

高倍率灰钙循环烟气脱硫除尘一体化技术

李婷^{1,2,3}, 张鑫^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室, 北京 100013; 3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要:工业锅炉是我国仅次于电站锅炉外的用煤大户,在国家新环保形势下,对燃煤工业锅炉的污染物控制水平提出了更高要求。介绍了一种适用高效煤粉工业锅炉的新型半干法烟气脱硫除尘一体化技术(NGD)。分析了脱硫原理、工艺流程、技术参数等,该技术将飞灰中活性钙作为脱硫剂,充分利用低温煤粉浓相燃烧为脱硫创造的有利条件,实现煤粉燃烧与烟气净化的自闭合,达到提高脱硫效率、降低脱硫成本的目的。另外,通过与湿式钠-钙双碱法脱硫技术对比发现,NGD脱硫除尘一体化技术在耗水、占地面积、系统集成、工艺可操作性及运行成本等方面具有显著优势。已配套煤粉锅炉系统建成20和40 t/h NGD脱硫装置各1套,并进行了工业试验。结果证实,在理想工况下,脱硫反应器出口SO₂排放质量浓度<100 mg/m³,脱硫效率>95%。

关键词:粉煤灰;煤粉工业锅炉;高倍率灰钙;脱硫除尘

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)02-0069-03

Integrated technology of circulating flue gas desulfuration and dust removal by active calcium in fly ash

LI Ting^{1,2,3}, ZHANG Xin^{1,2,3}

(1. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Environmental Protection (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology and Equipemnt Laboratory of Coal Utilization and Emission Control (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: The industrial boiler is the second largest coal consumption equipment after power station boiler. The new environmental protection rules requires low emissions from coal-fired industrial boiler. A new semidry flue gas desulfurization and dust removal technology (NGD) which was applied to efficient pulverized coal fired industrial boiler was introduced in the paper. The feature of the technology was that the active calcium in fly ash was used as desulfurization agent. The low temperature conditions of pulverized coal dense phase combustion which was favorable to desulfurization was in full use. The self-closing of flue gas purification and combustion of pulverized coal was realized. The desulfurization efficiency was improved and the cost was lowered. The desulfurizing principle, technological process, technical parameters and the like were introduced. Compared with wet sodium-calcium double alkali desulfurization, the NGD had significant advantages in water consumption, covers area, system integration, operability, cost and so on. The commercial test of a 20 t/h and a 40 t/h NGD desulfurizers which were compatible with coal-fired industrial boiler showed that the outlet concentration of SO₂ was less than 100 mg/m³, the desulfurization efficiency was greater than 95%.

Key words: fly ash; industrial pulverized coal boiler; active calcium; desulfurization and dust removal

0 引 言

工业锅炉是我国仅次于电站锅炉外的用煤大

户^[1],当前保有量约59万台,年耗煤量超过7亿t,占国内年煤炭消耗总量的20%。工业锅炉所排放的硫化物和烟尘是影响城市大气质量的主要污染物

收稿日期:2014-08-28;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.015

基金项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新基金资助项目(2013QN035);煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目(2011CX03)

作者简介:李婷(1982—),女,山东菏泽人,助理研究员,工学硕士,从事煤粉工业锅炉烟气净化技术研发工作。E-mail:tingli_2008@126.com

引用格式:李婷,张鑫.高倍率灰钙循环烟气脱硫除尘一体化技术[J].洁净煤技术,2015,21(2):69-71,76.

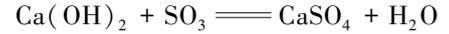
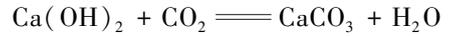
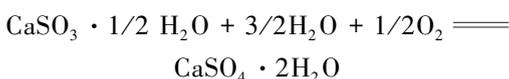
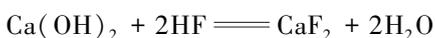
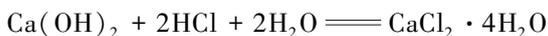
LI Ting, ZHANG Xin. Integrated technology of circulating flue gas desulfuration and dust removal by active calcium in fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 69-71, 76.

