

# 湿法烟气脱硫吸收塔循环氧化槽的改进

杜 谦, 吴少华, 刘 辉, 秦裕琨

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 针对湿法烟气脱硫系统三塔合一后, 脱硫率和石膏品质均有所下降的问题, 提出吸收塔底部循环氧化槽分为氧化槽和加料槽的改进方案, 并在并流降膜式湿法脱硫装置上进行了改进前后的试验。试验结果显示, 改进后的脱硫装置缓解了脱硫率和石膏品质之间的矛盾, 加料槽高 pH 值使得塔内维持高的脱硫率; 而氧化槽内低 pH 值有利于石灰石的溶解和  $S^{IV}$  的氧化, 从而提高了石膏品质。

**关 键 词:** 湿法烟气脱硫; 氧化槽; 加料槽; 石膏

中图分类号: TK224 文献标识码: A

## 1 引 言

湿法烟气脱硫是目前世界上应用最广泛和最成熟的脱硫技术<sup>[1]</sup>。在湿法烟气脱硫 30 多年的发展历程中, 简化系统、降低投资及运行成本一直是人们追求的目标。在湿法脱硫吸收装置由原来的冷却、吸收和氧化三塔并一后, 系统大大简化, 占地面积大大减小, 造价也有较大幅度的降低, 但系统简化后, 由于所有的化学过程均在一个塔内完成, 塔内脱硫率和循环氧化槽内石膏中剩余石灰石的含量在系统运行上构成了矛盾, 结果使得系统脱硫效率和石膏的品质均下降, 石灰石的消耗也有所增加<sup>[2]</sup>。

经过人们的努力, 脱硫副产品石膏已得到广泛的利用。但同时副产品石膏的利用对石膏品质提出了要求, 如何在保证高脱硫率的前提下, 提高石膏的品质或是在保证石膏品质下, 提高脱硫率是人们关注的一个研究课题。

为实现高脱硫率、高石膏品质, 本文提出循环氧化槽的改进方案。

在湿法烟气脱硫过程中, 脱硫浆液的 pH 值是一个非常重要的影响参数。脱硫过程中, 石灰石的溶解和亚硫酸钙的氧化适合在低 pH 值下进行, 而高的 pH 值有利于  $SO_2$  的吸收。本文分析认为, 可将吸收塔底部循环氧化槽分为两部分, 一部分接受脱硫塔内流出的脱硫浆液, 在此槽亚硫酸根离子氧化, 脱

硫副产品石膏从此槽引出, 称为氧化槽; 而另一部分添加新鲜的石灰石浆液, 浆液从此槽引入脱硫塔进行脱硫, 称为加料槽。

将循环氧化槽进行分槽后, 吸收完  $SO_2$  的浆液和新进的石灰石浆液不再混合, 氧化槽内浆液的 pH 值降低, 亚硫酸根离子的氧化速率加快, 氧化更彻底, 同时加快石灰石的溶解速度。这样石膏中的  $CaCO_3$  和  $CaSO_3$  的含量降低, 提高了石膏的品质; 氧化槽内浆液溢流到加料槽, 在加料槽内加入石灰石使得浆液的 pH 值升高, 并循环到吸收塔, 从而使得吸收塔在比较高的 pH 值下运行, 可提高脱硫率。

## 2 试验装置与试验方法

### 2.1 试验系统与主体结构

#### 2.1.1 试验系统

模拟实际湿法脱硫的主要工艺过程, 设计了并流降膜式湿法脱硫系统试验台来研究循环氧化槽改进对脱硫过程的影响。试验系统主要由烟气模拟系统、氧化系统、浆液循环系统和石灰石浆液补充系统组成, 试验系统如图 1 所示。

烟气模拟系统—钢瓶内液态  $SO_2$  经减压阀减压气化后, 通过气体流量计计量与鼓风机鼓入的空气混合以模拟燃煤电厂所排放的烟气, 混合烟气通过加热器加热后, 进入吸收塔和塔内均匀液膜充分接触脱硫后再经烟囱排入大气。

浆液循环系统—加料槽内的浆液通过阀门控制流量, 由液体流量计计量后排入高位浆液储槽内, 浆液再通过槽内的曝气器在吸收塔内薄片上形成均匀液膜与气相组分进行传质交换后, 再落入氧化槽, 浆液在氧化槽内溢流进入加料槽, 同时氧化槽内一部分浆液作为废液取出以保证槽内浆液量保持恒定。

