

陈玉东 主编

程治方 主审

烟气脱硫工艺手册

HANDBOOK OF
FLUE GAS
DESULFURIZATION
PROCESS



化学工业出版社

烟气脱硫工艺手册

徐宝东 主编

程治方 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书汇总了有关锅炉烟气湿法脱硫方面的标准规范、工艺流程、设计计算及设备选型登记资料。内容包括烟气脱硫技术,湿法脱硫工艺,脱硫工艺设计,锅炉烟气组成,流体阻力计算,管路材料及管件,阀门及管道附件,仪表设备及防腐等。

本书可供电力、化工、石化、冶金、轻工等行业从事脱硫设计的工程技术人员使用,也可供相关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

烟气脱硫工艺手册/徐宝东主编. —北京:化学工业出版社, 2012.4

ISBN 978-7-122-13433-2

I. 烟… II. 徐… III. 烟气脱硫-技术手册 IV. X701-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第019096号

责任编辑:左晨燕

文字编辑:刘砚哲

责任校对:吴静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张37 $\frac{3}{4}$ 字数947千字 2012年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:180.00元

版权所有 违者必究

前 言

《烟气脱硫工艺手册》是脱硫设计人员的实用工具书。本书体现脱硫行业的技术发展，包括设计规范和标准的更新，具有实用性强的特点，着重考虑使用者的方便，以及按化工的习惯对设备选型进行计算。本书编写人员本着科学严谨、不断进步的精神，完成了相关的编写任务，希望对广大设计人员能有所帮助。

本书由徐宝东主编，程治方主审，第1章由孙长江编写，第2章由印文雅编写，第3~5章由徐宝东编写，第6章由刘旭辉编写，第7章由孙佳利编写，第8章由王亚惠编写，附录由姜罍宇编写。参与本书编写和给予支持的还有李思凡、赵志、严建中、李淑华、董万森、刘程、张志超、杨晓燕、邹鸿岷、窦一文、杨会娥、毕永军、伍明、杜涵雯、史晓岳、赵燕、孟连江、刘荣甫、尹晔东、李发军、李薇、林永利、关宇、杨成宇、吕文昱、徐振海、张德生、吕凤翔、闫振利、刘明、刘新、宋向东、蔺向阳、刘训稳、张效峰、宋炯亮、朱硕、谭茜、李军、熊列、薛瑞、吴习、何嘉等，在此表示感谢！

编者于2012年1月30日

目 录

1 烟气脱硫技术	1	2.3.4 技术进展	45
1.1 污染与控制	1	2.4 氨水脱硫法	47
1.1.1 燃料的污染	1	2.4.1 技术方法	47
1.1.2 污染的排放	1	2.4.2 反应原理	47
1.1.3 控制的策略	3	2.4.3 系统描述	49
1.1.4 酸雨的危害	6	2.4.4 技术评价	56
1.2 洁净煤化工技术	6	2.5 双碱法脱硫	59
1.2.1 煤化工原理	6	2.5.1 技术方法	59
1.2.2 煤气化技术	7	2.5.2 反应原理	60
1.2.3 煤液化技术	7	2.5.3 系统描述	63
1.2.4 水煤浆技术	8	2.5.4 技术评价	66
1.3 燃煤的脱硫技术	8	2.6 氧化镁脱硫	68
1.3.1 燃烧前脱硫技术	8	2.6.1 技术方法	68
1.3.2 燃烧中脱硫技术	10	2.6.2 反应原理	70
1.4 烟气的脱硫技术	13	2.6.3 系统描述	73
1.4.1 烟气脱硫方法	13	2.6.4 氢氧化镁脱硫	77
1.4.2 湿法烟气脱硫	13	2.7 钠碱法脱硫	77
1.4.3 半干法烟气脱硫	17	2.7.1 技术方法	77
1.4.4 干法烟气脱硫	18	2.7.2 反应原理	78
1.4.5 烟气脱硫选择	20	2.7.3 系统描述	79
1.5 脱硝的技术简介	21	2.7.4 W-L 工艺介绍	82
1.5.1 脱硝技术方法	21	2.8 其他脱硫法	83
1.5.2 燃煤脱硝技术	21	2.8.1 柠檬酸钠法	83
2 湿法脱硫工艺	23	2.8.2 碱性硫酸铝法	83
2.1 湿法脱硫技术	23	2.8.3 氧化锌法	85
2.1.1 脱硫剂的选择	23	2.8.4 氧化锰法	86
2.1.2 湿法种类划分	24	2.8.5 硫化碱法	87
2.2 石灰石/石灰-石膏脱硫法	25	2.8.6 新法探讨	89
2.2.1 技术方法	25	3 脱硫工艺设计	92
2.2.2 反应原理	25	3.1 脱硫工艺	92
2.2.3 系统描述	28	3.1.1 工艺流程	92
2.2.4 技术进展	34	3.1.2 系统描述(氨法)	92
2.3 海水脱硫法	36	3.2 设计条件	96
2.3.1 技术方法	36	3.2.1 煤质分析	96
2.3.2 反应原理	37	3.2.2 设备参数	97
2.3.3 系统描述	39	3.2.3 氨吸收剂(示例)	98

