

荷兰的烟气生物脱硫工艺

曹从荣 柯建明 崔高峰 王凯军

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要 本文介绍了荷兰 HTS E&E 公司和 Paques 公司开发的烟气生物脱硫技术的工作原理、中试、技术经济比较及该工艺的发展前景。

关键词 烟气生物脱硫 ; 硫酸盐还原菌 (SRB) ; Bio-FGD 工艺 ; 微生物

中图分类号 : X701.3

文献标识码 : B

文章编号 : 1006-5377(2002)05-0038-02

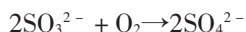
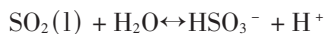
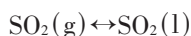
Biological Flue Gas De-sulfurization Technology in Netherlands

一、烟气生物脱硫原理

烟气中的 SO_2 通过水膜除尘器或吸收塔溶解于水并转化为亚硫酸盐、硫酸盐; 在厌氧环境及有外加碳源的条件下, 硫酸盐还原菌 (SRB) 将亚硫酸盐、硫酸盐还原成硫化物; 然后再在好氧条件下通过好氧微生物的作用将硫化物转化为单质硫, 从而将硫从系统中去除。可以将烟气生物脱硫过程划分为两个阶段, 即 SO_2 的吸收过程和含硫吸收液的生物脱硫过程。

1. 吸收 SO_2 的工作原理

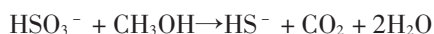
利用微小水滴的巨大表面积完成对烟气的吸收, 从而使 SO_2 从气相转入液相, 并且主要以亚硫酸根、硫酸根的形式存在。吸收效果与吸收液的比表面积、pH、碱度、温度等有关, 但主要取决于吸收液的比表面积。该过程的主要反应如下:



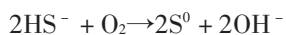
从反应方程式可以看出, 在 SO_2 的吸收过程产生了 H^+ 。因此, 吸收液必须有足够的碱度来中和 H^+ , 以保障吸收反应的持续进行。

2. 含硫吸收液生物脱硫的工作原理

在厌氧环境下, 富含亚硫酸盐、硫酸盐的水在硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用下, 其中的亚硫酸盐和硫酸盐被还原成硫化物。主要反应如下 (此处以甲醇作为硫酸盐还原的电子供体):



在好氧条件下利用细菌将厌氧形成的硫化氢氧化成单质硫, 并将单质硫颗粒予以回收。发生反应如下:



很显然, 该反应增加了系统循环液的碱性, 与吸收过程导致吸收液酸性增加的反应互逆, 这维持了整个系统 pH 的稳定, 从而减少了系统运行时的药剂投加量。

二、荷兰的 Bio-FGD 工艺

1992 年荷兰 HTS E&E 公司和 Paques 公司开发的烟道气生物脱硫工艺 (Bio-FGD) 标志着烟气生物脱硫技术领域所达到的实用技术水平。

1. Bio-FGD 工艺流程

90 年代初荷兰 Wageningen 农业大学在厌氧处理硫酸盐废水领域进行了大量研究, 并开发了回收单质硫的生物脱硫工艺。荷兰的 HTS E&E 公司和 Paques 公司将这一新技术应用于烟气生物脱硫工程: 从 1992 年 5 月开始实验室运行, 到 1993 年 7 月的中试运行, 积累了不少经验, 使工艺的发展日趋成熟。

目前 Bio-FGD 工艺对于中小型锅炉烟气治理已进入实用化的阶段, 其示范工程处理电厂废气体量达 200 万 m^3/h 。

Bio-FGD 工艺主要设计通过 1 个吸附器和 2 个生物反应器去除气体中的 SO_2 。吸附器首先吸附烟气中的 SO_2 , 并且是唯一与气体接触的单元。在第 1 个反应器通过厌氧生物处理形成硫化物, 在第 2 个反应器通过好氧生物处理将硫化物氧化成高质量的单质硫, 其工艺流程如图 1 所示。

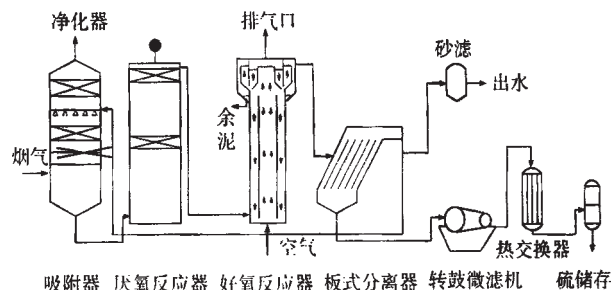


图 1 Bio-FGD 工艺流程图

Bio-FGD 工艺包括 4 个主要部分: 吸附器、厌氧反应器、好氧反应器、硫回收。(1) 采用立式的喷淋塔作为吸附器, 该吸附器与传统的氢氧化钠洗涤器作用相同。吸附器提供了雾化水滴, 从而加速了气液传质过程, 提高了液气比; 该吸附器中 SO_2 去除率与气水接触状况密切相关, 同时 pH 的影响也至关重要。(2) 厌氧反应器采用内循环 (IC) 反应器, 在厌氧反应器中亚硫酸盐和硫酸盐被硫酸盐还原菌 (SRB) 还原成硫化物, 烟气吸收液中的烟尘与重金属硫化物的沉淀也被增长的生物物质所捕捉并与剩余生物污泥一起去除。含有污染物的污泥可以在电厂与煤一起燃烧而不会产生另外的污染源。(3) 好氧反应器采用气提反应器, 在好氧反应器中好氧微生物将前一步形成的硫化物氧化成元素硫。与此同时, 废液中的 pH 值得以回升, 这与吸附器中 SO_2 吸附到水中引起 pH 降低的反应互逆。吸收液由于相互抵消变成中性, 从而可以减少药剂投加量, 并削弱吸收液对吸附器的腐蚀。(4) 将好氧反应器出水中的单质硫进行回收, 回收工艺流程由气浮池、斜板沉淀池、真空转鼓过滤机、热交换器及硫分离器等组成。回收硫中只含有少量的微生物, 其纯度达 92%。

