燃煤污染物排放控制技术

RANMEI WURANWU PAIFANG KONGZHI JISHU

金　晶　张守玉　郝小红　门传铃　编著

中国建筑工业出版社

RANMEI WURANWU PAIFANG KONGZHI JISHU

责任编辑：张文胜　姚荣华
封面设计：樊　崢

ISBN 978-7-112-13367-3

(21107)定价：50.00 元

经销单位：各地新华书店、建筑书店
网络销售：本社网址 http://www.cabp.com.cn
网上书店 http://www.china-building.com.cn
博库书城 http://www.bookuu.com
图书销售分类：城市建设·市政工程·环境工程 (B50)

燃煤污染物排放控制技术

金　晶　张守玉　郝小红　门传铃　编著

中国建筑工业出版社

图书在版编目（CIP）数据

燃煤污染物排放控制技术/金晶等编著. —北京：中国建筑工业出版社，2011.9
ISBN 978-7-112-13367-3

Ⅰ.①燃… Ⅱ.①金… Ⅲ.①煤烟污染-空气污染控制 Ⅳ.①X511

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 129566 号

责任编辑：张文胜　姚荣华
责任设计：董建平
责任校对：赵　颖　刘　钰

燃煤污染物排放控制技术

金　晶　张守玉　郝小红　门传铃　编著

*

中国建筑工业出版社出版、发行（北京西郊百万庄）
各地新华书店、建筑书店经销
霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版
北京市安泰印刷厂印刷

*

开本：787×1092 毫米　1/16　印张：24　字数：583 千字
2012 年 1 月第一版　2012 年 1 月第一次印刷
定价：**50.00** 元

ISBN 978-7-112-13367-3
（21107）

版权所有　翻印必究
如有印装质量问题，可寄本社退换
（邮政编码　100037）

前　言

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国之一。目前我国能源仍然以煤炭为主，未来相当长一段时间内，煤炭在我国一次能源结构中的主体地位不会改变，这已成为不争的现实。

但是，能源消费尤其是煤炭直接作为能源燃烧是造成当今环境恶化的一个主要原因。20 世纪重大的大气环境污染事件，如酸雨、臭氧减少、全球气候变暖、光化学烟雾污染、城市煤烟雾等，都与燃煤相关。大气中的主要污染物，如硫氧化物、氮氧化物、烟尘、颗粒物、有机污染物、重金属的主要来源都是煤的燃烧，这些污染物对人类健康和生态环境造成了不可逆转的损害。因此，研究、开发新型、高效燃煤污染物排放控制技术，实现煤炭高效、洁净、经济利用已成为我国面临的重大任务。

本书由金晶教授组织并负责撰写前言、统稿，由金晶、张守玉、郝小红、门传玲共同编著。全书共分 8 章，着重介绍了燃煤污染物的燃烧前控制技术、燃烧中的生成控制技术、燃烧后的净化技术以及先进的煤燃烧高效低污染发电技术。第 1 章概述了燃煤污染物的环境问题，介绍了国内外的大气污染物排放标准；第 2 章介绍了燃煤污染物炉前控制技术，主要包括选煤技术、型煤技术和水煤浆技术；第 3 章介绍了硫氧化合物的产生与炉内控制技术；第 4 章介绍了氮氧化物的产生与炉内控制技术，重点阐述了燃料分级燃烧技术原理，总结了上海理工大学的相关研究成果；第 5 章重点介绍了重金属和汞的排放控制技术；第 6 章介绍了烟气净化技术，主要包括静电除尘、烟气脱硫、烟气脱硝技术；第 7 章介绍了二氧化碳排放控制技术，主要介绍了 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术、化学链燃烧技术的原理和上海理工大学相关研究成果；第 8 章介绍了先进的洁净煤发电技术，主要包括大型循环流化床技术、燃气-蒸汽联合循环技术、整体煤气化联合循环发电技术、超超临界技术。

本书参考引用了大量国内外相关文献资料，同时也引用了大量上海理工大学的同事及研究生们的研究成果，并得到他们的许多帮助，在此一并表示衷心的感谢！

本书可以为热能工程、环境保护、火力发电、能源利用等领域的技术工作者、研究人员、提供非常有益的参考，也可以作为高等院校能源与动力工程等相关专业研究生和本科生的教学用书。

本书第 1 章、第 2 章由门传玲编写、第 3 章和第 8.1 节、8.3 节由张守玉编写，第 4 章、第 5 章、第 7 章、第 8.2 节由金晶编写，第 6 章和第 8.4 节由郝小红编写。

编著者长期从事煤燃烧方面的科研与教学工作，但由于该书涉及的内容知识面宽泛、相关技术发展速度快，作者学术水平和时间有限，书中难免存在错误和不足，恳请读者予以指正。

编著者

2011 年 6 月

目　录

第 1 章　燃煤污染物的环境问题 …… 1

1.1　燃煤环境污染的产生及危害 …… 1
1.1.1　煤炭利用与环境问题 …… 1
1.1.2　燃煤引起的酸雨及其危害 …… 3
1.1.3　燃煤引起的温室效应及其危害 …… 9
1.2　大气环境管理及大气环境标准 …… 13
1.2.1　保护大气环境和防治大气污染的法规 …… 13
1.2.2　大气环境的质量标准 …… 14
1.2.3　大气污染物的排放标准 …… 15

第 2 章　炉前控制技术 …… 22

2.1　选煤技术 …… 22
2.1.1　国内外选煤技术现状 …… 23
2.1.2　我国选煤工业存在的问题 …… 32
2.1.3　选煤技术的发展趋势 …… 33
2.2　其他炉前控制技术 …… 34
2.2.1　型煤技术 …… 34
2.2.2　水煤浆技术 …… 36

第 3 章　硫氧化合物的产生与炉内控制技术 …… 42

3.1　煤炭中硫的存在形式 …… 42
3.2　煤燃烧中硫氧化物的生成机理 …… 43
3.2.1　SO_2 的生成机理及其排放浓度 …… 44
3.2.2　SO_3 的生成机理及其对烟气露点的影响 …… 47
3.3　石灰石固硫机理 …… 51
3.3.1　石灰石燃烧固硫机理分析 …… 52
3.3.2　燃烧中石灰石脱硫反应动力学分析 …… 53
3.4　炉内燃烧脱硫技术 …… 60
3.4.1　型煤固硫 …… 60
3.4.2　流化床锅炉炉内脱硫 …… 61
3.4.3　炉内喷钙脱硫 …… 65

第 4 章　氮氧化物的产生与炉内控制技术 …… 79

4.1　煤中的含氮量及氮的存在形式 …… 79

4.1.1 不同煤种的含氮量 …… 79
4.1.2 煤中氮的存在形式 …… 80
4.2 NO_x 的生成机理 …… 80
4.2.1 概述 …… 80
4.2.2 热力型 NO_x（Thermal NO_x） …… 82
4.2.3 快速型 NO_x（Prompt NO_x） …… 83
4.2.4 燃料型 NO_x（Fuel NO_x） …… 84
4.2.5 N_2O 的生成机理 …… 87
4.3 氮氧化物的抑制 …… 91
4.3.1 煤燃烧生成的 NO_x 的抑制 …… 91
4.3.2 N_2O 的抑制 …… 94
4.4 低 NO_x 燃烧技术 …… 96
4.4.1 空气分级燃烧 …… 96
4.4.2 燃料分级燃烧（再燃） …… 100
4.4.3 低过量空气燃烧 …… 124
4.4.4 烟气再循环燃烧 …… 124
4.4.5 低 NO_x 燃烧器 …… 125
4.5 低 NO_x 炉膛设计 …… 135
4.5.1 炉膛容积热负荷 …… 135
4.5.2 燃烧器布置与炉膛几何形状 …… 136
4.6 煤粉炉的低 NO_x 燃烧系统 …… 138
4.7 液态排渣炉的低 NO_x 燃烧系统 …… 139
4.8 水煤浆燃烧降低 NO_x 排放技术 …… 140
4.9 流化床锅炉燃烧降低 NO_x 排放技术 …… 141

第 5 章 重金属和汞的排放控制技术 …… 147

5.1 燃煤重金属污染 …… 147
5.1.1 煤中重金属的含量 …… 147
5.1.2 重金属排放的影响因素及规律 …… 150
5.1.3 燃煤重金属污染现状及危害 …… 152
5.1.4 燃煤重金属污染控制方法 …… 153
5.2 煤燃烧中汞的形态及排放 …… 157
5.2.1 汞的性质及危害 …… 158
5.2.2 煤燃烧过程中汞污染物的形成 …… 160
5.2.3 影响汞脱除率的主要因素 …… 163
5.3 燃煤锅炉汞排放控制技术 …… 165
5.3.1 煤中汞的含量 …… 165
5.3.2 飞灰和底灰中汞的含量及粒度分布 …… 167
5.3.3 燃煤汞污染的控制技术 …… 169
5.3.4 汞污染控制技术的发展趋势 …… 184

第 6 章 烟气净化技术 …… 192

6.1 烟气净化的基本原理 …… 192

6.2 烟尘脱除技术 …… 193
6.2.1 静电除尘 …… 194
6.2.2 袋式除尘 …… 200
6.3 烟气脱硫技术 …… 222
6.3.1 湿法烟气脱硫工艺 …… 224
6.3.2 干法烟气脱硫工艺 …… 243
6.3.3 半干法烟气脱硫工艺 …… 249
6.3.4 烟气脱硫方案的选择 …… 255
6.4 烟气脱硝技术 …… 257
6.4.1 选择性催化还原脱硝 …… 257
6.4.2 选择性非催化还原脱硝 …… 260
6.4.3 其他脱硝方法 …… 261
6.5 联合除尘、脱硫、脱硝技术 …… 263
6.5.1 湿式烟气脱硫、除尘一体净化技术 …… 263
6.5.2 SNCR 与电子束辐射技术联合应用 …… 265

第 7 章 二氧化碳排放控制技术 …… 266

7.1 化学链燃烧技术 …… 267
7.1.1 化学链燃烧技术原理及研究现状 …… 267
7.1.2 金属载氧体和燃料的选择 …… 271
7.1.3 金属载氧体的制备与性能表征 …… 271
7.1.4 金属载氧体的反应性能研究 …… 277
7.1.5 金属载氧体的循环能力研究 …… 283
7.1.6 金属载氧体的积碳特性研究 …… 285
7.2 富氧燃烧技术 …… 289
7.2.1 富氧燃烧技术的概述 …… 289
7.2.2 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术的研究现状 …… 291

第 8 章 先进的洁净煤发电技术 …… 306

8.1 大型循环流化床燃烧技术 …… 306
8.1.1 固体颗粒的流态化现象 …… 308
8.1.2 循环流化床锅炉中气固流动 …… 312
8.1.3 循环流化床锅炉燃烧 …… 317
8.1.4 循环流化床锅炉燃烧装置 …… 325
8.1.5 循环流化床燃烧技术 …… 329
8.1.6 循环流化床燃烧技术的发展 …… 334
8.2 燃气-蒸汽联合循环 …… 337
8.2.1 燃天然气或燃油的燃气-蒸汽联合循环 …… 338
8.2.2 燃煤的燃气-蒸汽联合循环 …… 340
8.2.3 燃煤联合循环技术的污染物排放结果比较 …… 349
8.3 整体煤气化联合循环发电技术 …… 349
8.3.1 IGCC 技术的发展 …… 350

8.3.2 IGCC 的组成 …… 352
8.3.3 IGCC 的优缺点 …… 360
8.3.4 IGCC 未来发展的关键技术 …… 361
8.4 超超临界技术 …… 365
8.4.1 国内外超超临界机组的发展现状 …… 366
8.4.2 超超临界发电机组的若干技术 …… 369

第 1 章　燃煤污染物的环境问题

1.1　燃煤环境污染的产生及危害

众所周知，能源消费是造成当今环境恶化的一个主要原因，尤其是煤炭在直接作为能源燃烧过程中，存在着效率低、污染严重的问题。目前我国能源仍然以煤炭为主，改变能源结构，使用油、气、电等清洁能源，与我国的国情又不太相适应。未来相当长一段时间内，煤炭在我国一次能源结构中的主体地位不会改变，这已成为不争的事实。

煤燃烧为人们提供热能的同时，却产生大量对大气有污染的物质。我国的大气污染现状主要是由能源结构决定的。20 世纪 80 年代以来，随着我国经济持续迅速发展，城市化进程加快，资源能源消耗量大幅度增加，2009 年全国煤炭消费量达 30.2 亿 t，全国年排放二氧化硫 2214.4 万 t、烟尘 847.4 万 t、工业粉尘 523.6 万 t。这些数据均列世界前茅，我国是世界上大气环境污染最严重的国家之一。

我国的大气环境主要呈现为煤烟型污染特征，煤炭燃烧排放的二氧化硫和烟尘，分别占二氧化硫总排放量的 90%和烟尘总排放量的 70%。煤炭燃烧排放的二氧化碳，占二氧化碳总排放量的 85%。我国煤炭燃烧排放二氧化硫的主要污染源有燃煤发电厂、燃煤工业锅炉、燃煤工业窑炉等。

我国大气污染控制主要表现在工业领域的污染控制。能源合理利用是解决我国大气污染最重要的途径。在我国一次能源消费结构中，煤炭占 70%，而发电用煤占煤炭消耗总量的 35%，其他煤炭则用于工业及民用燃烧。有 84%的煤炭直接燃烧，洗煤能力的增长落后于原煤生产量的增长，我国煤炭入洗率为 25%，发达国家一般多在 60%～80%。我国正在推行清洁煤炭政策、改善能源结构的措施，积极推广使用煤炭洗选加工、型煤及燃煤脱硫等技术。同时加大清洁能源的开发和利用，提高各类燃烧设备技术及制造水平，关停能耗高、排污量大的燃烧设备，实现节能降耗。另外加强我国大气污染防治法规标准建设，加强监管。

1.1.1　煤炭利用与环境问题

煤炭作为一种能源，人类已经使用了很长时间，但作为人类的基本能源需求，即照明、取暖的资源和提供完成工农业和运输等需求的动力的来源，则是进入 19 世纪以后的事。1800 年，世界煤炭的产量约为 1500 万 t，而到 1900 年已超过了 7 亿 t。世界依赖于煤炭的高峰在 20 世纪初来临，在当时提供了世界能源消费中的 90%，此后，石油资源的发现在一定程度上缓解了世界对煤炭的依赖。

世界煤炭资源储量丰富。目前世界煤炭可经济开采储量约有 9844.53 亿 t，其中，储量前五位的国家依次是美国 2499.94 亿 t，占世界的 25.4%；俄罗斯 1570.10 亿 t，占世

界的15.9%；中国1145.00亿t，占世界的11.6%；印度843.96亿t，占世界的8.6%；澳大利亚820.9亿t，占世界的8.3%。这五个国家的煤炭储量已经占到了世界的69.8%。值得注意的是，除中国外，其余国家和地区的储采比均在100年以上。中国的煤炭生产量居世界之首，储采比仅为82年（来源于《中国能源的可持续发展前景》）。

在我国能源探明储量中，煤炭资源十分丰富，其所占比例达70%，而油、气资源仅占4%左右。截至2009年，煤炭1000m以浅保有储量约1万亿t，其中探明可采储量1145亿t。按目前的生产和消费水平，可以开采使用100年以上。而石油可采储量只有38亿t，可采年限仅20年；天然气总资源量为38万亿m^3，探明剩余可采储量可开采37年。由于我国油、气资源赋存条件较差，产量不可能有大幅增长。另外，虽然水资源比较丰富，但分布极不均匀，70%集中在远离负荷中心的西南地区，水电开发还存在着不少限制性因素。我国富煤、缺油、少气的资源条件决定了在很长时期内以煤炭为主的能源消费结构。

煤炭因其资源的丰富和价格的相对稳定，已成为动力生产的首选燃料。我国是目前世界上少数几个一次能源以煤为主的国家之一，煤炭提供了我国75%的工业燃料，76%的发电能源和80%的民用商品能源，在我国一次能源的生产和消费结构中均约占3/4。2010年，我国消费煤炭13.62亿t，占能源消费总量的66.73%，预计50年内仍将保持在50%以上。表1-1所示为我国能源需求及构成状况。直到2050年，我国能源的消费量仍是相当惊人的，接近53亿t标准煤，其中煤炭所占比重仍高达66.13%，与目前水平持平。因此，可以预见在未来能源利用中，煤炭仍将是支持我国能源供应的主要来源。

中国能源需求与构成预测（百万吨标煤） **表1-1**

年份	1995		2010		2030		2050	
燃料	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比	消耗量	所占百分比
煤	925	74.02	1362	66.73	2277	66.78	3494	66.13
油	230	17.88	300	14.70	395	11.57	588	11.13
气	24	1.87	100	4.9	241	7.07	492	9.30
核能	5	0.39	104	5.08	211	6.18	344	6.51
水电	75	5.83	157	7.70	244	7.17	297	5.62
其他能源	0.13	0.01	18	0.90	42	1.23	69	1.31
合计	1286	100	2041	100	3409	100	5283	100

同其他能源形式相比，在现在的世界能源系统中，由于煤的可获得性好，资源相对充足，因此是最为可靠的能源，也是相对廉价的能源。通常相同热值下，国际天然气、油的价格是煤的2～3倍。但煤炭是一种低品位的能源，目前其利用效率还很低，在开采、加工、运输、转换和利用过程中对生态环境造成了很大的危害。20世纪重大的大气环境污染事件，如酸雨、臭氧减少、全球气候变暖、光化学烟雾污染、城市煤烟雾等，都与燃煤相关。大气中的主要污染物，如硫氧化物、氮氧化物、烟尘、颗粒物、有机污染物、重金属的主要来源都是煤的燃烧，这些污染物对人类健康和生态环境造成了不可逆转的损害。

目前，我国空气中85%的二氧化硫和70%的烟尘来自燃煤，由燃煤排放的SO_2而引

发的“酸雨”污染近年来愈演愈烈，引起的酸雨覆盖面积已占国土面积的30%以上。我国的大气污染物中由燃料燃烧产生的污染物约占全部污染物数量的70%，而煤炭则是所有燃料中污染最为严重的一种。由于我国能源利用方式相对落后，能耗高、利用率低、低空排放以及城市畸形发展，人口、经济、交通过分集中，是世界上大气污染状况比较严重的国家之一，城市大气污染尤为突出。北方城市的污染水平高于南方城市，冬季高于夏季，早晚高于中午，非采暖期由于风沙和扬尘的作用，大气中颗粒物浓度也较高。

大气污染与能源消费有直接的关系，煤炭燃烧排放的大量污染物是造成我国大气污染的最主要原因。大气主要污染物是悬浮颗粒物和二氧化硫。据有关研究表明，我国烟尘排放量的70%、二氧化硫的85%、氮氧化物的67%都来自于燃煤。2000年之前，全国烟尘、SO_2排放量总体上随煤炭消费量的降低而呈减少趋势，但随着2002年以来煤炭消费量的快速增加，烟尘、SO_2排放总量也增长较快，尤其是SO_2排放量与煤炭消费呈高度正相关关系。由于工业废气除尘技术成熟而且资金投入较SO_2控制相对较低，烟尘排放控制相对较容易实现。

大气污染物排放由工业和生活两大部分组成，在我国80%以上的SO_2、烟尘是由工业部门排放的，生活SO_2、烟尘排放占的比例低于20%。由于生活能源消费的增长相对缓慢，而且生活能源中液化气、煤气和电力等优质能源比例上升、能源利用效率不断提高，生活污染物排放量平稳下降。

火电行业、以煤炭为燃料的中小工业锅炉和民用燃煤是主要的大气污染物排放源。工业行业中的煤炭消费大户也是重点的排污源。2009年，SO_2排放量居前五位的工业行业是电力业、非金属矿物制品业、化工制造业、黑色金属冶炼业和有色金属冶炼业。这五个行业的SO_2排放量占工业行业总排放量的85%，其中电力业占61.7%，是最大的SO_2排放源；电力业、非金属矿物制品业和化工制造业的烟尘排放量居前三位，这三个行业烟尘排放占重点统计企业排放量的69.5%，其中电力业占46.4%。

火电业是最大的煤炭消费部门。随着电力需求的日益旺盛，火电用煤将会逐步达到产煤国家80%以上煤炭用于发电的先进国家水平，例如美国是世界第一大火电国，其一次能源中煤炭所占比例仅为25%，但90%的煤炭用于发电。

煤炭的不可再生和燃煤引发的不断恶化的环境后果，促使人们努力寻求替代能源技术。但要完全取代现在占一次能源消费构成近70%的煤炭资源，仍是一项十分艰巨的任务。我国因燃煤造成的污染是十分严重的，与其他国家相比，除煤炭消费量大这一客观事实外，另一个主要原因是全社会对使用洁净煤还未达成共识。因此，实现煤炭高效、洁净、经济利用已成为我国面临的重大任务。

煤炭是可以洁净利用的能源。通过洁净煤技术，可以直接减少燃煤造成的环境污染问题，更加经济、高效、环保地开发和利用煤炭资源的价值。若全面采用洁净煤技术，每年可以减少上千万吨SO_2的排放，减少因此造成的经济损失6000亿元。同时通过洁净煤技术，还可以弥补石油资源不足的问题。据推测到2050年，将有22%左右的煤，用于制备液体和气体燃料，将有40%左右的油品短缺可用煤的液化来满足。

1.1.2 燃煤引起的酸雨及其危害

SO_2的主要污染源可归纳为三个方面：(1) 硫酸厂和汽车尾气中排放的SO_2；(2) 有

色金属冶炼过程排放的 SO_2，如铜、铅、锌、钴、镍、金、银等矿物，都含硫化物，在冶炼过程中排放出大量的 SO_2；（3）燃煤烟气中的 SO_2：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 SO_2 最主要来源。

燃烧过程中排放的硫的氧化物和氮的氧化物越来越多，导致这些气态化合物在大气中反应生成硫酸和硝酸，这些酸性物质随雨雪等从大气层降落，形成“空中死神”——酸雨。酸雨是指 pH 值低于 5.6 的酸性沉降物，包括酸性雨、酸性雪、酸性雾和酸性露。酸雨对陆地生态系统和材料的危害及影响已成为举世瞩目的重大环境问题。在没有大气污染物存在的情况下，沉降物酸度主要由大气中的 CO_2 所形成的碳酸组成，其 pH 值在 5.6～6.0 之间。

近年来，SO_2 引发的“酸雨”污染愈演愈烈，已经严重影响到人类及社会的可持续发展。煤燃烧过程中排出大量的 SO_2，使我国成为三大酸雨区之首。酸雨区域已由西南发展到长江流域，且有向北发展的趋势，严重威胁京津地区。

SO_2 对建筑物、文物的侵蚀也十分严重。绝大多数材料都是暴露在大气环境中的，大气腐蚀是一种材料（这种材料可以是金属、石灰石、玻璃、聚合物或有涂层的材料）与周围的大气环境相互作用的结果。在美国因各种腐蚀而引起的损失平均每年每人约 1000 美元，其中一大部分是由大气腐蚀引起的。降雨作为影响大气腐蚀的重要影响因子，不仅在降雨过程中对材料具有冲刷作用，其在材料表面的沉积物也会对材料造成腐蚀。尤其近年来，随着大气环境的恶化，全球许多地区出现了酸性降雨。酸雨不仅破坏生态环境，而且能够大大加速材料的大气腐蚀速度，因此研究雨水酸化情况下材料的腐蚀和酸性降水对生物体的危害显得尤为重要。

1.1.2.1 酸雨的危害

1. 对水生生态系统的影响

酸雨可造成江、河、湖泊等水体的酸化，必然会对生活在其中的水生生物造成影响。研究表明，在酸化了的水体中，生态系统中的所有营养级均会受到影响，致使生态系统的结构与功能紊乱。

藻类是水体中的主要生产者，在 pH 值高于 6.0 的湖泊中，浮游植物种群正常，随着 pH 值的降低，种群会发生变化。例如，在 pH 值大于 6.0 时，湖泊中以硅藻为主；pH 值小于 6.0 时，则被绿藻所取代；当 pH 值等于 4.0 时，转板藻成为优势种。

细菌和真菌是生态系统中的分解者和转变者。水体的酸化抑制细菌的繁殖，使细菌总数减少，降低了对有机物的分解速度；而此时真菌数则迅速增加。这些变化加速了水体的富营养化，导致水体生产力的丧失。

在酸化的水体中，浮游动物的种类和数量会减少，多样性降低，生物量下降。这些变化最终将影响鱼类的种群和数量。因为鱼类处于食物链的末端，鱼类食物的短缺，必然造成鱼类种群和数量的减少。其实，鱼类本身对酸度的变化特别敏感，一方面，由于水体 pH 值的突然改变，使鱼类不能很快适应，造成大批鱼类死亡；另一方面，长期的酸雨使水体的 pH 值逐渐下降，鱼类虽有一定的适应能力，不至于突然死亡，但经受不住持续的酸性压力，导致功能失常、组织病变、繁殖能力下降，从而鱼群的数量逐渐减少，最后消失。

据悉，在全球酸雨危害最为严重的北欧、北美等地区，有相当一部分湖泊已遭到不同

程度的酸化，造成鱼虾死亡，生态系统破坏。例如，在瑞典有 9 万多个湖泊，其中 2 万多个已遭酸化，4000 多个生态系统已完全破坏。挪威南部 5000 个湖泊中有近 2000 个已鱼虾绝迹。加拿大的安大略省已有 4000 多个湖泊变成酸性，鳟鱼和鲈鱼已不能生存。

2. 对陆生生态系统的影响

酸雨可使土壤的物理化学性质发生变化，加速土壤矿物如 Si、Mg 的风化、释放，使植物营养元素特别是 K、Na、Ca、Mg 等产生淋失，降低土壤的阳离子交换量和盐基饱和度，导致植物营养不良。酸雨还可以使土壤中的有毒有害元素活化，特别是富铝化土壤，在酸雨作用下会释放出大量的活性铝，造成植物铝中毒。同时，酸性淋洗可导致土壤有机质含量轻微下降。受酸雨的影响，土壤中微生物总量明显减少，其中细菌数量减少最显著，放线菌数量略有下降，而真菌数量则明显增加（主要是喜酸性的青霉、木霉）。特别是固氮菌、芽孢杆菌等参与土壤氮素转化和循环的微生物减少，使硝化作用和固氮作用强度下降，其中固氮作用强度降低 80%，氨化作用强度减弱 30%～50%，从而使土壤中氮元素的转化与平衡遭到一定的破坏。

森林是陆地生态系统中最重要的组成部分。它不仅给人类提供必需的木材和森林副产品，而且具有涵养水源、保持水土、防风固沙、净化空气和美化环境等多种生态功能。若森林遭到破坏，这些功能和效益随之消失。

研究表明，酸雨除了通过进入土壤改变土壤性质，间接影响植物生长外，还直接作用于植物，破坏植物形态结构、损伤植物细胞膜、抑制植物代谢功能。酸雨可以阻碍植物叶绿体的光合作用，影响种子的发芽率。酸性降水能影响树木的生长发育，降低生物产量，甚至引起森林死亡。首先，酸雨直接影响树木的叶片，破坏叶面的蜡质，使叶面失水，其中的养分也会被冲淋流失，并破坏其呼吸代谢、光合作用等生理功能，引起叶片变色、皱折、卷曲，直至枯萎。其次，酸雨落地渗入土壤后，使土壤酸化，破坏土壤的营养结构使土壤贫瘠，影响树木生长。另一方面，土壤中的铝和重金属元素被活化，对树木的根系产生毒害。树木不同器官的受害程度为：根＞叶＞茎。另外，酸性条件更有利于病虫害的扩散，危害树木。

据有关资料显示，酸雨已造成北欧国家大面积森林死亡。在德国的巴伐利亚州，约有 1/4 的森林坏死，波兰已观察到针叶林大面积枯萎达数 10 万公顷，捷克的受害森林约占森林总面积的 1/5。1950～1965 年，酸雨使瑞典森林生产率下降 2%～7%，1983 年，原联邦德国有 34%的森林受酸雨之害，据估计美国每年由酸雨和大气污染造成的生态损失达几十亿美元。

我国西南地区森林也正遭到酸性沉降的危害，重庆地区已出现针叶林成片死亡，受害面积尚待考察。而我国根据“七五”和“八五”的部分研究成果估算，仅酸雨污染较为严重的江苏、浙江、安徽、福建、江西、湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州等 11 个省（自治区），因酸雨引起的森林木材蓄积量减少所造成的直接经济损失每年就高达 44 亿元人民币，而木材经济损失与森林生态效益经济损失比例为 1∶8。通过贵州、四川的马尾松和杉木的调查资料表明，降水 pH＜4.5 的林区，树林叶子普遍受害，导致林木的直径、树高降低、林业生长量下降，林木生长过早衰退。我国的西南地区、四川盆地受酸雨危害的森林面积最大，约为 27156 万 km^2，占林地面积的 31.9%。四川盆地由于酸雨造成了森林生长量下降，木材的经济损失每年达 114 亿元，贵州的木材经济损失为 0.5 亿元。

3. 酸雨对人体健康的影响和危害

酸雨对人类健康会产生直接或间接的影响。首先，酸雨中含有多种致病致癌因素，能破坏人体皮肤、黏膜和肺部组织，诱发哮喘等多种呼吸道疾病和癌症，降低儿童的免疫能力。其次，酸雨还会对人体健康产生间接影响。在酸沉降作用下，土壤和饮用水水源被污染，其中一些有毒的重金属会在鱼类机体中沉积，人类因食用而受害。据报道，很多国家由于酸雨影响，地下水中铝、铜、锌、镉的浓度已上升到正常值的10～100倍。

据统计，欧洲一些国家每年因酸雨导致老人和儿童死亡的病例达千余人。美国国会调查表明，美国和加拿大在1990年一年中约有5200人因受酸雨污染病死。1973年6月28～29日，在日本静冈县和山梨县约50km范围内，有144人因酸雨而患眼疼，咳嗽等；1974年7月3日在关东地区有3万人有同样的症状，这天的雨水pH＜4.5。1981年瑞典马克郡发现有一家3名孩子为绿头发，原因是酸雨使其饮用井水酸化，井水腐蚀了铜制的水管，洗涤过的头发被溶出的铜化合物所染绿。在墨西哥城，pH值为3.4～4.9的酸雨并不罕见，该国卫生部调查表明，墨西哥的呼吸器官疾病死亡率属世界最高，每年公害病死亡人数超过10万人，其中3万是孩子。

4. 酸雨对建筑物和材料的危害

酸雨地区的混凝土桥梁、大坝和道路以及高压线钢架、电视塔等土木建筑基础设施都是直接暴露在大气中遭受酸雨腐蚀的。酸雨会与金属、石料、混凝土等材料发生化学反应或电化学反应，从而加快楼房、桥梁、历史文物、珍贵艺术品、雕像的腐蚀，造成诸如金属的锈蚀、水泥混凝土的剥蚀疏松、矿物岩石表面的粉化侵蚀以及塑料、涂料侵蚀等。我国故宫的汉白玉雕刻、敦煌壁画，埃及的斯芬克斯狮身人面雕像，罗马的图拉真凯旋柱等一大批珍贵的文物古迹正遭受酸雨的侵蚀，有的已损坏严重。美国的林肯纪念像自1922年树立以来，被酸雨侵蚀掉的大理石厚度已达8mm。

在我国重庆、四川、贵州等地，电视铁塔、路灯电杆、汽车铁壳、输电铁架等受酸雨的损失费用明显高于其他地区。对于碳钢、Al、Zn、Cu等4种材料来说，酸雨环境下的腐蚀速率明显高于非酸雨地区。对不同牌号的金属而言，酸雨地区相比其他非酸雨地区，其腐蚀破坏的严重程度也是不一样的，酸雨区Al的破坏性较非酸雨区高13～20倍，Cu高出3～4倍，黑色金属高出2～3倍。建筑上通常使用的马口铁板，在弱酸雨地区的腐蚀速度在0.3～0.5μm/a，而在强酸雨的江津市高达2～4μm/a。

1.1.2.2 酸雨的防治

1. 酸雨防治的政策和国际协作

酸雨问题是一个全球性问题，1979年33个国家签订了远距离跨界大气污染公约(LRTAP)，这一公约为签约国建立了一个框架，使他们在框架内认识到跨界污染所引发的问题，并且接受了采取适当措施的责任。然而LRTAP一直没有采取实质性的措施来减少酸雨污染。直到1982年，德国生物学家Ulrich发现了一种新的称为“Waldsterben”的森林衰退现象，并推定是由酸雨引起的之后，酸雨才不再仅仅是斯堪的纳维亚存在的问题，而是潜在的整个欧洲大陆的问题。1985年各国在LR2TAP协定下签订了两份议定书：削减硫排放议定书（第一份硫议定书）和1988年在索非亚签订的稳定NO_x排放议定书。各国逐渐开始致力于削减各种酸性污染物的排放，采取了一系列的措施削减来自畜牧

业的氨排放等。

针对大气污染问题，美国早在 1970 年就制定了一部联邦法律——清洁大气法案（CAA），用以控制来自面源、固定源和移动源的大气污染排放物。1990 年美国国会启动了酸雨计划（ARP），专门负责实施 CAA 的第Ⅳ条款。1985 年，加拿大建立了酸雨控制计划，要求将 SO_2 的排放量在 1980 年的水平上降低 40%。1991 年，美国和加拿大签署了加拿大—美国大气质量协议（AQA），正式开始了对酸雨问题的合作。1998 年 10 月，加拿大联邦、省及地方能源与环境部长签署了加拿大跨越 2000 年酸雨策略（The Canada-W ide AcidRain Strategy for Post-2000）。该策略的主要长期目标是“满足加拿大酸沉降的环境临界值”，直到对水生和陆地生态系统不再构成危害。

进入 20 世纪 90 年代，欧美各国由于多年来签署的各项协议的实施，SO_2 排放量得以削减，酸雨和酸沉降的威胁趋于缓和，而亚洲各国由于经济的快速发展，污染物排放量急剧增加，酸雨污染越来越严重。为了有效解决亚洲地区所出现的环境问题，从 1992 年开始，在亚洲地区启动了“亚洲酸雨及其减排”项目。

在 20 世纪 80 年代，我国环保部门和林业部门报道了重庆马尾松和川东地区华山松林大面积衰亡的现象，以及城市建材、文物古迹等受酸雨腐蚀破坏的事例。由于我国的酸沉降是硫酸型的，因此硫沉降量的控制在我国酸沉降控制中占主导地位。我国政府对酸雨问题十分关注。1982 年 5 月，国务院环保办下达了“西南地区酸雨污染问题的研究”课题。1984 年中国科学院下达了重点课题“西南地区酸雨成因、危害和防治对策研究”；1986 年起国家正式将“酸雨来源、影响和控制对策”的研究列为“七五”国家环保攻关课题，并分为西南地区和两广地区两大片。1990 年开始实施《关于控制酸雨发展的若干意见》，1992 年在 2 省 9 市开展征收工业燃煤 SO_2 排污费和酸雨综合防治试点工作。1991 年，中国环境科学学会在焦作市召开了“中国酸雨发展趋势及控制对策学术讨论会”，交流已有的科研成果，总结经验，提出建议，促进了“七五”酸雨科研成果的推广。1998 年 1 月，国务院批准了“两控区”划分方案，并提出了相应的配套政策。1998 年 2 月，国家环保总局召开了“两控区”工作会议，会上发布了《“两控区”酸雨和 SO_2 污染综合防治行动方案》和《“两控区”酸雨和 SO_2 污染综合防治规划编制大纲》。

2001 年，国家环保总局组织编写了《“两控区”酸雨和 SO_2 污染防治“十五”计划》，提出了“十五”期间“两控区” SO_2 总量控制目标、酸雨和空气质量目标，同时提出了降低煤炭含硫量、控制火电厂 SO_2 排放等一系列酸雨和 SO_2 综合防治措施以及相应的管理制度和经济政策，明确提出在“两控区”试行 SO_2 排污交易制度。

随着《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》的实施，我国酸雨和 SO_2 污染综合防治工作已经进入了实质性阶段，政策已经基本成型，“十一五”期间“两控区”治理酸雨和 SO_2 污染的力度进一步加大。

总之，酸沉降控制是一项系统工程，在参照国外酸沉降控制经验的基础上，结合我国实际情况，应采取法律的、行政的、经济的和技术的方法实现对我国酸沉降的控制。具体控制策略有：（1）确定合理的酸沉降控制区与 SO_2 排放控制区；（2）对主要致酸物质（SO_2）排放实行总量控制；（3）分省总量控制与行业总量控制相结合；（4）控制新污染源与治理老污染源齐头并进；（5）污染控制与节能并重；（6）大力发展煤炭的洗选加工、型煤固硫及烟气脱硫技术；（7）采用综合经济手段，控制 SO_2 排放量；（8）开发水电、风

能、核能等替代能源。通过实施上述策略，可望改善我国酸雨污染状况。

2. 酸雨防治的具体对策

（1）使用低硫煤、节约用煤

减少 SO_2 排放最简单的方法就是改用低硫煤。煤中含硫量一般在 0.2%～5.5%之间，当燃煤的含硫量大于 1.5%时，就应加一道洗煤工序，以降低硫含量。据有关资料介绍，原煤经洗选后，SO_2 排放量可减少 30%～50%。所谓节约用煤，就是要改进燃烧方式，提高煤的燃烧效率。流化床燃烧就是一种很好的燃烧方式，新型的流化床锅炉有极高的燃烧效率，几乎达到 99%，而且还能去除 80%～95%的 SO_2 和 NO_x。这种技术是通过向燃烧床喷射石灰或石灰石完成脱硫脱氮的。近年来，这一技术在发达国家已得到了应用，我国尚处于示范性阶段。目前，我国多数工厂、企业仍在使用落后的燃烧装置。可以想象，通过技术改造之后，不仅提高煤的利用率，节约大量的煤炭，而且 SO_2 的排放量也将大大减少。

（2）烟气脱硫

烟气脱硫是减排 SO_2 的一条重要技术途径，它是一种燃烧后脱硫过程。在烟气排出烟囱前，喷以石灰，其中的 $CaCO_3$ 与 SO_2 发生反应，转化成 $CaSO_3$，然后由空气氧化为 $CaSO_4$，回收 $CaSO_4$，可用作建筑材料。这种烟气脱硫技术的脱硫效率很高，可达 95%以上。但是，由于安装脱硫设备及运转费用昂贵，目前，只在少数发达国家，如美国、德国、日本等大规模地投入了商业应用。我国还处在起步阶段，目前，只是示范性地应用于几个大的发电厂，如重庆珞璜电厂、四川白马电厂、山东黄岛电厂和南京下关电厂等。可想而知，如果全国各主要燃煤企业都使用了烟气脱硫技术，将极大地减少 SO_2 的排放量。

（3）型煤固硫

型煤是经过成型处理后的煤制品，分为民用和工业用两类。民用型煤主要是煤球和蜂窝煤，工业型煤主要是锅炉、窑炉、蒸汽机床等采用的各种成型煤制品。所谓型煤固硫，就是在型煤加工时加入固硫剂，煤在燃烧时不排出 SO_2，从而实现燃煤固硫，固硫率可达 50%左右。目前，民用型煤固硫在我国已经开展，而工业型煤固硫则使用很少。

（4）发展替代能源

开发可以替代燃煤的清洁能源，如核电、水电、太阳能、风能、地热能等，将会对减排 SO_2 作出很大贡献。但目前的技术水平还不能保证从太阳能、风能、地热能等获得大规模稳定的工业电力。因此，替代能源的主要开发目标应当是水电和核电。据估计，我国水能资源理论蕴藏量为 7 亿 kW，可开发量为 4 亿 kW，开发成功后，每年可节约大量的煤炭，减排大量的 SO_2。

（5）加大政府扶持、行政立法和管理力度

治污、防污工程往往是只有投入没有产出的。就烟气脱硫工程而言，装置的建造和运行都需要巨额的资金投入。以重庆珞璜电厂为例，引进的脱硫设备投资近 4000 万美元，每年还要付出 4000 万元人民币的运行费用。如果没有政府的大力支持，没有立法及管理的约束，是很难做到的。

针对我国区域性酸雨的形成和来源，以及我国酸雨前体物质排放特点，我国应采取减少 SO_2 排放量以控制酸雨区域面积的扩大和降低酸雨强度的对策。

① 依靠国家综合治理酸雨的政策和法规，加强酸雨的监测，建立大气中酸沉降预报

和治酸污染最优控制模型。

② 建立合理的工业布局。钢铁厂、热电厂、石油化工厂、冶炼厂等工业区过分集中，污染物的排放量大，大气自净能力差，应适当分散；山区建厂应选择有利于扩散、稀释的气象条件地区。

③ 发展城市煤气、天然气和石油液化气，提高城市燃气普及率。发展城市集中联片供热。

1.1.3 燃煤引起的温室效应及其危害

1.1.3.1 温室气体种类及来源

大气中起温室作用的气体称为温室气体，温室气体占大气层不足1%。大气层中主要的温室气体有二氧化碳（CO_2）、甲烷（CH_4）、一氧化二氮（N_2O）、氯氟碳化合物（CFCs）及臭氧（O_3）。大气层中的水气（H_2O）虽然是“天然温室效应”的主要原因，但普遍认为它的成分并不直接受人类活动所影响。

1. 二氧化碳（CO_2）

由于大量使用煤、石油、天然气等化石燃料，全球的CO_2正以每年约60亿t的数量增加。CO_2是造成温室效应的主要气体，吸收红外线辐射，影响大气平流层中O_3的浓度。

2. 氟氯碳化合物（CFCs）

目前以CFC 211，CFC 212，CFC 213为主，使用于冷气机、电冰箱的冷媒，电子零件清洁剂、发泡剂，是造成温室效应的气体。吸收红外线辐射，影响平流层中O_3的浓度。

3. 甲烷（CH_4）

有机体发酵及物质不完全燃烧的过程会产生甲烷，主要来源于天然湿地（沼泽、苔原等）、水稻田、反刍动物、煤炭开采、海洋湖泊和其他生物活动场所、CH_4水合物的失稳分解等。吸收红外线辐射，影响对流层中O_3及OH^-的浓度，影响平流层中O_3和H_2O的浓度，产生CO_2。

4. 氮氧化合物（NO_x）

由燃烧化石燃料、微生物及化学肥料分解所排放。吸收红外线辐射，影响大气平流层中O_3的浓度。

5. 臭氧（O_3）

臭氧是由汽车、机车、工厂等所排放的氮氧化物及碳氢化合物，吸收紫外光及红外线辐射，经光化学作用而产生的气体。人类还有许多活动也产生了许多温室效应的气体，见表1-2，不同的气体对于温室效应增温效果见表1-3。

人类活动产生温室效应的气体　　表1-2

人类活动	产出气体
石油、煤等石化原料的燃烧	二氧化碳(CO_2)
农业活动	甲烷(CH_4)、氮氧化合物(NO_x)
工业制成品	氟氯碳化合物(CFC)
物质燃烧	氮氧化合物(NO_x)
工厂、汽车排放的氮氧化合物及碳水化合物经过光所合成	臭氧(O_3)

不同的气体对于温室效应的增强效果　　表 1-3

气　体	增温效应(以二氧化碳作为基准)
二氧化碳(CO_2)	1
甲烷(CH_4)	10
氮氧化合物(NO_x)	100
臭氧(O_3)	1000
氟氯碳化合物(CFC)	10000

1.1.3.2　温室气体的排放

2004 年全球 CO_2 排放量排名前 10 位的国家见图 1-1。这 10 个国家排放的 CO_2 占全球 CO_2 排放量的 2/3，达到 17.2×10^9t。从国家的人均 CO_2 排放量来看，其排序为：美国（19.4t）、俄罗斯（11.8t）、欧盟(8.6t)、中国（5.1t)、印度（1.8t)。其中被称为新兴排碳大国的中国和印度，其人均排放量仍远低于发达国家。

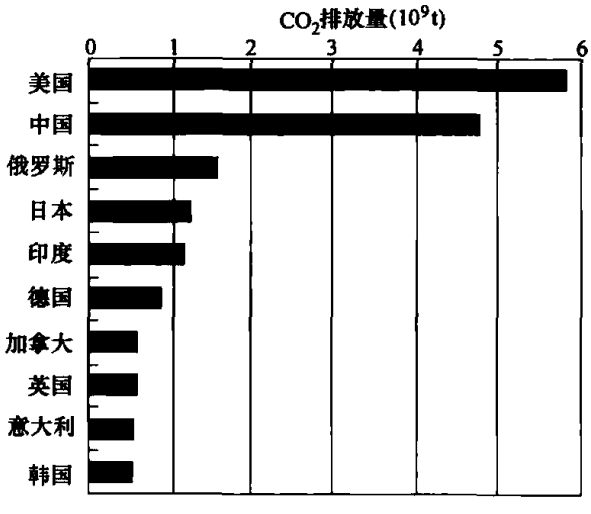


图 1-1　世界 CO_2 排放量居前 10 位的国家

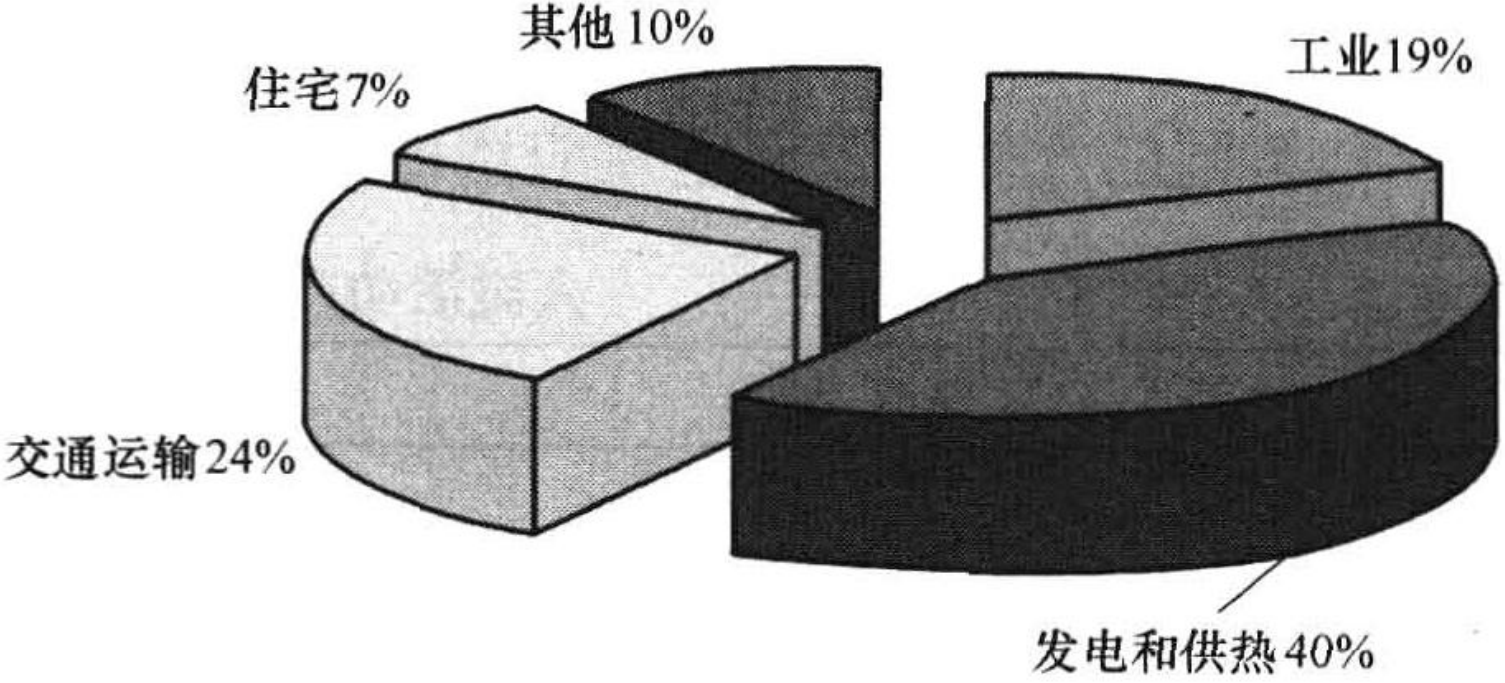
再以累计排放量来看，中国只有美国的 1/3，印度为美国的 1/10。如果将英国和其前殖民地印度作一个比较，现英国公民人均 CO_2 累计排放为 1100t，而印度则只有 23t，仅为英国公民的 2.1%。

中国、印度等近年来经济增长强劲的国家，其 CO_2 排放的增长速度较快，当然应该采取有效措施减排。但美国、俄罗斯、欧盟等发达国家，其 CO_2 的绝对排放量和人均排放量都排在世界前列，而且累计排放量大大超过发展中国家，更应该负起减排 CO_2 的责任。另外，像澳大利亚这样的国家，由于人口少，就其 CO_2 排放的绝对量来说虽算不上排放大国，却是世界人均 CO_2 排放量最多的国家。因此，也应和其他排放大国一样积极承担减排的责任。还需要说明的是，近年来非洲一些国家发现石油，其经济也开始迅速发展，这些国家从一开始就应该具有减排温室气体的意识和责任。

全球的 CO_2 排放按领域划分为发电和供热、交通运输、工业、住宅等，见图 1-2。从图可见，发电和供热、交通运输这两大领域的 CO_2 排放量已占全球排放量的 2/3，因此是减排 CO_2 的主要领域。

对发电和供热领域而言，其所排放的 CO_2 主要是燃煤发电和供热产生的。澳大利亚、中国、印度、波兰、韩国等国家燃煤发电在该国发电中的比例超过 70%；美国和德国的这一比例也高达 50%。这些国家对排放 CO_2 的贡献是很大的。要

图 1-2　世界各大领域排放 CO_2 比例


其他10%
住宅7%
工业19%
交通运输24%
发电和供热40%

不同的气体对于温室效应的增强效果　　表 1-3

气　体	增温效应(以二氧化碳作为基准)
二氧化碳(CO_2)	1
甲烷(CH_4)	10
氮氧化合物(NO_x)	100
臭氧(O_3)	1000
氟氯碳化合物(CFC)	10000

1.1.3.2　温室气体的排放

2004 年全球 CO_2 排放量排名前 10 位的国家见图 1-1。这 10 个国家排放的 CO_2 占全球 CO_2 排放量的 2/3，达到 17.2×10^9t。从国家的人均 CO_2 排放量来看，其排序为：美国（19.4t）、俄罗斯（11.8t）、欧盟(8.6t)、中国（5.1t)、印度（1.8t)。其中被称为新兴排碳大国的中国和印度，其人均排放量仍远低于发达国家。

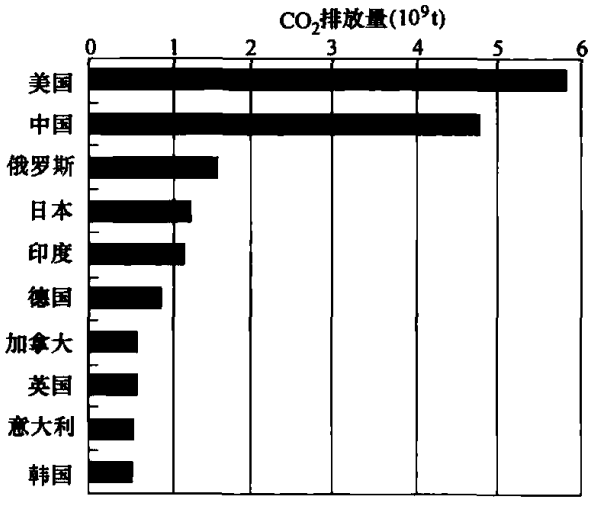


图 1-1　世界 CO_2 排放量居前 10 位的国家

再以累计排放量来看，中国只有美国的 1/3，印度为美国的 1/10。如果将英国和其前殖民地印度作一个比较，现英国公民人均 CO_2 累计排放为 1100t，而印度则只有 23t，仅为英国公民的 2.1%。

中国、印度等近年来经济增长强劲的国家，其 CO_2 排放的增长速度较快，当然应该采取有效措施减排。但美国、俄罗斯、欧盟等发达国家，其 CO_2 的绝对排放量和人均排放量都排在世界前列，而且累计排放量大大超过发展中国家，更应该负起减排 CO_2 的责任。另外，像澳大利亚这样的国家，由于人口少，就其 CO_2 排放的绝对量来说虽算不上排放大国，却是世界人均 CO_2 排放量最多的国家。因此，也应和其他排放大国一样积极承担减排的责任。还需要说明的是，近年来非洲一些国家发现石油，其经济也开始迅速发展，这些国家从一开始就应该具有减排温室气体的意识和责任。

全球的 CO_2 排放按领域划分为发电和供热、交通运输、工业、住宅等，见图 1-2。从图可见，发电和供热、交通运输这两大领域的 CO_2 排放量已占全球排放量的 2/3，因此是减排 CO_2 的主要领域。

对发电和供热领域而言，其所排放的 CO_2 主要是燃煤发电和供热产生的。澳大利亚、中国、印度、波兰、韩国等国家燃煤发电在该国发电中的比例超过 70%；美国和德国的这一比例也高达 50%。这些国家对排放 CO_2 的贡献是很大的。要

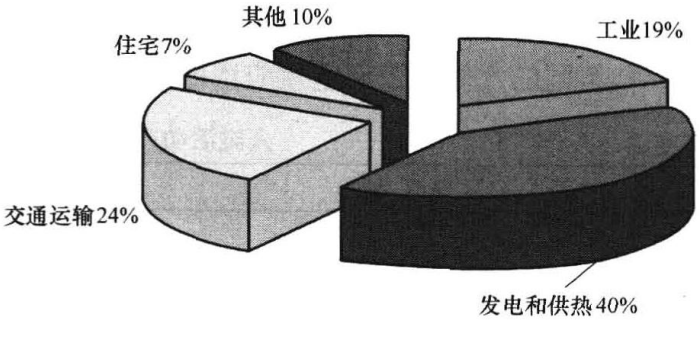


图 1-2　世界各大领域排放 CO_2 比例

想在较短时期内用低碳或无碳燃料替代燃煤发电是很不现实的。因此，燃煤电厂的 CO_2 减排需要其自身采取措施来实现。

对交通运输领域而言，由于交通运输工具的动力几乎都依赖于石油，而要在较短时期内开发出适用的新能源以替代石油，让全世界数量巨大的交通运输工具不再依赖石油，显然也是不现实的。因此，交通运输领域的 CO_2 减排，只有通过减少燃油的消耗量来实现。

从现实出发，在今后几十年内，世界经济发展所需能源主要还得依靠化石燃料。世界经济不能不发展，CO_2 排放也不能不遏制，因此如何在继续依赖化石燃料发展经济的现实情况下，实现 CO_2 减排就十分重要。减排 CO_2 是要花钱的，甚至要影响经济发展速度，为此需要全人类的智慧、良知和理智，在经济发展和减排 CO_2 之间寻求两全其美的解决办法。

1.1.3.3 温室效应增强后的危害

1. 全球变暖

人类活动使温室效应日益加剧，以至于影响气候。自工业革命以来，资源与能源大量消耗，特别是煤、石油、天然气等物质的燃烧导致 CO_2 含量增加。目前全球平均温度比1000 年前上升了 0.3～0.6℃。而在此前一万年间，地球的平均温度变化不超过 2℃。联合国机构还预测，由于能源需求不断增加，到 2050 年，全球平均气温将上升 1.5～4.5℃。

2. 海平面升高

假若“全球变暖”正在发生，有两种过程会导致海平面升高：第一种是海水受热膨胀令海平面上升；第二种是冰川和南极洲上的冰块溶解使海洋水分增加。最新预测研究结果显示，到 2100 年，地球的平均海平面上升幅度介乎 0.15～0.95m。海水将淹没农田，盐水入侵将污染淡水资源，海平面上升将使洪泛和风暴潮灾害增多，改变海岸线和海岸生态系统，直接威胁沿海地区以及广大岛屿国家人民的生存环境及社会经济发展。

3. 对生物多样性的影响

由于气温持续升高，北温带和南温带气候区将向两极扩展，气候的变化必然导致物种迁移。许多物种似乎不能以高的迁移速度跟上现今气候的迅速变化。所以，许多分布局限或扩散能力差的物种在迁移过程中无疑会走向灭绝。只有分布范围广泛，容易扩散的种类才能在新的环境中建立自己的群落。

湿地和珊瑚礁是生物多样性丰富的生态系统，然而它们也会受到气候变暖的威胁。温度升高会使高山冰川融化和南极冰层收缩。在未来的 50～100 年中，海平面将升高0.15～0.95m，甚至更高。海平面的升高会淹没沿海地区的湿地群落，同样会对珊瑚产生极大危害，由此将导致大量的珊瑚沉没以至死亡。

4. 对人类生活的潜在影响

(1) 经济的影响

全球有超过一半的人口居住在沿海 100km 的范围以内，其中大部分住在海港附近的城市区域。因此，海平面的显著上升对沿岸低洼地区及海岛会造成严重的经济损害，例如，加速沿岸沙滩被海水的冲蚀、地下淡水被上升的海水推向更远的内陆地方。

(2) 农业的影响

实验证明，在高浓度 CO_2 的环境下，植物会生长得更快、更高和更大。但是，“全球

变暖”会影响大气环流，继而改变全球的雨量分布及各大洲表面土壤的含水量。由于未能清楚了解“全球变暖”对各地区性气候的影响，对植物生态所产生的转变亦未能确定。

（3）水循环的影响

全球降雨量可能会增加，但是，地区性降雨量的改变则不可预知。某些地区可能有更多雨量，但有些地区的雨量可能会减少。此外，温度的升高会增加水分的蒸发，这对地面上水源的运用会带来压力。

（4）人类健康的影响

研究认为，气温与人的死亡率之间呈U形关系，在过冷和过热条件下的死亡率都将增加，最低死亡率处于16～25 ℃的温度范围内，人类为适应预测的21世纪的气候变化将付出重大代价。

1.1.3.4 CO_2 减排的技术措施

发电行业 CO_2 排放增长是近年来燃煤发电量迅速增长造成的。降低燃煤电厂 CO_2 排放最好、最快的办法是用天然气替代燃煤作发电燃料，因为在相同负荷下，燃烧天然气排放的 CO_2 量只有燃烧煤的56%。只要直接用天然气替代煤，立即就可减排 CO_2 44%，如果再考虑采用天然气联合循环发电所提高的发电效率，CO_2 排放量至少会降低55%。但世界上还没有那么多可以用来替代所有燃煤电厂燃煤的天然气。虽然世界天然气水合物（NGH）资源丰富，但具有商业价值的开采、利用技术短期内还难以取得成功，远水不解近渴。比较现实的途径是提高燃煤发电厂的能效，具体说就是要实现发电厂发电容量的大型化，采用先进的设备和技术，提高燃煤电厂的发电效率、热效率和供电效率，降低单位千瓦小时的煤耗量，从而降低 CO_2 排放。

我国使用的电力主要来自燃煤发电，2005年底中国燃煤电厂的装机容量已占电力总装机容量的75%，煤电机组平均供电煤耗为370gtce/kWh，发电平均煤耗为343gtce/kWh，比美国、英国、日本等国家的燃煤电厂平均煤耗高30～50gtce/kWh，这就意味着我国燃煤电厂单位发电量所排放 CO_2 比美国、英国、日本的燃煤电厂高10%左右，其减排潜力还很大。根据我国的情况，需要关闭高耗煤小型燃煤电厂，以提高全行业整体效率；在新建燃煤电厂和已有燃煤电厂的扩改建中，采用先进的大容量机组，以提高发电效率；采用余热利用新技术，以提高热效率；改善供电系统，以提高供电效率。总之，只有将单位发电量的煤耗降下来，才能达到减少 CO_2 排放量的目的。

对供热、供冷而言，重要的是要根据不同化石燃料的特点，将余热利用至极限，将单位供热、供冷的化石燃料耗量降到最低，从而达到最大限度减少 CO_2 排放的目的。以天然气为例，由于天然气具有清洁、H/C比高等特点，特别适合用作分布式能源在城市内进行高效利用。天然气冷、热、电联供技术是当今世界实现高效供热、供冷并缓解城市用电负荷的最佳选择。该技术不仅能梯级利用天然气的能量，而且还能利用天然气尤其是液化天然气（LNG）气化的天然气中含硫量特别低的特点，将燃烧天然气产生的烟气温度利用到低达38℃的程度，从而保证天然气一次能源利用率高达80%以上，大大降低了单位供热、供冷负荷的 CO_2 排放量。该技术已成功地在欧、美等国家和日本推广使用，但我国利用冷、热、电联供技术还处于起步阶段，存在巨大的节能减排空间。因此，将天然气优先用于城市供热、供冷的冷、热、电联供系统对节能和有效减少 CO_2 排放具有重要

意义。

1.2 大气环境管理及大气环境标准[1]

1.2.1 保护大气环境和防治大气污染的法规

保护环境是我国两大基本国策之一，宪法第十一条规定“国家保护环境和自然资源、防治污染和其他公害”，依照宪法又制定了《中华人民共和国环境保护法》(1989 年 12 月 26 日公布实施)、《中华人民共和国大气污染防治法》(1995 年 8 月 29 日公布）等一系列专门法律，规定了保护大气环境、防治大气污染的基本要求和制度。主要内容是：

(1) 国务院和各级人民政府，必须将大气环境保护工作纳入国民经济和社会发展计划，加强防治大气污染的科学研究，采取防治大气污染的措施，保护和改善大气环境。各级政府的环境保护部门是对大气污染防治实施统一管理的机关。国家采取有利于大气污染防治、综合利用活动的经济、技术政策和措施。

(2) 国家环保局制定国家大气环境质量标准，并根据此标准和国家经济、技术条件制定国家大气污染物排放标准。未作规定的可以制定地方标准，对大气污染物排放标准中已有规定的项目，地方可以制定严于国家排放标准的地方标准。

(3) 对新建、扩建、改建向大气排放污染物的项目，必须进行环境影响评价，对建设项目可能产生的大气污染和对生态环境的影响作出评价，规定防治措施，建设项目投产或者使用之前，其大气污染防治设施必须经过环境保护部门检验，未达到要求的不得投入生产或使用。

(4) 向大气排放污染物的单位，必须申报拥有的污染物排放设施、处理设施和正常作业下排放污染物的种类、数量、浓度，并提供防治大气污染方面的有关技术资料。排放污染物的种类、数量、浓度有重大改变的，必须及时申报，拆除或者闲置污染物处理设施的，应得到环保部门同意。

(5) 向大气超标排放污染物，应采取有效措施进行治理，并缴纳超标排污费。对造成大气污染的单位实行限期治理。

(6) 为防治燃煤产生的大气污染，在《大气污染防治法》第三章中作了一系列的规定，主要有：

1) 制造锅炉产品、新建工业窑炉、新装工业锅炉，烟尘排放不得超过规定的排放标准。

2) 改进城市燃料结构，发展城市煤气，发展集中供热，推广型煤和其他清洁燃料，逐步替代直接燃用原煤。

3) 推行煤炭洗选加工，降低硫分和灰分，限制高硫分、高灰分煤炭的开采，已建和新建煤矿属高硫、高灰分煤的必须建设配套的洗选设施。

4) 对已经产生、可能产生酸雨的地区或其他 SO_2 污染严重的地区，国家划定为酸雨控制区或者 SO_2 控制区，在控制区内的火电厂和其他大中型新建项目不能使用低硫煤的，必须建设配套脱硫、除尘装置，或其他控制 SO_2 排放、除尘的设施。对已建企业不能使用低硫煤的应当采取控制 SO_2 排放、除尘的设施。企业应当逐步对燃煤产生的氮氧化物

采取控制措施。

(7) 在风景名胜区、自然保护区和其他需要特别保护的区域内，不得建设污染环境的工业生产设施；建设其他设施，其污染物排放不得超过规定的排放标准。

(8) 企业应当优先采用能源利用效率高、污染物排放量少的清洁生产工艺，减少大气污染物的产生，对严重污染大气环境的落后生产工艺、设备实行淘汰制度。

(9) 对向大气排放各类工艺尾气、可燃性气体、含硫化物气体、含有毒物废气和粉尘都作了明确的规定。

(10) 对违反《环境保护法》和《大气污染防治法》规定的单位和有关责任人员，明确了应当承担的法律责任。

1.2.2 大气环境的质量标准

1982 年 8 月 1 日制定了我国《大气环境质量标准》GB 3095—82。经过十多年的实施，1996 年 10 月 1 日又公布了新的《环境空气质量标准》GB 3095—1996，见表 1-4。

我国环境空气质量标准 **表 1-4**

污染物名称	取值时间	浓度限值			
		一级标准	二级标准	三级标准	浓度单位
二氧化硫 SO_2	年平均	0.02	0.06	0.10	mg/m³（标准状态）
	日平均	0.05	0.15	0.25	
	1 小时平均	0.15	0.50	0.70	
总悬浮颗粒物 TSP	年平均	0.08	0.20	0.30	
	日平均	0.12	0.30	0.30	
可吸入颗粒物 PM_{10}	年平均	0.04	0.10	0.15	
	日平均	0.05	0.15	0.25	
氮氧化物 NO_x	年平均	0.05	0.05	0.10	
	日平均	0.10	0.10	0.15	
	1 小时平均	0.15	0.15	0.30	
二氧化氮 NO_2	年平均	0.04	0.04	0.08	
	日平均	0.08	0.08	0.12	
	1 小时平均	0.12	0.12	0.24	
一氧化碳 CO	日平均	4.00	4.00	6.00	
	1 小时平均	10.00	10.00	20.00	
臭氧	1 小时平均	0.12	0.16	0.20	
铅 Pb	年平均		1.00		μg/m³（标准状态）
	季平均		1.50		
苯并[a]芘 B[a]P	日平均		0.01		
氟化物 F	月平均	1.8②	3.0③		μg/(dm²·d)
	日平均		7③		

① 适用于城市地区；

② 适用于牧业区和以牧业为主的半农半牧区，蚕桑区；

③ 适用于农业和林业区。

环境空气是指人群、植物、动物和建筑物所暴露的室外空气。它是以保证人的健康和生活条件为目标，对地面大气中各种有害物的最高容许浓度加以规定，这就是大气环境质量标准；是进行大气质量管理和评价、制定大气污染防治规划和大气污染物排放标准的依据。

环境空气质量功能区分为三类：

一类区为自然保护区、林区、风景名胜区和其他需要特殊保护的地区。

二类区为城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区。

三类区为特定工业区。

环境空气质量标准分为三级，分别适用于上述三类分区。

1.2.3 大气污染物的排放标准

要控制大气污染，必须制定污染气体的排放标准及其相应的法规和监测手段。不过，对污染气体排放标准的制定是一个复杂的过程，它涉及各国的环境政策及经济、技术发展水平。目前在排放标准的制定上基于两种不同的原则，一种原则是制定一个减少污染气体总排放量的总目标，以此为基准制定排放标准，在技术上则必须去寻找、采用和发展符合排放标准的方法，这是技术强制法，是高标准的，德国、奥地利和瑞典采用这个原则。另一种原则是选择现有的、合适的降低污染气体的技术，根据现有技术能达到的水平来制定排放标准，英国就是采取这个原则。介于这两者之间的方案是，根据排放后的情况，制定污染气体排放减少量的总目标，允许选择实际上达到目标的技术措施，这个方案为丹麦等国所采用。

各国使用的排放标准的单位不尽相同，其中最常用的单位是 mg/Nm^3 和 ppm，这是指在 0 ℃（273K）、压力为 101325Pa 下不含水分的排气量，美国用 $lb/10^6Btu$，斯堪的纳维亚半岛的国家用 g/GJ、英国用 ppm 表示。各国采用的基准时间有的以月或年平均的，有的以小时平均的，由于单位不一致涉及换算问题。

以不同基准氧含量的 NO_x 值换算为例，其计算公式如下：

$$(NO_x)_{待核值}=(NO_x)_{测量值}\times\frac{20.9-(\%O_2)_{待核值}}{20.9-(\%O_2)_{测量值}}$$

例如：在氧含量为 5%的烟气中测得的 NO_x 值为 200ppm，核算到以 0%氧含量为基准的值：

$$NO_x=200\times\frac{20.9-0}{20.9-5}=263ppm$$

换算到以 2%氧含量为基准的值：

$$NO_x=200\times\frac{20.9-2}{20.9-5}=238ppm$$

随着人们对污染气体危害的认识逐步加深，全球气候变化及臭氧层破坏问题日益引起各国政府的关注，控制污染气体排放的各种技术逐渐推出。工业发达国家正在分阶段地制定越来越严格的污染气体排放标准，促使工业部门去开发、寻找并采用新技术，以适应新的更严格的污染物排放标准，从而有力地推动了技术的进步，能源消耗与原材料消耗进一步的降低。

早在1974年1月我国就制定了《工业“三废”排放试行标准》GBJ4-73，对大气污染物的排放进行限制，其中对SO_2等大气污染物排放只有排气筒高度及排放量的限制，而无排放浓度的限制。在20世纪50年代和20世纪90年代初又制定了若干工业部门大气污染物的排放标准。除对最高允许排放量提出限制之外，还对排放浓度进行了限制。根据我国大气污染防治法（1995年）和《环境空气质量标准》GB 3095-1996，从我国的经济、技术条件出发，重新制定公布了若干大气污染物的排放标准。

1.2.3.1 《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996

该项标准从1997年1月1日起实施，规定了33种大气污染物的排放限值，设置了三项指标体系：

（1）通过排气筒排放的废气，规定了最高允许排放浓度。

（2）通过排气筒排放的废气，除规定了排气筒高度外，还规定了最高允许排放速率。任何一个排气筒必须同时遵守上述两项指标，超过其中任何一项均为超标排放。

（3）以无组织方式排放的废气，规定了排放的监控点及相应的监控浓度限值。

对排放速率标准进行了分级，对现有污染源分为一、二、三级，新污染源分为二、三级，按污染源所在的环境空气质量功能区分类别，执行相应级别的排放速率标准，即位于一类区的污染源执行一级标准；位于二类区的污染源执行二级标准；位于三类区的污染源执行三级标准。

表1-5和表1-6分别为《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996的规定，是对现有污染源与新污染源产生的大气污染物中SO_2、氮氧化合物和颗粒物的排放限值。

现有污染源大气污染物排放限值　　表1-5

序号	污染物	最高允许排放浓度（mg/m³）	最高允许排放速率(kg/h)				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度（m）	一级	二级	三级	监控点	浓度（mg/m³）
1	二氧化硫	1200（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产）	15	1.6	3.0	4.1	无组织排放源上风向设参照点，下风向设监控点①	0.50（监控点与参照点浓度差值）
			20	2.6	5.1	7.7		
			30	8.8	17	26		
			40	15	30	45		
		700（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用）	50	23	45	69		
			60	33	64	98		
			70	47	91	140		
			80	63	120	190		
			90	82	160	240		
			100	100	200	310		
2	氮氧化物	1700（硝酸、氮肥和火炸药生产）	15	0.47	0.91	1.4	无组织排放源上风向设参照点，下风向设监控点	0.15（监控点与参照点浓度差值）
			20	0.77	1.5	2.3		
			30	2.6	5.1	7.7		
			40	4.6	8.9	14		
		420（硝酸使用和其他）	50	7.0	14	21		
			60	9.9	19	29		
			70	14	27	41		
			80	19	37	56		
			90	24	47	72		
			100	31	61	92		

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度（mg/m³）	最高允许排放速率(kg/h)				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度（m）	一级	二级	三级	监控点	浓度（mg/m³）
3	颗粒物	22（炭黑尘、染料尘）	15 20 30 40	禁排	0.60 1.0 4.0 6.8	0.87 1.5 5.9 10	周界外浓度最高点②	肉眼不可见
		80③（玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘）	15 20 30 40	禁排	2.2 3.7 14 25	3.1 5.3 21 37	无组织排放源上风向设参照点，下风向设监控点	2.0（监控点与参照点浓度差值）
		150（其他）	15 20 30 40 50 60	2.1 3.5 14 24 36 51	4.1 6.9 27 46 70 100	5.9 10 40 69 110 150	无组织排放源上风向设参照点，下风向设监控点	5.0（监控点与参照点浓度差值）

① 一般应于无组织排放源上风向 2～50m 范围内设参照点。排放源与风向 2～50m 范围内设监控点。

② 周界外浓度最高点一般应设于排放源下风向的单位周界外 10m 范围内，如预计无组织排放的最大落地浓度越出 10m 范围，可将监控点移至该浓度最高点。

③ 均指游离二氧化硅 10%以上的各种尘。

新污染源大气污染物排放限值 **表 1-6**

序号	污染物	最高允许排放浓度（mg/m³）	最高允许排放速率(kg/h)			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度（m）	二级	三级	监控点	浓度（mg/m³）
1	二氧化硫	960（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产）	15 20 30 40 50 60 70 80 90 100	2.6 4.3 15 25 39 55 77 110 130 170	3.5 6.6 22 38 58 83 120 160 200 270	周界外浓度最高点①	0.40
		550（硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用）					
2	氮氧化物	1400（硝酸、氮肥和炸药生产）	15 20 30 40 50 60 70 80 90 100	0.77 1.3 4.4 7.5 12 16 23 31 40 52	1.2 2.0 6.6 11 18 25 35 47 61 78	周界外浓度最高点	0.12
		240（硝酸使用和其他）					

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度（mg/m³）	最高允许排放速率(kg/h)			无组织排放监控浓度限值	
			排气筒高度（m）	二级	三级	监控点	浓度（mg/m³）
3	颗粒物	18（炭黑尘、染料尘）	15	0.51	0.74	周界外浓度最高点	肉眼不可见
			20	0.85	1.3		
			30	3.4	5.0		
			40	5.8	8.5		
		60② （玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘）	15	1.9	2.6	周界外浓度最高点	1.0
			20	3.1	4.5		
			30	12	18		
			40	21	31		
		120（其他）	15	3.5	5.0	周界外浓度最高点	1.0
			20	5.9	8.5		
			30	23	34		
			40	39	59		
			50	60	94		
			60	85	130		

① 周界外浓度最高点一般应设于排放源下风向的单位周界外10m范围内，如预计无组织排放的最大落地浓度越出10m范围，可将监控点移至该浓度最高点。

② 均指游离二氧化硅10%以上的各种尘。

1.2.3.2 锅炉大气污染物排放标准 GB 13271-2001

该标准分年限规定了锅炉烟气中烟尘、二氧化硫和氮氧化物的最高允许排放浓度和烟气黑度的排气限值。该标准适用于除煤粉发电锅炉和单台出力大于45.5MW（65t/h）发电锅炉以外的各种容量和用途的燃煤、燃油和燃气锅炉排放大气污染物的管理，以及建设项目环境影响评价、设计、竣工验收和建成后的排污管理。

并按锅炉建成使用年限分为两个时段，Ⅰ时段：2000年12月31日前建成使用的锅炉，其烟尘、SO_2、NO_x最高允许排放浓度和烟气黑度限值执行表1-7的规定；Ⅱ时段：2001年1月1日起建成使用的锅炉（含在Ⅰ时段立项未建成或未运行使用的锅炉和建成使用锅炉中需要扩建、改造的锅炉），执行表1-8的规定。

Ⅰ时段锅炉烟尘、SO_2、NO_x最高允许排放浓度和烟气黑度限值　　表1-7

锅炉类别		适用区域	烟尘浓度（mg/m³）	SO_2浓度（mg/m³）	NO_x浓度（mg/m³）	烟气黑度（林格曼黑度，级）
燃煤锅炉	自然通风	一类区	100	1200	无	1
		二、三类区	150			
	其他	一类区	100			
		二类区	250			
		三类区	350			

续表

锅炉类别		适用区域	烟尘浓度（mg/m^3）	SO_2 浓度（mg/m^3）	NO_x 浓度（mg/m^3）	烟气黑度（林格曼黑度，级）
燃油锅炉	轻柴油	一类区	80	700	无	1
		二、三类区	100			
	其他燃料油	一类区	100	1200	无	1
		二、三类区	200			
燃气锅炉		全部区域	50	100	无	1

注：一类区，二类区，三类区与 GB 3095-1996 的一、二、三类区相一致。

Ⅱ时段锅炉烟尘、SO_2、NO_x 最高允许排放浓度和烟气黑度限值 **表 1-8**

锅炉类别		适用区域	烟尘浓度（mg/m^3）	SO_2 浓度（mg/m^3）	NO_x 浓度（mg/m^3）	烟气黑度（林格曼黑度，级）
燃煤锅炉	自然通风	一类区	80	900	无	1
		二、三类	120			
	其他	一类区	80			
		二类区	200			
		三类区	250			
燃油锅炉	轻柴油、煤油	一类区	80	500	400	1
		二、三类区	100			
	其他燃料油	一类区	80	900	400	1
		二、三类区	150			
燃气锅炉		全部区域	50	100	400	1

1.2.3.3 火电厂大气污染物排放标准 GB 13223-2003

该标准根据我国大气 SO_2 及酸雨污染日趋加剧、火电厂是排放 SO_2 的重点行业的特点，对 2004 年 1 月 1 日起待审查批准环境影响报告书的新、扩、改建火电厂实行 SO_2 的全部电厂排放总量与各烟囱排放浓度的双重控制。同时，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，防治火电厂排放造成的污染，保护生活环境和生态环境，改善环境质量，促进火力发电行业的技术进步和可持续发展，制定该标准。自该标准各时段排放限值实施之日起，代替国家污染物排放标准《火电厂大气污染物排放标准》GB 13223-1996。

该标准对《火电厂大气污染物排放标准》GB 13223-1996 主要做了如下修改：调整了大气污染物排放浓度限值；取消了按除尘器类型和燃煤灰分、硫分含量规定不同排放浓度限值的做法；规定了现有火力发电锅炉达到更加严格的排放限值的时限；调整了折算火电厂大气污染物排放浓度的过量空气系数。

该标准将火电厂按年限划分为三个时段：

Ⅰ时段：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Ⅰ时段排放控制要求。

Ⅱ时段：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Ⅱ时段排放控制要求。

Ⅲ时段：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Ⅱ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，在该标准实施前尚未开工建设的火电厂建设项目），执行第Ⅲ时段排放控制要求。

表1-9为火力发电锅炉烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度限值。

火力发电锅炉烟尘最高允许排放浓度和烟气黑度限值 **表1-9**

烟尘最高允许排放浓度(mg/m³)						烟气黑度(林格曼黑度,级)
时段	第Ⅰ时段		第Ⅱ时段		第Ⅲ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	300① 600②	200	200① 500②	50 100③ 200④	50 100③ 200④	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（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12550kJ/kg）的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

表1-10为火力发电锅炉SO_2最高允许排放浓度。

火力发电锅炉SO_2最高允许排放浓度（mg/m³） **表1-10**

时段	第Ⅰ时段		第Ⅱ时段		第Ⅲ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	2100①	1200①	2100 1200②	400 1200②	400 800③ 1200④

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12550kJ/kg）的资源综合利用火力发电锅炉执行该限值。

④ 位于西部非两控区内的燃用特低硫煤（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。

表1-11为火力发电锅炉及燃气轮机组NO_x最高允许排放浓度。

火力发电锅炉及燃气轮机组 NO_x 最高允许排放浓度（mg/m^3） 表 1-11

时段		第Ⅰ时段	第Ⅱ时段	第Ⅲ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	1100
	$10\%\leqslant V_{daf}\leqslant 20\%$	1100	650	650
	$V_{daf}>20\%$			450
燃油锅炉		650	400	200
燃气轮机组	燃油			150
	燃气			80

表 1-12 为各地区最高允许排放控制系数 P 限值。

各地区最高允许排放控制系数 P 限值 表 1-12

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
重点城市建成区及规划区	≤2.6	≤3.8	≤5.1
一般城市建成区及规划区	≤6.7	≤8.2	≤9.7
其他城市建成区和规划区	≤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。

表 1-13 为火电厂大气污染物的分析方法。

火电厂大气污染物分析方法 表 1-13

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	SO_2	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	NO_x	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》

参 考 文 献

[1] 失键雄，毛健全，赵树尾等著. 煤的清洁燃烧（第二版）. 北京：科学出版社，1998.

第 2 章　炉前控制技术

2.1　选煤技术

我国煤炭资源丰富，保守资源量 10202 亿 t。根据第三次煤炭资源预测与评价，我国煤炭资源总量为 5157 万亿 t，位居世界第一；可采储量为 2040 亿 t，位居世界第二。根据预测，到 2050 年煤炭在我国一次性能源生产和消费结构中仍将不会低于 50%。在未来几十年内，煤炭仍将是我国的主要能源之一，但是在煤炭为国民经济发展作出巨大贡献的同时，由于大部分原煤未经加工，不仅转化利用效率低、资源浪费大，而且给环境带来严重的污染。如何做好煤炭的分选加工、洁净利用，保护生态环境，充分利用优质煤炭资源，提高经济效益，是实施国家发展战略的重要内容之一。选煤是洁净煤技术的源头和基础，也是适合我国当前经济状况的一项最有效的洁净煤技术。

煤炭洗选是利用煤和杂质（矸石）的物理、化学性质的差异，通过物理、化学或微生物分选的方法使煤和杂质有效分离，并加工成质量均匀、用途不同的煤炭产品的一种加工技术。按选煤方法的不同，可分为物理选煤、物理化学选煤、化学选煤及微生物选煤等。物理选煤和物理化学选煤技术是实际选煤生产中常用的技术，一般可有效脱除煤中无机硫（黄铁矿硫），化学选煤和微生物选煤还可脱除煤中的有机硫。目前我国的选煤厂以跳汰、重介和浮选三种工艺为主，其中跳汰占 59%，重介占 23%，浮选占 14%。国外所采用的各种选煤工艺，中国均已具备，在个别领域已达到领先水平。

选煤技术是从源头减少污染的有效措施，是国际上开展洁净煤技术研究的公认重点技术。1949 年，我国原煤产量为 3243 万 t，当时只有选煤厂 10 座，总入洗能力为 140 万t/a，精煤产量为 67.5 万 t/a，原煤入洗率仅为 2.1%。我国最初发展煤炭洗选的目的是保证钢铁的生产质量。在 20 世纪 50～70 年代，炼焦煤洗选得到快速发展。20 世纪 70 年代以“洗煤保钢”为主要内容的选煤大发展，使原煤入选率由 1970 年的 10%增加到 1980 年的 17%，基本满足了中国钢铁工业对炼焦煤质量的要求。20 世纪 80 年代以后，煤炭洗选开始由炼焦煤扩大到动力煤。20 世纪 90 年代以后国民经济的快速发展和环境要求的日益严格，使选煤工业进入新的快速发展时期。“八五”期间原煤入洗量增长速度首次超过原煤增长速度。至 1999 年，我国原煤入洗能力达 5.02 亿 t/a，入洗原煤 3.01 亿 t，入洗率为 28.9%，其中动力煤占约 33%。到 2002 年，我国原煤入洗能力达到 5.8 亿 t/a，入洗原煤 4.56 亿 t，原煤入洗率为 33.7%。其中，原国有重点煤矿入洗 3.06 亿 t，入洗率 43%。动力煤入洗量进一步提高，但动力煤的入洗率不到 12%。《国家煤炭洗选加工业“十五”计划和 2015 年发展规划》要求，到 2005 年，全国原煤入洗率由 2000 年的 25.7%提高至 35%，全国商品煤灰分由现在的 20.5%降到 19.5%；含矸率达到 0.5%；调整煤炭产品结构；洗选、筛选产品和直销原煤的比例由 2000 年的 34∶55∶11，调整至 45∶50∶5。

显然，“十五”规划促进了我国选煤事业的快速发展。

2.1.1 国内外选煤技术现状

目前，大部分国家对煤炭洗选非常重视，尤其是发达国家。现世界原煤平均入选比例在50%左右，一些国家甚至超过80%。虽然欧洲一些国家几乎关闭了所有的煤矿，但仍有选煤厂用来处理进口煤炭。主要产煤国原煤入选比例如图2-1所示。

图2-1 主要产煤国原煤入选比例

近几年，国外一些国家在煤炭开采、选煤生产和选煤厂建设等方面发生了很大变化，大部分国家都在关闭中小型效益不好的煤矿和选煤厂，取而代之的是扩大现代化程度高、生产成本相对较低的煤矿和选煤厂的生产能力。近20多年来，美国关闭了75%的煤矿和近50%的选煤厂；英国煤炭资源已近枯竭，年产量下降到300万t，不但100%入选，还对一些进口商品煤进行再洗选；过去10年，俄罗斯关闭煤矿153座，选煤厂38座；过去10年里，波兰通过调整合并，关闭了23座煤矿和59座选煤厂。到目前为止，我国也已关闭2811处小煤矿，并一直在新建大中型煤矿选煤厂。这说明国内外有加强煤炭合理开采、优化生产管理以及增强矿产资源有效利用和环境保护的趋势。

目前，国内外采用的选煤方法主要为重介、跳汰、浮选以及干法选煤。我国地域广阔，煤炭资源丰富，煤种齐全，煤质变化大，因而以上选煤方法均有应用。

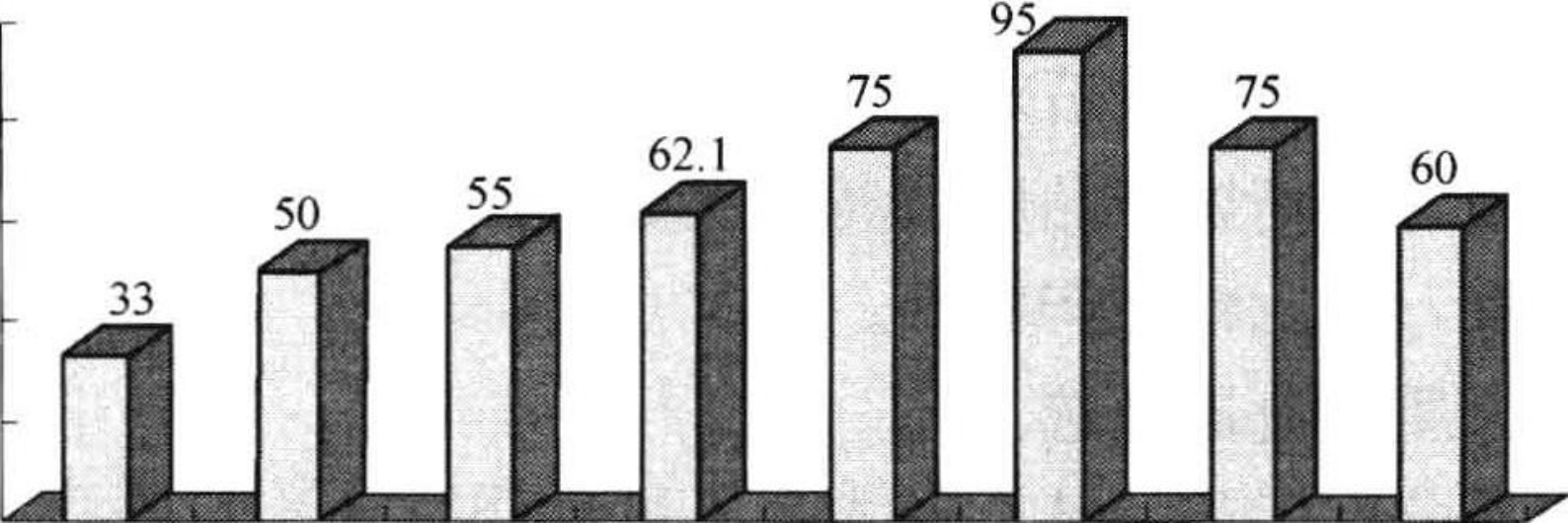
2.1.1.1 重介质选煤

近20年来，重介质选煤工艺得到了较快发展，在解决了设备的耐磨、介质回收、工艺简化等问题后，重介质选煤的高效率、低投资优点日益突出，得到了广泛的应用。据1996年统计，美国的340座选煤厂，有43.2%装备了重介质分选机，有51.5%装备了重介质旋流器。澳大利亚的选煤厂中60%以上采用了重介质选煤。对德国易选煤，重介质选煤也达到22.9%。在俄罗斯现有的71座选煤厂中，生产能力的42%为重介质选煤。

重介质选煤是用密度介于煤和矸石之间的重液或悬浮液作为分选介质的选煤方法。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粉与水配制的悬浮液作为选煤的分选介质。重介质选煤主要应用于排矸、分选难选和极难选的煤。

1. 选煤的基本原理

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δ大于悬浮液密度ρ，则颗粒将下沉；δ小于ρ时，颗粒上浮；δ等于ρ的颗粒处于悬浮状态。当颗粒在悬浮液中运动时，除受重力和浮力作用外，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


33
50
55
62.1
75
95
75
60

显然，“十五”规划促进了我国选煤事业的快速发展。

2.1.1 国内外选煤技术现状

目前，大部分国家对煤炭洗选非常重视，尤其是发达国家。现世界原煤平均入选比例在50%左右，一些国家甚至超过80%。虽然欧洲一些国家几乎关闭了所有的煤矿，但仍有选煤厂用来处理进口煤炭。主要产煤国原煤入选比例如图2-1所示。

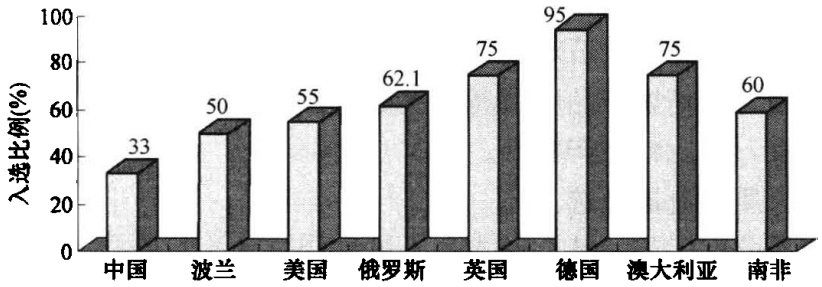


图2-1 主要产煤国原煤入选比例

近几年，国外一些国家在煤炭开采、选煤生产和选煤厂建设等方面发生了很大变化，大部分国家都在关闭中小型效益不好的煤矿和选煤厂，取而代之的是扩大现代化程度高、生产成本相对较低的煤矿和选煤厂的生产能力。近20多年来，美国关闭了75%的煤矿和近50%的选煤厂；英国煤炭资源已近枯竭，年产量下降到300万t，不但100%入选，还对一些进口商品煤进行再洗选；过去10年，俄罗斯关闭煤矿153座，选煤厂38座；过去10年里，波兰通过调整合并，关闭了23座煤矿和59座选煤厂。到目前为止，我国也已关闭2811处小煤矿，并一直在新建大中型煤矿选煤厂。这说明国内外有加强煤炭合理开采、优化生产管理以及增强矿产资源有效利用和环境保护的趋势。

目前，国内外采用的选煤方法主要为重介、跳汰、浮选以及干法选煤。我国地域广阔，煤炭资源丰富，煤种齐全，煤质变化大，因而以上选煤方法均有应用。

2.1.1.1 重介质选煤

近20年来，重介质选煤工艺得到了较快发展，在解决了设备的耐磨、介质回收、工艺简化等问题后，重介质选煤的高效率、低投资优点日益突出，得到了广泛的应用。据1996年统计，美国的340座选煤厂，有43.2%装备了重介质分选机，有51.5%装备了重介质旋流器。澳大利亚的选煤厂中60%以上采用了重介质选煤。对德国易选煤，重介质选煤也达到22.9%。在俄罗斯现有的71座选煤厂中，生产能力的42%为重介质选煤。

重介质选煤是用密度介于煤和矸石之间的重液或悬浮液作为分选介质的选煤方法。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粉与水配制的悬浮液作为选煤的分选介质。重介质选煤主要应用于排矸、分选难选和极难选的煤。

1. 选煤的基本原理

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δ大于悬浮液密度ρ，则颗粒将下沉；δ小于ρ时，颗粒上浮；δ等于ρ的颗粒处于悬浮状态。当颗粒在悬浮液中运动时，除受重力和浮力作用外，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，最终将以其末速相对悬浮液运动。颗粒越大，相对末速越大、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。

2. 选煤工艺

(1) 跳汰粗选——重介质旋流器精选工艺

20 世纪 90 年代，我国设计的兴隆庄选煤厂、桃山选煤厂、盘北选煤厂、北岗选煤厂等采用该工艺流程；该工艺适合于原煤可选性好，用跳汰方法可以实现分选的选煤厂。采用跳汰机预先排矸，可以降低矸石对重介质旋流器分选效果的影响，减少重介质分选的入料量和旋流器的磨损，且精煤产品质量高；但是，该工艺流程复杂，设备种类台数多，中煤里损失一部分精煤，因此精煤产率低。

(2) 两产品重介质旋流器分选工艺

该工艺是重介质分选工艺的基本形式，通过重介质旋流器的离心作用分选出轻产物精煤和重产物矸石。该工艺适合于原煤可选性好、中煤含量低的原煤分选。优点是分选粒度范围宽，分选效果好。缺点是介质回收流程复杂，管理不方便。

(3) 三产品重介质旋流器分选工艺

产品重介旋流器由一台圆柱旋流器和一台圆锥旋流器串联组成。第一段为主选，采用低密度悬浮液分选，选出精煤和再选入料，同时由于悬浮液的浓缩作用，为第二段准备了高密度悬浮液。第二段再选，分选出中煤和矸石。

该工艺可用单一低密度重悬浮液一次分选出精煤、中煤、矸石三种产品，节省了一套高密度重悬浮液的制备、输送、回收系统，简化了工艺流程，减少了设备台数，节省厂房空间，便于生产管理。该工艺分有压给料和无压给料两种。无压给料工艺以流程简单、操作方便、建设投资少等优点，被厂家普遍看好，成为我国当前主要的分选工艺，并推广使用；缺点是该工艺对中煤密度的调节比较困难。

2.1.1.2 跳汰选煤

跳汰选煤是主要的煤炭分选工艺，据统计，全世界每年入洗原煤中，约 50%以上采用跳汰分选工艺，而我国 60%以上的精煤来自跳汰选煤。跳汰选煤的优点在于工艺流程简单、设备操作维修方便、处理能力大，且有足够的分选精确度。另外，跳汰选煤入料粒度范围宽，能处理 0.15～150mm 粒级原料煤。跳汰选煤的适应性较强，除极难选煤外，均可优先采用跳汰分选方法处理。因此未来很长一段时间内，跳汰选煤仍将在我国选煤行业中居优势地位。跳汰选煤工艺是一个多因素、多参数、复杂的物理过程，因此影响因素多且相互关联，建立完善成熟的跳汰分选理论仍是选煤界追求解决的科研课题。近年来，科研工作者对跳汰分选过程的研究进一步深入，对跳汰分选机理的研究取得了新的进展。跳汰选煤设备也有了长足的发展，已经生产出了结构比较完善的跳汰机。另外，对于跳汰过程的模拟和智能控制也成为近年来专家学者研究的热点。

1. 跳汰选煤基本原理

跳汰分选是各种密度、粒度及形状的物料在不断变化的流体作用下的运动过程。100 多年来人们致力于找出原本为异类粒群混合物的床层却呈现出以密度差别为主要特征的分层机理。关于跳汰分层机理的种种假说可以概括为两大类：动力学观点和静力学观点。但

迄今为止所有有关跳汰分层机理的观点都只能反映跳汰过程的某个侧面，不能全面地描述在跳汰过程中矿粒按密度分层的基本原理。

2. 跳汰设备的研究现状及存在的问题

(1) 国外跳汰设备研究现状

国外跳汰机主要在机体大型化、风阀工作方式以及自动排料方面做了大量工作。亚历山大·洛茨于1978年研制出末煤跳汰机，在该跳汰机上成功用两个并列设置的风阀分别产生主冲程和叠加冲程，从而将上升期分解为三次脉动。这种方式能扩大脉动的上升周期，使床层松散状态时间占总脉动周期的比例由过去的40%延长到70%以上，物料可以快速分层。其结果不仅提高了分选精度，还明显节省了用水量，为减少洗水循环量创造了条件。巴达克跳汰机也采用了这种方式，最新的巴达克跳汰机用旋转蝶式风阀代替了过去的盖板阀，为能够叠加冲程创造了条件。

日本利用电子技术等高科技手段，研制出了可变波形跳汰机，这种跳汰机需要两种不同压力的工作风源，一种低压风，一种高压风，采用两套风阀工作，目前在我国盘北选煤厂已经投入使用。该跳汰机利用电子控制装置控制风阀的运动，使两种风产生不同的叠加，以达到改变跳汰机脉动水流的目的，实现变波跳汰。这种变波跳汰对细粒煤的分选有明显改善。波兰研制出双侧室结构的筛侧跳汰机，以增大跳汰机的面积。实际上，这种跳汰机就是两台筛侧跳汰机共用一套风阀来工作。

德国Batac跳汰机针对末煤和块煤采用了两种不同的排料结构。末煤跳汰机采用液压闸门调节排料口的大小，而块煤跳汰机则是用液压缸闸门调节筛板倾角来调节排料口的大小。

波兰的BOSS-2000型跳汰机，采用排料闸门和溢流堰互动的排料方法，动力源是伺服电动机，通过调整伺服电动机的静态和动态工作参数确定产品的排出量。Apic跳汰机的排料方式是在溢流堰和闸门内部设置脉动隔板，隔板由冲孔板制成，确保闸门区域到床层末端能够连续脉动，同时闸门开口也会随着脉动开闭，既不会被堵塞，大粒度物料也会顺利通过。

(2) 国内跳汰设备研究现状

我国对跳汰机及其自动控制研究也做了大量工作，并取得多项成果。目前常用的跳汰机有LTX型、LTG型、X型、SKT型。LTX型和LTG型是早期设计的机型，均采用溢流堰、直闸门、排料轮和护板组成的排料机构。由于排料轮距下料口太近，排料轮上的物料易受脉动水流作用而自行流出，难以控制排料量。此外，排料轮放在排料道内容易被大块物料卡住，因此这种结构一直未能达到良好的应用效果。

X型跳汰机采用液压托板排料方式，通过托板调节排料口大小来控制排料量。因末煤流动性较好，受粒度变化影响小，排料口大小与排料量基本呈线性对应关系，因此这种结构较适用于末煤跳汰机。

SKT跳汰机采用无溢流堰深仓式准静排料方式。取消溢流堰可防止已经分层的物料撞击和翻越溢流堰造成二次混杂。因排料轮是强制性的主动排料，其转速可无级调整并和排料量呈线性对应，从而使跳汰机可以连续、稳定、准确地控制排料量，产品质量易于保障。

动筛跳汰机是近年兴起的新型洗选设备，主要用于大块煤排矸和动力煤分选，具有工

艺操作简便、节能、节水、投资少和运行成本低等优点。自 1989 年我国自行研制的首台 TD 型动筛跳汰机试运行成功以来，十几年来已有液压式和机械式两大类 4 个国产系列和 1 个引进系列产品，分别应用于炼焦煤选煤厂和动力煤选煤厂（含褐煤），既用作预先排矸，也用作主要分选作业。与其他分选设备一样，动筛跳汰机也有其自身限制条件。例如，由于动筛机构笨重，设备的大型化受限；由于筛板长度的限制，加之调节参数少，不适于处理 20mm 以下的物料等，因此，用户可根据煤质条件和市场需求，选择适用的选煤工艺。

（3）存在的问题

目前我国在跳汰机的机械结构、数控风阀、自动排料控制系统以及分选指标等方面与国外跳汰机相比技术各具千秋；但在设备的制造水平和使用可靠性方面差距明显；在检测技术手段、检测数据精度和可靠性以及系统控制完善性方面也存在较大差距。因此，在跳汰设备大型化、控制系统集成化以及跳汰选煤设计模块化方面尚需潜心研究。

2.1.1.3 浮选选煤

浮选工艺是利用矿物表面的物理化学性质的差异分选矿物颗粒的作业过程，是一种应用最为广泛的选矿方法。煤泥分选有多种技术，但就目前国内外的发展水平而言，仍旧是浮游选煤技术的分选效果最好。随着采煤机械化程度的提高，选煤厂的原料煤中粉煤量越来越多，浮选作业也就越来越重要。

生产实践证明，不同粒级的煤泥，在浮选中的速度和可浮性存在较大的差异。采用分级入浮方式处理，可使不同粒级的煤泥得到合理有效的处理。一般可将煤泥分为三个级别即粗粒级、中等粒级、高灰细泥。

近年来，我国研制成功的筛网旋流器，为煤泥分级浮选或分级处理流程创造了条件。

（1）筛网旋流器在浮选前的分级效果

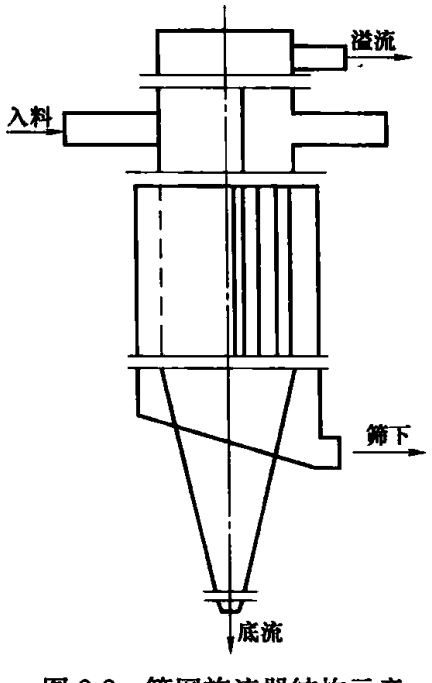


图 2-2 筛网旋流器结构示意

筛网旋流器是旋流筛和分级旋流器相结合的一种新型煤泥分级设备，如图 2-2 所示。筛网漩流器在其圆筒部分，利用旋流筛分级原理，脱除中等颗粒，在锥体部分，能较精确地分出粗粒和细泥。煤泥经过筛网旋流器分级后，产生粗、中、细 3 种粒级产物，分别为筛网旋流器的底流、筛下、溢流产物。

筛网旋流器操作方便，只要调节筛下和溢流两阀门，即可改变 3 种产物的数量和质量。各粒级可单独浮选，也可与其他粒级混合浮选。例如，筛网旋流器底流产物达到精煤指标要求，灰分在 12.5%以下，可直接掺入浮选精煤中。如果在灰分很高的情况下，进行分级浮选，通过浮选再分离出精煤或尾煤两个产品。不同的可浮性煤泥选用何种流程，除了进行工业性实验外，更重要的是要从经济效益方面统筹考虑，主要考虑以下主要因素：

1）产品的结构、成本和价格。

2）重选和浮选产品合理指标。对产品质量指标的合理性与市场经济效果，结合起来考虑。

3）浮选各产品掺配方式。例如，高灰细泥混入副产品中作中煤销售的市场前景可观。

4）分级浮选处理工艺流程对后续作业的影响。

(2) 煤泥浮选分级工艺流程

浮选工艺流程是保证获得理想的经济指标的重要条件。流程的确定，取决于煤泥的性质、煤化程度深浅、煤岩组成的优与劣、入料灰分的高与低、煤泥氧化程度的影响、粒度组成及矿物杂质的成分和泥化程度等。

筛网分级旋流器安装在浮选工序前，煤泥经旋流分级后，分出 3 种产品，3 种产物经排列组合，可构成 20 余种流程。

1）选前脱泥浮选流程如图 2-3 所示。该流程适合细粒级分级。细粒级灰分高，不进入浮选机浮选。为了不影响浮选精煤质量，在筛网旋流的过程中，溢流全部进入尾煤中丢弃，中粗粒级的煤泥进入浮选机进行分离。

2）分级浮选流程如图 2-4 所示。该浮选过程要求分别处理 2 个级别的煤泥。该工艺灵活、方便，要求浮选机司机把握煤质中粒度的灰分情况，当出现低灰时，可与粗粒级入浮，出现高灰时，与细粒级入浮。操作过程中，为解决中粒级的筛下水流向问题，可分别安装 2 条管路、2 个调节闸门，一个闸门控制向粗粒级入浮的管道，另一个闸门控制向细粒级入浮的管道。2 个途径全由操作者把握，在操作上需根据煤质情况而定。

3）选前脱粗浮选流程如图 2-5 所示。该流程是将筛网旋流器的底流直接送到粗煤回收系统。若粗粒级中含有固体硫铁矿，应送到摇床中分离、回收硫铁矿后，再进行粗煤泥回收。0.25mm 的颗粒级煤，已经达到产品质量要求，不需进行浮选，可直接作为精煤销售，从而节约了电耗、油耗。

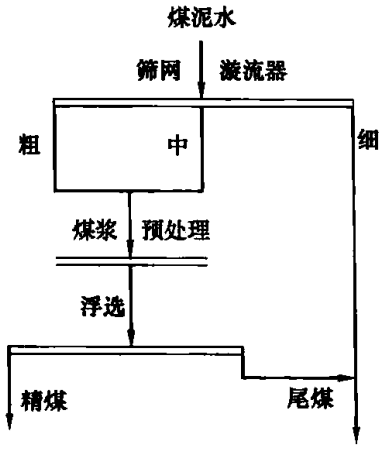


图 2-3　选前脱泥浮选流程

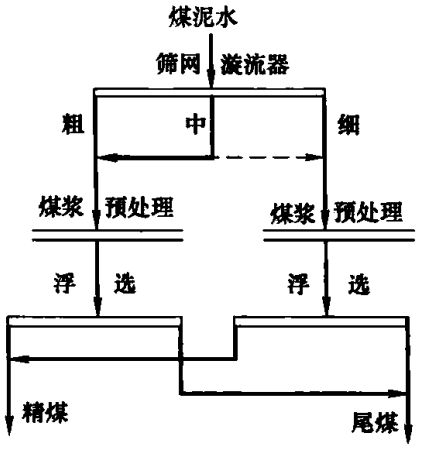


图 2-4　分级浮选流程

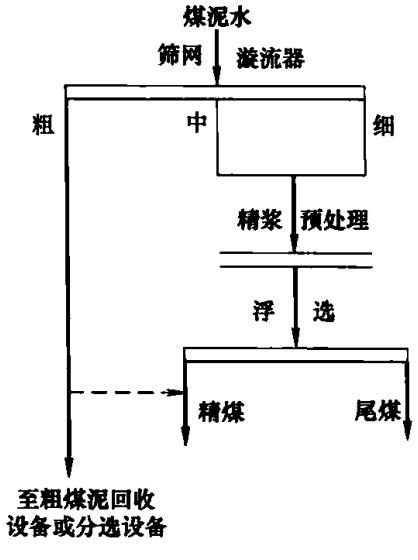


图 2-5　选前脱粗浮选流程

中粒级和细粒级混合进入浮选机后，分离出符合产品要求的精煤，丢弃的高灰的泥质作尾煤处理，但应确保尾煤中没有粗颗粒。

4）中等粒级浮选流程如图 2-6 所示。该流程的中粒级和细粒级都不需要进行浮选分离。因为细粒级灰分偏高，超出 50%，达到了排放丢弃的要求。而粗粒级有两种可能：一是粗粒级的煤泥灰分指标，不需要浮选加工，就可以达到产品质量指标的要求；二是粗粒级的煤泥含有高灰分的矸石、小颗粒或数量不多的硫铁矿，对这些粗粒级的煤泥，还需要进入跳汰机进行再分离加工，加工后的粗煤泥符合产品的要求，丢弃的是颗矸石和部分硫铁矿。

5）粗选—脱泥—扫选流程如图 2-7 所示。该流程的特点是工艺复杂。煤泥经过粗选，精煤直接进入筛网漩流器中，再进行分级；分级后，细颗粒的煤泥因灰分高（大于 50%），直接作尾煤处理，粗粒级和中粒级的煤泥混合进入浮选机加工。通过扫选，选出的精煤产品与粗选产品混合后，进行产品脱水装仓。扫选的尾煤与筛网漩流器的细颗粒混合，作尾煤处理。

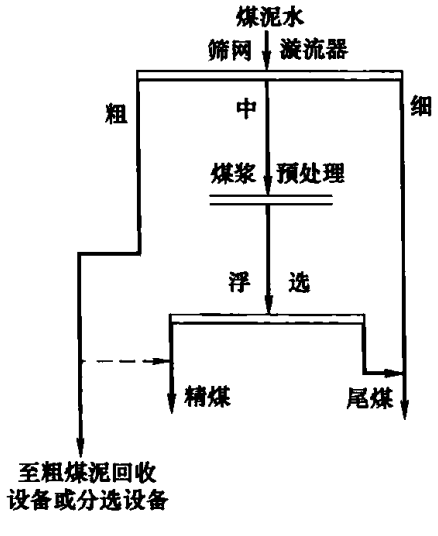


图 2-6　中等粒级浮选流程

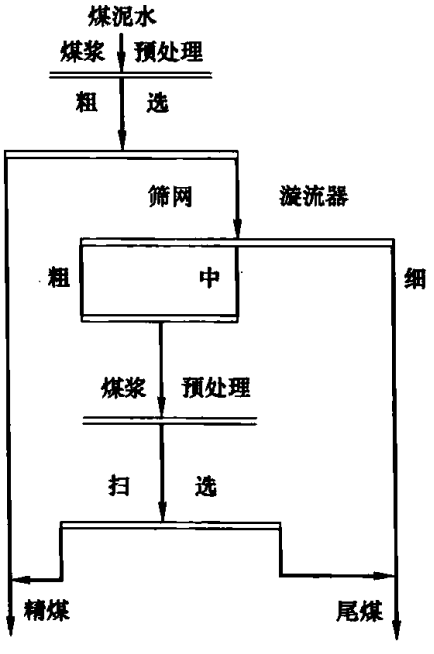


图 2-7　粗选—脱泥—扫选流程

2.1.1.4　干法选煤

干法选煤主要是利用煤与矸石的物理性质差别实现分选，物理性质包括密度、粒度、形状、光泽度、导磁性、导电性、辐射性、摩擦系数等。干法选煤包括风选、摩擦选、磁选、电选、X 射线选、微波选、空气重介流化床选煤等，其中已实现工业应用的是风力选煤，在我国得到比较广泛应用的干法分选设备是 FX 型风力摇床和 FGX 型干选机。

1. 干法选煤的主要优点

（1）投资少，建设周期短，投产快。干法选煤工艺简单，设备少，不用水，不需煤泥水处理系统，可不建厂房，投资仅为同型湿法选煤厂的 1 /4～1 /5。

（2）维修量小，运转平稳，操作简单，生产成本低，加工费仅 2～4 元/ t。

（3）劳动生产效率高，生产工人少。年处理 60 万 t 以下干选系统全员效率为 50～70

t/工；年处理 60 万 t 以上干选系统为 80 t/工。

（4）入料粒度范围宽。对 80mm 以下原煤可分级入选，也可不分级入选。

（5）对原煤水分要求不严，外在水分＜9%，内在水分不限。原煤经分选后，不仅不增加产品水分，而且产品水分比原煤还略有降低。

（6）耗风量小。所需风量只用于松散床层，造成物料有较好的流动性，而不是将物料悬浮。因此，用风量比传统风选少，不足其 1/3。

（7）占地面积小、占用空间小。对于简单系统可不建厂房，直接采用钢结构装配式干选系统。建设周期短，维修量小。

（8）除尘效果好。两段或三段除尘工艺和负压操作，保证了大气环境和工作环境不受粉尘污染。排出的部分气体含尘＜50mg/m^3，低于国家规定的 150mg/m^3 标准。

2. FX、FGX 型干选机的工作原理

干法选煤是指粒度和密度不同的物料在空气流、机械振动或摇动的共同作用下，进行分层，服从颗粒的干扰沉降规律。粒度相同的颗粒中密度较大的集中在床面底层，密度较小的集中在床面上层；密度相同的颗粒中，粒度较大的集中在下层，粒度较小的集中在上层。FX、FGX 干选机的分选原理近似，但振动方式和激振力产生的方式不同。

（1）离析作用和风力作用

床面上物料的松散和分层是由机械振动和上升气流的悬浮作用来实现的，松散强度随机械振动强度和风速的提高而增强。根据热力学第二定律，任何体系都倾向于自由能降低。按照迈耶尔的位能分层观点，将床层视为一个整体，分层前床层所具有的位能高于分层后床层所具有的位能。因此，只要给床层创造一个适当的松散条件，重物料就必然自发地进入床层的下层。所以说分层是通过性质不同的矿粒在床层中重新分布而达到床层内部位能降低的过程。在无风作用的情况下，不同密度矿粒依靠位能降低的原理分层，就不可避免地使矿粒形成一种类似筛孔可变的筛子，造成离析分层，即密度大的颗粒向下运动，密度小而粒度大的颗粒被挤到上层，密度小、粒度也小的颗粒则透过颗粒间的缝隙漏到下层。在有风作用的情况下，一方面可以加强粒群的松散，另一方面可以将密度小、粒度也小的颗粒吹到床层上部，强化分层。在离析作用和风力作用的共同作用下，使物料按密度进行分层（见图 2-8）。

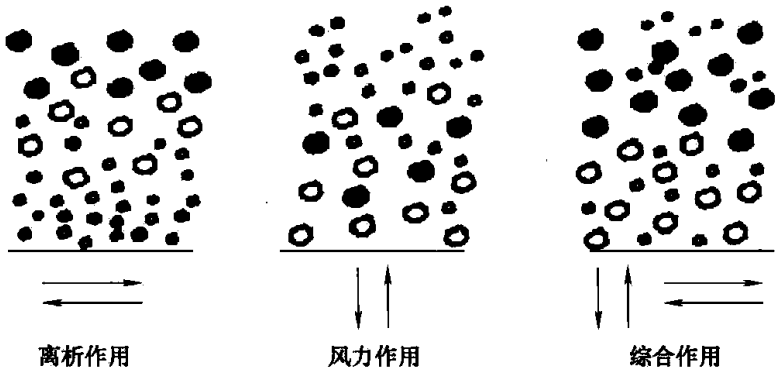


图 2-8　离析作用和风力作用

（2）自生介质的分选作用

在干选机中，细颗粒物料和风组成具有一定密度的气-固悬浮体，称之为自生介质。

按照阿基米德原理，小于悬浮体密度的煤上浮，而大于悬浮体密度的矸石、硫铁矿则下沉。随着分选过程的进行，细粒粉煤不断随大粒度精煤排出，剩余粒度较粗、密度较高的中等颗粒物料，又与空气组成新的密度更高的气-固悬浮体，有利于中煤和矸石的分选。

（3）颗粒相互作用的浮力效应

在干选机的分选过程中，作为自生介质的细颗粒物料逐渐随大颗粒精煤排出，其余物料进入后继分选过程。此时，起主要分选作用的不再是自生介质，而是颗粒相互作用的浮力效应，即物料沿床面横断面自上而下相对密度逐渐升高，低密度物料向下运动时，由于无法克服下层物料形成的强大浮力而转到煤层上面，高密度物料则能克服这种阻力，逐渐移动到床层底部，从而完成按密度分层。

综上所述，干选机的分选原理就是利用振动力和风力的综合作用造成床层松散和矿粒按密度分层。在不同的区段既有自生介质（粉煤）与空气形成的混合介质分选（精煤段），又有颗粒相互作用的浮力效应（中煤段），形成一种不同于其他选煤设备的综合分选机理。

3. FX 型与 FGX 型干选机的分选过程

（1）FX 型干选机的分选过程

FX 型干选机由分选床、振动源、风室、机架、调坡装置等组成，如图 2-9 所示。

FX 型干选机分选过程如图 2-10 所示。入选物料经振动给料机进入具有一定纵向和横向倾角的分选床，振动源带动分选床振动。床面下有若干个可控制风量的风室，空气由离心通风机供入风室，通过床面上的风孔，气流向上作用于被分选物料，在振动力和风力的共同作用下，物料松散并按密度分层，轻物料在上，重物料在下。风力分选机还利用了入料中的细粒物料作为自生介质和空气组成气-固混合悬浮体，在一定程度上相当于空气煤泥介质分选机，改善了粗粒级的分选效果。

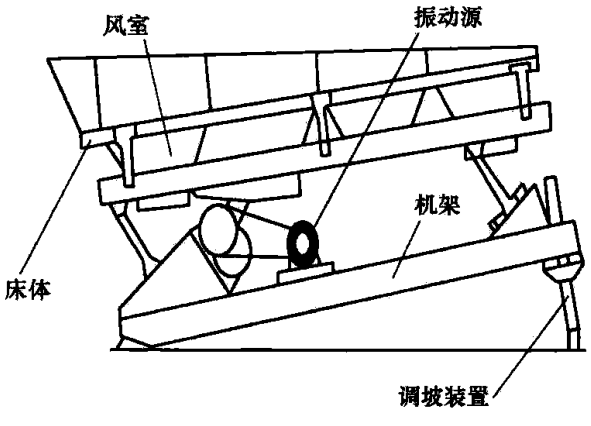


图 2-9　FX 型干选机结构示意图

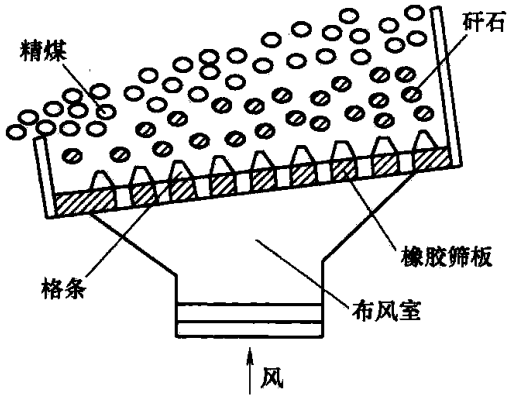


图 2-10　FX 型干选机分选过程

由于分选床具有较大的横向坡度，表层煤在重力作用下进入下一条平行沟槽再选，经过平行沟槽的多次分选，得到的精煤首先在排料边排出。沉入槽底的矸石、黄铁矿等高密度物料，逐渐移动到矸石排料端排出，从而完成分选过程。在排料边，从精煤、中煤到矸石产品的灰分逐渐增高，可出多种产品。

（2）FGX 型干选机的分选过程

FGX 型干选机分选过程如图 2-11 所示。物料给入梯形的分选床后，在风力和振动力的共同作用下，物料按密度分层。由于振动力垂直于床面的长度方向，床面底部物料向背板方向运动，受背板的阻挡，折而向上运动，上面的低密度物料在向上运动物料的推力和

重力的联合作用下，从排料边排出。矸石、黄铁矿等高密度物料逐渐移动到矸石排料端排出，从而完成分选过程。在排料边，从精煤、中煤到矸石灰分逐渐增高，可出多种产品。

4. FX 型与 FGX 型干选机的常用工艺流程

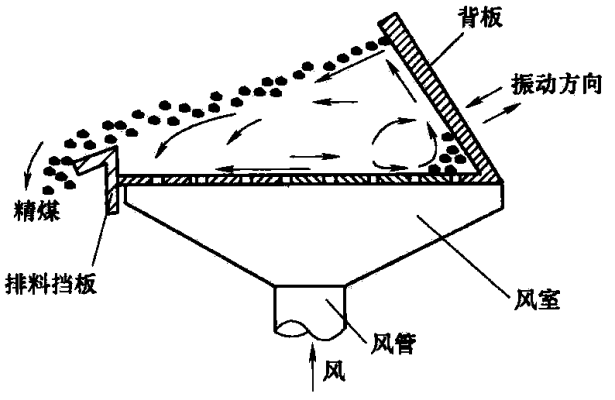


图 2-11　FGX 型干选机分选过程

干法选煤工艺与一般选煤工艺基本相同，但也有其自身的特点：（1）干选机分选粒度级别宽，可以入选 80～0mm 粒级物料；（2）可以用来分 13～0mm、20～0mm 等粒度较小的筛下物料；（3）干选机对 6～0mm 细粒级粉煤分选效果不理想，但粉煤作为自生介质可以使＞6mm 的原煤分选效果得到明显提高；（4）干选机可以按用户要求出灰分、发热量由低到高的多种产品；（5）干选机最适于高密度分选，排出矸石。

