

电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置 运行与控制

华北电力大学 阎维平 刘 忠 王春波 编著
国电科技环保集团有限公司 纪立国



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置 运行与控制

华北电力大学 阎维平 刘 忠 王春波 编著
国电科技环保集团有限公司 纪立国



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

我国大型电站燃煤锅炉普遍采用石灰石湿法烟气脱硫装置。本书在讲述石灰石湿法烟气脱硫技术的基本原理、工艺系统和设备特点的基础上，着重讲述石灰石湿法烟气脱硫装置的运行、控制与性能试验，还介绍了脱硫废水处理、设备的维护与检修等内容。本书的内容面向烟气脱硫装置的运行、控制与管理，主要目的是帮助运行人员全面地了解和掌握石灰石湿法烟气脱硫装置的基本原理与运行知识。

全书共分九章，除第一章绪论外，其余八章分别介绍了石灰石湿法烟气脱硫技术的理论基础知识，石灰石湿法烟气脱硫装置及其主要设备，脱硫装置的运行、参数检测与控制，脱硫废水处理系统，烟气脱硫装置的性能试验方法，烟气脱硫装置的维护与检修，脱硫石膏的综合利用等。

本书可供从事电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置运行与管理的工程技术人员阅读参考，适合用作烟气脱硫装置运行人员的培训教材，也可作为高等学校电厂热能动力专业与环境工程专业的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置运行与控制 /
阎维平等编著. —北京：中国电力出版社，2005.10

ISBN 7 - 5083 - 3523 - 6

I . 电... II . 阎... III . 电站 - 燃煤锅炉 - 湿法 -
烟气脱硫 - 装置 IV . TM621.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 079671 号



中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

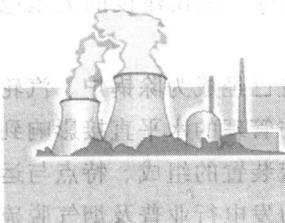
2005 年 8 月第一版 2006 年 4 月北京第二次印刷

787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 11.625 印张 261 千字

印数 3001—6000 册 定价 19.00 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题，我社发行部负责退换)



前言

近年来，我国国民经济快速增长，对能源的需求量也越来越大。燃煤电厂在电力供应中的地位日益突出，已经成为我国电力供应的主要来源。然而，燃煤电厂在带来巨大经济效益的同时，也带来了严重的环境污染问题。燃煤电厂排放的烟尘、二氧化硫、氮氧化物等有害物质对环境造成了极大的危害，严重威胁着人类的生存和发展。因此，研究和开发有效的烟气脱硫技术，已经成为当前环境保护和可持续发展的重要任务。

近年来，我国国民经济快速增长，对电力的需求增长更快，作为主要电源供应的燃煤发电机组逐年增加，电力工业煤炭的消耗量约为全国原煤产量的 40%，与燃煤有关的区域性和全球性的环境问题越来越突出。燃煤火力发电装置排放的对人类生存环境构成直接危害的主要污染物有粉尘、二氧化硫、氮氧化物及二氧化碳。我国火电厂动力用煤的特点是高灰分、高硫分煤的比例较大，而且几乎不经任何洗选等预处理过程，同时，火电厂硫氧化物排放的总量大而且集中。因此，火电厂的硫氧化物排放控制工作倍受重视。

在锅炉炉膛内的燃烧环境下，几乎煤中所有的可燃硫分均会迅速转化成为 SO₂。对占绝大多数的常规燃煤粉电站锅炉，其炉内燃烧温度很高，现在尚没有可以在炉内燃烧过程中高效脱除 SO₂ 的可行技术，也不可能通过改进炉内燃烧过程来抑制 SO₂ 的生成。因此，就目前的技术水平和现实能力而言，烟气脱硫是降低电站锅炉 SO₂ 排放量的比较有效的一种控制 SO₂ 排放的技术；而且，烟气脱硫装置布置在锅炉的尾部，对现有锅炉系统没有显著的影响，既可用于新装机组，也可用于现有机组的加装。因此，近年来，烟气脱硫装置的采用和技术的发展非常迅速。

大型电站燃煤锅炉烟气脱硫技术已经历了 30 多年的发展过程，已经投入应用的烟气脱硫技术有几十种。在烟气脱硫技术数十年的发展和大量实际应用的基础上，通过对脱硫工艺反应过程的深入理解和工程实践，一些脱硫工艺由于技术和经济上的原因逐步被淘汰，一些先进的脱硫工艺随着技术的发展而不断改善，脱硫率、运行可靠性和成本等方面有了很大的改进。石灰石湿法烟气脱硫装置是目前世界上商业化应用规模最大、脱硫效率最高、技术最为成熟的烟气脱硫装置。在我国，石灰石来源丰富、价格低廉，脱硫产物可综合利用，尤其适合大型电站锅炉。但是，石灰石湿法烟气脱硫装置的初投资和运行费用也较高，系统复杂。

