

环保装备技术丛书

燃煤烟气湿法脱硫设备

全国环保产品标准化技术委员会环境保护机械分技术委员会
武汉凯迪电力环保有限公司



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

环保装备技术丛书

燃煤烟气湿法 脱硫设备

全国环保产品标准化技术委员会环境保护机械分技术委员会
武汉凯迪电力环保有限公司



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书是《环保装备技术丛书》的《燃煤烟气湿法脱硫设备》分册。

全书共分十四章，主要内容包括燃煤烟气石灰石—石膏湿法脱硫基础理论，KKS 编码在脱硫系统中的应用，脱硫系统总体布置，湿法脱硫子系统，脱硫系统控制联锁条件，脱硫系统主要设备，吸收塔体及基础，脱硫系统防腐，职业健康安全管理，脱硫系统的调试、验收、运行与维护，常见故障与处理，设备性能测试，包装与运输等。

本书内容丰富，数据翔实，可供燃煤电厂脱硫系统设计、调试、运行与维护人员阅读使用，也可供大专院校师生、环保监测及相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

燃煤烟气湿法脱硫设备/全国环保产品标准化技术委员会
环境保护机械分技术委员会，武汉凯迪电力环保有限公司
编. —北京：中国电力出版社，2010.11

(环保装备技术丛书)

ISBN 978-7-5123-0997-5

I. ①燃… II. ①全…②武… III. ①煤烟污染-湿法-烟
气脱硫-设备 IV. ①X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 202011 号

中国电力出版社出版、发行

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

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2011 年 1 月第一版 2011 年 1 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 21.75 印张 511 千字

印数 0001—5000 册 定价 45.00 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

保护环境

造福人类

王金弟

中国机械工业联合会副秘书长 王金弟

《环保装备技术丛书 燃煤烟气湿法脱硫设备》

编 委 会

顾 问 陈义龙 潘庠生 唐宏明

主 任 徐志安

副主任 徐尹生 李雄浩

主 编 李雄浩

参 编 (排名不分先后)

魏世发 韩 旭 于永合 刘 斌

杨 虹 许金星 王志龙 丁后亮

刘立权 李启辉 刘世铸 张小平

林胜周 张 轶 薛永杰 王祖武

韩长民 马宝社 王希林 徐尹生

赵 红 胡必飞 张宏文 高道中

徐志安 唐宏明 陈义龙 潘庠生



同一个地球，同一片蓝天，环境保护不分国界。让天更蓝、水更清、山更绿，是人类的共同责任与目标。

以污染换取繁荣不是人类发展的初衷，高能耗、高污染的工业生产，人类过度消费的生活方式，以及对自然资源的掠夺性开发，使人类赖以生存的环境日趋恶化，已经严重威胁着人类的生存。有效遏制环境恶化已刻不容缓。

尽管现在我国钢产量、水泥产量已居世界第一位，发电量居世界第二位，正从制造大国向制造强国转变，但能源浪费情况依然触目惊心，污染仍然十分严重，环保形势更趋严峻。近年来，电除尘器的提效创新，袋式除尘的蓬勃发展，烟气脱硫的迅速推进，烟气脱硝的蓄势待发，环保装备的发展呈现了多头并进的可喜局面。如何因势利导，规范有序、科学地进行综合管理，其中的一个重要环节是把治理污染的装备使用好、管理好，并使其发挥应有的效能。

以企业为主体，以市场为导向，产、学、研相结合的产品技术自主创新正在不断深入，科研开发进入了新一轮百花齐放、百家争鸣阶段，不断涌现出的新技术、新产品，谱写着污染治理装备的新篇章。

1987年，原机械工业部组建了电除尘器标准化技术委员会（简称标委会）。2005年，经国家发展和改革委员会及中国机械工业联合会批准，标委会兼并了原机械工业部布袋除尘标准化技术委员会，并扩展到烟气脱硫、烟气脱硝等大气污染治理装备领域，组建了机械工业环境保护机械标准化技术委员会大气净化设备分技术委员会。2008年，经国家标准化管理委员会批准，成立了全国环保产品标准化技术委员会环境保护机械分技术委员会。24年来，在政府的引导和推动下，按照《标准化法》的规定，瞄准国际先进技术，并结合我国国情，依法制定并修订了大气治理装备及相关领域的国家标准、行业标准75项，在提高我国大气污染治理装备技术水平和系统性能保证等方面起到了十分重要的作用。特别是创造性地制定了填补我国空白的脱硫、脱硝系列国家标准。国际上首次对脱硫、脱硝技术装备的核心设备，关键装置的设计选型、制造安装、运行维护及安全问题等各个重要环节进行了全面的质量控制，首次提出燃煤烟

