相关组织及个人、电厂业主和相关科研人员提供在实际工作中有用的信息和参考性意见。

本书共分六章，第一章为概述部分；第二章从政府层面上介绍了有关二氧化硫排放的政策；第三章则从企业角度出发，讨论了企业在脱硫工艺选择、招投标、评价等工作中应注意的一些问题；第四章和第五章分别从技术和经济两方面对烟气脱硫系统进行了详细论述；最后一章介绍了两个已建成的工程情况。

本书由孙克勤、钟秦编著，于爱华、刘霞、徐延忠、肖屹东、华伟、张东平、周兵、刘

雪峰、赵金、葛朝晖承担了本书部分文稿的编写和整理工作。

书中介绍的大量实施烟气脱硫项目经验和实例大多来自于江苏省电力公司、江苏省电力设计院、苏源环保工程股份有限公司等单位的工程实践；葛国平、顾华敏、高嘉梁、彭祖辉提出了不少宝贵意见；本书参考了各章最后所列的文献；谨在此一并表示衷心的感谢。

限于作者的水平和经验有限，书中难免有一些缺点和疏漏，敬请读者批评指正。

编著者

2005年4月于南京

内 容 提 要

本书内容分为三个板块：首先分别从政府和企业的角度出发，介绍了有关二氧化硫排放的政策和企业在选择脱硫工艺、工程招标投标、运行评价时应该注意的问题；其次，宏观介绍之后把脱硫工艺具体化——从技术和经济两个方面分别详细论述了烟气脱硫系统的建造、安装、调试和运行的各个细节；最后，列举了两个已经建成运行良好的脱硫工程实例。本书还在书末以附件形式列举了五个企业常用的标准、法规和应用文件，以供读者参考使用。

本书适用于从事大气污染控制的科研技术人员、相关领域的管理人员和火电厂业主参考。

目 录

第一章 概论	1
第一节 燃煤电厂二氧化硫的排放与控制对策.....	1
一、燃煤电厂二氧化硫的排放.....	1
二、燃煤电厂二氧化硫的控制对策.....	1
第二节 燃煤二氧化硫控制技术.....	2
一、燃烧前脱硫技术.....	2
二、燃煤中脱硫技术.....	2
三、燃煤后烟气脱硫技术.....	3
四、国内外烟气脱硫技术的应用情况	10
参考文献	11
第二章 政府层控制烟气 SO₂ 排放——环保政策	13
第一节 我国 SO ₂ 排放控制方针及计划	13
一、SO ₂ 总量控制方针及计划的提出	13
二、SO ₂ 总量控制计划的目标	13
三、SO ₂ 总量控制的实施	14
第二节 总量控制计划的背景：经济、政治和法律	15
一、经济背景	15
二、政治背景	16
三、法律法规背景	17
第三节 我国的 SO ₂ 污染	17
一、问题的严重性	17
二、我国 SO ₂ 污染的发展趋势	18
第四节 我国 SO ₂ 控制战略	18
一、浓度控制：控制污染的主要手段之一	18
二、从浓度控制向总量控制转变	18
第五节 我国的环境管理	20
一、我国的环境政策体系	20
二、总量控制与排污收费	23
三、总量控制与排污许可证制度	26
四、总量控制与环境保护投资	29
第六节 排污权交易理论	33
一、排污权交易理论	33
二、对不同类型污染物的运用	34
三、排污权交易的特征	34
第七节 排污权交易在我国的实践	37

参考文献	40
第三章 企业层烟气 SO₂ 排放控制——烟气脱硫装置建设	41
第一节 实施烟气脱硫装置建设项目渠道与基建程序	41
一、新建工程项目	41
二、技改工程项目	42
三、外国政府贷款	42
四、绿色援助计划项目	43
五、协力基金项目	43
第二节 烟气脱硫装置建设项目总承包	43
一、烟气脱硫装置建设项目的建设模式	43
二、EPC 项目总承包项目招投标程序	44
三、EPC 项目总承包合同的执行	51
四、EPC 项目总承包合同的验收与结算	56
参考文献	59
第四章 技术层烟气 SO₂ 排放控制——FGD 技术研发/设计	61
第一节 FGD 工艺选择	61
一、技术评价	61
二、经济评价	71
三、干湿法比较	73
第二节 FGD 研发	75
一、研发方法	75
二、研发内容	75
三、技术特色与优势	77
四、工程应用实例	79
第三节 FGD 设计	80
一、FGD 系统描述	80
二、设计基础	88
三、设计准则	89
四、设计步骤	90
五、系数选项	92
六、FGD 可靠性	94
七、脱硫产物的处置与综合利用	99
第四节 FGD 设备及材料	104
一、烟道、挡板门及膨胀节	104
二、烟气增压风机	106
三、烟气再热器	110
四、吸收塔	114
五、除雾器	121
六、烟囱	122
七、石灰石处置及储存	124

