

负载氧化铜、 氧化铈烟气脱硫

Flue Gas Desulfurization of Supported Copper Oxide and Ceria

郁青春 张世超 王新东 杨斌 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫

郁青春 张世超 王新东 杨 斌 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2014

内 容 简 介

本书针对金属氧化铜、氧化铈烟气脱硫进行了研究,分析了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、活性组分负载量、烟气成分、温度等因素对吸附剂脱硫活性的影响,总结出负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫前后吸附剂性质的变化规律和趋势,同时对研究过程中存在的问题及解决方法也提出了见解。

本书可供冶金、环境、化工等专业的工程技术和管理人员及高等学校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫/郁青春等著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 2

ISBN 978-7-5024-6514-8

I. ①负… II. ①郁… III. ①氧化铜—烟气脱硫—研究
②氧化铈—烟气脱硫—研究 IV. ①TF8 ②X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014) 第 025082 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchbs@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6514-8

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京慧美印刷有限公司印刷

2014 年 2 月第 1 版, 2014 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9.5 印张; 181 千字; 138 页

32.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

在我国社会走向现代化的过程中，化石燃料、工业生产、交通运输等方面的快速开发与使用，带来了大量的污染物，致使空气质量变差，严重影响了人们的身心健康和生态环境。《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006~2020年）》中明确提出建设“蓝天”工程，大力推进火力发电燃煤烟气、工业废气、机动车污染物、室内空气等净化技术与装备的研发及产业化，加快大气监测先进技术与仪器研发，积极发展温室气体减排与资源化技术及装备，把保护环境问题放在优先控制地位。

有色金属是现代国防的重要原材料，在国民经济与现代化建设中发挥着重要的作用，但是有色金属冶炼工业消耗大量的能源、资源，在生产过程中排放大量的污染物，如铜、铅、锌、钴、镍等有色金属，在生产过程中排放出大量含二氧化硫的烟气。随着原料成分、工艺设备的变动，二氧化硫浓度也发生改变。低浓度二氧化硫不适于直接制取硫酸，若不进行处理，会形成二氧化硫污染。我国在大气污染治理技术和设备的研制、开发、推广、使用等方面，做了不少工作，但与大气污染控制的目标还存在差距。“十二五”是我国推进工业转型升级、加快工业发展方式转变的关键时期，环境保护要求将更趋严格，开展烟气脱硫研究具有重要的现实意义。

二氧化硫既是造成空气污染的主要因素，同时又是一个宝贵的硫资源。我国是一个硫资源匮乏的国家，每年都要从国外进口大量的硫磺。由于技术经济原因，我国从油、气、煤中回收的硫磺在硫资源开发总量中所占比例较低。从世界主要发达国家的发展模式以及我国的

基本国情来看,我国不可能选择资源发展模式或技术依附型的发展模式,必须提高硫资源回收利用的自主创新能力,大力发展高效节能、先进环保和循环应用等关键技术及装备,走出一条具有我国特色的硫资源回收利用的新途径。提高自主创新能力,关键还是原始创新,开展基础研究是加强原始创新的重要措施。

该书针对低浓度二氧化硫的回收利用,开展了可再生的负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫基础研究。在查阅大量国内外氧化铜、氧化铈烟气脱硫资料的情况下,研究了负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫活性、影响因素、反应动力学以及吸附剂的再生等方面的内容,发现烟气脱硫时间、活性组分负载量均对吸附剂脱硫活性具有影响,研究成果具有新颖性,同时也对负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫研究过程中存在的一些问题以及产业化开发提出了具有建设性的意见。该书对金属氧化物烟气脱硫技术的开发具有指导意义,同时,也对从事烟气脱硫研究的科研和技术人员具有参考价值。

戴永年

2013年10月

前 言

我国是以煤炭为主要能源的国家，煤炭产量居世界第一位。全国煤炭的消费中，占总量约 80% 的煤炭被直接燃烧，燃烧过程中排出大量的 SO_2 ，给许多地区和城市造成严重的大气污染。燃煤排放的 SO_2 也会形成酸雨，对人体健康和建筑物、湖泊、生态环境造成极大的危害。燃煤烟气中的 SO_2 是我国最主要的 SO_2 污染源，其量大面广，治理任务艰巨。