3.2.4	副产硫铵 (示例)	98	4.3.3	燃油计算 (上海市某造纸厂)	157
3.2.5	基础数据	98	4.3.4	燃煤计算 (山东东营某电厂)	159
3.3	工艺计算	101	5	流体阻力计算	163
3.3.1	烟气数据	101	5.1	管路系统	163
3.3.2	吸收计算	102	5.1.1	流体分类 (GB 50316)	163
3.3.3	塔径计算	105	5.1.2	压力管道	163
3.3.4	塔高计算	106	5.1.3	设计压力	164
3.3.5	烟气计算	107	5.1.4	设计温度	165
3.3.6	计算结果	109	5.1.5	压力试验	166
3.4	设备选型	109	5.1.6	设计管径	167
3.4.1	氨水系统	109	5.2	管道阻力计算	170
3.4.2	烟气系统	111	5.2.1	管道流体阻力	170
3.4.3	吸收系统	111	5.2.2	直管阻力计算	171
3.4.4	氧化系统	114	5.2.3	局部阻力计算	172
3.4.5	硫铵系统	116	5.2.4	不可压缩单相流体阻力	176
3.4.6	相关系统	122	5.2.5	可压缩型单相流体阻力	179
3.5	钙法设计	124	5.3	浆液管路设计 (HG/T 20570.07)	182
3.5.1	基础数据	124	5.3.1	浆液的流型及管径	182
3.5.2	平衡计算	127	5.3.2	计算的依据及方法	183
3.6	钠法设计	128	5.3.3	计算的步骤及示例	186
3.6.1	基础数据	128	5.4	烟气阻力设计	191
3.6.2	吸收计算	129	5.4.1	阻力计算公式	191
3.6.3	设备计算	130	5.4.2	阻力计算过程	192
3.7	操作运行	133	5.4.3	系统总阻力	193
3.7.1	操作要求	133	6	管路材料及管件	194
3.7.2	竣工验收	133	6.1	管路设计	194
3.7.3	环保验收	134	6.1.1	常用管道选材	194
3.7.4	运行管理	134	6.1.2	管道布置设计	196
4	锅炉烟气组成	135	6.1.3	管道布置原则	199
4.1	锅炉型式	135	6.1.4	地上管道布置 (GB 50316)	203
4.1.1	锅炉的工作原理	135	6.1.5	地下管道布置 (GB 50316)	206
4.1.2	锅炉的发展分类	136	6.1.6	管道排列与间距	207
4.1.3	自然循环锅炉	140	6.1.7	阀门操作位置	209
4.1.4	直流锅炉	145	6.2	法兰选用依据	209
4.1.5	强制循环锅炉	147	6.2.1	法兰选用	209
4.2	燃料组成	149	6.2.2	垫片选用	215
4.2.1	燃料成分	149	6.2.3	紧固件选用	220
4.2.2	燃料分析	149	6.2.4	连接选配 (HG/T 20614—2009 PN 系列)	225
4.2.3	固体燃料	150	6.3	配管系列	227
4.2.4	液体燃料	151	6.3.1	压力等级	227
4.2.5	气体燃料	153	6.3.2	使用温度 (HG 20553)	229
4.3	烟气计算	154	6.3.3	管径系列 (HG 20553)	229
4.3.1	燃烧计算	154	6.3.4	壁厚选用	233
4.3.2	计算方法	155			

6.3.5	支管连接 (HG/T 20646.1)	235	7.3.1	氟塑料衬里阀门 (HG/T 3704—2003)	354
6.3.6	焊接钢管	235	7.3.2	硬聚氯乙烯截止阀	358
6.3.7	金属管的选用	238	7.3.3	增强聚丙烯止回阀	359
6.4	标准管件	239	7.3.4	增强聚丙烯 (FRPP) 蝶阀	359
6.4.1	钢制管件分类	239	7.4	管道过滤器 (HG/T 21637—1991)	361
6.4.2	钢制对焊无缝管件 (GB/T 12459—2005)	241	7.4.1	过滤器的选用	361
6.4.3	钢板制对焊管件 (GB/T 13401—2005)	246	7.4.2	铸制 Y 型过滤器 (SY1)	367
6.4.4	锻制承插焊管件 (GB/T 14383—2008)	251	7.4.3	正折流式 T 型过滤器 (ST1)	370
6.4.5	锻钢制螺纹管件 (GB/T 14383—2008)	253	7.4.4	反折流式 T 型过滤器 (ST2)	373
6.4.6	可锻铸铁管件	255	7.4.5	直流式 T 型过滤器 (ST3)	376
6.4.7	支管台	257	7.4.6	法兰对夹过滤器 (SC1/SC2)	379
6.5	防腐管道	261	7.4.7	双滤筒式罐型过滤器 (SD1)	381
6.5.1	聚乙烯管	261	7.4.8	多滤筒式罐型过滤器 (SD2)	384
6.5.2	聚乙烯管材	266	7.5	软管与接头	389
6.5.3	无规聚丙烯 (PPR) 管材	274	7.5.1	金属软管	389
6.5.4	增强聚丙烯 (FRPP) 管材	275	7.5.2	非金属软管	391
6.5.5	纤维缠绕玻璃钢 (FRP-FW) 管 和管件	286	7.5.3	快速接头	393
6.5.6	玻璃钢增强聚丙烯 (FRP/PP) 复合管 (HG/T 21579—1995)	288	7.6	安全阀	395
6.5.7	玻璃钢增强聚氯乙烯 (FRP/PVC) 复合管 (HG/T 3731—2004)	296	7.6.1	安全阀的选用 (HG/T 20570.02—95)	395
6.5.8	衬胶钢管和管件 (HG 21501—93)	301	7.6.2	安全阀的性能结构	396
6.5.9	钢衬塑料复合管 (HG/T 2437—2006)	306	7.7	疏水阀	403
7	阀门及管道附件	311	7.7.1	疏水阀的选用 (HG/T 20570.21—95)	403
7.1	阀门选用	311	7.7.2	疏水阀的性能结构	408
7.1.1	阀门的命名 (JB/T 308—2004)	311	7.8	减压阀	422
7.1.2	阀门的选用	314	7.8.1	减压阀的选用	422
7.2	金属阀门	317	7.8.2	减压阀的性能结构	424
7.2.1	闸阀	317	8	仪表设备及防腐	435
7.2.2	截止阀	324	8.1	仪表控制系统 (DL/T 5196—2004)	435
7.2.3	止回阀	329	8.1.1	热工自动化水平	435
7.2.4	蝶阀	336	8.1.2	控制方式及控制室	435
7.2.5	球阀	344	8.1.3	热工检测	435
7.2.6	隔膜阀	349	8.1.4	热工保护	435
7.2.7	柱塞阀	353	8.1.5	热工顺序控制及联锁	436
7.3	防腐阀门	354	8.1.6	热工模拟量控制	436
			8.1.7	热工报警	436
			8.1.8	脱硫装置分散控制系统	437
			8.1.9	热工电源	437
			8.1.10	厂级监控和管理信息系统	437
			8.1.11	实验室设备	437