八、浆液泵	125
九、浆液管路和阀门	127
十、石膏旋流器	128
十一、真空脱水皮带机	129
十二、FGD 废水处理设备	131
十三、控制与仪表	131
十四、FGD 系统材料	138
第五节 FGD 系统调试与运行	144
一、FGD 系统分部调试	144
二、FGD 系统整套启动、运行和停机操作程序	146
三、FGD 系统事故处理	157
四、FGD 运行的主要控制参数	162
五、防止结垢的措施	166
六、固体产物脱水及处置特性	167
七、影响系统性能的化学性质	167
八、影响系统性能的物理因素	169
九、FGD 系统对锅炉运行的影响	170
十、FGD 运行安全性要点	171
十一、FGD 系统运行监测	178
参考文献	192

第五章 燃煤电厂烟气脱硫技术经济分析	194
第一节 投资分析	194
第二节 运行成本分析	195
一、运行成本分析依据	196
二、各项成本计算	196
三、脱硫成本综合经济分析（不同年份比较）	197
四、综合分析	199
参考文献	200

第六章 工程实例	201
第一节 扬州发电公司石灰石-石膏湿法烟气脱硫工程	201
一、概况	201
二、FGD 系统设计依据	201
三、技术标准及脱硫系统性能指标	203
四、烟气脱硫系统的主要子系统及其功能	203
五、项目实施情况	204
六、调试及效益分析	205
七、问题及解决方案	206
八、加强对脱硫系统运行的管理	207
九、脱硫系统主要设备及规范	207

第二节 太仓港环保发电有限公司一期 2×135MW 机组和二期 2×300MW 机组烟气	
脱硫工程.....	210
一、概况.....	210
二、FGD 系统设计	211
三、烟气脱硫系统分系统介绍.....	217
四、工程实施情况.....	222
五、太仓一期调试过程.....	223
参考文献.....	224
附录	225
附录一 火电厂大气污染物排放标准.....	225
附录二 两控区酸雨和二氧化硫污染防治“十五”计划.....	230
附录三 排污费征收使用管理条例.....	239
附录四 主要设计数据.....	242
附录五 招标书模板.....	244

第一章 概 论

燃煤产生的污染是我国大气污染的主要来源之一。在一次能源消费量及构成中,煤所占的比例高达70%,而我国的耗煤大户主要是燃煤电厂,其二氧化硫排放量占工业总排放量的55%左右。因此,削减和控制燃煤特别是火电厂燃煤二氧化硫污染,是目前我国大气污染控制领域最紧迫的任务之一。

第一节 燃煤电厂二氧化硫的排放与控制对策

一、燃煤电厂二氧化硫的排放

二氧化硫(SO_2)又名亚硫酸酐,是一种无色不燃的气体,具有强烈的辛辣、窒息性气味,遇水会形成具有一定腐蚀作用的亚硫酸。燃煤排放到大气中的 SO_2 若与空气中的 O_3 、 NO_2 等发生光化学反应,会迅速转化为 SO_3 ,进而与水气结合形成腐蚀和刺激性较强的硫酸,被降水洗脱降到地面,即为通常所说的酸雨(acid rain)。研究表明,我国酸雨中硫酸根与硝酸根的摩尔比大约为6.4:1,因此,我国的酸雨是硫酸型的。酸雨对水生生态系统、农业生态系统、森林生态系统、建筑物和材料以及人体健康等方面均有危害,所造成的损失是非常巨大的。据估算,我国因酸雨引起的经济损失每年超过千亿元。

据统计,我国约80%的电力能源、70%的工业燃料、60%的化工原料、80%的供热和民用燃料都来自煤。煤是一种低品位的化石能源,我国的原煤中灰分、硫分含量较高,大部分煤的灰分在25%~28%之间,硫分含量变化范围较大,从0.1%到10%不等。1995年我国商品煤的平均含硫量为1.13%,近几年硫含量有所下降。煤中的硫根据其存在形态,可分为有机硫、无机硫两大类。有机硫是指与煤的有机结构相结合的硫,如硫醇类化合物(R-SH)、硫醚(R-S-R)、二硫醚酸(R-S-S-R)、噻吩类杂环硫化物和硫醚化合物等。无机硫是以无机物形态存在的硫,通常以晶粒状态夹杂在煤中,如硫铁矿硫和硫酸盐硫,其中以黄铁矿硫(FeS_2)为主,还有少量的白铁矿(FeS_2)、砷黄铁矿(FeAsS)、黄铜矿(CuFeS_2)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)等。此外,有些煤中还有少量的单质状态存在的单质硫。

