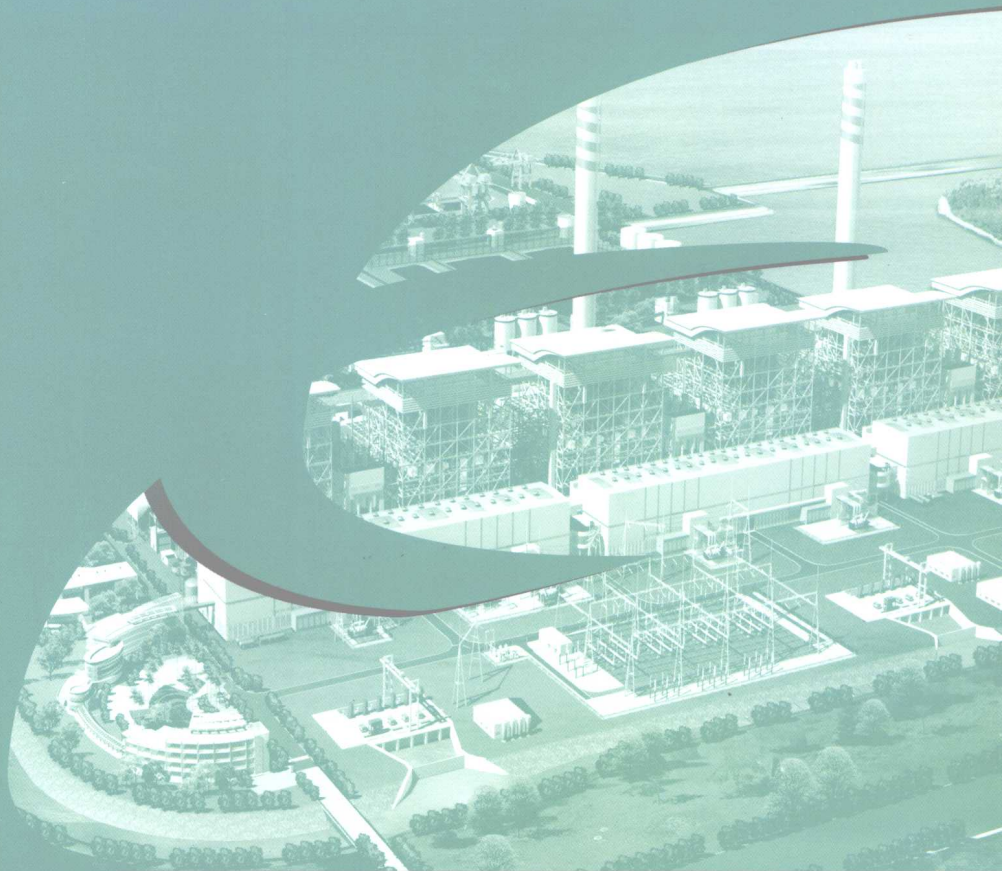


超超临界火力发电机组技术丛书

CHAOCHAO LINJIE HUOLI FADIANJIZU JISHU CONGSHU

超超临界机组 烟气净化设备及系统

熊立红 主编



化学工业出版社

本书是《超超临界火力发电机组技术丛书》的第五分册。全书在介绍了烟气中二氧化硫和氮氧化物的净化方法后,详细介绍了我国超超临界机组广泛应用的石灰石-石膏湿法烟气脱硫的设备及系统,内容包括石灰石浆液制备系统、烟气系统、SO₂吸收系统、浆液排放与返回系统、石膏脱水和储运系统、工艺水系统、废水处理系统、电气系统及控制系统、脱硫设备的运行和电厂脱硝技术。

本书可供从事超超临界火力发电机组设计、安装、调试、运行、检修的工程技术人员及管理人员阅读,也可作为现场运行、检修人员的培训教材和高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超超临界机组烟气净化设备及系统/熊立红主编. —北京:化学工业出版社, 2009.1
(超超临界火力发电机组技术丛书)
ISBN 978-7-122-03751-0

I. 超… II. 熊… III. 火力发电-发电机-机组-废气
净化-气体净化设备 IV. TM621.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 152211 号

责任编辑:郑宇印

装帧设计:于兵

责任校对:郑捷

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)

印装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 字数275千字 2009年1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: 35.00 元

版权所有 违者必究

《超超临界火力发电机组技术丛书》编委会

主 任：胡念苏

副 主 任：朱全利 肖大维 熊立红 毛慧和

编委会委员（按姓氏拼音排序）：

蔡 锴	陈汝庆	陈远楚	樊天竞
胡念苏	刘先斐	刘 勇	毛慧和
盛赛斌	王建梅	王育波	肖大维
熊立红	熊扬恒	杨 俊	喻红梅
袁立宏	张世荣	朱全利	

前 言

全世界能源的日益紧张以及对环境保护要求的日益严格,促使火力发电机组采用更高参数、更大容量以获得更佳效率,也能相对更有效地减少对环境的污染。同时,新技术、新材料领域的成果也为高参数机组的制造和应用提供了条件。事实上,自从锅炉、汽轮机成为大规模火力发电的主要动力设备以来,其发电机组一直沿着不断提高蒸汽参数、增大单机功率、改进材料性能和制造工艺、提高自动化水平的方向发展。其经济性、安全性、可靠性、清洁性、灵活性以及自动化程度都在得到不断的改善。

火力发电机组采用超超临界技术是提高汽轮发电机组经济性的有效手段,与同容量亚临界和常规超临界火电机组比较,超超临界机组的效率有明显的提高。我国超临界和超超临界机组已经成为今后一个时期火力发电机组建设的重点,同时正在加快进行超临界和超超临界机组制造、运行中的关键技术研究。2006年11月和12月,华能玉环发电厂和华电国际邹县发电厂的1000MW超超临界发电机组分别建成投产,标志着我国火力发电设备的制造和运行水平都进入了一个新阶段。

