

SHIFAYANQI TUOLIU SHEJI  
JI SHEBEI XUANXING SHOUC

# 湿法烟气脱硫设计 及设备选型手册

薛建明 王小明 刘建民 许月阳 编著



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

SHIFAYANQI TUOLIU SHEJI  
JI SHEBEI XUANXING SHOUCHE

# 湿法烟气脱硫设计 及设备选型手册

薛建明 王小明 刘建民 许月阳 编著



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

## 内 容 提 要

本书在广泛收集国内外最新技术资料文献的基础上,结合作者十多年来对火电厂烟气脱硫技术的研究及工程实践中积累的经验,从理论和工程应用所涉及各个方面,对火电厂湿法烟气脱硫的设计及设备材料的选型,进行系统、全面的分析。

本书共五篇,第一篇阐述了湿法烟气脱硫工艺设计基础,包括燃煤二氧化硫生成及控制机理,烟气脱硫工艺选择,主要设计参数的选择及计算。第二篇介绍了湿法烟气脱硫工艺主体设备及选型,包括烟气系统设备及选型,吸收系统设备及选型,吸收剂制备系统设备及选型,石膏脱水系统设备及选型,废水处理系统设备及选型,电气控制系统设备及选型等。第三篇讨论了湿法烟气脱硫常见问题分析及处理对策,包括脱硫效率低的原因及处理,石膏品质影响因素分析及处理,运行控制问题分析及处理,脱硫烟囱的蓝烟/黄烟现象分析及处理。第四篇介绍了湿法烟气脱硫工艺结构材料的选择,介绍了主要的防腐材料。第五篇介绍了与湿法烟气脱硫相关的专题,包括湿法烟气脱硫新技术,GGH适用条件及经济性,脱硫吸收剂,脱硫副产物等内容。

本书适用于广大从事火电厂烟气脱硫系统设计、脱硫系统运行维护、环境监测的工程技术人员及相关科研人员、管理人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

湿法烟气脱硫设计及设备选型手册/薛建明等编著. —北京:  
中国电力出版社, 2011. 6  
ISBN 978 - 7 - 5123 - 1820 - 5

I. ①湿… II. ①薛… III. ①火电厂 - 湿法 - 烟气脱硫 -  
设计 - 手册②火电厂 - 湿法 - 烟气脱硫 - 设备 - 手册  
IV. ①X773. 013

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 117494 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

\*

2011 年 10 月第一版 2011 年 10 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 25 印张 567 千字 1 插图

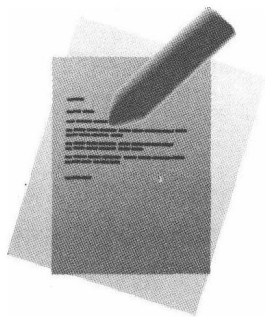
印数 0001—3000 册 定价 60.00 元

### 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

石灰石—石膏湿法（以下简称“FGD”）烟气脱硫工艺是目前世界上应用最广泛、技术最成熟的  $\text{SO}_2$  脱除技术，约占已安装 FGD 机组容量的 90%。该法是以石灰石为脱硫吸收剂，通过向吸收塔内喷入吸收剂浆液，使之与烟气充分接触、混合，并对烟气进行洗涤，使得烟气中的  $\text{SO}_2$  与浆液中的碳酸钙以及鼓入的强制氧化空气发生化学反应，最后生成石膏，从而达到脱除  $\text{SO}_2$  的目的。

该工艺具有脱硫效率高、运行可靠性高、吸收剂利用率高、能适应大容量机组和高浓度  $\text{SO}_2$  烟气条件、吸收剂价廉易得、钙硫比低（一般小于 1.03）、副产品具有综合利用的商业价值等特点。

最近十年，随着对 FGD 工艺化学反应过程和工程实践的进一步理解以及设计的改善和运行经验的积累，石灰石—石膏湿法工艺得到了进一步发展，如单塔的使用、塔型的设计和总体布置的改进等，使得系统脱硫率提高到 95% 以上，运行可靠性和经济性有了很大改进，对电厂运行的影响已降到最低，脱硫设备可靠性提高，系统可用率达到 98%。而且，随着脱硫系统的逐步简化，不但运行、维护更为方便，而且造价也有所下降。但该工艺系统复杂，占地较大，还会产生一定量的废水，脱硫副产品的利用还需要二次投资。因此对于现有机组的脱硫改造有一定的局限性。

我国湿法脱硫起步于 20 世纪 90 年代初的华能重庆珞璜发电厂  $4 \times 360\text{MW}$  燃煤发电机组，其首次从日本三菱公司引进了四套石灰石—石膏湿法脱硫工艺。2000 年后陆续在杭州半山电厂、重庆电厂、北京东郊热电厂等先后建立脱硫示范工程。随着环保法律、法规的日趋严格，特别是“十五”期间二氧化硫排放总量约束性指标的强制实施，我国的脱硫产业在 2000—2005 年间得到了爆发式的发展。大型火电机组的脱硫基本上采用引进国外先进湿法脱硫技术的工程总承包，技术责任由国外技术所有方承担。

