

# 燃煤工业锅炉烟气中 SO<sub>2</sub> 控制技术的 研究进展

肖翠微

(煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室(煤炭科学研究总院),北京 100013)

**摘要:**介绍了煤炭燃烧硫污染物的产生及危害,并分别从煤炭燃烧前脱硫、炉内脱硫以及烟气脱硫等方面介绍了 SO<sub>2</sub> 控制技术的研究进展,重点介绍了煤炭燃烧后烟气脱硫技术的研究现状和一些新技术发展应用情况。

**关键词:**煤;工业锅炉;SO<sub>2</sub>控制技术

中图分类号:TQ536

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0032-04

中小型燃煤工业锅炉是中国除电站锅炉外的主要用煤装备,总数超过 50 万台,占目前在役工业锅炉总数的 90% 以上,且以 8000 台/a 的速度递增,煤炭消耗量超过 6 亿 t/a。

煤在锅炉内燃烧后,产生的硫污染物主要是 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 及由它们形成的酸蒸汽及酸雨,对人体及动植物危害极大,若不采取一定的控制措施直接排放到大气中,会严重污染周围大气环境。但中国燃煤工业锅炉目前普遍存在环保设施简陋,污染物排放严重等问题。污染物排放总量接近于电站锅炉,在许多城市甚至超过电站锅炉。据预测,SO<sub>2</sub> 的排放量达到 600 多万 t,占全国总排放量的 25%,为城市主要大气污染源。与电站锅炉相比,工业锅炉相对数量较多,分布广,并且处于人口稠密地区,多属低空排放,因此,工业锅炉排放的 SO<sub>2</sub> 对周围环境,特别是对城镇环境的污染尤为严重,造成的危害与损失也更大<sup>[1]</sup>。

控制 SO<sub>2</sub> 排放的技术研究与开发从 20 世纪 50 年代开始,目前脱硫技术已达 200 多种。根据脱硫过程所处的不同阶段,可分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫以及燃烧后脱硫即烟气脱硫(FGD),其中烟气脱硫技术是目前控制燃煤锅炉尾气中 SO<sub>2</sub> 排放最有

效和应用最广的途径<sup>[2]</sup>。

## 1 SO<sub>2</sub> 控制技术发展现状

### 1.1 煤炭燃烧前脱硫技术

燃料脱硫属源头治理措施,对减轻中途或终端治理负担更有利。这种源头治理措施,较成熟且被广泛应用的方法是煤的洗选脱硫,其中的重力分离或浮选分离方法,就是根据煤中 FeS<sub>2</sub> 与水的密度不同,将 FeS<sub>2</sub> 与精煤分离,从而达到去除煤中部分无机硫的目的,脱硫(无机硫)率在 50%~70%。中国原煤入洗率仅为 43% 左右,分别比美国、南非、俄罗斯等煤炭行业发达国家约低 12%。可见中国在这方面还比较落后。中国是一个产煤大国,而且高硫煤较多。因此,《中华人民共和国大气污染防治法》中强调,国家推行煤炭洗选工作,限制煤炭的硫分和灰分。对于新建煤矿所采煤若属高硫、高灰煤,必须配套洗选设备,使煤中硫、灰含量达到规定的标准,对已建成的属高硫、高灰的煤矿,应按国家规划,限期建成配套的洗选设备。

除了上述洗选措施外,燃烧前燃料的脱硫措施,还有煤的液化或气化加工脱硫,重油加氢脱硫,煤的强磁脱硫,煤的微波辐射脱硫(可以同时脱无

收稿日期:2010-07-28

基金项目:北京市重大科技计划项目(Z09010300840904)

作者简介:肖翠微(1973—),女,黑龙江绥化人,博士,工程师,主要从事煤的洁净利用研究。E-mail:xcwei\_2001@163.com

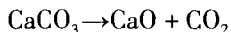
机硫和有机硫)等。这些方法应用范围有限,主要原因是成本较高,有些还处于研制阶段<sup>[3-5]</sup>。

