

## 双碱法烟气脱硫工艺的研究

吴忠标, 刘 越, 谭天恩 (浙江大学环境工程系, 杭州 310027)

**摘要:**以旋流板塔为脱硫塔, 实验研究了  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$  双碱法脱硫工艺. 试验了不同液气比  $L/G$ 、 $\text{Na}^+$  浓度、吸收液 pH 值和进气  $\text{SO}_2$  浓度等主要参数对脱硫率的影响, 并考察了  $\text{Na}^+$  的损失与操作条件的关系. 分析了双碱法脱硫过程的传质反应过程机理以及不同 pH 值对脱硫率的影响. 此外, 还讨论了本工艺适宜操作条件和工业应用前景.

**关键词:**湿法烟气脱硫; 二氧化硫; 双碱法; 工艺

### Study of dual-alkali FGD process

WU Zhongbiao, LIU Yue, TAN Tian'en (Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract:** The  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$  dual-alkali FGD process in a rotating-stream-tray scrubber was studied experimentally. Main parameters (liquid/gas ratio,  $\text{Na}^+$  concentration in solution, pH value of the absorbent solution, inlet  $\text{SO}_2$  concentration, etc.) affecting  $\text{SO}_2$  removal efficiency were studied. The relation between the loss of  $\text{Na}^+$  in solution and operation condition was studied. The mechanism for mass transfer-reaction process was proposed. The influence of different pH values on  $\text{SO}_2$  removal efficiency was also analyzed. Furthermore, the suitable operation conditions and application potential for industrial process were discussed.

**Keywords:** wet flue gas desulfurization; sulfur dioxide; dual-alkali; process

目前, 世界上烟气脱硫的方法已达 100 多种, 工业上应用的方法也约有 20 种. 其中湿法脱硫技术应用约占整个工业化脱硫装置的 85% 左右, 而湿式石灰石/石灰法又占湿法的约 80%, 在当今技术中占主导地位, 但脱硫塔容易结垢甚至堵塞<sup>[1,2]</sup>. 与石灰石/石灰法相比, 双碱法可具有以下优点: (1) 钙基脱硫渣在反应池中而非塔内生成, 大大减少结垢机会; (2) 钠基清液吸收  $\text{SO}_2$  速率快, 故可用较小的液气比达到较高的脱硫率; (3) 对脱硫除尘一体化技术而言, 可避免未反应完的石灰颗粒混在灰渣池中, 而提高石灰利用率.

国内对双碱法烟气脱硫的研究报道较少. 近来晏乃强等<sup>[3]</sup>利用旋流板塔作为脱硫塔, 对钠钙双碱法脱硫工艺进行了实验研究; 李玉平等<sup>[4]</sup>对其再生过程有研究报道; 马连元<sup>[5]</sup>对其进行了综述.

研究以旋流板塔<sup>[6]</sup>为主设备的湿法脱硫工艺具有重要的实际应用价值.

### 1 反应机理

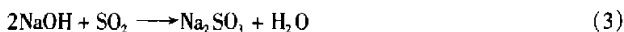
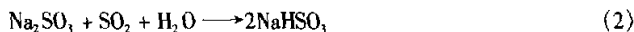
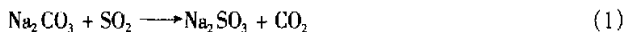
双碱法种类较多, 有钠钙双碱法、碱性硫酸铝法等, 其中最常用的是钠钙双碱法<sup>[7]</sup>. 它采用纯碱吸收  $\text{SO}_2$ , 吸收液再用石灰进行再生, 生成亚硫酸钙和硫酸钙的少量沉淀物, 再生后的溶液返回吸收器, 如此循环使用. 循环吸收过程中发生的反应如下:

#### (1) 吸收反应

收稿日期: 2000-09-29; 修订日期: 2001-03-15

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关子专题(96-910-01-02S-04)

作者简介: 吴忠标(1966—), 男, 副教授(博士)