在空气过剩系数 $\alpha=1.15$ 时,燃烧含硫量为1%~4%的煤,标态下烟气中 SO_2 含量约 $1100 \times 10^{-6} \sim 3500 \times 10^{-6}$ ($3143 \sim 10000 \text{mg/m}^3$)。2000年、2001年和2002年我国燃煤电厂 SO_2 排放量分别为810万吨、650万吨和666万吨。燃煤电厂 SO_2 排放占全国工业 SO_2 排放的比例由1998年的41%上升到2002年的55%。预计到2010年和2015年我国发电装机容量将分别达到4.5亿千瓦和5.5亿千瓦, SO_2 排放量的比例也将进一步上升。因此,控制燃煤电厂 SO_2 排放,任务非常艰巨。

二、燃煤电厂二氧化硫的控制对策

自20世纪70年代初日本和美国率先实施控制 SO_2 排放战略以来,许多国家相继制定了严格的 SO_2 排放标准和中长期控制战略,加速了控制 SO_2 的步伐,大大促进了有关控制技术的发展,使 SO_2 排放在短短的十多年间,得到了大幅度的削减。

在国际公约方面,早在1979年,30多个国家以及欧盟签署了长距离越跨国界大气污染物公约,并于1983年生效。根据该协议,1985年21个国家承诺从1980~1993年期间,至

少削减 30% 的 SO_2 排放；1994 年，26 个国家签署协议，达成了第二次硫化物议定书，对每个国家的 SO_2 排放设定限值，到 2000 年，欧洲在 1980 年的水平上，削减 45% 的 SO_2 排放量，到 2010 年，削减 51%；1999 年，在瑞典歌德堡 20 个国家签署了缓解酸化、富营养化和地面臭氧议定书，对四种主要污染物制定了 2010 年国家排放限值，据此，欧洲国家在 1990 年水平上再削减 63% SO_2 ，40% NO_x 及挥发性有机化合物（VOC），17% 氨（ NH_3 ）。

为控制大气污染，我国从 20 世纪 70 年代就开始制定有关环境空气质量标准和大气污染物排放标准，目前已建立了较为完善的国家大气污染防治法规及排放标准体系，这将在第二章中做系统的介绍。

第二节 燃煤二氧化硫控制技术

目前控制燃煤 SO_2 污染技术可分为四类，即煤燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后烟气脱硫，其中烟气脱硫仍被认为是控制燃煤 SO_2 污染最行之有效的途径。

一、燃烧前脱硫技术

煤燃烧前脱硫即“煤脱硫”，是通过各种方法对煤进行净化，去除原煤中所含的硫分、灰分等杂质。选煤技术有物理法、化学法和微生物法三种，目前我国广泛采用的是物理选煤方法。物理选煤主要是利用清洁煤、灰分、黄铁矿的比例不同，去除部分灰分和黄铁矿硫。在物理选煤技术中，应用最广泛的是跳汰选煤，其次是重介质选煤和浮选，近期研究较多的技术是高梯度强磁法和微波辐射法选煤技术。我国物理选煤技术能达到 45%~55% 全硫脱除率和 60%~80% 硫铁矿硫脱除率，但不能脱除煤中的有机硫。

二、燃煤中脱硫技术

在煤燃烧过程中加入石灰石或白云石粉作脱硫剂， CaCO_3 、 MgCO_3 受热分解生成 CaO 、 MgO ，与烟气中 SO_2 反应生成硫酸盐，随灰分排出。在我国采用煤燃烧过程脱硫的技术主要有两种：一是型煤固硫；二是循环流化床燃烧脱硫技术。

型煤固硫是将不同的原料经筛分后按一定的比例配煤，煤粉碎后同经过预处理的黏结剂和固硫剂混合，经机械设备挤压成型及干燥，即可得到具有一定强度和形状的成品工业固硫型煤。型煤用固硫剂有钙系、钠系及其他金属氧化物等，其中钙系应用最广。钙系脱硫剂主要有石灰石（ CaCO_3 ）和大理石（ CaCO_3 ， MgCO_3 ）。在型煤高温燃烧时，其中的固硫剂被煅烧分解为 CaO 和 MgO ，烟气中 SO_2 即被 CaO 和 MgO 吸收，生成 CaSO_3 和 MgSO_3 。由于炉膛内有足够的氧气，一小部分生成的 CaSO_3 和 MgSO_3 会进一步氧化生成 CaSO_4 和 MgSO_4 。反应温度、钙硫比以及原煤的粒度等是影响固硫效率的主要因素。在锅炉炉膛温度下，烟气脱硫主要生成 CaSO_4 和 MgSO_4 。一般情况下钙系固硫剂的固硫效率随钙硫比的增加而提高。由于型煤中常加入少量氧化剂等组分，其燃烧性能一般比原煤好，型煤的烟尘排放量减少 54%~80%， SO_2 排放量减少 30%~75%，并可节约一定量的煤，经济效益和环境效益较好。多年来，我国工业燃料型煤的应用一直停留在工业示范阶段，今后型煤的推广应用要注重利用现有基础技术设施，并进一步发挥自身的优势，即要与动力配煤相衔接，侧重于末煤或碎煤的成型。如果一味强调散煤好烧、忽视型煤的节煤效益与环境效益，或从眼前的经济利益出发，认为型煤燃烧无利可图，甚至入不敷出，不予接受，工业型煤的推广应用难免要被延误。过分强调型煤固硫，将块煤也加以破碎成型，不但增加型煤加工成本，总体上末煤不能得到有效利用，还失掉了一种现实可行的经济调节手段。随着对 SO_2 排放控制认识的提高和管理力度的加强，排污收费标准将大幅度提高，这些势必有力推动工业型煤的推广应用和加速技术本身的完善。