为满足广大技术人员和现场生产人员了解引进型超超临界火力发电机组的结构、运行、系统等知识的需要,我们组织编写了这套《超超临界火力发电机组技术丛书》。丛书包括《超超临界机组锅炉设备及系统》、《超超临界机组汽轮机设备及系统》、《超超临界机组电气设备及系统》、《超超临界机组控制设备及系统》、《超超临界机组烟气净化设备及系统》五个分册。

本丛书可供从事超超临界火力发电机组设计、安装、调试、运行、检修的工程技术人员及管理人员阅读,也可作为现场运行、检修人员的培训教材和高等院校相关专业师生的参考书。

《超超临界机组烟气净化设备及系统》是本丛书的第五分册。全书在介绍了烟气中二氧化硫和氮氧化物的净化方法后,详细介绍了我国超超临界机组广泛应用的石灰石-石膏湿法烟气脱硫的设备及系统,内容包括石灰石浆液制备系统、烟气系统、SO₂吸收系统、浆液排放与返回系统、石膏脱水和储运系统、工艺水系统、废水处理系统、电气系统及控制系统、脱硫系统的运行等;最后介绍了电厂脱硝技术。

本分册由武汉大学熊立红主编,其中,第一、三、六、八~十一章由熊立红编写,第二、四、五、七章由武汉龙净环保工程有限公司王育波和武汉大学樊天竞共同编写。

本分册在编写过程中,参阅了参考文献中列出的正式出版文献以及相关电厂、制造厂、设计院、安装单位和高等院校的技术资料、说明书、图纸等,得到了众多单位的大力支持,在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限和编写时间紧迫,错漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008年6月

目 录

第一章 概述	1
第一节 火力发电厂的污染物排放	1
第二节 二氧化硫和氮氧化物的危害	5
第三节 火力发电厂大气污染物排放标准	6
第四节 二氧化硫的净化方法	11
第五节 烟气脱硝技术	18
第六节 湿式石灰石/石灰-石膏法	19
第七节 脱硫设备的腐蚀问题	22
第八节 超超临界机组脱硫设备及系统	24
第二章 石灰石浆液制备系统	28
第一节 概述	28
第二节 石灰石储运系统	31
第三节 石灰石浆液磨制和配制系统	34
第四节 石灰石浆液供给系统	38
第五节 系统运行及维护	41
第三章 烟气系统	46
第一节 系统组成	46
第二节 增压风机	46
第三节 烟气再热器及烟气挡板	50
第四节 系统运行及维护	55
第四章 SO₂ 吸收系统	71
第一节 系统组成	71
第二节 吸收塔系统	71
第三节 浆液再循环系统	81
第四节 除雾器及其冲洗系统	88
第五节 脉冲悬浮系统	92
第六节 氧化空气系统	94
第七节 石膏排出系统	97
第八节 系统运行及维护	98
第五章 浆液排放与返回系统	104
第一节 系统组成	104
第二节 系统设备	106
第三节 系统运行及维护	107
第六章 石膏脱水和储运系统	109
第一节 系统组成	109
第二节 系统设备	109
第三节 系统运行及维护	113

第七章 工艺水系统	126
第一节 系统组成	126
第二节 系统设备及运行	128
第三节 滤液水系统	129
第八章 废水处理系统	133
第一节 脱硫废水处理工艺	133
第二节 系统组成及设备	135
第九章 电气系统及控制系统	137
第一节 电气系统及主要设备	137
第二节 控制系统功能	143
第三节 控制系统电源及气源	147
第十章 脱硫设备的运行	148
第一节 脱硫设备的正常运行监视与控制	148
第二节 FGD 故障及事故停机处理	155
第十一章 电厂脱硝技术	159
第一节 低 NO_x 燃烧技术	159
第二节 烟气脱硝技术	161
第三节 烟气同时脱硫脱硝技术	164
参考文献	168

第一章 概述

第一节 火力发电厂的污染物排放

燃煤火力发电厂的污染物主要来自于燃烧产生的大气污染物，如粉尘、硫的氧化物、氮氧化物、二氧化碳和微量重金属元素，此外，工业和生活废水也是污染物。煤炭作为一种低品位的能源，是最“脏”的燃料，污染物排放量最多。

一、粉尘与烟雾

(1) 微粒粉尘 微粒是指弥散在空气中的液态或固态物质，其粒度在分子级和 $500\mu\text{m}$ 之间，包括气溶胶、烟、尘、雾和炭黑等。气溶胶一般是指粒径小于 $1\mu\text{m}$ ，悬浮在空气中的固液微粒；烟是小于 $1\mu\text{m}$ 的固体颗粒；尘是由大于 $10\mu\text{m}$ 的固体微粒迅速沉降而成的， $10\mu\text{m}$ 微粒的沉降速度约为 $20\text{mm}/\text{min}$ ；雾是液体微粒，其直径可达 $100\mu\text{m}$ ；炭黑是极细的可集成串形的物质。

研究发现， $10\mu\text{m}$ 以下的浮游状颗粒（即飘尘）对人体危害最大，飘尘经过呼吸道沉积于肺泡的沉积率与飘尘颗粒大小关系密切。目前火电厂的静电除尘器的除尘效率可达 99.9% ，因此，解决粉尘对大气的污染问题已有相当成熟、可靠的技术。仅有少量的超细颗粒难以清除。

(2) 烟雾 烟雾是一种含有固体微粒和液体微滴的气溶胶。大气中的 SO_2 通过含有重金属的飘尘的催化作用而氧化成 SO_3 ， SO_3 遇水蒸气后便生成硫酸烟雾。