“十一五”期间，在《火电厂烟气脱硫关键技术与设备国产化规划要点》、《关于加快发展环保产业的意见》、《关于加快火电厂烟气脱硫产业化发展的若干意见》等国家政策的指导下，我国脱硫产业加快了“引进、消化、吸收和再创新、形成自主知识产权技术”等国产化进程。

到 2009 年底，我国燃煤电厂烟气脱硫机组容量达 4.7 亿 kW，是 2000 年的 90 余倍，约占煤电机组总容量的 76%，高于美国 2008 年水平 34 个百分点，已成为世界上脱硫装机容量最大、 $\text{SO}_2$  减排能力最大的国家。

在脱硫产业快速发展的同时，也出现了诸如引进脱硫技术与我国燃煤电厂复杂多变

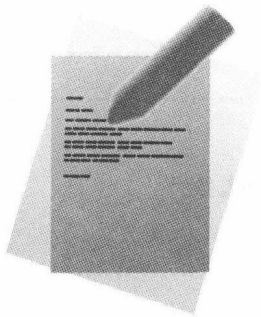
的工况尚不能完全适应，国内对核心技术消化不良，系统设计、设备选型、运行维护、管理培训亟待提高等问题，导致脱硫设施的运行状态不够理想，与设计要求尚有差距，环保功能还没有得到充分发挥。

为进一步提高脱硫设施的运行状态，实现在脱硫稳定达标前提下的高可用率、高节能和经济优化运行，针对我国目前石灰石—石膏湿法脱硫工艺约占92%的特点，本书作者在广泛收集国内外最新技术资料文献的基础上，结合十多年来对火电厂烟气脱硫技术的研究及工程实践中积累的经验，包括脱硫自有技术的研究开发、脱硫工程总承包建设、脱硫工程后评估、脱硫设施运行状态的技术评价及性能诊断、脱硫设施运行状态调研、核查、督查等，从理论和工程应用所涉及的各个方面，对火电厂湿法烟气脱硫的设计及设备材料的选型进行系统、全面的分析，主要包括：湿法烟气脱硫工艺设计基础、湿法脱硫主体设备及选型、湿法脱硫常见问题分析及处理、湿法烟气脱硫工艺结构材料的选择、湿法脱硫相关专题等。

衷心希望本书能为广大从事火电厂二氧化硫控制、其他工业废气二氧化硫治理及科研院所、大专院校等部门的工程技术人员、运行管理人员、科研人员、广大师生提供具有较强的实用性和参考价值的科技知识，为我国脱硫产业的健康发展尽微薄之力！

作者

2011年5月



# 目 录

前言

## 第一篇 湿法烟气脱硫工艺设计基础

第一章 燃煤 SO <sub>2</sub> 生成及控制机理 .....	1
第一节 燃煤中硫的形态 .....	1
第二节 燃煤 SO <sub>2</sub> 的生成 .....	1
第三节 湿法脱硫控制机理 .....	4
第四节 典型湿法烟气脱硫工艺原理 .....	7
第二章 燃煤烟气脱硫工艺选择 .....	13
第一节 工艺技术选择原则及影响因素 .....	13
第二节 外部条件要素 .....	14
第三节 技术选择要素 .....	16
第四节 经济选择要素 .....	18
第五节 环境影响要素 .....	20
第六节 选择方法 .....	21
第三章 典型湿法烟气脱硫工艺 .....	23
第一节 概述 .....	23
第二节 逆流喷淋塔 .....	25
第三节 格栅脱硫塔 .....	27
第四节 鼓泡脱硫塔 .....	27
第五节 液柱脱硫塔 .....	28
第四章 主要设计参数的选择及计算 .....	29
第一节 设计输入参数 .....	29
第二节 工艺设计参数 .....	32
第三节 性能指标参数 .....	34
第四节 设备选型参数 .....	35
第五节 运行控制参数 .....	38
第五章 工艺计算及案例 .....	41

第一节	工艺计算相关常识 .....	41
第二节	设计案例 .....	43

## 第二篇 湿法烟气脱硫工艺主体设备及选型

第一章	烟气系统设备及选型 .....	52
第一节	系统组成及工艺流程 .....	52
第二节	系统设计与优化 .....	54
第三节	主要设备及选型 .....	58
第四节	主要设备故障及分析 .....	86
第二章	吸收系统设备及选型 .....	99
第一节	系统组成及工艺流程 .....	99
第二节	系统设计与优化 .....	99
第三节	主要设备及选型 .....	104
第四节	主设备故障及分析 .....	142
第三章	吸收剂制备系统设备及选型 .....	151
第一节	系统组成及工艺流程 .....	151
第二节	系统设计与优化 .....	153
第三节	主要设备及选型 .....	159
第四节	主设备故障及分析 .....	164
第四章	石膏脱水系统设备及选型 .....	168
第一节	系统组成及工艺流程 .....	168
第二节	系统设计与优化 .....	169
第三节	主要设备及选型 .....	175
第四节	主设备故障及分析 .....	179
第五章	废水处理系统设备及选型 .....	184
第一节	处理工艺及流程 .....	185
第二节	处理系统设计与优化 .....	191
第三节	主要设备及选型 .....	193
第四节	主要设备故障及分析 .....	193
第六章	其他工艺系统设备及选型 .....	195
第一节	工艺水/冷却水系统 .....	195
第二节	仪用/杂用压缩空气、辅助蒸汽系统 .....	195
第三节	事故浆液及排放系统 .....	195
第七章	电气控制系统设备及选型 .....	198
第一节	电气设备和系统 .....	198
第二节	控制系统及设备 .....	199