## 1.2 燃烧中炉内脱硫技术

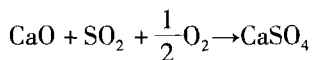
主要有炉内喷洒吸收剂技术和燃用固硫型煤技术以及低氧燃烧技术。

炉内喷洒吸收剂技术始于50多年前,中途因脱硫率低而停止研究,以后由于环境保护要求越来越高,这项技术又有所兴起和发展,特别是欧洲一些国家发展较快,如芬兰的LIFAC(Limestone Injection into the Furnace and Activation of Calcium)炉内喷入石灰石粉和钙,不仅是单纯的炉内喷洒吸收剂(主要有石灰石( $\text{CaCO}_3$ )、白云石( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ )、消石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、钠化物等),而且对燃烧后的烟气进行活化能增湿处理和脱硫干灰的循环使用,脱硫率可提高20%左右。此外,美国、加拿大、日本等国也在此项技术上有所研究。

吸收剂脱硫的原理是,吸收剂 $\text{CaCO}_3$ 在炉内高温下,分解出 $\text{CaO}$ :



$\text{CaO}$ 与烟气中 $\text{SO}_2$ 及 $\text{SO}_3$ 反应生成石膏 $\text{CaSO}_4$ :



石膏随烟气由除尘器收集。利用这个原理脱硫率可达90%。

固硫型煤技术是将不同类型的原煤,经筛分并按一定比率配合后,再经粉碎与处理的固硫剂和粘结剂混合,最后由机械挤压成型并干燥后使用的一项技术。常用的固硫剂有水玻璃-黏土、水玻璃-水泥等复合型黏结剂。影响固硫率的主要因素有炉温(900℃左右较适宜)、钙硫比( $\text{Ca}/\text{S}$ )(越大越有利)、煤粒度(越小越有利)。

低氧技术,是指炉膛出口过剩空气系数 $\alpha_1$ 为1.03~1.05的燃烧技术,目的是减少 $\text{SO}_2$ 和 $\text{SO}_3$ 的形成,此种技术在平衡通风中难以实现,一般都用于微正压的燃油炉中。

## 1.3 燃烧后烟气脱硫技术

中小型燃煤锅炉供热效率低、污染严重且不易控制,在发达国家已逐步被淘汰,并以集中供热或其它形式的设备替代。中小型国内工业锅炉烟气脱硫技术是中国特有的一类技术。烟气脱硫方法国内外有很多种。按照脱硫方式可分为干法、半干

法和湿法3类脱硫工艺。

### 1.3.1 干法脱硫技术

干法烟气脱硫工艺是指加入的脱硫剂为干态,脱硫产物也为干态的脱硫工艺,具有无废水废酸排出、设备腐蚀小、烟气在净化过程中无明显温降、净化后烟温高利于烟囱排气等优点,但存在脱硫效率低,反应速度慢,设备庞大等诸多问题。

#### (1) 炉内喷粉加增湿活化法

LIFAC在芬兰、美国、加拿大、日本、中国都有使用,实测脱硫率可达70%~75%。工作过程:单纯的炉内喷粉法,增加新的工艺,即烟气离开锅炉空气预热器后,又进入一个增湿活化器进一步脱硫,向活化器内喷入雾化水或浆液,使烟气增湿,烟气中未反应的 $\text{CaO}$ 与水反应生成有高活性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又与烟气中剩余的 $\text{SO}_2$ 反应,先生成 $\text{CaSO}_3$ ,继而又有部分 $\text{CaSO}_3$ 被氧化成 $\text{CaSO}_4$ ,最后形成稳定的脱硫产物——干态的脱硫灰,这些脱硫灰的一部分落入活化器的下部,另一些随烟气经除尘器被捕集下来,由于这些脱硫灰中仍有没参与反应的吸收剂 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,因此,又将它们送入活化器入口处的烟气中循环使用,使这些未反应的吸收剂与烟气中 $\text{SO}_2$ 反应,以提高吸收剂的利用率。在电站锅炉房中,为了防止由于增湿活化器后的烟温太低(55~60℃),引起对电除尘器和烟囱的腐蚀,还在增湿活化器后增设有烟气加热器,用来提高烟气温度,防止结露。另外,为了保证脱硫灰是干态且使系统有最佳的脱硫效率,对雾化的水量及直径应有严格的控制<sup>[6]</sup>。