氧化系统—空气由压缩机经阀门控制流量, 通过流量计计量鼓入槽内曝气器, 从曝气器压出的空

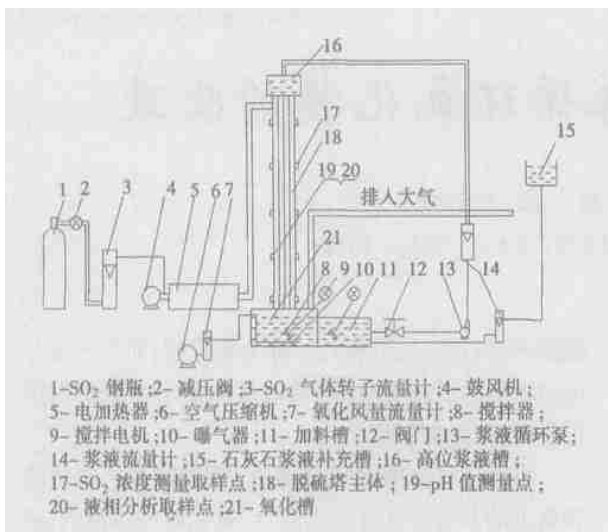


图 1 湿法烟气脱硫系统示意图

气被循环槽内的搅拌器强力搅拌分散成细小的气泡, 气泡内的氧通过气液膜扩散至液相氧化其中的亚硫酸根离子后, 与已净化的烟气混合后排入大气。

石灰石浆液补充系统—新鲜石灰石浆液从补充槽内排出通过流量计进入氧化槽, 在氧化槽内, 石灰石溶解以中和从塔内吸收的 SO<sub>2</sub> 水解或氧化生成的 H<sup>+</sup>, 从而使得循环槽维持一定的 pH 值。

### 2.1.2 试验装置主体结构

并流脱硫塔主体部分由高位储液槽、布液器、脱硫薄片束、吸收塔体、底部槽体及槽内的曝气器和搅拌器组成。

(1) 吸收塔顶部的高位储液槽与布液板密封相连, 起到布液的作用。液流通过粘结在布液板上的脱硫薄片两侧 1mm 窄缝布液。本试验各个工况下, 高位储液槽内浆液高度均保持在 120 mm 以上, 能保证布液均匀。

(2) 吸收塔是一个高 2 000 mm、长 112 mm、宽 96 mm 的并流降膜式脱硫塔。塔内主体部分由均布的 37 片 2 mm × 20 mm × 2 000 mm 的薄片组成, 塔内的比相界面积为 141 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>。在吸收塔塔体上布置有气相测点和液相取样点。

(3) 本试验台底部槽体为 1.3 m × 0.65 m × 0.65 m 的长方体, 并在中间可用隔板隔开成两个 0.65 m × 0.65 m × 0.65 m 的正方体槽。吸收塔正下方的槽作为氧化槽, 槽内鼓入空气进行氧化。另一槽作为加料槽, 从此槽加入石灰石浆液, 脱硫浆液从此槽循环进入吸收塔进行脱硫。在中间隔板上一定高度上设有溢流孔, 浆液从氧化槽自动溢流到加料槽。氧

化槽内还设有废液排出管, 以保持槽内浆液的体积。本文将底部槽体改进为两个槽的试验称为双槽试验。在吸收塔底部只有循环氧化槽的试验中, 新鲜石灰石浆液加入循环氧化槽内, 浆液从循环氧化槽循环至吸收塔。本文将吸收塔底部只有循环氧化槽的试验称为单槽试验。

(4) 氧化槽内曝气器由一根母管每边各引出 6 支管组成, 在每个支管上均布 4 个 1 mm 的小孔。孔向下开, 以免浆液堵塞。通过曝气器, 由空气压缩机加压流入的空气被均匀从氧化槽底部曝出。循环槽内还装有搅拌装置。搅拌装置采用斜叶片轴向流搅拌器, 搅拌器转速可通过上部直流电机输出电流来调节。