我国从 2004 年 1 月开始实施国家环境保护总局与国家质量监督检验检疫总局 2003 年 12 月 30 日颁布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2003)，该标准分别对现有及新建火电厂锅炉烟尘、二氧化硫与氮氧化物最高允许排放浓度与排放速率规定了更严格的标准与明确的达标时间表。

近年来，我国各大型燃煤发电厂已经投运、正在建设或计划建设烟气脱硫装置，大多数首选技术成熟、运行可靠的石灰石湿法烟气脱硫装置。至今已有数台 600MW 等级和数

十台 300MW 等级的电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置投入运行，正在建设的大型电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置已达百台左右。

随着在我国大量石灰石湿法烟气脱硫装置投入运行，脱硫装置已经成为除锅炉、汽轮机和发电机外燃煤电站运行人员操作与管理的主要装置，其运行与管理的水平直接影响到电站的经济性与安全性。但是，绝大多数电厂运行人员对烟气脱硫装置的组成、特点与运行规律等比较生疏，尤其缺乏运行管理方面的知识，因此，在火力发电行业普及烟气脱硫装置运行知识，对推动我国洁净煤发电技术的发展和应用显得尤为重要。目前，还没有比较系统和全面地介绍石灰石湿法烟气脱硫装置运行与控制的参考科技书。为此，作者在多年从事该领域的教学、科研与调试工作的基础上，参考了大量国内外文献和工程技术人员总结的资料，引用了国内外最新的相关标准与规范，尝试写成了这本《电站燃煤锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置运行与控制》，以专门讲述石灰石湿法烟气脱硫装置的运行、控制与管理为重点，力求尽可能全面地介绍当前国内外在石灰石湿法烟气脱硫装置运行方面的内容。

编者认为读者已经基本掌握了热能工程与环境学科的基础知识和相关专业的内容，对燃煤电站的基本组成与工作过程等有较系统的了解，需要时读者可查阅有关的专业书籍。

石灰石湿法烟气脱硫装置运行与控制涉及的内容较为广泛，可以参考的有关技术文献较少，加之作者能够深入了解的领域有限，所以，难免出现错误和欠缺，敬请读者批评指正。

本书由华北电力大学阎维平教授、刘忠副教授、王春波副教授及国电科技环保集团有限公司纪立国高级工程师编写。

本书前言、第一章、第五章与第七章由阎维平编写，第二章与第三章由刘忠编写，第四章与第九章由刘忠、纪立国编写，第六章与第八章由王春波编写，华北电力大学控制科学与工程学院于希宁参与了第五章的编写。华北电力大学博士研究生邢德山、陈吟颖协助整理资料。阎维平策划与统稿全书。

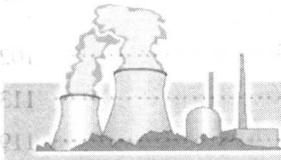
书稿由国电科技环保集团有限公司刘汉强和边新坚高级工程师审阅，并提出了很多宝贵意见，在此表示深切的感谢。

除了书末所列的参考文献外，作者在编写时还参阅了近年来我国电力、环境工程等行业工程技术人员总结和撰写的文献和一些非正式出版资料，恕难一一详列，在此谨向有关专家致谢。