根据以上特点，干法选煤工艺应包括以下作业：原煤破碎分级、干法分选、供风、除尘、产品运输与储存。目前生产中采用的干法选煤工艺流程有：原煤不分级入选、原煤选前破碎分级入选和选后产品分级等几种形式，如图 2-12 所示。有时为了保证精煤和排出矸石的质量，还需要出一部分中煤产品或将中煤分出再选。一般中煤量约占入选量的 10%左右。

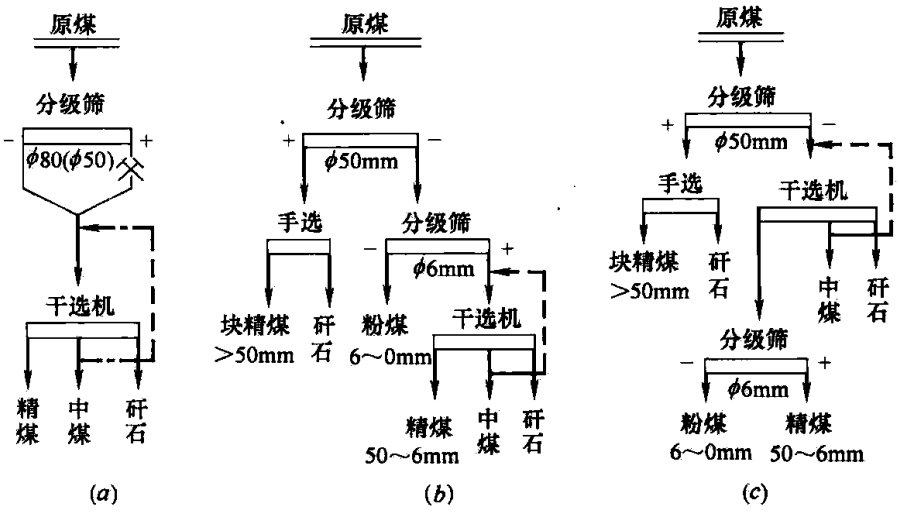


图 2-12　干法选煤工艺流程

（a）原煤不分级入选；（b）原煤选前分级入选；（c）选后产品分级

5. 干法选煤发展趋势

我国西北部地区，包括新疆、青海、甘肃、宁夏、陕西和内蒙古西部在内，煤炭总储量约 39609 亿 t，占全国煤炭资源量的 72%，探明储量约 4984 亿 t，占全国的 67%。在探明储量中，毛乌素沙地外围拥有 3651 亿 t，约占全国的 2/3，是我国西部最大的煤田。目前，西部地区煤炭总产量约为 5500 万 t，其中西北部为 5000 万 t，主要开采集中在毛乌素沙地外围与河西走廊西端—渭北一带，产量达 4520 万 t。

这些地区是干旱严重缺水地区。随着西部大开发战略的实施，研究适合我国国情的高

效干法选煤技术等节水型选煤技术已十分迫切。就我国国情而言，节水型选煤技术已成为煤炭洁净生产的一个重要的发展方向。《中国洁净煤技术“九五”计划和2010年发展纲要》中提出：“特别要根据我国主要矿区分布在干旱缺水地区的情况，加强开发干法及省水型洗选技术”。

干法选煤的主要发展趋势是开发研究大处理能力、高可靠性及高自动化程度的干法选煤设备（如FX-18A型干选机），以及与其配套的干法深度筛分系统、干法除尘系统等辅助设备，以满足西部煤田大力发展选煤工业的需要。

2.1.2 我国选煤工业存在的问题

1. 环保意识差，副产品利用率低

由于我国选煤工业起步晚，基础薄弱，所以导致整体的煤炭洗选总量和副产品产量与环境容量不平衡，各选煤厂的环保意识、节能和效益意识需要提高和完善。从总体上看，我国煤炭企业的产品质量意识、环保意识和节能意识较差。

2. 选煤技术研发能力不足

从前，我国选煤技术及设备研发的基地主要集中在各高校，但是也没有取得良好的成就。目前我国选煤技术及设备研发开始出现停滞。煤炭行业的低迷发展情况使各科研机构纷纷停止了对这种技术的研究，我国现代各选煤企业也没有进行有效的选煤技术的更新和设备的研发。私营企业面临的是人才短缺；国营企业则是人员充足却资金不足。

3. 技术装备水平低

我国现代选煤企业都是实行集中制管理，极少数的厂家才能实现直接控制。重介质分选机自动化现已实现，跳汰机单机自动化和浮选自动化还有待改进，特别是在线自动检测技术，只有少数的厂家在使用，总体上与世界先进水平还相差甚远。

4. 设备可靠性差

国产选煤设备的可靠性都较差。目前，我国大型振动设备的可靠性普遍较差，机械运行故障较多，且寿命不长。如筛面面积大于18m^{2}的振动筛和准1300mm及其以上的离心振动脱水机，正常运行一般在1000h，设备大修期低于4000h；而国外同种类的设备可以正常运行3000h以上，大修期20000h以上。

5. 产业集中度低，制造质量较差

我国目前所拥有的选煤设备制造厂家也就上百家，但严重缺乏大型的、专业的选煤设备制造厂家，整体产业不集中，各厂的规模也较小。我国煤炭洗选加工设备制造企业普遍存在加工手段落后、职工素质低、管理落后、科研创新能力差、产品品种少、质量差、可靠性低等问题，而且市场竞争不规范，恶性竞争愈演愈烈。

6. 政策法规不完善

我国在选煤工艺上的起步较晚，基础较薄弱，而且政策法规不完善。对动力煤洗选，特别是电煤入选等都没有制定有关的鼓励政策和法规。在环保法规方面，国家虽然对排放污染物的指标做了一些规定，但还是缺乏细化的排放标准。对企业生产的监督和执行力度不够。特别是奖罚的执行力不足，不能有效促进动力煤的洗选和用户使用选后动力煤。在运输上，还没有实现对各种选煤的分类运输，同时价格不合理，运价太高，严重制约了选

煤生产企业的积极性。

2.1.3 选煤技术的发展趋势

1. 选煤设备大型化

我国选煤厂的规模正在不断扩大，已经向选煤大型化发展。除已建成了山西平朔安太堡选煤厂（15Mt/a），安家岭选煤厂（21Mt/a）等特大型选煤厂外，正在建设的选煤厂大多大于 6.0Mt/a，其中一部分大于 10Mt/a，北京华宇工程有限公司正在设计的内蒙古神华哈尔乌素选煤厂为 25Mt/a。选煤厂规模的大型化的前提主要取决于选煤装备的大型化。大型设备的使用有利于选煤生产的系统简单化，以及降低人员投入，加大生产效率。

2. 重介技术占主要市场

随着我国经济实力的不断增强，对煤炭的使用质量又提出了新的要求，但我国煤炭的选择却比较困难。选煤方法的大致走向是：重介选将占主要地位，跳汰选仍是易选煤的首选，浮选粒度上限将会降低至 0.2mm 左右，其余的选煤技术可以在特定的时候使用。自动化生产技术的提高让现代选煤操作更加简单易行，同时还能减少煤炭的消耗，节省资源。重介选煤方法已经变得更加容易操作，不再像以前那样难以控制，已被普遍使用。由于重介选煤的基建投资及生产成本已经和跳汰选煤接近，而选煤的精度和粒度都高于它，因此重介选煤方法将会占主导地位。

3. 发展细粒煤脱水技术

通过推广目前研制成功的加压过滤技术、强气压穿流式压滤技术和沉降离心脱水技术，应用 120m^2 加压过滤机和 400m^2 强气压穿流式压滤机，实现了对细粒煤脱水技术的进一步研究。

4. 装配式成为选煤厂建设的新模式

我国正处在一个选煤厂技术改革的新阶段和新时期，今后要建设的新型选煤厂主要是动力煤厂，以缓解现在的用煤紧张和选煤的质量问题。随着市场要求和人们观念的变化，动力煤和炼焦煤选煤技术已经渐渐地融为一体，设计中再区分炼焦煤或动力煤已不再是必须的。装配式选煤厂主要实现了“减少建设时间、降低建设投资、降低生产成本、提高生产效率、提高经济效益”，从工程建设的要求出发，研究、创新和集成了一系列高效选煤技术，取得了良好的效果。经过技术人员的不断改进，装配式选煤厂将是我国未来选煤厂发展的目标。

5. 选煤过程自动控制和全厂自动化

加强机电一体化技术在大型筛分机、大型跳汰机、大型重介质旋流器、大型浮选机、大型卧式振动离心脱水机、加压过滤机上的应用，不断提高自动化的水平。

6. 完善传统选煤方法，提高设备可靠性

要实现设备的可靠性，唯有依靠高科技技术，使自动化跳汰机真正进入实用阶段，并渐渐走向智能化；重介、浮选将配之以产品质量回控系统；通过强化设备结构和使用耐磨材料来实现设备的可靠性。我国选煤技术需要不断地提高，只要做到将市场和社会经济发展相统一，实现科技的不断进步，我们的选煤技术就能赶上世界先进水平。

2.2 其他炉前控制技术

2.2.1 型煤技术

中国一次能源以煤为主的格局在相当长的时期内难以改变，未来能源和环境问题突出。展望能源科技和产业化发展可能达到的水平，在相当长的时期内新能源和再生能源、水电和核电的发展与推广尚不足以影响煤炭的主导地位。这种以煤为主的一次能源结构的主要制约因素是大气污染物排放量超过可接受的水平。出路在于发展以煤炭高效、洁净利用为宗旨的洁净煤技术。型煤是以煤炭高效洁净利用为宗旨的洁净煤技术之一。国内外在型煤技术的研究、开发及应用方面取得了一定的进展。

型煤生产是洁净煤生产技术中成本低廉、最现实有效的技术。型煤工业的发展已有百余年的历史，世界主要产煤国家为充分利用本国的煤炭资源，解决节能和资源污染这两大问题，都把发展工业型煤作为主要的技术措施之一。我国自 20 世纪 60 年代以来，为了解决中、小型合成氨厂气化用块煤供应不足的问题，相继开发了石灰碳化煤球、纸浆黏土煤球、腐殖酸盐煤球、黏土煤球等多种成型技术，提供了全国化肥工业 60%的造气原料，其中石灰碳化煤球得到了广泛的应用。国内外研究和应用的成果表明，与原煤相比，工业型煤具有如下优点：（1）热效率提高 10%～12%；（2）煤炭反应活性提高约 20%；（3）灰渣含碳量减少 5%～8%；（4）排烟“林格曼”黑度达到国家 1 级排放标准以下，烟尘排放量减少 74%～99%，CO_2 排放量减少 70%～80%，加入固硫剂可降低 SO_2 排放量 50%～85%。

2.2.1.1 国内型煤技术发展现状

1. 民用型煤

我国型煤技术的发展比较缓慢，起步也比较晚。20 世纪 50 年代后期，我国开始研究民用型煤，主要目的是节约能源和减少环境污染。20 世纪 60～70 年代，国内开展了大规模的民用型煤研究。1978 年研制出了以无烟煤为原料的上点火蜂窝煤，1980 年研制出了以烟煤为原料的上点火蜂窝煤及易燃民用手炉煤球、火锅炭、烧烤炭等，从而使型煤向易燃、高效、洁净的方向迈出了可喜的一步。我国的民用型煤技术已达国际先进水平，拥有机械化加工生产线。例如：广东省江门市煤建公司研制的年产 4 万 t 蜂窝煤生产线，采用集中成型一条龙生产工艺，效果很好。

2. 工业型煤

按用途不同，工业型煤分为三类：工业燃料型煤，包括锅炉窑炉型煤、机车型煤；气化用型煤，包括化肥造气型煤、燃料气造气型煤；工业型焦用型煤及炼焦配用型煤。

（1）锅炉型煤

20 世纪 80 年代以来，锅炉型煤在少部分省市有所发展，1986 年山西大同市建立了年产 5 万 t 的型煤厂，随后北京建成了一条年产 5 万 t 的型煤生产线，上海建成一条年产 12 万 t 工业型煤生产线，贵阳建成年产 10 万 t 的型煤工程，加上其他地区的建设，全国先后建立了 70 余座锅炉型煤厂。但由于经济、技术或政策方面的原因，目前仍正常生产的

却不多。2000 年以来，山东省出现了锅炉型煤快速发展的可喜状况，新建了 50 多座型煤厂，各厂的年生产能力在 3～5 万 t。

锅炉型煤的生产分为集中成型和炉前成型两种。后者成型工艺简单，通常无需加粘结剂，不用烘干，型煤生产成本大幅度降低，因此，该工艺受到越来越多用户的欢迎。近年来，炉前成型技术又得到了一定发展，由浙江大学研制设计的炉前成型设备，已在数家型煤厂应用。在此基础上，由西安交通大学、兰州环保设备厂生产的 4 t/h 炉前成型机已在兰州地区的上百家单位应用，取得了良好的效果。

（2）气化型煤

20 世纪 60 年代以来，为解决中小合成氨厂气化用块煤供应不足问题，相继开发了石灰碳化煤球、纸浆黏土煤球、腐植酸盐煤球、黏土煤球等成型技术，总产量曾达 100Mt/a 以上，提供了全国化肥工业 60%的造气原料，其中石灰碳化煤球产量最大。目前，在广泛采用石灰碳化煤球造气的化肥厂，全国约建有 800 套粉煤成型装置。纸浆废液黏土煤球和棒状型煤已在氮肥厂及其他行业的煤气发生炉、工业窑炉中推广应用。2000 年以来，随着小合成氨厂减少以及块煤供需矛盾的缓和，碳化型煤的产量已大量削减。

吉林梅河玻璃厂用褐煤造气，取得了成型和气化工业性实验的成功。中国矿业大学应用新开发的工业废液加黏土复合粘结剂，利用淮南有粘结性的粉煤，研制出了供两段气化炉用的造气型煤，并建成一座年产 15 万 t 型煤的生产厂。

我国在开发高强度、防水造气型煤方面也取得了技术上的突破。焦作工学院、合肥煤研所、山西煤化所、北京煤化所等单位研制出的这种型煤已分别获得了工业性实验的成功。

2000 年底，晋城矿务局采用先进技术在矿区建立了一座年产 10 万 t 的造气型煤示范厂，并组织科研、制造单位分别对成型工艺、设备进行技术攻关，成果显著。

（3）焦及配型煤炼焦

工业型焦是以粉煤为原料，经配煤（或单种煤）加工压制成型，再经碳化工艺而形成的型焦和型焦煤制品。碳化温度在 600℃左右时生产的产品为型焦煤（半焦型煤），碳化温度在 1000℃以上生产出的产品为型焦。型焦产品可替代焦炭应用于高炉炼铁、炼钢，型焦煤可作为化肥厂理想的造气原料。

20 世纪 90 年代以来，山西省对此技术开发成果突出，分别在翼城、潞城、晋城等地建设了 2.5 万 t/a 型焦厂，自 1996 年投产以来，至今运转正常。2002 年起，山西省加快了对型焦工艺技术及型焦生产装置的开发速度，效果显著。

配型煤炼焦新工艺是将部分装炉煤料在装入焦炉前配入粘结剂压制成型煤，然后与大部分散状煤料按比例配合后装炉炼焦。配型煤炼焦工艺可解决我国资源分布及储量与需求不相适应的矛盾，促进冶金工业的发展。

（4）生物质型煤

生物质型煤是指把高挥发分、低灰、低硫、低燃点的生物质原料按一定比例与低挥发分、低灰、低硫、高燃点、高热值的无烟煤或烟煤煤粉混合，通过一定工艺制备成的型煤。它结合了生物质和煤的特点，发挥了型煤的优势，并具有环保和经济性。根据成型粒度不同，该型煤分别适于作中小型层燃锅炉或流化床燃烧用燃料。与一般固硫型煤相比，具有着火点低，燃烧彻底，燃尽率高，烟气中烟尘、SO_2 排放量少等特点。同时由于加入

大量生物质，是开发资源丰富的可再生能源的有效途径，具有广阔的发展空间，并符合当前我国降低 SO_2 排放和减少烟尘污染的环保产业政策，是值得推广的原煤替代产品。

生物质型煤基本上可以分为三类：(1) 生物质制浆后的黑液，如纸浆废液作为成型粘结添加剂；(2) 生物质水解产物，如水解木质素、纤维素、半纤维素及碳氢化合物等，作为成型粘结添加剂；(3) 生物质直接和煤粉混合，利用受热或高压压制成型。日本在面临石油危机的境况下开发了生物质型煤技术，于 1985 年在北海道建成了一座年产 6000t 的生物质型煤厂，同时，还实验生产了生物质型煤的小型燃烧装置和专用燃烧设备。我国曾利用植物纤维和碱法草浆原生黑液、腐殖酸钠渣等作复合粘结剂或用氢氧化钠处理稻草制备的粘结剂生产型煤并于 1995 年底，建成第一家工业规模的生物质型煤生产厂（原山东临沂矿务局汤庄煤矿生物质型煤示范厂）。

2.2.1.2 型煤技术应用中存在的主要问题及原因

1. 主要问题

近年来，国内民用型煤发展很快，大部分城市已普及燃用型煤。随着经济的发展，家庭炊事、集体大灶、民用采暖、野炊等，也不同程度地燃用型煤和烧烤煤球，因此民用型煤的推广应用问题不大。

我国工业型煤技术的研究起步较早，也取得了显著的科研成果，尤其是“七五”、“八五”期间，国家曾多次组织工业型煤技术攻关，开发型煤工艺和粘结剂技术，但是研究成果的推广应用均不理想。已建成的型煤厂较多，但实际生产型煤的厂家却较少。很多型煤企业因冷、热强度低，热稳定性差，灰熔点低，固定碳下降严重，易粉化，产出率低，带出物多，燃烧活性差，正常气化不理想，防水性差，吸水潮解，需增加烘干设备，投资大等问题而无法正常生产。

2. 产生问题的原因

(1) 型煤厂生产规模小，装备水平低。目前我国型煤生产厂生产规模一般在 3 万 t/ a 以下，多数采用作坊式生产方式。工艺流程不规范，灵活性差，生产线能力不配套；与型煤生产配套的设备可靠性差，运行故障率高；生产自动化程度非常低；生产过程中原料计量不准，不能按标准配方生产，造成产品质量波动大。

(2) 设计规范和质量标准不健全。大多数型煤厂和型煤公司没有正规定型的设计工艺路线及工序配置，生产出的型煤产品也无统一规范的质量标准检测法。

(3) 型煤生产成本高，无法形成商业化生产规模。由于作坊式的生产方法和主要生产设备依赖进口，操作水平低，型煤厂或型煤企业生产不连续，质量不稳定，致使型煤生产成本居高不下，无法进行统一的大型商业化运作。

(4) 工业型煤技术水平有待提高。型煤生产技术中的粘结剂技术有待创新；型煤生产设备中的核心设备依赖进口，国产核心设备质量偏低；型煤生产工艺、成型技术亟需改进。

2.2.2 水煤浆技术

水煤浆是煤代油的物理加工产品，是 20 世纪 70 年代石油危机中发展起来的一种新型煤基流体洁净燃料，是用 60%～70%的煤粉、30%～40%的水和少量化学添加剂通过物

理加工得到的一种低污染、高效率、可管道输送的代油燃料。大约 2 t 或 2.5t 普通水煤浆可代替 1 t 重油。由于具有良好的稳定性和流变性。因此，可以像油一样实现全密封储运和高效率的雾化燃烧。我国的实践表明，燃用水煤浆与燃煤相比，可提高燃烧效率，减少对环境的污染。

水煤浆作为一种新型煤基液体燃料，在我国已经进入全面推广应用时期。据 2005 年统计，全国水煤浆生产能力已超过 1200 万 t/a（不包括气化用水煤浆），其中 3 万 t/a 以上规模的水煤浆生产厂家有 30 多个，生产能力超过 900 万 t/a（不包括炉前制浆生产线）。近几年，随着国际油价不断攀升和国内环境要求的提高，又为水煤浆燃料生产的发展带来了新的契机。因此，发展水煤浆产业对煤炭产品的升级、能源结构的优化和节约石油具有重要意义。

2.2.2.1 水煤浆的性质及特点

1. 水煤浆的性质

水煤浆分为德士古炉造气用水煤浆原料与替代重油（煤）水煤浆燃料两种。由于造气时需要水蒸气，德士古炉造气用水煤浆中的煤与水都是必需的原料，所以并不追求很高浓度，粒度也可以比较粗，上限可达 1500μm。此外，气化炉与制浆车间相邻，无需远距离输送与长期贮存，因而对煤浆的稳定性要求也不高。

作为代油燃料用的水煤浆则不同，因为它是一种燃料，所以应具备下列性质：(1) 为利于燃烧，水煤浆的含煤浓度要高，用水要少。通常水煤浆中含有 30%左右的水。(2) 为便于泵送和雾化，黏度要低，并应具有良好的流变特征。通常要求流动时表观黏度要低，剪切速率为 $100s^{-1}$时不高于 1200MPa·s；存放时黏度要高，即具有剪切变稀的流变特性。(3) 为防止在储运过程中产生沉淀，水煤浆应有良好的稳定性。(4) 为提高煤炭的燃烧效率，煤粒应达到一定的细度。一般要求粒度上限为 300μm，其中＜200 网目（74μm）的含量≥75%。

2. 我国水煤浆产品的特征

我国水煤浆产品根据用户的不同需要，按照水煤浆的特性和用途，各种水煤浆的品质特征见表 2-1。

3. 水煤浆的优点

(1) 技术优点

与煤气化、液化工艺相比，水煤浆的制备工艺是最简单可行的。水煤浆具有良好的稳定性和流变性能，储存、运输十分方便，除公路、铁路及水运之外，还可采用管道长距离运输。

水煤浆替代重油在锅炉中的燃烧效率可达 96%～99%，锅炉效率在 90%左右，达到了燃油的同等水平，并且水煤浆黏度低于重油，易于调节，最低负荷可调节至 40%，且运行稳定可靠。在制浆过程中，磨浆温度低，仅 50～60℃，生产较安全。北京科技大学开发的水煤浆燃烧器结构简单，体积小，在煤浆和雾化空气压力均为 250 ～350kPa、气耗率为 0.12、助燃空气压力为 115～210kPa 的操作条件下，水煤浆即可稳定高效地燃烧，且火焰容易控制，温度调节方便，燃烧效率高。通过对水煤浆中水分的研究发现，虽然水煤浆中含有 35%的水，但这并不会导致其着火困难。水煤浆燃烧后烟气中含有大量水蒸

气，其燃烧火焰温度能够满足一般工业锅炉、炉窑的要求。水分的存在可降低燃烧火焰中心温度、抑制氮氧化物的产生。

水煤浆产品的特征　　表 2-1

品　种	选用原料浆	水煤浆特性	用　途
精煤水煤浆	洗精煤，灰分<10%	浓度>65% 黏度 1Pa·s 稳定性>3d 发热量 18.84～20.93MJ/kg	作为锅炉代油燃料
精细水煤浆	超低灰精煤，灰分为 1%～2%	浓度 50%～55% 黏度<0.3Pa·s 细度<10μm	作为内燃机燃气平燃料
经济型水煤浆	原生煤泥，灰分为 15%～25%	浓度 65%～68% 稳定性>15d	用作链条锅炉燃料
	浮选尾煤，灰分>25%	浓度 50%～65% 稳定性 3～5d	用作沸腾炉或链条炉燃料
气化水煤浆	普通原煤，灰分<25%	浓度 58%～65% 稳定性 1～2d 黏度 1Pa·s 流动性较好，粒度偏粗，<74μm 的占 60%左右	用作德士古炉气化造气原料
环保型水煤浆	制浆过程中加入脱硫剂	浓度>65% 黏度 1±0.2Pa·s	可提高脱硫率 10%～20%
	加入碱性有机废液	浓度 30%～33% 黏度<1.2Pa·s 稳定性 30d	适合高硫煤地区锅炉使用，脱硫效果好
原煤水煤浆	原料灰分>20%，炉前制浆	浓度 60%左右 稳定性 1d	用作工业窑炉燃料

（2）环保优点

通常采用湿磨工艺制备水煤浆，故而制备过程中无粉尘污染，且工艺简单，安全性好。商品水煤浆的灰分含量一般在 5.5%以下，燃烧后 SO_2 和 NO_x 排放浓度较低。在水煤浆制备过程中，可以加入脱硫剂来脱硫，脱硫率可达 40%。另外，水煤浆可以采用管道、罐车输送，不会产生因煤炭流失造成的环境污染，具有较好的环境效益，且环境粉尘和噪声低，排渣活性好，燃烧后的灰渣还可以作为水泥掺合料，没有二次污染。

（3）经济优点

水煤浆代油可充分利用原有设备，生产流程简单，投资省，运行成本低，1.8～2.1t 水煤浆的燃烧发热量相当 1t 燃油的，可节约燃料费约 200～600 元。与烧粉煤相比，烧水煤浆的费用仅为烧粉煤的 1/3～1/2，改造时间仅为改烧粉煤的 1/3。燃油锅炉改烧水煤浆经济效益显著。

2003 年，崔彬澎[1]探讨了水煤浆代油的可行性，通过实际计算，得出水煤浆每替代 1t 原油可节约燃料费为 500 元，锅炉的改造总费用为 23.3 万元，而每个采暖期节约的费用为 32.57 万元，在一个采暖期内即可收回改造成本，可见其经济效益是相当可观的。

总之，燃用水煤浆在技术、环保、节能和经济方面都具有明显的优势，符合我国的环保产业政策和清洁生产要求。

2.2.2.2 水煤浆的工业应用

根据我国富煤少油、气的能源资源特点以及资源利用率较低、环境污染和浪费严重的现状，在国家建立资源节约型能源体系的形势下，水煤浆作为节约和替代石油的洁净煤利用技术，既符合国情要求，又可保证能源安全。据统计，2005 年全国水煤浆生产能力已超过 1200 万 t/a（不包括气化用水煤浆），其中 3 万 t/a 以上规模的水煤浆生产厂家有 30 多个，生产能力超过 900 万 t/a（不包括炉前制浆生产线）。

国内最早实现工业锅炉改烧水煤浆的是北京造纸一厂的 20t/h 燃油锅炉和 60t/h 的燃油发电锅炉，其水煤浆燃烧效率分别为 93%～95%和 95%～98%，锅炉效率分别为 80%～82.5%和 82%以上。

卜银坤[2]等通过设计与实践研究，认为水煤浆锅炉系统能够做到高效燃烧、高效换热、密封出灰除尘、安全连锁、全自动控制，对于贫油富煤的我国，目前也许是一些中小型工业锅炉走向环保的捷径。

1. 水煤浆在陶瓷行业中的应用

陶瓷业属于高能耗行业，其燃料费用占整个生产成本的 20% ～30%。在陶瓷生产中，很多企业在喷雾制粉工艺中，多以柴油、重油等作为燃烧炉的燃料。尽管燃油技术成熟、调节方便、设备易操作，但燃油成本高，而且石油资源非常有限。在陶瓷行业应用水煤浆是近两年的发展趋势，水煤浆主要应用于制备陶瓷粉料的喷雾制粉工艺。一般情况下，与燃油相比，采用水煤浆成本可降低 28%左右。水煤浆还可应用于陶瓷行业的喷雾干燥塔中，在广东、福建、河南、山东、湖南等地已有百余家大型陶瓷企业的 200 余台热风炉由原来燃烧柴油、重油、天然气、焦炉煤气等改烧水煤浆，每年用水煤浆量超过 200 万 t，经济效益十分显著。

商超兵[3]曾介绍了水煤浆的制备方式和水煤浆燃烧炉的结构，分析了水煤浆对环境、陶瓷产品的影响，同时也指出了应用过程中存在的不足。但由于当时水煤浆代油燃烧技术在陶瓷行业上的应用仅限于喷雾干燥粉料，且由于技术上的诸多限制，还不能用于陶瓷生产的窑炉烧制中。

贾玉宝[4]介绍了陶瓷生产中水煤浆旋风燃烧炉的组成，通过对其成本和污染方面的评价，发现应用水煤浆一年可节约 330 万元，且除尘效率达 98%以上，基本上无污染。

戴财胜[5]等通过水煤浆在株洲醴陵国光集团建陶公司热风炉上的燃烧实验认为，用水煤浆代替重油作热风炉的燃料在技术上切实可行，经济效益良好，环境效益和社会效益显著。以水煤浆代替重油后，在相同的生产工艺、相同的原料和产品质量保证下，燃用水煤浆比燃用重油每天可节约燃料费用 3390 元，全年可降低燃料成本 60 多万元。经环保部门测试，各项环保指标都接近或优于燃烧重油时的污染物排放指标，烟气林格曼黑度小于国家一级标准，烟尘、SO_2、NO_x 的排放远小于国家标准。

2. 水煤浆在电厂中的应用

俄罗斯建造的世界规模最大的水煤浆制备—管道输送—发电工程水煤浆生产能力达 5Mt/a，管道输送距离 260km；美国的水煤浆发电工程运距 439km，运煤量 4.5Mt/a；日本的发电工程运程 9km，产水煤浆 0.5Mt/a。此外，法国、意大利、瑞典也有成功的商业化应用工程。

1995～2000年，山东白杨河电厂陆续将3台220t/h燃油锅炉改烧水煤浆，连续运行的时间超过3000h，燃用水煤浆12万t。运行结果表明：燃烧效率达到98%以上，锅炉效率达到91%，负荷调整区间为40%～100%，SO_2和NO_x排放低于国家标准。目前，在电站锅炉上燃用的水煤浆约占全国水煤浆厂水煤浆生产量的90%，全国共有山东杨河电厂、广东茂名热电厂、北京燕山石化第三热电站、广东汕头万丰热电厂等4家企业在电站锅炉上燃用水煤浆。汕头万丰热电厂2号炉设计将燃油的锅炉直接改烧水煤浆，是我国首次真正意义上按燃油设计锅炉改烧水煤浆的典范。该工程于2001年6月完成并投入工业运行，一直连续、安全、经济地运行着。水煤浆在电站锅炉上的燃烧效率都在99%以上，锅炉效率在90%以上，负荷调节范围在40%～100%之间，飞灰含碳量约在8%，经除尘后，外排烟气中粉尘浓度为35～45mg/m^3，SO_2浓度为550～650mg/m^3，经济和环境效益显著。

金平[6]等研究了水煤浆在火电厂中的应用，介绍了水煤浆的特性和制造的关键技术，分析了水煤浆在燃烧过程中的问题和水煤浆技术在南海发电一厂工程中的应用。实践证明，发展水煤浆技术，不但有利于调整现有的能源消费结构，而且有利于本地区发电产业的发展。

这些实际应用对我国大量的燃油锅炉改烧水煤浆有重要的示范意义，为我国“以煤代油”的战略决策开辟了一条新的道路。

2.2.2.3 水煤浆技术应用中存在的主要问题及原因

1. 主要问题

水煤浆自20世纪70年代发展起来到20世纪80年代我国开始研制，至今已走过了二十多年的历程。水煤浆以其燃烧、代油、节能、高效、低污染等优势受到国家和业内人士的重视，在经过科研人员二十多年的潜心研究开发和燃烧实验，无论在制浆、添加剂、炉膛燃烧还是在水煤浆设备等方面，都取得了成熟的工业实践经验，并在部分地区和企业中推广应用，其环保节能效果优越，收到了较好的经济效益、社会效益和环保效益。然而就目前已知的水煤浆推广应用范围与力度却同当前国家的能源结构现状格格不入，没有受到普遍重视，发展极不平衡。

2. 产生问题的原因

（1）对水煤浆的重要性缺乏足够的认识

一直以来，国家对水煤浆工程技术项目的研究工作历来比较重视，列入了国家科技攻关项目，但在工业性实验成熟后的推广应用阶段，没有提前理出一个明确的思路，只任其自然发展，无序上马、重复建厂，盲目推广造成市场混乱。另外，对水煤浆代煤的社会性和代油的经济性认识不足等，使水煤浆这一具有较多优越性的洁净燃料至今没有较宽广的应用市场。

（2）仍有一些技术问题没有解决

首先是热值低的问题，无论是在炉膛改造上还是在水煤浆锅炉使用上，受水煤浆原料的影响，其不会像油一样燃烧得如此彻底高效。再一个就是水煤浆燃烧的配套技术问题，如除尘问题，目前经过实验，湿法除尘效果好，但二次污染占一定空间；干法（袋式）除尘又往往受到空间布置的局限，且投资高，价格昂贵，一般企业不易接受，也就是说目前

还没有既有效又经济的除尘方法。

（3）运输与成本问题

水煤浆运到用户还有运输可靠性的问题，有时会影响用户的正常使用，在运输距离方面，大于150km价格不合算。同时在运输中比运煤多运了20%的水，增加了运费，长途运输对水煤浆的质量要求较高。此外在综合成本上，水煤浆与煤相比仍有差距。

（4）改造后的锅炉出现出力下降，负荷降低，改造一次性投入过大

工业性实验证明，水煤浆在大型电站油炉上燃烧效果极佳，然而在中小城市的燃油锅炉和工业窑炉上，由于受锅炉本身结构及燃烧空间的局限，决定了改造后的油炉锅炉出力在原基础上有所降低，而购买新锅炉其昂贵的价位也使这些比较小的企业望而却步。

（5）缺乏有组织有规则的宏观调控

目前水煤浆生产及市场的无序操作，给水煤浆发展带来了一定的负面效应。一个是无序建厂，有的省份有多家水煤浆厂，而有的省份还没有水煤浆厂；有的在煤炭基地建厂，有的在用户集聚地建厂；有的企业重复建厂，一个公司两个水煤浆厂，造成设备、投资分散，效率低、标准低、质量差、销路窄，处于半停产状态；另一个是不合理竞争，旧的市场发展不均衡，新的市场也很难开拓。政策与发展不平衡，管理不到位，政策落实无人问。

参 考 文 献

[1] 崔彬澎. 水煤浆代油技术节能分析. 工业锅炉，2003，3：34-35.

[2] 卜银坤，王绍华，汪景武. 水煤浆及其在工业锅炉中的应用. 工业锅炉，2005，2：17-23.

[3] 商超兵. 水煤浆技术在建筑陶瓷中的应用. 江苏陶瓷，2004，1（37）：19-20.

[4] 贾玉宝. 水煤浆技术在陶瓷工业中的应用. 陶瓷，2003，5：39-41.

[5] 戴财胜，张晓峰. 水煤浆在热风炉上的应用. 煤炭科学技术，2004，3（32）：52-53.

[6] 金平，唐必光，周杰. 水煤浆技术及其在火电厂的应用. 发电设备，2006，(1)：31-32.

第 3 章　硫氧化合物的产生与炉内控制技术

3.1　煤炭中硫的存在形式[1-5]

硫是煤中的有害物质，煤中的硫通常以有机硫和无机硫的状态存在，具体分类情况见图 3-1。有机硫的组成很复杂，一般是指与煤的有机母体中的 C、H、O 等元素结合在一起形成的 $C_xH_yS_z$ 有机物。有机硫在煤中分布均匀，其主要形式是噻吩，约占有机硫的 60%，是煤中最普遍的含硫有机结构。其他形式的有机硫为硫醇（R-SH）、硫醚（R-S-R）和二硫化物（R-SS-R）等；无机硫为来自煤中的矿物质中各种含硫化合物，主要有硫化物硫［以黄铁矿（FeS_2）为主］和少量硫酸盐硫（如 $CaSO_4$、$MgSO_4$ 和 $FeSO_4$ 等），偶尔也有元素硫存在。

煤中有机硫可分为原生有机硫和次生有机硫两类。原生有机硫来源于成煤植物蛋白质（一般蛋白质含硫量为 5%）中的原生质，以各种不同形式的含硫杂环分布在煤的有机质中。次生有机硫是成煤时期在形成黄铁矿时分离出来的，这种有机硫并未与煤中其他有机质构成真正的分子，而是以一种较弱的键与煤中的有机大分子结构结合。这种有机硫在煤中分布是不均匀的，主要存在于硫铁矿包裹体周围。有机硫均以各种官能团的形式存在，由噻吩、芳香基硫化物、环硫化物、脂肪族硫化物、二硫化物、硫醇等组成。由于这些有机硫与煤中有机质结合在一起，不易用一般的洗选等物理方法脱除，所以需要用化学或微生物方法进行原煤脱硫，但是成本高，脱硫速度慢。因此，大多在煤炭利用过程中采用燃烧中脱硫或者燃烧后脱硫来控制 SO_2 的排放。

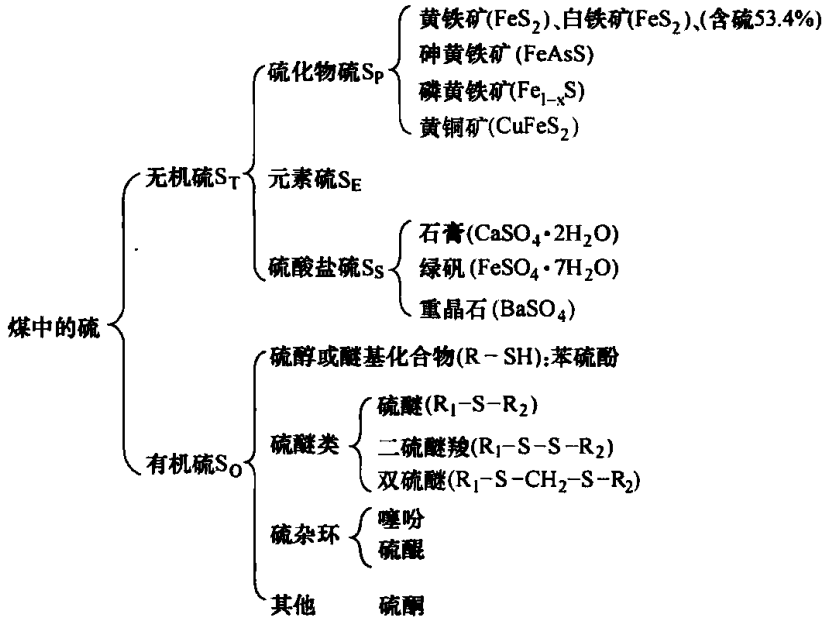


图 3-1　煤中硫的分类

黄铁矿是煤中主要的含硫成分，其硬度为6～6.5，属于中等硬度，相对密度为4.9～5.2，比煤矸石和煤重得多。黄铁矿本身无磁性，但在强磁场感应下能够转变为顺磁性物质。和煤炭相比有不同的微波效应，吸收微波能力较强。在煤中，黄铁矿以单体颗粒或群体集合状形式存在，按其赋存状况，可分为粒状、群体集合状、脉状、薄膜状等易于被物理洗选脱除的和细分散状的难以洗选脱除的两种存在形式。

我国煤中大约60%～70%的硫为无机硫，30%～40%为有机硫，单质硫的含量一般很低。在低硫煤（含硫率低于0.5%）中有机硫含量高于其他形式的硫，一般约为无机硫的8倍，黄铁矿硫较少，硫酸盐硫含量很低；高硫煤（含硫率高于2%）中无机硫占多数，其中主要是黄铁矿硫，约为有机硫的3倍，硫酸盐硫含量一般不超过0.2%。因此，煤中黄铁矿硫的脱除对于煤的清洁燃烧、减少硫的危害具有十分重要的意义。

煤中的硫酸盐主要以钙、铁和锰的硫酸盐形式存在，以石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）为主，也有少量的绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）。在煤热解过程中这些硫酸盐会失去结晶水，并有可能在还原性气氛下被还原成亚硫酸盐或者硫化物。研究结果表明，在燃烧温度低于1000℃时，硫酸盐硫不会发生分解和其他化学反应，燃烧后直接进入灰分。

煤炭燃烧产生的SO_2主要来自煤中的有机硫和黄铁矿硫，且有机硫与黄铁矿硫在燃烧过程中存在着相互转化。有机硫、硫化物硫和元素硫在燃烧过程中，能够发生氧化反应并释放热量，所以常把有机硫、硫化物硫和元素硫统称为可燃硫。煤中大约有95%的硫在燃烧过程中与氧化合生成SO_2随烟气排出。煤的含硫量是影响SO_2生成量最主要的因素，二者大体成正比关系。在炉膛高温条件下存在氧原子或在受热面上有催化剂时，一部分SO_2会转变为SO_3，生成的SO_3只占SO_2的0.5%～2%左右，相当于1%～2%的煤中硫分以SO_3的形式释放出来。同时，SO_2的生成量越多，过剩空气系数越大，火焰中心温度越高，生成的SO_3也越多。

3.2 煤燃烧中硫氧化物的生成机理

在适当的温度下，煤在加热分解释放挥发分的同时，煤中部分有机硫与无机硫也被释放出来。与煤大分子结构结合较弱的有机硫［如硫醇、环硫链（-S-）等硫化物］在煤加热至400℃时即开始大量分解，与煤的有机母体紧密结合的有机硫只有在较高温度（500℃）下才能分解释出。在氧化性气氛下，它们全部氧化成SO_2和少量的SO_3；在还原性气氛下，煤中硫化物主要以H_2S（或COS）的形式析出，并经如下的动力学途径氧化成SO_2，即

$$R\text{-}S \rightarrow HS、SO \rightarrow SO_2$$

焦炭中的硫，可与H_2反应生成H_2S，也可与氧反应生成SO_2。

无机硫的分解速度很慢，在还原性气氛、温度500℃左右停留足够长时间的条件下，无机硫才能分解生成FeS、S_2和H_2S。生成的FeS在更高的温度（≥1400℃）和更长的停留时间下才能分解，其分解产物为Fe、S_2和COS等，然后再氧化成SO_2和少量SO_3。有一部分FeS残留在焦炭中，它与灰中的其他成分形成低熔点共熔体，容易导致燃烧设备结渣。所生成的H_2S则被氧化生成SO_2。

总之，FeS_2在还原性气氛下的反应途径为：

$$FeS_2 \rightarrow FeS、S_2、H_2S \rightarrow SO \rightarrow SO_2$$

残留在焦炭中的无机硫可与灰分中的碱金属氧化物反应生成硫酸盐而固定下来。

以上煤燃烧过程可能产生的硫氧化物（如 SO_x、硫酸雾、酸性尘和酸雨等）不仅造成大气污染，且会引起燃煤设备的腐蚀。燃烧过程中生成的硫氧化物也对氮氧化物的形成造成一定的影响。

3.2.1 SO_2 的生成机理及其排放浓度[3-10]

1. 黄铁矿硫的氧化

黄铁矿（FeS_2）在高温下非常不稳定。在燃烧过程中，一般认为黄铁矿的热分解反应主要是与 O_2、H_2、CO 的反应。

在氧化性气氛下，黄铁矿硫（FeS_2）直接氧化生成 SO_2：

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad (3\text{-}1)$$

黄铁矿与氧的反应即使在低温（＜400℃）下也很容易进行，其产物为硫酸盐、硫氧化物等：

$$8FeS_2 + 22O_2 \rightarrow FeS + FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 11SO_2 + 2Fe_2O_3 \quad (3\text{-}2)$$

在富氧以及 500℃以上的条件下还会发生以下反应：

$$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow 4SO_2 + Fe_2O_3 \quad (3\text{-}3)$$

$$5FeS_2 + 21/2O_2 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + Fe_2O_3 \quad (3\text{-}4)$$

在还原性气氛中，如黄铁矿与氢的反应可用下列过程表示：

$$FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S \quad (3\text{-}5)$$

相关数据表明，该反应在 400℃以上时速度很快。

如反应式（3-6）所示，黄铁矿与 CO 反应生成 COS。这一反应在 800℃以下速率很低。

$$FeS_2 + CO \rightarrow FeS + COS \quad (3\text{-}6)$$

FeS 的再分解则需要更高的温度，生成 S_2，H_2S，COS 等：

$$FeS \rightarrow Fe + 1/2\ S_2 \quad (3\text{-}7)$$

$$FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S \quad (3\text{-}8)$$

$$FeS + CO \rightarrow Fe + COS \quad (3\text{-}9)$$

当温度达到 1000℃以上时，黄铁矿中的硫会与碳直接反应生成 CS_2：

$$2FeS_2 + C \rightarrow FeS + CS_2 \quad (3\text{-}10)$$

$$2FeS + C \rightarrow 2Fe + CS_2 \quad (3\text{-}11)$$

生成的 CS_2 在一定条件下，还会进一步转化为 SO_2。

此外，在富燃料燃烧时，除 SO_2 外，还会产生一些其他的硫氧化物。例如，一氧化硫 SO 及其二聚物 $(SO)_2$，还有少量一氧化二硫（S_2O）。由于它们的反应能力强，因此仅在各种氧化反应中以中间体形式出现。

2. 有机硫的氧化

煤在加热热解释放出挥发分时，由于硫侧链（-SH）和环硫链（-S-）结合较弱。因此，硫醇、硫化物等在低温（＜450℃）时首先分解，产生最早的挥发性硫。硫茂的结构比较稳定，要到 930℃时才开始分解析出。在氧化性气氛下，它们全部氧化生成 SO_2。在

空气过量的情况下，硫醇 RSH 氧化时，即使温度为 300℃，其中的硫也会转化为 SO_2。在温度较低且空气不足的情况下，也可以生成 SO_2，并可获得其他一些如醛和甲醇等产物。其氧化反应如下所示，最终生成 SO_2 和烃基 R：

$$RSH+O_2 \rightarrow RS+HO_2 \tag{3-12}$$

$$RS+O_2 \rightarrow R+SO_2 \tag{3-13}$$

在富燃料燃烧的还原性气氛下，有机硫会转化成 H_2S 或 COS。

3. SO 的氧化

在还原性气氛中所生成的 SO 在遇到氧时，会产生下列反应：

$$SO+O_2 \rightarrow SO_2+O \tag{3-14}$$

$$SO+O \rightarrow SO_2+hr \tag{3-15}$$

在各种硫化物的燃烧过程中，式（3-15）的反应都是一种重要的中间反应过程，由于式（3-15）的反应使燃烧产生一种浅蓝色的火焰，因此燃烧时产生浅蓝色火焰也是燃料含硫的一种特征。

4. 元素硫的氧化

元素硫在加热时，一般以硫蒸气的形式进入硫化物火焰中。对纯硫蒸气及其氧化过程的研究表明，在低温下蒸气中的硫分子是聚合的，其分子式为 S_8，其氧化反应具有链锁反应的特点：

$$S_8 \rightarrow S_7+S \tag{3-16}$$

$$S+O_2 \rightarrow SO+O \tag{3-17}$$

$$S_8+O \rightarrow SO+S+S_6 \tag{3-18}$$

上面反应产生的 SO 在氧化性气氛中就会按反应方程式（3-14）和式（3-15）生成 SO_2。纯硫氧化的唯一特点是生成的 SO_3 所占 SO_x 的百分比（约 20%）较通常情况下高得多。

5. H_2S 的氧化

煤中的可燃硫在还原性气氛中均生成 H_2S，H_2S 在遇到氧时燃烧生成 SO_2 和 H_2O：

$$2H_2S+3O_2 \rightarrow 2SO_2+2H_2O \tag{3-19}$$

式（3-19）的反应，实际上是由下面的链锁反应组成的：

$$H_2S+O \rightarrow SO+H_2 \tag{3-20}$$

$$SO+O_2 \rightarrow SO_2+O \tag{3-21}$$

$$H_2S+O \rightarrow OH+SH \tag{3-22}$$

$$H_2+O \rightarrow OH+H \tag{3-23}$$

$$H+O_2 \rightarrow OH+O \tag{3-24}$$

$$H_2+OH \rightarrow H_2O+H \tag{3-25}$$

上述反应中，当 SO 浓度减少、OH 的浓度达到最大值时，SO_2 达到其最终浓度，这是反应的第一阶段。此后，H_2 的浓度不断增加，使生成的 H_2O 浓度上升，最后使全部 H_2S 氧化生成 SO_2 和 H_2O。

6. CS_2 和 COS 的氧化

CS_2 的氧化反应是由下面一系列链锁反应组成的：

$$CS_2+O_2 \rightarrow CS+SOO \tag{3-26}$$

$$CS+O_2 \rightarrow CO+SO \quad (3\text{-}27)$$

$$SO+O_2 \rightarrow SO_2+O \quad (3\text{-}28)$$

$$O+CS_2 \rightarrow CS+SO \quad (3\text{-}29)$$

$$CS+O \rightarrow CO+S \quad (3\text{-}30)$$

$$O+CS_2 \rightarrow CSO+S \quad (3\text{-}31)$$

$$S+O_2 \rightarrow SO+O \quad (3\text{-}32)$$

COS 是 CS_2 火焰中的一种中间体，即 COS 是 CS_2 燃烧连锁反应的中间产物。此外，可燃硫在还原性气氛中也会还原成 COS。COS 本身的氧化则按反应方程式 $COS+3/2O_2 \rightarrow SO_2+CO_2$ 进行，该反应是由光解诱发下的链锁反应组成：

$$COS \xrightarrow{\text{光解诱发}} CO+S \quad (3\text{-}33)$$

$$S+O_2 \rightarrow SO+O \quad (3\text{-}34)$$

$$O+COS \rightarrow CO+SO \quad (3\text{-}35)$$

$$SO+O_2 \rightarrow SO_2+O \quad (3\text{-}36)$$

$$CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad (3\text{-}37)$$

由上列各式可见，COS 的氧化反应过程实际上包括了生成 SO_2 的反应和 CO 燃烧生成 CO_2 的反应。与 CS_2 相比，COS 的氧化反应通常较慢，即 COS 的可燃性较差。

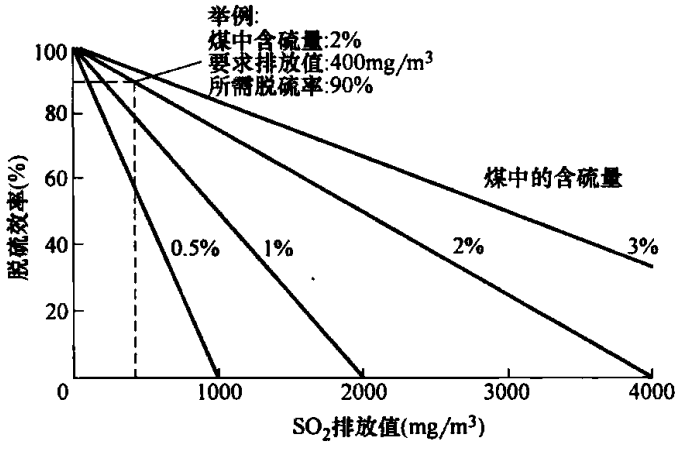


图 3-2 煤中含硫量与 SO_2 的原始生成浓度及脱硫效率的关系

在燃烧过程中，煤炭中的可燃硫全部氧化为 SO_2。由于可燃硫占煤中含硫量的绝大部分，因此可以根据含硫量估算煤燃烧释放出的 SO_2 量。煤中的硫在燃烧后生成两倍于煤中硫重量的 SO_2，如图 3-2 所示，煤中每 1% 的硫含量会在烟气中生成约 2000mg/Nm^3 的 SO_2 浓度（干燥基氧的体积浓度为 6%）。当煤中的含硫量为 2%时，则烟气中 SO_2 的原始生成浓度为 4000mg/Nm^3。如果要求排放量不得超过 400mg/Nm^3，则要求燃煤烟气在排放之前应达到的脱硫效率至少为 90%。

当煤的灰分中含有金属氧化物如 CaO、MgO、Fe_2O_3 等碱性物质时，这些碱性物质会与烟气中的 SO_2 发生化学反应，从而将烟气中的一部分 SO_2 固定到灰渣中，即由于煤的灰分具有一定的固硫作用，燃煤烟气中 SO_2 的实际排放浓度低于其原始生成浓度。但是，由于煤的灰分性质与燃煤性质、燃烧方式、成灰特性等有关，所以，对于燃煤过程中灰分的固硫特性，具体情况要具体分析。一般将在煤燃烧过程中不采取外来脱硫措施时排放出的 SO_2 浓度与煤原始折算的 SO_2 浓度之比称为烟气中 SO_2 的排放系数 K，其大小主要取决于灰的碱度、灰中碱性金属物质的固硫活性和运行条件（温度和停留时间）等。

一般来说，1MJ 发热量的煤所产生的干烟气容积在过量空气系数 $\alpha=1.40$ 时估计为 0.3678Nm^3/MJ（误差在±5%以内）。相应于 1MJ 发热量煤的含硫量称为折算含硫量

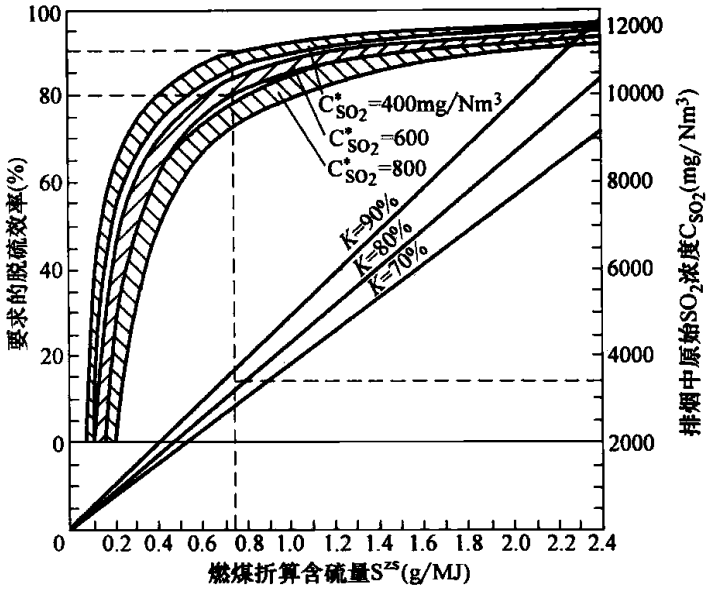


图 3-3 煤的折算含硫量在不同的排放系数下与排烟中原始 SO_2 生成浓度及要求的脱硫效率的关系

S^{zs}（g/MJ）$=1000S_{ar}\cdot Q_{ar,net,p}$，其中 S_{ar} 为煤的收到基含硫量（%）。在考虑煤灰的自身脱硫作用下，可求得在 $\alpha=1.40$ 时排出的烟气中 SO_2 的浓度：$C_{SO_2}=(2000\cdot S^{zs}K)/0.3678=5438KS^{zs}$（mg/Nm³）。在判断不同煤种 SO_2 的排放浓度时，不能只比较煤的收到基含硫量，还应比较其折算含硫量，这样就和煤的发热量联系起来，因为煤的发热量决定了燃煤用量的多少，进而决定了烟气体积大小。

如果要求燃煤锅炉的 SO_2 允许排放浓度为 $C^*_{SO_2}$，则脱硫效率 $\eta_{SO_2}=100(C_{SO_2}-C^*_{SO_2})/C_{SO_2}$（%）。根据折算 SO_2 浓度和脱硫效率，可以得到不同排放系数 K 时的 $C_{SO2}=f(S^{zs})$ 线组及根据 $C^*_{SO_2}$ 所要求达到的脱硫效率 $\eta_{SO_2}=f(S^{zs})$ 的变化范围，结果如图 3-3 所示。图中 $\eta_{SO_2}=f(S^{zs})$ 的变化范围区带各自的低限 η_{SO_2} 值都相当于 $K=70\%$时的数值，高限 η_{SO_2} 值则对应于 $K=90\%$时的数值。

3.2.2 SO_3 的生成机理及其对烟气露点的影响[3,4,6,7]

在煤粉火焰中，煤中硫所生成的主要气相成分是 SO_2。研究表明，当过量空气系数大于 1 且完全燃烧的情况下，约有 0.5%～2.0%的 SO_2 会被氧化生成 SO_3，即

$$SO_2+1/2O_2\longleftrightarrow SO_3 \tag{3-38}$$

其转化的份额称为 SO_2 向 SO_3 的转化率 r，即

$$r=100[SO_3/([SO_2]+[SO_3])(\%)$$

式中，$[SO_2]$和$[SO_3]$分别表示 SO_2 和 SO_3 的浓度。

转化率 r 可以通过理论计算得到，计算结果表明，SO_3 含量一般很少。可是，从燃烧设备实测结果表明，其转化率比理论计算值高得多。研究表明 SO_3 并不是按反应方程式（3-38）由 SO_2 和氧分子直接反应而成，其转化受到下面几个因素的影响[2]：

（1）高温燃烧区氧原子的作用

高温条件下，生成的 SO_2 与氧自由基反应生成 SO_3。

$$SO_2+O+M\rightarrow SO_3+M \tag{3-39}$$

式中，M为第三体，起着吸收能量的作用。原子氧O可以有三种方式生成：氧在炉内高温离解，在受热面表面催化离解或在燃烧过程中按下列反应生成

$$CO+O_2\rightarrow CO_2+O$$
$$\text{或 } H_2+O_2\rightarrow H_2O+O \tag{3-40}$$

通常情况下，式（3-39）的反应过程是很缓慢的，只有当高温火焰下离解生成的氧自由基浓度很高时，反应才会迅速进行。因此，火焰温度越高、过量空气系数越大、火焰中的氧自由基浓度越高、烟气在高温区的停留时间越长，SO_3 的生成量就越多。

（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，虽然烟温降低了，但在受热面氧化膜等金属氧化物的催化作用下，导致 SO_3 生成量增加，该催化作用与温度有关。例如，Fe_2O_3 的催化作用在590℃左右最大，V_2O_5 的催化作用比 Fe_2O_3 强，在540℃左右时出现最大值。SO_2 在430～620℃温度范围内与 V_2O_5 接触发生如下反应：

$$V_2O_5+SO_2\rightarrow V_2O_4+SO_3 \tag{3-41}$$

$$2SO_2+O_2+V_2O\rightarrow 2VOSO_4 \tag{3-42}$$

$$2VOSO_4\rightarrow V_2O_5+SO_3+SO_2 \tag{3-43}$$

其他氧化物如氧化硅、氧化铝、氧化钠等对 SO_2 的氧化均有一定的催化作用。因为灰中含有多种金属氧化物，所以受热面积灰及烟气中悬浮颗粒的催化作用也能促进 SO_2 向 SO_3 的转化。实际运行经验表明，对流受热面管壁上氧化膜和积灰的催化作用只有在一定的温度范围内才变得明显。但是，该温度范围正好是锅炉烟道中过热器或再热器所处的温度区域。因此，当这些受热面积灰增加时，与炉膛出口处相比，流经该区域的烟气中的 SO_3 浓度明显增加，易造成低温腐蚀。该处受热面积灰越严重，尾部受热面腐蚀越严重。此时，只有消除积灰后，尾部受热面腐蚀才能减轻。

（3）煤中硫酸盐分解生成

煤中碱土金属硫酸盐（$CaSO_4$ 和少量 $MgSO_4$）分解生成 SO_3。

$$CaSO_4\rightarrow CaO+SO_3 \tag{3-44}$$

当热解温度为1400～1500℃时，以上反应强度骤升，但由于煤中硫酸盐量很少，由反应式（3-44）生成的 SO_3 量也很小。此外，生成的 SO_3 气体有可能通过灰层直接与金属壁面的氧化铁膜生成硫酸铁，一定程度上也降低了 SO_3 的生成量。

$$Fe_2O_3+3SO_3\rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \tag{3-45}$$

虽然煤炭的含硫量因煤种而异，并且在燃烧过程中炉内各处产生的含硫化合物浓度各不相同，烟气中主要的含硫气体产物是 SO_x、H_2S 和 COS。在煤炭燃烧的初期阶段，燃料中的含硫化合物迅速分解析出并转化为反应活性很高的中间体，进而被氧化为 SO_3。

虽然燃烧温度、过量空气系数对 SO_3 的生成量有一定影响，但其生成量主要取决于煤炭含硫量的大小。值得注意的是，根据化学平衡原理，SO_2 可以氧化为 SO_3，同时 SO_3 也可以分解为 SO_2 和O。因此，烟气中 SO_3 的浓度还受其分解反应的影响：

$$SO_3+O\rightarrow SO_2+O_2 \tag{3-46}$$

$$SO_3+H\rightarrow SO_2+OH \tag{3-47}$$

$$SO_3+M\rightarrow SO_2+O+M \tag{3-48}$$

式（3-48）是反应式（3-39）的逆反应。在高温燃烧区中，对 SO_3 的生成起决定作用的反应是式（3-39）和式（3-46），此时，SO_3 的生成速率可用下式表示：

$$\frac{d[SO_3]}{dt}=k_1[SO_2][O][M]-k_2[SO_3][O] \tag{3-49}$$

式中，k_1 和 k_2 分别是式（3-39）和式（3-46）的反应速率常数。由于烟气中 $[SO_3]$ 越大，SO_3 分解速率越大。因此，当 SO_3 的生成速率和分解速率相等，反应体系处于平衡状态时，SO_3 的生成速率为零，$[SO_3]$ 最大。由此可得：

$$[SO_3]_{max}=\frac{k_1[SO_2][M]}{k_2} \tag{3-50}$$

由 k_1、k_2 和 $[M]$ 的估计值可以求出 $[SO_3]_{max}$ 为 SO_2 浓度的 0.1%～5%，基本上与测量值一致。

在富燃料燃烧的还原性气氛中，由于氧自由基的浓度低得多，此时控制 SO_3 生成速率的反应是式（3-39）和式（3-47）。设式（3-47）的反应速率常数为 k_3，由此可得：

$$[SO_3]_{max}=\frac{k_1[SO_2][M][O]}{k_3[H]} \tag{3-51}$$

由此可知，在富燃料燃烧时，$[O]/[H]$ 决定着 $[SO_3]_{max}$。此时 $[O]/[H]$ 很小，SO_3 的生成速率较低。因此，为了抑制 NO_x 的生成而采用的低过量空气系数燃烧或浓淡燃烧法有助于减少 SO_3 的生成量，有利于防止锅炉低温受热面的硫酸腐蚀。

离开高温燃烧区后，烟气温度迅速降低，各种自由基的浓度急剧减少，此时 SO_3 的生成及分解速率小至可以忽略不计，已生成的 SO_3 浓度不再发生变化。虽然此时 SO_3 可能按照式（3-48）分解成 SO_2，但是由于该反应需要较高的活化能，因此，在低温下，该反应速率可以忽略不计。

含有一定量水蒸气的空气接触到受热面时，如果受热面温度与空气中水蒸气的分压力 p_{H_2O} 相对应的饱和温度相等或更低时，部分水蒸气会凝结在受热面上，即出现结露现象。如果受热面的温度降低到空气中的水蒸气开始凝结时，此时的温度称为该空气的露点。煤燃烧生成的烟气中，由燃料带入和在燃烧过程中生成的水分，约占烟气重量的百分之几，一般比空气中的水蒸气含量高一些，因此烟气的露点也较高，即烟气中的水蒸气在较高的温度下就开始凝结。由于该露点只考虑了水蒸气的影响，因此称之为水蒸气的露点。表 3-1 为不同煤种燃烧时所产生的烟气中水蒸气的分压及水蒸气的露点。

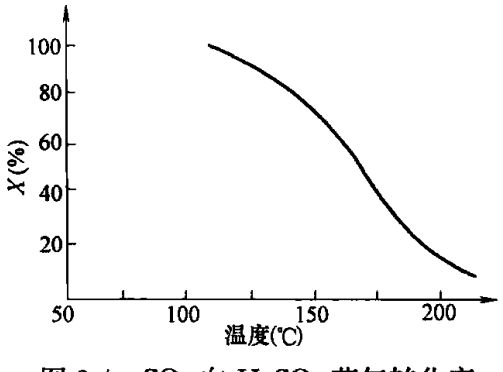


图 3-4 SO_3 向 H_2SO_4 蒸气转化率与温度的关系

由表 3-1 可见，各种煤燃烧烟气的露点都很低。但是，如果烟气中含有 SO_3，即使它的含量很低，对烟气的露点影响也很大。

SO_3 会和烟气中的水蒸气化合为硫酸蒸气，其反应式为：

烟气的水蒸气露点　　表 3-1

煤　种	水蒸气分压 P_{H_2O}(Pa)	露点 $t_{露}$(℃)
褐煤	12356	50
烟煤	9022	43
无烟煤	3236	25

$$SO_3 + H_2O \longleftrightarrow H_2SO_4 \tag{3-52}$$

按照式（3-52），SO_3 转变为 H_2SO_4 的转化率如下：

$$X = \frac{p_{H_2SO_4}}{p_{SO_3} + p_{H_2SO_4}} \times 100\% \tag{3-53}$$

SO_3 转变为 H_2SO_4 的转化率 X 受温度的影响很大，其转化率随温度的降低而增高。由图 3-4 可知，温度越低，H_2SO_4 蒸气的平衡分压越高，SO_3 的转化率也越高。当温度低于 200～250℃时，随着温度的降低，烟气中的 SO_3 明显地转变为 H_2SO_4 蒸气。当温度低于 110℃时，几乎全部的 SO_3 都和水蒸气结合成硫酸蒸气。但当温度高于 250℃时，烟气中即使有 SO_3，其转化为 H_2SO_4 的转化率也很小。通常，烟气在通过锅炉的空气预热器被冷却时，式（3-52）的反应开始进行，当烟气温度降低到 110℃时，这一反应基本上完成，这时几乎全部 SO_3 都和水蒸气反应生成了硫酸蒸气。

当烟气中含有硫酸蒸气时，即使它的含量很少，烟气的露点也会急剧上升，此时的露点与水蒸气和硫酸蒸气的分压力及烟气中的 SO_3 含量有关。表 3-2 为不同硫酸蒸气分压力下，水蒸气的分压力与露点的关系。图 3-5 和图 3-6 分别为烟气中的 SO_3 浓度和水蒸气及硫酸蒸气的浓度与露点的关系。

不同硫酸蒸气分压下烟气的露点 $t_{露}$（℃）　　表 3-2

硫酸蒸气分压 $P_{H_2SO_4}$(Pa)	水蒸气分压 P_{H_2O}(Pa)		
	5000	8300	24500
0	33	43	64
10	40	48	70
50	63	66	87
200	86	92	105
200	116	121	130

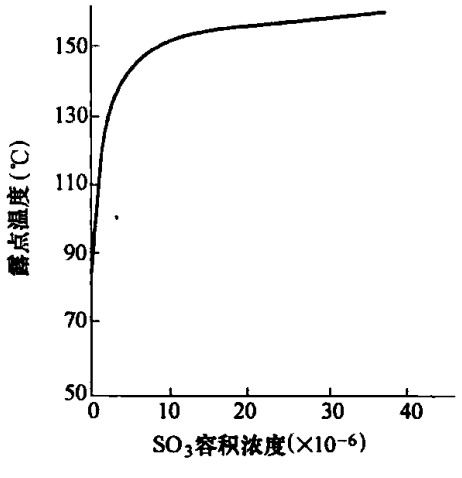


图 3-5　烟气中的 SO_3 的浓度与露点的关系

由图 3-5 可知，只要烟气中含有很少的 SO_3，烟气的露点就会显著提高至 150℃左右，比不含 SO_3 的烟气露点高得多。当 SO_3 的容积浓度超过 40ppm 以后，SO_3 的浓度对露点的影响就变得很小。由于烟气中 SO_3 的浓度直接影响烟气中 H_2SO_4 蒸气的浓度，当温度低于 200℃时 SO_3 的浓度越高，则随着温度降低 SO_3 向 H_2SO_4 蒸气的转化率越高。从表 3-2 和图 3-6 可以看出，当烟气中水蒸气和硫酸蒸气的分压力之和为 5000Pa 时，如果没有硫酸蒸气的存在时，烟气的露点为 33℃，但是只要烟气中有极少量的硫酸蒸气存在，露点就

会提高到100℃以上，表明烟气中很小浓度的SO_3就能显著提高烟气露点温度。

降低烟气温度使其中硫酸蒸气的分压力高于其饱和压力时，硫酸蒸气就会凝结成硫酸雾滴。如果硫酸蒸气凝结在锅炉尾部的低温受热面上，就会引起受热面的腐蚀。如排入大气后凝结，就会生成白色的硫酸烟雾。研究表明，凝结下来的液体硫酸浓度比烟气中硫酸蒸气的浓度高得多。如图3-6所示，当硫酸蒸气的浓度为10%时，烟气的露点为180℃，但此时结露的硫酸浓度高达90%以上。

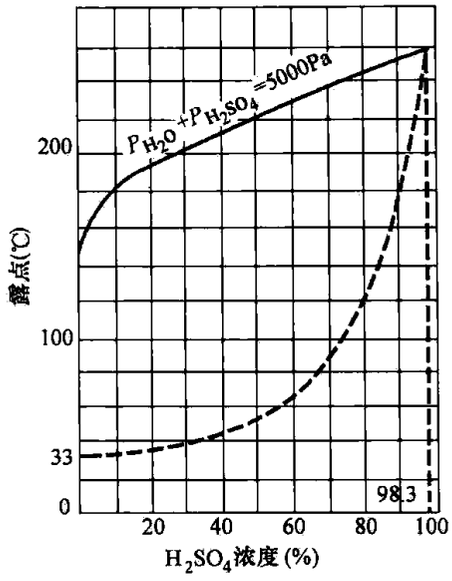


图3-6 烟气中蒸汽和硫酸蒸气在不同浓度下的露点（$P_{H_2O}+P_{H_2SO_4}=5000Pa$）

烟气中的飞灰粒子为硫酸蒸气的凝结提供了良好的条件。当温度低到露点以下时，硫酸蒸气就凝结在飞灰粒子的表面上，因此烟气的露点实际上和所燃煤炭的含硫量、灰分含量、飞灰占总灰分的份额以及运行条件有关。烟气的酸露点可以用下面的经验公式来估算：

$$t_{dps}=\frac{\beta\sqrt[3]{S_{ar}^{zs}}}{4.396a_{fa}A_{ar}^{zs}}+t_{dp} \tag{3-54}$$

式中 t_{dps}——烟气的酸露点，℃；

t_{dp}——烟气的水蒸气露点，℃，可根据水蒸气的分压力p_{H_2O}查物性表得到；

β——与过量空气系数α有关的常数，当$\alpha=1.4\sim1.5$时，$\beta=208$，当$\alpha=1.2$时，$\beta=195$；

S_{ar}^{zs}——收到基折算含硫量，g/MJ，如煤的收到基含硫量为S_{ar}（%），收到基低位发热量为$Q_{ar,net,p}$，MJ/kg，则收到基折算含硫量可用下式计算：

$$S_{ar}^{zs}=\frac{S_{ar}}{Q_{ar,net,p}}\times1000 \tag{3-55}$$

A_{ar}^{zs}——收到基的折算灰分，同理

$$A_{ar}^{zs}=\frac{A_{ar}}{Q_{ar,net,p}}\times1000 \tag{3-56}$$

a_{fa}——飞灰占总灰分的份额。

因为烟气中的硫酸蒸气在凝结时可以利用烟气中的固体烟尘粒子作为其凝结的露核，表面上凝结了酸性很强硫酸露的微小粒子不断粘结在一起并长大成雪片状的酸性尘。酸性尘随烟气排入大气，降落在烟囱周围地区，给这些地区造成污染和腐蚀。除了烟气中的飞灰会变成酸性尘外，当锅炉负荷增加、烟气流速增大时，被烟气中硫酸蒸气结露腐蚀的锅炉低温受热面部分，会有大量腐蚀脱落物进入烟气中。此外，凝结在未保温金属烟囱的烟道内表面的酸露因腐蚀生成的金属盐类及粘附在其表面的含酸粉尘等，会脱落下来并随烟气排入大气中，造成大气污染。

3.3 石灰石固硫机理

排入大气中的SO_2，受大气中金属飘尘的触媒作用被氧化为SO_3，大气中的SO_3遇

水就会形成硫酸雾。烟气中的粉尘会吸收硫酸变成酸性尘。硫酸雾或酸性尘被雨水淋落形成酸雨沉降。由于煤炭是一种污染性能源，在燃烧过程中会释放出大量的 SO_2，对环境造成极大的危害。因此，必须严格控制燃煤 SO_2 的排放，以解决燃煤引起的环境污染问题。通常控制 SO_2 排放方法有煤炭燃烧前脱硫、燃烧后脱硫和燃烧中脱硫。其中硫化床燃烧中脱硫在经济性和可操作性上具有其他两种脱硫方式难以比拟的优势。燃烧中脱硫工艺通常使用钙基固硫剂，如石灰石（主要有效组分 $CaCO_3$）、白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$）等。在流化床燃烧过程中石灰石或白云石首先分解生成 CaO，随后在氧化性气氛下 CaO 与烟气中 SO_2 及氧反应生成硫酸钙。

3.3.1 石灰石燃烧固硫机理分析[2,3,7,11-14]

煤在燃烧过程中生成的 SO_2 如遇到碱金属氧化物 CaO、MgO 等时，便会反应生成 $CaSO_4$、$MgSO_4$ 等被固定于灰渣中得以脱除。因此，在煤燃烧中可通过加入合适的脱硫剂将 SO_2 固定在灰渣中来控制 SO_2 的排放。目前煤燃烧中脱硫工艺中常用的脱硫剂是天然石灰石，其主要成分是 $CaCO_3$。

直接喷入锅炉的石灰石在炉内停留时间很短，因此在硫氧化物脱除过程中，必须在该停留时间内进行如下所示的煅烧、吸收和氧化反应：

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \tag{3-57}$$

$$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 \tag{3-58}$$

$$CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2 \tag{3-59}$$

$$CaSO_3 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{3-60}$$

$$CaCO_3 + 1/2\ O_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 \tag{3-61}$$

石灰石喷入炉内高温区时，首先进行吸热的煅烧反应［式（3-57）］，这是该脱硫过程中最重要的反应。由于反应过程中 $CaCO_3$ 颗粒分解生成 CaO 颗粒时其摩尔体积缩小了45%，一方面扩大 $CaCO_3$ 颗粒内的自然孔隙，一方面由于 CO_2 气体的析出形成新的孔隙，生成的 CaO 颗粒内的孔隙增多，孔径有所增大，有利于随后的 CaO 与 SO_2 按式（3-58）～式（3-61）反应生成 $CaSO_4$。

烟气中 CO_2 浓度高时 $CaCO_3$ 的分解温度相应增加，例如烟气中 CO_2 浓度为 10%时，$CaCO_3$ 在 750℃以上才能分解。一般锅炉烟气中 CO_2 浓度为 14%左右，因此，$CaCO_3$ 的分解温度约为 765℃，低于此温度，CaO 会吸收 CO_2 再度生成 $CaCO_3$。经验表明，石灰石分解最佳反应温度是 800～850℃。同时，CaO 固硫反应的最佳反应温度为 800～850℃，这时可以得到较高的脱硫效率。温度超出该范围，脱硫效率会降低。当炉内温度高于 1200℃时，已生成的 $CaSO_4$ 会分解为 SO_2，石灰石的脱硫效果很差。因此，向炉膛内加入石灰石脱硫的最佳燃烧方式是流化床燃烧。

若采用的脱硫剂是白云石或含有碳酸镁的石灰石粉末则会发生下列反应：

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \tag{3-62}$$

$$MgO + 1/2O_2 + SO_2 \rightarrow MgSO_4 \tag{3-63}$$

如在还原性气氛中，煤中的硫会生成 H_2S，如式（3-5）、式（3-8）所示。因而，在还原性气氛中 $CaCO_3$ 和 CaO 遇到 H_2S 时，就会发生如下的反应：

$$CaCO_3 + H_2S \rightarrow CaS + H_2O + CO_2 \tag{3-64}$$

$$CaO+H_2S\rightarrow CaS+H_2O \tag{3-65}$$

如果 CaS 再遇到氧气，则根据氧的浓度大小会发生如下的氧化反应：

$$CaS+3/2O_2\rightarrow CaO+SO_2 \tag{3-66}$$

$$CaS+2O_2\rightarrow CaSO_4 \tag{3-67}$$

理论上讲，每吸收 1kg 硫需消耗 3.15kg 的石灰石或 5.75kg 白云石。实际上，脱硫率及脱硫剂的消耗量，正比于煤中的含硫量，反比于石灰石中 $CaCO_3$ 的含量，同时还受石灰石本身的反应活性和煤燃烧设备的运行条件，如温度、石灰石的粒度分布、过量空气系数、风速、停留时间等因素的制约。为了确定达到一定的脱硫效率所需要的脱硫剂量，常用钙和硫的摩尔比值（Ca/S）作为一个综合指标，来说明使用 $CaCO_3$ 脱硫时钙的有效利用率。按照理论计算，使用 $CaCO_3$ 作为脱硫剂，当在最佳脱硫反应温度为 850℃、Ca/S=1 时，硫的脱除率 $\eta_{SO_2}=60\%$；而在实际鼓泡床运行条件下，当 Ca/S=1 时，η_{SO_2} 普遍低于 50%，表明并不是全部的 CaO 都能参与脱硫反应。因此，为了提高脱硫效率，通常要增加 Ca/S 比，即增加石灰石的消耗量。图 3-7 反映了脱硫率与床温及 Ca/S 比的关系。由图可见，为了达到 90%以上的脱硫率，要求 Ca/S≥3。因此，为了确定达到一定脱硫率的石灰石加入量，首先要通过实验确定脱硫效率 η_{SO_2} 与 Ca/S 的关系，然后根据煤中的含硫量计算出需要加入的石灰石量。如 1kg 煤中含有 $x$kg 硫，则每千克煤中就有（$x/32$）mol 的硫。当根据脱硫效率确定的钙硫比为 Ca/S 时，则可根据下式求出每千克煤燃烧需要加入的石灰石量 G_{CaCO_3}：

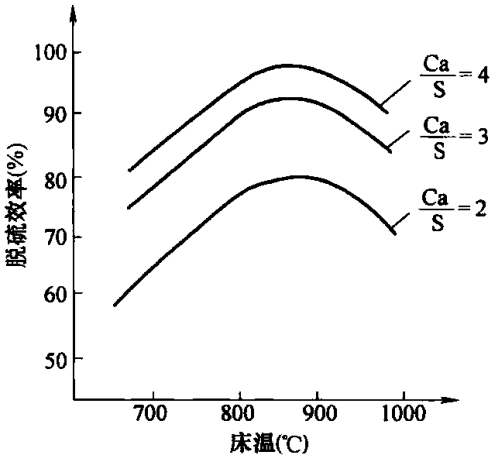


图 3-7　脱硫率与床温及 Ca/S 的关系

$$G_{CaCO_3}=\frac{100}{32}(Ca/S) \tag{3-68}$$

式中　G_{CaCO_3}——需要加入的石灰石量，kg/kg；

100/32——$CaCO_3$ 和 S 的摩尔比值；

Ca/S——炉膛中的 Ca 和 S 的摩尔比值；

S——煤中的含硫量，kg/kg。

3.3.2　燃烧中石灰石脱硫反应动力学分析[2,13,14]

炉内喷钙烟气脱硫过程中的化学反应是非常复杂的，该反应过程主要由石灰石的煅烧、CaO/SO_2 硫酸盐化反应和 $CaCO_3/SO_2$ 直接硫酸化反应所决定。

3.3.2.1　石灰石煅烧反应动力学

因为 $CaCO_3$ 的摩尔体积（36.9cm³/mol）与 CaO（16.9cm³/mol）明显不同，煅烧生成的 CaO 理论孔隙率为 54%。新生的 CaO 与 SO_2 硫酸盐化反应过程由表面反应、孔扩散和 $CaSO_4$ 产物层扩散组成。这三个步骤直接与新生 CaO 的微观结构性质有关，CaO 微观结构由煅烧热动力学条件所决定。因此，石灰石煅烧影响着 CaO 的硫酸盐化反应活性和脱硫能力。热重分析（TGA）是研究石灰石（$CaCO_3$）煅烧、CaO/SO_2 反应和 $CaCO_3/$

SO_2 反应常用的实验手段。

石灰石的煅烧反应速率是反应温度、气相总压、CO_2 分压和石灰石颗粒尺寸的函数。石灰石的热分解反应为可逆反应：

$$CaCO_3(s)\underset{r_b,k_b}{\overset{-r_a,k_a}{\rightleftharpoons}}CaO(s)+CO_2(g) \tag{3-69}$$

$CaCO_3$ 的分解速率（$-r_a$）和 $CaCO_3$ 的生成速率（r_b）可分别表达为：

$$-r_a=k_a \cdot P_{CaCO_3} \tag{3-70}$$

$$r_b=k_b \cdot P_{CaO} \cdot P_{CO_2} \tag{3-71}$$

即

$$\frac{-r_a}{r_b}=\frac{k_a}{k_b} \cdot \frac{P_{CaCO_3}}{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}} \tag{3-72}$$

因为固相分压是常数，上式可改写为下式：

$$\frac{-r_a}{r_b}=K_P \cdot \frac{1}{P_{CO_2}} \tag{3-73}$$

式中

$$K_P=\frac{k_a}{k_b} \cdot \frac{P_{CaCO_3}}{P_{CaO}} \tag{3-74}$$

平衡常数 K_P 仅仅是温度的函数。因此，当反应温度不变时，CO_2 分压的增加导致速率比$\left(-\frac{r_a}{r_b}\right)$下降，表明 $CaCO_3$ 分解速率随 CO_2 分压增加而下降，$CaCO_3$ 的生成速率则增大。当 CO_2 分压超过它的平衡分压（$P^*_{CO_2}$），$CaCO_3$ 不能分解，即使温度升到 650℃，石灰石也不分解。在 810℃以下，气相中 10%的 CO_2 足可抑制石灰石的分解；当气相中含有 95%的 CO_2，石灰石的分解温度在 920℃左右。如图 3-8 所示，在 600～1000℃范围内，随着温度的升高，分解速率迅速增大。温度为 600℃时，分解速率是相当慢的。当温度为 1000℃时，$CaCO_3$ 的分解率仅需 2.5s 就可达 90%以上。

对于小颗粒石灰石来说，化学动力学是锻烧速率的决定步骤。在忽略气、固相扩散阻力的条件下，$CaCO_3$ 煅烧的瞬时速率正比于未分解的 $CaCO_3$ 表面积，即：

$$\frac{dn_{CaCO_3}}{dt}=-k_c A_{CaCO_3} \tag{3-75}$$

$$n_{CaCO_3,0}\frac{dX_{CaCO_3}}{dt}=k_c A_{CaCO_3} \tag{3-76}$$

$$n_{CaCO_3,0}=V_0\rho_P \tag{3-77}$$

式中 n_{CaCO_3}——$CaCO_3$ 摩尔数，kmol；

k_c——$CaCO_3$ 分解反应速率常数 kmol/(m^2 · s)；

A_{CaCO_3}——$CaCO_3$ 表面积，m^2；

$n_{CaCO_3,0}$——初始 $CaCO_3$ 摩尔数，kmol；

X_{CaCO_3}——$CaCO_3$ 转化率；

V_0——初始 $CaCO_3$ 体积 m^3；

ρ_p——$CaCO_3$ 摩尔密度，kmol/m³；

t——时间，s。

假设煅烧过程能用缩核模型来表达。

(1) 对于球形颗粒

$$X_{CaCO_3}=1-\left(\frac{r_c}{r_p}\right)^3 \tag{3-78}$$

$$A_{CaCO_3}=4\pi \cdot r_c^2 \tag{3-79}$$

$$V_0=\frac{4}{3}\pi \cdot r_p^3 \tag{3-80}$$

因此，对式 (3-78) 积分可得：

$$\frac{1-(1-X_{CaCO_3})^{1/3}}{t}=\frac{k'}{r_P} \tag{3-81}$$

式中 r_c——t 时刻 $CaCO_3$ 颗粒半径，m；

r_p——初始 $CaCO_3$ 颗粒半径，m；

k'——常数，m/s。

(2) 对于平板形样品

$$X_{CaCO_3}=1-\frac{L}{L_0} \tag{3-82}$$

$$A_{CaCO_3}=A \tag{3-83}$$

$$V_0=AL_0 \tag{3-84}$$

对式 (3-82) 积分可得：

$$X_{CaCO_3}=\frac{k'}{L_0} \cdot t \tag{3-85}$$

式中 L_0——初始 $CaCO_3$ 样品厚度，m；

L——t 时刻 $CaCO_3$ 样品厚度，m。

图 3-8 表示了 TGA 实验数据点与煅烧模型计算曲线的比较，二者吻合得相当好。由此可估算出反应活化能为 110.63kJ/mol。

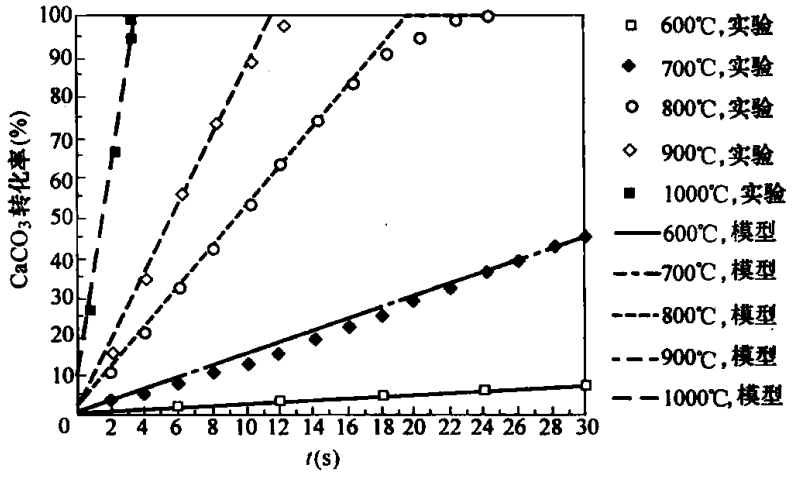


图 3-8　反应温度和时间对石灰石分解率的影响

3.3.2.2 CaO/ SO_2 硫酸盐化反应动力学

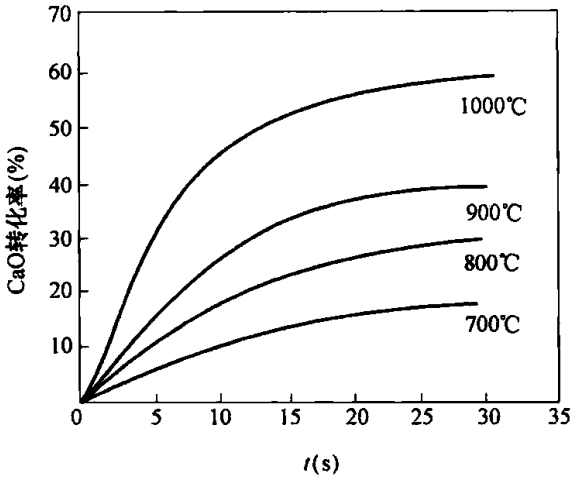


图 3-9 不同温度下 CaO 转化率随时间的变化

在炉内喷钙烟气脱硫反应过程中，石灰石的煅烧是瞬时完成的，因此，煅烧生成的 CaO 与烟气中 SO_2 反应，即硫酸盐化反应就显得很重要。CaO/SO_2 硫酸盐化反应的 TGA 实验结果见图 3-9。

图 3-9 反映了反应温度对 CaO/SO_2 硫酸盐化反应的影响，在初始阶段（7s 以内），CaO 的转化速率很高，随后迅速下降。

对于等温气固相反应，可用如下动力学方程表示：

$$\ln[-\ln(1-a)]=\ln k+m\ln t \quad (3\text{-}86)$$

式中 a——时间 t 的转化率；

k——反应速率常数；

m——反应动力学参数，与所选择的反应机理（见表 3-3）有关。

$g(a)$ 表达式和相应的 m 值及反应机理 **表 3-3**

函数	$g(a)$表达式	m 值	控制反应速率的过程
D_1	$a^2=kt$	0.62	一维扩散
D_2	$(1-a)\ln(1-a)+a=kt$	0.57	二维扩散，圆柱形对称
D_3	$[1-(1-a)^{1/3}]^2=kt$	0.54	三维扩散，球形对称 Jander 方程
D_4	$(1-2/3a)-(1-a)^{2/3}=kt$	0.57	三维扩散，球形对称 Ginstling-Brounshtein 方程
F_1	$-\ln(1-a)=kt$	1.00	随机成核，每一个颗粒上一个核
A_1	$[1-\ln(1-a)]^{1/2}=kt$	2.00	随机成核，Avrami 方程 I
A_2	$[1-\ln(1-a)]^{1/3}=kt$	3.00	随机成核，Avrami 方程 II
R_1	$1-(1-a)^{1/2}=kt$	1.11	相界反应，圆柱形对称
R_2	$1-(1-a)^{1/3}=kt$	1.07	相界反应，球形对称

按式（3-86）由 $\ln[-\ln(1-a)]\sim\ln t$ 作图，由斜率求 m 值。把图 3-9 所示的 a-t 数据，按式（3-86）做线性回归计算，并进行线性度（R）检验，结果列于表 3-4。

$a-t$ 数据线性回归计算结果 **表 3-4**

温度(℃)	7s 以内			7s 以上		
	$\ln k$	m	R	$\ln k$	m	R
700	−4.67	1.09	0.999	−3.69	0.62	0.983
800	−3.89	1.02	0.999	−3.01	0.60	0.986
900	−3.65	1.11	0.999	−2.38	0.54	0.973
1000	−2.91	1.10	0.999	−1.44	0.51	0.981

表 3-4 结果表明，在初始 7s 内，m 值介于 1.02～1.12，属相界反应控制；7s 以后，m 值介于 0.51～0.62 之间，属产物层扩散控制。初始阶段约为 7s，此时 CaO 的脱硫速度受化学反应控制，反应是表面反应，反应速率与 CaO 的表面积的平方成正比。由于固硫

产物 $CaSO_4$ 摩尔体积是 CaO 的 2.72 倍。因此，在 CaO 硫酸盐化反应一开始，即生成一层厚度为 32μm 的致密 $CaSO_4$ 薄层覆盖在未反应 CaO 核的表面，使后续的 SO_2 必须先通过此产物层才能反应。这一薄层的孔隙比 SO_2 分子尺寸小，因而阻碍了 SO_2 分子通过该层扩散到新鲜的 CaO 表面并与之进行反应。该薄层的扩散阻力非常大，使得反应速率明显下降，产物层扩散速率成为控制步骤。由 Arrhenius 方程（依据表 3-5 的数据）算出表面反应和产物层扩散控制过程的表观活化能分别是 36.7 kJ/mol 和 75.2 kJ/mol。

模型参数 **表 3-5**

T(℃)	700	800	900	1000
k_s[10^{-4}kmol/(m^3 · s)]	0.20	0.29	0.32	0.38
De[10^{-7}(m^2/s)]	0.09	0.34	0.70	0.90

由于 $CaSO_4$ 的摩尔体积远大于 CaO 的摩尔体积，由 CaO 转变成 $CaSO_4$ 的反应过程中其摩尔体积要增大 180%左右。因此，在硫酸盐化反应过程中颗粒体积会明显膨胀。在没有颗粒膨胀的条件下，CaO 的理论转化率最大仅为 50%。根据图 3-9 的结果，Ca 转化率达到 50%所需的反应时间约为 13s。可是，随着反应的继续，CaO 的转化率仍缓慢增加，并超过理论最大转化率的限制。由此可知，CaO 颗粒的硫酸盐化反应过程伴随着颗粒膨胀。

在炉内喷钙烟气脱硫过程中，石灰石颗粒直接喷入炉膛中，该颗粒的升温速率和与烟气的混合状态均好于 TGA 实验。图 3-10 为 Ca/S=1 和 1000℃条件下模拟炉膛喷粉所设计的夹带流反应器的实验结果，表明 SO_2 脱除率随停留时间的增加而增加，从中也可以看出一些硫酸盐化反应表观动力学特征：硫酸盐化反应速率在初始的 0.3s 是非常快的，大约能达到 46%的 SO_2 脱除率；随后的 1.7s 反应速率显著减慢，但脱硫率仍增加 14%，初始高反应速率是由新鲜的 CaO 表面积和大孔径孔隙结构所致。由于初始生成的 $CaSO_4$ 堵塞了颗粒内的微孔，使得后续的反应速率明显下降。因此，可用一个两阶段过程来描述 CaO 颗粒的硫酸盐化反应，初始是一个快的表面反应，大约为 0.3s，此阶段化学反应速率本身是控制步骤；第二阶段则是一个产物层扩散控制过程。

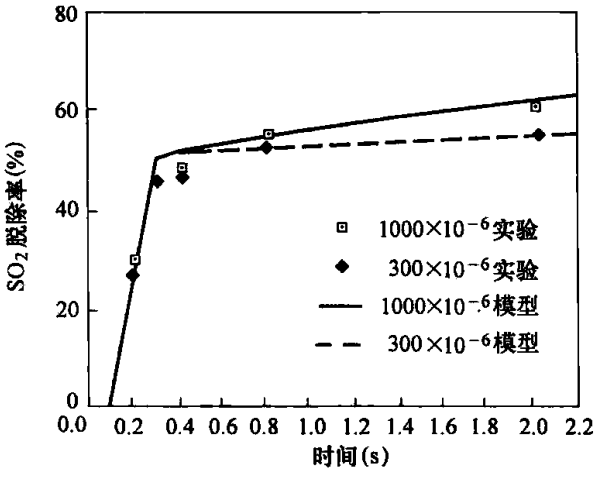


图 3-10 SO_2 脱除率随停留时间的变化

CaO/SO_2 硫酸盐化反应由于机理复杂，此处根据图 3-10 所示的实验结果，建立一个结合了钙基吸收剂特征结构参数的颗粒模型。由图 3-10 可将 CaO/SO_2 硫酸盐化反应机理划分为两阶段反应，即：初始阶段为零级表面反应，第二阶段为产物层扩散控制反应。采用 Levenspiel 不变体积颗粒缩核模型可得如下硫酸盐化反应速率表达式：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k_0\cdot(1-X)}{\frac{1}{D_{SO_2}}+\frac{(1-X/s)^{-1/3}-1}{D_e}} \tag{3-87}$$

式（3-87）对于产物层扩散和气相扩散为限制步骤的系统均适用。对于 0 级表面反应，只要 C_S 大于零，其反应速率与 C_S 有关，则反应速率为：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k_0 k_S r_P}{C_{G_0}(1-X/s)^{-2/3}} \tag{3-88}$$

以上公式中，C_G 为气相中 SO_2 浓度，kmol/m³；C_{G_0} 为初始 SO_2 浓度，kmol/m³；D_e 为固体扩散常数，m²/s；D_{SO_2} 为气相中 SO_2 扩散系数，m²/s；k_0 为常数，m⁻²；k_S 为表面反应速率常数，kmol/(m²·s)；r_P 为颗粒半径，m；s 为 Ca/S 摩尔比；t 为时间，s；X 为 SO_2 转化率。

式（3-87）和式（3-88）是最终模型方程，可通过数值求解。模型的计算结果与实验数据的比较结果如图 3-10 所示，模型的计算结果与实验结果吻合得很好，试验用石灰石颗粒尺寸分布很窄，平均粒径为 2.8μm。结果列于表 3-5。表面反应和产物层扩散的活化能分别为 21.0kJ/mol 和 80.1kJ/mol，扩散活化能大约是表面反应的 4 倍，温度对表面反应的影响较扩散控制较弱。根据已发表的研究结果，表面反应和产物层扩散活化能的数值分别在 33.9～41.5kJ/mol 和 27.2～153kJ/mol 范围内波动。

3.3.2.3 $CaCO_3/SO_2$ 直接硫酸盐化反应动力学

有关石灰石煅烧和硫酸盐化反应的实验研究表明，煅烧 2s 后的样品仍有部分 $CaCO_3$ 未分解，但硫酸盐化反应后的样品中并未发现 $CaCO_3$，这一结果表明 SO_2 能直接与 $CaCO_3$ 反应生成 $CaSO_4$。$CaCO_3/SO_2$ 直接硫酸盐化反应，省去了 CaO 晶粒生成步骤，另外在反应界面产生的 CO_2 使 $CaSO_4$ 产物层的微观结构性质与 CaO/SO_2 反应不同。因此，在脱硫反应速率和钙转化率等方面两者均有所差异。

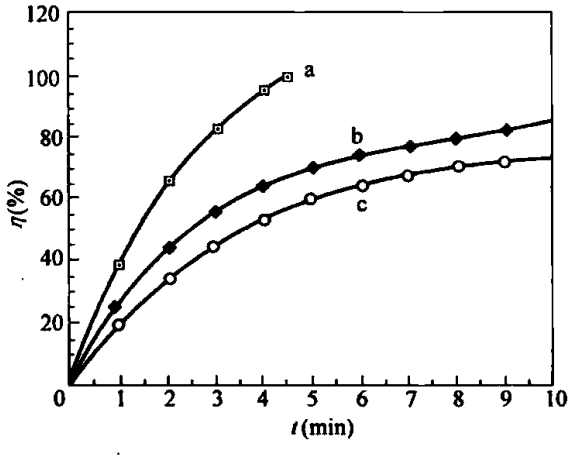


图 3-11 反应速率的比较

a—$CaCO_3$ 的分解；b—CaO/SO_2 反应；c—$CaCO_3/SO_2$ 反应

TGA 实验结果如图 3-11 和图 3-12 所示。图 3-13 给出了在 900℃和 1.0133×10^5Pa 下三种反应速率的比较。在这三种反应中，$CaCO_3$ 分解成 CaO 的速率最高，反应最易进行；CaO 脱硫速率在初始的 2min 内比 $CaCO_3$ 脱硫速率稍高，随后二者速率几乎相同。因为 CaO 的 BET 表面积比 $CaCO_3$ 大很多，因此，在初始 2min 内，CaO 的反应活性大，但是随着反应的进行，SO_2 通过 $CaSO_4$ 产物层的扩散成了速率控制步骤，反应速率降低。$CaCO_3$ 直接硫酸盐化反应速率则在整个过程中逐渐降低。产生该现象的原因可能是由反应界面放出的 CO_2 在产物层中形成孔隙，使得 SO_2 和 O_2

易于与未反应的 $CaCO_3$ 接触发生化学反应。

未反应收缩核模型（缩核模型）是较为简单实用的用于描述 $CaCO_3/SO_2$ 反应的宏观动力学模型。该模型假设反应从颗粒外表面逐层向颗粒中心推进，未反应核逐渐缩小，反应主要在未反应 $CaCO_3$ 核与 $CaSO_4$ 产物层的界面上进行。由此可得：

$$\frac{dX}{dt}=\frac{C_0}{L_0\rho_P\left(\frac{b}{D_{SO_2}}+\frac{L_0-L}{D_e}+\frac{1}{k_S}\right)} \tag{3-89}$$

$$\frac{L_0^2\rho_P}{2D_e}X^2+L_0\rho_P\left(\frac{b}{D_{SO_2}}+\frac{1}{k_s}\right)X-C_0t=0 \tag{3-90}$$

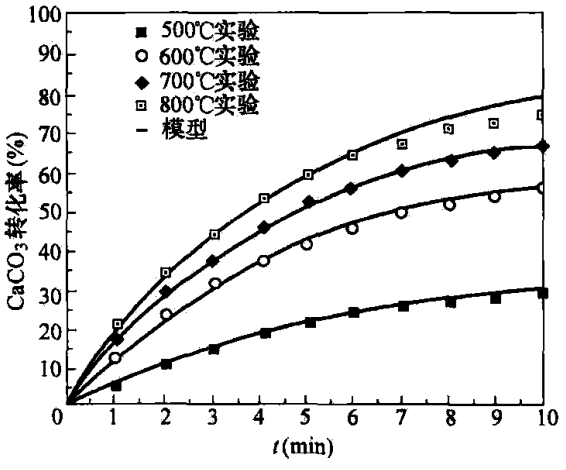


图 3-12　反应时间和温度对 $CaCO_3$ 转化率的影响

式中　b——气膜厚度，m；

C_0——初始 SO_2 浓度，$kmol/m^3$；

D_e——产物层有效扩散系数，m^2/s，假设仅为温度的函数；

D_{SO_2}——气相中 SO_2 扩散系数，m^2/s；

k_s——反应速率常数，m^2/s；

L——产物层厚，m；

L_0——初始样品层厚度，m；

t——反应时间，s；

ρ_P——石灰石摩尔密度，$kmol/m^3$。

参数 b 与样品层厚和气体流速有关，在 TGA 实验条件下假设它为层厚的一半。由式（3-89）可知，D_{SO_2} 和 D_e 的倒数分别表征 SO_2 通过气膜和产物层扩散阻力。在一定温度范围内 k_S、D_{SO_2} 和 D_e 仅是温度的函数，随着温度的升高而增大。因此，提高温度不仅使本征反应速率加快，也提高了 SO_2 通过气膜和产物层扩散速率，导致宏观反应速率增加。模型参数计算结果见表 3-6。结果表明缩核模型能较好地表征温度对 $CaCO_3/SO_2$ 宏观反应的影响。

模型参数计算结果　　**表 3-6**

T(℃)	500	600	700	800
D_{SO_2}($\times10^{-4}$ m^2/s)	0.487	0.63	0.761	0.902
k_S(m^2/s)	0.008	0.036	0.1	0.35
D_e($\times10^{-8}m^2/s$)	0.28	0.09	1.4	1.7

由表 3-6 可知，D_{SO_2} 值是 D_e 值的 5300～17000 倍，表明 SO_2 的扩散阻力主要集中在 $CaSO_4$ 产物层内，相比之下气膜扩散阻力很小。在 $CaCO_3/SO_2$ 反应初始阶段，产物层尚未建立或刚建立，SO_2 的扩散阻力很小，宏观反应速率受本征反应控制；当反应进行到一

定程度时，SO_2 通过产物层的扩散成为宏观反应速率的控制步骤。它们的活化能分别为 85.2kJ/mol 和 41.5kJ/mol。该数据表明本征反应活化能是产物层扩散控制反应活化能的 2 倍，温度对初始阶段反应的影响更为强烈。

一般情况下，石灰石脱硫时钙利用率较低的原因是只有新鲜的颗粒表面才能与 SO_2 反应，因此石灰石的颗粒越大，比表面积越小，则钙的利用率越低。据研究表明，颗粒尺寸大于 3mm 的石灰石，能够参与反应的石灰石量只占加入量的 5%。细颗粒的石灰石则有可能被气流带出流化床而没有足够的停留时间与 SO_2 反应。因此，为了提高钙的利用率，有必要将石灰石制成多孔性的大颗粒，以增加其反应活性及反应表面，同时又可延长在床内的停留时间，提高脱硫效率。

此外，当炉内温度高于 1200℃时，已生成的 $CaSO_4$ 可能会分解生成 SO_2。因而采用石灰石作脱硫剂时，燃烧温度如超过 1200℃，其脱硫效果很差。由此可见，向炉膛内加入石灰石脱硫的最佳燃烧方式是流化床燃烧。另外，在型煤加工过程中加入脱硫剂的固硫型煤燃烧脱硫也可得到较好的脱硫效果。

3.4 炉内燃烧脱硫技术

由于我国是以煤炭为主要能源的国家，而煤炭中的硫在煤燃烧过程中以 SO_2 的形式释放出来。因此，要控制 SO_2 的排放，必须在煤炭利用过程中进行燃烧前脱硫、燃烧中固硫和烟气脱硫。目前，烟气脱硫技术的发展和应用已经成熟，但巨大的设备投资、高昂的运行费用和二次污染等问题极大地制约了烟气脱硫技术在我国的推广应用。相比之下，燃烧中脱硫技术就显得尤为重要，其典型的应用方式即流化床清洁燃烧技术，另外还有型煤固硫燃烧技术、炉内喷钙脱硫技术以及炉内喷钙尾部增湿活化脱硫技术等。

3.4.1 型煤固硫[2,9,10,12,13,15]

型煤是一种或数种粉煤与一定比例的粘结剂、固硫剂等加工而成的具有一定形状和一定理化性能（冷机械强度、热强度、热稳定性、防水等）的块状燃料。对于大量分散的燃煤民用炉灶和某些层燃炉，例如链条炉，采用固硫型煤来减少燃烧时的 SO_2 和粉尘排放，提高燃烧效率，是世界上很多国家都在采用的方法，我国也在积极开发型煤固硫的相关技术。

型煤固硫的基本原理是将脱硫剂 CaO 和煤末混合，加上粘结剂、催化剂，然后加压成型。制造型煤的粘结剂一般有沥青、造纸黑液和石灰粘结剂等，粘结剂的选择和型煤的强度关系很大，粘结剂的价格也影响型煤的成本。

型煤燃烧时产生的 SO_2 气体遇到 CaO 发生 CaO 硫酸盐化反应，将煤燃烧释放出来的 SO_2 以 $CaSO_4$ 的形式固定在灰渣中。只有在合适的工艺条件下煤燃烧过程中 CaO 脱硫才能达到较高的脱硫效率，如 850℃左右的反应温度、脱硫剂 CaO 在炉膛内与烟气良好的混合接触及足够长的停留时间等。但是，民用炉灶及链条炉中型煤燃烧时的工况远不能满足这些条件，因此，一般情况下，固硫型煤的脱硫效率不会超过 50%。在钙基固硫剂中加入适量的添加剂，如 Fe_2O_3、Sr、K 与 Na 等化合物，可抑制 $CaSO_4$ 的分解或提高其分解温度，同时，对固硫过程有催化作用，增加固硫剂的反应活性，改善其微观结构。但是，

这些化合物又会造成与大型锅炉的过热器和再热器热表面牢固结合的沉积物的生成而严重腐蚀设备。

3.4.2 流化床锅炉炉内脱硫[9,14,16-18]

自20世纪60年代初起，流化床技术开始用于煤炭的燃烧，其应用范围从小型工业流化床锅炉发展到大型电站锅炉。到20世纪80年代中期我国已拥有三千多台流化床锅炉，且均采用鼓泡流化床（BFB）燃烧技术。由于该技术燃烧效率低、飞灰含碳量高、埋管磨损严重、容量不易扩大；脱硫率低和粉尘排放浓度高等缺点，在20世纪90年代后逐渐被更先进的循环流化床（CFB）燃烧技术取代。但是，在国外尤其在欧洲和北美地区，鼓泡流化床锅炉不但依然存在，而且不断创新发展。对于日益扩大的分布式供电和供热体系，鼓泡床在资源、技术、经济和环保方面占有明显的优势，现已成为生物质和其他废弃物燃烧的首选。

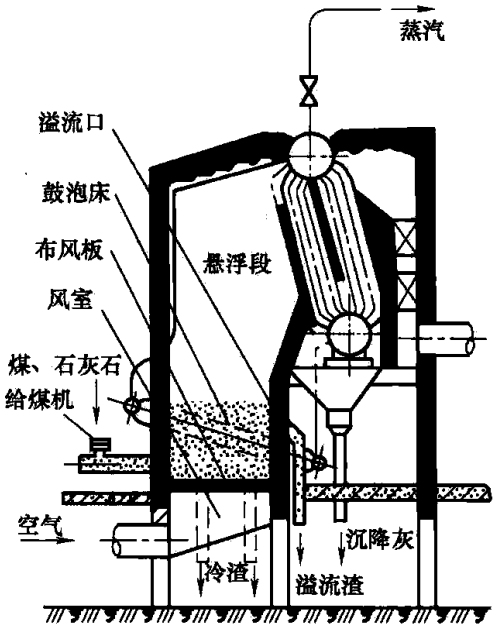


图3-13 鼓泡床锅炉结构示意图

图3-13是一台我国设计的鼓泡床锅炉示意图。颗粒尺寸为0～10mm的燃煤与石灰石颗粒混合由炉膛前墙通过螺旋给煤机送入床内，床层内布置有倾斜的埋管受热面，尾部烟道布置有对流受热面，床内多余的床料和灰渣从与床层上界面处的溢流口或床底部的冷渣管排出。空气由风箱经过床底部的布风板进入床层流化固体颗粒。此时在布风板上一部分或全部固体颗粒产生双向流动，即在风压的作用下上升或浮起，又在重力的作用下下落。高于临界风速的气体不是均匀地从固体颗粒之间流过，而是形成气泡，并以气泡的形式携带一些固体颗粒向上通过床层。气泡起初很小，在上升的过程中逐步合并成大气泡。在气泡以外的部分称为乳化相。在乳化相中，气体分散在固体颗粒群中，最多只能聚集成一些小气泡。在床层底部生成的大气泡通过乳化相迅速上升，到达床层表面时破裂，将大量的固体颗粒抛入床层上部空间。由于大气泡通过乳化相造成流化床床层内剧烈的搅拌、掺混和固体颗粒的流动，大大强化了床内的传质、传热和混合过程，使得床层内温度分布十分均匀。因此，如果床层内温度控制在850℃左右，流化床床层内的气固两相流动及燃烧工况十分有利于石灰石脱硫反应的进行。

在燃烧室中，布风板与膨胀起来的床层上界面之间称为密相段或沸腾段，上界面以上的炉膛空间称为稀相段或悬浮段。大量的在床层表面破裂的气泡从床层携带出大量固体颗粒，并造成床层上部空间气体流速极不均匀，局部气体流速很高，具有很强的固体颗粒夹带能力。由于气泡破裂而被抛出床层的固体颗粒在悬浮段进行着颗粒的夹带、分离和沉降过程。因此，悬浮段需要有一定的高度及温度，使从床层表面飞出的细颗粒能在悬浮段进一步燃烧。随着悬浮段中气体流速逐渐均匀，越来越多的颗粒沉降回床层。因此，沿鼓泡流化床悬浮段高度的固体颗粒浓度变化很大，如接近床层表面处的浓度可达每立方米几十

千克，而在炉膛出口处仅为每立方米几百克，此处气固两相混合物的热容量很小。因此，鼓泡流化床锅炉沿炉膛高度燃料燃烧份额相差极大，温度分布也不均匀，在炉膛出口附近温度很低，导致此处的细颗粒燃料和 CaO 颗粒未反应即被带出炉膛，造成鼓泡流化床锅炉燃烧效率不高及脱硫剂利用率低等问题。

3.4.2.1 鼓泡床煤燃烧技术的特点[5,7,11,14-16,19-22]

鼓泡床煤燃烧技术之所以能在较短的时间内得到迅速发展和广泛应用，是因为它有一些常规的煤燃烧技术如层燃和煤粉燃烧都不具备的优点，这些优点如下：

（1）能够在燃烧过程中有效地控制 NO_x 和 SO_x 的排放

流化床燃烧技术的特点决定了它是一种“清洁”的燃烧方式。流化床内任何时候床内惰性热物料占全部床内固体物料的 97%～98%，床内物料的含碳量只占 1%～2%，因而可以将燃烧温度控制在 800～900℃的范围内并保证稳定和高效的燃烧。这种低温稳定的燃烧方式可以有效地抑制热力型 NO_x 的生成和排放，使 NO_x 生成量仅为煤粉燃烧的 1/3～1/4。此外，该燃烧温度也是石灰石的最佳煅烧分解温度以及 CaO 脱硫的最佳反应温度。在燃烧过程中直接向床内加入石灰石或白云石，生成的 CaO 可以有效地脱除燃烧过程中生成的 SO_2。根据煤中含硫量的大小投入适当的石灰石量，可达到 90%的脱硫效率。因此，流化床是一种经济有效的低污染煤燃烧技术之一，这也是它在世界范围内受到重视并很快发展的根本的原因。

（2）燃料适应性广

由于床内 98%以上惰性热物料的巨大热容量，一旦新的物料加入，即被高温灼热的床料包围加热、干燥、着火、燃烧。在燃烧过程中，处于沸腾状的煤粒和灰渣粒子相互碰撞，使得煤粒与空气充分混合并在床内停留较长时间，促其充分燃烧。同时，由于流态化燃烧过程中良好的传热、传质和混合过程，因此流化床燃烧虽然是一种低温燃烧方式，但可以燃用一切种类的燃料并达到很高的燃烧效率，其中包括高灰分、高水分、低热值、低灰熔点的劣质燃料（如泥煤、褐煤、油页岩、炉渣、煤矸石等），以及难以点燃和燃尽的低挥发分燃料（如贫煤、无烟煤、石油焦和焦炭等）。这一优点对于充分利用劣质燃料，尤其是高硫含量的燃料有重要意义，这也是我国在过去几十年里流化床锅炉能够迅速得到推广应用的主要原因。

（3）燃烧热强度大

此种锅炉单位床面积出力大，可以减小炉膛的截面和体积。鼓泡床的炉膛截面热负荷为 1～3MW/m^2，循环流化床的截面热负荷为 3～8MW/m^2，是链条炉的 2～6 倍。流化床的容积热负荷为 1.5～2Mw/m^3，是煤粉炉的 8～11 倍。因此，流化床锅炉的体积可以做得比其他锅炉小。

（4）床内传热能力强

鼓泡床床内气固两相混合物对床内埋管受热面的传热系数可达 233～326W/(m^2 · K)，循环流化床炉膛内气固两相混合物对水冷壁的传热系数在 50～450W/(m^2 · K) 的范围内，比煤粉炉的传热系数大得多，可节省受热面的金属消耗，使受热面的布置更为紧凑。

（5）负荷调节性能好

鼓泡床锅炉负荷调节幅度大，其负荷调节范围可从100%到20%，在低负荷下也能保持稳定燃烧。

（6）燃烧的腐蚀作用小

由于燃烧温度低、灰渣不会软化和粘结，燃烧的腐蚀作用也比常规锅炉小。此外，低温燃烧所产生的灰渣活性较好，可用作制造水泥的掺合料或其他建筑材料的原料，灰渣的综合利用性好。

随着科技的发展，鼓泡床逐渐被更先进的循环流化床（CFB）燃烧技术取代，主要是因为鼓泡床和循环流化床相比，还存在以下的问题：

（1）燃烧效率低，飞灰含碳量高

当燃料宽筛分（一般筛分在0～12mm）给料时，未燃尽细颗粒飞灰的飞出量大，尤其在燃用低质燃料时，易造成固体未完全燃烧损失增加，降低燃烧效率。同时，由于飞灰排出量大，必须采用价格昂贵的静电除尘器或袋式除尘器，否则难以达到环境保护标准的要求。

（2）炉墙和埋管磨损严重

现在的BFB锅炉设计多数取消了埋管受热面或将其设在低速副床内，采用加防磨措施的厚壁管和高强度的耐火混凝土浇铸料，以减轻磨损。

（3）脱硫效率低，耗用石灰石较多

在向鼓泡床内直接加入石灰石脱硫时，石灰石的钙利用率较低。要使脱硫效率达到90%，则脱硫所需的Ca/S摩尔比一般应在3以上，而循环流化床只需1.5～2，因而鼓泡床脱硫需耗用大量石灰石才能满足脱硫要求。

（4）床面积热负荷较小，床面积过大，不易大型化

按照鼓泡床的截面热负荷，每1m^{2}的床面积约可生产2～4t/h蒸汽，因此随着锅炉容量的增加，床的截面积势必增加。例如，一台400t/h锅炉的床面积将会达到100m^{2}以上，布置困难，从而限制了鼓泡床锅炉的大型化。

（5）排尘浓度高

实际上BFB锅炉的原始排尘浓度比CFB锅炉小得多，因为BFB锅炉内气流速度低，飞灰携带量小，锅炉灰大部分以渣的形式从炉底排出，而CFB锅炉的灰大多以飞灰的形式从烟道排出。BFB锅炉排尘浓度高的主要原因是过去中小型机组没有配置高效的静电或布袋除尘器。

3.4.2.2 影响鼓泡床脱硫效率的因素[6,9,11,14,22]

石灰石脱硫率及脱硫剂的消耗量，不但与煤中的含硫量和石灰石中的$CaCO_3$含量及其脱硫活性有关，同时还受煤燃烧设备的运行条件的影响，如温度、石灰石的粒度分布、过量空气系数、风速、停留时间等因素。如果煤燃烧设备运行条件导致石灰石脱硫利用率不高，这时要达到较高的脱硫率，必须加大石灰石用量，运行成本增加。而且，$CaCO_3$的热分解吸热导致锅炉出力降低，同时，灰渣量增大会造成物理热损失和受热面磨损，还会增加灰渣处理系统的压力。因此，为了最大限度地提高脱硫的钙利用率，降低运行成本，必须了解鼓泡流化床燃烧过程中脱硫效率的影响因素。

1. 脱硫剂的颗粒尺寸

由于 $CaSO_4$ 分子的摩尔体积（$52m^3/kmol$）远大于 CaO 的摩尔体积（$17m^3/kmol$），在脱硫过程中 CaO 颗粒表面会形成一层致密的 $CaSO_4$ 产物层，该产物层会堵塞孔隙使得 SO_2 向颗粒内部扩散受阻，导致新鲜的 CaO 不能参与反应。因此，石灰石颗粒越大，其反应表面积就越小。对于鼓泡流化床锅炉来说，石灰石颗粒过大，则其在脱硫过程中钙利用率不高；石灰石颗粒过小，则在炉内停留时间过短，钙利用率也不高。因此，由于鼓泡流化床锅炉天生的缺陷，脱硫剂钙利用效率不高。鼓泡流化床要达到 90%的脱硫效率，Ca/S 一般要超过 3。

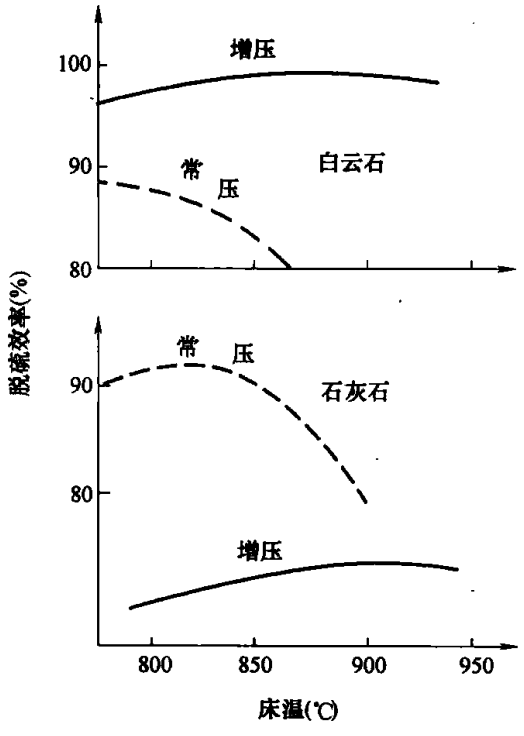


图 3-14　炉膛运行条件对不同脱硫剂脱硫效率的影响

2. 脱硫剂的反应活性

脱硫剂中 $CaCO_3$ 的含量及其结构状况影响着脱硫剂的脱硫效果。晶体石灰石内部的自然孔隙少，而非晶体石灰石内部的自然孔隙多，因此，非晶体石灰石的脱硫活性比晶体石灰石好。白云石的低温煅烧性能好，孔隙率大，反应表面积大，因此，其脱硫反应性比石灰石好。但是白云石内 $CaCO_3$ 的含量低，在相同的 Ca/S 下需要消耗更多的白云石，导致排渣量大。在运行压力低时，白云石易爆裂成细粉末，降低脱硫剂颗粒在床内的停留时间。在加压情况下，白云石脱硫过程中生成的 $CaSO_4$ 不易堵塞孔隙，因此，此时其脱硫效果远高于石灰石。图 3-14 为炉膛运行条件对不同脱硫剂脱硫效果的影响。为了改善天然石灰石孔隙小、脱硫效果差的缺点，将石灰石粉末与粘结剂及适当的添加剂混合，经处理成型后制成颗粒尺寸大于或等于 5mm 的人造脱硫剂。由于人造脱硫剂的孔隙率及孔隙尺寸大大增加，脱硫剂的反应性增加，同时，颗粒尺寸比较大，大大增加了脱硫剂颗粒在床内的停留时间，因此，该脱硫剂的钙利用率比天然石灰石好得多。而且，添加剂的使用使其最佳脱硫反应温度提高至 1000～1050℃。