目前国内外烟气脱硫主要采用的是湿式石灰/石灰石-石膏法烟气脱硫工艺流程，该方法的优点是技术成熟，运行可靠，吸收剂利用率高，脱硫效率可大于 95%，在不同的烟气负荷及 SO_2 浓度下，脱硫系统仍可保持较高的脱硫效率及系统稳定性，脱硫剂石灰石易得，价格便宜；但也存在一些缺点，如系统比较复杂，投资及耗电量较高，设备易结垢和堵塞，设备部件容易磨损，脱硫过程中产生大量 CO_2 ，脱硫产物石膏不易处理，形成一个新的污染源。 SO_2 既是污染环境的罪魁祸首，又是宝贵的硫资源。若在治理 SO_2 污染的同时能回收一部分硫资源，则是一举两得的事情。我国自行设计开发的烟气脱硫回收技术是氨法回收 SO_2 技术，如氨-硫铵肥法、氨-磷铵肥法等。前者主要用于硫酸工业，后者得到固体复合肥料，这两种方法共同特点是 SO_2 可资源化，将污染物 SO_2 回收成为高附加值的产品。

本书以金属氧化物 CuO 、 CeO_2 为活性组分，以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体，对负载 CuO 、 CeO_2 烟气脱硫性能进行了研究。 CuO 、 CeO_2 在烟气脱硫过程中有不同的称谓，一种认为应该称为催化剂，从脱硫的机理上来看， CuO 、 CeO_2 起到了催化氧化的作用，但根据催化剂的定义来看，

似乎又不满足；另一种称谓是脱硫剂，但脱硫剂的概念太笼统，没有体现出 CuO 、 CeO_2 烟气脱硫的特点；也有人将其称为催化吸附剂或吸附剂。作者认为，活性组分 CuO 、 CeO_2 的称谓应该看其在应用中所起的主要作用是什么。一般来讲，催化过程中首先要发生吸附过程，转变成生成物后再发生脱附过程。烟气脱硫的主要目的是将 SO_2 固定在 CuO 、 CeO_2 上，而且主要发生在吸附剂 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表层上，固定下来的 SO_2 尽量避免分解脱离，从这个特点来看，主要是利用其吸附的作用，称为吸附剂更贴切一些。 CuO 、 CeO_2 作为吸附剂使用时，在吸附剂的制备、性质的研究方法、表征手段等方面，与其作为催化剂使用有相同之处，书中在介绍 CuO 、 CeO_2 烟气脱硫的一些特点时，也借鉴了催化剂的相关理论。

全书共分7章。第1章对国内外烟气脱硫的研究进行了综述，重点讲述了 CuO 、 CeO_2 作为活性组分的烟气脱硫研究进展；第2章介绍了活性组分 CuO 和 CeO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面上的分散状况以及活性组分 CuO 和 CeO_2 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体之间的相互作用；第3章讲述了 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂烟气脱硫实验的研究方法、数据处理方法及实验的前期准备工作；第4章研究了气体浓度、反应温度、活性组分负载量、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、助剂对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂烟气脱硫的影响；第5章研究了 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂烟气脱硫的机理及动力学；第6章研究了气体浓度、反应温度、活性组分负载量、脱硫时间对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂烟气脱硫产物再生的影响；第7章对负载氧化铜、氧化铈烟气脱硫进行总结，指出今后的研究方向。

在上述研究内容完成过程中，作者深刻地体会到科学研究是一个不断地接近事物真相的过程。随着研究的深入，对一些问题的看法和分析也会发生变化，这往往会导致对同一问题有不同的解释。作者充分考虑到这种现象，在论述某些问题的同时，尽可能地附上不同的解

释，这样可以给读者提供更多的思考空间。本书的研究内容得到了北京航空航天大学张世超教授和北京科技大学王新东教授的辛勤指导，昆明理工大学杨斌教授参与了后期的研究内容和本书的修改工作，清华大学的邹彦文研究员和北京航空航天大学郭桂菊教授对部分实验研究内容给予了指导，在此一并表示衷心的感谢。

