

超（超）临界火电机组运行与检修技术丛书

TUOLIU SHEBEI
YUNXING YU JIANXIU JISHU

脱硫设备 运行与检修技术

杜雅琴 刘雪伟 等 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

超（超）临界火电机组运行与检修技术丛书

TUOLIU SHEBEI
YUNXING YU JIANXIU JISHU

脱硫设备 运行与检修技术

杜雅琴 刘雪伟 张卷怀 编著
李新国 李 倩 都龙强

常州大学图书馆
藏书章



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书是《超（超）临界火电机组运行与检修技术丛书》分册之一。火电厂烟气脱硫技术可以分为干法、湿法和半干法。本书概括介绍了火电厂烟气脱硫技术的常见方法，详细地介绍了火电厂目前普遍采用的石灰石湿法烟气脱硫技术的基本原理、装置系统及设备特点，并以 600MW 机组为例重点分析烟气脱硫系统运行时的调整、维护与化学分析，烟气脱硫系统设备检修与故障处理等技术，同时也概括介绍了烟气脱硫系统调试与性能实验。

本书内容详实，结合工程实际，可供电厂烟气脱硫系统的广大工程技术人员、工人和管理人员对超（超）临界机组烟气脱硫系统的结构和运行检修技术知识进行阅读参考，适合用作现场运行、检修人员的培训教材，也可供高等院校热能动力及相关专业师生教学参考。

图书在版编目（CIP）数据

脱硫设备运行与检修技术/杜雅琴等编著. —北京：中国电力出版社，2012.2

（超（超）临界火电机组运行与检修技术丛书）

ISBN 978 - 7 - 5123 - 2634 - 7

I. ①脱… II. ①杜… III. ①火电厂—脱硫—设备—运行②火电厂—脱硫—设备检修 IV. ①TM621.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 014623 号

中国电力出版社出版、发行

（北京市东城区北京站西街 19 号 100005 [http: //www. cepp. sgcc. com. cn](http://www.cepp.sgcc.com.cn)）

北京市同江印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2012 年 3 月第一版 2012 年 3 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 19 印张 429 千字

印数 0001—3000 册 定价 48.00 元

敬 告 读 者

本书封面贴有防伪标签，加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题，我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前 言

能源短缺和环境污染已成为全球性的两大问题，严重威胁着人类的生存和健康。我国煤炭资源丰富，能源结构分析表明，煤炭占我国能源总量的 75% 以上。预计到 2050 年，我国以煤为主的能源结构将不会改变。据有关部门统计，我国煤炭的消耗量正在以平均 11% 的速率逐年递增，而且传统的燃煤方式，必然会造成我国严重的 SO_2 污染和烟尘污染。 SO_2 排放造成了我国 40% 的国土面积受到酸雨危害，每年因此造成的损失高达 1100 亿元。因此，控制燃煤污染、减少 SO_2 排放，是我国经济社会可持续发展的重要任务。

2002 年 11 月，国务院批复了国家环保局与有关部门共同编写的《“两控区”酸雨和二氧化硫污染防治“十五”计划》；2003 年 1 月 1 日我国开始实施《清洁生产促进法》，提出削减二氧化硫的排放是电力行业推行清洁生产的重点。国家环境保护总局与国家质量监督检验检疫总局于 2003 年 12 月 31 日颁布了《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223—2003），该标准对现有及新建电厂污染物的排放制定了更高的标准。随着我国对环境问题的重视和对环境保护投入力度的加大，我国环境质量得到了明显的改善。由于燃煤产生的 SO_2 排放量仍然较高，从而造成我国大面积国土遭受酸雨危害。经分析，造成 SO_2 污染排放的主要原因是电力等行业以及城镇中、小型燃煤锅炉存在较大的问题。

虽然我国电厂的脱硫装机容量在逐年增大，但是燃煤电厂有相当部分的脱硫设施难以高效、稳定运行。有些脱硫公司对国外技术和设备依赖度较高，没有完全掌握其工艺技术，设备出现故障后难以及时修复；有些电厂的脱硫设备运行费用很高，为降低成本、提高经济效益，常常停运脱硫设施。据报道，目前已建成投产的烟气脱硫设施实际投运率不足 60%，减排 SO_2 的作用没有完全得到发挥。在 2008 年 1 月 14 日，国家环保总局正式公布了和国家发改委共同制定的《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》，并且制定新的排放标准（意见稿），在意见稿中对二氧化硫和氮氧化物的排放有了更严格的要求，可以说控制二氧化硫的排放是一项艰巨而长远的任务，未来的几年仍旧是我国火电厂脱硫技术飞速发展和应用的一个重要时期。

火电厂采用烟气脱硫（FGD）技术无疑是减少二氧化硫排放的一个有效措施，目前国内外已开发出数百种 FGD 技术，常见的有 LIFAC 技术、NID 技术、喷雾干燥技术、W-L 技术、海水脱硫技术、双碱法技术、电子束法技术及石灰石/石膏湿法技术，其中石灰石/石膏湿法烟气脱硫技术是目前世界上商业化应用最大、脱硫效率最高、技术最为成熟的烟