第三节 主要问题分析及处理 .....	201
---------------------	-----

### 第三篇 湿法烟气脱硫常见问题分析及对策

第一章 脱硫效率低的原因分析及对策 .....	223
第一节 外部输入条件影响分析及应对措施 .....	223
第二节 运行参数分析及调整措施 .....	224
第三节 脱硫设备及仪表故障 .....	226
第二章 脱硫外部条件变化分析及处理 .....	227
第一节 脱硫各种外部条件变化分析 .....	227
第二节 外部条件调整应对措施 .....	228
第三章 石膏品质影响因素分析及处理 .....	230
第一节 外部输入条件分析及处理 .....	230
第二节 吸收塔运行控制因素分析及处理 .....	231
第三节 脱水设备及仪表问题分析及处理 .....	231
第四节 废水排放及其他因素分析及处理 .....	233
第四章 运行控制问题分析及处理 .....	234
第一节 吸收塔内溢流及水平衡分析及处理 .....	234
第二节 吸收塔内浆液 pH 值异常分析及处理 .....	235
第三节 “石膏雨”问题分析 .....	236
第四节 脱硫废水处理不达标 .....	237
第五节 机组投油助燃稳燃问题 .....	238
第五章 脱硫烟囱蓝烟/黄烟现象分析及对策 .....	239
第一节 “蓝烟/黄烟”可见烟羽的生成 .....	239
第二节 SO <sub>3</sub> 的形成及潜在危害 .....	241
第三节 消除烟羽及 SO <sub>3</sub> 减排对策 .....	242

### 第四篇 湿法烟气脱硫工艺结构材料的选择

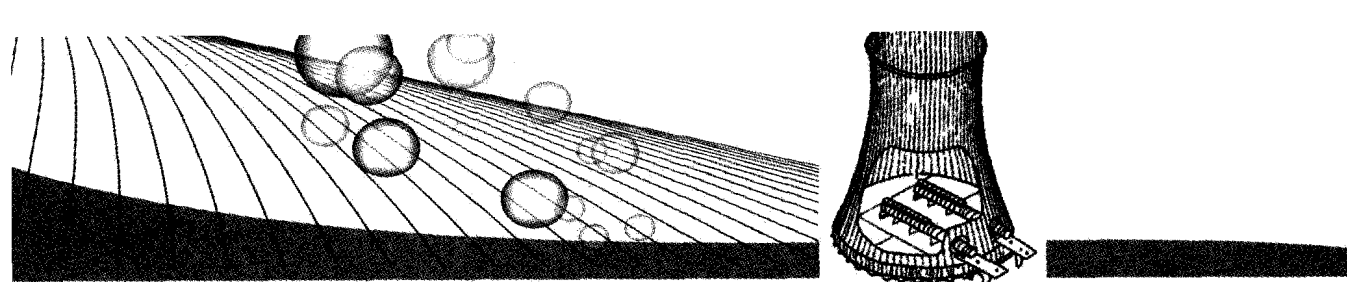
第一章 湿法脱硫工艺结构材料的选择 .....	245
第一节 脱硫腐蚀环境区域分析 .....	245
第二节 影响脱硫系统结构材料性能的因素 .....	248
第三节 脱硫系统结构材料故障的原因 .....	249
第四节 脱硫系统结构材料的选择 .....	250
第二章 主要防腐材料 .....	252
第一节 有机材料 .....	252
第二节 金属材料 .....	272



第三节	无机材料 .....	296
第四节	主要防腐材料经济性比较 .....	303

## 第五篇 湿法烟气脱硫专题

第一章	湿法烟气脱硫新技术 .....	307
第一节	氨法脱硫 .....	307
第二节	双碱法脱硫 .....	309
第三节	海水脱硫 .....	311
第四节	镁法脱硫 .....	315
第五节	有机胺脱硫 .....	317
第六节	离子液循环脱硫 .....	319
第七节	生物脱硫回收硫磺技术 .....	321
第二章	GGH 适用条件及经济性 .....	323
第一节	烟气加热的由来 .....	323
第二节	GGH 的发展及其应用状况 .....	333
第三节	GGH 设置与否的依据 .....	334
第四节	GGH 设置与否的利弊分析 .....	335
第五节	GGH 设置与否对环境质量的影响 .....	339
第六节	不设置 GGH 时烟道及烟囱的防腐问题 .....	341
第七节	GGH 设置与否的经济性分析 .....	348
第八节	不设置 GGH 后的技术举措 .....	350
第九节	GGH 的适用条件 .....	352
第三章	脱硫吸收剂 .....	355
第一节	概述 .....	355
第二节	石灰石的组成 .....	355
第三节	石灰石的品质 .....	358
第四节	吸收剂选择要求 .....	367
第五节	脱硫添加剂 .....	368
第四章	脱硫副产物 .....	374
第一节	概述 .....	374
第二节	脱硫石膏的物理化学特性 .....	374
第三节	脱硫石膏的综合利用 .....	377
第四节	影响脱硫石膏品质的因素 .....	384
附录	脱硫相关标准和条文列表 .....	389
参考文献	.....	391



