氢氧化钙脱硫剂在烧结烟气湿法脱硫中的应用*[1]

乔波波,康 安

(内蒙古包钢钢联股份有限公司炼铁厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 包钢炼铁厂某烧结烟气脱硫系统原采用石灰石 - 石膏湿法脱硫工艺,脱硫剂原料为细磨石灰石粉。此次工业试验以氢氧化钙脱硫剂作为研究对象,进行了氢氧化钙部分替代以及全部替代石灰石的试验研究。结果表明,氢氧化钙脱硫剂用于烧结机烟气脱硫系统,出口二氧化硫达标排放,脱硫剂消耗降低,但吸收塔浆液 pH 值波动较大,对脱硫系统长期稳定运行影响较大。

关键词: 烧结烟气; 脱硫; 石灰石; 氢氧化钙; 成本计算

中图分类号: X757 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2019)02 - 0080 - 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.02.023

Application for Desulfurizer of Calcium Hydroxide in Wet Desulphurization for Sintering Flue Gas

Qiao Bo - bo, Kang An

(*Iron - making Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The limestone - gypsum wet desulphurization process was originally adopted in a desulfurization system for sintering flue gas of Iron - making Plant of Baotou Steel and the raw material of desulfurizer was the finely ground limestone powder. In this industrial experiment, the desulfurizer of calcium hydroxide was as the research object and the experimental study on part or all of limestone was replaced by calcium hydroxide was carried out. The experimental results showed that the sulfur dioxide at outlet is discharged with standard level and the consumption of desulfurizer is reduced, but the pH value of seriflux in absorption tower fluctuates greatly with the desulfurizer of calcium hydroxide in the desulphurization system for flue gas of sintering machine, which has greater influences on its long - term stable operations.

Key words: sintering flue gas; desulphurization; limestone; calcium hydroxide; cost calculation

包钢炼铁厂某烧结烟气脱硫系统采用石灰石 - 石膏湿法脱硫工艺,以细磨石灰石粉作为脱硫剂。电石渣是生产 PVC 和乙炔气体的工业废弃物,主要成分为 $Ca(OH)_2$,含量(质量分数,下同) 85% ~ 88%,250 目过筛率达到 90% 以上[1]。以氢氧化钙为脱硫剂,理论上完全具备实现钙基脱硫的基本条件。文章以现有石灰石湿法脱硫系统装置为载体,使用氢氧化钙作为脱硫剂的工业试验研究。

1 氢氧化钙脱硫剂概况

氢氧化钙脱硫剂以电石渣为原料,经烘干和筛分后,其含量 85% ~ 88%,250 目过筛率达到 90%

* 收稿日期: 2018 - 05 - 30

作者简介: 乔波波(1985 -),男,内蒙古呼和浩特市人,硕士,工程师,现从事除尘脱硫相关技术工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以上。电石渣是生产 PVC 和乙炔气体的工业废弃物，伴有硅、铁、铝、镁、硫、磷的氧化物等杂质。长期露天堆放会污染土壤和浅层地下水，使土壤盐渍化和盐碱化，大量电石渣的堆放还挤占宝贵的土地资源。近几年国家着力开发以电石渣作脱硫剂达到以废治废等目的。

2　试验前期准备

2.1　包钢炼铁厂烧结机脱硫概况

包钢炼铁厂某烧结烟气脱硫系统采用石灰石－石膏湿法脱硫工艺，以细磨石灰石粉作为脱硫剂。将 90% 通过的 250 目的石灰石粉与水混合搅拌制成新鲜石灰石浆液，新鲜石灰石浆液经供浆泵打入脱硫塔与烟气充分接触，使烟气中的 SO_2 与浆液中的石灰石进行反应生成亚硫酸钙，从脱硫塔下部浆池鼓入氧化空气使亚硫酸钙氧化成硫酸钙，硫酸钙达到一定饱和度后，结晶形成二水硫酸钙石膏。脱硫后的烟气经过除雾器除去雾滴后，通过塔顶烟囱排入大气。脱硫生成的产物主要是石膏。以上整个系统由烟气系统、吸收塔系统、石灰石浆液制备系统、石膏脱水系统、废水处理系统及工艺水系统组成。