### 2.2 试验过程

(1) 试验开始前在氧化槽和加料槽加入一定量的蒸馏水(根据槽内浆液要求量添加), 启动搅拌器并将搅拌转速调至试验工况值, 并加入分析纯的石膏配制成浓度 10% 的浆液, 然后再加入小量分析纯石灰石(大约 300 g/m<sup>3</sup>); 启动浆液循环系统和烟风系统, 并调节液流量和塔内空塔截面气速至试验工况值; 启动氧化系统并调节氧化空气量至设定值, 槽内浆液开始通入空气; 再次检测浆液流量、气体流量和氧化空气量是否稳定在试验工况值。

(2) 观察(1)中系统物理过程, 稳定后开始给气相添加 SO<sub>2</sub> 气体并同时在线测量吸收塔入口及塔出口处的 SO<sub>2</sub> 浓度, 通过测量吸收塔入口的 SO<sub>2</sub> 浓度来调节 SO<sub>2</sub> 的供给流量, 使得烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度稳定在试验工况值; 在气相供给 SO<sub>2</sub> 后, 同时在线监测加料槽内及吸收塔出口 pH 值; 由于吸收塔内浆液吸收 SO<sub>2</sub> 随着试验的进行, 加料槽内 pH 值开始下降, 当 pH 值下降至设定工况 pH 值时, 开始添加石灰石含量为 5.81% 的新鲜浆液, 并通过调节添加浆液流量, 使循环槽内 pH 值稳定在设定值; 在线监测塔出口气相 SO<sub>2</sub> 浓度, 并每隔 20 min 在加料槽内及塔出口液相取样, 分析 Ca<sup>2+</sup>、S<sup>IV</sup> 离子及其中的 CaCO<sub>3</sub> 浓度; 当加料槽内及塔出口处 Ca<sup>2+</sup>、S<sup>IV</sup> 离子及 CaCO<sub>3</sub> 含量与前一时间测点上的浓度基本相等时, 认为试验系统已达到化学过程稳定。

(3) 当系统化学过程稳定后, 测得各测点气相 SO<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 浓度, 同时测得液相各测点上的 pH 值, 并在加料槽、氧化槽内及吸收塔内各取样点上取样; 取样后关闭试验系统; 测量各取样点上浆液组分的浓度, 包括 Ca<sup>2+</sup>、S<sup>IV</sup> 浓度及浆液中石灰石含量, 试验

结束。

### 2.3 测量方法

SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度通过两台德国 300 M 型烟道气体分析仪监测; Ca<sup>2+</sup> 浓度利用 EDTA 滴定测定; S<sup>IV</sup> 浓度由淀粉作指示剂, 利用碘当量法测定; 石灰石含量利用酸滴定测定。

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 单槽试验浆液 pH 值对脱硫过程的影响

空塔截面气速为 6 m/s, 液气比为 8 L/m<sup>3</sup>, 槽内氧化空气空槽截面气速为 0.47 cm/s, 浆液在循环氧化槽内停留时间为 6 min, 槽内搅拌转速 300 r/min, 气相和液相温度均为 25 °C, 入口 SO<sub>2</sub> 浓度为 2 618 mg/m<sup>3</sup>, 改变循环氧化槽内浆液 pH 值, 测得吸收塔出口处脱硫率及循环氧化槽内的石灰石含量, 结果如图 2 所示。

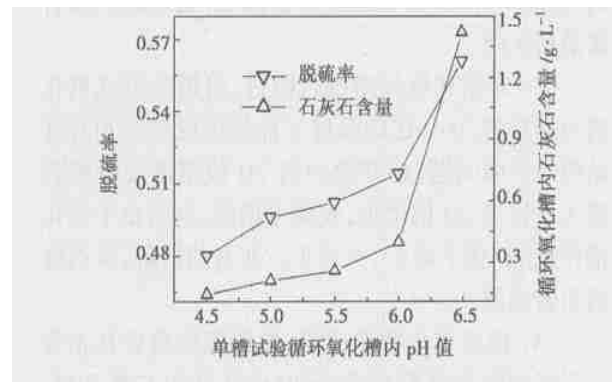


图 2 循环氧化槽内浆液 pH 对吸收塔脱硫率及石灰石含量的影响

由图可看出, 随着循环氧化槽内浆液 pH 值升高, 吸收塔脱硫率升高, 但同时石灰石的含量也显著增加。循环槽浆液 pH 值从 4.5 增至 6.5, 脱硫率从 48.0% 增至 56.1%, 增加 8.1 个百分点; 但石灰石含量从 0.15 g/L 增至 1.42 g/L, 增加了 8.5 倍。