## 第一篇

# 湿法烟气脱硫工艺设计基础

## 第一章

## 燃煤 SO<sub>2</sub> 生成及控制机理

### 第一节 燃煤中硫的形态

燃煤中的硫按形态可分为有机硫和无机硫两种。无机硫包括：① 硫化物硫，主要为黄铁矿硫（FeS<sub>2</sub>），还有少量砷铁矿硫、白铁矿硫；② 元素硫；③ 硫酸盐硫，主要有石膏（CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O）、绿矾（FeSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O）等。有机硫（C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>S<sub>z</sub>）在煤中没有固定含量，一般含硫较低的煤所含硫主要为有机硫。其中黄铁矿硫、有机硫和元素硫是可燃硫，约占煤中硫成分的90%以上；硫酸盐硫是不可燃硫，约占5%~10%，是煤中灰分的组成部分。

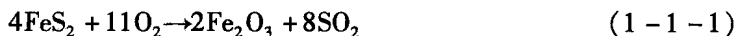
煤燃烧过程中可能产生的硫氧化物，如SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、硫酸雾、酸性尘和酸雨等，不仅造成大气污染，而且会引起燃煤设备的腐蚀，还可能影响到氮氧化物的形成。因此，了解煤燃烧过程中硫的氧化及SO<sub>2</sub>的生成过程，不仅有助于寻求控制SO<sub>2</sub>排放的方法，而且对了解它们对其他污染物如NO<sub>x</sub>的生成和控制的影响，以及各种污染物之间生成条件的相互关系也很重要。

### 第二节 燃煤 SO<sub>2</sub> 的生成

#### 一、不同形态 SO<sub>2</sub> 的生成反应

##### 1. 黄铁矿硫的氧化

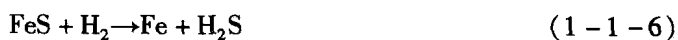
在氧化性气氛下，黄铁矿硫（FeS<sub>2</sub>）直接氧化生成SO<sub>2</sub>：



在还原性气氛中，例如在煤粉炉为控制SO<sub>2</sub>生成而形成的富燃料燃烧区中，将会分解为FeS：



FeS的再分解则需要更高的温度：





此外，在富燃料燃烧时，除  $\text{SO}_2$  外，还会产生一些其他的硫氧化物，如一氧化硫 ( $\text{SO}$ ) 及二聚物 ( $\text{SO}$ )<sub>2</sub>，还有少量一氧化物 ( $\text{S}_2\text{O}$ )，由于它们的反应能力强，因此仅在各种氧化反应中以中间体形式出现。

## 2. 有机硫的氧化

有机硫在煤中是均匀分布的，其主要形式是硫茂（噻吩），约占有机硫的 60%，它是煤中最普通的含硫有机结构。其他的有机硫的形式是硫醇 ( $\text{R}-\text{SH}$ )、二硫化物 ( $\text{R}-\text{SS}-\text{R}$ ) 和硫醚 ( $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ )。低硫煤中主要是有机硫，约为无机硫的 8 倍；高硫煤中主要是无机硫，约为有机硫的 3 倍。

煤在加热热解释放出挥发分时，硫侧链 ( $-\text{SH}$ ) 和环硫链 ( $-\text{S}-$ ) 由于结合较弱，因此硫醇、硫化物等在低温 ( $< 450^\circ\text{C}$ ) 时首先分解，产生最早的挥发硫。硫茂的结构比较稳定，要到  $930^\circ\text{C}$  时才开始解析出。在氧化气氛下，它们全部氧化生成  $\text{SO}_2$ ，硫醇  $\text{RSH}$  氧化反应最终生成  $\text{SO}_2$  和烃基  $\text{R}$ ，即



在富燃料燃烧的还原性气氛下，有机硫会转化成  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{COS}$ 。

## 3. $\text{SO}$ 的氧化

在还原性气氛中所产生的  $\text{SO}$  在遇到氧气时，会产生下列反应：



在各种硫化物的燃烧过程中，式 (1-1-11) 的反应是一种重要的反应中间过程，由于式 (1-1-11) 的反应使燃烧产生一种浅蓝色的火焰，因此燃烧时产生浅蓝色火焰也是燃料含硫的一种特征。