二、硫的氧化物

(1) 煤中硫的形态 煤中的硫可分为有机硫和无机硫两大类。无机硫又称矿物硫，其主要成分为黄铁矿 (FeS_2)，在煤中通常呈独立相弥散分布。有机硫在煤中均匀分布、构成煤分子的一部分。有机硫的主要存在形式是硫茛（噻吩），是一种杂环，约占有机硫的 60% ，另外 40% 为硫醇 $\text{R}-\text{SH}$ （R 表示碳氢基）、硫化物 $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ 和二硫化物 $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ 。分析发现，高硫煤中的硫主要是无机硫，约为有机硫的 3 倍；低硫煤中的硫主要是有机硫，约为无机硫的 8 倍。

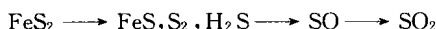
(2) 燃烧中硫的氧化物的形成 煤受热热解后，煤中有机硫与无机硫挥发分同时挥发出来，一般松散结合的有机硫在较低温度 ($<700\text{K}$) 下分解，紧密结合的有机硫在较高温度 (800K) 下分解释出。在有氧的条件下，它们全部氧化成 SO_2 ；在还原性气氛下，硫受热挥发出的主要是 H_2S （或 COS ），它经过如下的动力学途径氧化成 SO_2 ，即



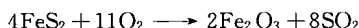
焦炭中的硫与 H_2 反应会生成 H_2S ，也可能与氧反应生成 SO_2 。

无机硫在温度 $<800\text{K}$ 、还原性气氛及足够停留时间的条件下将分解成 FeS 、 S_2 和 H_2S ，其分解速度很慢。生成的 FeS 在更高的温度 ($\geq 1700\text{K}$) 和较长的时间下又分解，分解产物

为 Fe、S₂ 和 COS 等，并进一步氧化成 SO₂ 和少量 SO₃。还有一部分 FeS 残留在焦炭中，并与灰中的其它成分形成低熔点共熔体，从而导致结渣。所生成的 H₂S 如同前述一样反应生成 SO₂，FeS₂ 在还原性气氛下的反应路径如下：

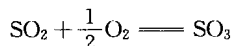


而在氧化性气氛下，FeS₂ 直接氧化生成 SO₂：



焦炭中残留的无机硫与灰中的碱金属氧化物发生化学反应生成硫酸盐，并在灰中固定下来。

综上所述，在煤粉火焰中，煤中硫燃烧所生成的主要气相成分是 SO₂。研究表明，约有大约 0.5%~2.0% 的 SO₂ 会进一步氧化成，即



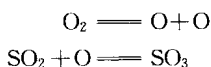
SO₃ 的转化的份额称为 SO₂ 向 SO₃ 的转化率 r ，即

$$r = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] + [\text{SO}_3]} \times 100\%$$

式中，[SO₂] 和 [SO₃] 分别表示为 SO₂ 和 SO₃ 的浓度。

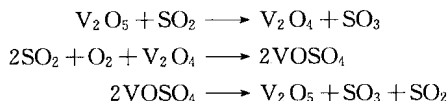
SO₂ 向 SO₃ 的转化率 r 可以通过理论计算得到，计算结果表明 SO₃ 生成量很少。但燃烧设备实测结果表明，SO₂ 向 SO₃ 的转化率比理论计算值高得多。研究发现，这些多余的 SO₃ 不是从 SO₂ 与 O₂ 的直接反应生成的，而是由下述两个途径产生的。

① 在火焰高温区，氧分子离解成氧原子，氧原子与 SO₂ 反应生成 SO₃，即



火焰温度越高，氧原子浓度越大，SO₃ 生成量增加。火焰拉长，烟气在高温区域的停留时间增加，SO₃ 增加。所以，要控制 SO₃ 的生成，则必须控制燃烧区域的温度与范围，不能过高过大。在这个区域中，减少供氧量将有利于减少 SO₃ 的生成量。

② 受热面积和氧化膜的催化作用 在燃烧设备中，烟气离开炉膛进入低温受热面，在受热面积和金属氧化物的催化作用下，SO₃ 生成量不断增加。这种催化作用与温度也有关系，如 V₂O₅ 在 540℃ 左右时的催化作用最大，Fe₂O₃ 的催化作用在 590℃ 左右最大，V₂O₅ 的催化作用比 Fe₂O₃ 的强。SO₂ 在 430~620℃ 条件下与 V₂O₅ 接触会产生以下反应：



其它如氧化硅、氧化铝、氧化钠等氧化物对 SO₂ 的氧化均有一定的催化作用，因为燃料灰中含有多种金属氧化物，所以受热面的积灰也能促进 SO₂ 的氧化。

综上所述，影响 SO₃ 生成量的主要因素如下。

- ① 燃料中的含硫量 燃料中含硫量越多，SO₂ 和 SO₃ 生成量越多。
- ② 过剩空气系数 过剩空气系数越大，SO₃ 生成量越多。
- ③ 火焰中心温度 火焰中心温度越高，SO₃ 生成量越多。

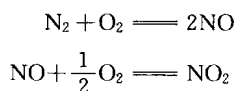
三、氮氧化物

燃烧过程中生成的氮氧化物主要是 NO 和 NO₂，通常把这两种氮的氧化物统称为 NO_x。其中 NO 的生成量占 90% 以上。

NO_x 的生成有三种不同的机理：热力型 NO_x，约占总氮氧化物的 20%~50%，是燃

烧过程中空气中的 N_2 在高温下氧化生成的；快速型 NO_x ，是在过量空气系数为 0.7~0.8 时，燃料中的碳氢化合物 CH_x 与空气中的 N_2 由预混燃烧生成的，其生成地点在燃烧初期的火焰面内部，而不是发生在火焰面的下游，且反应时间极短，所以在实际燃烧装置中，快速 NO_x 量很少，对于煤粉炉而言，快速 NO_x 的生成量小于 5%；燃料型 NO_x ，是燃料中所含的氮在燃烧过程中氧化而生成的氮氧化物，约占总氮氧化物的 75% 左右。