循环氧化槽浆液 pH 值提高, 使得气、液界面处液相侧 pH 值也随着增加, 从而促进了 SO<sub>2</sub> 在液膜表面处的水解, 增加了 SO<sub>2</sub> 的溶解度, 提高了 SO<sub>2</sub> 在液膜内的传质动力。同时浆液液相主体 pH 值提高, 会促进 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在液膜内传递时进行水解, 从而提高 SO<sub>2</sub> 传递过程中的增强系数, 故随着槽内浆液 pH 值升高, SO<sub>2</sub> 的传质增强, 脱硫率增加。

石灰石的含量随 pH 值的升高而增加, 主要是由于石灰石的溶解速率随 pH 值的提高而下降引起

的。石灰石溶解过程是石灰石固相表面的 Ca<sup>2+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 透过固相和液相主体之间的液固膜向液相主体扩散的过程。在扩散过程中, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 由于发生水解而使得溶解速率得到增强, pH 值越低, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 扩散过程中的水解速率越快, 传质增强作用越明显, 增强系数越大。相反, pH 值越高, 增强作用受到抑制, 溶解速率减慢, 浆液中石灰石含量增加。

### 3.2 循环氧化槽改进对脱硫过程的影响

将循环氧化槽改进为氧化槽和加料槽, 浆液在加料槽的停留时间为 3 min, 其它条件如 3.1 节, 改变加料槽内浆液 pH 值, 分别测定吸收塔出口脱硫率、氧化槽和加料槽内石灰石含量、循环槽与氧化槽内浆液 pH 值。

#### 3.2.1 循环氧化槽改进对石灰石含量的影响

氧化槽和加料槽内的石灰石含量如图 3 所示。图 3 中, 单槽试验吸收塔入口 pH 值取循环氧化槽内 pH 值, 双槽试验取加料槽 pH 值。

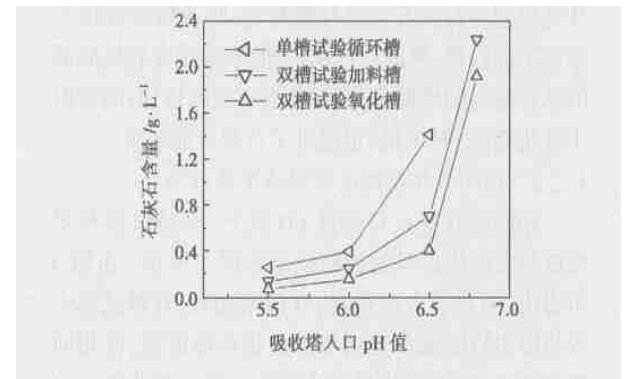


图 3 吸收塔入口 pH 值对石灰石含量的影响

由图 3 可看出, 在相同的吸收塔入口浆液 pH 值下, 双槽试验中氧化槽内的石灰石含量远低于单槽试验中循环氧化槽内石灰石含量。在吸收塔入口 pH 值同为 6.50 时, 双槽试验中氧化槽内的石灰石含量和单槽试验中循环氧化槽内石灰石含量分别为 0.41 g/L 和 1.42 g/L, 石灰石含量减少了 71.1%。同时, 由图 3 可看出, 在相同的吸收塔入口浆液 pH 值下, 双槽试验中加料槽内的石灰石含量也要低于单槽试验中循环氧化槽内石灰石含量。在 pH 值为 6.50 时, 双槽试验中加料槽内的石灰石含量和单槽试验中循环氧化槽内石灰石含量分别为 0.71 g/L 和 1.42 g/L。