## 4. 元素硫的氧化

所有硫化物的火焰中都曾发现元素硫，对纯硫蒸汽及其氧化过程的研究表明，这些硫蒸汽分子是聚合的，其分子式为  $\text{S}_8$ ，其氧化反应具有连锁反应的特点：



上面反应产生的  $\text{SO}$  在氧化性气氛中就会进行式 (1-1-10) 和式 (1-1-11) 的反应而产生  $\text{SO}_2$ 。

## 5. $\text{H}_2\text{S}$ 的氧化

煤中的可燃硫在还原性气氛中均生成  $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{H}_2\text{S}$  在遇到氧时就会燃烧生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ：



式 (1-1-15) 的反应，实际上是由下面的连锁反应组成的：





上述反应中, 当 SO<sub>2</sub> 浓度减少、OH<sup>-</sup> 的浓度达到最大值时, SO<sub>2</sub> 达到其最终浓度, 这是反应的第一阶段, 此后, H<sub>2</sub> 的浓度不断增加, 使生成的 H<sub>2</sub>O 浓度上升, 最后使全部 H<sub>2</sub>S 氧化生成 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

#### 6. CS<sub>2</sub> 和 COS 的氧化

CS<sub>2</sub> 的氧化反应是由下面一系列连锁反应组成的, 而 COS 则是 CS<sub>2</sub> 火焰中的一种中间体, 此外, 可燃硫在还原性气氛中也会还原成 COS, 如式 (1-1-4) 和式 (1-1-7) 所示:



在上面的反应中, COS 是 CS<sub>2</sub> 燃烧连锁反应的中间产物, COS 本身的氧化反应, 则是首先由光解诱发的下列连锁反应:



由以上的反应可见, COS 的氧化反应过程实际上包括了生成 SO<sub>2</sub> 的反应和 CO 燃烧生成 CO<sub>2</sub> 的反应, 与 CS<sub>2</sub> 相比, COS 的氧化反应通常较慢。

### 二、二氧化硫的排放

由上述可见, 煤燃烧时可燃硫全部转化成 SO<sub>2</sub>, 这就为根据燃煤含硫量计算 SO<sub>2</sub> 的排放提供了支持。

脱硫装置入口烟气中的 SO<sub>2</sub> 含量可根据式 (1-1-34) 进行估算, 即

$$M_{\text{SO}_2} = 2KB_g \left( 1 - \frac{q_4}{100} \right) \frac{S_{\text{ar}}}{100} \quad (1-1-34)$$

式中  $M_{\text{SO}_2}$ ——脱硫装置入口烟气中的 SO<sub>2</sub> 含量, t/h;

$K$ ——燃料燃烧中硫的转化率 (煤粉炉一般取 0.8 ~ 0.9);

$B_g$ ——锅炉最大连续工况负荷时的燃煤量, t/h;

$q_4$ ——锅炉机械未完全燃烧的热损失, %;



$S_{sr}$ ——燃料的收到基硫分, %。

### 第三节 湿法脱硫控制机理

了解湿法脱硫控制机理, 首先应了解气体吸收过程的机理, 对于确定采取何种方式来提高吸收速率, 理解一些重要的 FGD 工艺参数如何影响脱硫效率极为重要。本节先介绍有关气体吸收的一些基本概念, 再讨论  $SO_2$  吸收过程的机理。

#### 一、 $SO_2$ 扩散

在气体吸收过程中, 被吸收的气体从气相转移到液相是通过扩散进行的。物质扩散的基本方式有两种: 分子扩散和对流扩散。物质以分子运动的方式通过静止流体的转移过程称为分子扩散, 此外, 物质通过层流流体, 且传质方向与流动方向垂直时, 也属分子扩散。分子扩散是由分子的热运动引起的, 推动力是浓度差。分子扩散是一种缓慢的过程, 其速率主要取决于扩散物质和静止流体的温度及其他一些物理性质。而对流扩散的速率比分子扩散速率大得多, 对流扩散速率主要取决于流体的湍流程度, 也称湍流扩散。

对  $SO_2$  吸收来说, 烟气中的  $SO_2$  首先从气相主体扩散到气液界面, 然后由气液界面扩散到液相主体。烟气中  $SO_2$  的气相扩散系数可用修正的 Gilliland 方程表征:

$$D_{AB} = 1.8 \times 10^{-4} \frac{T^{0.5}}{[\bar{V}_A^{0.5} + \bar{V}_B^{0.5}]^2} \frac{M_A}{\rho_A} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (1-1-35)$$

式中  $T$ ——绝对温度, K;

$M$ ——气体摩尔质量;

$\bar{V}$ ——气体在沸点下呈液态时的摩尔体积,  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;