(1) 热力型 NO_x 热力型 NO_x 是在燃烧过程中空气中的氮和氧在高温下生成的 NO 及 NO_2 总和，其总反应方程为：



热力型 NO_x 的反应机理又称捷里多维奇 (Zeldovich) 机理，空气中的 N_2 在高温下氧化，热力型 NO 并非按上述方程直接生成，而是以一组不分支连锁反应进行。氮原子不是由氮分子分解产生，而是通过 $N + N_2 = N + NO$ 产生。

影响热力型 NO_x 生成的主要因素是温度、氧浓度及在高温区的停留时间。其中温度的影响最大，热力型 NO_x 的生成速率与温度几乎呈指数的关系。热力型 NO_x 生成量会随着氧浓度增大和在高温区停留时间的延长而增加。实际煤粉锅炉中，降低燃烧温度，使炉内温度分布均匀，都能够有效地降低热力型 NO_x 的生成。

(2) 快速型 NO_x 快速型 NO_x 是弗尼莫尔在 1971 年发现的。碳氢化合物燃料燃烧在燃料过浓时，在反应区附近会瞬间快速生成 NO_x 。

在碳氢化合物燃烧时，特别是富燃料燃烧时，会析出大量的 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2 等，会破坏 N_2 的分子链而生成 HCN 及 CN 等，该组分反应活化能较低，故反应速度较快。 HCN 、 CN 与 O 、 OH 反应生成 NCO ， NCO 被进一步氧化后生成 NO 。有一种观点认为 90% 的快速型 NO_x 是通过 HCN 生成的。此外，研究发现火焰中 HCN 达到最高值转入下降阶段时存在大量的氮化物，这些氮化物和氧原子等快速反应而生成 NO 。由前述可见，快速型 NO_x 来源于空气中的 N_2 ，类似于热力型；但 NO 的生成机理却与燃料型相似，在 HCN 生成后与燃料型 NO_x 生成途径基本一致。

快速型 NO_x 生成对温度不敏感，一般情况下，对不含氮的碳氢燃料在较低温度燃烧时，才重点考虑快速型 NO_x ，如内燃机的燃烧过程，对煤粉燃烧，快速型 NO_x 生成量占总生成量的 5% 以下。

(3) 燃料型 NO_x 煤中的氮原子与各种碳氢化合物相结合形成氮的环状或链状化合物，如 C_5H_5N 、 $C_6H_5NH_2$ 等。煤中氮有机化合物的 C—N 结合键能比空气中氮分子的 $N \equiv N$ 键能小得多，在燃烧时容易分解。从氮氧化物生成的角度看，氧更容易首先破坏 C—N 键与氮原子生成 NO 。煤燃烧时燃料型 NO_x 约为 NO_x 生成总量的 75%~90%。

在一般燃烧条件下，煤中氮有机化合物先被分解成氰 (HCN)、氨 (NH_3) 和 CN 等中间产物，作为挥发分而析出，称为挥发分 N；而残留在焦炭中的氮称为焦炭 N。挥发 N 要比其它挥发分析出晚一些，一般当挥发分析出 10%~15% 时，挥发分 N 才开始析出。燃料 N 转化为挥发分 N 的比例与煤种、析出时的温度及加热速度有关。在挥发分氮中， HCN 与 NH_3 所占比例与多种因素有关：对于烟煤， HCN 比例一般大于 NH_3 ，劣质烟煤则以 NH_3 为主，无烟煤挥发分 N 中 HCN 与 NH_3 均较少；煤中燃料 N 以芳香环结合时，挥发分 N 以 HCN 为主，燃料 N 以胺的形式存在时， NH_3 是主要的热解初始产物；挥发分 N 中 HCN 及 NH_3 产率随温度增高而增加，但温度超过 1000~1100℃ 时， NH_3 含量达到饱和；随温度上

升, 燃料 N 转化为 HCN 的比例大于转化为 NH_3 的比例。

燃料型 NO_x 的反应机理较热力型复杂得多, 两种形态的氮氧化物 HCN 及 NH_3 以不同的反应途径生成 NO, 同时伴随 NO 还原为 N_2 的反应。HCN 氧化为 NCO 后, 可能有两条反应途径, 取决于反应条件。在氧化性气氛中, NCO 会进一步氧化生成 NO; 而在还原性气氛中, NCO 会反应生成 NH。NH 在氧化气氛中会进一步氧化生成 NO, 成为 NO 的生成源, 同时, 又能与已生成的 NO 进行还原反应, 使 NO 还原为 N_2 。

在通常燃烧温度下, 煤粉燃烧时由挥发分生成的 NO_x 占燃料型 NO_x 的 60%~80%。而由焦炭生成的 NO_x 则占 20%~40%。焦炭 N 生成 NO_x 的情况较复杂, 与氮在焦炭中 N—C、N—H 之间的结合状态有关。有人认为焦炭 N 是通过焦炭表面多相反应而生成 NO_x ; 也有人认为焦炭 N 与挥发分 N 一样, 是首先以 HCN 及 CN 的状态析出后氧化生成 NO_x 的。但研究表明, 在氧化性气氛中, 随着过量空气的增加, 挥发分 NO_x 增长迅速, 明显超过焦炭 NO_x 的增长。这可能由两方面原因所致: 焦炭 N 生成 NO_x 的活化能较碳氧反应的活化能大, 故焦炭 NO_x 是在火焰尾部生成, 其所处烟气的氧浓度较低, 再加上因温度较高, 可能焦炭中的灰熔融而使焦炭反应表面减少, 致使焦炭 NO_x 生成量减少; 另一方面, 焦炭表面具有还原作用, 在碳及煤灰中 CaO 的催化作用下, 可促进焦炭 NO_x 还原。