本书的撰写和出版得到了国家自然科学基金（51264023）的资助。

本书撰写过程中参考了许多与烟气脱硫和催化剂制备相关方面的著作、学术期刊及网络上刊载的文章，这些资料进一步丰富和完善了作者的研究内容，并对一些实验现象给予直接或间接的支持，在此向所有参考文献的作者表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中不足之处敬请读者批评指正。

作 者
2013 年 10 月

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 烟气脱硫工艺方法	3
1.2.1 湿法烟气脱硫	4
1.2.2 半干法烟气脱硫	6
1.2.3 干法烟气脱硫	7
1.2.4 各工艺条件比较	10
1.3 金属氧化物烟气脱硫	10
1.3.1 氧化铜烟气脱硫研究进展	11
1.3.2 氧化铈烟气脱硫研究进展	17
1.3.3 载体的选择	22
1.4 氧化物在载体表面单分子层分布状态研究	27
1.4.1 密置模型	27
1.4.2 嵌入模型	29
1.4.3 对称模型	31
1.4.4 点状和单分子层岛状分布	32
1.4.5 固-固润湿模型	32
1.5 本书研究内容	33
2 吸附剂的制备与表征	35
2.1 概述	35
2.2 活性组分负载量的测定方法	36
2.3 实验准备	38
2.3.1 吸附剂的制备	38
2.3.2 实验设备选择	40
2.4 吸附剂的表征	41
2.4.1 γ - Al_2O_3 物相及形貌分析	41
2.4.2 CeO_2/γ - Al_2O_3 物相及形貌分析	44
2.4.3 CuO/γ - Al_2O_3 物相及形貌分析	47
2.4.4 CuO/γ - Al_2O_3 、 CeO_2/γ - Al_2O_3 程序升温还原分析	50

3 实验研究方法	54
3.1 概述	54
3.2 实验设备	54
3.3 小波变换消除热重噪声信号	55
3.3.1 热重分析影响因素	55
3.3.2 小波消噪原理	56
3.3.3 Daubechies 小波函数消噪处理	59
3.4 吸附剂烟气脱硫反应传输特性分析	62
3.4.1 气固反应步骤分析	62
3.4.2 孔结构对吸附的影响	64
3.4.3 消除扩散影响	66
4 吸附剂脱硫性能实验	70
4.1 概述	70
4.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 SO_2 实验	71
4.2.1 O_2 的影响	71
4.2.2 水蒸气的影响	72
4.2.3 SO_2 的影响	72
4.2.4 温度的影响	73
4.3 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫性能实验	74
4.3.1 载铜量的影响	74
4.3.2 反应温度的影响	75
4.3.3 SO_2 浓度的影响	76
4.3.4 O_2 的影响	77
4.3.5 水蒸气的影响	77
4.4 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫性能实验	78
4.4.1 CeO_2 负载量的影响	78
4.4.2 温度的影响	79
4.4.3 SO_2 浓度的影响	79
4.4.4 O_2 的影响	80
4.4.5 水蒸气的影响	80
4.5 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫性能实验	80
4.6 助剂对 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫性能的影响	82
4.6.1 助剂的选择	82
4.6.2 助剂 KCl 、 K_2SO_4 的影响	83
4.6.3 温度的影响	84

5 吸附剂脱硫反应动力学	86
5.1 概述	86
5.2 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 脱硫反应分析	87
5.2.1 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 脱硫反应途径分析	87
5.2.2 0.12CuAl 吸附剂比表面积	89
5.3 CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ 脱硫反应分析	94
5.4 反应动力学分析	98
5.4.1 气固反应动力学模型	98
5.4.2 吸附种类	100
5.4.3 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 、CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ 等压吸附过程	104
5.5 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 吸附动力学	105
5.5.1 动力学参数的确定	105
5.5.2 模型的检验与讨论	106
5.6 CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ 吸附动力学	107
5.6.1 动力学参数的确定	107
5.6.2 模型的验证与讨论	108
6 吸附剂的再生	110
6.1 概述	110
6.2 吸附剂失活	110
6.3 再生方式的选择	112
6.3.1 热再生	113
6.3.2 还原再生	114
6.4 H ₂ 还原 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 、CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ 吸附剂再生实验	117
6.4.1 H ₂ 的影响	117
6.4.2 温度的影响	118
6.4.3 CuO 负载量的影响	119
6.4.4 时间的影响	122
6.4.5 循环次数的影响	123
7 研究展望	125
参考文献	129