#### (2) 活性炭法

用多孔活性炭吸附烟气中的 $\text{SO}_2$ ,达到烟气脱硫目的。在有氧化剂、催化剂存在的条件下,烟气中的 $\text{SO}_2$ 形成酸附着于活性炭空隙内,然后,经过脱吸(从活性炭孔隙脱出吸附产物的过程称脱吸),使活性炭中的吸附产物得以回收。如用水脱吸法可回收质量分数为10%~20%的稀硫酸;用高温惰性气体脱吸,可回收质量分数为10%~40%的 $\text{SO}_2$ ;用水蒸气脱吸,可回收质量分数为70%的 $\text{SO}_2$ 。此外,硫、硫酸钙等亦可经脱吸回收。

#### (3) 干脱硫塔法

干脱硫塔法已取得国家专利,产品为“多环锅炉脱硫净化器”。主要由脱硫环和水雾化装置组成,脱硫环内装有吸附剂,雾化装置将水雾化喷入

脱硫环表面,烟气经过脱硫装置时,烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  被吸附剂的物理或化学吸附而脱除,吸附剂失效后可更换。

#### (4) 其他方法

电子束照射法(EBA法)<sup>[7]</sup>。EBA法是一种较新的脱硫工艺,其工艺流程为:在烟气进入反应器之前先通入氨气,然后在反应器中用电子束(由电子加速器产生)照射烟气,激发水蒸气与氧等分子产生自由基,这些自由基使烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  快速氧化,生成硫酸与硝酸,再和氨气反应形成相应的硫酸铵和硝酸铵。由于烟气温度高于露点,因此该方法不需再热,且无废水废渣产生。EBA法脱硫率与脱硝率可分别达到90%和80%以上。该法操作简单、过程容易控制、副产物可以用来制做化肥,脱硫、脱硝成本较低,但也存在耗电高等缺点。

“脉冲电晕等离子体化学法(PPCD)”,它与麻石水膜除尘器合用,又称为“MTL脉冲放电等离子体湿式脱硫除尘器”,经工业化试验认为,很有希望成为21世纪的主要烟气脱硫方法之一。PPCP法是靠脉冲高压电源在反应器中形成等离子体产生高能电子(5~20 eV),由于该方法只提高电子温度,而不是提高离子温度,能量效率比EBA法高2倍。此工艺设备简单、操作简便、投资是EBA法的60%,具有有害污染物清除彻底(该工艺还具有脱硝能力)、不产生二次污染等优点。因此,PPCD法成为国际上干法脱硫脱硝的研究前沿。

#### 1.3.2 半干法脱硫技术

半干法烟气脱硫(SDFGD)是以雾化的乳状吸收剂与烟气中  $\text{SO}_2$  反应,同时利用烟气自身的热量蒸发吸收液的水分,使最终产物为干粉状。该技术综合了湿法和干法烟气脱硫技术的优点,与湿式石灰石/石灰-石膏法烟气脱硫相比,投资省、工艺简单,能耗仅相当于湿式烟气脱硫装置的25%,而且无腐蚀、结垢等问题。当钙硫物质的量比为1.2时,脱硫效率达80%以上。

喷雾干燥法(SDA)<sup>[8]</sup>在实际应用中最多。型式也很多。电站锅炉使用的设备较复杂,但脱硫率高;工业锅炉中使用的设备简单,但脱硫率低。此法中各种不同的系统其工艺流程大同小异,都是将  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液雾化后,喷入烟气中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液与烟气中  $\text{SO}_2$  反应,生成较稳定的  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  和