可以看出, NO_x 生成的最大特点就是与煤的燃烧方式、燃烧工况有关系。 NO_x 生成量强烈地依赖于燃烧的温度水平, 此外与风煤比、传热和煤种以及煤、空气和燃烧产物的混合程度有关。正因为这样, 可以通过改善燃烧方式, 改变锅炉运行条件来降低 NO_x 生成量。

四、氧化亚氮

燃烧过程中氧化亚氮 (N_2O) 的排放引起较大的重视, 它不但能破坏大气同温层的臭氧层, 也是一种温室效应气体, 它对大气环境的破坏作用越来越被人们所了解。 N_2O 能通过生命过程永久产生, 是大气中含量居第二的含氮物质。 N_2O 主要是对环境的直接作用而间接影响生命活动, 对人体没有很大的危害。

煤粉燃烧过程 N_2O 的排放量很少, 煤在流化床锅炉燃烧过程中生成的 N_2O 较多。低 NO_x 燃烧器中 N_2O 排放几乎不变, 用氨的选择性催化还原也无影响, 用氨的选择性非催化还原则使 N_2O 稍有增加, 用尿素或氢氨酸时 N_2O 大量增加。

五、二氧化碳

二氧化碳 (CO_2) 是一种温室气体, 化石燃料燃烧排放的 CO_2 约占 CO_2 排放总量的 70%。燃烧和地球植被破坏是 CO_2 浓度增加的主要原因。

碳在完全燃烧时生成 CO_2 , 碳是煤燃烧发热量的主要来源。



随着世界能源消耗的不断增长, 温室气体 (尤其是 CO_2) 的排放量主要取决于所用燃料的构成, 高含碳燃料 (如煤炭) 燃烧产生的 CO_2 排放量大。 CO_2 的排放量与机组的热效率有直接的关系。

六、微量重金属元素

(1) 微量重金属元素 重金属元素及其化合物最重要的是对人体的污染, 对环境 (包括对大气、水及土壤) 也有污染。痕量重金属元素的浓度超过一定值就会显示出极大的毒性, 其中影响较大的元素的有砷 (As)、铅 (Pb)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、镍 (Ni)、钴 (Co) 等, 这些痕量元素即使在浓度较低的情况下也有相当大的毒性。

(2) 原煤中痕量元素的分布 煤中含有大量的矿物质, 矿物质中含有多种痕量元素, 它

们有的与煤中的矿物质结合，如与硫化物、碳酸盐、硫酸盐、硅铝酸盐等结合；有的与煤中的有机物结合；有的则在有机质和矿物质中都有存在。存在于矿物质中的元素，有的倾向于以碳酸盐形式存在，有的则倾向于以硫化物形式存在。

(3) 煤燃烧过程中痕量元素的分布、排放及迁移 根据痕量元素在煤燃烧过程中的行为，可以将他们划分为三类：第一类元素极不易汽化，它们始终存在于残渣中或者介于残渣与细微粒子之间；第二类在燃烧与汽化的过程中元素发生了汽化，但在以后的过程中随即凝结下来，它们存在于极细小的不易被除尘器捕获的粒子中，常常被释放到大气中去；第三类是挥发性元素，如汞，在燃烧过程中始终以气体的形式存在。这三类的划分不是绝对的，它们存在交叉。

在煤粉燃烧锅炉中，炉内火焰温度常常高于 1400°C 。煤粉被喷射进炉膛内，悬浮于炉膛中着火并燃烧。煤粉内的矿物质开始经历热分解、熔化、裂解、汽化、凝结等过程。一大部分痕量元素挥发、汽化，存在于气相中，一些较大的矿物粒子部分熔化，而另外一些耐火的矿物质则可能完全不熔化。这样矿物质就形成了两部分，一部分存在于炉渣或炉底灰中，一部分留在烟气中的飞灰或蒸气中。当燃烧产物烟气离开炉膛时开始冷却，此时处于气相的痕量元素通过均相凝聚作用形成新的细小微粒，或者通过异相作用凝聚在已有的颗粒上，使原来的颗粒变大，这样导致多种微量元素在细小粒子中的富集。

存在于烟气中的重金属元素部分被除尘器所捕获，成为除尘器灰，而另外一部分则通过除尘器进入到大气中去，造成对大气的污染。燃烧产生的灰、渣常用水力输送方式送往灰场，有害物质进入灰水，可以通过一些途径对环境造成影响。

(4) 重金属排放的控制 煤燃烧中重金属排放的控制方法很多，主要有如下几种：

① 通过控制燃烧工况来减少重金属向大气中的排放，温度、气氛、煤粉细度等都是影响亚微米级颗粒形成的因素，降低温度、适当提高煤粉细度、延长炉内停留时间及保持氧化性气氛等都有利于控制重金属向大气中的排放；

② 利用除尘器能有效地除去烟尘中的重金属，从而减少大气污染；

③ 用浮选法除去原煤中的重金属；

④ 使用固体吸附剂来捕获并固定重金属化合物。

第二节 二氧化硫和氮氧化物的危害

一、二氧化硫气体的危害

(1) 对人体健康的危害 SO_2 是一种无色的、具有强烈刺激性气味的气体，容易溶于人体的体液和其它黏性液中，长期影响会导致上呼吸道感染、慢性支气管炎、肺气肿等多种疾病，危害人类健康。 SO_2 在氧化剂和光的作用下，会生成硫酸盐气溶胶，使人致病，甚至增加病人死亡率。

(2) 对植物的危害 高浓度的 SO_2 会使植物产生急性危害，叶片表面产生坏死斑，甚至直接使植物叶片枯萎脱落；而低浓度 SO_2 则影响植物的生长机能，造成产量下降，品质变坏。