1 绪 论

1.1 概述

人类生产、生活活动中排出大量污染物,如粉尘、硫氧化物、氮氧化物、碳氧化物、臭氧等,这些物质排入大气层,污染物含量超过环境承载能力,使大气质量发生恶化,给人们的工作、生活、健康及生态环境带来严重的影响和破坏。 SO_2 是造成大气污染的主要因素之一,其来源有两类^[1]:一类是自然源,由自然界排放的 H_2S 氧化而得,即动植物的腐烂以及其他形成的 H_2S 在空气中继续被氧化成 SO_2 ,此外,天然硫黄的直接氧化也能生成 SO_2 ;另一类是人工源,它是大气 SO_2 的主要污染源,主要来自含硫燃料(煤和石油)的燃烧、含硫金属矿的冶炼及硫酸工业等。

SO_2 是具有窒息性臭味的气体,它对人类和其他动物均有危害性,它的主要危害是伤害呼吸道,产生炎症,当大气中 SO_2 的浓度为 $572.5\text{mg}/\text{m}^3$ 时,会使人呼吸困难; SO_2 使机体免疫力受到明显抑制,浓度大于 $715.6\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可以导致死亡。 SO_2 的浓度低于 $0.429\text{mg}/\text{m}^3$ 时即开始对植物产生影响,低浓度长时间(几天或几周)作用后,会抑制叶绿素的生长,叶子慢性损伤而变黄;高浓度短时间可造成急性叶损伤,长期污染可使植物无法生长。 SO_2 还对许多物品产生腐蚀作用,使金属制品或饰物变暗、织物变脆破裂、纸张变黄发脆。

大气中的部分 SO_2 被氧化为 SO_3 ,降水时形成硫酸,产生酸雨,酸雨使土壤酸化,肥力降低,导致植物发育不良或死亡;酸雨还杀死水中的浮游生物,减少鱼类食物来源,破坏水生生态系统;酸雨污染河流、湖泊和地下水,直接或间接危害人体健康;酸雨对森林的危害更不容忽视,酸雨淋洗植物表面,直接或通过土壤间接伤害植物,促使森林衰亡。酸雨对金属、石料、水泥、木材等建筑材料均有很强的腐蚀作用,对电线、铁轨、桥梁、房屋等均会造成严重损害。因受到酸雨危害,我国每年造成的损失高达 1100 亿元。因此,减少 SO_2 排放,对解决大气污染问题,实现资源节约型、环境友好型的社会发展目标具有重要的意义。

工业 SO_2 排放的主要行业是电力业、非金属矿物制品业、黑色金属冶炼业、化学原料和制品制造业、有色金属冶炼业和石油炼焦业,其中电力行业是我国 SO_2 排放大户^[2]。“十五”以来,我国能源消费超常规增长,煤炭占我国能源总量的 75% 以上,预计到 2050 年,我国以煤为主的能源结构将不会改变。传统的