3. 钙硫比及锅炉运行条件对脱硫效率的影响

由前述可知，钙硫比（Ca/S）不但取决于脱硫剂的反应性，还受锅炉运行因素的影响。图 3-7 与图 3-15为鼓泡流化床锅炉的脱硫效率、钙硫比和床温、流化速度（停留时间）的关系。由图 3-7 可知，石灰石的最佳脱硫温度为 800～850℃，超出这个温度范围都会降低脱硫效率。温度较低时，脱硫剂煅烧产生的孔隙量少、孔径小，脱硫剂反应表面积小，脱硫反应几乎限制于颗粒外表面。随着温度的增加，煅烧反应速率增大，随着 CO_2 气体的大量释放，孔隙迅速扩展膨胀，脱硫剂与 SO_2 反应的表面积增大，有利于脱硫反应的进行。但是，当床温超过 $CaCO_3$ 煅烧的平衡温度约 50℃以上时，烧结作用变得越来越严重，煅烧后的脱硫剂孔隙大量消失，脱硫活性下降。在温度相同时，脱硫效率随着 Ca/S 的增加而增加，但是石灰石消耗量增加。由图 3-15 可知，当 Ca/S 一定时，鼓泡流

化床锅炉的脱硫效率随流化速度的升高而降低，表明 SO_2 的停留时间越短，脱硫效率越低。当流化速度一定时，脱硫效率随 Ca/S 的增加而增大。一般要达到 90% 的脱硫效率，常压鼓泡流化床的 Ca/S 为 3.0～3.5。

4. 氧化/还原交变气氛的影响

在流化床中，石灰石颗粒在床内处于不断的运动中，因此它会周期性地处于氧化性气氛（稀相区）和还原性气氛（密相区）中。这种状态会对石灰石的转化影响较大。当石灰石处于这种情况下时，脱硫反应十分复杂。当颗粒交替性地处于氧化气氛和还原气氛时，石灰石的转化率可能比单纯处于氧化气氛时高也可能比单纯处于氧化气氛时低。具体的结果与石灰石的种类、脱硫剂颗粒所处的气氛循环一次的时间、气氛交替中还原性气氛占的时间比例、还原性气体的具体组分有关。

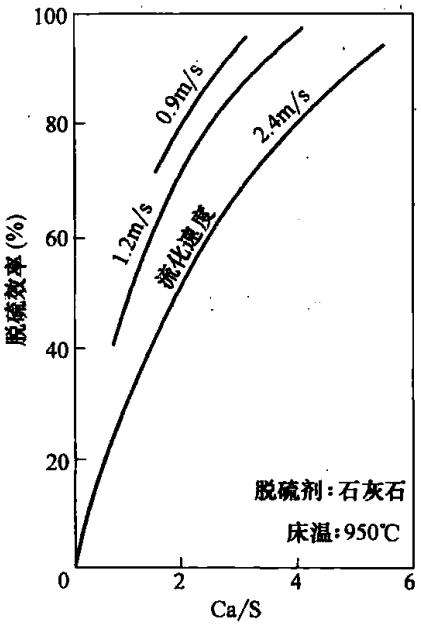


图 3-15 鼓泡床锅炉脱硫效率与 Ca/S、流化速度的关系

3.4.3 炉内喷钙脱硫

炉内喷钙脱硫技术已有几十年的历史，早在 20 世纪 60 年代，美国、日本和欧洲的一些国家相继在实验室和电站锅炉上进行了实验研究。相对于尾部湿法烟气脱硫，炉内喷钙脱硫因投资少、工艺简单、易操作及占地少等优点而得到发展。虽然脱硫效率比较低，但仍是小容量、燃低硫煤和排放量超标的老锅炉改造的一个有效方法。20 世纪 80 年代以后，人们设法通过各种措施提高脱硫效率和钙利用率。在欧洲，炉内喷钙脱硫技术已经成功应用于 15～700MW 的电站煤粉锅炉。

3.4.3.1 炉内喷钙脱硫的反应机理[3,5,19,23,24]

炉内喷钙脱硫的反应机理仍然是钙基脱硫原理。目前普遍采用的钙基脱硫剂有石灰石（$CaCO_3$）、熟石灰（$Ca(OH)_2$）、白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$）等。首先将磨细的石灰石粉喷入锅炉炉膛上部 900～1200℃的温度区域，并与烟气迅速混合。$CaCO_3$ 在高温下迅速分解，产生大量的高活性 CaO 细小颗粒；然后 CaO 在 800～1200℃的温度范围内与 SO_2 反应生成 $CaSO_4$。基本化学反应见式（3-57）～式（3-63）。

石灰石脱硫反应过程是气体在颗粒表面或颗粒内部的扩散反应。开始时 SO_2 被吸附于 CaO 的表面或者内部孔隙中进行反应，反应进行到一定程度后，SO_2 向 CaO 内部小孔隙的扩散能力减弱，内部扩散反应越来越困难。同时，在 CaO 表面上生成的 $CaSO_4$ 覆盖薄层进一步增加了 SO_2 的扩散阻力，从而使内部扩散反应成为反应的控制因素。燃用高硫煤烟气中的 SO_2 浓度较高，则有可能是表面容积扩散和内部扩散二者共同控制脱硫反应的进行。对于低硫煤而言，由于 SO_2 的容积扩散阻力近乎等于脱硫剂颗粒内部扩散阻力，因而表面容积扩散本身为控制因素，使得低硫煤的脱硫效率更低。由此可见，提高脱硫反应速率的关键是提高 SO_2 向脱硫剂颗粒的表面及其内部孔隙扩散的能力，或者说，

是提高脱硫剂对 SO_2 的吸附能力。

脱硫剂对 SO_2 吸附能力的影响因素包括脱硫剂本身性质，即脱硫剂的种类、反应性、颗粒尺寸等；炉内的脱硫反应条件，即脱硫剂喷入位置，脱硫剂在炉内的停留时间、分布及其与烟气的混合情况、反应区的温度条件；燃料的含硫量，即烟气中 SO_2 的浓度。只有正确地处理好上述的影响因素，才能最大限度地提高炉内喷钙脱硫的效率。

3.4.3.2 炉内喷钙脱硫的影响因素[3,6,13,19,24]

图 3-16 中列出了炉内喷钙脱硫的关键技术问题及其对锅炉系统各部位的影响。现分别讨论如下：

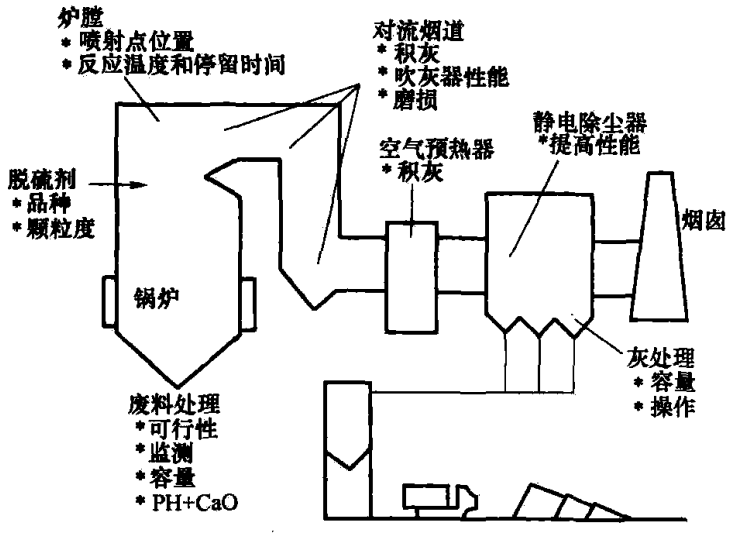


图 3-16 炉内喷钙脱硫过程示意图

1. 脱硫剂的最佳喷射位置

煤粉炉炉膛内燃烧温度的分布是不均匀的，其燃烧中心的温度可达 1700℃，而炉膛出口处的温度为 1100℃左右。因此，选择脱硫剂的最佳喷射位置，首先是寻求石灰石（或其他种类的脱硫剂）的最佳的煅烧温度，以获得 CaO 最大的比表面积。煅烧生成的 CaO 内部有许多孔径为 0.2～17.5μm 的微孔，微孔越多，孔隙率越大，则 CaO 对 SO_2 的吸收能力越强，越有利于脱硫反应。如果脱硫剂的喷射点选在炉膛温度过高的部位，则煅烧温度过高使 CaO 内部的微孔结构因烧结而被破坏，并进而生成结晶氧化钙而“烧僵”，导致脱硫剂颗粒的孔隙闭塞，增大了 SO_2 在 CaO 颗粒的内部扩散渗透阻力，不利于 CaO 颗粒对 SO_2 的吸收，氧化钙的反应活性下降。如果喷射点的温度过低，则会由于焙烧温度过低而得不到较大比表面积的 CaO 颗粒。因此，石灰石在炉内喷射位置的选择至关重要。如图 3-17

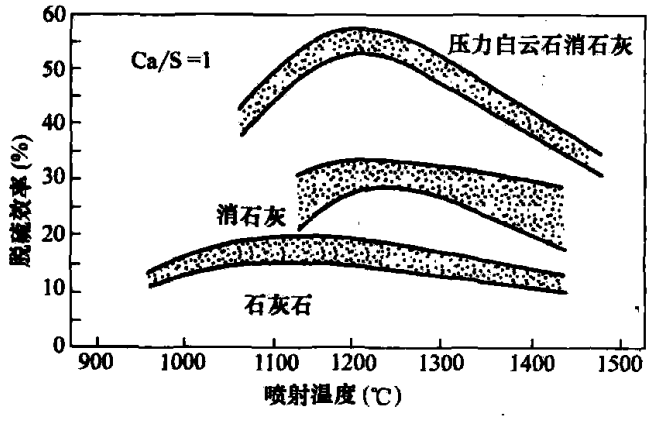


图 3-17 炉内喷钙脱硫剂喷射点温度与脱硫效率的关系

所示，脱硫剂的脱硫效率随着喷射点温度的变化而变化，而且有一个最佳的温度范围，这个温度范围大约在800～1200℃。由图3-18可知，在燃烧器上方的炉膛上部喷射石灰石效果最好，而石灰石与煤粉一起从燃烧器喷入效果最差。因此，脱硫剂最佳喷射点的位置应选在燃烧器上方800～1200℃温度区域的炉膛上部。

由于喷入煤粉炉炉膛中的脱硫剂颗粒与烟气一起流动，当脱硫剂在炉膛上部800～1200℃温度区域喷入的时候，其在合适的脱硫温度范围内停留时间很短。为了最大限度地提高脱硫反应的效率，必须使喷入炉膛内的脱硫剂粉末迅速均匀地扩散开来并与烟气充分良好地混合。图3-19是喷射速度为22.9m/s时，喷口位置、方向和倾角对固体颗粒在气流中混合均匀性影响的冷态实验结果。由图可见，喷口布置在炉膛上部中间位置，逆着烟气流动方向向下倾斜45°时混合效果最好。

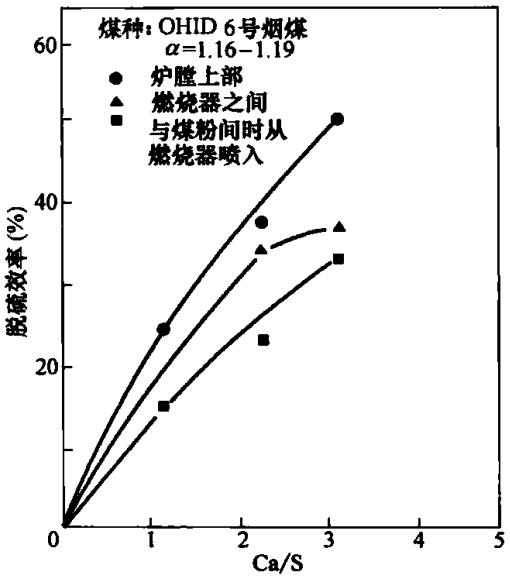


图3-18 脱硫剂喷射点的位置对脱硫效率的影响

不同燃烧方式的煤粉炉炉内的温度分布和SO_2浓度分布都是有区别的。在选择脱硫剂喷口的位置、方向和倾角时，需要了解该炉炉膛内温度分布和SO_2的浓度分布，并通过实验来予以确定，以达到最佳的脱硫效果。

2. 脱硫剂种类和颗粒度

钙基脱硫剂主要有三种，即石灰石（$CaCO_3$）、白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$）和消石灰（$Ca(OH)_2$）。图3-20为烟气中SO_2浓度为2500ppm时，石灰石、消石灰和白云石消石灰脱硫效率与Ca/S的关系。由图可见，在相同的Ca/S下，石灰石的脱硫效率最低。消石灰的脱硫效率较高，这是因为当CaO水化成$Ca(OH)_2$时，其比表面积增大，孔隙尺寸分布较好。$Ca(OH)_2$的热分解温度很低，当其分解成CaO时比表面积会变大，脱硫效率提高。如将白云石水化，特别是加压水化，当快速减压出料时，水合物爆裂，形成高细度的微粒白云石消石灰（$Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$），不仅有利于直接喷粉，而且其脱硫效率也很高。由图3-17可知，上述三种脱硫剂反应性有所不同，在最佳反应温度范围内，加压白云石消石灰的脱硫效率最高，石灰石最低。但是，由于石灰石储量大、价格便宜，尽管其脱硫效率较低，仍得到普遍的采用。

此外，产地不同的石灰石抵抗“烧僵”的能力亦有所不同。最易得到的石灰石可在中等温度条件下生成的多孔煅烧产物，在较高温度下则会生成密实的不易反应的石灰。在各自的最适温度下煅烧时，白云石通常比石灰石易得到多孔的煅烧产物。但$MgCO_3$的煅烧分解温度比$CaCO_3$低，对温度更敏感，容易发生“烧僵”现象。

脱硫剂的颗粒尺寸对其脱硫效率的影响很大。图3-21为石灰石颗粒尺寸对脱硫效率的影响。由图可知，脱硫剂的颗粒越细，反应的比表面积越大，脱硫效率越高。炉内气流速度越低，石灰石粉在炉内停留时间越长，反应越趋于完全。但是过细的颗粒被扬析出床的几率越高，在炉内停留的时间越短，钙利用率就越低。一般认为，为达到合理的脱硫效

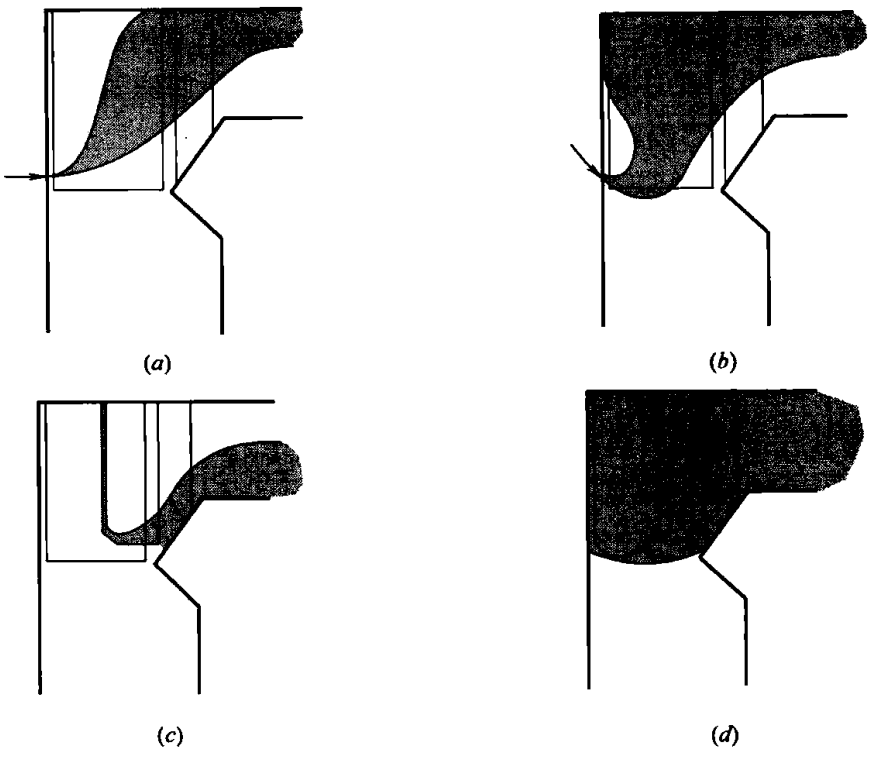


图 3-19　喷射速度为 22.9m/s 时，喷口的位置、方向对固体颗粒在气流中混合均匀性影响

(*a*) 炉膛上部前墙水平喷射；(*b*) 炉膛上部前墙向下倾斜 20°喷射；

(*c*) 炉膛上部中间喷射，喷口顺着烟气流动方向向下倾斜 45°喷射；

(*d*) 炉膛上部中间喷射，喷口顺着烟气流动方向向下倾斜 45°喷射

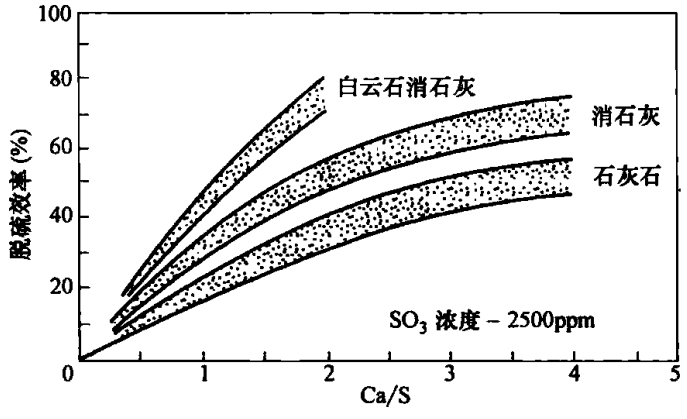


图 3-20　不同脱硫剂脱硫效率与 Ca/S 的关系

率，脱硫剂的颗粒度应该小于 70μm，其中小于 11μm 的应超过 50%。

3. 钙硫摩尔比（Ca/S）

当所用煤质一定时，在同一设备燃烧时生成的烟气中的 SO_2 浓度也是定值，Ca/S 越大表示固硫剂使用得越多。由图 3-18 和图 3-20 可知，当温度一定时，在开始时随着 Ca/S 的增加，脱硫效率增加得比较明显，但是当 Ca/S 超过 3 之后，其对脱硫效率的影响逐渐减弱。如图 3-22 所示，随着 Ca/S 的增加，脱硫效率增加，但是脱硫剂的钙利用率降低，残留的未反应的 CaO 增多。因此，当 Ca/S 大于 3 以后，其增加对脱硫效率的贡献变小，且增加了脱硫剂的消耗量和烟气飞灰的含量，给锅炉尾部受热面及除尘系统带来较大的压力。一般认为 Ca/S 为 1.5～2 较为经济。

3.4.3.3　炉内喷钙脱硫对锅炉运行的影响[3,13]

1. 喷钙对结渣的影响

炉内喷钙增加了烟气中的飞灰含量及钙含量，给锅炉受热面带来不利影响。锅炉结渣

是个很复杂的物理化学过程，它涉及煤的燃烧、炉内传热、传质、煤的潜在结渣倾向、煤灰粒子在炉内运动以及煤灰与管壁间的作用等复杂过程。在炉内喷钙脱硫中，石灰石的煅烧分解及 CaO 和煤燃烧析出 SO_2 的固硫反应改变了炉内的结渣状况。随石灰石量的增加，灰的碱/酸比增大，灰熔点降低，如飞灰的变形温度下降 117℃，软化温度下降 125℃，锅炉受热面积灰、结渣倾向增强。

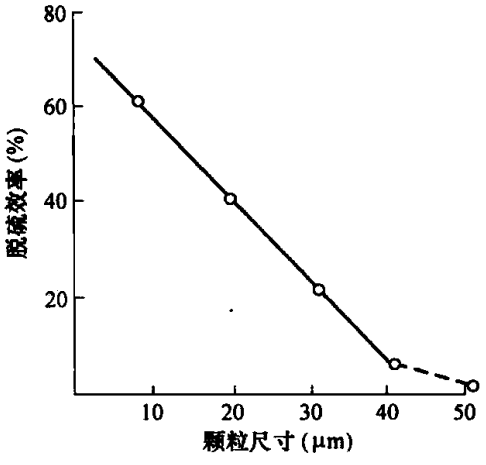


图 3-21　石灰石颗粒尺寸对脱硫效率的影响

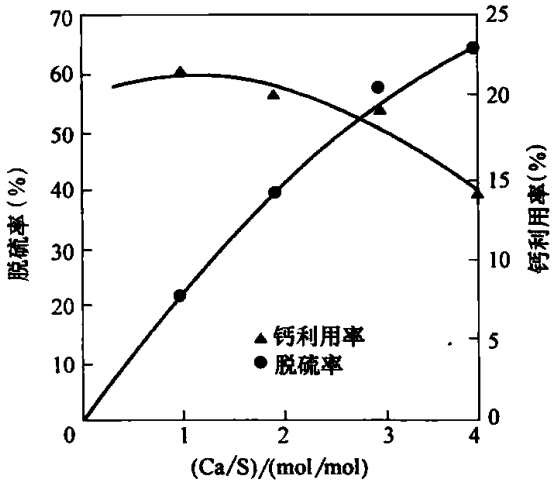


图 3-22　脱硫剂脱硫率和钙利用率与 Ca/S 的关系

2. 炉内喷钙脱硫对受热面磨损的影响

对受热面起磨损作用的主要是煤中那些硬度高且含量多的矿物质。飞灰对磨损的影响因素有飞灰硬度、金属材料硬度、SiO_2 和 Al_2O_3 含量、飞灰形态和温度等。炉内喷钙脱硫过程中，钙基物质的加入改变了飞灰的性质，受热面的磨损有了新的变化。炉膛磨损分为正面撞击磨损和切向冲刷磨损两种。

（1）撞击磨损：某种煤在钙硫比增加的情况下飞灰莫氏硬度的平均值变化如图 3-23 所示。从图中可以看出喷钙脱硫后灰成分硬度略有降低，但幅度很小。实际上这是两种相反作用的结果。一方面，石灰石在煤燃烧火焰中分解，很大部分的 CaO、MgO 和 SO_2 反应生成硫酸盐；另一部分 CaO 和 MgO 则被融化的硅酸盐灰捕获。由于未凝聚的 $CaSO_4$ 和 $MgSO_4$ 颗粒直径在 1μm 以下，且 CaO 硬度较低，不至于引起撞击磨损。而且随着钙量的增加，积灰向松散型转化倾向增加，撞击磨损有减小的趋势。另一方面有部分自由的 CaO 颗粒与飞灰中的铝酸盐发生凝硬反应，产物硬度较强，加重了对受热面的撞击磨损。

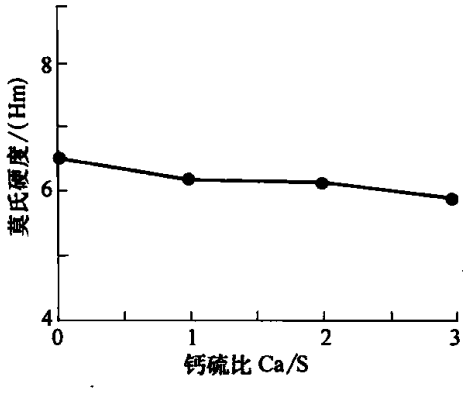


图 3-23　Ca/S 对飞灰莫氏硬度的影响

（2）冲刷磨损：相关研究表明，喷钙脱硫时积灰量随着钙硫比的增加而增加。图 3-24给出了灰含量对磨损的影响，从图中可以看出灰含量越多，对锅炉受热面的磨损

急剧增加。表明这种磨损在喷钙脱硫时主要表现为冲刷磨损。

3. 炉内喷钙脱硫对燃烧工况及汽温的影响

炉内脱硫过程中石灰石粉一般在烟气温度低于1200℃的区间喷入炉膛，该温度区间对于大容量电站锅炉来说已接近炉膛出口，远离燃烧器区域，不会对炉内燃烧工况产生影响。

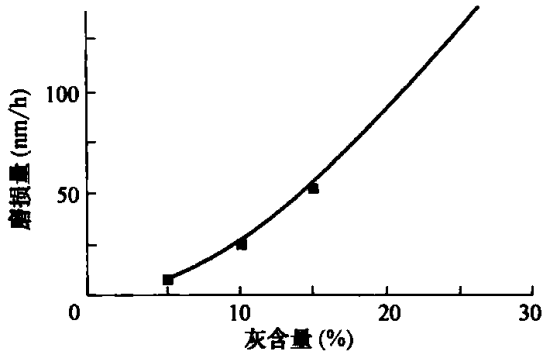


图 3-24　灰含量对磨损的影响

由于石灰石粉的输送介质为空气，脱硫设备投运时相应增加了入炉风量。但是在 Ca/S=2.0 时，其输送风量相当于总二次风量的1%～3%，增加的风量很小，因此不会对炉膛出口烟气温度及汽温产生太大的影响。

对于大容量电站锅炉（大于100MW），在设计炉膛上部受热面布置时，应为石灰石粉煅烧反应留有一定空间，保证煅烧反应和固硫反应顺利进行。总之只要锅炉设计时考虑到喷钙带来的影响并采取相应措施，锅炉是可以安全稳定运行的。

4. 喷钙脱硫对静电除尘器（ESP）的影响

电除尘器（ESP）的影响因素主要有：烟气量、粉尘比电阻、粉尘粒径、气流分布均匀性和烟气含尘浓度等。炉内喷钙脱硫最主要的影响就是静电除尘器除尘效率的降低，主要原因有：炉内喷钙脱硫导致烟气中飞灰量增加，使得电除尘器负荷成倍增加；飞灰的颗粒尺寸变细；飞灰颗粒的电阻率增大3～4倍。

3.4.3.4　炉内喷钙尾部烟道增湿脱硫[9,13,19,20,23,25,26]

由于简单的炉内喷钙脱硫工艺的钙利用率不高，满足不了环境保护标准对 SO_2 排放的要求，因而出现了回收烟气中未反应的 CaO 来提高脱硫效率的方法。

这些方法的特点是，炉膛喷钙为一级脱硫，在锅炉尾部烟道空气预热器和电除尘器之间安装一个活化反应器装置，再热烟气流过反应器时向反应器内喷水将烟气增湿作为二级脱硫，其脱硫过程如式（3-91）～式（3-93）所示。增湿使烟气中的 CaO 和 H_2O 反应生成 $Ca(OH)_2$，由于 $Ca(OH)_2$ 和烟气中的 SO_2 反应生成 $CaSO_4$ 的速率很高，因而提高了钙利用率和脱硫效率。

$$SO_2(g)\rightarrow SO_2(aq) \tag{3-91}$$

$$Ca(OH)_2+SO_2\rightarrow CaSO_3+H_2O \tag{3-92}$$

$$CaSO_3+2H_2O+1/2SO_2\rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O \tag{3-93}$$

炉内喷钙尾部烟道增湿脱硫工艺主要有三种：LIFAC（Limestone Injection into the Furnace and Activation of Unreacted Calcium，炉内喷钙及未反应钙活化）、LIMB（Limestone Injection Multistage Burner，炉内喷钙和多级燃烧器）、LIDS（Limestone Injection with Dry Scrubbing，炉内喷钙和干法洗涤脱硫）。其中，LIFAC 是典型的炉内喷钙尾部烟道增湿脱硫工艺，由芬兰 IVO 公司和 Tampella 公司联合开发并于1986年首次投入商业性运行，适合中、低硫煤燃烧脱硫，在投资及运行费用上具有明显优势，竞争力

较强。

1. LIFAC 技术[2,4,6,13,19,20]

LIFAC 系统除了保留炉内喷射石灰石粉脱硫外，还在炉后烟道电除尘前增设了一个独立的活化反应器，水从活化反应器上部喷入形成增湿水雾，随烟气进入活化反应器中，将炉内未反应的 CaO 活化后生成高活性的 $Ca(OH)_2$ 脱除烟气中的 SO_2。

该工艺可以分三步实施，即：石灰石炉内喷射→烟气增湿及干灰再循环→加湿灰浆再循环。LIFAC 工艺流程示意如图 3-25 所示。第一步可得到约 25%～35%的脱硫率，投资需要量很小，一般为整个脱硫系统费用的 10%；尾部增湿活化塔是整个脱硫系统的核心，一般安装在空气预热器和电除尘器之间，是第二步中烟气进行增湿和脱硫灰再循环的主要场所。这一工序使系统的总脱硫率可达 75%，其投资大约是整个系统费用的 85%。增加第三步后，系统总脱硫率可增至 85%，而投资仅为总系统费用的 5%。分步实施可以在原有装置上进行，不需要更换原有设备，这个非常独特的优点使得用户在计划自己的投资和满足排放标准方面有很大的灵活性。

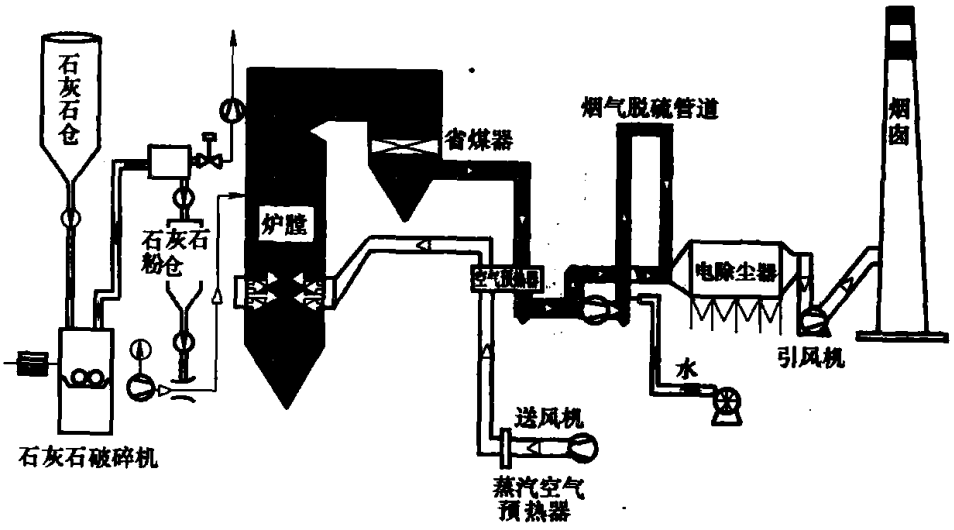


图 3-25　炉内喷钙尾部烟道增湿脱硫系统示意图

炉内喷钙的关键是要控制石灰石分解的温度，既要保证完全分解，又要防止 CaO 表面烧僵，最佳温度应在 850～1150℃。因此，石灰石不应与煤粉混合喷入，而应单独喷射到炉膛的上部。钙活化部分是在一个专门设计的活化器中喷入雾化水进行增湿，烟气中未反应的 CaO 与水反应生成在低温下有很高脱硫活性的 $Ca(OH)_2$ 并与剩余的 SO_2 反应生成 $CaSO_3$，部分氧化成 $CaSO_4$，进一步脱除烟气中的 SO_2。

(1) LIFAC 方法脱硫的反应机理

LIFAC 方法的脱硫过程是由炉内脱硫和活化反应器内脱硫两个步骤组合而成的。炉内喷钙工段将磨细的脱硫剂石灰石粉喷射进入锅炉炉膛上部温度为 950～1150℃的区域，$CaCO_3$ 在高温下迅速分解，产生大量高活性的 CaO 细小颗粒，CaO 颗粒与烟气迅速混合，在其表面与烟气中的 SO_2、SO_3 等反应生成 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$。

尾部增湿活化是 LIFAC 脱硫工艺的关键步骤。在活化反应器中，喷入的增湿水雾与烟气携带的未反应 CaO 颗粒相互碰撞，形成水滴包裹 CaO 颗粒的浆滴；在浆滴内，CaO 颗粒与水迅速发生消化反应，由于化学反应放出的热量和过量水的存在，颗粒进裂成更小

的 $Ca(OH)_2$ 微粒；烟气中的 SO_2 溶解于浆滴内，与颗粒中的 $Ca(OH)_2$ 快速反应。

浆滴内的脱硫剂与 SO_2 的反应为液相离子反应，一般认为在浆滴内存在两个反应界面：一个是含硫阴离子与含钙阳离子相对扩散的接触反应界面，也就是浆滴脱硫的整体反应界面：未反应的 CaO 和水发生消化反应生成新鲜的 $Ca(OH)_2$ 微粒，$Ca(OH)_2$ 在水的作用下电离生成 Ca^{2+} 和 OH^-，并以 $Ca(OH)_2$ 微粒为核心向外扩散。同时，SO_2 气体溶解到浆滴表面后电离生成 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 离子向浆滴内扩散，在浆滴内的某一界面上二者接触并发生离子反应，这就是整体反应界面；另一个是环绕新生成的高活性 $Ca(OH)_2$ 微粒的局部反应锋面，未反应的 CaO 颗粒与水消化生成更微小的 $Ca(OH)_2$ 颗粒，并且在反应热的作用下分裂开来，以每颗 $Ca(OH)_2$ 微粒为核心，SO_2 溶解形成的含硫离子扩散进行中和反应，形成局部反应锋面。新生成的 $Ca(OH)_2$ 与 SO_2 反应生成 $CaSO_3$，在氧气的作用下进一步氧化生成 $CaSO_4$。这一阶段主要化学反应为：

$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \tag{3-94}$$

$$Ca(OH)_2+SO_2 \longrightarrow CaSO_3+H_2O \tag{3-95}$$

$$CaSO_3+1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{3-96}$$

（2）影响 LIFAC 系统脱硫效率的因素

1）炉膛喷射石灰石粉的位置和粒度

由于炉内喷钙脱硫反应是一个气固两相接触反应，脱硫剂颗粒与烟气的快速混合以及颗粒在烟气中的快速扩散是反应能否快速进行的关键，因此，石灰石喷射位置很重要。同时，石灰石喷射位置决定了脱硫反应的温度及脱硫剂在炉膛内的停留时间。当温度超过1200℃时石灰易烧结，炉膛温度太低又不利于石灰石分解，生成的 CaO 也没有足够的停留时间与 SO_2 反应。所以，一般选择炉膛燃烧区上方温度为 950～1150℃的区域喷射石灰石粉。同时，喷射位置的选择应该能够保证脱硫剂在炉内的停留时间在 0.4～1.5s 之间。石灰石中 $CaCO_3$ 含量应超过 90%，80%以上的石灰石颗粒尺寸应小于 40μm，此时炉内脱硫反应所能达到的脱硫效率为20%～30%。

2）活化器内脱硫反应温度

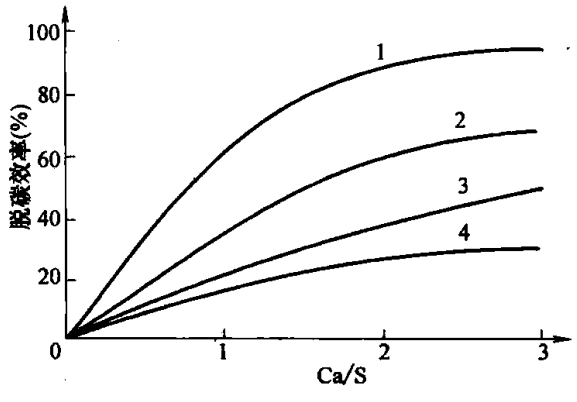


图 3-26　LIFAC 系统的脱硫效率与 Ca/S 及烟温和露点温差 ΔT 的关系

1—活化反应器，ΔT=5℃；2—活化反应器，ΔT=20℃；3—炉膛喷石灰石，ΔT=5℃；4—炉膛喷石灰石，ΔT=20℃

活化器的烟气进口温度一般为 110～140℃，向反应器内喷水后会降低烟气的温度。活化器内反应温度越接近露点，脱硫效果越好，但不能引起设备结露。因此，喷水量应控制在使活化反应器出口处的烟温略高于露点。图 3-26 给出了总脱硫率与 Ca/S 及烟气温度和露点温度之差（ΔT）的关系。由图可见，当 ΔT=5～10℃、Ca/S=2 时，活化器的脱硫率可能达到 60%，而总效率可达到 80%。活化器中的反应温度主要靠改变喷水量及水滴大小来控制。为了保证最佳的喷水量，活化反应器的运行需配备有自动测量的微机控制系统，以便根据运行中有关参数

的变化来控制喷水量来严格控制反应器内烟气的温度。此外，喷水雾化器应选用空气雾化喷嘴并保证良好的雾化细度，喷嘴在活化反应器中的布置也很重要，既要防止喷水的粘壁效应，又要保证液滴与烟气良好均匀的混合。

3）Ca/S 的影响

由图 3-26 还可以看出，在开始时脱硫效率随 Ca/S 增加很快，但在 Ca/S≥2 以后，Ca/S 增加的贡献就不显著了。因此，一般在要求脱硫效率为 80%时，取 Ca/S 为 2 或略小于 2 为宜。因为过高的钙硫比会增加石灰的消耗量，增加脱硫运行成本，降低脱硫剂的钙利用效率。同时，锅炉负荷增加，烟气的飞灰含量增加，影响除尘器的运行。

4）增湿水量、雾化水滴颗粒粒径

在 LIFAC 脱硫系统中，尾部活化反应器是关键设备，其中增湿水量、雾化水滴颗粒粒径是影响脱硫效率高低的关键因素。增湿水量决定了反应温度和湿度。增湿水量大，参与捕捉 CaO 颗粒的水滴相应增多，形成更多具有高活性的浆滴参与脱硫反应，从而提高系统脱硫率；尾部活化器中较低的饱和温度使得水滴和浆滴的蒸发速率下降，延长了水滴和浆滴的停留时间。水滴的停留时间延长提高了 CaO 颗粒的活化效率，液相脱硫反应时间相应地延长，系统脱硫效率提高；增湿水量大，尾部活化反应器中相对湿度增加，使得干燥的脱硫剂颗粒反应活性增加。但是，如果增湿水量过大，烟温和露点温差 ΔT 过低，易引起活化反应器和后部烟道及烟囱内结露腐蚀，也为后面的 ESP 的运行及脱硫灰渣的输送、收集带来不利影响。雾化水滴尺寸对脱硫率的影响也相当重要。实验表明，最佳粒度在 100μm 左右。

LIFAC 工艺的炉内脱硫率一般在 25%～30%之间，脱硫剂 CaO 的利用率仅为 20%左右。尾部增湿活化反应器内的脱硫率一般可达 40%～60%，是 LIFAC 脱硫工艺的关键步骤，活化器内脱硫效率的高低取决于雾化水量、液滴粒径、水雾分布和烟气流速、出口烟温等因素。由此，整个 LIFAC 工艺系统的脱硫效率 η 可表示为炉膛脱硫率 η_1 和活化器脱硫效率 η_2 之和，即 $\eta=\eta_1+(1-\eta_1)\eta_2$，一般为 60%～85%。

为了进一步提高 LIFAC 系统的钙利用率和脱硫效率，芬兰 Tempella 公司在原系统的基础上又发展了干灰再循环及灰浆再循环系统，如图 3-27 所示。由于活化器出口烟气中含有一部分可利用的钙化物，为提高钙的利用率，将电除尘器收集的飞灰，包括在活化反应器中未反应的 CaO 和

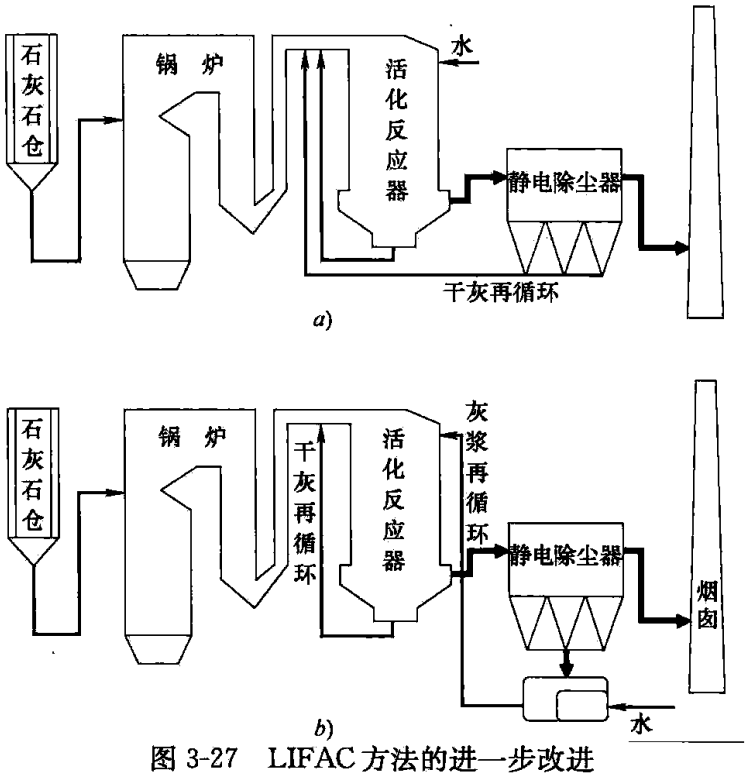


图 3-27 LIFAC 方法的进一步改进

（a）干灰再循环；（b）灰浆再循环

$Ca(OH)_2$再循环送回活化反应器，以提高钙利用率，即干灰再循环系统。干灰再循环系统可在原来的基础上再提高 LIFAC 系统的脱硫效率 10%。灰浆再循环系统除了将活化反应器底部收集的飞灰再循环至活化反应器外，还将在电除尘器收集的飞灰制成灰浆送回活化反应器，用喷雾灰浆增湿代替喷水增湿。这种方法比干灰再循环可再提高 10%的脱硫效率。

由于考虑到活化器出口烟温因雾化水的蒸发而降低，为避免出现烟温低于露点温度的情况发生，可采用烟气再加热的方法，将烟温提高到露点以上 10～15℃，加热工质可用蒸汽或热空气，也可用未经活化器的烟气。

（3）LIFAC 脱硫方法的特点和适用范围

1）LIFAC 脱硫方法适用于燃用含硫量为 0.6%～2.5%煤种的燃煤锅炉脱硫。在 Ca/S=1.5～2 时，采用干灰再循环或灰浆再循环系统，总脱硫效率可达70%～85%。

2）LIFAC 脱硫方法已经有了一定的运行经验。1986～1994 年，已有发电容量为 45～300MWe的 8 台电站锅炉采用了 LIFAC 脱硫系统。按照安装在加拿大 Shand 电站 300MWe 燃煤锅炉上的 LIFAC 系统与湿法烟气脱硫系统的经济性比较，LIFAC 的设备投资费用仅为湿法烟气脱硫投资的 32%，运行费用为湿法烟气脱硫的 78%。因此，和其他湿法烟气脱硫技术相比，LIFAC 方法投资较少。运行时虽然因为达到相同的脱硫效率钙硫比较高，石灰石消耗较多，但由于系统简单，耗水量少，电耗及维修费用较低，运行费用较少。

3）根据 LIFAC 系统中一台活化反应器能够处理的烟气流量，采用 LIFAC 脱硫方法的最佳锅炉容量为 50～300MWe (220～1000t/h)。由于湿法烟气脱硫系统的一台洗涤塔能够处理更大的烟气流量，因此当锅炉容量大于 300MWe 以后，选用湿法烟气脱硫可能更为经济。

4）LIFAC 系统工艺简单、易于实施，设备占地面积较小，施工工期短，安装活化反应器时可不影响锅炉运行，因此适于改造现有运行的电厂。

5）由于活化反应器是在高于露点的温度条件下运行，因此其固态反应产物是干粉，没有泥浆或污水排放，不会造成二次污染。最终固态产品构成中，50%～70%是以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分的飞灰，其他为 10%～15%的 $CaSO_3$、10%～15%的 $CaSO_4$、5%～15%的 $Ca(OH)_2$ 和 CaO，这些固态产品可以用作建筑和筑路材料。

LIFAC 工艺的部分工业化装置 **表 3-7**

项目名称	机组容量(MW)	除尘器	脱硫率(%)	投运时间
NESTE KULLOO 芬兰	3	ESP	70	1986 年
IMATRAN VOIMA，INKOO 4/2 芬兰	125	ESP	70	1988 年
IMATRAN VOIMA，INKOO 4/1 芬兰	126	ESP	70	1990 年
SASKATCHEWAN POWER，POPLAR RIVER 加拿大	150	ESP	70	1990 年
PROMMASHIMPORT，BAIKAL 俄罗斯	45	ESP	75	1991 年
RICHMOND POWER & LIGHT，WHITEWATER VALLEY 美国	60	ESP	75	1992 年
SASKATCHEWAN POWER，SHAND1 加拿大	300	ESP	90	1992 年
KOSTAMUS MINING，Iron ORE PELLET FACTORY 俄罗斯	222	ESP	80	1993 年
中国南京下关发电厂	125×2	ESP	80	1998 年
中国浙江绍兴钱清发电厂	125	ESP	80	1999 年

续表

项目名称	机组容量(MW)	除尘器	脱硫率(%)	投运时间
ELEKTRONWNIA "KOZIENICE" S. A 波兰	500	ESP	80	2001 年
SOKOLOVSKA UHELNA S. A 波兰	275	ESP	80	2002 年
中国山东沾化发电厂	150×2	ESP	85	2005 年

(4) LIFAC 烟气脱硫工艺的应用概况

自 20 世纪 80 年代 LIFAC 技术在芬兰首次投入商业应用以来，相继在芬兰、加拿大、俄罗斯、美国等地得到了应用。我国南京下关电厂和浙江绍兴钱清电厂的脱硫系统从芬兰引进了 LIFAC 工艺，目前已投入运行。表 3-7 列举了应用 LIFAC 脱硫工艺的部分工业装置。

1998 年，南京下关电厂引进的芬兰 2×125MW LIFAC 脱硫系统投入运行，Ca/S=2.5 时脱硫效率可达 75%。1999 年，浙江省电力公司的钱清电厂 125MW 机组上引进的 LIFAC 系统投入运行，在燃煤含硫量为 1.2%时，脱硫效率为 65%。

在目前已商业应用的火电厂烟气脱硫工艺中，LIFAC 是最具竞争力的工艺之一。与其他几种脱硫工艺相比（见表 3-8），由于其活化器的安装对机组运行影响不大，运行维护方便等优点，更适应中、小容量的机组和老电厂的改造。

几种烟气脱硫工艺的比较 **表 3-8**

比较内容	LIFAC	LIMB	喷雾干燥	石灰石-石膏湿法
适用煤种含硫量(%)	<2	<2	1～3	>1.5
吸收剂	石灰石	石灰石,消石灰	消石灰	石灰石
钙硫比(Ca/S)	<2.5	<2.5	1.5～2	1.1～1:2
脱硫率(%)	60～85	40～60	80～90	>90
灰渣状态	干	干	干	湿
设备占地面积	小	小	较大	大
施工周期	短	短	较长	长
投资费用	低	低	较高	高
运行费用	较低	较低	较高	较高
钙利用率(%)	35～40		40～50	>90

LIFAC 工艺的应用对电厂运行的影响如下：

1) 虽然炉内喷的钙系脱硫剂属于碱性钙，能使灰熔点降低，从而使受热面结渣的可能性增大。但是不会造成受热面严重的结焦、腐蚀和积灰，有时受热面会出现轻微的积灰，对锅炉传热造成一定的影响，采用常规吹灰器即可消除。

2) 由于烟气量、烟气温度和粉尘浓度、粉尘特性的改变，如烟气中的碱性钙使得静电除尘器中的烟气击穿电压下降，使静电除尘器除尘效率有所下降。

3) 增设活化器后烟道阻力增加，但是由于烟气喷湿使得烟气温度下降，总烟气量减少，无需额外增加引风机出力。

4) 石灰石在炉膛内分解反应吸收的热量超过炉内 CaO 与 SO_2 反应放出的热量，使得炉膛温度有所降低，同时排出大量温室气体 CO_2。脱硫剂的输送风以及喷嘴组冷却风的喷入，相当于增加了炉膛的漏风，使得锅炉热效率有所下降。烟气流量及灰负荷的增加，

相应地增加了排烟和排灰造成的物理热损失。

5）厂用电耗增加，增加量约为总发电量的0.5%～0.7%，其中以石灰石粉制备系统耗能最多。

实验表明，当Ca/S=2时，炉内脱硫率为20%～40%，包括活化反应器在内总脱硫率可达70%～80%。尽管脱硫率比烟气脱硫法低，但投资少、占地面积小、石灰石便宜、无污水排放、适合现有电厂改造，适用于中国特别是西部缺水地区。

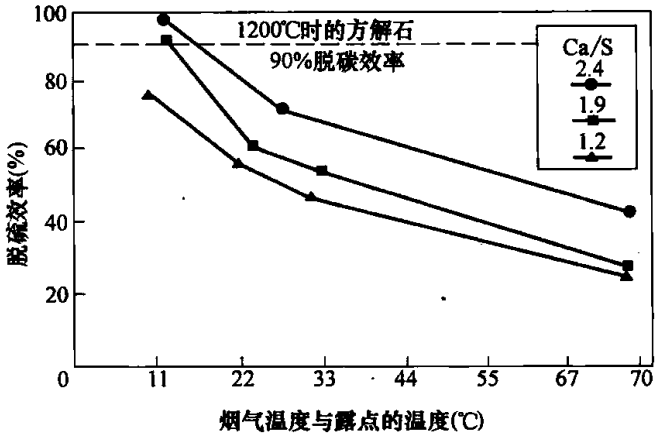


图3-28 LIDS系统的脱硫效率与Ca/S及烟气和露点的温差ΔT的关系

2. LIDS工艺[2,6,20]

LIDS工艺流程和LIFAC方法的灰浆再循环系统很相似。

图3-28所示为干法洗涤脱硫反应中烟气温度与露点温差ΔT同Ca/S及脱硫效率关系，是美国B&W公司在一台热功率为633MJ/h的实验锅炉上进行的LIDS系统脱硫实验结果。由图3-28可知，在Ca/S=2、ΔT=15℃时，LIDS系统的总脱硫效率可以达到90%。LIDS系统适合于燃煤锅炉容量为50～100MW_e的中小型电厂脱硫。

3. LIMB工艺[2,6,20]

LIMB工艺流程如图3-29所示，其实质与LIFAC方法完全一样，不同之处在于LIMB方法采用多级燃烧器来控制NO_x的排放量。由于采用分级送风，使得炉内局部温度降低，不但减少了NO_x的生成而且降低了钙基脱硫剂表面“烧僵”的机会，增加了其反应表面积，脱硫效率提高。

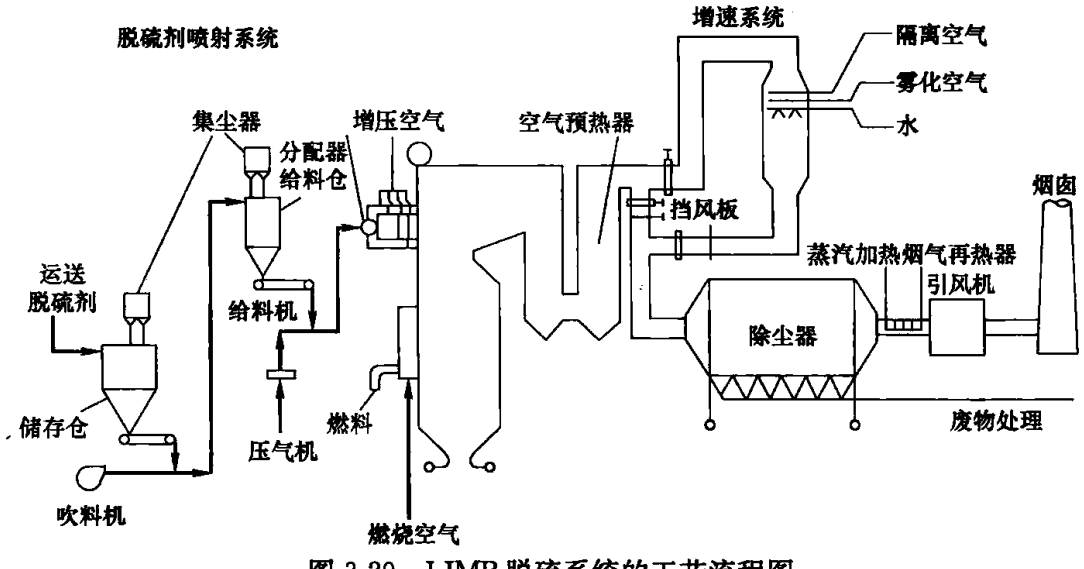


图3-29 LIMB脱硫系统的工艺流程图

美国俄亥俄州埃奇瓦特（Edgewater）电站105MW 4号机组采用LIMB系统于1987年进行了工业性脱硫实验。实验选用含硫量为1.6%、3.0%、3.8%的三种烟煤，分别采用石灰石、含镁熟石灰、方解石灰石、土质熟石灰四种脱硫剂进行实验，结果如下：

（1）图 3-30 为不同脱硫剂 Ca/S 与脱硫效率的关系。由图中可以看出，随着钙硫比增加，脱硫率增加。同一 Ca/S 下各种脱硫剂的脱硫效率各不相同。

（2）图 3-31 为石灰石颗粒细度与脱硫率之间的关系。由图中可以看出，不同颗粒细度下石灰石的脱硫效率均随着 Ca/S 的增加而增加；同一 Ca/S 下，石灰石颗粒纯度越高，粒径越小，反应比表面积增大，有利于 CaO 与 SO_2 的反应，脱硫效率越高。

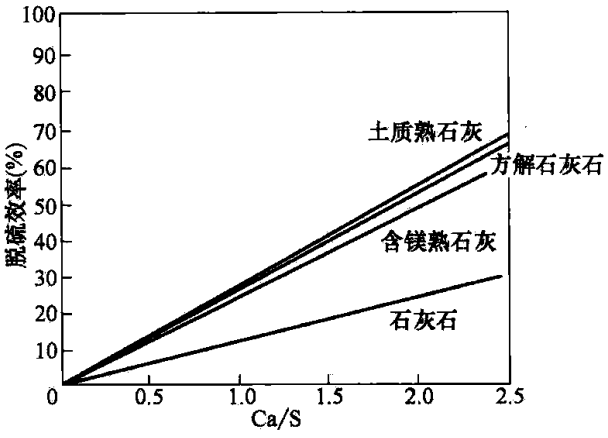


图 3-30　不同脱硫剂与 Ca/S 及脱硫效率的关系

（3）图 3-32 为脱硫剂脱硫效率和增湿程度的关系。由图中可以看出，增湿程度增加，脱硫剂脱硫效率增加。实验结果表明，在 Ca/S=2.0 时，其脱硫效率可达55%～72%。

1987 年，前联邦德国约 3000MWe 燃烧褐煤的电站锅炉采用 LIMB 方法，其中一台容量为 125MWe 的燃烧褐煤锅炉的实验表明，在用石灰石及消石灰作脱硫剂、Ca/S=2 时，脱硫效率分别为 32%和 44%。此后，由于德国对 SO_2 排放量控制的标准越来越严格，LIMB 脱硫工艺的应用逐渐减少。

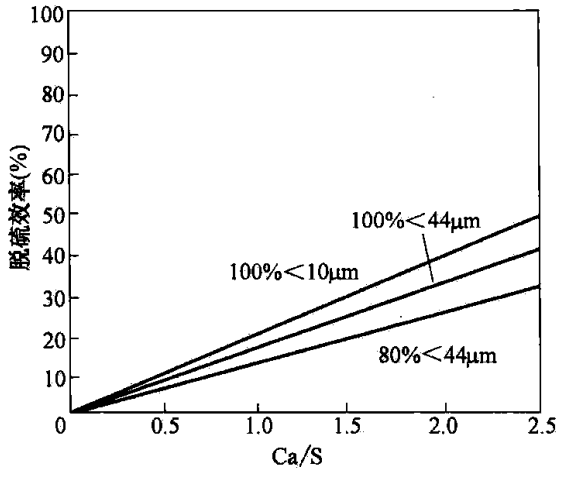


图 3-31　石灰石颗粒细度对脱硫效率的影响

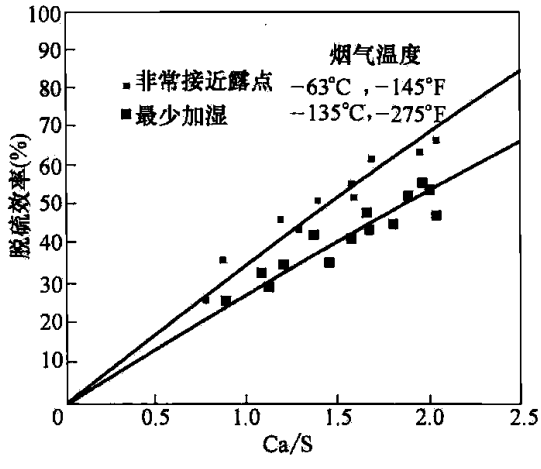


图 3-32　脱硫剂增湿程度对脱硫效率的影响

参 考 文 献

[1] 谢克昌. 煤的结构与反应性. 北京：科学出版社，2002.

[2] 郝吉明等. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册. 北京：化学工业出版社，2001.

[3] 郝吉明，马广大. 大气污染控制工程，第二版. 北京：高等教育出版社，2002.

[4] 郑楚光主编. 洁净煤技术. 武汉：华中理工大学出版社，1996.

[5] 林宗虎，魏敦崧，安恩科，李茂德编著. 循环流化床锅炉. 北京：化学工业出版社，2004.

[6] 毛健雄，毛健全，赵树明等. 煤的清洁燃烧. 北京：科学出版社，1998.

[7] 岑可法，倪明江，骆仲泱等著. 循环流化床锅炉理论设计与运行. 北京：中国电力出版社，1997.

[8] 刘联胜主编. 燃烧理论与技术. 北京：化学工业出版社，2008.

[9] 朱宝山等. 燃煤锅炉大气污染物净化技术手册. 北京：中国电力出版社，2006.

[10] 葛岭梅，舒新前，周安宁等. 洁净煤技术概论. 北京：煤炭工业出版社，1997.

[11] 吕俊复，张建胜，岳光溪等主编. 循环流化床锅炉运行与检修. 北京：中国水利水电出版社，2003.
[12] 曹征彦主编. 中国洁净煤技术. 北京：中国物资出版社，1998.
[13] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 北京：化学工业出版社，2002.
[14] 冯俊凯，岳光溪，吕俊复主编. 循环流化床燃烧锅炉. 北京：中国电力出版社，2003.
[15] 史培甫主编. 工业锅炉节能减排应用技术. 北京：化学工业出版社，2009.
[16] 汪军，马其良，张振东编. 工程燃烧学. 北京：中国电力出版社，2008.
[17] 惠世恩等. 煤的清洁利用与污染防治. 北京：中国电力出版社，2008.
[18] 刘圣华，姚明宇，张宝剑编著. 洁净燃烧技术. 北京：化学工业出版社，2006.
[19] 刘德昌，陈汉平主编. 锅炉改造技术. 北京：中国电力出版社，2001.
[20] 徐旭常，周力行主编. 燃烧技术手册. 北京：化学工业出版社，2007.
[21] 雅克·范鲁，耶普·克佩耶主编. 生物质燃烧与混合燃烧技术手册. 北京：化学工业出版社，2008.
[22] 章玉宏主编. 循环流化床锅炉启动调试运行操作技术规程与维护管理及事故预防处理实务全书. 北方工业出版社，2006.
[23] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术. 北京：化学工业出版社，2009.
[24] 吴忠标主编. 大气污染控制工程. 北京：科学出版社，2002.
[25] 姚强等编著. 洁净煤技术. 北京：化学工业出版社，2005.
[26] 沈恒根，苏仕军，钟秦. 大气污染控制原理与技术. 北京：清华大学出版社，2009.

第 4 章　氮氧化物的产生与炉内控制技术

4.1　煤中的含氮量及氮的存在形式

4.1.1　不同煤种的含氮量

煤中的含氮量因原煤产地、煤种的不同而存在很大的差异，但其质量分数一般在0.5%～2.5%之间。图 4-1 表示了世界上主要的 252 种煤炭的含碳量和含氮量的关系[1]。从图中可以发现规律性不是很强，但大致上可以看出含碳量在 85%以下时，含氮量随着含碳量的增加而增加；含碳量超过 85%时，含氮量则随着含碳量的增加而减少。

另一方面，Pels[2]等人指出 O/N 的质量比和含碳量之间存在着一定的关系。图 4-2 表示了图 4-1 所示的 252 种煤的 O/N 质量比和含碳质量分数的关系[3]，由图可以看出O/N质量比随着碳质量分数的增加而减少。

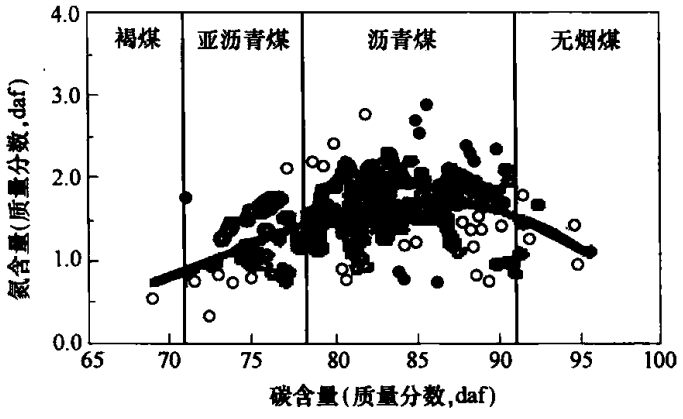


图 4-1　含氮量和含碳量的关系[1]

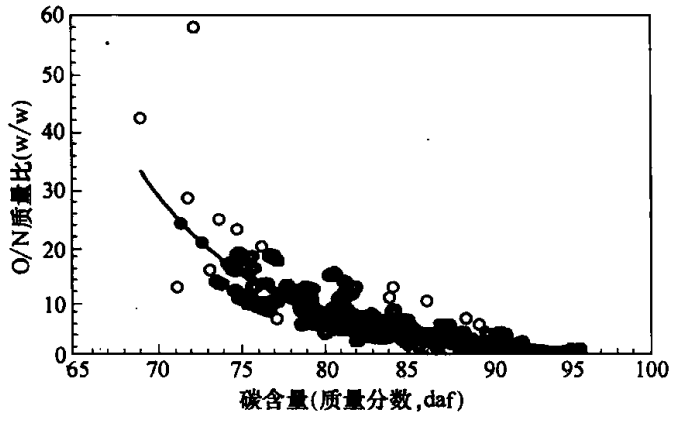


图 4-2　O/N 质量比和含碳量的关系[3]

4.1.2 煤中氮的存在形式

煤中的氮主要是以氮原子的状态与各种碳氢化合物结合成氮的环状化合物。煤中氮化

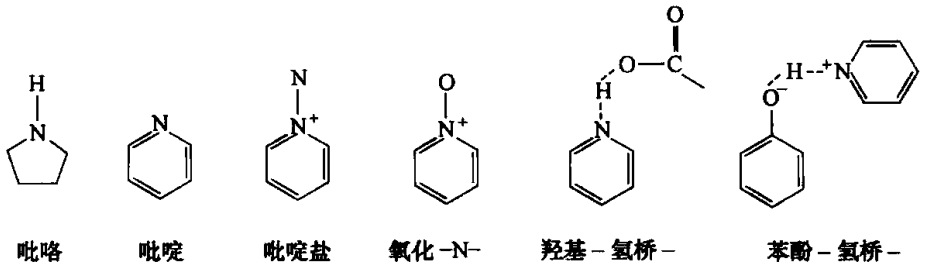


图 4-3 煤中主要氮化合物的化学结构

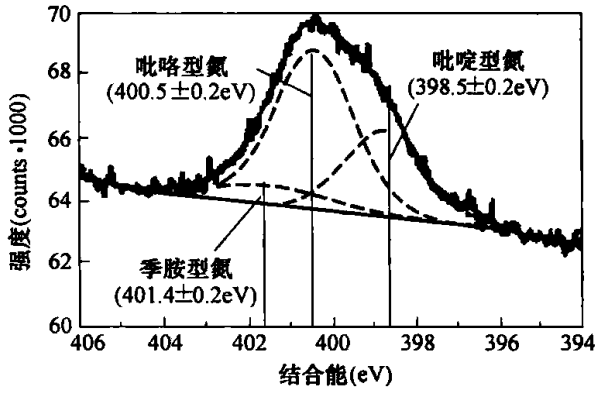


图 4-4 煤中氮的结合形式

合物结构的研究开始于溶剂萃取物的结构分析。最近 X 射线分析仪器的应用提高了结构解析技术的水平，得到了许多有用的结果。前人用 X 射线光电分光分析仪测定了多种样品中氮化物的含量以及煤中氮的结合形态，定性地明确了煤中的氮主要以吡咯结合、吡啶结合的形式存在。图 4-3 是煤中具有代表性的氮化合物的化学结构[4]。

此外，除了吡咯结合形氮和吡啶结合形氮以外，季胺结合形氮的存在也是不可忽视的。图 4-4 是煤中氮的结合形式。

4.2 NO_x 的生成机理

4.2.1 概述

煤燃烧过程中产生的氮氧化物主要是一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO_2），这二者统称为 NO_x。此外，还有少量的氧化二氮（N_2O）产生和 SO_2 的生成机理不同，在煤燃烧过程中氮氧化物的生成量和排放量与煤燃烧方式，特别是燃烧温度和过量空气系数等燃烧条件密切相关。以煤粉燃烧为例，在不加控制时，液态排渣炉的 NO_x 排放值要比固态排渣炉的高得多，即使是固态排渣炉，燃烧器布置方式不同时不加控制的 NO_x 的排放值也有很大不同。

在通常的燃烧温度下，煤燃烧生成的 NO_x 中，NO 占 90%以上，NO_2 占 5%～10%，而 N_2O 只占 1%左右。NO_x 的分类如图 4-5 所示[5]。

NO_2 毒性较大，且其危害性与接触程度有关。据资料报导，在 NO_2 浓度为 100～200mg/Nm³ 的污染气体中，人体暴露几分钟到 1h 有可能导致肺炎；在 NO_2 浓度为 1000 mg/Nm³ 以上的污染气体中，人体暴露较短时间即有死亡的可能，详见表 4-1[6]。NO_x 除

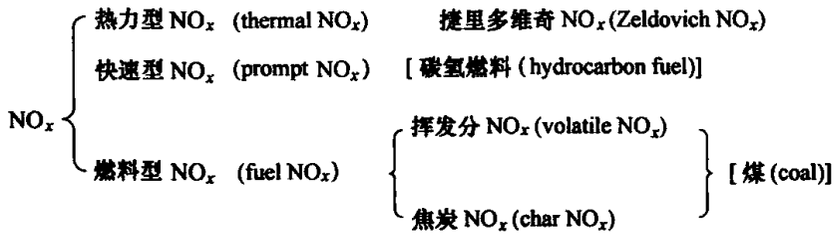


图 4-5　燃烧过程中生成的 NO_x 分类

对人体伤害外，在 NO_x 排放严重的地区可发现很多植物受到损害，同时它又是形成酸雨的重要污染气体之一。排入大气中的 NO_x 对平流层中臭氧有局部破坏作用，研究表明，N_2O 通过生成 NO 对臭氧层的破坏起着 65%的作用[7]。

不同浓度 NO_2 对人体的危害　　表 4-1

NO_2 质量浓度($\mu g/m^3$)	接触时间(min)	症状与现象
140	5～25	吸入接触中暗适应降低(最低暗适应浓度)
200		接触后立即能嗅出气味(嗅觉阈值)
740		接触后立即明显嗅出气味
1300	10	气道阻力开始增大
3800	10	气道阻力明显增大
7500～9400	10	随呼吸系统阻力增大，肺的顺应性下降
9400	15	动脉氧分压及肺对 CO 扩散力显著下降
9400	120	在间断性轻微活动下，气道阻力显著增加，肺泡和动脉氧分压下降
47000～140000	≤60	引起支气管炎和支气管肺炎，并可完全恢复
470～940	长期	
94000～188000		引起可逆性细支气管炎和局灶性肺炎
188000	60	引起致命的肺水肿或窒息，直到死亡
796000	5	

在煤燃烧过程中，生成 NO_x 的途径有三个：

(1) 热力型 NO_x (Thermal NO_x)，它是煤燃烧时空气中的氮气在高温下氧化而生成的 NO_x。

(2) 燃料型 NO_x (Fuel NO_x)，它是煤中含有的氮化合物在燃烧过程中热分解后又被氧化而生成的 NO_x。

(3) 快速型 NO_x (Prompt NO_x)，它是煤燃烧时空气中的氮和燃料中的碳氢离子团如 CH 等反应生成的 NO_x。

图 4-6 是煤粉炉中三种类型的 NO_x 其各自生成量的范围和炉膛温度的关系。由图可见，煤粉燃烧所生成的 NO_x 中，燃料型 NO_x 是最主要的，它占 NO_x 总生

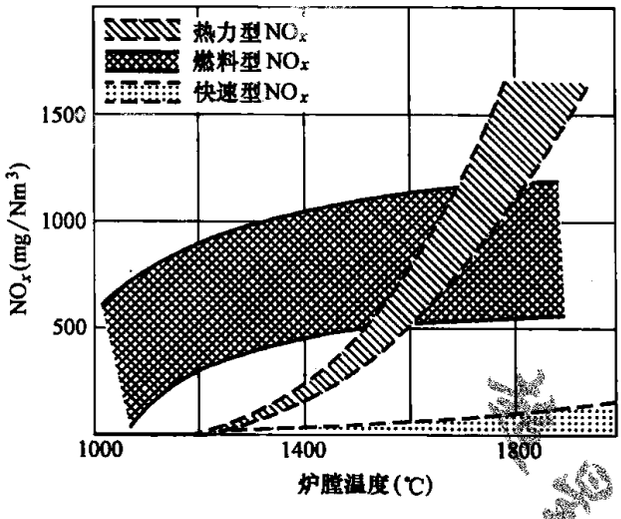


图 4-6　煤粉燃烧中各种类型 NO_x 的生成量和炉膛温度的关系

成量的60%～80%以上；热力型 NO_x 的生成和燃烧温度的关系很大，在温度足够高时，热力型 NO_x 的生成量可占到 NO_x 总量的20%；快速型 NO_x 在煤燃烧过程中的生成量很小[8]。

4.2.2 热力型 NO_x（Thermal NO_x）

热力型 NO_x 是空气中的 N_2 在高温下氧化而生成的，其生成机理是捷里多维奇（Zeldovich）于1946年提出的：

$$N_2+O=NO+N \tag{4-1}$$

$$N+O_2=NO+O \tag{4-2}$$

$$N+OH=NO+H \tag{4-3}$$

式（4-1）和式（4-2）称为Zeldovich机理，加上式（4-3）后称之为扩大的Zeldovich机理。热力型 NO_x 的生成特点是生成速度比燃烧速度慢，主要在火焰带下游的高温区生成 NO_x。

在上面三个反应方程式中，式（4-2）的反应活化能最高，因而式（4-2）的反应速率决定了整个热力型 NO_x 的生成速率。文献［9］给出了扩大的Zeldovich机理的NO生成速率表达式：

$$\frac{d[NO^-]}{dt}=6\times10^{16}T^{-\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{69090}{T}\right]\times[O_2]^{\frac{1}{2}}[N_2] \tag{4-4}$$

从上式可以看出，热力型 NO_x 的生成速度和温度的关系是遵循Arrhenius定律的，随着温度的升高，热力型 NO_x 的生成速度按指数规律急剧增加。在燃烧温度低于1500℃时，热力型 NO_x 的生成反应速度较慢，只有当温度高于1500℃时，热力型 NO_x 的生成反应才变得明显起来。计算表明，当温度高于2000℃时，在不到0.1s的时间内可能产生大量的NO。结果表明，当温度达到1500℃时，每提高100℃，反应速度将增加6～7倍。以煤粉燃烧为例，在燃烧温度为1350℃时，炉膛内几乎100%是燃料型 NO_x，当温度为1600℃时，热力型 NO_x 可占炉内 NO_x 总量的25～35%。图4-7是油和气体燃料燃烧时NO的生成浓度与温度的关系[7]，由图可见，温度对热力型 NO_x 的生成浓度具有决定性的影响。

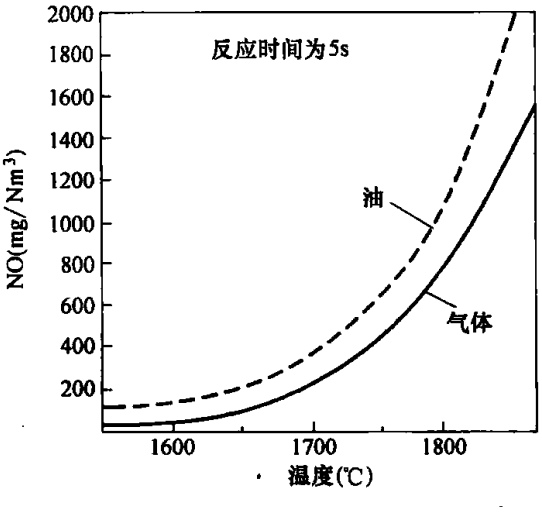


图4-7 热力型 NO_x 的生成浓度与温度的关系

从式（4-4）还可以看出，除了反应温度对热力型 NO_x 的生成浓度具有决定性的影响外，NO_x 的生成浓度还和 N_2 的浓度、O_2 浓度以及停留时间有关。也就是说，燃烧设备的过量空气系数和烟气停留时间对 NO_x 的生成浓度也有很大的影响。

图4-8是在理论燃烧温度时，NO的生成浓度和过量空气系数及烟气停留时间的关系[7]。由图可见，如过量空气系数为1.1，当烟气在炉膛内高温区内停留时间为0.1s时，NO浓度的计算值为1000mg/Nm³，但若停留时间为1s，则NO浓度的计算值达到

2600mg/Nm³。若过量空气系数为1.4，则停留时间为1s时的NO浓度计算值仅为1000mg/Nm³。因此，要控制热力型NO_x的生成，就需要降低燃烧温度，避免产生局部高温区；缩短烟气在炉内高温区的停留时间；降低烟气中氧的浓度和使燃烧在偏离理论空气量的条件下进行。

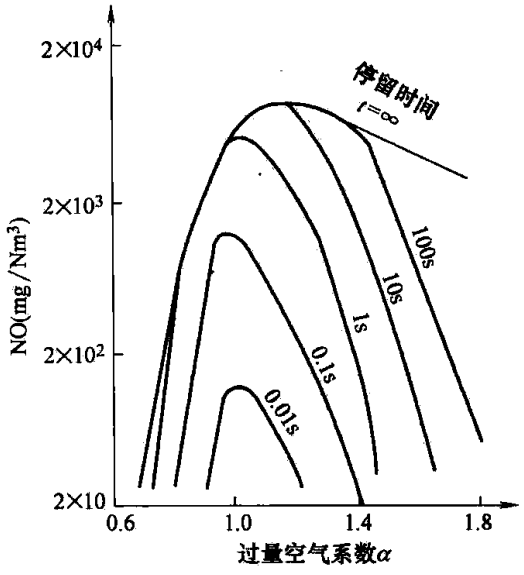


图4-8 热力型NO_x的生成浓度与过量空气系数和烟气停留时间的关系

4.2.3 快速型NO_x（Prompt NO_x）

碳氢化合物燃料的过浓预混合燃烧火焰中，部分空气中的N_2以不同于捷里多维奇NO_x的生成机理急速生成的NO_x，称为快速型NO_x。快速型NO_x是经HCN、NH、N等中间产物形成的，在中间产物中HCN是最主要的，90%以上的快速型NO_x是经HCN产生的。而HCN、NH、N等中间产物又是由碳氢化合物分解过程中形成的活性碳化氢（CH、CH_2等）与N_2反应生成的[10]：

$$CH+N_2=HCN+N \tag{4-5}$$

$$CH_2+N_2=HCN+NH \tag{4-6}$$

Blauwens等[11]通过火焰的监测实验发现快速型NO_x可以用式（4-5）和式（4-6）表示，但Mastui等[12]却发现快速型NO_x的浓度与CH的浓度成正比，倾向于用式（4-5）表示快速NO_x的生成。Glarborg等[13]采用一个包含213个中间反应过程的模型对NO_x的生成进行了模型研究，并与Bartok等[14]的实验数据进行对比，认为在快速型NO_x的生成过程中，式（4-5）是起决定作用的反应。

式（4-5）和式（4-6）中，HCN和NH经一系列的反应变成CN、N，再被氧化为NO。当氧气充足时，HCN发生量很少，快速型NO_x的生成量不会很多。另外，N亦由式（4-2）和式（4-3）形成NO_x。快速型NO_x的生成量与同样来源于空气中N_2的捷里多维奇NO_x不同，对温度的依赖性较低。燃料燃烧综合机理的计算表明，在温度低于2000K时，NO的形成主要是通过CH-N_2反应，即“快速”NO_x途径。当温度升高时，热力型NO_x随之增加。通常情况下，在不含氮的碳氢燃料（如天然气）低温燃烧时，才重点考虑快速型NO_x。

快速型NO_x是产生于燃烧时CH_i类原子团较多、氧气浓度相对较低的富燃料燃烧情况，多发生在内燃机的燃烧过程。对煤燃烧设备，快速型NO_x与热力型和燃料型NO_x相比，其生成量要少得多，一般在总NO_x生成量的5%以下。

煤粉燃烧过程中生成的NO_x主要以来源于煤中氮化合物的燃料型NO_x为主，但在挥发性成分燃烧区域，微粒周围的扩散火焰带中也会有10～100ppm的快速型NO_x产生，这在极低NO_x的煤粉燃烧时也许是不可忽视的。这里的快速型NO_x如图4-9所示，是由在煤粉颗粒周围的火焰带内侧作为挥发成分释放出的碳化氢和空气中的N_2反应生成的HCN、NH_i等中间产物形成的，其中HC是作为挥发分释放出的碳化氢，这个过程已被

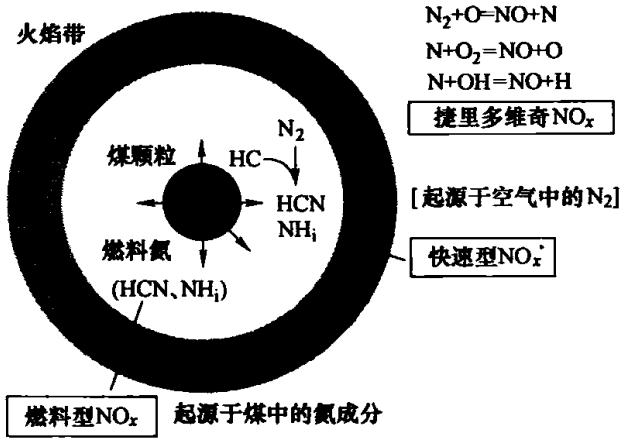


图 4-9 煤颗粒周围各种 NO_x 的生成机理

化学动力学计算所证实。在这种情况下，原本对温度依赖性很低的快速型 NO_x 的生成量会由于颗粒温度上升而引起火焰带膨胀这一火焰结构的变化，从而对温度的依赖性增高[5]。

4.2.4 燃料型 NO_x（Fuel NO_x）

煤中氮有机化合物的 C-N 结合键能[(25.5～65)×10^7J/mol] 比空气中氮分子的 N≡N 键能（94.5×10^7J/mol）小得多，在燃烧时很容易发生分解。因此，从氮氧化物的生成角度看，氧更容易首先破坏 C-N 键而与氮原子反应生成 NO_x。这种由燃料中的氮化合物经热分解和氧化反应而生成的 NO_x，称为燃料型 NO_x。事实上，当燃料中氮含量超过 0.1%时，所生成的 NO 在烟气中的浓度将会超过 260mg/Nm^3。研究表明，在煤燃烧产生的 NO_x 中约有 75%～90%是燃料型 NO_x，因此，燃料型 NO_x 是煤燃烧时 NO_x 产生的主要来源。

燃料型 NO_x 的生成机理非常复杂，虽然多年来各国的许多学者为了弄清楚燃料型 NO_x 的生成和破坏机理已经进行了大量的研究工作，但对这一问题至今仍不是完全清楚。这是因为燃料型 NO_x 的生成和破坏过程不仅和煤的特性、煤的结构、燃料中氮受热分解后在挥发分和焦炭中的比例、成分和分布有关，而且大量的反应过程还和温度、氧分等燃烧条件有关。

通常燃料中的氮有机化合物首先被热分解成 HCN、NH_3 和 CN 等中间产物，它们随挥发分一起从燃料中析出，称之为挥发分 N。挥发分 N 析出后仍残留在焦炭中的氮化合物，称之为焦炭 N。当温度升高和燃料粒度减小时，挥发分 N 的比例增大，而焦炭 N 的比例减小。在燃烧温度 1200～1350℃下，燃料中氮约有 70%～90%呈挥发态。通常情况下，燃料型 NO_x 主要来源于挥发分 N 的转化，占总量的 60%～80%，其余来源于焦炭 N。图 4-10 就是煤粒中氮分解为挥发分 N 和焦炭 N 的示意图[15]。

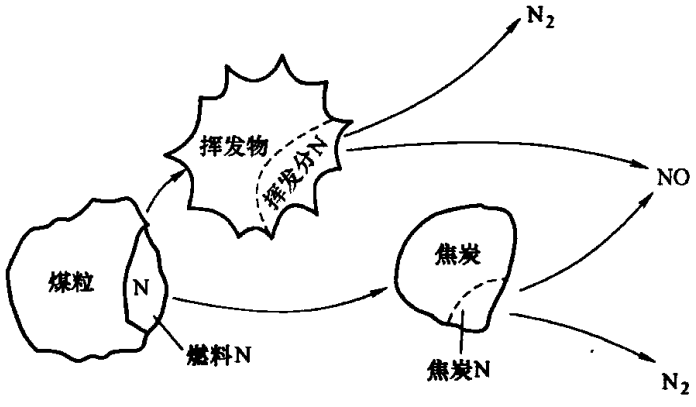


图 4-10 煤中氮分解为挥发分 N 和焦炭 N 的示意图

煤被加热时，煤中的挥发分便热解析出，但挥发分 N 要比挥发分的其他成分析出得晚一些。当挥发分析出量占煤重量约 10%～15%时，挥发分 N 才开始析出。燃料中含氮

化合物（如苯胺、氮杂苯、氮杂茂等）在反应区域中热分解，生成中间产物 HCN、NH_3、N、CN 和 NH，这些中间产物一部分氧化为 NO_x，一部分还原为 N_2。研究表明[16]，当燃料 N 以芳香环形式存在时，HCN 是主要的热分解初始产物；当燃料 N 以胺的形式存在时，则 NH_3 是主要的热分解初始产物。近来的研究表明[17]：煤粉燃烧时，HCN 是生成 NO_x 的主要中间产物。

（1）挥发分 N 中 HCN 被氧化的主要反应途径如图 4-11 所示。

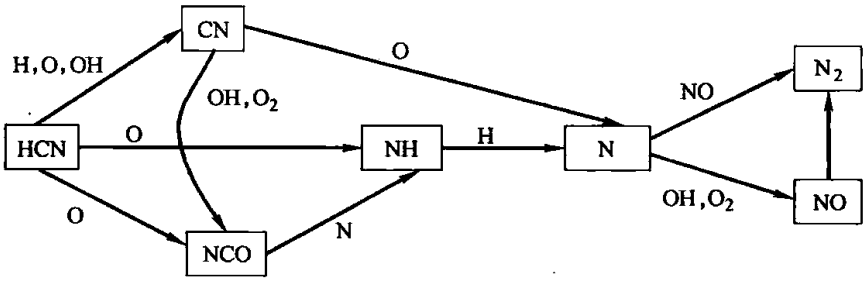


图 4-11　挥发分 N 中 HCN 氧化的主要反应途径

随挥发分一起析出的挥发分 N，在挥发分燃烧过程中遇到氧后，会进行一系列均相反应。由上面的反应途径可以看出，挥发分 N 中的 HCN 被氧化成 NCO 后，可能有两条反应途径，取决于 NCO 进一步所遇到的反应条件。在氧化性气氛中，NCO 会进一步氧化成 NO，如遇到还原性气氛，则 NCO 会反应生成 NH，此时 NH 在氧化气氛中会进一步氧化成 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 还原成 N_2，成为 NO 的还原剂。由此可见，燃料型 NO_x 的反应机理比热力型 NO_x 的复杂得多。按照上述两条主要的反应途径的主要反应方程式如下：

在氧化性气氛中，HCN 直接被氧化成 NO：

$$HCN+O\rightarrow NCO+H \tag{4-7}$$

$$NCO+O\rightarrow NO+CO \tag{4-8}$$

$$NCO+OH\rightarrow NO+CO+H \tag{4-9}$$

在还原性气氛中，NCO 首先生成 NH：

$$NCO+H\rightarrow NH+CO \tag{4-10}$$

如 NH 在还原性气氛中，则有下面的反应：

$$NH+H\rightarrow N+H_2 \tag{4-11}$$

$$NH+NO\rightarrow N_2+OH \tag{4-12}$$

如 NH 在氧化性气氛中，NH 进一步氧化生成 NO：

$$NH+O_2\rightarrow NO+OH \tag{4-13}$$

$$NH+O\rightarrow NO+H \tag{4-14}$$

$$NH+OH\rightarrow NO+H_2 \tag{4-15}$$

（2）挥发分 N 中 NH_3 被氧化的主要反应途径如图 4-12 所示。

NH_3 氧化生成 NH_2：

$$NH_3+OH\rightarrow NH_2+H_2O \tag{4-16}$$

$$NH_3+O\rightarrow NH_2+OH \tag{4-17}$$

$$NH_3+H\rightarrow NH_2+H_2 \tag{4-18}$$

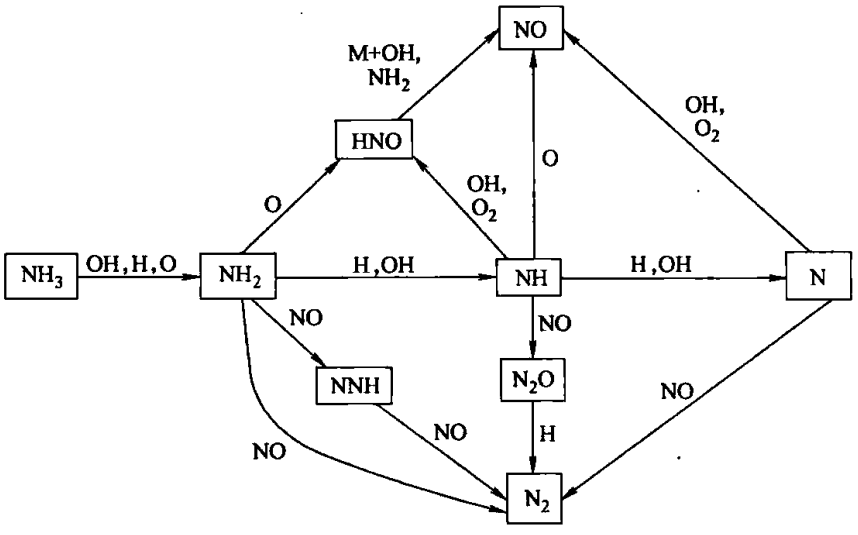


图 4-12　NH_3 氧化的主要反应途径

NH_2 进一步反应生成 NH：

$$NH_2+OH\rightarrow NH+H_2O \tag{4-19}$$

$$NH_2+O\rightarrow NH+OH \tag{4-20}$$

$$NH_2+H\rightarrow NH+H_2 \tag{4-21}$$

NH 氧化生成 NO：

$$NH+O_2\rightarrow NO+OH \tag{4-22}$$

$$NH+O\rightarrow NO+H \tag{4-23}$$

$$NH+OH\rightarrow NO+H_2 \tag{4-24}$$

煤在常规的燃烧温度下燃烧时，燃料型 NO_x 主要来自挥发分 N。煤粉燃烧时由挥发分生成的 NO_x 占燃料型 NO_x 的 60%～80%，由焦炭 N 所生成的 NO_x 占到 20%～40%。焦炭 N 的析出情况比较复杂，这与氮在焦炭中 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氧化反应直接生成 NO_x 的；也有人认为焦炭 N 和挥发分 N 一样，是首先以 HCN 和 CN 的形式析出后再氧化成 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 迅速增加，明显超过焦炭 NO_x。分析原因主要有以下两点：

1）焦炭 N 生成 NO 反应的活化能比碳燃烧的反应活化能大，所以焦炭 NO_x 是在火焰尾部焦炭燃烧区生成的，通常这一部位的氧浓度要比挥发分燃烧区的氧浓度低，而且这时的焦炭颗粒因温度较高而发生熔结，使空隙闭合，反应表面积减小，因而使焦炭 NO_x 减少。

2）焦炭表面的还原作用及碳和煤灰中 CaO 的催化作用促使 NO_x 还原：

$$NO+C\rightarrow CN+O \tag{4-25}$$

$$NO+CH\rightarrow HCN+O \tag{4-26}$$

$$NO+CH_3\rightarrow HCN+H_2O \tag{4-27}$$

$$NO+NH\xrightarrow{C}N_2+OH \tag{4-28}$$

$$2NO+2C\xrightarrow{CaO}N_2+2CO \tag{4-29}$$

$$2NO+2CO \xrightarrow{CaO} N_2+2CO_2 \quad (4\text{-}30)$$

$$2NO+2H_2 \xrightarrow{CaO} N_2+2H_2O \quad (4\text{-}31)$$

4.2.5 N_2O的生成机理

N_2O和燃料型NO_x一样，也是含氮燃料燃烧时产生的氮氧化物的一种。由前面燃料型NO_x的生成机理可知，N_2O的生成过程和NO_x密不可分。由于一般常规燃烧设备中N_2O的排放值很低，过去对由化石燃料燃烧产生的N_2O问题重视不够，至今各国还没有关于N_2O排放的控制标准。但是，随着流化床技术的发展，越来越多的燃煤流化床锅炉得到推广和应用，人们发现燃煤流化床锅炉所排放的N_2O浓度比其他燃烧方式排放的N_2O大得多。例如，燃烧烟煤的流化床锅炉排放的N_2O浓度会比煤粉炉的大50倍，因而引起了人们对N_2O的重视，开始对N_2O的生成机理进行大量的研究。表4-2为各种化石燃料燃烧装置中N_2O排放浓度的统计值[7]。

各种化石燃料燃烧装置中N_2O的排放浓度　　表4-2

燃烧装置	燃料	N_2O排放浓度(mg/Nm³)
煤粉炉	烟煤、褐煤	0～10
燃油锅炉	油	0～10
天然气锅炉	天然气	0～4
鼓泡床锅炉(FBC) 循环床锅炉(CFBC)	木材或废料 泥煤、褐煤、油页岩 烟煤	0～40
		40～100
		60～500
链条炉	烟煤	0～40

N_2O是一种燃料型氮氧化物，其生成机理和燃料型NO_x很相似，也是在挥发分析出和燃烧期间，挥发分N首先析出并生成挥发分NO，然后NO再和挥发分N中的HCN，NCO，NH_i发生反应生成N_2O。因此，NO的存在是生成挥发分N_2O的必要条件。同时，焦炭N也会在一定条件下通过多相反应生成N_2O。

N_2O主要在较低的温度下形成，温度范围在1000～1200K左右，当超过1200K后生成的N_2O很少。循环流化床锅炉燃烧过程中生成的N_2O占总的N_2O排放的大部分，而在煤粉燃烧锅炉中排放的N_2O相对很少，其区别主要在于燃烧温度。据报道，流化床燃烧过程中排放的N_2O浓度在50～250mg/L左右。Amand[18,21]和Andersson研究的一台16MW的循环流化床锅炉中排放的N_2O浓度为50～200mg/L，Gustavsson和Lenkner[18,21]研究了一台12MW的循环流化床锅炉发现，当温度在790～890℃变化时所排放的N_2O浓度为100～250mg/L（6%O_2），Hitunen等[19,61]对8台30～160MW的循环流化床锅炉的研究表明，N_2O的排放量在30～130mg/L（3%O_2）之间，随温度和煤种的不同而变化。在流化床锅炉燃烧中N_2O主要来源于燃料中的氮，由于燃烧温度较低，空气中的氮气对NO_x总的生成量的贡献很小。燃料在燃烧过程中首先是挥发分氮以HCN和NH_3的形式析出，其余的N则留在焦炭中（焦炭N）。因此，N_2O的形成和HCN、NH_3气相的反应以及焦炭N的反应有关。

N_2O 的生成机理目前还缺少统一的认识。如上所述，N_2O 的生成可分为三种反应机理：反应机理一是煤中的氮成分在反应初期以 HCN 或 NH_3 的形式释放，经气相反应生成 N_2O（fast VM）；反应机理二是缓慢地释放出氮化合物，经气相反应生成 N_2O（slow VM）；反应机理三是在焦炭表面或附近生成 N_2O（char N）。消失机理可分为起因于 H 自由基的气相还原反应和焦炭或流化床介质颗粒参与的固体表面。一般认为，N_2O 的生成包括均相反应和异相反应两个途径。图 4-13 示出了它们的反应过程[7]。

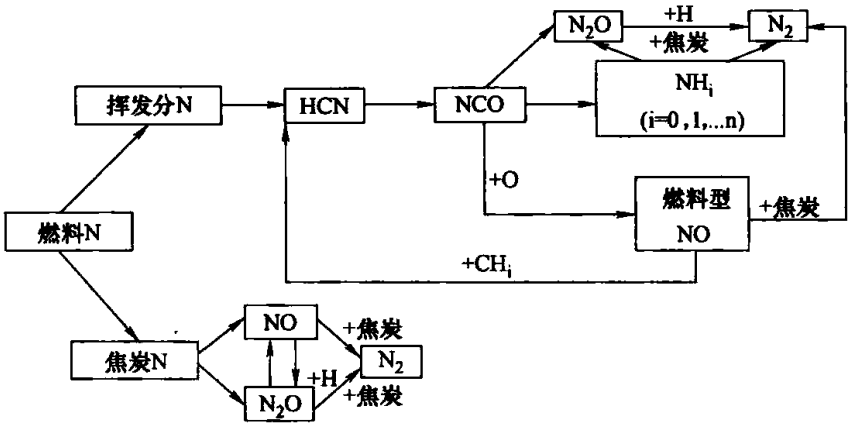


图 4-13　N_2O 的生成-分解过程

4.2.5.1　均相反应

在流化床中 800～950℃范围内燃烧时，煤中的挥发分 HCN、HN_3 与自由基 O、OH 等发生下列反应，生成 N_2O。其中生成 N_2O 最重要的反应是：

$$NCO+NO\rightarrow N_2O+CO \tag{4-32}$$

$$NH+NO\rightarrow N_2O+H \tag{4-33}$$

NCO 主要来源于 HCN 和 O 的反应：

$$HCN+O\rightarrow NCO+H \tag{4-34}$$

而 HCN 与 OH 的反应也是 NCO 的一个重要来源：

$$HCN+OH\rightarrow CN+H_2O \tag{4-35}$$

$$CN+O_2\rightarrow NCO+O \tag{4-36}$$

此外，HCN 与 OH 也通过下面的反应生成 NCO：

$$HCN+OH\rightarrow HNCO+H \tag{4-37}$$

$$HNCO+OH\rightarrow NCO+H_2O \tag{4-38}$$

NCO 又可以通过下面的 4 条途径被破坏：

（1）NCO 与 H 基反应生成 NH：

$$NCO+H\rightarrow NH+CO \tag{4-39}$$

（2）NCO 与 H_2O、H_2 反应生成 HNCO：

$$NCO+H_2O\rightarrow HNCO+OH \tag{4-40}$$

$$NCO+H_2\rightarrow HNCO+H \tag{4-41}$$

（3）NCO 与 O、OH 基反应生成 NO：

$$NCO+O\rightarrow NO+CO \quad (4\text{-}42)$$

$$NCO+OH\rightarrow NO+CO+H \quad (4\text{-}43)$$

(4) NCO 与 NO 反应生成 N_2O：

$$NCO+NO\rightarrow N_2O+CO \quad (4\text{-}44)$$

在高温下（1200K）NCO 很快就被 H、O、OH 等自由基分解，生成 NH、NO，随后 NH 与 H 基发生下面的反应：

$$NH+H\rightarrow N+H_2 \quad (4\text{-}45)$$

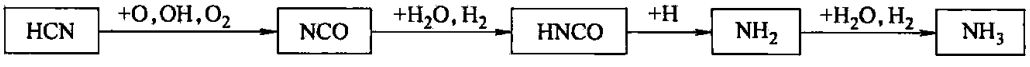
而 N 原子和含氧的基团发生反应生成 NO：

$$N+OH\rightarrow NO+H \quad (4\text{-}46)$$

$$N+O_2\rightarrow NO+O \quad (4\text{-}47)$$

因此，在高温下 HCN 主要被氧化为 NO。在较低的温度下（1000～1200K），NCO 和 H、O、OH 等自由基的反应减慢，因此被破坏的 NCO 减少，大部分 NCO 可以通过反应生成 N_2O。而在低温下（<1000K）HCN 与 O 反应生成 NCO 的速度很慢，所以 N_2O 的生成量也很少。Kilpinen 等[17,20]对 N_2O 在流化床锅炉燃烧条件下的反应动力学模型的计算结果也表明了，在 1000K 时 HCN 转化为 N_2O 的比例最高，随温度的升高 N_2O 的生成量急剧减少，超过 1200K 后以及低于 1000K 时 N_2O 的生成量很少，大部分 HCN 未反应，如图 4-14 所示。

在富燃料条件下生成的 N_2O 很少，因为在流化床锅炉的运行温度下，富燃料条件下生成的 O、OH 等自由基很少，它们和 HCN 反应生成 NCO 的机会就很少，所以导致 N_2O 的生成量减少，而小部分的 HCN 通过下面的方式转化为 NH_3。



挥发分中的 NH_3 在转化为 N_2O 时首先和 OH 反应转化为 NH_2：

$$NH_3+OH\longrightarrow NH_2+H_2O \quad (4\text{-}48)$$

然后 NH_2 和 H 反应生成 NH：

$$NH_2+H\longrightarrow NH+H_2 \quad (4\text{-}49)$$

NH 和 NO 反应最终生成 N_2O：

$$NH+NO\longrightarrow N_2O+H \quad (4\text{-}50)$$

其中 NH_2 也会和 NO 反应生成 N_2O：

$$NH_2+NO\longrightarrow N_2O+H_2 \quad (4\text{-}51)$$

在 NH_3 生成 N_2O 的过程中必须存在 NO。许多研究表明，在气相反应生成 N_2O 的过程中，由 HCN 生成的 N_2O 占主要地位，比 NH_3 生成的 N_2O 多。实验研究和反应模型的模拟计算[20,21]都表明了这一点。图 4-15 为 Kilpinen 等[20]的模型模拟计算结

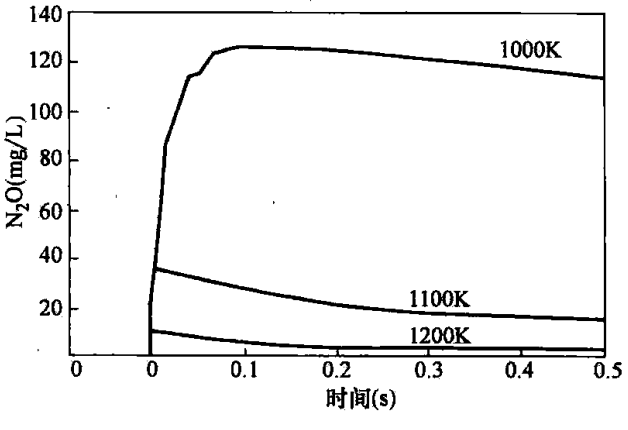


图 4-14 温度对 N_2O 生成的影响模拟初始条件：空气-燃料当量比 $SR=1.2$，HCN 500mg/L

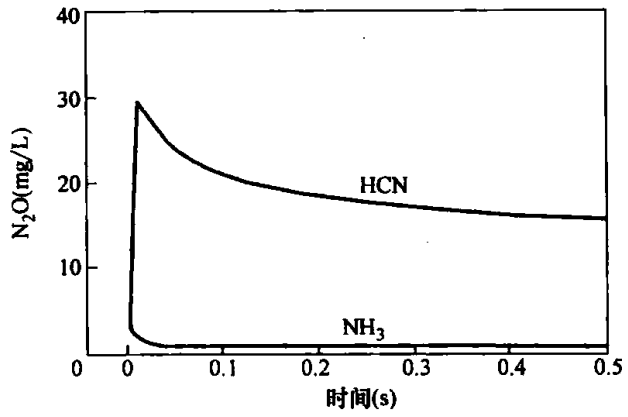


图 4-15　HCN 和 NH_3 生成 N_2O 的模型模拟结果
模拟初始条件：T=1100K，空气-燃料当量比 SR=1.2，HCN 和 NH_3 各 500mg/L

果，图 4-16 为 Kramilich 等的实验结果[21]。

4.2.5.2　异相反应

异相反应又称多相反应，它包括气固反应和固体催化反应，其中 De Soete[22] 和 Mochizuki[23] 提出的异相反应模型最具代表性。De Soete[22] 通过煤焦燃烧过程生成 N_2O 的实验研究认为，首先是氧吸附到碳基表面形成(-CO)，(-C)和(-CN)基，然后氧再吸附到(-C)和(-CN)基上形成(-CNO)基，具体反应过程如下：

$$\frac{1}{2}O_2+(\text{-CN})\rightarrow(\text{-N})+CO \tag{4-52}$$

$$2(\text{-N})+O_2\rightarrow 2NO \tag{4-53}$$

$$(\text{-N})+NO\rightarrow N_2O \tag{4-54}$$

$$O_2+(\text{-CN})+(\text{-C})\rightarrow(\text{-CNO})+(\text{-CO}) \tag{4-55}$$

$$NO+(\text{-CNO})\rightarrow N_2O+(\text{-CO}) \tag{4-56}$$

$$(\text{-CN})+(\text{-CNO})\rightarrow N_2O+2(\text{-C}) \tag{4-57}$$

在上面的反应中 O_2 和 NO 对 N_2O 的生成起到重要的作用。

Mochizuki 等[23] 在一个小型流化床锅炉实验台上进行煤焦的燃烧实验时，发现在同时通入 O_2 和 NO 时才有 N_2O 的生成，单独通入任一种气体都检测不到 N_2O，因此他们认为焦炭直接氧化成 N_2O 的量极少，N_2O 生成的主要途径是 NO 与焦炭 N 在有氧的条件下的多相反应。

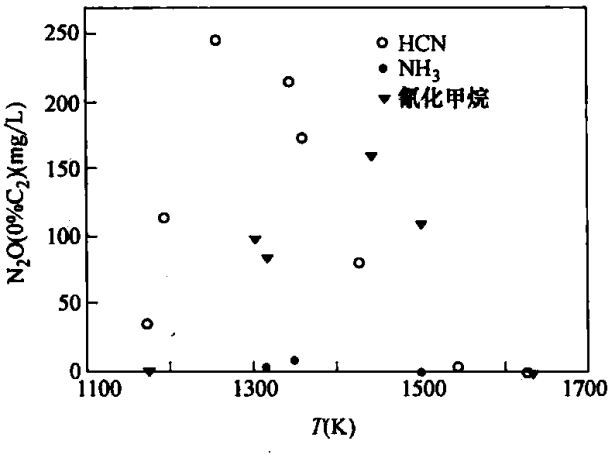


图 4-16　HCN 和 NH_3 生成 N_2O 的实验结果
实验条件：天然气燃烧，燃料-空气当量比为 0.8NO=600mg/L，HCN 和 NH_3 各 900 mg/L

焦炭 N 被吸附在焦炭颗粒的表面，与焦炭表面的 (-CN) 反应如下：

$$(\text{-CN})+NO\rightarrow N_2O+(\text{-C}) \tag{4-58}$$

NO 分子在焦炭表面反应如下：

$$NO+\text{焦炭 C}\rightarrow(\text{-NCO}) \tag{4-59}$$

$$2(\text{-NCO})\rightarrow N_2O+(\text{-CO})+(\text{-C}) \tag{4-60}$$

4.3 氮氧化物的抑制

4.3.1 煤燃烧生成的 NO_x 的抑制

从对热力型、燃料型和快速型三种 NO_x 生成机理的介绍中可以看出，不同类型的 NO_x 的生成机理是不相同的，主要表现在氮的来源不同、生成的途径不同和生成的条件不同，但它们之间又有一定的联系。

三种 NO_x 在煤燃烧过程中的情况很不相同。快速型 NO_x 所占比例不到 5%；在温度小于 1350℃时，几乎没有热力型 NO_x，只有当燃烧温度超过 1600℃，如液态排渣煤粉炉中，热力型 NO_x 才可能占到 25%～30%。而对常规煤燃烧设备，NO_x 主要是通过燃料型 NO_x 的生成途径而产生的。因此，控制和减少煤燃烧产生的 NO_x，主要是控制燃料型 NO_x 的生成。

4.3.1.1 燃料型 NO_x 的抑制

从燃料型 NO_x 的生成和破坏机理可知，为了减少燃料型 NO_x，不仅要尽可能地抑制 NO_x 的生成，而且对已生成的 NO_x 还要创造条件尽可能地促使 NO_x 的破坏和还原。图 4-17 中表示还原性气氛箭头方向的，就是抑制 NO_x 生成和促使 NO_x 破坏的途径。

在常规燃煤设备的燃烧温度 1200～1350℃的条件下，燃料 N 的 70%～90%会转化成挥发分 N。研究表明[7]，在 $\alpha>1$ 的贫燃料燃烧时，57%～61%的燃料型 NO_x 是来自挥发分 N，而在 $\alpha<1$ 的富燃料燃烧时，由挥发分 N 生成的 NO_x 会大大地减少，因此利用挥发分 N 转化为 NO 时对空气/燃料比十分敏感这一特点，在煤燃烧过程的一定阶段和一定区域，设法建立 $\alpha<1$ 的富燃料区，使燃料 N 在其中尽可能多地转化成挥发分 N，从而在还原性气氛的条件下促使燃料 N 转变为分子氮（N_2）。图 4-17 中中间粗箭头所示的方向，就是抑制 NO_x 生成的反应途径。根据这一原理，发展了空气分级、低过量空气系数和烟

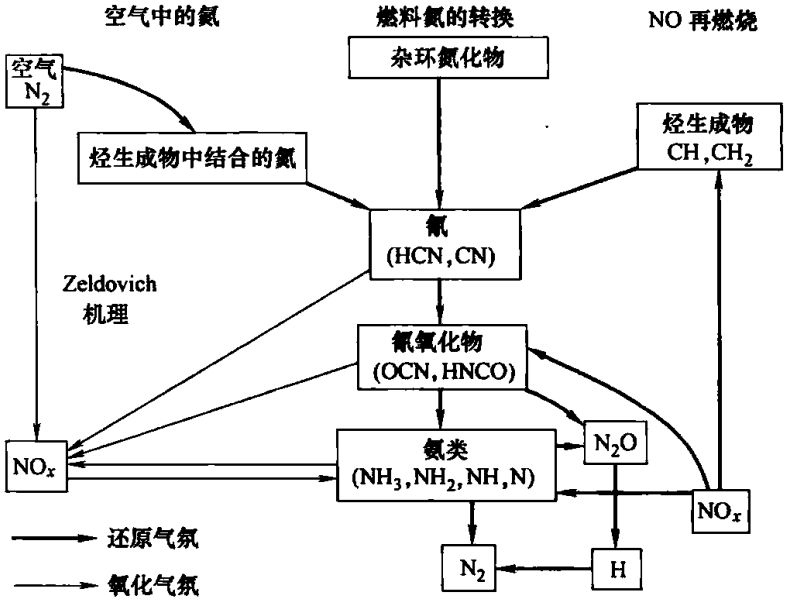


图 4-17 抑制 NO_x 生成和破坏 NO_x 途径的示意图

气再循环等低 NO_x 燃烧技术。

对于已生成的 NO_x，则可根据 NO_x 的破坏和还原机理，利用某种燃料作为还原剂，喷入炉膛的某一合适部位以还原燃烧产物中的 NO_x。图 4-17 中右边 NO_x 箭头所指的方向，就是促使 NO_x 还原和破坏的反应途径。根据这一原理，发展了 NO_x 再燃烧或燃料分级燃烧的低 NO_x 燃烧技术。

煤燃烧设备烟气中 NO_x 的最终排放浓度取决于 NO_x 的生成反应和 NO_x 的还原或破坏反应的综合结果。NO_x 的主要成因是燃料型 NO_x，所以此时低 NO_x 燃烧技术的关键是抑制或还原燃料型 NO_x，尤其是挥发分 NO_x。图 4-18 所示为 NO 破坏的反应途径，由图可见，有（a）、（b）和（c）三条可能的途径破坏或还原 NO_x。

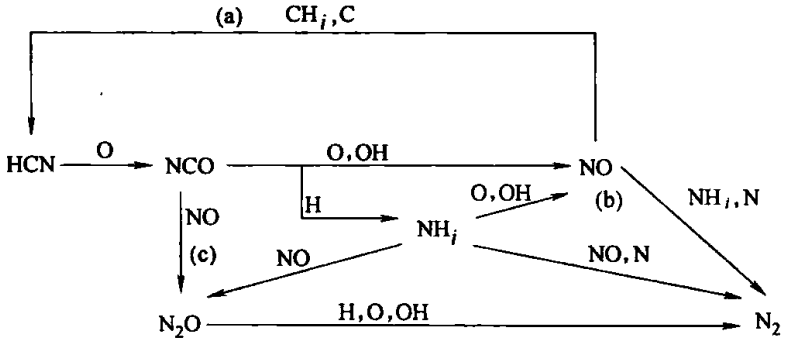


图 4-18 NO_x 破坏的反应途径

（1）在还原性气氛中 NO 通过烃（CH_i）或碳还原［途径（*a*）］。当 NO 在还原性气氛中遇到烃（CH_i）时，会根据下面的反应生成 HCN：

$$NO+CH=HCN+O \tag{4-61}$$

$$NO+CH_2=HCN+OH \tag{4-62}$$

$$NO+CH_3=HCN+H_2O \tag{4-63}$$

然后 HCN 与 O、OH 及 H 反应生成中间产物 NCO 和 CN 等。在还原性气氛中，NCO 会按照下面的反应生成 NH_i：

$$NCO+H=NH+CO \tag{4-64}$$

$$NH+H_2=NH_2+H \tag{4-65}$$

$$NH_2+NH_2=NH_3+NH \tag{4-66}$$

这时生成的 NH_i 在还原性气氛中如遇到 NO，则会按照以下反应将 NO_x 还原成 N_2。

$$NH+NO=N_2+OH \tag{4-67}$$

$$NH_2+NO=N_2+H_2O \tag{4-68}$$

$$N+NO=N_2+O \tag{4-69}$$

在燃煤火焰中当 NO 遇到碳时，则有可能在 CaO 的催化作用下将其还原成 N_2、CO 和 CO_2 气体。

上述这种通过 CH_i 和 C 将 NO 还原的过程称为 NO 的再燃烧或燃料分级燃烧。根据这一原理而发展出的将含烃根燃料或煤粉喷入含有 NO 的燃烧产物中的燃料分级燃烧技术，可以有效地控制 NO_x 的排放。图 4-19 为燃料分级燃烧还原 NO 的反应途径，粗线所示为主要反应路径。

(2) 在还原性气氛中，NO_x 与氨类（NH_i）和氮原子（N）反应生成氮分子（N_2），如式（4-67）、式（4-68）和式（4-69）即途径（b）所示。

(3) 由图 4-18 可以看出，NO 的还原和破坏是通过 NCO 和 NH_i 的反应途径而实现的，同时通过 NCO 和 NH_i 还可以由途径（c）通过 NO 的破坏而生成 N_2O。

$$NCO+NO=N_2O+CO \quad (4\text{-}70)$$

$$NH+NO=N_2O+H \quad (4\text{-}71)$$

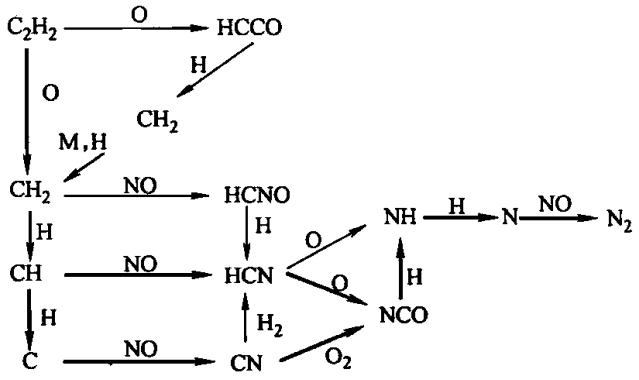


图 4-19 燃料分级燃烧还原 NO 的反应途径

从前面讨论的燃料型 NO_x 的生成和破坏机理可以看出，并不是全部燃料中的氮在燃烧过程中都会最终生成 NO_x。研究表明，在不加控制的情况下，只有 10%～40%的燃料 N 会最终转换成 NO，其余的燃料氮首先以 NH_3 的形式分解出来，然后再转化为 N_2。

燃料型 NO_x 的转化率 CR 的物理意义是：燃烧过程中最终生成的 NO 浓度和燃料中氮全部转化成 NO 时的浓度的比，即

$$CR=\frac{\text{最终生成的 NO 浓度}}{\text{燃料 N 全部转化成 NO 的浓度}}$$

实际上燃料型 NO_x 的转化率并不是一个固定的值，多数研究的结果表明，影响转化率的主要因素是煤的特性，如煤的含氮量、挥发分含量、固定碳与挥发分的比例，即所谓燃料比 FC/V 以及炉内的燃烧条件，如燃烧温度及过量空气系数等。

燃料中氮的含量增加时，在相同的挥发分条件下所生成的 NO_x 的浓度也越高，但是 NO_x 的转化率却减小；煤的燃料比 FC/V 越高，也就是煤中固定碳的含量相对于挥发分的含量越高，NO_x 的转化率越低。

煤的挥发分对 NO_x 转化率的影响与过量空气系数有关。在 $\alpha>1$ 的氧化性环境中，煤的挥发分越多，NO_x 的转化率越大；但是在 $\alpha<1$ 的还原性气氛中，高挥发分的煤种 NO_x 的转化率反而降低。这是因为高挥发分燃料迅速着火后，局部缺氧加剧，造成还原性气氛，使燃料 N 向 N_2 转化。燃料中挥发分含量越高，其生成的 NO_x 浓度反而越低，这是由于挥发分中的烃（CH_i）成分对 NO_x 还原反应的结果。

燃料型 NO_x 的转化率与燃烧温度有关。从燃料型 NO_x 的生成和破坏机理可知，NO 主要生成在挥发分的析出和燃烧阶段。在 800～1000℃时，挥发分的燃烧将近结束，NO_x 的转化率达到最大值。以后当温度继续上升时，在焦炭表面上 NO 的还原反应使部分已生成的 NO 还原成 N_2。因而，在一定的温度范围内 NO 的生成率和还原率达到平衡，使 NO_x 的转化率维持不变。而当温度进一步升高，对褐煤燃烧的情况，当温度升高到 1200℃时，NO 还原反应的速率大于 NO 生成的速率，NO_x 的转化率将降低。

几乎所有的研究都表明，过量空气系数越高，NO_x 的生成浓度和转化率也越高。有研究表明，一般情况下当过量空气系数小于 0.7 时，燃料型 NO_x 的转化率就将趋近于零。因此，控制燃料型 NO_x 的转化率和生成量的主要措施，就是减少过量空气系数，在 NO_x 的生成阶段采用富燃料燃烧（保持过量空气系数 $\alpha<1$）。

4.3.1.2 热力型 NO_x 的抑制

热力型 NO_x 来源于空气中的 N_2 在 1800K 以上的高温条件下的氧化，因此，控制热力型 NO_x 的主要思路包括：

（1）降低燃烧温度，避免其生成所需的高温条件；

（2）降低分子氧的浓度；

（3）降低分子氮的浓度；

（4）缩短在热力型 NO_x 生成区的停留时间。

一般来说，工业燃烧过程中以空气为氧化剂时控制 N_2 的浓度不宜实现，而富氧燃烧或纯氧燃烧技术就是以减少 N_2 从而减少热力 NO_x 的一种方法。降低燃烧温度在工程实践中是通过向火焰面喷水或水蒸气来实现的[5]。降低氧浓度可以通过烟气再循环实现。使一部分烟气与新鲜空气混合，既可以降低氧浓度，还可以降低火焰温度。此外，分级燃烧和浓淡燃烧技术等也可以控制热力型 NO_x，但要注意的是需要恰当的当量比，以避免快速型 NO_x 的增加以及燃烧效果受到影响。由于热力型 NO_x 的生成量相对较少，这里不做详细的介绍。

4.3.1.3 快速型 NO_x 的抑制

快速型 NO_x 主要是 CH_i 自由基与 N_2 分子在火焰带前面反应生成 HCN，之后 HCN 又经过一系列复杂反应而生成 NO_x。它的生成速度快，对温度的依赖性较低。HCN 的氧化过程与燃料型 NO_x 的生成类似，而快速型 NO_x 的生成关键反应是 $CH+N_2=HCN+N$ 和 $CH_2+N_2=HCN+NH$，抑制这两个反应的方法包括：添加水或水蒸气，CH_i 自由基和 OH 基的反应能够抑制它与 N_2 反应，从而减少快速型 NO_x 的生成；纯氧燃烧，由于没有 N_2，理论上不会生成快速型 NO_x，但要注意燃烧器的耐高温性能以及少量 N_2 混入时产生的热力型 NO_x；预混燃烧，扩散火焰中局部化学计量比分配不均，局部区域存在适合快速型 NO_x 的生成条件。采用预混燃烧时由于在燃烧前燃料和氧化剂已经预先混合好，故可以有效降低 NO_x。

4.3.2 N_2O 的抑制

N_2O 通过上述均相和异相反应生成的同时，也通过均相和异相反应分解。

4.3.2.1 N_2O 的均相分解反应

N_2O 和 H、OH 自由基发生下面的分解反应：

$$N_2O+H\rightarrow N_2+OH \tag{4-72}$$

$$N_2O+OH\rightarrow N_2+HO_2 \tag{4-73}$$

一般认为，这两个反应是 N_2O 分解的主要反应[20-24]。Kramlich 等[21]，Ernola 等[25]认为式（4-72）是主要的。而最近的研究认为，式（4-73）在低温下也会对 N_2O 的分解起到重要作用[26]。

在 H 和 OH 浓度低的地方，N_2O 也会发生下面的热分解反应：

$$N_2O+M\longrightarrow N_2+O+M \tag{4-74}$$

式中 M 代表 N_2，CO_2，O_2 等气体分子。

同时，少量 NO 也会通过 N_2O 的分解而生成：

$$N_2O+O\longrightarrow 2NO \tag{4-75}$$

4.3.2.2 N_2O 的异相分解反应

除均相分解反应外，研究发现在流化床的运行温度范围内，很多固体物质表面对 N_2O 的分解都有一定的催化作用，如 CaO、$CaSO_4$、Fe_2O_3、Fe_3O_4、MgO 等[22,27-31]，其中 CaO、$CaSO_4$ 和焦炭的活性最高。研究表明，用石灰石脱硫时，对 NO 和 N_2O 也具有一定的分解催化作用[32]。在 CaO 表面，N_2O 被还原为 N_2 和 O_2[33]。由于这些固态物质的催化作用，N_2O 在固态物质表面分解反应的速率大大高于均相反应的分解速率，因为流化床锅炉燃烧时气固间良好的接触和混合条件，所以 N_2O 在固体物质表面的分解是它在流化床锅炉燃烧过程中主要的分解反应。在焦炭表面，N_2O 和焦炭中的活性基团(-C)、(-CO)发生下列反应：

$$N_2O+(-C)\rightarrow N_2+CO \tag{4-76}$$

$$2N_2O+(-C)\rightarrow 2N_2+CO_2 \tag{4-77}$$

$$N_2O+(-CO)\rightarrow N_2+CO_2 \tag{4-78}$$

De Soete 比较了不同实验研究的结果[31]，认为在 N_2O 的异相分解反应中，焦炭的催化活性最高，硅砂的活性最差，CaO 的活性比 $CaSO_4$ 好。Fe_3O_4 并不具有催化作用，它转化为 Fe_2O_3，在 600℃时 Fe_2O_3 对 N_2O 分解的催化作用很高。表 4-3 为与 N_2O 的生成与分解有关的反应。