气脱硫装备系统全面的性能测试方法。脱硫、脱硝系列国家标准被国内外供应商、用户及科研机构广泛采纳与应用。

以脱硫、脱硝系列国家标准为核心，数十项行业标准为支撑的脱硫、脱硝行业标准体系，融合了委员单位中 80 余项自主创新的专利技术，整合了 59 家龙头企业、大专院校、科研院所等国内外同行的优势力量和重大科技成果，引领着国内企业在烟气脱硫、脱硝方面健康发展与技术专利化、专利标准化、标准产业化，有力地推动行业真正从中国制造走上中国创造的创新之路。

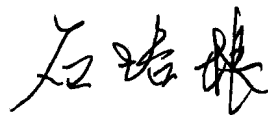
坚持以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，加快大气污染防治装备行业的技术进步速度，引导并规范行业的健康发展，大力推广新技术、新工艺、新产品、新材料，应从教育着手，从基础抓起。2007 年，标委会决定编写烟气脱硫、烟气脱硝、电除尘器、布袋除尘器四大大气污染治理装备主导产品系列丛书。由浙江菲达环保科技股份有限公司、浙江大学、武汉凯迪电力环保有限公司、中钢集团天澄环保科技股份有限公司分别牵头成立电除尘器、烟气脱硝、烟气脱硫、布袋除尘器编写小组，集国内外数十家企业之经验，瞄准国际先进水平，结合标准的宣贯、培训，历时 3 年，几经审查论证，终得以成书。

环保装备技术丛书较全面地反映了我国大气污染防治装备的技术现状、技术要点及使用要求，是理论与实践的有机结合。其对基础教育、科技普及、运行维护大有益处，可供该领域的科研单位、大专院校及广大企事业工程技术人员和一线工人参考。

环境保护，事业崇高、责任重大、使命光荣，是造福人类最具意义的公益事业。让我们同心协力，与时俱进，为祖国美好的明天，为社会的全面和谐与经济的可持续发展作出更大的贡献。

全国环保产品标准化技术委员会环境保护机械分技术委员会
机械工业环境保护机械标准化技术委员会大气净化设备分技术委员会

主任委员



2010 年 10 月

近年来,随着国民经济的快速发展,我国对燃煤锅炉烟气污染物排放的控制要求越来越高。20世纪90年代,我国引进国外技术,建造了8个示范工程,短短十几年时间内,我国配套脱硫设备的火电厂装机容量已超过3亿千瓦。脱硫环保行业的快速发展,为国家环保技术研究及环保型企业的快速发展创造了条件,但也带来了很多问题,尤其是没有统一的技术标准、装备制造标准、检测标准和运行维护标准,给管理、建设、生产造成了很多困难,脱硫设施质量参差不齐,稳定性、可靠性、投入率都有待提高,国家大量的投资未能达到预期效果,设备国产化及企业出口也遭遇了瓶颈。

2007年以前,由于历史原因,世界上几乎所有的脱硫技术都被引进应用于我国的各行业脱硫设施中,引进的技术良莠不齐,流派众多,兼容性和统一性差,给政府管理、企业生产带来混乱。全国环保产品标准化技术委员会环境保护机械分技术委员会委员、机械工业环境保护机械标准化技术委员会大气净化设备分技术委员会以国家利益为己任,承担了脱硫技术及装备国家标准和行业标准的系统化,为中国脱硫行业提供了可靠的技术保证,并促进了我国环保技术与装备的出口。