其中式(1)是启动阶段纯碱溶液吸收  $\text{SO}_2$  反应方程;式(2)是运行过程的主要反应式;式(3)是再生液 pH 较高时的主要反应式。

### (2) 再生反应



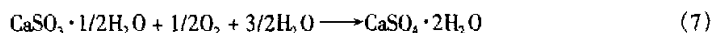
式(4)是再生反应的主要反应式;式(5)是再生液高 pH 值时的再生反应。

### (3) 氧化反应

吸收液中还含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 系吸收液中的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  被烟气中的  $\text{O}_2$  氧化所生成, 反应式如下:



将再生过程生成的亚硫酸钙 ( $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) 氧化, 可制成石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 反应式如下:



## 2 实验装置

实验装置是主设备内径为 150 mm 的旋流板塔<sup>[1]</sup>. 本实验使用的初始液体是用一定浓度的纯碱溶液 270 L 与足量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的混合液, 整个过程为间歇操作. 工艺流程如下: 由风机鼓入的空气与自钢瓶放出的  $\text{SO}_2$  经缓冲罐混合后进入塔底部, 与自上而下的脱硫液逆流接触, 其中  $\text{SO}_2$  大部分被吸收液吸收, 到塔顶经除雾后排出. 塔底排出的脱硫液流入沉灰池, 在再生池内与石灰进行再生反应, 再生后的循环液流入澄清池使反应生成的  $\text{CaSO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  的共沉淀物充分沉下, 澄清池的上清液流至泵前池, 再用潜水泵打回旋流板塔完成循环使用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 传质-反应过程的分析

为考察再生清液吸收  $\text{SO}_2$  的传质-反应过程机理, 测定了脱硫率  $\eta$  与清液初始 pH (记作  $\text{pH}_0$ ) 随时间  $\tau$  而变化的规律, 结果如图 1 所示. 从图上可以看出,  $\text{pH}_0$ - $\tau$  曲线变化大致可以分为两段. 第一阶段,  $\text{pH}_0$  在 7 以上, 脱硫率在 75% 以上, 历时 60 min 左右. 在高  $\text{pH}_0$  时吸收过程主要按式(3)进行,  $\text{SO}_2$  被吸收生成  $\text{SO}_3^{2-}$  的反应速率快,  $\eta$  就较高; 因碱浓度低,  $\text{pH}_0$  下降的速度也较快. 第二阶段,  $\text{pH}_0$  从 7 缓慢地下降到 5 左右, 脱硫率从 75% 下降到 20% 以下, 历时 3 h. 这阶段吸收液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度随着  $\text{pH}_0$  的下降而下降, 从式(2)可知脱硫率随之下降. 脱硫率的下降使吸收  $\text{SO}_2$  的量相应减少, 也是  $\text{pH}_0$  值的下降减缓

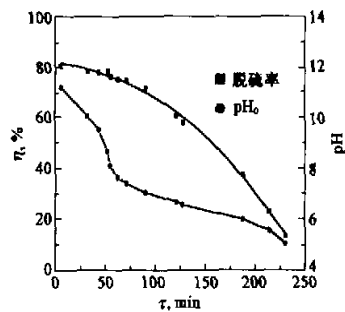


图 1 脱硫率和吸收液  $\text{pH}_0$  随时间的变化关系

(气量  $88 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度 1065 ppm, 液气比  $3 \text{ L}/\text{m}^3$ ,  $\text{Na}^+$  浓度  $0.03 \text{ mol/L}$ , 气温  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 The changes of  $\eta$  and  $\text{pH}_0$  with  $\tau$

的一个原因。

### 3.2 $\text{Na}^+$ 浓度及 $\text{pH}_0$ 对脱硫率 $\eta$ 的影响

吸收液的  $\text{pH}_0$  值是影响脱硫率的一个重要因素。实验测定了不同  $\text{Na}^+$  浓度时吸收液  $\text{pH}_0$

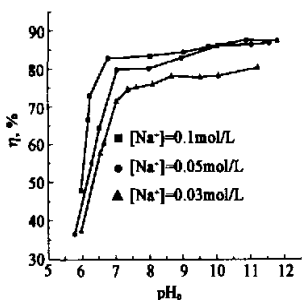


图2 不同  $\text{Na}^+$  浓度时吸收液  $\text{pH}_0$  与脱硫率关系

(气量  $88 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度约  $1000 \text{ ppm}$ ,  
液气比  $3 \text{ L}/\text{m}^3$ , 气温  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig.2 Effect of  $\text{pH}_0$  on  $\eta$  with different  $\text{Na}^+$  concentration

