# 第二篇 脱硫系统

# 第一章 工艺简介及反应原理

### 1.1 工艺简介

烟气中SO<sub>2</sub>的去除在吸收塔内进行,吸收塔包括4层喷淋装置和1套两级除雾器,每层喷淋装置对应1台浆液再循环泵。

原烟气进入吸收塔后折流向上与喷淋下来的浆液充分接触,烟气被浆液冷却并达到饱和,烟气中的SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、HCL、HF等酸性成分被吸收,再连续流经两层锯齿形除雾器而除去所含雾滴。经洗涤和净化的烟气流出吸收塔,通过吸收塔顶部出口排放至湿式电除尘入口。

成品石灰石粉由厂区直接输送至脱硫石灰石粉仓。石灰石粉仓顶部装有一台布袋除尘器,允许粉仓在装粉过程中的通气。通过卸料变频锁气器将石灰石粉送入石灰石浆液箱与滤液水及工艺水混合生成浓度为30%的石灰石浆液。石灰石浆液箱上装有一台搅拌器。石灰石浆液箱中的石灰石浆通过石灰石浆液泵输送至吸收塔,并设置回流管路可将石灰石浆液送回石灰石浆液箱。石灰石粉仓底部有一套压缩空气流化系统。

进入吸收塔的石灰石浆液在吸收塔浆池中溶解,通过调节进入吸收塔的石灰石浆液量或吸收塔排出浆液浓度,使吸收塔浆池 pH 值维持在 <u>5.2~5.5</u>之间以保证石灰石的溶解及 SO<sub>2</sub>的吸收。

氧化风机送出的氧化空气经过喷水增湿后进入吸收塔,把脱硫反应生成的亚硫酸钙强制氧化生成硫酸钙并结晶生成二水石膏。吸收塔内生成的石膏经吸收塔浆液排出泵送入石膏旋流器进行脱水,旋流器底流浆液为50%水分的固体石膏,流入真空皮带脱水机。真空皮带脱水机将预脱水的石膏浆液进一步脱水至湿度小于10%的石膏。旋流器溢流至滤液池,由滤液泵打回到吸收塔。

真空皮带脱水机的间歇式工作方式是由FGD的功能决定的。 脱水后的石膏输送至石膏仓库储存,分离出来的滤液储存在滤液池中,由滤液泵 打回到吸收塔。

#### 1.2 吸收原理

吸收液通过喷嘴雾化喷入吸收塔,分散成细小的液滴并覆盖吸收塔的整个断面。这些液滴与塔内烟气逆流接触,发生传质与吸收反应,烟气中的 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>

及 HC1、HF 被吸收。SO<sub>2</sub>吸收产物的氧化和中和反应在吸收塔底部的氧化区完成并最终形成石膏。

为了维持吸收液恒定的 pH 值并减少石灰石耗量,石灰石被连续加入吸收塔,同时吸收塔内的吸收剂浆液被搅拌机、氧化空气和吸收塔循环泵不停地搅动,以加快石灰石在浆液中的均布和溶解。

#### 1.3 化学过程

强制氧化系统的化学过程描述如下:

#### (1) 吸收反应

烟气与喷嘴喷出的循环浆液在吸收塔内有效接触,循环浆液吸收大部分 SO<sub>2</sub>,反应如下:

$$SO_2+H_2O\rightarrow H_2SO_3$$
(溶解)

### 吸收反应的机理:

吸收反应是传质和吸收的的过程,水吸收 SO<sub>2</sub>属于中等溶解度的气体组份的 吸收,根据双膜理论,传质速率受气相传质阻力和液相传质阻力的控制,

吸收速率=吸收推动力/吸收系数(传质阻力为吸收系数的倒数)

# 强化吸收反应的措施:

- 1) 提高 SO2 在气相中的分压力(浓度),提高气相传质动力。
- 2) 采用逆流传质,增加吸收区平均传质动力。
- 3) 增加气相与液相的流速,高的 Re 数改变了气膜和液膜的界面,从而引起强烈的
- 4) 强化氧化,加快已溶解 SO₂的电离和氧化,当亚硫酸被氧化以后,它的浓度就会降低,会促进了 SO₂的吸收。
- 5) 提高 PH 值,减少电离的逆向过程,增加液相吸收推动力。
- 6) 在总的吸收系数一定的情况下,增加气液接触面积,延长接触时间,如: 增大液气比,减小液滴粒径,调整喷淋层间距等。
- 7) 保持均匀的流场分布和喷淋密度,提高气液接触的有效性。

