

# 湿法脱硫系统工作原理及化学反应

我国是世界上最大的煤炭消费国，煤炭占一次性能源消费总量的 70%左右。而火电行业是 SO<sub>2</sub> 排放的主要来源，火电厂的 SO<sub>2</sub> 排放量占全部 SO<sub>2</sub> 排放量的 40%以上。自 20 世纪 90 年代以来，我国火电行业使用烟气脱硫技术对 SO<sub>2</sub> 的排放进行控制，收到了良好的效果。

石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺因其技术成熟、脱硫效率高、吸收剂来源丰富、价格低廉、副产品可利用等特点而这被广泛采用，成为目前燃煤电厂烟气脱硫应用最广泛的方法。在我国近几年新建的火电厂烟气脱硫工艺技术中，石灰石/石灰-石膏湿法脱硫工艺占了近 90%。

## 火电厂烟气脱硫的困境

近几年来，受燃煤市场供需关系的影响，火电厂的燃煤偏离设计煤种幅度较大，虽采用掺配上煤的方式，仍然较难控制锅炉燃煤在设计硫分下运行，吸收塔入口 SO<sub>2</sub> 浓度超过脱硫系统设计值的情况时有发生。另一方面，我们对环境保护的要求越来越严格，新修订的《火电厂大气污染物排放标准》对 SO<sub>2</sub> 排放浓度提出了更高的要求。

基于以上两个方面的压力，很多脱硫装置被迫进行增容改造工作。脱硫装置的增容改造动辄耗资千万，改造施工周期 3 至 4 个月，给电厂带来一定的压力。在不对原有脱硫设备进行增容改造的前提下，应用脱硫添加剂来满足脱硫系统的设计脱硫效率是目前脱硫行业的研究方向之一。

## 湿法烟气脱硫添加剂

脱硫添加剂主要分为两个类：有机添加剂和无机添加剂。无机添加剂不仅包括碱类，还包括盐类，如钙、钠、镁及氨盐等。其中，有机添加剂对脱硫系统的作用是多方面的，除了可以促进 SO<sub>2</sub> 的吸收和 CaCO<sub>3</sub> 的溶解外，还能够缓冲吸收浆液的 pH 值，从而提高脱硫效率，降低脱硫成本。因此，选择有机酸作为湿法脱硫工艺的剂具有一定的优势。PBA 就是一种由有机酸组成的复合添加剂，它由几个相似族类的分子大小不同且结构组成各异的高分子羟基芳香酸组成。PBA 不参与化学反应，添加 PBA 不会降低氧化空气、石灰石消耗量，也不会减少石膏的产量。

## 工作原理

### 1、湿法脱硫化学反应

石灰石-石膏湿法烟气脱硫的化学反应过程由以下五个过程组成：SO<sub>2</sub> 由气相穿过气液界面的扩散、溶解；溶解的 SO<sub>2</sub> 的水合；在碱性介质中的解离；CaCO<sub>3</sub> 固体颗粒的溶解及解离；盐的形成。

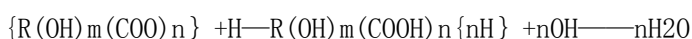
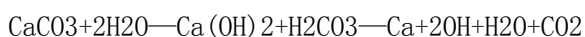
脱硫反应的整个过程涉及气液固三相反应，机理相当复杂。在薄膜理论的基础上，提出了多个石灰石悬浮液吸收 SO<sub>2</sub> 的数学模型，这些模型都以增强因子的形式来表达。影响增

强因子的因素有多个,其中 PBA 是一个显著的因子。PBA 能有效增强石灰石浆液反应活性,提高脱硫效率,防止结垢。

## 2、PBA 工作机理及其对脱硫反应的影响

PBA 的分子式可表示为  $R(OH)_m(COOH)_n$ , 在溶解过程中 PBA 首先发生水解电离, 生成憎水官能团  $R(OH)_m(COO)_n$  和亲水官能团  $nH$ 。

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,  $SO_2$  水合、溶解反应向右移动, 从而促进了  $SO_2$  的溶解, 减少了气相阻力, 加快了总反应速率。亲水官能团  $nH$  与  $OH$  离子结合打破了  $CaCO_3$  溶解反应的可逆平衡, 因而使  $CaCO_3$  解离、 $Ca(OH)_2$  溶解反应向右移动, 从而促进了  $CaCO_3$  的溶解, 减少了液相阻力, 加快了总反应速率。其反应方程式为:



PBA 是一种以有机酸为组成成分的添加剂, 与其他有机酸添加剂一样, 具有一定的 pH 缓冲作用。研究表明, 适宜浓度的添加剂, 可以降低 pH 的变化趋于平缓, 从而加快烟气中  $SO_2$  与石灰石浆液间的总传质反应速度, 有利于石灰石浆液对  $SO_2$  的高效吸收。

另外, 由于理化作用, PBA 添加剂吸附在脱硫生成物  $CaSO_4$  和  $CaSO_3$  等晶体颗粒的表面上, 阻碍了有成垢可能的微晶粒子间的相互连接碰撞, 起到了分散作用。加之 PBA 可以降低石灰石浆液的表面张力, 使临界晶核半径减小, 加速了脱硫反应浆液中  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的结晶析出, 从而使浆液中未结晶的  $CaSO_4$  处于非饱和状态, 阻碍了硬垢的生成, 有利于设备的长期有效运行。

## 3、PBA 对浆液中颗粒沉降的影响

PBA 能降低浆液表面张力, 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。配置一定浓度的石灰石浆液, 经充分搅拌后, 让其自然沉降, 观测其沉降速度。试验结果表明, 加入 PBA 后使石灰石浆液的沉降速度大为减慢。不加入 PBA 时, 石灰石浆液沉降 3h 后已清晰地分为清液层和浆液层, 并与沉降 30h 后的情况一样; 加入 PBA 后, 沉降 5h 后分为三层, 清液层占总体积的 5.0%, 稀浆层 87.0%, 浓浆层 8.0%, 并且此时稀浆层、浓浆层中分别含有约 1/3、2/3 的石灰石; 沉降 30h 后稀浆层、浓浆层分别占总体积的 85%、10%, 含石灰石分别为 1/6、5/6 左右。

### 使用方法

#### 1、适用条件

PBA 脱硫催化剂适用于石灰石-石膏湿法脱硫工艺，主要应用于脱硫运营节能降耗和因燃煤硫分增大需要改造的工程。增效改造技术主要适用于新煤质的烟气体量与原煤质相比变化不大，但硫分与原煤质相比增幅较大的工程案例，这样可以避免改造吸收塔或尽量减少吸收塔改造。

添加 PBA 脱硫催化剂，需要针对不同的煤质和运行工况，经过严密的工艺物料平衡计算，确定合理的 PBA 加药浓度，以达到理想的效果。PBA 不参与化学反应，添加 PBA 不会降低氧化空气、石灰石消耗量，也不会减少石膏的产量。因此，在燃煤硫分增大的工况下，需要适当调整氧化风系统、制浆系统以及脱水系统等辅助系统的出力，以实现改造后燃煤烟气中高浓度 SO<sub>2</sub> 的有效脱除。

## 2、加药装置及常规加药装置及常规加药法

为了提高运行的自动化水平，一般在脱硫系统中增设 1 套 PBA 自动加药系统，包括加药制备及加热储存箱、计量泵等。加药制备及加热储存箱应留有溢流口、排污口、加药口、维修或清扫用的入孔或手孔、工艺接口、蒸汽加热盘管等。

PBA 添加剂呈弱酸性，有轻微腐蚀性，加药箱及加药管道均应采用不锈钢材质，在加药箱顶部分别设置 1 个便于开启且密封严密的加药孔、1 个进水管接口，底部设 2 个溶液排出口；加药箱顶部需加设搅拌器，箱体需设置温度、液位等自动监控装置，测温装置的温度信号可以用于调节箱体加热蒸汽入口管道阀门的开度，以便合理的控制箱内溶液的温度。加药箱内溶液应保证 >50 度，计算泵应采用具有防腐功能的耐酸泵。

脱硫系统运行过程中添加剂用量不大，一般 300MW 机组的 PBA 消耗量在 2-8mg/h，可根据物料平衡计算值，一次性加药至需要的添加浓度，后续运行中，根据实际情况调节加药量。PBA 呈不规则片状、粉状体，使用时在加药箱中注入工艺水，开启蒸汽加热系统，使药箱内温度达到 50 度以上，倒入 PBA 添加剂，启动搅拌系统，添加剂完全溶解后，通过计量泵输送到吸收塔。

## 3、简易加药法

在已建成的火电厂脱硫系统中，可根据物料衡计算 PBA 添加剂的需要量，直接将添加剂倒入吸收塔集水池中，利用吸收塔放出的浆液混合搅拌，然后利用集水池泵将药液送入到吸收塔。