

综述与专论

石灰石-石膏湿法烟气脱硫增效技术及 应用现状

李春雨,董越,齐勇,夏怀祥

大唐科技产业集团有限公司,北京海淀,100097

摘要:随着煤炭消费总量不断增加,我国 SO₂ 减排形势日益严峻。石灰石-石膏湿法是我国燃煤火电机组最重要的烟气脱硫方式,受到设计条件和电厂燃煤来源日益复杂的影响,已经投运的石灰石湿法脱硫系统面临着迫切的扩容增效需求。本文对石灰石湿法烟气脱硫增效剂研究现状进行了分析,为我国湿法烟气脱硫技术应用提供有益补充。

关键词:燃煤电站;湿法烟气脱硫;石灰石;增效。

中图分类号:TF704.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2015)04-0001-04

STATUS OF THE ENHANCED FOR LIMESTONE-GYPSUM WET FLUE GAS DESULFURIZATION TECHNOLOGY

LI Chun-yu, DONG Yue, QI Yong, XIA Huai-xiang

(Datang Technologies Industry Group Co., Ltd., Beijing, 100097, China)

Abstract: For the high ratio of coal in the total energy consumption in China, the emission controlling of SO₂ is important for environmental protection. Limestone-gypsum wet flue gas desulfurization technology is widely used for coal fired power plant. After the analysis on the enhanced removal of SO₂, it was concluded that enhanced technology has important significance in emission control. It is useful to emission control for coal fired power plant.

Key Word: Coal fired power plant, Wet flue gas desulfurization, Limestone, Enhanced Removal of SO₂.

中国是全球最大的煤炭生产和消费国,2005年 SO₂ 的排放总量已经高居世界第一位,由 SO₂ 排放导致的损失多达 5 000 亿元,燃煤产生的 SO₂ 排放量约占总排放量的 85 %~90 %^[1]。在世界上已建成的脱硫装置中,湿法脱硫装置约占 85 %。在石灰石湿法烟气脱硫过程中,石灰石脱硫剂起着关键作用。石灰石脱硫反应活性主要取决于化学组成、CaCO₃ 含量、比表面、粒径及其分布等因素。石灰石的活性综合反映了石灰石吸收 SO₂ 的

能力,对脱硫效率、脱硫系统设计非常重要。

我国运行的一部分脱硫装置由于石灰石的溶解度较低,影响了传质效率,造成脱硫系统设计的液气比普遍较高,增加了系统的投资和运行能耗,也降低了石灰石的利用率。由于近年来国内电煤的供应经常出现较大幅度的波动,实际到厂的电煤含硫量较设计值有较大偏差,对脱硫系统造成很大影响,不仅使脱硫效率达不到设计值,而且由于系统的负荷过大,导致脱硫系统的物料平衡不能得到基本的维持,众多脱硫装置面临紧迫的扩容需求。

石灰石湿法脱硫过程是典型的气体化学吸收

收稿日期:2014-10-20

第一作者简介:李春雨(1980-),男,河南南阳人,博士,主要从事燃烧污染物排放控制的研究。

过程,研究表明,在湿法脱硫系统中,加入适量的添加剂,可以明显改善脱硫化学反应与传质过程,促进 CaCO_3 的溶解,缓冲浆液的 pH 值下降,强化对烟气中 SO_2 的吸收效果。脱硫添加剂还能够减缓脱硫系统结垢,提高系统运行的可靠性,减缓浆液 pH 值的波动。

1 原理

石灰石湿法烟气脱硫过程涉及气、液、固三相反应,机理相当复杂,其化学反应主要由以下过程组成^[2]: SO_2 由气相主体穿过气-液界面的扩散、溶解;溶解的 SO_2 的水合;碱性介质中的解离; CaCO_3 固体颗粒的溶解及其后的解离;盐的形成。液相的石灰石喷淋浆液吸收气相 SO_2 时,在气、液二相均有传质阻力发生。在湿法烟气脱硫系统中,喷淋塔内 SO_2 吸收过程的传质阻力为气液两相传质阻力之和。液相传质系数可以分为物理传质系数和增强因子两部分^[3],通过强化扩散和对流传质以及提高增强因子都可以促进湿法烟气脱硫过程中对 SO_2 的吸收效果。添加剂的应用可以提高湿法烟气脱硫过程中的增强因子,降低石灰石的溶解阻力和液相传质阻力。