循环流化床燃烧脱硫技术是指在循环流化床锅炉（CFBC）中将石灰石等廉价的原料与煤粉碎成同样的细度，与煤在炉中同时燃烧，在 800~900℃ 时，石灰石受热分解放出 CO₂，形成多孔的 CaO，CaO 与 SO₂ 反应生成硫酸盐，达到脱硫的目的。由于 CFBC 带有高温除尘器使飞出的未完全反应的脱硫剂又返回炉膛内循环利用，同时 CFBC 较低的燃烧温度不会使 CaO 烧结，从而提高了脱硫剂的利用率。影响脱硫效率的主要因素有 Ca/S 比、燃烧温度、运行压力、床深和气体流速、脱硫剂颗粒尺寸及其微孔性质以及脱硫剂的种类等。通常情况下，当流化速度一定时，脱硫率随 Ca/S 比增加而增加；当 Ca/S 比一定时，脱硫率随流化速度降低而升高。一般地说，要达到 90% 的脱硫率，常压循环流化床和增压流化床的 Ca/S 比分别为 1.8~2.5 和 1.5~2.0。750℃ 以下，石灰石的分解困难；1000℃ 以上生成的硫酸盐又将部分分解，因此，Ca/S 比一定时，床层温度以 800~850℃ 为宜。为控制床温，一般在床层内布置一部分管束（内部通水），它既是吸热强度很大的受热面，保证炉内温度适当，不致烧熔炉渣而影响正常运行，又可使 NO_x 生成量和灰分中钠、钾的挥发量大为减少。目前使用的脱硫剂主要为石灰石和白云石，石灰石更为普遍。特别是常压运行时，小的脱硫剂颗粒尺寸、大的颗粒比表面积和孔隙率等物理因素有利于脱硫反应，而流化床运行压力对石灰石的煅烧和微孔性质有较大影响。我国自 20 世纪 60 年代初开始研究和开发循环流化床燃烧锅炉，已经历了 4 个阶段：第一阶段，研究开发中小型流化床工业锅炉，目前在全国用量达数千台；第二阶段，研究开发电站用 CFBC 锅炉，目前我国已有多台兆瓦级机组在正常运行；第三阶段，研制煤气与蒸汽联产的流化床锅炉，但仍处工业示范期；第四阶段，研制以流化床气化和燃烧为基础的燃气-蒸汽联合循环发电技术，目前处于工业试验或示范阶段。但是，目前我国 CFBC 锅炉运行时大多数未加脱硫剂。国内外经验均显示，循环流化床燃烧是清洁燃烧技术并且实用性强，既能解决 SO₂ 和 NO_x 的污染问题，又能燃用高灰、高硫和低热值煤。

三、燃煤后烟气脱硫技术

燃煤后烟气脱硫（Flue Gas Desulfurization，缩写 FGD）是目前世界上惟一大规模商业化应用的脱硫技术。世界各国研究开发的烟气脱硫技术达 200 多种，但商业应用的不超过 20 种。按脱硫过程是否加水和脱硫产物的干湿形态，烟气脱硫又可分为湿法、半干法和干法三类。湿法脱硫技术成熟，脱硫效率高，Ca/S 比低，运行可靠，操作简单，但脱硫产物的处理比较麻烦，烟温降低不利于扩散，湿法的工艺较复杂，占地面积和投资较大；干法、半干法的脱硫产物为干粉状，处理容易，工艺较简单，投资一般低于湿法，但 Ca/S 比高，脱硫效率和脱硫剂的利用率低。

1. 湿法烟气脱硫技术

湿法烟气脱硫（WFGD）技术的特点是整个脱硫系统位于燃煤锅炉除尘系统之后，脱硫过程在溶液中进行，脱硫剂和脱硫生成物均为湿态，脱硫过程的反应温度低于露点，所以脱硫以后的烟气一般需经再加热才能从烟囱排出。湿法烟气脱硫过程是气液反应，其脱硫反应速度快，脱硫效率高，钙利用率高，在 Ca/S 比等于 1 时，可达到 90% 以上的脱硫效率，适合于大型燃煤电厂锅炉的烟气脱硫。