编者所在的武汉凯迪电力环保有限公司联合武汉大学,在脱硫设施研发、设计、建造、调试、运行维护方面积累了十余年的经验,是中国最好的脱硫环保公司之一,不仅在国内市场占有率首屈一指,在香港、印尼、越南、巴西、智利等海外市场也取得了成功业绩。此书即为公司同事十余年工作经验的全面总结和提炼,内容涵盖基础理论、KKS编码、总体布置、分系统描述、控制联锁逻辑、主要设备介绍、吸收塔技术、防腐材料、职业健康安全管理、调试验收、运行维护、常见故障诊断、性能测试、标识等,内容全面而具体,有些章节是同类书籍中没有见过的,尤其是职业健康安全管理,是国内很薄弱的方面,本书总结了武汉凯迪电力环保有限公司在香港CLP项目的经验,奉献给读者,希望对中国公司的海外工程起一定的参考作用。

本书第一章由王祖武(武汉大学)、韩旭、李雄浩编写,第二章由魏世发、

韩长民编写，第三章由杨虹、李雄浩编写，第四章由李雄浩、魏世发、马宝社编写，第五章由李雄浩、李启辉、刘立权、张小平、林胜周编写，第六章由魏世发、王志龙、王希林、徐尹生编写，第七章由张轶、刘世铸编写，第八章由李雄浩、赵红、丁后亮编写，第九章由胡必飞、李雄浩、薛永杰编写，第十章由于永合、刘斌、张宏文编写，第十一章由高道中、许金星、徐志安编写，第十二章由李雄浩、唐宏明、陈义龙编写，第十三章由李启辉、潘庠生编写，第十四章由王希林、刘立权、韩旭编写。全书由李雄浩、魏世发、韩旭、薛永杰、王志龙统稿。

全书由彭方、马果骏、胡建明、林勇、孙克勤审稿，这五位业界德高望重的同志均仔细审阅了全文，并提出了许多中恳的意见。

本书编写过程中，得到了庄德安、高翔、吴树志、丹慧杰、何育东、陈有富、周皓等资深专家的指导，也得到了诸多国内同行、学者、用户的帮助，同时，武汉凯迪电力环保有限公司在人力、财力方面提供了大力支持，在此一并表示诚挚的谢意。

希望本书能为政策管理者，高校师生，设计、制造、安装、调试及运行维护人员提供帮助。

由于编者学识及经验有限，书中难免存在疏漏或不妥之处，恳请专家、学者和同行不吝批评指正。另外，除了书中所列的参考文献外，本书编写过程中还参阅了我国电力、环保等行业的大量文献资料，恕难以一一列出，在此谨向有关专家、学者和同仁致谢。

编 委 会

2010 年 9 月



序

前言

第一章 燃煤烟气石灰石—石膏湿法脱硫基础理论	1
第一节 石灰石—石膏湿法脱硫的基本原理.....	1
第二节 影响脱硫系统性能的主要因素.....	8
第三节 常用的石灰石—石膏脱硫技术类型	12
第四节 脱硫效率的设计与保证	21
第二章 KKS 编码在燃煤烟气湿法脱硫中的应用	24
第三章 燃煤烟气湿法脱硫系统总体布置	35
第一节 概述	35
第二节 脱硫岛（系统）主要设备的建（构）筑物	36
第三节 脱硫岛道路及绿化	48
第四章 燃煤烟气湿法脱硫子系统	49
第一节 吸收剂制备系统	49
第二节 烟气系统	56
第三节 吸收及氧化系统	60
第四节 副产物脱水系统	65
第五节 脱硫废水处理系统	68
第六节 工艺水系统	74
第七节 压缩空气系统	74
第八节 电气系统	75
第九节 仪控系统	83
第十节 土建、钢结构系统.....	101
第五章 燃煤烟气湿法脱硫系统控制联锁条件	104
第一节 脱硫系统控制联锁的总体概念、FGD 及锅炉保护	104
第二节 脱硫系统控制联锁条件的应用实践.....	107
第六章 燃煤烟气湿法脱硫系统主要设备	122
第一节 增压风机.....	122