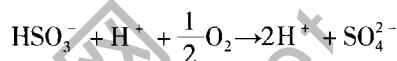
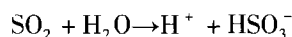
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,被烟气干燥后,形成硫酸盐粉末,随烟气经除尘器捕集,达到烟气脱硫目的。

SDA工艺具有工艺简单,操作方便安全,腐蚀性小,维护费用低,过程无废水产生,能耗低,煤种适应性强等优点。

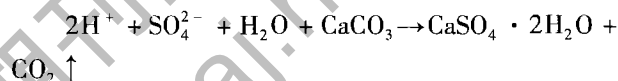
#### 1.3.3 湿法脱硫技术

湿法烟气脱硫,是指使用液体吸收剂,洗涤并吸收烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  的方法,常见的有:

(1) 钙法。即石灰-石膏法,是目前应用最广泛、最成熟的典型的湿法烟气脱硫方法。中国钙法烟气脱硫率高达95%以上。以生石灰、石灰石或消石灰的乳浊液为吸收剂吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ,生成的  $\text{CaSO}_3$  氧化后可制得石膏。其反应原理为:



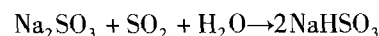
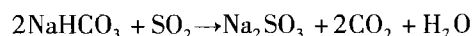
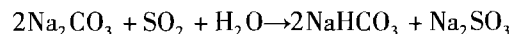
或



此类方法比较成熟,吸收剂来源广、价廉,所以应用广泛,脱硫率可达80%以上,在美国、德国、日本等发达国家应用较多。此法系统多种多样,一般与除尘器联合使用的较多,也有与烟囱联合使用的。

(2) 氨法。又称亚硫酸氨法,以氨水或液氨作为吸收剂吸收烟气中  $\text{SO}_2$ 。氨法脱硫率较高,可达90%以上,可回收硫酸铵肥料,但投资和运行费用高,而且只有在存在大量氨源的情况下才可实现。

(3) 钠法。以  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的水溶液为吸收剂吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ,反应原理如下:



起始阶段,以初吸收剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (或  $\text{NaOH}$ ) 吸收  $\text{SO}_2$  生成  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。而后生成的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  继续与烟气中的  $\text{SO}_2$  反应,生成  $\text{NaHSO}_3$ ,实际上,生成过程以后者为主。由于  $\text{NaHSO}_3$  溶液受热易分解为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{SO}_2$ ,即  $2\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (加热至  $105 \sim 110^\circ\text{C}$ ),所以,加热使吸收剂得到再生,可循环使用,产生的  $\text{SO}_2$  可回收利用制取硫酸或硫磺。此法脱硫率可达90%以上。但吸收剂价格昂贵,对  $\text{SO}_2$  排放量少或间断排放  $\text{SO}_2$  的污染源使用较多。

(4) 其他方法。除上述方法外,根据吸收剂的不

同,还有以 MgO 为吸收剂的镁法;以磷矿粉和氨为吸收剂的磷氨肥法;以石灰石和硫酸铝为吸收剂的碱式硫酸铝法;以可溶碱加石灰石为吸收剂的双碱法等,这些方法在国内,尤其在工业锅炉中应用极少。