对  $\eta$  的影响,结果如图2所示。从图2可见,  $\text{pH}_0 > 7$  时,  $\eta$  随  $\text{pH}_0$  缓慢下降。  $\text{pH}_0 \leq 7$  时,  $\eta$  迅速下降。分析原因,主要是:当  $\text{pH}_0$  较高时,吸收液中  $\text{OH}^-$  的浓度较高,  $\text{SO}_2$  被吸收迅速生成  $\text{SO}_3^{2-}$ , 吸收反应主要按式(3)进行,吸收速率较大,脱硫率就较高。当  $\text{pH}_0$  下降到10以下时,吸收液的  $\text{OH}^-$  的量已很少,吸收反应主要按式(2)进行,  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度在  $\text{pH}_0 < 8$  以后也较快下降,因而脱硫率随之下降。

从脱硫率的角度来看,  $\text{pH}_0$  值越高越好。但是由于吸收液中总是有一定量  $\text{Ca}^{2+}$  的存在,在  $\text{pH}_0$  值较高时,吸收塔内还是会出现结垢现象;且  $\text{pH}_0$  在7—12的范围内,脱硫率较稳定,综合考虑,  $\text{pH}_0$  在7—8较为适宜。

### 3.3 液气比(L/G)的影响

液气比是影响脱硫的一个重要操作参数,它直接影响投资和运行费用。图3显示了不同  $\text{pH}$  值下,液气比  $L/G$  对脱硫率  $\eta$  的影响。从图上可以看出,  $\eta$  随  $L/G$  的增加而增加,但增加的幅度越来越小。而随着  $L/G$  的增加,整个脱硫系统的能耗增加,系统压降也随之增大,因此,过大的液气比是不适宜的。从本实验看,  $L/G$  控制在  $2\text{—}3 \text{ L}/\text{m}^3$  较为合适,这与国外的情况( $1.3\text{—}2.7 \text{ L}/\text{m}^3$ )<sup>[9,10]</sup> 相近。

### 3.4 进口 $\text{SO}_2$ 浓度( $\gamma_0$ )的影响

由于各种燃煤的含硫量不同,其燃烧后烟气的  $\text{SO}_2$  浓度也不一样。为考察其影响,试验了进口  $\text{SO}_2$  浓度  $\gamma_0$  对脱硫率  $\eta$  的影响,结果如图4所示。可见,  $\eta$  随  $\gamma_0$  的增加而降低。当  $\gamma_0$  增大时,气相的  $\text{SO}_2$  分压增大,气相传质推动力增大,吸收速率有所提高,脱硫量增加,从塔顶到塔底吸收液  $\text{pH}$  值下降幅度增大,脱硫率因而下降。

### 3.5 $\text{Na}^+$ 的损失

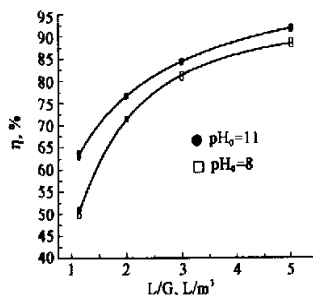


图3 脱硫率与液气比关系曲线

(气量  $88 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{SO}_2$  浓度约  $1000 \text{ ppm}$ ,

$[\text{Na}^+] = 0.05 \text{ mol}/\text{L}$ , 气温  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig.3 Effect of  $L/G$  on  $\eta$

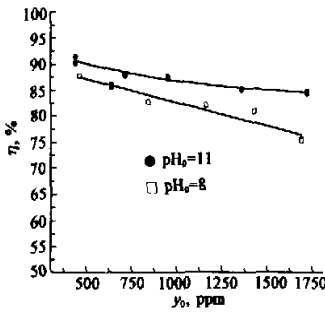


图 4 进口 SO<sub>2</sub> 浓度与脱除率关系曲线

气量 88 m<sup>3</sup>/h, 液气比 3 L/m<sup>3</sup>,

[Na<sup>+</sup>] = 0.05 mol/L, 气温 24 °C

Fig. 4 Effect of SO<sub>2</sub> concentration on η

考虑到工业上实际需要,本研究还测定了各种条件下 Na<sup>+</sup> 的损失.具体操作为:先测定实验结束后排出的灰渣量中的液量,并测定了其所含液体中的 Na<sup>+</sup> 浓度,由此来算出 Na<sup>+</sup> 的损失量.其结果表明,随灰渣带走的液量与排出的灰渣量成正比,与操作条件(L/G、y<sub>0</sub>等)无关.而试验中排出的灰渣量可以由实际的脱硫量计算得出,所以需补充的钠碱量也可计算得出.