之一。由于工业锅炉相对数量较多、分布广,并且处于人口稠密地区,多属于低空排放,因此,与电站锅炉相比,工业锅炉的SO₂和烟尘排放对城镇环境的污染更为严重。据统计,在北京、沈阳、太原等18个重点城市,SO₂和烟尘排放分别占到排放总量的36.7%、44.8%^[2]。因此,国家对燃煤锅炉污染物排放尤其是SO₂排放的控制力度日趋加大。国家环保局新近颁发的《锅炉大气污染物排放标准》^[3]要求新建燃煤锅炉SO₂排放质量浓度<300 mg/m³,重点地区小于200 mg/m³。但是,鉴于我国目前的经济条件和技术水平等原因,对中小型工业锅炉污染物排放控制还无法像大型电站那样投入大量资金。因此,就燃煤工业锅炉而言,不能完全照搬大型电站减排模式,而是应该结合工业锅炉自身运行特点,开发适用的脱硫除尘技术及装备^[4-5]。高效煤粉工业锅炉^[6-8]是煤炭科学技术研究院有限公司(以下简称煤科院)自主研发的新型节能环保产品,目前已在全国应用200多台/套,总容量超2000蒸t/h。在SO₂和烟尘减排方面,为满足国家最新环保要求,煤科院配套开发出一种与高效煤粉工业锅炉燃烧系统无缝对接的半干法烟气净化技术,即NGD(No Gap Desulfurization)高倍率灰钙循环脱硫除尘一体化技术^[9-10]。该技术充分利用低温煤粉浓相燃烧为脱硫创造的有利条件,将飞灰中活性钙作脱硫剂^[11-13],锅炉尾部一段烟道作反应场所,并将飞灰富集增湿后循环送入烟道内,对烟气中SO₂进行脱除,另外除尘器布袋表面未反应完全的灰钙层对通过的烟气也有一定的脱硫作用。该方法实现了煤粉燃烧与烟气净化的自闭合,达到提高脱硫效率、降低脱硫成本的目的。

1 NGD 烟气脱硫除尘一体化技术

1.1 脱硫原理

NGD 烟气脱硫是利用高效煤粉工业锅炉燃烧生成飞灰中的活性CaO或Ca(OH)₂,经加水增湿处理,浓相气力输送床快速吸收烟气中SO₂、SO₃、HCl和HF等酸性气体的过程。主要反应如下:



1.2 工艺流程

NGD 脱硫除尘一体化装置主要由脱硫反应器、循环灰输送混合系统、初级分离器、精分离器、循环灰仓等组成。NGD 脱硫除尘一体化装置工艺流程如图1所示。

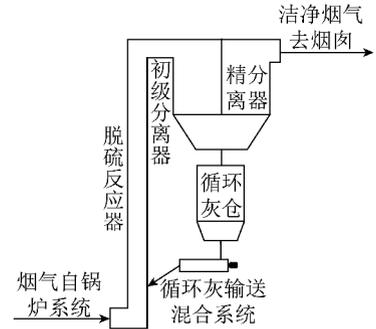


图1 NGD 脱硫除尘一体化装置工艺流程示意

装置工作原理为:从锅炉尾部出来的烟气,进入脱硫反应器,在快速降温和潮湿的条件下,烟气中的SO₂及其他酸性气体与从输送混合系统送入反应器的高钙飞灰在极短时间内发生反应,生成硫酸盐、亚硫酸盐等脱硫产物。携带飞灰的烟气出脱硫反应器依次进入初级分离器、精分离器,之后洁净烟气排入大气。初级分离器、精分离器底部排出的飞灰靠自重汇入循环灰仓,未反应完全的脱硫剂被定量送入输送混合系统,之后增湿飞灰均匀进入脱硫反应器重新开始下一个循环。

1.3 技术参数

控制进入NGD 脱硫系统新鲜脱硫剂及含硫烟气的Ca/S摩尔比1:1~2:1,飞灰循环倍率(循环量与新鲜飞灰量的比值)10~100,脱硫过程稳定后反应器内的有效Ca/S摩尔比在10~100。

对于含钙量高(自身Ca/S摩尔比满足脱硫工艺要求)的煤粉可将燃烧后的飞灰直接作为脱硫剂使用;对于含钙量低的煤种,通过外部添加的方式,在制粉过程中或在脱硫系统尾部掺混一定比例的钙基脱硫剂。该技术适用煤种广泛,可根据锅炉煤粉燃料的具体情况灵活选择不同工艺。

1.4 技术特点

NGD 脱硫与典型湿法脱硫工艺比较见表1。湿法脱硫与NGD 脱硫除尘技术的脱硫效率相当,但在耗水、占地、系统集成及工艺可操作性等多方面,NGD 脱硫除尘技术均具有明显优势。因此,从工艺

角度看,该技术更适合高效煤粉工业锅炉。

表1 NGD 脱硫与典型湿法脱硫工艺比较

| 项目 | NGD 脱硫及除尘 | 钠-钙双碱法脱硫 ^[14-15] |
|--------------|--|--|
| 脱硫方式 | 半干法,耗水量小,整个系统为干态,无需废水处理 | 湿法,耗水量较大,需废水处理;运行过程中可能发生 pH 值或浓度控制不当,会出现塔内结垢现象 |
| 与煤粉工业锅炉系统匹配性 | 专用烟气净化系统,与上游燃烧系统无缝隙对接,工艺简单,易操作 | 工艺相对复杂,控制点多,系统操作水平要求高,更适用电站锅炉 |
| 脱硫效果 | 效率 > 95%, SO ₂ 排放质量浓度 < 100 mg/m ³ | 效率 > 95%, SO ₂ 排放质量浓度 < 100 mg/m ³ |
| 除尘效果 | 脱硫除尘一体化设计,配置旋风及布袋两级除尘,除尘效率 99.9% | 上游需单独配除尘设备 |
| 占地 | 系统紧凑,占地面积小 | 系统附属设备较多,占地面积大 |