(1) 烟气系统：脱硫系统采用石灰石—石膏就地强制氧化脱硫工艺，系统增设增压风机一台。脱硫系统设计参数：入口烟气 SO_2 浓度 5 000 mg/m^3，脱硫效率≥98%，出口烟气 SO_2 浓度≤200 mg/m^3。现使用高硫矿，脱硫系统烟气参数：风量 1 200 000 m^3/h，入口烟气 SO_2 浓度 2 500 ~ 5 000 mg/m^3。

(2) 吸收塔系统：脱硫吸收塔为圆筒型常压设备，几何尺寸为 Φ13 m × 34.5 m，塔顶烟囱标高 65.5 m，液位设计高度为 9 000 ~ 11 200 mm。吸收塔环向均匀分布 4 台搅拌器。吸收塔上部设有 4 层浆液喷淋系统和两级除雾器系统以及工艺管道连接口等；吸收塔浆液密度控制在 1 120 ~ 1 180 kg/m^3，吸收塔浆液 pH 值控制为 5.2 ~ 5.8；排浆密度大于 1 180 kg/m^3 时，启脱水皮带。

(3) 石灰石浆液制备系统：石灰石粉仓容积 145 m^3，满足系统最大工况运行 2 天(每天按 24 h 计) 的吸收剂耗量；料仓下部设有电动和手动插板阀，星型给料机；石灰石浆液箱容积 400 m^3，满足最大工况下 4.5 h 的石灰石浆液量，配有一台搅拌器；石灰石浆液泵一用一备；制浆全部采用清水；制浆密度1 180 ~ 1 250 kg/m^3，制浆浆液 pH 值 8 ~ 12。

(4) 石膏脱水系统：脱硫副产物平均脱水效率大于 85%；在保证石膏品质情况下，经过回收水泵定期排放一定量的废水输送至厂区废水处理系统集中处理，脱硫废水排放量约 10 t/h，大部分回收水返回吸收塔继续使用。

(5) 废水处理系统：废水处理系统由板框压滤机、废水收集箱、曝气缓冲箱、三联反应箱、石灰乳制配箱，有机硫、复合铁、助凝剂加药制配系统、澄清器、污泥中转箱、pH、氧化回调箱、砂碳过滤器等组成。将脱硫后的废水经中和、反应、絮凝及沉淀处理，除去废水中含有的重金属及其他悬浮杂质。沉淀的污泥经脱水后，剩余的泥饼运至灰场，进行综合处理。

(6) 工艺水系统：主管网水源输送到 FGD 的工艺水箱(有效容积 141.3 m^3，Φ6 m × 5 m) 中。工艺水由工艺水泵从工艺水箱输送到各用水点，例如吸收塔补水、吸收塔入口烟道冲洗水、真空泵密封水，石灰石浆液制备等。

2.2　氢氧化钙脱硫剂脱硫试验分析

2.2.1　氢氧化钙脱硫剂脱硫反应机理

氢氧化钙－石膏湿法脱硫工艺，通过烟气大面积与 $Ca(OH)_2$ 的吸收液接触，使烟气中的 SO_2 溶解于水并于氢氧化钙浆液反映生成亚硫酸钙，在鼓入大量空气的条件下，使亚硫酸钙氧化生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，从而达到降低烟气中 SO_2 的目的[2]。该吸收过程发生的化学反应如下：

$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}H_2O$$

(中和过程)

$$CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}H_2O = Ca(HSO_3)_2$$

$$Ca(HSO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaSO_3 \cdot H_2O$$

(氧化过程)

$$2CaSO_3H_2O + O_2 = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

2.2.2　石灰石、氢氧化钙理论性能比较

氢氧化钙脱硫剂成分分析见表 1。

表 1　氢氧化钙脱硫剂分析(质量分数)　%

CaO	SiO_2	MgO	H_2O	S	粒径 (≤5mm)
87.31	3.49	2.91	8.50	0.04	100

氢氧化钙脱硫剂与石灰石粉理论性能比较见表 2[3]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 石灰石、氢氧化钙脱硫剂理论性能