#### 4 结论

(1) 吸收液 pH<sub>0</sub>、L/G 和 Na<sup>+</sup> 浓度愈高,脱硫率愈大;进气 SO<sub>2</sub> 的浓度愈高,脱硫率愈低.

(2) 适宜工艺参数为: pH<sub>0</sub> = 7—8、L/G = 2—3 L/m<sup>3</sup>, [Na<sup>+</sup>] ≈ 0.05 mol/L. 进口 SO<sub>2</sub> 浓度约 1000 ppm 时,以上工

艺条件下的脱硫率约为 80%.

(3) 钠碱的损失量与实际的脱硫量密切相关,与操作条件(L/G、y<sub>0</sub>等)无关.

以上结果将有助于本工艺的设计和操作,同时说明以旋流板塔为主设备的双碱法烟气脱硫工艺具有明显的技术先进性和广阔的工业应用前景.

#### 参考文献:

- [1] 周玉昆. 湿法烟气脱硫的技术现状和发展趋势[J]. 大气环境, 1991, 6(3): 10—14
- [2] Joseph L Y, et al. EPA Report[R]. EPA-600/2-88-018. 1988
- [3] 晏乃强, 施 耀, 吴忠标, 等. 双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺[J]. 环境科学, 1998, 19(5): 72—74
- [4] 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
- [5] 马连元. 双碱法脱硫技术研究[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(1): 60—62
- [6] 吴忠标, 谭天恩. 旋流板塔石灰湿法烟气脱硫试验研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(3): 336—340
- [7] 马广大, 等. 大气污染控制工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1985
- [8] 《硫酸工业》编辑部. 低浓度二氧化硫烟气脱硫[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 142
- [9] Philips I L, Blythe G M, White J R. Result of high SO<sub>2</sub> removal testing at new york state electric and gas corporations' kintijh station [Z]. EPRU 1995 SO<sub>2</sub> Control Symposium Session 2
- [10] Hargrove Jr O W, Skarupa R C, Wilhelm J H, et al. Result of limestone clear liquor scrubbing test at EPRU'S Environment Control Technology Center (ECTC)[Z]. EPRU 1995 SO<sub>2</sub> Control Symposium Session 5B

# 双碱法烟气脱硫工艺的研究

作者: 吴忠标, 刘越, 谭天恩  
 作者单位: 浙江大学环境工程系, 杭州, 310027  
 刊名: 环境科学学报 **ISTIC PKU**  
 英文刊名: ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE  
 年, 卷(期): 2001, 21(5)  
 被引用次数: 40次

## 参考文献(10条)

1. 周玉昆 [湿法烟气脱硫的技术现状和发展趋势](#) 1991(03)
2. Joseph L Y [EPA Report](#) 1988
3. 晏乃强;施耀;吴忠标 [双碱法旋流板塔烟气脱硫工艺](#) 1998(05)
4. 李玉平;谭天恩 [双碱法烟气脱硫的基础研究](#) 1999(05)
5. 马连元 [双碱法脱硫技术研究](#)[期刊论文]-[城市环境与城市生态](#) 2000(01)
6. 吴忠标;谭天恩 [旋流板塔石灰湿法烟气脱硫试验研究](#) 1995(03)
7. 马广大 [大气污染控制工程](#) 1985
8. 《硫酸工业》编辑部 [低浓度二氧化硫烟气脱硫](#) 1981
9. Philips J L;Blythe G M;White J R [Result of high SO2 removal testing at new york state electric and gas corporations' kintijh station](#)
10. Hargrove Jr O W;Skarupa R C;Wilhelm J H [Result of limestone clear liquor scrubbing test at EPRI' S Environment Control Technology Center \(ECTC\)](#)