气脱硫装置，占世界上投入运行的 FGD 系统的 85% 左右，但其初投资和运行费用较高，系统比较复杂。在我国，石灰石来源丰富、价格低廉、脱硫产物可综合利用，因此石灰石/石膏湿法烟气脱硫技术在大型电厂得到广泛应用，尤其是新建的超（超）临界 600MW 及以上机组。

近几年为了提高发电机组经济性，机组采用高参数大容量的超（超）临界技术。随着 600MW 及以上机组的广泛应用，超（超）临界机组逐渐成为发电厂的主力军。为了满足已建、在建和拟建湿法石灰石—石膏 FGD 系统的广大电厂工程技术人员、工人和管理人员对超（超）临界机组烟气脱硫系统的结构和运行检修技术的需求，编写了本书，本书可以作为现场运行、检修人员的培训教材，也可供高等院校相关专业师生教学参考。

本书是在以石灰石/石膏湿法烟气脱硫技术为主要对象结合具体的工程实际，参阅了大量的现场资料和文献资料的基础上编写而成。本书共分十一章：第一章介绍了我国二氧化硫排放的控制措施；第二章为火电厂 FGD 技术概述，概括介绍了目前国内外火电厂常见的烟气脱硫技术；第三章介绍了石灰石湿法烟气脱硫的理论基础；第四章介绍了石灰石湿法烟气脱硫的工艺流程及设备；第五章介绍了脱硫废水处理和石膏的综合利用；第六章介绍了脱硫系统的结垢与腐蚀的控制；第七章介绍了脱硫装置的启动与停运；第八章介绍了脱硫装置的运行；第九章介绍了石灰石湿法烟气脱硫系统的检修；第十章介绍了脱硫装置常见的故障、原因及处理措施；第十一章介绍了脱硫系统的调试与性能考核。本书前言及第一～五章由郑州电力高等专科学校杜雅琴编写；第六章由郑州电力高等专科学校李新国编写；第七～九章由大唐洛阳首阳山发电厂刘雪伟和张卷怀编写；第十章由鹤壁丰鹤发电有限责任公司都龙强编写；第十一章由中国电力投资集团有限公司开封发电分公司李倩编写。全书由杜雅琴统稿。

由于时间仓促和水平有限，书中难免有一些缺点和疏漏，恳请广大同仁批评指正。

编 者

2012 年 3 月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 二氧化硫的排放现状及危害	1
第二节 我国 SO ₂ 控制技术的研究、开发及应用	5
第二章 火电厂烟气脱硫技术概述	10
第一节 FGD 技术的分类	10
第二节 干法、半干法 FGD 技术	12
第三节 湿法 FGD 技术	20
第四节 湿法 FGD 技术的发展过程和发展方向	32
第三章 石灰石湿法烟气脱硫的理论基础	36
第一节 石灰石湿法烟气脱硫的化学机理	36
第二节 影响石灰石湿法烟气脱硫效率的主要因素	43
第四章 石灰石湿法烟气脱硫的工艺流程及设备	48
第一节 湿法石灰石 FGD 的工艺流程	48
第二节 石灰石浆液制备系统及其设备	51
第三节 烟气系统及其设备	63
第四节 SO ₂ 吸收系统及其设备	73
第五节 石膏脱水系统及其设备	89
第六节 FGD 其他系统	95
第五章 脱硫废水处理和石膏的综合利用	98
第一节 脱硫废水处理的原理	98
第二节 脱硫废水处理工艺与系统	100
第三节 脱硫石膏的特性	105
第四节 脱硫石膏的综合利用	107
第六章 脱硫系统的结垢与腐蚀的控制	111
第一节 脱硫系统的结垢控制	111
第二节 腐蚀与磨损的机理	117

第三节	影响FGD工艺过程腐蚀性的因素	118
第四节	脱硫系统防腐材料的选择	121
第五节	脱硫运行中腐蚀、结垢等问题分析	127
第七章	脱硫装置的启动与停运	136
第一节	FGD系统启停概述	136
第二节	FGD系统启动的检查	138
第三节	FGD系统启动前的准备	143
第四节	FGD装置正常启动	146
第五节	FGD系统的停用	156
第八章	脱硫装置的运行	164
第一节	FGD各系统的运行维护	164
第二节	脱硫装置的运行调整	172
第三节	FGD系统的化学分析	177
第四节	主要测量仪表的选择和使用	184
第五节	脱硫装置对机组运行的影响	198
第九章	烟气脱硫系统的检修	202
第一节	烟气系统设备的检修	202
第二节	石灰石制备、储存及输送系统设备的检修	214
第三节	二氧化硫吸收系统设备的检修	220
第四节	石膏脱水系统设备的检修	229
第五节	脱硫废水处理系统设备的检修	237
第十章	脱硫装置常见的故障、原因及处理措施	245
第一节	事故处理的一般原则	245
第二节	一般事故发生的原因与处理	246
第三节	特殊事故发生的原因与处理	247
第四节	脱硫系统异常发生的原因与处理	250
第五节	某600MW机组运行常见问题分析及解决方案介绍	266
第十一章	脱硫系统的调试与性能考核	273
第一节	单机/单体调试和试运	274
第二节	分系统调试	276
第三节	整套启动试运行	278
第四节	脱硫装置运行的性能试验	282
附录	火电厂二氧化硫排放标准	291
参考文献		295