(3) SO_2 对金属的腐蚀 大气中的 SO_2 对金属的腐蚀主要是对钢结构的腐蚀。由于金属腐蚀造成的直接损失远大于水灾、火灾、风灾和地震造成损失的总和。据统计，每年发达国家因金属腐蚀而带来的直接经济损失约占国民经济总产值的 $2\% \sim 4\%$ 。金属腐蚀直接威

胁到工业设施、交通设施和生活设施的安全。

二、氮氧化物气体的危害

氮氧化物会刺激肺部，使人对感冒之类的呼吸系统疾病抵抗力变差，而呼吸系统有问题的人士如哮喘病患者，更容易受到二氧化氮影响。氮氧化物可能对儿童造成肺部发育受损。长期吸入氮氧化物可能会导致肺部构造改变。

氮氧化物与氮氢化合物在紫外线照射下会发生反应形成有毒烟雾，称为光化学烟雾。光化学烟雾具有特殊气味，会刺激眼睛，伤害植物，使大气能见度降低。

三、酸雨的危害

排放到大气中的 NO_x 和 SO_2 等污染物经输送、转化和沉降而被清除。大气中 NO_x 和 SO_2 的沉降有干沉降和湿沉降两种。通常所说的酸雨就是湿沉降。一般将 pH 值小于 5.6 的降水称为酸雨。干沉降中，附着在颗粒物上的 NO_x 或 SO_2 ，经转化后生成的硝酸盐或硫酸盐借重力作用回到地面、水域、植被表面和建筑物上，其中的细微粒子可能经呼吸道、皮肤进入人体。 SO_2 的湿沉降主要有三条途径：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 类似。

酸雨对农业生态系统、水生生态系统、森林生态系统、人体健康以及建筑物和材料等方面均有危害。酸雨对农业生态系统的危害主要表现为会引起农作物的减产。我国受酸雨危害的农作物据报道主要有小麦、水稻、棉花、山芋、蔬菜、桑树、西瓜等。酸雨对水生生态系统的危害主要有两方面：一为水质的酸化，使水域的物理、化学性质发生变化，使不适应酸性水质的一些浮游植物和动物显著减少，使得各生物群体之间相互联系的食物链破坏，造成物种的灭绝或减少；二是水质酸化导致 Al、Ca、Mg 等金属离子大量溶出，它们在水中的浓度增高，对水生生物的毒性增大。酸性水质也会对鱼类的受精带来不良影响，抑制鱼类的繁殖与生长，甚至使其灭绝。酸雨对森林生态系统的危害是会引起森林树木叶片黄化、落叶，甚至死亡。酸雨对人体健康的危害是间接的和潜在的。由于酸雨造成的土壤的酸化和对土壤的淋洗作用，使得土壤中的 Al、Ca 等金属离子活化，具有很强的毒性，对作物及鱼类产生毒害。同时，酸化的水还能溶解自来水管中的 Cu、Zn、Al 等金属。当人们饮用溶解有 Cu、Zn、Al 等金属的水或食用这些被毒害的作物、鱼类时，健康就受到危害。酸雨还会加速建筑物和材料的腐蚀，破坏各种材料、建筑物和人工制品。

第三节 火力发电厂大气污染物排放标准

一、国际大气污染法规

当前国际上的大气排放法规主要是关于 SO_2 、 NO_x 和飘尘的排放法规，有些国家针对限定痕量无机、有机成分以及温室气体的排放，制定了相应的法规。由于燃料中的硫分易于控制，大气中 SO_2 的测量方法已成熟，所以 SO_2 排放法规最先实施。

有关污染的法规和标准有三种类型：①基于排放的法规，用于限制特定大气污染源的排放速率；②基于保护对象的法规，用于限定地面污染物的最大允许浓度；③间接控制法规，是通过限制燃料成分（如硫分和灰分）及限制电厂选址以及装备的最低技术标准来控制环境质量。

固定污染源的排放标准常是针对工业界的，它又有两种类型：对点源的限制和全局性限制，即限制特定区域内所有点源的总排放率。

通常采用每焦耳输出/输入能量的纳克 (ng/J) 污染物或每立方米烟气中 mg 污染物 (mg/m³) 为单位。以浓度为单位 (如 mg/m³) 的缺陷是可通过稀释 (如向烟气中引入额外的空气) 来满足标准的要求，但实际排放的污染物并未减少。这种缺陷可通过将浓度标准和单位时间的重量标准结合起来来克服，如在限定烟气中 O₂ 或 CO₂ 浓度的条件下，给出每小时所排放污染物的千克数。还可以通过基于时间的持续平均或在任意时间、任意运行条件下的最大允许值来强化标准。

基于保护对象的标准就是周围大气空间的质量标准，是给定时间内周围环境污染物的浓度上限。环境质量标准通常根据健康准则 (如污染毒性、持续时间和受保护区域特性) 来建立。

联合国欧洲委员会制定的关于大范围跨国界大气污染的 1979 年公约是一个控制大气污染的国际性举措，该公约覆盖了东、西欧和北美地区，于 1983 年生效。协议的焦点是预防并保证使用“经济上可行的最好的可供使用的技术”。公约涉及各种类型的大气污染物，包括硫和氮的化合物、重金属、多环芳烃类的碳水化合物和各种尺度各种物性的颗粒。公约还建立了两个后续协议的法律框架。

(1) 1985 年在赫尔辛基由 20 个国家签订了关于硫的排放协议，并于 1987 年生效，它要求各签约国在 1980~1993 年间，至少将国内和跨国界的硫排放量削减 30%。

(2) 1988 年在保加利亚首都索菲亚由 18 个国家签订了关于氮氧化物的协议，于 1991 年生效。协议要求将 1994 年的 NO_x 排放量维持在 1987 年的水平上 (美国为 1978 年)，并在 1996 年后持续削减。其中 12 个签约国还签订了进一步的附加协议，到 1998 年要再削减 30%。