与 N_2O 的生成与分解有关的反应 **表 4-3**

序号	反应	A(cm³/mol·s·K)	β	E_a(cal/mol)	k(1100K)
1	$N_2O+M\rightleftharpoons N_2+O+M$	9.30×10^{14}	0.00	59300	0.15×10^{4}
2*	$N_2O+H\rightleftharpoons N_2+OH$	1.90×10^{5}	2.42	13500	0.91×10^{11}
3*	$N_2O+OH\rightleftharpoons N_2+HO_2$	2.00×10^{12}	0.00	10000	0.21×10^{11}
4	$N_2O+O\rightleftharpoons N_2+O_2$	1.00×10^{14}	0.00	28200	0.25×10^{9}
5	$N_2O+O\rightleftharpoons NO+NO$	1.00×10^{14}	0.00	28200	0.25×10^{9}
6	$N_2O+CO\rightleftharpoons N_2+CO_2$	5.00×10^{13}	0.00	44000	0.90×10^{5}
7	$N_2O+C\rightleftharpoons CN+NO$	1.00×10^{13}	0.00	0	0.10×10^{14}
8	$N_2O+CN\rightleftharpoons NCO+N_2$	1.00×10^{13}	0.00	0	0.10×10^{14}
9	$N_2O+NH\rightleftharpoons N_2+HNO$	1.00×10^{11}	0.50	300	0.84×10^{12}
10*	$NCO+NO\rightleftharpoons N_2O+CO$	1.00×10^{13}	0.00	−390	0.12×10^{14}
11*	$NO+NH\rightleftharpoons N_2O+H$	2.40×10^{15}	−0.80	0	0.89×10^{13}
12	$NNH+O\rightleftharpoons N_2O+H$	1.00×10^{14}	0.00	0	0.10×10^{15}
13	$NO+NH_2\rightleftharpoons N_2O+H_2$	5.00×10^{13}	0.00	24640	0.64×10^{9}
14	$NO_2+NH_2\rightleftharpoons N_2O+H_2O$	1.90×10^{20}	−3.00	0	0.10×10^{12}
15	$2HNO\rightleftharpoons N_2O+H_2O$	3.95×10^{12}	0.00	500	0.40×10^{12}
16	$HNO+NO\rightleftharpoons N_2O+OH$	2.00×10^{12}	0.00	26000	0.14×10^{8}
17	$NO+N_2H_2\rightleftharpoons N_2O+NH_2$	3.00×10^{12}	0.00	0	0.30×10^{13}

注：1. $k=AT^{\beta}e^{-E_a/RT}$；

2. * 为最重要的反应。

4.4 低 NO_x 燃烧技术

4.4.1 空气分级燃烧

空气分级燃烧法是美国在20世纪50年代首先发展起来的，它是国内外普遍采用的低 NO_x 燃烧技术，也是比较成熟的低 NO_x 燃烧技术之一[34-36]。采用空气分级燃烧的锅炉结构形式多种多样，但它们的基本原理大致相同，无论是前墙布置还是切向燃烧，在实施空气分级燃烧后都可使 NO_x 的排放浓度降低30%左右。

从 NO_x 的形成机理可知，反应区内的空燃比极大地影响着 NO_x 的形成。反应区在过量空气状态下会使 NO_x 排放增加，采用分级送风的方法控制反应区的氧量是常用的形成富燃料区的方法，也就是把供燃烧用的空气由原来的一股分为二股或多股，在燃烧开始阶段只加部分空气，造成一次燃烧区的富燃状态。由于富燃料贫氧，因而该区的燃料只部分地燃烧，使燃料中氮的一部分转化成无害的 N_2，于是减少了燃料型 NO_x 的生成。二次风喷到富燃料区的下游，形成二次燃烧区，在这里完全燃烧。由于一次区域的燃烧产物进入二次区域，降低了氧浓度和火焰温度，使二次区域内热力型 NO_x 的形成受到限制。

分级燃烧的原理如图4-20所示。

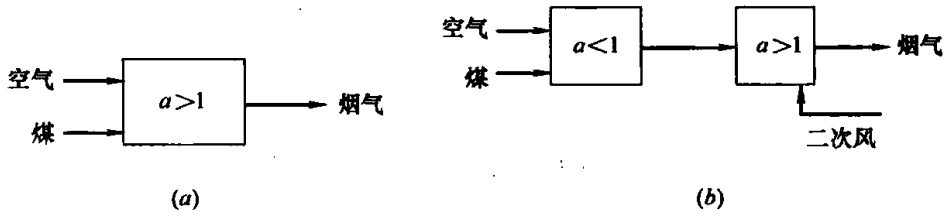


图4-20 空气分级燃烧原理

(a) 不分级（均一燃烧）；(b) 分级（两级）燃烧

将燃烧用的空气分两阶段送入，先将理论空气量的80%左右从燃烧器送入，使燃料在缺氧富燃条件下（过量空气系数在0.8左右）燃烧，燃料燃烧速度和燃烧温度降低，从而抑制热力型 NO_x 的生成。同时燃烧生成的CO与NO进行还原反应；而且燃料中N将分解生成大量的HN，HCH，CN，NH_3，NH_2 等，它们相互复合，即

$$2CO+2NO \rightarrow 2CO_2+N_2 \tag{4-79}$$

$$NH+NH \rightarrow N_2+H_2 \tag{4-80}$$

$$NH+NO \rightarrow N_2+OH \tag{4-81}$$

$$xN+xN \rightarrow N_2+\cdots \tag{4-82}$$

$$N+N \rightarrow N_2 \tag{4-83}$$

或将已有 NO_x 还原分解，因而抑制了燃料 NO_x 的生成。然后，将其余20%燃烧用的空气通过布置在主燃烧器上方的二次空气喷口将“火上风”送入炉膛，如图4-21所示，与一级燃烧区所产生的烟气混合，使燃料进入空气过剩区域（作为第二级）燃尽。虽然这时空气量多，一些中间产物被氧化成NO（$CN+O_2 \rightarrow CO+NO$）但由于火焰温度较低，所以，在第二级内也不会生成较多的 NO_x，因而总的 NO_x 生成量是降低的。

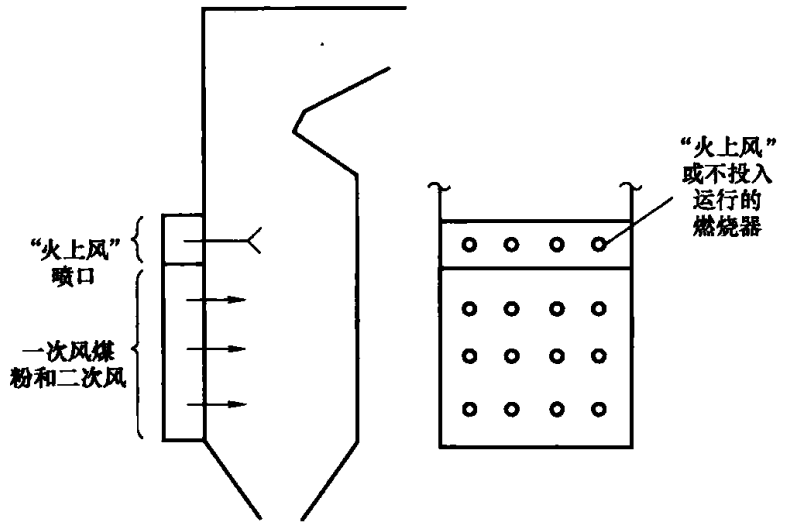


图 4-21　煤粉炉燃烧器前墙布置时“火上风”(OFA)
喷口在炉膛上布置的示意图

上述的是燃烧室中的空气分级燃烧，还有一类是单个燃烧器的分级燃烧。

单个燃烧器的分级燃烧有两种形式：一种是内分级混合的方式，这时的一、二次风均从燃烧器旋口送入，但二次风被分隔成两股送入，由内通道送入的称内二次风；而由外通道送入的称外二次风（为区别起见，也有称为三次风），如图 4-22 (*a*) 所示；另一种是外分级混合方式。这时，部分二次风是从主火嘴周围的一些空气喷口送入，如图 4-22 (*b*) 所示。在上述两种方式下，二次风都是逐渐送入的，因而在燃烧器出口附近首先形成富燃区，由于随后二次风的全部混入，燃料燃尽，于是形成了燃尽区。

燃烧器分级燃烧时，在火焰根部形成富燃区，抑制了燃料 NO_x 的生成；由于二次风延迟与燃料混合，燃烧速度降低，使火焰温度降低，故也抑制了热力型 NO_x 的生成。

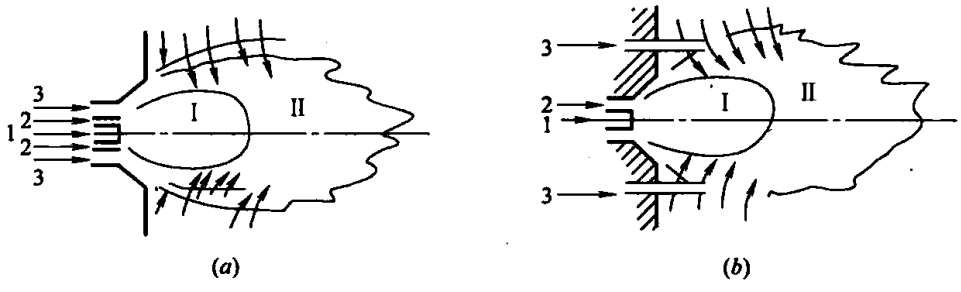


图 4-22　单个燃烧器的分级燃烧
(*a*) 内部分级燃烧；(*b*) 外部分级燃烧
Ⅰ—富燃区　Ⅱ—燃尽区
1—一次风和煤粉混合物；2—内二次风；3—外二次风

研究表明，燃烧器分级时，NO_x 降低约 40%，并随着火焰根部过剩空气系数 α_1 的降低而降低，但 α_1 进一步降低时 NO_x 反而增加（见图 4-23）。综合采用燃烧器分级与燃烧室分级时，NO_x 可降低 60%左右。空气分级燃烧虽然是一种简便有效的 NO_x 减排技术，但是，若两级间的空气分配比例不当，或者炉内的混合条件不好，则会增加不完全燃烧损

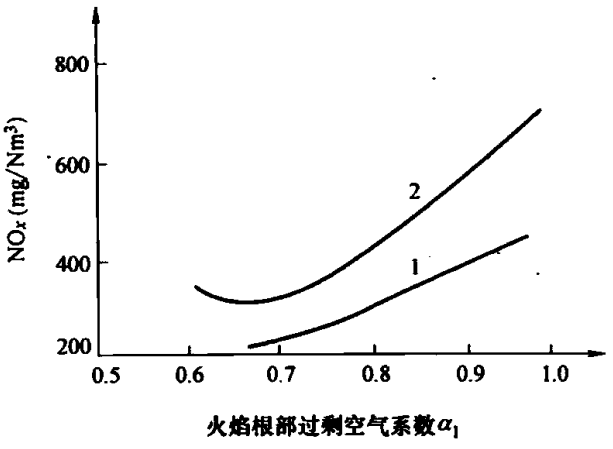


图 4-23 燃烧器分级时 NO_x 的排放与过量空气系数的关系

1—燃烧器热功率 15kW；2—燃烧器热功率 27MW

失。此外，煤粉炉空气分级燃烧时，由于一级燃烧区内氧浓度低，产生还原性气体，使灰熔点降低，通常比在氧化性气氛中低 100～200℃。这时，如果熔融灰粒与炉壁相接触，容易发生结渣；而且火焰拉长，如果燃烧组织不好，还会引起炉膛出口受热面结渣、腐蚀和过热器超温等问题。

影响空气分级燃烧过程的因素主要是一级燃烧区内的过量空气系数 α_1、温度、烟气停留时间、煤种及煤粉细度等。

为了有效控制 NO_x 的生成量，首先应该正确选择 α_1[37,38]。α_1 一般不宜低于 0.7。对于具体的燃烧设备和煤种，α 应该通过实验确定。研究表明，当 $\alpha_1 \geqslant 0.75$ 时，在总的气相含氮化合物（TFN＝NO＋HCN＋NH_3）中，NO 是最主要的。因此当 α_1 减小时，NO 减少，通过第二级后 NO 的排放量也是减少的。当过量空气系数为 0.8 时，NO_x 的生成量比过量空气系数为 1.2 时降低 50%，而且此时燃烧工况稳定。但是，若当第一级燃烧区内的过量空气系数过低时，虽然可使一级燃烧区内 NO_x 的生成量进一步降低，但也会使烟气中的 HCN、NH_3 和焦炭 N 增加。当一级燃烧区内过量空气系数小于 0.6 时，烟气中的 HCN 和 NH_3 的浓度将大大增加，并且超过 NO 的浓度。高浓度的 HCN 和 NH_3 除了有利于 NO 的还原，使一级燃烧区内 NO 的浓度进一步降低外，另外还会有大量的 HCN 和 NH_3 进入上部的二级燃烧区（过量空气系数大于 1 的燃尽区），并在这里被氧化生成 NO_x。同时，焦炭 N 在第一级燃烧区中也随着过量空气系数的减少而显著增加，从而会在二级燃烧区内增加焦炭 N 的生成量，最终会使总的 NO_x 排放量增加[7]。

由上述分析可知，在一级燃烧区内过量空气系数的减小过程中，NO_x 的排放量是先减少，然后增加的，在某一过量空气系数下，NO_x 排放量达到最小。此外在一级燃烧区内过低的过量空气系数还会引起不完全燃烧热损失的增加，并造成燃烧不稳定等问题，一级燃烧区内过量空气系数不宜低于 0.7。因此，在采用空气分级燃烧时，须根据煤种特性，将一级燃烧区的温度控制在最有利于减少 NO_x 排放的范围内。

烟气在一次燃烧区内的停留时间取决于二次空气喷口距主燃烧器的距离。如果停留时间足够长，可使一级燃烧区出口烟气中的燃料氮成分在燃尽区不再大量生成新的 NO_x。因此，二次风喷口的位置和过剩空气系数共同决定了一级燃烧区内 NO_x 能够降低的程度。二次风喷口的位置不仅决定 NO_x 的排放值，而且直接关系到燃尽区燃料的完全燃烧与炉膛出口的烟气温度。

研究表明，烟煤在 1300℃下燃烧时，当一级燃烧区内停留时间从 1s 增至 4s，NO_x 浓度明显减少，降低幅度最多可达 60%，但是 4s 以后继续延长停留时间，则效果不明显。

图 4-24 和图 4-25 分别表示不分级（α＝1.2）和分级（α＝1.2，α＝0.75）时贫煤和烟煤 NO_x 生成量在炉膛沿程方向上的变化规律[39]。由图可知，无论是贫煤还是烟煤，分级

燃烧都能显著地降低 NO_x 的炉膛沿程释放浓度，而且随着分级风送入位置的下移，NO_x 的排放浓度逐渐下降。另外，从不同的煤种来看，挥发分高的烟煤 NO_x 排放浓度降低程度比挥发分低的贫煤更显著。

分级燃烧时，CO 等还原性气体增加，若没有燃尽，则产生化学不完全燃烧损失。此外，由于分级燃烧时燃料和空气混合延缓，燃烧速率减慢，燃烧时间相应延长，在炉膛尺寸一定的条件下，炭燃尽率低，使机械不完全燃烧热损失增加。虽然在一级燃烧区内燃料气化成 CO，然后在二级燃烧区燃烧，将燃烧部分固相反应转变为气相反应，对燃料燃尽有利，但就总的情况而言，对于反应能力较低的燃料，机械不完全燃烧损失增多，而对于挥发分高的燃料，则影响不大。

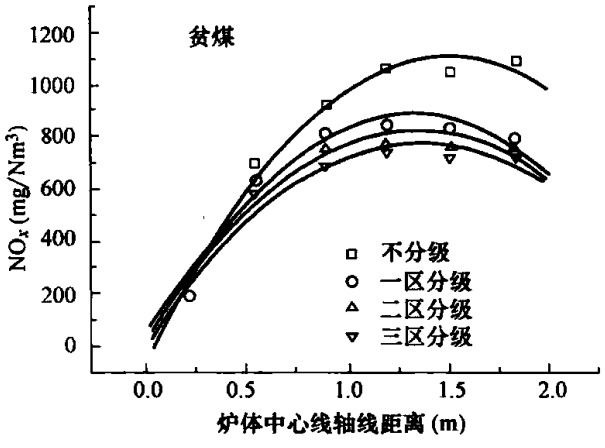


图 4-24　不同的分级情况下贫煤 NO_x 生成量沿程变化规律

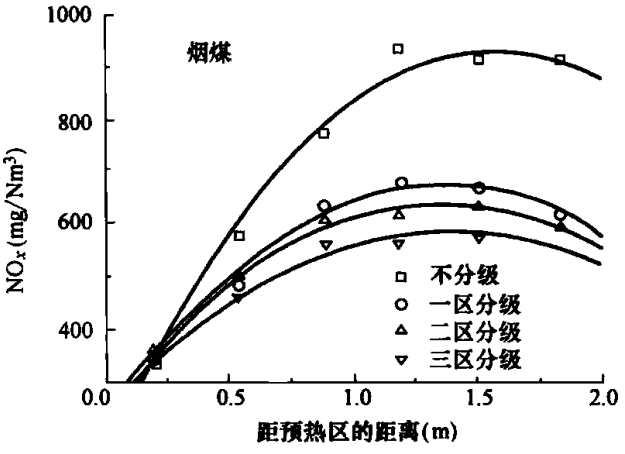


图 4-25　不同的分级情况下烟煤 NO_x 生成量沿程变化规律

实际上，火上风喷口的位置、喷口的形状、空气的流速和气流的射程，以及火上风气流在炉膛的穿透性等，对于组织在第二级燃烧区内的燃烧过程，保证高的炭燃尽率十分重要。如果在第二级燃烧区内的燃烧组织不好，将燃烧过程推迟，不仅降低了燃烧效率，还会引起炉膛出口烟气温度的增加，从而导致炉膛出口结渣以至过热器管壁超温等现象。对于不同的燃烧方式、不同容量和燃烧不同煤种的煤粉炉，由于它们之间的差距很大，为了既保证燃烧区内的停留时间，又保证二级燃烧区的燃尽率，对于火上风喷口的设计、布置和运行参数，需要通过实验来确定[40,41]。

空气分级燃烧降低 NO_x 排放的原理就是尽量减少煤中挥发分氮向 NO 的转化，所以，煤种的挥发分越高，对 NO_x 的减排效果越显著。

在不分级燃烧条件下，提高煤粉细度会使 NO_x 增加；但是在分级燃烧时，提高煤粉细度，使耗氧增快，燃料在富燃条件下生成较多的 CH 基团等气体，促使 NO_x 还原分解成 N_2，因而使 NO_x 减少，如图 4-26 所示。采用空气分级燃

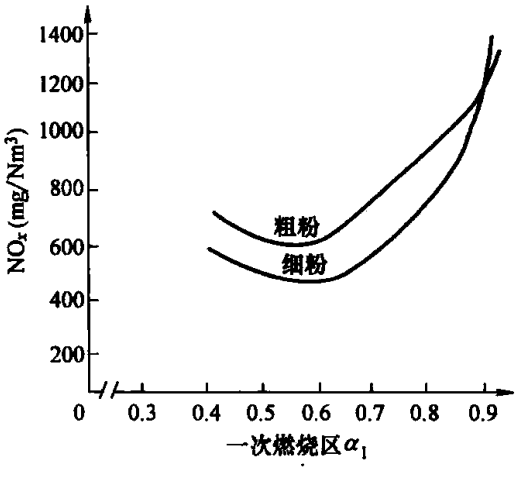


图 4-26　分级燃烧时煤粒尺寸对 NO_x 的影响

烧，当 $\alpha_1<1$ 时，细煤粉 NO_x 的排放值明显低于粗煤粉。

图 4-27 和图 4-28 表示的是煤粉二区分级燃烧[39]，煤种和细度不同时，NO_x 生成量、燃尽率与一次风过量空气系数的关系。

由图 4-27 可知，在不分级的情况下（$\alpha=1.2$），无论是烟煤还是贫煤，其细煤粉的 NO_x 排放浓度均高于粗煤粉，而在分级燃烧时，采用细煤粉能显著地降低 NO_x 排放量，并且，在相同的一次风过量空气系数下，当一次风空气系数较大（$\alpha_1>1$）时，细烟煤相对于粗烟煤增加的排放量比细贫煤相对于粗贫煤增加的排放量要大；当一次风空气系数较小（$\alpha_1<1$）时，细烟煤相对于粗烟煤减少的排放量比细贫煤相对于粗贫煤减少的排放量也要大。

从图 4-28 可以看出，随着一次风空气系数的升高，不同细度的贫煤燃尽率在逐渐增大，而不同细度的烟煤的燃尽率基本上保持了稳定；并且，在相同的一次风空气系数下，无论是烟煤还是贫煤，其细煤粉的燃尽率均比粗煤粉高。由此可见，采用细煤粉分级燃烧可实现高效低 NO_x 的目的。

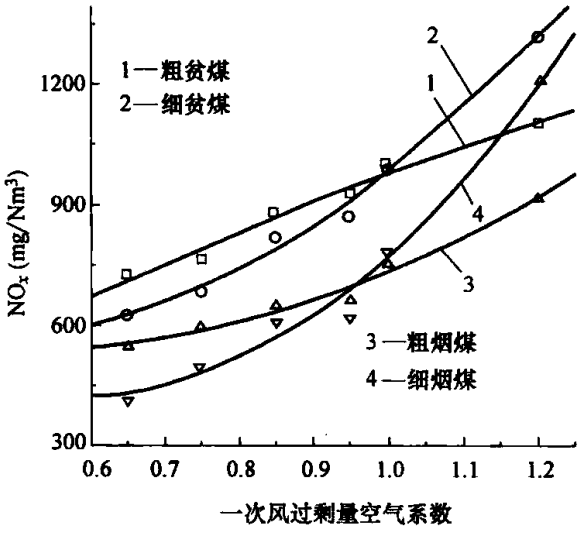


图 4-27　二区分级燃烧时不同煤种和细度煤粉的 NO_x 生成量与 α_1 的关系

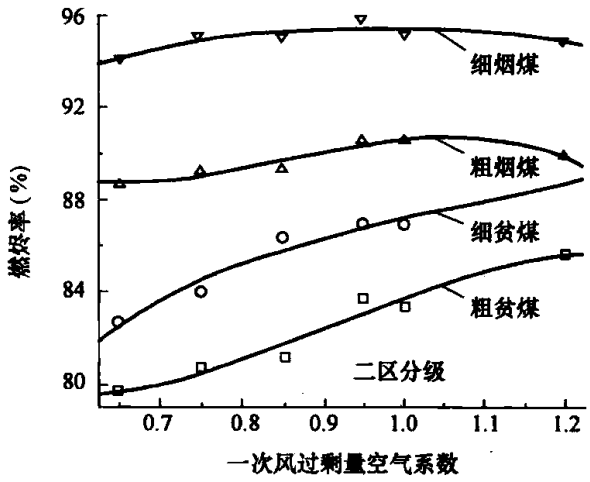


图 4-28　二区分级燃烧时不同煤种和细度煤粉的燃尽率与 α_1 的关系

4.4.2　燃料分级燃烧（再燃）

4.4.2.1　燃料分级燃烧技术的发展历程

在众多的低 NO_x 燃烧技术中，燃料分级燃烧技术不但可以使 NO_x 的排放量降低 50%～80%，而且设备简单、容易实施、运行费用较低，是最有发展前途的低 NO_x 燃烧技术之一。

早在 20 世纪 40 年代就有人开始研究燃料分级燃烧过程中的基本化学反应。1950 年 Patry 和 Engel[42]在研究氮氧化物和甲烷的反应时，认为其生成产物为 HCN、水和氢气。他们发现约有 70%的 NO_x 在相对较短的时间内实现了转化。1973 年，Wendt[43]首次提出了“再燃”的概念，并在实验室的燃烧炉上进行了一系列再燃技术的研究。

实验结果表明，NO_x 污染物的破坏过程是受动力学控制的，再燃对 NO_x 的破坏在较

低温度下可能更有效。他们的研究显示，在给定的富燃料环境和合适的温度下，NO 的主要破坏机理为：

$$O+NO \longrightarrow N+O_2 \tag{4-84}$$

$$N+NO \longrightarrow N_2+O \tag{4-85}$$

再燃可以使得 NO_x 排放量降低 50%～60%。

1983 年日本三菱重工利用再燃烧技术成功地降低了烟气中 50%的 NO_x[44]。1990 年巴布科克-威尔科克斯（Babcock-Wilcox）公司成功地将再燃技术应用于大量的煤粉锅炉上[45]。此后人们又对此进行了大量的研究。1994 年美国天然气再燃示范项目证明，天然气再燃技术可在满负荷运行时使 NO_x 排放量降低 70%[46]。另外，Folsom 等人[47]在实验中采用天然气再燃技术，在取得 60%脱氮率的同时还取得了 20%的脱硫率。

在美国，再燃技术主要应用于燃煤锅炉，而在欧洲和日本，此项技术不仅应用于燃煤锅炉，还广泛应用于燃油、燃气锅炉，甚至还应用于垃圾焚烧炉[48]。目前日本对此项技术的研究处于世界领先地位，据报道，三菱重工利用再燃技术可使烟气中的 NO_x 排放量降低至 200mg/Nm^{3}左右。

随着传统的再燃技术商业应用的推广，很多公司和学者又开始致力于再燃技术水平的进一步提高和细化上。有些研究者提出了先进再燃（Advanced Reburning，AR）的概念[49]，这种技术是将尿素或氨喷入再燃区或燃尽区中以进一步降低 NO_x 的排放。研究表明，此技术可以降低 95%以上的 NO_x 排放量[50]。但先进再燃技术的反应温度范围比较苛刻，而且，在锅炉负荷变化时，这个温度范围在炉膛内的位置会发生变化，因此需在炉墙上开设多层氨喷射口，以使喷入炉内的氨均能与温度为 950～1050℃的烟气充分混合。另外，先进再燃技术中喷氨量的控制十分关键。如果喷入的氨在炉膛内未能充分反应，则未反应的氨就会“泄漏”到锅炉的尾部受热面，这不仅会造成受热面的积灰、腐蚀加剧，而且很容易引起空气预热器堵塞。

由燃烧过程中 NO_x 的破坏机理可知，已生成的 NO 在遇到烃基 CH_i 和未完全燃烧产物 CO、H_2、C 及 C_nH_m 时，会发生 NO 的还原反应，被还原成 N_2，这些反应的总反应式为：

$$4NO+CH_4 \longrightarrow 2N_2+CO_2+2H_2O \tag{4-86}$$

$$2NO+2C_nH_m+\left(2n+\frac{m}{2}-1\right)O_2 \longrightarrow N_2+2nCO_2+mH_2O \tag{4-87}$$

$$2NO+2CO \longrightarrow N_2+2CO_2 \tag{4-88}$$

$$2NO+2C \longrightarrow N_2+2CO \tag{4-89}$$

$$2NO+2H_2 \longrightarrow N_2+2H_2O \tag{4-90}$$

利用这一原理，将 80%～85%的燃料送入第一级燃烧区，在 $\alpha>1$ 的条件下燃烧并生成 NO_x，送入一级燃烧区的燃料称为一次燃料，其余 15%～20%的燃料则在主燃烧器的上部送入二级燃烧区，在 $\alpha<1$ 的条件下形成较强的还原性气氛，使得在一级燃烧区中生成的 NO_x 在二级燃烧区内被还原成氮分子（N_2）。二级燃烧区又称再燃区，送入二级燃烧区的燃料又称二次燃料，或称再燃燃料。在再燃区中不仅使得已生成的 NO_x 得到还原，同时还抑制了新的 NO_x 的生成，可使 NO_x 的排放浓度进一步降低。一般情况下，采用燃料分级燃烧的方法均可以使 NO_x 的排放浓度降低 50%以上。在再燃区的上面还需布置

“火上风”喷口以形成第三级燃烧区（燃尽区），以保证在再燃区中生成的未完全燃烧产物的燃尽。这种再燃烧法又称为燃料分级燃烧。图 4-29 所示为燃料分级燃烧原理的示意图。

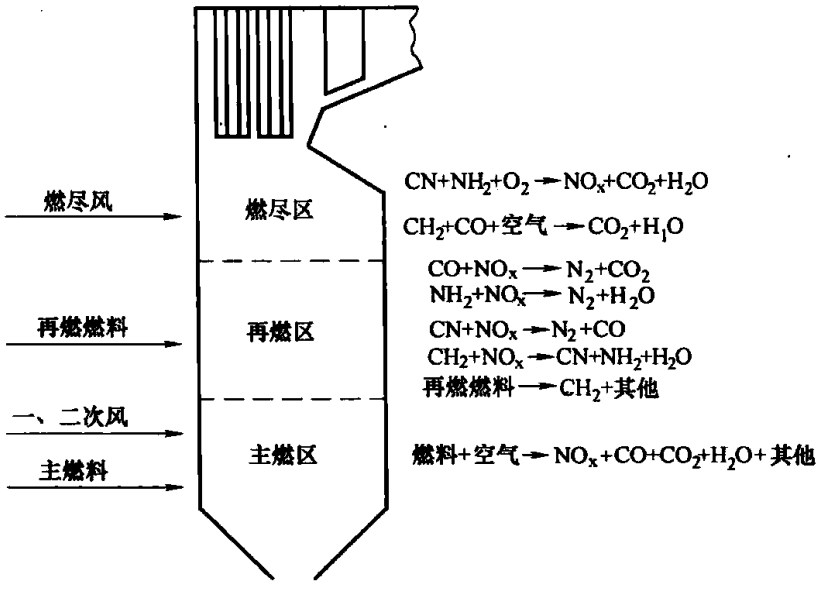


图 4-29　燃料分级燃烧原理示意图

燃料分级燃烧有炉内 NO_x 还原和燃烧器内 NO_x 还原两种，这表明 NO_x 燃烧可以在炉内或燃烧器内进行。

许多学者在研究燃料分级燃烧的还原机理后发现[51,52]，决定其还原效果的主要途径是以下两条反应：

$$C, CH, CH_2 + NO \longrightarrow HCN + \cdots \tag{4-91}$$

$$HCN + O, OH \longrightarrow N + \cdots \tag{4-92}$$

Thorne 等人[53]采用敏感性分析，在实验的基础上对燃料分级燃烧的还原机理进行分析后认为，对 NO 的还原最敏感的两个反应是：

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \tag{4-93}$$

$$C, CH, CH_2 + NO \longrightarrow HCN + \cdots \tag{4-94}$$

Hao Liu 、Wendt 认为[54,55]，在燃料分级燃烧过程中，氮氧化物主要是通过下列途径被还原的[42-44]：

$$NO + CH_i \longrightarrow HCN + products, i = 0,1,2 \tag{4-95}$$

$$NO + NH_i \longrightarrow N_2 + products, i = 0,1,2 \tag{4-96}$$

文献 [56] 的研究表明，在富燃料条件下，再燃燃料中含有一定量的含氮组分 HCN 对再燃过程有着重要的影响，再燃区内 HCN 浓度越高，NO_x 的还原效率就越高。Rüdiger 等人[57]也报道，在富燃料的再燃区中，煤热解气体中 HCN、NH_3 的存在对 NO_x 的还原效果有十分明显的影响。

在富燃料条件下，HCN 形成的主要来源是以下反应：

$$CH_i + NO \rightarrow HCN + \cdots \tag{4-97}$$

因此 HCN 的形成主要依赖于烃根的浓度。

Wendt[58]认为 HCN 按相反的 Zeldovich 路线 NCO→NH→N 实现转变，最后还原为 N_2：

$$HCN+O\rightarrow NCO+H \quad (4\text{-}98)$$

$$NCO+H\rightarrow NH+CO \quad (4\text{-}99)$$

$$NH+H\rightarrow N+H_2 \quad (4\text{-}100)$$

$$N+NO\rightarrow N_2+O \quad (4\text{-}101)$$

但在富氧条件下，烃根会与氧原子反应生成 CO：

$$CH_i+O\rightarrow CO+H+\cdots \quad (4\text{-}102)$$

上述反应机理说明，再燃区中生成的 CH_i 有两条可能的反应途径，取决于 CH_i 进一步所遇到的反应条件。在氧化性气氛中，会发生式（4-102）所示的反应，从而 CH_i 没有起到还原 NO_x 的作用，但如遇到还原性气氛，则按式（4-97）反应，进而达到了还原 NO_x 的目的。由此可以看出式（4-97）和式（4-102）都会消耗 CH_i，它们之间是相互竞争的关系。因此，要提高再燃区还原 NO_x 的效果，就应该尽量增加 CH_i 与 NO 接触的机会，一方面要增加 CH_i 的浓度，另一方面要控制再燃区的气氛，抑制 CH_i 与 O 的反应。再燃反应的化学动力学研究表明当过量空气系数为 0.9 左右时，生成的碳氢自由基浓度达到最大。

和空气分级燃烧相比，燃料分级燃烧的燃尽率与降低 NO_x 浓度的矛盾更加突出，由于燃料在燃尽区的停留时间很短，选择合适的 α_2 和利用“火上风”，组织好燃尽区的燃烧过程，以获得较高的燃尽率显得更为重要。

与空气分级燃烧相比，燃料分级燃烧需要在炉膛内有三级燃烧区，使得燃料和烟气在再燃区停留时间相对较短。所以，再燃燃料宜选用气体燃料，如天然气。如果采用煤粉，则要选择高挥发分的易燃煤种，并且要磨得很细。在一定燃烧温度和停留时间下，存在一个最佳 α_2，此时的 NO_x 浓度最低。一般对于不同的燃烧设备，α_2 在 0.7～1.0 之间，最佳值由实验确定。

4.4.2.2 燃料分级燃烧技术的主要影响因素

在采用分级燃烧技术时，为了有效降低 NO_x 的排放，采用合理的再燃区运行参数是非常关键的，其中，二次燃料的种类、二次燃料的比例、再燃区的过量空气系数、再燃区内温度以及烟气在再燃区内的停留时间等是影响 NO_x 还原效果的主要因素。

1. 再燃燃料种类的影响

从燃料分级燃烧原理可知，在燃烧区的还原性气氛中最有利于 NO_x 还原的成分是烃类（CH_i），因此选择再燃燃料时应采用能在燃烧时产生大量烃根而不含氮的物质，如天然气、丙烷等。图 4-30 表示不同种类的再燃燃料和再燃区过量空气系数 α_2 与 NO_x 浓度的关系[7]。由图可见，丙烷和其他燃料相比，在再燃区内能最有效地降低 NO_x 的浓度。这是因为丙烷能生成大量烃根而没有额外的氮类成分。各种煤种产生的烃类（CH_i）及含氮量不同，其降

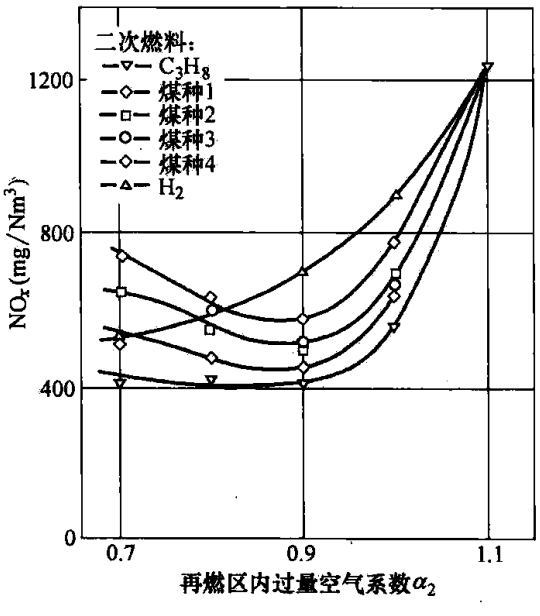


图 4-30 不同种类的二次燃料和再燃区内过量空气系数 α_2 及 NO_x 浓度的关系

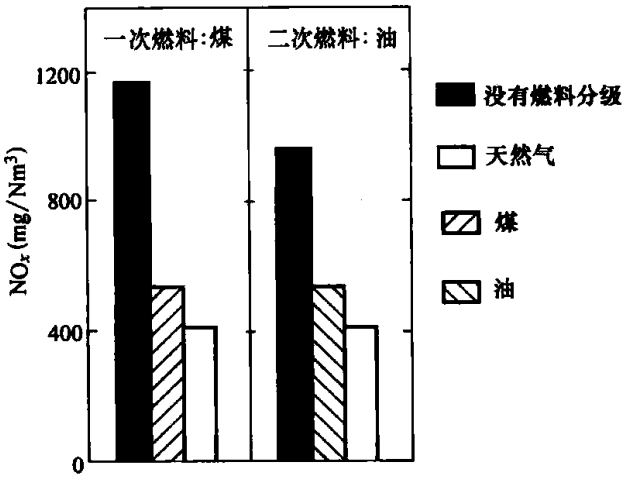


图 4-31　天然气、油和煤作为二次燃料时它们降低 NO_x 浓度效果的比较

低 NO_x 的效果也不一样[59-61]。而 H_2 降低 NO_x 的效果较差，因为它本身不能产生烃根。

图 4-31 是天然气、油和煤作为再燃燃料时降低 NO_x 浓度的效果比较[7]。显然，天然气是碳原子数目最多的烃，是最有效的再燃燃料。研究表明，气态烃燃料还原 NO_x 的能力随着烃分子中碳原子数目的增加而增加。

2. 再燃区内过量空气系数 α_2 的影响

如图 4-32 所示[38]，当二次燃料份额 f 为某值时，NO_x 排放量最少，而且，即使一次燃烧区内过剩空气系数 α_1 变化，上述规律不变，只改变 NO_x 的绝对值。通常，二次燃料量约占总输入热量的 10%～20%，对具体的再燃燃料，其合适的比例要由实验确定。还原区内过剩空气系数 α_2 通常为 0.7～1.0，对于不同的燃烧设备，由于具体的实验条件不同，如煤种、再燃燃料、温度和停留时间等，因此最佳的过量空气系数 α_2 值要通过实验确定。

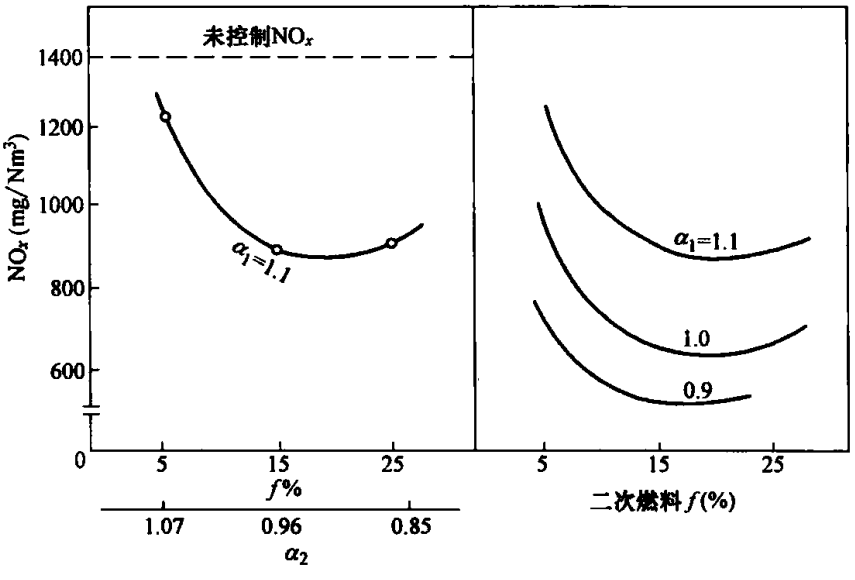


图 4-32　还原区过剩空气系数 α_2 对 NO_x 排放量的影响

3. 再燃区内温度的影响

在高温时，固定氮类化合物（NH_3、HCN、NO、焦炭氮）的分解速率较快，比较有利于增加 CH_i、O、OH 和 H 等反应基团的生成浓度。但是温度越高，在主燃区中生成的 NO_x 量也越高。当温度超过 1500℃后，热力型 NO_x 将会呈指数规律升高，因此再燃区温度应低于此温度水平，以免热力型 NO_x 的大量生成，导致锅炉 NO_x 排放整体水平的提高，从而降低再燃的脱硝效率。所以正确合理地控制再燃区内的温度水平是非常重要的。

一般来说，再燃区内温度越高，NO_x 的还原率也越高。高温有利于提高氮化合物（NH_3、HCN、NO、焦炭氮）的分解速率，有利于增加 CH_i、O、OH 和 H 等反应基团

的生成浓度。因此，提高再燃区温度，不仅能提高 NO_x 的还原率，而且还能促使含氮中间产物转变为 N_2。Tree 等人[50]在研究中发现，NO_x 的最大降幅发生在1000～1070℃的温度范围内。但是，也不是温度越高越有利于 NO_x 还原。文献[62]对甲烷再燃的 NO_x 还原过程进行了计算，并由计算结果整理得到了 NO_x 还原率与再燃区温度的关系，如图 4-33 所示。从图中可以看出，NO_x 还原率与再燃区温度存在极值关系。

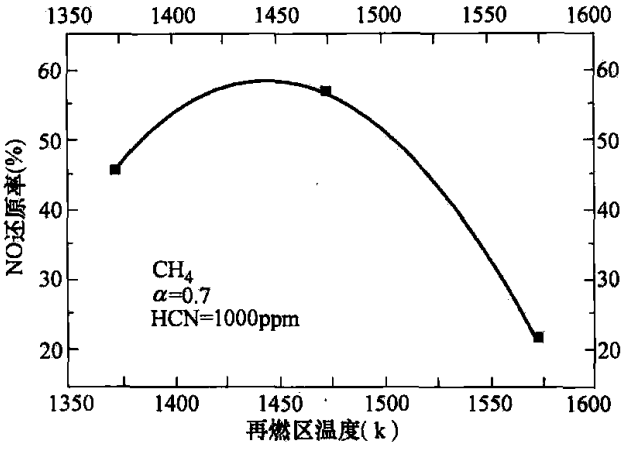


图 4-33　NO_x 还原率与再燃区温度的关系

虽然高温有利于提高氮的分解速率，但 1300℃又是热力型 NO_x 生成的转折温度，所以通常要求再燃区的温度水平在 1200℃左右，以保持较高的 NO_x 还原效率。

4. 再燃区停留时间的影响

再燃区停留时间取决于再燃区的长度，即二次燃料喷口距主燃烧器的距离。理论上，再燃区的温度越高，停留时间越长，还原反应越充分，NO_x 降低就越多。由于再燃区位于再燃燃料送入喷口和“火上风”喷口之间，因此再燃区的长度（停留时间）实际上由二次燃料喷口和“火上风”喷口的位置确定。而二次燃料喷口的位置还影响一级燃烧区的停留时间。如果为了增加再燃区的停留时间而减少一级燃烧区的停留时间，将二次燃料喷口布置在靠近主燃烧器的位置，这不仅会降低燃料的燃尽率，而且会使较多的过量氧进入再燃区而减弱了还原 NO_x 的效果。

图 4-34 为当一级燃烧区过量空气系数 $\alpha_1=1.08$、燃尽区过量空气系数 $\alpha_3=1.13$、二次燃料的比例为 20%时，二次燃料喷口位置对 NO_x 浓度的影响[7]。由图可见，二次燃料喷口距主燃烧器距离最远时的 NO_x 降低率最大。对不同的燃煤设备，最佳的停留时间要由实验确定。一般在二次燃料喷口位置的炉膛温度为 1200℃以上时，再燃区内烟气和燃料的停留时间在 0.7～1.5s 之间。有实验研究表明，当再燃区内的停留时间低于 0.7s 时，NO_x 的排放值会显著增加，而停留时间过长也不会进一步显著降低 NO_x 的排放。过长的再燃区停留时间还会缩短燃尽区的停留时间而导致燃烧效率下降。对燃尽区的要求与空气分级燃烧的一样，要求“火上风”有足够的穿透性和扰动，能很快和烟气混合以保证燃尽。一般在燃尽区的停留时间为 0.7～0.9s。

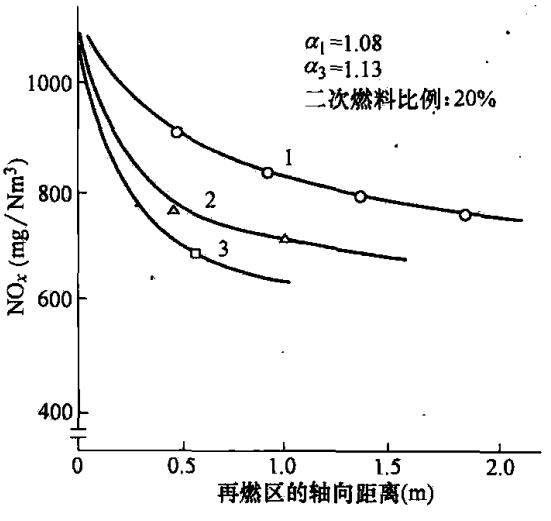


图 4-34　二次燃料喷口位置对 NO_x 浓度的影响

1—二次燃料喷口距主燃烧器距离为 1.23m；2—距主燃烧器 2.13m；3—距主燃烧器 2.58m

对不同的燃煤设备，最佳的再燃区停留时间要由实验确定。不同学者认为最佳的再燃

区停留时间是不同的，但一般在 0.4～1s 之间[19]。Nazeer 等人[63]认为，提高再燃区停留时间在刚开始时是有利的，但在超过 0.7s 以后，就变得不那么重要了。文献［64］认为再燃区内 0.25s 的停留时间就能取得良好的还原效果，但如能大于 0.5s 则更佳。

5. 再燃量的影响

为保证再燃过程的脱硝效果，必须在再燃区输入足够数量的再燃燃料，以保证再燃区内还原 NO_x 所必须的烃根浓度。文献［65］研究了 1250℃下三种不同煤粉所需的再燃燃料量。结果表明，在主燃区化学当量比为 1.0，再燃燃料质量分数为 0.22 时 NO_x 的排放量减少的最多。B. J. Overmoe 等人[66]也致力于再燃燃料量的研究。结果显示，NO_x 的排放量随再燃燃料的质量百分比的增加而减少。一旦再燃燃料的质量百分比超过了 15%，NO_x 的排放量便又出现增加的趋势。当再燃燃料比为 15% 时，NO_x 排放量从 1300mg/Nm^3 降到 900mg/Nm^3，当再燃燃料比为 25%时，NO_x 排放量又增加到 940mg/Nm^3。一般来说，二次燃料的比例在 10%～20%之间。再燃量越高，再燃燃料的脱硝效果越好，但是对于不同种类的再燃燃料，其合适而经济的再燃量需要由实验确定。再燃燃料量过高将会降低再燃燃料的燃尽率，容易造成炉膛内壁还原性腐蚀和灰熔点降低。

6. 再燃区混合状况的影响

再燃区再燃燃料与主燃烧区燃烧产物的混合状况对 NO_x 的还原率也有明显的影响。由于再燃区空气过量系数小于 1.0，再燃区再燃燃料与主燃烧区燃烧产物混合得越好，NO_x 与还原基（如 CH_i 和 NH_i 等）的反应机会越大，因而 NO_x 的还原率也就越大。合适的再燃燃料喷射速度，可以改善再燃燃料与 NO_x 的混合。再燃燃料喷入的最佳位置应该选择在形成 NO_x 浓度最高的地方[63]，这样有利于形成富燃料的还原性气氛以提高 NO_x 的还原率。

4.4.2.3 超细煤粉再燃技术

1. 煤粉分级燃烧技术的研究状况

以往的再燃技术多采用天然气作为再燃燃料，这是因为燃料分级燃烧在炉膛内需要三级燃烧区，这使得再燃燃料在炉内的停留时间缩短，所以二次燃料最好选用易于燃烧的气体燃料。但是这要求有稳定的天然气气源，因此只能在有条件的电厂实施。

国外早在 20 世纪 80 年代中后期就已经开始进行煤粉分级燃烧技术的研究。近几年，一些理论和研究成果已应用于实际工程。美国能源部（DOE）将采用煤粉分级燃烧对 NO_x 排放控制的工程作为 CCT（Clean Coal Technology）的示范项目[19,62-64,67-69]。该技术分别应用在纽约州电气公司（NYSEG）Milliken 电站的 150MWe 的四角切向燃烧锅炉和纽约柯达（Kodak）电厂的 50MWe 的旋风锅炉上。其主燃区燃料和再燃区燃料均采用高挥发性的匹兹堡烟煤。运行结果表明：在保证原有可靠的锅炉操作，维持必须的蒸汽参数的条件下，对于四角切向锅炉，NO_x 降低率高达 52%；对于旋风炉，NO_x 降低率高达 57%。

国内对煤粉炉内煤粉分级燃烧还原 NO_x 技术的理论研究尚属起步阶段。20 世纪 90 年代末，才出现极少数的有关煤粉分级燃烧的报道，但相关研究仅处于小型实验阶段。清华大学以化学动力学为基础，对以褐煤为再燃燃料的煤粉分级燃烧机理进行了探讨[62]；华北电力大学高正阳、阎维平等[70]在高温气体携带炉上，进行了煤粉分级燃烧中 NO 还原效率的研究，认为 NO 还原的效率与煤粉粒径基本成线性关系，再燃区最佳停留时间约为 0.8s；华中理工大学曾汉才等[38]采用烟煤、贫煤以及二者的混煤在一台 92.9kWh 的

卧式煤粉燃烧炉上进行了燃料分级燃烧的实验，研究发现分级燃烧对高挥发分煤的 NO_x 排放浓度降低效果显著。

2. 超细煤粉分级燃烧技术的提出

以煤粉作为再燃燃料与以天然气作为再燃燃料不同，天然气分级燃烧为单纯的气体均相还原机理，并且燃尽速度快。而煤粉分级燃烧不仅有挥发分的均相还原机理，还有煤焦的异相还原机理，而且在燃尽时间方面相对天然气再燃要长一些。

国外的研究与实际运行表明，煤粉分级燃烧技术仍存在着某些弊端。由于燃料在炉内停留时间相对缩短，造成 NO_x 的还原率低、飞灰含碳量增加，锅炉燃烧效率下降等一系列问题，对于低挥发性煤种，这种情况尤为突出。因此，这一技术的应用受到一定的限制。

解决这一问题的一种途径是提供充分的燃烧时间，这就需要增加炉膛的纵向高度。电站锅炉从上到下都被结构钢架所支撑，为了增加停留时间，要分解整个锅炉，并提高结构钢架，这需要花费大量的时间和资金[69]，显然难以实现。第二种途径就是将煤粉磨得更细些，实现燃料燃烧特性的改善，以便在可获得的停留时间内完全燃烧。但是如果锅炉全部燃料采用超细煤粉，就需要全面改进磨煤机部件和分离器结构形状，或提高磨煤机的转速。这不但在一定程度上增加了运行成本，还会引起一些其他问题，比如旋风炉飞灰含碳量增加的问题，飞灰中颗粒物粒度减小给烟气的除尘带来压力的问题。考虑到煤粉分级燃烧技术中引起燃料燃尽率下降的主要原因是由于再燃燃料在炉内的停留时间相对较短，因此提出了超细煤粉分级燃烧技术，即再燃燃料采用超细煤粉进行燃烧。

对于超细煤粉，现在燃烧工程上还没有严格的定义，通常将较常规煤粉更细的煤粉称为超细煤粉，通常泛指粒度小于 40μm 的煤粉。

超细煤粉作为再燃燃料，由于其反应活性增加，挥发分析出速度加快，着火提前，不但可以在较短的停留时间内达到较高的 NO_x 还原率，而且由于再燃燃料燃尽特性的改善，在较短的燃尽区停留时间内便可燃尽，从而提高炉内燃料的燃尽率。因此，超细煤粉分级燃烧技术的应运而生，无疑为煤粉分级燃烧技术开辟了更加广阔的应用前景。

有关超细煤粉分级燃烧的理论及研究近几年引起了有关科研机构的极大兴趣。姜秀民对超细煤粉的燃烧特性进行了较为全面地研究[71]；徐璋博士对超细煤粉分级燃烧中部分影响因素进行了研究[72]，认为煤粉细度对于降低 NO_x 排放的影响不是很大，主要是对燃尽有影响；对于不易着火、燃尽的煤，在尽量增加再燃区停留时间的同时，还得保证足够的主燃区停留时间。

上海理工大学金晶等人[73-76]研究了超细煤粉分级燃烧脱硝技术。研究结果表明，对于不同的主燃区燃烧煤种超细煤粉分级燃烧均能起到显著降低 NO_x 排放的作用，但各煤种的脱氮效果有所差异。其中，褐煤的效果最为明显，无烟煤的效果最差，而烟煤的效果与褐煤比较接近。煤中的挥发分含量是造成这种差异的主要原因。煤粉越细，其脱硝效果越强，同常规粒度煤粉再燃相比，以超细煤粉作为再燃燃料，NO_x 的脱除率显著增加，可达到 70%，最佳再燃燃料粒度为 20μm；当温度低于 1200℃时，再燃区内温度越高，NO_x 的脱除率也越高；随着再燃燃料比例的增加，各工况均呈现 NO_x 排放量降低、脱氮率增加的趋势，且在再燃燃料比例小于 20%时，变化的趋势十分明显；再燃燃料比例大于 20%后，NO_x 排放量变化和脱氮效果都趋于平缓。

影响煤粉再燃的基本因素和天然气再燃时相似，而且煤粉细度对再燃效果影响较大。为保证在较短的停留时间内燃尽，煤粉颗粒越细脱硝效果越好。超细颗粒还可以提供较大

的比表面积，增加煤粉的反应活性，使挥发分析出速度加快，着火提前，可在较短的停留时间内得到较高燃尽效率。煤粉相对成本较低，供应及应用方便，也可以取得较好的脱硝效果，但对挥发分含量和煤粉细度要求较高。

采用超细煤粉作为二次燃料，其燃料种类和主燃料相同，运输及燃烧方式相同，运行成本更低，脱硝效率在一定情况下甚至高于天然气再燃[77]。但是，因为是异相反应，煤粉的燃尽率低，容易造成飞灰含碳量增加、锅炉效率降低。而一味地降低煤粉细度会增加运行费用，所以并不是可取之道，必须综合考虑煤粉的经济细度。

3. 超细煤粉分级燃烧技术的可行性及发展前景

超细煤粉分级燃烧是煤粉分级燃烧技术的进一步发展和深入，其还原机理虽然与煤粉分级燃烧有共同之处，但是由于再燃燃料采用超细煤粉，使其燃烧特性得到了明显改善，反应活性提高，挥发分析出速度加快，着火提前，因此在较短的再燃区停留时间内便可达到较高的 NO_x 还原率，这十分有利于缓解由于再燃区的存在造成的燃料燃尽率下降的问题。另外，由于异相还原作用的明显提高，从而更加有利于 NO_x 的还原。所以，采用超细煤粉作为再燃燃料，不但可以达到较好的 NO_x 还原效果，而且再燃燃料在较短的停留时间内便可燃尽，从而保证了良好的燃烧效率。

随着环保要求的不断提高，迫切需要研究适应我国国情的低 NO_x 燃烧技术。采用超细煤粉分级燃烧技术，不但再燃区还原性气氛稳定，NO_x 的还原率较高，而且投资不高，理论上成熟，容易实施，适用于大多数类型的燃煤锅炉，因此是当今最经济、有效的低 NO_x 燃烧技术之一。研究表明，采用超细煤粉分级燃烧，一般情况下可以使 NO_x 排放浓度降低 50%～70%。对于燃煤锅炉，采用超细煤粉作为再燃燃料，由于其一次燃料、二次燃料种类相同，因此无需考虑双重燃料燃烧和输送的问题，这对在大量煤粉炉上使用燃料分级燃烧技术提供了十分有利的条件。因此，采用超细煤粉的分级燃烧技术，无论在技术上、设备配置上还是在脱氮效率上均可与天然气分级燃烧媲美。从我国的经济条件和资源状况考虑，采用超细煤粉分级燃烧技术降低 NO_x 的排放将具有很好的现实意义和广阔的应用前景。

4. 超细煤粉分级燃烧 NO_x 的还原及破坏机理

（1）均相还原机理

Abbas T 在文献［78］中表明，随着煤粉粒度的减小，煤粉挥发分析出与燃烧的速率提高。挥发分快速析出使得原来的燃烧化学反应平衡受到破坏。从挥发分角度上说，平衡向着有利于析出更多挥发分的方向移动，从而达到一个新的平衡，这就意味着燃料中会有更多的含氮的功能团参与挥发分析出的反应，生成较多以挥发分形式析出的氮，相反以焦炭形式析出的氮会减少。研究表明，挥发分及挥发分氮析出越多，产生的烃根及含氮组分的浓度越高，在还原性气氛下，它们与 NO_x 发生还原反应的速度越快，还原效果就越好。

此外，与较粗的煤粉颗粒相比，由于小颗粒的燃烧迅速，使得在颗粒表面上 O_2 的消耗加速，颗粒表面附近 O_2 分压力降低较快，从而生成了更多的 CO 气体，所以在燃烧过程中煤粉颗粒表面的还原气氛随之加强，从而使得更多 NO_x 被还原成 N_2。

煤粉细化后，煤粉本身的热阻减小，因而煤粉气流的温升加快，使煤粉颗粒群的着火提前，煤粉气流在再燃区的停留时间相对延长，NO_x 分解还原的时间也相应增加。

因此以超细煤粉作为再燃燃料，对 NO_x 的还原效果将明显改善。

（2）异相还原机理

均相还原是 NO_x 还原化学反应动力学的基础，但是对于煤粉燃烧，由于反应物、生成物分别处于气相和固相，所以将发生多相反应。异相还原反应可以在焦炭的外表面上进行，也可以深入到焦炭空隙的内表面进行。研究表明，当温度较高时，反应受扩散因素的控制，异相反应集中在焦炭外表面上进行；相反，在低温时，反应受化学反应动力学因素控制，反应将深入到焦炭的空隙表面进行。

焦炭与 NO_x 的异相反应是非常复杂的，它包括 NO_x 向焦炭表面的扩散；NO_x 在焦炭表面的吸附；NO_x 向内孔的扩散；NO_x 与焦炭内外表面的化学反应形成的反应产物以及反应产物的热解、比表面积的变化等。通常 NO_x 在颗粒内外的质量扩散不是关键因素，因此动力学分析主要集中在吸附和表面反应上。

在异相系统中存在着明显的相界表面，而相界表面固相侧的吸附作用，对异相反应产生很大的影响。发生在焦炭表面的吸附作用包括物理吸附和化学吸附。所谓物理吸附是指焦炭表面上原子的价已被相邻原子所饱和，分子间的引力是焦炭表面分子和 NO_x 之间的作用力。化学吸附是指焦炭表面上原子的价未完全被相邻原子所饱和，还有剩余的成键能力，在焦炭和 NO_x 之间有电子移动，生成化学键。这两种吸附是相容的，随着外界条件的变化可以同时发生。一般低温下进行的吸附主要是物理吸附，而化学吸附主要在高温下进行。研究表明异相反应的速度与 NO_x 分子所覆盖的焦炭表面成正比，所覆盖的面积越大，吸附量就越大，反应速度也越快。

发生在焦炭表面的 NO_x 与焦炭的主要反应是：

$$NO+C_{(f)}\rightarrow C(O)+\frac{1}{2}N_2 \tag{4-103}$$

$$C(O)\rightarrow CO \tag{4-104}$$

$$NO+CO\rightarrow CO_2+\frac{1}{2}N_2 \tag{4-105}$$

$$CO+C(O)\rightarrow CO_2+C_{(f)} \tag{4-106}$$

这里 C（O）是指化学吸附表面的氧，$C_{(f)}$ 是活性炭的位置。

上述化学反应的速度可表示为：$v=k\cdot s\cdot p_{NO}^{b}$ (4-107)

式中 b——反应级数；

s——煤焦的比表面积；

k——反应速度常数。

根据 Arrheniu 公式，k 可表示为：

$$k=k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4-108}$$

由式（4-107）知，在其他条件相同的情况下，煤焦的比表面积越大，其反应速度越快。

以超细煤粉作为再燃燃料，煤粉粒径大大减小，煤的比表面积将显著增加，为异相还原反应提供了良好的反应条件。所以，对于超细煤粉分级燃烧，NO_x 和焦炭的异相还原反应显得尤为重要。

Thorne L R Burch[53]在主燃烧区过量空气系数为 1.1，再燃区温度为 1100℃的条件下，以褐煤为再燃燃料，考察了煤焦异相还原 NO 反应的作用，认为在再燃区气氛处于富燃料条件下，煤焦的异相还原反应在煤粉再燃烧还原 NO 过程中起主导作用。Chen[79]与 Thomas E. Burch 在相同的条件下，进行了褐煤煤焦还原 NO 的研究，发现异相还原反应对褐煤而言，在较大的再燃区过量空气系数范围内超过了均相还原反应的作用，在再燃区

过量空气系数为 0.88 时，可占到总还原效果的 65%。Hao Liu[54]在主燃区过量空气系数为 1.2，再燃区温度为 1100℃，停留时间为 360ms 左右的条件下，研究了烟煤还原 NO 时煤焦的作用，发现再燃区过量空气系数在 1.03～1.12 范围内变化时，随再燃区过量空气系数的提高，煤焦异相还原的作用增加，当再燃区过量空气系数为 1.12 时，其贡献最大，高于 40%。由此可见煤焦的异相还原反应在超细煤粉分级燃烧还原 NO 的过程中能起到很大的作用。

5. 超细煤粉分级燃烧降低 NO_x 的影响因素[80]

上海理工大学金晶等人[73-76]深入系统地研究了超细煤粉再燃降低 NO_x 排放技术中主要影响因素的影响规律，其研究结果如下：

(1) 再燃燃料粒度对 NO_x 还原效果的影响

在保证其他条件不变情况下，通过改变再燃燃料的细度，来研究再燃燃料粒径对 NO_x 还原效果的影响。

图 4-35 表明了再燃燃料粒度对 NO_x 的排放量及还原率的影响。从图 4-35 (*b*) 中可以看出，再燃燃料粒径越小，NO_x 还原率越高。当再燃比为 20%时，16.8μm 的再燃燃料的脱氮率较 60.8μm 的再燃燃料的脱氮率提高了 15%以上。

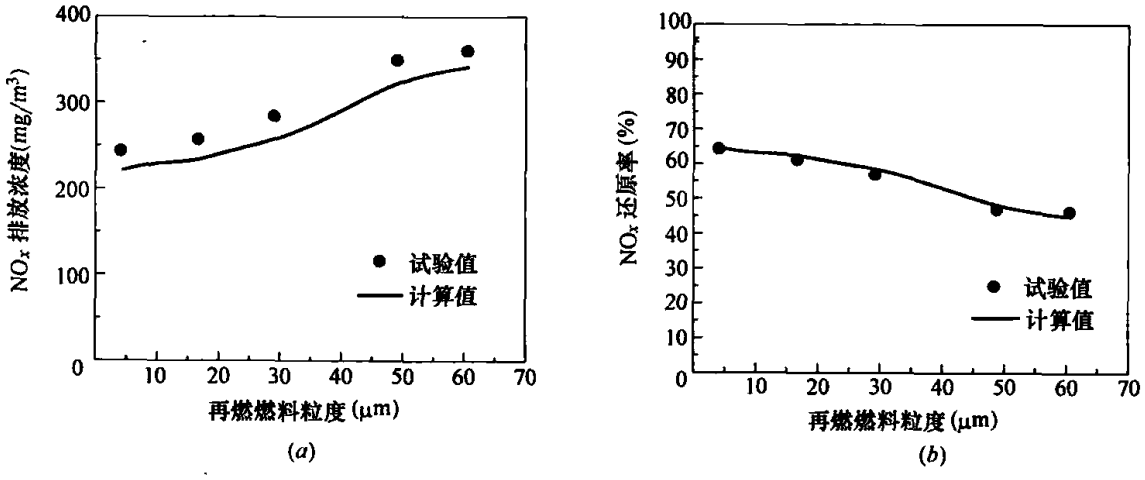


图 4-35 再燃燃料粒度对 NO_x 排放量及还原率的影响

(*a*) NO_x 排放量；(*b*) NO_x 还原率

由前面的分析可知，随着再燃燃料粒度的减小，挥发分的析出速率提高，析出量增加，而且煤粉粒度越小，析出的碳氢组分量越多，在再燃区的贫氧条件下，这些碳氢基团和 NO_x 发生还原反应，使 NO_x 排放量进一步降低，脱氮率增加。

再燃燃料粒度变小后，煤的比表面积显著增加，加大了焦炭与 NO_x 的接触面积，异相还原反应速度提高，使得超细煤粉比常规粒度的煤粉具有更高的反应活性。另外，随着再燃燃料粒度的减小，挥发分以更强烈的“喷射方式”由颗粒内部向外释放[71]，导致煤焦表面的凹凸、孔隙得到强化，为异相还原反应提供了良好的反应条件。

(2) 再燃区温度对 NO_x 还原效果的影响

在其他条件不变的情况下，通过改变炉膛温度，来研究再燃区温度对 NO_x 还原效果的影响。由于实验条件的限制，再燃区最高实验温度不超过 1200℃。图 4-36 中结果显示，再燃区内温度越高，NO_x 的还原率也越好。这主要是因为较高的再燃区温度，有利于燃料挥发分的快速析出，提高固定氮类化合物 (NH_3、HCN、焦炭氮) 的分解速率，促进

C_nH_m，OH 和 H 等反应基团的生成，而且在再燃区的还原性气氛中，含氮组分与 NO_x 发生的还原反应占主导地位。煤粉热解特性研究表明[81]，随着温度的升高，再燃燃料的碳氢组分析出总量增加，因此使 NO_x 的还原速率提高。但是计算结果表明在再燃区温度等于 1200℃时，NO_x 的还原率达到最大值，随着温度的进一步提高，NO_x 的还原率呈明显下降趋势。

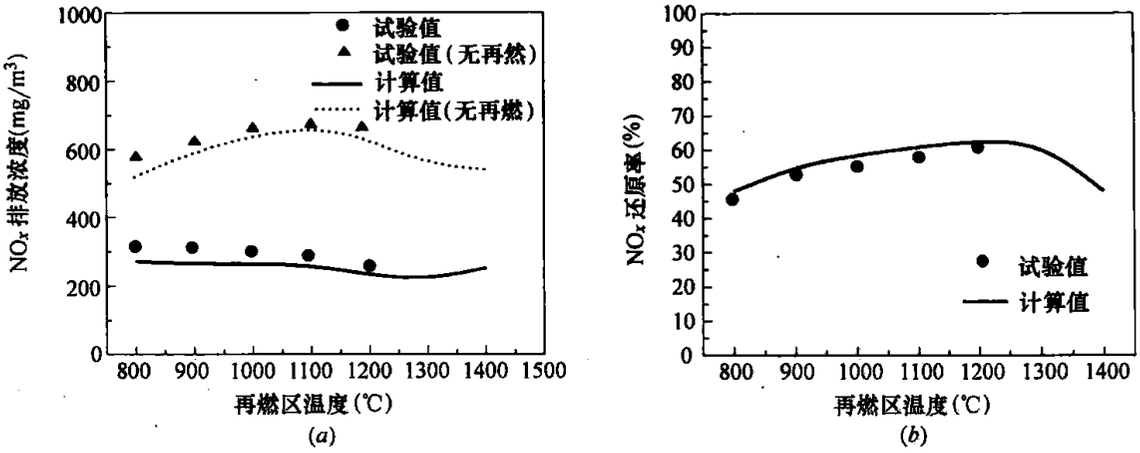


图 4-36　再燃区温度对 NO_x 排放量及还原率的影响

(*a*) NO_x 排放量；(*b*) NO_x 还原率

这是因为再燃区的温度对再燃区 NO_x 还原反应的影响十分敏感。再燃区温度过高时，空隙熔融的影响会导致煤粉粒径收缩，煤焦孔隙变窄、比表面积减小，对异相还原反应起到一定的抑制作用。这一研究结果与文献［62］的研究结果较为吻合。

（3）再燃燃料喷射位置（主燃区停留时间）对 NO_x 还原效果的影响

在保证其他条件不变的情况下，通过改变再燃燃料喷射位置来改变主燃区的长度，研究其对 NO_x 排放的影响规律。图 4-37 表明，主燃区停留时间存在一个最佳值。对于神府烟煤，最佳主燃区停留时间为 0.9s。

主燃区停留时间过短时，由于主燃料燃烧不充分，会有较多的剩余氧量进入再燃区，从而削弱了再燃区的还原性气氛，另外由于主燃料 NO_x 释放不完全，造成燃尽区中产生较多的 NO_x，使再燃区中被还原的 NO_x 量减少；如果主燃区停留时间过长，再燃燃料喷口离主燃料喷口太远时，再燃燃料远离炉膛局部高温区，较低的温度不利于 NO_x 的还原反应。另外，炉膛高度一定时，过长的主燃区停留时间还会导致再燃区和燃尽区中停留时间的缩短，从而降低 NO_x 还原率和燃料的燃尽率。

对于神府烟煤，在 0.9s 的主燃区停留时间内，几乎各种粒度的煤粉均可发生着火反应，释放出挥发分，并发生挥发分着火，产生挥发分 NO_x。燃烧理论表明，煤粉燃烧时由挥发分 N 生成的 NO_x 占燃料型 NO_x 的 60%～80%，所以主燃料产生的 NO_x 在主燃区中已大部分释放出来。但是粒径较粗的焦炭粒子不能完全燃尽，只有在燃尽区中继续燃烧。煤阶越高、煤粉粒度越大的煤粉，所需要的着火和燃尽时间越长。因此，在燃烧条件一定时，主燃区的最佳停留时间主要与一次燃料的种类有关，一般主燃料煤阶越高，对应的主燃区最佳停留时间越长。通常，在保证主燃区燃料基本燃尽及 NO_x 释放量达到最大值的前提下，应尽量缩短主燃区长度，使再燃燃料在较高的温度环境投入，并确保一定的再燃区和燃尽区的停留时间。

（4）再燃燃料比例对 NO_x 还原效果的影响

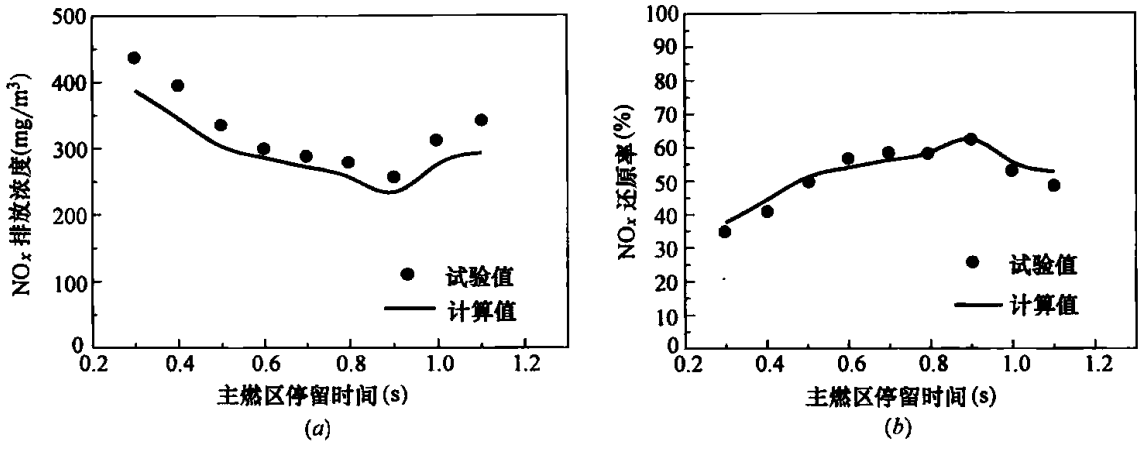


图 4-37　主燃区停留时间对 NO_x 排放量及还原率的影响

(a) NO_x 排放量；(b) NO_x 还原率

再燃燃料占总燃料量的质量分数在超细煤粉分级燃烧过程中是一个十分重要的影响因素。为了达到一定的 NO_x 的还原效果，必须送入足够数量的再燃燃料，以保证再燃区内还原 NO_x 所必需的烃根浓度。如果再燃燃料量太小，在再燃区产生的 CH_i 基团过少，NO_x 的还原效果不够明显；如果再燃燃料量太大，一方面还原 NO_x 的效果已不明显增加，另一方面会带来再燃燃料加工、输送费用增加、燃料燃烧不充分等一系列问题。

图 4-38 为在保证其他条件不变的情况下，通过改变再燃燃料比例，研究其对 NO_x 还原效果的影响。图中表明，随着再燃燃料比例的增加，NO_x 的还原率呈上升趋势，但当再燃燃料比例大于 25%后，NO_x 还原率的升高趋于平缓。

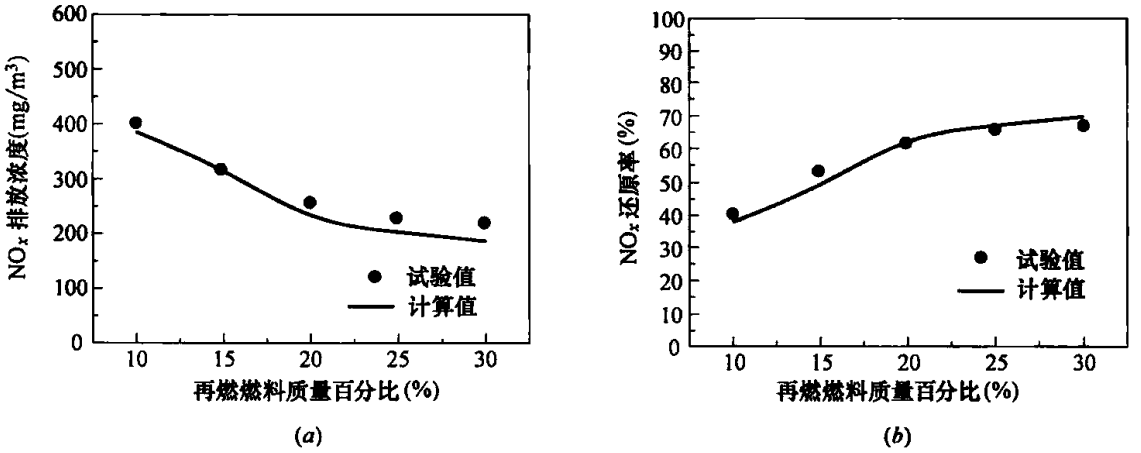


图 4-38　再燃燃料比例对 NO_x 排放量及还原率的影响

(a) NO_x 排放量；(b) NO_x 还原率

随着再燃燃料量的增加，导致再燃区内随挥发分释放的 CH 基团和含 N 组分浓度增加，NO_x 还原率增加。但当再燃燃料量达到一定值以后，继续增加还原 NO_x 基团，脱氮的作用不会再明显增加。

(5) 再燃区停留时间对 NO_x 还原效果的影响

在保证其他条件不变的情况下，通过改变燃尽风喷口的位置来改变再燃区的长度，从而改变再燃区的停留时间。从图 4-39 中可看出，提高再燃区停留时间有利于降低 NO_x 的排放，但随着停留时间的进一步增加，其变化趋势趋于平缓。对于神府烟煤当再燃区停留时间达到 0.75s 后，NO_x 的排放量及还原率基本不再明显变化。

理论上，再燃区停留时间越长，还原反应越充分，降低 NO_x 的效果就越明显。但是，再燃区位于再燃燃料喷口和燃尽风喷口之间，在炉膛高度一定时，如果为了增加再燃区的停留时间而将再燃燃料喷口布置得距主燃烧器太近，不仅会降低主燃料的燃尽率，而且会减弱 NO_x 的还原效果。保证了一定的主燃区长度，过长的再燃区停留时间又会导致燃尽区停留时间的缩短，使燃烧效率下降。所以受到炉膛尺寸和燃尽率的制约，我们不能一味地追求过长的再燃区停留时间。

研究表明[70]，还原性气氛下，以 HCN、NH_3 等形式释放的挥发分 N 主要在 0.4s 前释放，0.4s 以后，燃料氮主要以焦炭氮形式释放。因此，为了保证再燃区中一定的 NO_x 还原效果，应尽量使再燃燃料的挥发分 N 释放完全，防止燃尽区中产生较多的 NO_x，从这一角度考虑，再燃区内的停留时间也不宜小于 0.4s。

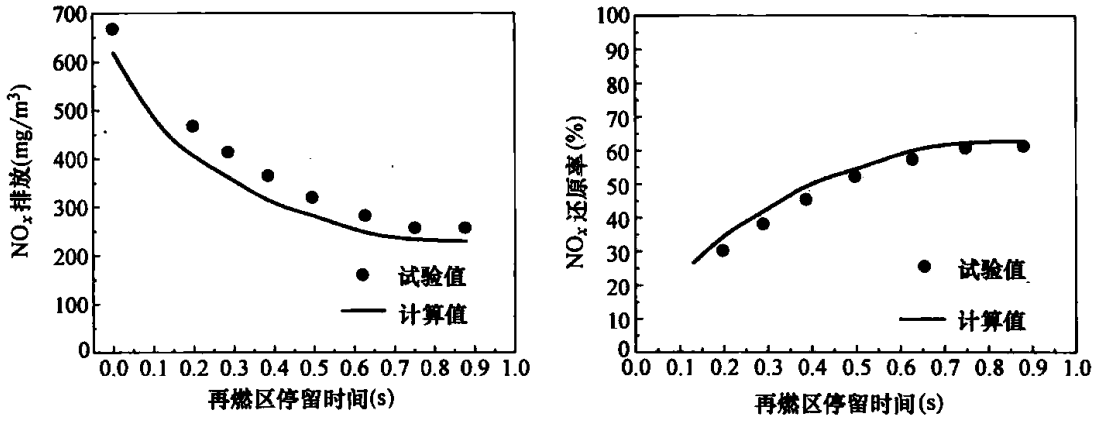


图 4-39　再燃区停留时间对 NO_x 排放量及还原率的影响

(*a*) NO_x 排放量；(*b*) NO_x 还原率

(6) 再燃区过量空气系数对 NO_x 还原效果的影响

对于某一煤种，实验中保持总燃料量不变。因此，在保证总的过量空气系数不变的情况下，其总风量是一定的。通过改变燃尽风占总风量的比例，就可以相应地改变再燃区的过量空气系数。图 4-40 是再燃区过量空气系数对 NO_x 排放量及还原率的影响。

由图可见，在再燃区过量空气系数小于 1 的富燃料情况下，十分有利于 NO_x 的还原，

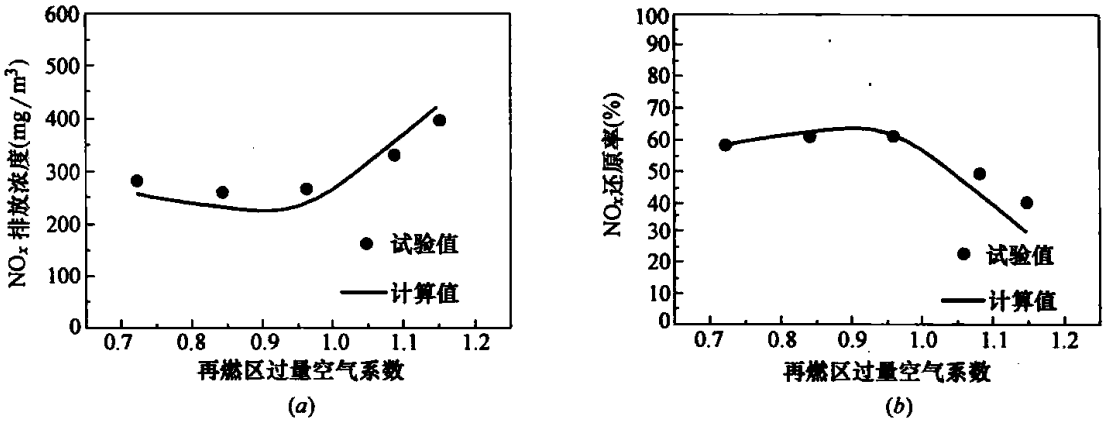


图 4-40　再燃区过量空气系数对 NO_x 排放量及还原率的影响

(*a*) NO_x 排放量；(*b*) NO_x 还原率

而在再燃区过量空气系数大于1的富氧情况下，其还原效果明显减弱。再燃反应的化学动力学研究表明[7]，碳氢自由基生成的峰值集中在过量空气系数为0.9附近。如果再燃区过量空气系数过小，又会影响再燃燃料挥发分N的释放[74]，使NO_x排放量呈现上升的趋势。由此可见，再燃区过量空气系数存在一个最佳值，对于神府烟煤其值为0.9。

(7) 再燃燃料种类对NO_x还原效果的影响

在其他条件不变的情况下，以平均粒径为60.8μm神府烟煤作为主燃料，分别选用了平均粒度为15μm左右的神府烟煤、龙口褐煤、新泰贫煤、晋城无烟煤作为再燃燃料，进行了对比实验，研究结果如图4-41所示。图中表明，对于高挥发分的龙口褐煤和神府烟煤有较好的NO_x还原效果，而新泰贫煤、晋城无烟煤的NO_x还原效果较差。

煤中的挥发分及氮含量是造成这种差异的主要原因。研究表明[81]，挥发分含量较高的煤种作为再燃燃料燃烧时挥发分析出量较多、析出速率较快，可以产生更多的碳氢组分，从而使更多的NO_x被还原。

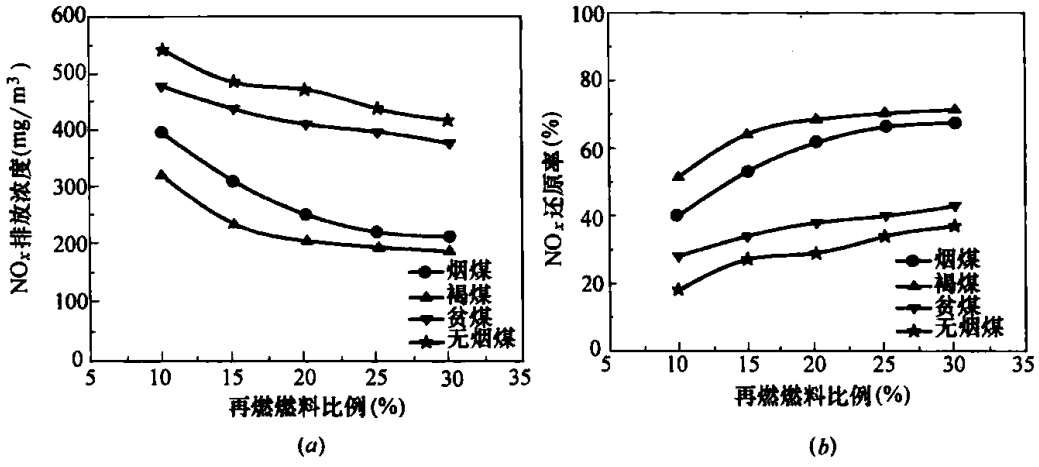


图4-41 再燃燃料种类对NO_x排放量及还原率的影响

(a) NO_x排放量；(b) NO_x还原率

再燃燃料的含氮量越多时，在氧化性气氛下会产生更多的NO_x，相反在还原性气氛下，会产生较好的NO_x还原效果。这是因为挥发分中的含氮组分在氧气不足的条件下主要发生形如$RN_i+NO\rightarrow N_2+\cdots$的反应，从而更有效地还原$NO_x$[82,83]。

对于高挥发分的再燃燃料，其燃料中的氮以挥发分氮的形式析出的比例较大，焦炭氮的比例较小，在燃尽区产生的NO_x量较少，此时挥发分中氮组分越多，还原效果越好。对于低挥发分的煤种，燃料氮以焦炭氮形式析出的量较高，此时含氮量越高，在燃尽区中生成的NO_x量越大，最终NO_x的排放量会明显增加。因此再燃燃料最好选用高挥发分的煤种。

(8) 主燃料种类对NO_x还原效果的影响

在保证其他条件不变的情况下，通过改变主燃料的种类，来研究主燃料特性对NO_x排放的影响。实验中分别以平均粒径为60μm左右的神府烟煤、龙口褐煤、新泰贫煤、晋城无烟煤作为主燃料，以平均粒径为14.8μm的龙口褐煤作为再燃燃料。

由图4-42可以看出，无论对于龙口褐煤、神府烟煤、新泰贫煤还是晋城无烟煤，采用超细的龙口褐煤作为再燃燃料时均能起到显著降低NO_x排放量的效果，但各煤种脱氮

的效果存在差异。主燃料为龙口褐煤时的脱氮效果最为明显，当再燃燃料质量比例为20%时，NO_x 还原率达 72.3%；无烟煤的还原效果相对较差，但也有 50.1%的还原率；烟煤的还原率达到了 68.5%。主燃料为龙口褐煤时，当再燃燃料比例大于 15%后，NO_x 还原率的变化趋势已较为平缓，主燃料为神府烟煤、新泰贫煤、晋城无烟煤时，再燃燃料比例大于 20%后，NO_x 还原率的变化趋势才变得较为平缓。

煤中挥发分含量越高，产生的挥发分 NO_x 比例就越多，焦炭 NO_x 比例就越少。因为煤粉中挥发分含量少时，芳香环结构中杂环键破裂所需的温度较高，所以在较高的温度下才能释放出大量 NO_x。研究表明，在再燃区中，由主燃区生成的挥发分 NO_x 较焦炭 NO_x 更容易被还原[84]。因此，挥发分含量高的煤种生成的挥发分 NO_x 就多，再燃区中被还原的 NO_x 也相对较多，其 NO_x 还原率就较高。

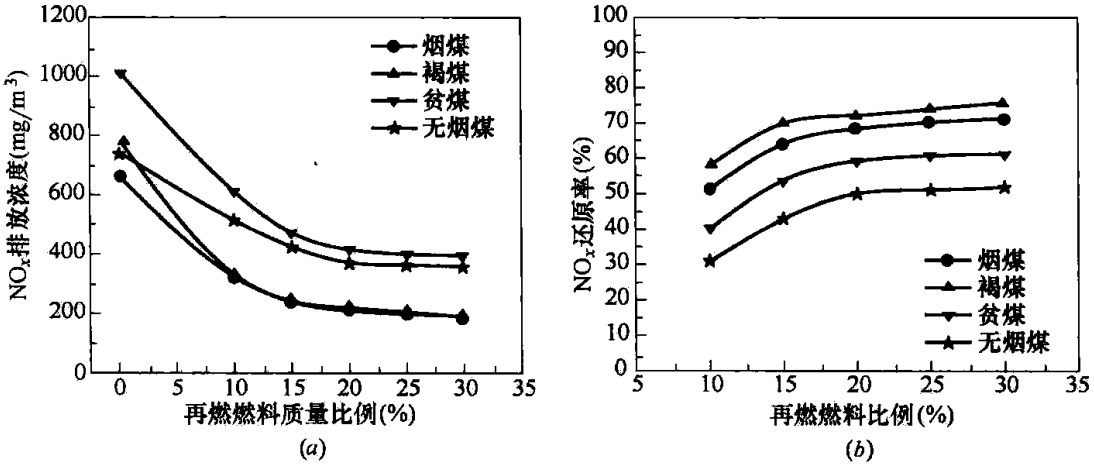


图 4-42　主燃燃料种类对 NO_x 排放量及还原率的影响

(a) NO_x 排放量；(b) NO_x 还原率

4.4.2.4　天然气再燃降低 NO_x 排放

再燃燃料可以是气体（天然气、焦炉煤气等）、液体（水煤浆、重油等）或固体（煤、生物质燃料等）。但在研究中发现，再燃燃料的种类对 NO_x 的还原率有重要的影响。虽然天然气、油和煤等碳氢化合物都可以作为再燃燃料，但从提高再燃区内还原 NO_x 的效果来说，天然气再燃更适合 NO_x 控制这一目的。由于天然气本身不含氮、灰和硫，因此它不会加重 NO_x 的排放水平，也不会产生腐蚀性化合物，且能比其他燃料产生更多的烃根，因而被认为是最理想、使用也最为广泛的再燃燃料。

1. 天然气再燃还原 NO_x 的机理

在再燃过程中，CH_4 可以通过与 O、H、OH 离子等物质的反应而生成大量的 CH_i ($i=1\sim3$) 物质[85]：

$$CH_4+M \rightleftharpoons CH_3+H+M \tag{4-109}$$

$$CH_4+O \rightleftharpoons CH_3+OH \tag{4-110}$$

$$CH_4+H \rightleftharpoons CH_3+H_2 \tag{4-111}$$

$$CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O \tag{4-112}$$

$$CH_3+M \rightleftharpoons CH_2+H+M \tag{4-113}$$

$$CH_3+OH \rightleftharpoons CH_2+H_2O \quad (4\text{-}114)$$

$$CH_2+H \rightleftharpoons CH+H_2 \quad (4\text{-}115)$$

CH_i（i=1～3）类物质可进一步相互反应生成 C_2H_i（i=2～6）类物质：

$$2CH_3+M \rightleftharpoons C_2H_6+M \quad (4\text{-}116)$$

$$2CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5+H \quad (4\text{-}117)$$

$$CH_3+CH_2 \rightleftharpoons C_2H_4+H \quad (4\text{-}118)$$

C_2H_i（i=2～6）类物质之间也可相互转化：

$$C_2H_6+H \rightleftharpoons C_2H_5+H_2 \quad (4\text{-}119)$$

$$C_2H_6+M \rightleftharpoons C_2H_5+H+M \quad (4\text{-}120)$$

$$C_2H_5+M \rightleftharpoons C_2H_4+H+M \quad (4\text{-}121)$$

$$C_2H_4+H \rightleftharpoons C_2H_3+H_2 \quad (4\text{-}122)$$

$$C_2H_4+OH \rightleftharpoons C_2H_3+H_2O \quad (4\text{-}123)$$

$$C_2H_3+H \rightleftharpoons C_2H_2+H_2 \quad (4\text{-}124)$$

$$C_2H_3+OH \rightleftharpoons C_2H_2+H_2O \quad (4\text{-}125)$$

其中 C_2H_2 是生成 HCCO 的重要物质：

$$C_2H_2+O \rightleftharpoons HCCO+H \quad (4\text{-}126)$$

CH_i（i=1～3）和 HCCO 都可与 NO 反应生成 HCN：

$$CH_3+NO \rightleftharpoons H_2CN+OH \quad (4\text{-}127)$$

$$H_2CN+M \rightleftharpoons HCN+H+M \quad (4\text{-}128)$$

$$CH_3+NO \rightleftharpoons HCN+H_2O \quad (4\text{-}129)$$

$$CH_2+NO \rightleftharpoons HCN+OH \quad (4\text{-}130)$$

$$CH+NO \rightleftharpoons HCN+O \quad (4\text{-}131)$$

$$CH_2+NO \rightleftharpoons HCNO+H \quad (4\text{-}132)$$

$$HCCO+NO \rightleftharpoons HCNO+CO \quad (4\text{-}133)$$

$$HCNO+H \rightleftharpoons HCN+OH \quad (4\text{-}134)$$

大部分 HCN 将通过如下反应生成 NCO：

$$HCN+O \rightleftharpoons NCO+H \quad (4\text{-}135)$$

NCO 作为一个重要的中间产物，可与 H 反应直接生成 NH：

$$NCO+H \rightleftharpoons NH+CO \quad (4\text{-}136)$$

部分 NCO 还将与 O、OH 离子反应重新生成 NO：

$$NCO+O \rightleftharpoons NO+CO \quad (4\text{-}137)$$

$$NCO+OH \rightleftharpoons NO+H+CO \quad (4\text{-}138)$$

大部分 NCO 将转化成 HNCO：

$$NCO+OH \rightleftharpoons HNCO+O \quad (4\text{-}139)$$

$$NCO+H_2O \rightleftharpoons HNCO+OH \quad (4\text{-}140)$$

$$NCO+H_2 \rightleftharpoons HNCO+H \quad (4\text{-}141)$$

HCN 也可与 OH 反应直接生成 HNCO：

$$HCN+OH \rightleftharpoons HNCO+H \quad (4\text{-}142)$$

HCNO 和 HNCO 间可通过如下反应相互转化：

$$HCNO+H \rightleftharpoons HNCO+H \quad (4\text{-}143)$$

HNCO 和 HCNO 都可进一步反应生成 NH_i（$i=1\sim2$）：

$$HCNO+H \rightleftharpoons NH_2+CO \quad (4\text{-}144)$$

$$HNCO+H \rightleftharpoons NH_2+CO \quad (4\text{-}145)$$

$$HNCO+OH \rightleftharpoons NH_2+CO_2 \quad (4\text{-}146)$$

$$HNCO+O \rightleftharpoons NH+CO_2 \quad (4\text{-}147)$$

$$HNCO+M \rightleftharpoons NH+CO+M \quad (4\text{-}148)$$

HCN 也可直接反应生成 NH_i（$i=1\sim2$）：

$$HCN+OH \rightleftharpoons NH_2+CO \quad (4\text{-}149)$$

$$HCN+O \rightleftharpoons NH+CO \quad (4\text{-}150)$$

NH_2 可直接与 NO 反应生成 N_2：

$$NH_2+NO \rightleftharpoons NNH+OH \quad (4\text{-}151)$$

$$NNH+H \rightleftharpoons N_2+H_2 \quad (4\text{-}152)$$

$$NNH+OH \rightleftharpoons N_2+H_2O \quad (4\text{-}153)$$

$$NNH+O \rightleftharpoons N_2+OH \quad (4\text{-}154)$$

NH_2 也可与 NH 相互转化：

$$NH_2+H \rightleftharpoons NH+H_2 \quad (4\text{-}155)$$

$$NH_2+OH \rightleftharpoons NH+H_2O \quad (4\text{-}156)$$

$$NH_2+O \rightleftharpoons NH+OH \quad (4\text{-}157)$$

NH 可与 NO 反应生成 N_2：

$$NH+NO \rightleftharpoons N_2+OH \quad (4\text{-}158)$$

2. 天然气再燃效果影响因素分析

上海理工大学张忠孝等人[85-87]研究了天然气作为再燃燃料的再燃过程。通过天然气再燃降低 NO_x 排放的热态实验，研究了天然气再燃过程中空气过量系数、温度、停留时间等一些关键参数对再燃效果的影响。

（1）主燃料煤种的影响

图 4-43 是实验中不同主燃料煤种对再燃的影响结果。由图可知，无论对烟煤、褐煤、还是贫煤，天然气再燃均能起到显著降低 NO_x 排放的作用。但对各煤种的脱氮效果有所差异。其中褐煤的效果最为明显，脱氮率达 73%；贫煤的效果相对较差，但也有 53%的脱氮率；而烟煤的效果与褐煤比较接近，神府烟煤和大同烟煤的脱氮率分别为 65%和 69%。产生这种差异的原因可从煤中挥发分的含量上进行分析。

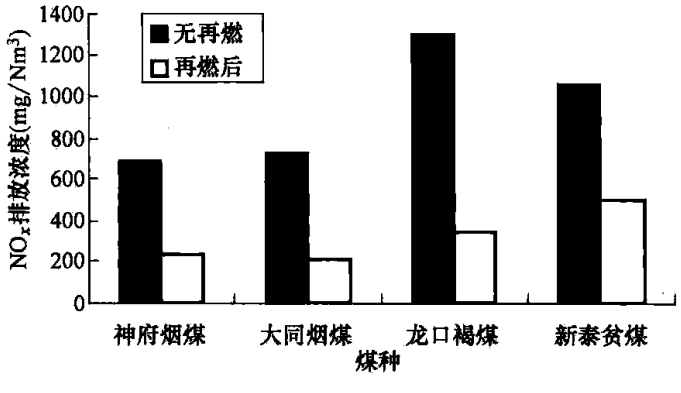


图 4-43 主燃料煤种对再燃的影响趋势
（工况：再燃量 20%，再燃区温度 1160℃，再燃区停留时间 0.625s）

（2）再燃区停留时间的影响

原则上，再燃区内停留时间越长，则还原反应越充分，降低 NO_x 的效果就越明显。但由于受到锅炉燃烧方式

和燃尽要求的制约，一般再燃区的停留时间在 0.4～1s 之间[12]。实验中，首先固定天然气喷口位置，通过改变燃尽风喷口的位置来改变再燃区的停留时间。在计算再燃区停留时间时，假定炉膛内烟气流动为柱塞流。为了充分考察再燃区内停留时间的影响，使其在 0.16～2.2s 的较大范围内变化。

图 4-44 为再燃区内停留时间对 NO_x 排放量的影响趋势。由图可看出，对各煤种，提高再燃区停留时间均有利于降低 NO_x 的排放。但随着时间的增加，其影响趋势趋于缓和。也就是说，提高再燃区停留时间在刚开始时是十分有利的，但随着再燃区内停留时间的进一步增加，其作用就变得不那么明显了。实验中发现，0.3s 的再燃区停留时间，就可取得约 50%的脱氮率；而停留时间过长，大于 0.94s 后，就不会进一步显著降低 NO_x 的排放了。

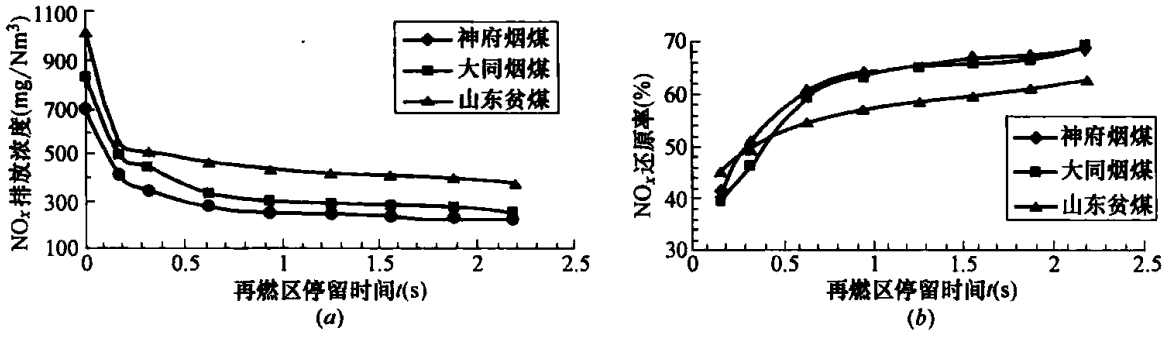


图 4-44 .再燃区停留时间对 NO_x 排放的影响

(a) NO_x 排放浓度；(b) 脱氮率

(工况：再燃量 20%，再燃区温度 1160℃，再燃区过量空气系数 0.9)

图 4-45 为固定再燃区停留时间不变，通过改变主燃区停留时间所得到的结果。由图可见，再燃燃料喷口存在一个最佳位置。

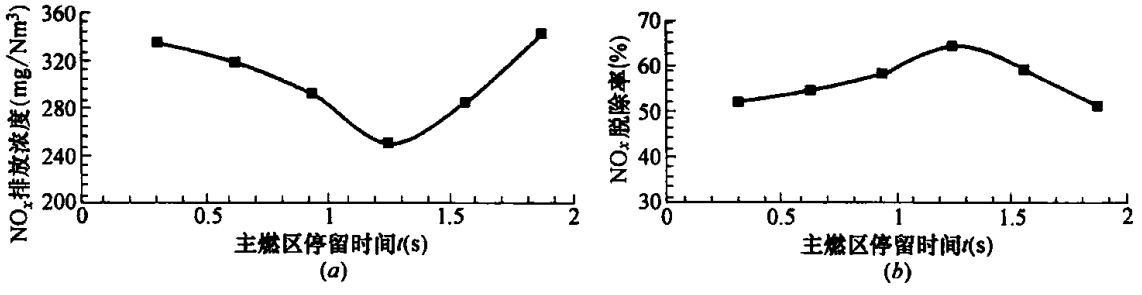


图 4-45 主燃区停留时间对 NO_x 浓度的影响

(a) NO_x 排放浓度；(b) 脱氮率

(工况：再燃量 20%，再燃区温度 1160℃，再燃区停留时间 0.625s)

(3) 再燃区过量空气系数的影响

图 4-46 是天然气再燃比例（热量比）为 20%时，再燃区过量空气系数对 NO_x 排放的影响规律。由图可见，在再燃区过量空气系数小于 1 的富燃料情况下，十分有利于 NO_x 的还原，其 NO_x 的脱除率均在 60%以上；在再燃区过量空气系数大于 1 的富氧情况下，其还原效果开始逐渐削弱。由此可见，再燃区过量空气系数在 0.8～0.9 之间比较合适。

(4) 再燃量的影响

图 4-47 为天然气再燃量对 NO_x 排放量及脱氮率的影响。图中的结果表明，天然气再

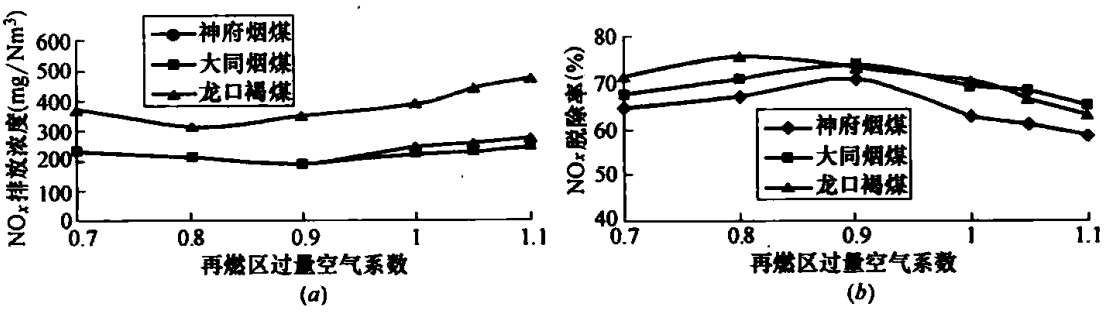


图 4-46　再燃区过量空气系数对 NO_x 排放的影响

（a）NO_x 排放浓度；（b）脱氮率

（工况：再燃量 20%，再燃区温度 1160℃）

燃量增加时，各种煤均呈现 NO_x 排放量降低、脱氮率增加的趋势。从图中还可以看出，再燃量为 10%时就能取得较好的脱氮效果，其脱氮率均大于 50%，对褐煤其值甚至已超过 60%。

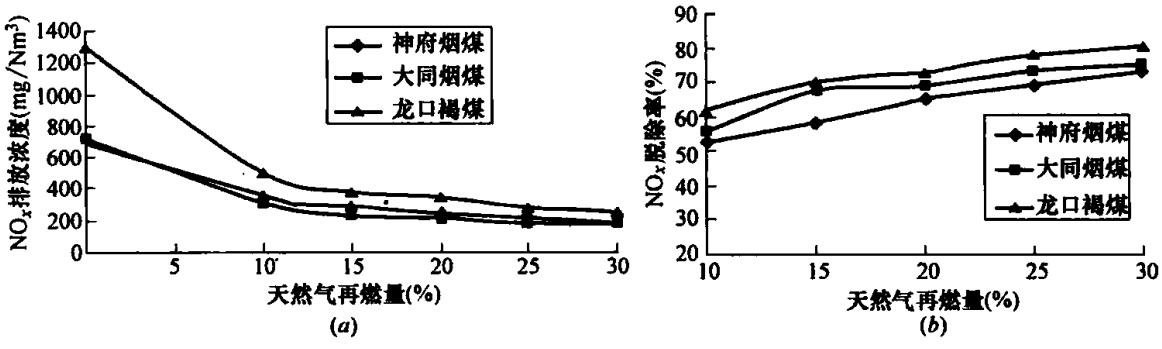


图 4-47　不同再燃比例对 NO_x 排放的影响趋势

（a）NO_x 排放浓度；（b）脱氮率

（工况：再燃区温度 1160℃，再燃区过量空气系数 0.9）

（5）再燃区温度的影响

再燃区温度是再燃过程中一个十分重要的因素。一般来说，再燃区内温度越高，NO_x 的还原率也越高。

图 4-48 为再燃区温度对 NO_x 排放量和脱氮率的影响结果。图 4-48（a）中最上边一条曲线所显示的是新泰贫煤在无再燃情况时不同温度下的 NO_x 释放特性。由图可知，随着炉内温度的升高，NO_x 的生成量也随之增大。由于条件的限制，实验的温度不高于 1200℃。在此温度范围内燃煤所生成的 NO_x 主要是燃料型 NO_x。挥发分 N 中最主要的氮化合物 HCN 和 NH_3 的含量随着温度的增加而增加。同时，焦炭中氮的分解速度也随着温度的增加而增加。因此，实验中表现为无再燃时 NO_x 的生成量随炉内温度的升高而增大。

从图 4-48（b）中可以看出，在相同再燃量的情况下，随着再燃区温度的增加，其脱氮率也随之增加。这是因为高温有利于提高固定氮类化合物（NH_3、HCN、NO、焦炭氮）的分解速率，有利于增加 CH_i、O、OH 和 H 等反应基团的生成浓度。因此，提高再燃区温度，不仅能提高 NO_x 的还原率，而且还能促使含氮中间产物转变为 N_2。从图 4-48 中还可看出，虽然温度越高，在主燃烧区中产生的 NO_x 浓度也越高［如图 4-48（a）中最

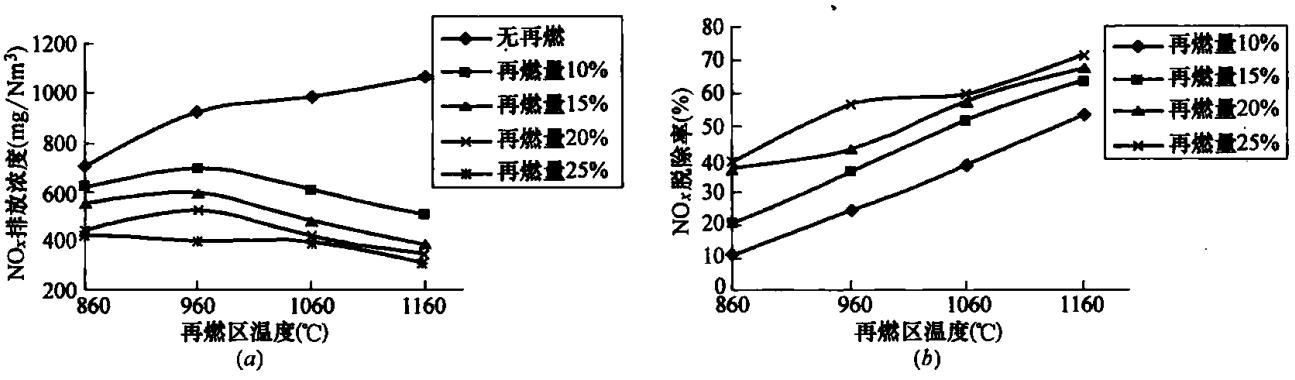


图 4-48　再燃区温度对 NO_x 排放的影响趋势

（a）NO_x 排放浓度；（b）脱氮率

（工况：再燃区停留时间 0.625s，再燃区过量空气系数 0.9）

上条曲线所示]。但是，随着再燃区中的还原作用，NO_x 浓度很快降低。最终，高温下 NO_x 排放浓度低于低温下的排放浓度。

上海理工大学[86,87]不但通过实验方法研究了天然气作为再燃燃料的脱硝特性，而且通过对宝钢 350MW 锅炉机组进行改造，利用高炉煤气、焦炉煤气作为再燃燃料，NO_x 的排放浓度降低到 196mg/m³，达到了国际上最先进的排放标准要求。

4.4.2.5　部分气化煤制气再燃降低 NO_x 排放技术

燃料分级燃烧可以有效地降低燃煤电厂排放的 NO_x，国内外的一些学者分别研究了高炉煤气、焦炉煤气、地下煤层气、生物质气等气体作为再燃燃料的还原能力，发现这些气体都可以有效降低 NO_x 的排放。但是这要求电厂必须有稳定的气源，因此只能在有条件的电厂实施。为了充分利用电厂的现有煤炭资源，上海理工大学张忠孝、金晶等人提出了利用煤制气再燃降低 NO_x 排放的燃烧技术，即利用较为成熟的煤气化技术，在电厂安装一个小型的气化炉，将一部分煤粉通过部分气化产生的粗煤气作为气体再燃燃料降低 NO_x 的排放。气化炉上部出来的粗煤气通过专用管道通入气体再燃燃烧器燃气喷口，而气化炉下部出来的半焦则通过煤粉管道送入一次风喷口再燃烧。因此，煤制气再燃低 NO_x 燃烧系统在获得低 NO_x 排放的同时，充分利用煤炭资源，解决了我国大部分地区气体再燃燃料供应不足的障碍，可以使气体再燃低 NO_x 先进燃烧技术得到广泛地推广。部分气化煤制气再燃低 NO_x 燃烧系统示意图如图 4-49 所示。

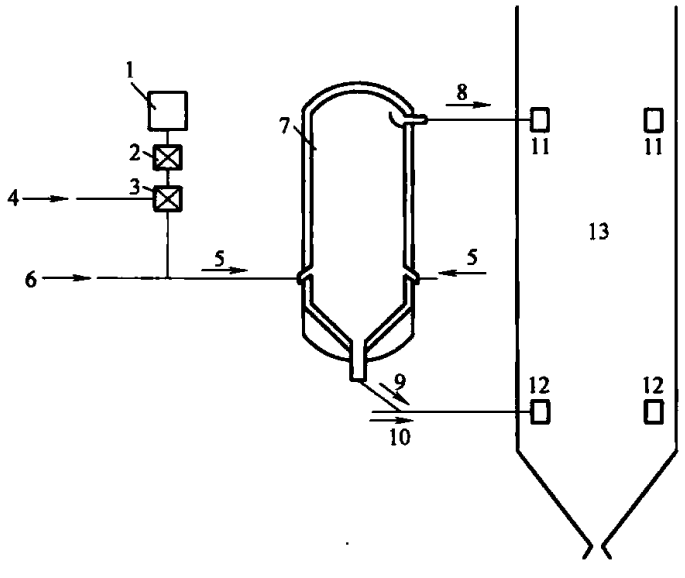


图 4-49　部分气化煤制气再燃低 NO_x 燃烧系统示意图

1—煤粉仓；2—锁气器；3—加压仓；4—压缩空气；5—煤粉空气水蒸气混合物；6—水蒸气；7—气化炉；8—煤制气出口；9—半焦及灰渣；10—燃烧炉一次风；11—再燃燃料喷口；12—主燃料喷口；13—燃烧炉

1. 煤制气再燃降低 NO_x 排放的反应机理

煤制气中主要的有效成分是 H_2、CO 和 CH_4，其中 CH_4 对 NO_x 具有较强的还原能力，但是由于 CH_4 的含量很少，因此 CH_4 在 NO_x 还原过程中起的作用是有限的。煤制气作为再燃燃料起主要还原作用的是 H_2 和 CO。Glarborg 和 Alzueta 等人[88]研究了 1200～1800K 温度范围内 CO 和 H_2 对 NO_x 的脱除能力，实验结果和理论计算都表明 CO 和 H_2 对 NO_x 均有一定的脱除能力。Chen S L[35]在实验室规模和中试规模的实验台上研究了 H_2 和 CO 的还原效果。结果表明在 1673K 的高温下，H_2 的还原能力超过 50%，但是需要较低的过量空气系数。

(1) 煤制气中 H_2 再燃降低 NO_x 排放的反应机理

当 H_2 作为再燃燃料来还原 NO 时，在不同的温度和过量空气系数的情况下，其还原的效果是不同的。在 900～1500K 的温度下没有氧气时，H_2 主要通过以下方式还原 NO[35]：

$$H_2+NO \rightleftharpoons HNO+H \quad (4\text{-}159)$$

$$HNO+NO \rightleftharpoons N_2O+OH \quad (4\text{-}160)$$

$$N_2O+H \rightleftharpoons N_2+OH \quad (4\text{-}161)$$

如果氧气存在，以上反应不是很明显。此时，H_2 的脱硝作用主要通过以下方式实现：

$$H+NO+M \rightleftharpoons HNO+M \quad (4\text{-}162)$$

$$HNO+NO \rightleftharpoons N_2O+OH \quad (4\text{-}163)$$

HNO 可以与其他产物进一步发生反应生成 NH_i ($i=1\sim2$)

$$HNO+M \rightleftharpoons H+NO+M \quad (4\text{-}164)$$

$$H_2NO+H \rightleftharpoons NH_2+OH \quad (4\text{-}165)$$

$$HNO+H+M \rightleftharpoons HNOH+M \quad (4\text{-}166)$$

$$HNOH+H \rightleftharpoons NH_2+OH \quad (4\text{-}167)$$

$$HNO+H \rightleftharpoons NH_2+O \quad (4\text{-}168)$$

$$HNO+H \rightleftharpoons NH+OH \quad (4\text{-}169)$$

$$HNO+O \rightleftharpoons NH+O_2 \quad (4\text{-}170)$$

NH_2 和 NH 可以与 NO 反应最终生成 N_2。

在高温的条件下，NO 可以与 H 直接发生反应：

$$H+NO \rightleftharpoons N+OH \quad (4\text{-}171)$$

(2) 煤制气中 CO 再燃降低 NO_x 排放的反应机理

煤制气中的 CO 可以通过如下反应来脱除烟气的 NO_x：

$$CO+NO \rightleftharpoons CO_2+N \quad (4\text{-}172)$$

而 CO 在一定条件下可以直接与 NO 发生反应，将 NO_x 还原为 N，在 285～1140K 的温度范围内，反应比较缓慢，但是在高温时反应效果比较好[35]。

N 原子可进一步与 NO 反应生成 N_2：

$$N+NO \rightleftharpoons O+N_2 \quad (4\text{-}173)$$

由于 O_2 和 O 的存在，还可以发生如下反应：

$$O_2+M \rightleftharpoons O+O+M \quad (4\text{-}174)$$

$$CO+O+M \rightleftharpoons CO_2+M \quad (4\text{-}175)$$

$$CO+O_2 \rightleftharpoons CO_2+O \tag{4-176}$$

2. 煤制气再燃降低 NO_x 排放的影响规律

上海理工大学金晶等人以两种典型的煤制气作为再燃燃料，探讨了再燃区温度、再燃区停留时间、再燃燃料比例、再燃区过量空气系数等因素对煤制气再燃降低 NO_x 排放的影响规律，为大力推广、应用气体再燃技术提供了理论依据。

两种典型煤制气的主要参数 **表 4-4**

成分	CO	CO_2	H_2	N_2	CH_4	热值(kJ/Nm³)
煤制气 1	21.59%	28.09%	38.65%	7.44%	4.23%	8400
煤制气 2	12.7%	13.6%	15.5%	56.8%	1.4%	3774

(1) 再燃区温度对煤制气再燃还原 NO_x 的影响

实验研究针对两种典型的煤制气展开，再燃区停留时间分别取 1s 和 0.8s，煤制气的再燃量为 20%（热量比），分别研究了不同的再燃区反应温度下 NO_x 的还原效果。实验结果如图 4-50 所示。由图中可知，随着再燃区温度的升高，两种煤制气的 NO_x 还原效果均呈上升的趋势。再燃区停留时间为 1s 时，在 1273K 时煤制气的脱硝效果超过了 40%。在 1673K 时，煤制气的脱硝效果达到了 60%左右；停留时间为 0.8s 时，在 1273K 时两种煤制气的脱硝效果均超过了 35%。在 1573K 时，煤制气的脱硝效果达到了 50%左右。

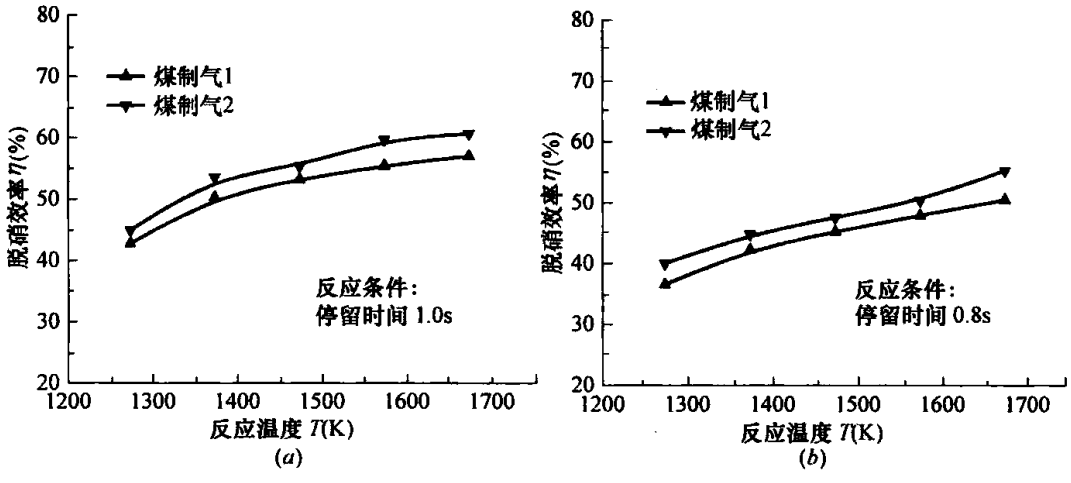


图 4-50 停留时间为 1s 和 0.8s 时再燃区温度对煤制气脱硝效率的影响

(a) 停留时间为 1s；(b) 停留时间为 0.8s

(2) 再燃区停留时间对煤制气再燃还原 NO_x 的影响

图 4-51 表示再燃温度分别为 1673K 和 1573K，煤制气的再燃量为 20%（热量比）时，两种典型的煤制气在不同的停留时间下的 NO_x 还原效果。结果可以看出，随着再燃燃料在再燃区停留时间的增加，煤制气还原 NO_x 的能力不断增加。再燃区的反应温度为 1673K 的工况下，当停留时间为 0.6s 时，脱硝效果为 25%左右。当停留时间延长到 1s 时，煤制气的脱硝效果接近 60%。当停留时间为 0.8s 时，NO_x 还原效果已经达到了 50%左右。但随着再燃区停留时间的进一步增加，NO_x 的还原效果虽然继续增加，但变化幅度趋缓。

(3) 再燃燃料量对煤制气再燃还原 NO_x 的影响

图 4-52 (a) 为再燃区的反应温度为 1673K，在再燃区停留时间为 1s 时两种典型的煤

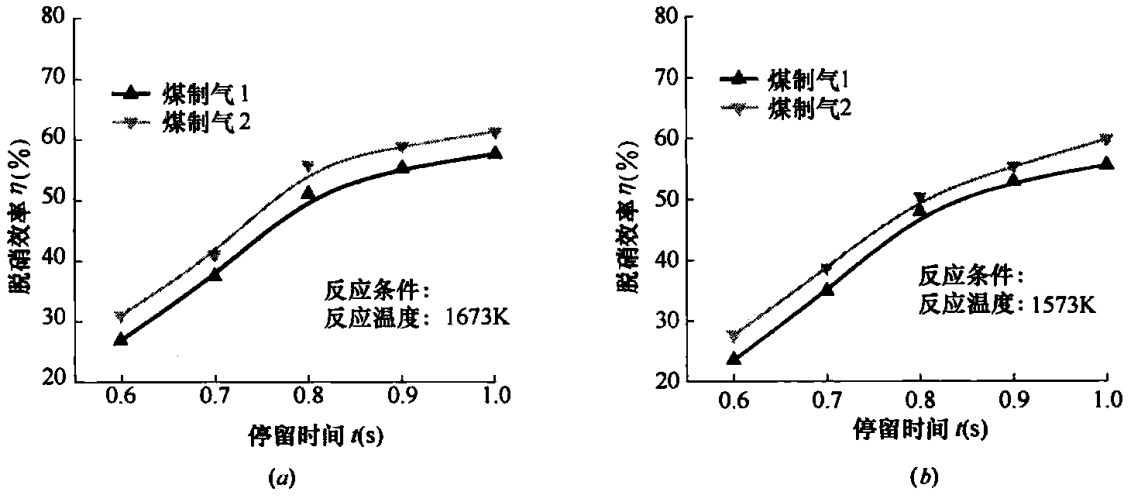


图 4-51　1673K 和 1573K 时停留时间对煤制气脱硝效率的影响

(*a*) 反应温度为 1673K；(*b*) 反应温度为 1573K

制气在不同的再燃量下的脱硝效果。实验结果显示，随着再燃比的增加，煤制气还原 NO_x 的效果不断增加。当再燃比为 10%时，煤制气的还原效率为 40%左右。当再燃比为 20%时，煤制气的脱硝效果接近 60%。当再燃比超过 20%后，随着再燃比的增加，NO_x 还原效果增加的幅度趋于平缓。