目前已开发的湿法烟气脱硫技术，主要有石灰石（石灰）/石膏洗涤法、双碱法、氨吸收法、海水脱硫等，其中以石灰石/石膏法应用最广，在世界脱硫市场上占有的份额超过 80%。石灰石/石膏法工艺成熟，适合各类煤种，脱硫效率高，系统运行的可靠性高。从 20 世纪 90 年代以来，国际上各类先进的石灰石/石膏工艺陆续在我国新建火电厂上应用，目前工艺已基本成熟，关键设备的国产化率得到了较大的提高，使一次性投资费用大大降低，运行费用也有明显下降。本书后面的章节主要以该工艺为研究对象，对其工艺和设备的研发进

行了详细的讨论,在此就不做介绍。下面简单介绍双碱法、氨吸收法、海水脱硫等湿法烟气脱硫技术的特点。

(1) 双碱法烟气脱硫技术 双碱法烟气脱硫工艺是为了克服石灰石/石灰法容易结垢的缺点而发展起来的。它先用碱金属盐类如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_3 等的水溶液吸收 SO_2 ,然后在另一石灰反应器中用石灰将吸收 SO_2 后的溶液再生,再生后的吸收液再循环使用,最终产物以亚硫酸钙和石膏形式析出。

最初的双碱法一般只有一个循环水池, NaOH 、石灰和脱硫过程中捕集的飞灰同在一个循环池内混合。在清除循环池内的灰渣时,烟灰、反应生成物亚硫酸钙、硫酸钙及石灰渣和未完全反应的石灰同时被清除,清出的混合物不易综合利用而成为废渣。为克服传统双碱法的缺点,对其进行了改进。主要工艺过程是,清水池一次性加入氢氧化钠溶剂制成脱硫液,用泵打入吸收塔进行脱硫。三种生成物均溶于水,在脱硫过程中,烟气夹杂的飞灰同时被循环液湿润而捕集,从吸收塔排出的循环浆液流入沉淀池。灰渣经沉淀定期清除,外运处置或综合利用。上清液溢流进入反应池与投加的石灰进行反应,置换出的氢氧化钠溶解在循环水中,同时生成难溶解的亚硫酸钙、硫酸钙和碳酸钙等,可通过沉淀清除。

与石灰石或石灰湿法相比,钠碱双碱法原则上具有如下优点:

① 用 NaOH 脱硫,循环水基本上是 NaOH 的水溶液,在循环过程中对水泵、管道、设备均无腐蚀与堵塞现象,便于设备运行与保养;

② 吸收剂的再生和脱硫渣的沉淀发生在吸收塔外,减少了塔内结垢的可能性,因此可以用高效的板式塔或填料塔代替目前广泛使用的喷淋塔,从而减小了吸收塔的尺寸及操作液气比,降低脱硫成本;

③ 脱硫效率高,一般在 90% 以上。缺点是 Na_2SO_3 氧化副反应产物 Na_2SO_4 较难再生,需不断向系统补充 NaOH 或 Na_2CO_3 而增加碱的消耗量,石灰置换反应速率慢,反应池占地面大,另外, Na_2SO_4 的存在也将降低石膏的质量,灰渣综合利用率低,处置困难。

(2) 氨法烟气脱硫技术 氨是一种良好的碱性吸收剂,其碱性强于钙基吸收剂。用氨吸收烟气中的 SO_2 是气-液或气-气相反应,反应速率快,吸收剂利用率高,吸收设备体积可大大减小。另外,其脱硫副产品硫酸铵在某些地区可作为农用肥料。20 世纪 70 年代初,日本和意大利等国相继开发成功湿式氨法烟气脱硫工艺,但由于其高运行成本以及易腐蚀、净化后烟气中含气溶胶等问题而影响推广应用,进入 90 年代后,随着技术的进步和对氨法烟气脱硫观念的转变,其应用呈逐步上升的趋势。

氨法烟气脱硫工艺主要由吸收过程和结晶过程组成。在吸收塔中,烟气中的 SO_2 与氨水吸收剂逆向接触, SO_2 被氨水吸收,生成亚硫酸铵与亚硫酸氢铵。在吸收塔底槽,亚硫酸铵被充入的强制氧化空气氧化成硫酸铵。由底槽排出的硫酸铵吸收液,先经灰渣过滤器滤去飞灰,再在结晶反应器中析出硫酸铵结晶液,经脱水、干燥后得到副产品硫酸铵。脱硫后的烟气经塔内上方安置的湿式电除尘器脱除雾滴和气溶胶后,再经气-气热交换器升温后排出烟囱。

该工艺的主要技术特点是脱硫效率高,能满足任何当地的环保要求,对烟气条件变化适应性强,副产物为直径 0.2~0.6mm 的硫酸铵晶体,在某些地区可做肥料,整个系统不产生废水或废渣,能耗低,对安全运行有高可靠性和适用性。不足之处是一次性投资费用和运行费用较高,受当地氨的来源限制,副产物硫酸铵的利用途径要充分考虑。