8.2 控制系统设计	437	3.8.3 热轧普通槽钢	513
8.2.1 系统设计要求	437	3.8.4 热轧普通工字钢	514
8.2.2 系统的可靠性	438	4 常用设计资料	515
8.2.3 控制参数和回路	440	4.1 金属防腐	515
8.2.4 系统联锁与停运	446	4.2 管道设计	519
8.2.5 控制规律和界面	447	4.2.1 管道分界	519
8.3 常见设备选型	451	4.2.2 管道材料等级填写	519
8.3.1 挡板门	451	4.2.3 管道支架估算	519
8.3.2 增压风机	454	4.3 综合材料余量	520
8.3.3 氧化风机	458	5 物质性质参数	520
8.3.4 烟气除雾器	461	5.1 部分物质溶解度	520
8.3.5 浆液脱水设备	464	5.2 部分物质溶解热	521
8.3.6 循环浆液喷嘴	470	5.3 蒸发潜热及稳定性	522
8.3.7 循环浆液泵	471	5.4 脱硫相关数据	522
8.4 防腐及涂漆	474	6 脱硫相关资料	524
8.4.1 设计原则 (GB 50316—2000)	474	6.1 脱硫工程案例统计	524
8.4.2 涂料类别特点 (GB/T 2705—2003)	475	6.1.1 脱硫工程统计汇总	524
8.4.3 配套选用	479	6.1.2 山东郯城恒通热电厂	524
8.4.4 表面处理 (HG/T 20679—1990)	481	6.1.3 金华燃机发电公司	525
8.4.5 管道涂色	482	6.1.4 天津热源厂	525
8.4.6 埋地管道	485	6.1.5 昆明卷烟厂	525
8.4.7 选择比较	489	6.1.6 山东利津热电公司	526
附录	491	6.1.7 上海诺斯克公司	527
1 部分计量单位及换算	491	6.1.8 山东潍坊热电厂	527
2 几何图形计算公式	491	6.1.9 山西阳泉龙川发电公司	528
2.1 平面图形计算公式	491	6.1.10 山东日照糖业集团	529
2.2 立体图形计算公式	494	6.2 大气污染物综合排放标准 (GB 16297—1996)	530
3 常用工程材料	497	6.3 锅炉大气污染物排放标准 (GB 13271—2001)	546
3.1 热轧扁钢	497	6.4 火电厂烟气排放连续监测技术规范 (HJ/T 75—2001)	549
3.2 热轧圆钢、方钢、六角钢	498	6.5 火电厂大气污染物排放标准 (GB 13223—2011)	559
3.3 热轧等边角钢	499	6.6 火力发电厂烟气脱硫设计技术规程 (DL/T 5196—2004)	563
3.4 热轧不等边角钢	502	6.7 火电厂烟气脱硫工程技术规范 石灰石/ 石灰-石膏法 (HJ/T 179—2005) ...	576
3.5 热轧槽钢	505	参考文献	593
3.6 热轧工字钢	506		
3.7 地脚螺栓 (HG 20546.5—1992) ...	507		
3.8 型钢焊接及开孔	509		
3.8.1 等边角钢	509		
3.8.2 不等边角钢	511		

1 烟气脱硫技术

1.1 污染与控制

1.1.1 燃料的污染

大气是人类赖以生存的最基本的环境要素，它不仅通过自身运动进行热量、动量和水资源分布的调节过程，给人类创造了一个适宜的生活环境，并且阻挡过量的紫外线照射地球表面，有效地保护人类和地球上的生物。但是，随着人类生产活动和社会活动的增加，特别是自工业革命以来，由于大量燃料的燃烧、工业废气和汽车尾气的排放，使大气环境质量日趋恶化。在各类大气污染物中，最重要的是燃煤引起的污染。燃煤二氧化硫和氮氧化物污染控制是目前我国大气污染控制领域最紧迫的任务。

大气污染引起的环境问题主要是全球变暖、臭氧层破坏和酸雨。其中酸雨（或称之为酸沉降）是人为和天然排放的 SO_x （ SO_2 和 SO_3 ）和 NO_x （ NO 和 NO_2 ）所引起的。天然源一般是全球分布的，而人为排放的 SO_x 和 NO_x 都具有地区性分布的特征。联合国环境规划署（UNEP）的最新估算指出，天然硫排放量占全球硫排放总量的 50%。但局部地区人为排放量占该地区总排放量的 90% 以上，而天然源排放量仅占 4%，其余的 6% 来自其他地区。因此，控制人为 SO_x 和 NO_x 排放非常重要。

煤作为我国的主要一次能源，在电站锅炉、工业锅炉、各种相关工业领域的动力设备以及部分城市居民和广大农村居民的日常生活等的能源消耗中占有很大的比例。特别是近年来随着我国经济的发展，对电的需求大幅度地增加，极大地增加了煤的消耗。由于大量煤在燃烧过程中释放出 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 、粉尘等污染物而带来严重的环境问题，也促进了煤的洁净燃烧技术的研究与发展。