湿法脱硫反应过程受两个 pH 值限制:(1)气液两相界面处是使 SO_2 溶解和吸收速率降低的低 pH 值;(2)固液两相界面处使 CaCO_3 溶解和解离的高 pH 值。脱硫添加剂的作用主要体现在:提高 SO_2 气液传质速率,强化 SO_2 的吸收。在烟气上升段,烟气中的 SO_2 与喷淋下来的吸收剂浆液雾滴逆向接触传质。使用脱硫添加剂时,可以调节 pH 值,达到强化传质和扩散的效果。由于 SO_2 的溶解度和固体 CaCO_3 的溶解都有限,脱硫添加剂的加入提供了碱性基团,增强了液膜传质因子,可以促进 CaCO_3 的溶解和提高其解离速率,减少液相阻力,促进 SO_2 的溶解,减少气相阻力。脱硫添加剂的存在同时有利于 CaSO_3 的沉淀生成,使石灰石浆液循环吸收 SO_2 的反应重复发生,脱硫添加剂起着类似催化剂的作用。

由于具有表面活性作用,脱硫添加剂能降低表面张力,并减少浆液粘度,增加浆液中颗粒的分散性,降低浆液中颗粒的沉降速度。脱硫添加剂同时具有一定的 pH 缓冲作用,促进 SO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解,减少气相、液相阻力,从而提高 SO_2 的去

除率和石灰的利用率。由于脱硫添加剂能降低浆液沉降速度,实质上增加传质反应的有效面积和总反应速率。

2 脱硫增效研究现状

2.1 无机脱硫添加剂

现有的湿法烟气脱硫添加剂可以分为无机添加剂、有机添加剂和复合添加剂。无机添加剂主要包括镁盐、钠盐、铵盐等。镁盐是应用最多的无机添加剂,向 CaCO_3 脱硫系统中添加 MgSO_4 ,起主要作用的是过程中生成的中性离子对 MgSO_3^0 ,其作用集中在对 CaCO_3 溶解的促进作用上。促进 SO_2 的溶解也可以促进脱硫反应的进行, MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等无机添加剂都可实现在总压一定的情况下大大提高 SO_2 溶解。加入 Na_2SO_4 ,能提高 SO_3^{2-} 的浓度,并能促进 CaCO_3 的溶解,从而提高脱硫率。无机添加剂促进 CaSO_3 的氧化,在浆液中加入可溶性亚铁盐和锰盐可保持氧化速率处于较高水平。 MgO 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等能够作用于石膏晶体的生成生长过程,缓解结垢。镁主要在抑制氧化工艺中应用,部分电厂所用的消石灰中由于含有少量镁或直接向脱硫系统中加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 而达到镁强化的目的。B&W 公司曾经通过使用镁强化 CaCO_3 脱硫工艺降低液气比,使吸收塔体积比不用添加剂时缩小 45%,维持脱硫效率 96%。在 CaCO_3 料浆中添加适量的 MgO ,可以减少脱硫系统腐蚀^[4]。