燃煤方式会造成严重的 SO_2 污染和烟尘污染。煤中以有机硫和黄铁矿形式存在的硫在煤的燃烧过程中全部参加反应，而硫酸盐不参与燃烧，主要产物是 SO_2 和 SO_3 ，但 SO_3 的浓度相当低。图 1.1 列出了 1999 ~ 2010 年我国煤炭消耗量与 SO_2 排放量之间的关系^[3]。从图 1.1 中可以看到，近年来，原煤消耗量一直呈增加的趋势， SO_2 的排放量也在不断上升；随着国家加大了对火电厂的硫排放控制，2006 年之后，烟气脱硫装机容量增加， SO_2 的排放量呈现出了下降的趋势，但排放总量仍较大，大大超过生态系统自身的净化能力。此外，黑色金属冶炼业以及焦化行业 SO_2 污染比重也在逐步变大，其中黑色金属冶炼业增长幅度最快，由 1998 年的 1.77% 升至 2007 年的 3.32%；非金属矿物制品业和有色金属冶炼业的 SO_2 污染比重持续下降，化学原料和制品制造业污染比重稳中有降。到 2020 年，我国将全面建设小康社会，经济保持高速增长，能源需求持续增加。全国煤炭消耗总量仍将持续增长，燃煤 SO_2 排放量也将随之持续增加，火电行业煤炭消耗量及其 SO_2 排放量增幅将高于全国平均增幅。

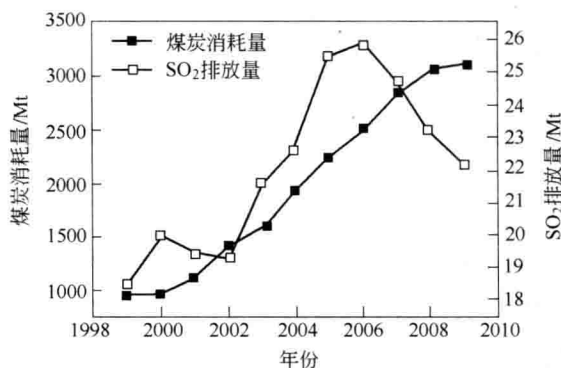


图 1.1 1999 ~ 2009 年我国煤炭消耗量与 SO_2 排放量之间的关系

我国在酸雨和 SO_2 污染防治工作的管理方面也取得了一定进展。相继出台了《中华人民共和国大气污染防治法》、《燃煤二氧化硫排放污染防治技术政策》、《火电厂大气污染物排放标准》等法律、标准、政策，全面开征 SO_2 、氮氧化物排污费。这些法律、标准、政策的实施，对酸雨和 SO_2 污染的控制起到了重要作用。

总体来说，目前我国 SO_2 排放总量居高不下，酸雨污染总体上未能得到有效控制，局部地区加重，以细颗粒物为主的区域性大气污染和城市空气氮氧化物污染日益突出，已成为制约我国社会经济发展的重要环境因素。《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》指出，“十一五”时期，国家把能源消耗强度降低和主要污染物排放总量减少确定为国民经济和社会发展的约束性指标，把节能减排作为调整经济结构、加快转变经济发展方式的重要抓手和突破口，以确保实

现资源节约型、环境友好型社会的发展目标。

我国当前二氧化硫减排方面存在的主要问题是^[4]：

(1) 一些地方对节能减排的紧迫性和艰巨性认识不足，片面追求经济增长，对调结构、转方式重视不够，不能正确处理经济发展与节能减排的关系，节能减排工作还存在思想认识不深入、政策措施不落实、监督检查不力、激励约束不强等问题。

(2) 产业结构调整进展缓慢。“十一五”期间，第三产业增加值占国内生产总值的比重低于预期目标，重工业占工业总产值比重由 68.1% 上升到 70.9%，高耗能、高排放产业增长过快，结构节能目标没有实现。

(3) 能源利用效率总体偏低。我国国内生产总值约占世界的 8.6%，但能源消耗占世界的 19.3%，单位国内生产总值能耗仍是世界平均水平的 2 倍以上。2010 年全国钢铁、建材、化工等行业单位产品能耗比国际先进水平高出 10% ~ 20%。