1.1.2 污染的排放

1.1.2.1 污染的来源

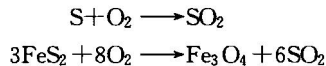
煤、石油、天然气等石化燃料的燃烧会产生二氧化硫（ SO_2 ）、氮氧化物（ NO_x ）和颗粒物等污染物的排放，其中煤燃烧产生的污染最为严重，属不清洁能源，而石油、天然气等经过前处理（如脱硫），燃烧产生的污染较轻，属于清洁能源。目前世界各国的能源结构中煤的比例已下降到 22.4%，低于天然气的 25.5%。随着工业和经济的发展，我国原煤产量由 1949 年的 3200 万吨增长至 1998 年的 12.95 亿吨，原油产量由 12 万吨增长至 16100 万吨，天然气产量由 700 万立方米增长至 233.3 亿立方米。能源生产的年平均增长率高达 9%。在一次能源消费量及构成中，虽然原煤占能源消费总量的比例与 20 世纪 50~60 年代相比，有较大幅度的下降，但至今仍高达 70% 左右，并且近期内不会有根本性变化。煤为主的能源结构，意味着能源系统的整体效率低下，大量建立在气、液燃料基础上的先进的能

源转换和终端利用技术不能适用于煤。煤生产和消费系统既给我国造成了巨大的运输压力，又带来了严重的污染。

1.1.2.2 燃煤 SO₂ 的排放

煤是一种低品位的化石能源，我国的原煤中灰分、硫分含量较高，大部分煤的灰分在 25%~28% 之间，硫分含量变化范围较大，从 0.1% 至 10% 不等。1995 年我国商品煤的平均含硫量为 1.13%。煤中的硫根据其存在形态，可分为有机硫、无机硫两大类。有机硫是指与煤的有机结构相结合的硫，如硫醇类化合物 (R-SH)、硫醚 (R-S-R)、二硫醚酸 (R-S-S-R)、噻吩类杂环硫化物和硫醌化合物等。无机硫是以无机物形态存在的硫，通常以晶粒状态夹杂在煤中，如硫铁矿硫和硫酸盐硫，其中以黄铁矿硫 (FeS₂) 为主，还有少量的白铁矿 (FeS₂)、砷黄铁矿 (FeAsS)、黄铜矿 (CuFeS₂)、石膏 (CaSO₄ · 2H₂O)、绿矾 (FeSO₄ · 7H₂O)、方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS) 等。此外，有些煤中还有少量的单质状态存在的单质硫。

根据能否在空气中燃烧，煤中硫又可分为可燃硫和不可燃硫。有机硫 (S_o)、硫铁矿硫 (S_p) 和单质硫 (S_{ei}) 都能在空气中燃烧，属可燃硫。在煤燃烧过程中不可燃硫残留在煤灰中，所以又称固定硫，硫酸盐硫 (S_s) 就属于固定硫。煤中各种形态硫的总和称为全硫 (S_t)，即 S_t = S_s + S_p + S_{ei} + S_o。可燃硫及其化合物在高温下与氧发生反应生成 SO₂，其反应可用如下方程式表示：



在空气过剩系数 $\alpha = 1.15$ 时，燃用含硫量为 1%~4% 的煤，标态下烟气中 SO₂ 含量约 3143~10000 mg/m³。一般燃煤烟气中 SO₃ 的浓度相当低，即使在贫燃料状态下，生成的 SO₃ 也只占 SO₂ 生成量的百分之几，但它却是决定烟气露点高低的最重要因素。研究表明，当烟气中的 SO₃ 占 0.005% 时，可使烟气露点提高到 150℃ 以上。在富燃料状态下，除生成 SO₂ 外，还会生成一些其他硫的化合物，如一氧化硫 (SO) 及其二聚物 [(SO)₂]，还有少量的一氧化二硫 (S₂O)，但由于它们的化学反应能力强，所以在各种氧化反应中仅以中间体形式出现。

我国 SO₂ 排放量与煤消耗量有密切关系，1983~1991 年两者的相关系数达到 0.96。随着燃煤量的增加，燃煤排放的 SO₂ 也不断增长，已超过欧洲和美国，近几年排放量虽有下降，但仍居世界第一位。表 1-1 为我国近几年的 SO₂ 排放量。

表 1-1 我国近年的 SO₂ 排放量

年份	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
排放量/万吨	1564	1495	1622	1685	1795	1825	1396	1397	2346	2090
年份	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
排放量/万吨	1857	1995	1948	1927	2159	2255	2549	2589	2468	2321

有研究表明，按照我国目前的能源政策，2010 年一次性能源供应结构中煤仍将分别占 68.3% 和 63.1%。若不采取有效的削减措施，2020 年我国 SO₂ 排放量将达到 3500 万吨。我国的耗煤大户主要是火电厂，其次是工业锅炉和取暖炉。因此，削减和控制燃煤特别是火电厂燃煤 SO₂ 污染，是我国能源和环境保护部门面临的严峻挑战。

1.1.2.3 燃煤 NO_x 的排放

人为排放 NO_x 的 90% 以上来源于煤、石油、天然气等石化燃料的燃烧过程，其中 NO 约占 90%，其余为 NO₂。燃烧过程生成的 NO_x 主要有燃料 NO_x、热力 NO_x、快速 NO_x，后两者与燃烧状态有关。我国燃煤电厂在 1989 年 NO_x 的排放量约为 130 万吨，2000 年排放量为 290 万吨，再加上其他燃煤排放及机动车排放的 NO_x 估计 2000 年我国的 NO_x 排放量为 1170 万吨。