项目	碳酸钙	氢氧化钙	备注说明
脱硫效率	低	高	酸－碱中和反应比酸－盐反应更快、更彻底
脱硫粉耗	高	低	$Ca(OH)_2$ 比 $CaCO_3$ 有效成分高30%
脱硫能耗	高	低	$Ca(OH)_2$ 反应迅速、彻底，浆液循环量减少；且氢氧化钙比容大，运行浆液循环泵能耗低
石膏品质	低	高	$Ca(OH)_2$ 脱硫剂纯度高，反应彻底，残余量少
CO_2 排放	有	无	$CaCO_3$ 每除1 t SO_2 会置换外排0.67 t CO_2

2.2.3 氢氧化钙脱硫剂试验可行性

钙法脱硫工艺中实际参与固硫作用的是钙离子，碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙都可以作为脱硫剂，因此脱硫系统可以在不改变原系统硬件设施和脱硫工艺前提下，全部或部分使用氢氧化钙作为脱硫剂，进行本次试运行试验。

3 氢氧化钙脱硫剂脱硫工业试验

试验共分为三部分，试验准备期、试验过渡期、试验完全替代期。

第一部分为试验准备期（11月28日—12月3日），试验为期6天，对试验前数据进行采集，作为试验后数据对比依据。第二部分为试验过渡期（12月6日—12月10日），试验共为期6天，完成石灰石－石膏湿法脱硫向氢氧化钙－石膏湿法脱硫的平稳过渡，期间完成各项运行参数、数据收集分析工作，为实现全部替代氢氧化钙－石膏湿法脱硫提供依据。第三部分为完全替代期（12月12日—12月19日），试验为期6天，实现氢氧化钙－石膏湿法脱硫全部替代，完成运行参数、循环泵电耗和脱硫剂（氢氧化钙）消耗的统计工作。

3.1 试验准备期

试验准备期内，脱硫系统入口烟气流量平均为1 113 108.91 m^3/h，入口 SO_2 平均浓度为2 044.72 mg/m^3，出口 SO_2 平均浓度为116.55 mg/m^3，吸收塔pH值范围在5.0～5.8。

试验前准备运行参数见表3。

3.2 试验过渡期

试验过渡期内，完成石灰石与氢氧化钙脱硫剂以质量比约2∶1到1∶1的过渡运行。烟气流量平均为1 204 230 m^3/h，入口 SO_2 平均为2 047.69 mg/m^3，出口 SO_2 平均为123.09 mg/m^3，吸收塔pH值范围在5.0～7.0。

试验运行参数见表3。

表3 试验准备期和过渡期运行数据采集

参数	试验准备期	试验过渡期
运行吸收塔pH值	5.0～6.2	5.0～7.0
吸收塔密度/($kg\cdot m^{-3}$)	1 140～1 170	1 120～1 160
制浆箱密度/($kg\cdot m^{-3}$)	1 200～1 250	1 180～1 240
入口 SO_2 浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	2 044.72	2 047.69
入口烟气流量/($m^3\cdot h^{-1}$)	1 113 108.91	1 204 230
出口 SO_2 浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	116.55	123.09
出口烟气流量/($mg\cdot m^{-3}$)	1 242 408	1 227 850
日均 SO_2 处理量/t	50.73	55.56
日均石灰石粉使用量/t	95.49	66.88
日均氢氧化钙使用量/t	0	32.96
脱硫剂单耗/($kg\cdot t^{-1}$)	1.90	1.70
处理吨 SO_2 成本/(元$\cdot t^{-1}$)	503.5	451.90
2#循环泵平均电流/A	32.51	32.54
3#循环泵平均电流/A	36.52	37.28
4#循环泵平均电流/A	43.13	39.76

3.3 试验完全替代期

试验完全替代期内，除制浆箱密度外，其余参数与过渡期参数范围一致。

试验运行参数见表4。

表4 试验完全替代期脱硫运行参数

指标	数值
运行吸收塔pH值	6.2～9.2
吸收塔密度/($kg\cdot m^{-3}$)	1 130～1 160
制浆箱密度/($kg\cdot m^{-3}$)	1 150～1 240