第二节	挡板门	126
第三节	氧化风机	132
第四节	旋流器	136
第五节	球磨机	141
第六节	真空过滤机	144
第七节	烟气换热器 (GGH)	152
第八节	浆液循环泵	161
第九节	喷嘴	164
第七章	吸收塔体及基础	172
第一节	吸收塔的结构计算	172
第二节	吸收塔基础设计	174
第三节	吸收塔的制作及安装	176
第八章	脱硫系统防腐	181
第一节	脱硫系统腐蚀环境与腐蚀机理	181
第二节	脱硫装置的防腐现状	182
第三节	脱硫系统防腐材料的选择	183
第九章	职业健康安全管理	193
第一节	职业健康安全管理体系	193
第二节	职业健康安全管理计划	194
第三节	职业健康安全风险控制	195
第四节	职业健康安全事故处理	199
第十章	烟气湿法脱硫设备的调试与验收	202
第一节	调试内容	202
第二节	调试前准备工作及安全注意事项	203
第三节	设备电气元件的检查与试验	205
第四节	设备单机调试	206
第五节	设备分系统调试	207
第六节	设备联合启动负荷整机调试 (168h)	209
第七节	脱硫装置移交	213
第八节	提交脱硫设备调试、验收以及未尽事宜文件	214
第十一章	烟气湿法脱硫设备的运行与维护	227
第一节	脱硫设备启动、停机操作	227
第二节	脱硫设备运行中的正常调节	234
第三节	脱硫设备节能环保运行	237
第四节	脱硫设备运行、维护安全值班制度	242

第五节	脱硫设备的维护与保养	247
第六节	脱硫设备的大小修项目	251
第十二章	烟气湿法脱硫设备常见故障诊断	257
第一节	概述	257
第二节	脱硫设备运行阶段常见故障及处理	258
第三节	由脱硫设备运行参数分析故障原因	309
第十三章	烟气湿法脱硫设备性能测试	311
第一节	脱硫设备性能测试目的和内容	311
第二节	脱硫设备性能测试要求、范围界定和试验准备	311
第三节	烟气参数测量及设备压力降	313
第四节	烟气成分测试及脱除效率	318
第五节	烟气粉尘浓度测试及除尘效率	319
第六节	吸收剂消耗量测试和钙硫摩尔比	320
第七节	脱硫副产物成分的测试	322
第八节	其他性能参数的测试	322
第九节	性能测试报告	323
第十四章	标牌、标志、包装、运输和储存	325
第一节	包装及运输标准概述	325
第二节	运输包装方法	325
第三节	保护性包装	326
第四节	包装标记和标签	328
第五节	运输	329
参考文献		330

第一章

燃煤烟气石灰石—石膏湿法脱硫基础理论

第一节 石灰石—石膏湿法脱硫的基本原理

石灰石—石膏湿法脱硫技术是当前国内外应用范围最广的烟气脱硫（Flue Gas Desulfurization, FGD）技术，它采用价廉易得的石灰石作为脱硫吸收剂，石灰石经破碎磨细成粉状，与水混合搅拌成浆液或直接与水混磨成浆液。在吸收塔内，吸收浆液与烟气接触混合，烟气中的二氧化硫与浆液中的碳酸钙以及鼓入的氧化空气进行化学反应被脱除，最终反应生成石膏。脱硫后的烟气经除雾器除去夹带出的细小液滴，经换热器（GGH）加热升温后排出烟囱，脱硫石膏经脱水装置脱水后回收。典型的石灰石—石膏湿法烟气脱硫系统如图 1-1 所示。