## 2 工业锅炉烟气脱硫技术的新进展

### 2.1 粉粒-颗粒喷动床烟气脱硫工艺(PPSB)

PPSB 是日本学者开发出的一种新的半干法脱硫方法,也被称为射流床烟气脱硫技术,其原理为:在一个圆筒状反应器(底部有小尺寸进气口)内填装粗颗粒,粗颗粒同时受上升气流和下降浆液的作用,气速高于一定值后,在到达某一高度后下降,形成环状区。整个床层都有从环状区向喷动区剧烈的传热和传质,反应过程中,首先浆液和粗颗粒产生碰撞,粘附在后者表面上,并从气流和粗颗粒表面吸收热量;随后浆液中的水分蒸发,吸收剂迅速变干且因粗颗粒间的相互碰撞而脱落;最后干燥的吸收剂细颗粒随气流排出反应器。与传统流化床干燥器相比,干燥效率明显提高且短时间内即可稳定运行。PPSB 技术在结构、废物处理、操作和费用方面比湿法脱硫技术有所提高,同时又比干法和其它半干法的脱硫效率和吸收剂利用率高<sup>[9]</sup>,适用于规模相对较小的工业锅炉。

### 2.2 炭基吸附脱硫技术

炭基脱硫吸附剂包括碘炭、渣炭、氮炭、活性半焦、活性炭等吸附剂。国内外学者已对它的吸附机理和吸附动力学作了较多研究,并取得了一定进展。在中国已开发的工艺中,最受瞩目的是煤炭科学研究总院开发的活性炭焦法<sup>[10]</sup>。原理为:烟气中的 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和水在活性半焦的催化作用下生成硫酸并吸附在活性焦的表面,吸附达到饱和状态的活性焦进入再生塔进行热再生,使得硫酸分解成 SO<sub>2</sub> 气体,然后通过其它工艺回收 SO<sub>2</sub> 使其资源化。该技术脱硫效率大于 95%,同时具有良好脱硝、脱重金属以及除尘效果(除尘效率大于 70%)。

### 2.3 荷电干法(CDSI)

CDSI 脱硫技术是由美国阿兰柯环境资源公司开发的干法脱硫新技术<sup>[11]</sup>,1993 年引入中国。通过在锅炉炉膛出口处喷入干的吸收剂,与烟道气中 SO<sub>2</sub> 反应,达到脱硫目的。与普通干法不同的是其吸收剂在喷入烟道前,以高速流过高压静电电晕区,获得强大的静电。由于吸收剂颗粒带有同种电

性的电荷,相互排斥,因而呈均匀的悬浮状态,增加了与 SO<sub>2</sub> 反应的机率<sup>[12]</sup>,故提高了脱硫效率。该法投资少,工艺简单,占地面积小,适用于中小型工业锅炉的脱硫。

## 3 结 语

随着工业的发展和对煤炭利用的增加,国内由煤炭燃烧所产生的污染迅速增加,对 SO<sub>2</sub> 等污染物的治理迫在眉睫,各个国家在此方面都非常重视。中国作为一个燃煤使用大国,加强企业环保意识以及建立相关政策与法规具有重要意义。国内随着对环保政策的日益重视,要求燃煤锅炉烟气中的 SO<sub>2</sub> 等污染物严格按照国家或地方排放标准进行排放,这极大地推动了 SO<sub>2</sub> 等污染物治理技术的发展。相信不久的将来,通过对烟气脱硫技术的深入研究,大气中 SO<sub>2</sub> 浓度将会大大降低,生活环境将会有所改善。