第一章 绪 论

第一节 二氧化硫的排放现状及危害

SO₂ 是当今人类面临的主要大气污染物之一，其 2/3 以上来源于人类的生产活动，其余来源于天然污染源。SO₂ 的主要人为来源与能源消耗有关，而经济发展离不开能源的支持。我国是一个能源生产和消费大国，一次能源消费总量仅次于美国，居世界第二位，但人均消费量还不到全世界人均的一半，不足美国人均的 1/10。目前我国能源短缺仍然是制约经济发展的重要因素。改革开放以来，随着经济的发展，我国的电力工业持续、稳定增长。电力行业是用煤大户，火电的发电量保持在 80% 左右。在火电机组的燃料中煤炭占 95%，油气只占 5% 左右。煤炭是一种低品位的石化能源，我国煤炭中灰分、硫分含量高，大部分煤的灰分为 25%~28%，硫分的含量变化范围较大，从 0.1%~10% 不等。我国多数煤种除长焰煤、气煤和不黏结煤外，平均含硫率均超过 1%。由于具有以煤为主的一次能源构成以及煤的发热量低、含硫量高的特点，我国 SO₂ 污染日益严重，大量的燃煤和煤中较高的含硫量导致大量的 SO₂ 排放。

一、燃煤硫氧化物和酸雨的形成

1. 煤中硫的存在形态

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醚化合物等。煤中有机硫的来源包括两类：一类是原始有机硫，主要是指动物和微生物中以氨基酸形式存在的有机硫；另一类是次生有机硫，为有机质与无机硫相互作用的产物。原始有机硫为成煤母质本身的硫，含量一般小于 0.1%，在低硫煤中占有有机硫的一半以上。次生有机硫是在泥炭和成岩作用中，由无机硫和有机质相互反应而成，高硫煤特别是煤中高含量的有机硫以这种方式为主。目前，人们普遍认为在有机硫质量分数高的煤层中次生有机硫占主导地位。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。煤中各种形态的黄铁矿是不同演化阶段的产物。煤中黄铁矿的赋存状态与成煤沼泽环境及成岩后发生的变化密切相关。我国高硫煤中，单体解离的黄铁矿占 50% 左右，连

生体和充填状态占 14% 左右。黄铁矿在煤中的嵌布粒度最大可达到 25cm, 最小则在 $0.15\mu\text{m}$ 以下。随着粒度的减小, 黄铁矿单体结构所占的比例逐渐增加。

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 (S_p) 和单质硫 (S) 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 $S_t = S_s + S_p + S + S_o$ 。

我国动力用煤中只有东北、内蒙古东部及新疆、青海等少数地区属低硫煤或特低硫煤产区, 其他地区煤矿的硫分普遍偏高, 如山西煤的硫分在低硫与中硫之间, 河北、山东、河南等地的煤主要是低硫、中硫煤, 贵州、四川、重庆等地的煤为中、高硫煤。此外, 浅部煤层硫分低, 深部煤层硫分高。

表 1-1 是我国发电用煤含硫量的统计结果。从表 1-1 中可以看到, $S_{t,ad} \geq 1.0\%$ 的电力用煤量达 53.7%, $S_{t,ad} \geq 2.0\%$ 的电力用煤量达 18.7%。因此, 我国燃煤电厂 SO_2 排放控制任务是十分艰巨的。

表 1-1 我国发电用煤的含硫量

$S_{t,ad} / \%$	<1.0	1.0~2.0	2.0~3.0	3.0~4.0	4.0~5.0	>5.0
占总燃煤量的比例/%	46.3	35	10	4.7	1.9	2.1

2. 煤燃烧过程中硫氧化物的生成机理

煤中硫分在燃烧过程中生成的产物主要有二氧化硫 (SO_2)、三氧化硫 (SO_3)、硫酸蒸汽 (H_2SO_4) 等, 统称为“硫的氧化物”, 通常用 SO_x 表示, 其中主要以二氧化硫 (SO_2) 为主。

可燃烧硫及其化合物在高温下与氧发生反应, 生成 SO_2 , 其反应式为



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 SO_2 含量约为 $1100 \times 10^{-6} \sim 3500 \times 10^{-6}$ ($3143 \sim 10000 \text{mg/m}^3$)。

在煤粉火焰中, 煤中硫所生成的硫氧化物主要是气相成分 SO_2 , 约有 0.5%~2.0% 的 SO_2 会进一步氧化生成 SO_3 , 即



一般燃煤烟气中 SO_3 的浓度相当低, 即使在贫燃料状态下, 生成的 SO_3 也只占 SO_2 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 SO_3 占 0.005% 时, 可使烟气露点提高到 150°C 以上。在富燃料状态下, 除生成 SO_2 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 $[(\text{SO})_2]$, 还有少量的一氧化二硫 (S_2O), 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。