本书的出版得到了华北电力大学与国电科技环保集团有限公司的资助。

编 者

2005 年 5 月 20 日



目 录

前言

第一章 绪论 1

第一节 燃煤电站二氧化硫的排放现状及危害 1

第二节 火电厂二氧化硫排放标准 2

第三节 石灰石湿法烟气脱硫技术的特点及应用概况 5

第二章 石灰石湿法烟气脱硫技术的理论基础 8

第一节 硫氧化物的生成机理 8

第二节 石灰石湿法烟气脱硫的理论基础 11

第三节 石灰石的成分分析 20

第四节 石灰石的消溶特性 23

第五节 影响石灰石湿法烟气脱硫效率的主要因素 26

第三章 石灰石湿法烟气脱硫装置及主要设备 32

第一节 石灰石湿法烟气脱硫工艺流程 32

第二节 石灰石浆液制备系统及设备 43

第三节 吸收系统及设备 47

第四节 烟气系统及设备 61

第五节 脱硫副产物处置系统及设备 68

第六节 防止结垢、磨损、腐蚀和冰冻的对策 72

第四章 石灰石湿法烟气脱硫装置的运行 77

第一节 脱硫装置的启动与停运 77

第二节 脱硫装置的运行调节 84

第三节 脱硫装置运行中的防腐与防垢 86

第四节 运行值班制度 88

第五节 脱硫装置常见故障、原因及处理措施 96

第五章 石灰石湿法烟气脱硫装置的运行参数检测与控制	102
第一节 运行参数检测与测点布置	102
第二节 脱硫装置的控制系统	113
第三节 脱硫装置的顺序控制、保护与联锁	119
第六章 石灰石湿法烟气脱硫装置的废水处理	122
第一节 石灰石湿法烟气脱硫废水的特点	122
第二节 脱硫废水处理的原理	124
第三节 脱硫废水处理工艺与系统	127
第四节 脱硫废水处理系统的常规操作及维护	129
第七章 烟气脱硫装置的性能试验	131
第一节 性能试验范围界定及性能试验准备	131
第二节 烟气中 SO ₂ 脱除率的计算	133
第三节 石灰石耗量测量与钙硫摩尔比计算	136
第四节 输入烟气脱硫装置的能量测量与计算	139
第五节 水与石膏产量或脱硫抛弃物量的测量	141
第六节 其他性能指标	142
第七节 烟气中水分、SO ₂ 及粉尘含量的测量	145
第八节 性能试验结果的不确定度分析及试验报告	154
第八章 石灰石湿法烟气脱硫装置的检修	156
第一节 烟气系统	156
第二节 石灰石制备、贮存及输送系统	160
第三节 二氧化硫吸收系统	163
第四节 副产品处理系统	166
第九章 脱硫石膏的成分分析及其综合利用	168
第一节 脱硫石膏的成分分析	168
第二节 脱硫石膏的特性	173
第三节 脱硫石膏的综合利用	175
参考文献	179



第一章

绪论

第一节 燃煤电站二氧化硫的排放现状及危害

我国已探明的一次能源储备中，煤炭约占总储量的 90%。在我国一次能源的生产和消费构成中，煤炭约占 2/3，是我国能源工业的支柱。2004 年，我国原煤产量接近 17 亿 t，预计 2005 年我国的原煤产量将达到 20 亿 t。我国的经济发展需要长期依赖煤炭提供可靠的能源供应，以煤炭为主的能源格局在今后相当长的一段时间内不会改变。

燃煤排放对人类生存环境构成直接危害的主要污染物有粉尘、硫氧化物（大部分为 SO_2 ，极少部分 SO_3 ）、氮氧化物 (NO_x) 及二氧化碳 (CO_2)。

SO_2 是当今天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。 SO_2 的污染属于低浓度、长期的污染，对自然生态环境、人类的健康、工农业生产等方面均造成很大的危害。

SO_2 对人类带来的最严重的问题是酸雨，这是全球性的问题。排放到大气中的 SO_2 、 NO_x 与氧化性物质反应生成硫酸和硝酸，最终形成 pH 值小于 5.6 的酸性降雨返回地面。酸雨对环境最突出的危害是会使湖泊变成酸性，导致水生生物死亡，使土壤酸化和贫瘠化，农作物及森林生长减缓。目前，煤炭燃烧产生 SO_2 所造成的污染面积已占国土面积的 40% 左右。

SO_2 对植物的危害主要是通过叶面气孔进入植物体，破坏叶皮上的毛细孔及植物正常的生理机能，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。

大气中的 SO_2 达到一定浓度后，就会对人、动物造成危害， SO_2 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 SO_2 生成 SO_3 和硫酸雾，其毒性要比 SO_2 大 10 倍以上。

SO_2 及其在大气环境中转化成的硫酸雾可被吸附在建筑物材料的表面，会使金属设备、建筑物等遭受腐蚀，大大降低其使用寿命。

我国 SO_2 排放量与煤炭消耗量有密切的关系，1995 年我国 SO_2 排放量达到 2370 万 t，成为世界上第一排放大国，且连续三年超过 2000 万 t。虽然之后几年回落至 2000 万 t 以下，但 2003 年又超过 2000 万 t。

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高灰分、高硫分煤的比例较大，而且几乎不经任何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 SO₂ 占全国排放总量的 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 SO₂ 排放量是控制我国 SO₂ 排放总量的重点。

在燃煤电站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 SO₂，对占绝大部分的燃煤粉锅炉来说，炉内燃烧温度很高，不利于有效地在燃烧过程中进行脱硫。现在尚没有可以在炉膛内的燃烧过程中高效脱除 SO₂ 的可行技术措施，也不可能通过改进炉内燃烧过程来抑制 SO₂ 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 SO₂ 排放的技术。