2. Bio-FGD 工艺的中试结果

1993 年 HTS E&E 和 Paques 公司首先将 Bio-FGD 工艺应用于规模为 50MW 电厂的烟气治理, 在该处理系统顺利运转的基础上, Bio-FGD 工艺被进一步放大——在荷兰南部 Geertruidenberg 的 600MW 火力发电站建立了烟道气生物脱硫中试工厂。

设备尺寸: 吸附塔高 6m; 厌氧内循环反应器高 10m、直径 1m; 好氧气提循环反应器高 8m; 利用斜板沉淀池以浓缩回收硫。

烟气流量: $2000 \sim 8000 \text{ m}^3/\text{h}$; SO_2 含量: $3000 \text{ mg}/\text{m}^3$ (这一规模相当于国内 3t 锅炉产生的废气水平)。

中试系统在启动 6 周内能培养出稳定的高温微生物并有 75% 的 SO_2 转化为单质硫, 剩余的 25% 转化为多联硫酸盐。经过 6 周后, 系统满负荷运行在 $6.0 \text{ kgSO}_2/\text{h}$ 下, SO_2 几乎全部转化为单质硫。中试系统吸收液大部分循环利用, 只产生少量的废水。根据中试研究可以得出, 煤炭火力发电厂产生的高温有毒烟气用微生物处理是非常适合的。

3. Bio-FGD 工艺的技术经济比较

在假定电厂用煤含硫率 1.5%、系统 SO_2 去除率 90% 的条件下, 对 Bio-FGD 和 LSFO 两种工艺在 300MW 和 600MW 火力发电厂的投资和运行费用进行核算, 最后确认 Bio-FGD 工艺的总费用比 LSFO 工艺大约低 30% (见图 2)。Bio-FGD 工艺投资低的主要原因是所需的吸收器容积负荷高得多, 另外制造工艺处理设施

的用料也大量减少。Bio-FGD 工艺的费用与烟气中硫含量的大小有关, 硫含量的大小与系统的外加碳源 (如甲醇) 的用量成正比; 对于 600MW 发电厂, Bio-FGD 工艺与 LSFO 工艺相比在 SO_2 浓度 $3 \text{ g}/\text{Nm}^3$ 时的费用最占优势。总之, 多方面研究表明, 对于规模 50~600MW 发电厂, 脱硫率 90% 时 Bio-FGD 工艺比 LSFO 工艺的费用低得多, 而小型发电厂的优势则更为突出。

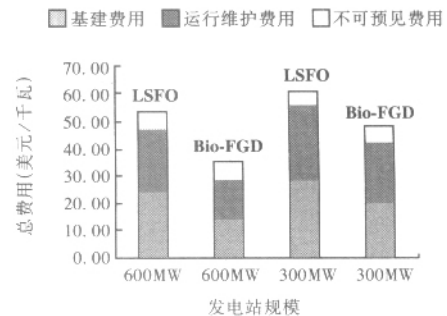


图 2 Bio-FGD 工艺与 LSFO 工艺费用比较

4. 烟气生物脱硫优点

(1) 费用比石灰/石膏强制氧化工艺 (LSFO) 工艺低 30%。

(2) 高脱硫率 (高达 98%)。

(3) 高价值的副产品单质硫。

(4) 吸收液全部循环利用。

(5) 改进现有的 LSFO 工艺费用低。

(6) 使用范围广, 能够解决环境问题。

5. Bio-FGD 工艺的深入研究领域

Bio-FGD 工艺从实验室经中试并最终应用于实际的烟气治理, 其处理装置的最优化、运行条件的最优化、微生物物种的筛选确定、活性污泥附着状态的选择、外加碳源的进一步开发等等仍然是发展 Bio-FGD 工艺必须进行的研究项目。其中外加碳源即“电子供体”的筛选本着价格低廉、有机废物回用的原则进行, 已确定乙醇、甲醇、合成气 (即 H_2 、 CO 、 CO_2 的混合体) 等可作为 SRB 的外加碳源。Houten 研究表明, 在小规模装置 ($< 5 \sim 10 \text{ kmolSO}_4^{2-}/\text{h}$) 中, 用乙醇作为电子供体较便宜; 在大规模装置 ($> 5 \sim 10 \text{ kmolSO}_4^{2-}/\text{h}$) 中使用合成气要更为便宜。

6. Bio-FGD 工艺的应用领域

Bio-FGD 工艺可以应用于以下领域的脱硫: 火力发电厂脱硫和中小锅炉的脱硫; 硫酸生产厂 (在这种情况下, 产生的元素硫也可以作为原材料); 焚烧炉废气脱硫; 化学和石油化学装置 (炼油的酸性废气)。

利用改进的 Bio-FGD 工艺从气体中去除硫化氢, 这样的工艺适合于天然气的净化、煤气净化。