烟气中的 SO_3 与水蒸气化合生成硫酸蒸汽, 即



残留在焦炭中的无机硫与灰分中的碱金属氧化物反应生成硫酸盐，并在灰中固定下来。因此，在根据煤的含硫量计算烟气中 SO_2 的浓度时，要求给出硫的排放系数。一般认为，硫的排放系数为 85%~90%。但是，煤种不同、燃烧工况不同，硫的排放系数相差较大。比如，褐煤的排放系数明显低于无烟煤。

3. 酸雨的形成

人为排放到大气中的 SO_2 、 NO_x 等污染物经输送、转化和沉降而被清除。大气中 SO_2 和 NO_x 的沉降有干式和湿式两类。湿式沉降就是通常所说的酸雨。由于 CO_2 的排放，天然降水的 pH 值为 5.65，一般将 pH 值小于 5.6 的降水称为酸雨。在干式沉降中，附着在颗粒物上的 SO_2 或 NO_x ，经转化后生成的硫酸盐或硝酸盐借重力作用回到地面、水域、植被表面和建筑物上，其中细微粒子可能经呼吸道、皮肤进入人体。不同地区的干、湿沉降量不同。 SO_2 的湿沉降有 3 条途径，具体内容如下所述。

- (1) SO_2 经液相氧化反应生成 SO_4^{2-} ，被降水洗脱降到地面。
- (2) SO_2 经气相氧化并与水汽反应生成 SO_4^{2-} ，被降水洗脱降到地面。
- (3) 气态的 SO_2 被降水吸收，生成 HSO_3^- 降到地面。

NO_x 的湿沉降途径与 SO_2 的类似。 SO_2 、 NO_x 等酸沉降和污染物的形成过程是一个复杂的物理化学过程。酸雨的形成也与大气中碱性颗粒物（如氧化钙等）的含量有关，碱性颗粒物的含量高，对形成的酸有一定的缓冲作用。北方大气中二氧化硫的浓度并不比南方低，但北方的酸雨并没有南方那么严重，就是由于北方雨水少，大气中碱性颗粒物含量高。因此，对于硫污染的控制分两控区，即二氧化硫控制区和酸雨控制区。

二、二氧化硫的危害

SO_2 是当今人类面临的主要大气污染物之一，其污染源分为两类，即天然污染源和人为污染源。这两种污染源的特点如表 1-2 所示，天然污染源由于量少、面广，易稀释和净化，对环境危害不大；而人为污染源由于量大、集中、浓度高，对环境造成严重危害。

表 1-2 SO_2 天然污染源和人为污染源特点比较

SO_2 污染源	发生源	特性及影响	排放比例
天然污染源	海洋硫酸盐盐雾 缺少氧化的水和土壤释放的硫酸盐 细菌分解的有机化合物 火山爆发 森林失火等	(1) 全球性分布，在广阔的地区以低浓度排放在大 气中易于稀释和被净化。 (2) 一般不会产生酸雨现 象，人力无法控制	1/3
人为污染源	石化燃料燃烧占 3/4 以上 金属冶炼 石油生产 化工生产 采矿等	(1) 比较集中，在占地球 表面不到 1% 的城市和工业 区上空占主导地位。 (2) 酸雨发生的主要原因。 (3) 人力可以控制	2/3

SO₂ 的污染属于低浓度、长期污染,它的存在对自然生态环境、人类健康、工业生产、建筑物及材料等方面造成一定程度的危害。

大气中的 SO₂ 达到一定浓度后,就会对人、动物造成危害,SO₂ 对人体健康的影响主要是通过呼吸道系统进入人体,作用于呼吸器官,在呼吸道黏膜上形成亚硫酸和硫酸,刺激人体组织,引起分泌物增加和发生炎症,引起或加重呼吸器官的疾病。在大气相对湿度较大且有粉尘颗粒物存在时,会发生催化反应使 SO₂ 生成 SO₃ 和硫酸雾,其毒性要比 SO₂ 大 10 倍以上。

SO₂ 对植物的危害主要是通过叶面气孔进入植物体,如果其浓度和持续时间超过本体的自解机能就会破坏植物的正常生理机能,减缓其生长,降低植物对病虫害的抵抗力,使叶片发黄,严重时大量叶片会枯萎,导致植物死亡。SO₂ 使其生长缓慢,对病虫害的抵御能力降低,严重时会的枯死。

SO₂ 给人类带来的最严重问题是酸雨,这是全球性问题。酸雨对环境的危害最为突出的是使湖泊变为酸性,导致水生生物死亡。酸雨对生态系统的影响及破坏主要表现在使土壤酸化和贫瘠化,农作物及森林生长减缓。酸雨还加速了许多用于建筑结构、桥梁、水坝、工业装备、供水管网、地下储罐、水轮发电机组、动力和通信设备等材料的腐蚀,对文物古迹、历史建筑、雕刻等重要文物设施造成严重损坏。

