

# 石灰石湿法烟气脱硫添加剂应用及评价方法

张岩<sup>1</sup>, 周佑<sup>2</sup>

(1. 浙江省电力试验研究院 环保化学所, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江省电力试验研究院 热工所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 以已开展的脱硫添加剂应用于不同容量的脱硫系统为例, 对脱硫添加剂在工程应用中的试验和评价方法进行了研究, 结果表明添加剂的加入使各容量系统的脱硫效率均有不同程度的提升, 说明添加剂应用及评价要从选择工况、工况匹配、数据的统计及校准、试验的系统性及经济性评价等方面入手。

**关键词:** 石灰石-石膏; 湿法烟气脱硫; 添加剂; 评价方法

中图分类号: TD94; X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)01-0055-04

为了保证电厂设备的脱硫效率或出口排放浓度以及通过节能减少运行成本, 国内外学者已经对几十种脱硫添加剂进行了研究, 一些已投入工业应用。但对于国内广为应用的石灰石-石膏湿法脱硫系统<sup>[1]</sup> 添加剂的使用及评价, 目前还没有规范统一的方法。笔者依据已经开展的 300、600 和 1000 MW 容量机组配备的脱硫系统添加剂试验, 对添加剂的工程应用研究方法进行详尽介绍, 包括试验条件、试验方法以及评价手段等, 为类似试验的开展和添加剂的评价提供参考。

## 1 脱硫添加剂的研究现状

脱硫添加剂主要分为 2 类: 有机添加剂和无机添加剂。有机添加剂<sup>[2]</sup> 又称为缓冲添加剂, 多为有机酸, 如 DBA( Dibasic Acid, 己二酸生产过程中副产的混合酸), 己二酸, 戊二酸, 甲酸, 柠檬酸等有机酸。有机添加剂在国外早已投入应用, J. C. S. Chang 等<sup>[3]</sup> 在石灰石浆液中添加己二酸, 可使脱硫效率由 78% 提升至 88%。

无机添加剂包括钠盐、铵盐、镁化合物等, 如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSO}_4$  等。Dravo Lime Company 开发的 ThioClear 过程向脱硫系统引入  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 其脱硫效率可达 98%。奚胜兰等<sup>[4]</sup> 以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  和腐植酸钠为添加剂对石灰石脱硫系统进行了试验, 取得了良好效果。

## 2 添加剂应用及评价方法

研究添加剂最终的目的是工程应用, 目前各个研究机构虽各有涉及, 但工程试验为数不多, 且目前尚未对工程应用的试验方法进行统一, 使得试验结果不能完全表征添加剂的性能, 也不利于各种添加剂的相互横向比较。笔者以 300、600、1000 MW 容量机组脱硫系统的添加剂应用为例, 对添加剂工程应用试验方法及评价方法进行了研究。

### 2.1 系统概况

试验中涉及的燃煤发电机组配备的脱硫系统概况见表 1。

表 1 试验中各个脱硫系统概况

机组容量/MW	浆液循环泵数量/个	有无 GGH 装置	设计煤种含硫量/%	设计脱硫效率/%	运行保证效率/%
300	4	有	1.06	≥ 95	≥ 95
600	3	无	0.37	≥ 95	≥ 90
1000	4	有	0.99	≥ 95.3	≥ 90

收稿日期: 2010-10-29

作者简介: 张岩(1980—) 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士研究生, 工程师。主要从事发电厂脱硫、脱硝、电除尘器、粉尘、噪声等环保技术研究。

## 2.2 试验条件

试验前对 CEMS 等重要热控仪表进行标定,要求发电机组及脱硫系统主要参数达到稳定,脱硫系统 DCS 系统上所有主要监测仪表显示正常。

满足以上条件后方能进行添加剂的初次加入。脱硫添加剂第一次添加量为添加剂厂家的推荐指标,后续添加量按照厂家指导剂量补充。将药剂加入吸收塔浆液循环回路中,使得药剂完全进入吸收塔内,并充分混合均匀。