1.1.3 控制的策略

1.1.3.1 控制的原则

在国际公约方面，早在 1979 年 30 多个国家以及欧盟签署了长距离跨越国界大气污染物公约，并于 1983 年生效。根据该协议 1985 年 21 个国家承诺从 1980~1993 年期间，至少削减 30% 的 SO₂；1994 年经 26 个国家签署，达成了第二次硫化物议定书，对每个国家设定限值，到 2000 年欧洲在 1980 年的水平上，可削减 45% 的 SO₂，到 2010 年削减 51%；1999 年在瑞典哥德堡 20 个国家签署了缓解酸化、富营养化和地面臭氧议定书，对四种主要污染物制定了 2010 年国家排放限值，据此，欧洲国家在 1990 年水平上可削减 63% 的 SO₂、40% 的 NO_x 及挥发性有机化合物 (VOC)、17% 的氨 (NH₃)。

为控制大气污染，我国 20 世纪 70 年代就开始制定有关环境空气质量标准和大气污染物排放标准，到目前已建立了较为完善的国家大气污染物排放标准体系。在该体系中，按照综合性排放标准与行业标准不交叉执行的原则，锅炉执行 GB 13271—2001《锅炉大气污染物排放标准》、工业炉窑执行 GB 9078—1996《工业炉窑大气污染物排放标准》、火电厂执行 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》、炼焦炉执行 GB 16171—1996《炼焦炉大气污染物排放标准》、水泥厂执行 GB 4915—2004《水泥工业大气污染物排放标准》、恶臭物质排放执行 GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》，其他污染源排放大气污染物均执行 GB 16297—1996《大气污染源综合排放标准》。

1.1.3.2 “两控区”的设置

欧美各国为控制酸雨而削减 SO₂ 和 NO_x 排放量，是在污染源排放达标和环境空气质量达标基础上进行的。而我国目前对 SO₂ 排放的控制尚处于起步阶段，污染源排放不达标的现象比较普遍，半数以上的城市环境空气 SO₂ 浓度超标。而 NO_x 排放控制仍未列上议事日程，因此，我国许多地区存在较严重的酸雨问题。

为遏制酸雨和 SO₂ 污染的发展趋势，我国从 20 世纪 70 年代末开始了酸雨监测，80 年代中期开展了典型区域酸雨攻关研究，90 年代初开展了全国酸沉降研究并着手进行酸雨防治，对燃煤烟气脱硫技术和设备进行了攻关研究，在两省九市（广东、贵州两省和重庆、宜宾、南宁、桂林、柳州、宜昌、青岛、杭州和长沙九市）进行了 SO₂ 排污收费试点工作。在此基础上，1995 年 8 月，全国人大常委会通过了修订的《中华人民共和国大气污染防治法》，按该法的要求，划定我国酸雨控制区和 SO₂ 控制区（即“两控区”），见表 1-2、表 1-3。

考虑我国的经济承受能力和环保要求，本着突出重点、量力而行、循序渐进的原则，“两控区”确定了分阶段控制目标。到 2000 年“两控区”的控制目标为：①“两控区”内重点 SO₂ 的工业污染源要达标排放；②SO₂ 排放量控制在 1995 年水平；③“两控区”内重点

表 1-2 酸雨控制区的范围

省、自治区、直辖市	控制范围
贵州省	贵阳市、遵义地区、安顺地区、凯里市、兴义市、都匀市
四川省	绵阳市、成都市、乐山市、内江市、宜宾市、自贡市、泸江市、德阳市、遂宁市、南充市、攀枝花市、广安地区、眉山地区
重庆市	城郊地区(九区)及万盛区、双桥区,永川市、合川市、江津市、长寿县、荣昌县、大足县、綦江县、璧山县、铜梁县、潼南县和涪陵市
云南省	昆明市、曲靖地区、玉溪地区、开远市、昭通市、楚雄市、个旧市
广东省	广州市、深圳市、珠海市、汕头市、惠州市、汕尾市、东莞市、中山市、江门市、佛山市、韶关市、湛江市、肇庆市、云浮市、潮州市、揭阳市
广西壮族自治区	南宁市、柳州市、桂林市、梧州市、玉林市、贵港市、桂林地区的灵川县、全州县、兴安县、永福县、荔浦县、柳州地区的合山市、来宾县、鹿寨县,贺州地区的贺州市、钟山县,河池地区的河池市、宜州市,南宁地区的上林县、宾阳县、横县、崇左县
湖南省	长沙市、株洲市、湘潭市、衡阳市、岳阳市、常德市、郴州市、益阳市、怀化地区、娄底地区、吉首市、张家界市
湖北省	宜昌市、荆门市、荆州市、武汉市、鄂州市、黄石市、咸宁地区、潜江市
江西省	南昌市、萍乡市、鹰潭市、九江市、抚州市、吉安市、赣州市
福建省	福州市、漳州市、泉州市、厦门市、三明市、龙岩市
上海市	全部
江苏省	南京市、扬州市、南通市、镇江市、常州市、无锡市、苏州市、泰州市
浙江省	杭州市、宁波市、嘉兴市、湖州市、绍兴市、金华市、台州市、温州市的市区及瑞安市、苍南市、永嘉县、衢州市的市区及江山市、衢县、龙游县
安徽省	黄山市、铜陵市、芜湖市、马鞍山市,宣城地区、巢湖地区

表 1-3 SO₂ 控制区的范围

省、自治区、直辖市	城市	城市所辖区、县、县级市
北京市	北京市(市区)	房山区、门头沟区、通州区、昌平区、大兴县
天津市	天津市(市区)	
河北省	石家庄市	新乐、晋州、藁城、鹿泉、辛集
	邯郸市	武安市
	邢台市	沙河市、南宫市
	保定市	涿州、高碑店、定州、安国
	承德市	
	张家口 唐山市 衡水市	遵化市、丰南市
辽宁省	沈阳市	新民市
	大连市	
	鞍山市	海城市
	本溪市	
	锦州市	凌海市
	辽阳市	
	阜新市 抚顺市 葫芦岛市	兴城市
吉林省	吉林市	桦甸市、蛟河市、舒兰市
	延吉市	
	四平市	公主岭市
	通化市	集安市、梅河口市