图 4-52 (*b*) 为再燃区的反应温度为 1573K，在再燃区停留时间为 0.8s 时两种典型的煤制气在不同的再燃量下的脱硝效果。

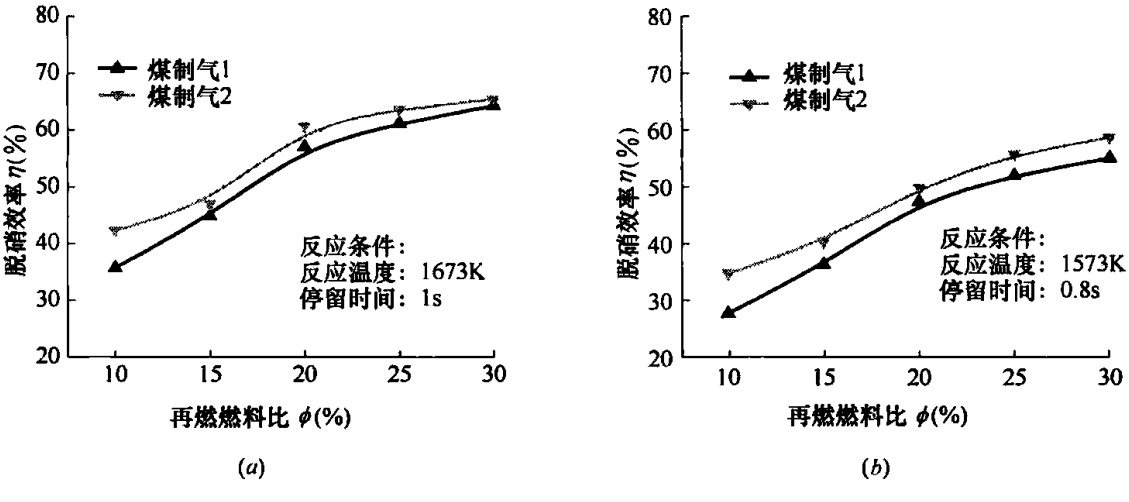


图 4-52　再燃量对煤制气脱硝效率的影响

在实际的炉膛燃烧过程中，如果再燃量过大，导致再燃区过量空气系数过小，将会降低再燃燃料的燃尽率，造成炉膛内壁还原性腐蚀和灰熔点降低，同时引起燃尽区温度过高等问题。因此，必须根据实际情况确定合适的再燃燃料量。

研究表明，采用煤粉部分气化煤制气再燃，可以达到 60%左右的 NO_x 还原效率。煤制气再燃技术将电厂部分煤粉进行气化产生的煤制气作为再燃燃料，不仅可以利用现有的条件有效地降低电厂运行过程中 NO_x 的排放，而且充分利用煤炭资源，解决了我国大部分地区气体再燃燃料供应不足的障碍，使气体再燃低 NO_x 先进燃烧技术可以得到更加广泛地推广、应用。

4.4.3 低过量空气燃烧

燃烧过程在低过量空气系数条件下运行，能在一定程度上限制反应区内的氧量，因而对热力型 NO_x 的产生有一定的控制作用。一般来说，低过量空气系数燃烧可以降低 NO_x 排放 15%～20%[7,38,77]，不过这种方法有一定的限制条件，如炉内氧浓度过低，低于 3% 以下时，会造成 CO 浓度的急剧上升，从而大大增加化学未完全燃烧热损失。同时，也会引起飞灰含碳量的增加，导致机械未完全燃烧损失增加，燃烧效率将会降低。因此在确定低 α 范围时，必须兼顾燃烧效率、锅炉效率较高和 NO_x 等有害物质最少的要求。

对于每台锅炉，过量空气系数 α 对 NO_x 的影响程度是不可能相同的，因而在采用低氧燃烧后，NO_x 降低的程度也不可能相同。例如，燃用同一燃料，由于燃烧器的布置方式不同，其过量空气系数 α 对 NO_x 的影响是不同的。图 4-53 表示燃烧器采用前墙布置和四角布置时 α 对 NO_x 的影响。由图可知，燃烧器四角布置时，由于炉内气流旋转，燃料与空气混合均匀，可以避免局部产生过多的过量空气（特别是在燃烧前期过量空气过多），因而过量空气系数增加对 NO_x 的影响较小。而当燃烧器前墙布置时，情况正相反。因此，应通过实验来确定低氧燃烧的效果。

对于煤粉炉，要实现低氧燃烧，必须准确控制各燃烧器的燃料与空气均匀分配，并使炉内燃料和空气平衡；必须减少漏风，监测和控制炉内含氧量与 CO 含量。多数燃用烟煤的电站锅炉设计在 $\alpha=1.17\sim1.20$（$O_2=3.5-4.0$）下运行，在此工况下的 CO＝37～50mg/Nm³。若 O_2 降低到 3%以下，则 CO 浓度将急剧增加（见图 4-54），不仅导致化学不完全燃烧热损失急剧增加，而且会引起炉壁的结渣与腐蚀。因此要控制炉内 O_2 浓度在 3%以上，或以 CO 浓度等于 250mg/Nm³ 作为最小 α 的选择依据。

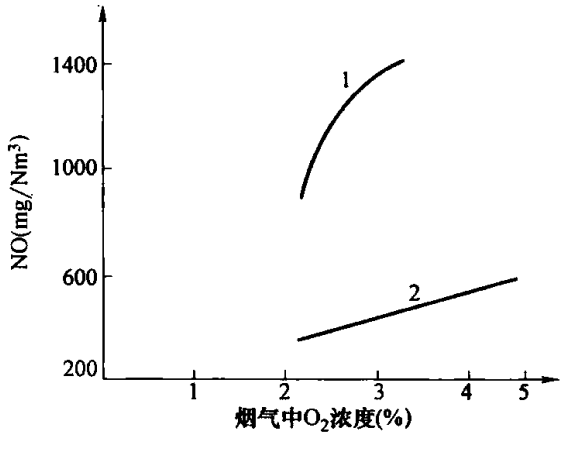


图 4-53 燃烧器布置方式不同时过剩空气系数对 NO_x 的影响

1—燃烧器前墙布置；2—燃烧器四角布置

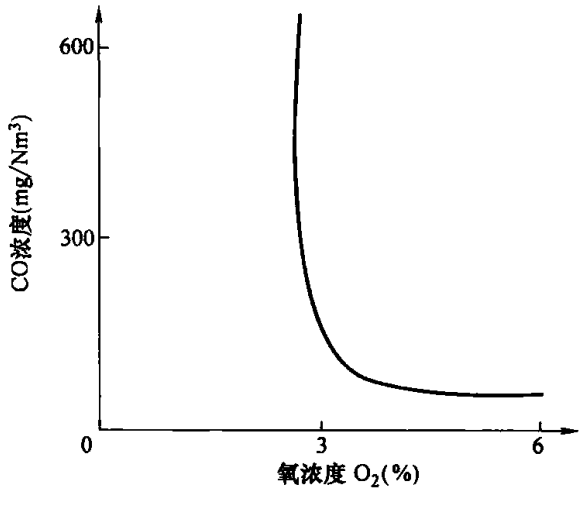


图 4-54 煤粉炉中 O_2 与 CO 浓度的关系

4.4.4 烟气再循环燃烧

烟气再循环燃烧是将部分低温烟气直接送入炉内，或与空气（一次风或二次风）混合后送入炉内。因烟气吸热并稀释了氧浓度，使燃烧速度和炉内温度降低，因而热力型

NO_x 减少。图 4-55 为烟气再循环系统示意图[7]。在烟气再循环燃烧技术中，再循环率是一个重要的参数。再循环烟气量与不采用烟气再循环时的烟气量之比，称为烟气再循环率：

$$再循环率=\frac{再循环烟气量}{无再循环时烟气量}\times 100\%$$

当烟气再循环量超过燃烧空气总量的 15%时，降低 NO_x 的作用开始明显。经验表明，当烟气再循环率为 15%～20%时，煤粉炉的 NO_x 排放浓度可降低 25%左右。图 4-56 所示为 NO_x 的降低率与烟气再循环率的关系。由图可见，NO_x 的降低率随烟气再循环率的增加而增加，并且与燃料种类和炉内燃烧温度有关，燃烧温度越高，烟气再循环率对 NO_x 降低率的影响就越大[7]。

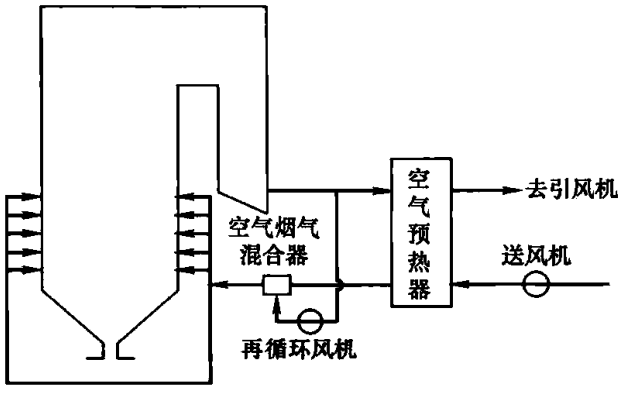


图 4-55　锅炉烟气再循环系统示意图

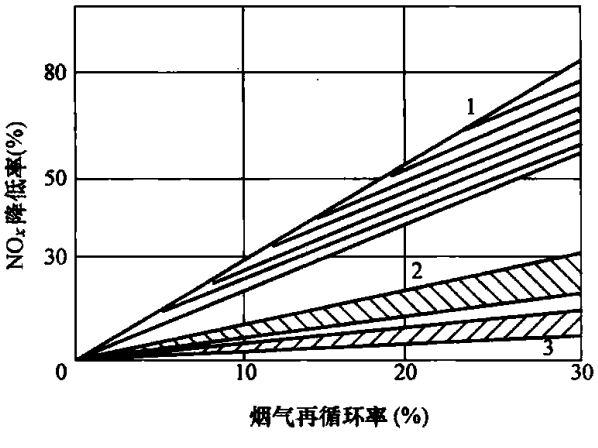


图 4-56　烟气再循环率与 NO_x 降低率的关系
1—燃料为煤气或轻油；2—重油锅炉和液态排渣煤粉炉；3—固态排渣煤粉炉

在采用烟气再循环时，烟气再循环率的增加是有限度的。当采用更高的再循环率时，由于循环烟气量的增加，燃烧会趋于不稳定，而且未完全燃烧热损失会增加。因此，电站锅炉的烟气再循环率一般不宜超过 20%[7]。

烟气再循环技术既可以在一台锅炉上单独使用，也可以和其他低 NO_x 燃烧技术配合使用。在与燃料分级燃烧联合使用时可用来输送二次燃料。

采用烟气再循环技术需要安装再循环风机和循环烟道，因此在现有电站进行改装时，对锅炉附近的场地条件有一定的限制，并且增大了投资，其系统也比较复杂。因此，具体如何使用取决于对 NO_x 排放值降低的要求和其他具体情况，需要进行技术经济比较来决定。

4.4.5　低 NO_x 燃烧器

从 NO_x 的生成机理看，占 NO_x 绝大部分的燃料型 NO_x 是在煤粉的着火阶段生成的。因此，通过特殊设计的燃烧器结构，以及通过改变燃烧器的风煤比例，可以将前述的空气分级、燃料分级和烟气再循环降低 NO_x 排放的原理应用于燃烧器，以尽可能地降低着火区氧的浓度，适当降低着火区的温度，达到最大限度地抑制 NO_x 生成的目的。这就是低 NO_x 燃烧器[89-92]。因此，低 NO_x 燃烧器不仅要能保证煤粉着火和燃烧的需要，而且要能有效地抑制 NO_x 的生成。由于低 NO_x 燃烧器能在煤粉的着火阶段就抑制 NO_x 的生成，

可以达到更低的 NO_x 排放值，因此，低 NO_x 燃烧器得到了广泛地开发和应用。世界各国的大锅炉公司，为使其锅炉产品能满足日益严格的 NO_x 排放标准的要求，分别发展了不同类型的低 NO_x 燃烧器。根据所采取的措施的不同，各种不同类型的低 NO_x 燃烧器一般可以达到 30%～60%的 NO_x 降低率[7,77]。

4.4.5.1 空气分级低 NO_x 燃烧器

20 世纪 50 年代，美国首先开发了空气分级燃烧技术，随后，德国及日本相继研制出低 NO_x 燃烧器，经过多年的优化改进，形成了很多产品，各大公司的低 NO_x 燃烧器各具特色，相互交叉和渗透。

空气分级低 NO_x 燃烧器是一种使用非常广泛的低 NO_x 燃烧技术。这种燃烧器设计原理和炉膛内空气分级燃烧相似，就是在燃烧器喷口附近的着火区形成 $\alpha<1$ 的富燃料区，形成还原性气氛，同时将二次风分成两股，一股送入着火的煤粉气流。在煤粉着火之初，只加入部分二次风，继续维持一段富燃料燃烧，形成一级燃烧区。另一股二次风则送入燃尽区，即一级燃烧区的下游，形成 $\alpha>1$ 的二级燃烧区，使燃料完全燃烧。有的燃烧器还设有三次风。图 4-57 是空气分级低 NO_x 燃烧器原理示意图。

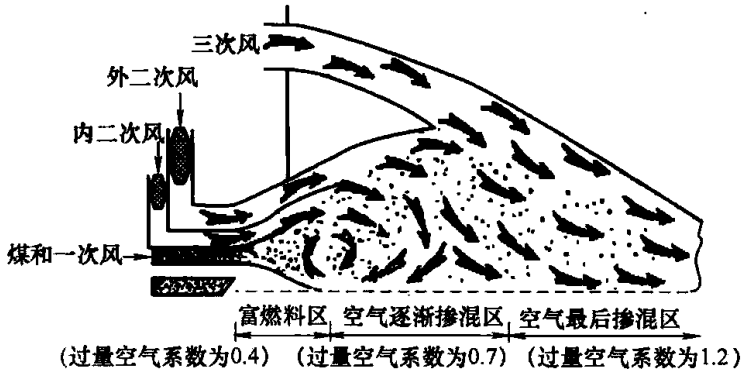


图 4-57 空气分级低 NO_x 燃烧器原理示意图

比较著名的空气分级燃烧器有巴布科克·威尔科克斯（B&W）公司的 DRB 型双调风低 NO_x 燃烧器[7,89]、巴布科克-日立（Babcock-Hitachi）公司的 HT-NR 型低 NO_x 燃烧器[7]、德国斯坦谬勒（Steinmuller）公司设计的 SM 型低 NO_x 燃烧器[90,93]、德国巴布科克（Deutche Babcock）公司的 WS 和 DS 型低 NO_x 燃烧器[90,94]、巴布科克·威尔科克斯公司的 XCL 低 NO_x 燃烧器[7,95]、美国福斯特惠勒（Foster Wheeler）公司的 CF/SF 低 NO_x 燃烧器[96,97]、美国瑞里斯多克（Riley Stoker）公司的 CCV 型低 NO_x 燃烧器[7]、日本三菱公司的 PM 型低 NO_x 燃烧器等[98-100]。

从燃料型 NO_x 生成机理可知，在燃料释放出挥发分期间控制燃料氮转化成燃料型 NO_x 是非常有效的。双调风燃烧器的设计就是根据这一原则进行的。双调风燃烧器工作过程是燃料随着一次风轴向喷入燃烧区内。当输送煤粉的一次风中的氧在富燃料区被消耗时，一级燃烧区内的空燃比迅速降低，于是燃料释放挥发分期间处于缺氧状态，碳、氢和挥发分竞争不足的氧。由于氮缺乏竞争能力，导致 N_2 的生成比 NO 和 NO_2 多。二次风通过调风器与燃料混合，同心双调风器加强了对旋流度以及空气与燃料混合的控制，从而达到降低 NO_x 的目的。

1. 美国巴-威公司的 DRB 型空气分级低 NO_x 燃烧器

图 4-58 所示是美国巴-威公司的 DRB 型空气分级低 NO_x 燃烧器示意图，其主要特点是二次风分为内、外两部分。它有三个同心的环形喷口，中心为一次风喷口，一次风量占总风量的 15%～20%，外面是内外层双调风器喷口，内二次风的风量占总风量的 35%～45%，外二次风量占总风量的 55%～65%。此外，在一次风喷口周围还有一股冷空气或烟气，它对抑制在挥发分析出和着火阶段 NO_x 的生成也起着较大作用。在燃烧器周围布置有二级燃烧空气喷口，以维持炉内过量空气系数为 1.2 左右，从而保证煤粉的燃尽。由于这种燃烧器的二次风采用内、外两个调风器，故又称之为双调风低 NO_x 燃烧器。

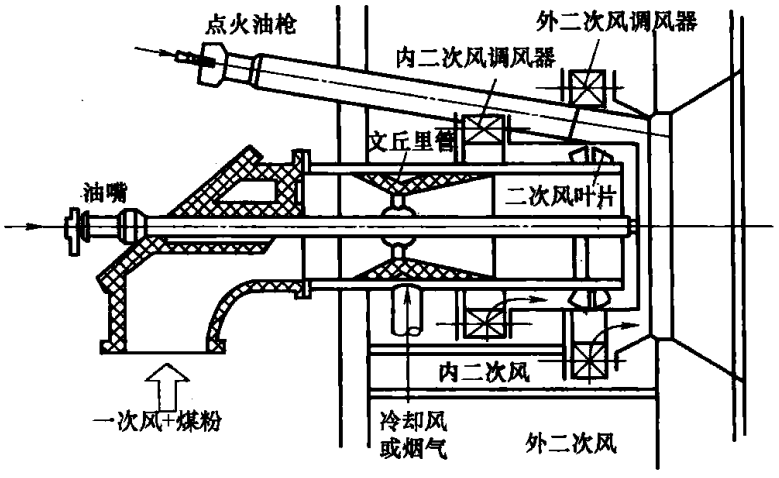


图 4-58 美国巴布科克-威尔科克斯公司的 DRB 型双调风低 NO_x 燃烧器

该燃烧器的一次风煤粉混合物为不旋转的直流射流，在燃烧器出口处一次风与内二次风混合形成富燃料着火燃烧区。外二次风的旋流强度较低，因而可使燃烧过程推后，并降低火焰温度。采用该双调风燃烧器进行空气分级燃烧后，根据对火焰温度的测量结果，在距喷口为 1.2m 处的火焰温度由 1600℃降低到了 1400℃，因而可抑制热力型 NO_x 的生成。运行结果表明，在单独使用这种燃烧器时可使锅炉的 NO_x 排放浓度降低 39%；如果与炉膛分级燃烧同时使用，可使 NO_x 的排放量降低 63%。一般该燃烧器的外二次风所占比例较大，因而可以把燃烧中心由富燃料燃烧形成的还原性气氛与炉墙水冷壁分隔开来，以防止结渣或腐蚀。

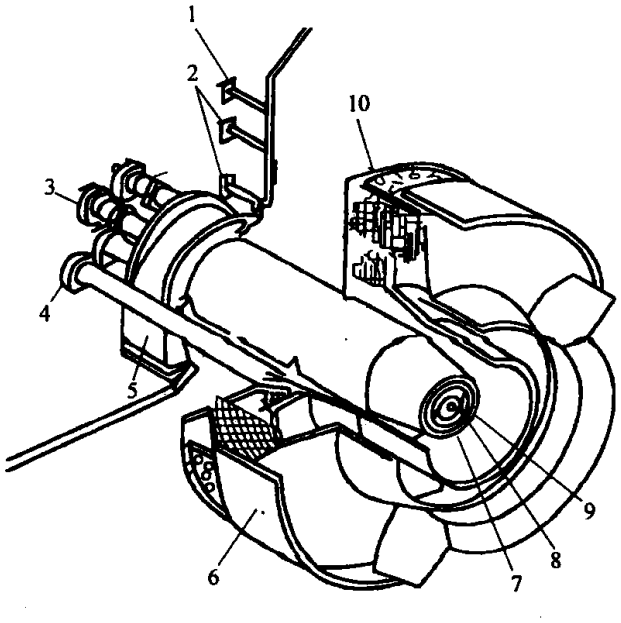


图 4-59 美国福斯特惠勒公司的 CF/SF 低 NO_x 燃烧器

1—套筒风门电驱动装置；2—手动调风器传动装置；3—点火器；4—火焰监测器；5—切向煤入口；6—移动式套筒风门；7—旋流叶片；8—火焰分离煤粉喷口；9—油枪；10—孔板风罩

2. 美国福斯特惠勒（Foster Wheeler）公司的 CF/SF 双调风燃烧器

图 4-59 所示为 CF/SF 燃烧器的结构示意图[7]。CF/SF 双调风燃烧器通过控制一、二次风的分配和火焰的分离来达到降低 NO_x

浓度的目的。

一次风煤粉气流从燃烧器的中心管进入后，被分成四股气流从喷口射出。每股煤粉气流各自形成富燃料火焰，这样可尽量地减少风粉的早期混合，在一次风煤粉气流的环形通道内，有可调节气流旋转强度的内套筒，煤粉气流的出口速度和方向，均可以通过改变可调内套筒的位置来控制。可调内套筒还可以调节在喷口处的风煤混合，因而可以控制煤粉气流的着火位置以及火焰穿透到炉膛内的深度。该燃烧器通过改变内外二次风的比例，可以控制燃烧速率并影响火焰在炉膛中的位置，以达到最佳的 NO_x 排放量和碳燃尽率。CF/SF 低 NO_x 燃烧器既可以用于新设计的锅炉，也可用于改装旧有锅炉。运行表明，通过多股一次风煤粉气流与内外二次风的合理配合，可以保证在距喷口 2～3m 的范围内，使富燃料燃烧区内的空气量约为理论空气量的60%～70%，这可以使 NO_x 的排放浓度降低 50%～60%。如果燃烧器四周再布置二级燃烧空气时，可使 NO_x 降低 75%左右。

3. 德国巴布科克（Deutche Babcock）公司的 WS、DS 低 NO_x 燃烧器

图 4-60 所示是德国巴布科克（Deutche Babcock）公司的 WS 低 NO_x 燃烧器示意图，它也是一种双调风的空气分级燃烧器，将二次风分为内、外二次风以便进行空气分级燃烧。它和美国巴-威公司的 DRB 型燃烧器不同的是，其外二次风不旋转，因而可进一步推迟它与富燃料火焰的混合时间，从而减少着火区 NO_x 的生成量。

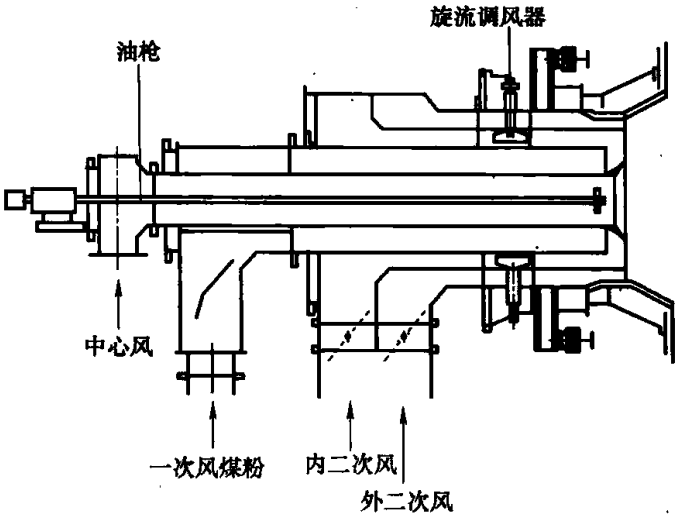


图 4-60　德国巴布科克公司的 WS 型双调风低 NO_x 燃烧器

德国巴布科克公司还开发出了一种新型的 DS 型低 NO_x 燃烧器，如图 4-61 所示。

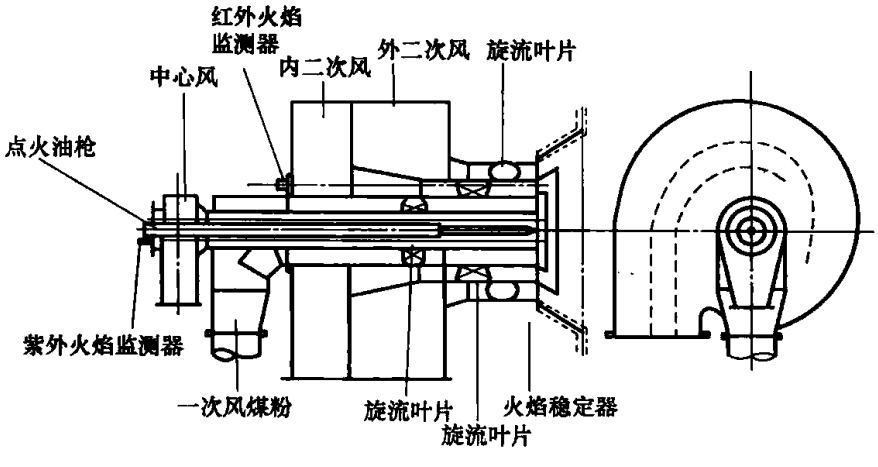


图 4-61　德国巴布科克公司的 DS 型低 NO_x 燃烧器

DS 型燃烧器亦为双调风空气分级燃烧器，其特点是一次风煤粉混合物通道中有螺旋式旋流器使一次风产生旋流，在一次风煤粉喷口处有火焰稳定器。内外二次风均由蜗壳切向引入，同时，内二次风通道中有固定叶片的旋流器，而在外二次风的通道中则采用可调叶片角度的旋流器，可以调节外二次风的旋转强度。此外，内、外二次风的出口均有各自的扩张形喷口，以使内、外二次风不会提前混合。

对安装在一台 800MW 煤粉炉上的 WS 燃烧器的测试表明，在单独使用这种燃烧器时，锅炉的 NO_x 排放量可以减少 40%以上，而对炉膛的腐蚀、传热和燃料的燃尽没有明显的影响。在相同的过量空气系数下，DS 燃烧器的 NO_x 排放量比 WS 燃烧器可进一步降低 50%以上。

4. 美国瑞里斯多克（Riley Stoker）公司的 CCV 型低 NO_x 燃烧器

图 4-62 所示为美国瑞里斯多克（Riley Stoker）公司的 CCV 型低 NO_x 燃烧器示意图[7]。

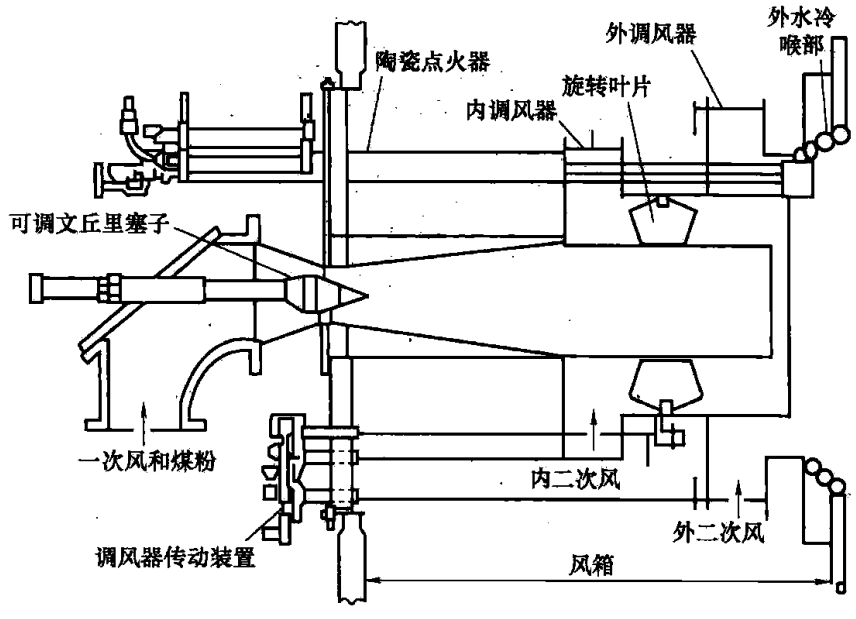


图 4-62　美国瑞里斯多克公司的 CCV 低 NO_x 燃烧器

CCV 燃烧器也是一种双调风的空气分级燃烧器，其一次风煤粉经弯头进入一文丘里中心管，在文丘里管的缩口处有一可调的文丘里塞子可将一次风煤粉分为富燃料层和贫燃料层，在一次风管出口处有一旋流片使一次风煤粉混合物经过出口后形成弱旋流。为减少调风器的阻力损失，内二次风叶片采用转动曲面叶片。二次风的风量由可移动风罩控制，通过调节文丘里塞子、内二次风叶片和二次风风罩的位置，可以控制 NO_x 的排放量及燃烧过程。这种燃烧器可以使 NO_x 排放降低 50%～60%，它既适用于新设计的锅炉，也可用于旧有锅炉的改装。由于它有良好的调节性能，因而其低负荷时的稳燃性能较好。在设计时这种燃烧器的调风机构均布置在距炉墙一定距离的前板上，因而提高了其操作的可靠性。

5. 巴布科克-日立（Babcock-Hitachi）公司的 HT-NR 型低 NO_x 燃烧器

为了进一步降低 NO_x 的排放浓度和飞灰含碳量，在 DRB 型双调风燃烧器的基础上，巴布科克-日立公司发展了 HT-NR 燃烧器，如图 4-63 所示[7]。

与 DRB 型燃烧器不同的是，HT-NR 型燃烧器的喷口处安装有陶瓷火焰稳定环，从

而可在喷口附近形成回流区，使煤粉气流在回流区内能迅速析出挥发分并着火。由于在火焰根部为富燃料燃烧区，因此在脱挥发分区 A 析出的挥发分 N 被氧化生成的 NO_x，立即进入富燃料着火区下游的还原性物质烃根产生区 B。在火焰继续发展时 NO_x 在还原区 C 被分解还原。这之后，外二次风混入形成氧化区 D 以保证燃料的完全燃烧。HT-NR 燃烧器的 NO_x 排放浓度可比 DRB 型的还低 30%～50%。典型的 NO_x 排放水平达到 480mg/Nm^3（满负荷、18%过量空气）。

研究发现，在富燃料火焰内有非常多的燃烧中间产物（中间烃类 HC）可在几十毫秒时间内有效地分解或还原 NO。

该燃烧器的主要特点是采用陶瓷火焰稳定环，着火迅速；用滑动套阀进行风分级，能有效控制火焰形状；采用先进的旋流燃烧器，可独立地控制火焰结构；利用涡流加速混合能促进 NO_x 在火焰区高温还原。

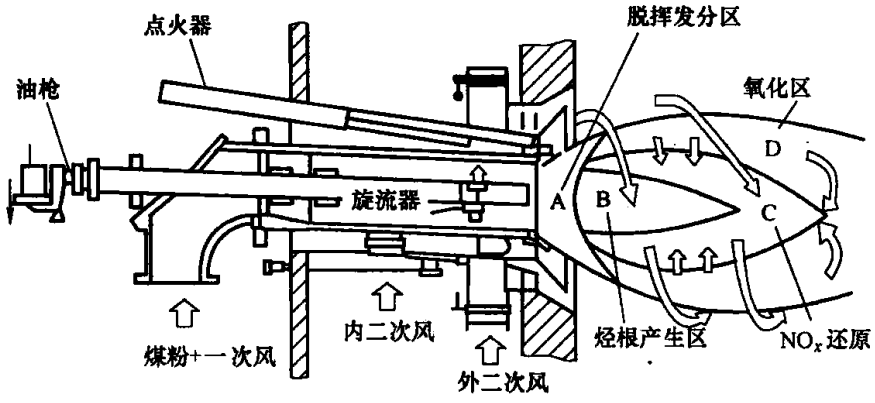


图 4-63　巴布科克-日立公司的 HT-NR 型低 NO_x 燃烧器

6. 巴布科克·威尔科克斯公司的 XCL 低 NO_x 燃烧器[7]

为了方便锅炉改型，在双调风和 HT-NR 燃烧器基础上，B&W 研制成功 XCL 燃烧器，如图 4-64 所示。

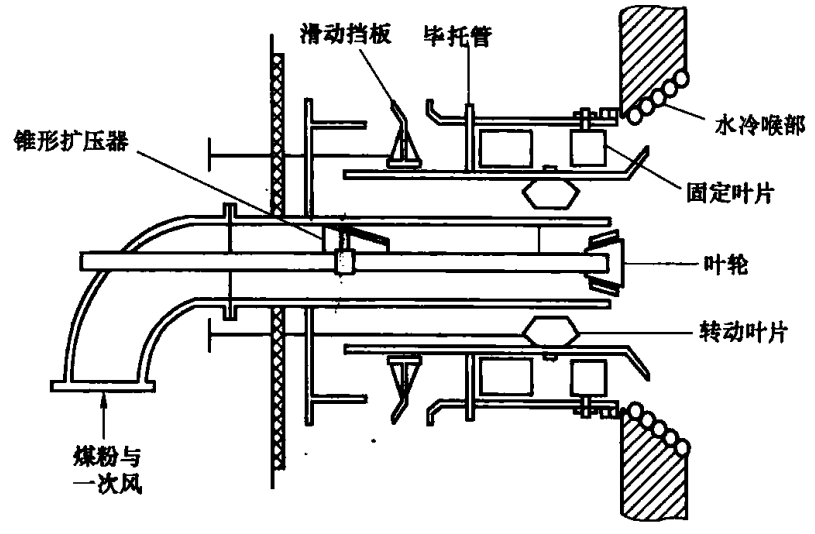


图 4-64　巴布科克·威尔科克斯公司的 XCL 低 NO_x 燃烧器

XCL 燃烧器的煤粉一次风通过中心管内的锥形扩压器使其在喷口内得到扩散，形成紧靠喷口壁面的富燃料层和中心的贫燃料区。通过选用合适的一次风喷口处的火焰稳定叶

轮，可以控制火焰的长度。其内外二次风的流量采用滑动环形挡板沿轴向移动来调节。外二次风通道内的毕托管可测出二次风的流量，以控制二次风在燃烧器内的分配。每一台燃烧器能测量风量的功能保证了燃烧器合适的风煤比。内外二次风采用可调叶片以根据需要调节气流的旋流强度。

XCL 燃烧器的特点是 NO_x 的排放水平低，便于锅炉改装。一般在没有其他 NO_x 减排措施时均可使用，甚至可用在较小的锅炉上。通过选用合适的叶轮可使火焰形状适应炉型。XCL 燃烧器的结构适合于墙式锅炉，不需要分割风室。NO_x 的减排效果比双调风燃烧器更佳，约低 25%。

7. 火焰稳定船式低 NO_x 直流煤粉燃烧器[77]

为解决我国采用直流煤粉燃烧器的切向燃烧煤粉炉燃烧劣质煤时低负荷的稳燃问题，清华大学开发了用于直流一次风喷口的“火焰稳定船”（船形火焰稳定器）式的低 NO_x 燃烧技术。图 4-65 所示，为火焰稳定船式低 NO_x 直流煤粉燃烧器示意图。

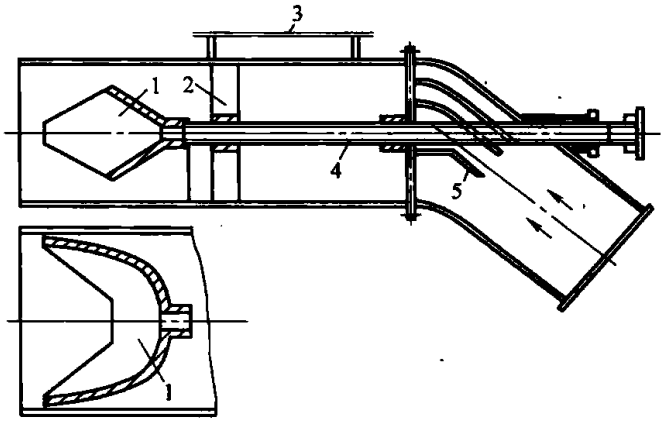


图 4-65　火焰稳定船燃烧器示意图
1—船型稳燃器；2—支架；3—检修门；4—油套管；5—均流板

图 4-66 表示了火焰稳定船式直流煤粉燃烧器在燃烧大同烟煤时，在一次风喷口附近实测得到的温度分布，以及通过数值计算得到的高浓度煤粉区。在气流束腰外缘温度为 900～1000℃的区域所形成的富燃料区，是由于气流束腰使惯性较大的煤粉从拐弯的气流中分离出来而形成的，正好保证了煤粉的稳定点燃并抑制了 NO_x 的生成。理论计算和观察均表明，煤粉在距喷口约 350～650mm 的范围

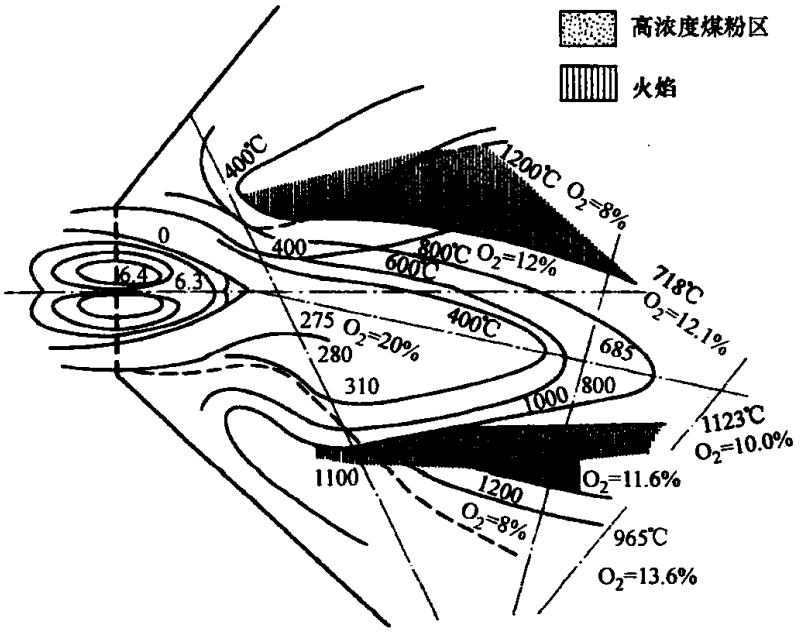


图 4-66　火焰稳定船式直流煤粉燃烧器一次风喷口附近实测的温度分布和数值计算所得的富燃料着火区

内迅速着火，并燃尽了大部分挥发物。由图 4-66 还可以看出，煤粉在气流束腰部外缘着火后继续向前运动时，正好束腰形气流又逐渐扩展开来，不断和已着火的煤粉颗粒进行湍流混合，补充给煤粉燃烧过程所需的空气，在一定距离后，一次风和二次风相遇并混合，这正符合空气分级燃烧的原理。

4.4.5.2 燃料分级型低 NO_x 燃烧器[7,77]

为了提高着火过程的稳定性和进一步降低 NO_x 的浓度，按照燃料分级原理德国斯坦缪勒公司设计出一种 MSM 型旋流煤粉燃烧器，见图 4-67。

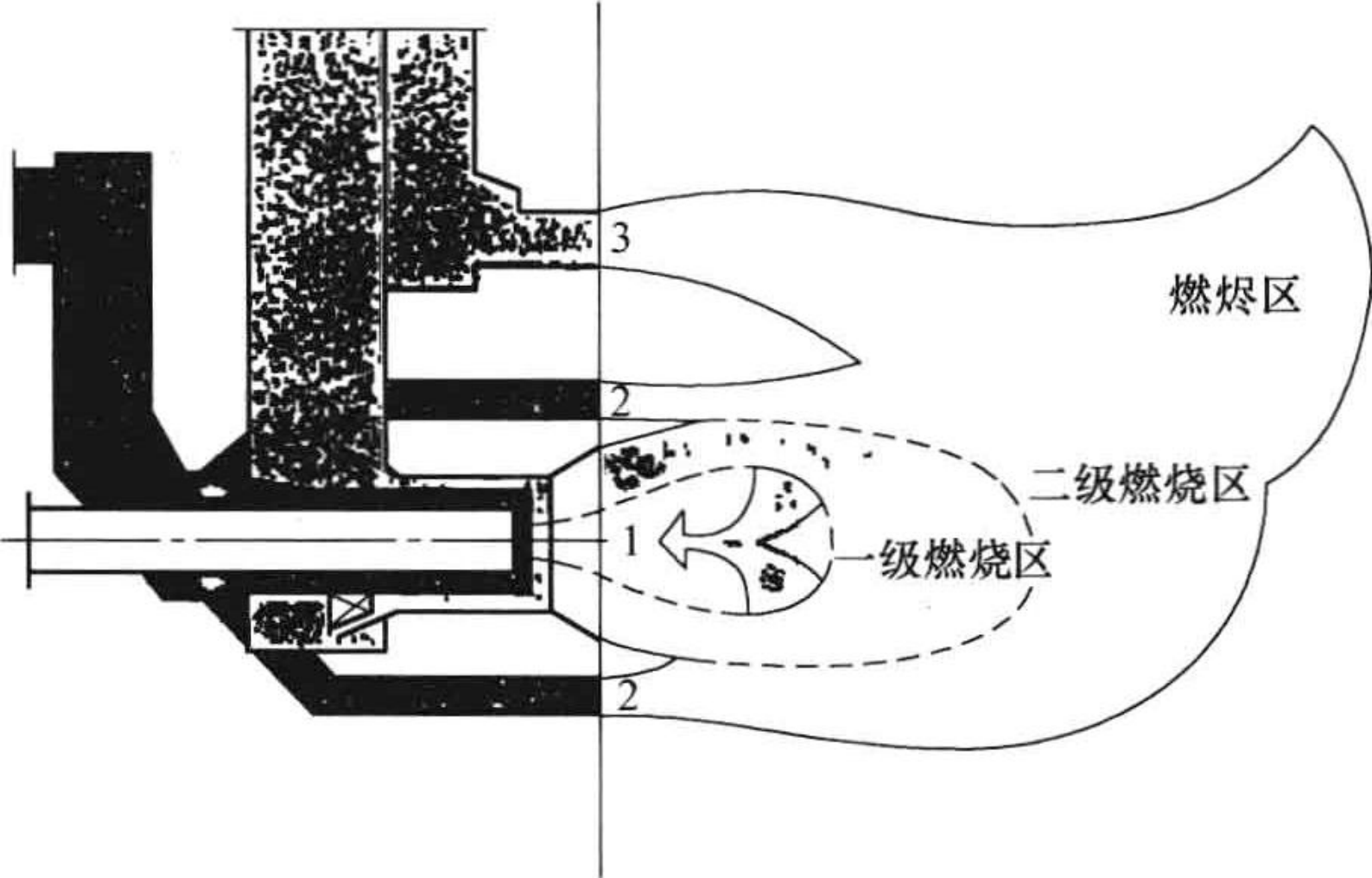
一次风煤粉混合物在喷口 1 附近着火并与旋流的二次风混合，形成一级燃烧区，在接近理论空气量（$\alpha_1=0.9$）的条件下进行，保证煤粉在锅炉运行的全部负荷范围内均有很高的着火稳定性。在距一次燃料喷口一定距离处，沿半径方向对称布置有 4 个二次燃料喷口 2。二次燃料和一次燃料一样均为煤粉，二次燃料在过量空气系数大大小于 1（$\alpha_2=0.55$）的条件下被送入炉膛，并在距喷口一定距离处和来自一级燃烧区的火焰混合，形成还原性气氛很强的二级燃烧区。在二级燃烧区中，不但可以抑制 NO_x 的生成，而且在一级燃烧区中生成的 NO_x 也在此被还原。同时，二级燃烧区推迟了燃烧过程，使火焰温度降低，也抑制了热力型 NO_x 的生成。保证煤粉完全燃烧的“火上风”由 OFA 喷口 3 送入燃烧器上部的炉膛，与来自二级燃烧器的火焰混合，在过量空气系数 $\alpha=1.25$ 的条件下将煤粉燃尽。

图 4-67 德国斯坦缪勒公司的 MSM 型低 NO_x 燃烧器示意图
1—过量空气系数略小于 1 的一次燃料喷口；2—过量空气系数大大小于 1 的二次燃料喷口；3—完全燃烧所需要的 OFA 喷口

4.4.5.3 烟气再循环低 NO_x 燃烧器[7,77]

对于直流煤粉燃烧器，日本三菱公司设计了一种 SGR 型的烟气再循环燃烧器，如图 4-68 所示。

由图可见，再循环烟气不与空气首先混合，而是直接送至燃烧器，在一次风煤粉空气混合物喷口的上、下各装一再循环烟气喷口，这不仅使二次风喷口离开一次风喷口较远，推迟了一、二次风的混合，而且在一、二次风气流之间隔以温度较低的惰性再循环烟气，从而在一次风喷口附近形成还原性气氛，而且降低了火焰中心的温度，抑制了 NO_x 的生


3
燃烬区
2
二级燃烧区
1
一级燃烧区
2

内迅速着火，并燃尽了大部分挥发物。由图 4-66 还可以看出，煤粉在气流束腰部外缘着火后继续向前运动时，正好束腰形气流又逐渐扩展开来，不断和已着火的煤粉颗粒进行湍流混合，补充给煤粉燃烧过程所需的空气，在一定距离后，一次风和二次风相遇并混合，这正符合空气分级燃烧的原理。

4.4.5.2 燃料分级型低 NO_x 燃烧器[7,77]

为了提高着火过程的稳定性和进一步降低 NO_x 的浓度，按照燃料分级原理德国斯坦缪勒公司设计出一种 MSM 型旋流煤粉燃烧器，见图 4-67。

一次风煤粉混合物在喷口 1 附近着火并与旋流的二次风混合，形成一级燃烧区，在接近理论空气量（$\alpha_1=0.9$）的条件下进行，保证煤粉在锅炉运行的全部负荷范围内均有很高的着火稳定性。在距一次燃料喷口一定距离处，沿半径方向对称布置有 4 个二次燃料喷口 2。二次燃料和一次燃料一样均为煤粉，二次燃料在过量空气系数大大小于 1（$\alpha_2=0.55$）的条件下被送入炉膛，并在距喷口一定距离处和来自一级燃烧区的火焰混合，形成还原性气氛很强的二级燃烧区。在二级燃烧区中，不但可以抑制 NO_x 的生成，而且在一级燃烧区中生成的 NO_x 也在此被还原。同时，二级燃烧区推迟了燃烧过程，使火焰温度降低，也抑制了热力型 NO_x 的生成。保证煤粉完全燃烧的“火上风”由 OFA 喷口 3 送入燃烧器上部的炉膛，与来自二级燃烧器的火焰混合，在过量空气系数 $\alpha=1.25$ 的条件下将煤粉燃尽。

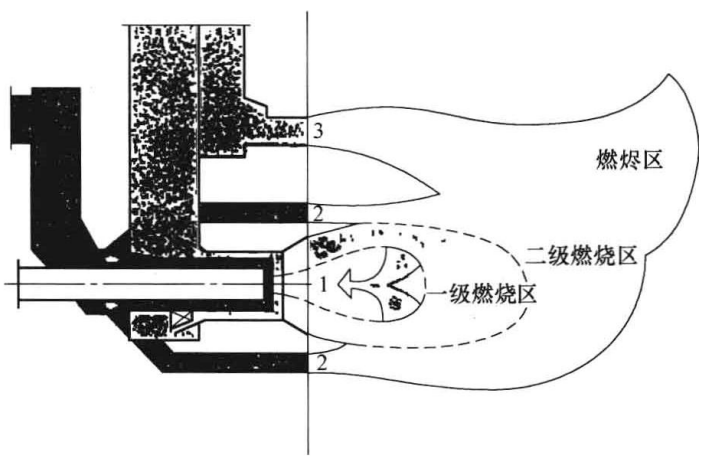


图 4-67 德国斯坦缪勒公司的 MSM 型低 NO_x 燃烧器示意图

1—过量空气系数略小于 1 的一次燃料喷口；2—过量空气系数大大小于 1 的二次燃料喷口；3—完全燃烧所需要的 OFA 喷口

4.4.5.3 烟气再循环低 NO_x 燃烧器[7,77]

对于直流煤粉燃烧器，日本三菱公司设计了一种 SGR 型的烟气再循环燃烧器，如图 4-68 所示。

由图可见，再循环烟气不与空气首先混合，而是直接送至燃烧器，在一次风煤粉空气混合物喷口的上、下各装一再循环烟气喷口，这不仅使二次风喷口离开一次风喷口较远，推迟了一、二次风的混合，而且在一、二次风气流之间隔以温度较低的惰性再循环烟气，从而在一次风喷口附近形成还原性气氛，而且降低了火焰中心的温度，抑制了 NO_x 的生

成。该燃烧器的上二次风起着“火上风”的作用，当它与下面上来的还原性火焰混合时，在过量空气系数大于 1 的条件下完成燃尽过程。SGR 型燃烧器在燃烧不同煤种时，在“火上风”过量空气系数为 1.2 时，不同煤种的 NO_x 排放值在 200～500mg/Nm^3 之间。

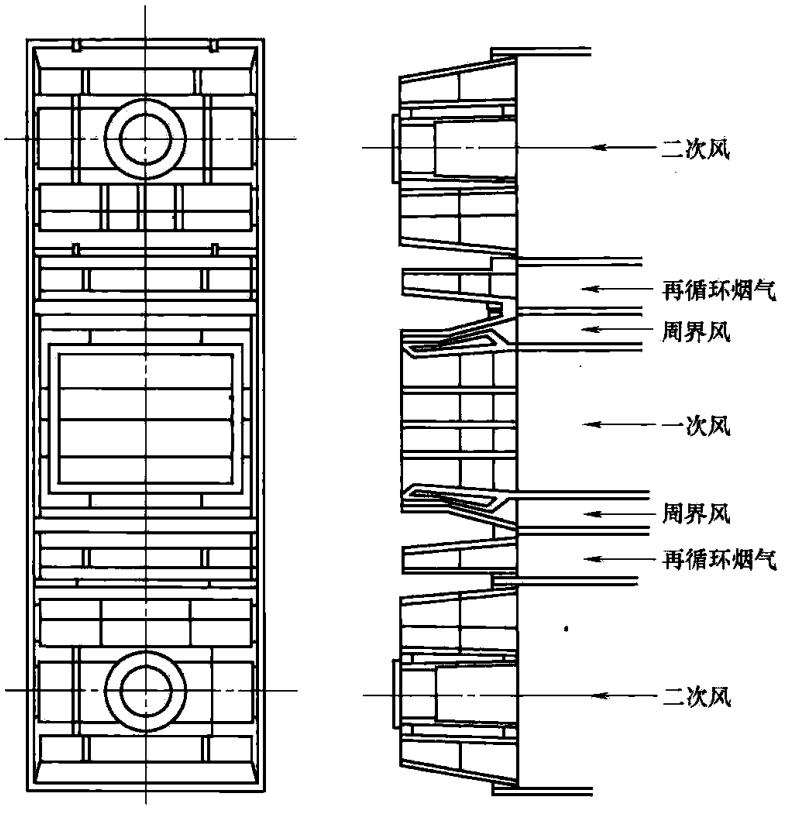


图 4-68　日本三菱公司设计的 SGR 型烟气再循环低 NO_x 燃烧器

4.4.5.4　可调煤粉浓淡低 NO_x 燃烧器[101-103]

1. 日本三菱公司的 PM 型低 NO_x 燃烧器[7]

对于燃烧器布置在炉膛四角的切向燃烧方式，一般采用直流式煤粉燃烧器，送入主燃烧器的一二次风占总风量的 80%左右，使 $\alpha<1$，在燃烧器上部装设“火上风”喷口。日本三菱公司的 PM 型低 NO_x 燃烧器就是典型的直流燃烧器（见图 4-69），它的特点是将炉膛的分级燃烧和燃烧器的分级燃烧结合在一起。为使煤粉在着火过程中形成富燃料燃烧，一次风粉混合物在进入燃烧器前先经过一个弯头进行惯性分离，密度大的煤粉进入上面的富燃料喷口，其余的进入下面的贫燃料喷口，故又称为燃料浓淡燃烧。贫燃料燃烧时，由于空气过多使火焰温度降低，有利于抑制热力型 NO_x 和稳定着火过程；富燃料燃烧时还原性气氛抑制燃料型 NO_x。在燃烧器中，贫、富燃料的燃烧同时进行，并一起上升与最上面的“火上风”混合，在燃尽区完成整个燃烧过程。

采用贫、富燃料燃烧后，NO_x 的排放值在空气分级燃烧的基础上还可以降低 100mg/m^3 左右，最终可达到低于 400mg/m^3 的排放目标。

2. 浙江大学的可调煤粉浓淡低 NO_x 燃烧器

浙江大学在研究了国内外多种煤粉浓缩技术的基础上，经过反复实验后，成功开发了可调煤粉浓淡低 NO_x 燃烧器。可调煤粉浓淡低 NO_x 燃烧技术主要通过煤粉浓淡分离来实

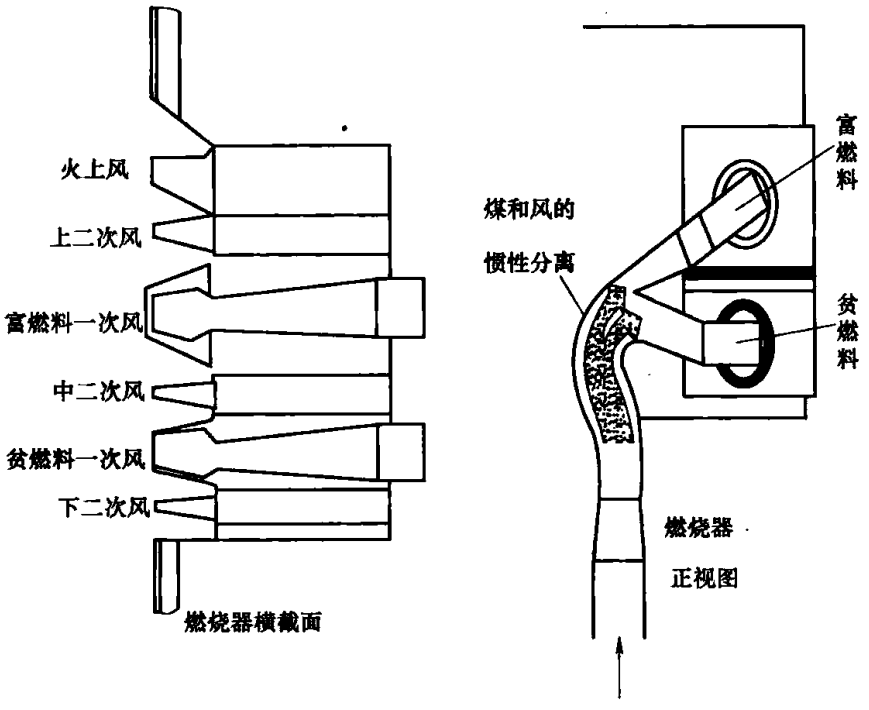


图 4-69　日本三菱公司的 PM 型低 NO_x 燃烧器

现低 NO_x 燃烧。采用浓淡燃烧技术，可在燃烧器出口局部形成富燃料区域，造成还原性气氛，抑制 NO_x 的生成，能使 NO_x 有较大幅度降低。下降幅度同样视改造的层次而定，层次越多，下降幅度越大。另外，该技术还采用了“浓淡燃烧＋稳燃体”双稳燃技术，确保低负荷下具有良好的稳燃效果：对于四角直流燃烧器改造 1～2 层，可使低负荷不投油稳燃效果从 70%负荷降至 40%～50%负荷。其具体原理及其技术分析如下：

（1）扇状流线形撞击式惯性煤粉浓淡分离燃烧技术

该浓淡分离装置的基本设计思想是利用扇形挡块对煤粉颗粒的惯性导向作用，实现煤粉气流的浓缩和分流，达到煤粉浓淡分离目的，如图 4-70 所示。

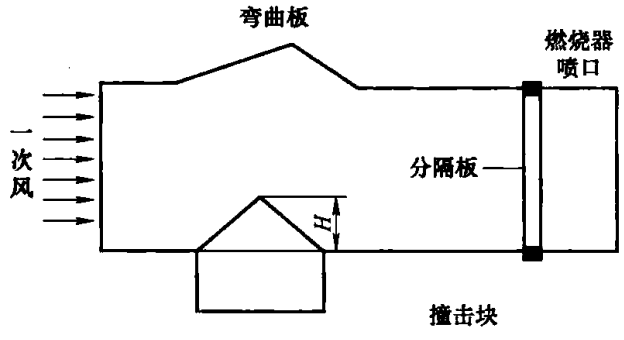


图 4-70　撞击式煤粉浓淡分流器示意图

浓度的连续可调是通过改变挡块高度来实现的。当挡块转动使高度发生变化时，显然浓淡分离效果是不同的，这样达到煤粉浓度连续可调目的。

（2）稳燃体稳燃技术

在燃烧器喷口采用 V 形稳燃体，关于 V 形稳燃体的稳燃作用及效果已在实践中得到认同。在原有结构基础上，提出了带中心可调风的 V 形稳燃体燃烧技术，在 V 形体中间加入调节风，直接喷入炉内，通过改变燃烧器出口流场特性及煤粉浓度达到调节目的。除了具有良好的低 NO_x 控制以及低负荷稳燃效果以外，该技术还具有如下特点：

1）煤粉浓度可连续调节；

2）喷口超温报警系统；

3）有良好的防结渣性能；

4）浓度转向及均匀作用；

5）改造简单，操作方便，阻力损失小；

6）喷口及主要耐磨部件寿命长。

目前，该项技术已在容量为65～670t/h的近50台锅炉上应用，均取得了很好的应用效果。

4.5 低 NO_x 炉膛设计[38]

炉膛设计对 NO_x 生成量的影响可从如下两方面进行分析。

4.5.1 炉膛容积热负荷

炉膛容积热负荷与受热面布置所决定的炉内吸热条件、燃烧器的特性与布置所决定的炉内放热条件有关，由于其大小最终影响炉内温度及其分布情况，因而影响 NO_x 生成量。

炉膛容积热负荷（Q/V）大小，将决定炉膛容积和受热面的多少。当放热量相同时，如果炉膛容积热负荷大，则炉膛容积和受热面减少，炉内吸热减少，因而，火焰温度升高；反之，如果炉膛容积热负荷小，则火焰温度降低。

实际上，燃料一旦着火以后，燃烧速度很快，在燃烧器附近便释放出燃料的极大部分热量，而且放热比较集中，使燃烧器区域的火焰温度升高。燃烧器区域面积热负荷是指燃烧器区域放热量与燃烧器区域壁面积之比。如果面积热负荷高，表明燃烧放热较集中，因而火焰温度峰值高，反之则降低。

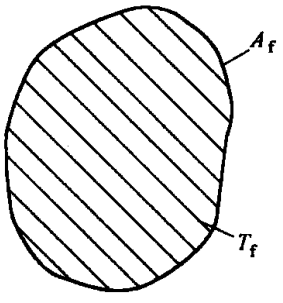


图 4-71 火焰模型

火焰温度与炉膛容积热负荷和面积热负荷的关系如下：

图 4-71 所示为一温度均匀的火焰模型，因为炉壁温度比火焰温度低很多，故可假设燃烧放热量近似等于火焰辐射热量，即

$$Q_f = E_f = \sigma \varepsilon_f A_f T_f^4 \tag{4-177}$$

式中 σ——斯蒂芬-玻尔兹曼常数，2.05×10^{-7}kJ/(m² · h · K⁴)；

ε_f——火焰辐射率；

A_f——火焰表面积，m²；

T_f——火焰温度，K。

火焰辐射率 ε_f 与火焰辐射层厚度和吸收能力有关。如果把火焰看作是灰体，则火焰辐射率 ε_f 可写成：

$$\varepsilon_f = 1 - e^{-kl} \tag{4-178}$$

式中 k——吸收系数，m^{-1}，它与波长和温度无关；

l——火焰辐射层厚度，m。

可以看出，当火焰辐射层厚度 l 增大时，ε_f 也增大，但其变化速度较小；当 $kl\to\infty$ 时，$\varepsilon_f\to1$。实际上，当 kl 相当大时，可认为 ε_f 趋近于常数，故可得

$$T_f^4 \propto Q_f / A_f \tag{4-179}$$

即 T_f^4 与面积热负荷成正比。

当 kl 较小时，将式中 e^{-kl} 展开，并略去高二次方各项，可得

$$\varepsilon_f = 1 - e^{-kl} \approx kl \tag{4-180}$$

因而

$$Q_f = \sigma k l A_f T_f^4 \approx V_f T_f^4 \tag{4-181}$$

即辐射层厚度较小时，T_f^4 与容积热负荷成比例。

由上述可知，根据辐射层厚度不同，火焰温度将取决于面积热负荷或容积热负荷。一般而言，大型炉膛取决于面积热负荷，小型炉膛取决于容积热负荷。

图 4-72 和图 4-73 分别表示燃烧器区域面积热负荷和炉膛容积热负荷对 NO_x 生成量的影响。可以看出，当燃烧器区域面积热负荷和炉膛容积热负荷增加时，由于火焰温度升高，故 NO_x 生成量增加。

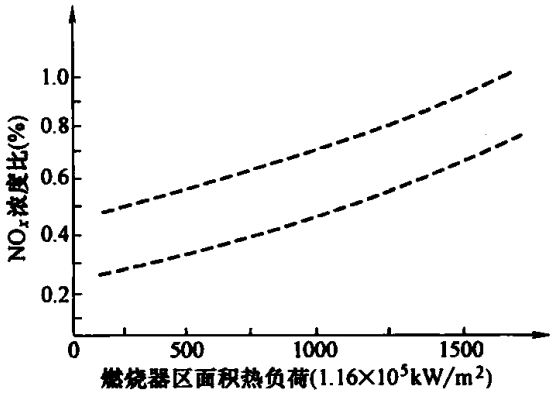


图 4-72　面积热负荷对 NO_x 生成量的影响

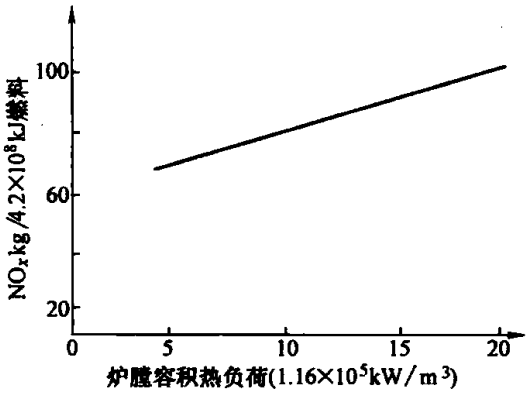


图 4-73　容积热负荷对 NO_x 生成量的影响

4.5.2　燃烧器布置与炉膛几何形状

燃烧器布置与炉膛几何形状决定了炉内火焰充满程度。实质上，仍然是炉膛容积热负荷与炉内温度分布的问题。若火焰充满度好，则炉膛容积热负荷低；火焰充满整个炉膛时，火焰的容积热负荷等于炉膛平均容积热负荷。火焰沿炉壁面流动，火焰冷却条件好，温度分布比较均匀，火焰温度峰值降低，因而 NO_x 生成量减少，当火焰充满炉膛时，烟气在炉膛内的停留时间增加，将导致 NO_x 增加，但其影响较温度对 NO_x 的影响小，故 NO_x 生成量仍然是减少的。因此，在设计低 NO_x 炉膛时，应在保证炉内温度分布均匀的条件下，适当缩短烟气在高温区的停留时间。反之，如果火焰比较集中，充满度差，则火焰容积热负荷将比炉膛平均容积热负荷大许多倍，火焰温度峰值显著提高，因而 NO_x 生成量增加。

根据以上分析，低 NO_x 炉膛应考虑采取如下设计措施：

1. 炉膛大型化

将炉膛尺寸增大，使炉膛容积热负荷和面积热负荷降低，因而火焰温度降低，NO_x 生成量减少。通常，低 NO_x 炉膛比普通炉膛大 10%～25%，有的增大一倍，这样，投资费用增加。

2. 合理布置燃烧器

控制燃烧器热功率不要太大，避免热负荷集中，宜采用小股多层燃烧，以增加火焰散热表面积和降低燃烧器区域面积热负荷，从而降低燃烧器区域温度水平和炉内温度峰值，使 NO_x 生成量减少。

当燃烧器多层布置时，为了降低面积热负荷，宜加长燃烧器轴线之间的距离。同时，

为使燃料燃尽，宜增加燃烧器到炉膛出口之间的距离，因而炉膛容积增大。

3. 分隔燃烧室

用双面曝光水冷壁把大炉膛分隔成小炉膛，以减小炉内辐射层厚度和增加炉内冷却能力，从而控制火焰温度，有利于减少 NO_x 生成，避免结渣，但炉膛结构复杂。

4. 采用切向燃烧和 U 形火焰燃烧。

目前我国锅炉燃烧器一般布置在炉膛下部，形成的火焰形状有 L 形、正反 L 形和四角切向燃烧火焰等，如图 4-74 所示。

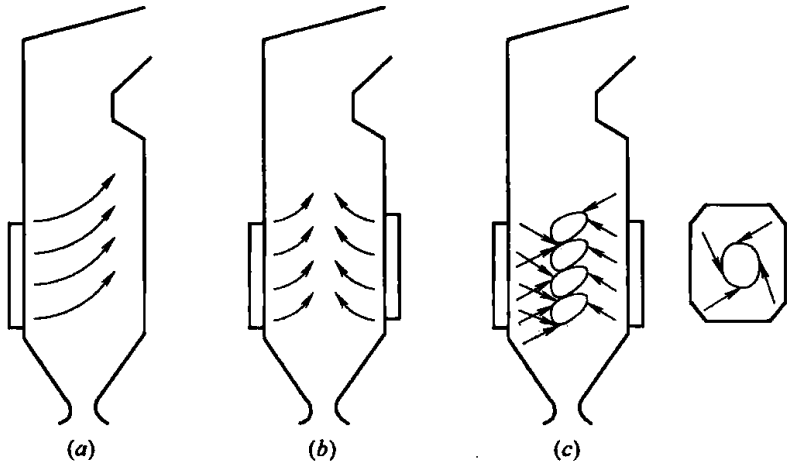


图 4-74　火焰形状

(a) 燃烧器前墙布置；(b) 燃烧器前后墙布置；(c) 燃烧器四角切向布置

L 形火焰的最高温度偏向后墙，火焰充满度较差。正反 L 形火焰的充满度较好些，高温区域在炉膛中间偏下位置。四角切向燃烧时的火焰充满度和火焰温度分布都比前两种形式好，所以 NO_x 生成量更少，如图 4-75 示。

国外燃用低挥发分煤时，常采用 U 形（W 形）火焰炉膛，如图 4-76 所示。燃烧器布置在微倾斜的炉拱顶上，煤粉气流在进入燃烧器前先经浓缩，其浓粉火焰穿透到炉膛下部。空气逐渐渗入，因而能保证有较长的富燃区，到全部二次风混入以后，形成燃尽区。因此，形成了一固有的分级火焰，有利于 NO_x 减少。所以这种炉型的 NO_x 生成量比四角切向燃烧炉膛还少。

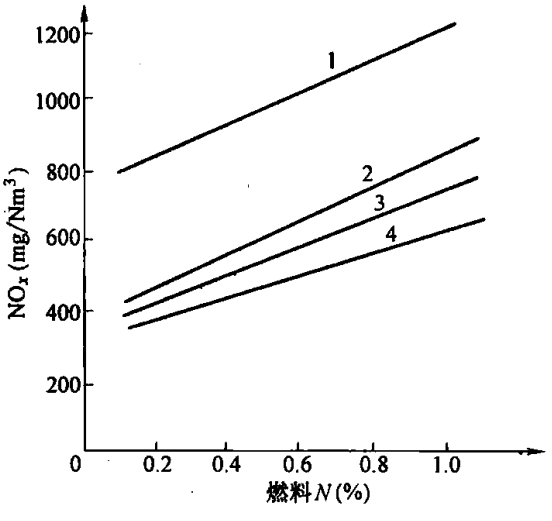


图 4-75　燃烧器布置方式和 NO_x 的关系

1—燃烧器前墙布置（175MW）；2—燃烧器前墙布置（220MW）；3—相对布置（480MW）；4—四角切向布置（320MW）

经煤粉浓缩器分离出的乏气（又称三次风），在二次风的下游处送入炉内。若减少二次风率，而相应增加三次风率，则火焰中初始富燃区增长，即增加了分级程度；又由于减小了一、二次风之间的速度差，使其混合强度减弱，有利于形成较长的富燃区，使 NO_x 大大减少。图 4-76 中所示的火焰初始区过剩空气系数为一次、二次风量与完全燃烧所需理论空气量之比。

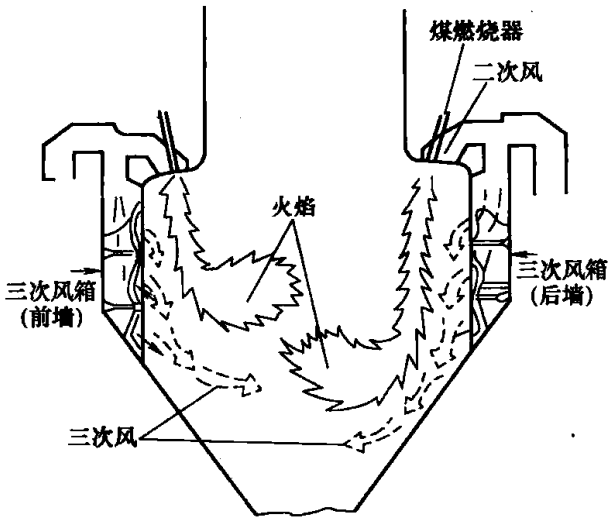


图 4-76　W 形火焰炉膛

4.6　煤粉炉的低 NO_x 燃烧系统[7]

低 NO_x 燃烧器和炉膛内的低 NO_x 燃烧技术相结合就构成了低 NO_x 燃烧系统。煤粉炉低 NO_x 燃烧系统可以更好地降低 NO_x 的排放量和减少飞灰含碳量。

日本三菱公司的低 NO_x 燃烧系统就是将 PM 燃烧器、烟气再循环和炉膛空气分级燃烧相结合的燃烧系统，它比单一的低 NO_x 燃烧技术的 NO_x 减排效果都好。在上述基础上，三菱公司又开发出了称为 MACT 的低 NO_x 燃烧系统。图 4-77 所示为 MACT 的低 NO_x 燃烧系统示意图。

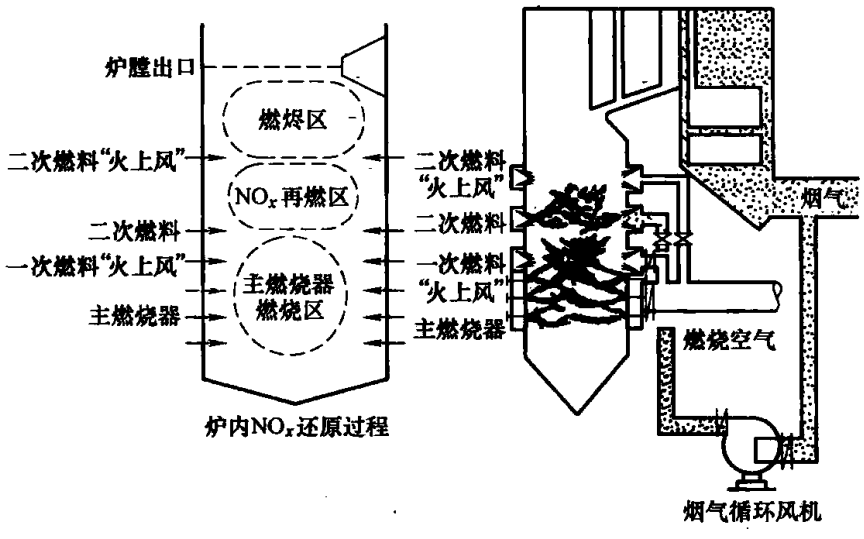


图 4-77　日本三菱公司的 MACT 低 NO_x 燃烧系统

MACT 低 NO_x 燃烧系统采用 PM 燃烧器作为主燃烧器，适用于切向燃烧的燃烧方式。其主要特点是：整个系统采用燃料分级燃烧；二次燃料也采用煤粉；炉膛最上部为燃尽区。

MACT 燃烧系统集低 NO_x 燃烧器、炉膛空气分级、燃料分级和烟气再循环于一体，是比较完整的煤粉炉低 NO_x 燃烧系统。但是，烟气再循环系统和分级燃料的管道系统比

较复杂，从而使其燃烧调整和运行控制也比较复杂，不但造成初投资增加，而且运行维修费用也比较高。

4.7 液态排渣炉的低 NO_x 燃烧系统

图 4-78 所示为各种不同的液态排渣炉炉型[7]。至今，旋风炉、切向燃烧液态炉和 U 形火焰液态炉仍有大量的设备在运行，而现代化的大型液态排渣炉主要是采用 U 形火焰燃烧方式[104]，我国从德国巴布科克引进的 300MW 液态排渣炉，就是 U 形火焰的炉型。

液态排渣炉必须在炉膛的燃烧中心维持 1650℃以上的高温，使处于熔化状态的灰粒不但要尽可能地粘结在炉膛四壁，而且能使它们在自重的作用下沿炉膛下部四壁流向炉底的液态渣池中，然后从炉底的排渣口排出。为了能使液态排渣炉正常地工作，灰渣要有很好的流动性，因此炉底液态渣池上的火焰温度必须比灰渣的自由流动温度高出 100～150℃，达到 1650℃以上[97]。炉内的高温条件和富氧环境使得热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 的生成量都很高，在不采取降低 NO_x 的措施时，液态排渣炉的 NO_x 排放值一般均超过 2000mg/Nm^3。德国巴布科克公司是世界上主要的液态排渣煤粉炉供应商。近十年来他们致力于降低液态排渣炉 NO_x 的研究工作，已能将其 NO_x 排放值降低至 1000mg/Nm^3 以下。

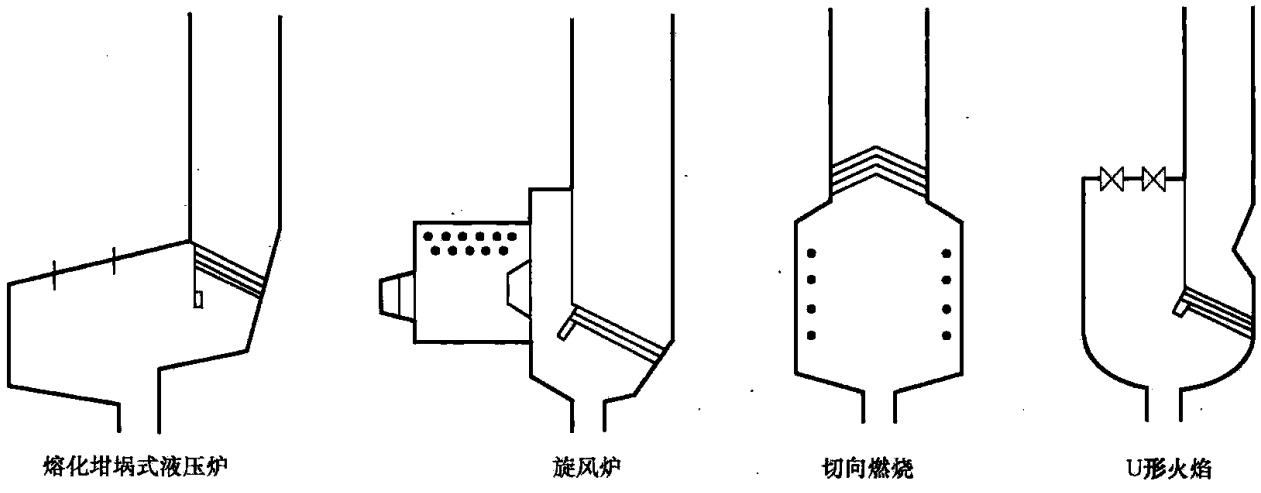


图 4-78 液态排渣炉的不同炉型

U 形火焰液态排渣炉降低 NO_x 排放的主要技术措施是：

（1）采用 WS 型低 NO_x 燃烧器，并采用再循环烟气和一次风或二次风混合以使着火区成为富燃料燃烧区。

实验表明，当将再循环烟气混入一次风中，使一次风的氧含量从 21%降低到 14%时（此时烟气再循环率约为 7%），可使 NO_x 降低 25%，如图 4-79 所示[7]。

（2）增设三次风，在炉顶和炉顶向下约 2～3m 处的前墙或侧墙上布置三次风喷口（相当于“火上风”），组织炉膛内空气分级燃烧。图 4-80 所示为 300MW 双 U 形火焰液态排渣炉的三次风份额与采用烟气再循环与否和 NO_x 排放量的关系[7]。由图可见，当采用烟气再循环并取三次风份额为 20%时，锅炉的 NO_x 排放量可降低至 1000mg/Nm^3。

（3）降低煤粉细度。在采用低 NO_x 燃烧器、烟气再循环和炉膛分级燃烧降低 NO_x 的措施的同时，为保证燃料的燃尽率，要将煤粉磨的更细。

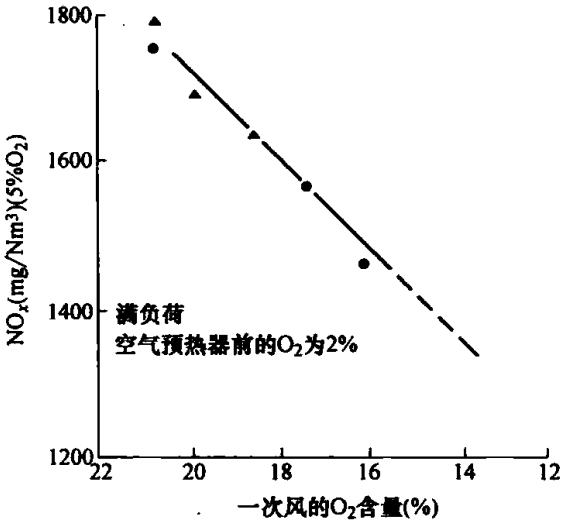


图 4-79　U 形火焰液态排渣炉 WS 型燃烧器一次风的 O_2 浓度和 NO_x 排放浓度的关系

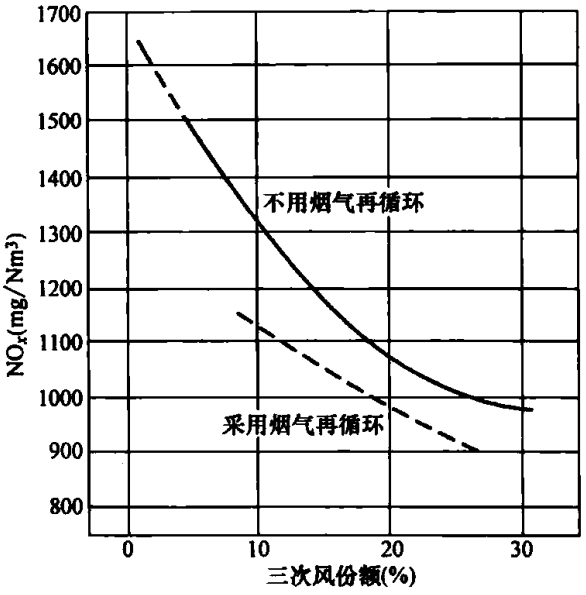


图 4-80　300MW 液态排渣炉的三次风份额与采用烟气再循环与否和 NO_x 排放量的关系

进一步降低 NO_x 排放的措施就是在捕渣管束后的炉膛中喷入二次燃料，采用燃料分级的方法以进一步还原 NO_x。

4.8　水煤浆燃烧降低 NO_x 排放技术

所谓水煤浆就是用一定细度的煤粉与水和少量的添加剂配制而成的一种浆状燃料，是在原煤洗选加工技术的基础上发展起来的一种比较清洁的新型燃料[105]。目前，高浓度水煤浆均用低灰分、高挥发分、高热值的烟煤制成，其中水分占 24%～35%。燃烧过程中，水煤浆中的水分会使水煤浆火焰温度比煤粉燃烧时低 150～200℃，另外，燃烧时水蒸气的还原作用会使 NO_x 还原成 N_2。因此，水煤浆燃烧的 NO_x 排放量比较低。桂林二电厂以水煤浆代替煤粉燃烧后，烟尘排放量由 732mg/Nm³ 降到 240mg/Nm³，NO_x 含量由 280.8mg/Nm³ 降到 110mg/Nm³。可见，水煤浆燃烧是一种清洁的燃烧方式[7,106-109]。

图 4-81 所示为高浓度水煤浆低 NO_x 燃烧器[38]。通过控制一、二次风门来调节一、

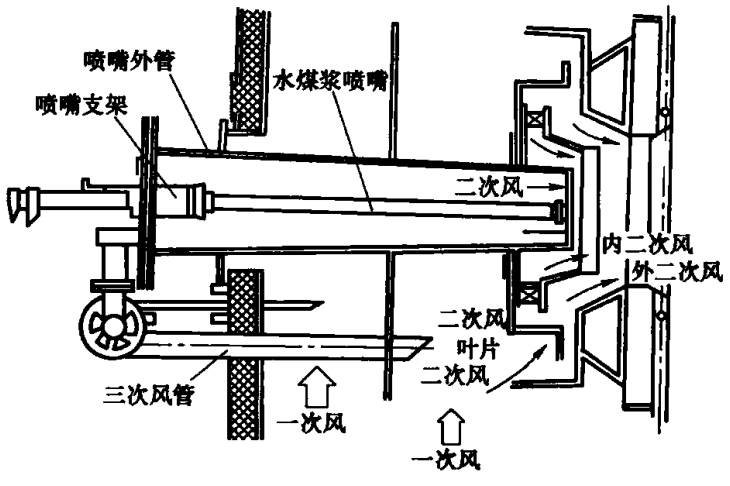


图 4-81　高浓度水煤浆低 NO_x 燃烧器

二次风量比，以及调节二次风叶片角度等，可得到与喷嘴雾化炬配合适宜的空气动力特性参数，如气流扩散角、射程、回流量及回流区位置等，从而实现水煤浆的稳定着火和燃烧。

研究表明，为了实现水煤浆的稳定燃烧，必须保持燃烧器气流的高度旋流及强烈扰动混合。这将使燃料中挥发分氮易和氧反应，形成较高的 NO_x 生成量，但火焰温度降低，会使 NO_x 降低，且后一因素的作用是主要的，所以实际上 NO_x 生成量降低[38]。

4.9 流化床锅炉燃烧降低 NO_x 排放技术

流化床锅炉包括：鼓泡床和循环床锅炉。

鼓泡床燃烧过程分为两个阶段：空隙率小、氧浓度低的密相区燃烧和氧浓度高的悬浮段燃烧。投入的煤在密相区便开始分解，煤炭中的氮化合物以 HCN 和 NH_3 的形式迅速释放出来。挥发分在贫氧的密相区缓慢地燃烧，然后在悬浮段进行激烈的氧化反应。挥发分释放后的焦炭颗粒主要在密相区燃烧。

对于鼓泡流化床，主要采用空气分级燃烧降低 NO_x 的排放。但在空气分级时，应对一次空气和二次空气的分配比以及二次空气的投入位置进行优化。除此之外，还可以采用烟气再循环、氨注入法等来降低 NO_x 排放量[5]。

循环流化床一般采用低温（800～850℃）分段燃烧以有效地抑制 NO_x 的生成。二次风送入位置常在炉膛收缩段出口大约炉高 1/4 处。大容量炉二次风口位置在炉高 1/5～1/4 处，而且分成两级。Circofluid 炉的送入位置较高，也把二次风分成上下两级，下二次风是在炉高的 1/3 处送入，上二次风在接近炉高的 2/3 处送入，使其与炉内 CO 浓度分布相适应，更合理地组织燃烧。在二次风喷口位置以下是富燃区，有较多的 CO、NH_3、碳氢化合物和未燃尽炭粒等，它们对 NO_x 有明显的还原作用，因而 NO_x 减少[32,33,110-114]。

实验表明，欲使 NO_x 降至 200mg/Nm³ 的水平，一次风率为 0.4～0.6。因此，为了使烟气中 NO_x 生成量最少，一二次风比一般为 40∶60 或 50∶50。

第一段富燃区内，煤中硫生成较多的 H_2S 气体。向该区域喷入的脱硫剂 CaO 将与 H_2S 反应，其生成物 CaS 不会阻塞 CaO 颗料上的微孔，有利于提高 CaO 的利用率和对 H_2S 的脱除率。CaO 与 $CaSO_4$ 又是脱硝反应的良好催化剂，有利于减少 NO_x 的排放。研究表明，当一、二次风比为 40∶60 或 50∶50 时，NO_x 与 SO_2 排放量最少，如图 4-82 所示，此时过剩空气系数为 1.20～1.30。

增压流化床燃烧过程是在高于大气压力下进行的。由于压力提高，床内气泡直径减小，气泡相与颗粒相之间的传质加快，促进了焦炭对 NO_x 的还原反应，因而使 NO_x 减少。据报道，如今开发的增压流化床燃烧锅炉主要采用鼓泡型，炉内的脱硝机理和常压流化床锅炉相似，但由于床层比较高，密相区的气体停留时间较长，又由于加压，挥发分的释放速度比较慢，使挥发分在煤粒内部移动的时间延长，挥发分释放量减少，NO 在 CO 浓度较高的炭粒

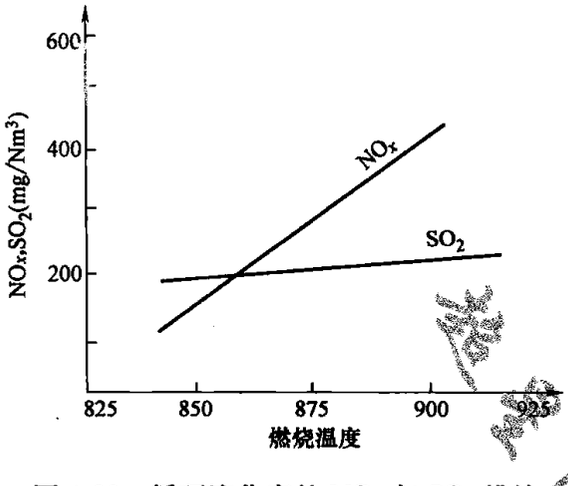


图 4-82 循环流化床的 NO_x 与 SO_2 排放

周围得到了进一步分解，所以比常压的鼓泡流化床的排放量要少。挥发分 NO_x 随之减少，因而总的 NO_x 生成量减少[5,112]。实践证明，增压流化床燃烧的 NO_x 排放量仅为 100～200mg/Nm^3。

研究指出，通过改进增压流化床燃烧过程，以及向烟气内喷入添加剂等措施，有可能使 NO_x 进一步降低到 100mg/Nm^3 以下[38]。

实验表明，增压流化床的 NO_x 排放量随煤中含氮量的增加而呈线性增加。运行工况参数对 NO_x 排放量也有比较显著的影响，其中最主要的是过剩空气系数与床温。当过剩空气由 5%增加到 110%时，NO_x 排放量增加了三倍。当床温在 670～940℃范围内变化时 NO_x 排放量只增加了 25%[38]。

参 考 文 献

[1] 钟北京，张怀山，傅维标. 煤焦燃烧 NO 释放规律研究. 燃烧科学与技术，2000，6 (1)：28-31.

[2] 钟北京，傅维标. 再燃燃料中 HCN 对 NO_x 还原的影响. 热能动力工程，2000，15 (1)：4-8.

[3] 钟北京，傅维标. 再燃过程中 HCN 对 NO_x 还原的重要性. 燃烧科学与技术，2000，6 (1)：77-84.

[4] 沈伯雄，姚强. 再燃脱硝的动力学模拟和组分影响分析. 环境科学学报，2002，22 (5)：677-682.

[5] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术. 北京：科学出版社，2001.

[6] 朱宝山. 燃煤锅炉大气污染物净化技术手册. 北京：中国电力出版社，2006

[7] 毛健雄，毛健全，赵树民. 煤的清洁燃烧. 北京：科学出版社，1998.

[8] 杨飏. 氮氧化物减排技术与烟气脱销工程. 北京：冶金工业出版社，2007.

[9] 范耀国，姚洪，徐明厚等. 分级燃烧时 NO_x 排放特性的数值研究. 工程热物理学报，1997，18 (5)：649-652.

[10] Hayhurst A M, Vince I M. Prog. Energy Comb. Sci., 1980, 5: 35.

[11] Blauwens J, Smets B, Peeters J. 16th Symp. (Int) Comb., The Combustion Institute, Pittsburg, 1976.

[12] Matsui Y and Nomaguchi T. Combust. Flame, 1978, 32: 205.

[13] Glarborg P, Miller J A, Kee R J. Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-stirred Reactor. Combust. Flame, 1986, 65: 177-202.

[14] Bartok W, Engleman V S, Goldstein R et al. AIChE Symp. Ser. 11972, 26 68: 30.

[15] Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. Progress in energy and combustion science, 1989, 15 (2): 287-338.

[16] Gear C W. 常微分方程初始问题的数值解法. 费景高等译。北京：科学出版社，1978.

[17] 赵科，谭厚章，周屈兰，等. 煤的模型化合物热解过程中 HCN、NH_3 的逸出规律. 热能动力工程，2004，19 (3)：246-248.

[18] Lars-Erik Amand, Bo Leckner. Reduction of N_2O in a Circulating Fluidized Bed Combustor. Fuel. 1994, 73 (9): 1389-1397.

[19] Hartmut Spliethoff, Ulrich Greul, Helmut Rudiger et al. Basic effects on NO_x emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility. Fuel, 1996, 75 (5): 560-564.

[20] Kilpinen Pia, Hupa Mikko. Homogeneous N_2O Chemistry at Fluidized Bed Combustion Conditions: A Kinetic Modeling Study. Combustion and Flame, 1996, 85: 94-104.

[21] Kramlich John C, Cole Jerald A, McCarthy James M et al.. Mechanism of Nitrous Oxide Formation in Coal Flame. Combustion and Flame, 1989, 77: 375-384.

[22] De Soete G G. Heterogeneous N_2O and NO Formation from Boune Nitrogen Atoms during Coal Char Combustion. 23rd Sym. (Int) on Combustion Institute, Pittsburgh, 1990: 1257-1264.

[23] Mochizuki M, Kioke J, Horio M. The Mechanism of N_2O Formation from Fluidized Bed Char Combustion. 5th Int, Workshop on Nitrous Oxide Emission. Tsukuba, Japan, 1992.

[24] Braun A, Bu C, Renz U, et al.. Emission of NO and N_2O from a 4MW fluidized bed combustor with NO reduc-

tion. 11th Int. Conf. FBC, ASME, New York, Ed. E. J. Anthony, 1991, 2: 709-717.

[25] Ernola P, Hupa M. Kinetic modeling of Homogeneous N_2O Formation and Destruction in Fluidized Bed Conditions. Finland: Abo Akademi, Combustion Chemistry Research Group, Report 89-2, 1989.

[26] 刘皓，陆继东，冯波，刘德昌. 流化床煤燃烧 N_2O、SO_x 及 NO_x 的消减. 华中理工大学学报，1996，24 (11)：103-105.

[27] 冯波，袁建伟，林志杰等. 流化床燃烧工况下 N_2O 多相分解的机理研究. 工程热物理学报，1995，16 (1)：111-114.

[28] Miettinen H, Stromburg D, Lindquist O. 11th Int. Conf. On FBC, ASME, New York, Ed. E. J. Anthony, 1991, 999-1003.

[29] Klein M, Koser H, Rotzoll G. 5th Int, Workshop on Nitrous Oxide Emission. Tsukuba, Japan, 1992: 511-518.

[30] Kimura N. 5th Int, Workshop on Nitrous Oxide Emission. Tsukuba, Japan, 1992: 831-839.

[31] De Soete G G. 5th Int, Workshop on Nitrous Oxide Emission. Tsukuba, Japan, 1992.

[32] Peter F B, et al.. Limestone catalyzed reduction of NO and N_2O under fluidized, bed combustion conditions. 12th Int. Conf. On FBC, ASME, Sandiago, 1993: 779-787.

[33] Johnsson J E. Formation and Reduction of Nitrogen Oxide in Fluidized Bed Combustion, Fuel, 1994, 73 (90): 1398-1415.

[34] Burdett N. A, The Effect of Air Staging on NO_x Emission from a 500MW Down-fired Boiler. Journal of the Institute of Energy, 1987, 9.

[35] Chen S. L, et al. NO_x formation from different coal types in a bench scale reactor under excess air and staged combustion conditions, Energy and Environmental Corporation, 1981.

[36] Spliethoff H. et al. Low-NO_x combustion for pulverized coal a comparsion of air staging and reburning, Inst. Energy's Int. Conf. Combust. Emiss. Control Proc. Inst. Energy Conf. 2nd, 61-70, 1995.

[37] CODA B, KLUGER F, FORTSCH D, et al.. Coal-nitrogen release and NOx evolution in air-staged combustion. Energy and Fuels. 1998, 12: 1322-1327.

[38] 曾汉才. 燃烧与污染. 武汉：华中理工大学出版社. 1992.

[39] 唐志国，朱全利，唐必光，贾祥. 空气分级燃烧降低 NO_x 排放的实验研究. 电站系统工程，2003，19 (3)：7-9.

[40] 王恩禄，张海燕，罗水浩等. 低 NO_x 燃烧技术及其在我国燃煤电站锅炉中的应用. 动力工程，2004，24 (1)：23-28.

[41] 闫志勇，张慧娟，邱广明等. 锅炉分级燃烧降低 NO_x 排放的技术改造及分析. 动力工程，2000，20 (4)：764-769.

[42] Patry M., Engel G.. Formation of HCN by the action of nitric oxide on methane at atmospheric pressure. General conditions of formation. Compt. Rend, 1950, 231 (6): 1302-1304.

[43] Wendt, J O. Reduction of Sulfur Trioxide and Nitrogen Oxides by Secondary Fuel Injection. Paper presented at the Fourteenth Symposium (International) on Combustion, 1973, 151-160.

[44] Takahashi Y, Sakai M, Kunimoto T, et al. In Proceedings of the 1982 Joint Symposium on Stationary NO_x Control. EPRI Report NO. CS-3128, 1, July, 1983.

[45] Babcock & Wilcox Company, Demonstration of coal reburning for cyclone boiler NO_x control, Comprehensive Report to Congress Clean Coal Technology Program, DOE/FE-0157, Febrary, 1990.

[46] John Pratapas, Joel Bluestein. Natural gas reburn: cost effective NO_x control. Power Engineering, 1994, 98 (5): 47-50.

[47] Folsom B A, Sommer T M, Payne R. Demonstration of combined NO_x and SO_2 emission control technologies involving gas reburning. International Conference on Environmental Control of Combustion Processes. Honolulu, HI, October1991, 7-10.

[48] Smoot L D, Hill S C, Xu H. NO_x control through reburning. Progress in Energy and Combustion Science, 1998, 24 (5): 385-408.

[49] Folsom B A, Payne R, Moyeda D, et al. Advanced Reburning with new process enhancements. in EPRI/EPA 1995 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Kansas City, MO, May, 19, 1995.

[50] Tree D R, Clark A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame. Fuel, 2000, 79 (13): 1687-1695.

[51] Baulch D C, Cobos C J, Cox R A et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling. J Phys Chem Ref Data, 1992, 21 (1): 411-737.

[52] Burch T E, Tillman F R, Chen W Y et al. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburnin. Energy and Fuels, 1991, 12 (5): 231-237.

[53] Thorne L R, Branch M C, Chandler D W et al. Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low-pressure flames. In Twenty-first Symposium (international) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986: 965-977.

[54] Hao Liu, Edward Hampartsoumian and Bernard M Gibbs. Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning. Fuel, 1997, 76 (11): 985-993.

[55] Wendt J O L. Mechanisms governing the formation and destruction of NO and other nitrogenous species in low NO coal combustion system. Combustio Science and Technology, 1995, 108 (4): 323-344.

[56] Etzkorn T E, Muris S, Wolfrum J, et al. Atta-Shahin A., Warnatz J. Destrution and formation of NOx in low pressure stoichiometric CH_4/O_2 flames. Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1996: 2083-2090.

[57] Rüdiger H, gruel U, Spliethoff H, et al. Distribution of fuel nitrogen in pyrolysis products used for reburning. Fuel, 1997, 76 (3): 201-205.

[58] Wendt J O L, Sternling C V, Matovich M A. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection. In Fourteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1973: 897-904.

[59] 徐华东，罗永浩，王恩禄等. 再燃燃烧技术及其在我国的应用前景. 动力工程，2001，21 (4)：1320-1323.

[60] 董若凌，周俊虎，岑可法. 基于锅炉低 NOX 再燃技术中再燃燃料选择的讨论. 热能动力工程，2005，20 (3)：226-229.

[61] 钟北京，傅维标. 再燃燃料种类中 HCN 对 NOX 还原的影响. 热能动力工程，2000，15 (85)：4-8.

[62] 钟北京，傅维标. 气体燃料再燃对 NO_x 还原的影响. 热能动力工程，1999，14 (6)：419-423.

[63] Waseem A Nazeer, Robert E Jackson, Jacob A Peart, et al. Detailed measurements in a pulverized coal flame with natural gas reburning. Fuel, 1999, 78 (6): 689-699.

[64] Robert Ashworth, Rafik Beshai, Donald Engelhardt, et al. Evaluation of gas reburning and low NO_x burners on a wall fired boiler. Energy and Environmental Research Corporation, 1998.

[65] Mereb J, Wendt J O L. Reburning mechanisms in a pulverized coal combustor. Twenty-third Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1990, 1273-1279.

[66] Overmoe, B J, et al. Pilot Scale Evaluation of NO_x Control From Pulverized Coal Combustion by Reburning. Paper Presented at the 1985 EPRI/EPA Joint Symposium on Stationary NO_x Control, Boston, MA.

[67] National Energy Technology Laboratory. *Micronized coal reburning demonstration for NO_x control*: A DOE Assessment. PA 15236-0940, Washington: U. S. Department of Energy, August 2001.

[68] Gerry J Hesselmann. Optimization of combustion by fuel testing in a NO_x reduction test facility. Fuel, 1997, 76 (13): 1269-275.

[69] Micronized Coal Reburn Demonstration Project for NO_x Control at the New york State Electric & Gas Tangentially-Fired Milloken Unit 1. PA 15129-9566, July 14, 1999.

[70] 高正阳，阎维平，刘忠. 再燃过程再燃煤粉燃料 N 释放规律的研究. 中国电机工程学报，2004，24 (8)：238-242.

[71] 姜秀民，李巨斌，邱健荣. 超细化煤粉燃烧特性的研究. 中国电机工程学报，2000，20 (6)：71-74.

[72] 徐璋，超细煤粉再燃降低 NO_x 排放的热态实验研究与数值模拟. 浙江大学博士学位论文，2003. 7.

[73] 金晶，张忠孝，李瑞阳. 超细煤粉再燃的模拟计算与研究. 中国电机工程学报，2004，24 (10)：215-218.
[74] 金晶，李瑞阳，张忠孝等. 煤粉粒度对煤粉燃烧 NO_x 排放影响的研究. 环境科学学报，2005，(4)：505-508.
[75] 金晶，张忠孝，李瑞阳等. 超细煤粉燃烧氮氧化物排放特性的研究. 动力工程，2004，24 (5)：716-720.
[76] 金晶，李瑞阳，张忠孝. 超细煤粉还原 NO_x 的研究. 热能动力工程，2004，19 (6)：582-585.
[77] 苏亚欣，毛玉如，徐璋. 燃煤氮氧化物排放控制技术. 北京：化学工业出版社，2005.
[78] Abbas T，Costen P，Lockwood F C，et al. The Effect of particle size on NO formation in a large-scale pulverized coal-fired laboratory furnace：measurements and modeling. Combustion and Flame，1993，93 (2)：316-326.
[79] Chen W Y，Ma Long. Effect of heterogeneous mechanism during reburning of nitrogen oxide. AIChE Journal，1996，42 (7)：1968-1975.
[80] 金晶，超细煤粉分级燃烧 NO_x 还原过程的研究. 上海理工大学博士学位论文，2005.
[81] 金晶，张忠孝，张建民. 再燃条件下超细煤粉热解碳氢组分的析出特性. 化工学报，2007，58 (1)：217-221.
[82] Myerson A. L.，Taylor F. R.，Faunce B. G.. Ignition Limits and Products of Multistage Flames of Propane-Nitrogen Dioxide Mixtures. Paper Presented at the Sixth Symposium (International) on Combustion，Yale University，USA，1956.
[83] A. L. Myerson. The Reduction of Nitric Oxide in Simulated Combustion Effluents by Hydrocarbon-Oxygen Mixtures. Paper presented at the Fourteenth Symposium (International) on Combustion，The Pennsylvania State University，USA，1972.
[84] Van der Lans R P，Dam-Hohansen K. Influence of Process Parameters on Nitrogen Oxode Formation in Pulverized Coal Burners. Progress in Energy and Combustion Science，1997，23 (4)：349-357.
[85] 陶晓华. 气体再燃对还原 NO_x 的影响研究. 上海理工大学硕士学位论文.
[86] 张忠孝，姚向东，乌晓江. 气体再燃低 NO_x 排放研究. 中国电机工程学报，2005，25 (9)：99-104.
[87] 魏华彦，张忠孝，朱基木等. 气体再燃技术在宝钢电厂 350MW 锅炉机组上的工业应用. 热能动力工程，2005，20 (5)：535-538.
[88] Glarborg P，Kristensen P G，Alzueta M U. NO_x Reduction by Non-hydrocarbon Fuels. Implications for Reburning with Gasifiction Gases. Energy & Fuels，2000，14：(4) 828-838.
[89] 郑巧生摘译. 巴威公司的低成本 NO_x 控制技术. 锅炉技术，1995，(5)：27-30.
[90] 吴生来，郝振亚. 德国低 NO_x 煤粉燃烧器. 热力发电，1997，(5)：51-61.
[91] 毕玉森. 我国电站锅炉低 NO_x 燃烧器的应用状况及运行实绩. 热力发电，1998，(1)：4-11.
[92] 何庆华，朱跃，潘志强等. 低 NO_x 燃烧技术综述. 锅炉制造，2000，(11)：34-38.
[93] Burg M，Bering H. Development of a Low-NO_x Burner for Pulverized-coal Combustion and Retrofitting of a Full-scale Power Plant Boiler. Proceedings of the 2nd International Symposium on Coal Combustion. Beijing：China Machine Press，1991.
[94] 张建中. 试论低挥发分燃煤电厂 NO_x 排放物的达标难度和 DS 旋流分级燃烧器介绍. 热机技术，1998，(1)：19-24.
[95] A. D. Larue，et al.. Development Status of B&W's Second Generation Low NO_x Burner——the XCL burner，1987 Symposium on Staionary Combustion Nitrogen Oxide Control，USA，1987.
[96] 刘振琪. FW 双调风旋流燃烧器的 NO_x 生成特性研究. 锅炉技术，1998，(5)：12-16.
[97] 刘振琪. 低 NO_x 煤粉燃烧器在我国的应用实绩. 锅炉技术，1998，9：14-21.
[98] 何季民. 国外煤粉燃烧器技术的新进展. 东方电气评论，1995，9 (4).
[99] 赵太平. PM 浓淡燃烧器在 400t/h 锅炉上的应用. 能源通讯，1996.
[100] 郭晓宁. PM 型燃烧器设计分析及其在低灰熔点无烟煤煤粉锅炉炉膛布置中的应用. 电站系统工程，1993，(9)：14-22.
[101] 夏振海，张新育，樊建人，岑可法. 可调浓度煤粉浓淡燃烧器的数值模拟. 燃烧科学与技术，2000，6 (3)：214-217.
[102] 黄镇宇，赵翔，杨卫娟等. 双稳可调浓淡煤粉燃烧技术在 410t/h 锅炉上的应用. 动力工程，2001，21 (3)：1224-1228.

[103] 蒋啸，徐璋，傅晓峰. 双稳可调煤粉浓淡燃烧技术在 410t/h 锅炉上的应用. 电站系统工程，2002，18 (1)：39-42.

[104] W. 海特穆勒，H. 苏斯特. 德国巴布科克公司具有 60 多年经验的液态排渣锅炉综述. 德国巴布科克企业集团出版，1996.

[105] 岑可法，曹欣玉，袁镇福等. 煤及水煤浆沸腾燃烧过程中 NO_x 的生成和脱硫的研究. 燃料化学学报，1984，12 (2)：149-156.

[106] 岑可法，姚强，曹欣玉等. 煤浆燃烧、流动、传热和气化的理论与应用研究. 杭州，浙江大学出版社，1994.

[107] 曹欣玉，徐幸，黄镇宇等. 降低水煤浆雾炬燃烧氮氧化物排放的研究. 工程热物理学报，1990，11 (1)：106-108.

[108] 曹欣玉，徐幸，姚强等. 水煤浆在复合前置燃烧室内低 NO_x 排放的研究. 环境科学，1988，10 (2)：45-49.

[109] 岑可法，曹欣玉，陈建荣等. 水煤浆低 NO_x 燃烧的研究. 煤炭加工利用论文集. 煤炭工业出版社，1990.

[110] 张磊，杨学民，谢建军等. 循环流化床燃煤过程中 NO_x 和 N_2O 产生-控制研究进展. 过程工程学报，2006，6 (6)：1004-1010.

[111] 谢建军，杨学民，张磊等. 循环流化床燃煤过程中 NO、N_2O、SO_2 的排放行为研究. 燃料化学学报，2006，34 (2)：151-159.

[112] 李成之，赫冀成，郭伯伟. 不同挥发分煤在循环床中燃烧时 NO_x 排放的研究. 东北大学学报，1997，18 (3)：284-288.

[113] 沈来宏，铃木善三. 燃煤循环流化床 N_2O 及 NO_x 排放控制研究. 中国电机工程学报，1999，19 (7)：57-66.

[114] 李友荣，卢啸风，吴双应. 循环流化床锅炉中 NO_x 的生成机制与控制措施. 电站系统工程，2000，16 (4)：248-252.