二、中国火电厂大气污染物排放标准

最新的中国火电厂大气污染物排放标准 (GB 13223—2003) 于 2003 年 12 月 23 日发布，2004 年 1 月 1 日实施。

(1) 主要内容与适用范围 标准按时间段规定了火电厂大气污染物最高允许排放限值，适用于现有火电厂的排放管理以及火电厂建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收和建成运行后的排放管理。

(2) 规范性引用文件 下列文件中的条款通过该标准的引用而成为本标准的条款：

- ① GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法；
- ② HJ/T 42 固定污染源排气中氮氧化物的测定紫外分光光度法；
- ③ HJ/T 43 固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法；
- ④ HJ/T 56 固定污染源排气中二氧化硫的测定碘量法；
- ⑤ HJ/T 57 固定污染源排气中二氧化硫的测定定电位电解法；
- ⑥ HJ/T 75 火电厂烟气排放连续监测技术规范；
- ⑦ 空气与废气监测分析方法 (中国环境科学出版社)。

烟气在温度为 273K，压力为 101325Pa 时的状态简称“标态”。该标准中所规定的大气污染物排放浓度均指标准状态下干烟气的数值。西部地区是指重庆市、四川省、贵州省、云南省、西藏自治区、陕西省、甘肃省、青海省、宁夏回族自治区、新疆维吾尔自治区、广西壮族自治区、内蒙古自治区。

(3) 时段的划分 该标准分三个时段，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 日起至该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 自 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（含在第 2 时段中通过环境影响报告书审批的新建、扩建、改建火电厂建设项目，自批准之日起满 5 年，在本标准实施前尚未开工建设的火电厂建设项目），执行第 3 时段排放控制要求。

(4) 烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度限值 各时段火力发电锅炉烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度执行表 1-1 规定的限值。

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)
	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	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及规划区内的火力发电锅炉执行该限值。

② 县级及县级以上城市建成区及规划区以外的火力发电锅炉执行该限值。

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的坑口电厂锅炉执行该限值。

④ 以煤矸石等为主要燃料的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

(5) 二氧化硫最高允许排放浓度限值 各时段火力发电锅炉二氧化硫最高允许排放浓度执行表 1-2 规定的限值。第 3 时段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%）的坑口电厂锅炉须预留脱硫装置空间。

表 1-2 火力发电锅炉二氧化硫最高允许排放浓度/(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	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的坑口电厂锅炉执行该限值。

③ 以煤矸石等为主要燃料的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

④ 位于西部非两控区内的燃用特低硫煤的坑口电厂锅炉执行该限值。

在该标准实施前，环境影响报告书已批复的第 2 时段脱硫机组自 2015 年 1 月 1 日起执

行 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 的限值,其中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 $12550\text{kJ}/\text{kg}$)的资源综合利用火力发电锅炉执行 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 的限值。

(6) 氮氧化物最高允许排放浓度限值 火力发电锅炉及燃气轮机组氮氧化物最高允许排放浓度执行表 1-3 规定的限值。第 3 时段火力发电锅炉须预留烟气脱除氮氧化物装置空间。液态排渣煤粉炉执行 $V_{\text{daf}} < 10\%$ 的氮氧化物排放浓度限值。

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/m^3)

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	$V_{\text{daf}} < 10\%$	1500	1300	1100
	$10\% \leq V_{\text{daf}} \leq 20\%$	1100	650	650
	$V_{\text{daf}} > 20\%$			450
燃油锅炉		650	400	200
燃气轮机组	燃油			150
	燃气			80

(7) 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,在满足规定的排放浓度限值要求时,还须同时满足火电厂全厂二氧化硫最高允许排放速率限值要求。火电厂全厂二氧化硫最高允许排放速率按式(1-1)~式(1-3) 计算。

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

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i \quad (1-2)$$

$$H_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N H_{ei}^2} \quad (1-3)$$

式中 Q ——全厂二氧化硫允许排放速率, kg/h ;

P ——排放控制系数;

$\bar{U}$ ——各烟囱出口处环境风速的平均值, m/s ;

H_g ——全厂烟囱等效单源高度, m ;

H_{ei} ——第 i 个烟囱有效高度, m ;

U_i ——第 i 个烟囱出口处的环境风速, m/s 。

烟囱的有效高度计算方法如下:

$$H_e = H_s + \Delta H \quad (1-4)$$

式中 H_e ——烟囱有效高度, m ;

H_s ——烟囱几何高度, m ,当烟囱几何高度超过 240m 时,仍按 240m 计算;

ΔH ——烟气抬升高度, m 。

(8) P 值的确定 各地区最高允许排放控制系数 P 执行表 1-4 中给出的限值。

(9) 监测 火电厂大气污染物的监测应在机组运行负荷的 75% 以上进行。火电厂大气污染物的采样方法执行 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》规定。火电厂大气污染物的分析方法见表 1-5。

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
重点城市建成及规划区 ^①	≤ 2.6	≤ 3.8	≤ 5.1
一般城市建成及规划区 ^②	≤ 6.7	≤ 8.2	≤ 9.7
城市建成和规划区外	≤ 11.5	≤ 13.3	≤ 15.4

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。

表 1-5 火电厂大气污染物分析方法

序 号	分析项目	大气污染物分析方法
1	烟尘	GB/T 16157 重量法
2	烟气黑度	林格曼黑度法《空气和废气监测分析方法》 测烟望远镜法《空气和废气监测分析方法》 光电测烟仪法《空气和废气监测分析方法》
3	二氧化硫	HJ/T 56 碘量法 HJ/T 57 定电位电解法 自动滴定碘量法《空气和废气监测分析方法》 非分散红外吸收法《空气和废气监测分析方法》 电导率法《空气和废气监测分析方法》
4	氮氧化物	HJ/T 42 紫外分光光度法 HJ/T 43 盐酸萘乙二胺分光光度法 定电位电解法《空气和废气监测分析方法》 非分散红外法《空气和废气监测分析方法》