## 本文读者也读过(5条)

1. 莫建松 [双碱法烟气脱硫工艺的可靠性研究及工业应用](#)[学位论文]2006
2. 仇中柱 [双碱法烟气脱硫碱性吸收液pH值的确定](#)[期刊论文]-[青岛建筑工程学院学报](#)2001, 22(3)
3. 曹晓满, 王祖武, 李超, 陈列子, CAO Xiao-man, WANG Zu-wu, LI Cao, CHEN Lie-zi [pH值对双碱法脱硫效果和运行的影响](#)[期刊论文]-[环境科学与技术](#)2006, 29(6)
4. 余新明, YU Xin-ming [钠钙双碱法烟气脱硫主要影响因素的实验研究](#)[期刊论文]-[环境科学与技术](#)2001, 24(3)
5. 滕家兴, 张云季 [双碱法在电厂锅炉脱硫中的应用](#)[期刊论文]-[中国新技术新产品](#)2010(9)

## 引证文献(40条)

1. 周仓, 袁海泉 [燃煤锅炉共用烟气脱硫装置的设计与应用](#)[期刊论文]-[环境工程](#) 2013(4)
2. 胡丹心, 蔡培鑫, 陈炳基 [广州市重点污染源烟气脱硫技术现状的探讨](#)[期刊论文]-[广州化工](#) 2009(4)
3. 黄建华, 李进中 [钠碱法两级塔脱硫技术](#)[期刊论文]-[企业技术开发\(学术版\)](#) 2013(9)
4. 白丽萍, 张书廷, 孙路长 [钠碱脱硫吸收液膜电解再生的基础研究](#)[期刊论文]-[环境保护科学](#) 2006(1)
5. 李怀超 [双碱法烟气脱硫在供热行业的应用及减排效果](#)[期刊论文]-[干旱环境监测](#) 2011(3)
6. 潘利祥, 孙国刚 [液柱脱硫塔压力特性研究](#)[期刊论文]-[化学工程](#) 2006(6)
7. 司芳, 贺玉晓, 孟红旗 [双碱法烟气脱硫效率影响因素研究](#)[期刊论文]-[河南化工](#) 2006(8)
8. 潘利祥, 孙国刚 [液柱脱硫塔流动特性的实验研究](#)[期刊论文]-[煤炭转化](#) 2004(3)
9. 李江 [常规湿法炼锌烟气脱硫的选择及应用](#)[期刊论文]-[湖南有色金属](#) 2014(1)
10. 李洁, 曾凯, 熊治文 [动力锅炉双碱法脱硫系统DCS设计](#)[期刊论文]-[自动化技术与应用](#) 2013(4)