相同的吸收塔入口浆液 pH 值下, 双槽试验中氧化槽内的石灰石含量远低于单槽试验中循环氧化

槽内石灰石含量,其原因从图 4 可以看出,双槽试验氧化槽内的 pH 值远低于加料槽的 pH 值。在低的 pH 值下,石灰石溶解速率明显增加,石灰石含量明显减少。

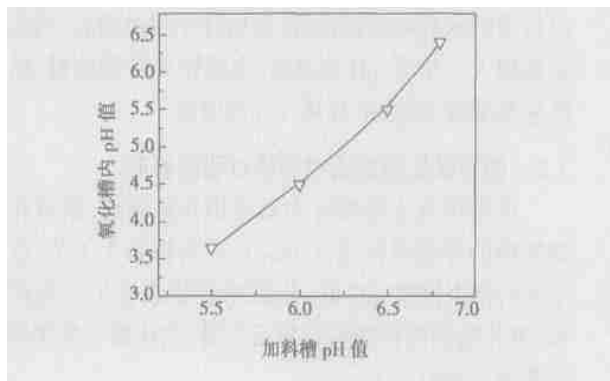


图 4 加料槽内 pH 值和氧化槽内 pH 值的关系

对于相同的吸收塔入口浆液 pH 值下,双槽试验中加料槽内的石灰石含量也要低于单槽试验中循环氧化槽内石灰石含量可解释为:吸收塔底部由于添加了加料槽,槽的总体积增加,浆液在吸收塔底部的总停留时间增加,石灰石的溶解时间增加;同时由于氧化槽内 pH 值低,也促进了石灰石的溶解。

### 3.2.2 循环氧化槽改进对脱硫率的影响

相同吸收塔入口浆液 pH 值下,单槽试验和双槽试验吸收塔出口处的脱硫率如图 5 所示。由图 5 可看出,吸收塔入口浆液 pH 值增加时,双槽试验中吸收塔出口脱硫率也增加。对比单槽试验,在相同吸收塔入口 pH 值下脱硫率略有下降。吸收塔入口浆液 pH 值为 6.5 时,单槽试验吸收塔出口处脱硫率比双槽试验高 1.1 个百分点。但由图 4 双槽试验,当加料槽浆液 pH 值为 6.50 时,氧化槽内 pH 值为 5.50,相对单槽试验循环槽 pH 值为 5.50 的工况,双槽试验吸收塔出口处的脱硫率增加了 4.8 个百分点。

对于双槽试验,相同吸收塔入口浆液 pH 值脱硫率较单槽试验有所下降的主要原因是吸收塔内浆液的石灰石含量下降,使得石灰石的溶解速率下降,吸收塔内浆液 pH 值的下降速度增大引起的。塔内浆液 pH 值的下降使得液膜表面 SO<sub>2</sub> 的溶解度和传质液膜内的 SO<sub>2</sub> 传质增强系数减小,从而使得双槽试验吸收塔脱硫率较单槽试验要稍有下降。

由于浆液在底部槽内的停留时间足够长,且槽内供氧充分,在单槽试验和双槽试验中,底部槽内的

S<sup>IV</sup> 的含量都相当小, S<sup>IV</sup> 几乎被全部氧化,所以本试验中分槽试验能促进 S<sup>IV</sup> 氧化的影响没有体现出来。

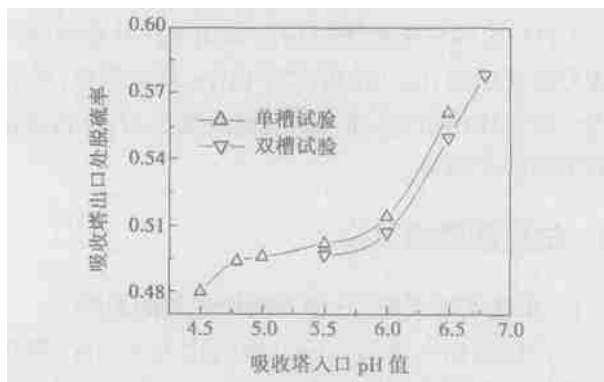


图 5 塔入口 pH 值对脱硫率的影响

## 4 结 论

(1) 吸收塔底部为单槽时,槽内浆液 pH 值升高,脱硫率升高,而石灰石含量增加,脱硫副产品石膏品质下降。

(2) 对循环氧化槽进行改进,将槽体分成氧化槽与加料槽,从一定的程度上能解决脱硫率和石膏品质的矛盾问题,加料槽内高 pH 值浆液使得吸收塔入口浆液 pH 值增加,脱硫率增加,同时由于氧化槽在低 pH 值下运行,有利于石灰石的溶解,从而提高石膏品质。

(3) 循环氧化槽的改进,使得脱硫装置在正常运行时能满足高脱硫率,同时保证高的石膏品质。当锅炉负荷加大,或燃料含硫量增加,通过其它方式也不能满足脱硫要求时,可适当提高加料槽内 pH 值,提高脱硫率,同时还能保持石膏副产品的品质。

### 参考文献:

[ 1 ] 陈 东,林继发. 湿法烟气脱硫技术简述[ J ]. 陕西环境, 2003, 10(5): 32—34.