2 经济性分析

以配套 40 t/h 煤粉工业锅炉系统为例,将 NGD 脱硫与典型湿法脱硫的经济性进行对比分析,具体见表 2。

表2 NGD 脱硫与典型湿法脱硫经济性比较

| 项目 | NGD 脱硫及除尘 | 湿式钠-钙双碱法脱硫(不含除尘) |
|---------------------------------|-----------|----------------------------|
| 脱硫剂用量/(t·h ⁻¹) | 0.148 | 0.082(CaO) 0.0088(NaOH) |
| 脱硫剂单价(含运费)/(元·t ⁻¹) | 220 | 600(CaO) 2000(NaOH) |
| 脱硫剂费用/(元·h ⁻¹) | 32.6 | 66.8 |
| 耗电量/kWh | 25 | 120 |
| 电单价/(元·kWh ⁻¹) | 1 | 1 |
| 电费/(元·h ⁻¹) | 25 | 120 |
| 耗水量/(t·h ⁻¹) | 1.1 | 3.6 |
| 水价/(元·t ⁻¹) | 4 | 4 |
| 水费/(元·h ⁻¹) | 4.4 | 14.4 |
| 运行成本/(元·h ⁻¹) | 62.0 | 201.2 |
| 年运行费用/(万元·a ⁻¹) | 44.6 | 144.9 |

注:按锅炉年运行时间 7200 h,吨蒸汽耗煤量 110 kg,煤粉含硫量 0.8%,脱硫效率 95%,Ca/S 摩尔比按 1.2:1 计。

由表 2 可知,在相同工况条件下,NGD 脱硫的运行成本远低于双碱法脱硫,仅占后者的 30%。

对于 40 t/h(或等效容量)及以上锅炉系统,配套 NGD 脱硫的一次设备投资费用(不考虑除尘)略高于湿式钠-钙双碱法脱硫,但是系统容量越大,二者设备投资成本越接近。可见,NGD 脱硫除尘一体化装置的经济性更好。

3 应用效果

当前已配套煤粉工业锅炉系统建成 20 及 40 t/h NGD 脱硫除尘一体化装置各 1 套,并进行了工业试验。图 2 为现场实物。



图2 20 t/h NGD 脱硫除尘一体化装置

脱硫试验结果见表 3。由表 3 可知,在初始 Ca/S 摩尔比 1:1~2:1、反应温距 10~30 ℃ 的条件下,脱硫反应器出口 SO₂ 排放质量浓度 < 100 mg/m³,脱硫效率 > 95%,装置达到了预期脱硫效果。

表3 脱硫试验结果

| 脱硫反应器进口 | | 脱硫反应器出口 | | 脱硫效率/% |
|--|--|--|--|--------|
| SO ₂ 实测质量浓度/(mg·m ⁻³) | SO ₂ 折算质量浓度/(mg·m ⁻³) | SO ₂ 实测质量浓度/(mg·m ⁻³) | SO ₂ 折算质量浓度/(mg·m ⁻³) | |
| 245 | 359 | 9 | 16 | 95.5 |

注:为计算脱硫效率,将进出口 SO₂ 实测质量浓度统一折算到过量空气 1.75 下的浓度值。

该技术已逐步在各地高效煤粉工业锅炉项目上推广应用,应用后的锅炉系统 SO₂ 及烟尘等污染物排放指标能够满足甚至超过国家及地方最新环保要求,且运行成本低于湿法脱硫技术。总之,NGD 脱硫除尘一体化技术的经济和环保效益同样显著。

4 结 论

1) NGD 高倍率灰钙循环烟气脱硫除尘一体化技术是一种新型半干法烟气净化技术。其技术特点(下转第 76 页)

- Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 698-708.
- [5] He J, Reddy G K, Thiel S W, *et al.* Ceria-modified manganese oxide/titania materials for removal of elemental and oxidized mercury from flue gas [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2011, 115(49): 24300-24309.
- [6] Ji L, Sreekanth P M, Smirniotis P G, *et al.* Manganese oxide/titania materials for removal of NO_x and elemental mercury from flue gas [J]. Energy and Fuels, 2008, 22(4): 2299-2306.
- [7] Qiao S, Chen J, Li J, *et al.* Adsorption and catalytic oxidation of gaseous elemental mercury in flue gas over MnO_x/alumina [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(7): 3317-3322.
- [8] Li J, Yan N, Qu Z, *et al.* Catalytic oxidation of elemental mercury over the modified catalyst Mn/α-Al₂O₃ at lower temperatures [J]. Environmental and Science Technology, 2010, 44(1): 426-431.
- [9] Reddy Putluru S S, Schill L, Jensen A D, *et al.* Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation—promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 628-635.
- [10] Gao X, Jiang Y, Fu Y, *et al.* Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Catalysis Communications, 2010, 11(5): 465-469.
- [11] 张安超, 向军, 孙路石, 等. 改性壳聚糖吸附剂表征及脱除Hg⁰的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2010, 31(9): 1607-1610.
- [12] 吴鹏, 苗文华, 姜军清, 等. 煤基吸附剂脱除燃煤电厂烟气中汞的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(6): 102-105.
- [13] Li H, Wu C-Y, Li Y, *et al.* Role of flue gas components in mercury oxidation over TiO₂ supported MnO_x-CeO₂ mixed-oxide at low temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243: 117-123.
- [14] Xie J, Qu Z, Yan N, *et al.* Novel regenerable sorbent based on Zr-Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 206-213.
- [15] Wan Q, Duan L, He K, *et al.* Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2/3): 512-517.
- [16] Rezaei E, Soltan J. Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnO_x/γ-Alumina and MnO_x/MCM-41 catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199: 482-490.
- [17] Khan A, Smirniotis P G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 280(1/2): 43-51.
- [18] Liu F, He H, Ding Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93(1/2): 194-204.

(上接第71页)

是充分利用低温煤粉浓相燃烧为脱硫创造的有利条件,实现了煤粉燃烧与烟气净化的自闭合,达到了提高脱硫效率、降低脱硫成本的目的。

2)与湿式钠钙双碱法脱硫相比,NGD脱硫除尘一体化技术在耗水、占地、系统集成、工艺可操作性及运行成本等方面均具有明显优势。因此,该技术更适合高效煤粉工业锅炉。

3)在高效煤粉工业锅炉系统上进行脱硫工业示范。结果证实,在理想工况下,脱硫反应器出口SO₂排放质量浓度<100 mg/m³,脱硫效率>95%,装置达到了预期脱硫效果。

参考文献:

- [1] 王善武, 吴晓云, 张浩, 等. 中国工业锅炉行业年鉴(2009—2011) [R]. 上海: 工业锅炉分会秘书处, 2011: 1-3.
- [2] 吴立新, 陈贵锋, 余洁, 等. 工业锅炉高效燃烧与污染控制技术跟踪研究 [R]. 北京: 煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院, 2010: 10-12.
- [3] GB 13271—2014, 锅炉大气污染物排放标准 [S].
- [4] 马培根, 房清华, 雷小云. 关于煤粉工业锅炉的技术分析与政策思考 [J]. 环境与可持续发展, 2011(5): 55-56.
- [5] 赵钦新, 王善武. 我国工业锅炉未来发展分析 [J]. 工业锅炉, 2007(1): 1-9.
- [6] 何海军, 纪任山, 王乃继. 高效煤粉工业锅炉的研发与应用 [J]. 煤炭科学技术, 2009, 37(11): 1-4.
- [7] 梁兴. 高效煤粉工业锅炉与水煤浆工业锅炉的对比分析 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(5): 88-91.
- [8] 范玮. 煤粉工业锅炉产业发展现状及投资分析 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 4-7.
- [9] 冯现河, 尚庆雨, 王乃继, 等. 新型大容量高效煤粉蒸汽锅炉 [J]. 工业锅炉, 2013(2): 8-14.
- [10] 罗伟, 何海军, 纪任山, 等. 高倍率灰钙循环耦合脱硫除尘技术研究 [J]. 煤化工, 2012(5): 73-75.
- [11] 李婷, 肖翠微, 张鑫, 等. 粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 82-84.
- [12] 周屈兰, 刘尧祥, 惠世恩. 高钙粉煤灰直接应用于烟气脱硫的试验研究 [J]. 动力工程, 2007, 27(1): 117-121.
- [13] 钱玲, 侯浩波. 简述粉煤灰在烟气脱硫方面的应用 [J]. 粉煤灰综合利用, 2005(2): 46-47.
- [14] 卢芬, 刘书敏, 郑原超, 等. 钠-钙双碱法烟气脱硫工艺 [J]. 广东化工, 2010, 37(3): 159-160.
- [15] 高晓燕, 张惠娟, 韩玉霞. 湿法烟气脱硫技术及其应用 [J]. 能源研究与应用, 2008(3): 43-45.