

钠-钙双碱法烟气脱硫工艺

卢芬, 刘书敏, 郑原超, 秦彪, 李剑勤
(深圳市宇力科技有限公司, 广东 深圳 518057)

摘要中国能源以煤炭为主, 煤炭燃烧产生的烟气中含有大量的SO₂, 对大气环境造成严重污染, 并在我国局部地区形成酸雨, 严重危害生态环境及人民健康。文章通过对常用湿式脱硫工艺的研究比较, 肯定了钠-钙双碱法烟气脱硫工艺的优越性。详细介绍了钠-钙双碱法烟气脱硫系统的脱硫原理、工艺特点以及与传统湿法脱硫工艺相比的优点。同时指出了双碱法脱硫工艺需解决的问题。

关键词二氧化硫; 烟气脱硫; 钠-钙双碱法; 工艺
[中图分类号]X5 [文献标识码]A [文章编号]1007-1865(2010)03-0159-02

Technology of Na-Ca Double Base Process of Flue Gas Desulfurizing

Lu Fen, Liu Shumin, Zheng Yuanchao, Zou Biao, Li Jianqin
(Shenzhen Yuli Technology Co., Ltd., Shenzhen 518057, China)

Abstract: China's coal-based energy sources, coal combustion process produces flue gas what contains large amounts of coal combustion, cause serious pollution to the atmospheric environment, and the formation of acid rain in some areas in China, seriously endangering the ecological environment and people's health. In the paper, by comparison used wet desulfurization process, substantiate the Na-Ca double process flue gas desulfurization technology was superior. And introduced the desulfurizing mechanism, technological features and desulfurizing effect of Na-Ca double base process. Also pointed out that the problems need to be addressed of the Na-Ca double process flue gas desulfurization technology.

Keywords: sulfur dioxide; flue gas desulfurizing; Na-Ca double process; technology

中国是世界上最大的煤炭生产国, 能源以煤炭为主。大气中90%SO₂来自煤炭燃烧, 每年烟气中排放量高达20 Mt左右, 已形成华南、西南、华东沿海以及青岛等酸雨区, 酸雨已危及24个省、市、自治区。有些地方降水最低pH达3.5以下, 给生态环境造成了严重的危害, 阻碍了国民经济的健康持续发展。因此, 了解和掌握工艺成熟、技术先进的烟气脱硫(FGD)技术尤显重要^[1]。

目前, 世界上常用的工业化烟气脱硫技术有湿法石灰脱硫技术、喷雾干燥法烟气脱硫技术、炉内喷吸收剂/增湿活化烟气脱硫工艺、海水脱硫技术、电子束烟气脱硫技术等。其中采用最多的是湿法烟气脱硫技术, 其总装机容量占世界工业化脱硫总装机容量的80%以上。与干法或半干法烟气脱硫相比, 湿式烟气脱硫工艺具有脱硫剂利用率高, 操作稳定可靠、工程经验多等诸多优点, 而石灰湿式FGD技术又占湿法的近80%, 在当今烟气脱硫技术中占主导地位^[2-3]。该法主要优点是: 脱硫效率高(有的装置Ca/S=1时, 脱硫效率大于90%); 吸收剂

利用率高, 可大于90%; 设备运转率高, 可达90%以上^[4]。然而, 传统的湿法石灰烟气脱硫工艺采用钙基脱硫剂吸收二氧化硫后生成的亚硫酸钙、硫酸钙, 由于其溶解度较小, 极易在脱硫塔内及管道内形成结垢、堵塞现象。结垢堵塞问题严重影响脱硫系统的正常运行, 更甚者严重影响锅炉系统的正常运行。为了尽量避免用钙基脱硫剂的不利因素, 钙法脱硫工艺大都需要配备相应的强制氧化系统(曝气系统), 从而增加初投资及运行费用^[5]。

用廉价的脱硫剂而易造成结垢堵塞问题, 单纯采用钠基脱硫剂运行费用太高而且脱硫产物不易处理, 二者矛盾相互凸现, 钠-钙双碱法烟气脱硫工艺应运而生, 该工艺较好的解决了上述矛盾问题。双碱法是采用钠基脱硫剂进行塔内脱硫, 由于钠基脱硫剂碱性强, 吸收二氧化硫后反应产物溶解度大, 不会造成过饱和结晶, 造成结垢堵塞问题。另一方面脱硫产物被排入再生池内用氢氧化钙进行还原再生, 再生出的钠基脱硫剂再被打回脱硫塔循环使用^[6]。