## 2.3 脱硫效率增加幅度的判定

为了考察添加剂对脱硫系统的影响,要明确脱硫效率增幅的意义,脱硫效率的增幅也就是使用添加剂前后“相似条件”下脱硫效率的提升幅度。这里的相似条件,是指相同的运行循环浆液泵组合,

相近的入口  $\text{SO}_2$  含量、吸收塔的 pH 值、发电机组负荷等条件。只有保证这些条件的相似,才能保证脱硫效率的变化是由添加剂的加入引起的,从而保证试验结果的客观性。

## 2.4 300 MW 容量机组脱硫系统试验

300 MW 容量机组脱硫系统中有 A、B、C、D 4 台浆液循环泵。其中顶层泵 A 与 D 扬程相同,底层泵 B 与 C 扬程相同。实际运行中,在 300 MW 负荷时,在设计煤种含硫量(1.06%)以内,可以保证在停运底层浆液循环泵的状态下达到 95% 以上的脱硫效率。因此试验工况确定为 300 MW 负荷条件下不同泵的组合工况,分别在添加药剂前、后记录不同循环泵组合条件下的脱硫效率,来考察添加剂使用前、后脱硫效率的变化。工况组合及试验数据见表 2。

表 2 300 MW 容量机组脱硫系统不同运行浆液循环泵组合工况试验结果

循环泵组合	加药条件	负荷/MW	入口 $\text{SO}_2$ 质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	吸收塔 pH	脱硫效率/%	脱硫效率增幅/%
BCD	添加前	301	2086	5.37	95.01	3.32
	添加后	300	2132	5.41	98.33	
ABD	添加前	298	2089	5.39	95.52	3.19
	添加后	302	2098	5.41	98.71	

## 2.5 600 MW 容量机组脱硫系统试验

600 MW 容量机组脱硫系统中有 A、B、C 3 台浆液循环泵,A 泵为顶层泵,C 泵为底层泵。实际运行中,其燃煤硫分经常会超出设计煤种含硫量(0.37%),在 600 MW 以下负荷时,仅可以保证在 3

台循环泵运行的状态下达到 95% 以上的脱硫效率,即使停运最底层的 C 泵,脱硫效率也基本达不到 90%。因此试验中选用的 600 MW 负荷下不同浆液循环泵组合的工况试验结果见表 3。

表 3 600MW 容量机组脱硫系统不同运行浆液循环泵组合工况试验结果

循环泵组合	加药条件	负荷/MW	入口 $\text{SO}_2$ 质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	吸收塔 pH	脱硫效率/%	脱硫效率增幅/%
ABC	添加前	588	1704	5.09	97.70	1.65
	添加后	609	1776	5.02	99.35	
AB	添加前	598	1684	5.04	88.60	8.18
	添加后	596	1758	5.04	96.78	
AC	添加前	600	1694	5.00	86.81	9.22
	添加后	611	1820	5.05	96.03	
BC	添加前	599	1678	5.08	86.39	10.06
	添加后	609	1726	5.02	96.45	

## 2.6 1000 MW 容量机组脱硫系统试验工况

1000 MW 容量机组脱硫系统中有 A、B、C、D 4

台浆液循环泵。4 台浆液循环泵的扬程及喷淋高度各不相同,A 泵为底层泵,D 泵为顶层泵。实际运行

中,600 MW 以下负荷时,在设计煤种含硫量(0.99%)以内,可以保证在停运底层浆液循环泵(A泵)的状态下达到90%以上的脱硫效率。因此变工况的不同负荷选取为700 800 900 1000 MW。

试验过程中该脱硫系统入口SO<sub>2</sub>质量浓度均值为2453 mg/m<sup>3</sup>,吸收塔pH值波动范围为5.24~5.49。鉴于实际运行中有类似工况出现,相应未加入添加剂的不同负荷不同运行循环泵组合工况的脱硫效率可在以前相似工况的运行记录中选取。试验中选用的不同负荷及不同浆液循环泵组合工况见表4。