$\rho_A$ ——气体密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 二、亨利定律

在气体吸收过程中, 当气、液两相达到平衡时, 被吸收气体在气相中的组成与在液相中的组成之间有一定的关系。亨利定律指出, 在一定温度下, 对于气体总压 ( $p$ ) 约小于  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  的稀溶液, 被吸收气体在气相中的平衡分压  $p_i$  与该气体在液相中的摩尔分率  $x_i$  成正比,  $x_i =$  溶解在液相中气体的物质的量 / (溶质物质的量 + 溶解在液相中气体物质的量)。即

$$p_i = Hx_i \quad (1-1-36)$$

式中  $H$ ——亨利系数, Pa 或 kPa、MPa。

当平衡分压  $p_i$  一定时, 亨利系数  $H$  越大,  $x_i$  就越小。也就是说气体的亨利系数  $H$  值越大, 表明该气体越难溶解。

#### 三、双膜理论

气体吸收过程的机理有过各种不同的理论, 其中应用最广泛且较为成熟的是“双膜理论”。下面将结合  $SO_2$  的吸收过程来解释双膜理论的基本要点, 然后阐述 FGD 过程中的一些重要的工艺参数是如何影响  $SO_2$  的脱除效率的。



气体吸收的双膜理论模型如图 1-1-1 所示, 这一模型的基本要点如下:

(1) 假定在气-液界面两侧各有一层很薄的层流薄膜, 即气膜和液膜, 其厚度分别以  $\delta_g$  和  $\delta_l$  表示。即使气、液相主体处于湍流状况下, 这两层膜内仍呈层流状。

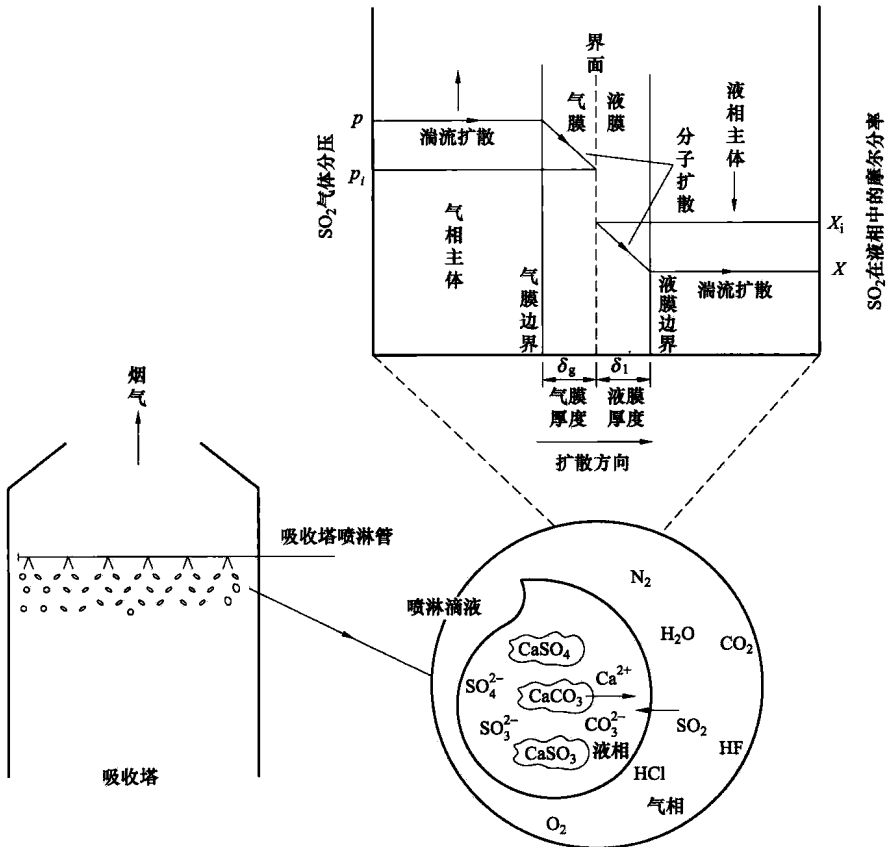


图 1-1-1 烟气吸收双膜理论模型

(2) 在界面处, SO<sub>2</sub> 在气、液两相中的浓度已达到平衡, 即认为相界面处没有任何传质阻力。

(3) 在两膜以外的气、液两相主体中, 因流体处于充分湍流状态, 所以 SO<sub>2</sub> 在两相主体中的浓度是均匀的, 不存在扩散阻力, 不存在浓度差, 但在两膜内有浓度差存在。SO<sub>2</sub> 从气相转移到液相的实际过程是: SO<sub>2</sub> 气体靠湍流扩散从气相主体到达气膜边界, 靠分子扩散通过气膜到达两相界面; 在界面上 SO<sub>2</sub> 从气相溶入液相, 再靠分子扩散通过液膜到达液膜边界; 靠湍流扩散从液膜边界表面进入液相主体。

根据这一传质过程的描述可以认为, 尽管气、液两膜均极薄, 但传质阻力仍集中在这两个膜层中, 即 SO<sub>2</sub> 吸收过程的传质总阻力可以简化为两膜层的扩散阻力。换句话说, 气液两相间的传质速率取决于通过气、液两膜的分子扩散速率, 也即 SO<sub>2</sub> 脱除速率受 SO<sub>2</sub> 在气、液两膜中分子扩散速率的控制。