三、燃煤二氧化硫的排放

我国煤炭消费量的 80% 以上直接用于燃烧,燃煤是大气环境中 SO₂ 最主要的来源。其中,电力业、非金属矿物制品业、黑色金属冶炼业为 SO₂ 产生的重要行业。据中国环境公报报道,2006 年,我国 SO₂ 排放总量高达 2588 万 t,居世界第一。“十一五”期间,国家加大了对作为燃煤排放大户的火电厂的硫排放控制,使 SO₂ 排放量有所下降。2008 年,我国 SO₂ 排放量为 2321 万 t,2010 年,二氧化硫排放总量 2185.1 万 t,比 2009 年下降 1.32%,排放量虽有所减少,但排放总量仍较大,大大超过生态系统的自净能力。图 1-1 列出了近 10 年我国煤炭消耗量及 SO₂ 排放量之间的关系。从图 1-1 中可以看到,近年来,原煤消耗量一直呈增加的趋势,SO₂ 的排放量也在不断上升;2006 年之后,随着烟气脱硫装机容量的增加,SO₂ 的排放量呈现出了下降的趋势,但其排放总量仍然较高。因

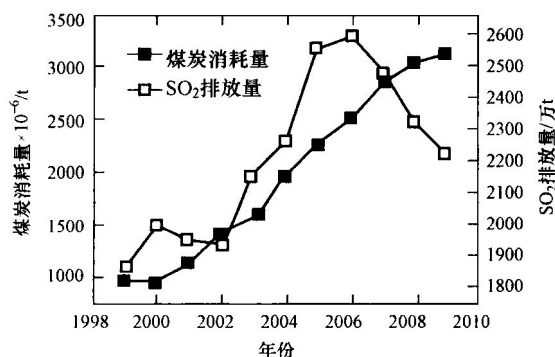


图 1-1 1999—2009 年我国煤炭消耗量和 SO₂ 排放量关系趋势图

此,削减 SO₂ 的排放量将是我国一项长期而重要的任务。

我国火力发电的原煤消耗量占我国原煤产量的百分数逐年提高,已经由 1986 年之前的 20% 提高到目前的 40% 左右,增大发电用煤的比例是必然的趋势,预计在 2010 年将达到 45% 以上。火力发电的发电量保持在我国总发电量的 80% 以上,其中燃煤发电占 95%。我国火电厂动力用煤的特点是灰分、高硫分煤的比例较大,而且几乎不经任

何的原煤洗选等预处理过程。因此,在不予以控制的情况下,排放的 SO_2 占全国总量的 40% 以上。同时,火电厂污染物排放的总量大而且集中。因此,消减火电厂的 SO_2 排放量是控制我国 SO_2 排放总量的重点。

在燃煤电厂锅炉炉膛内的燃烧环境下,煤中所有的可燃硫分均会迅速转化成为 SO_2 ,对占绝大部分的燃煤煤粉锅炉来说,炉内燃烧温度很高,不利于有效地在燃烧过程中进行脱硫。现在还没有可以在炉膛内的燃烧过程中高效脱除 SO_2 的可行技术措施,也不可能通过改进炉内燃烧过程来抑制 SO_2 的生成,所以,就现在的技术能力而言,通过烟气净化技术控制硫氧化物的排放已取得共识。烟气脱硫是降低常规燃煤电厂硫氧化物排放的比较经济且最为有效的主要方法,也是目前世界上唯一大规模商业化应用的一种控制 SO_2 排放的技术。

第二节 我国 SO_2 控制技术的研究、开发及应用

SO_2 控制技术的研究从 20 世纪初至今已有 90 多年的历史。自 20 世纪 60 年代起,一些工业化国家相继制定了严格的法规和标准,限制煤炭燃烧过程中 SO_2 等污染物的排放,这一措施极大地促进了 SO_2 控制技术的发展。进入 70 年代以后, SO_2 控制技术逐渐由实验室阶段转向应用性阶段。据美国环保署(EPA)1984 年统计,世界各国开发、研制、使用的 SO_2 控制技术已达 184 种,而目前的数量已超过 200 种。这些技术概括起来可分为燃烧前脱硫、燃烧中脱硫及燃烧后脱硫(烟气脱硫 FGD)3 大类。

一、燃烧前脱硫

燃烧前脱硫技术主要包括煤炭的洗选、煤炭转化(煤气化、液化)、水煤浆技术。

洗选煤是采用物理、化学或生物方式对锅炉使用的原煤进行清洗,将煤中的硫部分脱除使煤得以净化而生产出不同质量、规格的产品。其中煤的物理净化技术是目前世界上应用最广泛的燃烧前脱硫技术,该法可以从原煤中除去泥土、页岩和黄铁矿硫。通过煤的粉碎,使非化学键结合的不纯物质与煤脱离,继而利用构成煤的有机物质(煤的基本微观结构)与密度较大的矿物之间相对密度的不同,或利用两者表面润湿性、磁性、导电性的不同将它们分离。其主要方法有重力法、浮选法、重液体富集法、磁性分离法、静电分离法、凝聚法、旋风分离法等,生产中应用最广泛的是前两种。物理方法工艺简单、投资少、操作成本低,但不能脱除煤中有机硫,对黄铁矿硫的脱除率在 50% 左右。