(3) 海水烟气脱硫技术 海水通常呈弱碱性, pH 值为 7.5~8.3,自然碱度约为 1.2~2.5mmol/L,因而海水具有天然的酸碱缓冲能力及吸收 SO_2 的能力。国外一些脱硫公司利用海水的这种特性,成功地开发出海水脱硫工艺。该工艺不产生任何废弃物,具有技术成

熟、工艺简单、系统运行可靠、脱硫效率高和投资运行费用较低等特点, 在一些沿海国家和地区得到了广泛的应用。挪威 ABB 公司的海水脱硫工艺已在挪威及国外建成 20 多套装置, 我国深圳西部电力公司 2 号 300MW 机组从 ABB 公司引进该技术, 1998 年 7 月建成投运。

在海水脱硫工艺中, 海水采用一次直流的方式在脱硫塔内吸收烟气中的 SO_2 , 然后进入曝气池, 在曝气池注入大量的海水和空气, 将 SO_2 氧化成硫酸根离子, 至其水质恢复后又排入大海。海水脱硫技术作为一种减少大气污染的方法, 是否有可能给海洋环境带来二次污染, 自然是脱硫工艺方案选择之前人们最关心的问题之一。为此, 挪威 Bergen 大学鱼类和海洋生物系于 1990~1994 年连续 5 年对挪威 Statfjord 炼油厂海水脱硫排水海域底质进行了跟踪监测, 监测结果表明: 在排放口附近没有重金属沉积的迹象, 且从观测值看来对环境没有影响; 采样调查证明海底生物具有良好的环境条件, 自 1989 年以来生物种类及个体数量均有增加, 生物种类的多样性和均匀性在逐渐升高; 排放口启用 52 个月以来, 海洋环境条件仍保持良好状态, 在海底生物中没有发现有害物质。

(4) 湿法烟气脱硫技术的研究进展 对湿法烟气脱硫技术的研究主要在两个方面: 一是研究如何通过提高空塔气速, 提高喷雾效果或简化工艺等改进措施来进一步降低设备投资和运行费用, 这是湿法烟气脱硫技术从开始工业应用以来, 各国研究者一直为之努力的方向; 二是研究开发新的脱硫方法如膜法烟气脱硫、微生物法烟气脱硫等。

膜法烟气膜硫的工作原理是两个流动相通过多孔膜进行接触, 烟气中 SO_2 和 CO_2 可通过膜孔进入碱性溶液, 并与该溶液中的吸收剂反应而被吸收, 而烟气中的 O_2 、 N_2 等其他气体被截留在气相中。由于膜是憎水性的, 液体不能通过膜渗透到气相。在膜分离器中, 碱性 Na_2SO_3 或 NaOH 与溶解后的 SO_2 反应生成亚硫酸氢钠。亚硫酸氢钠可通过与可生方法如加热解吸或电渗析, 使吸收剂再生, 解吸出来的 SO_2 可加工成液体 SO_2 、硫磺或硫酸。

基于电渗析再生的膜法烟气脱硫 (MCED) 概念设计的结果显示, 与常规的石灰石/石膏湿法烟气脱硫相比, 其吸收塔费用降低 70%, 总投资可减少 30% 以上, 操作费用可降低一半。因此, 膜法烟气脱硫是一种有巨大商业应用潜力的烟气脱硫技术, 将会成为 FGD 领域新的研究热点。

微生物法烟气脱硫技术是近年来 FGD 领域又一研究热点。国外已着手研究利用生物技术进行烟气脱硫, 研制了 BIO-FGD 烟气脱硫装置。先利用厌氧菌种将硫酸盐还原为硫化氢, 再经好氧菌种把硫化氢氧化成硫, 后者再与金属离子结合成硫化物沉淀。典型的脱硫细菌有脱硫弧菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*)、紫色硫细菌 (*Chromatiaceae*)、绿色硫细菌 (*Chlorobiceae*)、排硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*)、贝氏硫菌属 (*Beggiatoa*)、辨硫菌属 (*Thiopoloca*)、发硫菌属 (*Thiothrix*) 等。从国内外的研究成果看, 可以将微生物脱硫技术与目前广泛使用的湿法脱硫相结合。用微生物水溶液或悬浮乳液吸收气相中的硫化物, 然后利用微生物脱除液相中溶解的硫化物。随着基因工程技术的成熟与应用, 筛选和构建高效脱硫工程菌将更有利于脱硫技术的发展和應用。

微生物法烟气脱硫技术目前仍处于初期研究阶段, 工业化程度不高。究其原因, 一是受微生物基础研究的限制。因微生物的生长和代谢与污染物数量、种类, 生物种群的构成及环境因素有关, 单纯的功能菌的工业放大上有技术上的困难。生化过程的控制也影响到功能菌的培养与应用。二是微生物脱硫工艺与设备的研究比较滞后, 有待在开发高效、经济实用的技术与设备方面加强研究力量。微生物脱硫技术的发展将集中在以下三个方面。

