

## 石灰石-石膏湿法脱硫技术存在的主要问题分析

随着国家政策对环保要求日益严格，特别是《火电厂大气污染物排放标准》（GB-13223-2011）、“大气十条”、“节能减排十三五规划”等一系列政策性措施，在“十三五”期间，大气污染的治理将成为重中之重[1]，我国脱硫产业得到了迅速发展。

目前，各国研究的烟气脱硫方法已超过一百种，其中真正能应用于工业生产中的只有十余种，石灰石-石膏湿法脱硫技术具有可靠性高、脱硫效率高、操作简单、成本低等特点，因此得到了国内外燃煤电厂的广泛应用。本文主要通过介绍石灰石-石膏湿法脱硫技术存在的脱硫效率低、石膏脱水效率低、结垢问题的介绍，为脱硫系统运行优化，降低运行成本，提高脱硫效率提供依据。

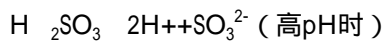
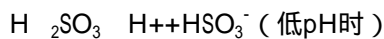
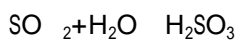
### 1 石灰石-石膏湿法脱硫技术工艺流程

石灰石-石膏湿法脱硫工艺采用石灰石作为SO<sub>2</sub>吸收剂，用球磨机将石灰石磨制成粉与水混合制成石灰石浆液。烟气经除尘器后，从引风机出口排出进入吸收塔，烟气中的SO<sub>2</sub>被石灰石浆液所吸收，被净化后的烟气经除雾器除雾后离开吸收塔，由烟道进入烟囱排入大气中，同时生成可以利用的副产物石膏。

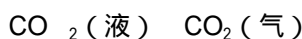
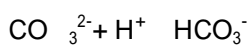
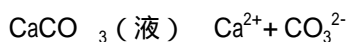
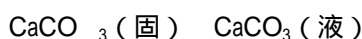
燃煤烟气湿法脱硫系统包括吸收剂制备系统、烟气系统、吸收及氧化系统、副产品脱水系统、脱硫废水处理系统、工艺水系统、压缩空气系统等子系统。

吸收塔中涉及到复杂的化学反应，具体反应方程式如下所述：

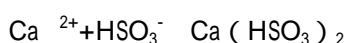
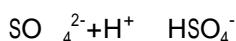
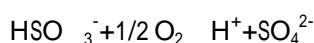
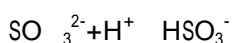
SO<sub>2</sub>的吸收：

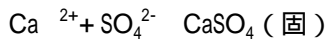


石灰石的溶解与中和：

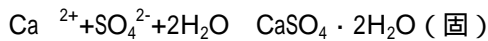


亚硫酸盐的氧化：

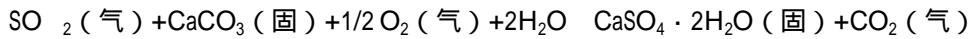




石膏结晶：



总反应式：



## 2 脱硫系统常见问题

### 2.1 脱硫效率低

脱硫系统效率低下主要有石灰石活性不足，石灰石杂质过高，吸收浆液pH过低，Ca/S低，有效液气比低，石灰石浆液在吸收塔中的停留时间短，脱硫塔入口烟气温度过高，脱硫塔入口烟气含尘量大等原因[3]。本文主要介绍各种离子浓度对脱硫效率的影响。

#### 2.1.1 Cl<sup>-</sup>的影响

CaCO<sub>3</sub>的分解式是： $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

，若浆液中含有大量的氯离子，会形成氯化钙，氯化钙会电离生成Ca<sup>2+</sup>

，由于同离子效应导致液相的离子强度增大，抑制H<sup>+</sup>的扩散，会造成上述反应向左移动，使CaCO<sub>3</sub>

分解速率下降，降低系统脱硫效率；浆液中含氯离子的量过高，会增大石膏脱水的难以程度，改变石膏晶型，使石膏晶格发生畸形改变；另外，氯离子可与多种金属离子，如Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>形成络合物，这些络合物会包裹在CaCO<sub>3</sub>颗粒表面，使参与反应的CaCO<sub>3</sub>减少，进而影响系统脱硫效率。

#### 2.1.2 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的影响

氧化空气量不足会导致浆液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量过高，当其超过一定值时，由于同离子效应CaCO<sub>3</sub>溶解度降低，造成“石灰石屏蔽现象”，使脱硫效率下降；另外，石灰石浆液吸收SO<sub>2</sub>