第二节 火电厂二氧化硫排放标准

我国从 2004 年 1 月 1 日开始实施国家环境保护总局与国家质量监督检验检疫总局 2003 年 12 月 30 日颁布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2003)，该标准对火力发电锅炉烟尘、二氧化硫及氮氧化物最高允许排放浓度和排放速率规定了更严格、更科学合理的排放控制要求。

该标准按三个时段对不同时期的火电厂建设项目分别规定了排放控制要求：

- (1) 1996 年 12 月 31 日前建成投产或通过建设项目环境影响报告书审批的新建、扩建、改建火电厂建设项目，执行第 1 时段排放控制要求。
- (2) 1997 年 1 月 1 日起至本标准实施前通过建设项目环境影响报告书审批的新建、扩建、改建火电厂建设项目，执行第 2 时段排放控制要求。
- (3) 2004 年 1 月 1 日起，通过建设项目环境影响报告书审批的新建、扩建、改建火电厂建设项目，执行第 3 时段排放控制要求。

一、火力发电锅炉烟尘、二氧化硫及氮氧化物的最高允许排放浓度

分别见表 1-1、表 1-2 与表 1-3。各表中所规定的的大气污染物排放浓度均指标准状态下（温度为 273K，压力为 101325Pa）的干烟气的数值。

表 1-1 火力发电锅炉烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度限值

时段	烟尘最高允许排放浓度 (mg/m ³)				烟气黑度 (林格曼黑度，级)
	第 1 时段		第 2 时段		
实施时间	2005 年 1 月 1 日	2010 年 1 月 1 日	2005 年 1 月 1 日	2010 年 1 月 1 日	2004 年 1 月 1 日
燃煤锅炉	300 ^① 600 ^②	200	200 ^① 500 ^②	50 100 ^③ 200 ^④	50 100 ^③ 200 ^④
					1.0
燃油锅炉	200	100	100	50	50

① 县级及县级以上城市建成区和规划区内的火力发电厂锅炉执行该限值。

② 县级及县级以上城市建成区和规划区以外的火力发电厂锅炉执行该限值。

③ 在本标准实施前，环境影响报告书已批复的脱硫机组，以及位于西部非两控区的燃用特低硫煤（入炉燃煤收到基硫分小于 0.5%）的坑口电厂锅炉执行该限值。

④ 以煤矸石等为主要燃料（入炉燃料收到基低位发热量小于等于 12,550 kJ/kg）的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

表 1-2 火力发电锅炉二氧化硫最高允许排放浓度

时段	第1时段		第2时段		第3时段
实施时间	2005年1月1日	2010年1月1日	2005年1月1日	2010年1月1日	2004年1月1日
燃煤锅炉及燃油锅炉	2100 ^①	1200 ^①	2100 1200 ^②	400 1200 ^②	400 800 ^③ 1200 ^④

① 该限值为全厂第1时段火力发电锅炉平均值。

② 在本标准实施前，环境影响报告书已批复的脱硫机组，以及位于西部非两控区的燃用特低硫煤（入炉燃煤收到基硫分小于0.5%）的坑口电厂锅炉执行该限值。

③ 以煤矸石等为主要燃料（入炉燃料收到基低位发热量小于等于12,550kJ/kg）的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

④ 位于西部非两控区的燃用特低硫煤（入炉燃煤收到基硫分小于0.5%）的坑口电厂锅炉执行该限值。

该标准规定的二氧化硫允许排放浓度，在国际同类标准体系中处于先进水平，世界上允许排放浓度最低的某些发达国家亦为400mg/m³。根据我国目前的实际状况，该排放浓度限值对绝大多数火力发电厂来说，均必须建设烟气脱硫装置。

表 1-3 火力发电锅炉及燃气轮机组氮氧化物最高允许排放浓度 (mg/m³)

时段	第1时段	第2时段	第3时段
实施时间	2005年1月1日	2005年1月1日	2004年1月1日
燃煤锅炉	$V_{daf} < 10\%$	1500	1300
	$10\% \leq V_{daf} \leq 20\%$	1100	650
	$V_{daf} > 20\%$		450
燃油锅炉	650	400	200
燃气轮机组	燃油		150
	燃气		80

二、火电厂全厂二氧化硫最高允许排放速率

新建、改建和扩建属于第3时段的火电厂建设项目，在满足表1-2规定的排放浓度限制值的同时，全厂二氧化硫的实际排放速率还须满足由式(1-1)计算的火电厂全厂二氧化硫最高允许排放速率限值Q的要求，即

$$Q = P \bar{U} H_g^2 \times 10^{-3}, \text{ kg/h} \quad (1-1)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i$$

$$H_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N H_{ei}^2}$$

式中 P——排放控制系数，按表1-4选取；

\bar{U} ——各烟囱出口处环境风速的平均值, m/s;

