

中国燃煤企业烟气脱硫技术现状与发展

吴琼,何绪文,竹涛,杨超

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:对中国燃煤企业烟气脱硫技术发展现状及研究趋势加以介绍,并对各技术的适用范围、工艺技术参数及应用工程实例等进行了分析和比较,尤其比较了应用较广的石灰石/石灰-石膏法和镁法的经济核算等数值,对中国脱硫技术今后的发展趋势提供相关的基础数据及应用参考。

关键词:烟气脱硫;工程实例;镁法;经济核算

中图分类号:X701

文献标识码:B

文章编号:1006-6772(2010)02-0080-04

中国是以煤炭为主要能源的国家,90%的SO₂的排放来自于煤的燃烧。SO₂的大量排放可导致酸雨。酸雨的危害已引起世界各国的普遍关注。中国积极推行清洁生产,加大环保投入,强化环境管理,SO₂污染势头有所遏制,但尚未发生根本改变。国家制定了一系列的法律法规促进SO₂的减排和治理,努力创新相应的减排技术路线和方法。

笔者主要介绍的是常用的和新兴的烟气脱硫技术,并对它们的优缺点、适用范围、发展趋势、工程实例做出重点说明。对国内应用较广的钙法和镁法进行了经济核算的对比,希望能对相关人员的论证和选择做出帮助。

1 烟气脱硫技术

1.1 湿法烟气脱硫技术

湿法烟气脱硫是应用最广泛的方法,占总处理量的80%。湿法烟气脱硫通常是用浆液吸收烟气中的SO₂。该法技术成熟,脱硫效率高,但容易结垢堵塞,投资运行成本高。

1.1.1 石灰石/石灰-石膏法

利用石灰石或石灰浆液吸收烟气中的SO₂,生成亚硫酸钙,经分离后可抛弃,也可以氧化后以石膏形式综合利用。本法脱硫效率高于95%,工作可

靠性高,对煤种的适应性强^[1]。不过,该法投资运行成本高,占地面积大,系统操作复杂。李斌等^[2]根据系统容易出现的问题,提出了一些解决方法。

楼清刚^[3]认为:烟气流速3~5 m/s,循环浆液的pH值为5.5~6.0,浆液停留时间为12~24 h,吸收剂纯度在90%以上,循环浆液过饱和度在110%~130%,保持适当的入口SO₂浓度,可以得到较好的吸收效果。

江苏常熟发电有限公司3号、4号机组烟气脱硫工程设计脱硫效率为95.7%,Ca/S为1.03,石膏纯度大于90%,石膏含水率小于10%,脱除每千克SO₂费用为1.87元,减排SO₂22238 t/a。

杨磊等^[4]总结了石灰石洗涤法脱硫塔的发展:浆液再分配圈(ALRD)降低了喷淋塔壁面结垢的风险,节约了维修成本。在喷淋塔中部过渡区采用文丘里棒层和托盘的设计,达到了降低液气比的效果。在喷淋塔下部持液槽位置使用脉冲悬浮系统,和池分离系统的设计,能够改善再循环浆液的品质。应用流化床、液体喷射、气体浸没喷射等理论进行塔型结构的创新设计,可提高脱硫效果,但是成本有所提高。

1.1.2 镁基烟气除硫技术

氧化镁烟气脱硫的基本原理: MgO浆液在吸收

收稿日期:2009-12-15

作者简介:吴琼(1985—),女,山西灵石人,2009年毕业于中国矿业大学,现为中国矿业大学(北京)在读硕士研究生。

塔中吸收烟气中的 SO_2 , 生成含水亚硫酸镁和硫酸镁。出塔浆液经分离烘干后, 将 MgSO_3 和 MgSO_4 煅烧分解, 重新得到 MgO , 同时放出 SO_2 。

该法技术成熟、运行可靠, 脱硫率可达 95% ~ 98%, 而且副产品具有较高的利用价值。此外该技术具有工艺简单、吸收剂用量少、装置占地少、投资费用低、不易堵塞、腐蚀性小等显著优点, 在中小型热电行业是比较经济实用的一种脱硫方式^[5]。

华能集团山东辛店电厂 $2 \times 225 \text{ MW}$ 镁法脱硫工程试运行期间, 平均脱硫效率在 95% 以上。投入运行后脱硫效率平均值为 95.78%, 脱硫剂浆液消耗量平均值为 8.3 t/h, 试运行各项指标均达到或超过设计值^[6]。

1.1.3 双碱法

用氢氧化钠溶液在脱硫塔内洗脱 SO_2 , 在再生池内用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对浆液进行再生, 还原成氢氧化钠再打回脱硫塔内继续使用。脱下的硫以亚硫酸钙、硫酸钙的形式析出。