### 参考文献:

- [1] 邓新云,肖怀秋,禹练英.我国燃煤烟气脱硫技术研究进展[J].广州化工,2008,36(1):24-27.
- [2] 程显峰,吴丽梅.烟气脱硫技术与应用研究[J].应用能源技术,2006(4):20-22.
- [3] 姜彦立,周新华,郝宇.国内外燃煤脱硫技术的研究进展[J].矿业快报,2007(1):7-9.
- [4] 韩立鹏,李天祥.燃煤电厂脱硫技术[J].山西化工,2007,27(4):42-44.
- [5] 常西亮,樊彩梅.煤燃前脱硫新技术[J].山西化工,2007,27(5):48-50.
- [6] 赵旭东,高继慧,吴少华,等.干法、半干法(钙基)烟气脱硫技术研究进展及趋势[J].化学工程,2003,31(4):64-66.
- [7] Swisher J H, Schwerdtfeger K. Energy Information Administration[J]. Power Plant Chem, 1991(4):15-19.
- [8] 冯玲,杨景玲.烟气脱硫技术的发展及应用现状[J].环境工程,1997,15(2):19-24.
- [9] 杨世强.半干法烟气脱硫新技术——粉末颗粒喷动床技术[J].洁净煤技术,2003(2):43-45.
- [10] 梁大明.活性焦干法烟气脱硫技术[J].煤质技术,2008(6):48-51.
- [11] 王贞涛,闻建龙,陈汇龙,等.基于高压电技术的烟气脱硫研究与应用进展[J].中国农机化,2005(6):76-78.
- [12] 陈俊峰,黄振仁,廖传华.烟气脱硫在我国的发展现状及研究进展[J].电站系统工程,2008,24(4):4-6.

(下转第 39 页)

## Analysis influencing factors of yield and properties of low-temperature tar

FAN Yi-long, WANG Ning-bo, XU Hong-dong, MEN Chang-gui

(Northwest Chemical Engineering Research Institute, Xi'an 710600, China)

**Abstracts:** Analyze the characteristics of low-temperature tar, summarize the effects of coal properties, reactor types, technology conditions on yield and properties of low-temperature tar. Finally, puts forward measures for enhancing the yield and properties of low-temperature tar, such as coal selection, new type reactor exploitation, pyrolysis technology conditions selection.

**Key words:** low-temperature tar; yield; pyrolytic process

(上接第 35 页)

## Control technology of flue gas SO<sub>2</sub> in coal-fired industrial boilers

XIAO Cui-wei

(State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The generation and hazard of coal burning sulfur pollutants, coal burning, furnace desulfurization and flue gas desulfurization technology were introduced. The after combustion flue gas desulfurization technology research situation was emphasized and some new technology developments and application situation were introduced.

**Key words:** coal; industrial boiler; SO<sub>2</sub> control technology

## 欢迎订阅《粉煤灰综合利用》

邮发代号 18-213

《粉煤灰综合利用》杂志 1987 年创刊,是国内最早开展粉煤灰综合利用研究的科技期刊。《粉煤灰综合利用》杂志为中国核心期刊(遴选)数据库期刊,中国科技论文统计源期刊(中国科技优秀期刊),中国学术论文数据库期刊,全国性建材科技期刊。参加期刊编校无差错活动期刊,中国报刊订阅指南信息库收录期刊等。

《粉煤灰综合利用》杂志广泛宣传国家及各级政府有关粉煤灰综合利用的方针政策法规。面向电力、建工、建材、能源、交通、农业、水利、环保、化工、大专院校等领域报道粉煤灰综合利用的新产品、新技术、新工艺、新设备,介绍国内外粉煤灰综合利用基础理论研究新成果和先进经验,促进我国粉煤灰综合利用工作的不断发展。主要栏目有:基础研究、专题研究、科学实验、工程应用、产品开发、生产技术、墙材革新、节能技术、建筑科技、政策法规、经验介绍等栏目。理论与实践相结合,面向企业,面向生产,为企业排忧解难。实用性强,内容丰富,信息量大,发行范围广,涉及行业多,是行业管理部门、专业技术人员、企业、大专院校等广大读者专业科技期刊。

本刊大十六开,双月刊,双月 25 日出版,每期 10 元,全年 60 元,国内外公开发行,全国各地邮局订阅,也可直接向本刊邮购。

中国标准刊号: ISSN1005-8249  
CN13-1187/TU

地址: 石家庄市槐中路 244 号(河北省建筑科学研究院); 邮编: 050021

电话: 编辑部 0311-86692425 广告部 0311-86061348(传真)

E-mail: Fmzhly@163.com 发行部 0311-85820046

开户行: 河北银行长安支行; 帐号: 60320105027071

收款单位: 《粉煤灰综合利用》杂志社