U_i ——第 i 烟囱出口处的环境风速, m/s, 按式 (1-4) 计算;

H_g ——全厂烟囱等效单源高度, m;

H_{ei} ——第 i 个烟囱的有效高度, m。

烟囱的有效高度 H_e 等于烟囱的几何高度 H_s 加上烟气抬升高度 ΔH , 即 $H_e = H_s + \Delta H$, ΔH 按式 (1-5) ~ 式 (1-9) 计算。

烟气抬升高度 ΔH 与烟囱排放热释率 Q_H 、烟囱出口烟温与环境温度之差 ΔT 、烟囱几何高度 H_s 及烟囱出口处的环境风速 U_s 有关, 当 ΔT 较低时, ΔH 还与烟气出口处实际烟速 V_s 和出口内径 d 有关。

(1) 烟囱排放热释率 Q_H 的计算式为

$$Q_H = c_p V_o \Delta T \quad (1-2)$$

式中 c_p ——烟气平均定压比热容, $1.38 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$;

V_o ——烟囱排烟率 (标态), m^3/s 。

(2) 烟囱出口烟温与环境温度之差 ΔT 的计算式为

$$\Delta T = T_s - T_a \quad (1-3)$$

式中 T_s ——烟囱出口烟温, K, 可用烟囱入口处烟气温度按 $-5^\circ\text{C}/100\text{m}$ 递减率换算所得值;

T_a ——烟囱出口处环境平均温度, K, 可用当地气象站观测近 5 年地面平均气温替代。

(3) 烟囱出口处的环境风速 U_s 的计算式为

$$U_s = \bar{U}_{10} \left(\frac{H_s}{10} \right)^{0.15} \quad (1-4)$$

式中 \bar{U}_{10} ——地面 10m 高度处平均风速, m/s, 采用当地气象站近 5 年观测的距离地面 10m 高度处的风速平均值, 当小于 2m/s 时, 取 2m/s。

根据不同的情况, 烟气抬升高度 ΔH 按以下各式计算:

(1) 当 $Q_H \geq 21000 \text{ kJ/s}$, 且 $\Delta T \geq 35 \text{ K}$ 时:

$$\text{城市、丘陵: } \Delta H = 1.303 Q_H^{1/3} H_s^{2/3} / U_s \quad (1-5)$$

$$\text{平原农村: } \Delta H = 1.427 Q_H^{1/3} H_s^{2/3} / U_s \quad (1-6)$$

(2) 当 $2100 \text{ kJ/s} \leq Q_H < 21000 \text{ kJ/s}$, 且 $\Delta T \geq 35 \text{ K}$ 时:

$$\text{城市、丘陵: } \Delta H = 0.292 Q_H^{3/5} H_s^{2/5} / U_s \quad (1-7)$$

$$\text{平原农村: } \Delta H = 0.332 Q_H^{3/5} H_s^{2/5} / U_s \quad (1-8)$$

(3) 当 $Q_H < 2100 \text{ kJ/s}$, 且 $\Delta T < 35 \text{ K}$ 时:

$$\Delta H = 2(1.5 V_s d + 0.01 Q_H) / U_s \quad (1-9)$$

表 1-4

各地区最高允许排放控制系数 P 限值

区 域	北京、天津、河北、辽宁、上海、江苏、浙江、福建、山东、广东、海南	山西、吉林、黑龙江、安徽、江西、河南、湖北、湖南	重庆、四川、贵州、云南、西藏、陕西、甘肃、青海、宁夏、新疆、内蒙古、广西
重点城市建成区与规划区	≤2.6	≤3.8	≤5.1
一般城市建成区与规划区	≤6.7	≤8.2	≤9.7
城市建成区与规划区外	≤11.5	≤13.3	≤15.4

注 1. 重点城市是指国务院批复的大气污染防治重点城市。

2. 一般城市是指县级及县级以上的城市。

三、有关计算规定

1. 排放浓度折算

实测的火电厂烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度，必须按式（1-10）进行折算，燃煤锅炉按过量空气系数 $a = 1.4$ 进行折算；燃油锅炉按过量空气系数 $a = 1.2$ 进行折算；燃气轮机组按过量空气系数 $a = 3.5$ 进行折算。

$$c = c' \times (a'/a) \quad (1-10)$$

式中 c ——折算的烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度， mg/m^3 ；

c' ——实测的烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度， mg/m^3 ；

a' ——实测的过量空气系数；

a ——规定的过量空气系数。

2. 全厂第 1 时段火力发电锅炉二氧化硫平均浓度

火力发电锅炉二氧化硫平均浓度 c 按式（1-11）计算，即

$$c = (c_1 \times V_1 + c_2 \times V_2 + \cdots + c_n \times V_n) / (V_1 + V_2 + \cdots + V_n) \quad \text{mg}/\text{m}^3 \quad (1-11)$$