本方法适宜于中小规模的烟气脱硫治理, 塔内钠基清液作为吸收液, 降低了结垢机率, 且脱硫率较高。该工艺在实际运行中有一定的碱耗, 而腐蚀、结垢等问题依然存在^[7]。余新明^[8]在试验后建议: 吸收循环液 pH 值在 9 左右、 C_{Na^+} 为在 0.3 mol/L , 液气比控制在 0.75 L/m^3 左右较为经济合理。

广钢股份炼铁总厂的脱硫系统 2004 年底投入应用以后, 2 台 35 m^2 的烧结机同时生产时, 2005 年、2006 年实地监测的 SO_2 排放浓度最小含量为 249 mg/m^3 , 最大值为 264 mg/m^3 , 平均 254.5 mg/m^3 , 达到了大气污染物的排放标准。实际的脱硫效率达 80% ~ 90%。

1.1.4 海水脱硫法

海水脱硫工艺使用的脱硫剂是海水。在吸收塔内, 烟气中的二氧化硫被吸收生成亚硫酸根离子, 海水流入曝气池后, 亚硫酸根氧化生成硫酸根, 排入大海^[9]。被洗涤下来的灰分含有重金属等有害物质, 长时间无节制排放必然对海底污泥造成污染, 必须引起重视。

此法工艺简单, 电厂附近要有足够海水资源, 运行维护费用低, 效率高, 投资较大, 占地面积大, 不需要其它添加剂, 没有需要陆地处理的废弃排放物。缺点是电厂的燃煤含硫量不宜过高, 含硫量 1% 为宜, 除尘效率要求高, 否则会对海洋造成污染^[10]。

舟山发电厂一期 $1 \times 12.5 \text{ 万 kW} + 1 \times 13.5 \text{ 万 kW}$ 机组海水脱硫工程, 投产后运行良好, 各项技术指标优于设计值。二期扩建 1 台 30 万 kW 等级机组, 一炉一塔、一座曝气池配置, 脱硫率不小于

90%, 海水排放符合国家规定标准。计划 2010 年 5 月 30 日投产。

1.2 干法烟气脱硫技术

1.2.1 活性炭吸附法

活性炭吸附法原理: SO_2 被活性炭吸附并催化氧化为 SO_3 , 再与水生成 H_2SO_4 , 饱和后的活性炭可通过水洗或加热再生, 同时生成稀 H_2SO_4 或高浓度 SO_2 。

张月等^[11]经过实验得出, 氧量在 4% ~ 6% 范围内, 脱硫效率较高; 水蒸气量为 12% 时, 脱硫效率达到最大值。高巨宝^[12]认为床层温度控制在 50 ~ 80 °C 能获得最理想的脱硫效率。此法脱硫率能达到 97% 以上, 而用水量只有湿法脱硫的 1/60, 对缺水地区有一定意义。

活性炭纤维的推广使用还需要解决的主要问题有: 低成本化, 目前活性炭纤维成本是普通活性炭的 5 ~ 100 倍; 高性能化, 尤其是在较高温度下要具有优异的脱硫性能^[13-14]。

1997 年在四川豆坝电厂建立了处理烟气量为 $10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的活性炭脱硫工业试验装置, 2001 年活性炭焦烟气干法脱硫技术的工业示范被列入国家“863”高科技发展计划。

1.2.2 电子束辐照法

烟气经粗滤冷却后与一定的氨气、压缩空气和软水混合, 经电子束照射后产生自由基, SO_x 和 NO_x 在自由基的作用下生成中间物硫酸和硝酸。然后硫酸和硝酸与共存的氨进行中和反应, 生成粉状颗粒硫酸铵和硝酸铵的混合物^[15]。

该法主要优点是干式处理, 无废水废渣排放; 脱硫率可达到 95% 以上脱硫率; 占地面积少。但缺点是技术含量高, 成本昂贵^[16]。

任志凌等^[17]的试验表明影响 SO_2 脱除率的主要因素为: NH_3 投加化学计量比 (f_{NH_3})、反应器入口烟气温度 (T_0)、烟气相对湿度 (φ_0)、吸收剂量 (dose)。影响作用: $f_{\text{NH}_3} > \text{dose} > T_0 > \varphi_0$ 。

北京京丰热电有限公司 6# 机组 50 MW 和 7# 机组 100 MW 烟气工程采用中国工程物理研究院环保工程研究中心开发的电子束氨法烟气脱硫技术, 每吨 SO_2 处理费用 320 ~ 660 元^[18]。

1.2.3 烟气循环流化床法

烟气从吸收塔(即流化床)底部进入, 经文丘里管加速后与吸收剂粉末混合, 形成流化床, 反应生成 CaSO_3 和 CaSO_4 。脱硫后烟气从吸收塔顶部排出, 进入再循环除尘器循环, 故吸收剂利用率较高^[19]。在脱除 SO_2 的同时, 通过添加一定的催化剂, 还能脱除氮氧化物^[20]。