可用双膜理论解释，当液相主体中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量过高，液相传质阻力会很大，降低总传质系数，使脱硫效率降低。

#### 2.1.3 F<sup>-</sup>、Al<sup>3+</sup>的影响

脱硫塔入口烟气HF、铝盐中含量过高，会导致石灰石浆液中F<sup>-</sup>、Al<sup>3+</sup>含量高。烟气中的HF溶解于浆液后，会与浆液中的Ca<sup>2+</sup>生成难溶性CaF<sub>2</sub>，CaF<sub>2</sub>会包裹吸收剂，阻止CaCO<sub>3</sub>

进一步溶解，影响了吸收剂的利用率，降低脱硫效率；

烟气中的Al<sup>3+</sup>也会与Ca<sup>2+</sup>结合生成络合物AlF<sub>x</sub>，也能影响CaCO<sub>3</sub>的离子化，使浆液中的pH降低，影响SO<sub>2</sub>的吸收。

## 2.2 石膏脱水困难

### 2.2.1 脱硫系统石膏脱水真空皮带机异常

设备运行故障可导致真空度下降，石膏脱水动力不足，进而导致石膏含水率升高。其原因有：真空泵故障；摩擦带有损坏；真空系统不严密；皮带机运行轨迹不平；真空箱密封水失控；皮带与真空箱之间有空隙；滤布破损。

### 2.2.2 除尘设备运行效果不好

若除尘器运行

效果不好，会造成大量飞灰进入

脱硫系统浆液中，这些飞灰会包裹未被氧化的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ，使其氧化受阻。 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

O为胶体物质，透气性差，若其进入真空皮带机，即使增加真空泵的出力也未必达到很好的脱水效果，根据实际运行经验可知，若滤饼含水率较高、粘度较大，可初步判定

$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量较高，飞灰含量对脱硫系统产生严重影响。

### 2.2.3 Cl-含量过高

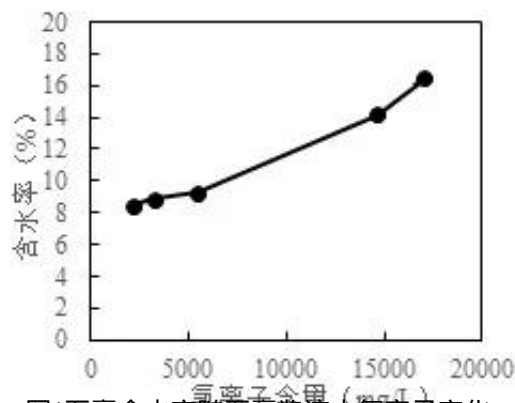


图1石膏含水率随石膏浆液中氯离子变化

由图1可知，石膏含水率随着石灰石浆液中氯离子含量的升高而升高，可以表明随着石灰石浆液中氯离子含量的升高，石膏脱水性能越差。由于浆液中存在大量的氯离子，石膏在结晶的过程中会包裹氯离子，被包裹的氯离子会与浆液中的钙离子结合，从而生成含有6个结晶水的化合物，使石膏含水率增加，脱水效果变差；另外，氯离子的大量存在会影响石膏结晶的过程，使石膏晶体发生晶变，产生更多种类的晶核，不利于石膏脱水。

### 2.3.4 浆液品质恶化

石膏浆液中的杂质主要来自于三个方面：煤燃烧后烟气中的灰分；石灰石中所含的杂质；来自其他系统中，综合利用的补充水中所含杂质。这些杂质在石灰石浆液中不参加任何的反应，一般都是通过废水系统排除，表1为某电厂石膏-石灰石湿法脱硫系统中石膏的成分，由表1可知：随着石膏中杂质含量越高，石膏脱水性能越差。

表1不同杂质下石膏含水率

项目	1	2	3	4
石膏成分				
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64.02	61.19	88.27	89.68
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	0.053	0.077	0.058	0.138
(%)				
$\text{CaCO}_3$	1.987	0.770	2.827	3.116
其他杂质	35.890	37.960	8.845	7.066
石膏含水率 (%)	18.710	23.670	73.60	7.860