侯家涛^[5]的研究发现,和 MgSO_4 、 CaCl_2 相比, Na_2SO_4 的脱硫强化作用明显较强。 MgCl_2 、过氧化乙酸和硫酸锰对 CaSO_3 的氧化能起到明显的促进作用, MgCl_2 和硫酸锰的影响作用于低浓度区域。马立波^[6]的研究表明, Na_2SO_4 和 MgSO_4 对 CaCO_3 溶解影响机理主要来自双硫酸根离子的作用, Na_2SO_4 的促溶效果更好。在 CaCO_3 浆液中加入柠檬酸钾可使浆液中生成柠檬酸,从而提高 CaCO_3 的溶解速度,增强浆液缓冲能力。从促进 CaCO_3 的溶解度考虑,宜采用硫酸盐作添加剂。当 pH 值较高时,添加剂强化过程的传质速率明显高于非强化过程。 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 CuSO_4 和 Na_2S 等添加剂均可提高湿法烟气脱硫系统的脱硫效率,其中加入 Na_2S 后脱硫效率最高可达 67%^[7]。

2.2 有机脱硫添加剂

和无机添加剂相比,向 CaCO_3 浆液中加入有机酸添加剂,除了可以促进 CaCO_3 溶解和提高其反应活性,还能够改善石膏晶体的生长,提升脱硫石膏品质。多数有机添加剂具有良好的缓垢和阻垢效果。向石灰石浆液中加入有机酸添加剂主要增效机理体现在石灰石溶解和 SO_2 吸收两个过程。在石灰石浆液中加入有机酸(HnA)添加剂,可以促进石灰石的溶解,具体原理为^[8]: CaCO_3 溶解形成的 CO_3^{2-} 与 HnA 一系列电离反应离解出的 H^+ 反应生成 HCO_3^- , HCO_3^- 与 H^+ 又反应生成 CO_2 和 H_2O , 从而使 CO_3^{2-} 浓度降低,促进 CaCO_3 的溶解。加入有机酸还可以起到缓冲吸收液 pH 值的作用,有机酸阴离子与 H^+ 反应生成有机酸,使得 H^+ 浓度降低,缓冲吸收塔浆液的 pH 值,抑制气-液界面上由于 SO_2 溶解而导致的 pH 值降低,加速 SO_2 的吸收,从而提高脱硫效率。

理论上,任何酸度介于碳酸与亚硫酸之间,具有适当溶解度的有机酸都可以作为添加剂,多元酸的缓冲能力比一元酸强^[9]。理想的有机添加剂应具有适宜的 pH 缓冲作用、挥发性低等条件。最为常用的有机添加剂包括有机酸和有机酸盐,如乙二酸、苯二酸、己二酸、己二酸钠、柠檬酸、DBA 等,其中 DBA 是己二酸生产过程中的副产品,增强效果与己二酸相似,但成本可以减少 30% 以上。有机酸主要是在强制氧化工艺中应用,有机添加剂会在亚硫酸盐氧化过程影响下发生氧化降解,需要适时补充脱硫有机添加剂,维持浆液内添加剂浓度稳定。有机酸添加剂在湿法脱硫系统不会产生任何明显的蒸发,在强制氧化脱硫工艺中,有机酸添加剂不会随石膏析出,抑制氧化条件下,有机酸同 CaSO_3 一同析出则是最主要的损耗^[10]。

有机脱硫添加剂中含有亲水官能团和憎水官能团,在溶解过程中添加剂首先发生水解电离,生成憎水官能团和亲水官能团。憎水官能团与 H^+ 离子结合打破了 SO_2 溶解反应的可逆平衡,因而使 H_2SO_3 解离,从而促进了 SO_2 的溶解,减少气相阻力,加快总反应速率。亲水官能团 $n\text{H}^+$ 与 OH^- 离子结合打破了 CaCO_3 溶解反应的可逆平衡,从而促进 CaCO_3 的溶解,减少液相阻力,加快总反应速率。对石灰石,脱硫添加剂起到了传递 Ca^{2+} 的作用。有机脱硫添加剂中不同的官能团对 Ca^{2+} 吸附量不同,脱硫添加剂中所含的总酸性基和羟基的