式中 c_1, c_2, c_n ——按式（1-10）折算后的第 1 时段中第 1、2、 n 台锅炉二氧化硫浓度， mg/m^3 ；

V_1, V_2, V_n ——第 1 时段中第 1、2、 n 台锅炉排烟率（标态）， m^3/s 。

第三节 石灰石湿法烟气脱硫技术的特点及应用概况

一、火电厂锅炉烟气脱硫的工艺特点

(1) 烟气脱硫技术的基本原理都是以一种碱性物质作为 SO_2 的吸收剂（脱硫剂）。石灰石是大规模烟气脱硫较为有效、廉价的理想吸收剂之一，用石灰石制成的吸收剂浆液与烟气接触来进行脱硫反应。目前，以石灰石作为 SO_2 吸收剂的脱硫装置在国内外火电厂烟气脱硫中得到最广泛的应用。

(2) 烟气脱硫是指脱除烟气中的 SO_2 ，有的脱硫工艺在脱除 SO_2 的同时也脱除 SO_3 ，

有的工艺则不能有效地脱除 SO₃。但由于烟气中 SO₃ 的含量仅为 SO₂ 的 3% ~ 5%，在锅炉烟气中 SO₃ 一般只占到几十万分之几（按容积），因此，通常并不考虑 SO₃ 的脱除率。

(3) 由于燃煤电厂所产生的烟气量巨大，一般达每小时数十万到数百万立方米，烟温通常为 120 ~ 150℃，而烟气中的 SO₂ 浓度却十分低，通常每标准立方米烟气中只有数千毫克的 SO₂，而 SO₂ 脱除率通常要求在 90% 以上。因此，烟气脱硫装置庞大，运行费用也较高。

(4) 烟气脱硫工艺均会产生脱硫副产品，因此，实施烟气脱硫技术的同时还需考虑脱硫产物的有效回收与处理，以防止二次污染。

二、火电厂烟气脱硫装置的特殊性

火电厂烟气脱硫装置与火力发电设备相比较，其特点及运行规律有显著不同。

1. 脱硫装置多样性

由于燃煤电厂锅炉等主机设备的运行工况、煤质和排烟条件、现场条件、环保要求、脱硫吸收剂的来源、脱硫副产品的性质及其利用等方面差异，因此，尽管工艺流程基本相同，但不同制造厂家设计的装置结构和参数等均存在较大的差别，这与火电机组的产品单一、主机设备系列化有很大的不同。

2. 化工过程的工艺特点

火力发电设备的突出特点是存在大量耐高温的承压部件，以及防磨、防爆等，工艺过程以燃烧与传热为主要特征；而脱硫装置的设计和运行以强化传质，控制反应环境，处理大量的化学反应产物，防止设备腐蚀、结垢、冰冻与堵塞等为主要特征，更接近化工过程。

3. 运行的目标不同

脱硫装置运行的目标是控制烟气排放的 SO₂ 浓度及一定时间间隔内 SO₂ 的排放总量，而发电设备运行的目标是精确地向电网提供不能储存的电能，因而，两者的运行方式和要求的指标是不同的。脱硫装置的运行取决于锅炉设备的运行工况，而脱硫装置的运行工况对锅炉设备也存在不同程度的影响。

三、烟气脱硫装置的类型

根据吸收剂及脱硫产物在脱硫过程中的干、湿状态，火力发电行业一般将脱硫技术分为湿法、干法和半干（半湿）法。

湿法烟气脱硫技术是用含有吸收剂的浆液在湿态下脱硫和处理脱硫产物，该方法具有脱硫反应速度快、脱硫效率高、吸收剂利用率高、技术成熟可靠等优点，但也存在初投资大、运行维护费用高、需要处理二次污染等问题。应用最多的湿法烟气脱硫技术为石灰石湿法，如果将脱硫产物处理为石膏并加以回收利用，则为石灰石—石膏湿法，否则为抛弃法。抛弃法的设备简单、操作较容易，设备投资及运行费用可降低。当烟气中 SO₂ 浓度较低，脱硫产物无回收价值或投资有限，且大气污染物排放控制严格时，可考虑采用抛弃法，但废渣需要占用场地堆放，容易造成二次污染。