表4 1000 MW 容量机组脱硫系统不同循环泵组合脱硫效率增幅

循环泵组合	脱硫效率增幅/%			
	700 MW	800 MW	900 MW	1000 MW
BCD	3.13	2.91	6.85	6.69
ACD	2.01	2.41	7.12	7.03
ABD	3.03	4.31	6.97	7.80
ABC	4.18	3.24	7.57	7.19

表5 不同容量机组脱硫系统石膏取样分析结果

项目	300 MW		600 MW		1000 MW	
	添加前	添加后	添加前	添加后	添加前	添加后
CaCO <sub>3</sub>	1.37	0.95	1.65	1.09	0.73	0.72
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	93.88	94.07	92.65	93.27	93.37	94.31
CaSO <sub>3</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0.0035

## 2.7 试验期间石膏取样分析

不同容量机组脱硫系统石膏取样分析结果见表5。

## 2.8 试验结果及评价

(1) 加入添加剂后,相似条件下,3个脱硫系统的脱硫效率均明显提高,对硫分的适应能力明显增强。300 MW 机组脱硫系统的脱硫效率提升幅度平均在3%以上,600 MW 机组的脱硫效率提升幅度平均在8%以上,1000 MW 机组脱硫效率提升幅度平均在6%以上。

(2) 相对于3台循环浆液泵,4台浆液循环泵的脱硫系统具有更灵活的工况组合,以达到所需的脱硫效率,因此将添加剂用于4台循环泵能更好地发挥添加剂的作用,提高经济性,达到节能的需求。

(3) 石膏分析结果显示加入添加剂后,300 MW 和600 MW 容量机组脱硫系统的石膏CaCO<sub>3</sub>含量有所减少,说明添加剂能够加速石灰石的溶解<sup>[5]</sup>,提高石灰石的利用率,即加快脱硫反应速度,这也是脱硫效率提升的原因。

## 3 脱硫添加剂试验及评价方法

(1) 试验工况的选择。具体分2种情况,第一是用于验证某种添加剂的使用效果,其工况的选择与进行试验的特定脱硫系统有关,基本上是进行不

同负荷段的不同运行循环泵组合工况。第二是用于横向比较若干种类添加剂的使用效果。这种情况要尽量选择未加添加剂时高负荷、低脱硫效率的工况,这样有利于用“相似条件”下脱硫效率提升幅度来比较使用效果。

(2) “相似条件”的保证。脱硫系统的脱硫效率与入口SO<sub>2</sub>浓度、吸收塔的pH值、发电机组负荷、循环泵运行组合等条件密切相关。因此按需要确定试验工况后,添加剂加入前后一定要在相同循环泵运行组合,相近的入口SO<sub>2</sub>浓度、吸收塔的pH值、发电机组负荷条件下来比较脱硫效率的变化。要注意试验进行时各系统的正常投运,其中特别强调的是电除尘器的正常投运,因为含尘量过多的烟气进入脱硫系统会引发脱硫过程的异常,导致脱硫效率难以保证<sup>[6]</sup>。

(3) 试验数据的统计及关键数据的校准。一般试验中多是瞬时数据,这种方式具有一定的片面性和随机性,可能对试验的结果造成较大的偏差。试验中采取在确定实现的工况内采用DCS系统取统计时间段内平均值的方法,来保证数值的全面性。对于与脱硫效率十分密切的数据,如入口、出口SO<sub>2</sub>浓度及O<sub>2</sub>含量要进行实测值与表计测量值的比较,如偏差较大,要对统计值进行修正,实测值需要采取网格法取样<sup>[7-8]</sup>。

(4) 试验内容的系统性。因为脱硫添加剂的工

程应用尚未大范围开展,而多数工程试验也属于短暂性应用,缺乏长期应用的实例及研究经验。比如有学者研究表明某些添加剂的使用对设备结垢还有抑制作用<sup>[9]</sup>,针对某一特定添加剂还需要长期的观察才能确认。要全面评估添加剂的效用不仅需要从有利的方向来研究,还要从可能潜在的不利因素来考虑。比如添加剂加入后对石膏浆液、石膏品质、废水品质乃至设备是否有不利影响。另外对于横向比较多种脱硫添加剂效果的情况,还需注意脱硫添加剂的衰减特性,对于以催化剂性质促进脱硫效率提升的添加剂,其消耗只存在于系统内废水、石膏外排的携带,因此在停止加入后其衰减周期相对较长,基本要在一个月左右才能进行下一种类添加剂的应用试验。