表1 湿式脱硫工艺的比较

Tab.1 Comparison of Wet Desulfurization Process

脱硫方法	投资费	运行费用	加药方式	结垢	副产品	备注
石灰/石膏法	中	低	泥浆	多	石膏	大型发电厂用最普遍。产生湿的废弃物。
钙-钙双碱法	中	低	泥浆	较少	有	去除率高, 可靠性一般。
钠-钙双碱法	中	低	溶液	无	有	去除率很高, 可靠性好。
简易石灰法	中	低	溶液	多	无	简便, 但去除率不高。
氢氧化镁泥浆吸收法	低	高	溶液	无	硫酸, 硫元素	高去除率, 运行费用高, 适用于小型发电厂。
海水吸收法	低	低	海水	无	无	适合靠海工厂, 有局限性。

1 脱硫工艺的比较

为了找出更适合国情的脱硫技术工艺, 达到投资省, 运行费用低, 运行可靠, 效果好的目的, 笔者先后对多个项目进行

了交流论证和现场考察; 也进行了包括炉内、炉外脱硫的多项试验。最后, 一致认为钠-钙双碱法脱硫技术是国内外运用的成熟技术, 是一种特别适合中小型锅炉烟气脱硫技术, 具有广

[收稿日期] 2009-11-27

[作者简介] 卢芬(1985-), 女, 江西高安人, 学士, 主要从事环境工程工艺设计。

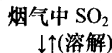
泛的市场前景^[7]。

2 钠-钙双碱法脱硫系统简介

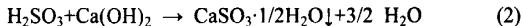
2.1 常规石灰湿法脱硫机理及存在问题

简单地说,烟气中SO₂的脱除过程是分两步完成的:

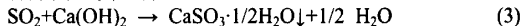
第一步,气液传质和水合过程,即烟气中SO₂分子与水接触时,溶解在水中,并与水分子水合为亚硫酸:



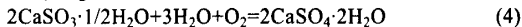
第二步, H₂SO₃与溶解在水中的碱性脱硫剂作用,生成亚硫酸盐。例如,若用石灰乳作脱硫剂时,它与H₂SO₃反应生成半水亚硫酸钙沉淀:



合并(1)、(2)式得到石灰湿法脱硫的总反应式为:



此外,因烟气中含有氧气, CaSO₃·1/2H₂O少量被氧化成CaSO₄·2H₂O。



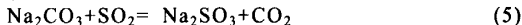
石灰乳脱硫过程生成的亚硫酸钙和硫酸钙在水中的溶解度很小,极易达到饱和而结晶出来在器壁上形成垢层,严重时将使设备、管道堵塞而无法运行下去。这是石灰湿法脱硫存在的最大问题^[8]。

2.2 钠-钙双碱法脱硫机理

为了克服石灰湿法脱硫中存在的容易结垢的缺点,并进一步提高脱硫效率,钠-钙双碱法渐渐发展起来了。它的基本原理是先用碱金属盐类(如NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、Na₂SO₃)的水溶液吸收SO₂,然后在另一个反应器中用石灰或石灰石做第二碱,将吸收了SO₂的溶液再生;再生的吸收液循环再用,而SO₂仍然以亚硫酸钙和石膏的形式析出。由于其固体的产生过程不是发生在吸收塔中,所以避免了石灰法的结垢问题。双碱法脱硫工艺降低了投资及运行费用,比较适用于中小型锅炉进行脱硫改造。钠-钙双碱法脱硫工艺主要包括5个部分:(1)吸收剂制备与补充;(2)吸收剂浆液喷淋;(3)塔内雾滴与烟气接触混合;(4)再生池浆液还原钠碱;(5)残渣脱水处理^[9]。

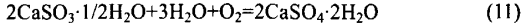
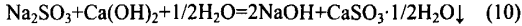
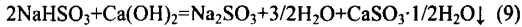
钠-钙双碱法的化学反应机理如下:

(1)吸收反应。在主塔中以钠碱吸收烟气中的SO₂:



其中:式(5)是启动阶段纯碱溶液吸收SO₂反应方程式;式(6)是运行过程的主要反应方程式;式(7)是再生液pH较高时的主要反应方程式。

(2)再生反应。吸收液流到反应池中与石灰浆液反应:

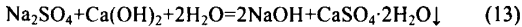


其中:式(8)是再生池内加石灰时的反应方程式;式(9)是再生反应的主要反应方程式;式(10)是再生液pH较高时的再生反应方程式;式(11)是再生池内亚硫酸钙被空气中的氧气氧化生成石膏的反应方程式。

(3)副反应。吸收过程的主要副反应为氧化反应,吸收液中的Na₂SO₃被烟气中的O₂氧化生成Na₂SO₄,反应式如下:



在再生过程中Na₂SO₄发生下列反应:



主要工艺过程是,清水池一次性加入钠碱制成脱硫液,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,可回收利用,如制砖等。上清液溢流进入再生池与投加的石灰进行反应,在再生池里再生后的吸收液经沉淀池固液分离后,上清液泵回吸收塔循环使用。沉淀池污泥含水率95%~98%的污泥定期经隔

万方数据

膜泵压入厢式压滤机脱水,滤液流回沉淀池。脱硫产生的固体残渣等颗粒物可以回收,是制水泥的良好原料。因此可做到废物综合利用,降低运行费用。

由于排走的残渣中会损失部分氢氧化钠,所以,在碱液罐中可以定期进行氢氧化钠的补充,以保证整个脱硫系统的正常运行及烟气的达标排放。

3 钠-钙双碱法工艺特点

对于大型发电厂的烟气脱硫,因为烟气量太大,受到运行费用的限制,通常都用“石灰或者石灰石湿式洗涤法”,美国发电厂90%以上都用此法。对于烟气量不大的锅炉、窑炉和柴油发电机的烟气脱硫,采用“钠-钙双碱法”脱硫,不仅脱硫效果好,而且简单,甚至于没有大量黑色的石膏渣产生^[10]。

长期的使用中,微量的结垢和累积是存在的,定期保养及维护时,配酸性水浸泡和反冲洗除垢。在再生池中配制2%浓度的稀硫酸溶液,反复用泵打循环2h左右,即可完成塔中的除垢。除垢后的水用泵打入再生反应池,经处理后再用。

与传统的湿法脱硫工艺相比,钠-钙双碱法脱硫具有以下优点:(1)用钠碱脱硫,循环水基本上是钠碱的水溶液,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脱硫塔以外,避免了塔内堵塞和磨损,提高了运行可靠性,降低了操作费用;同时可以用高效的板式塔或填料塔代替空塔,使系统更紧凑,且可提高脱硫效率;(3)钠碱吸收液在脱硫塔内吸收SO₂反应速率快,故可用较小的液气比,达到较高的脱硫率。

4 钠-钙双碱法存在的问题

钠-钙双碱法脱硫由于工艺比较复杂,目前尚有几个问题正在解决中。一是整个系统涉及的池子比较多,如何使各池子的液位保持自动平衡还有待解决;二是双碱法脱硫要加两种碱,现在正在调试以找到符合SO₂排放要求时两种碱液的最合适pH,并根据此pH实现自动加药;三是Na₂SO₃氧化副反应产物Na₂SO₄较难再生,需不断的补充NaOH或Na₂CO₃而增加碱的消耗量。另外,Na₂SO₄的存在也将降低石膏的质量。

5 结论

综上所述,钠-钙双碱法脱硫工艺可以实现脱硫效率高,运行费用相对较低,操作方便,无二次污染,废渣可综合利用。所以改进后的双碱法脱硫工艺是值得推荐和推广应用的,是一种特别适合中小型锅炉烟气脱硫技术,具有广泛的市场前景。由于目前技术水平限制,钠-钙双碱法脱硫工艺中存在的问题还需要进一步研究解决。

参考文献

- [1]王宏伟,于凤丽,路洋. 烟气脱硫技术的应用与发展[J]. 分析与环保, 2006(2): 49-51.
- [2]单明军. 我国SO₂污染现状及治理技术综述[J]. 安全, 2001, 22(4): 13-16.
- [3]赵毅,许勇毅,赵翠仙. 几种常见的烟气脱硫技术[J]. 山西化工, 2006, 2(1): 53-55.
- [4]钙法烟气脱硫工艺技术问题探讨[J]. 电力环境保护, 2006, 22(6): 26-28.
- [5]杜谦,吴少华,朱群益. 石灰石/石灰湿法烟气脱硫系统的结垢问题[J]. 电站系统工程, 2004, 20(5): 41-44.
- [6]刘天齐. 三废处理工程技术手册(废气卷)[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [7]晏乃强,施辉,吴忠标,等. 双碱法游板塔烟气脱硫工艺[J]. 环境科学, 1998, 19(5): 72-74.
- [8]李玉平,谭天恩. 双碱法烟气脱硫的基础研究[J]. 重庆环境科学, 1999, 21(5): 49-52.
- [9]司芳,贺玉晓,孟红旗. 双碱法烟气脱硫效率影响因素研究[J]. 河南化工, 2006, 23: 21-23.
- [10]吴开源. 双碱法烟气脱硫工艺在火电厂的应用[J]. 上海电力, 2006(5): 494-495.

(本文文献格式: 卢芬, 刘书敏, 郑原超, 等. 钠-钙双碱法烟气脱硫工艺[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 159-160)