数据采集完毕，已采集数据导入石灰石粉与氢氧化钙脱硫剂运行参数对比表，见表5。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　石灰石粉与氢氧化钙脱硫剂运行参数对比表

参数	石灰石粉	氢氧化钙脱硫剂
烟气流量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	1 113 108.91	1 086 582
入口 SO_2 浓度/($mg \cdot m^{-3}$)	2 047.69	2 654.25
出口 SO_2 浓度/($mg \cdot m^{-3}$)	123.09	113.95
日均 SO_2 处理量/($t \cdot d^{-1}$)	50.73	65.27
脱硫效率/%	94.48	95.69
日脱硫剂使用量/t	95.49	92.63
脱硫剂单耗/($kg \cdot t^{-1}$)	1.90	1.42
处理吨 SO_2 成本/(元·t^{-1})	503.50	376.30
2#循环泵平均电流/A	32.51	32.84
3#循环泵平均电流/A	36.52	36.44
4#循环泵平均电流/A	43.13	38.57

通过对比发现，氢氧化钙脱硫具有以下特点:

(1) 氢氧化钙脱硫剂氧化钙含量较高，期间脱硫剂单耗为 1.42 kg/t，较使用石灰石脱硫剂单耗 1.9 kg/t，下降 25.26%。

(2) 氢氧化钙属强碱，与 SO_2 反应属酸碱中和反应，反应迅速且反应彻底，吸收塔浆液中残留的有效钙非常少。

(3) 由于试验时间较短，浆液循环泵电流略有下降。

(4) 吸收塔浆液 pH 值 6.2 ~ 9.2，浆液碱性较强。

4　试验存在问题及解决措施

(1) 由于 3#烧结烟气脱硫工艺采用供浆直供吸收塔运行方式，且供浆泵运行方式为间断运行，不能实现吸收塔小流量连续供浆，造成吸收塔浆液 pH 值波动较大，影响吸收塔浆液亚硫酸钙氧化结晶环境。解决方案一将供浆泵改为变频泵或增加供浆出口管路回流管。回流管道加装调节阀，供浆流量可通过调整回流阀开度进行实时调节，保证吸收塔浆液亚硫酸钙充分氧化，解决方案二将供浆直供吸收塔运行方式改为直供循环泵入口管道，实现喷淋层浆液与烟气中 SO_2 直接接触反应，减缓长时间大流量供浆对吸收塔内浆液品质的影响。

(2) 氢氧化钙脱硫剂含水量较大(>9%)，且易吸潮，为防止粉仓下料不畅，建议粉仓本体做保温，并增加伴热，同时加装流化风机加热装置。

(3) 由于试验时间较短，高硫烟气经济性、节能经济性以及设备磨损情况需技改后长时间试验进一步验证。

5　结论

(1) 氢氧化钙作为钙法吸收剂，在不改变原脱硫工艺前提下，可完全替代石灰石粉进行脱硫，试验期间出口 SO_2 浓度达标排放。

(2) 使用氢氧化钙脱硫剂脱硫单耗 1.42 kg/t，较使用石灰石脱硫剂单耗 1.9 kg/t 下降 25.26%。

(3) 由于脱硫系统采用间断性供浆方式，造成吸收塔浆液 pH 值长期波动在 6.2 以上，影响了塔内浆液亚硫酸钙氧化结晶。后续有待通过改变供浆方式进行进一步试验。

参　考　文　献

[1] 席广志. 浅谈电石渣 - 石膏湿法脱硫技术[J]. 工业技术，2014，19(1)：106.

[2] 赵令明，刘志勇，宋晓玲. 电石渣湿法脱硫的实验研究[J]. 石河子大学学报，2012，30(5)：562 - 566.

[3] 禾志强，祁利明，周鹏. 石灰石 - 石膏湿法烟气脱硫优化运行[M]. 北京：中国电力出版社，2011.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net