实测的火电厂烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度必须执行 GB/T 16157 规定按公式 (1-5) 进行折算，燃煤锅炉按过量空气系数折算值 $\alpha=1.4$ 进行折算；燃油锅炉按过量空气系数折算值 $\alpha=1.2$ 进行折算；燃气轮机组按过量空气系数折算值 $\alpha=3.5$ 进行折算。

$$C = C' \times \left(\frac{\alpha'}{\alpha} \right) \quad (1-5)$$

式中 C ——折算后的火电机组烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度， mg/m^3 ；

C' ——实测的火电机组烟尘、二氧化硫和氮氧化物排放浓度， mg/m^3 ；

α' ——实测的过量空气系数；

α ——规定的过量空气折算系数。

全厂第 1 时段火力发电锅炉二氧化硫平均浓度按式 (1-6) 计算。

$$C = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2 + \Delta + C_n \times V_n}{V_1 + V_2 + \Delta + V_n} \quad (1-6)$$

式中 C ——全厂第 1 时段火力发电锅炉二氧化硫平均浓度， mg/m^3 ；

C_1, C_2, C_n ——按折算后的第 1 时段中第 1、2、 n 台火力发电锅炉二氧化硫浓度， mg/m^3 ；

V_1, V_2, V_n ——第 1 时段中第 1、2、 n 台火力发电锅炉排烟率， m^3/s (标准)；

标准中 $1\mu\text{mol}/\text{mol}$ (1ppm) 二氧化硫相当于 $2.86\text{mg}/\text{m}^3$ 二氧化硫质量浓度。氮氧化物质量浓度以二氧化氮计，按 $1\mu\text{mol}/\text{mol}$ (1ppm) 氮氧化物相当于 $2.05\text{mg}/\text{m}^3$ ，将体积浓度

换算成质量浓度。

第四节 二氧化硫的净化方法

脱硫方法可以分为燃烧前脱硫、炉内脱硫和烟气脱硫三类。

高烟囱排放是减轻污染的一种办法，该方法是利用具有一定高度的烟囱，将燃烧装置产生的有害气体排放到远离地面的大气层中，使污染物通过大气的自然气象条件在大气中弥散、稀释、降低浓度，从而不造成明显的危害，以达到改善污染源附近地区大气环境的目的。电站锅炉的烟囱高度一般是根据电站有害物质的排放量及附近环境允许的污染条件来确定的。

高烟囱排放虽然具有一定的保护环境的效果，但它并未减少有害物的排放总量，而且距离电厂较远处地面的 SO_2 浓度基本上与烟囱高度无关，因而这种方法是暂时的、局部地区的环境效果造成长远的、对其它区域的环境恶化，使生态环境遭到破坏。所以在采用高烟囱的同时，还应辅以其它措施，如采用低硫燃料或部分排烟脱硫等方法。

控制 SO_2 排放可采用多种方法：煤燃烧前对煤进行洗煤和选煤，可以脱除约 10%~20% 的硫分；在煤燃烧时采用一些先进的燃烧方法，如循环流化床技术、煤气化技术也可以控制 SO_2 的形成。就目前的技术水平和现实能力而言，采用烟气脱硫仍是降低 SO_2 排放量最经济、有效的手段。

美国、德国、日本等发达国家从 20 世纪 70 年代起就对各种烟气脱硫工艺和装置进行了试验研究。商用的 FGD 系统虽然在 20 世纪 70 年代和 80 年代遇到一系列问题（如结垢、腐蚀、机械故障等），且 FGD 系统能耗大、占地面积大、投资和运行费用高，但最近 20 多年，通过对 FGD 工艺化学反应过程和工程实践的进一步理解，FGD 在运行可靠性、脱硫率和成本方面有了很大的改进，其运行可靠性可达 99%，目前 FGD 技术已经步入实用化阶段。FGD 的发展大致可分为 3 个阶段：①20 世纪 70 年代初~70 年代末为第 1 代 FGD；②20 世纪 80 年代初~80 年代末为第 2 代 FGD；③20 世纪 90 年代初以来为第 3 代 FGD。

以石灰石湿法为代表的第 1 代 FGD 技术开始在电厂应用，主要包括：石灰石湿法、石灰湿法、双碱法、 MgO 湿法钠基洗涤、柠檬酸盐清液洗涤、碱性飞灰洗涤和 Wellman-Lord 工艺等。

由于北欧和西欧国家制定了非常严格的 SO_2 排放标准，第 2 代烟气脱硫技术始发于 20 世纪 80 年代初。在联合国、欧洲经委会空气污染控制协议的约束下，欧洲的大部分国家都先后加入了“30% 削减俱乐部”，批准执行了 SO_2 削减计划。第 2 代 FGD 以干法、半干法为代表，主要有喷雾干燥、CFB、LIFAC 和管道喷射等。在这个阶段，石灰石/石灰湿法得到了显著的改进完善。

美国燃煤电厂自 20 世纪 90 年代以来使用的第 3 代 FGD，均为脱硫率 $>95\%$ 的石灰石/石灰湿法工艺，而脱硫副产品作为商业石膏得到应用。20 世纪 90 年代后，许多发展中国家（主要是亚洲国家）为控制酸雨都积极制定了严格的排放标准。第 3 代 FGD 技术的主要特点有：

- ① 性价比高，投资和运行费用都有较大幅度的下降；
- ② 湿法脱硫工艺更趋成熟，大容量机组的大量投运，使湿法脱硫工艺的经济性更具