煤炭的化学脱硫方法可分为物理化学脱硫方法和纯化学脱硫方法。物理化学脱硫即浮选,化学脱硫方法又包括碱法脱硫、气体脱硫、热解与氢化法脱硫等。碱法脱硫是在煤中加入 KOH 、 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和苛性碱,在一定的反应温度下使煤中的硫生成含硫化合物。气体脱硫是在高温下,用能与煤中黄铁矿或有机硫反应的气体处理煤,生成挥发性含硫气体,从而脱去煤中的硫。热解和氢化脱硫是采用炭化、酸浸和氢化脱硫 3 个步骤将硫转化为碳化钙,进而转化为可溶的硫氢化钙,分离后达到脱硫目的。

微生物脱硫技术虽然从本质上讲也是一种化学法,但由于其自身的特殊性,可把它单独归为一类。它是把煤粉悬浮在含细菌的气泡液中,细菌产生的酶能促进硫氧化成硫酸盐

从而达到脱硫的目的。该类技术具有以下 3 项突出的优点:

- (1) 反应能在常温、常压下进行,耗能少,运转费用低。
- (2) 不会降低煤的发热量。
- (3) 能脱除煤中有机硫和无机硫,脱硫工艺投资成本低。

目前常用的脱硫细菌有氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌、古细菌、热硫化叶菌等。

通过自行研究开发和引进,目前中国的选煤技术已取得了长足的进步,自行研制的选煤设备已能满足年处理能力 400 万 t 以下的新厂建设和老厂改造需要。到 1997 年,全国已有选煤厂和车间(30kt/a 以上)1500 多座,生产能力 480Mt 以上。但目前我国原煤洗选比例还是很低的,仅为 30%左右,在主要产煤国中是最低的,这为煤炭行业的洗选煤加工技术及水平带来了较大的发展空间。在国务院批准的《中国洁净煤技术九五计划和 2010 年发展规划》中,选煤和型煤被列为洁净煤技术的首选项目。

煤的气化,是指用水蒸气、氧气或空气作为氧化剂,在高温下与煤发生化学反应,生成 H_2 、 CO 、 CH_4 等可燃混合气体(称作煤气)的过程。煤炭气化不仅能显著地提高煤炭利用效率,而且能极大地减少污染物的排放,使煤中的硫化物、氮化物等杂质基本上被脱除(脱硫率为 90%~99%)。与直接燃煤相比,民用煤气可节煤 20%~30%,工业燃料气可节煤 15%。

我国煤气化技术的研究开发工作始于 1956 年,主要分为工业和民用两大类,目前已成功掌握了年产 8 万 t 合成氨的德士古炉设计、制造及运行技术,引进的鲁奇气化炉技术也已成功完成了产气量为 160 万 m^3/h 的依兰煤气工程和 54 万 m^3/h 的兰州煤气工程。目前正在消化吸收这类技术,尚未扩大应用。使用更多的气化技术是常压固定床和二段空气气化炉,与世界先进水平相比,还有很大差距。此外,我国进行了直接在地下煤矿使煤气化的研究,并取得了较大的进展。与煤气化相关的洁净煤技术还有整体煤气化联合循环(IGCC)、第二代增压流化床燃烧联合循环发电(PFBC-CC)和燃料电池(FC)等,它们皆以煤炭部分或全部气化为基本组成部分,通过燃烧或转化煤气来发电。

煤炭液化是将煤转化为清洁的液体燃料(汽油、柴油、航空煤油等)或化工原料的一种先进的洁净煤技术。煤炭液化分直接和间接液化两大类,在国外技术上已成熟,南非的商业化间接液化厂一直在生产,直接液化中新开发的两种新工艺,即两段催化加氢液化和煤—油共炼,改善了煤液化的经济性。煤炭液化技术的商业化取决于常规石油的竞争力,据国内外专家分析,可望在 2010 年前后实现。

我国的石油资源短缺,到 2000 年,全国石油需求量超过 2 亿 t,目前国内供应已出现缺口,今后石油缺口有可能继续增大。我国煤炭资源十分丰富,发展煤的液化以补充石油产量的不足,是一条重要的带有战略意义的技术途径。

关于煤的直接液化,我国已建立了具有世界先进水平的试验研究室,并优选 10 种液化性能好的中国煤种,可在此基础上加快液化技术开发。“九五”计划期间与德国进行技术合作,在云南富煤缺油地区建立一个年处理 170 万 t 褐煤,年产 60 万 t 汽油、柴油的直接液化示范厂,并将投入生产,2010 年后实现商业化生产。煤的间接液化在我国已具备了一定的技术基础,新开发的 MET 工艺已在山西进行了 2000t/a 的中试,“九五”计划期

间建立一个间接液化的示范厂，为实现间接液化工业化生产做好技术准备。据预测，煤炭液化技术的运用到 2020 年、2050 年会有一定的发展。

二、燃烧中脱硫

燃烧过程中脱硫主要是指当煤在炉内燃烧的同时，向炉内喷入脱硫剂（常用的有石灰石、白云石等），脱硫剂一般利用炉内较高温度进行自身煅烧，煅烧产物（主要有 CaO、MgO 等）与煤燃烧过程中产生的 SO₂、SO₃ 反应，生成硫酸盐和亚硫酸盐，以灰的形式排出炉外，减少 SO₂、SO₃ 向大气的排放，达到脱硫的目的。燃烧过程中脱硫反应温度较高，一般在 800~1250℃ 的范围内，在这一温度下，其反应过程可用以下两段化学反应式来表示。