### 2.3 结垢问题

FGD系统中出现严重的积浆结垢现象，会引起管道堵塞、磨损、腐蚀，引起局部或整体坍塌等一系列问题，其中除雾器的积浆结垢现象更为常见。

#### 2.3.1 除雾器结垢原因分析

(1) 脱硫系统中水平衡出现问题很多设备的冷却水、密封水全部进入系统，而在低负荷时，烟气流较少，烟气对水分的携带量减少，使得吸收塔中浆液液位一直维持在较高的水位，致使除雾器冲洗次数减少，甚至运行人员只能停止除雾器的冲洗，才能防止吸收塔溢流。在锅炉低负荷运行(60%)时，吸收塔的液位就很难维持，根本无法进行除

雾器清洗，基本上一周冲洗一次。

(2) 冲洗水压力不足一般情况下，除雾器冲洗水头的压力一般要求是：冲洗时入口母管压力大于0.2MPa，但由于阀门安装不严密、阀门定位不准确、内漏量较大，造成冲洗压力减少，冲洗压力达不到设计值，冲洗效果达不到保证。

(3) 浆液密度较大在脱硫系统运行过程中，运行人员为追求脱硫效率，实现达标排放或者满足超低排放，向吸收塔中加入石灰石浆液远超设计值，烟气与浆液接触后携带固体颗粒量大大增加，与除雾器碰撞后部分附着在除雾器表面，逐渐形成垢物。

(4) 除尘器运行效果不好若除尘器的运行效果不好，大量的飞灰会在除雾器表面沉积，由于飞灰中含有的金属氧化物粘附性很强，一旦沉积结垢，不易冲洗。

### 2.3.2 吸收塔内部结垢

吸收塔系统结垢主要发生在浆液循环泵喷嘴、浆液循环泵进口滤网、吸收塔进出口烟道、吸收塔底部及支撑梁处。由于浆液中含有CaSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>及硅、铝等物质，这些物质具有较大的粘度，当浆液碰到吸收塔壁时，浆液中部分物质会粘附在吸收塔壁上；同时，由于烟气具有较高的温度，会加快沉积层中水分的蒸发，使沉积层结垢更加致密。

## 2.4 石膏雨问题

“石膏雨”中的其他物质主要由烟气在吸收塔中未被除去的物质、净烟气携带者的浆液和烟气因温度降低而形成的冷凝水组成。造成“石膏雨”的主要原因有：出口烟温低；吸收塔除雾器性能低下；烟囱中“二次夹带”。

### 2.4.1 出口烟温低

若净烟气烟温过低，饱和的湿烟气经过烟囱飘向大气，在此过程中会冷凝成水，形成石膏雨。烟气经过喷淋洗涤后，尽管经过除雾器除雾，但是净烟气仍然是饱和的湿烟气，饱和湿烟气中水蒸气会凝结成水滴，假设烟气在除雾器出口时温度为51℃，而到烟囱出口处温度为50℃，烟气析出冷凝水的量约为5g/Nm<sup>3</sup>。为解决这个问题，只能提高烟囱出口烟气温度，一般脱硫系统之后会安装GGH或者MGGH。

### 2.4.2 除雾器性能降低

石膏浆液雾化后，雾滴的直径一般在920 μm，雾滴与雾滴发生碰撞会产生少量15 μm左右的更小液滴，99.99%的22 μm以上的雾滴以及50%的15-22 μm的雾滴能够被除雾器除去，但仍有部分液滴会进入烟囱。通过安装屋脊型和防水

<sup>3</sup>，可以改善“石膏雨”中的现象改进除雾器。

### 2.4.3 烟囱中“二次夹带”

经脱硫塔后的净烟气处于湿饱和状态，在通过烟囱时，会在烟囱内壁产生冷凝水，单炉单塔600MW机组冷凝水约为15t/h，单炉单塔1000MW机组冷凝水约为20t/h，一部分会在烟囱中冷凝，在烟囱中冷凝的冷凝水部分会顺着烟囱内壁留下来，而另一部分会由于烟道内壁的不光滑性及烟气流速较高等原因，使烟囱中部分的冷凝水再次进入烟气中，重新被带出的液滴直径通常为100-500 μm，烟气进入大气易形成“石膏雨”。

## 结束语

由于我国脱硫设施投运时间不长，特别是对超低改造后对脱硫系统运行经验不足，使得在脱硫系统运行中会出现很多问题，例如腐蚀与磨损问题、堵塞问题、塔内流场均匀性等问题，这些问题都制约着脱硫装置的投入与良好的运行。此外，由于煤炭市场原因，实际煤质与设计煤种相比，含硫量太低，脱硫系统出力不足，会造成石灰石浆液中氯离子的积累等问题，都应值得我们的关注。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/150838.html>