第 5 章　重金属和汞的排放控制技术

重金属排入环境后不易除去，而且在环境中长期累积后会对生物和人体产生毒害作用，其中重金属元素以镉、汞、铅、砷和铬的毒性最大，不仅会引发人体呼吸系统的严重疾病，而且会污染水资源、土壤，造成生态环境的破坏。这些典型的重金属污染危害已经成为世界重大的环境问题而引起人们的普遍重视。在我国，燃煤电站是重金属污染物排放的主要来源之一。煤中重金属元素主要以有机盐、羧基官能团（—COOH）和无机质（如黄铁矿和其他硫化物、铝硅酸盐、碳酸盐）等形式存在[1-4]。含量较高的重金属元素包括汞、铅、硼、铬、镍、钒等，由于其毒害作用，汞、砷已成为当今关注的焦点。

重金属元素在燃烧过程中的转化行为以及在气相和固相产物中的分布不仅取决于其本身挥发性，而且还受很多因素的影响，主要包括[5]：重金属元素在燃料中存在的形态；温度、压力；燃烧气氛；卤素特别是氯的存在；是否能作为吸收剂的化合物存在。在典型的煤粉燃烧过程中，一些重要的重金属元素以气相形式存在，如 As 以 AsO、As_4O_6、As_2O_5 形式存在，Hg 以单质 Hg 形式存在，Pb 以单质 Pb 和其氧化物 PbO 形式存在。

重金属元素及其化合物的排放已经成为燃烧污染中的一个新兴而前沿的研究领域，成为越来越受关切的新热点，本章主要介绍燃煤电站中典型的重金属元素的污染排放特性、危害及其控制方法。

5.1　燃煤重金属污染

5.1.1　煤中重金属的含量

燃煤锅炉排放烟气中含有大量的细粒子飞灰，富集了较多的有毒重金属元素，如 As、Pb、Sn、Hg、Cr、Co、Ni 和 Se 等，由此所带来的严重环境污染问题已引起了国内外的极大关注。美国环境保护协会指出："燃烧装置中排放的大气污染物主要包括有害的有机成分（如苯并芘）、硫化物、氮氧化物、未燃尽可燃物以及重金属，其中尤以亚微米量级颗粒形式存在的悬浮颗粒物（$PM_{2.5}$）以及富集在上面的重金属具有最大的威胁性。"美国国家环保局（EPA）已经规定，要尽量利用各种先进的技术控制燃烧过程中富集重金属的 $PM_{2.5}$ 排放。特别是在清洁空气法（CAA）和资源保护与回收法（RCRA）中已确定了锑、砷、钡、铍、铬、镉、钴、铅、锰、汞、镍、硒、银、铊等 14 种限制排放的重金属元素[6,7]。

郭欣等人[8]对 3 种典型中国煤中 Hg、Se、As 的赋存形态进行了研究，结果发现：在不同的煤中这三种元素有不同的形态分布特征，但总体看来，汞主要以硫化物形态和残渣态存在；硒赋存在硫化物、有机物及残渣态中；砷主要以硫化物形态存在。煤中最易挥

发的元素是汞、硒、砷和卤素元素，在通过锅炉的受热面时它们大部分存在于气相中。在烟气中98%以上的汞以单质汞（Hg^0）、氧化汞（HgO）和甲基汞（CH_3Hg）形态存在；59%以上的硒以单质硒（Se）和二氧化硒（SeO_2）形态存在；0.7%～52%的砷以氧化砷（As_2O_3）形态存在[9]。

在空气气氛下，通过平衡计算结果（见图5-1）可知，砷是一种较易挥发的元素。在温度低于850K的氧化性气氛的烟气中，砷基本以固态砷酸钙化合物（$Ca_3(AsO_4)_2$（s））形态存在。随着烟气温度的增加，$Ca_3(AsO_4)_2$（s）将逐渐分解而形成气态氧化砷AsO（g）。当温度高于900K时，砷主要以AsO（g）形态存在。温度高于2600K，少量As(g)开始出现。在还原性气氛下，温度较低（300～400K）时，As主要以固态的As_2S_3形式存在。温度达到450K以上时，As_2S_3开始转变为固态As_2S_2形式，随后在500～550K温度区间里，As主要以固态As_2S_2形式存在。当温度继续升高时，As_2S_2开始分解生成气相单质态产物As_4、As_2以及少量的气态AsO，在650K和750K时，As_4和As_2的比例分别达到最大值，然后它们被氧化成AsO，到1000K以上，基本上以AsO为主。

相对于砷，铬在氧化性气氛下较难挥发。温度较低时，铬是以固态的Cr_2O_3（s）形式稳定存在。随着温度的增加，Cr_2O_3（s）浓度逐渐降低，到1630K时迅速开始转变为气态CrO_3（g）、CrO_2（g）。温度继续增加超过1900K后，开始出现气态CrO（g）。当温度达到2600K时，CrO_3（g）为主要平衡形态，同时还有少量CrO_2（g）、CrO（g）和Cr（g）存在。锑在氧化性气氛下的形态十分复杂，其中主要形态有6种。温度较低时，固态Sb_2O_5（s）是锑的主要存在形态。随着温度的增加，Sb_2O_5（s）的浓度逐渐降低，其逐渐转化为O_4Sb_4（g）和少量的SbO_2H_2（g）、$SbCl_3$（g）。其中，$SbCl_3$（g）、SbO_2H_2（g）分别在900K、1500K时浓度达到最大值。当温度达到1300K，开始形成气态单质锑Sb（g）。温度达到1700K以上，Sb（g）为主要平衡形态。相对于以上元素，汞是一种极易挥发的元素，在温度高于900K的氧化性气氛的烟气中，99%以上的汞以单质汞的形式存在。在燃烧的最高温度区域里，单质汞是汞的热力稳定形式，可以预见在这一区域几乎所有的汞将蒸发、转变成单质汞并存在于气相中。

以上热力学平衡分析表明：在300～2600K的温度范围内，温度对重金属元素的形态和分布有很大的影响。大多数重金属元素在氧化性条件下容易生成相应的氧化物形态，但温度过高，其氧化物也会发生一定程度的分解。随着温度的升高，以固相存在的重金属元素逐渐向气相转化。但随温度的降低，气相的重金属元素又开始向固相转化，不同元素气化的初始温度以及凝结温度都不相同。Hg、Sb、As相对容易气化，而Cr则比较难气化；温度降低时，Cr的化合物很快就冷凝下来，As、Sb其次，而很大部分Hg仍然保持为气相。

根据其含量不同，通常可将煤中含量低于100ppm的物质称之为痕量元素（Trace Elements），多指重金属元素。表5-1为煤中大部分痕量元素的浓度范围。国内外通常根据各元素热力学性质的不同，把痕量元素分为3类：低挥发性元素，如Cr、Zn和Ni等；中等挥发性元素，如Pb、Sb和Cd等；高挥发性元素，如Hg、As和Se等。汞、砷和硒都属于煤燃烧中重要的有害痕量元素[10]，砷在中国五大聚煤区的分布状况如表5-2所示。

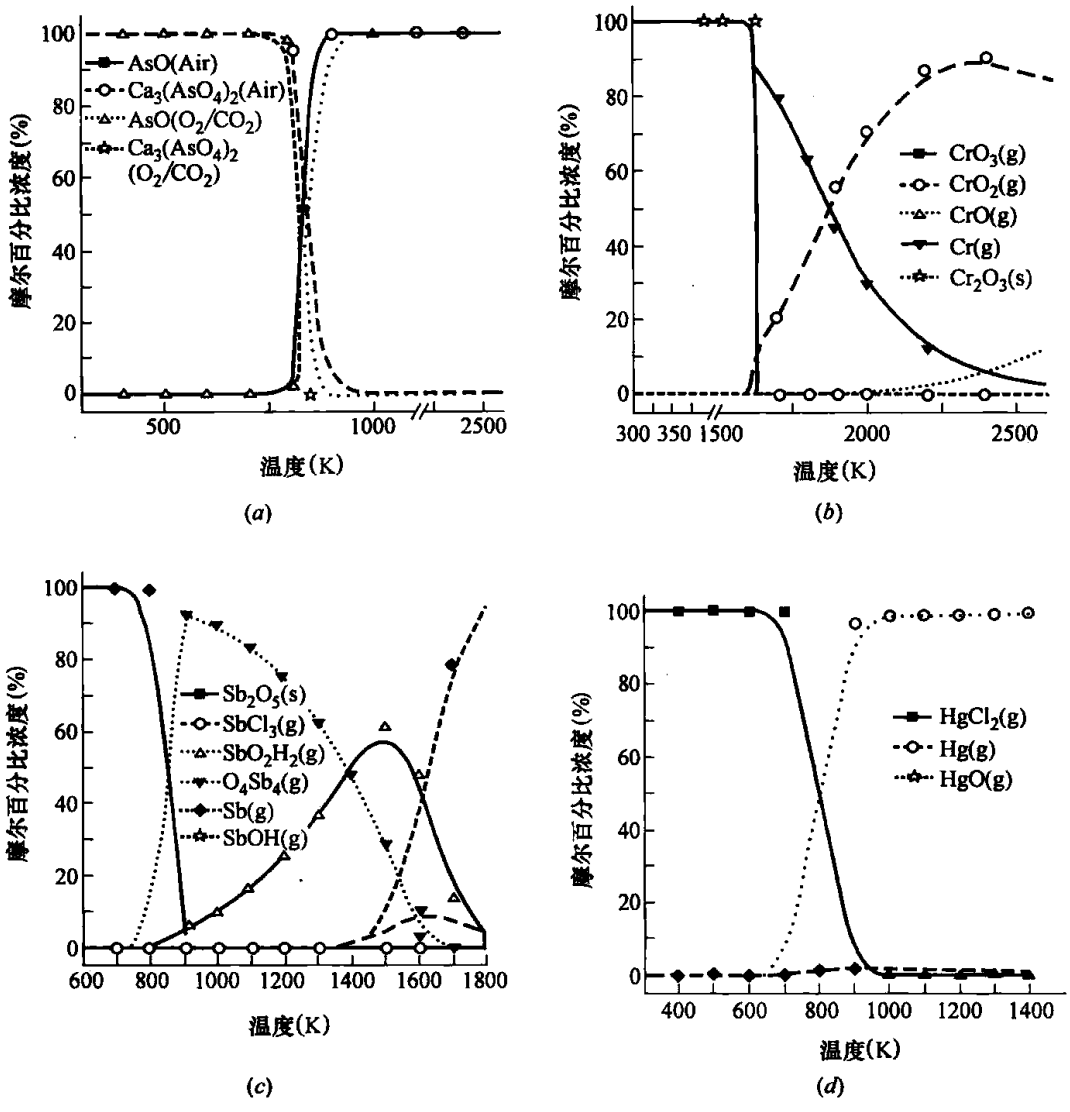


图 5-1　空气燃烧气氛下 As、Cr、Sb、Hg 元素的形态分布[11]

(a) 砷；(b) 铬；(c) 锑；(d) 汞

大部分煤中痕量元素的浓度范围 (mg/Nm³)[12]　　**表 5-1**

元素	范围	元素	范围
As	2～270	B	2.5～190
Ba	125～6130	Be	0.05～6
Cd	0.5～15	Cl	80～3165
Co	1.5～80	Cr	1～140
Cu	1.5～140	F	15～425
Hg	0.2～10	I	3～85
Mn	10～740	Mo	0.5～45
Ni	1.5～130	P	15～4150
Pb	20～740	Sb	0.3～55
Sn	5～55	Th	5～105
Tl	<2～10	U	5～105
V	5～230	Zn	15～875

中国五大聚煤区中砷的分布状况[13-15]　　表 5-2

聚煤区	含砷质量分数范围（μg/g）	算术平均值（μg/g）	几何平均值（μg/g）	标准偏差（μg/g）	样品数
华北	0.24～70.83	5.4	3.44	0.56	184
华北	0.85～9.58	3.01	—	2.02	28
华南	0.52～50.26	8.46	5.34	1.15	70
华南	0.21～53.10	8.32	—	11.35	38
东北内蒙古	0.61～53.15	8.84	5.04	2.06	31
滇藏	—	3.4	—	—	1
滇藏	0.35～97.80	12.57	—	20.95	23
西北	0.68～7.82	4.18	3.22	0.75	11

图 5-2 展示了燃烧系统中颗粒形成的机制[15]。煤中痕量元素最终将以气相、细微颗粒以及超细粉尘的形式排放，而控制痕量元素分布及其最终物理形态的因素是[9]：

（1）在飞灰颗粒和换热表面的多相凝结；

（2）在飞灰颗粒上的物理/化学吸附；

（3）在局部过饱和条件下发生均相凝结（成核）并凝聚形成亚微米烟雾；

（4）在痕量元素、飞灰及烟气组分之间发生均相与多相反应；

（5）在通常的炉膛出口温度下，蒸气压高的组分仍以气相形态存在；

（6）金属烟雾的动力学是确定飞灰形成以及颗粒尺寸分布的理论基础。

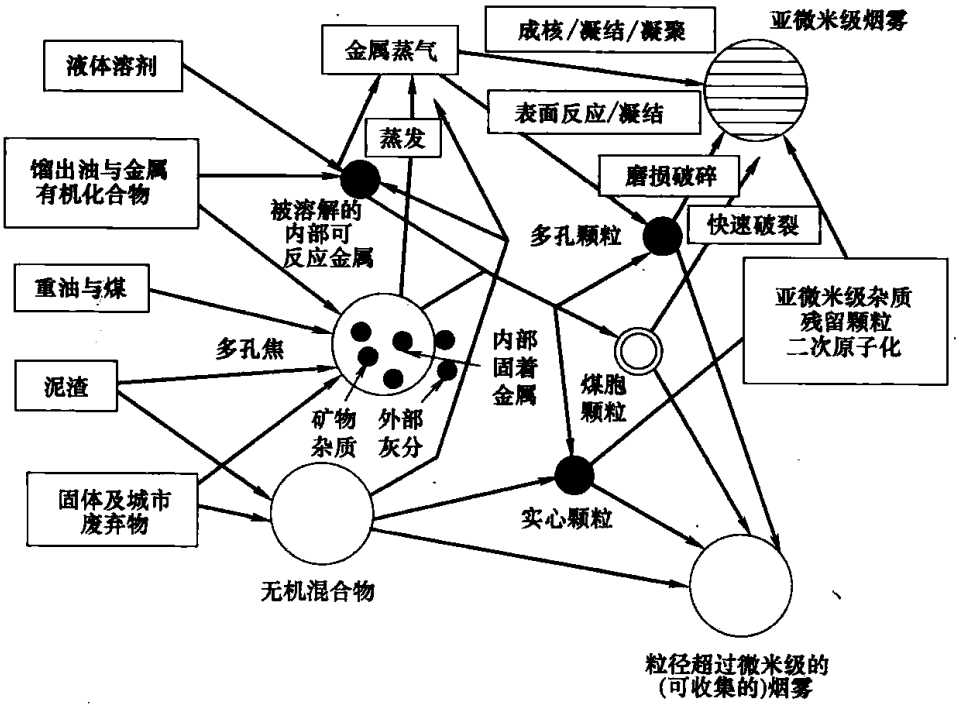


图 5-2　燃烧系统中颗粒形成的机制

5.1.2　重金属排放的影响因素及规律

影响燃煤锅炉富集痕量元素的亚微米颗粒排放的因素很多，包括燃料特性、炉型以及

尾部的污染控制装置等。各种因素对其排放的影响程度也各不相同，主要影响因素如下：元素本身的物理化学特性和形态、炉型及燃烧工况、除尘装置、脱硫装置以及低 NO_x 燃烧装置等[16,17]。另外，煤中各痕量元素浓度也影响痕量元素的排放特性。一般来说，浓度越高，排放量越大，但具体与该元素在煤中的赋存形态以及外部条件有关。锅炉飞灰颗粒中痕量元素的分布与富集规律表明，绝大多数痕量元素具有在细微粒子中富集的倾向，富集程度与颗粒粒径大小、元素性质、元素存在的形态及燃烧工况条件有密切的关系。

黄温泉等[18]对燃煤细粒子富集痕量元素砷及其排放控制进行了研究，结果表明，燃烧气氛、炉膛温度和煤中砷的赋存形态是影响痕量砷在飞灰中富集分布的主要因素。砷的含量分布与其在煤中的含量和易挥发性息息相关，富集机理主要以化学吸附为主。还原性气氛会使砷更多地富集在细粒子上；温度升高可以加速砷元素的气化和释放，砷在气相中含量的增加致使飞灰中砷的含量增加；燃煤过程中有机砷在细粒子飞灰中容易富集，因此砷的排放须与细粒子减排联合控制。

另外，痕量元素的富集程度还与煤灰粒径有关。从电除尘器的第一电场至第三电场，粉煤灰的平均粒径越来越小，小孔体积和小孔面积（这里的小孔指孔径在 20～26Å 的孔）越来越大[19]。除 Mn 之外的其他元素均在灰粒中的富集程度随粒径减小有逐渐增加的趋势，见图 5-3。从煤中挥发出的气态痕量元素及其化合物在随烟温降低过程中，会发生同类核化，形成金属颗粒，或者发生异相吸附，直接富集在飞灰颗粒上。由于金属原子半径多在 1～2Å 之间，其形成的分子尺寸在 10～20Å 之间[19]，根据物理吸附的原理，一定孔径的孔对尺寸与其相近的分子吸附力最强，从而表现出绝大多数重金属元素有在细微灰粒上富集的趋势，其中以 Cd、Zn、Se 最为特殊。易挥发的痕量元素很难跟灰中的矿物质发生反应生成稳定的化合物，所以飞灰对 Cd、Zn、Se 的吸附主要是物理吸附。

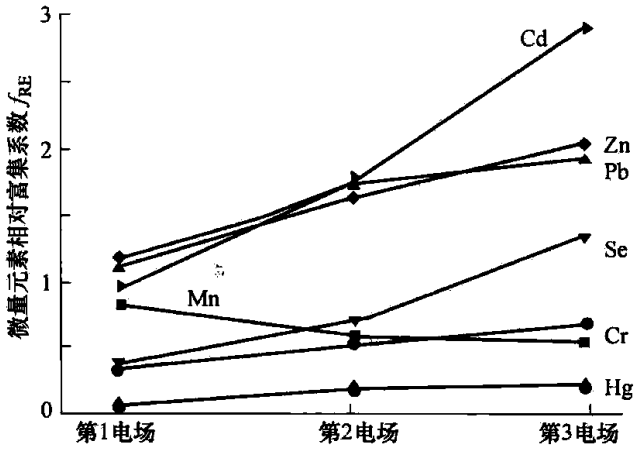


图 5-3　电场飞灰中重金属的相对富集系数与电场顺序的关系

痕量元素在不同粒径的飞灰中随着粒径的减小而富集，同一粒径上的富集程度正相关于它们的挥发性。随着粒径的减小，对于 Cu、Cr、Co、Ni，相对富集倍数递增 4～6 倍；对于 Cd、Zn、Pb，相对富集倍数递增 10～15 倍；而对于挥发性更强的 As，相对富集倍数递增接近 30 倍。

在排烟温度下，所有 Hg 的形态物质均处于气态。气-固物理吸附不同于固-固物理吸附，Hg 在飞灰中含量随粒径变化不及其他易挥发性元素那么明显。对于难挥发性元素 Cr、Pb，化学吸附占主导作用。烟温低于 500K 时 Cr 和 Pb 的主要形态是 Cr_2O_3 和 $PbCl_2$[20]，它们可能与灰中 CaO、Al_2O_3、SiO_2 发生下列反应[21,22]：

$$Cr_2O_3(s)+CaO(s)\rightarrow CaO\cdot Cr_2O_3(s)$$

$$PbCl_2+Al_2O_3+2SiO_2+H_2O\rightarrow PbO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+2HCl$$

卢骏营等[23]利用水平管式炉试验装置，对徐州烟煤进行了煤燃烧试验，通过改变燃

烧温度、燃烧气氛中 O_2/CO_2 配比以及 CO_2 浓度，研究了温度及气氛对痕量元素迁移特性的影响。结果表明，在 750～950℃范围内，试验测定的除 As 外所有痕量元素均在底灰中富集，As 在燃烧过程中的挥发率达到了 70%左右；温度对煤燃烧过程中痕量元素的迁移和分布特性有较大影响；无论在何种燃烧气氛下，随着温度的升高，Pb、Cd、As 等痕量元素在底灰中的含量降低，而 Mn、Ni、Cr 在底灰中的含量相对比较稳定；在 O_2/CO_2 气氛下，各痕量元素随温度的变化趋势并未受到影响，但整体上 O_2/CO_2 气氛下的相对富集系数要大于空气气氛下的相对富集系数，而且随着温度的升高，O_2/CO_2 气氛和空气气氛下的相对富集系数越来越接近，说明达到一定温度后，燃烧气氛对痕量元素迁移的影响减弱；与常规燃烧方式相比，O_2 含量的升高并没有改变 As、Cr、Pb、Ni 等痕量元素的富集程度在底灰中随温度升高而降低的规律；随着燃烧气氛中氧浓度的升高，Cr、Ni 在底灰中的含量减少，而 As、Pb 在底灰中的含量增加；随着温度升高，底灰中各元素间含量差距开始变小，说明在高温下，燃烧气氛对痕量元素在底灰中的分布影响减弱；相同 O_2 的含量条件下，燃烧气氛中 CO_2 浓度越大，As、Cr、Pb、Ni 在底灰中含量越高。为更好地了解 O_2/CO_2 燃烧气氛下脱硫剂对痕量元素分布特性的影响，在管式炉上进行了石灰石和煤混烧试验。在添加脱硫剂的工况中，As、Pb、Cr、Ni 等痕量元素在底灰中的含量均明显高于未添加脱硫剂的工况，而且同样添加了脱硫剂的工况中，在 O_2/CO_2 气氛下的含量也要高于 O_2/N_2 气氛下的含量；在三类不同元素中，As、Pb 在底灰中的含量有较明显的升高，说明添加脱硫剂对其影响较大。而底灰中 Ni 的含量略有升高，脱硫剂对 Ni 的影响不大，说明作为脱硫剂的石灰石仅对部分痕量元素有一定的脱除能力。徐州烟煤在 CO_2 气氛下热解过程中痕量元素 Cr、Ni、Pb、Cd、As 的分布特性表明，随着热解温度的升高，各元素在热解残留煤焦中的含量有不同程度的升高，但变化幅度各不一样，Cr、Ni 含量的变化幅度最大，Pb、Cd 居中，As 最小，在一定程度上反映了热解过程中痕量元素挥发量较少，各元素能在煤焦中富集主要是因为煤中其他不稳定成分的析出。

王泉海等人[11]初步的热重试验结果表明，与常规燃烧方式相比，氧燃烧气氛下 Hg、As、Cr 等痕量元素的释放和分解行为得到抑制，释放总量明显降低，即氧燃烧气氛有利于抑制 Hg、As、Cr 等痕量元素的释放。

5.1.3 燃煤重金属污染现状及危害

美国《1990 年洁净空气法修正案》中确定了 189 种有害污染物，其中包括 16 种痕量元素：As、Be、Cd、Cl、Co、Cr、F、Hg、Mn、Ni、P、Pb、Sb、Se、Th 和 U[24]，燃煤是这些元素的主要和部分排放源。煤中痕量元素包括人类已经发现的 45 种重金属元素，有些痕量元素虽然是人类所必需的微量元素，如硒、铜、锌等，但当它们的浓度达到或在体内积累到一定值时，就会对人体产生毒性，严重危害人类生存。由于煤燃烧过程中产生的痕量元素有富集于小颗粒的趋势，而目前普遍使用的电除尘器对 0.1～1μm 左右颗粒的捕获效率很低[25,26]，所以煤在燃烧时产生的烟气中不但含有酸性气体污染物，同时也含有易挥发的气态痕量元素（如 Hg、Se 等）和有某些痕量元素富集的微米级、亚微米级颗粒。有资料表明在电厂周围几公里甚至几百公里范围内，土壤中重金属含量远远超过美国 Environmental Protection Agency（EPA）所规定的极限值[27]。

空气中的汞蒸气可以通过呼吸道进入人体。在生产场所，无机汞和有机汞往往以粉尘

形式进入气管和肺部；氯化汞及脂溶性有机汞，可经皮肤皮囊（或皮脂腺）被人体吸收而引起中毒[28]。在海洋、河流等汞污染较严重的地区，由于鱼对汞有高度富集作用，食用带汞的鱼后，汞经消化系统被人体所吸收。汞对人体的神经、口腔等都能引起急性或慢性中毒。人在汞中毒后的临床症状，开始表现为疲乏、头晕、失眠和肢体末梢（如手指、脚趾、嘴唇、舌、齿、齿龈等）麻木等，而后有刺痛的异常感觉，随后便是动作失调、语言不清、耳聋、视力模糊，如果治疗不及时，将造成终身疾病或丧失劳动能力，甚至中毒死亡。

铅是一种蓄积性毒物，对人体会造成症状并不明显的慢性损害。它通过人的呼吸、饮食等途径进入人体。铅对人体的毒害作用主要表现为对造血系统、神经系统及肾脏、血管系统、生殖功能的损害，以及引发癌症、畸形等[28]。铅可以引起神经系统（包括大脑、小脑、脊髓、运动和感觉神经）结构与功能上的改变，严重的可引起脑部肿胀或水肿等一系列脑病。

含砷煤燃烧以后，挥发的砷化物都聚集在煤灰中，致使煤灰中砷含量高达每千克几十到几千毫克。含砷煤灰逸入大气，使一些大工业区周围常造成砷污染。微量的砷氧化物就会使人中毒，甚至死亡。中毒剂量为 10～50mg，敏感者 1.0mg 即可中毒，20mg 即可致死。在正常情况下，成人每天摄入砷的总量是 100μg 左右，每天排出的砷的总量也大约是 100μg[29]。当摄入超出 100μg 时，对人体就会产生严重危害。同时，砷还是人们公认的致癌物，可通过呼吸道、消化道和皮肤接触等进入人体，随血流分布于肝、肺、肾、骨骼、肌肉等部位，从而引起慢性中毒。慢性砷中毒的主要表现是神经衰弱，多发性神经炎，腹痛，呕吐，肝痛等消化系统障碍[30]。砷可使人体内的酶失去活性，使细胞代谢发生障碍而导致细胞死亡，并可引发末梢神经炎、皮肤癌、肝癌等疾病。在国外已有规定，酿造和食品工业燃料用煤中砷含量不得超过 8μg/g。

镉是危害植物生长的有毒元素[30]。在土壤中含有过量的镉，不仅能残留在植物体内，而且也会对植物的生长发育产生明显的危害。人体中的镉是从空气、水和食物中摄取的，大量吸入镉烟尘或蒸气会发生急性镉中毒，出现头晕、头痛、咳嗽、呼吸困难、恶寒、呕吐、腹泻等，并产生肺炎、肺水肿和肾功能障碍等现象。长期摄入微量镉，还会引起骨痛病。

硒和铬是人体必需的微量元素，但摄入量超过人体正常需要后便会引起各种不良反应。铬侵入呼吸道有刺激腐蚀作用，引起溃疡、鼻中铬穿孔、鼻炎、咽喉炎、支气管炎等。铬对皮肤的损害有腐蚀性反应和变态反应，会引起接触性皮炎、过敏性湿疹和溃疡等[30]。急性硒中毒症状为神经过敏、痉挛、呼吸困难、呕吐、嗜睡等，慢性硒中毒症状为胃肠障碍、重度腹水、贫血、指甲变形等[31]。

5.1.4 燃煤重金属污染控制方法

现在广泛采用的洗煤技术可以减少一部分矿物质，同时脱除一些痕量元素，最终降低痕量元素的排放。在我国，煤粉锅炉飞灰排放控制主要是通过在燃烧过程中和燃烧后烟气净化来实施[32]。前者主要对于一些小型燃煤锅炉，通过改善燃烧条件、控制负荷、燃料均匀供给来实现。后者烟气净化包括：旋风除尘、布袋除尘、静电除尘、水膜除尘、湿法洗涤等。

在煤粉锅炉中，最常见的是采用静电除尘器对烟尘排放进行控制，我国95%的电站锅炉都采用静电除尘，但是它对亚微米颗粒的控制非常有限。除尘器对痕量元素的脱除效率如表5-3所示。影响静电除尘器（ESP）运行和除尘效率的运行参数有颗粒负荷、颗粒粒径分布、飞灰的电阻以及除尘器电压，另外也受到收尘板面积、烟气流速、含水率等因素的影响。燃煤电站ESP的现场运行数据表明，对大于10μm的颗粒的收集效率可达到90%以上，因此，一部分富集了痕量元素的较细颗粒会逃离ESP而进入大气[33]。以一台300MW的煤粉锅炉为例，如果静电除尘器的除尘效率为99.5%，微粒排放浓度为90～200mg/Nm^3，则烟囱向大气排放微粒110～240kg/h。若将全国所有电站锅炉计算在内，其颗粒排放量相当惊人。

布袋与静电除尘器对痕量元素脱除效率　　表5-3

痕量元素	布袋除尘器(%)	静电除尘器(%)	痕量元素	布袋除尘器(%)	静电除尘器(%)
Hg	40	35	Co	99.5	99
As	91.8	81	Pb	99.5	98.5
Be	97.4	93.7	Ni	97.5	97.5
Cd	96.8	94.1	Se	74.5	50.9
Cr	97.4	96.4			

湿法脱硫是燃煤电站使用最广泛的烟气脱硫技术，通常采用生石灰、熟石灰或熟石灰与碱性飞灰的混合物作为吸收剂。在脱硫装置中，进入烟气脱硫（FGD）系统的痕量元素中，除了烟气自身包含的痕量元素外，脱硫用吸收剂（如生石灰）也带入了一部分，如As、Cd、Pb和Zn。但是，绝大多数的挥发性的痕量元素是由烟气带入的，大约占进入系统内痕量元素的90%左右。在ESP的出口，Se以SeO_2存在，气相As只占很少的比例（<1%）。因为湿法脱硫系统会引起烟气的冷却，FGD的出口烟气温度一般在50～60℃，所以可以使一部分痕量元素从气相冷凝下来。另外，大多数的痕量元素可以被吸收剂和液滴吸收并由废水排出，只有很少的一部分仍以气相存在（如Hg和Se）。由于烟温降低，以及吸收剂和液滴的多重影响，大多数的痕量元素（除了Hg）可以在脱硫装置内脱除，尤其可以减少高挥发性元素Hg和Se的排放。

在喷雾干燥系统中，碱性浆液与烟气混合，烟气被雾化好的液滴润湿，浆液汽化，而生成的产物则被干燥并沉淀下来。系统采用熟石灰作为吸附剂，最后生成亚硫酸钙/硫酸钙与飞灰的混合产物。瑞典针对一台55MW燃煤锅炉，研究了其尾部污染控制装置对痕量元素脱除的影响。烟气净化系统包括ESP、喷雾干燥系统和布袋除尘器。结果表明，对整个系统，痕量元素的脱除率非常高（>99%），接近总的颗粒捕获效率。对配备有喷雾干燥系统的煤燃烧系统，Hg的脱除效率约为35%～85%[4]。

锅炉的几种低NO_x燃烧方式（如分级燃烧，烟气再循环和降低负荷等）会降低主燃烧区的峰值温度，使中等挥发性的元素如Pb、Cd、As等元素的气化程度降低，其最终的排放浓度也会降低。但对于高挥发性的元素如Hg和Se，则基本上没什么影响。局部的还原性气氛也可以影响痕量金属的排放。还原气氛下，痕量元素容易生成易挥发的次氧化物和单质，Pb、Cd、As等元素的气化程度相应增加，痕量元素的排放也会增加。但有时峰值火焰温度降低和局部O_2浓度降低同时发生，如分级燃烧和低NO_x燃烧器，在这些条

件下，取决于两个因素的共同作用，一般来说，温度的影响要比 O_2 浓度的影响更强烈。脱硝的烟气净化系统常常往烟气中添加一些化学物质，如使用催化剂，会把其他一些痕量元素（如 Co、Mo、V）引入到烟气中。相反，烟气中的一些痕量元素也会引起选择性催化还原系统催化剂的失活，如 As 蒸气可以进入到催化剂内孔内使其失活，引起催化剂的中毒[4]。

随着人们对环保要求的日益提高，对燃烧过程中有毒金属排放的限制将越来越严格，这势必导致未来的污染物排放控制系统更为复杂。图 5-4 就是一个排烟污染物的联合控制系统流程示意图。

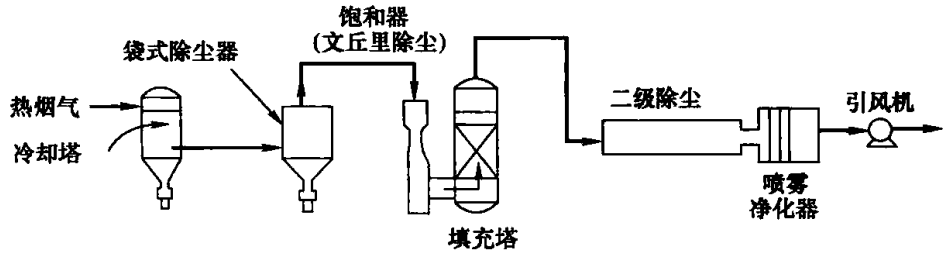


图 5-4　燃烧污染物联合控制系统流程示意图[18]

5.1.4.1　砷污染的治理

由于砷具有易挥发和富集于细小颗粒的性质，导致常规除尘设备对砷的去除效率很低。目前，还没有成熟的燃煤砷污染排放的专门控制技术，对于燃煤砷污染的控制措施主要包括洗煤脱砷、燃烧中固砷以及发展动力配煤技术等。

1. 燃烧前洗煤脱砷

随着对燃煤中砷研究的不断深入，通过对原煤进行洗选，可以降低煤中含砷质量分数。脱砷效率主要与砷赋存状态密切相关，但也受煤阶、粒度以及洗选工艺影响[34]。研究表明，常规的洗煤可使原煤中的含砷质量分数降低 50%～75%[34-37]，当砷在原煤中的赋存状态以无机矿物为主时，易于脱洗。砷在褐煤中以有机态为主，占 80%以上，不宜洗选。但是在烟煤中砷是以无机态为主的，可以洗选，其洗净率为 74%～100%。尽管洗煤对砷的去除有一定效果，但会产生大量洗选废水，造成二次污染。

2. 燃烧中固砷

在煤燃烧过程中通过加入药剂固定砷，是砷污染控制的有效途径之一。目前还没有专门的固砷剂用于燃煤过程中砷的去除，国内外学者大多研究固硫剂 CaO 对砷的去除效果。燃煤过程中砷的挥发与煤中含钙质量浓度相关，当煤中含钙质量浓度较高时，砷的挥发率将会大大降低。Clemens[38]通过分析高钙煤，认为煤中 CaO 的大量存在限制了煤中砷的排放。张军营等人[39]研究发现，固定床燃烧时 CaO 对煤中砷的挥发性抑制率在 3.05%～37.35%，平均为 15.31%；而流化床燃烧时，细粒飞灰中含砷质量分数明显降低。Wayne 等人[40]的研究表明，Ca 和 Fe 对砷的固定具有相似的效果，并且认为提高温度有利于砷的去除，去除效率则会因为硫的存在而降低。

3. 动力配煤技术

所谓动力配煤技术就是将不同类别、不同品质的煤经过筛选、破碎和按比例混合等过程，从而改变动力煤的化学组成、物理特性和燃烧特性，使之达到煤质互补、优化

产品结构、适应燃煤设备的要求，从而达到提高燃煤效率和减少污染物排放的目的。动力配煤技术的主要功能是实现煤炭质量的均质化，保证煤炭质量的相对稳定；调节煤炭的质量，按不同地区对大气环境、水质的要求，调节燃煤的硫分及氮、氯、砷、氟等有害元素含量，从而达到提高效率、节约煤炭和减少污染物排放的目的。孙光宇[41]通过对燃烧砷迁移试验研究认为，高砷煤种可通过动力配煤来抑制煤中砷的排放水平，但是如何找到最佳的动力配煤比例并兼顾燃烧效率和污染物排放控制仍需要得到进一步解决。

为了降低燃煤砷污染对人体和环境造成的危害，必须采取措施限制高砷煤的开发与使用，同时应积极开发经济有效的洗煤技术、固砷剂，寻找合理的动力配煤比例，以及开发新型高效的多种污染物联合控制技术等。

5.1.4.2 铅污染的治理[42]

目前，铅污染的治理主要包括物理化学吸收法和除尘器脱除法。

1. 化学吸收法

目前采用的吸收剂主要是稀醋酸或 NaOH 溶液。

稀醋酸溶液净化含铅烟气的原理为：在斜孔板塔中，用 0.25%～0.3%的醋酸溶液作为吸收剂，使烟气中的铅变为醋酸铅，净化效率可达到 90%以上。但是，由于吸收后的醋酸盐无回收价值，因此仍会造成环境污染。

稀碱液净化含铅烟气的原理为：在冲击式净化器内采用 1%的 NaOH 溶液作为吸收剂净化含铅烟气，同时可以除去较大的铅尘粒。该工艺的优点是在同一设备内完成除尘吸收，设备简单，操作方便，净化效率较高，可达到 85%～99%。但是由于气液接触时间短，当烟气中的铅含量低于 0.5mg/m^3 时，净化效率低于 80%。

2. 物理吸收法

洗涤净化工艺可以采用的设备有填料塔、喷雾洗涤塔、旋流板塔、泡沫塔和文丘里洗涤器等。其中，文丘里洗涤器的净化效率最高。洗涤净化烟气中的工艺设备简单，采用水作为介质，价廉易得，运行费用低。若烟气中含有硫氧化物等酸性气体，还会腐蚀设备和管道，存在污水和污泥处理问题。该法适用于含铅尘粒较多的情况。

3. 袋式除尘器

袋式除尘器净化效率高、运行稳定、技术成熟。在滤布选择得当、结构设计合理的情况下，对于 5μm 以上尘粒的除尘效率可以达到 99%以上。对于含有大量铅烟尘的气体，采用脉冲袋式除尘器，优选滤料后，除尘效率可以达到 99.9%。若净化程度要求较高，可以采用两级净化，即袋式除尘器作为预处理手段，进而采用湿法工艺处理。

4. 电除尘

电除尘器利用电力实现粒子与气流分离沉降，其特点是除尘效率高，最高可达到 99.99%，能高效捕集 1μm 左右的粒子，且压力损失小，一般为 0.2～0.5kPa。但是电除尘器设备庞大，初期投资费用高，制造、安装和管理的技术水平高。湿法管式电除尘器采用湿式清灰的方式，除尘效率高、无二次扬尘、运行稳定，但易腐蚀设备，存在污水、污泥二次污染的问题。

5.1.4.3 硒污染的治理

1. 燃烧前洗选煤除硒

从煤中硒的赋存形态可知，采用常规的煤炭洗选，可以达到燃烧前去除部分硒的目的。Finkeleman 的研究认为[36]，通过工业选煤，硒的脱除率在 0～80%，但对大多数煤脱除率在 50%以下。白向飞等的研究表明[43]，常规选煤过程中硒的脱除效率主要取决于硒的有机亲和性及煤中黄铁矿的可选性。高硒煤中硒的脱除效率较高。Swaine 研究报道[44]，常规选煤可使煤中硒质量分数降低 14%～34%。

2. 煤燃烧过程中除硒

Clemens 等研究发现[38]，CaO 可以抑制煤中硒的挥发，但是在 1250～1500℃的高温条件下，CaO 的抑制作用受到限制。李玉忠等[45]研究了中温范围 CaO 脱除 SO_2 的同时脱除 SeO_2 的规律，结果显示，CaO 同时脱硫脱硒的最佳温度范围为 700～740℃，且 SO_2 的存在降低了 CaO 吸附 SeO_2 的能力，但降低的原因尚有待进一步深入探讨。

3. 煤燃烧后烟气除硒

煤燃烧后烟气除硒的主要方法是使用固体吸附剂。固体吸附剂的使用方式包括：使烟气通过固体吸附剂的固定床或流动床；直接向烟气中注射粉末状固体吸附剂。吸附剂的种类包括黏土矿物、金属氧化物及 $Ca(OH)_2$ 等。而 Lopez-Anton 等人[46]研究了活性炭对煤燃烧烟气中硒的去除效果，结果表明，12%～19%的硒可被活性炭捕获，捕获效率的高低与活性炭的种类及烟气组成有关。

5.2 煤燃烧中汞的形态及排放

汞是一种非常有害的重金属元素，除火山喷发等自然因素外，人类活动是汞污染的主要来源，人类活动所产生的汞污染源有化石燃料燃烧、城市固体垃圾焚烧、水泥制造、氯-碱加工和金属冶炼等。联合国环境署在《全球汞评估报告》中指出，从全球平均来看，汞的人为排放已导致现在的沉积速度比工业化前高出了 1.5～3 倍。在工业地区内及其周围，汞的沉积速度在过去 200 年间增加 2～10 倍。据估算表明，目前全球人为造成的汞排放量约为 4000t/a，占整个汞排放量的 70%～80%[47]。亚洲汞排放总量为 1012t，在各大洲居首位，而且以燃煤排放为主，占总量的 41.5%[48]。

到 2008 年，全球由人类排放的汞约为 2427t/a。各大洲、排放吨数和比例分解后的总排放如表 5-4 所示，美国电力部门的汞排放约为每年 48t 左右，约占全国人为汞排放总量的 1/3。

各大洲汞的总排放　　表 5-4

洲	t	比例	洲	t	比例
亚洲	1311	54%	北美洲	170	7%
非洲	388	16%	南美洲	97	4%
欧洲	340	14%			

2009 年 2 月在肯尼亚召开的联合国环境规划署（UNEP）第 25 届理事会上，关于汞污染防治应形成具有全球约束力的法律文件的问题已经达成共识，由联合国建立的谈判进

程于2010年开始，并力求在2013年前后完成制定法律文件的相关工作，这标志着汞污染防治的全球行动已纳入日程。专家们对大气中汞的认识主要有以下四个方面：(1) 当前大气中的汞沉积量是200年前工业革命的3倍多；(2) 近30年发展中国家汞的排放量在增加，与发达国家汞排放量下降相抵消；(3) 大气中的汞含量没有变化，但存在着与地球表面的交换；(4) 气候变化会对这一交换产生影响，臭氧增加和其他非汞因素对汞在大气中的停留时间、沉降方式和沉降方位会产生影响。我国作为汞消费和生产的大国，应该如何应对这样一个关系到每个人人身健康的新问题，特别是汞对人体的危害，对环境的污染问题，以及汞的替代品研制、生产等问题必须引起全社会及相关主管部门的高度重视。

从工业行业看，汞排放较大的行业依次为电力、蒸汽、热水生产供应业，非金属矿物制品业，黑色金属冶炼及加工业，化学原料及制品制造业等[49]。从图5-5可以看出，电力生产业向大气中排放汞的量占工业行业燃煤排汞量的43%，接近一半，主要原因在于电力生产所用的燃煤量大。

图5-5 中国主要工业汞的排放贡献

1—非金属矿物制造；2—黑色金属冶炼；3—化学原料制造；4—其他制造；5—电力生产业

由燃煤而引起的汞危害主要表现在两方面，在煤炭燃烧过程中，由于高温作用，赋存于煤中的绝大部分汞会伴随其他微量元素，以气相形式释放。气相汞经过烟气净化装置的处理，部分被飞灰颗粒组分吸附而进入燃煤固体产物流中，其余则直接进入大气层。排入大气中的汞会成为大气层污染物，进入燃煤飞灰的汞会在飞灰的利用和处理过程中产生潜在性的危害。现阶段人们主要关注燃煤汞污染的大气危害，而对燃煤产物中汞的危害研究还极少涉及。

5.2.1 汞的性质及危害

5.2.1.1 汞及其化合物的主要性质

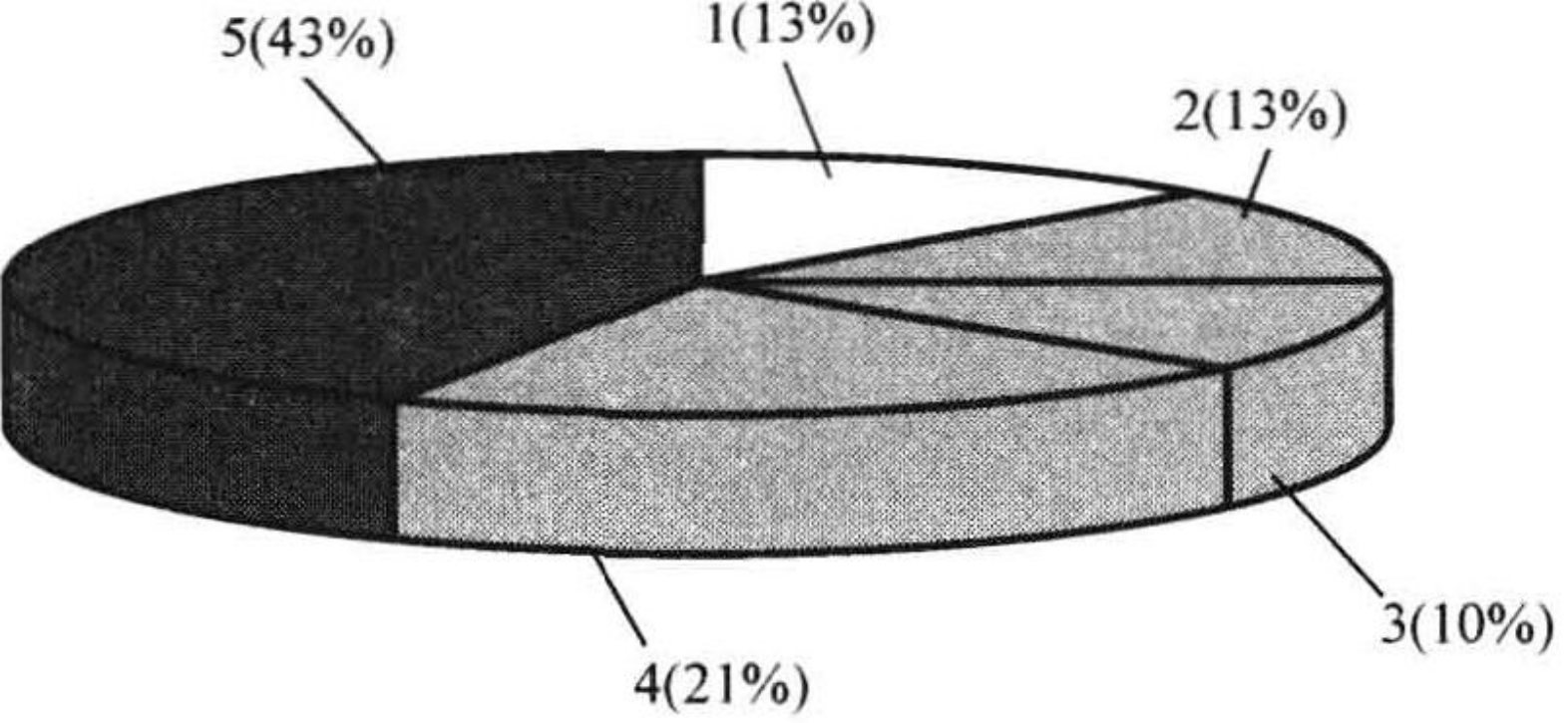
汞是唯一常温下呈液态的金属，难溶于水，液态汞呈银白色金属光泽。汞及其化合物具有较大挥发性。汞在常温下具有可蒸发、吸附性强、容易被生物体吸收等特性，其蒸气无色无味，密度约是空气的7倍。汞蒸气压随温度升高而增大，不同温度下汞的平衡蒸气压如表5-5所示，各种无机汞化合物挥发性强弱次序为：$Hg>Hg_2Cl_2>HgCl_2>HgS>HgO$。

汞的蒸气压 表5-5

温度(℃)	−20	0	20	40	60	80	100
汞的蒸气压(Pa)	0.0024	0.0247	0.1601	0.8105	3.3650	11.839	36.3836

汞的蒸发速度亦随温度的升高而急剧增大，根据皮亚恩科夫的测定（见表5-6），在10～40℃范围内，温度每增加10℃，蒸发速度大约增加1.2～1.5倍。

燃煤烟气中的汞污染物以多种形式存在，包括单质气相汞、气相氯化汞及氧化汞、固相硫酸汞及氮化汞等，燃煤烟气中汞的质量浓度非常低，大约为4～120μg/m³。锅炉燃烧过程中，由于炉内高温，几乎所有的汞都分解成单质汞并以气态形式停留于烟气中。


5(43%)
1(13%)
2(13%)
3(10%)
4(21%)

程于2010年开始，并力求在2013年前后完成制定法律文件的相关工作，这标志着汞污染防治的全球行动已纳入日程。专家们对大气中汞的认识主要有以下四个方面：(1) 当前大气中的汞沉积量是200年前工业革命的3倍多；(2) 近30年发展中国家汞的排放量在增加，与发达国家汞排放量下降相抵消；(3) 大气中的汞含量没有变化，但存在着与地球表面的交换；(4) 气候变化会对这一交换产生影响，臭氧增加和其他非汞因素对汞在大气中的停留时间、沉降方式和沉降方位会产生影响。我国作为汞消费和生产的大国，应该如何应对这样一个关系到每个人人身健康的新问题，特别是汞对人体的危害，对环境的污染问题，以及汞的替代品研制、生产等问题必须引起全社会及相关主管部门的高度重视。

从工业行业看，汞排放较大的行业依次为电力、蒸汽、热水生产供应业，非金属矿物制品业，黑色金属冶炼及加工业，化学原料及制品制造业等[49]。从图5-5可以看出，电力生产业向大气中排放汞的量占工业行业燃煤排汞量的43%，接近一半，主要原因在于电力生产所用的燃煤量大。

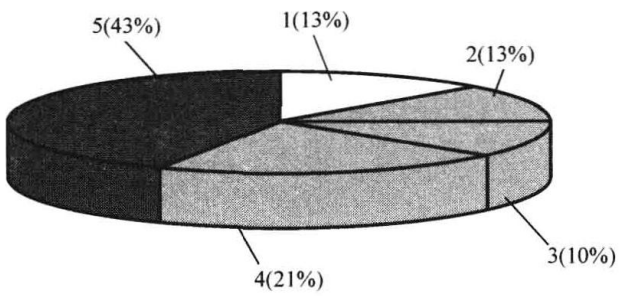


图5-5 中国主要工业汞的排放贡献

1—非金属矿物制造；2—黑色金属冶炼；3—化学原料制造；4—其他制造；5—电力生产业

由燃煤而引起的汞危害主要表现在两方面，在煤炭燃烧过程中，由于高温作用，赋存于煤中的绝大部分汞会伴随其他微量元素，以气相形式释放。气相汞经过烟气净化装置的处理，部分被飞灰颗粒组分吸附而进入燃煤固体产物流中，其余则直接进入大气层。排入大气中的汞会成为大气层污染物，进入燃煤飞灰的汞会在飞灰的利用和处理过程中产生潜在性的危害。现阶段人们主要关注燃煤汞污染的大气危害，而对燃煤产物中汞的危害研究还极少涉及。

5.2.1 汞的性质及危害

5.2.1.1 汞及其化合物的主要性质

汞是唯一常温下呈液态的金属，难溶于水，液态汞呈银白色金属光泽。汞及其化合物具有较大挥发性。汞在常温下具有可蒸发、吸附性强、容易被生物体吸收等特性，其蒸气无色无味，密度约是空气的7倍。汞蒸气压随温度升高而增大，不同温度下汞的平衡蒸气压如表5-5所示，各种无机汞化合物挥发性强弱次序为：$Hg>Hg_2Cl_2>HgCl_2>HgS>HgO$。

汞的蒸气压　　表5-5

温度(℃)	−20	0	20	40	60	80	100
汞的蒸气压(Pa)	0.0024	0.0247	0.1601	0.8105	3.3650	11.839	36.3836

汞的蒸发速度亦随温度的升高而急剧增大，根据皮亚恩科夫的测定（见表5-6），在10～40℃范围内，温度每增加10℃，蒸发速度大约增加1.2～1.5倍。

燃煤烟气中的汞污染物以多种形式存在，包括单质气相汞、气相氯化汞及氧化汞、固相硫酸汞及氮化汞等，燃煤烟气中汞的质量浓度非常低，大约为4～120μg/m³。锅炉燃烧过程中，由于炉内高温，几乎所有的汞都分解成单质汞并以气态形式停留于烟气中。

汞的蒸发速度　　表 5-6

温度(℃)	10	20	30	40
蒸发速度[mg/(m² · min)]	1.43	3.72	8.44	18.5

汞与硫及氯的结合能力较大，在常温下能生成硫化汞 HgS 及氯化汞 $HgCl_2$。汞与硫磺粉研磨即形成硫化汞，这一反应是由于汞与硫之间的接触面积大，因而反应容易进行。

汞在自然界以金属汞、无机汞和有机汞的形式存在。有机汞的毒性比金属汞、无机汞大。无机汞有一价化合物和二价化合物。一价化合物只有少数的盐如硝酸亚汞是溶于水的，其他化合物都是微溶的一价汞盐，在水溶液中稍显水解作用，并且 Hg^{2+} 不能形成络合离子。最重要的一价汞化合物是 Hg_2Cl_2，通常被称为甘汞。

有机物、黏土矿物、金属氧化物等固体物质对汞化合物具有吸附能力，其吸附作用与固体物质种类、含量和汞化合物形态及环境条件有关。汞可同一些金属发生独特反应（汞齐反应），如汞-银、汞-金等汞齐反应。汞齐不仅在化工生产中具有重要意义（水银法电解碱），同时还可以利用具有较大比表面积的载有银的吸附剂去除汞蒸气，使之形成银汞齐，然后加热银汞齐，汞蒸发而使吸附剂得到再生。另外，汞可同很多有机化合物反应生成有机汞化合物，如在空气和水中生成稳定的甲基汞，其对自然环境和人体有较大毒性。

5.2.1.2　汞的危害

汞是能危害植物生长的元素。如果土壤中汞含量过高，则汞不仅能在植物体内积累，还会对植物产生毒害。通常有机汞和无机汞化合物以及汞蒸气，都会引起植物汞中毒。

汞及其化合物毒性很大，可通过呼吸道、皮肤或消化道等不同途径侵入人体。有资料表明，如吸入浓度为 1.2～5.0mg/m³ 含汞蒸气的空气，就会发生严重的急性中毒，足以导致生命危险和长期的神经系统破坏；当空气中含汞蒸气浓度为 0.10mg/m³ 时，呼吸 4 个月就会出现汞吸收，呼吸 3～4 年就会导致慢性中毒。汞中毒会引起肾功能衰竭，并损害神经系统而使人体运动失调、听觉损害和语言障碍等。汞与铅或锗同时存在有加重毒性的作用。汞的毒性具有积累性，往往需几年或十几年才表现出来。

汞污染物化学性质稳定，在自然环境中不易分解、可持续累积（如甲基汞）；常温下即能蒸发，很容易蒸发到空气中引起危害，温度越高，蒸发越快、越多；流动性大，溅落地面易碎成小汞珠，难以清除，也易被墙壁和衣物等吸附，且对神经健康有危害性。在 1999 年的美国洁净空气修正案（CAAA）中，汞被定为主要的大气污染有害微量元素之一。在美国，燃煤锅炉是目前最大的人为汞污染源，每年排放近 50t 汞污染物，约占整个人为排放量的 1/3。

汞是常见的工业金属毒物，汞及其化合物在生产应用过程中均有机会接触。职业接触主要有：汞矿的开采、冶炼与成品加工，土法火式炼汞，含汞的仪器、仪表、电工器材的制造、校验和维修等，如温度计、气压表、整流器、振荡器、荧光灯、太阳灯、石英灯、水银真空泵、极谱仪，化工用汞电极法电解食盐生产氯气，塑料、染料生产用汞作催化剂，冶金行业用汞齐法提取金银贵金属等。

尽管煤中汞的含量很低，属于痕量元素，但其带来的广泛性危害已经引起人们的极大关注。燃煤汞污染控制已经成为继颗粒粉尘、SO_x 和 NO_x 污染物控制后的主要研究方向。

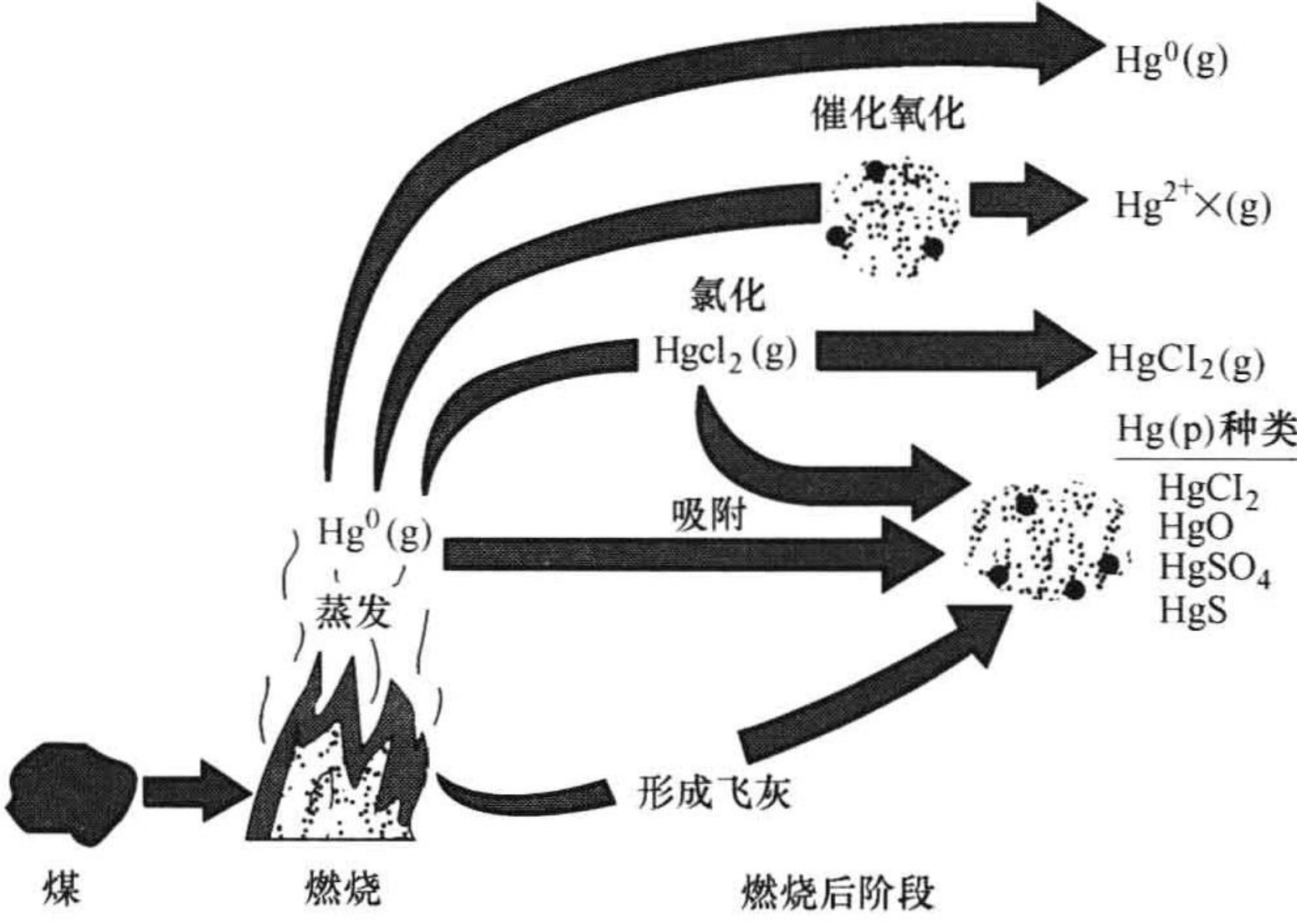
根据中国汞污染排放最新调查估计，中国每年人为汞排放量在536（±236）t左右，其中38%来自于煤的燃烧。

5.2.2 煤燃烧过程中汞污染物的形成

煤中赋存的汞，无论是单质汞还是二价汞化合物，在锅炉燃烧区内（温度超过500℃时），会伴随其他微量元素转化为气相进入烟道气中。其蒸气体积浓度在1×10^{-10}～2×10^{-9}之间。当燃烧区温度达900℃时，99%的汞转化为气相[50]。伴随烟气的逐步冷却，汞经历一系列物理和化学变化，部分凝结在亚微米飞灰颗粒表面上，而绝大部分汞污染物主要以气相形式存在于烟气中，随烟气排入大气。Equilibrium研究表明[51]，随燃煤烟气温度的降低（260～900℃），部分Hg^0被氧化为气相$HgCl_2$等一系列汞污染物。不同化学形态的汞污染物具有不同的物理、化学和生物特性。燃煤烟道气中汞的转化示意见图5-6。美国North Dakota大学的C. G. Kevin和J. Z. Christopher的研究表明[52]，汞的氯化反应（如：$HgCl_2$(g)生成反应）是燃煤烟道气中汞转化的主导反应。其余汞转化反应，如Hg^0生成$Hg^{2+}X$(g)（X为O等）和Hg^0(g)及$HgCl_2$(g)生成汞化合物微粒（Hg(p)）等，主要通过汞与飞灰颗粒表面活性点的相互作用形成，而表面活性点一般包括化学活性基团、氧化催化剂和活性吸附位。其他测试数据也表明，随反应条件不同，有10%～80%的气相Hg^0被氧化形成$HgCl_2$，在温度低于400～500℃时，Hg^0的氧化热化学反应停止进行。

图5-6 燃煤电厂烟气中汞的转化示意图

影响汞污染物的类型与数量的因素有多种，如锅炉的设计参数、燃料煤类型、燃煤化学组成、燃烧环境（气相组成和还原/氧化条件）、燃烧工况（如空气/燃料比和燃烧温度）、热传输冷却速率、对流冷却的滞留时间、空气污染控制装置和操作运行参数（如锅炉负荷、过量空气等）、烟气温度和组成。其中燃煤中氯含量和烟气中的氧含量对汞污染物的生成有重要影响。刘彦等人研究了不同煤样（新汶、宏基、合山和淮南煤）在空气和O_2/CO_2气氛下，不同温度时的加热燃烧，分析了烟气中汞的形态分布[53]。在试验中，温度对于烟气中汞形态的分布影响非常大，如图5-7和图5-8所示。煤样在空气和O_2/CO_2两种不同的气氛下燃烧时，随着反应温度升高，均出现烟气中的二价汞含量逐渐升高，单质汞含量逐渐降低的趋势。温度影响汞形态分布的主要原因是，煤样受热燃烧过程


$Hg^0(g)$
催化氧化
$Hg^{2+}\times(g)$
氯化
$Hgcl_2(g)$
$HgCl_2(g)$
Hg(p)种类
$HgCl_2$
HgO
$HgSO_4$
HgS
吸附
$Hg^0(g)$
蒸发
形成飞灰
煤
燃烧
燃烧后阶段

根据中国汞污染排放最新调查估计，中国每年人为汞排放量在536（±236）t左右，其中38%来自于煤的燃烧。

5.2.2 煤燃烧过程中汞污染物的形成

煤中赋存的汞，无论是单质汞还是二价汞化合物，在锅炉燃烧区内（温度超过500℃时），会伴随其他微量元素转化为气相进入烟道气中。其蒸气体积浓度在1×10^{-10}～2×10^{-9}之间。当燃烧区温度达900℃时，99%的汞转化为气相[50]。伴随烟气的逐步冷却，汞经历一系列物理和化学变化，部分凝结在亚微米飞灰颗粒表面上，而绝大部分汞污染物主要以气相形式存在于烟气中，随烟气排入大气。Equilibrium研究表明[51]，随燃煤烟气温度的降低（260～900℃），部分Hg^0被氧化为气相$HgCl_2$等一系列汞污染物。不同化学形态的汞污染物具有不同的物理、化学和生物特性。燃煤烟道气中汞的转化示意见图5-6。美国North Dakota大学的C. G. Kevin和J. Z. Christopher的研究表明[52]，汞的氯化反应（如：$HgCl_2$(g)生成反应）是燃煤烟道气中汞转化的主导反应。其余汞转化反应，如Hg^0生成$Hg^{2+}X$(g)（X为O等）和Hg^0(g)及$HgCl_2$(g)生成汞化合物微粒（Hg(p)）等，主要通过汞与飞灰颗粒表面活性点的相互作用形成，而表面活性点一般包括化学活性基团、氧化催化剂和活性吸附位。其他测试数据也表明，随反应条件不同，有10%～80%的气相Hg^0被氧化形成$HgCl_2$，在温度低于400～500℃时，Hg^0的氧化热化学反应停止进行。

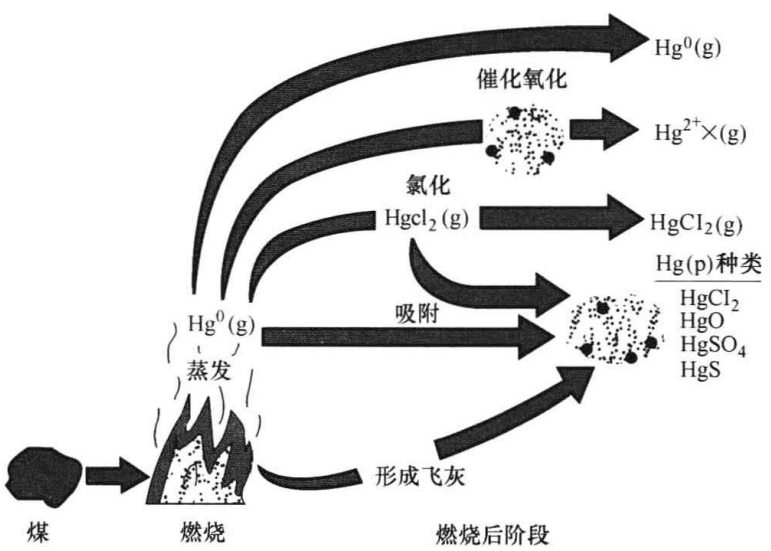


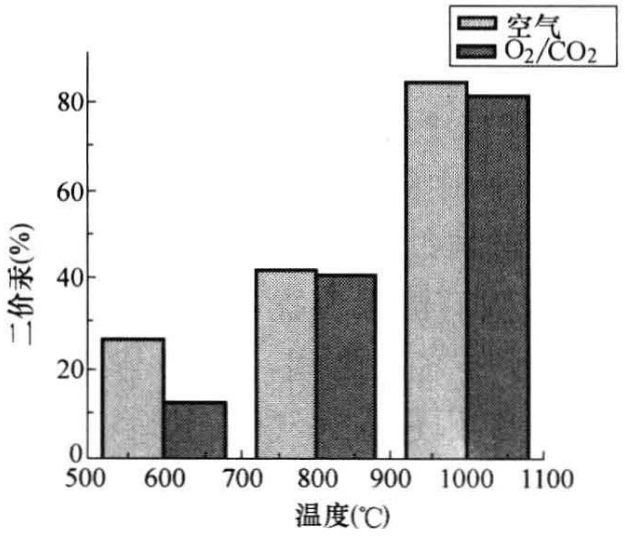
图5-6 燃煤电厂烟气中汞的转化示意图

影响汞污染物的类型与数量的因素有多种，如锅炉的设计参数、燃料煤类型、燃煤化学组成、燃烧环境（气相组成和还原/氧化条件）、燃烧工况（如空气/燃料比和燃烧温度）、热传输冷却速率、对流冷却的滞留时间、空气污染控制装置和操作运行参数（如锅炉负荷、过量空气等）、烟气温度和组成。其中燃煤中氯含量和烟气中的氧含量对汞污染物的生成有重要影响。刘彦等人研究了不同煤样（新汶、宏基、合山和淮南煤）在空气和O_2/CO_2气氛下，不同温度时的加热燃烧，分析了烟气中汞的形态分布[53]。在试验中，温度对于烟气中汞形态的分布影响非常大，如图5-7和图5-8所示。煤样在空气和O_2/CO_2两种不同的气氛下燃烧时，随着反应温度升高，均出现烟气中的二价汞含量逐渐升高，单质汞含量逐渐降低的趋势。温度影响汞形态分布的主要原因是，煤样受热燃烧过程

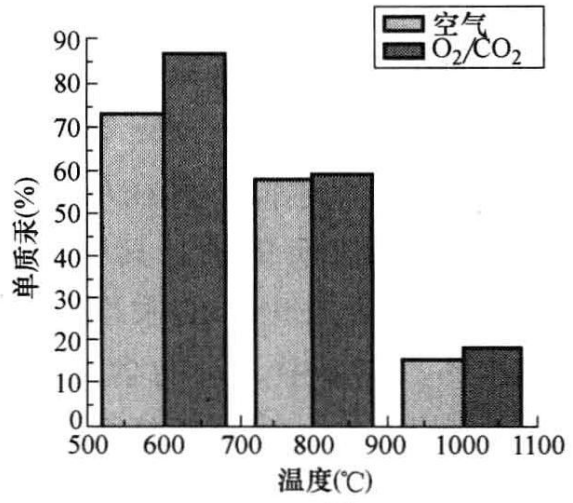
中，煤中的汞迅速蒸发，汞蒸气在随烟气的流动和混合过程中，与其他气体发生复杂的化学反应。其中，Hg(g) 可与 HCl(g)、Cl_2(g) 迅速反应；在飞灰颗粒的催化下与 O_2、NO_2 反应。然而，煤粉在相同温度下燃烧时，O_2/CO_2 气氛下比空气气氛下二价汞含量下降；而相应的单质汞含量升高。

图 5-7　温度对二价汞含量的影响
(*a*) 宏基；(*b*) 合山；(*c*) 新汶；(*d*) 淮南

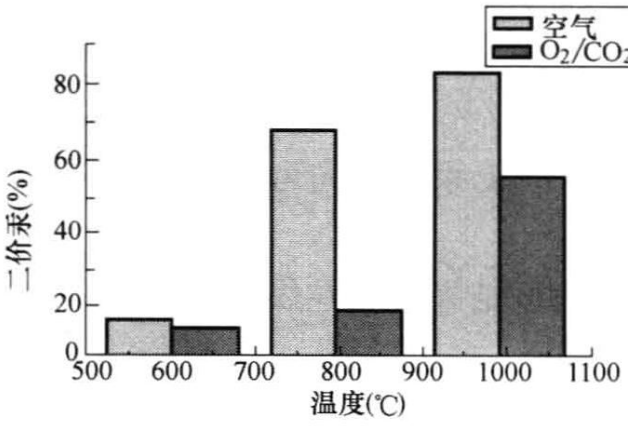
图 5-8　温度对单质汞含量的影响
(*a*) 宏基；(*b*) 合山；(*c*) 新汶；(*d*) 淮南


空气
O_2/CO_2
二价汞(%)
温度(℃)

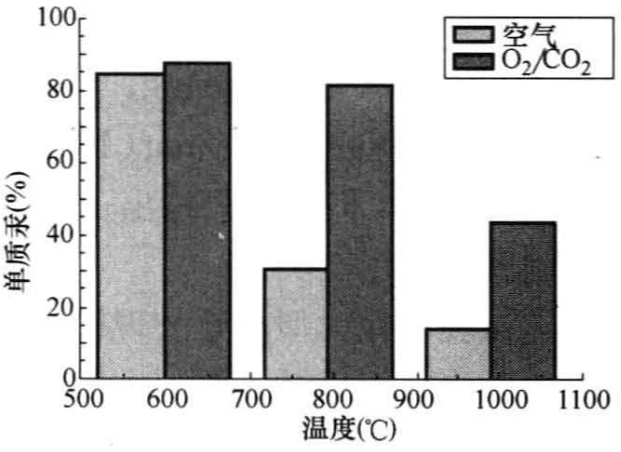
(a)


空气
O_2/CO_2
单质汞(%)
温度(℃)

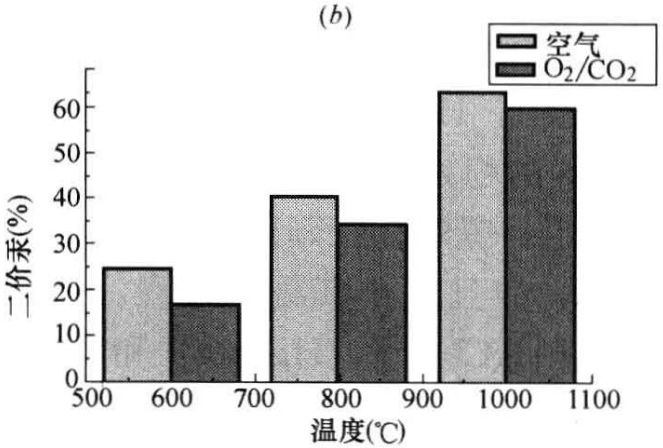
(a)


空气
O_2/CO_2
二价汞(%)
温度(℃)

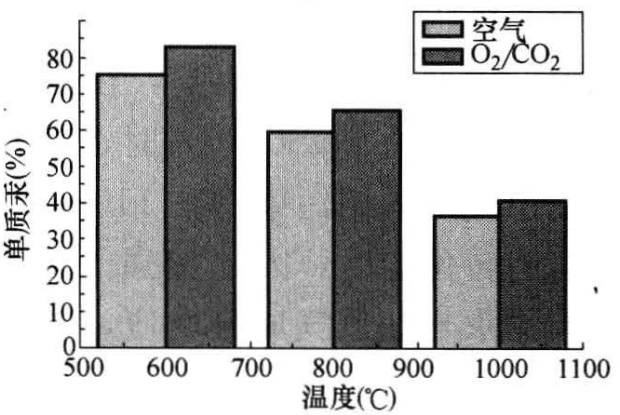
(b)


空气
O_2/CO_2
单质汞(%)
温度(℃)

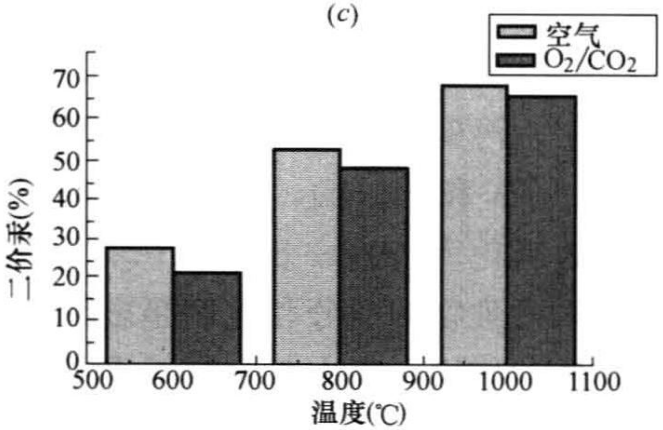
(b)


空气
O_2/CO_2
二价汞(%)
温度(℃)

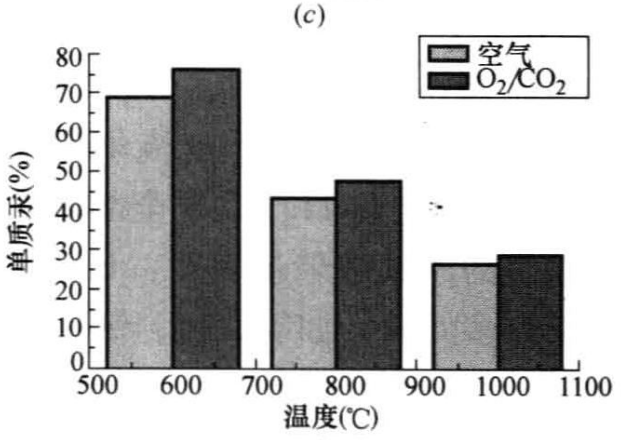
(c)


空气
O_2/CO_2
单质汞(%)
温度(℃)

(c)


空气
O_2/CO_2
二价汞(%)
温度(℃)

(d)


空气
O_2/CO_2
单质汞(%)
温度(℃)

(d)

中，煤中的汞迅速蒸发，汞蒸气在随烟气的流动和混合过程中，与其他气体发生复杂的化学反应。其中，Hg(g) 可与 HCl(g)、Cl_2(g) 迅速反应；在飞灰颗粒的催化下与 O_2、NO_2 反应。然而，煤粉在相同温度下燃烧时，O_2/CO_2 气氛下比空气气氛下二价汞含量下降；而相应的单质汞含量升高。

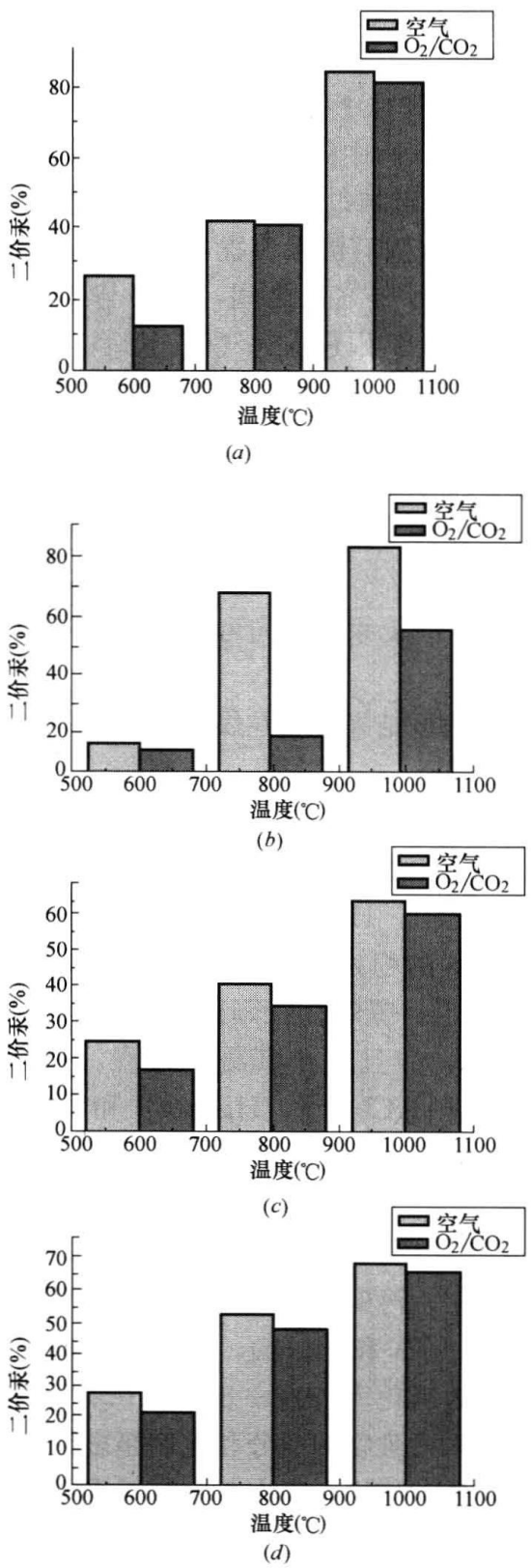


图 5-7　温度对二价汞含量的影响

(a) 宏基；(b) 合山；(c) 新汶；(d) 淮南

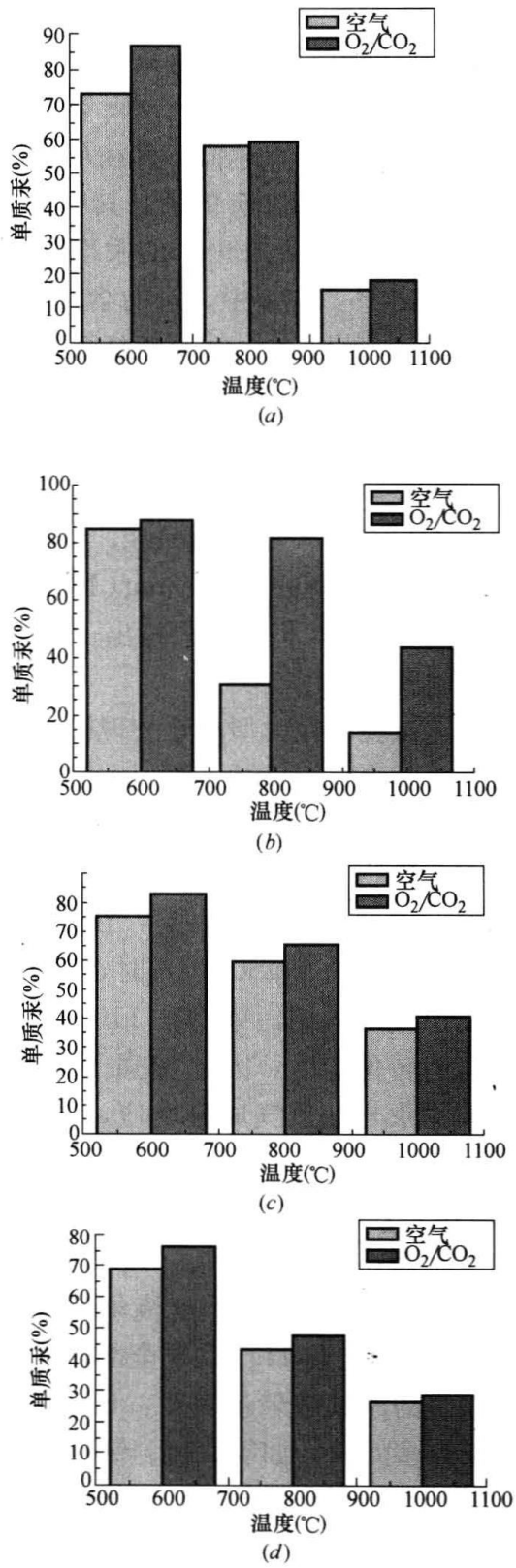


图 5-8　温度对单质汞含量的影响

(a) 宏基；(b) 合山；(c) 新汶；(d) 淮南

烟气中以颗粒形式存在的汞可以部分被布袋除尘器（FF）或静电除尘器（ESP）等除尘设备除去。因为元素汞、氯化汞和其他形式的二价汞的分压低于在烟气中凝结所需要的压力，这些组分会以气相形式直接排放到大气中。汞蒸气在烟气中可以部分地或全部地被颗粒炭所吸收，吸收的程度取决于烟气的温度，而吸收了汞的炭颗粒可以被除尘设备从烟气中除去[54]。

燃烧矿物燃料所释放的汞，是大气汞污染的主要来源。煤在燃烧过程中，所含的汞有90%变为气态排入大气，Senior 等人[26]针对实际燃煤锅炉，探讨了汞等多种金属的变动情况；发现元素沸点越低，其在灰分中的残留率越小。试验中的燃煤（灰分为 6%）每燃烧 1min，就释放 98mg 的汞。其中残留于灰分和煤气清洗器的污泥中而被去除的汞，只有 4.08mg；而其余的 96%的汞均逸散到大气之中。如果没有清除装置，则逸散到大气中的汞可达 98%。在煤中，汞的含量在十亿分之几到百万分之几之间，主要与硫化矿物（如硫铁矿）亲和[55]。按每年烧煤 5 亿 t，则每年有 450t 的汞进入大气中。

Equilibrium[51]在装有静电除尘器（ESP）的燃煤锅炉中观察了汞的分配情况。燃煤入料量为 1470kg/min（燃煤汞质量分数为 1.22×10^{-5}%，数量为 152.5mg/min），产生底灰 84kg，其含汞量为 0.028mg，总量为 2.35mg。而 ESP 收集的飞灰为 73.9kg，其中残留汞为 5×10^{-6}%，3.68mg。试验共进行两次，结果进入锅炉中的汞量平均为 180mg/min，燃烧后底灰中残留 2mg(1%)，ESP 捕集 4mg(2.2%)，废气中汞的排出量应为 170mg(94.4%)，但实际只检出 100mg 的汞；而其余 70mg 汞的去向可能与飞灰多孔介质的自吸附脱除作用有关。

上述试验均在大型高效的现代化煤粉炉中进行，测试结果说明在煤燃烧过程中，煤中所赋存的汞绝大部分被排放到大气中。

目前，对于燃煤过程，人们建立了许多热动力模型以描述在不同气体组成的烟道气中，汞污染物与温度等因素的相关关系。Frandsen 的模型是对汞污染物描述最全面的一种模型，模型的预测结果是：在传统的低温燃烧系统中，$HgSO_4$(s) 是汞的稳定形态，当模型中不考虑 $HgSO_4$(s) 时，HgO(s) 则为低温下的稳定形态。由于受系统中氯的影响，上述汞固相污染物在 110～320℃以下保持稳定。氯的存在降低了汞气相向固相污染物的转化温度，因此加强了汞在低温下的气化，并且阻止其凝结过程。高温下，模型预测汞与烟道气成分反应，主要生成三种形态：$HgCl_2$(g)、HgO(g) 和 Hg^0(g)。$HgCl_2$(g) 是小于 430℃的富氯烟道气中的主要成分，而在更高的温度下，Hg^0(g) 和少量 HgO(g) 则共同占主导地位，若温度升高至 750℃以上，只有 Hg^0(g) 为热动力学上的稳定态。

Kevin[52]预测了在空气流化床和加压流化床系统中汞污染物的生成情况，模型预测在冷却至 400℃之前 Hg^0 几乎全部转化为气相氧化态 $Hg^{2+}X$ 和 Hg(p)，但是实际燃烧不同煤种锅炉的测试结果却表明：Hg^0 只有 35%～95%的氧化率，进一步的测试数据表明，煤中的许多元素，如氯、硫、钙和铁对燃烧系统中的汞污染物的成分和比例起影响和控制作用。最新的研究结果表明：氯在汞的氧化方面起重要的作用，煤中氯含量同汞的氧化水平呈明显的正相关关系。

Hg^0 与氯原子的同相反应，即汞的氯化（生成 $HgCl_2$），是煤燃烧系统中汞的主导反应。而煤中其他元素也有其细微的影响作用，如果煤中硫含量过高，就会限制氯对汞的氧

化。铁能够催化汞的氧化从而加强捕集汞的能力。钙在燃烧过程中容易和氯反应，因此降低了氯氧化汞的能力。在使用高钙低氯含量的褐煤和亚烟煤时，排放物中 Hg^0 占很高的百分比。

刘迎晖等人[56]应用化学热力学平衡模型预测表明：汞易于挥发，在炉膛内的燃烧温度下，它将蒸发并以单质汞的形态存在于气相之中，氯元素的存在可以大大增强汞的蒸发；随着烟气温度降低，单质汞会与烟气中的其他成分（例如氧、氯化氢、氧化硫等）发生一系列化学反应，最终相当量的汞将以氯化汞的形态随烟气排放到环境中，而氯化汞易溶于水，这对于采取恰当的方法治理汞污染是非常有用的。汞污染物的生成在理论上取决于分配系数，而分配系数是包括汞污染物类型（元素态或化合态）、颗粒组分特性（组成、比表面积等）、汞污染物与颗粒表面的亲和性、温度、烟气组成和气体颗粒接触时间等诸多因素的函数。

燃煤烟气中汞在气相中的质量浓度一般小于 $100\mu g/m^3$[57]。其他研究表明，因为汞化合物的极性强于单质汞，而使其更易粘附于飞灰颗粒表面。另外也有报道，高残炭含量的飞灰汞吸附量较高[58]，主要因为未燃残炭颗粒具有巨大比表面积和更高的汞亲和性。据报道，在布袋除尘器（FF）中，因为气相汞和固体颗粒具有更长的接触时间，所以其汞污染物的脱除率高于静电除尘器（ESP）。

5.2.3 影响汞脱除率的主要因素[42]

由于汞元素的特殊性质，根据国外研究经验，大部分汞随烟气以气态排入大气，要确定影响汞脱除率的主要因素，必须要研究燃煤电站中汞的排放规律。由于燃煤烟气汞采样标准及设备的缺失，国内多数研究者通过采集分析煤、灰和渣样中汞的含量，并结合给煤量、炉渣排放量、粉煤灰排放量等通过平衡计算来分析研究煤中汞的排放分布。通过试验和理论研究，得到了影响汞脱除率的主要因素如下：

1. 汞的形态对汞去除率的影响

不同形态的汞在燃煤烟气中的分布对汞的去除、毒性以及迁移转化有较大的影响。不同形态汞的物理、化学性质差异较大，如气态氧化汞易溶于水，并且易被烟气中的颗粒物吸附，因此易被湿法脱硫、常规除尘设备或布袋除尘设备分离。美国 FTHE－NAKIS 等人的研究表明，静电除尘仪器能去除烟气中不到 20%（质量分数）的汞，而含汞烟气通过脱硫设备时却能去除大于 90%（质量分数）的 $HgCl_2$。由此可知，提高 Hg^0 氧化成 Hg^{2+} 的比例，可有效控制烟气中汞的排放量。颗粒态汞也易被除尘器分离，并且在大气中停留时间较短。

相反，Hg^0 挥发性高且不易溶于水，除尘或脱硫设备很难捕获，几乎全部释放到大气中[59]。因此，分析烟气中汞的形态分布，特别是元素汞的分布对汞的脱除至关重要。

2. 不同烟气处理方式对汞去除率的影响

静电除尘器和机械除尘器只能除去被飞灰吸附的颗粒态汞，因此去除效果并不明显，通常不被用于烟气脱汞。烟气的湿法净化和半干法净化装置对汞均有一定的脱除作用，且湿法优于半干法。

3. 煤种的差异对汞去除率的影响

不同的煤在燃烧过程中 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 的比例有很大不同，大致在 20%～95%

(质量分数)。现有污染物控制设备对汞的脱除能力主要依赖于烟气中汞的形态分布，主要跟煤种有关。煤种与现有污染物汞脱除率之间的关系确定十分困难，根据实际电站的排放测试，得到了一些相关的研究结果。表 5-7 列举了两份国外文献中有关煤种与现有污染物汞脱除率之间关系的平均统计数据。

当煤中 Cl^- 含量较高时，氧化态汞的比例也较高。而当钙和碱性成分含量较高时，碱性烟气会与 Cl^- 反应，降低 Cl^- 的含量，从而降低汞的氧化[60]。此外，Gibb 等人[61]研究发现，汞在灰分中的固留与灰分中 C 的含量有很大关系。C 的质量分数约占 5%时，汞的固留较高，约在 80%～100%（质量分数）。

现有污染控制技术对不同煤种的汞脱除率[62,63] **表 5-7**

污染物控制设备	汞脱除效率(%)		
	烟煤	亚烟煤	褐煤
颗粒物控制			
冷端静电除尘	46/36	16/3	0/04
热端静电除尘	12/9	13/6	—/—
布袋除尘	83/90	72/72	—/—
湿式除尘	14/—	0/9	33/—
SO_2 控制			
干喷＋布袋除尘	98/98	3/24	17/0
热端静电＋湿法脱硫	55/49	33/29	—/—
冷端静电＋湿法脱硫	81/75	35/29	44/44
布袋＋湿法脱硫	96/98	—/—	—/—

4. 不同气体存在对汞去除率的影响

LAUDAL 等人[64]对不同气体存在条件下汞的氧化进行了研究，给出了不同气体存在时氧化态汞与元素汞的比例（详见表 5-8）。烟气气体组分不同将对汞的脱除有较大的影响，烟气中的氧浓度、氮氧化物的浓度、氯元素浓度与汞的氧化份额呈现正相关，而硫元素的存在会加大元素汞的份额。

不同气体组分存在时汞的分布形态 **表 5-8**

序　号	各种气体组分	氧化态汞(%)	元素态汞(%)
1	Cl_2	84.8	15.2
2	飞灰	1.0	99.0
3	SO_2	0.7	99.3
4	飞灰、Cl_2、SO_2	28.5	71.5
5	HCl	0.3	99.7
6	飞灰、HCl、Cl_2	88.5	11.5
7	SO_2、HCl、Cl_2	1.9	98.1
8	飞灰、SO_2、HCl	1.3	98.7
9	NO/NO_2	2.1	97.9
10	飞灰、NO/NO_2、Cl_2	78.5	21.5
11	SO_2、NO/NO_2、Cl_2	0.5	99.5
12	飞灰、SO_2、NO/NO_2	37.1	62.9
13	HCl、NO/NO_2、Cl_2	78.7	21.3
14	飞灰、NO/NO_2、HCl	29.0	71.0
15	SO_2、NO/NO_2、HCl	0.1	99.9
16	飞灰、HCl、SO_2、NO/NO_2、Cl_2	46.7	53.7

Hall 等[57]研究了 20～900℃燃煤烟气中各气体成分的化学反应性质，发现 Hg^0 与 HCl 可迅速反应。Kellie 等[59]发现烟气中 HCl 含量增加导致了气态元素汞的减少。图 5-9 为烟气中 HCl 的含量与烟气中氧化态汞的关系图。从图中可以看出，烟气中 HCl 的含量越高，烟气中氧化态汞所占的比例越大。

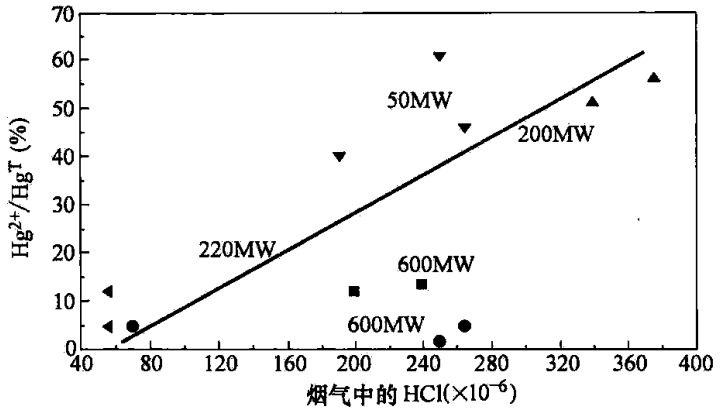


图 5-9　烟气中氧化态汞与 HCl 的关系

另有研究表明：CO_2 的加入影响了活性炭表面 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化，同时也影响了已转化的 Hg^{2+} 在活性炭中的吸附稳定，在活性炭吸附方面，CO_2 可能与 Hg^0 形成了竞争的关系。NO_2 是将 Hg^0 氧化成 Hg^{2+} 的主要因素，NO、HCl 及 SO_2 酸性气氛对 Hg^0 在活性炭孔表面的氧化也有共同的作用。

5.3　燃煤锅炉汞排放控制技术

5.3.1　煤中汞的含量

在我国目前的能源结构里面，煤炭占了 65%左右，石油占 20%左右，而天然气却只占 3.4%左右，水电、风电、核能等新能源加起来才只占 7%左右。有些专家预测了世界和中国能源消费结构如表 5-9 所示。

世界和中国能源消费结构的预测（%）　　表 5-9

能源	2002 年		2010 年		2020 年	
	世界	中国	世界	中国	世界	中国
石油	38	24.6	37	33.5	40	35.9
天然气	24	2.7	24		26	
煤	26	66.5	25	52.7	24	46.4
水电	6	5.6	8	6.5	5	6.5
核能	6	0.6	6	1.5	5	2.0

在我国，由于原煤资源具有地域差异性，导致了煤中汞的含量也分布不均。根据王泉海等人[11]对我国煤中汞含量数据结果进行分析统计认为，不同煤种汞的含量也有较大差异，各煤种汞含量由高到低依次为：瘦煤＞褐煤＞焦煤＞无烟煤＞气煤＞长焰煤，如表 5-10 和表 5-11 所示。任建莉博士等[65]对我国已有的煤中汞含量数据进行总结：东北、内

蒙古、山西等煤中汞含量比较低，向西南到贵州、云南汞含量增加，煤中汞有自北向南增加的趋势。胡长兴[66]按煤的类别对褐煤、烟煤和无烟煤中的汞、氯及灰分含量进行比较分析（见表5-12）。陈冰如等人[67]在研究我国煤中微量元素的分布时指出，我国煤中汞元素含量范围为0.308～15.9mg/kg。

不同煤种汞含量分析 **表5-10**

煤种	范围(mg/kg)	加权平均值(mg/kg)	样品数
褐煤	0.202～1.65	0.13	213
烟煤	0.01～2.67	0.32	915
无烟煤	0.03～4.1	1.36	67

不同煤种汞的含量（mg/kg） **表5-11**

煤种	无烟煤	烟煤				褐煤
		瘦煤	焦煤	气煤	长焰煤	
干基	0.184	0.729	0.268	0.144	0.072	0.383
灰分基	0.569	3.080	0.867	0.532	0.318	2.289

不同煤种汞、氯及灰分的含量 **表5-12**

煤种	汞浓度范围(mg/kg)	平均汞含量(mg/kg)	平均氯含量(mg/kg)	灰分(%)
褐煤	0.059～0.378	0.200	272	26.30
烟煤	0.006～0.884	0.199	216	18.71
无烟煤	0.08～0.373	0.190	140	23.05

王起超等人[49]研究了我国煤炭的汞含量及主要用煤行业燃煤汞排放因子，结合相关资料计算了我国各行业和各地区燃煤汞的排放量，估算我国煤炭的平均汞含量为0.22mg/kg，主要燃煤行业中大气汞排放因子为64.0%～78.2%。表5-13列出了我国煤中含汞的分析数据。根据对1466个煤样分析数据的统计，我国多数煤中汞含量处于0.01～1.0mg/kg之间，算术平均值为0.15mg/kg；从少数样品中检测到汞含量达2～6mg/kg（来自河南平顶山矿区、云南老厂矿区、贵州六枝矿区、贵州水城矿区等地的个别样品）。

我国煤中汞的含量 **表5-13**

地区	成煤时代	样品数	汞含量范围(mg/kg)	汞含量算术平均值(mg/kg)	汞含量几何平均值(mg/kg)	汞含量标准差(mg/kg)	资料来源
全国	C-R	1466	0.01～1.00	0.15			黄文辉
华北	C-P	252	0.01～1.00	0.20			黄文辉
华南	P	245	0.01～1.00	0.25			黄文辉
全国	J-X	757	0.03～0.10	0.06			黄文辉
全国	R	9		0.06			黄文辉
全国				0.22			王起超
全国		939	0.003～10.5	0.158			张军营
全国	C-P2	36	0.045～4.80	1.372	0.278	1.25	RenDeyi
全国	C2	13			1.29		RenDeyi
全国	P2	6			1.09		RenDeyi
全国	P2	17			0.25		RenDeyi

美国环保署信息收集中心（ICR）数据显示：不同电站向大气的汞排放量大相径庭，可变范围占燃煤总汞含量的10%～90%[68]。总体而言，约占煤中40%的汞迁移到飞灰中被颗粒控制装置捕捉或存在于湿法洗涤装置的浆液中，约60%的汞随烟气排入大气[69]，如图5-10所示。

图5-10　煤中汞在电站中的基本转移路线示意图

5.3.2　飞灰和底灰中汞的含量及粒度分布

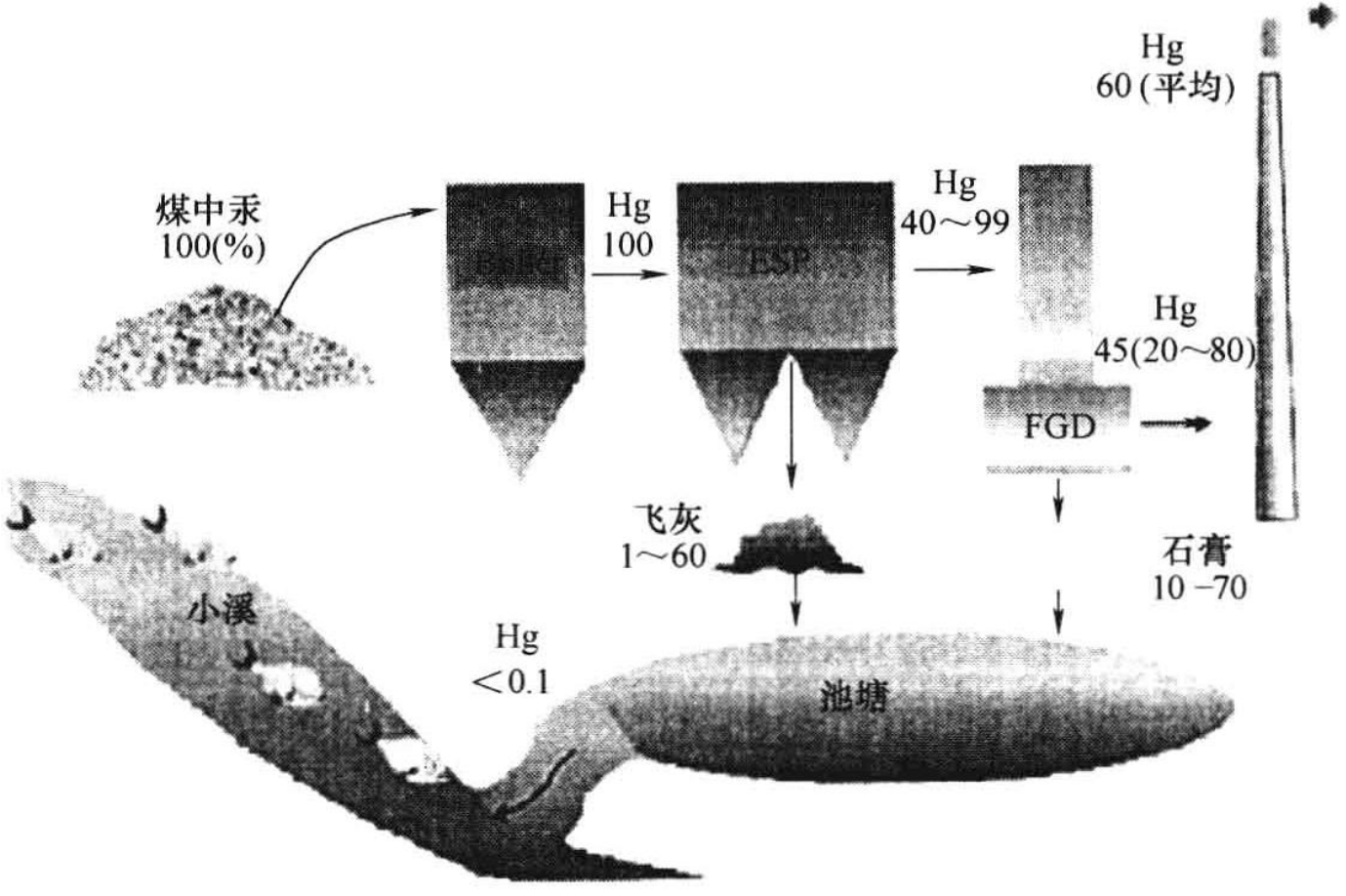
5.3.2.1　飞灰和底灰中汞的含量

飞灰中汞含量高于底灰，这与常量元素及大多数微量元素不同，主要是由汞具有高挥发性这一性质来决定的。在煤炭燃烧过程中，汞的单质和化合物在高温下气化进入烟气中，随着烟气冷却，凝结或被吸附在飞灰表面上。飞灰和底灰中汞含量除了与母煤中汞的含量及性质密切相关以外，还受锅炉燃烧方式、温度等其他因素的影响。任建莉等研究发现，煤燃烧时汞大部分随烟气排入大气，进入飞灰和底灰的只占小部分。飞灰中汞约占23.1%～26.9%，烟气中汞约占56.3%～69.7%，进入底灰的汞仅占约2%。飞灰和底灰中的汞在环境中稳定性较好，不易溢出，所以危害性较小。

James C. Hower等人[71]通过研究燃煤电站飞灰中碳对汞的捕集，认为飞灰中未燃尽残炭对汞的捕集量取决于烟气的温度及组分、飞灰含碳量、碳的存在形式和其相应的表面积，即汞的捕集强度随温度的降低、碳含量的增加及表面积的增加而增强，低品位的煤燃烧释放碳具有较大的表面积，因而脱汞能力较强。飞灰对汞的吸附较大程度依赖于飞灰含碳量，对飞灰粒径分布的依赖性较小。

午旭杰[72]进行了以半干法为基础的新型燃煤汞排放控制机理分析及试验研究，发现加入石灰石后，飞灰中汞含量明显增加，表明石灰石有助于控制烟气中气态汞的排放，因而可以减少大气环境中游离的气态汞，这对大气环境的净化是有益的；但同时这部分汞又转移到了固态飞灰和灰渣中，对环境也会有潜在的危险。

一般煤中灰分的含量表明了煤中矿物质的含量。冯立品等人[73]通过研究灰分与汞量


Hg
60 (平均)
煤中汞
100(%)
Hg
100
ESP
Hg
40～99
Hg
45(20～80)
FGD
飞灰
1～60
石膏
10 –70
小溪
Hg
＜0.1
池塘

美国环保署信息收集中心（ICR）数据显示：不同电站向大气的汞排放量大相径庭，可变范围占燃煤总汞含量的10%～90%[68]。总体而言，约占煤中40%的汞迁移到飞灰中被颗粒控制装置捕捉或存在于湿法洗涤装置的浆液中，约60%的汞随烟气排入大气[69]，如图5-10所示。

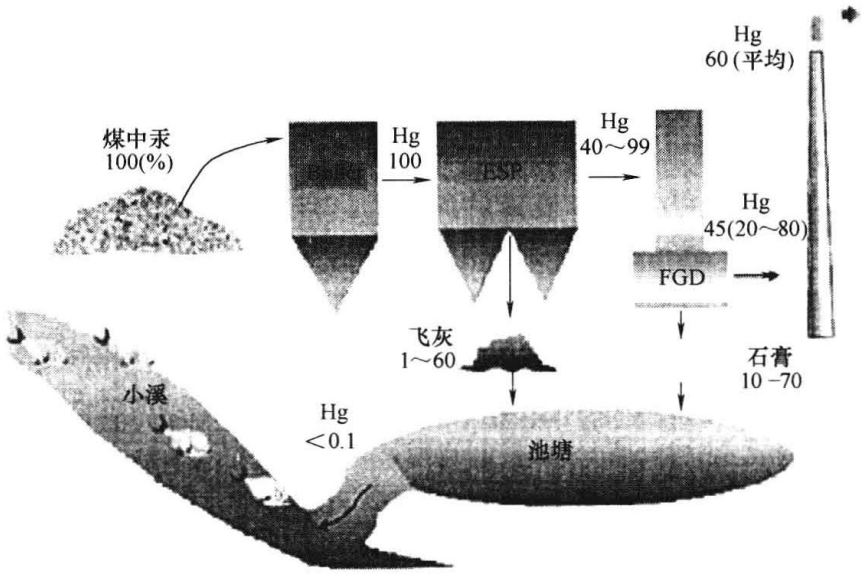


图5-10　煤中汞在电站中的基本转移路线示意图

5.3.2　飞灰和底灰中汞的含量及粒度分布

5.3.2.1　飞灰和底灰中汞的含量

飞灰中汞含量高于底灰，这与常量元素及大多数微量元素不同，主要是由汞具有高挥发性这一性质来决定的。在煤炭燃烧过程中，汞的单质和化合物在高温下气化进入烟气中，随着烟气冷却，凝结或被吸附在飞灰表面上。飞灰和底灰中汞含量除了与母煤中汞的含量及性质密切相关以外，还受锅炉燃烧方式、温度等其他因素的影响。任建莉等研究发现，煤燃烧时汞大部分随烟气排入大气，进入飞灰和底灰的只占小部分。飞灰中汞约占23.1%～26.9%，烟气中汞约占56.3%～69.7%，进入底灰的汞仅占约2%。飞灰和底灰中的汞在环境中稳定性较好，不易溢出，所以危害性较小。

James C. Hower等人[71]通过研究燃煤电站飞灰中碳对汞的捕集，认为飞灰中未燃尽残炭对汞的捕集量取决于烟气的温度及组分、飞灰含碳量、碳的存在形式和其相应的表面积，即汞的捕集强度随温度的降低、碳含量的增加及表面积的增加而增强，低品位的煤燃烧释放碳具有较大的表面积，因而脱汞能力较强。飞灰对汞的吸附较大程度依赖于飞灰含碳量，对飞灰粒径分布的依赖性较小。

午旭杰[72]进行了以半干法为基础的新型燃煤汞排放控制机理分析及试验研究，发现加入石灰石后，飞灰中汞含量明显增加，表明石灰石有助于控制烟气中气态汞的排放，因而可以减少大气环境中游离的气态汞，这对大气环境的净化是有益的；但同时这部分汞又转移到了固态飞灰和灰渣中，对环境也会有潜在的危险。

一般煤中灰分的含量表明了煤中矿物质的含量。冯立品等人[73]通过研究灰分与汞量

间的关系，分析了煤中汞的赋存状态，并列出选煤厂 0.5～50mm 粒度级原煤灰分与汞含量线性回归方程和系数，得出了汞含量随着灰分的增大而增大的结论。

在空气和 O_2/CO_2 两种气氛下燃烧时，煤中的汞元素大部分都释放出来，以单质汞或二价汞的形式存在于烟气中，只有极少量的汞残留或吸附在灰中[74-76]，因此，当煤粉充分燃烧时，不同的燃烧气氛、温度和煤种对于灰中汞残留数量的影响很小。

徐旭等[77]研究了锅炉负荷变化时飞灰中重金属元素的含量变化，表明当锅炉负荷从额定负荷的 70%上升到 100%时，飞灰中汞的含量基本不发生变化。

5.3.2.2 飞灰中汞的粒度分布

由于我国还没有建立标准的关于燃煤电站汞排放测试分析的方法，国内研究者在研究实际大型燃煤电站汞排放问题时采用的分析过程和方法差异较大。从现有的文献资料来看，对实际燃煤电站汞排放的测试数据还非常缺乏，而且多数研究不能全面地描述和分析燃煤汞的排放情况。

一般将除尘器（η=85%）飞灰中汞的粒度分布分为 5 级，具体如表 5-14 所示。

飞灰中汞的粒度分布　　表 5-14

粒径级别	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
汞含量(mg/kg)	0.138	0.134	0.095	0.076	0.57
含量比(灰/煤)	2.42	2.35	1.67	1.31	1.01

飞灰的粒径越小，汞的含量越高。由于颗粒越小，表面积与体积之比越大，因此，这一分布规律表明飞灰中的汞呈表面富集状态，即汞主要聚集在颗粒物的表面上。

王起超等[49]作出了汞元素质量百分含量粒度分布图（见图 5-11），发现层燃炉汞的质量百分含量一般呈单峰型分布，峰值出现在 0.105～0.125mm 级分，数值为 40%～60%，前三级小颗粒累积百分含量达 90%以上。电厂煤粉炉为双峰型，第一峰值出现在粒径＜0.038mm级分，占 80%以上，在 0.05～0.125mm 级分有一个小的第二峰，占 20%以下。这种差异与燃煤的颗粒大小、燃烧条件有关。但无论哪种锅炉，飞灰中 90%以上的汞赋存于粒径＜0.125mm 的粒子上。

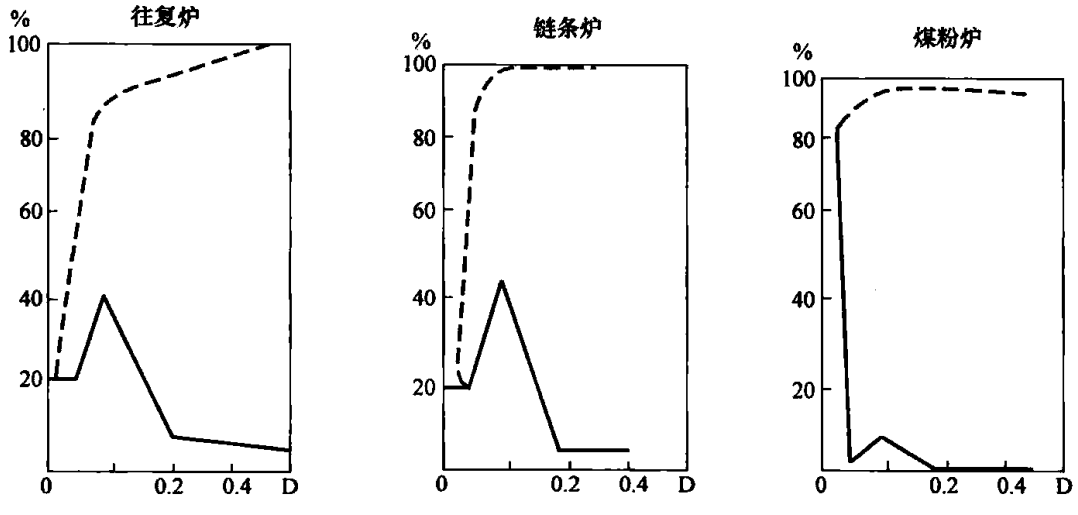


图 5-11　汞质量百分数的粒度分布

通过对汞的集散规律研究，认为对于层燃炉，煤中的汞在飞灰中被富集而在底灰中被分散；对于煤粉炉，煤中的汞则被分散，这是由于煤粉炉燃烧完全，炉温高，有一部分汞散逸到大气中。

郭欣等人[76]在对某300MW燃煤电站锅炉的汞排放研究过程中，对煤种、渣和飞灰中的汞含量进行了采样分析，且着重分析了汞在飞灰中的分布规律，得出了随着飞灰粒度的减小，汞含量浓度增加的结论。

5.3.3 燃煤汞污染的控制技术

目前，烟气中汞的控制方法一般有燃烧前脱汞、燃烧后脱汞和汞形态转化三种。燃烧前脱汞的主要方法是改进煤的洗选技术。燃烧后脱汞的方法包括利用一些吸收剂来吸附汞的吸附法；或者改进燃煤电站现有的大气污染物控制设备；开发新的汞污染控制技术，如电晕放电等离子体技术等。汞形态转化的方法是利用添加剂和催化剂将 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 后，再利用湿法脱硫装置进一步脱除。不同燃煤电厂中汞污染控制设备的汞脱除率如表5-15所示。

不同燃煤电厂汞污染控制设备的汞脱除效率 **表5-15**

控制技术	脱除率范围(%)	平均脱除率(%)	来　源
燃前洗选加工（传统技术）	20～64	27	Akers et al. 1993
炭质固定床	78～99	89	Hartenstein 1993 a,b,c
活性炭喷入（高温，烟道气：110～121℃）	74～95	92	Hartenstein 1993 a,b,c
活性炭喷入（低温，烟道气：88～121℃）	76～99	96	Hartenstein 1993 a,b,c
纤维滤层	68～83	79	Interpoll 1992a;Sloss 1993;Chang et al. 1993
烟气脱硫 FGD(湿法)	38～77	66	Interpoll 1991,1992a;Chu et al. 1993;Sloss1993;Noblett et al. 1993;Radian 1993a
烟气脱硫 FGD(干法)	26～69	51	Interpoll 1991,1992a;Chu et al. 1993;Sloss 1993;Noblett et al. 1993;Radian 1993a
喷射干燥吸收 SDA	23～83	63	Felsvang et al. 1993;Interpoll 1990b,1991
静电除尘 ESP	0～22	10	Interpoll 1992b;Radian 1993b;Chu et al. 1993

国内外许多研究机构致力于开发适用于燃煤电站的有效且成本合理的汞排放控制技术。研究主要集中在活性炭、飞灰、沸石、硫化合物、氨水、催化剂、催化氧化、电晕放电、再生吸附剂及固定发生吸附剂等对燃煤汞排放的控制[78]。

5.3.3.1 洗选煤技术

煤中汞含量与黄铁矿和白铁矿有关[79-84]，洗选煤是减少汞排放最简单而有效的方法，选煤是利用煤与其他物质不同的物理性质、物化性质，用机械方法去除混在原煤中的杂

质。洗煤的主要目的是根据煤与无燃烧价值的煤矸石等杂质密度差异，用水力分离出杂质，提高洗后精煤的发热量，减少燃烧时不燃杂质带走的热量，提高燃烧效率，减少能源浪费。把煤与其他杂质矿物质（泥板岩、板岩、砂岩、黏土等）以及黄铁矿（FeS_2）分开的方法是基于各种成分物理性质（包括硬度、相对密度、表面物理化学特性和电磁性质等）的不同而进行分离的。煤的相对密度是 1.23～1.70，比其他成分的相对密度小，清洁的煤是疏水性的，而大部分杂质成分表面特性是亲水性的。清洁煤的过程可以减少煤中汞的含量，由于煤中的汞与灰分、黄铁矿等成分结合在一起，可通过各种洗煤方法除去汞。

利用传统的物理洗煤技术，如利用密度不同分离杂质的跳汰技术、重介质分流技术和旋流器等，还有利用表面物理化学性质不同的浮选煤技术及油絮凝技术等，都是有效控制煤粉燃烧过程中重金属汞生成的方法，在洗选煤的过程中可以除去原煤中的一部分汞。如浮选法，这种物理清洗技术主要是利用了煤粉中有机物与无机物密度以及有机亲和性的不同。一般来说，汞元素与其他矿物质类似，主要存在于无机物中，当在煤粉浆液中加入有机浮选剂进行浮选时，有机物主要成为浮选物，而无机矿物质则主要成为浮选废渣，这样汞与其他重金属元素则会大量地富集在浮选废渣中，从而起到了除去煤中部分重金属汞的作用。浮选法可以把原煤中平均约 21%～37%的汞除去，这与煤的种类、煤的清洗和分选技术、原煤中的含汞水平以及汞的分析仪器都有很大关系。

美国能源部（DOE）研究利用先进洗煤技术使煤在进入锅炉之前就得到进一步清洁，如浮选柱、选择性油团聚和重液旋流器等方法在提高煤的除汞率方面很有潜力。Smit 等人以五种原煤为试验对象，分别利用柱状泡沫浮选柱、选择性油团聚法洗煤，并测试洗煤前后煤中汞含量的变化情况。柱状泡沫浮选柱洗煤后原煤中汞含量减少了 1%～51%，平均减少了 26%；传统选煤法和柱状泡沫浮选柱法联合使用后，原煤中汞含量减少了 40%～57%，平均减少了 55%；选择性油团聚法洗煤后原煤中汞含量减少了 8%～38%，平均减少了 16%；传统选煤法和选择性油团聚法联合使用后，原煤中汞含量减少了 63%～82%，平均减少 68%。

Ferris 等人以三种原煤为试验对象，煤样先用传统重介质法洗选，然后通过水介质旋流器和浮选柱法洗煤，测试洗煤前后煤中汞含量的变化情况。重介质法洗煤减少了原煤中 42%～45%的汞含量，水介质旋流器和柱状泡沫浮选柱法洗煤又减少了煤中 21%～23%的汞含量。三种方法联合使用后，总共减少了原煤中 63%～65%的汞含量。

DOE 还研究利用其他非物理洗煤方法从原煤中除汞。磁分离法去除黄铁矿，同时也除去与黄铁矿结合在一起的汞，可以低成本有效除汞，因而磁分离法应用前景较广。它主要通过煤粉炉电站内部气流循环，给磨煤机中加入游离态的 FeS_2，利用磁性不同达到去除黄铁矿的目的。化学方法、微生物法等也可以将汞从原煤中分离。其中化学方法由于成本昂贵，不具有实用价值。与传统的洗煤技术相比，先进的化学物理洗煤技术对汞的去除率能够达到 64.5%，比燃烧后净化设备具有更大的经济效益。

另外一种煤的处理方法是在不损失碳素的温度条件下，使煤温和热解从而降低汞的排放量。有研究人员研究了煤中的汞燃烧前的预脱除过程，结果显示，在 280℃时，大约 80%（质量分数）的汞可以被脱除。在此工艺温度下，煤中只有少量挥发性物质损失。温和热解去除有害物的观点为我们提供了一种新的污染防治战略。

5.3.3.2 锅炉中捕集

经过多次测试发现，在不使用颗粒物控制装置的情况下，锅炉排放汞污染物的几率几乎达到100%。燃煤锅炉排放汞的生成物的量主要受到煤中氯含量和温度的影响，如图5-12所示。

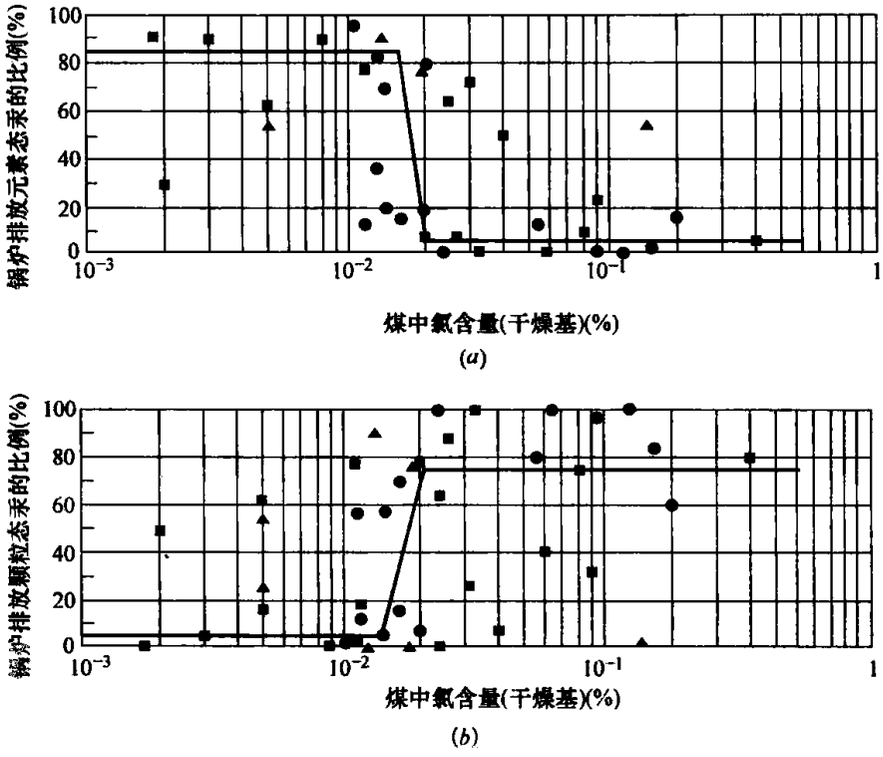


图5-12 气相汞和颗粒汞在除尘器入口处的含量 HESP=热端 ESP，ICR 数据

(a) 元素汞；(b) 颗粒汞

■静电除尘器 ●布袋除尘器 ▲热端静电除尘器

当煤中氯含量超过 $(1.5\sim2)\times10^{-2}$%（干燥质）时，锅炉所排放元素态汞的百分比会从85%降到10%。在该转换中对 NO_x 的控制没有明显的效果。热端静电除尘（HS-ESP）在高温下（200～400℃之间），所排放 Hg^0 的百分比很高。对于冷端静电除尘(CS-ESP)，其入口段温度较低（130～170℃），在氯含量较高的情况下，所生成汞污染物的数据相当离散，其中部分原因是受到煤中其他因素的影响，包括飞灰中碳含量以及废气中酸性气体的浓度等。

5.3.3.3 除尘器脱除

烟气除尘装置包括静电除尘器（ESP）和布袋除尘器（FF）。烟气除尘装置对烟气汞的影响主要体现在其对烟气中的颗粒汞的脱除，另外除尘器表面积灰的氧化作用可能会引起烟气中气态汞形态的转化，尤其是布袋除尘方式。Senior 等[85]研究了无烟煤燃煤电站中飞灰含碳量与烟气脱汞的关系。结果表明，静电或布袋除尘器飞灰中的含碳量越高，除尘设备的脱汞效率就会越高。

在美国，有3/4的燃煤电厂有独立的颗粒物控制装置，其中 CS-ESP 占了8成；2/3

燃煤电厂同时使用 HS-ESP、CS-ESP 以及布袋除尘器（FF）。.Pavlish 等人引用 ICR 的统计数据指出，CS-ESP 以及布袋除尘器（FF）对汞污染物的脱除率分别是 4%和 58%，如图 5-13 所示。其中元素态汞所占的比例分别是 66%和 23%。

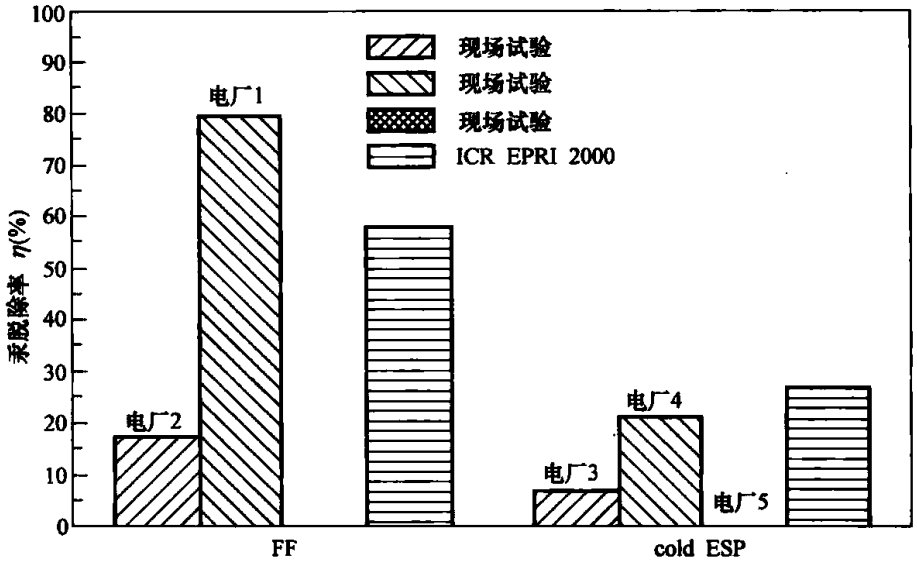


图 5-13　ESP/FF 脱汞效率

高洪亮等人[86]比较了静电除尘器前后烟气中 Hg 的排放浓度变化（详见表 5-16），除尘器后气态汞的含量比除尘器前减小大约 1/3，固态汞含量下降很明显，烟气经过除尘器后固态汞含量下降了 96.5%。除尘器对烟气中汞脱除效率为 57.7%，氧化态汞脱除率为 20%，单质汞脱除率为 37.7%。这一结果说明静电除尘器对汞排放有一定的控制作用，尤其对烟气中固态汞的控制，除尘器后烟气中汞含量明显低于除尘器前。而排放到大气烟气中的汞主要是以气态汞为主，固态汞占的比例较小，只有 3.5%。

除尘器前后烟气中 Hg 的排放浓度变化比较　　表 5-16

取样点所在位置	Hg^{2+} 含量（μg/Nm³）	单质汞含量（μg/Nm³）	气态汞总含量（μg/Nm³）	固态汞总含量（μg/Nm³）	气态汞中 Hg^{2+}（%）	气态汞中单质汞（%）
除尘器前	2.0677	15.3756	17.4433	11.419	11.85	88.15
除尘器后	1.6512	9.5864	11.2376	0.4102	14.70	85.30

从美国能源部对以前结果的分析中可得出：煤中所富含的氯元素能够减少颗粒物控制装置中的 Hg^0 含量，从而提高烟气中汞的捕获率。对 CS-ESP 而言，燃煤中所含的氯越多，对汞的捕获率就越低。

很多研究者通过分析 ICR 来确定在颗粒物控制装置中，三种主要的汞污染物 Hg^0、Hg^{2+} 和 Hg（p）的变化行为。CS-ESP 或 FF 都能够较充分地脱除颗粒汞，但在高温下 HS-ESP 却无法脱除 Hg（p）。燃煤中的氯含量决定了汞污染物类型及其变化行为，如图 5-14 所示。

Lee 等[87]观测到选择性催化还原催化剂吸附和氧化烟气中的 Hg^0 依赖于烟气中 HCl 的浓度。当氯含量低于 0.02%时，Hg^{2+} 脱除率有明显的增加，这意味着不能被 ESP 脱除

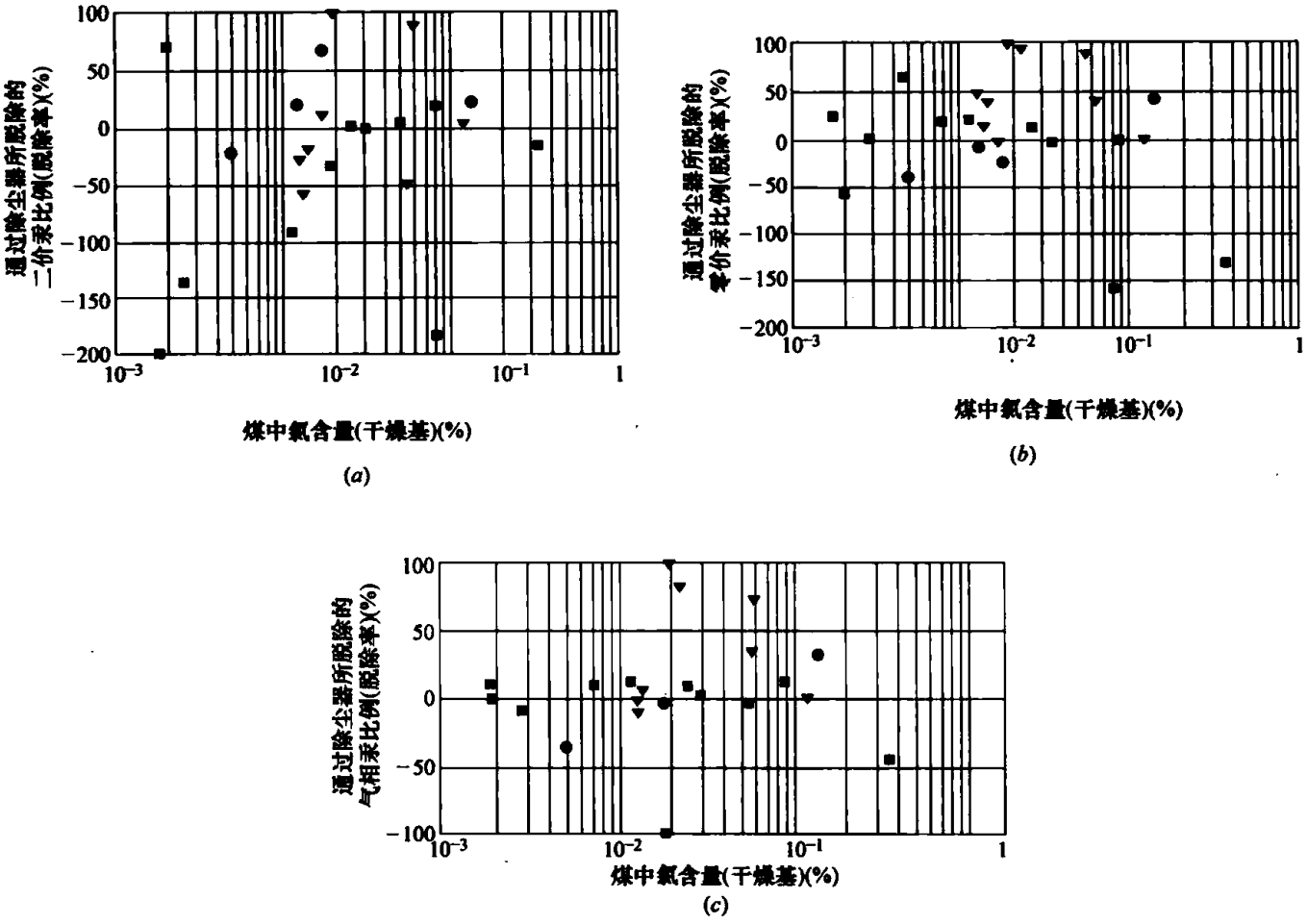


图 5-14　除尘器对气相汞的脱除率与燃煤氯含量的关系 ICR 数据

(a) 氯化汞；(b) 元素汞；(c) 气相汞

■静电除尘器；▼布袋除尘器；●热端静电除尘器

的 Hg^0 被氧化。当氯含量更高时，FF 随着煤中氯含量的增高其对汞的脱除率也增加，但 ESP 却无法增加其脱除率。当煤中氯含量低于 0.02%时，FF 对气相汞的脱除率很低。但当氯含量在 0.02%～0.14%之间时，随着氯含量的增加其平均脱除率能达到 73%。由于存在氧化反应，并且气固相在除尘器中可充分接触等原因，FF 主要被用来脱除 Hg^0 和 Hg^{2+}。

5.3.3.4　吸附剂喷射法

吸附剂喷射法主要是通过活性炭以及其他吸附剂的吸附作用来除去烟气中的汞。在吸收单质汞的过程中，吸附剂起到了决定性作用。从相关文献来看，用于汞脱除研究所涉及的吸附剂有金、银[88]，活性炭[89]，氧化活性炭[90]，碘、碘氧化物和碘化物浸渍活性炭，金属-硫化物或硫酸盐浸渍活性炭[92]，载银活性炭[93]，载硫活性炭[94]，载氯活性炭[95]，载金活性炭[96]，沸石[97]，以及沸石浸渍态[98]。因为某些物质与汞有特殊亲和性，如金、银可与汞发生汞齐反应，而硫和卤素物质与汞反应形成稳定化合物，所以常在活性炭上担载此类物质以加强其汞吸附能力。近年来，许多研究者倾向于低成本吸附剂的研究，如焚化烟炱和未燃残炭等多孔介质[99]。