量多, SO_2 的去除率就高。

有机酸盐的缓冲作用与对应有机酸的效果接近,己二酸钠和柠檬酸钠都可以强化 CaCO_3 湿法烟气脱硫过程^[11]。加入有机酸添加剂,即使 pH 值低于 4.0,脱硫效率仍高于 95%^[12]。添加了有机添加剂的 CaCO_3 溶解后,石膏结晶颗粒较小,溶液澄清,而且已结晶的石膏,容易破碎,可以缓解脱硫设备结垢。在 CaCO_3 湿法烟气脱硫系统添加醋酸, CaCO_3 颗粒可以放大到 $210\mu\text{m}$ ^[13]。

2.3 复合脱硫添加剂

不同添加剂可以不同程度地提高脱硫效率,作用机理也各不相同。将无机和有机脱硫添加剂按照一定配比组合使用,可以充分发挥无机和有机脱硫增效剂对石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统的促进作用。复合添加剂及工业废弃物是未来添加剂研究的方向。连长康^[14]通过对 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{SDS})/\text{DSB}$ 复合添加剂的研究发现,当 CaCO_3 脱硫液中复合添加剂达 10 mmol/L 时,脱硫效率可以提高 5%。有些复合添加剂具有表面活性剂的效果,不但可以显著降低浆液表面张力和粘度,提高脱硫效率,还能够显著提高除尘效率,对分散度较大的微细粉尘效果更明显^[15]。

3 应用现状

近年来,脱硫添加剂在我国 1 000 MW、600 MW 机组上得到了大量的使用^[16],在 4×600 MW 机组的石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统中进行脱硫添加剂应用实验表明,加入脱硫添加剂,可明显提高系统的脱硫效率及浆液循环泵备用系数,加入脱硫添加剂可使脱硫系统用电量占厂用电量的比例由 1.1% 左右下降到 0.9% 左右。脱硫系统运行过程中添加剂用量不大,一般 300 MW 机组的消耗量在 2~8 kg/h,2 台 300 MW 机组可年节约运行费用 385 万元^[17]。使用脱硫添加剂以后,300 MW 机组脱硫系统的脱硫效率提升幅度平均在 3% 以上,600 MW 机组的脱硫效率提升幅度平均在 8% 以上,1 000 MW 机组脱硫效率提升幅度平均在 6% 以上^[18]。

参考文献

- [1] 彭远新,林振山. 能源消费产生的 SO_2 和工业烟尘排放量时空演变分析 自然资源学报, 2010, 25, (1): 52-58.
- [2] 吴国华,王玉军,朴香兰,朱慎林. 湿法烟气脱硫工艺中吸收

塔传质性能及其强化 现代化工, 2003, 23, (236-238).

- [3]. 霍旺. 石灰石-石膏湿法脱硫过程的吸收、氧化及结晶机理研究. 浙江大学, 杭州, 2009.
- [4]. 胡金榜, 胡玲玲, 段振亚, 陈志强. 湿法烟气脱硫添加剂研究进展. 化学工业与工程, 2005, 22, (6): 456-460.
- [5]. 侯家涛, 王丰, 于燕. 不同脱硫剂和脱硫添加剂在文丘里洗涤器上脱硫性能的研究. 能源环境保护, 2011, 25, (4): 33-37.
- [6]. 马立波, 项光明, 赵旭东, 姚强. 添加剂强化石灰石湿法烟气脱硫实验研究. 环境科学研究, 2006, 19, (1): 39-42.
- [7]. 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 颜金培, 黄永刚, 沈湘林. 湿法烟气脱硫系统的脱汞性能研究. 动力工程, 2009, 29, (7): 664-470.
- [8]. 陈传敏, 唐栋材, 胡明华. WFGD 添加剂研究进展与应用探讨. 电力科技与环保, 2011, 27, (5): 1-4.
- [9]. 吴国华, 朴香兰, 王玉军, 朱慎林. 添加剂强化石灰/石灰石烟气脱硫过程的应用及研究进展. 环境科学动态, 2004, (3): 12-14.
- [10]. 杨磊, 卢啸风. WFGD 工艺典型脱硫添加剂应用探讨. 电站系统工程, 2007, 23, (3): 4-6.