① 高效功能菌的选育。随着基因技术的发展, 该领域的研究将成为微生物脱硫技术发展的基础。

② 微生物对硫代谢途径的控制研究。如何使微生物代谢硫的产物更易从反应相中分离,

或将代谢物固定在液相中将是决定微生物脱硫技术能否得到市场认可的关键。

③ 复合微生物脱硫技术的研究。因微生物脱硫的工业化离不开微生物系统的综合利用。因此,发展多菌群、单/多相反应器的研究,以及生化/物化法的复合技术将是工程研究人员的关注重点,也是微生物脱硫技术市场化的关键。不论从哪个方面入手,微生物脱硫技术的工业化应用是该技术研究的核心内容。随着对大气质量要求的提高,微生物脱硫技术的发展将成为污染物处理技术研究的新热点。

2. 半干法烟气脱硫技术

半干法是利用烟气显热蒸发石灰浆液中的水分,同时在干燥过程中,石灰与烟气中的 SO_2 反应生成亚硫酸钙等,并使最终产物为干粉状。半干法工艺较简单,干态产物易于处理,无废水产生,投资一般低于湿法,但脱硫效率和脱硫剂的利用率低,一般适用于低、中硫煤烟气脱硫。在半干法烟气脱硫技术中主要有喷雾干燥烟气脱硫、循环流化床烟气脱硫和增湿灰循环烟气脱硫等技术。

(1) 喷雾干燥烟气脱硫技术 喷雾干燥烟气脱硫是利用喷雾干燥原理,在吸收剂喷入吸收塔后,一方面吸收剂与烟气中的 SO_2 发生化学反应,生成固体产物;另一方面烟气将热量传递给吸收剂,使之不断干燥,在塔内脱硫反应形成的产物为干粉,其部分在塔内分离,由锥体出口排出,另一部分随脱硫后烟气进入电除尘器收集。喷雾干燥烟气脱硫工艺流程包括:吸收剂制备、吸收剂浆液雾化、雾粒与烟气的接触混合、液滴蒸发与 SO_2 吸收、灰渣排出和灰渣再循环,其中吸收剂浆液雾化、雾粒与烟气接触混合、液滴蒸发与 SO_2 吸收在喷雾干燥吸收塔内进行。

喷雾干燥烟气脱硫工艺大多采用 CaO 含量尽可能高的石灰作脱硫剂。石灰仓内储存的粉状石灰经螺旋输送机送入消化槽消化,并制成高浓度浆液,然后进入配浆槽,配浆槽上设有过滤器,以清除大颗粒杂质。在配浆槽内用水将浓浆稀释到需要的浓度,一般为 20% 左右,然后用泵打入位于石灰乳储罐之上的振动筛(网眼直径约 1.5mm),除去大颗粒杂质。过滤后的石灰乳流入石灰乳储罐,再用泵送入高位给料罐备用。喷雾干燥烟气脱硫工艺的关键设备是脱硫塔,安装于吸收塔顶部的离心喷雾机具有很高的转速(10000~20000r/min),吸收剂浆液在离心力作用下喷射成均匀的雾粒,雾粒直径小于 $100\mu\text{m}$ 。这些具有很大表面积的分散微粒,一经同烟气接触,就发生强烈的热交换和化学反应,迅速将大部分水分蒸发掉,形成含水量较少的固体产物。该产物是亚硫酸钙、硫酸钙、飞灰和未反应氧化钙的混合物。由于其未完全干燥,在烟道和除尘器内未反应氧化钙仍将继续与烟气中的 SO_2 反应,使脱硫效率有一定的提高。从喷雾干燥吸收塔和除尘器底部收集的灰渣中含有相当数量反应剩余的氧化钙,大多燃煤飞灰也含有一定碱性物质。为了减少新鲜脱硫剂的耗量,将部分脱硫灰渣再循环是必要的。若 FGD 系统入口处脱硫剂与 SO_2 的化学计量比为 1.5,进行灰渣再循环操作时,可使反应区的实际化学计量比接近 3.0,有利于脱硫反应的进行。据报道脱硫灰渣再循环可使系统脱硫率提高 10%~15%。同时灰渣的再循环改善了传质传热条件,有利于雾粒干燥,从而改善了吸收塔塔壁结垢的趋势。除上述系统外,许多欧洲国家在喷雾干燥脱硫工艺中增设预除尘器和烟气再热装置。烟气进入设置于吸收塔前的预除尘器,把烟气中的大多数飞灰去除。其目的有以下几个方面:防止下游设备由飞灰带来磨损;降低废物处理的体积;由于飞灰的市场已经比较完善,预除尘器得到的飞灰可以出售。预除尘器通常是一台简单的单电场电除尘器。在改造工程中,往往把已有的除尘设备作为预除尘器。

从 1980 年首台喷雾干燥脱硫装置投入商业运行以来,遇到的主要问题为以下几个方面:容器和管道堵塞;吸收塔内固体沉积;喷雾器磨损和破裂;烟道和除尘器腐蚀。这些问题是由石灰浆液或石灰粉末引起的,也是喷雾干燥吸收塔或处理浆液和粉末工业的常见问题。