1. 活性炭吸附

目前国内外对采用活性炭除汞方法研究较多，已经处于实际电站锅炉的现场测试研究阶段。美国 EPA/DOE/FETC 提出了以活性炭吸附为主的除汞方案[100-102]，如图 5-15 所示。

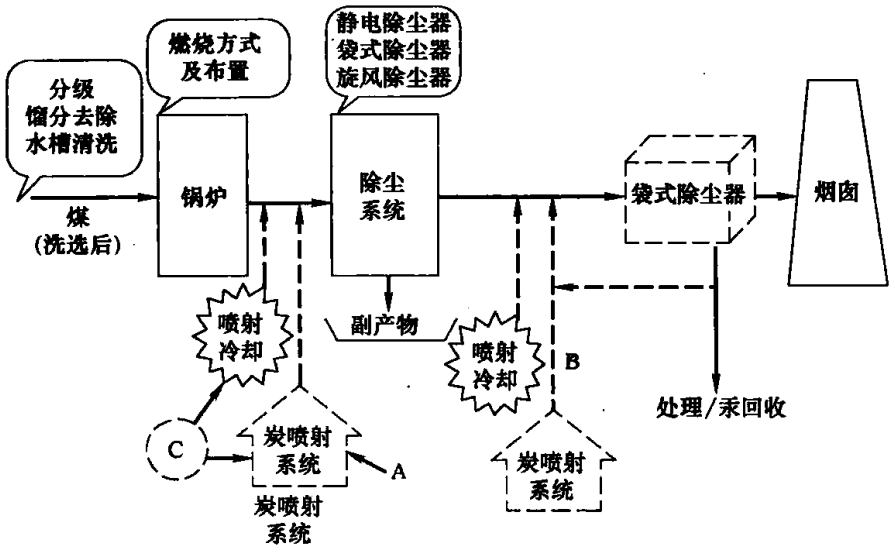


图 5-15　基于活性炭喷射系统的燃煤电站汞排放控制方案

方案 A：在颗粒控制装置之前直接向烟气中喷入活性炭即喷入粉末状活性炭 PAC (Powdered Activated Carbon)。

方案 B：在颗粒控制装置（ESP）之后对烟气进行喷淋冷却，然后喷入活性炭，用袋式除尘器收集吸附有汞的活性炭即活性炭吸附床 GAC（Granular Activated Carbon)。

方案 C：在空气预热器之后对烟气进行喷淋冷却，然后在颗粒控制装置之前喷入活性炭。

主要包括以下几个处理过程：洗选煤过程；（喷淋冷却后）向烟气中喷入吸附剂；ESP 除尘、旋风分离器分离；袋式除尘；含汞废物处理或 Hg 作为副产品回收再生过程。其中喷淋冷却过程可以有效降低烟气的温度，而较低的温度可以增加活性炭的吸附效率，减少活性炭的使用量。

活性炭吸附在应用实例上主要包括两大类型：吸附剂喷射和固定床吸收，另外的一些技术如膜分离技术现在正处于探索试验阶段。

（1）活性炭吸附类型

1）活性炭喷射

炭粉喷射的流程如图 5-16 所示，工艺过程一般为：干法吸收反应塔接除尘器，$Ca(OH)_2$等中和物料被喷入干法吸收反应塔，与烟气充分反应，停留时间在 2.5s 以上；ESP 或 FF 收集的物料经再生处理后返回干法吸收反应塔循环使用。对于汞污染控制，则在干法吸收反应塔喷射物料中加入适量粉状活性炭吸附剂，还可同时减少二噁英和呋喃含量。

在该系统中，相对于烟气颗粒捕收装置的逆流方向喷入活性炭或其化学浸渍态以吸收汞污染物，而载汞活性炭作为燃煤飞灰的组成部分，被颗粒捕收装置收集，载汞活性炭可回收并再生复用。其中影响汞脱除效率的因素有：汞污染物类型和质量浓度、烟气中其他气体成分（如 H_2O、O_2、NO_x和 SO_x）的影响、烟气温度、炭粉类型、炭粉喷入速率和接触时间等。

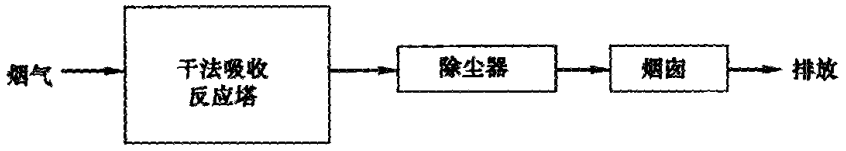


图 5-16　干法净化烟气处理

关于吸附剂喷射汞控制过程以下四个方面最为重要：

① 在喷入的吸附剂达到颗粒控制器前这个较短停留时间内，必须保证有足够多量的细小吸附剂能够喷入烟道并分散，使得所有烟气都有机会同吸附剂接触，或者说在吸附剂的作用范围能够涉及所有烟气。

② 在可用的停留时间内烟气中汞能够通过扩散传质到吸附孔表面，且最好能够在烟道内完成，而不依靠颗粒控制设备。

③ 当汞分子到达吸附剂表面后，并不会马上被捕获，除非吸附速率跟汞从烟气扩散传质到吸附剂表面的速率相等。

④ 最后关键的一步就是吸附剂中汞的长期稳定性问题。

煤电站汞排放及活性炭稳定吸附机理研究表明，活性炭喷射量对烟气中汞浓度的变化有一定的影响，如图 5-17 和图 5-18 所示，随着活性炭喷射量的增加，烟气中的汞浓度越来越小，相应的汞脱除效率也越来越高。

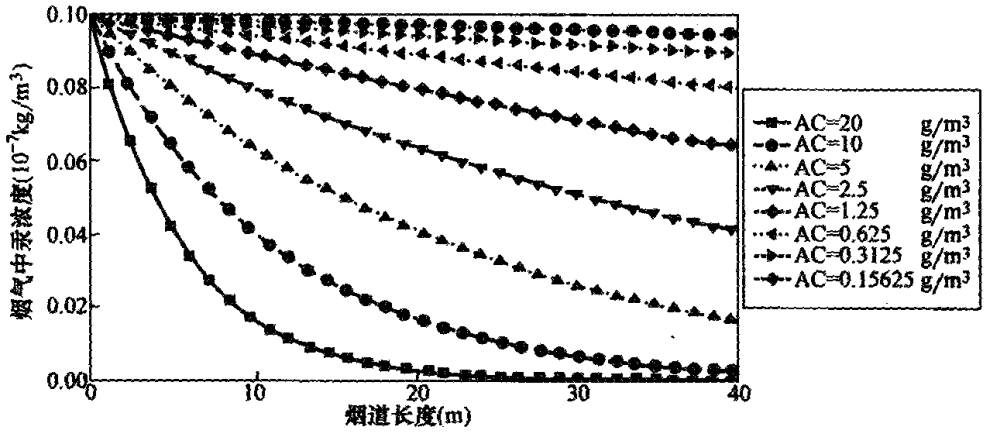


图 5-17　活性炭喷射量对烟气中汞浓度的影响

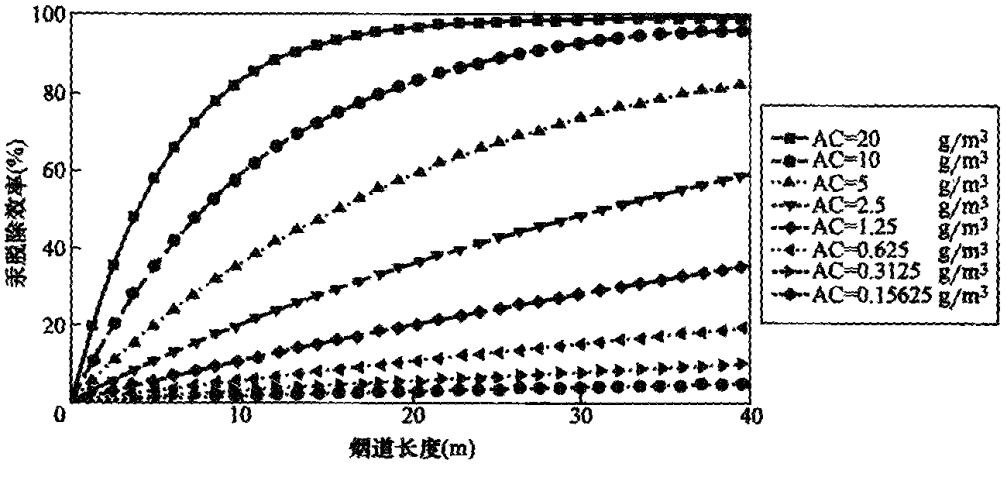


图 5-18　活性炭喷射量对烟气汞脱除效率的影响

对于实际吸附过程，因为炭-汞的接触时间极短，所以较难达到吸附平衡状态。由于扩散限制，汞分子渗入活性炭微孔的阻力较大，所以活性炭的吸附能力无法得到有效利用；而对于大孔占主导地位的燃煤飞灰残炭，其相应的吸附动力过程则快很多。

在燃煤电厂建设这样的除汞系统是很昂贵的，活性炭吸附剂成本高且消耗量大，运行费用也很可观。据美国 EPA（Environmental Protection Agency）和 DOE（The United States Department of Energy）估算结果表明[103]，燃煤电站如选择活性炭喷入方式，每脱除 0.45kg 汞需耗资 14200～70000 美元[104]；如采用活性炭吸附床，每脱除 0.45kg 汞需耗资 17400～38600 美元。美国 EPRI 估计，对于一个 250MW 的燃煤电厂，使用活性炭吸附，每年需要投入 30 万美元可减少汞排放 66kg。Chang 和 Often 等人[105]估算，500MW 电站每年需要花费 50 万美元用于汞排放的控制；Chang 和 Owens 计算[106]，若使美国燃煤电站每年总汞排放量减少 50%，所需费用每年大约 10 亿～100 亿美元，所以其他廉价吸附剂将是研究开发的重点。

2）活性炭固定床吸附

除了炭粉喷入工艺，固定床吸附也常用于气相汞污染物的脱除，常用的吸附剂包括活性炭、沸石及其化学浸渍态。沸石分子筛和载硫活性炭已经成功地商业化应用在氯-碱加工业的汞污染控制方面[107]。该工艺对于自然气流的微量汞脱除也有较好的吸附效果。Markovs 等人[108]做了此方面的应用探索，其吸附剂可再生利用。总之，固定床吸附主要在欧洲国家的垃圾焚烧和燃煤火电系统中得到较普遍的工业化应用。

（2）影响活性炭吸附的因素

活性炭对汞的吸附是一个多元化的过程，它包括吸附、凝结、扩散以及化学反应等过程，与吸附剂本身的物理性质（颗粒粒径、孔径、表面积等）、湿度、烟气成分、停留时间、烟气中汞质量浓度、C/Hg 比例等因素有关。下文将分析各种因素对活性炭吸附的影响。

1）汞入口质量浓度

任建莉等人[70]通过试验研究表明，随着 Hg^0 的入口质量浓度的增加，活性炭的吸附量也在增加，初始吸附量与 Hg^0 的质量浓度成正比例增加。从物理吸附的机理来看，被吸附物质的质量浓度增大，吸附量也应相应增大。在实际应用中，对于不同的 Hg^0 排放水平，需要改变活性炭的用量。午旭杰[72]通过模型计算，选取基本工况，对活性炭半干法中试塔体内部吸附进行了模拟，在保证一定 C/Hg 比的条件下，随着入口浓度增大，单位吸附量也相应增大，活性炭的利用率提高了；改变吸附剂喷入量使炭汞比增大到一定程度时，吸附量增长缓慢，单位吸附量降低，吸附效率则增加。Carey 等人[89]的研究表明，对于单质汞和 $HgCl_2$ 两种形式，随着其入口质量浓度的增加，活性炭的平衡吸附量都增加，入口质量浓度改变的结果也与活性炭的种类有关。

2）烟气成分

燃煤锅炉的实际烟气中含有多种气体成分，如 SO_2、HCl、NO_x、H_2O 等。在烟气冷却阶段这些气体之间的相互作用以及与 Hg^0、Hg^{2+} 化合物之间的化学反应对汞的去除有一定的影响。

Miller 等人[109]在试验中发现，SO_2 的存在可以使活性炭的吸附效率有所降低。主要原因在于：①SO_2 与活性炭接触后，有些 SO_2 分子以物理吸附形式被吸附，因而占据了

部分活性炭细孔和表面，使这些活性区域失去对单质汞的捕捉能力，引起活性炭对单质汞的吸附效率下降；②部分 SO_2 分子由于活性炭表面的催化作用被氧化，以硫酸形式附着在吸附剂表面，存在于活性炭的细孔内，这就削弱了活性炭对单质汞的吸附能力。

HCl 气体含量增加，活性炭的吸附量有显著增加。一方面 HCl 气体与 Hg^0 发生反应生成 $HgCl_2$ 而被吸附到活性炭细孔中；另一方面，HCl 气体在进入活性炭吸附层时，部分被直接吸附在活性炭表面，活性炭的活性区域增加，从而加强活性炭的吸附作用，可以认为在物理吸附的同时发生了化学吸附。

活性炭对不同气体具有选择性的吸附作用，一般来说，吸附剂对各种吸附组分的吸收能力，随吸附组分沸点的升高而增强，因此在与吸附剂相接触的气体混合物中，首先被吸附的是高沸点的组分。

3）吸附反应温度

Gullett 和 Jozewicz[110]在活性炭吸附汞的试验中观察到：随着反应温度的升高，活性炭的吸附能力降低了。物理吸附的特点是随温度升高，吸附剂吸附能力下降，活性炭的这种表现可以认为是由物理吸附的机理决定的。活性炭表面捕捉 Hg^0 的活性区域就是吸附 Hg^0 的主要区域，同样在较高温度时该区域活性的减损和钝化也是由物理吸附的机理来决定的。在活性炭的活性区域，首先发生的是物理吸附。物理吸附是具有可逆性的，在 Hg^0 的吸附和脱附动态平衡中，由于较高的温度对脱附更加有利，因而导致在较高温度下，活性炭的吸附量降低。对于所有的碳基吸附剂，随着吸附温度的升高，吸附效率下降，但并非呈现线性下降趋势。但对于某些形式的吸附剂，比如金属氧化物，随着吸附温度的升高，吸附效率反而升高。

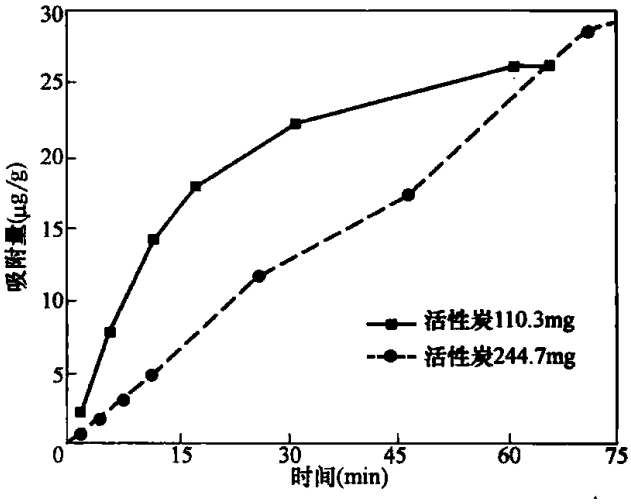


图 5-19　不同 C/Hg 比对吸附量的影响

4）C/Hg 比

图 5-19 为两种 C/Hg 比的吸附量随时间的变化曲线，高 C/Hg 比的曲线单位吸附量降低了，说明活性炭的利用率降低了。

Chang 等人[78]把 C/Hg 比从 3000∶1 提高到 10000∶1，发现汞的吸附效率几乎增加了两倍；前人将 C/Hg 增加 4 倍后，吸附效率增加了 30%。可见适量增加 C/Hg 比，可以提高除汞效率。但在实际工程应用中，单纯增加 C/Hg 比，有时候并不能得到很好的结果，主要有以下几个原因：①汞在烟气中的含量相对较低；②其他相对含量更高的物质（如 O_2、SO_2、HCl 等）会被吸附在活性炭表面，占据活性炭的活性区域；③烟气与活性炭的接触时间很短。这些因素限制了吸附剂的传质，降低了其活性和动态吸附能力。另外，活性炭颗粒尺寸也影响着汞的质量传递。Flora 等人[111]采用均相反应表面扩散模型，描述了从活性炭颗粒表面到颗粒内部的动力学吸附过程，研究了 C/Hg 比范围在 10^4～10^7 的吸附过程，认为烟气中使用的 C/Hg 比应在 3×10^3～4×10^4 范围内。

5）活性炭颗粒直径

随着活性炭颗粒直径的降低，汞脱除效率增加（见图 5-20），即吸附剂颗粒粒径越小越有利于汞的吸附。原因可能是较小粒径的活性炭颗粒增加了其在烟气中的分布，强化了外部传质过程，有利于活性炭孔表面与烟气汞接触的化学吸附。

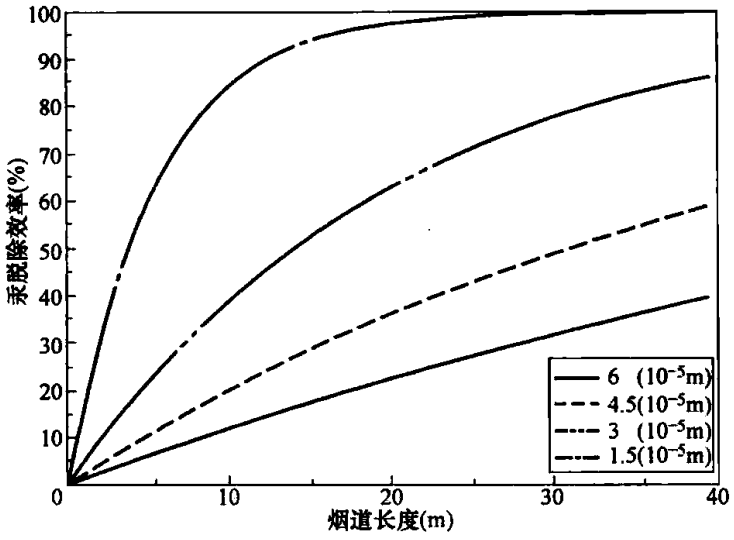


图 5-20　颗粒直径对烟气汞脱除效率的影响

6）表面的化学性质

在汞控制能力上，有研究者认为活性炭吸附剂孔表面的化学性质要比孔结构重要[112]。Mercede 等人[113]提出炭氧表面联合体可能是影响活性炭孔表面特性和吸附性能最主要的结构。

（3）活性炭脱汞的问题

活性炭主要存在以下缺点：汞吸附能力低，脱附速度慢，脱附率低，脱附后仍有大量的汞存留在活性炭内；活性炭汞吸附剂的再生性能差，远远不能满足吸附剂反复循环利用的要求。

比较两种活性炭脱汞法，目前被认为最接近于应用的技术是烟气中喷入活性炭颗粒脱汞。美国目前已将该技术用于垃圾焚烧炉汞污染的控制，在中等碳汞比时脱汞率可达 90%以上。但这项技术若应用燃煤电站还是有一些特殊问题需要考虑：①燃煤电站烟气量很大，汞浓度很低；②除尘器前活性炭颗粒的停留时间很短；③活性炭可吸附其他物质且易被灰污染。这些因素造成了活性炭消耗量很大，运行成本很高，电站难以接受。

2. 飞灰吸附

Owens[114]最早提出循环利用飞灰捕捉易挥发的重金属，飞灰在垃圾焚烧炉的烟气汞排放控制方面，已经显露出很重要的作用。由于飞灰容易获得，而且价格低廉，燃煤产生的飞灰能吸附烟气中的汞，因此飞灰是影响烟气汞的形态分布的一个重要因素。相关试验表明，飞灰的高含碳量对汞的吸附是很有利的，但也有科学家认为大限度增加飞灰的含碳量，并不能相应提高飞灰吸附汞的能力，原因是高含碳量的飞灰电阻率低，会降低 ESP 的除尘效率。

用飞灰样品在不同烟温下进行比较试验，发现较低温度对飞灰的吸附更有利。另外，不同煤种的飞灰也有差别，烟煤比次烟煤、褐煤的飞灰表现出更高的氧化率和吸附率。

飞灰对汞的吸附主要通过以下途径：物理吸附、化学吸附、化学反应以及三者的结

合。尽管目前学术界一致认为飞灰颗粒能捕获气相汞，但对飞灰吸附汞的机理并没有很好的认识。关于飞灰对单质汞的吸附机理，美国 Radian 实验室认为飞灰先吸附 Hg^0，当达到动态平衡时，和烟气中的气态成分（主要是 SO_2、HCl 和 NO_x）之间发生复杂反应，把烟气中的部分 Hg^0 氧化为 Hg^{2+}，而 Hg^{2+} 可以溶解到 WFGD 的浆液中。从技术、经济角度综合考虑，未燃尽的残炭作为廉价的吸附剂，对于汞污染控制具有独特的优势。

3. 钙基吸附剂

美国 EPA 已经采用钙基类物质（CaO、$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）研究汞的脱除，发现钙基类物质的脱除效率与燃煤的烟气中汞存在的化学形式有很大关系。研究结果表明，钙基类物质如 $Ca(OH)_2$ 对 $HgCl_2$ 的吸附效率可达到 85%，碱性吸附剂如 CaO 同样也可以很好地吸附 $HgCl_2$，但是对于单质汞的吸附效率却很低。燃煤烟气中单质汞 Hg^0 的比例较高，因此对于燃煤烟气中汞的去除效果并不理想。

钙基类物质容易获取，而且价格低廉，同时又是脱除烟气中 SO_2 的有效脱硫剂，但是在除汞方面却受到一定的限制。目前钙基吸附剂尚处于实验室研究阶段，还未用于工业实践。

4. 沸石材料

由于沸石具有独特的四面体结构，在吸附和催化过程中显示出很高的选择性，尤其在气体分离方面表现良好，因此有研究者希望利用沸石材料在汞的吸附方面有所突破。美国 PSI（Physical Science Inc.）用沸石材料作为工业锅炉控制汞排放的吸附剂，发现沸石材料具有一定的吸附汞的性能。Morency[115] 在燃煤烟气中加入已知含量的单质汞（Hg^0）进行试验，结果表明沸石在高温和低温下都可以吸附 Hg^0 和 Hg^{2+}。目前主要集中在添加剂的研究方面，研究者希望能够找到某种试剂，将沸石材料进行处理，从而能大幅度提高除汞吸附能力。现在已有某种试剂（专利产品）初步研制成功，处理后得到的新型沸石吸附剂对汞的各种形式的污染物均有较好的去除能力。当吸附剂与 Hg 的质量比为 5000∶1 时，其性能可以与活性炭相当。这种新型吸附剂后续的研究仍在进行，但它已经显示出在替代活性炭方面存在巨大的潜力。

5. 金属吸附剂

贵金属能够在烟气复杂条件下，吸附大量金属汞和相关的含汞化合物，而且在用高温气流加热到几百摄氏度后又能够脱附，用冷凝器冷却后汞以及化合物可以回收，脱附后贵金属吸附剂可以重新再循环利用。目前从实验室研究得到的结果来看，吸附剂的脱除效率随时间增加而降低。吸附剂吸附能力的下降，主要是由于循环过程中烟气中的酸性气体冷却而附着在吸附剂表面，导致吸附剂部分吸附活性区域的丧失，这些问题还有待进一步深入研究。贵金属吸附剂除汞可以降低成本，减少有害物质排放，因而是很有发展潜力的。

6. 新型吸附剂

有研究表明，一种新型的螯合吸附剂可以从烟气中直接除去气态的氯化汞。该吸附剂主要由附着在多孔硅胶培养基上的活性超细表层结构构成，透过固定的螯合团表面的熔融盐产生螯合作用。该吸附剂适用于烟气处理最后阶段的低温区域，最高的操作温度是 135℃。氯化汞动力吸附能力的评估显示，该吸附剂是非常有效的，最低吸收能力是 12mg/g。

此外还有掺有少量 Hg^0 和 TiO_2 的硅胶、硅藻土、白垩土等新型吸附剂，在烟气脱汞方面效率也非常高，但大多还处于试验研究阶段。

5.3.3.5 湿法脱硫工艺

湿法脱硫装置（FGD）除汞时，可以捕捉烟气中 80%～95%的 Hg^{2+}，而对于不溶于水的 Hg^0 捕捉效果不显著[116]。湿法脱硫的工艺流程如图 5-21 所示。湿法洗涤器脱汞效率取决于汞污染物在溶液中的溶解度，单质汞的水溶解度极低，而氯化汞等汞化合物却具有一定的水溶解性，为加强单质汞的溶解性，实际工艺中通常添加氧化剂如次氯酸钠等。常用的水溶剂包括石灰溶液和多硫化钾等。

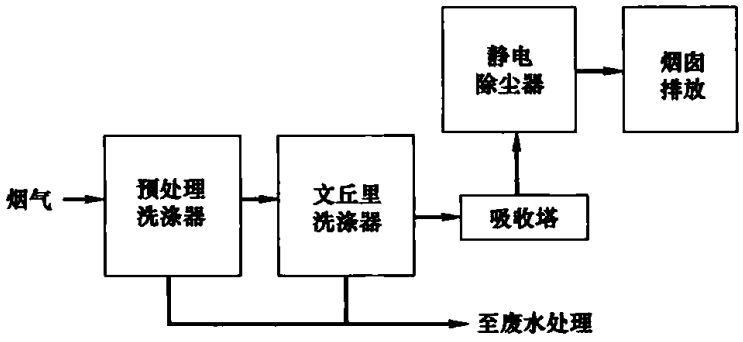


图 5-21 湿法净化处理工艺

美国能源环境研究中心分别以 25℃/min 和 50℃/min 的升温速率将 FGD 石膏加热到 650℃，以此来判断在哪个温度时会释放出汞化合物。研究结果表明，FGD 石膏低温煅烧生产墙板时，150～180℃的煅烧温度最容易释放出汞[117]。Karl Schroeder 和 Candace Kairies 对 FGD 石膏的稳定性研究表明[118]，FGD 石膏浆液中的汞释放量随温度升高和加热时间延长而提高，但其释放量很小，在 94℃的温度下汞释放率甚至小于 0.5%。此研究充分表明 FGD 石膏产品在使用过程中汞释放的可能性极小，汞二次释放问题的研究应集中于 FGD 石膏的前期处理阶段。在实验中发现，煤中氯含量及洗涤器的构造对汞的脱除有重要影响。

上海理工大学李立、金晶等[119]对国内四种固体 FGD 石膏样进行实验研究，提出了整个实验加热过程中温度对汞析出特性的影响。在空气气氛下，以 40℃/min 的升温速率对 FGD 石膏进行加热时，四种 FGD 石膏样品中 Hg^{2+} 和 Hg^0 析出的主要温度段均是 200～400℃，之后随着温度的升高，FGD 石膏中汞的析出率逐渐下降，特别是当温度高于 500℃后，汞的释放量很少；温度对 FGD 石膏中汞的析出形态分布有很大的影响，但零价汞在每个温度段的释放量几乎都明显大于二价汞的释放量；升温速率会对 FGD 石膏中汞的析出产生影响，升温速率减小，汞析出的主要温度段也会随之降低。FGD 石膏综合利用过程中，在低温煅烧（130～150℃）条件下，汞二次释放率很小，不会对环境造成污染。但是在温度高于 200℃后，汞的释放率明显增大，特别是对于高温煅烧而言，汞的释放存在安全隐患。

根据美国能源部（DOE）和 EPRI 在电站的现场测试，湿法脱硫装置（WFGD）对烟气中总的汞的脱除率在 10%～80%范围内。

5.3.3.6 选择性催化还原剂

不同类型的现有污染物的控制装置对烟气中不同形态的汞具有一定的控制能力，如ESP、FF等除尘设备基本上能够除去烟气中的颗粒汞，湿法脱硫设备能除去大部分烟气中的Hg^{2+}，而用于脱硝的选择性催化还原（SCR）和选择性非催化还原（SNCR）技术则可以将烟气中的大部分Hg^0转化为Hg^{2+}等，该工艺能够加强汞的氧化而增加将来烟气脱硫（FGD）对汞的去除率。

欧洲有过报道，在实验室中通过使用适量的HCl，可将所有汞在SCR催化剂表面氧化成$HgCl_2$；在电厂的全规模测试中发现，元素汞从40%～60%减少到2%～12%。从而可知SCR催化剂的效果受到还原气体和飞灰的影响。美国能源与环境研究中心（EERC）在对SCR效果测试时发现，当燃烧两种高含氯量的东部烟煤时，通过SCR的颗粒态汞有大幅增长。工作温度和废气中氨浓度相同时，煤的种类及其氯、硫和钙含量都能改变汞的生成物。

根据对我国燃煤电站汞排放的研究，发现燃煤电站锅炉尾部湿法脱硫设备对燃煤烟气汞的排放有着较大的影响，能够较大程度地减少气态汞的排放，SCR脱硝技术与湿法脱硫技术的结合，能够在更大程度上控制烟气汞的排放。

5.3.3.7 组合工艺

德国ABB公司开发的TCR（Total Cleaning and Recycling）组合工艺流程如下[120]：烟气首先经过废热锅炉，再经第一级袋式除尘器除尘。在洗涤段，烟气经水骤冷后用盐酸洗涤以吸收SO_2，同时溶解和分离气固态重金属（如汞）。洗涤段后经第二级袋式除尘器处理，即吸附过滤；采用活性炭和$Ca(OH)_2$，可以较好地吸附二噁英、呋喃和洗涤后残留汞。随后进入去毒段，采用选择性催化还原（SCR）作终端处理，上游的过滤吸附提供了对催化剂的保护；去毒反应可以在200℃或200℃以下进行，并可维持较长停留时间；可采用多种催化剂混合使用，首先还原NO_x，然后氧化有机物（主要为二噁英和呋喃），操作温度约300℃。

烟气净化中产生的残余物按以下方法处理：焚烧炉产生的飞灰和第一级袋式除尘器收集的尘埃可用电热炉熔化为无害的玻璃状熔渣，作喷砂或铺路材料；洗涤段产生的废水可通过蒸馏、蒸发、结晶、过滤等回收有用资源，得到盐酸、氯化物、石膏等产品；过滤吸附段中使用过的吸附剂可直接返回焚烧炉以去除其中所含的二噁英和呋喃，或与第一级袋式除尘器中收集的尘粒一起熔化成玻璃状熔渣。

5.3.3.8 电晕放电等离子体技术

绝对温度不为零的任何气体中，都有一定数量的原子电离，即除中性粒子外，还存在带电粒子——电子和离子。但是，只有在带电粒子的密度达到其建立的空间电荷限制着自身运动时，带电粒子才对气体的性质产生显著的影响。随着密度的上升，这个限制变得越来越重要。当密度足够大时，正负带电粒子之间的相互作用，在整体上维持着宏观电中性；这时，宏观电中性的破坏会引起强电场的出现，从而很快恢复电中性。这样密度的电离气体称为等离子体。

等离子体有着许多独特的物理、化学性质[121]：第一，虽然等离子体内部具有很多带电粒子，但在足够小的空间和时间尺度上，粒子所带的正电荷数总是等于负电荷数，故称为准中性；第二，作为带电粒子的集合体，具有类似金属的导电性能；第三，化学性质活泼，容易发生化学反应；第四，发光特性，可以用作光源。

产生等离子体的方法和途径多种多样，涉及许多微观过程、物理效应和实验方法。在等离子体化学领域中常用的产生等离子体的方法主要有以下几种[122]：气体放电法、光电离法、激光辐射电离法、射线辐照法、燃烧法、冲击波法等。气体放电法按放电过程的特征划分，则可分为电晕放电、辉光放电、电弧放电等。等离子体脱硫技术作为一种新兴的脱除污染物技术日益受到世界各国研究人员的重视，它是采用极端的物理手段来解决燃煤过程中污染物脱除的一些疑难问题，实践也证明，它比传统的烟气脱硫脱硝技术有很多优越性。

1990 年增田闪一等人[123]提出了“高电压窄脉冲电晕放电产生等离子体化学法脱硫技术”。电晕放电是指在电极两端加上较高但未达到击穿的电压时，如果电极表面附近的电场很强，就会形成不均匀电场，电极附近的气体介质会被击穿，绝缘被破坏，在电极周围产生昏暗辉光，称为电晕放电。特别是当电极曲率半径很小时（如针尖、细丝或边棱），电极附近电场强度很高，就容易发生电晕放电。电晕放电是一种非自持的暗放电，电荷粒子在放电空间中是均匀分布的。

电晕法的最大优点就是能起到电子束法同样的作用而又克服了电子束法的缺点，它省掉了大功率、需要一个长期稳定工作的昂贵电子枪，避免了电子枪寿命和 X 射线屏蔽问题，而且具有以下优点：具有用简便的方法集烟气脱硫脱硝和除尘为一体的潜力；可能在发电厂现有的静电除尘设备基础上进一步改造发展而成，投资较小；产生的最终产物易于处理和回收利用，避免了废液、废渣等二次污染问题。

由于高新技术的蓬勃发展和对新材料、新工艺的迫切需求，才引起人们对等离子体应用的关注，而今等离子体技术已广泛应用于能源、物质与材料、环境等诸多领域，而且变得越来越重要。表 5-17 分类列举了等离子体在能源、物质与材料、环境与宇宙这三大领域中的应用，并从等离子体的电气、光学、热学、化学以及力学等方面的特性对应用实例进行了分类。

等离子体的应用 **表 5-17**

能　源	物理、材料	环境、宇宙
〈电气应用〉	〈热学应用〉	〈热学应用〉
热电子发电	电弧焊接	等离子体熔炼
MHD 发电	放电加工	城市垃圾处理
核聚变发电	等离子体喷涂	
闸流管	烧结	〈电气应用〉
引燃管	生成微粒材料	静电除尘装置
		空气清洁器
		汽车静电喷涂
〈光学反应〉	〈化学应用〉	
照明用放电管	表面改性	
霓虹灯	等离子体化学气相沉积	〈化学应用〉
气体激发器	等离子体刻蚀	臭氧发生器
等离子体显示	（太阳能电池、LCD、LSI	燃烧废气处理
X 射线源	及 DRAM 等制造工艺）	汽车尾气处理

续表

能　源	物理、材料	环境、宇宙
〈力学应用〉	〈力学应用〉	〈力学应用〉
离子源	溅射	火箭推进
电子源	离子注入	
粒子加速	粒子束加工	

吴彦等人利用窄脉冲电晕放电方法来消除垃圾焚烧炉烟气中的汞蒸气，并进行了 $10m^3/h$ 烟气的工业性试验，汞蒸气的减少率随气体温度的增加而减小，并与气体在电场中的停留时间、脉冲电压频率以及电晕功率有一定关系。对于初始质量浓度为 $2mg/m^3$ 的汞蒸气，在一定条件下可达 100%的脱除率，同时证明，HCl 气体存在，可以促进汞蒸气的消除。

目前电晕放电的问题在于：有效电子的产生率不及电子束法高，能耗也高；用电容器组作初级储能，由于储能密度低、寿命短、性能价格比低等缺点，不适合用于处理大气流量和连续稳定运行的脉冲发生器；工业应用脱除效率较低。由于燃煤烟气中汞的质量浓度很低，且难以捕捉等原因，等离子体这种新型技术用于燃煤烟气除汞的研究并不多。

5.3.3.9　未燃残炭对燃煤烟气中汞的脱除

汞与飞灰中残炭组分密切相关，残炭的汞含量可为原灰的 7 倍，脱炭飞灰的 40 倍，表明可以通过简单的残炭分离工艺来脱除燃煤飞灰中的汞。飞灰中的残炭组分对汞有较强的亲和作用，基于残炭这种性质，就可以将残炭组分用作廉价的吸附剂，以控制燃煤烟气中的汞污染。飞灰未燃残炭具有多孔疏松结构和不规则外形，其包含的主要杂质有 SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3，残炭中微量元素汞和硒明显富集。

近年来，焚化烟炱和未燃残炭等多孔介质在技术上可作为活性炭替代品，应用于锅炉烟气的汞污染控制。Sakulpitakphon 等[125]研究了利用飞灰脱除燃煤烟气汞的可能性，发现在布袋除尘器前方，逆流喷入额外飞灰时，可除去 91%的汞。而若采用石灰取代飞灰，则汞脱除效率极低。同时发现，当飞灰中烧失量 LOI 升高时，脱汞效率会明显增加。

Seigneur 等[126]作了污水焚化烟炱和活性炭颗粒对汞蒸气的吸附研究，发现在 25℃下，烟炱的汞吸附能力为 $10\mu g/g$，介于一般土壤汞吸附能力和活性炭之间，他认为此吸附过程是物理吸附。Serre[127]试验分析了活性炭和燃煤飞灰残炭对烟气汞的吸附脱除行为，汞的脱除与未燃尽碳的质量、颗粒分布、表面积、表面化学性质、氯含量、飞灰的性质、温度和停留时间等密切相关。试验表明，虽然活性炭的 Hg^0 吸附能力比残炭强得多（比残炭吸附能力多两个数量级以上），但是残炭对 $HgCl_2$ 的吸附能力明显增强，Serre 分析这可能与残炭表面含有较多无机矿物极性活性点位有关。

5.3.3.10　其他方法脱汞

1. 化学沉淀法脱汞

（1）碘化钾溶液洗涤法

这是我国自行研发的方法。含汞烟气进入脱汞塔，与塔内的碘化钾溶液接触，生成碘汞络合物，从而将烟气中的汞除掉，反应方程式如下。此法可达到 97%的脱汞率。

$$Hg+I_2 \rightarrow HgI_2\downarrow$$

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2HgI_4$$

（2）氯化法

该方法由挪威公司开发。烟气进入脱汞塔，在塔内与喷淋的 $HgCl_2$ 溶液逆流洗涤，烟气中的汞蒸气被 $HgCl_2$ 溶液还原生成 Hg_2Cl_2 沉淀。将生成的部分 Hg_2Cl_2 沉淀用 Cl_2 氧化，再生成 $HgCl_2$ 溶液以便循环使用。

（3）硫化钠法

该方法为日本开发。烟气进入洗涤塔，洗涤塔内喷入硫化钠溶液，95%～98%（体积分数）的汞与硫化钠生成硫化汞沉淀而得以分离。

2. 紫外线照射

美国国家能源技术试验室采用模拟燃煤烟气，研究了紫外线照射烟气脱汞技术。这种特定波长的紫外线能促进汞与烟气中其他组分发生反应，生成硫酸亚汞和氧化汞，然后通过除尘器除去，脱除率达 70%。但该技术的投资比活性炭喷射法还要高，给推广带来了困难。

5.3.4 汞污染控制技术的发展趋势[128]

从 1995 年开始，世界各国相关研究组织开始协作，以加速发展经济有效的汞污染控制技术，包括提高现有的空气污染控制装置的除汞效率，优化吸附剂喷射技术，选择和发展新型的汞污染控制技术。美国环保局（EPA）资助完成了一部分汞污染控制技术的研究和发展项目，具体如下：

（1）Radian 国际电力公司主要任务是在广泛的汞质量浓度范围和复杂烟气成分条件下，确定活性炭对汞吸附的影响因素，并且确定其中酸性气体对吸附能力的临界效应。同时，评估在 FGD 系统中，Hg^0 的气相氧化催化剂和加强汞捕集能力的相关添加剂的使用效果，相关的现场试验分别在三家电厂中完成。

（2）在美国能源部（DOE）的赞助下，B&W 主要研究“McDerMott 的除汞技术”。该研究建立在大量的 HAPs 控制研究基础上，其主要目的是使汞污染物在湿法 FGD 中的脱除效果达到最佳。该项目主要通过对两家电厂（密歇根州一家 55MW 电厂和辛辛那提附近一家 1300MW 电厂）的 FGD 洗涤器现场试验，找出一种添加在洗涤器溶液中的液体添加剂，该试剂能够加强洗涤器对汞的捕集。B&W 也研究了喷射石灰石对脱除汞的影响，该方法可用于未装备湿式洗涤器的电厂中，由于其使用成本低于活性炭，试验取得了一定的成绩（吸附剂/汞的比率为 125000 时，其脱除率为 56%，实验底线是 18%）。

（3）阿尔贡国家实验室（ANL）对大量用来加强湿法 FGD 脱汞能力的添加剂进行了详尽地评估。小型实验表明，在烟气进入湿式洗涤器前注入稀释氯酸和氯酸钠溶液，可以脱除将近 100%的汞和 80%的 NO_x。

（4）ADA 公司发展了一种使用可再生吸附剂以捕获汞的新型技术，该技术使用某种少量的贵金属（如金）来作为捕获剂，通过商业化的再循环过程使 Hg^0 回收，从而使吸附剂得到再生。相关的实验表明，此方法可吸附 95%的单质汞和氧化汞，并且载汞吸附剂的再生使用效果良好。但是现场的半工业化实验表明烟气中的酸性气体会严重影响汞的脱除。

（5）“Physical Science”在 DOE 资助下进行了沸石催化剂的试验研究，包括纯沸石和

经过化学处理的沸石（以促进汞的捕获）。吸附剂喷射比率在20000～100000之间时，汞的捕获水平在45%～92%之间。当气体温度从130℃增加到200℃时，其吸附水平不会降低。同炭吸附剂不同，使用由铝硅酸盐构成的高剂量沸石，由于其与飞灰具有相似的化学组成，所以对飞灰的综合利用基本没有影响，不会减少飞灰作为水泥替代物和塑料添加剂的商业使用价值。

（6）许多研究组织都做过载硫活性炭的实验，如匹兹堡大学、伊利诺斯大学、TDA研究院和ANL等。同时对其他浸泡试剂也做了测试，其中$CaCl_2$效果较好。通过使用载硫活性炭，可以加强其在氮/空气或含SO_2和NO_x的烟气中的脱汞能力。

（7）在光化学和电催化技术基础上发展的许多控制技术也取得了相当的进展。探索性试验表明，单纯紫外线照射和通过TiO_2催化的紫外线照射能够促进单质汞的氧化。结果表明，在美国Powerspan电厂（ESP）中有效使用电催化氧化技术（ECO）能够改变汞的脱除率，该技术通过绝缘体栅栏放电产生气相基团，如原子态氧、可氧化汞及NO_x、SO_2的羟基官能团和其他有害痕量元素，因此它们能被湿式冷凝ESP充分捕获。将ECO技术用在东部烟煤上时，汞的脱除率能够达到81%，这可能是由于该种类煤中汞的氧化水平较高的缘故。实验中，有8种痕量元素（As、Ba、Cr、Cu、Pb、Mn、Ni、P）的脱除率在99%以上，Zn为97%，NO_x为75%，SO_2为44%，HCl为73%～88%，HF为72%～83%。

联合国环境规划署的数据显示，我国每年人为汞排放量居全球首位约605t。上述的各种汞污染控制方法，不管是成熟的，还是尚处于研究发展过程中的，均有望在燃煤电厂中得到贯彻实施，而具体的应用效果则取决于各项技术的发展水平和其商业竞争力。到目前为止，有效的汞污染控制技术有：活性炭喷射（包括化学剂担载）、飞灰和沸石吸附、氨吸附、单质汞的催化氧化、电晕放电、可再生吸附剂技术和燃前煤洗选等。根据这几年的研究进展来看，吸附剂喷射，湿法脱硫和洗煤技术是最有可能运用于电站并能够达到汞的排放控制标准的潜在技术，但都还需要进一步研究。

活性炭喷射技术不影响原先电站的布置，适应性相当广泛，但是目前还需要研究对应于不同煤种及颗粒物控制设备的经济有效的控制成本问题。在美国，电厂中使用最多的汞污染控制方法就是吸附剂喷射。但是，在确定不同燃煤技术和颗粒物控制装置应用的成本效率上仍有很多问题需要解决。由于湿法FGD能够脱除80%～95%的Hg^{2+}，因而它对燃煤汞污染控制具有重要意义，但是，在湿法FGD中提高Hg^0的脱除效率仍然尚待解决。当前的洗煤技术能够洗去煤中部分汞，但要取得高的汞脱除率还需要发展新型的洗煤技术。在美国，动力煤的洗选主要应用于东部烟煤，并且导致了所含汞的一些相应反应。新的洗选方法虽然能够脱除更多的汞，但还不成熟，而且成本高昂。今后的研究重点仍将集中于这三种方法上。

参考文献

[1] Seames W S, The Partitioning of trace elements during pulverized coal combustion [PhD dissertation]. Tucson: University of Arizona, 2000.

[2] Meij R, Te Winkel H. The emissions and environmental impact of PM_{10} and trace elements from a modern coal-fired power plant equipped with ESP and wet FGD. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (6-7): 641-656.

[3] Helble J J, Mojtahedi W, Lyyranen J, et al. Trace element partitioning during coal gasification. Fuel, 1996,

75 (8): 931-939.

[4] Clarke L B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification : an overview. Fuel, 1993, 72 (6): 731-736.

[5] Zevenhoven R, Kilpineen P. Control of pollutants in flue gases and fuel gase s [e-book]. http: //web. Abo. fi/~rzevenho/gasbook. html [2005-1-17].

[6] Sloss L L, Smith I M. Trace element emissions. IEA Coal Research. Printed in Gemini House, England, 2000.

[7] Meij R, Winkel B H. The emissions of SO_2, NO_x, PM, Trace elements and other HAPs of coal-fired power stations in the Netherlands. 12th International Conference On Coal Science, 2-6 Novembe, cairns. Australia, 2003.

[8] 郭欣，郑楚光，刘迎晖等. 煤中汞、砷、硒赋存形态的研究. 中国工程热物理学会燃烧学学术会议，2000. 11，武汉，418-422.

[9] Ratafia-Brown J A. Overview of Trace Element Partitioning in Flames and Furnaces of Utility Coal-Fired Boilers. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 139-157.

[10] WAYNE S S. The partitioning of trace elements during pulverized coal combustion. University of Arizona, 2000: 49-53.

[11] 王泉海，邱建荣，温存，孔凡海等. 氧燃烧方式下痕量元素形态转化的试验和模拟研究. 工程热物理学报，2006，27：199-202.

[12] Kauppinen E I, Pakkanen T A. Coal Combustion Aerosols: a field study. Environ . Sci. Technol. 1990, 24: 1811-1818.

[13] 王明仕，郑宝山，胡军，等. 我国煤中砷含量及分布. 煤炭学报，2005，30 (3)：344-348.

[14] 王运泉，任德贻，雷加锦，等. 煤中微量元素分布特征初步研究. 地质科学，1997，32 (1)：65-72.

[15] Linak W P, Wendt J O L. Trace metal transformation mechanisms during coal combustion. Fuel Processing Technology, 1994, 39 (2): 173-198.

[16] 郑楚光（编）. 洁净煤技术. 武汉：华中理工大学出版社，1997，56-86.

[17] Wei Feng, Zhang Junying, Zheng Chuguang. Simulation of sub-micron particle formation and growth during combustion processes . Progress in Natural Science, 2005, 15 (4): 358-362.

[18] 黄温泉. 燃煤细粒子富集痕量元素砷及其排放控制 [研究学位论文]. 2006.

[19] 晏蓉，欧阳中华，曾汉才. 电厂燃煤飞灰中重金属富集规律的实验研究 . 环境科学，1996，16 (6)：29-32.

[20] AUNELA2TAPOLA LEENA A, FRANDESEN FLEMMING J. Trace metal emissions from the Estonian oil shale fired power plant . Fuel Processing Technology , 1998 , 57 : 1-24.

[21] CHENJYH — CHERNG, WEYMING- YEN, LIU ZHEN-SHU. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration. Journal of environment engineering , 2001 (1) : 63-69.

[22] COLETTE BRAEKMAN—DANHEUX, AXELLE DHAEYERE, ANDRE FONTANA, et al . Upgrading of waste derived solid fuel by steam gasification . Fuel, 1998, 77 (1/ 2): 55-59.

[23] 卢骏营. O_2/CO_2 燃烧方式下煤中痕量元素赋存及迁移规律研究 [学位论文]. 2009.

[24] Delay I, swithenbank J, Argent B B. Prediction of the Distribution of Alkali and Trace Elements Between the Condensed and Gaseous Phases Generated During Clinical Waste Incineration . Journal of Alloys and Compounds, 2001, 320 (2): 282-295.

[25] SENOIR CONSTANCE L, HELBLE JOSEPH J, SAROFIM ADEL F. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources . Fuel Processing Technology, 2000, 65/ 66: 263-288.

[26] SENIOR CONSTANCE L, BOOL III, LAWRENCE E. BOOL III. Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal . Fuel Processing Technology, 2000, 63: 149-165.

[27] EDWARD FURIMSKY. Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations . Fuel Processing Technology, 2000, 63: 29-44.

[28] 童志权，陈焕钦编著. 工业废气污染控制与利用. 北京：化学工业出版社，1989.

[29] 李文珍，杨洪莉. 浅谈砷污染. 环境保护科学，1995，21 (3)：57.

[30] 廖国礼，吴超著. 资源开发环境重金属污染与控制. 长沙：中南大学出版社，2006.
[31] 黄亚继，金保生，仲兆平，孔火良. 煤粉炉中痕量元素迁移影响因素的研究. 热能与动力工程，2003，18：30-34.
[32] 张军营. 煤燃烧有害痕量元素的排放与控制. 南京：南京理工大学博士后研究工作报告，2001，112.
[33] 程俊峰. 燃煤锅炉痕量元素释放、分布与排放的研究. 华中科技大学博士学位论文，2002.
[34] 王明仕，郑宝山，FINKELMAN R B等. 煤中砷赋存状态与其脱洗率的关系. 燃料化学学报，2005，33 (2)：253-255.
[35] 王文峰，秦勇，宋党育. 煤中有害元素的洗选洁净潜势. 燃料化学学报，2003，31 (4)：295-299.
[36] FINKELMAN R B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal：level of confidence. Fuel Process Technol.，1994，39 (1)：21-34.
[37] SWAINE D J. Trace elements during the mining and beneficiation of coa. Coal Preparation，1998，19 (3-6)：177-193.
[38] CLEMENS A H，DAMIANO L F，GONG D，et al. Partitioning behavior of some toxic volatile elements during stoker and fluidized bed combustion of alkaline sub-bituminous coal. Fuel，1999，78：1379-1385.
[39] 张军营，任德贻，钟秦等. CaO对煤中砷挥发性的抑制作用. 燃料化学学报，2000，28 (3)：198-200.
[40] WAYNE S S，WENDT Jost O L. Regimes of association of arsenic and selenium during pulverized coal combustion. Proceedings of the Combustion Institute，2007，31：2839-2846.
[41] 孙光宇. 煤炭燃烧排砷水平与控制技术研究. 内蒙古环境科学，2007，19 (2)：37-39.
[42] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术. 北京：化学工业出版社，2009.
[43] 白向飞，李文华，陈文敏. 中国煤中硒的分布特征及其可选性研究. 煤炭学报，2003，28 (1)：69-73.
[44] Swaine D J. Trace elements during the mining and beneficiation of coal. International Journal of Coal Preparation and Utilization，1998，19 (3～4)：177-193.
[45] 李玉忠，佟会玲，禚玉群等. 中温脱硫过程同时脱除痕量硒元素的试验研究. 工程热物理学报，2006，27 (SU)：223-226.
[46] LOPEZ-ANTON M A，DIAZ-SOMOANO M，FIERRO J L G，et al. Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons. Fuel Processing Technology，2007，88 (8)：799-805.
[47] Thomas D Brown，Dennis N Smith，Richard A Hargis et al. mercury measurement and its control：what we know，have learned，and need to further investigate. Journal of the Air and Waste Management Association，1999，(6)：200- 204.
[48] 黄文辉，杨宜春. 中国煤中的汞. 中国煤田地质，2002，14：37-40.
[49] 王起超，沈文国，麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算. 中国环境科学，1999，(4)：318-321.
[50] Zhang J Y，Ren D Y，Xu D W. Distributions and emission of mercury in Trasenic coal from Longtoushan syncline in southwestern Guizhou，P. R. China，1999. 10th international coal conference，Taiyuan，Sep. 1999.
[51] Equilibrium P. Mercury starc emission from U. S. electric utility power plants. Water.，Air，Soil Pollunt，1995，80 (1)：135-144.
[52] Kevin C G，Christopher J Z. Mercury transformation in coal combustion flue gas . Fuel Processing Technology，2000，65：289-310.
[53] 刘彦，刘彦丰，徐江荣著. O_2/CO_2 煤粉燃烧污染物特性实验和理论研究. 北京：科学出版社，2009.
[54] 刘迎辉，郑楚光，程俊峰等. 燃煤烟气中汞的形态及其分析方法. 燃料化学学报，2005，28 (5)：463-467.
[55] 冯新斌，洪业汤，倪建宇等. 我国煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响. 煤田地质与勘探，1998，26 (2)：12-14.
[56] 刘迎辉，徐杰英，郑楚光. 燃煤烟气中汞的形态分布及热力学模型预报. 华中科技大学学报，29 (8)：90-92.
[57] HALL B，SCHAGER P，LINDQVIST O. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases . Water Air Soil Pollut，1991，56 (1)：3-14.
[58] Bergstrom J G T. Mercury behavior in flue gases . Waste management and Research，1987，4：3-14.

[59] KELLIE S, CAO Y, DUAN Y, LIL, CHU P, MEHTA A, CARTY R, RILEY J T, PAN W-P. Factors affecting mercury speciation in a 100MW coal-fired boiler with low-NO_x burners. Energy Fuels, 2005, 19 (3): 800-806.

[60] PAVL ISH J. H., SONDREAL E. A., MANN M. D., OLSON E. S., GALBREA TH K. C., LAUDAL D. L., BENSON S. A. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. Fuel Process Technology, 2003, 82 (2-3): 89-165.

[61] GIBB W H. The fate of coal mercury during combustion. Fuel Processing Technology, 2000 (65/66): 365-377.

[62] A. Licata, E. Balles, W. Schuttenhelm, Mercury Control Alternatives for Coal-fired Power Plants, Presented at Power Gen 2002 Orlando, 2002.

[63] Economic and Social Council of UN, Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers, EB. AIR/WG. 5/2002/6. 4 July, 2002.

[64] LAUDAL D L, BROWN T D, NOTT B R. Effects of flue gas constituents on mercury speciation. Fuel Processing Technology, 2000 (65/66): 157-165.

[65] 任建莉，周劲松，骆仲泱等. 燃煤电站汞排放控制的新进展. 热力发电，2006，(7)：16-19.

[66] 胡长兴. 燃煤电站汞排放及活性炭稳定吸附机理研究 [博士学位论文]. 2007.

[67] 陈冰如，杨亦男，钱琴芳. 中国煤矿样中砷、硒元素的分布. 全国第三届环境地球化学与健康学术讨论会论文集，1987.

[68] P. Chu, N. Goodman, G. Behrens, R. Roberson, Total and speciated mercury emissions from U. S. coal-fired power plants, proceedings of the Air Quality Ⅱ: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference, Mclean, VA, Sept. 19-21 (A3-4), 2000.

[69] J. Kitgroe, EPA mercury emission control study: preliminary results, Presented at the Air Quality Ⅱ: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference, Mclean, VA, Sept. 19-21 (A4-1), 2000.

[70] 任建莉，周劲松，骆仲泱等. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研究. 环境科学学报，2002，22 (3)：289-293.

[71] James C. Hower, Constance L. Senior, Eric M. Suuberg, Robert H. Hurt, Jennifer L. Wilcox. Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants. Process in Energy and Combustion Science 36 (2010): 510-529.

[72] 午旭杰. 以半干法为基础的新型燃煤汞排放控制机理及实验研究 [学位论文]. 2004.

[73] 冯立品，刘红缨，路迈西，贾晋伟. 汞在不同粒度、密度煤炭中分布规律. 辽宁工程技术大学学报，2010，29 (1)：166-169.

[74] 朱珍锦，薛来，谈仪. 负荷改变对煤粉锅炉燃烧产物中汞的分布特征影响研究. 中国电机工程学报，2001，21 (7)：87-90.

[75] Grant E, Raymond A, Constance L, et al. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash. Fuel Processing Technology, 2003, 82 (2): 197-213.

[76] 郭欣，郑楚光，贾小红. 300MW 煤粉锅炉烟气中汞形态分析的实验研究. 中国电机工程学报，2004，24 (6)：185-188.

[77] 徐旭，严建华，葛俊，谷月玲，池涌，岑可法. 燃煤飞灰中重金属元素分布规律的试验研究. 热力发电，2002，(1)：51-53.

[78] R. Chang, The development of cost effective mercury control sorption processes, Proceedings of Air Quality Ⅱ: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference, Mclean, VA, Sept. 19-21, 2000.

[79] Diehl SF, Goldhaber MB, Hatch JR. Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, black warrior basin, northwestern Alabama. International Journal of Coal Geology 2004, 59 (3-4): 193-208.

[80] Ding Z, Zheng B, Long J, Belkin HE, Finkelman RB, Chen C, et al. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou province, China. Applied Geochemistry 2001, 16 (11-12): 1353-1360.

[81] Feng X, Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China. Fuel 1999, 78 (10): 1181-1188.

[82] Zhang J, Ren D, Zheng C, Zeng R, Chou C-, Liu J. Trace element abundances in major minerals of late Permian coals from southwestern Guizhou province, China. International Journal of Coal Geology 2002, 53 (1): 55-64.

[83] Zhang J, Ren D, Zhu Y, Chou C-, Zeng R, Zheng B. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi fault depression area in southwestern Guizhou, China. International Journal of Coal Geology 2004, 57 (1): 49-61.

[84] Hower JC, Campbell JL, Teesdale WJ, Nejedly Z, Robertson JD. Scanning proton microprobe analysis of mercury and other trace elements in Fe-sulfides from a Kentucky coal. International Journal of Coal Geology 2008, 75 (2): 88-92.

[85] SENIOR C L, JOHNSON S A. Impact of carbon-in ash on mercury removal across particulate control devices in coal-fired power plants. Energy Fuels, 2005, 19 (3): 859-863.

[86] 高洪亮，王向宇，周劲松，骆仲泱. 静电除尘器对燃煤电站汞排放的影响. 锅炉技术，2007，38 (5)，63-66.

[87] LEE C. W., SRIVASTAVA R. K, GHORISH IS B., HASTINGS T. W., STEV ENS F. M. Investigation of selective catalytic reduction impact on mercury speciation under simulated NO_x emission control conditions. Air Waste Manage Assoc, 2004, 54 (12): 1560-1566.

[88] Mercer T T. Adsorption of mercury vapor by gold and silver. Analytical Chemistry, 1979, 51: 1026-1030.

[89] Carey T R, Richardson C F, Chang R, et al. Assessing sorbent injection mercury control effectiveness in flue gas streams. Environmental Progress, 2000, 19 (3), 167-174.

[90] Lee C W, Li Y H, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. Fuel, 2003, 82 (4): 451-457.

[91] Huggins F E, Huffman G P, Dunham G E, et al. XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons. Energy &Fuels, 1999, 13 (1): 114-121.

[92] Korpiel J A, Vidic R D. Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury. Environmental Science and Technology, 1997, 31 (8): 2319-2325.

[93] Zamora R M, Schouwenaars R, Moreno A D, et al. Production of activated carbon from petroleum coke and its application in water treatment for the removal of metals and phenol. Water Science and Technology, 2000, 42 (5): 119-126.

[94] His H C, Rood M J, Rostam A M, et al. Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128 (11): 1080-1089.

[95] Huang H S, Wu J M, Livengood C D. Development of dry control technology for emissions of mecury in flue gas. Presented at the forth International Congress on Toxic Combustion Byproducts, Berkeley, California, 1995.

[96] Chlebnikov B I, Grigorieva T N, Rashkovsky G B. Development of gold and silver extraction technology from ores and intermediate products containing mercury. Mineral processing and Extractive Metallurgy Review, 1995, 15 (1-4): 136-141.

[97] Jurng J, Lee G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents. Chemosphere, 2002, 47 (9): 907-913.

[98] Weekman V W, Yan T Y. Regenerative mercury removal Process. U. S. Pat., No. 5419884, 1995.

[99] Miller S J, Dunham G E, Olson E S, et al. Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent. Fuel Processing Technology, 2000, 65 (1): 343-363.

[100] T. D. Brown, D. N. Smith, W. J. O' Dowd, R. A. Hargis Jr, Control of mercury emissions from coal-fired power plants: a preliminary cost assessment and the next steps for accurately assessing control costs, Fuel Processing Technology, 2000, 65: 311-341.

[101] T. D. Brown, W. J. O'Dowd, R. B. Reuter, D. N. Smith, Control of mercury emissions from coal-fired power plants: a preliminary cost assessment, in: Proceedings of the U. S. Department of Energy/National

Energy Technology Laboratory Advanced Coal-Based Power and Environmental Systems'98 Conference, July 21-23, 1998.

[102] T. D, Brown, D. N. Smith, R. A. Hargis, W. J. O' Dowd, Mercury measurement and its control; what we know, have learned, and need to further investigate, in: Presented at the Air and Waste Management Association's 92nd Annual Meeting and Exhibition, St. Louis, Missouri, June, 1999.

[103] Tai-Gyu Lee, Study of mercury kinetics and control methodologies in simulates combustion flue gases, dissertation, University of Cincinnati, 1999.

[104] EPRI, Electric utility traces substances synthesis report, EPRI TR-104614-V3, 3 (Appendix O), 1995.

[105] R. Chang, G. R. Often, Power engineering, 1995, 5: 51-57.

[106] R. Chang, D. Owens, EPRI J., 1994, July/August 46-49.

[107] Lovett W D, Cunniff F T. Air pollution control by activated carbon. Chemical Engineering Process, 1974, 70 (5): 43-47.

[108] Markovs J. Purification of fluid stream containing mercury. U. S. Pat., No. 4874525, 1989.

[109] Dunham Grant E., Miller Stanley J., Chang Ramsey, Bergman Perry. Mercury capture by an activated carbon in a fixed-bed bench-scale system. Environmental Progress, 1998, 17 (3): 203-208.

[110] Ghorishi S. Behrooz, Keeney Robert M., Serre Shannon D., Gullett Brian K., Jozewicz Wojciech S.. Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury. Environmental Science and Technology, 2002, 36 (20): 4454-4459.

[111] Flora Joseph R. V., Vidic Radisav D., Liu Wei, Thurnau Robert C.. Modeling powdered activated carbon injection for the uptake of elemental mercury vapors. Air and Waste Management Association, 1998, 48 (11): 1051-1059.

[112] M. A. Lopez-Anton, J. M. D. Tascon, M. R. Martinez-Tarazona, Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases, Fuel Processing Technology, 2002, 77-78, 353-358.

[113] M. M. Maroto-Valer, Y. Z. Zhang, E. J. Granite, Z. Tang, H. W. Pennline, Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample. Fuel, 2005, 84, 105-108.

[114] Owens Timothy M., Biswas Pratim. Vapor phase sorbent precursors for toxic metal emissions control from combustors. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (3): 792-798.

[115] Morency Joe. Zeolite sorbent that effectively removes mercury from flue gases. Filtration and Separation, 2002, 39 (7): 24-26.

[116] 周劲松，骆仲泱，任建莉，岑可法. 燃煤汞排放的测量及其控制技术. 动力工程，2002，22 (6)：2099-2105.

[117] Loreal V. Heebink, David J. Hassett. Mercury release from FGD. Fuel. Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota, 15 North 23rd Street, Grand Forks, ND 58203: 1372 — 1377 November 2005.

[118] Karl Schroeder, Candace Kairies. Distribution of Mercury in FGD Byproducts. U. S. Dept. of Energy, NETL, PO Box 10940, Pittsburgh, PA 15236.

[119] 李立. 湿法烟气脱硫石膏综合利用可靠性研究 [学位论文]. 2007.

[120] Gottschalk J, Buttmann P. MoFSrn flue-gas cleaning system for hot waste incineration plants. Filtration Sep, 1996, 33 (5): 383-388.

[121] 国家自然科学基金委员会. 等离子体物理学. 北京：科学出版社，1994.

[122] 赵化侨. 等离子体化学与工艺. 北京：中国科学技术出版社，1993.

[123] Hwanlee Y., Sukjung W., Richoi Y., et al. Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator environ. Sci. Technol, 2003, 37: 2563-2567.

[124] 王祺. 电晕放电等离子体脱除烟气中 SO_2 的实验研究 [学位论文]. 2009.

[125] Sakulpitakphon T H, James C, Trimble A S, et al. Mercury capture by fly ash: study of the combustion of a high-mercury coal at a utility boiler. Energy and Fuels, 2000, 14 (3): 727-733.

[126] Seigneur C, Abeck H, Chia G, et al. Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. Atmospheric Environment, 1998, 32 (14-15): 2649-2657.

[127] Serre S D, Silcox G D, Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39 (6): 1723-1730.

[128] 王立刚，刘柏谦 著. 燃煤汞污染及其控制. 北京：冶金工业出版社，2008.

第 6 章　烟气净化技术

烟气净化技术是指根据燃煤烟气中有毒害气体及烟尘的物理、化学性质，对其中的污染物予以脱除、净化的技术。主要分为烟气脱硫、烟气除尘和烟气脱硝等三大类技术，其主要作用分别是脱除烟气中的 SO_2、净化烟气中的粉尘和脱除烟气中的氮氧化物 (NO_x)[1]。

6.1　烟气净化的基本原理

烟气的成分及性质与燃煤的性质、锅炉的型号及燃烧方式等密切相关。其中的粉尘量主要取决于燃烧方式及煤质情况，飞灰的化学成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主，两者之和一般大于 70%，此外还有 Fe_2O_3、CaO、MgO、Na_2O、K_2O、TiO_2、SO_3 等。一般煤粉炉飞灰的粒度在 3～10μm 之间，粒度小于 10μm 的约占 20%～40%。

SO_2 是无色有强烈刺激性气味的气体，其溶点为－72.7℃，沸点为－10℃，易液化。在 SO_2 中，硫的化合价为＋4，是硫的中间化合价，所以 SO_2 既有氧化性又具有还原性，尤以还原性为显著。SO_2 只有在强还原剂的作用下才表现出氧化性，例如 SO_2 能被 H_2S 还原生成单质硫。在 500℃时，SO_2 在铝矾土的催化作用下可以被 CO 还原成单质硫和 CO_2。

$$SO_2+2H_2S=3S+2H_2O \tag{6-1}$$

$$SO_2+2CO \xrightarrow{500℃,铝矾土} 2CO_2+S \tag{6-2}$$

NO、NO_2 中的 N 也是中间价态。NO 在水中的溶解度很小，而且不与水发生反应，常温下 NO 很容易被氧化生成 NO_2。

$$2NO+O_2=2NO_2 \tag{6-3}$$

NO_2 是红棕色气体，具有特殊臭味，有毒。在 21.2℃时凝聚为红棕色液体。在冷却过程中颜色逐渐变浅，最后变为无色，在－11.2℃时变为无色晶体，这是由于冷却时聚合成无色的 N_2O_4 的缘故。NO_2 与水反应生成硝酸和 NO。

$$3NO_2+H_2O=2HNO_3+NO \tag{6-4}$$

$$NO+NO_2+H_2O \xrightarrow{冷冻} 2HNO_2 \tag{6-5}$$

SO_2、NO_2 都是中等强度的酸性氧化物，易与碱反应：

$$SO_2+2NaOH=Na_2SO_3+H_2O \tag{6-6}$$

$$2NO_2+2NaOH=NaNO_3+NaNO_2+H_2O \tag{6-7}$$

NO 和 NO_2 具有较强的氧化性，能被 C、NH_3 等还原剂所还原：

$$2NO+2C+O_2=N_2+2CO_2 \tag{6-8}$$

$$2NO_2+2C=N_2+2CO_2 \tag{6-9}$$

$$4NO+4NH_3+O_2=4N_2+6H_2O \quad (6\text{-}10)$$

$$2NO_2+4NH_3+O_2=3N_2+6H_2O \quad (6\text{-}11)$$

烟气净化就是基于以上污染物的物理、化学性质来进行的。利用烟气中飞灰颗粒与烟气密度及电性质的差异，可以用水膜除尘器、袋式除尘器和电除尘器等来净化除去飞灰。

根据烟气中 SO_2 性质的差异及脱除工艺的特点，可将烟气脱硫技术分为湿法、干法和半干法三大类。湿法主要有石灰石/石灰-石膏湿法，氨洗涤脱硫和海水洗涤脱硫等，通过淋洗烟气，使 SO_2 变成亚硫酸钙或硫酸钙的浆状物而除去。干法主要有喷雾干燥法、喷干石灰粉法以及活性炭吸附法等。半干法脱硫主要有喷雾干燥法、炉内喷钙加尾部增湿活化法、烟气循环流化床锅炉脱硫法等[2]。

目前已经开发出的较有工业应用价值的烟气脱硝技术主要有选择性催化还原（SCR）工艺和选择性非催化还原（SNCR）等工艺。

6.2 烟尘脱除技术

微细尘粒是影响城市大气质量和能见度的主要因素。除尘设备是指把粉尘从烟气中分离出来的设备，也叫除尘器。大家都有戴口罩的经历，口罩就是一种简易的过滤除尘设备。

除尘设备按其作用原理分成以下五类：（1）机械力除尘设备，包括重力除尘设备、惯性除尘设备、离心除尘设备等；（2）洗涤式除尘设备，包括水浴式除尘设备、泡沫式除尘设备，文丘里管除尘设备、水膜式除尘设备等；（3）过滤式除尘设备，包括布袋除尘设备和颗粒层除尘设备等；（4）静电除尘设备；（5）磁力除尘设备。

惯性除尘设备是使含尘气体与挡板撞击或者急剧改变气流方向，利用惯性力分离并捕集粉尘的除尘设备。惯性除尘设备亦称惰性除尘设备。

惯性除尘设备分为碰撞式和回转式两种：前者是沿气流方向装设一道或多道挡板，含尘气体碰撞到挡板上使尘粒从气体中分离出来。显然，气体速度在撞到挡板之前越高，碰撞后越低，则携带的粉尘越少，除尘效率越高。后者是使含尘气体多次改变方向，在转向过程中把粉尘分离出来。气体转向的曲率半径越小，转向速度越多，则除尘效率越高。

惯性除尘设备的性能因流速不同而异。当气体在设备内的流速为 10m/s 以下时，压力损失在 200～1000Pa 之间，除尘效率为 50%～70%。在实际应用中，惯性除尘设备一般放在多级除尘系统的第一级，用来分离颗粒较粗的粉尘。它特别适用于捕集粒径大于 10μm 的干燥粉尘，而不适宜于清除粘结性粉尘和纤维性粉尘。惯性除尘设备还可以用来分离雾滴，此时要求气体在设备内的流速以 1～2m/s 为宜。

喷淋式除尘设备是在除尘设备内水通过喷嘴喷成液滴，当含尘烟气通过喷淋空间时，因尘粒与液滴之间的碰撞、拦截和凝聚作用，尘粒随液滴降落下来。这种除尘设备构造简单、阻力较小、操作方便。其突出的优点是除尘设备内设有很小的缝隙和孔口，可以处理含尘浓度较高的烟气而不会导致堵塞。又因为它喷淋的液滴较粗，所以不需要雾状喷嘴，这样运行更可靠。喷淋式除尘设备可以使用循环水，直至洗液中颗粒物质达到相当高的浓度为止，从而大大简化了水处理设施。它的缺点是设备体积比较庞大，处理细粉尘的能力比较低，需用水量比较多，所以常用来去除粉尘粒径大、含尘浓度高的烟气。

常用的喷淋式除尘设备依照气体和液体在除尘设备内的流动型式分为三种结构：

（1）顺流喷淋式，即气体和水滴以相同的方向流动；

（2）逆流喷淋式，即液体逆着气流喷射；

（3）错流喷淋式，即在垂直于气流方向喷淋液体。

电除尘设备是火力发电厂必备的配套设备，它的功能是将燃煤或燃油锅炉排放烟气中的颗粒烟尘加以清除，从而大幅度降低排入大气层中的烟尘量，这是改善环境污染，提高空气质量的重要环保设备。它的工作原理是烟气通过电除尘设备主体结构前的烟道时，使其烟尘带正电荷，然后烟气进入设置多层阴极板的电除尘设备通道。由于带正电荷烟尘与阴极电板的相互吸附作用，使烟气中的颗粒烟尘吸附在阴极上，定时打击阴极板，使具有一定厚度的烟尘在自重和振动的双重作用下跌落在电除尘设备结构下方的灰斗中，从而达到清除烟气中的烟尘的目的。由于火电厂一般机组功率较大，如 60 万 kW 的机组，每小时燃煤量达 180t 左右，其烟尘量可想而知。因此，对应的电除尘设备结构也较为庞大。一般火电厂使用的电除尘设备主体结构横截面尺寸约为（25～40）m×（10～15）m，如果再加上 6m 的灰斗高度，以及烟尘运输空间密度，整个电除尘设备高度均在 35m 以上，对于这样庞大的钢结构主体，不仅需要考虑自重、烟尘荷载、风荷载、地震荷载作用下的静、动力分析，还需考虑结构的稳定性[3]。

国家环保标准日趋严格，对污染物排放征收的费用和要求也越来越高。因此，在选择除尘技术时，应充分考虑经济性、可行性、适用性和社会性等方面的影响。

6.2.1 静电除尘

静电除尘器也称电除尘器，是利用电场产生的电力使尘粒从气流中分离的设备。电除尘器是一种干式高效除尘器，它的优点是：适用于微粒控制，对粒径为 1～2μm 的尘粒，效率可达98%～99%；在电除尘器内，尘粒从气流中分离的能量，不是供给气流，而是直接供给尘粒的，因此，和其他的高效除尘器相比，电除尘器的阻力较低，仅为 100～200Pa；可以处理高温（在 400℃以下）的气体；适用于大型的工程，处理的气体量愈大，它的经济效果愈明显。

电除尘器的缺点是：设备庞大，占地面积大；耗用钢材多，一次投资大；结构较复杂，制造、安装的精度要求高；对粉尘的比电阻有一定要求。

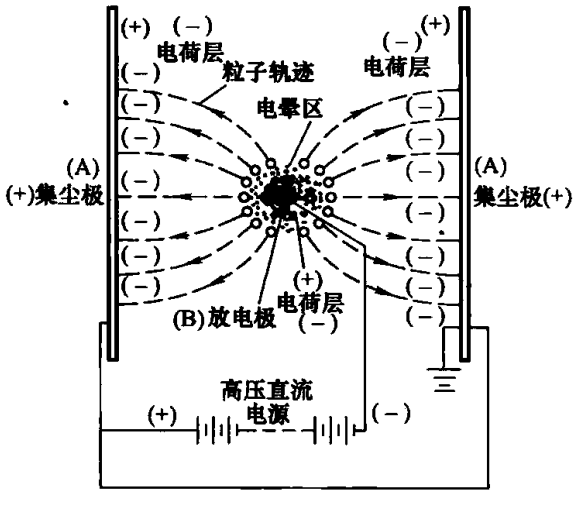


图 6-1 静电除尘器的工作原理

6.2.1.1 静电除尘器的工作原理[4]

1. 气体电离和电晕放电

由于辐射摩擦等原因，空气中含有少量的自由离子，单靠这些自由离子是不可能使含尘空气中的尘粒充分荷电的。因此，要利用静电使粉尘分离需具备两个基本条件：一是存在使粉尘荷电的电场；二是存在使荷电粉尘颗粒分离的电场。一般的静电除尘器采用荷电电场和分离电场合一的方法，如图 6-1 所示的高压电场，放电极接高压直流电源的负极，集尘极接地为正极。集尘极可以采用平板，也可以采用

圆管。在电场作用下，空气中的自由离子要向两极移动，电压越高，电场强度越高，离子的运动速度越快。由于离子的运动，极间形成了电流。开始时，空气中的自由离子少，电流较小。电压升高到一定数值后，放电极附近的离子获得了较高的能量和速度，它们撞击空气中的中性原子时，中性原子会分解成正、负离子，这种现象称为空气电离。空气电离后，由于连锁反应，在极间运动的离子数大大增加，表现为极间的电流（称之为电晕电流）急剧增加，空气成了导体。放电极周围的空气全部电离后，在放电极周围可以看见一圈淡蓝色的光环，这个光环称为电晕，因此，这个放电的导线被称为电晕极。

在离电晕极较远的地方，电场强度小，离子的运动速度也较小，那里的空气还没有被电离。如果进一步提高电压，空气电离（电晕）的范围逐渐扩大，最后极间空气全部电离，这种现象称为电场击穿。电场击穿时，发生火花放电，电路短路，电除尘器停止工作。为了保证电除尘器的正常运动，电晕的范围不宜过大，一般应局限于电晕极附近。

如果电场内各点的电场强度是不相等的，这个电场称为不均匀电场。电场内各点的电场强度都相等的电场称为均匀电场。例如，用两块平板组成的电场就是均匀电场，在均匀电场内，只要某一点的空气被电离，极间空气便会全部电离，电除尘器发生击穿。因此，电除尘器内必须设置非均匀电场。

开始产生电晕放电的电压称为起晕电压。起晕电压可以通过调整放电极的几何尺寸来实现。电晕线越细，起晕电压越低。电除尘器达到火花击穿的电压称为击穿电压。击穿电压除与放电极的形式有关外，还取决于正、负电极间的距离和放电极的极性。由于负离子的运动速度要比正离子大，在同样的电压下，负电晕能产生较高的电晕电流，而且它的击穿电压也高得多。因此，在净化工业气体的电除尘器中，通常采用稳定性强、可以得到较高操作电压和电流的负电晕极。用于通风空调进气净化的电除尘器，一般采用正电晕极，其优点是产生的臭氧和氮氧化物量较少。

2. 尘粒的荷电

电除尘器的电晕范围（也称电晕区）通常局限于电晕线周围几毫米处，电晕区以外的空间称之为电晕外区。电晕区内的空气电离后，正离子很快向负（电晕）极移动，只有负离子才会进入电晕外区，向阳极移动。含尘空气通过电除尘器时，由于电晕区的范围很小，只有少量的尘粒在电晕区通过，获得正电荷，沉积在电晕极上。大多数尘粒在电晕外区通过，获得负电荷，最后沉积在阳极板上，这就是阳极板称为集尘极的原因。

尘粒荷电是电除尘过程的第一步。在电除器内存在两种不同的荷电机理：一种是离子在静电力作用下做定向运动，与尘粒碰撞，使其荷电，称为电场荷电；另一种是离子的扩散现象导致尘粒荷电，称为扩散荷电。在工业电除尘器中，通常以电场荷电为主。

在电场荷电时，通过离子与尘粒的碰撞使其荷电，随尘粒上电荷的增加，在尘粒周围形成一个与外加电场相反的电场，其场强越来越强，最后导致离子无法到达尘粒表面。此时，尘粒上的电荷已达到饱和。影响尘粒荷电的主要因素是尘粒直径、相对介电数和电场强度[4]。

6.2.1.2 静电除尘器的主要类型及结构

静电除尘器按集尘极形式不同，通常分为管式静电除尘器（见图 6-2）和板式静电除尘器（见图 6-3）。

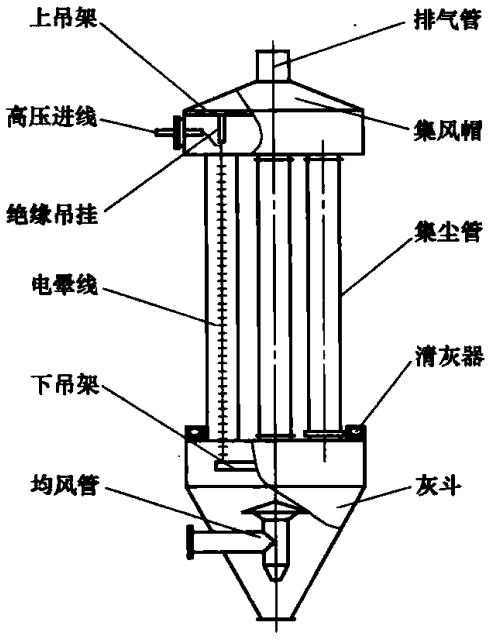


图 6-2　管式静电除尘器

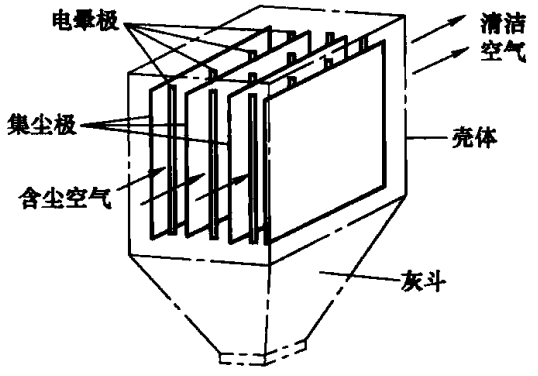


图 6-3　板式静电除尘器组成结构图

按内部荷电区和分离区布置可分为单区电除尘器（荷电与分离在同一区内完成）和双区电除尘器（荷电与分离分别在两个区完成）；按气流流动可分为卧式电除尘器（气流水平运动）和立式电除尘器（气流垂直运动）；按清灰方式可分为干式电除尘器（振打清灰）和湿式电除尘器（集尘极上的粉尘靠水流排出）。

根据电除尘器的结构形式和电压，可分为常规电除尘器和新型电除尘器。常规电除尘器的基本结构形式为线板式或线管式，极间距为 200～300mm，电压为 50～60kV。

在工业电除尘器中，最广泛采用的是卧式的板式电除尘器，它是由本体和供电电源两部分组成。本体包括除尘器壳体、灰斗、放电极、集尘极、气流分布装置、振打清灰装置、绝缘子及保温箱等。

1. 集尘极

对集尘极板的基本要求

板面场强分布和板面电流分布要尽可能均匀；

防止二次扬尘的性能好，在气流速度较高或振打清灰时产生的二次扬尘少；

振打性能好，在较小的振打力作用下，板面各点能获得足够的振打加速度，且分布较均匀；

机械强度好（主要是刚度）、耐高温和耐腐蚀，具有足够的刚度才能保证极板间距及极板与极线的间距的准确性；

容纳粉尘量大，消耗钢材少，加工及安装精度高。

极板用厚度为 1.2～2.0mm 的钢板在专用轧机上轧制而成，为了增大容纳粉尘量，通常将集尘极做成各种断面形状，常用的断面形状如图 6-4 所示。极板高度一般为 2～15m，每个电场的有效电场长度一般为 3～4.5m，由多块极板拼装而成，常规电除尘器的集尘极板的间距通常采用 300mm。

2. 电晕极（放电极）

对放电极的基本要求：放电性能好（起晕电压低、击穿电压高、电晕电流强）；机械

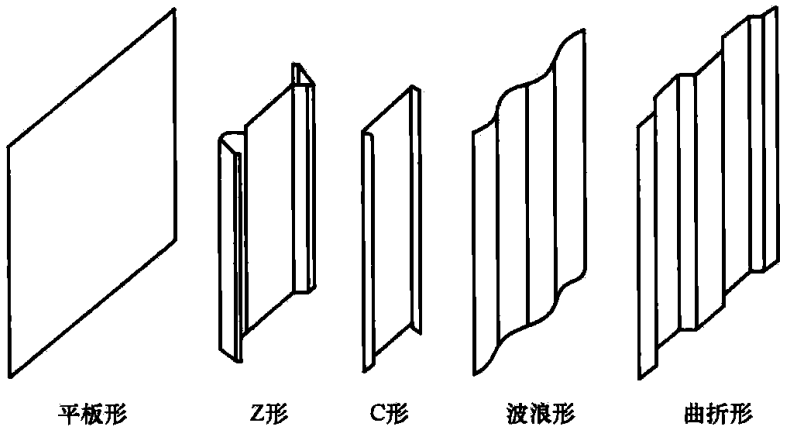


图 6-4　集尘极板的结构形式

强度高、耐腐蚀、耐高温、不易断线；清灰性能好。振打时，粉尘易于脱落，不产生结瘤和肥大现象。

放电极的形式很多，常见的形式如图 6-5 所示。

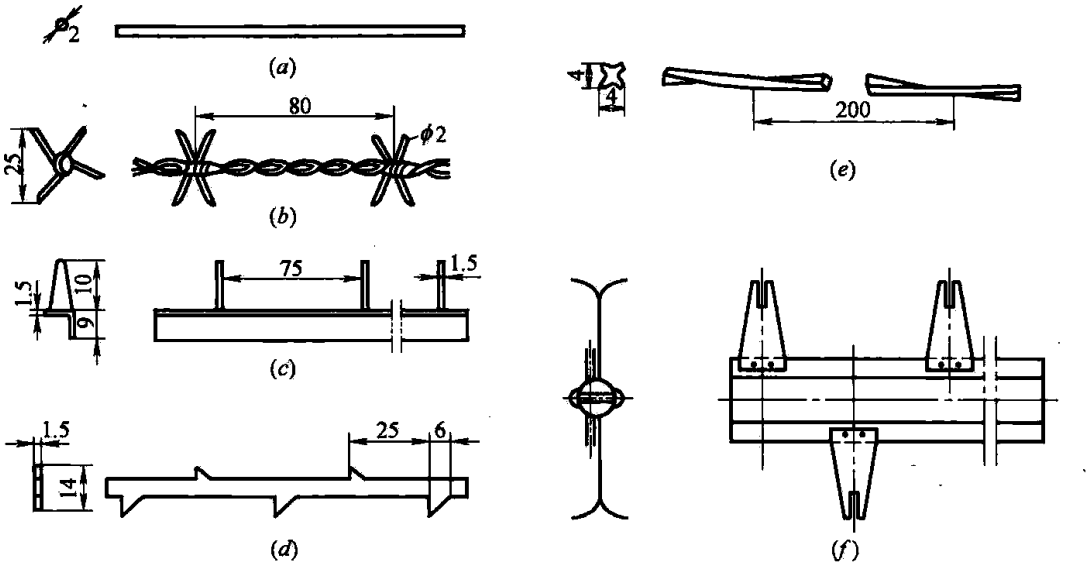


图 6-5　常见的电晕极结构形式

(a) 圆形线；(b) 针刺线；(c) 角钢芒刺；(d) 锯齿线；(e) 扭麻花星形线；(f) R-S 线

(1) 圆形：采用直径为 1.5～2.5mm 的高强度镍铬合金制作，上部悬挂在框架上，下部用重锤保持其垂直位置。圆线也可作成螺旋弹簧形，上、下部都固定在框架上，由于导线保持一定的张力，放电线处于绷紧状态。

(2) 星形：它是用 4～6mm 的圆钢冷拉成星形断面的导线。它利用极线全长的 4 个尖角放电，放电效果比光线式好。星形线容易粘灰，适用于含尘浓度低的烟气。

(3) 锯齿形：用薄钢条（厚约 1.5mm）制作，在其两侧冲出锯齿，形成锯齿形电极。锯齿形的放电强度高，是应用较多的一种放电极。

(4) 芒刺式：芒刺式电晕线是依靠芒刺的尖端进行放电。形成芒刺的方式很多，R-S 是目前采用较多的一种，它是以直径为 20mm 的圆管作支撑，两侧伸出交叉的芒刺。这种线的机械强度高，放电强。芒刺式采用点放电代替极线全长的放电，实验表明，在同样的工作电压下，芒刺式的电晕电流要比星形线大，有利于捕集高浓度的微小尘粒。芒刺式

电晕极的刺尖会产生强烈的离子流，增大了电除尘器的电风（由于离子流对气体分子的作用，气体向集尘极的运动称为电风），有利于减少电晕闭塞。

芒刺式电晕极适用于含尘浓度高的烟气，因此，有的电除尘器在第一、二电场采用芒刺式，在第三电场采用光线或星形线。芒刺式电晕极尖端应避免积尘，以免影响放电。

极线间距通常取 0.50～0.65 倍的通道宽度，对常规电除尘器可取 160～200mm。芒刺式的间距一般为 50～100mm。

集尘极和电晕极的制作、安装质量对电除尘器的性能有很大影响，安装前极板和极线必须调直，安装时要严格控制极距，偏差不得大于 5mm。如果个别地点极距偏小，会首先发生击穿。

3. 振打清灰装置

沉积在电晕极和集尘极上的粉尘必须通过振打及时清除，电晕极上积灰过多，会影响放电。集尘极上积灰过多，会影响尘粒的驱进速度，对于高比电阻粉尘还会引起反电晕。在电场内正离子与负离子或荷负电的尘粒接触，产生电性中和。大量中性尘粒由气流带出除尘器，使除尘器效果急剧恶化，这种现象称为反电晕。及时清灰是防止反电晕的措施之一。常用的振打方式是锤击振打，如图 6-6 所示。

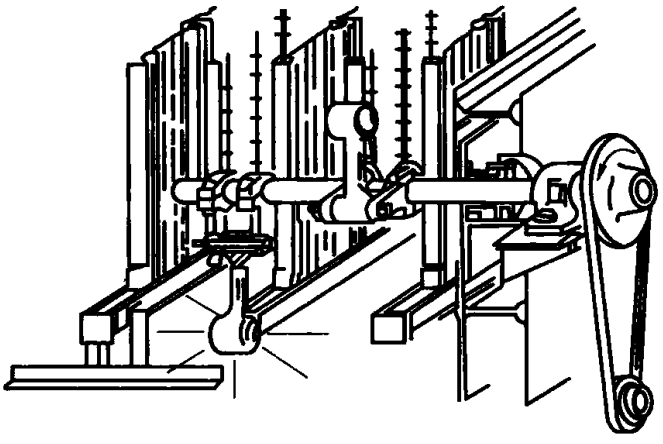


图 6-6　锤击振打方式

振打频率和振打强度必须在运行过程中调整。振打频率高、强度大，积聚在极板上的粉尘层薄，振打后粉尘会以粉末状下落，容易产生二次飞扬。振打频率低、强度弱，极板上积聚的粉尘层较厚，大块粉尘会因自重高速下落，也会造成二次飞扬。振打强度还与粉尘的比电阻有关，高比电阻粉尘应采用较高的振打强度。

为了防止比电阻小的粉尘产生二次飞扬，有的电除尘器专门在集尘极的表面淋水，形成一层水膜，用水膜把粉尘带走，这种电除尘器称为湿式电除尘器。用湿法清灰虽解决了粉尘的二次飞扬问题，但是也带来了泥浆和废水的处理问题，因此目前应用较少。

4. 气流分布装置

电除尘器中气流分布的均匀性对除尘效率有较大影响。除尘效率与气流速度成反比，当气流速度分布不均匀时，流速低处增加的除尘效率远不足以弥补流速高处效率的下降，因而总的效率是下降的。

气流分布的均匀程度与除尘器进出口的管道形式及气流分布装置的结构有密切关系。在电除尘器的安装位置不受限制时，气流经渐扩管进入除尘器，然后再经 1～2 块平行的气流分布板进入除尘器电场。在这种情况下，气流分布的均匀程度取决于扩散角和分布板结构。除尘器安装位置受到限制，需要采用直角入口时，可在气流转弯处加设导流叶片，然后再经分布板进入除尘器。

气流分布板有多种形式，常用的是圆孔形气流分布板，采用 3～5mm 钢板制作，孔径约为 40～60mm，开孔率为 50%～65%。

6.2.1.3 影响静电除尘器除尘效果的因素

影响静电除尘器除尘效果的主要因素有：粉尘的比电阻、气体含尘浓度、气流速度等[5]。

1. 粉尘的比电阻

如图 6-7 所示，比电阻在 10^4～$10^{11}\Omega\cdot cm$ 之间的粉尘，电除尘效果好。当粉尘比电阻小于 $10^4\Omega\cdot cm$ 时，由于粉尘导电性能好，到达集尘极后，释放负电荷的时间快，容易感应出与集尘极同性的正电荷，由于同性相斥而使粉尘沿极板表面跳动前进，降低除尘效率。当粉尘比电阻大于 $10^{11}\Omega\cdot cm$ 时，粉尘释放负电荷慢，粉尘层内形成较强的电场强度而使粉尘空隙中的空气电离，出现反电晕现象，从而使除尘效率下降[6]。

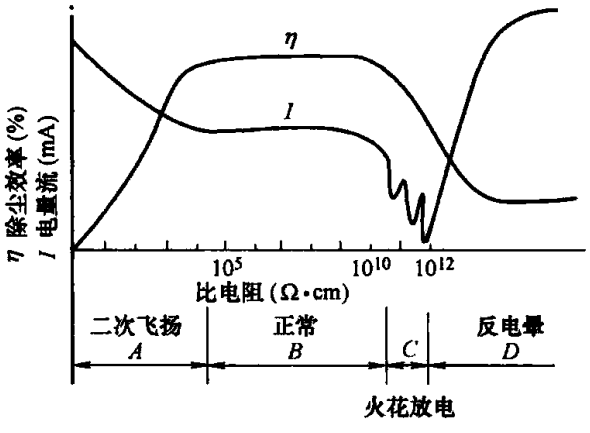


图 6-7 粉尘比电阻与除尘效率之间的关系

比电阻低于 $10^4\Omega\cdot cm$ 的粉尘称为低阻型，这类粉尘有较好的导电能力，荷电尘粒到达集尘极后，会很快放出所带的负电荷，同时由于静电感应获得与集尘极同性的正电荷。如果正电荷形成的斥力大于粉尘的粘附力，沉积的尘粒将离开集尘极重返气流，尘粒在空间受到负离子碰撞后又重新获得负电荷，再向集尘极移动。这样很多粉尘沿极板表面跳动前进，最后被气流带出除尘器。用电除尘器处理金属粉尘、炭墨粉尘和石墨粉尘都可以看到这一现象。

粉尘比电阻位于 10^4～$10^{11}\Omega\cdot cm$ 的称为正常型。这类粉尘到达集尘极后，会以正常速度放出电荷。对这类粉尘（如锅炉飞灰、水泥尘、平炉粉尘、石灰石粉尘等），电除尘器一般都能获得较好的效果。

粉尘比电阻超过 10^{11}～$10^{12}\Omega\cdot cm$ 的称为高阻型。高比电阻粉尘到达集尘极后，电荷释放很慢，这样集尘极表面逐渐积聚了一层荷负电的粉尘层。由于同性相斥，使随后尘粒的驱进速度减慢。另外随粉尘层厚度的增加，在粉尘层和极板之间形成了很大的电压降 ΔU。

在粉尘层内部包含着许多松散的空隙，形成了许多微电场。随 ΔU 的增大，局部地点微电场击穿，空隙中的空气被电离，产生正、负离子。ΔU 继续增高，这种现象会从粉尘层内部空隙发展到粉尘层表面，大量正离子被排斥，穿透粉层流向电晕极，引起电晕现象。

克服高比电阻影响的方法有：加强振打，使极板表面尽可能保持清洁；改进供电系统，包括采用脉冲供电和有效的自控系统；增加烟气湿度，或向烟气中加入 SO_3、NH_3 及 Na_2CO_3 等化合物，使尘粒导电性增加，这种方法称为烟气调质。

烟气的温度和湿度是影响粉尘比电阻的两个重要因素。图 6-8 所示是不同温度和含湿量下，烧结机铅烟的比电阻。从该图可以看出，温度较低时，粉尘的比电阻是随温度升高

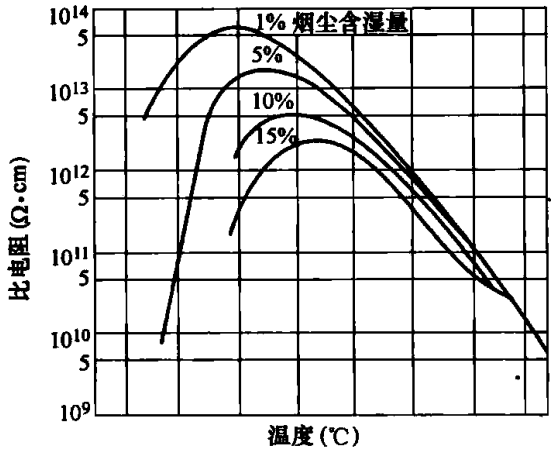


图 6-8　烟尘比电阻与温度的关系

而增加的，比电阻达到某一最大值后，又随温度的增加而下降。这是因为在低温的范围内，粉尘的导电是在表面进行的，电子沿尘粒表面的吸附层（如水蒸气或其他吸附层）传送。温度低，尘粒表面吸附的水蒸气多，因此，表面导电性好，比电阻低。随着温度的升高，尘粒表面吸附的水蒸气因受热蒸发，比电阻逐渐增加。在低温的范围内，如果在烟气中加入 SO_3、NH_3 等，它们也会吸附在尘粒表面，使比电阻下降，这些物质称为比电阻调节剂。温度较高时，粉尘的导电是在内部进行的，随温度升高，尘粒内部会发生电子热激发作用，使比电阻下降。

从图 6-8 还可以看出，在低温的范围内，粉尘的比电阻是随烟气含湿量的增加而下降的，温度较高时，烟气的含湿量对比电阻基本上没有影响。

从以上的分析可以看出，可以通过以下途径降低粉尘比电阻：

（1）选择适当的操作温度；

（2）增加烟气的含湿量；

（3）在烟气中加入调节剂（SO_3、NH_3 等）。

2. 气体含尘浓度

粉尘浓度过高，粉尘阻挡离子运动，电晕电流降低，严重时为零，出现电晕闭塞，除尘效果急剧恶化。

电除尘器内同时存在着两种电荷，一种是离子的电荷，一种是带电尘粒的电荷。离子的运动速度较高，约为 60～100m/s，而带电尘粒的运动速度却是较低的，一般在 60cm/s 以下。因此，含尘气体通过电除尘器时，单位时间转移的电荷量要比通过清洁空气时少，即这时的电晕电流小。如果气体的含尘浓度很高，电场内悬浮大量的微小尘粒，会使电除尘器电晕电流急剧下降，严重时可能会趋近于零，这种情况称为电晕闭塞。为了防止电晕闭塞的产生，处理含尘浓度较高的气体时，必须采取措施，如提高工作电压，采用放电强烈的电晕极，增设预净化设备等。气体的含尘浓度超过 30g/m^3 时，必须设预净化设备。

3. 气流速度

随气流速度的增大，除尘效率降低，其原因是风速增大，粉尘在除尘器内停留的时间缩短，荷电的机会降低。同时，风速增大，二次扬尘量也增大[7]。

电场风速的大小对除尘效率有较大影响，风速过大，容易产生二次扬尘，除尘效率下降。但是风速过低，电除尘器体积大，投资增加。根据经验，电场风速最高不宜超过 1.5～2.0m/s，除尘效率要求高的除尘器不宜超过 1.0～1.5m/s。

6.2.2　袋式除尘

袋式除尘器也称为过滤式除尘器，是一种干式高效率除尘器，它是利用纤维编制物制作的袋式过滤元件来捕集含尘气体中固体颗粒物的除尘装置。除尘机理很简单，它与口罩

的除尘机理一样，是通过过滤材料对烟气中飞灰颗粒的机械拦截来实现的。但除此之外，先收到的飞灰颗粒在滤料表面还形成了一层稳定的稠密的灰层（一般称为滤饼或滤床），它又起到了很好的过滤作用，特别是用编织布作滤袋的除尘设备，这层滤床起到了主要的过滤作用。

微观上讲尘粒在绕过滤布纤维时因惯性力作用与纤维碰撞、摩擦而被拦截。细微的尘粒（粒径为1μm或更小）则受气体分子冲击（布朗运动）不断改变着运动方向，由于纤维间的空隙小于气体分子布朗运动的自由路径，尘粒便与纤维碰撞接触而被分离出来。

我国燃煤电厂烟气除尘使用袋式除尘器起源于20世纪80年代初，先后在巡检司发电厂、普坪村发电厂、内江电厂、淮南发电厂、南定热电厂、杨树浦电厂等小型燃煤机组上使用。由于当时的客观条件限制，没有坚持下来。其原因：一是当时的火电厂烟尘排放在环保上没有要求；二是袋式除尘器当时的整体水平较落后，性能可靠的大型脉冲型袋式除尘器还未开发出来，也没有适合我国燃煤电厂的强度好、耐高温、耐腐蚀、寿命长的滤料，国产脉冲阀也不过关、寿命短，其他部件的加工和安装也不精良；三是对袋式除尘器的认识和使用经验不够，因此出现了“烧袋”、“糊袋”、“漏袋”和“清灰不灵”等现象。20世纪90年代后，基本上不再有电厂使用袋式除尘器，严重阻碍了大型脉冲袋式除尘器在国内的发展和应用。

工业发达国家从20世纪70年代开始将布袋除尘器用于火电厂的烟气净化，由于这些国家的烟尘排放要求日趋严格，袋式除尘器的进一步发展，特别是除尘滤袋材质的发展，使滤袋寿命得到延长，使除尘布袋得到较广泛的应用。如美国到1989年底已有99套袋式除尘器用于火电厂的烟气除尘，总装机容量达214万kW。日本、德国、加拿大、澳大利亚和韩国等也纷纷将静电除尘器改为袋式除尘器，迄今为止发达国家已基本走完了用袋式除尘器取代和改造静电除尘器或其他种类除尘器的过程。特别是在澳大利亚，袋式除尘器已成为燃煤电厂烟气除尘的首选技术，而且有许多电厂的静电除尘器被改为袋式除尘器，如在新南威尔斯州目前仅有4台500MW机组仍在采用静电除尘器，其他机组已全部采用袋式除尘器来处理烟尘。另外，在美国还有些电厂采用静电除尘器和袋式除尘器的混合体对燃煤电厂的烟气进行除尘，即前部为静电除尘器，后部为袋式除尘器。

袋式除尘工作过程与布袋材料、编织方法、纤维的密度及粉尘的扩散、惯性、质量和静电特性等因素及清灰方式有关。滤布材料是布袋除尘器的关键。性能良好的滤布，除特定的致密度和透气性外，还应有良好的耐腐蚀性、耐热性、耐磨损及较高的机械强度。由于电厂锅炉出口的烟气温度较高，因此早期的电厂采用袋式除尘器时需要使用玻璃纤维作为滤料，因玻璃纤维的易脆特点，使电厂早期的袋式除尘器均采用大气反吹型。近年来，因使用聚丙烯酸纤维作为滤料，因此更多地使用脉冲型或振动型袋式除尘器。耐热性能良好的纤维，其耐热度已可达到250～350℃，抗磨损较强的布袋寿命可以达到4～5年。

袋式除尘器的优点：（1）除尘效率高，排出的粉尘浓度低，一般都低于50mg/Nm^3，甚至可以小于20mg/Nm^3。对低硫煤和灰分高的煤，用电除尘器要达到这么低的浓度是十分困难的，或要增加较多的投资。（2）附属设备少，投资省，其结构和维护均较简单。（3）由于布袋除尘器捕集微细粉尘更有效，它除去飞灰中所含稀有金属微粒比电除尘器除去的多，而且对PM10、PM2.5微细粉尘能有效去除，减少对周围人群身体健康的危害。（4）排出的浓度不受粉尘比电阻、浓度、粒度等性质的影响。锅炉负荷变化、烟气量波动

对布袋除尘器出口排放浓度的影响不大。(5) 袋式除尘器收集含有爆炸危险或带有火花的含尘气体时安全性较高。(6) 一般布袋除尘器采用分室结构，并在设计中留有余量。除尘器可分室轮换检修，而不影响锅炉的运行。因此，对锅炉设备可用率的影响接近为零。

袋式除尘器的缺点：(1) 收集湿度高的含尘气体时，应采取保湿措施，以免因结露而造成“糊袋”，因此布袋除尘器对气体的湿度有一定的要求。(2) 对于不同类型气体，应选用相应类型的布袋；且需要经常更换布袋，布袋消耗量较大。(3) 需要注意控制烟气温度不超过滤料所能耐受的程度，同时不低于酸露点。(4) 阻力较大，一般压力损失为1000～1500Pa。(5) 处理粒径大的含尘气体时，布袋较易磨损。

随着布袋除尘器核心部件滤袋、脉冲阀、PLC 控制技术及其他配套件技术水平的提高，原来布袋除尘器在燃煤锅炉烟气除尘运用中失败的因素，都得到了比较妥善的解决。我国第一台应用于 300MW 燃煤锅炉发电机组的袋式除尘器，在山西阳光发电厂成功点火投入运行，此项工程的运行成功，在除尘方面具有深远意义。燃煤电厂袋式除尘器和静电除尘器除尘效果比较见表 6-1。

袋式除尘器和静电除尘器的优缺点对比 **表 6-1**

技术性能	除尘器类型	
	袋式除尘器	静电除尘器
除尘效率(%)	≥99	98(最好状况 99)
是否受比电阻影响	否	是(很大)
技术结构	简单	复杂
运行	稳定可靠，能长期保证＜50mg/m³的粉尘排放质量浓度，不受入口粉尘浓度、比电阻的影响	投运初期可保持正常运行，并达到预期的除尘效率。运行一段时间后，电极可能发生变形，引起电场变化，除尘效率因而降低
对负荷变化适应性	好	差，运行管理复杂
一次性投资	低	高
维护检修	利用离线功能实现检修、维护，不影响锅炉的正常运行	只能在停炉后才能实现
运行费用	低	高

我国燃煤锅炉在电力、供热行业中占绝大多数，静电除尘器以其承受温度高、运行阻力小、使用寿命长、运行维护费用低而被大量采用，但是由于其除尘效率受粉尘特性的影响较大，而且我国的煤炭成分千变万化，粉尘性质也各不相同，因此电厂燃煤锅炉使用静电除尘器要达到长期、高效、稳定的除尘要求对有的工厂难以实现。随着国家对排放标准的提高和袋式除尘器的发展，袋式除尘器以其适应性强、除尘效率高、运行稳定可靠，而且不受锅炉燃烧工况和粉尘特性的影响等优点被更多单位所接受。

2001 年以后，许多火电厂新项目和原有项目除尘器改造都选用了目前最先进的长袋低压回转脉冲除尘器。这种布袋除尘技术消化、吸收了德国鲁奇公司的除尘技术。该技术最先于 2001 年应用在内蒙古丰泰电厂的 200MW 发电机组上，然后在呼和浩特电厂、河南新力电厂（静电除尘器改造成布袋除尘器）陆续使用，山西大同电厂 2×135MW 发电机组烟气除尘设备，采用的也是布袋除尘技术。发达国家（德国、美国、澳大利亚等）火电厂早在 20 世纪 80 年代就普遍使用布袋除尘器。比如 RF-DML 型脉冲布袋除尘器具有下进风、离线清灰、离线检修、外滤式除尘、清灰效果好、过滤区全封闭、维护检修机外

执行、操作方便、排放浓度低、运行费用省等特点，已经在内蒙古呼和浩特电厂得到了成功的应用，内蒙古呼和浩特电厂运用了水膜除尘、电除尘、布袋除尘3种技术，3种除尘技术的运用效果产生了鲜明的对比。RF-DML型脉冲布袋除尘器占地面积小、没有电除尘器必需的高压整流设备、无需专设除尘器供电变压设备，并且长期运行费用较低。

维修方面，电除尘器在运行初期，除尘效率基本能达到99%，但由于电厂燃煤品种的变化以及电除尘器结构及工作原理的局限，随着运行时间的延续，电除尘器内部组件变形、积灰引起电场变化，除尘效果逐渐下降，排放严重超标，成为电厂的一块“心病”。其次，电除尘器的运行综合费用高。电除尘器运行1个周期后，内部结构变形、损坏严重，为保证正常运行，电厂不得不经常对电除尘器进行维修。维修投入的人力、物力及停产检修带来的损失对电厂来说不是一个小数，电除尘器自身耗电更是被形象地比喻为“电老虎”。随着布袋除尘器滤料等配套件生产技术的日益提高，原来布袋除尘器在燃煤锅炉烟气除尘运用中失败的因素基本上都得到了解决。特别是离线检修技术的成功运用，使得袋式除尘器在锅炉除尘中的运用得到有力的支持。

袋式除尘器是一种高效干式除尘器，它是通过纤维滤料做成的滤袋表面上形成的粉尘层来净化气体的。对于一般工业中的所有粉尘，其除尘效率几乎都能达到99%以上。如果所用滤料性能好，设计、制造和运行得当，其除尘效率甚至可以达到99.9%。通常滤袋多做成圆柱形，其直径为120～300mm，长度可达10m。为了使结构紧凑，滤袋也有做成扁袋的，其厚度及间距可以只有25～50mm。其处理风量可以从每小时几百立方米到百万立方米。由于所采用的滤袋形式、组合方式以及清灰方式等不同，袋式除尘器的种类很多。

特别是近40年来，由于新的合成纤维滤料的出现，清灰方法的不断改进以及自动控制和检测装置的使用，使袋式除尘器得到迅速发展，已成为各类高效除尘设备中最富竞争力的一种除尘设备。

6.2.2.1 袋式除尘器的基本原理

简单的袋式除尘器如图6-9所示，含尘气流从下部进入圆筒形滤袋，在通过滤料的孔隙时，粉尘被滤料阻留下来，透过滤料的清洁气流由排出口排出。沉积于滤料上的粉尘层，在机械振动的作用下从滤料表面脱落下来，落入灰斗中。

袋式除尘器的滤尘机制包括筛分、惯性碰撞、拦截、扩散、静电及重力作用等。筛分作用是袋式除尘器的主要滤尘机制之一。当粉尘粒径大于滤料中纤维间孔隙或滤料上沉积的粉尘间的孔隙时，粉尘即被筛滤下来。通常的织物滤布，由于纤维间的孔隙远大于粉尘粒径，所以刚开始过滤时，筛分作用很小，主要是纤维滤尘机制——惯性碰撞、拦截、扩散和静电作用。但是当滤布上逐渐形成了一层粉尘粘附层后，则碰撞、扩散等作用变得很小，而是主要依靠筛分作用。

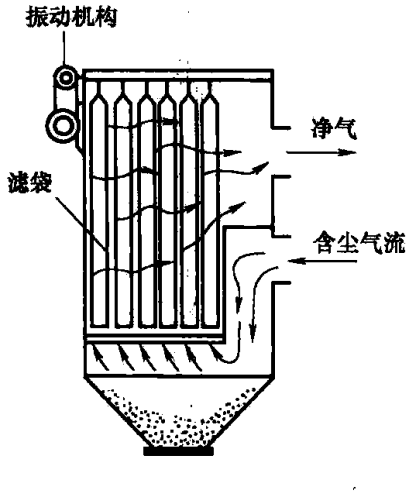


图6-9 机械振动袋式除尘器

一般粉尘或滤料可能带有电荷，当两者带有异性电荷时，则静电吸引作用显现出来，使滤尘效率提高，却使清灰变得困难。近年来不断有人实验使滤布或粉尘带电的方法，强化静电作用，以便提高对微粒的滤尘效率。重力作用只是对相当大的粒子才起作用。惯性碰撞、拦截及扩散作用，应随纤维直径和滤料的孔隙减小而增大，所以滤料的纤维愈细、愈密实，滤尘效果愈好。

影响袋式除尘器滤尘效率的因素包括粉尘特性、滤料特性、运行参数（主要是粉尘层厚度、压力损失和过滤速度等）以及清灰方式和效果等。

1. 滤料的结构及粉尘层厚度

袋式除尘器采用的滤料可以是织物（素布或起绒的绒布），也可以是辊压或针刺的毡子[8]。不同结构的滤料，滤尘过程不同，对滤尘效率的影响也不同。素布中的孔隙存在于经、纬线以及纤维之间，后者占全部孔隙的 30%～50%。开始滤尘时，大部分气流从线间网孔通过，只有少部分穿过纤维间的孔隙。其后，由于粗尘粒嵌进线间的网孔，强制通过纤维间的气流逐渐增多，使惯性碰撞和拦截作用逐步增强。由于粘附力的作用，在经、纬线的网孔之间产生了粉尘架桥现象，很快在滤料表面形成了一层所谓粉尘初次粘附层（简称粉尘初层），如图 6-10 所示。由于粉尘粒径一般都比纤维直径小，所以在粉尘初层表面的筛分作用也增强。这样一来，由于滤布表面粉尘初层及随后在其上逐渐沉积的粉尘层的滤尘作用，使滤布成为对粗、细粉尘皆是有效的过滤材料，滤尘效率显著提高。

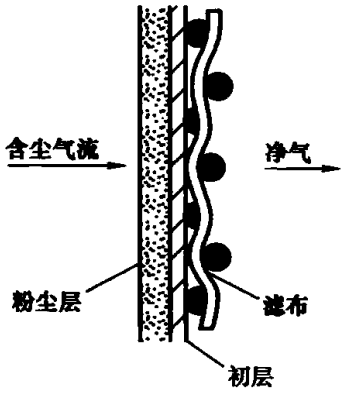


图 6-10　滤布的滤尘过程

绒布是素布通过起绒机拉刮成具有绒毛的织物。开始滤尘时，尘粒首先被多孔的绒毛层所捕获，经、纬线大都起一种受力的支撑作用。随后，很快在绒毛层上形成一层强度较高且较厚的多孔粉尘层。由于绒布的容尘量比素布大，所以滤尘效率比素布高。毡子是由单纤维杂乱堆积的、较厚实的多孔性滤料，在一定程度上具有内部式过滤器的特点。毡本身不但具有一定的滤尘能力，而且容尘量大，所以即使其表面不形成粉尘层，也能保证有较高的滤尘效率。

可见，袋式除尘器的滤尘效率高，主要是靠滤料上形成的粉尘层的作用，滤布则主要起着形成粉尘层和支撑它的骨架的作用。正是由于袋式除尘器是把沉积在滤料表面上的粉尘层作为过滤层的一种过滤式除尘装置，所以为控制一定的压力损失而进行清灰时，应保留住粉尘初层，而不应清灰过度，乃至引起效率显著下降，滤料损伤加快。

图 6-11 所示为同一种滤料在不同状况下的分级效率曲线，由图可以看出，清洁滤料（新的或清洗后的滤料）的滤尘效率最低，积尘后最高，清灰后有所降低。还可以看出，对粒径为 0.2～0.4μm 左右

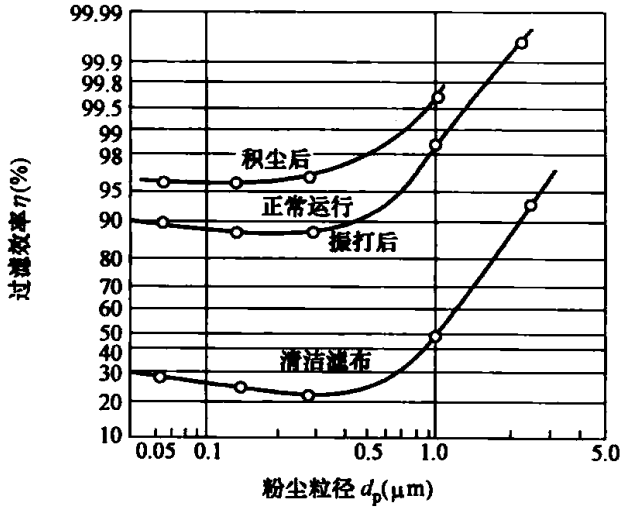


图 6-11　滤料在不同状况下的分级效率

的粉尘，在不同状况下的过滤效率皆最低。这是因为这一粒径范围的尘粒正处于惯性碰撞和拦截作用范围的下限、扩散作用范围的上限。

不同结构的滤料在清灰后的效率降低值也是各不相同的。素布结构的滤料，清灰后粉尘层受到破坏，沉积的粉尘层呈片状脱落，过滤效率显著下降。绒布滤料因绒毛间能保留着部分永久性容尘，所以清灰后效率下降不很大。而毛毡滤料，由于其永久性容尘量大，所以即使清灰过度，对效率影响也不很大。

2. 过滤速度

袋式除尘器的过滤速度 v 系指气体通过滤料的平均速度（m/min），可用下式表示：

$$v=\frac{Q}{60A} \tag{6-12}$$

式中 Q——通过滤料的气体流量，m^3/h；

A——滤料总面积，m^2。

工程上也用比负荷 q_f 的概念，它是指每平方米滤料每小时所过滤的气体量（m^3），其单位是 $m^3/(m^2 \cdot h)$，因此

$$q_f=\frac{Q}{A} \tag{6-13}$$

显然有

$$q_f=60v \tag{6-14}$$

过滤速度 v（或比负荷 q_f）是代表袋式除尘器处理气体能力的重要技术经济指标。过滤速度的选择要考虑经济性和对滤尘效率的要求等各方面因素。从经济方面考虑，选用的过滤速度高时，处理相同流量的含尘气体所需的滤料面积小，则除尘器的体积、占地面积、耗钢量亦小，因而投资少，但除尘器的压力损失、耗电量、滤料损伤增加，因而运行费用高。从滤尘效率方面看，过滤速度大小的影响是很显著的。一些实验表明，过滤速度增大 1 倍，粉尘通过率可能增大 2 倍甚至 4 倍以上。所以通常总是希望过滤速度选得低一些。实用中织物滤布的过滤速度为 0.5～2m/min，毛毡滤料为 1～5m/min。从经济性和高效率两方面看，这一滤速范围是最适宜的。当过滤速度提高时，将加剧尘粒以三条途径对滤料的穿透，即直通、压出和气孔，因而降低除尘效率（见图 6-12）。

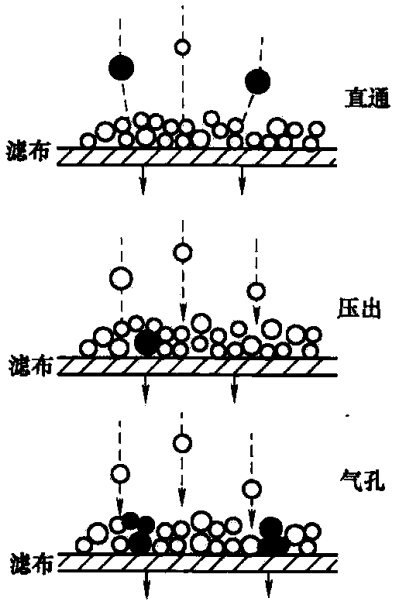


图 6-12 粉尘透过滤布的机理

上面所述的滤尘效率随过滤速度的增大而显著降低的特性，是不能用纤维过滤理论来解释的。从纤维过滤理论来看，当以惯性碰撞为主要捕集机制时，捕集效率应随过滤速度增大而提高；只有在以扩散为主要捕集机制时，捕集效率才会随速度减小而提高，但扩散作用对粒径为 0.2μm 左右以上的粒子是不重要的，而实际要捕获的粒径要比这大得多。

3. 粉尘特性

在粉尘特性中，影响袋式除尘器除尘效率的主要是粉尘颗粒（见图 6-13）。对于 0.1μm 的尘粒，其分级除尘效率可达 95%；对于大于 1μm 的尘粒，可以稳定地获得 99%以上的除尘效率。

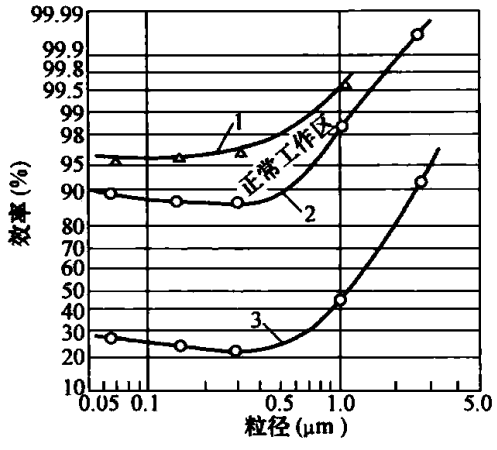


图 6-13　不同粒径的除尘效率

1—积尘的滤料；2—振打后的滤料；3—洁净滤料

在大小不等的尘粒中，以粒径为 0.2～0.4μm 尘粒的分级效率最低，无论清洁滤料还是积尘后的滤料皆大致相同。这是由于这一粒径范围的尘粒处于几种除尘效率低值的区域所致。