1. 脱硫剂的煅烧分解反应

石灰石：



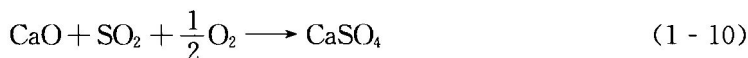
消石灰：



白云石：



2. 硫化反应



少量 SO₃ 在重金属盐的催化下直接与 CaO 反应生成 CaSO₄，即



煤燃烧中，脱硫技术主要有型煤固硫技术、煤粉炉直接喷钙脱硫技术、流化床燃烧脱硫技术 3 种技术。

(1) 型煤固硫技术。

型煤固硫是用沥青、石灰、电石渣、无硫纸浆黑液等做黏结剂，将粉煤经机械加工成一定形状和体积的煤制品。将粉煤加工成型煤，比燃烧散煤节约能源 24%~27%，减少烟尘排放量 74%~90%，加入适量的固硫剂，燃烧时 SO₂ 的排放比燃烧散煤时减少一半以上。型煤燃烧技术对于占工业锅炉总量 70% 以上层燃式锅炉及工业窑炉的有害物质排放能起到一定的治理作用，是实现工业炉窑高效、清洁燃烧的一个大有希望的方向。在我国，民用型煤（蜂窝煤、煤球）加工已有成熟技术，但工业型煤技术的发展比较缓慢，其技术开发仍处于分散的低水平状态，对于其推广缺乏有效的组织管理。

近年来，我国相继在重庆、洛阳、贵阳、北京、太原等地建设了工业型煤厂，在集中成型基础上开发的集中配煤、炉前成型技术已在兰州、北京、大泽等地部分推广。目前，我国工业型煤的总生产能力已达 550 万 t，较多地用于中小型锅炉上。在国务院批准的

《中国洁净煤技术九五计划和 2010 年发展规划》中, 型煤被列为洁净煤技术的首选项目。

(2) 煤粉炉直接喷钙脱硫技术。

煤粉炉直接喷钙脱硫技术是在煤粉炉中, 脱硫剂选择温度 1000°C 左右的区域(炉膛上方) 喷入。由于煤粉炉内直接喷钙脱硫技术的脱硫效率没有湿法烟气脱硫高, 因此它曾在较长一段时间内没有得到工业应用。目前一些国家, 特别是发展中国家的有关环保法令只要求对燃煤排放的 SO_2 有中等程度的排除, 这项技术所具有的投资省、装置简单、便于改造、能满足一般环保要求的特点越来越受到人们的关注。单纯的炉内直接喷钙脱硫效率只能达到 $30\%\sim 40\%$, 若再与尾部活化器增湿或在脱硫中添加催化剂等技术相结合, 如 LI-FAC 技术, 其脱硫效率可达 70% 以上, 因此具有广阔的发展前景。

(3) 流化床燃烧脱硫技术。

流化床燃烧脱硫技术包括常压鼓泡流化床(BFB)、常压循环流化床(CFB)、增压鼓泡流化床与增压循环流化床(PCFB) 燃烧技术。其中前三类已得到工业应用, PCFB 燃烧技术尚在工业示范阶段。

CFB 燃烧技术是最近发展起来的一种有效的燃烧方式, 它具有和煤粉炉相当的燃烧效率, 并且由于其燃烧温度低($850\sim 950^{\circ}\text{C}$), 正处于炉内脱硫的最佳温度段, 因而在不需增加设备和较低的运行费用下就能清洁地利用高硫煤。特别是烟气分离再循环技术的应用, 相当于提高了脱硫剂在床内的停留时间, 也提高了床内脱硫剂浓度, 同时床料间, 床料与床壁间的磨损、撞击使脱硫剂表面产物层变薄或使脱硫剂分裂, 有效地增加了脱硫剂的反应比表面积, 使脱硫剂的利用率得到相应的提高。稳定运行时的 CFB 炉燃烧脱硫效率可达 90% 以上。该技术现已在国内外得到广泛的应用, 大型化是当前 CFB 锅炉的主要发展方向。

PCFB 燃烧技术的出现主要是为了使其能与燃气轮机配套, 组成联合循环机组(PFBC-CC), 以提高整个热力循环的效率。一般而言, PFBC 机组效率在 $38\%\sim 42\%$, 脱硫效率在 90% 以上, 同时还具有较强的脱硝能力, 因此它也引起了人们的极大兴趣。