[ 2 ] 郭东明. 硫氮污染防治工程技术及其应用[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[ 3 ] 秦裕琨. 一种用于烟气脱硫装置中的有序液流组反应器[ P ]. 中国专利: ZL 01 2 21686. 0 2002—02—13.

[ 4 ] 汪洪涛, 吴少华, 杜 谦, 等. 下降液膜湿法烟气脱硫的试验研究及机理分析[ J ]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(6): 715—718.

[ 5 ] KIL S, MICHELSEN M L, DAM-JOHANSEN K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization[ J ]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 2792—2806.

ing conditions the impact of the flow rate and temperature of steam injected into a turbocharger turbine on the performance of the turbocharger and turbo-charged diesel was identified along with an analysis of the results. The effectiveness of the steam-injected turbo-charged diesel in improving its part load performance has been verified. **Key words:** turbo-charged diesel, steam-injected turbocharger

再析 N-11220-1 型凝汽器热力特性与改造措施 = **A Renewed Analysis of the Thermodynamic Characteristics and Measures Taken at the Retrofitting of a N-11220-1 Condenser** [刊, 汉] / WANG Guo-shan, MAO Xing-qing (College of Mechanical and Power Engineering under the Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 80~84

By using the latest edition of self-developed software PPOC3.0 designed for the numerical simulation of condensers a renewed numerical calculation and analysis was conducted of the thermodynamic characteristics of a power-plant Chinese-made condenser (Model N-11220-1) at its designed operating condition. Numerous numerical simulation tests aimed at addressing the problem of a relatively great steam flow resistance in this type of condenser indicate that the relatively great steam flow resistance at the condenser shell-side was mainly caused by a irrational layout of the steam passage of the condenser. Further numerical calculations and analyses have shown that for such condensers already put into operation there exist two methods of retrofitting to improve their operating performance. They are either an increase in steam passage dimensions around the condenser tube bundles or a replacement of the old tube bundles by new and more advanced ones. **Key words:** power plant condenser, thermodynamic characteristics, numerical analysis, retrofitting

湿法烟气脱硫吸收塔循环氧化槽的改进 = **An Improvement on the Circulation Oxidation Tank of an Absorption Tower for Wet Flue-gas Desulfurization** [刊, 汉] / DU Qian, WU Shao-hua, LIU Hui, et al (College of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 85~88

After the three towers of a wet flue-gas desulfurization system was grouped into one, there emerged the problem of a decrease in desulfurization efficiency and gypsum quality. To cope with this problem, an improved scheme was put forward, which consists in dividing the circulation oxidation tank at the bottom of the absorption tower into an oxidation tank and a material-feed tank. Moreover, tests were conducted on a parallel-flow falling-film wet desulfurization plant before and after the implementation of the improved scheme. The results of the tests indicate that the improved desulfurization plant has alleviated the contradiction between the desulfurization efficiency and the gypsum quality. The high pH value of the material-feed tank makes it possible to maintain a high desulfurization efficiency in the tower, while the low pH value of the oxidation tank is favorable to the dissolution of limestone and the oxidation of SIV, thereby enhancing the quality of gypsum. **Key words:** wet flue-gas desulfurization, oxidation tank, material-feed tank, gypsum

煤粉浓缩预热调节燃烧系统在 150 t/h 煤粉炉上的应用 = **The Application of a Combustion System of Pulverized Coal Concentration and Preheating Regulation on a 150 t/h Pulverized Coal-fired Boiler** [刊, 汉] / ZHANG Jian-sheng, LU Jun-fu, ZHANG Hai, et al (Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 89~92

A description is given of a combustion system newly developed by Tsinghua University, which comprises an automatic control unit for concentrating primary pulverized coal and preheating primary air. The combustion system utilizes a primary-air pipe bend to carry out dense/lean separation of the pulverized coal, and features a simple construction and good separation efficiency. Through temperature measurements it is possible to control the opening degree of a preheat-regulat-