此系统阻力低, 占地少, 有利于现有电站锅炉

的烟气脱硫技术改造。负荷调节快,适合负荷波动大的场合。但缺点是脱硫效率相对较低,在80%左右,适用范围为一炉一塔或二炉一塔,对多炉一塔系统的稳定性较差^[21]。脱硫产物成分复杂,基本无法利用。

该工艺钙硫比为1.2~1.5时,脱硫率可达93%~97%,大体相当于湿法脱硫工艺的水平。

南昌发电厂装机容量2×125 MW,配2台420 t/h燃煤锅炉,采用循环流化床干法脱硫工艺、一炉一塔脱硫装置,试运行的脱硫效率达到85%以上,烟尘出口浓度小于50 mg/m³。

1.3 新兴脱硫方法

1.3.1 膜吸收法

利用聚丙烯中空纤维膜吸收器,SO₂气体通过多孔膜中的孔道到达气液相界面处,与NaOH迅速反应,达到脱硫目的。此法结合了膜分离技术与吸收技术,能耗低,操作简单^[22]。

薛娟琴等^[23]在利用超声波对膜的烟气吸收进行加强后指出,超声波对膜吸收有促进作用,随着功率的增大,SO₂吸收率的下降速度变慢。亚硫酸根的氧化速率没有因超声的作用而增大。超声波作用一定时间下的中空纤维的强度和结构没有发生明显变化,所以在现有的试验条件下,超声波对膜材料不会产生降解作用。

膜吸收法主要问题是膜材料均价较高妨碍了该技术的广泛应用。此外膜的抗污染能力、可清洗性、稳定性等方面也是制约膜吸收技术发展的关键环节。

1.3.2 微生物脱硫技术

烟气中的SO₂溶解于水转化为亚硫酸盐、硫酸盐;在厌氧环境及有外加碳源条件下,利用硫酸盐还原菌将其还原成硫化物;再利用光合细菌或无色硫细菌氧化硫化物为单质硫,从而将硫去除。微生物脱硫充分利用了生物硫循环机理^[24]。

王英刚等^[25]进行了烟气脱硫微生物培养操作条件的实验,得出培养温度为28℃、初始pH值2.34下,培养基加入量100 mL/250 mL时,生长周期短,细菌的活性最佳。用低浓度的(300~500 mg/m³)的SO₂气体进行通气驯化后,脱硫效率可达90%以上。

生物烟气脱硫工艺的优点是:费用比石灰/石膏强制氧化工艺(LSFO)低30%,脱硫率高达98%,生成高价值的副产品单质硫。该技术使用范围广,而且不污染环境。

2 经济核算

以某市实际完成的烟气脱硫工程为例,对钙法

和镁法两种脱硫技术进行经济比较。装置规模350 MW,烟气流量12.5×10⁵ m³/h,燃料含硫量1.5%,年运行时间:5500 h,电费:0.5元/(kWh),水费:1.0元/m³,人工费:3.6万元/(人·a)(采用三班四倒制,每班三人),CaCO₃粉到厂价格:100元/t,轻烧镁粉(MgO粉)到厂价格:500元/t。对石灰石-石膏法同镁法进行技术经济的对比分析,结果见表1。

表1 钙法和镁法两种脱硫技术经济比较

项目	单位	石灰石/石灰-石膏法	氧化镁法
		CaCO ₃ :346.5	MgO:380.994
直接材料费	万元	水:35.365	水:29.392
		电:917.125	电:353.9452
		—	蒸气:78.5318
工资	万元	43.2	43.2
其他直接支出费用	万元	6.048	6.048
制造费	万元	269.6476	178.4222
管理费	万元	18.8753	12.4896
副产品收入	万元	石膏(抛弃)	七水硫酸镁:266.265
年总成本费用	万元	1636.7609	1083.0228
消减SO ₂ /kg费用	元	0.913	0.709
装置建设投资	万元	6700	8400
投资回收期	年	6.77	5.11

从表1可见,同等规模下石灰石/石灰-石膏法的前期装置建设投资少于镁法。由于石灰石/石灰-石膏法的副产品为石膏,其中含较多重金属杂质,且价格便宜,故在欧美一般使用抛弃法处理;而镁法的副产品为七水硫酸镁,可作为化肥出售,市场售价每吨在500元左右,所以镁法的收益要高于石灰石/石灰-石膏法。另外,镁法的运行成本要低于石灰石/石灰-石膏法,所以镁法投资回收期也较短。