石灰石湿法烟气脱硫工艺对 SO_2 的脱除率通常可达到 95% 以上，而且，烟尘脱除率在 75% 左右，当入口烟尘浓度不大于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 时，不必在脱硫装置后布置除尘设备就可以满足现行烟尘排放标准。对煤种的适应性强，能适应高硫煤（3% 以上）与低硫煤（小于 1%），脱硫装置布置在锅炉的尾部，易于大型化，对现有锅炉系统没有显著的影响，既可用于新装机组，也可用于现有机组的加装，一般不会因脱硫装置而影响锅炉的正常运行。石灰石吸收剂廉价易得，脱硫副产品可用于生产建材产品和水泥缓冲剂等，减少运行费用。

其他湿法烟气脱硫技术还有氨洗涤脱硫和海水洗涤脱硫等。

干法烟气脱硫工艺均在干态下完成，无污水排放，烟气无明显温降，设备腐蚀较轻，但存在脱硫效率较低、反应速度慢、石灰石利用率较低等问题，有些方法在设备大型化进程中遇到很大的困难，技术尚不成熟（主要有炉内喷钙等技术）。

半干法通常具有在湿态下进行脱硫反应，在干态下处理脱硫产物的特点，可以兼备干法与湿法的优点，主要有喷雾干燥法、炉内喷钙加尾部增湿活化法、烟气循环流化床脱硫法、电子束辐照烟气脱硫脱氮法等。

四、石灰石湿法烟气脱硫装置在我国火力发电厂的应用

目前，在众多的脱硫工艺中，燃煤电厂的烟气脱硫技术以石灰石—石膏湿法工艺为主流，具有发展历史长、技术成熟、运行经验丰富、石灰石来源丰富、石膏可综合利用、商业化程度最高、可靠性较高等特点，脱硫装置投运率可达 95% 以上，单塔处理烟气量达到 1000MW 机组容量。到目前为止，我国已经投运和在建的火电厂烟气脱硫装置，尤其是 300MW 以上火电机组配套安装的脱硫装置大多采用石灰石湿法烟气脱硫，并成为我国火电厂烟气脱硫的主流装置，已有数台 600MW 等级和数十台 300MW 等级的燃煤电站锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置投入运行，正在建设的大型燃煤电站锅炉石灰石湿法烟气脱硫装置已经达到百台左右。

石灰石湿法烟气脱硫装置比较复杂，占地面积相对较大，初投资较高，厂用电率较高（约为 1% ~ 1.8%），需要脱硫废水处理设备。我国的石灰石湿法烟气脱硫技术正朝着进一步简化结构、减少投资、提高运行与管理水平、降低运行和维护费用的目标努力。



第二章

石灰石湿法烟气脱硫技术的 理 论 基 础

第一节 硫氧化物的生成机理

一、煤中硫的赋存形态

煤是一种低品位的化石能源。我国的原煤中硫分含量较高，大部分煤的硫含量变化范围较大，从0.2%~8%不等。煤中硫根据其赋存形态，可分为有机硫和无机硫两大类。有机硫是指与煤的有机结构相结合的硫，主要以C-S键结合在煤大分子骨架中，种类较多，结构复杂，如硫茂（噻吩）、硫醇R-SH、硫醚R-S-R、二硫化物R-S-S-R等化合物。其中最主要的是硫茂，它是一种杂环化合物，约占有机硫的60%，是煤中最普通的含硫有机结构。随着煤级的增高，噻吩类化合物越来越富集。变质程度较高的煤绝大部分有机硫属噻吩结构，硫化物硫含量极少，褐煤中硫化物含量虽占主导地位，但噻吩结构仍占有较大比例，随煤化程度的提高，煤中噻吩硫结构的比例逐渐增大，且噻吩结构的芳构化程度也逐渐提高。有机硫在煤中呈均匀分布。煤中主要有机硫化合物的结构如图2-1所示。



图 2-1 含硫化合物的结构

煤中有机硫的来源包括两类：一类是原始有机硫，主要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成因方式为主。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，如硫铁矿和硫酸盐硫，其中以磁铁矿(FeS_2)硫为主，又称矿物硫，它在煤中通常呈弥散相分布。此外，还有少量的白铁矿(FeS_2)、砷磁铁矿($FeAsS$)、黄铜矿($CuFeS_2$)、石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、绿矾($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)等。有些煤中还含有少量的单质硫。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。