(5) 经济性的评价。这是添加剂工程应用评价的关键问题。经济性评价涉及的因素和内容较多,为了保证所需的塔内添加剂浓度值,第一次投入的量比较大,费用较高,因此理论上使用周期越长越好,但还有低硫分、低负荷工况下系统本身不使用添加剂已经能够通过停运循环浆液泵实现节能,即实际应用中会出现有些不需要使用添加剂的工况运行时间仍在耗用添加剂,这部分耗费需要加入经济性的评价。其他需要加入经济性评价的因素除了使用添加剂循环泵停运本身的节能费用之外还有很多,诸如循环泵停运间接导致增压风机开度减小电流降低的节能费用,以及泵停运带来的减少磨损、腐蚀及维护费用等隐性费用。这也是除脱硫效率提升幅度外判定添加剂是否适合应用或添加剂横向比较的又一个重要指标。

## 4 结 论

在工程应用试验中,首先要根据系统的特点选

定试验的工况,而后对试验的各项条件进行确认;其次是试验前后的工况匹配度,要在与脱硫效率密切相关的参数相同或相近的前提下来比较添加剂的使用效果,还要依靠相近的、完整的数据统计才能相对客观、全面地评价添加剂的使用效果。评价添加剂的使用对脱硫系统的影响,包括有利因素和不利影响,并采取一定的措施来减少添加剂的使用对系统的不利影响;最后还要对相关因素做好经济性评价,这也是在保证其效果前提下判定其是否具有可用性的重要依据。

### 参考文献:

- [1] 周长丽. 湿法烟气脱硫技术的应用概述[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(3): 79-81.
- [2] 韩玉霞, 王乃光, 刘启旺. 添加剂在石灰石湿法烟气脱硫工艺中的应用与分析[J]. 内蒙古环境保护, 2005, 17(3): 44-46.
- [3] Chang J. C. S., Brna T. G.. Pilot Testing of Sodium Thio-sulfate[J]. Environmental Progress, 1986, 5(4): 225-233.
- [4] 奚胜兰. 石灰石湿法烟气脱硫添加剂的实验研究[J]. 能源环境保护, 2003, 17(1): 32-35.
- [5] 刘盛余, 张启云, 肖文德. 湿法烟气脱硫中有机酸添加剂对石灰石的促溶作用[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(5): 557-562.
- [6] 祁君田, 田改珍, 吴望民, 等. 烟尘浓度对湿法脱硫吸收塔的影响及对策[J]. 热力发电, 2009, 38(8): 76-78.
- [7] GB/T 16157—1996, 固体污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- [8] DL/T 998—2006, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置性能验收试验规范[S].
- [9] 孙文寿, 吴忠标, 李悦, 等. 添加剂强化石灰石/石灰FGD过程的某些浆液特性[J]. 环境科学研究, 2003, 16(4): 50-52, 57.

## Application and evaluation of additive used in limestone wet flue gas desulphurization system

ZHANG Yan<sup>1</sup>, ZHOU You<sup>2</sup>

- (1. Environmental Protection & Chemistry Department Zhejiang Electric Power Test & Research Institute, Hangzhou 310014, China;
2. Instrumentation & Control Department Zhejiang Electric Power Test & Research Institute, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Taking the tests of certain additive in desulfurization systems of different capacity for example, analyze the evaluation methods and experimental results of desulfurization additive applying in engineering. The results show that the desulfurization additive can improve desulfurization rate of capacity system. The application effects and evaluation indexes of desulfurization additive are decided by working condition, working condition matching, data statistics and calibration, systematicness and economical efficiency of system.

**Key words:** limestone-gypsum; wet flue gas desulphurization; additive; evaluation method