续表

省、自治区、直辖市	城市	城市所辖区、县、县级市
内蒙古自治区	呼和浩特市 包头市 赤峰市 乌海市	石拐矿区、土默特右旗
山东省	济南市 青岛市 淄博市 枣庄市 潍坊市 济宁市 烟台市 泰安市 德州市 莱芜市	章丘市 黄岛、胶南、胶州、莱西 滕州 高密、昌邑市、青州市 兖州、曲阜、邹城 招远市、莱阳市、莱州市、龙口市、海阳 肥城市、新泰市 乐陵市、禹城市
江苏省	徐州市	邳州市、新沂市
河南省	郑州市 洛阳市 安阳市 三门峡市 焦作市 济源市	巩义市 偃师市、孟津市 林州市 灵宝市、义马市 孟州市、沁阳市、修武市、温县、武陟县、博爱县
山西省	太原市 大同市 阳泉市 临汾市 运城市 忻州市 榆次市 朔州市	古交市
陕西省	西安市 铜川市 渭南市 商州市	韩城市、华阴市
甘肃省	兰州市 白银市 金昌市 张掖市	
宁夏回族自治区	银川市 石嘴山市	
新疆维吾尔自治区	乌鲁木齐	

城市环境空气 SO_2 浓度达到国家环境质量标准；④酸雨污染严重地区的面积在 1995 年的基础上不再扩大。到 2010 年“两控区”的控制目标为：①“两控区”内 SO_2 排放量在 2000 年基础上减少 10%；②“两控区”内所有城市环境空气 SO_2 浓度都达到国家环境质量标准；③酸雨控制区降水 pH 值 ≤ 4.5 地区的面积明显减少。

为了进一步推进我国酸雨和 SO_2 控制的工作进程, 2000 年 4 月 29 日第九届全国人大常委会通过了修订的《大气污染防治法》。这是自该法于 1987 年 9 月颁布实施后的第二次修订。鉴于我国目前大气环境状况面临的严重态势, 这次修订明显加大了大气污染防治的力度, 规定了数项重大的大气污染防治法律制度和措施。针对 SO_2 控制, 国务院及有关部门相继颁布了一系列规定, 例如实施排污总量控制和许可证制度; 依法划定“禁煤区”, 强制改用清洁能源; 限期关停小火电机组, 提高经济及环境效益; 划定大气污染防治重点城市; 关闭非法和布局不合理煤矿等。

1.1.4 酸雨的危害

从 1872 年英国科学家史密斯首先在工业城市发现了酸雨, 到 1972 年德国施瓦兹瓦鲁特等地发生枞树枯损, 尤里希提出酸雨学说; 从 1968 年瑞典欧登指出北欧酸雨的原因是来自英国等国的越境污染, 到 1979 年欧美等国缔结“远程越界空气污染公约 (1983 年生效)”; 从 1984 年加拿大-欧洲部长会议发表硫氧化物 30% 削减宣言, 1988 年欧共体环境部长会议和联合国欧洲经济委员会缔结的“索非亚议定书”承诺到 2003 年欧共体 12 个国家的 SO_2 排放量比 1980 年减少 60%, 到 1994 年欧美各国氮氧化物的排放量将控制在 1987 年水平及 1989 年美国前总统布什提出到 2000 年美国 SO_2 排放量比 1980 年减少 1000 万吨。世界各国特别是发达国家为抑制日益严重的二氧化硫和氮氧化物污染进行了长期不懈的努力。

新中国成立后, 随着国民经济的迅速发展, 我国已成为能源生产和消费大国, 由此产生的二氧化硫和氮氧化物排放量也逐年增加, 目前已居世界第一位。为遏制酸雨和 SO_2 污染的发展趋势, 我国从 20 世纪 70 年代末开始了酸雨监测, 80 年代中期开展了典型区域酸雨攻关研究, 90 年代初开展了全国酸沉降研究并着手进行酸雨防治, 对燃煤烟气脱硫技术和设备进行了攻关研究, 1995 年 8 月, 全国人大常委会通过了修订的《中华人民共和国大气污染防治法》, 按该法的要求, 划定了我国酸雨控制区和 SO_2 控制区 (即“两控区”)。要求到 2000 年“两控区”内排放 SO_2 的工业污染源要达标排放, SO_2 排放量控制在 1995 年水平, 重点城市环境空气 SO_2 浓度达到国家环境质量标准, 酸雨污染严重地区的面积在 1995 年的基础上不再扩大。要求到 2010 年“两控区”内 SO_2 排放量在 2000 年基础上减少 10%, 所有城市环境空气 SO_2 浓度都达到国家环境质量标准, 酸雨控制区降水 pH 值 ≤ 4.5 地区的面积明显减少。为了进一步推进我国酸雨和 SO_2 控制的工作进程, 2000 年 4 月 29 日第九届全国人大常委会通过了修订的《大气污染防治法》。因此, 我国政府为遏制酸雨和 SO_2 污染进行了积极的努力。

1.2 洁净煤化工技术

1.2.1 煤化工原理

煤炭转化是指用化学方法将煤炭转化为气体或液体燃料、化工原料或产品, 主要包括煤炭气化和煤炭液化。作为实现煤炭高效洁净利用的一种途径, 煤炭转化不仅广泛用于获取工业燃料、民用燃料和化工原料, 也是诸如煤气化联合循环发电、第二代增压流化床联合循环发电 (即增压流化床气化-流化床燃烧循环联合发电) 以及燃料电池等先进电力生产系统的基础。在煤炭转化过程中, 煤中大部分硫将以 H_2S 、 CS_2 和 COS 等形式进入煤气。为了满