该工艺的化学反应主要发生在吸收塔内。一般认为，在吸收塔内发生 SO_2 的吸收、石灰石的溶解、亚硫酸根的氧化和石膏结晶等一系列复杂的物理化学过程。

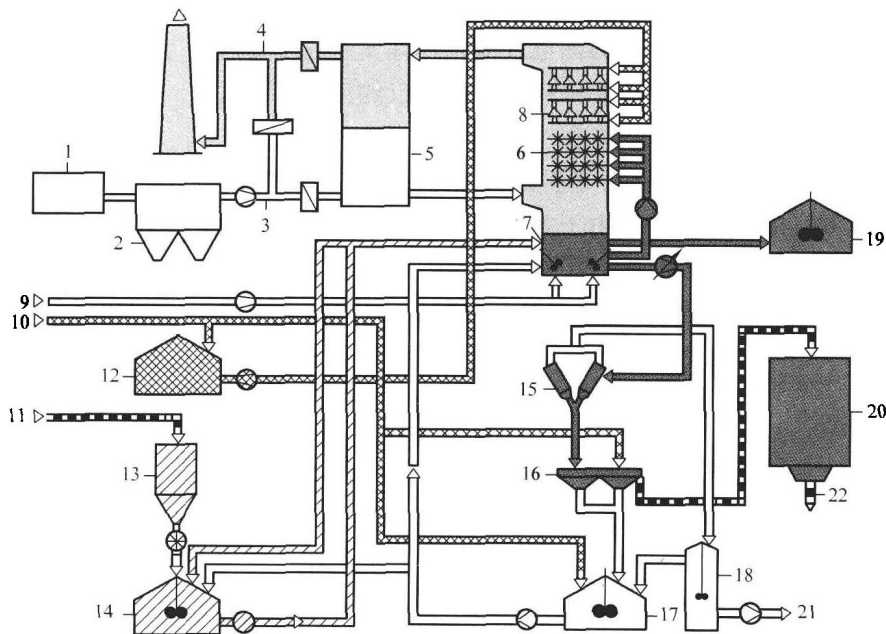


图 1-1 典型石灰石—石膏湿法烟气脱硫系统

- 1—锅炉；2—除尘器；3—引风机；4—烟囱；5—烟气换热器；6—吸收塔；7—反应罐；8—除雾器；9—氧化空气；10—工艺用水；11—石灰石粉；12—工艺水箱；13—石灰石粉仓；14—石灰石浆池；15—水力旋流器；16—真空皮带过滤机；17—滤液水箱；18—溢流储罐；19—事故储罐；20—石膏仓（或石膏库房）；21—废水；22—石膏



一、SO₂的吸收

液态悬浮液吸收 SO₂ 是一个气液传质过程，其传质过程可以用双膜理论来描述，如图 1-2 所示。依据双膜理论，在气液之间存在一个稳定的界面，界面两侧各有一层很薄的层流薄膜，即气膜和液膜，它们将气液吸收传质过程大致分为四个阶段：

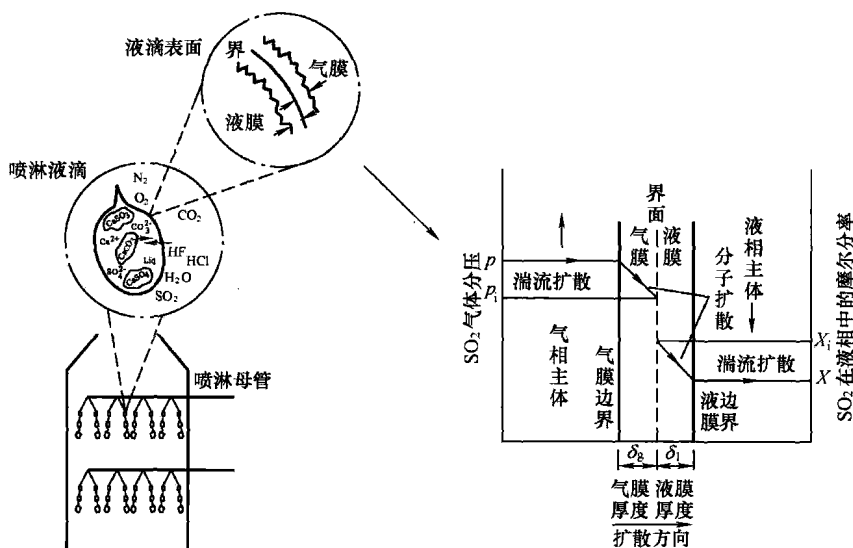


图 1-2 SO₂ 吸收双膜理论示意

- (1) 气态反应物质从气相主体向气—液界面的传递。
- (2) 气态反应物穿过气—液界面进入液相，并发生化学反应。
- (3) 液相中的反应物由液相主体向相界面附近的反应区迁移。
- (4) 反应生成物从反应区向液相主体的迁移。

气液传质过程中，SO₂ 通过分子扩散方式穿过在气液交界面的气膜和液膜，气液交界面可以是雾滴或湿润的填料表面。由于 SO₂ 在气相中有充分的流体扰动，其浓度是均匀的，而且 SO₂ 在气相中的扩散系数大于它在液相中的扩散系数，因此 SO₂ 质量传递的主要阻力来自液相，但其传递的总阻力等于两相传递阻力之和，即 SO₂ 脱除效率受其在气、液两膜中分子扩散速率的影响。SO₂ 在气相和液相界面的传质可用传质单元来表达，即

$$NTU = \ln\left(\frac{SO_{2in}}{SO_{2out}}\right) = \frac{K_G A p V}{G} \quad (1-1)$$