上述气—液界面可以是烟气与喷雾液滴表面的界面，也可以是烟气与被湿化的填料表面构成的界面。

运用上述双膜理论，可以用式 (1-1-37) 描述吸收塔的性能：

$$NTU = \ln(Y_{in}/Y_{out}) = \frac{KA}{G} \quad (1-1-37)$$

式中  $NTU$  (Number of Transfer Units)——传质单元数, 无量纲；

$Y_{in}$ ——入口  $SO_2$  摩尔分率；

$Y_{out}$ ——出口  $SO_2$  摩尔分率；

$K$ ——气相平均总传质系数,  $kg/(g \cdot m^2)$ ；

$A$ ——传质界面总面积,  $m^2$ ；

$G$ ——烟气总质量流量,  $kg/s$ 。

式 (1-1-37) 仅适用于溶解在洗涤液中的气体不产生阻滞进一步吸收的蒸汽压。当洗涤液由于吸收了气体会产生蒸汽压时，则要考虑被吸收气体产生的平衡分压。对于大多数湿法 FGD 装置来说，由于吸收液上方的  $SO_2$  平衡分压较之入口和出口  $SO_2$  浓度小得多，因此该式基本上是正确的。

将式 (1-1-37) 稍作改动，则得到以对数表示的  $SO_2$  脱除效率 ( $\eta_{SO_2}$ ) 与  $NTU$  的关系式，即

$$NTU = \ln(Y_{in}/Y_{out}) = -\ln(Y_{out}/Y_{in}) = -\ln(1 - \eta_{SO_2}) \quad (1-1-38)$$

$NTU$  是影响  $SO_2$  脱除效率的所有参数的函数。不同洗涤效率所需  $NTU$  可以根据式 (1-1-38) 得出 (见表 1-1-1)。

表 1-1-1 不同洗涤效率所需传质单元数

$NTU$	洗涤效率 (%)	$NTU$	洗涤效率 (%)
0.5	39.0	3	95.0
1	63.0	4	98.2
2	86.5	5	99.3
2.3	90.0	6	99.75

式 (1-1-37) 表明，在相同烟气流流量 ( $G$ ) 的情况下，增大  $K \cdot A$  的值，将提高脱硫效率。 $A$  是气—液接触总表面积，对于填料塔， $A$  等于填料被湿化的表面积加上从填料中下落的液滴表面积；对于喷淋空塔， $A$  应等于所有雾化液滴的总表面积；对于带有多孔筛盘的喷淋塔， $A$  既包括液滴的总表面积，还包括烟气通过筛盘上液层鼓起的气泡的表面积。通过提高喷淋流量 ( $m^3/h$ )、喷淋密度 [ $m^3/(m^2 \cdot h)$ ]、吸收区有效高度、填料表面积和降低雾化液滴平均直径，可以增大  $A$  值，提高脱硫效率。因此  $A$  是吸收塔结构设计的关键参数。

总传质系数  $K$  可以用吸收气体通过气膜和液膜的传质分系数  $K_g$  和  $K_l$  来表示，即

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_g} + \frac{H}{K_l \Phi} \quad (1-1-39)$$



$$K_g = D_g / \delta_g [m^3 / (m^2 \cdot s)]$$

$$K_l = D_l / \delta_l [m^3 / (m^2 \cdot s)]$$

式中  $D_g$ 、 $D_l$ ——分别为气膜和液膜的扩散系数；

$\Phi$ ——液膜增强系数。

$K_g$ 、 $K_l$ 是 SO<sub>2</sub>扩散系数和一些影响膜厚的物理变量（如液滴大小、气液相对流速等）的函数。液膜增强系数  $\Phi$  受浆液成分或碱度的影响，提高液体的碱度， $\Phi$  值增大。因此，可以通过提高气—液之间的接触效果，例如加剧气—液之间的扰动来降低液膜厚度，或通过提高浆液的碱度来提高  $K$  值（即 SO<sub>2</sub>吸收速率）。

根据式 (1-1-39)，当用碱性吸收剂来洗涤易溶于水的气体时， $H$  很小， $\Phi$  大， $H/K_l\Phi$  一项可以忽略不计，则  $1/K \approx 1/K_g$ ，即  $K \approx K_g$ ，这说明吸收过程的总传质速率主要取决于气膜的扩散速率。在这种情况下，提高液相碱度对总传质系数  $K$  的影响不大。这种情况属于气膜控制过程，石灰石 FGD 基本上属于这种类型。而对于石灰石湿法 FGD 工艺，由于 CaCO<sub>3</sub> 极难溶于水，为提高 CaCO<sub>3</sub> 的溶解速度，液相为弱酸性，因此  $\Phi$  值很小，式 (1-1-39) 中的  $H/(K_l\Phi)$  不能忽略。实际上，除了上述的气—液界面外，还存在液—固界面，在非常复杂的气—液—固三相反应的过程中，CaCO<sub>3</sub> 的溶解速度控制了吸收过程的总速率，因此，石灰石 FGD 过程主要是液膜控制过程。