20 世纪 60 年代初, 我国开始研究和开发 CFB 燃烧锅炉, 至今已经历了 4 个阶段。第 1 阶段, 研究开发中小型流化床工业锅炉, 目前全国在用量达 3000 多台。第 2 阶段, 研究开发电厂用 CFB 锅炉, 目前 125MW 机组的 CFB 锅炉国产化技术已完全成熟。2002 年 10 月 19 日, 保定热电厂 450t/h 国产 CFB 炉并网发电一次成功, 河南新乡、开封电厂的 440t/h 国产 CFB 机组已于 2003 年 2 月并网发电。目前在建或即将建设的 125MW 等级机组的 CFB 锅炉已超过 30 台, 国产技术的 200MW CFB 锅炉示范工程正在进行中, 四川白马电厂 300MW 引进的 CFB 锅炉机组已于 2003 年 8 月 28 日正式开工建设。第 3 阶段, 研制煤气与蒸汽联产锅炉, 1994 年投入运行了 1 台 35t/h 的示范锅炉。第 4 阶段, 研制以流化床气化和燃烧为基础的 PFBC 联合循环发电技术, 目前已在徐州贾旺电厂进行示范。

三、烟气脱硫(Flue Gas Desulfurization, FGD)

烟气脱硫技术主要是利用吸收剂或吸附剂去除烟气中的 SO_2 , 并使其转化为稳定的硫化物或硫。最早的烟气脱硫技术在本世纪初就已经出现, 近几年来国外对烟气的脱硫、脱硝进行大量的研究。在工业发达国家, 工业脱硫装置的应用发展很快, 我国近十多年来

也开展了烟气脱硫技术的研究。至今,烟气脱硫的种类非常多,按脱硫的方式和产物的处理形式一般可分为干法、半干法和湿法3类。

(1) 湿法烟气脱硫技术(WFGD技术)。其主要原理是含有吸收剂的溶液或浆液在湿状态下脱硫和进行脱离产物处理。该法具有脱硫反应速度快、设备简单、脱硫效率高等优点,但普遍存在腐蚀严重、运行维护费用高及易造成二次污染等问题。

(2) 干法烟气脱硫技术(DFGD技术)。其脱硫吸收及产物处理均在干态下进行。该法具有无污水废酸排出、设备腐蚀小、烟气在净化过程中无明显温降、净化后烟气温高、利于烟气排气扩散等优点,但存在脱硫效率低、反应速度慢、设备庞大等问题。干法烟气脱硫技术由于能较好地回避湿法烟气脱硫技术存在的腐蚀和二次污染等问题,近年来得到迅速发展和应用。

(3) 半干法烟气脱硫技术(SDFGD技术)。半干法间有干法和湿法的一些特点,是脱硫剂在干状态下脱硫在湿状态下再生(如水洗活性炭再生流程)或者在湿状态下脱硫在干状态下处理脱硫产物(如喷雾干燥法)的烟气脱硫技术。特别是在湿状态下脱硫,在干状态下处理脱硫产物的半干法具有湿法脱硫速度快、脱硫效率高的优点,又有干法无废水废酸排出、脱硫后产物易于处理的好处而受到广泛的关注。

烟气脱硫技术的常见方法将在第二章中详细介绍。

第二章 火电厂烟气脱硫技术概述

第一节 FGD 技术的分类

烟气脱硫是世界上唯一大规模商业化应用的脱硫方法，是控制酸雨和二氧化硫污染最为有效和主要的技术手段。

目前，世界各国对烟气脱硫都非常重视，已开发了数十种行之有效的 FGD 技术，但是其基本原理都是以一种碱性物质作为 SO_2 的吸收剂，即脱硫剂。吸收剂的性能从根本上决定了 SO_2 吸收操作的效率，因而对吸收剂的性能有一定的要求。一般情况下，吸收剂可按下列原则进行选择：

- (1) 吸收能力高。要求对 SO_2 具有较高的吸收能力，以提高吸收速率，减少吸收剂的用量，减少设备体积和降低能耗。
- (2) 选择性能好。要求对 SO_2 吸收具有良好的选择性能，对其他组分不吸收或吸收能力很低，确保对 SO_2 具有较高的吸收能力。
- (3) 挥发性低，无毒，不易燃烧，化学稳定性好，凝固点低，不发泡，易再生，黏度小，比热容小。
- (4) 不腐蚀或腐蚀性小，以减少设备投资及维护费用。
- (5) 来源丰富，容易得到，价格便宜。
- (6) 便于处理及操作时不易产生二次污染。

完全满足上述要求的吸收剂是很难选择到的，只能根据实际情况，权衡多方面的因素有所侧重地选择。石灰（ CaO ）、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、碳酸钙（ CaCO_3 ）是烟气脱硫较为理想的吸收剂，因而在国内外烟气脱硫技术中获得最广泛的应用。

按脱硫剂的种类划分，FGD 技术可分为以下 5 种方法：

- (1) 以 CaCO_3 （石灰石）为基础的钙法。
- (2) 以 MgO 为基础的镁法。
- (3) 以 Na_2SO_3 为基础的钠法。
- (4) 以 NH_3 为基础的氨法。
- (5) 以有机碱为基础的有机碱法。

世界上普遍使用的商业化技术是钙法，所占比例在 90% 以上。

工业上利用废碱液吸收燃煤工业锅炉烟气中 SO_2 ，即利用锅炉冲渣水和湿法除尘循环