(4) 政策机制不完善。有利于节能减排的价格、财税、金融等经济政策还不完善，基于市场的激励和约束机制不健全，创新驱动不足，企业缺乏节能减排内生动力。

(5) 基础工作薄弱。节能减排标准不完善，能源消费和污染物排放计量、统计体系建设滞后，监测、监察能力亟待加强，节能减排管理能力还不能适应工作需要。

国际上，围绕能源安全和气候变化的博弈更加激烈，绿色贸易壁垒日益突出，全球范围内绿色经济、低碳技术正在兴起，不少发达国家大幅增加投入，支持节能环保、新能源和低碳技术等领域创新发展，抢占未来发展制高点的竞争日趋激烈，这些都使得 SO_2 减排工作难度不断加大。困难面前也面临难得的历史机遇。当前科学发展观深入人心，全民节能环保意识不断提高，各方面对 SO_2 减排的重视程度明显增强，产业结构调整力度不断加大，科技创新能力不断提升，节能减排激励约束机制不断完善，这些都为“十二五”推进节能减排工作创造了有利条件。此外，要充分认识节能减排的极端重要性和紧迫性，增强忧患意识和危机意识，抓住机遇，大力推进节能减排。力争到 2015 年，全国化学需氧量和 SO_2 排放总量分别控制在 2347.6 万吨和 2086.4 万吨，比 2010 年的 2551.7 万吨和 2267.8 万吨各减少 8%，分别新增削减能力 601 万吨和 654 万吨，促进经济社会发展与资源环境相协调，切实增强可持续发展能力。

1.2 烟气脱硫工艺方法

按脱硫产物是否回收，烟气脱硫可分为抛弃法和回收法，前者是将 SO_2 转化为固体残渣抛弃掉，后者则是将烟气中 SO_2 转化为硫酸、硫黄、液体 SO_2 、化肥

等有用物质回收。二者相比,回收法可以综合利用硫资源、避免产生二次污染,这是烟气脱硫发展的方向。

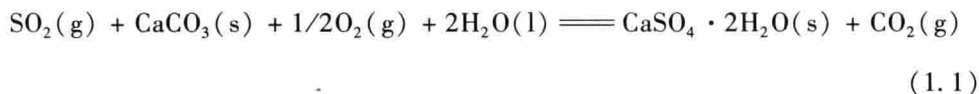
按脱硫过程是否加水和脱硫产物的干湿形态,烟气脱硫又可分为湿法、半干法和干法三类工艺。湿法脱硫具有技术成熟、效率高、Ca/S比低、运行可靠等特点,但脱硫产物的处理比较麻烦,占地面积和投资大,脱硫后烟气温度降低,不利于扩散。半干法、干法的脱硫产物为干粉状,处理容易,工艺较简单,投资一般低于湿法,但用石灰(石灰石)作脱硫剂的半干法、干法的Ca/S比高,脱硫效率和脱硫剂的利用率低。

1.2.1 湿法烟气脱硫

湿法烟气脱硫技术的整个脱硫系统位于燃煤锅炉烟道的末端,即除尘系统之后,脱硫过程在溶液中进行,脱硫剂和脱硫生成物均为湿态。由于脱硫过程的反应温度低于露点,因此脱硫以后的烟气一般需再加热才能从烟囱排出。湿法烟气脱硫效率高、反应速度快、钙利用率高,适合于大型燃煤电站锅炉的烟气脱硫。目前,世界上已开发的湿法烟气脱硫技术主要有石灰石-石膏法、氨法烟气脱硫、海水脱硫法、钠碱法、磷铵复合肥法、氧化镁法等。湿法脱硫占世界安装烟气脱硫机组总容量的85%^[5]。

1.2.1.1 石灰/石灰石-石膏湿法脱硫

根据石灰/石灰石-石膏湿法脱硫工艺脱硫产物的处理方法不同又可分为抛弃法和回收法,其主要区别是回收法中强制使 CaSO_3 氧化成 CaSO_4 (石膏)。石灰/石灰石-石膏湿法脱硫工艺采用价廉易得的石灰或石灰石作脱硫剂,石灰或石灰石经磨碎成粉状与水混合搅拌成吸收剂浆液。在吸收塔内,当烟气中的 SO_2 在吸收塔填料格栅界面上与吸收剂浆液接触时,借助于气液两相浓度梯度,通过扩散过程把 SO_2 传质到液相,形成 H_2SO_3 ,并电离成 H^+ 、 HSO_3^- 与 SO_3^{2-} ,部分 SO_3^{2-} 被烟气中的氧气氧化形成 SO_4^{2-} ,而浆液中的 CaCO_3 在低pH值条件下电离产生的 Ca^{2+} 与其反应形成稳定的二水石膏,部分 SO_3^{2-} 先与 Ca^{2+} 反应生成 CaSO_3 ,然后被烟气中氧气氧化形成石膏。脱硫后的烟气经除雾器除去带出的细小液滴,经换热器加热升温后排出烟囱。总反应式可表示为:



现在运行的湿法烟气脱硫,采用70%石灰石、16%石灰、14%其他材料作吸收剂。经过特殊处理的石灰石能显著降低吸收塔、泵及其他部件的投资,抵消了石灰的高成本。另外在吸收剂中加入镁能提高脱硫率,降低能耗。

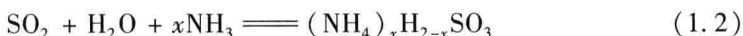
石灰石-石膏湿法烟气脱硫的主要优点是^[6]:技术成熟,运行可靠,吸收剂

利用率很高 (90% 以上), 钙硫比较低 (1.05 左右), 脱硫效率可大于 95%, 对锅炉负荷变化有良好的适应性, 在不同的烟气负荷及 SO_2 浓度下, 脱硫系统仍可保持较高的脱硫效率及系统稳定性, 脱硫剂石灰石价格便宜。日本、德国、美国的火力发电厂 85% 以上的烟气脱硫装置采用此工艺。这种技术存在的主要问题是系统比较复杂, 占地面积相对较大, 投资及厂用电较高 (厂用电率约 1% ~ 1.8%), 吸收塔等设备易结垢和堵塞, 设备部件磨损问题比较严重, 石灰石分解会产生大量的 CO_2 。

1.2.1.2 湿式氨法烟气脱硫

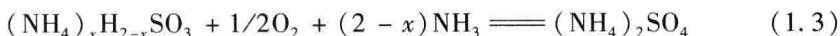
湿式氨法烟气脱硫技术是以氨 (液氨、氨水等) 作吸收剂, 脱除烟气中的 SO_2 , 并回收副产物硫酸铵的烟气脱硫工艺^[7,8]。反应原理分以下两步进行:

(1) 以水溶液中的 SO_2 与 NH_3 反应为基础的吸收过程:



利用氨将废气中的 SO_2 脱除, 得到亚硫酸氢铵中间产品。

(2) 采用空气对亚硫酸氢铵直接强制氧化:



此过程是将吸收反应的中间产物——不稳定的亚硫酸氢铵氧化成稳定的硫酸铵, 即农用的硫铵化肥。

氨法烟气脱硫技术的特点是可将 SO_2 、氨回收为硫酸铵、磷铵、硝铵等化肥或硫酸、 SO_2 等化工产品, 使其全部资源化; 该技术可用于 0.4% ~ 8% 甚至更高的燃煤硫分, 且应用于中、高硫煤时经济性更加突出, 同时锅炉也因为使用中、高硫煤而使得成本降低, 既可提高经济收益又能带来环保效益; 无废水、废渣、废气排放, 没有传统石灰石-石膏法脱硫石膏难以处置的难题。脱硫过程不增加 CO_2 排放, 属于低碳技术; 吸收剂氨对 NO_x 有吸收作用, 脱硫过程中形成的亚硫酸铵对 NO_x 具有还原作用, 脱硫的同时也可脱硝, 脱硝率一般大于 20%。

氨法烟气脱硫技术是我国拥有自主知识产权的脱硫技术, 脱硫技术工艺简单, 脱硫效率高, 且副产物可用作化肥, 从长远角度看更有利于在我国长期和全面推广。实际应用中该技术也存在一些问题, 如脱硫过程中 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{2-x}\text{SO}_3$ 溶液的氧化需要额外补充能量, 增加了系统的能耗和运行费用; 且氨的挥发损失以及由此引起尾气中存在气溶胶, 使得氨的利用率不高, 同时产生了二次污染, 这些缺点都制约着氨法烟气脱硫技术的发展, 还需要进一步改进和完善。目前, 已开发出电子束氨法、脉冲电晕氨法等多种氨法脱硫工艺。