3 建议与展望

(1)改进传统工艺技术,重点解决现有工艺中易结垢,不耐腐蚀,自动化程度低,对环境造成二次污染等问题。

(2)开展新型烟气脱硫的机理、技术和工艺研究,并对已有技术进行创新改造,进一步提高脱硫效率。

(3)进行脱硫副产物综合利用的研究。

(4)将烟气脱硫工艺,与脱硝、脱氮、除尘等其他设备结合起来,并应用于实际生产。

应在引进和消化吸收国外先进治理技术及设备工作的基础上,加快脱硫设备的国产化,结合中国的实际情况,发展自主知识产权的脱硫技术。投

资和运行费用少,脱硫效率高,脱硫剂利用率高的脱硫技术必将成为今后烟气脱硫技术发展的主要趋势。

参考文献:

- [1] 罗绍强,蔡振云. 燃煤电厂烟气脱硫技术进展[J]. 浙江化工, 2007, 38(2): 13-16.
- [2] 李斌,李刚,裴磊,邓增军,等. 湿法烟气脱硫系统设计中应注意的问题[J]. 电力环境保护, 2009, 25(3): 19-20.
- [3] 楼清刚. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术综述[J]. 能源与环境, 2009(2): 87-89.
- [4] 杨磊,卢啸风,刘汉周. 石灰石湿法烟气脱硫塔技术特点及其最新发展概况[J]. 锅炉技术, 2009, 40(1): 17-22.
- [5] 张尊举,齐海云. 湿法烟气脱硫技术的比较与选择[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2009, 19(2): 63-65.
- [6] 宋宝华. 湿式镁法烟气脱硫技术发展综述[J]. 中国环保产业, 2009(8): 28-30, 34.
- [7] 吴忠标. 大气污染控制技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [8] 余新明. 钠钙双碱法烟气脱硫主要影响因素的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2001, 95(3): 25-27.
- [9] 曾庭华,扬华,马斌,等. 湿法烟气脱硫系统的安全性及优化[M]. 北京:中国电力出版社, 2004.
- [10] 岳娟娟,周云. 燃煤电厂烟气脱硫技术现状及工艺选择原则[J]. 江西化工, 2009(3): 14-17.
- [11] 张月,袁斌,阎维平,等. 活性炭烟气脱硫效率影响因素的实验研究[J]. 锅炉制造, 2006(1): 28-32.
- [12] 王建伟,曹子栋. 活性炭吸附法烟气脱硫关键参数的研究[J]. 锅炉技术, 2004, 35(5): 67-78.
- [13] Paolo D. SO₂ and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivative [J]. Carbon, 2001, (39): 2173-2179.
- [14] Mangun C L, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated activated carbon fibers [J]. Carbon, 2001, (39): 1689-1696.
- [15] 张明,徐光. 电子束深度氧化烟气净化技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(5): 72-74, 86.
- [16] 傅国伟. 环境工程手册(环境规划卷)[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [17] 任志凌,杨睿慧,毛本将. 电子束辐照烟气脱硫脱硝技术及模型模拟[J]. 电力环境保护, 2007, 23(3): 18-19.
- [18] 毛本将,丁伯南. 电子束烟气脱硫技术及工业应用[J]. 环境保护, 2004(9): 15-18.
- [19] P. Ollero, F. J. Gutie' rrez Ortiz, A. Cabanillas, et al. Flue-Gas Desulfurization in Circulating Fluidized Beds: An Empirical Model from an Experimental Pilot-Plant Study [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2001, 40(23).
- [20] 刘德昌. 流化床燃烧技术的工业应用[M]. 北京:中国电力出版社, 1999.
- [21] 朱东升,黄信,胡海兰. 烟气脱硫工艺的研究[J]. 安全, 2009(3): 4-7.
- [22] 桑飞. 浅谈工业烟气脱硫技术的研究进展[J]. 黑龙江科技信息, 2009(30): 1.
- [23] 薛娟琴,兰新哲,王召启,等. 烟气膜吸收法脱除 SO₂ 的超声波强化处理[J]. 化学学报, 2007, 58(3): 750-754.
- [24] 廖嘉玲,苏士军,丁桑岚. 微生物烟气脱硫技术研究进展[J]. 四川环境, 2006, 25(1): 79-83.
- [25] 王英刚,高丹,林静文,等. 烟气脱硫微生物培养操作条件及反应器启动工艺特性研究[J]. 现代化工, 2005, 25(5): 40-43.

Current situation and development of flue gas desulfurization in coal-fired enterprise of China

WU Qiong, HE Xu-wen, ZHU Tao, YANG Chao

(College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Current situation and development trend of flue gas desulfurization in coal-fired enterprise of China were introduced. Scope of application, technical parameters, application project instance and so on were analyzed and compared. There was a comparison of economic accounting between the limestone/lime-gypsum and magnesium method in particular. The relevant basic data and application information can be provided for the development trend of desulfurization technology in our country.

Key words: flue gas desulfurization; project instance; magnesium method; economic accounting