足日趋严格的大气污染物排放标准，并保护燃用或使用煤炭转化产物的设备，需要进行煤气脱硫。与烟气脱硫相比，煤气脱硫对象是气量小、含硫化物浓度高的煤气，因而达到同样处理效果时，煤气脱硫更加经济，且易于回收有价值的硫分。

1.2.2 煤气化技术

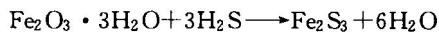
煤的气化是指用水蒸气、氧气或空气作氧化剂，在高温下与煤发生化学反应，生成 H_2 、 CO 和 CH_4 等可燃混合气体，称作煤气。煤气可用作城市民用燃料、工业燃料气（工业炉窑、冶金、玻璃等工业的加热炉煤气）、化工原料（制取合成氨、合成甲醇及合成液体燃料的原料气），以及用于煤气化循环发电等。由于除去了煤中的灰分与硫化物，煤气是一种清洁燃料。

根据煤气化的发展过程，煤气化技术可分为三代：第一代煤气化炉型有固体排渣鲁奇（Lurgi）加压移动床，温克勒（Winkler）常压流化床等；第二代气化技术的炉型有德士古（Texaco）熔渣气流床，液态排渣鲁奇炉、西屋干排灰流化床等；第三代气化技术包括催化化和闪燃氢化热解法等。煤气化过程中，硫主要以 H_2S 的形式进入煤气。大型煤气厂一般先用湿法脱除大部分 H_2S ，再用干法脱净其余部分。煤气湿法脱除 H_2S 的主要方法见表 1-4。

表 1-4 煤气湿法脱硫 (H_2S)

脱硫法名称	脱 硫 剂	主要反应
氧化铁法	$Fe(OH)_3$	$Fe_2O_3(H_2O)_x + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3(H_2O)_x + 3H_2O$
碳酸钠法	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + H_2S \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$
砷碱法	砷酸盐	$(NH_4)_4As_2S_6O_2 + H_2S \rightarrow (NH_4)_4As_2S_6O + H_2O$
ADA 法	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + H_2S \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$
栲胶法	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + H_2S \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$
氨水法	NH_3	用含有多缩含氧苯 [$C_6H_4(OH)_2$] 的氨水洗涤煤气，被吸收的 H_2S 进入氧化塔，在 $C_6H_4(OH)_2$ 催化下发生反应： $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$

干法常用氧化铁脱除 H_2S ，主要反应为：



我国已成功掌握了年产 8 万吨合成氨的德士古炉设计、制造及运行技术；我国引进鲁奇气化炉技术，成功地完成了产气量 160 万立方米/小时的依兰煤气工程和产气量 54 万立方米/小时的兰州煤气工程。但是，我国使用较多的煤气化技术是固定床和二段空气气化炉等。

1.2.3 煤液化技术

煤液化是将固体煤在适宜的反应条件下，转化为洁净的液体燃料和化工原料的过程。煤和石油都以碳和氢为主要元素成分，不同之处在于煤中氢元素含量只有石油的一半左右，相对分子质量大约是石油的十倍或更高。如褐煤含氢量为 5%~6%，而石油的氢含量高达 10%~14%。所以，从理论上讲，旨在使煤转化为液态的人造石油的煤炭液化只需改变煤中氢元素的含量，即往煤中加氢使煤中的碳氢比（11~15）降低到接近石油的碳氢比（6~8），使原煤中含氢少的高分子固体物转化为含氢多的液、气态化合物。实际上，由于实现提高煤中含氢量的过程不同，从而产生出不同的煤炭液化工艺，大体分为直接液化、间接液化和由

直接液化派生出的煤油共炼三种。但煤液化成本较高，使其应用受到限制，发展缓慢。

1.2.4 水煤浆技术

水煤浆 (coal water mixture, 简称 CWM) 是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型煤基流体洁净燃料。它是由煤、水和化学添加剂等经过一定的加工而制成的一种流体燃料。其外观像油，流动性好，储存稳定，运输方便，能用泵输送，雾化燃烧稳定。既保留了煤的燃烧特性，又具备了类似重油的液态燃烧应用特点，可在工业锅炉、电厂锅炉和工业窑炉上作代油或代气燃料。另外，德士古气化炉亦可用水煤浆做原料造气生产合成氨。

水煤浆是由煤浆燃料派生演变来的，世界上关注煤浆燃料已有数十年的历史了。煤浆燃料是以细的煤粉同水或其他液体状化合物调制而成的，能用作燃烧的燃料。主要有煤油混合物 (COM)、煤甲醇混合物 (CMM)、煤水混合物 (CWM) 和煤油水混合物 (COWM) 等。煤水混合物即水煤浆作为燃料，从发展的种类和用途上又可分为多种，见表 1-5。

表 1-5 水煤浆的种类和用途

水煤浆种类	水煤浆特征	使用方式	用途
中浓度水煤浆	50%煤、50%水	管道输送	终端经脱水供燃煤锅炉
高浓度水煤浆	70%煤、29%水、1%添加剂	泵送、雾化	直接锅炉燃料
超细、超低灰煤浆	煤粒度 $<10\mu\text{m}$ 、灰分 $<1\%$ 、浓度 50%	替代油燃料	内燃机直接燃用
中、高灰煤泥浆	煤灰分 25%~50%、浓度 50%~65%	泵送炉内	供燃煤锅炉
超纯煤浆	煤浆灰分很低	直接燃料	供燃油锅炉、燃气锅炉
原煤煤浆	原煤就地、炉前制浆	直接燃料	燃煤锅炉、工业炉窑
固硫型水煤浆	煤浆中加入固硫剂	泵送炉内	可提高固硫率 10%~20%
环保型水煤浆	55%煤、45%黑液、1%添加剂	泵送、雾化	脱硫效率显著