① 石灰具有容易吸收水气变成坚硬固体的特性，石灰浆会造成堵塞和磨损。另外，由于缺少合理的设计技术，一些问题主要发生在运行初始阶段并与特定的位置有关。容器与管道问题是固体沉积以及由此引起的堵塞。这是由于浆液流速小于设计值，管道内存在流动停滞区，使用过量的石灰及飞灰等原因造成的。这些问题导致要周期性地关闭受影响的部件以清除坚固的沉积物。改进的方法包括修改管道设计，提高浆液流速，消除流动死角，提高浆液槽泵的吸入短管，改进搅拌和容器隔板的设计，在运行中周期性地转动设备。

② 在许多喷雾干燥脱硫塔中固体沉积分布往往会从局部扩展到整个塔内壁面上，这是喷雾干燥脱硫工艺需要解决的最重要问题之一。在设计工况下连续运行可冲刷掉少量的局部沉积物，清除大量沉积物则需要关闭吸收塔。导致产生沉积物的主要原因是吸收塔内温度控制不合理以及运行时喷入的固体浓度小于设计值。由于运行过程中安装在吸收塔出口管道内的热电偶表面逐渐被脱硫产物覆盖，因此读出的温度将变得不准确。研究表明在吸收塔出口温度控制回路中加入入口气体流量和温度的前馈信号，可使吸收塔出口温度更加稳定并且减少固体沉积物。

③ 喷射石灰浆的喷雾器会遇到磨损和破裂的问题，特别是在达到最佳工况前的初始运行阶段。旋转喷雾器以其良好的性能成为喷雾干燥脱硫工艺中使用最普遍的浆液分散器。不过由于机械上比较复杂，与其他类型的喷雾器（如双流体喷嘴）相比，旋转喷雾器需要更加严格的维护。

④ 除尘器（ESP 和袋式除尘器）的腐蚀问题主要与烟气温度低而且湿度高有关。调峰电厂容易遇到这个问题，因为每天它们要经受相当大的负荷变化，而且周末期间停止运行。这将导致每个星期中除尘器的温度多次低于露点温度，形成的酸液在壁面上凝结导致腐蚀。

上述四方面的问题目前已经得到了解决，使喷雾干燥烟气脱硫系统运行的可靠性大大提高，已超过 97%，这是 20 多年来，简化工艺设计和去除系统中多余装置的结果，可靠性的提高使半干法烟气脱硫市场占有率仅次于湿法，列第二位。

（2）循环流化床烟气脱硫技术 循环流化床烟气脱硫（CFB-FGD）技术是 20 世纪 80 年代后期由德国 Lurgi 公司研究开发的。目前该技术的 200MW 烟气循环流化床脱硫系统已投入运行。德国的 Wulff 公司在该技术基础上开发了回流式循环流化床烟气脱硫技术。此外，丹麦 FLS. Miljo 公司开发的气体悬浮吸收技术也得到了应用。

循环流化床烟气脱硫系统由石灰浆制备系统、脱硫反应系统和收尘及引风系统组成，其主要设备为流化床反应器、带有特殊预除尘装置的电除尘器、水及蒸汽喷入装置、引风机等设备。其工艺过程为从锅炉出来的烟气进入 GSA 反应器的底部，与雾化的石灰浆混合，反应器内的石灰浆在干燥过程中与烟气中的 SO_2 及其他酸性气体进行中和反应。烟气经旋风分离器分离粉尘后进入电除尘器或袋式除尘器，然后符合标准的清洁气经烟囱排放到大气中。含有脱硫灰和未反应完全的石灰的流化床床料在旋风分离器中分离，其中 99% 的床料经调速螺旋装置送回反应器中循环，只有大约 1% 的床料作为脱硫灰渣排出系统。脱硫灰的循环意味着未反应的石灰可以继续脱硫反应，并且脱硫灰的循环可以更好地分散雾化石灰浆，促进脱硫反应的进行。主要控制参数有床料循环倍率、流化床床料浓度、烟气在反应器及旋风分离器中停留时间、钙硫比、反应器内操作温度等。循环流化床烟气脱硫技术的主要特点如下：没有喷浆系统及浆液喷嘴，只喷入水和蒸汽；新鲜石灰与循环床料混合进入反应器，依靠烟气悬浮，喷水降温反应；床料有 98% 参与循环，新鲜石灰在反应器内停留时间累计可达到 30min 以上，使石灰利用率可达 99%；反应器内烟气流速为 1.83~6.1m/s，烟气在反应器内停留时间约 3 s，可以满足锅炉负荷从 30%~100% 范围内的变化；对含硫量为 6% 的煤，脱硫率可达 92%；基建投资相对较低，不需专职人员进行操作和维护；存在