



建筑材料工程技术专业教学资源库

Teaching Resource Library of Building Materials Engineering Technology Specialities

# 水泥行业超净排放的几点设想之二—— 二氧化硫控制技术

绵阳职业技术学院

2019年3月



# 水泥行业超净排放的几点设想之二—— 二氧化硫控制技术

摘要：随着石灰石地域的限制和品位的降低，有些水泥厂不得不使用高硫石灰石，其含硫量为 0.2%~2.0%不等，造成国内部分水泥企业二氧化硫排放浓度超标。本文介绍了几种脱硫工艺，提出需评估和优化脱硫方案，并尽量从过程中减少二氧化硫的排放。

## 0 概述

“十二五”期间，全国化学需氧量和氨氮、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放总量分别累计下降 12.9%、13%、18%、18.6%。全国二氧化硫明显下降，但水泥行业的二氧化硫排放却持续上升。主要是因为往年水泥工业二氧化硫排放在全国排放量中占比一直较低，窑尾烟气中二氧化硫的排放浓度一般为 100mg / Nm<sup>3</sup> 以内，远小于国家标准，水泥行业无需治理烟气中的二氧化硫。但是近年来，随着石灰石地域的限制和品位的降低，有些水泥厂不得不使用高硫石灰石，其含硫量为 0.2%~2.0%不等，造成国内部分水泥企业二氧化硫排放浓度较高，甚至达到 2 000mg / Nm<sup>3</sup> 左右。2013 年修订的《水泥工业大气污染物排放标准》中二氧化硫的排放限值，降低到 200mg / Nm<sup>3</sup>，特别地区排放限值为 100mg / Nm<sup>3</sup>。为达标排放，烟气二氧化硫超标的水泥生产线需进行脱硫改造。

## 1 二氧化硫产生和反应机理

### 1.1 二氧化硫产生机理

水泥熟料煅烧产生的二氧化硫主要来自两部分，一部分源于生料，一部分源于燃料。

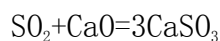
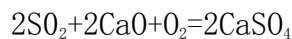
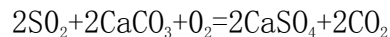
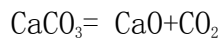
原料中的硫主要以有砷硫化物、硫化物或硫酸盐的形式存在。原料中的硫在 500℃左右生成二氧化硫。生料磨开启时，二氧化硫经生料磨后大部分被生料吸收生成硫酸盐，再次进入预热器，部分硫酸盐随熟料离开窑系统。生料磨关闭时，二氧化硫不经过生料磨，直接进入窑尾除尘器后排放。



燃料中的硫存在形式有硫化物、硫酸盐和有机硫。燃料在分解炉和回转窑中燃烧。大部分硫形成稳定的硫酸盐，少部分二氧化硫经过窑、分解炉预热器等设备后通过烟囱排放。

硫酸盐在温度超过 1400℃ 的情况下，易发生挥发现象。

## 1.2 二氧化硫反应机理



二氧化硫的反应机理比较简单，粉状石灰石在高温下吸热分解成 CaO 和 CO<sub>2</sub>，热分解温度大致为 800℃ 左右。热分解完成后因 CO<sub>2</sub> 气体的析出，石灰石的表面形成大量的孔隙，提高了二氧化硫的反应速率。因此温度越高二氧化硫的吸收率越高。但是原料和燃料中的硫反应生成的 CaSO<sub>4</sub> 与 CaSO<sub>3</sub> 在 1400℃ 以上的高温煅烧，不可避免地造成部分 CaSO<sub>4</sub> 将被还原成二氧化硫，发生二氧化硫的内循环。因此二氧化硫的脱除变得比较复杂。

## 2 二氧化硫治理技术

我国水泥烟气脱硫技术刚刚起步，市场上存在着各种脱硫技术。主要技术可归纳为：(1) 湿法脱硫；(2) 热生料喷注脱硫；(3) 吸收剂喷注法。

### 2.1 湿法脱硫

湿法烟气脱硫工艺原理是使用石灰石、石灰等碱性浆液作洗涤剂，在反应塔种对烟气进行洗涤，从而除去烟气中的二氧化硫。目前，石灰 / 石灰石法是世界上应用最多 FGD 工艺，脱硫率可在 90% 以上。湿法工艺净化效率比较高，设备简单，应用范围比较广。

### 2.2 热生料喷注脱硫

利用分解炉内新生成的高活性 CaO 能吸收烟气中的二氧化硫形成硫酸盐的原理。从分解炉抽取出含有高活性 CaO 的高温气体、通过稀释冷却器冷却至 400℃、经旋风分离器将物料收集下来，加水制成 20%~30% Ca(OH)<sub>2</sub> 浆液，将制备好的浆液送入增湿塔和生料磨入口。



## 2.3 吸收剂喷注法

在生料入库前，添加熟石灰或消石灰，在预热器及出风管道喷注氨水或消石灰等碱性物质，脱硫效率 可以达到 70%。

三种脱硫工艺方案对比见表 1

技术路线	脱硫效率/%	优点	缺点
湿法脱硫	90以上	脱硫效率高 吸收剂利用率高	占地面积较大 投资较高
热生料喷注	50~70	工艺简单、投资低、占地面积小	脱硫剂消耗大 脱硫效率低
吸收剂喷注	50左右	工艺简单、投资低、占地面积小	运行成本高、适用于二氧化硫初始浓度低

三种脱硫方案各有优势，湿法脱硫技术起源于电厂烟气脱硫工艺，该技术非常成熟，因此率先任水泥企业得以应用。除湿法脱硫外，国内部分二氧化硫排放浓度超标幅度较小的生产线采用的热生料喷注和吸收剂喷注。国外水泥企业脱硫技术研究工作开展早于国内，大部分采用了吸收剂喷注法，见表 2。

减少SO <sub>2</sub> 排放的技术	脱硫效率/%	优点	缺点
国家	吸收剂	湿法脱硫	活性炭
比利时	2		
捷克	1		
丹麦		2	
德国	11		
法国	3		
意大利	1		
奥地利	1	1	
葡萄牙	3		
瑞士	1	1	1
总计	23	8	1

## 3 结论

目前国内水泥脱硫技术刚刚起步，何种脱硫技术适用于我国的水泥企业尚无定论，因此需要根据水泥窑烟气中二氧化硫的排放初始浓度值，对各种不同的脱



## 建筑材料工程技术专业教学资源库

Teaching Resource Library of Building Materials Engineering Technology Specialities

硫方案进行评估，提出最优的脱硫方案，同时水泥行业需开展水泥窑内二氧化硫循环机理，研究  $\text{CaSO}_4$  窑内的分解率，降低二氧化硫的循环率，从过程中减少二氧化硫的排放。