式中 NTU——传质单元数；

G ——气体摩尔速率，mol/s；

SO_{2in} ——入口 SO₂ 体积浓度，μL/L；

SO_{2out} ——出口 SO₂ 体积浓度，μL/L；

K_G ——总传质系数，mol/(cm² · s · atm)；

A ——单位体积界面面积，m²/m³；

p ——吸收塔绝对压力，atm；

V ——吸收塔体积，m³。

从式 (1-1) 可以看出，对于给定的气流速率 G ，脱硫率将随 K_G 和 A 的增加而增加， A



的影响更为直接。对于喷淋塔, A 为所有喷雾液滴的总表面积; 对于托盘塔, A 为液滴表面积及托盘上气泡表面积之和; 对于填料塔, A 为填料的湿润表面与少量由气流带出填料的液滴表面积之和。对于脱硫塔, 界面面积为吸收塔机械结构的函数, 可以通过增加浆液喷射量、减小雾滴直径、调节托盘的数量和高度以及填料的堆积高度来提高传质单元数。

当塔压与塔体积保持不变时, 脱硫效率受总传质系数、传质面积和气体摩尔速率影响, 总的传质系数 K_G 可表达为

$$K_G = \frac{1}{K_g} + \frac{H}{K_l \Phi} \quad (1-2)$$

式中 K_g ——气相传质系数, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$;

K_l ——液相传质系数, cm/s ;

H ——吸收塔浆液亨利系数, $\text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{L})$;

Φ ——增强因子, 表征 SO_2 以 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 的形式通过浆液的扩散能力。

若 $\Phi K_l / HK_g \ll 1$, 则 SO_2 的传质主要由液膜阻力控制; 若 $\Phi K_l / HK_g \gg 1$, 则 SO_2 的传质主要由气膜传质阻力控制。在石灰石工艺中, $\Phi K_l / HK_g$ 的典型值为 $0.05 \sim 0.20$ 。因此, 当增强因子为 $5\% \sim 20\%$ 时, 液膜和气膜的阻力同等重要, 为双膜控制, 但当增强因子大于 20% 时, 气膜传质阻力占主导作用。

气膜控制工况主要发生于入口 SO_2 浓度较低时。当入口 SO_2 浓度较低而液气比较高时, 在一定范围内, 脱硫效率不会因为 SO_2 浓度的增加而降低。当 SO_2 浓度继续增加, 达到一定浓度时, 脱硫效率将下降, 此时, SO_2 的吸收由受气膜控制转向受液膜控制。当然, 中间有一个受双膜控制的阶段。气膜控制向液膜控制的转折点受多个因素的影响, 其中包括气流速度、液相碱度等。例如, 在一个碱度很高的脱硫系统中, SO_2 的吸收受气膜控制。一般来说, 只有当入口烟气 SO_2 浓度很低时, 石灰石脱硫系统才受气膜控制, 或当石灰石系统脱硫效率很高时, 靠近喷淋塔出口处的 SO_2 吸收受气膜控制。

除了入口烟气 SO_2 浓度极低的情况, 大多数石灰石脱硫系统 SO_2 的吸收受液膜控制。这时, 总传质系数 K_G 几乎全受物理传质系数 K_l 、亨利系数 H 、增强因子 Φ 控制。

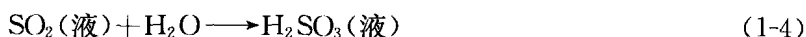
增强因子 Φ 是与气体和浆液组分密切相关的函数, 浆液中 SO_3^{2-} 或亚硫酸盐 (如 MgSO_3 等) 的浓度越高, 增强因子越大。随着碱度的增加, 增强因子 Φ 也增加。因此, K_G 值和脱硫效率可以通过增加气液间的有效接触以及增加浆液碱度来提高。增强因子 Φ 与烟气中 SO_2 的浓度也密切相关, 当烟气中 SO_2 浓度低于 $(100 \sim 500) \times 10^{-6} \text{ L/L}$ 时, 大多数石灰石浆液吸收塔的传质可以假定为受气膜控制, 在这个范围内, SO_2 通量和被吸收的 SO_2 的量与 SO_2 浓度成正比; 当烟气中 SO_2 浓度较高时, 脱硫效率下降, 对于给定的脱硫效率, 在低浓度 SO_2 条件下比在高浓度 SO_2 条件下更容易。在烟气流经吸收区的过程中, 烟气中 SO_2 的浓度在不断变小, 因此 SO_2 的传质在气—液接触的始端主要受液膜控制, 而在气—液接触的末端则表现为受气膜控制。