## 第四节 典型湿法烟气脱硫工艺原理

湿法烟气脱硫工艺是典型的气体化学吸收过程，是在洗涤烟气的过程中发生了复杂的化学反应，研究这些化学反应可以揭示化学吸收过程的本质。认识、了解并深刻理解这些基本的化学反应，对脱硫工艺选择、工程设计、设备选型、材料选择、运行优化及故障分析非常重要。从事烟气脱硫的工程技术人员、化学分析人员及运行操作人员应熟悉这方面的知识，以便分析系统运行过程中出现的现象，及时调整和优化工艺参数，解决生产中的实际问题。

### 一、SO<sub>2</sub>特性

二氧化硫又称亚硫酸酐，为无色、有强烈辛辣刺激味的不燃性气体，分子量为 64.07，密度为 2.3g/L，熔点为 -72.7℃，沸点为 -10℃，溶解度为 9.4g/100mL (25℃)。SO<sub>2</sub> 易溶于水、甲醇、乙醇、硫酸、醋酸、氯仿和乙醚、有机胺类等，易与水混合生成亚硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)，随后转化为硫酸。在室温及 392.266 ~ 490.332 kPa (4 ~ 5kgf/cm<sup>2</sup>) 压强下为无色液体。二氧化硫的特性对不同脱除工艺的吸收剂选择意义重大。

### 二、化学反应

从烟气中脱除 SO<sub>2</sub> 的过程是在气、液、固三相中进行的，先后或同时发生了气—液反应和液—固反应，其主要步骤可用以下化学反应式来描述。

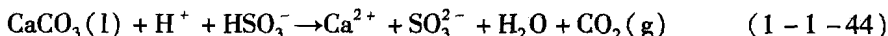
(1) 吸收反应。其反应式为







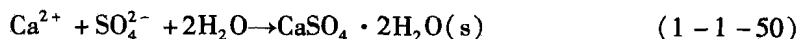
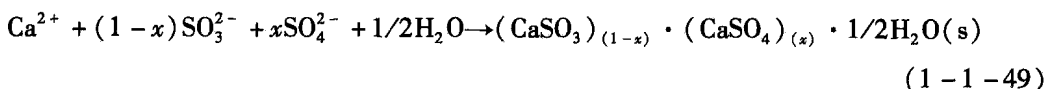
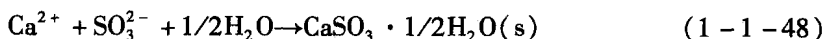
(2) 溶解和中和反应。其反应式为



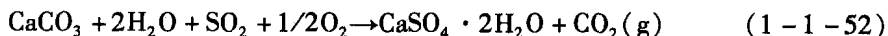
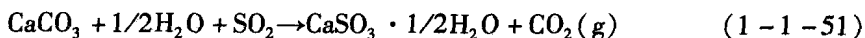
(3) 氧化反应。其反应式为



(4) 结晶反应。其反应式为



(5) 总反应式。其反应式为



式(1-1-49)中,  $x$  为被吸收的  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔分率。石灰石—石膏湿法脱硫工艺的脱硫反应速率主要取决于上述(1)~(4)这4个控制步骤。下面将分述这4个步骤的特点。

### 1. $\text{SO}_2$ 的吸收反应

$\text{SO}_2$  是一种极易溶于水的酸性气体, 在反应式(1-1-40)中,  $\text{SO}_2$  经扩散作用从气相溶入液相中, 与水生成亚硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_3$  迅速离解成亚硫酸氢根离子( $\text{HSO}_3^-$ )和氢离子( $\text{H}^+$ ) [见式(1-1-41)]。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  $\text{SO}_3^{2-}$  [式(1-1-42)]。式(1-1-41)和式(1-1-42)都是可逆反应, 要使  $\text{SO}_2$  的吸收不断进行下去, 就必须中和式(1-1-41)中电离产生的  $\text{H}^+$ , 即降低吸收液的酸度。吸收剂的作用就是中和  $\text{H}^+$  [见式(1-1-44)]。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  $\text{SO}_2$  溶解达到饱和后,  $\text{SO}_2$  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(1-1-43)和式(1-1-44), 即  $\text{Ca}^{2+}$  的形成。 $\text{CaCO}_3$  是一种极难溶的化合物, 其中和作用实质上是一个向介质提供  $\text{Ca}^{2+}$  的过程, 这一过程包括固体  $\text{CaCO}_3$  的溶解 [式(1-1-43)] 和进入液相中的  $\text{CaCO}_3$  的分解 [式(1-1-44)]。固体石灰石的溶解速度、反应活性及液相中  $\text{H}^+$  浓度 (pH 值) 影响中和反应速度和  $\text{Ca}^{2+}$  的形成, 氧化反应及其他一些化合物也会影响中和反应速度。

如上所述, 在上述化学反应步骤中,  $\text{Ca}^{2+}$  的形成是一个关键的步骤, 之所以是关键, 是因为  $\text{SO}_2$  正是通过  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  或与  $\text{SO}_4^{2-}$  化合而得以从溶液中除去。