11. 邵刚, 王立宇 [双碱法脱硫工艺在旋涡熔炼中的应用](#)[期刊论文]-[四川有色金属](#) 2011(3)
12. 严方, 邓艳霞, 曹艳华 [专用DCS在小型工业锅炉湿法脱硫系统中的应用](#)[期刊论文]-[煤炭技术](#) 2010(8)
13. 肖漓, 周国荣 [湿式钙/镁法烟气脱硫自动控制系统](#)[期刊论文]-[电力环境保护](#) 2009(1)
14. 肖漓, 周国荣 [湿式钙/镁法烟气脱硫的自动控制系统](#)[期刊论文]-[科学技术与工程](#) 2008(16)
15. 蒋利桥, 赵黛青, 陈恩鉴 [亚硫酸钠循环法烟气脱硫工艺实验研究](#)[期刊论文]-[热能动力工程](#) 2005(4)
16. 周明宇, 梁俊奕, 李建, 张庆林, 冼祥发, 赵华莱 [我国天然气净化厂酸气处理技术新思考](#)[期刊论文]-[天然气与石油](#) 2012(1)
17. 马双忱, 孙云雪 [利用膜技术实现烟气脱硫吸收剂循环的研究](#)[期刊论文]-[电力科技与环保](#) 2010(1)
18. 姜秀平, 刘有智 [湿法烟气脱硫技术研究进展](#)[期刊论文]-[应用化工](#) 2013(3)
19. 梁勇, 杨婷婷, 周宇, 廖洪强 [钠-钙双碱法工艺在高温焦炉烟气脱硫中的应用](#)[期刊论文]-[环境工程](#) 2011(3)
20. 彭铁成 [双液位喷射鼓泡烟气脱硫除尘装置](#)[期刊论文]-[煤气与热力](#) 2010(7)
21. 王永刚, 李振虎, 张文胜, 曾东, 郭锴 [用旋转填充床以双碱法脱除烟气中的SO<sub>2</sub>](#)[期刊论文]-[石油化工](#) 2009(8)
22. 胡勇, 尹华强, 岑望来, 李进, 楚英豪, 叶海 [治理攀钢烧结烟气二氧化硫污染的对策分析](#)[期刊论文]-[四川化工](#) 2007(1)
23. 王伟之, 张锦瑞, 杨春光, 张书廷 [钠碱脱硫体系气液吸收过程的数学模型研究](#)[期刊论文]-[高校化学工程学报](#) 2011(6)
24. 曹友洪 [电石渣双碱法烟气脱硫的工业应用](#)[期刊论文]-[广州化工](#) 2009(4)
25. 陈芳, 杨春平, 甘海明, 吴婷, 陈海林, 陈宏, 徐科会, 谢更新 [焙烧钒矿脱硫剂的脱硫性能](#)[期刊论文]-[环境科学](#) 2010(4)
26. 岑望来, 胡勇, 李进, 叶海, 尹华强 [烧结烟气脱硫技术现状](#)[期刊论文]-[工业安全与环保](#) 2007(7)
27. 王海波, 钟宏, 王帅, 李昌新 [烟气脱硫技术研究进展](#)[期刊论文]-[应用化工](#) 2013(10)
28. 莫建松, 吴忠标, 程常杰, 李福才, 官宝红, 赵伟荣 [Experimental and Theoretical Studies on Desulfurization Efficiency of Dual-alkali FGD System in a RST Scrubber](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#) 2006(5)
29. 谭娅 [燃煤固硫添加剂的实验研究及其促进固硫机理分析](#)[学位论文]硕士 2005
30. 邱伟, 刘盛余, 熊子礼超, 陆成伟 [氢氧化钠-钢渣双碱法烧结烟气脱硫工艺](#)[期刊论文]-[环境工程学报](#) 2013(3)
31. 刘风伟, 张连红, 刘晓玉 [旋流板塔在烟气脱硫中的研究状况](#)[期刊论文]-[当代化工](#) 2013(11)
32. 王伟之, 张锦瑞, 张书廷, 杨春光 [填料塔中钠碱溶液吸收低浓度SO<sub>2</sub>的体积传质系数](#)[期刊论文]-[环境工程学报](#) 2008(6)
33. 王伟之, 张锦瑞, 张书廷, 刘勇, 徐屹, 姚海明 [填料塔中钠碱溶液脱除烟气中SO<sub>2</sub>研究](#)[期刊论文]-[化学工程](#) 2008(1)
34. 吴颖, 王崇 [双碱法烟气脱硫技术研究进展](#)[期刊论文]-[绿色科技](#) 2013(2)
35. 史少军, 叶招莲 [钢铁行业烧结烟气同时脱硫脱硝技术探讨](#)[期刊论文]-[电力科技与环保](#) 2010(3)
36. 孟蕾, 杨春平, 甘海明, 赵欣, 曾光明 [磷矿与石灰双循环脱硫的工艺性能](#)[期刊论文]-[环境科学学报](#) 2008(7)
37. MO Jian-song, WU Zhong-biao, CHENG Chang-jie, GUAN Bao-hong, ZHAO Wei-rong [Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system](#)[期刊论文]-[环境科学学报\(英文版\)](#) 2007(2)
38. 孙路长 [钠碱脱硫富液低价态膜电解再生特性的基础研究](#)[学位论文]硕士 2005
39. 杨剑 [火电厂烟气脱硫过程石灰石活性研究](#)[学位论文]硕士 2005
40. 孟蕾, 杨春平, 甘海明, 赵欣, 曾光明 [磷矿与石灰双循环脱硫的工艺性能](#)[期刊论文]-[环境科学学报](#) 2008(7)

引用本文格式：[吴忠标](#). [刘越](#). [谭天恩](#). [双碱法烟气脱硫工艺的研究](#) [期刊论文] - [环境科学学报](#) 2001 (5)