总的传质系数受所有能改变边界层物化性质的变量的影响。如有机酸能增加浆液的缓冲能力, 降低 pH 值, 增强因子 Φ 随 SO_2 浓度的增加而降低; 气流分布和吸收塔的几何结构影响 K_l 。所有这些都影响流相传质阻力 ($HK_g / \Phi K_l$)。受吸收塔几何结构的影响, 由于逆流中气相边界层较顺流薄, 因而逆流中 K_g 较顺流中大; 提高浆液量可增加液滴数量, 从而增



加气液界面面积 A ；增加气流速率 G ，虽然减少了气体在吸收塔内的停留时间，但也能通过减薄边界层厚度，增加气相传质系数。

SO_2 吸收的化学机理主要如下：含有 SO_2 的烟气进入吸收塔， SO_2 经扩散作用从气相溶入液相中，与水反应生成亚硫酸（ H_2SO_3 ），亚硫酸迅速离解成亚硫酸氢根离子（ HSO_3^- ）和氢离子。当 pH 值较高时， HSO_3^- 发生二级电离，产生较高浓度的 SO_3^{2-} 。主要的反应为



SO_2 在水中的吸收包括物理吸收 [式 (1-3) 及式 (1-4)] 和化学吸收 [式 (1-5) 及式 (1-6)] 两部分。其中，式 (1-4) 和式 (1-5) 为可逆反应。物理吸收的程度，取决于气—液平衡，只要气相中 SO_2 分压大于平衡时液相中的 SO_2 分压，吸收过程就会进行。随着液体温度的升高，液相中 SO_2 分压增加， SO_2 的物理吸收量减少。

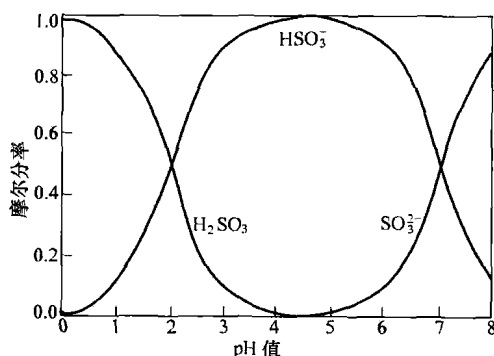


图 1-3 亚硫酸平衡曲线

SO_2 溶于水后产生了 H^+ ，从而使溶液 pH 值降低，降低的 pH 值反过来又降低 SO_2 在液相中的吸收速率，制约 SO_2 在液体中进一步地吸收，因此 SO_2 进入液相后被吸收的程度与溶液的 pH 值有关。图 1-3 为 SO_2 进入液相后产生的 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 与溶液 pH 值的关系。由图 1-3 可知，当 $\text{pH} > 8$ 时， SO_2 在水中主要以 SO_3^{2-} 的形式存在； $\text{pH} > 9$ 后，溶液中几乎全部为 SO_3^{2-} ；当 $\text{pH} < 6$ 时， SO_2 在水中主要以 HSO_3^- 的形式存在，pH 值在 3.5~5.4 之间时，

溶液中几乎全部为 HSO_3^- ；当 $\text{pH} < 3.5$ 后，溶入水中的 SO_2 有一部分与水分子结合为 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。因此，溶液的 pH 值不同， SO_2 在水中的化学吸收反应是不相同的。

由式 (1-5) 和式 (1-6) 可以看出，为使 SO_2 的吸收不断进行下去，就必须减少反应产物的浓度，即减少 H^+ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 的浓度。为此，可加入碱性物质中和电离产生的 H^+ ，或加入钙基吸收剂，引入 Ca^{2+} ，产生 CaSO_3 固体沉淀而减少液相中 SO_3^{2-} ，或加入氧气使 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 。