泥炭沼泽中植物残体中的蛋白质所分解的硫化氢，与溶在水中的铁离子生成硫化亚铁，再与硫元素作用转变为黄铁矿。煤中细粉分散的黄铁矿可能是沉积过程中微生物生成的。硫酸盐硫在煤中主要以石膏的形式存在，少量以硫酸亚铁（绿矾）的形式存在。通常以硫酸盐含量增高，作为判断煤层是否受到氧化的标志。如果煤层形成后没有受到氧化，也没有受到含氧水的作用，则新开采出来的煤中不含硫酸盐硫。

在我国高硫煤中，硫的形态除少数小型矿区以有机硫为主外，绝大多数矿区以无机硫为主，可以用洗选的方法从煤中除去大部分的无机硫。低硫煤中的硫主要成分是有机硫。表 2-1 是我国煤中形态硫的区域分布统计结果。

表 2-1 我国煤中形态硫的区域分布

产煤区域	硫铁矿硫 ($S_{p,d}$) , %	有机硫 ($S_{o,d}$) , %	硫酸盐硫 ($S_{s,d}$) , %
东 北	1.91	0.62	0.17
华 北	1.69	0.94	0.13
华 东	1.09	0.98	0.09
中 南	1.62	1.46	0.12
西 南	2.69	0.74	0.11
西 北	1.14	1.59	0.09
全 国	1.61	1.04	0.11

根据能否与空气氧化燃烧，煤中硫又可分为可燃硫和不可燃硫。有机硫 (S_o)、磺铁矿硫 (S_p) 和单质硫 ($S_{e,i}$) 都能在氧气中燃烧，为可燃硫。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)。

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 2-2 是我国发电用煤含硫量的统计结果。从表 2-2 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，我国燃煤电站 SO_2 排放控制任务是十分艰巨的。

表 2-2 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

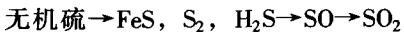
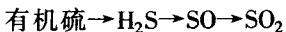
二、煤燃烧过程中硫氧化物的生成机理

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) 和硫酸蒸汽 (H_2SO_4) 等，统称为“硫的氧化物”，通常用 SO_x 表示。

煤受热后，在热分解释放挥发分的同时，煤中有机硫与无机硫也挥发出来。松散结合的有机硫（如硫醇、硫化物）在低温（< 700K）下就开始分解，而紧密集合的有机硫在较高温度（> 800K）下分解释放。这些挥发性硫在氧化性气氛下生成 SO₂；在还原性气氛下，则主要生成硫化氢（H₂S）或少量的硫氧化碳（COS）。

焦炭中的硫主要以硫化亚铁（FeS）形式存在，高温下与氧反应生成 SO₂，与氢反应生成 H₂S。无机硫的分解速度很慢，在还原气氛、温度小于 800K 以及足够的停留时间条件下，无机硫将分解成 FeS、S₂ 和 H₂S。生成的 FeS 在更高的温度（> 1700 K）和更长的停留时间才能分解，其分解产物为 Fe、S₂ 和 COS 等。这些硫化物与氧反应生成 SO₂ 和少量的 SO₃。

生成 SO₂ 的主要过程如下：



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 SO₂ 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。

在煤粉火焰中，煤中硫所生成的硫氧化物主要是气相成分 SO₂，约有 0.5% ~ 2.0% 的 SO₂ 会进一步氧化生成 SO₃。



理论计算得到的 SO₂ 向 SO₃ 的转化率是很小的，远低于实际测量值。多余的 SO₃ 不是从 SO₂ 和 O₂ 直接反应生成的，而是由以下两个途径产生。

(1) 在火焰高温区内，氧原子离解成氧自由基 (O·)，氧自由基与 SO₂ 反应生成 SO₃，即



火焰温度越高，氧自由基浓度越高，烟气在高温区停留时间越长，SO₃ 的生成量也就越多。所以，要控制 SO₃ 的生成，必须控制燃烧区的温度范围，避免温度过高或火焰过长。此外，降低过量空气系数对减小 SO₃ 的生成是有利的，但是，这对煤粉的燃尽率则有负面影响。

(2) 受热面上以及灰分中的金属氧化物的催化作用。在燃烧设备中，烟气离开炉膛进入对流受热面，虽然烟气温度降低了，但是由于受热面上的金属氧化物的催化作用，SO₃ 生成量仍将不断增加。这种催化作用也与温度有关。例如三氧化二铁 (Fe₂O₃) 的催化作用在 590℃ 左右最大，五氧化二钒 (V₂O₅) 在 540℃ 左右时出现最大值，且 V₂O₅ 的催化作用比 Fe₂O₃ 强。其他氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化钠等对 SO₂ 的氧化也有一定的催化作用。

受热面的积灰也能促进这种催化作用，因为灰分中含有多种金属氧化物，如 Fe₂O₃、