1.2.1.3 海水脱硫法

天然海水中含有大量的可溶盐, 其主要成分是氯化物和硫酸盐, 也含有一定量的可溶性碳酸盐。海水呈弱碱性, 其 pH 值约为 7.5 ~ 8.5, 碱度约为 2.2 ~ 2.7 mmol/L。由于海水的这些特性, 可被开发用于烟气洗涤, 除去烟气中的 SO_2 ,

达到净化烟气的目的。海水烟气脱硫工艺的优点是：技术成熟，工艺简单，不再采用其他添加剂，因此系统不会结垢或堵塞，设备运行维护简单，具有极高的系统利用率；脱硫效率高；不产生任何固态或液态废弃物，无需采购、运输、制备其他添加剂，最大程度地减少烟气脱硫装置对环境带来的影响；建设用地少，作业环境清洁卫生；投资和运行费用低，但仅适用于沿海城市的废气处理，应用局限性较大。

1.2.2 半干法烟气脱硫

半干法烟气脱硫技术兼有干法与湿法的一些特点，可分为脱硫剂在干状态下脱硫、在湿状态下再生（如水洗活性炭再生流程）和脱硫剂在湿状态下脱硫、在干状态下处理脱硫产物（如喷雾干燥法）两种半干法。特别是在湿状态下脱硫、在干状态下处理脱硫产物的半干法，以其兼有湿法脱硫反应速度快、脱硫效率高和干法无废水、废酸排出及脱硫后产物易于处理的优点而受到人们的广泛关注^[9]。半干法烟气脱硫工艺包括喷雾干燥烟气脱硫、循环流化床烟气脱硫、气体悬浮吸收烟气脱硫、增湿灰循环脱硫（NID）等。

喷雾干燥法烟气脱硫（SDA）又称为干法洗涤脱硫，是目前市场份额仅次于湿式钙法的烟气脱硫技术。该法是利用喷雾干燥的原理，将吸收剂浆液雾化，湿态的吸收剂喷入吸收塔后，吸收剂与烟气中的 SO_2 发生化学反应，同时烟气中的热量使吸收剂不断蒸发干燥。完成脱硫反应后的干粉状产物，部分在塔内分离，由吸收塔锥形底部排出，部分随除酸后的烟气进入除尘设备。一般用的吸收剂是碱液、石灰乳、石灰石浆液等，目前石灰乳为最常用的吸收剂。该工艺的优点是：设备操作简单，工艺简单，能耗少，是湿法脱硫工艺能耗的 $1/2 \sim 1/3$ ；可使用碳钢作为结构材料，不存在由微量金属元素污染的废水，无腐蚀问题；喷雾干燥器出口温度控制在露点温度以上的安全温度，不需要重新加热系统；脱硫产物为干态，便于处理，投资和运行费用都比较低；喷雾干燥法常用于燃用低硫煤的锅炉，一般情况下，可达到 $65\% \sim 85\%$ 的脱硫效率。但是喷雾干燥法也存在塔内固体贴壁，管道容易堵塞，喷雾器易磨损和破裂，吸收剂的用量难于控制等问题。

循环流化床烟气脱硫技术（CFB-FGD）是 20 世纪 80 年代德国鲁奇（Lurgi）公司开发的一种新的干法脱硫工艺，它以循环流化床原理为基础，通过吸收剂的多次再循环，从而使吸收剂与烟气的接触时间增加， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与烟气中的 SO_2 和几乎全部的 SO_3 完成化学反应，大大提高了吸收剂的利用率。在循环流化床内，颗粒在悬浮状态下与流体接触，流-固相界面面积大，有利于非均相反应的进行；颗粒在流化床内混合激烈，使颗粒在床内的温度、浓度均匀一致，使得稳定性提高。床内颗粒具有流体性质，可以大量地从装置中移出、引入，并可以大