### (2) 氧化反应

一部分 HSO。"在吸收塔喷淋区被烟气中的氧所氧化,其它的 HSO。"在反应池

中被氧化空气完全氧化,反应如下:

$$HSO_3^- + 1/2O_2 \rightarrow HSO_4^-$$
  
 $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ 

## 氧化反应的机理:

氧化反应的机理基本同吸收反应,不同的是氧化反应是液相连续,气相离散。 水吸收 0<sub>2</sub>属于难溶解度的气体组份的吸收,根据双膜理论,传质速率受液膜传质 阻力的控制。

# 强化氧化反应的措施:

- 1) 降低 PH 值,增加氧气的溶解度
- 2) 增加氧化空气的过量系数,增加氧浓度
- 3) 改善氧气的分布均匀性,减小气泡平均粒径,增加气液接触面积。
- (3) 中和反应

吸收剂浆液被引入吸收塔内中和氢离子,使吸收液保持一定的 pH 值。中和后的浆液在吸收塔内再循环。中和反应如下:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2 \uparrow$$
  
 $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$ 

# 中和反应的机理:

中和反应伴随着石灰石的溶解和中和反应及结晶,由于石灰石较为难溶,因 此本环节的关键是,如何增加石灰石的溶解度,反应生成的石膏如何尽快结晶, 以降低石膏过饱和度。中和反应本身并不困难。

### 强化中和反应的措施:

- 1) 提高石灰石的活性,选用纯度高的石灰石,减少杂质。
- 2) 细化石灰石粒径,提高溶解速率。
- 3) 降低 PH 值,增加石灰石溶解度,提高石灰石的利用率。
- 4) 增加石灰石在浆池中的停留时间。
- 5) 增加石膏浆液的固体浓度,增加结晶附着面,控制石膏的相对饱和度。
- 6) 提高氧气在浆液中的溶解度,排挤溶解在液相中的 CO2,强化中和反应。

#### (4) 其他副反应

烟气中的其他污染物如 SO<sub>3</sub>、C1、F 和尘都被循环浆液吸收和捕集。SO<sub>3</sub>、HC1

和 IIF 与悬浮液中的石灰石按以下反应式发生反应:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
 $CaCO_3 + 2 HC1 \le > CaCI_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ 
 $CaCO_3 + 2 HF \le > CaF_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$ 

# 副反应对脱硫反应的影响及注意事项:

脱硫反应是一个比较复杂的反应过程,其中一些副反应,有些有利于反应的进程,有些会阻碍反应的发生,下列反应应当在设计中予以重视:

#### 1) Mg 的反应

浆池中的 Mg 元素,主要来自于石灰石中的杂质,当石灰石中可溶性 Mg 含量较高时(以 MgC03 形式存在),由于 MgC03 活性高于 CaC03 会优先参与反应,对反应的进行是有利的,

但过多时,会导致浆液中生成大量的可溶性的 MgS03,它过多的存在,使的溶液里 S03<sup>2</sup>-浓度增加,导致 S0<sub>2</sub>吸收化学反应推动力的减小,而导致 S0<sub>2</sub>吸收的恶化。

另一方面,吸收塔浆液中 Mg<sup>+</sup>浓度增加,会导致浆液中的 MgSO<sub>4</sub>(L) 的含量增加,既浆液中的 SO4<sup>2-</sup>增加,会对导致吸收塔中的悬浮液的氧化困难,从而需要大幅度增加氧化空气量,氧化反应原理如下:

$$HSO_3^- + 1/2O_2 \rightarrow HSO_4^-$$
 (1)  
 $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$  (2)

因为(2)式的反应为可逆反应,从化学反应动力学的角度来看,如果  $SO_4^{2-}$  的浓度太高的话,不利于反应向右进行。

因此喷淋塔一般会控制 Mg<sup>+</sup>离子的浓度, 当高于 5000ppm 时, 需要通过排出 更多的废水, 此时控制准则不再是 CL<sup>-</sup>小于 20000ppm

#### 2) AL 的反应

AL 主要来源于烟气中的飞灰,可溶解的 AL 在 F 离子浓度达到一定条件下,会形成氟化铝络合物(胶状絮凝物),包裹在石灰石颗粒表面,形成石灰石溶解闭塞,严重时会导致反应严重恶化的重大事故。

# 3) C1 的反应

在一个封闭系统或接近封闭系统的状态下,FGD工艺的运行会把吸收液从烟气中吸收溶解的氯化物增加到非常高的浓度。这些溶解的氯化物会产生高浓度的

溶解钙,主要是氯化钙,如果高浓度的溶解的钙离子存在 FGD 系统中,就会使溶解的石灰石减少,这是由于"共同离子作用"而造成的,在"共同离子作用"下,来自氯化钙的溶解钙就会妨碍石灰石中碳酸钙的溶解。控制 CL 离子的浓度在 12000 —20000ppm 是保证反应正常进行的重要因素。