- [11]. 王乃光, 阿娜尔, 刘启旺, 韩玉霞. 有机酸盐强化石灰石湿法烟气脱硫试验研究. 中国电机工程学报, 2008, 28, (17): 61-65.
- [12]. 禾志强, 周鹏, 张铭, 刘启旺, 祁利明. 有机酸添加剂在石灰石-石膏法脱硫中应用的试验研究. 中国电机工程学报, 2011, 31, (23): 34-40.
- [13]. 刘盛余, 刘晓飞, 肖文德. 鼓泡塔中有机酸强化粗颗粒石灰石新型烟气脱硫. 环境污染与防治, 2006, 28, (6): 428-431.
- [14]. 连长康, 赵春英, 张志仁, 刘晓艺. 复合添加剂在湿法烟气脱硫中的应用研究. 当代化工, 2011, 40, (2): 131-133.
- [15]. 周长丽, 李建锁. 表面活性剂在湿法烟气脱硫除尘中的应用. 洁净煤技术, 2006, 12, (2): 72-74.
- [16]. 雷鸣, 赵彩虹, 丹慧杰. 新型脱硫添加剂在烟气脱硫工艺中的应用. 热力发电, 2012, 41, (2): 60-63.
- [17]. 宫俊亭, 谢飞. PBA 添加剂在湿法脱硫系统中的应用. 电力科技与环保, 2011, 27, (6): 24-26.
- [18]. 张岩, 周佑. 石灰石湿法烟气脱硫添加剂应用及评价方法. 洁净煤技术, 2011, 17, (1): 55-58.

(上接第 23 页)

吸附过程可以分为快速、慢速和动态平衡三个阶段。浓度为 20 mg/L 时, 两种吸附剂的吸附平衡时间为 4 h。

(6) 在活性炭吸附反应进行的过程中, 较低的 pH 值有利于活性炭对甲基橙的吸附; 随着 pH 值的升高, 活性炭对甲基橙的去除效果也随之降低。W-GAC 的吸附量 pH 变化过程中较 GAC 高。

(7) 吸附反应属于吸热反应。且 Langmuir 吸附等温线与 Lagergren 二级速率方程能较好地描述吸附过程, 相关系数 R^2 都在 0.99 以上。

参考文献

- [1] 朱虹, 孙杰, 李剑超. 印染废水处理技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.
- [2] 谭艺, 林亲铁. 印染废水深度处理与回用技术研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 132-133.
- [3] 金晶, 汪永辉. 印染废水深度处理回用技术[J]. 中国资源综合利用, 2005, 8: 14-17.

- [4] 张乐忠, 胡家朋, 赵升云, 刘俊劭. 活性炭改性研究新进展[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 435-438.
- [5] 韩菊. 密封消解法测定 COD 的方法研究 [J]. 河北工业科技, 2009, 26(6): 464-470.
- [6] 龚兵丽, 邱宇平, 赵雅萍, 等. 黑碳吸附亚甲基蓝染料废水的行为研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 18-23.
- [7] 丁春生, 毛凌俊, 吴杰, 沈嘉辰. 微波改性活性炭深度处理亚甲基蓝染料废水的研究[J]. 工业水处理, 2015, 01: 68-71+96.
- [8] 张佳. 中孔活性炭的化学改性及其对 Pb^{2+} 的吸附性能研究[D]. 南京: 南京理工大学 2007.
- [9] 毛磊, 童仕唐, 王宇. 对用于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论[J]. 炭素技术, 2011, 2(30): 17-19.
- [10] Dimitrova SV. Metal sorption on blast-furnace slag [J]. Water Res, 1996, 30: 228-332.
- [11] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 733-738.
- [12] MOHAN D, GUPTA V K, SRIVASTAVA S K, SRIVASTAVA S K, et al. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste[J]. Colloids and Surfaces(A): Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 52(2/3): 835-841.