水煤浆在加工制备过程中可以达到部分脱灰甚至深度脱灰，也可以脱除部分硫，这在燃烧过程中实现低污排放提供了有利条件。水煤浆的燃烧温度一般比燃煤粉的温度低 100~200℃，有利于降低 NO_x 的生成量和提高固硫率；采用雾化燃烧方式有利于燃烧器和炉内配风的合理布置和调节，使细粒的煤粉燃烧完全，降低烟尘的排放量等。因此，燃用水煤浆在改善大气环境方面有着巨大的潜力。

一般来说，原煤通过洗涤过程可脱除约 10%~30% 的硫，这与其直接燃烧相比，SO₂ 排放量已明显减少。另一方面，由于水煤浆以液态方式输送，这给加入石灰石粉和石灰与煤浆均匀混合并进行脱硫创造了条件。美国 Carbogel 公司发展的一种煤浆加石灰石粉技术的试验结果显示，SO₂ 的排放明显减少，SO_x 脱除率约 50%，如果再加上水煤浆制备过程中的硫分降低，总脱硫率可达 50%~75%，效果十分可观。该技术为干法脱硫，使用方便。此外，Toqan 对水煤浆燃烧火焰中加入钙的脱硫进行了研究，实验结果表明活性较高的醋酸钙 [Ca(C₂H₃O₂)₂] 比氢氧化钙具有更高的脱硫效率，当 Ca/S 比为 2 时，醋酸钙的脱硫效率可以达到 80%，而相应的氢氧化钙只有 50% 的脱硫率。

1.3 燃煤的脱硫技术

1.3.1 燃烧前脱硫技术

1.3.1.1 物理脱硫技术

物理选煤主要利用清洁煤、灰分、黄铁矿的密度不同，以去除部分灰分和黄铁矿硫，但

不能除去煤中的有机硫。在物理选煤技术中,应用最广泛的是跳汰选煤,其次是重介质选煤和浮选。

(1) 跳汰选煤

跳汰分选是各种密度、粒度和形状的物料在不断变化的流体作用下的运动过程。跳汰机的种类繁多,用处各有不同。按产生脉动水流的动力源的不同,可分为活塞跳汰机、无活塞跳汰机和隔膜跳汰机。无活塞跳汰机中的水流的脉动是利用压缩空气来推动的。在无活塞跳汰机中,按压缩空气进出的风阀类型分,有立式风阀跳汰机和卧式风阀跳汰机;按风室的布置方式分,有侧鼓式与筛下空气室跳汰机。按筛板是否移动又分为定筛跳汰机和机筛跳汰机。按入选粒度不同可分为块煤跳汰(粒度 $>13\text{mm}$)、末煤跳汰(粒度 <13)、混合跳汰($<50\text{mm}$ 或 100mm 的混煤)及泥煤跳汰机($<0.5\text{mm}$ 或 1.0mm 的煤泥)等。按跳汰机在流程中的位置不同,可分为主选机和再洗机。按分选产品的数目又可分为一段跳汰机、两段和三段跳汰机。按排矸方式不同,可分为顺排矸和逆排矸跳汰机。目前工业上用得最多的是侧鼓卧式风阀跳汰机和筛下空气室跳汰机,它们均属于定筛跳汰机。

(2) 重介质选煤

重介质选煤的基本原理是阿基米德原理,即浸没在液体中的颗粒所受到的浮力等于颗粒所排开的同体积的液体的重量。因此,如果颗粒的密度大于悬浮液密度,则颗粒将下沉;小于时颗粒上浮;等于时颗粒处于悬浮状态。当颗粒在悬浮液中运动时,除受到重力和浮力作用外,还将受到悬浮液体的阻力作用。对最初相对悬浮液作加速运动的颗粒,最终将以其末速度相对悬浮运动。颗粒越大,相对末速度越大、分选速度越快、分选效率越高。可见重介质选煤是严格按密度分选的,颗粒粒度和形状只影响分选的速度,这也就是重介质选煤之所以是所有重力选煤方法中效率最高的原因。重液由于价格昂贵,回收复杂、困难,在工业上没有应用。目前国内外普遍采用磁铁矿粉与水配置的悬浮液作为选煤的分选介质。

(3) 浮选选煤

浮选是在气-液-固三相界面的分选过程,它包括在水中的矿粒黏附到气泡上,然后上浮到煤浆液面并被收入泡沫产品的过程。矿粒能否黏附到气泡上取决于水对该矿粒的润湿性。当水对矿粒表面只有很少的润湿性,该表面称为疏水表面,这时气泡就能黏附到该表面上。反之,润湿性强的表面,称为亲水表面,气泡就难以或甚至不能黏附在其上面。煤对水有较强的润湿性,具有天然的可浮性,而煤中的灰分和黄铁矿的润湿性和可浮性较弱,通过浮选设备把精煤选出。浮选主要用于处理粒径小于 0.5mm 的煤粉。浮选原煤的性质和工艺因素对浮选的结果都产生重要的影响。其中最重要的是煤的变质程度或氧化程度、粒度组成、密度组成、矿浆浓度、药剂浓度、浮选机充气搅拌的影响。

(4) 强磁分离法

在20世纪70年代发达国家开始研究高梯度强磁分离法。煤中所含的有机物硫为逆磁性,而大部分无机硫为顺磁性。干法强磁分离脱硫以空气为载体,使煤粉均匀分散于空气中,然后使其通过高梯度强磁分离区。在那里顺磁性黄铁矿等被聚磁基质捕获,其他有机物通过分离区后成为精煤产品。湿法强磁分离脱硫是以水(油、甲醇)等作为载体,基本方法与干法分选相同。由于湿法脱硫具有流程简单,脱硫效果好等优点,因而多采用以水煤浆为原料的工艺。

(5) 微波辐射法

当微波能照射煤时,煤中黄铁矿中的硫最容易吸收微波,有机硫次之,煤基质基本上不