二、石灰石的溶解和中和

石灰石的主要成分为 CaCO_3 ，它是一种难溶于水的化合物。溶解中和作用的实质是向反应系统提供 Ca^{2+} ，这是脱硫反应过程中一系列反应的关键。这一过程包括固体 CaCO_3 的溶解以及进入液相中 CaCO_3 的分解。固体石灰石的溶解速度、反应活性以及液相中 H^+ 浓度都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物也会影响溶解中和反应的速度。石灰石溶解主要反应为



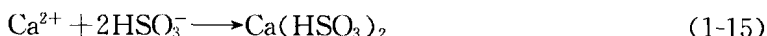
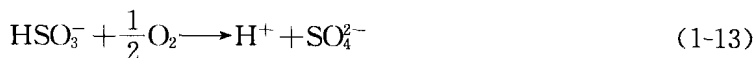


石灰石的溶解取决于化学过程 [式 (1-8) ~ 式 (1-11), 反应动力学过程] 和物理过程 [式 (1-7), 反应物从石灰石粒子中迁移出的离子扩散过程]。由式 (1-9) 和式 (1-10) 可以看到, 石灰石在溶解过程中需要借助液相中的 H^+ , 即石灰石需要在酸性条件下溶解。在碱性范围内, 由于 H^+ 减少, 化学溶解过程受到抑制, 此时物理溶解过程不是主要的, 颗粒表面的化学动力学过程起主要作用; 在低 pH 值条件下, 由于 H^+ 丰富, 化学溶解过程迅速, 离子扩散速度限制整个石灰石溶解过程, 此时为了提高石灰石的溶解能力, 增大石灰石颗粒的比表面积是必要的, 目前脱硫系统典型的要求是 90% 的石灰石粉通过 325 目 ($44\mu\text{m}$); 而当 pH 值在 5.0~7.0 之间时, 这两种过程一样重要。

因此, 降低 pH 值有利于 CaCO_3 的溶解, 当 pH 值在 4.0~6.0 之间时, 石灰石的溶解速度近似线性增加。为了提高 SO_2 的脱除效率, 需要尽可能保持较高的 pH 值以迅速消耗 SO_2 被吸收所产生的 H^+ , 而高 pH 值又不利于石灰石的溶解。这时, 只能提高石灰石浆液的浓度, 以加快动力学过程, 加快 H^+ 的消耗和 Ca^{2+} 的生成, 以满足达到高的 SO_2 溶解吸收效率的要求。浆液中过高的石灰石浓度将导致石灰石利用率不高, 在最终产物和废水中的 CaCO_3 含量较高, 从而降低石膏的品质。

三、亚硫酸盐的氧化

亚硫酸盐的氧化是石灰石—石膏湿法脱硫工艺中重要的反应。 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 都是较强的还原剂, 在过渡金属离子 (如 Mn^{2+}) 的催化作用下, 液相中溶解氧可将它们氧化为 SO_4^{2-} 。根据 SO_2 在水溶液中氧化动力学的研究, HSO_3^- 离子在 pH 值为 4.5 时氧化速率最大。但在实际运行中, 浆液的 pH 值一般控制在 5~6 之间, 而且浆液中氧浓度较低, HSO_3^- 离子很难被自然氧化。为此, 工艺上采取向反应区鼓入空气以增强亚硫酸盐的氧化。在烟气中洗脱的飞灰以及吸收剂杂质中含有的金属离子的催化作用下, HSO_3^- 离子被强制氧化为 SO_4^{2-} , 生成溶解度相对较小的 CaSO_4 , 进一步促进了 SO_2 的溶解, 从而使 SO_2 不断由气相转移到液相, 最后生成石膏。主要反应为



由式 (1-12) 可以看到, 因为液相中的氧对固体 CaSO_3 的氧化能力很小, 所以氧化过程需要有 H^+ 存在, 将所产生的 CaSO_3 固体溶解形成 SO_3^- , 促进 HSO_3^- 的生成及氧化。一般氧化过程要求 pH 值在 6.0 以下, 高于 6.0 时, 氧化过程将难以有效进行。

$\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 与 O_2 的反应速率很快, 特别是当浆液中有溶解的 Mn 和 Fe 时, 一旦 O_2 穿过液膜, 很快就会被 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 消耗, 但 O_2 在浆液中溶解度非常有限, 因此, 氧化速率受 O_2 在液膜中的扩散能力所限。

脱硫塔循环浆液池内单位体积浆液气泡的表面积可表示为