尘粒携带的静电荷也影响除尘效率，粉尘荷电越多，除尘效率就越高。现已利用这一特性，在滤料上游使尘粒荷电，从而对 1.6μm 尘粒的捕集效率达至 99.99%。

4. 清灰方式

袋式除尘器滤料的清灰方式也是影响其滤尘效率的重要因素。如前所述，滤料刚清灰后的滤尘效率是最低的，随着过滤时间（即粉尘层厚度）的增长，效率迅速上升。当粉尘层厚度进一步增加时，效率保持在几乎恒定的高水平上。清灰方式不同，清灰时逸散粉尘量不同，清灰后残留粉尘量也不同，因而除尘器排尘浓度不同。例如，机械振动清灰后的排尘浓度，要比脉冲喷吹清灰后的低一些；以直接脉冲（压缩空气直接向滤袋喷吹）和阻尼脉冲（在清灰系统中有一装置，当电磁阀关闭后可使滤袋内的压力逐渐降低）相比较（两者的压力上升率和最大逆压均相同），前者的排尘浓度约为后者的几倍。这是因为在直接脉冲的情况下，喷吹后滤袋急剧地收缩，过滤气流和滤袋的加速一起作用，使喷吹后振松了的粉尘穿透增多。阻尼脉冲喷吹后滤料上残留粉尘较多，因而其滤层阻力比直接脉冲高。此外，对于同一清灰方式，如机械振动清灰方式，在振动频率不变时，振幅增大将使排尘浓度显著增大；但改变频率、振幅不变时，排尘浓度却基本不变。实际应用的袋式除尘器的排尘浓度取决于同时清灰的滤袋占滤袋总数的比例，气流在全部滤袋中的分配以及清灰参数等的影响。

5. 压力损失

袋式除尘器的压力损失（设备阻力）不但决定着它的能耗，还决定着除尘效率和清灰的时间间隔。袋式除尘器的压力损失与其结构形式、滤料特性、过滤速度、粉尘浓度、清灰方式、气体温度及气体黏度等因素有关，它基本上由三部分组成：

$$\Delta p=\Delta p_c+\Delta p_0+\Delta p_d \tag{6-15}$$

式中　Δp——袋式除尘器设备阻力，Pa；

Δp_c——除尘器结构阻力，Pa；

Δp_0——清洁滤料的阻力，Pa；

ΔP_d——滤料上附着粉尘的阻力，Pa。

（1）除尘器结构阻力：是指气体通过入口、出口以及除尘器内部的挡板、引射器等产生的阻力。正常情况下，这部分阻力一般为 200～500Pa。

（2）清洁滤料的阻力（Δp_0）：是指滤料未附着粉尘时的阻力。该项阻力较小。

气体在滤料中的流动属于层流，清洁滤料的压力损失可用下式表示：

$$\Delta p_0 = \xi_0 \mu \cdot v \tag{6-16}$$

式中 μ——气体的动力黏度，kg/（m·s）；

v——过滤速度，m/s。

（3）滤料上粉尘层的阻力

$$\Delta p_d = \xi_d \mu \cdot v = am\mu \cdot v \tag{6-17}$$

式中 ξ_d——粉尘层的阻力系数，1/m；

a——粉尘层的比阻力，m/kg；

m——粉尘负荷，kg/m^2。

于是，积尘滤料的总阻力为：

$$\Delta p_f = \Delta p_0 + \Delta p_d = (\xi_0 + \xi_d)\mu \cdot v = (\xi_0 + am)\mu \cdot v \tag{6-18}$$

在一般情况下 $\Delta p_0 = 50 \sim 200$Pa，而 $\Delta p_d = 500 \sim 2500$Pa。

通常，a 值不是常数，它取决于粉尘堆积负荷 m、粉尘粒径、粉尘层的空隙率及滤料的特性等。a 一般为 $10^9 \sim 10^{12}$m/kg。

对于清洁滤料，实用上常以透气率指标表示其阻力。透气率系指压差 124.5Pa 时，滤料对大气的过滤速度（cm/s）。

6. 影响设备压力损失的因素

（1）袋式除尘器的压力损失在很大程度上取决于选定的过滤风速。除尘器结构阻力、清洁滤料的阻力及滤料上附着粉尘层的阻力都随过滤风速的提高而增加，如图 6-14 所示。

（2）粉尘堆积负荷（m）对积尘滤料的阻力有决定性的影响。除直接关系着 ΔP_d 的大小外，式（6-17）及式（6-18）中的 a 值亦随 m 值而变化。图 6-15 所示为实用 m 值范围内的 a 值。

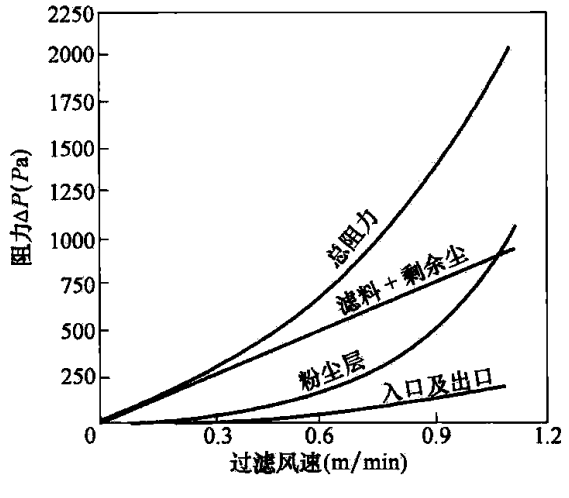


图 6-14 阻力与过滤风速的关系

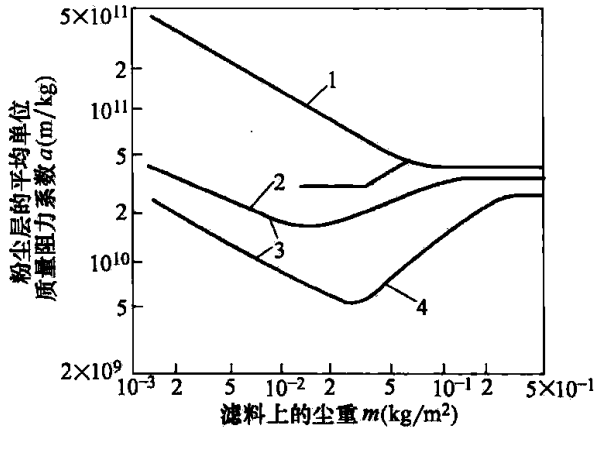


图 6-15 滤料的平均值（过滤风速 1～10cm/s）

1—长丝滤布；2—光滑滤布；3—纺纱滤布；4—绒布

（3）滤料的特性。不同结构滤料的阻力通常有如下关系：长纤维滤料高于短纤维滤料；不起绒滤料高于起绒滤料；纺织滤料高于毡类滤料；布料较重的滤料高于较轻的滤料。

（4）过滤时间。工作过程中袋式除尘器的阻力不是定值，而是随时间变化的。

随着过滤的进行，滤料上附着的粉尘层逐渐增厚，透光性降低，阻力便相应增加。这

将使风机工作风量减小，粉尘穿透量增大，并可能抽去滤料缝隙间的沉积粉尘，使除尘效率降低。此时便需清灰，以便将阻力控制在一定范围之内。因而，设备阻力的变化实际如图 6-16 所示。

对于分室的袋式除尘器，常用逐室中断过滤进行清灰的方法。此时，总抽风量稍有下降，设备阻力亦略有增加。当清灰结束重新恢复滤尘时，由于清灰滤室的阻力已下降，所以袋式除尘器总风量将增加，设备阻力将下降（见图 6-17）。

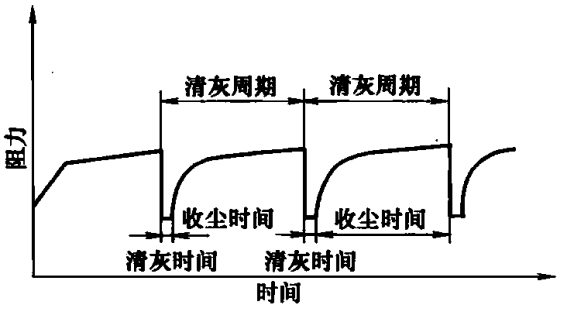


图 6-16　阻力与时间的关系

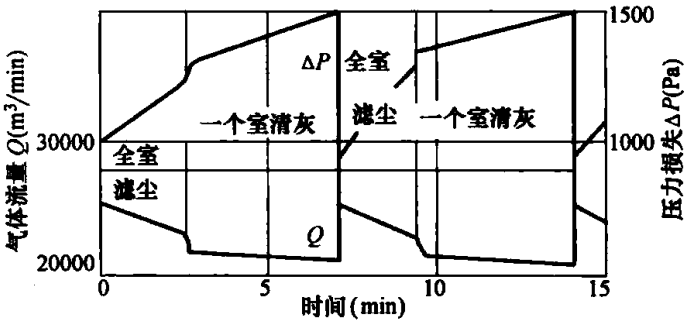


图 6-17　分室袋式除尘器阻力随时间的变化

实际上，滤料清灰后其阻力只能降低到清灰前的 20%～80%，而不能恢复到新滤料状态，这是因为滤料上含残存初次粉尘层。而且残存初次粉尘层的量会随使用时间推移而增加。一般情况是，袋式除尘器的压力损失在刚使用时增加较快，但经 1～2 个月便趋稳定，以后虽有增加但比较缓慢，多数趋于定值。

（5）清灰方式。在同样条件下，采用高能量清灰方式（如脉冲喷吹、气环反吹等）的设备阻力较低，而采用低能量清灰方式（如机械振动、逆气流等）的设备阻力较高，这是由于清灰后滤料与剩余粉尘量不同所致。

6.2.2.2　袋式除尘器选用中各种因素的考虑

1. 处理风量

袋式除尘器的处理风量必须满足系统设计风量的要求，并考虑管道漏风系数。系统风量波动时，应按最高风量选用袋式除尘器。

高温烟气中应按烟气温度折算到工况风量来选用袋式除尘器。

2. 使用温度

袋式除尘器的使用温度受以下两个条件的制约。

（1）滤料材质所允许的长期使用温度和短期最高使用温度中，一般应采取长期使用温度。

（2）为防止结露，烟气温度所允许的最低限度，一般应保持除尘器内的烟气温度高于露点 15～20℃。

对于高温尘源，必须将含尘气体冷却至滤料能承受的温度以下。在高温烟气中往往含有大量水分子和 SO_x，鉴于 SO_x 的酸露点较高，这时确定袋式除尘器的使用温度时，应予特别注意。

在净化温度接近露点的高温气体时，应以间接加热或混入高温气体等方法降低气体的相对湿度，以防结露，影响袋式除尘器的使用。

3. 气体的组成

气体的含水量，决定了露点的高低。

在考虑被处理气体中含有可燃性、腐蚀性以及有毒性气体时，必须掌握气体的化学成分。而一般情况下，则可按照处理空气来选用袋式除尘器。

对于可燃性气体（如 CO 等），当其与氧共存时，有可能构成爆炸性混合物。若不在爆炸界限之内，可直接使用袋式除尘器，但应采用气密性高的结构，并采取防爆措施及选用电阻低的滤料。若达到爆炸界限，则应在进入除尘器前设置辅助燃烧器，待气体完全燃烧并经冷却后，才能进入袋式除尘器。

对于腐蚀性气体，如 SO_2、氯及氯化氢、氟及氟化氢、磷酸气体等，需根据腐蚀气体的种类选择滤料、壳体材质及防腐方法等。

4. 烟气含尘浓度

烟气的入口含尘浓度对袋式除尘器的压力损失和清灰周期、滤料和箱体的磨损及排灰装置的能力等均有较大影响，浓度过大时应设预除尘。

5. 粉尘特性

（1）附着性和凝聚性　这一属性对袋式除尘器的清灰效果和除尘效果有较大影响。

（2）粒径分布　粉尘中的细微部分对于袋式除尘器的除尘效果和压力损失影响较突出；而在入口含尘浓度高和粉尘硬度大时，粗颗粒粉尘对滤料和壳体等的磨损影响较显著。

（3）粒子形状　通常在过滤特殊形状的粉尘时，才考虑此因素。例如纤维性粉尘，因容易凝聚成絮状物而难以被清离滤袋，因而袋式除尘器应采用外滤式，适当降低过滤风速，并采用特殊清灰措施。

（4）粒子的密度　粉尘假密度越小，清灰便越困难，因而必须适当降低过滤风速。此外，假密度直接影响卸灰装置的能力。

（5）吸湿性和潮解性　具有较强吸湿性和潮解性的粉尘，极易在滤袋表面吸湿而固化或潮解成稠状物，致使袋式除尘器压力损失增大而不能工作。在过滤这些粉尘时，必须采取包括加热保温在内的措施。

（6）磨啄性　磨啄性强的粉尘是指硬度高且粒度粗的粉尘，它们容易磨损滤袋和壳体等，应设法防止或减轻其危害。

（7）带电性　容易带电的粉尘常使清灰困难，因而选择过滤风速必须适当。若粉尘可能因静电发生的火花而引起爆炸，则应采取防静电措施。

（8）爆炸性、可燃性　爆炸性粉尘应采取防爆防火措施。

6. 设备阻力

每一类袋式除尘器都有其一定的阻力范围，但选用时可能需根据风机能力等因素做适当的变动。此时应对过滤风速、清灰周期做相应的调整。

7. 工作压力

一般情况下，要求袋式除尘器的耐压度为 3000～5000Pa，当采用罗茨鼓风机为动力时，要求耐压度为 15000～50000Pa，在少数场合（例如高炉煤气净化），要求的耐压度超过 10^5Pa。

8. 工作环境

室外安装袋式除尘器时，应考虑相应的电气系统及采取防雨措施。

袋式除尘器设在有腐蚀性的气体或粉尘的环境中，或者在海岸近旁或船上时，则应仔细选择除尘器的结构材质和防腐涂层。

袋式除尘器用于寒冷地带，若以压缩空气清灰或采用气缸驱动的切换阀时，必须防止压缩空气中的水分冻结，以免运转失灵。

6.2.2.3 袋式除尘器的滤料

滤料是袋式除尘器的主要组成部分之一，袋式除尘器的性能在很大程度上取决于滤料的性能[9]。滤料的性能主要指过滤效率、透气性和强度等，这些都与滤料材质和结构有关。根据袋式除尘器的除尘原理和粉尘特性，对滤料提出如下要求。

(1) 容尘量大，清灰后能保留一定的永久性容尘，以保持较高的过滤效率；

(2) 在均匀容尘状态下透气性好，压力损失小；

(3) 抗皱折、耐磨、耐温和耐腐蚀性好，机械强度高；

(4) 吸湿性小，易清灰；

(5) 使用寿命长，成本低。

这些要求有些取决于纤维的理化性质，有些取决于滤料的结构。一般滤料很难同时满足所有要求，要根据具体使用条件来选择合适的滤料。

袋式除尘器采用的滤料种类较多，按滤料的材质分，有天然纤维、无机纤维和合成纤维等。近年来随着合成纤维工业的发展，不断出现一些价廉、耐用的新型滤料。就纤维而言，有长纤维和短纤维两种。长纤维织物的表面绒毛少，粉尘层压力损失高，但容易清灰；一般短纤维织物表面有绒毛，滤尘性能好，压力损失低，但清灰时稍微困难些。按滤料的结构分，有滤布（素布和绒布）和毛毡两类。按滤布的织法分，有平纹布、斜纹布和缎纹布三种。其中斜纹布的综合性能较好，过滤效率和清灰效果都能满足要求，柔软性好，透气性比平纹布好，但强度比平纹布稍差。

1. 天然纤维滤料

(1) 棉布　是价格最低的一种，通常只能用于80℃以下，温度高时其强度急剧降低，耐酸差，对小于10μm粉尘的过滤效率低，一般较少采用。

(2) 毛织滤布（呢料）　通常用羊毛织成绒布，比棉布厚，纤维比棉纤维细。它的透气性好，阻力小，容尘量大，过滤效率高，易于清灰，耐酸、碱性好，但只能用于90℃以下，价格比棉布或合成纤维滤布高得多。

(3) 柞蚕丝布（平绸）　表面平滑，易清灰，透气性好，但容尘量小，滤速大时效率低。

2. 无机纤维滤料

主要指玻璃纤维滤布，具有过滤性能好、阻力小、化学稳定性好、耐高温、不吸湿和价格便宜等优点。中碱玻璃纤维圆筒形滤布，广泛地用于水泥、冶炼、炭黑和农药等工业的气体净化中。玻璃纤维滤布的过滤效率低于天然、合成纤维滤料。玻璃纤维不耐磨，不抗折，易断裂。为改善其性能，可用芳香基有机硅、聚四氟乙烯、石墨等方法处理。处理后能提高耐磨、疏水、抗酸和柔软性，表面光滑易于清灰，延长使用寿命。

3. 合成纤维滤料

近年来，合成纤维滤料发展很快，并有可能取代天然纤维滤料。目前使用较多的有聚酰胺（尼龙、锦纶）、聚酯（涤纶）、聚丙烯腈（腈纶、奥纶）、聚氯乙烯（维尼纶）、聚四氟乙烯等。我国生产的“208”工业涤纶绒布，具有过滤能力大、效率高、阻力小、强度高等优点，可耐130℃的高温，大量用于各种袋式除尘器中。合成纤维还可以与棉、毛纤维混合织布，例如我国生产的“尼毛特2号”及“尼棉特4号”，经线用维尼纶线，耐磨性好，纬线用毛线或棉线，直接织成无缝的圆筒形斜纹布，过滤性能和透气性好。

4. 毛毡滤料

有滚压的毛毡，混以合成纤维后制成的过滤细毛毡及针刺毡等。毛毡滤料的滤尘效率高，可以采用高速过滤。在空隙率相同的条件下，其平均滤速比其他织物大2～3倍。但其耐磨、弯折性差。毛毡的表面结构松散，粉尘可深入到内部，故难于清灰，仅适用于采用强力清灰方式的除尘器中。为此，可对毛毡进行各种表面加工处理，如熔合、树脂化或受控热处理（加热压缩），以改善毛毡的捕集性能和清灰性能。毛毡的价格比织物高，因而适宜于大型装置使用，而织物则适宜于小型装置使用。

6.2.2.4 袋式除尘器的结构形式

袋式除尘器的形式多种多样，从滤袋断面形状上分，有圆筒形和扁平形滤袋两种。圆袋应用较广，直径一般为120～300mm，最大不超过600mm，滤袋长度一般为2～6m，有的长达12m以上。径长比一般为16～40，其取值与清灰方式有关。对于大中型袋式除尘器，一般都分成若干室，每室袋数少则8～15只，多达200只，每台除尘器的室数，少则3～4室，多达16室以上。扁袋（见图6-18）的断面形状有楔形、梯形和矩形等形状，它的特点是单位容积内布置的过滤面积大，占地、占空间小。

按含尘气流通过滤袋的方向分，有内滤式和外滤式两类（见图6-19）。内滤式是指含尘气流先进入滤袋内部，粉尘被阻留在袋内侧，净气透过滤料逸到袋外侧排出；反之，为外滤式。外滤式的滤袋内部通常设有支撑骨架（袋笼），滤袋易磨损，维修困难。

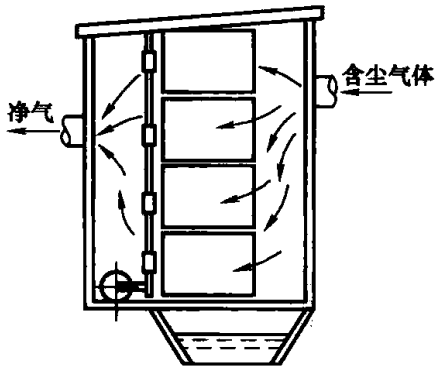


图6-18 扁袋除尘器

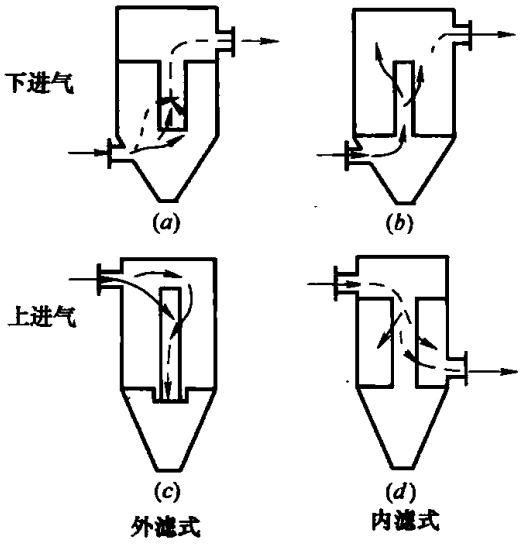


图6-19 袋式除尘器的结构形式

除尘器的进气口布置有上进气和下进气两种方式（见图6-19）。现在用得较多的是下进气方式，它具有气流稳定、滤袋安装调节容易等优点，但气流方向与粉尘下落方向相

反，清灰后会使细粉尘重新积附于滤袋上，清灰效果变差，压力损失增大。上进气形式可以避免上述缺点，但由于增设了上花板和上部进气分配室，使除尘器高度增大，滤袋安装调节较复杂，上花板易积灰。

按除尘器内气体压力分，有正压式和负压式两类。正压式（又称压入式）除尘器内部气体压力高于大气压力，一般设在通风机出风段；反之为吸入式。正压式袋式除尘器的特点是外壳结构简单、轻便，严密性要求不高，甚至在处理常温无毒气体时可以完全敞开，只需保护滤袋不受风吹雨淋即可，使得造价减小，且布置紧凑，维修方便，但风机易受磨损。负压式袋式除尘器的突出优点是可使风机免受粉尘的磨损，但对外壳的结构强度和严密性要求高。

袋式除尘器的效率、压力损失、滤速及滤袋寿命等皆与清灰方式有关，故实际中多数按清灰方式对袋式除尘器进行分类和命名。

（1）简易清灰式；

（2）机械振动清灰式；

（3）逆气流清灰式；

（4）逆气流机械振动并用式；

（5）气环反吹风式；

（6）脉冲喷吹式。

四种典型清灰机制如图 6-20 所示。

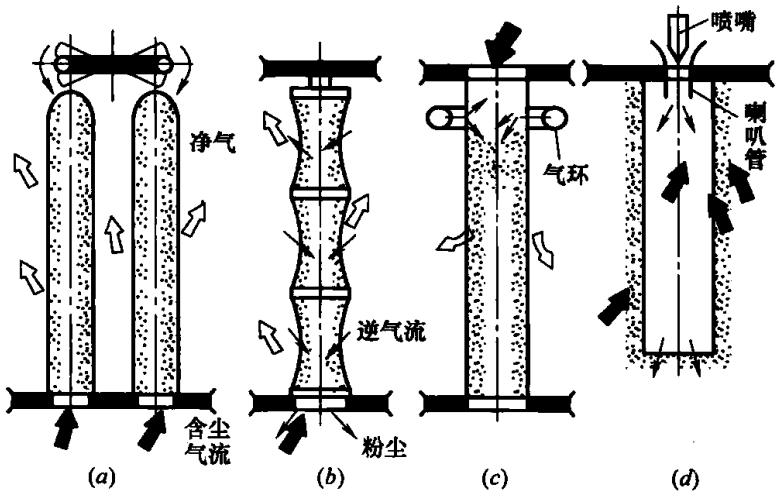


图 6-20　清灰机制示意

（a）机械振动式；（b）逆气流清灰式；（c）气环反吹风式；（d）脉冲喷吹式

机械振动式、逆气流清灰式和逆气流机械振动式，皆属于间歇清灰方式，即除尘器被分隔成若干个室，清灰时逐室切断气路，顺次对各室进行清灰。这种间歇清灰方式没有伴随清灰而产生的粉尘外逸现象，可获得较高的除尘效率。

气环反吹式和脉冲喷吹式，是连续清灰方式，清灰时不切断气路，连续不断地对滤袋的一部分进行清灰。这种连续清灰方式，由于其压力损失稳定，适于处理含尘浓度高的气体。

6.2.2.5　常用袋式除尘器的结构和性能

根据上述按清灰方式进行分类和命名的方法，介绍几种常用的袋式除尘器的结构形式

和性能。气环反吹袋式除尘器虽具有过滤风速高、清灰能力强的特点，适于净化含尘浓度高和较潮湿的气体，但由于对滤袋磨损快，气环箱及其传动构件易发生故障，目前较少采用，所以此处不予介绍。

1. 简易清灰袋式除尘器

简易清灰袋式除尘器包括各种的简易清灰方法，有靠滤料表面沉积粉尘层自重自行脱落的，有人工拍打的，有设手工摇动机构的，也有利用空气振动的。图 6-21 所示为简易袋式除尘器的两种形式，其中 6-21（a）为上进气的，6-21（b）为下进气的，皆为正压、内滤式结构，净气由百叶窗或风帽排出，清灰靠粉尘层自重脱落及人工定期拍打。

简易清灰袋式除尘器的过滤风速比其他形式都低，一般采用 0.15～0.6m/min，当用棉布，绒布滤料时取 0.15～0.3m/min，采用毛呢滤布时取 0.3～0.6m/min。压力损失控制在 600～1000Pa 以下，设计、使用得好时，除尘效率可达 99%。滤袋直径一般取 100～400mm，长度取 2～6m，滤袋间距取 40～80mm，各滤袋组之间留有宽度不小于 800mm 的检修通道。

简易清灰袋式除尘器的特点是结构简单、安装操作方便、投资省、对滤料要求不高、维修量小、滤袋寿命长。主要缺点是由于过滤风速小，使得除尘器体积庞大，占地面积大，正压下运行时，人工清灰的工作环境差。

2. 机械振动清灰袋式除尘器

这种除尘器是利用机械传动使滤袋振动，致使沉积在滤袋上的粉尘层落入灰斗中。图 6-22 示出了三种不同的振动方式，其中图 6-22（a）是滤袋沿垂直方向振动的方式，既可采用定期提升滤袋的吊挂框架的办法，也可利用偏心轮振打框架的方式；图 6-22（b）是滤袋沿水平方向振动的方式，可分为上部摆动和腰部摆动两种，图 6-22（c）是扭转一定角度，使袋上的粉尘层破碎而落入灰斗中。

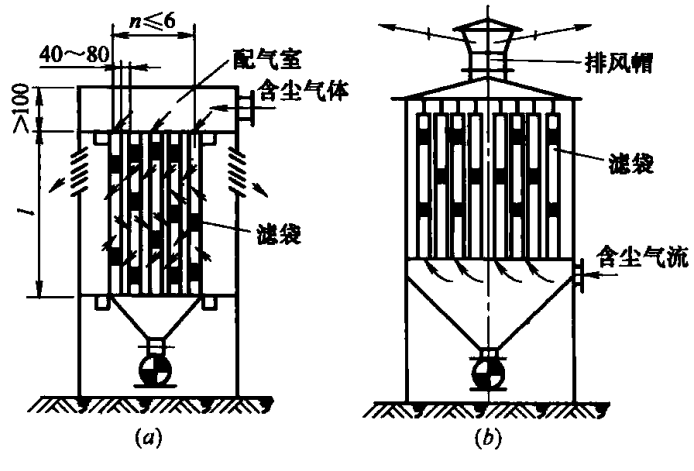


图 6-21　简易清灰袋式除尘器

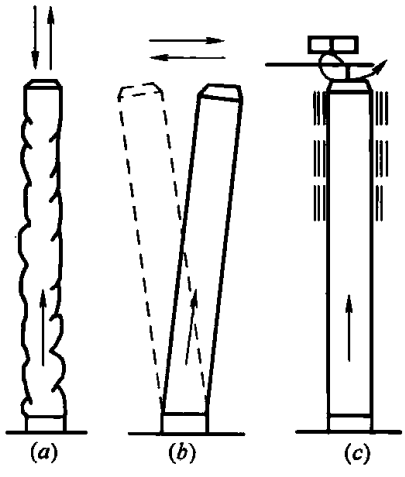


图 6-22　机械振动清灰除尘器的振动方式

利用偏心轮垂直振动清灰的袋式除尘器具有构造简单、清灰效果好、清灰耗电小等特点，它适用于含尘浓度不大、间歇性尘源的除尘。当采用多室结构，设阀门控制气路开闭时，也可用于连续性尘源的除尘。

机械振动清灰袋式除尘器的过滤风速一般取 0.6～1.6m/min，压力损失约为 800～1200Pa。

3. 逆气流清灰袋式除尘器

逆气流清灰是指清灰时的气流方向与正常过滤时相反，其形式有反吹风和反吸风两种。实质上气环反吹风式和脉冲喷吹式也属于逆气流清灰类型。

现以反吸风清灰方式为例来说明逆气流清灰的原理。如图 6-23 所示，逆气流清灰袋式除尘器通常被分隔成若干个室，每个室都有单独的灰斗及含尘气体进口管、清洁气体出口管和反吸风管，并分别与进气总管、净气总管和反吸风总管相连。净气管中设有切换阀（一次阀）、反吸风管中设有逆气流阀（二次阀）。图 6-23（*a*）为正常过滤状态，一次阀开启，二次阀关闭。根据预定的周期（定时控制）或除尘器压力损失达到预定值（定压控制）需要清灰时，控制仪发出指令，清灰机构开始动作，一次阀闭，二次阀开［见图 6-23（*b*)］。由于除尘器内是负压状态，所以空气从反吸风管吸入，从滤袋外侧透过滤袋进入内侧，使滤袋变形（呈星形），沉积在滤袋内表面的粉尘层破坏、脱落。清灰结束后，两阀皆关闭［见图 6-23（*c*)］，处于无风状态，使滤袋内悬浮的粉尘自然沉降。一定时间后重新恢复过滤状态［见图 6-23（*a*)］，再转为下一个过滤室清灰。一般将这种具有图 6-23（*a*)、图 6-23（*b*)、图 6-23（*c*）三个动作的清灰方式称为“三状态”方式，将只有图 6-23（*a*)、图 6-23（*b*）两个动作［无图 6-23（*c*）的动作］的称为“二状态”方式。“三状态”方式可以避免逆气流清灰后粉尘即刻又被吸附到滤袋上，使清灰效果变差。

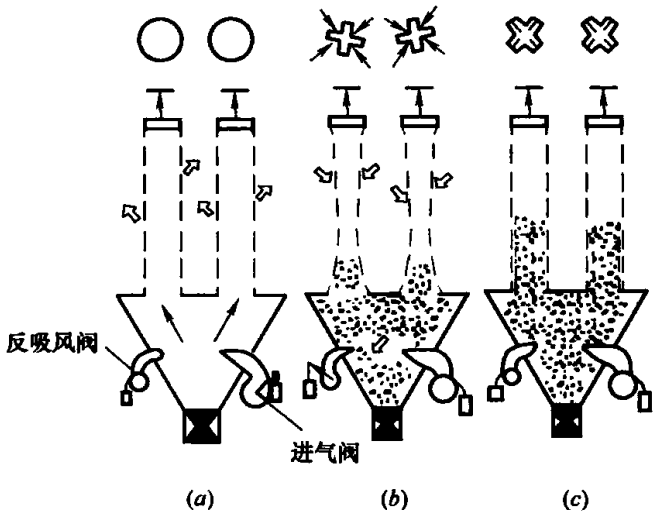


图 6-23　反吸风清灰原理

这种逆气流清灰方式的清灰时间一般为 3～5min（反吸时间约为 10～20s 左右），清灰周期为 0.5～3h，视气体含尘浓度、粉尘及滤料特性等因素而定。反吹风（或反吸风）风量可按下式估算：

$$Q=\frac{kAv_f}{N} \tag{6-19}$$

式中　N——袋式除尘器的室数；

A——滤料的总面积，m^2；

v_f——过滤风速，m/min；

k——反吸入系数，一般取 0.2～0.5，含尘浓度高的或清灰难的粉尘取上限值。

逆气流清灰袋式除尘器的过滤风速一般为 0.5～1.2m/min，压力损失一般控制在 1000～1500Pa 左右。这种除尘器的特点是结构简单、清灰效果好、维护方便、对滤袋损伤小，特别适用于玻璃丝滤袋。由于滤袋长度可达 10m 以上，因此在处理气体量大时（一般可达 $1.2\times10^6 m^3/h$），占地面积相对较小。

4. 逆气流和机械振动并用清灰袋式除尘器

为了加强清灰的效果，可以将两种清灰方式同时采用。例如机械振打加反吹风，它的

结构如图 6-24 所示。滤袋皆是挂在支撑吊架 5 上，振打机构可以使支撑吊架提升起来上下振动。在正常过滤时，含尘气体由进气管 1 进入除尘器，经分配管 2 分配到各组滤袋 9 内，净气通过一次阀门 7 由总管 8 排出。清灰是逐室进行的，当某室的一组滤袋需要清灰时，启动该室上部提升振打机构，同时关闭一次阀 7，打开反吹风阀 6，在机械振打和反吹风的同时作用下，实现了清灰。

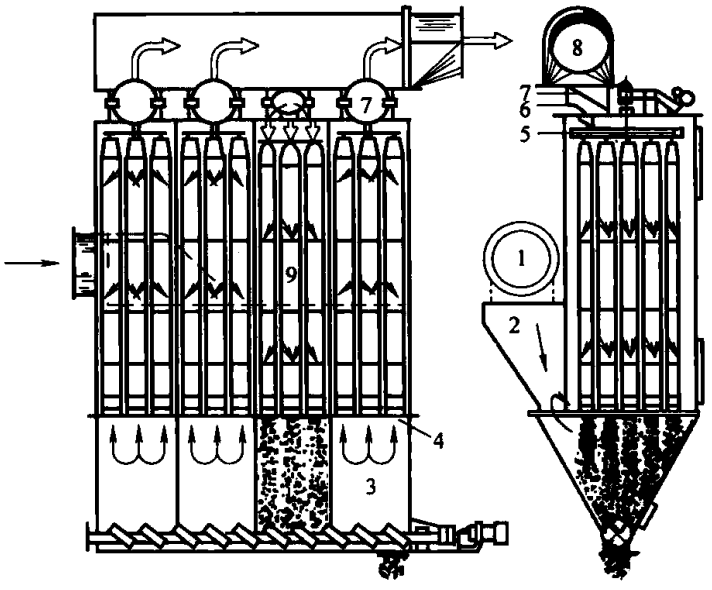


图 6-24　联合清灰袋式除尘器

1—进气管；2—分配管；3—灰斗；4—进气管；5—支撑吊架；6—反吹风阀；7—一次阀；8—总管；9—各组滤袋

反吹风风量与滤袋分组有关，一般取总风量的 10%～15%。反吹风源可以由专设风机供给，也可以利用灰斗中的负压，直接由大气中吸入，这时灰斗中负压的绝对值不得低于 500Pa。反吹和振打的延续时间，通常为 0.5～1.0min，间隔时间为 3～8min。过滤风速为 0.75～2m/min，压力损失控制范围为 1000～1500Pa。

采用这种反吹风机械振动并用清灰方式，加强了清灰效果，提高了过滤风速，有利于设备小型化。但由于机械传动构件较多，若设计不好，会使滤袋易磨损，机械维修量加大。此外，也不宜采用玻璃丝滤袋。

5. 脉冲喷吹袋式除尘器

脉冲喷吹袋式除尘器（见图 6-25）的滤尘过程大致为：含尘气体由下锥体引入脉冲喷吹袋式除尘器，粉尘阻留在滤袋外表面上，透过滤袋的净气经文丘里管进入上箱体，从出气管排出。清灰过程是：由控制仪定期顺序触发各排气阀，使脉冲阀背压室与大气相通（泄气），脉冲阀开启，则气包中的压缩空气通过脉冲阀经喷吹管上的小孔喷出（一次风），通过文丘里管诱导数倍（约一次风的 5～7 倍）周围空气（二次风）吹进滤袋，造成滤袋急剧膨胀振动，加之气流的反方向作用，使积附在滤袋外表面上的粉尘层脱落。这种清灰方法具有脉冲的特征，因此叫作脉冲式除尘器。压缩空气的喷吹压力为 500～700kPa，脉冲时间（或喷吹时间）为 0.1～0.2s，脉冲周期（喷吹周期）一般为 60～180s。

脉冲喷吹系统由控制仪、控制阀、脉冲阀、喷吹管及压缩空气包等组成。脉冲阀是控制系统的执行机构，其结构如图 6-26 所示。

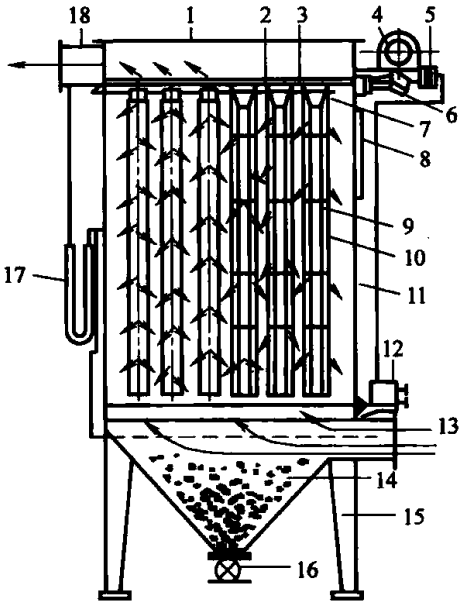


图 6-25　脉冲喷吹袋式除尘器的结构

1—喷吹箱；2—喷吹管；3—花板；4—气包；5—控制阀；6—脉冲阀；7—文丘里管；8—检修孔；9—袋笼；10—滤袋；11—中箱体；12—控制仪；13—进气管；14—灰斗；15—支架；16—卸灰阀；17—压力计；18—排气管

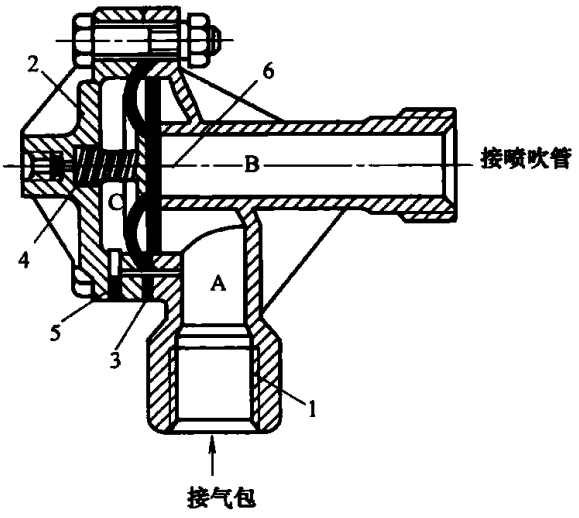


图 6-26　脉冲阀结构

1—阀体；2—阀盖；3—波纹膜片；4—复位弹簧；5—节流孔；6—喷吹口

脉冲阀的 A 室接气包，B 室接喷吹管，C 室（背压室）接控制阀。由波纹膜片 3 将 A、B、C 室隔开，A、C 室由节流孔 5 沟通，弹簧 4 压着波纹膜片挡住喷吹口 6。脉冲阀的工作原理是：当控制仪无信号发来时，控制阀和脉冲阀皆处于封闭状态，A、C 两室气压相等。由于波纹膜片 3 在 C 室的受压面积大于在 A 室的受压面积，加上复位弹簧 4 的压力，使波纹膜片封住喷吹口 6。当控制仪发来信号时，控制阀和 C 室与大气相通而迅速泄压，A 室压力大于 C 室压力，波纹膜片 3 移向 C 室，打开喷吹口，压缩空气从气包经 A 室和 B 室通过喷吹管喷向滤袋。信号消失后，控制阀关闭，C 室停止排气，重新充气并回升至气源的压力，膜片重新封闭喷吹口，脉冲阀关闭，喷吹即行停止。每个脉冲阀接一根喷吹管，其上有 6 个对准文丘里管轴线的喷吹孔，同时喷吹 6 只滤袋。

脉冲控制仪是向控制阀发出脉冲信号的装置。通过脉冲控制仪可以调节喷吹周期和喷吹时间，因此控制仪是脉冲喷吹袋式除尘器的关键设备，它直接影响着除尘器的清灰效果和正常工作。目前使用的脉冲控制仪主要有无触点电动脉冲控制仪（即电控）、气动脉冲控制仪（即气控）和机械脉冲控制仪（即机控）三种。从使用情况看，以无触点电动脉冲控制仪居多。

以上三种控制仪都是采用定时控制清灰方式，即固定喷吹周期，定时喷吹清灰。这种方式虽比人工控制清灰方式优越，但由于在实际运行中除尘器进口含尘浓度、过滤风速、喷吹压力等因素都会随时间而产生波动，因此当采用定时控制时，除尘器的实际阻力往往不同于设计的阻力（即预定的阻力）。实际阻力高于设计阻力时，除尘系统的风量会因此而降低，不但影响除尘效果，还会影响吸尘罩的吸尘效果；实际阻力低于设计阻力时，会造成除尘器阻力尚未达到设计阻力就过早地进行喷吹清灰。喷吹清灰次数过多不但使压缩空气消耗量增加，而且会使除尘效率下降，影响滤袋和波纹膜片的寿命。

为了克服这种现象，近来又有采用定阻力控制的清灰方式，如 AL-3 型电控仪，即把除尘器的设计阻力作为控制仪的工作点，使喷吹周期随除尘器阻力的变化而改变。定阻力控制清灰方式能避免定时控制清灰方式存在的缺点，因而这种方式更为合理。

脉冲喷吹袋式除尘器喷吹清灰用的压缩空气消耗量主要取决于喷吹压力、喷吹周期、喷吹时间以及脉冲阀数量等因素，因此，压缩空气消耗量可按下式计算：

$$L=a\frac{nq}{T} \tag{6-20}$$

式中 n——脉冲阀数量，个；

T——喷吹周期，min；

a——附加系数（包括管道漏气损失），一般取 1.2；

q——每个脉冲阀喷吹一次的耗气量，m^3。当喷吹压力为（5～7）×10^5Pa、喷吹时间为 0.1～0.2s 时，每个脉冲阀喷吹一次的耗气量为 0.01～0.034m^3，计算耗气量时可取 0.022m^3。

在通常的脉冲袋式除尘器中，为了达到必需的清灰效果，喷吹压力要求达到（5～7）×10^5Pa，这样不仅需要消耗过多的能量，同时一般工厂企业的压缩空气管网往往达不到这么高的压力，配置专门的空压机，又会增加设备投资和维护工作量。为此近年来对降低喷吹压力进行了研究，提出以下两种方法。

（1）用直通脉冲阀代替直角脉冲阀（见图 6-27）。它与目前使用的直角形（压气进口和出口成 90°角）单膜片或双膜片脉冲阀相比，阻力大大减小，喷吹压力可降低约 50kPa，在高压力时过滤速度可提高约 10%。

（2）采用低压喷吹系统。主要采取以下措施来降低喷吹压力：采用直通脉冲阀；适当加大喷吹管直径；用特制的喷嘴代替喷吹孔。实验结果表明，在同一喷吹时间下，喷吹压力为 3×10^5Pa 时的压缩空气喷吹量，与采用直角脉冲阀的脉冲喷吹袋式除尘器在 6×10^5Pa 时的喷吹量相同，即喷吹压力可降低 1/2。由于喷吹压力降低，膜片的寿命可延长，维修的工作量可减少。

20 世纪 70 年代末，我国从德国引进一种环隙喷吹脉冲袋式除尘器，它采用环隙式引射管进行脉冲喷吹清灰，如图 6-28 所示，由带有连接套管及环形通道的上体和起喷射管作用的下体组成。上下体之间有一狭窄的环形缝隙。各引射管之间借助于快速拆卸的插接管与压缩空气分配管相连接，滤袋及其套框共同嵌吊在环隙式引射管上。

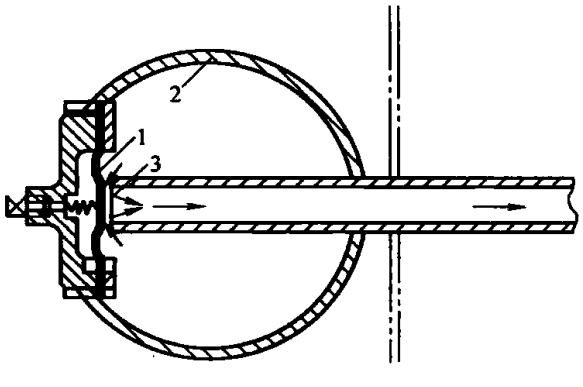


图 6-27 直通阀结构示意

1—膜片；2—气包外壁；3—喷吹管口

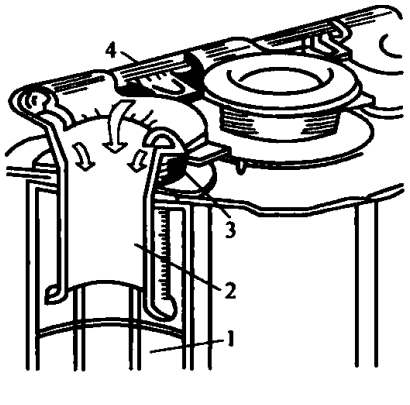


图 6-28 环隙式引射管结构原理

1—滤袋；2—文丘里管；3—环缝喷射器；4—喷吹管

这种环隙喷吹结构，安装和维护简单、方便、可靠，与普通的喷孔-文丘里管式脉冲袋式除尘器相比，喷吹清灰效果好，可提高过滤风速 66%以上。但压缩空气多耗 25%左右。此外，脉冲阀采用双膜片结构，提高了可靠性和抗干扰能力。

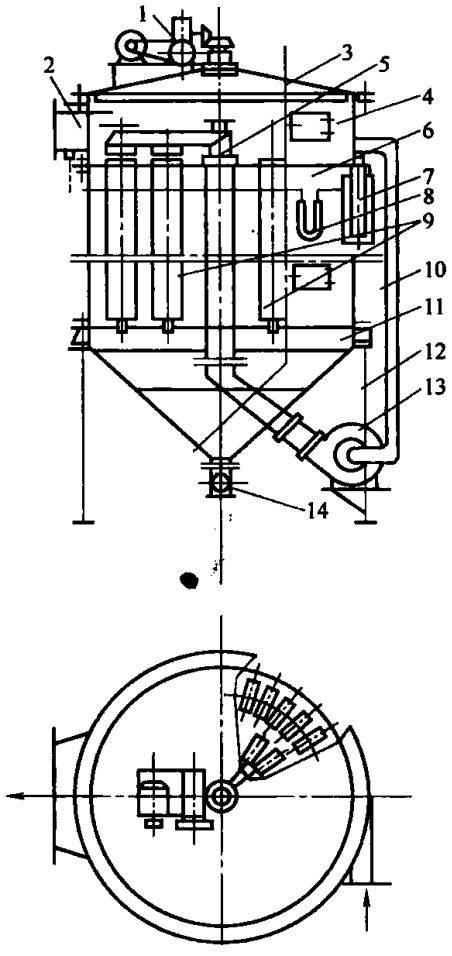


图 6-29　回转反吹扁袋除尘器

1—减速机构；2—净气出口；3—上盖；4—上箱体；5—反吹旋臂；6—中箱体；7—含尘气体进口；8—U 形压力计；9—扁滤袋；10—循环风管；11—灰斗；12—支架；13—反吹风机；14—排灰装置

此外，脉冲袋式除尘器还有顺喷、对喷等结构形式，在此不一一列举。

6. 回转反吹扁袋除尘器

扁袋除尘器除了楔形扁袋形式外，还有回转反吹扁袋除尘器，如图 6-29 所示。这种除尘器外壳为圆筒形，扁袋呈辐射形布置在圆筒内，根据所需的过滤面积，滤袋可以布置成 1 圈、2 圈甚至 4 圈。滤袋断面呈梯形，长边为 320mm，两短边分别为 40mm 和 80mm，袋长为 3～6m。

含尘气体沿筒体切向引入，靠离心力作用使粗尘分离，然后进入滤袋过滤（为外滤式），净气由上箱体引出。滤袋清灰采用回转臂反吹风方式，反吹风量约占过滤风量的 15%左右，反吹风机风压约为 5kPa 左右，回转臂靠装在除尘器顶盖上的电动机和减速器带动。这种除尘器具有以下特点：

(1) 除尘器进口按旋风除尘器设计，能起局部旋风作用，以减轻滤袋粉尘负荷。

(2) 除尘器自带反吹风机，不受使用场合压缩空气源限制，易损部件少，反吹风作用距离大，可采用长滤袋，充分利用空间，占地面积小。

(3) 采用梯形滤袋在圆筒内布置，结构紧凑。据计算，在同一筒体空间内，采用梯形扁袋比圆袋多 32%的过滤面积。

(4) 除尘器上盖上设有回转揭盖及换袋入孔，换袋时不必揭上盖。

(5) 圆筒形外壳受力均匀，用在易爆的烟气（如电弧炉烟气）净化中，可以防止变形。

这种除尘器存在的主要问题是：内、外圈滤袋的反吹时间不同，滤袋易损伤，各滤袋的阻力和负荷皆有差别。

7. 预涂层袋式除尘器

在袋式除尘器的滤袋上添加预涂层（助滤剂）来捕集污染物的除尘器称为预涂层袋式除尘器。

袋式除尘器是一种高效除尘器，但传统的袋式除尘器难于处理粘着性、固着性强的粉尘，不能同时脱除含尘气体中的焦油成分、油成分、硫酸雾等污染物，否则滤袋上就会出现硬壳般的结块，导致滤袋堵塞，使袋式除尘器失效。用它来处理低浓度含尘气体时，除

尘效率也不高。1962 年，美国一家公司在玻璃纤维上添加预涂层（助滤剂为煅烧白云石）来捕集锅炉烟气中冷凝的 SO_3 液滴（H_2SO_4）获得成功；1973 年，吉路德又提出在铝工业中用加预涂层的滤料来捕集油雾的报告。这充分说明，在袋式除尘器的滤袋上添加恰当的助滤剂作预涂层能够同时除脱气体中的固、液、气三相污染物，为袋式除尘器的应用开创了新的途径。

预涂层袋式除尘器的除尘系统如图 6-30 所示，它由预除尘器、助滤剂自动给料装置、预涂层袋式除尘器（滤袋为圆筒开放型，安装在上部和下部花板上）、排风机和消声装置等组成。预除尘器内装有金属纤维状填充层，用以除去粗粉尘，并起阻火器作用。在起始含尘浓度较低和没有火星进入预涂层袋式除尘器的情况下，可以不设置预除尘器。

预涂层袋式除尘器与传统的袋式除尘器主要不同之处是配有助滤剂自动给料装置。在进行过滤前，由助滤剂给料装置自动把助滤剂预涂在滤袋内表面上，使滤袋内表面形成性能良好的预涂层。预涂层由助滤剂附着层和助滤剂过滤层组成如图 6-31 所示。

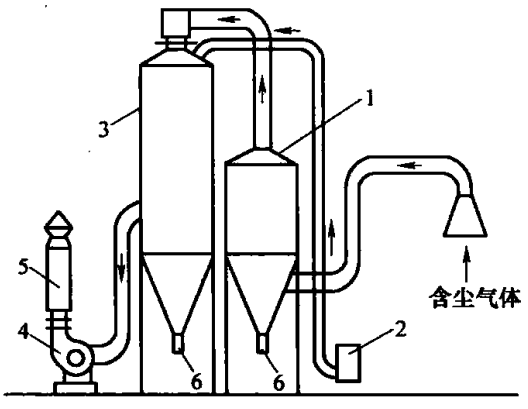


图 6-30　预涂层除尘系统

1—预除尘器；2—助滤剂自动给料装置；3—预涂层袋式除尘器；4—排风机；5—消声装置；6—排灰阀

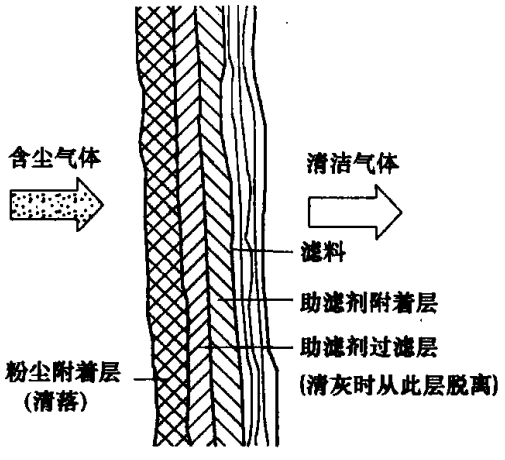


图 6-31　预涂层滤料

过滤时，带有气、液相污染物的含尘气体先进入预除尘器，除去粗粉尘，未被捕集的粉尘（包括气、液相污染物）随气流从预涂层袋式除尘器顶部进入滤袋室，形成筒形滤袋时，粉尘被阻留在滤袋内表面的预涂层上，净化后的气体经风机排入大气中。随着粉尘在滤袋上的积聚，粉尘附着层逐渐增厚，除尘器阻力也相应增加。当阻力达到规定数值时，反吹风机构和振动器同时动作，对滤袋进行反吹清灰，将粉尘附着层和助滤剂过滤层一起清落下来。清灰后，助滤剂自动给料装置重新进行添加作业，添加时间可由定时器控制。由于除尘器是多室结构，所以各室可按确定的程序进行添加作业和实现过滤与清灰过程。

目前用于预涂层袋式除尘器的助滤剂尚未定型，仍处于研制阶段。一般来说，比表面积大，涂于滤袋后不致使过滤阻力增加过多，并能吸附、吸收或中和气、液相污染物的微细粉料适合作助滤剂。选择恰当的助滤剂是提高预涂层袋式除尘器捕集效果的关键。例如用比表面积大于 $45m^2/g$ 的氧化铝粉末，在袋式除尘器前的反应器中吸收从铝电解炉产生的带有氟化合物的气体时，净化效率可达 99%以上。

预涂层袋式除尘器有以下几个特点。

(1) 由于助滤剂的作用，预涂层袋式除尘器能净化传统的袋式除尘器所不能净化的含有焦油成分、油成分、硫酸雾、氟化物和露点以下的含尘气体，对粘着性、固着性强的粉尘也比较容易处理。

(2) 由于助滤剂起着保护滤料表面的作用，故滤袋的使用寿命可以延长。

(3) 可以作为空气过滤器，用于净化精密机器装配车间、电气室、制药厂、净化室，大型空压机进口的低浓度含尘空气。

虽然预涂层袋式除尘器和助滤剂在捕集某些气、液相污染物上已确认有效，但都是对特定的污染物和特定的工艺过程中取得的实践经验，对其他污染物和工艺过程是否适用还有待进一步研究和探讨。

8. 颗粒层除尘器

颗粒层除尘器是利用颗粒状物料（如硅石、砾石、陶粒、焦炭、玻璃屑等）作填料层的一种内部过滤式除尘装置。其滤尘机制与袋式除尘器相似，主要靠筛滤、惯性、拦截及扩散作用等，使粉尘附着于颗粒滤料及尘粒表面上。随着粉尘不断积聚，对微细粉尘的捕集效果也越来越好，但颗粒层的阻力也逐渐上升。当阻力达到允许值时，可通过搅动、反吹等方式将积聚于颗粒层中的粉尘清除出来，最后落入灰斗中。

颗粒层除尘器的结构形式很多，耙式颗粒层除尘器乃是迄今为止使用较多的一种。图6-32为单层耙式颗粒层除尘器。

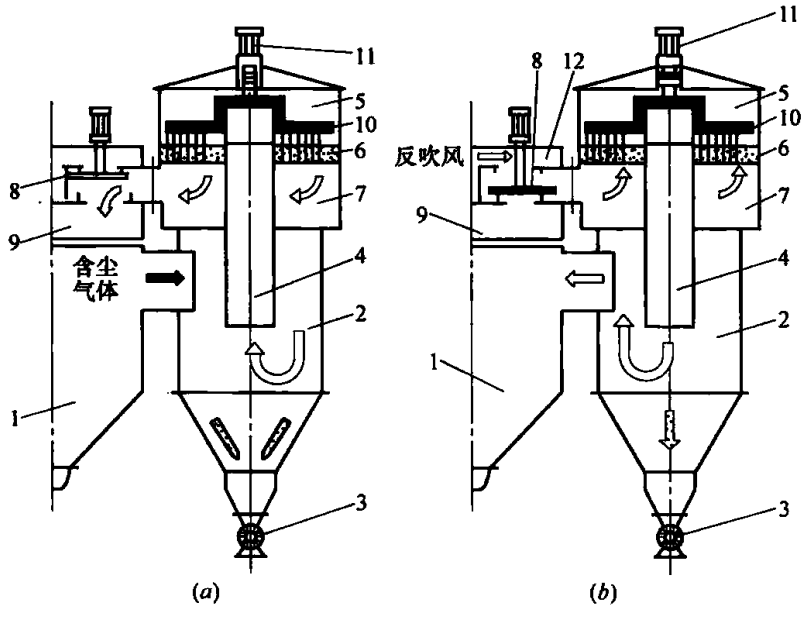


图 6-32 单层耙式颗粒层除尘器

(a) 过滤状态；(b) 清灰状态

1—含尘气体总管；2—旋风筒；3—排灰阀；4—中心管；5—过滤室；6—颗粒层；7—净气室；8—切换阀；9—净气总管；10—耙子；11—电机；12—反吹风口

含尘气体由含尘气体总管1切向进入颗粒层下部的旋风筒2，粗颗粒粉尘在此被分离至灰斗，未被分离的细颗粒粉尘随同气流通过中心管4进入过滤室5中，然后向下通过颗粒层6进行过滤，净化后的气体由净气室7进入净气总管9，最后经排风机排至室外。当颗粒层阻力达到给定值（900～1100Pa）时，除尘器开始清灰，此时切换阀8将净气总管9关闭而打开反吹风口12。从反吹风机（图6-32中未示出）送来的反吹气流先进入净气

室 7，然后以相反的方向通过颗粒层 6，反吹气流将积聚在颗粒层表面和内部的粉尘吹起，并将其带走，通过中心管 4 进入下部的旋风筒 2 内，部分粉尘在此沉降，气体返回到含尘气体总管 1，进入到与其并联的其他正在工作的颗粒层除尘器中净化。在反吹清灰过程中，电机 11 经减速机构减速后带动耙子 10 转动。耙子的作用是打碎颗粒层中生成的气泡和尘饼，并使颗粒松动，以利于粉尘与颗粒分离；同时将颗粒层表面耙松耙平，使过滤时气流能均匀通过颗粒层。单层颗粒层除尘器处理风量有限，增加层数可以加大除尘器的处理风量。

这种过滤器一般采用多筒结构，目前采用的有 3～20 个筒，单筒直径有 1.3m、1.5m、1.7m、2.0m、2.5m 及 2.8m 多种规格，排列成单行或双行，用一根含尘气体总管、净气总管和反吹风总管连接起来。旋风筒用 3～5mm 钢板制作。

每个单筒可连续运行 1～4h（视含尘浓度而定），反吹清灰时只有一部分（50%～70%）粉尘从颗粒层中分离出来，并在旋风筒中沉降。反吹空气量取决于过滤器大小和粉尘特性，约为总气量的 3%～8%。气体温度高、湿度大时，可用热空气反吹。这类过滤器的过滤速度一般为 33～50m/min，含尘浓度高时可采用 25m/min。进口含尘浓度可允许高到 20g/m³，一般在 5g/m³ 以下，其中约有 90%在旋风筒中被净化，除尘效率可达 95%以上，压力损失约为 1～2kPa。

颗粒层除尘器有两种类型：一类叫塔式旋风颗粒层除尘器，含尘气体经旋风除尘器预净化后引入带梳耙的颗粒层除尘器，而颗粒层反吹清灰的含尘气流再返回旋风除尘器。采用 2～4.5mm 石英砂作充填层，厚度为 100mm，过滤风速为 30～40m/min，反吹风速 45～50m/min，反吹时间 1.5min，反吹周期 30～40min，总压力损失为 1.7～2kPa，总除尘效率在 95%以上。另一类叫沸腾颗粒层除尘器（见图 6-33），不设梳耙清灰，反吹清灰时使颗粒层处于沸腾状态。

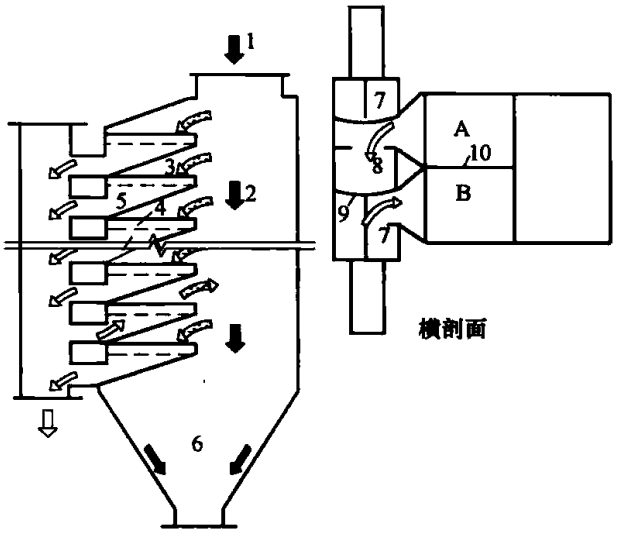


图 6-33　沸腾颗粒层除尘器示意

1—进气口；2—沉降室；3—过滤空间；4—颗粒层；5—下筛网；6—灰斗；7—反吹风口；8—净气口；9—气缸阀门；10—隔板；A,B—过滤断面

采用平均直径为 1.3～2.2mm 的石英砂滤层，厚度为 100～150mm，过滤风速为 15～25m/min，反吹风速为 50～73m/min，反吹时间为 5～10s，反吹周期视含尘浓度而定，可从 4min（浓度为 60g/m³）到 48min（浓度为 5g/m³）。除尘器压力损失为 0.8～1.2kPa，反吹总压力损失为 1.5～2.6kPa，用于炼铁烧结机尾废气的除尘效率可达 96%。

颗粒层除尘器能耐 350℃的高温，短时间可耐温 450℃，温度再高时需要锅炉钢板制造，可耐温 450～550℃，造价比用普通钢板高 20%左右。

6.2.2.6　袋式除尘器的应用

袋式除尘器作为一种高效除尘器，广泛用于各种工业废气除尘中，如轻工、机械制

造、建材、化工、有色冶炼及钢铁企业等。它比电除尘器的结构简单，投资省，运行稳定，还可以回收因比电阻高而难于回收的粉尘[10]。它与文丘里管洗涤器相比，动力消耗小，回收的干粉尘便于综合利用，不存在泥浆处理的问题。因此，对于细而干燥的粉尘，采用袋式除尘器净化是适宜的。

袋式除尘器不适用于净化含有油雾、凝结水及黏结性粉尘的气体，一般也不耐高温。尽管采用某些耐高温的合成纤维和玻璃纤维等滤料，应用范围有所改善，但在一般情况下，气体温度宜低于100℃。因此，在处理高温烟气时存在着烟气的冷却降温问题。常采用的冷却方式有三种：①喷雾塔（直接蒸发冷却）；②表面换热器（用水或空气间接冷却）；③混入室外冷空气。三种冷却方式各有优缺点，冷却后气体流量按③→①→②的顺序减小，方式②能使除尘器体积达到最小，但设备费却顺着②→①→③的顺序降低。采用喷雾蒸发冷却方式，会导致气体露点升高，粉尘容易粘结在滤料上，且存在腐蚀和水污染问题。所以除非需要急冷外，不能大量采用这种方式。一般多采用换热器冷却，特别是采用余热锅炉时，可以做到能量的回收。作为气体温度的最后调节，可以考虑采用混入少量室外冷空气。采用何种烟气冷却方式，要依具体条件而定。此外，袋式除尘器占地面积大，滤袋更换和检修较麻烦，工作环境也较差。

6.3 烟气脱硫技术

自20世纪70年代世界上开始安装第一套大容量火电厂烟气脱硫（FGD）装置以来，烟气脱硫技术已经历几十年的发展过程，目前已投入应用的烟气脱硫技术有十余种。随着世界各国对能源生产过程中环境保护问题的重视，烟气脱硫已成为一项新兴的洁净煤发电产业而得到迅速的发展[11]。

世界上烟气脱硫技术的发展经历了以下3个阶段：

（1）20世纪70年代，以石灰石湿法为代表的第一代烟气脱硫。

（2）20世纪80年代，以干法、半干法为代表的第二代烟气脱硫。主要有喷雾干燥法、炉内喷钙加炉后增湿活化（LIFAC）、烟气循环流化床（CFB）、循环半干法脱硫工艺（NID）等。这些脱硫技术基本上都采用钙基吸收剂，如石灰或消石灰等。随着对工艺的不断改良和发展，设备可靠性提高，系统可用率达到97%，脱硫率一般为70%～95%，适合燃用中低硫煤的中小型锅炉。

（3）20世纪90年代，以湿法、半干法和干法脱硫工艺同步发展的第三代烟气脱硫。

由于技术和经济上的原因，一些烟气脱硫工艺已被淘汰，而主流工艺，如石灰石-石膏湿法、烟气循环流化床、炉内喷钙加炉后增湿活化、喷雾干燥法、气体悬浮吸收脱硫工艺（GSA）以及改进后的NID却得到了进一步的发展，并趋于成熟。这些烟气脱硫工艺的优点是：脱硫率高（可达95%以上）；系统可利用率高；工艺流程简化；系统电耗低；投资和运行费用低。

脱硫反应产物的处理方式有抛弃法和回收法。抛弃法将脱硫反应的废渣以某种方式抛弃，不回收。其主要优点是设备简单，操作较容易，投资及运行费用较低。但废渣需要占用场地堆放，容易造成二次污染。当烟气中SO_2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，多采用抛弃法。回收法是将烟气脱硫的产物作进一

步处理，从而可以作为一种副产品加以回收利用，变害为利。回收法的另一方面的意义是有些工艺中脱硫剂的再生使用。回收法多数采用闭路循环流程，避免或大大减少了二次污染。但是，流程较复杂，运行难度较大，投资和运行费用均较高。

脱硫剂的使用可以采用再生法和非再生法。在某些脱硫工艺中，脱硫剂在使用后可以采取某种比较经济的方式进行再生，从而循环利用。另一些工艺中脱硫剂为一次性使用，与脱硫产物一起抛弃或回收利用。

目前广泛使用的脱硫剂的种类包括：钙基脱硫剂、氨基脱硫剂和钠基脱硫剂，还有其他碱性物质、活性炭等。

1. 钙基脱硫剂

钙基脱硫剂主要是石灰石、石灰和消石灰，具有资源丰富、开采容易、价格相对低廉等特点[12]。

石灰石在大自然中的储量非常丰富，无毒、无害，在处置和使用过程中十分安全，是有效吸收烟气中 SO_2 的理想吸收剂，但不能有效地脱除 SO_3。石灰石作脱硫剂使用时，必须磨制成颗粒粉末，或者制成浆液。

石灰的主要成分是 CaO，自然界没有天然的石灰资源。烟气脱硫使用的石灰都是将石灰石煅烧后而成的。石灰的优劣完全取决于煅烧过程中质量的控制，否则会混有大量的欠烧或过烧的杂质，影响脱硫效率和运行费用。用于脱硫的石灰要求必须采用机立窑或旋转窑烧制，由于煅烧过程是吸热反应，因此，要消耗一定的燃料，同时会产生 SO_2 等有害气体。

石灰作为吸收剂，比石灰石具有更高的活性。因此，单位质量的脱硫效率比石灰石高约一倍，是一种能高效吸收 SO_2，同时也能吸收 SO_3 的脱硫剂。石灰容易吸收空气中的水分，在储运时应注意防潮。石灰主要用在石灰-石膏湿法脱硫、喷雾干燥半干法脱硫和循环流化床烟气脱硫工艺等。

消石灰是石灰加水经消化反应后的生成物，主要成分是 $Ca(OH)_2$。在消化过程中石灰粉化成约 10μm 粒径的粉末状，作为吸收剂无需再经过磨粉工艺。$Ca(OH)_2$ 的分子量比 CaO 大，即单位质量中 Ca 的含量比 CaO 少。消石灰容易吸收空气中的 CO_2，还原成活性低的 $CaCO_3$。由于其在温度较低时具有很高的与 SO_2 和 SO_3 反应活性，在脱除 SO_2 的同时，几乎能够脱除烟气中全部的 SO_3。消石灰一般应用在旋转喷雾干燥、炉内喷钙加尾部增湿活化、烟气循环流化床脱硫等工艺，也可作为管道喷射脱硫工艺的吸收剂。

2. 氨基脱硫剂

氨一般以氨水或液氨的形态作为脱硫的吸收剂，主要用于氨洗涤工艺和电子束辐照脱硫工艺。氨基脱硫剂的活性很好。因此，在同样条件下，其用量比其他脱硫剂少。采用氨基脱硫剂工艺的副产品为硫酸铵，可用作农业化肥。但氨成品的价格较高，来源受限，并存在氨的泄露造成环境污染等问题。

3. 钠基脱硫剂

目前用作脱硫剂的钠基化合物包括 Na_2SO_3、Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 等，分别应用于湿法洗涤烟气脱硫工艺和用于炉内喷射、管道喷射等工艺的脱硫吸收剂，脱硫效果好，并且兼有一定的脱氮作用。钠基脱硫剂可以再生，以循环利用。使用钠基脱硫剂的主要问题是脱硫剂的来源困难，价格相对较高。另外，脱硫产物中的钠盐易溶于水，造成灰场水体的

污染。

4. 活性炭吸附剂

活性炭是一种具有优异吸附和解吸性能的含碳物质，具有稳定的物理化学性能。活性炭孔隙结构优良，比表面积大，吸附其他物质的容量大，且具有催化作用，一方面能使被吸附的物质在其孔隙内集聚；另一方面又能在一定的条件下将其解吸出来，并保持碳及其基团的反应能力，使活性炭得到再生。活性炭可单独来脱硫或脱氮（借助于氨），或用来联合脱硫脱氮，近年来已经开始应用于火电厂的烟气净化。

目前，火电厂烟气脱硫装置的投资和运行费用是燃煤电厂各种污染控制系统中最高的。因此，在具体选择烟气脱硫方案时，必须进行科学合理的技术、经济和环境评价，其经济性不仅取决于脱硫工艺技术本身，在很大程度上还取决于与之配合的电厂机组的具体情况，如是否为现有机组或新建机组。

6.3.1 湿法烟气脱硫工艺

6.3.1.1 湿式石灰石-石膏法脱硫

湿式石灰石-石膏法烟气脱硫（Flue Gas Desulphurization，FGD）技术是用含石灰石的浆液洗涤烟气，以中和（脱除）烟气中的 SO_2，故又称之为湿式石灰石—石膏法烟气脱硫（简称 WFGD）[13]。这种方法是应用最广泛、技术最为成熟的烟气 SO_2 排放控制技术。其特点是 SO_2 脱除率高，脱硫效率可达 95%以上，能适应大容量机组、高浓度 SO_2 含量的烟气脱硫，吸收剂石灰石价廉易得，而且可生产出副产品石膏，高质量石膏具有综合利用的商业价值。随着石灰石-石膏法 FGD 系统的不断简化和完善，不仅运行、维修更加方便，而且设备造价也有所降低。据统计，目前世界上已经投运或正在计划建设的脱硫系统中，WFGD 工艺占 80%左右。从近年国内脱硫实践看，脱硫投资已有大幅度的降低。综合各方面的情况，WFGD 最适合大机组脱硫的需要。

在湿式石灰石-石膏法脱硫工艺中作为液相化学反应的结果使气态物质和液态悬浮液之间发生物质的转化而吸收 SO_2，这是一个气液传质过程，该过程大致分为如下几个阶段：

（1）气态反应物质从气相主体向气-液界面的传递；

（2）气态反应物穿过气-液界面进入液相，并发生反应；

（3）液相中的反应物由液相主体向相界面附近的反应区迁移；

（4）反应生成物从反应区向液相主体的迁移。

用水吸收 SO_2 一般被认为是物理吸收过程，吸收过程的机理可用双膜理论来分析。根据双膜理论，在气液之间存在一个稳定的相界面，界面两侧各存在一个很薄的气膜和液膜，SO_2 分子是以分子扩散的方式通过此两个膜层的。在膜层以外的中心区，由于流体的充分湍动，SO_2 的浓度是均匀的，也就是说，SO_2 分子由气相主体传递到液相主体的过程中，其传递阻力为气膜阻力与液膜阻力之和。研究发现，SO_2 在气相中的扩散常数远远大于液相扩散常数，所以 SO_2 迁移的主要阻力集中在液膜。

为了克服液膜阻力，使 SO_2 的吸收过程能在较大推动力下以较快的速度进行，工程上采用了两项措施：一是增加液气比，并使之高度湍动，同时使液滴的颗粒尽可能的小，

以增大气-液传质面积；二是在吸收液中加入化学活性物质，比如加入 $CaCO_3$。

由 Henry 定律可知，由于活性反应物的加入，使得 SO_2 的自由分子在液相中的浓度比用纯水吸收时大为降低，从而使 SO_2 的平衡分压大大降低。这样，在总压 P 一定的情况下，会大大提高溶解的推动力，使吸收速率加快。

1. SO_2 的吸收

SO_2 进入液相，首先发生如下一系列反应：

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \tag{6-21}$$

$$H^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-} \tag{6-22}$$

上式表示的溶液成分与溶液的 pH 有关，图 6-34 表示了这种关系。从图 6-34 中可以看出，在 pH 为 7.2 时，溶液中存在亚硫酸根和亚硫酸氢根离子；而 pH 为 5.0 以下时，只存在亚硫酸氢根离子。当 pH 继续下降到 4.5 以下时，随着 pH 的降低，SO_2 水化物的比例逐渐增大，与物理溶解 SO_2 建立平衡。在该工艺中，吸收液的 pH 基本上在 5.0～6.0 之间，所以进入水中的 SO_2 主要以亚硫酸氢根离子 HSO_3^- 的形式存在。

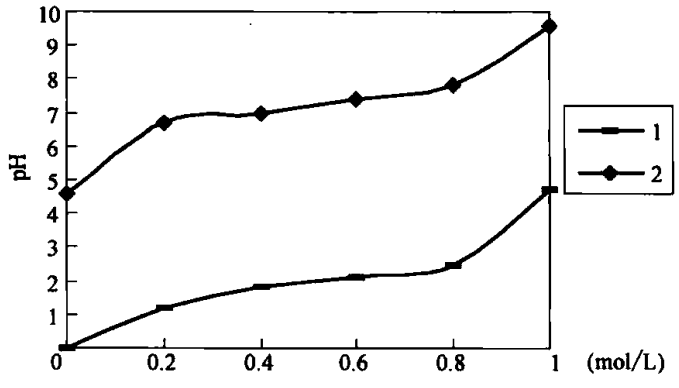


图 6-34　SO_2 在水中的溶解

注：2 线以上的区域为 SO_3^{2-} 离子存在区域，2 线以下 1 线以上的区域为 HSO_3^- 离子存在区域
1 线以下的区域为 $SO_2 + H_2O$ 与 H_2SO_3 平衡区域

2. 硫酸盐的形成

SO_2 在水溶液中氧化动力学的研究，如图 6-35 所示，亚硫酸氢根离子 HSO_3^- 在 pH 为 4.5 时氧化速率最大。

但实际运行中，浆液的 pH 在 5.4～5.8 之间，在此条件下，HSO_3^- 离子很不容易被氧化，为此，工艺上采取向循环槽中鼓入空气的方法，使 HSO_3^- 强制氧化成 SO_4^{2-}，以保证反应按下式进行：

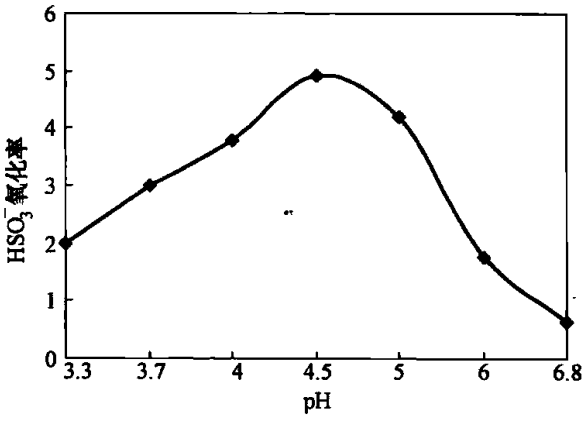


图 6-35　pH 对 HSO_3^- 氧化率的影响

$$HSO_3^- + 1/2O_2 \rightleftharpoons HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+ \tag{6-23}$$

氧化反应的结果，使大量的 HSO_3^- 转化成 SO_4^{2-}，使反应得以向右进行。加之生成的 SO_4^{2-} 会与 Ca^{2+} 发生反应，生成溶解度相对较小的 $CaSO_4$，更加大了 SO_2 溶解的推动力，

从而使 SO_2 不断地由气相转移到液相，最后生成有用的石膏。亚硫酸盐的氧化除受 pH 的影响外，还受到诸如锰、铁、镁这些具有催化作用的金属离子的影响，这些离子的存在，加速了 HSO_3^- 的氧化速率。这些微量浓度的金属离子主要是通过吸收剂引入的，烟气也会将这些离子带入到洗涤悬浮液中。

形成硫酸盐之后，俘获 SO_2 的反应进入最终阶段，即生成固态盐类结晶，并从溶液中析出。在该工艺生成的是硫酸钙，从溶液中析出成为石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$。

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow \tag{6-24}$$

3. 石膏的结晶

石膏结晶对整个工艺过程是非常重要的，所以控制石膏结晶，使其生成大量易于分离和脱水的石膏颗粒，是很重要的。在可能的条件下，石膏晶体最好形成粗颗粒，因为层状尤其是针状晶体有结成毡状的趋势，也可能形成非常细的颗粒，这样一方面非常难脱水，另一方面也可能引起系统结垢。因此，工艺上必须控制石膏溶液的相对过饱和度，以保证生成大颗粒的石膏。溶液的过饱和度是析出结晶的推动力，是决定结晶成核及成长速率的关键因素。工艺控制上，要在浆液中保证石膏的晶种密度，并保证石膏分子在这些晶种上继续长大，以形成大颗粒的石膏晶种。

可以采用相对饱和度 RS 来表示石膏的饱和程度，

$$RS = C/C^* \tag{6-25}$$

式中 C——溶液中石膏的实际浓度，$C=[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$；

C^*——工艺条件下石膏的饱和浓度，即石膏的溶度积常数 Ksp。

当处于平衡状态时，$RS=1$；当 $RS<1$ 时，固体趋于溶解；$RS>1$ 时，固体趋于结晶。

石膏相对过饱和度 σ 与溶液中石膏浓度的关系：

$$\sigma = (C - C^*)/C^* \tag{6-26}$$

在 $\sigma<0$ 的情况下，即溶液中离子的实际浓度小于平衡浓度（饱和浓度）时，溶液中不会有晶体析出；而在 $\sigma>0$ 的情况下，即 $C>C^*$ 时，溶液中将首先出现晶束（小分子团），进而形成晶种，并逐渐形成结晶。与此同时也会有单个分子离开晶体而再度进入溶液。这是一个动态平衡过程。

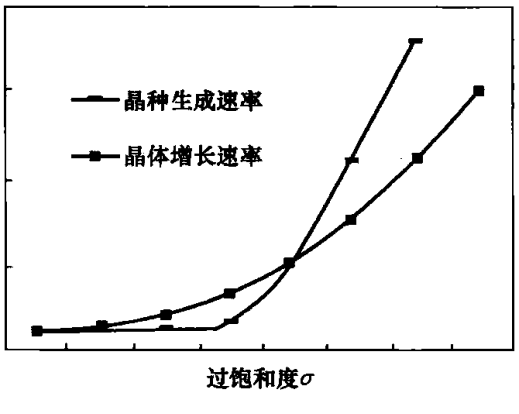


图 6-36 晶种生成速率和晶体增长速率与相对过饱和度 σ 的关系

根据相对过饱和度的不同，溶液中晶种的密度会不同。同时，随着相对过饱和度的增加，会出现一些新的晶种，这时会出现晶种生成和晶体增长两种过程。图 6-36 表示了晶体增长速率和晶种生成速率与相对过饱和度 σ 之间的定性界限关系。在饱和的情况下（$\sigma=0$），分子的聚集和分散处于平衡状态，因此晶体的增长和晶种生成的速度均为 0。当达到一定的相对过饱和度时，生

成的晶种具有一定的密度，这时晶体会呈现指数增长，在此情况下，现有的晶体可进一步增长而生成大的石膏颗粒。当达到较大的过饱和度时，晶种的生成速率会突然迅速加快而产生许多新颗粒（均匀晶种），此种情况下将趋向于生成针状或层状晶体，这在工艺上是不希望出现的。

根据以上分析，保持亚稳平衡区域中相对过饱和度为适当值时，可使浆液中生成较大的晶体。为保持脱硫装置的正常运行，维持这些条件非常重要。工艺上一般控制相对过饱和度 $\sigma=0.1\sim0.3$（或相对饱和度 RS 为 1.1～1.3），以保证生成的石膏易于脱水，同时防止系统结垢。若有足够的时间，能形成大小为 100μm 及其以上的石膏晶体，这种石膏将非常容易脱水。

通过 pH 的变化来改变氧化速率有可能直接影响浆液中石膏的相对过饱和度。图 6-35 中定性地显示在 pH 为 4.5 时，亚硫酸氢盐的氧化作用最强。而在 pH 偏离时，HSO_3^- 的氧化率将减少。事实上，当 pH 降到足够低时，溶液中存在的只是水化了的 SO_2 分子，这对氧化相当不利。因此，用控制浆液 pH 的手段来影响石膏的过饱和度也是一个重要手段。

4. 石灰石的溶解

通过加入吸收剂，一方面可以消耗溶液中的氢离子，另一方面得到了作为最终的固态物石膏所需的钙离子。为达到此目的，可以加入石灰石 $CaCO_3$：

$$CaCO_3+H^+\rightleftharpoons Ca^{2+}+HCO_3^- \tag{6-27}$$

这是以 $CaCO_3$ 作为吸收剂进行脱硫时的关键步骤，也已被大量实验研究和工程实践所证明。新产生的 HCO_3^- 离子与碳酸建立平衡：

$$HCO_3^-+H^+\rightleftharpoons H_2CO_3\rightleftharpoons H_2O+CO_2 \tag{6-28}$$

这个基本反应的结果是消耗了额外的氢离子。

一般在实际工程运行的 pH 下，还会生成一小部分的半水硫酸钙沉淀，这也是造成设备结垢的原因之一。

石灰石的溶解由化学过程（反应动力学过程）和物理过程（反应物从石灰石粒子中迁移出的扩散过程）两个因素决定。当 pH 在 5.0～6.0 之间时，这两种过程一样重要。但是在 pH 较低时，扩散速度限制着整个过程；而在碱性范围内，颗粒表面的化学动力学过程是起主要作用的。

低 pH 有利于 $CaCO_3$ 的溶解。当 pH 在 4.0～6.0 之间时，若其他参数大部分保持恒定，则石灰石的溶解速率按近似线性的规律加快，直至 pH=6.0 为止。为提高 SO_2 的俘获量，需要尽可能保持较高的 pH。因此，在给定的石灰石规格和不变的工艺条件下，只能提高石灰石浆液的浓度，以加快动力学过程，从而加快氢离子的消耗和钙离子的生成速度。但这要有一个上限，若悬浮液中 $CaCO_3$ 含量过高，在最终产物和废水中的 $CaCO_3$ 含量也都会增高。这一方面增加了吸收剂的消耗，另一方面降低了石膏的质量。工艺上一般掌握石灰石浆液浓度在 20%左右。

为了尽可能提高浆液的化学反应活性，增大石灰石颗粒的比表面积是必要的。因此，在湿式石灰石-石膏法中使用的石灰石粉，其颗粒度大都在 40～60μm 之间。

烟气脱硫的影响因素有：

（1）吸收剂

石灰石浆液的实际供给量取决于 $CaCO_3$ 的理论供给量和石灰石的品质。最终影响到石灰石浆液实际供给量的是石灰石的浓度和石灰石的品质，其中影响石灰石品质的主要因素是石灰石的纯度。石灰石是天然矿石，在其形成和开采的过程中难免会含有杂质，石灰石矿中 $CaCO_3$ 的含量从 50%～90%分布不均。送入同量的石灰石浆液，纯度低的石灰石浆液难以维持吸收塔罐中的 pH，使脱硫效率降低，为了维持 pH 必须送入较多的石灰石浆液，此时会增加罐中的杂质含量，容易造成石膏晶体的沉积结垢，影响到系统的安全性。

运行中应尽量采用纯度高的石灰石，易于控制灰浆的 pH，保证系统的脱硫效率和运行安全稳定性。石灰石中 Mg、Al 等杂质对提高脱硫效率虽有有利的一面，但是更不利的是，当吸收塔中 pH 降至 5.1 时，烟气中的氟离子与铝离子化合成氟铝复合体，形成包膜覆盖在石灰石颗粒表面。镁离子的存在对包膜的形成有很强的促进作用。这种包膜的包裹引起石灰石的活性降低，也就降低了石灰石的利用率。另一方面，杂质碳酸镁、氧化铁、氧化铝均为酸易溶物，它们进入吸收塔浆液体系后均能生成易溶的镁、铁、铝盐类。由于浆液的循环，这些盐类将会富集起来，浆液中大量增加的非钙离子，将弱化碳酸钙在溶解体系中的溶解和电离。所以，石灰石这些杂质含量较高，会影响脱硫效果。此外，石灰石中的杂质氧化硅难以研磨，若含量高则会导致磨机系统功率消耗大，系统磨损严重。石灰石中的杂质含量高，必然导致脱硫副产品石膏品质的下降。由于石灰石纯度越高价格也越高，因此采用纯度高的石灰石做脱硫剂将使运行成本增加，但这可以通过出售高品质石膏来弥补。对于石灰石湿法烟气脱硫，石灰石纯度至少控制在 90%以上。石灰石颗粒粒度越小，质量比表面积就越大。由于石灰石的消溶反应是固液两相反应，其反应速率与石灰石颗粒比表面积成正比关系，因此石灰石颗粒性能好，各种反应速率也高，脱硫效率和石灰石的利用率就高。同时，石膏中的石灰石含量低，有利于提高石膏的品质。但石灰石的粒度越小，破碎能耗越高。通常要求石灰石颗粒通过 325 目筛（44μm）的过筛率达到 95%。

在 20 世纪 70 年代末 80 年代初，脱硫率很少超过 90%，而现在的湿法脱硫工艺的脱硫率至少要达到 95%，并且可靠性高、投资降低。这些进步是由于对脱硫机理理解更加深入，吸收塔设计技术更成熟。

湿法脱硫中使用了多种添加剂，主要分为有机缓冲剂和氧化抑制剂。有机缓冲剂用来提高脱硫性能和运行灵活性；氧化抑制剂用来抑制自然氧化，使得石膏不结垢。在系统的运行过程中，缓冲剂会有两个方面的损耗：一是非溶解损耗，如化学降解、共沉淀、蒸发作用；另一种是溶解损耗，即固体中携带液体。

在强制氧化工艺中，化学降解是缓冲剂损耗的主要因素，如各种有机缓冲剂的氧化脱羧作用。对于自然氧化工艺，该问题不会发生。而共沉淀损耗随亚硫酸钙发生而不是随石膏发生。由于强制氧化系统中亚硫酸盐固体的生成量很少，因此共沉淀的损耗极少。

蒸发损耗有缓冲剂的挥发性所决定。例如，甲酸和乙酸缓冲剂的挥发性比二元酸（DBA，由古氨酸、丁二酸、己二酸组成）高，蒸发损耗也高。固体携带可溶性缓冲剂的损耗是需要考虑的重要问题，它由固体生成的量以及脱水固体中的含湿量决定。石膏固体一般比亚硫酸盐固体的含水量要少，因此溶解损耗也低。

（2）液气比

液气比（L/G）是一个重要的 WFGD 操作参数。是指洗涤每立方米烟气所用的洗涤液量，单位是 L/m^3。

脱硫效率随 L/G 的增加而增加，特别是在 L/G 较低的时候，其影响更显著。增大 L/G 比，气相和液相的传质系数提高，从而有利于 SO_2 的吸收，但是停留时间随 L/G 比的增大而减小，削减了传质速率提高对 SO_2 吸收有利的强度。在实际应用中，对于反应活性较弱的石灰石，可适当提高 L/G 比来克服其不利的影响。一般适当的 L/G 比操作范围为 15～25。

（3）pH

浆液的 pH 是 WFGD 装置运行中需要重点检测和控制的化学参数之一，它是影响脱硫率、氧化率、吸收剂利用率及系统结垢的主要因素之一。脱硫效率随 pH 的升高而提高。低 pH 有利于石灰石的溶解、HSO_3^- 的氧化和石膏的结晶，但是高 pH 有利于 SO_2 的吸收。pH 对 WFGD 的影响是非常复杂和重要的。工业 WFGD 运行结果表明，较低的 pH 可降低堵塞和结垢的风险。因此，在石灰石-石膏湿法烟气脱硫中，pH 控制在 5.0～6.0 之间较适宜。

吸收塔罐中的反应若要生成较多的石膏晶体，发达国家的运行经验证明，必须维持吸收塔罐中的 pH 大约在 5.7 左右，而罐中 pH 的维持是依靠石灰石浆液量来控制的。石灰石浆液量的调整会影响到吸收塔罐内的 pH。随着反应的进行，石灰石浆液减少导致 pH 的降低，此时必须增加石灰石浆液的供给量。

（4）钙硫比

钙硫（Ca/S）摩尔比反映了进入吸收塔的吸收剂所含钙量与烟气中所含硫量的摩尔比。Ca/S 比的值应该大于 l.0，当 Ca/S=1.02～1.05 时，脱硫效率最高，吸收剂具有最佳的利用率；

当 Ca/S 低于 1.02 或高于 1.05 以后，吸收剂的利用率（吸收剂利用率近似等于钙硫比的倒数）均明显下降，而且当钙硫比大于 1.05 以后，脱硫率开始趋于稳定。如果 Ca/S 增加过多，还会影响到浆液的 pH，使浆液的 pH 偏大，不利于脱硫反应的进行，脱硫效率降低。

（5）烟气流速

烟气流速是指设计处理烟气量的空塔截面流速，以 m/s 为单位，因此，烟气设计流速决定了吸收塔的横截面面积，也就确定了塔的直径。烟气设计流速越高，吸收塔的直径越小，可以降低吸收塔的造价。但另一方面，烟气流速越高，烟气与浆液的接触和反应时间相应减少，烟气携带液滴的能力也相应增大，升压风机的电耗也加大。

比较典型的逆流式吸收塔烟气流速一般在 2.5～5m/s 的范围内，大多数的 FGD 装置吸收塔的烟气设计流速选取为 3～4m/s，并趋向于更高的流速。

国外 FGD 装置的运行经验表明，在 SO_2 脱除率恒定的情况下，液气比 L/G 随着吸收塔烟气流速的升高而降低，带来的直接利益是可以降低吸收塔和循环泵的初投资，虽然增压风机的电耗要增加，但可由循环泵降低的电耗冲减。

因此，吸收塔烟气设计流速的选取是一个技术经济的综合比较，随着吸收塔的设计不断改进，烟气和浆液的反应吸收过程不断改善，设计和运行的烟气流速也在趋于提高。

（6）浆液停留时间的影响

浆液在吸收塔内循环一次在反应池中的平均停留时间，也叫浆液循环停留时间（τ_c），可通过反应池浆液体积（m^3）除以循环浆液总流量（m^3/min）来计算。

浆液在反应池内停留时间长，有助于浆液中石灰石与 SO_2 完全反应，并能使反应生成 $CaSO_3$ 有足够的时间完全氧化成 $CaSO_4$，形成粒度均匀、纯度高的优质脱离石膏。但是，延长浆液在反应池内停留时间会导致反应池的容积增大，氧化空气量和搅拌机的容量增大，土建和设备费用以及运行成本增加。典型湿式石灰石石膏法的浆液停留时间 τ_c 为 3.5～8min。

（7）吸收液过饱和度的影响

石灰石浆液吸收 SO_2 后生成 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$。石膏结晶速度依赖于石膏的过饱和度，在循环操作中，当超过某一相对饱和度值后，石膏晶体就会在悬浊液内已经存在的石膏晶体上生长。当相对饱和度达到某一更高值时，就会形成晶核，同时石膏晶体会在其他物质表面上生长，导致吸收塔浆液池表面结垢。此外，晶体还会覆盖那些还未及反应的石灰石颗粒表面，造成石灰石利用率和脱硫效率下降。一般控制相对饱和度低于 1.3～1.4。

6.3.1.2 湿式石灰石-石膏法脱硫工艺流程

湿式石灰石-石膏法（FGD）装置的工艺流程如图 6-37 所示。石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统原则上可由下列结构系统构成：由石灰石粉料仓和石灰石研磨及测量站构成的石灰石制备系统；由洗涤循环、除雾器和氧化工序组成的吸收塔；由回转式烟气-烟气换热器、清洁烟气冷却塔排放或湿烟囱排烟构成的烟气再热系统；脱硫风机；由水力旋流分离器和过滤皮带组成的石膏脱水装置；石膏贮存装置；废水处理系统。除尘后的烟气经过气/气换热器（GGH）被冷却后进入吸收塔，在塔内与石灰石浆液高效地进行气液接触，烟气中的 SO_2 被吸收，然后经过气/气换热器的再热侧，提高烟气温度后从烟囱排放。吸收过 SO_2 的浆液循环使用。当浆液中石膏达到一定的过饱和度时排入石膏制备系统，制取副产品石膏。

吸收剂制备系统的选择应根据吸收剂来源、投资、运行成本及运输条件等进行综合技术经济比较后确定。可供选择的吸收剂制备系统方案有：

（1）由市场直接购买粒度符合要求的粉状成品，加水搅拌制成石灰石浆液；

（2）由市场购买一定粒度要求的块状石灰石，经石灰石湿式球磨机磨制成石灰石浆液；

（3）由市场购买块状石灰石，经石灰石干式球磨机磨制成石灰石粉，加水搅拌制成石灰水浆液。

当资源落实、价格合理时，应优先采用直接购买石灰石粉的方案；当条件许可且方案合理时，可由电厂自建湿磨吸收剂制备系统。当必须新建石灰石加工粉厂时，应优先考虑区域性协作即集中建厂，且应根据投资及管理方式、加工方式、厂址位置、运输条件等因素进行综合技术经济论证。

图 6-38 所示为石灰石浆液制备系统流程图。系统由石灰石粉贮仓、石灰石粉计量和输送装置、带搅拌的浆液罐、石灰石浆液泵等组成，配制的石灰石浆液质量分数一般为 15%～20%。

图 6-38　石灰石储存和制浆系统

吸收塔是烟气脱硫系统的核心装置，吸收塔的数量应根据锅炉容量、吸收塔的容量和可靠性等确定。300MW 及以上机组宜一炉配一塔；200MW 及以下机组宜两炉配一塔。根据国外脱硫公司的经验，一般二炉一塔的脱硫装置投资比一炉一塔的装置低 5%～10%，在 200MW 以下等级的机组上采用多炉一塔的配置有利于节省投资。吸收塔的设计在湿法 FGD 系统中是十分关键的。吸收塔最主要的塔型是喷淋吸收塔，在 FGD 系统中占有突出的地位，其中逆流喷淋塔和液柱塔比较常见。

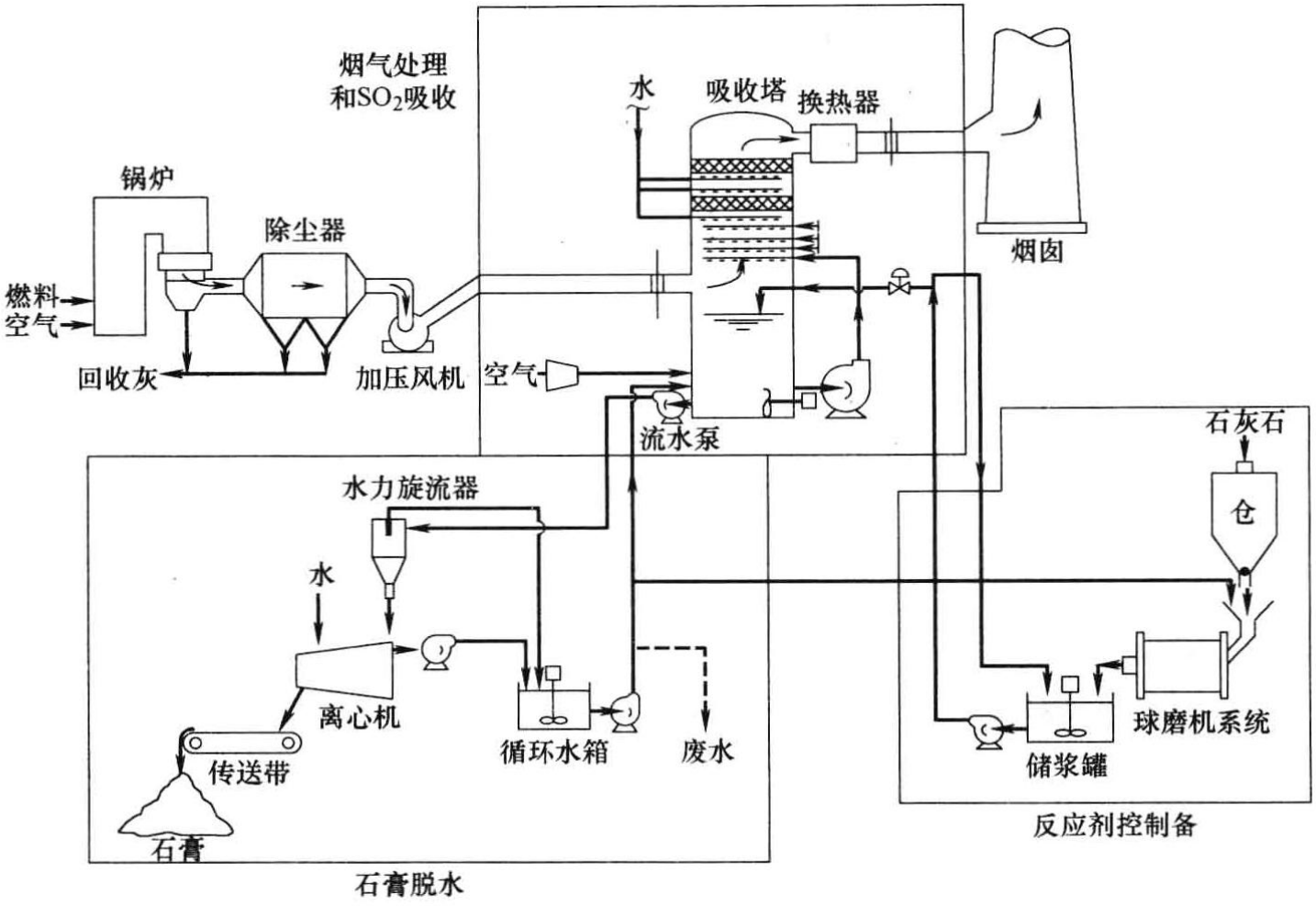
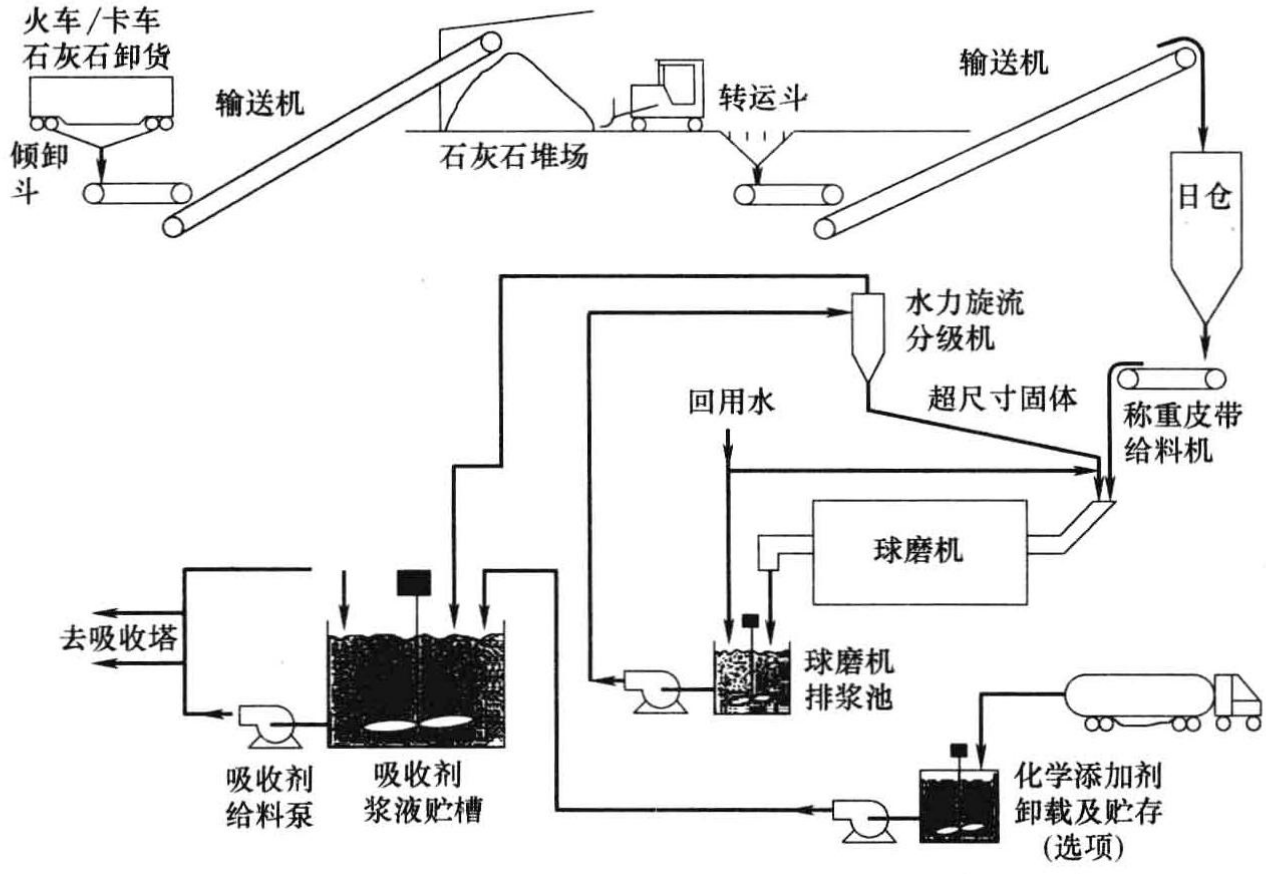


图 6-37　石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺流程



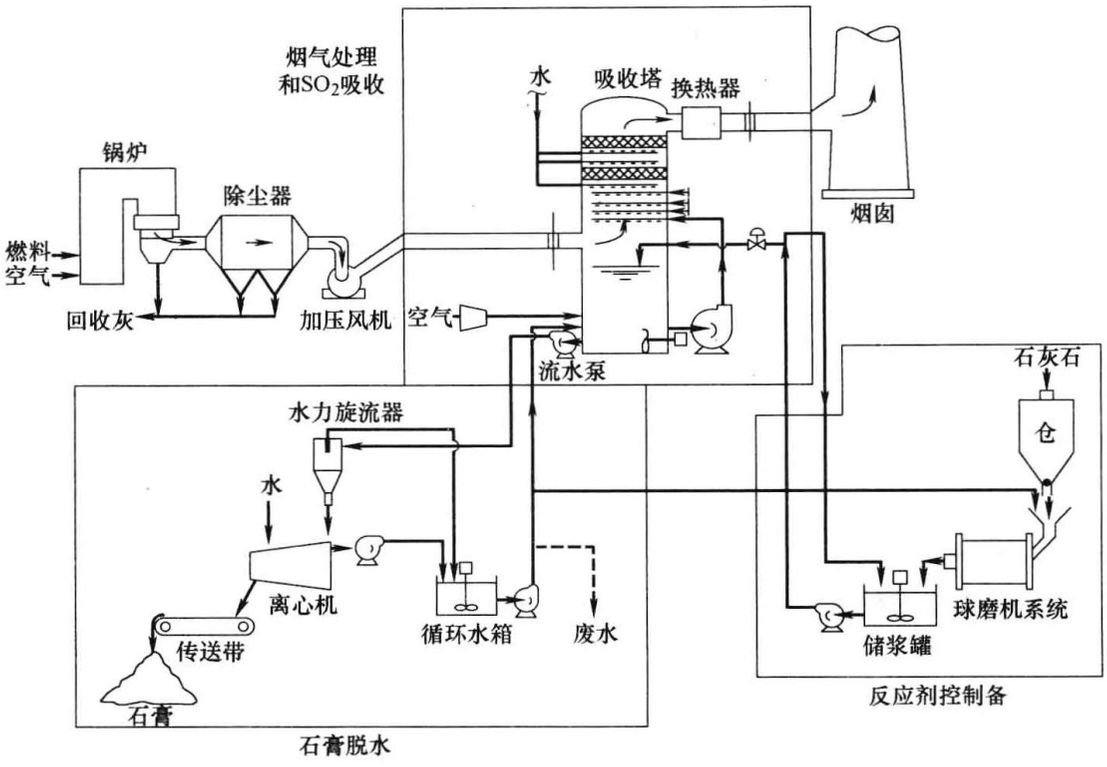


图 6-37　石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺流程

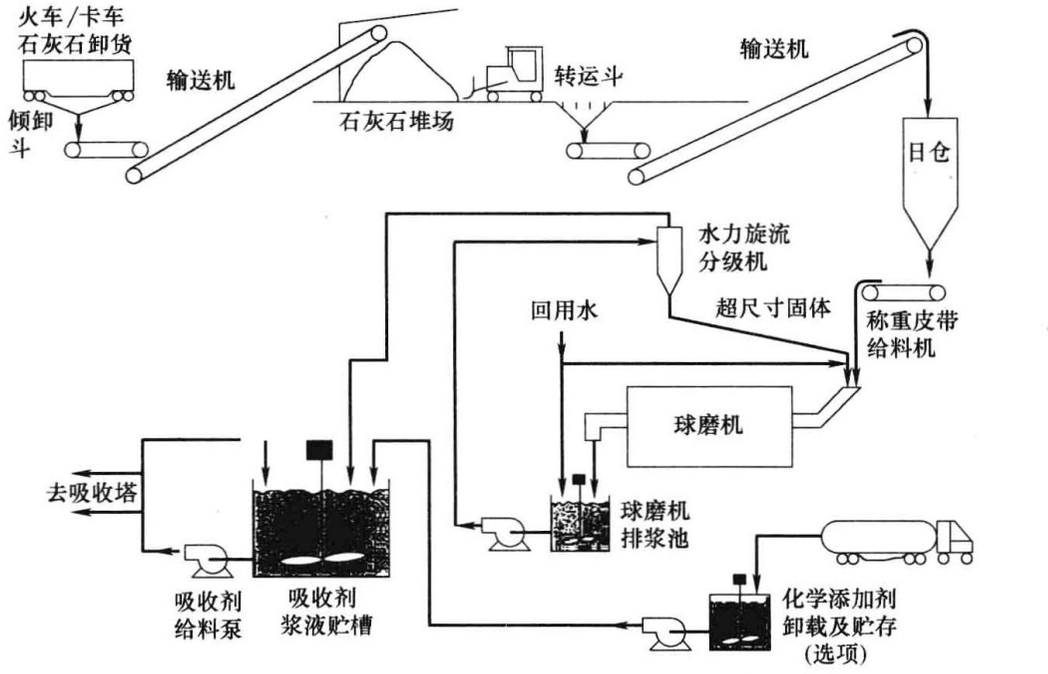


图 6-38　石灰石储存和制浆系统

吸收塔是烟气脱硫系统的核心装置，吸收塔的数量应根据锅炉容量、吸收塔的容量和可靠性等确定。300MW 及以上机组宜一炉配一塔；200MW 及以下机组宜两炉配一塔。根据国外脱硫公司的经验，一般二炉一塔的脱硫装置投资比一炉一塔的装置低 5%～10%，在 200MW 以下等级的机组上采用多炉一塔的配置有利于节省投资。吸收塔的设计在湿法 FGD 系统中是十分关键的。吸收塔最主要的塔型是喷淋吸收塔，在 FGD 系统中占有突出的地位，其中逆流喷淋塔和液柱塔比较常见。

在逆流喷淋塔中，烟气从喷淋区下部进入吸收塔与均匀喷出的吸收浆液流接触，烟气流速为3～4m/s左右，液气比与煤含硫量和脱硫率关系较大，一般在8～25L/m³之间。喷淋塔的优点是塔内部件少，故结垢可能性小，压力损失小。逆气流运行有利于烟气与吸收液充分接触，但阻力损失比顺流大。

吸收区高度为5～15m，如按塔内流速3m/s计算，接触反应时间为2～5s。区内设3～6个喷淋层，每个喷淋层都装有多个雾化喷嘴，交叉布置，覆盖率达200%～300%。喷嘴入口压力不能太高，在0.5×10^5～2×10^5Pa之间。喷嘴出口流速约为10m/s。雾滴直径约1320～2950μm，大液滴在塔内的滞留时间为1～10s，小液滴在一定条件下呈悬浮状态。图6-39为逆流喷淋吸收塔结构图。

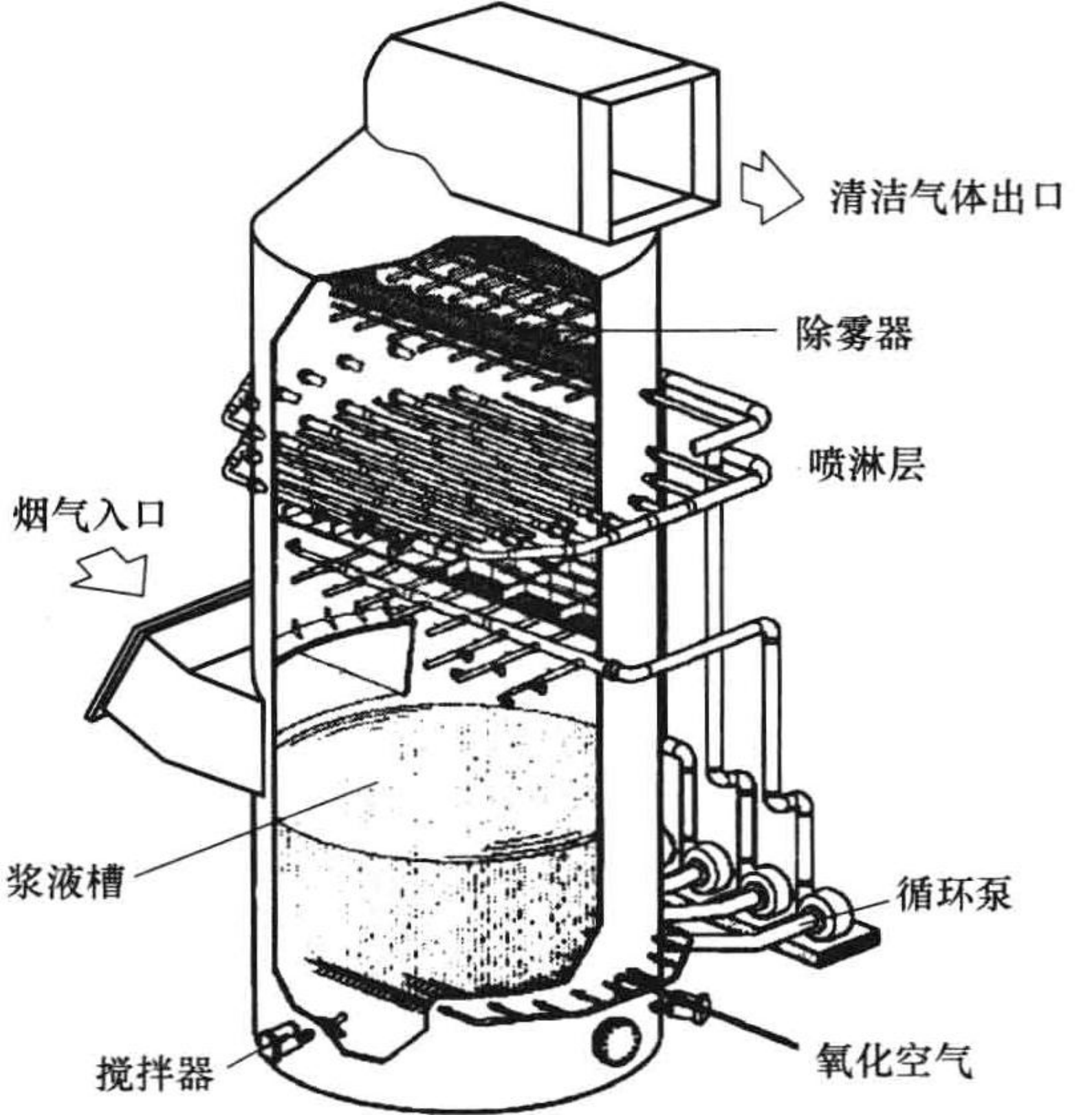
图6-39　逆流喷淋吸收塔

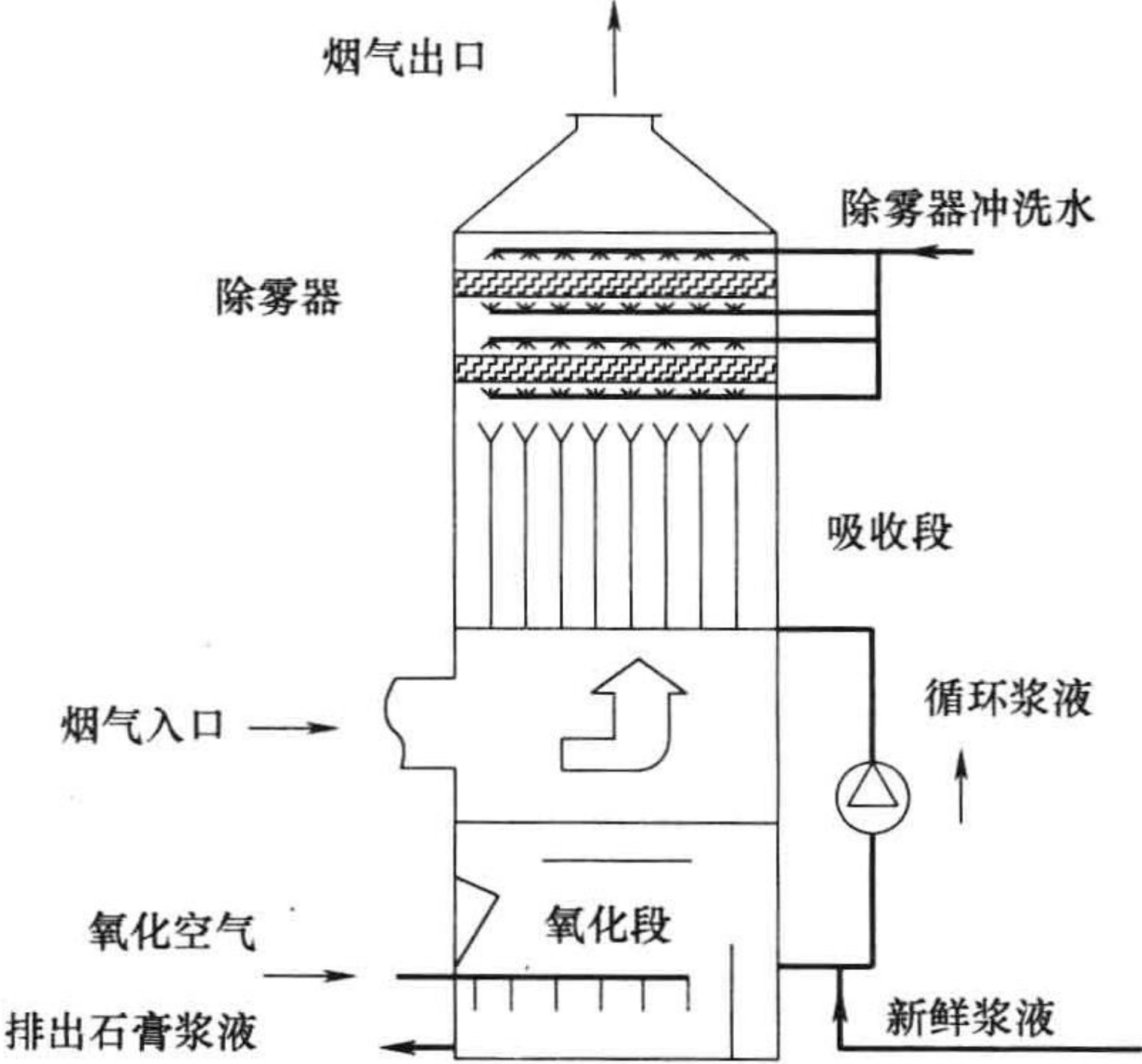
液柱塔为新兴的脱硫反应塔型，近几年快速发展，代表塔型是日本三菱重工(MHI)开发和应用的双接触流洗涤器(DCFS)。它的特点为气液传质充分，脱硫效率高。液柱塔的结构如图6-40所示。烟气从脱硫反应塔的下部径向进入反应塔，进入塔后在上升过程中穿过脱硫剂浆液区，其反应区是由含有脱硫剂的循环浆液在塔中部向上喷射所形成，先是自下而上与烟气顺流的液柱，然后在顶部散开，形成自上而下与烟气逆流的液滴。烟气在上升的过程中与脱硫剂循环液相接触，其中的SO_2与脱硫剂发生反应而除去。脱硫后的烟气经过高效除雾器，除去其中的液滴和细小浆滴，然后从脱硫反应塔排出进入气/气交换器或烟囱。

液柱塔中的液滴平均滴径要比喷淋塔大，而且在整个气液流场里，液滴的破碎和凝聚一直在发生。这样抵消了低烟气流速带来的负面影响，而且相对来说在接触时间上占优。该方法对烟气含尘浓度要求不高，而且本身还具有比较高的粉尘脱除率。当用户要求保证石膏副产物的纯度时，则需要和高效除尘器相搭配。由于液柱塔采用了空塔液柱喷射方式，喷头孔径大，不易堵塞，而且系统能够在比较大的范围内调节，因此对控制水平和脱硫剂粒度要求不高。

图6-40　液柱塔的结构

MHI在重庆珞璜电厂二期、大港电厂一期、重庆九龙西和山东潍坊化工厂等燃煤发


清洁气体出口
除雾器
喷淋层
烟气入口
浆液槽
循环泵
搅拌器
氧化空气


烟气出口
除雾器冲洗水
除雾器
吸收段
烟气入口
循环浆液
氧化空气
氧化段
排出石膏浆液
新鲜浆液

在逆流喷淋塔中，烟气从喷淋区下部进入吸收塔与均匀喷出的吸收浆液流接触，烟气流速为3～4m/s左右，液气比与煤含硫量和脱硫率关系较大，一般在8～25L/m³之间。喷淋塔的优点是塔内部件少，故结垢可能性小，压力损失小。逆气流运行有利于烟气与吸收液充分接触，但阻力损失比顺流大。

吸收区高度为5～15m，如按塔内流速3m/s计算，接触反应时间为2～5s。区内设3～6个喷淋层，每个喷淋层都装有多个雾化喷嘴，交叉布置，覆盖率达200%～300%。喷嘴入口压力不能太高，在0.5×10^5～2×10^5Pa之间。喷嘴出口流速约为10m/s。雾滴直径约1320～2950μm，大液滴在塔内的滞留时间为1～10s，小液滴在一定条件下呈悬浮状态。图6-39为逆流喷淋吸收塔结构图。

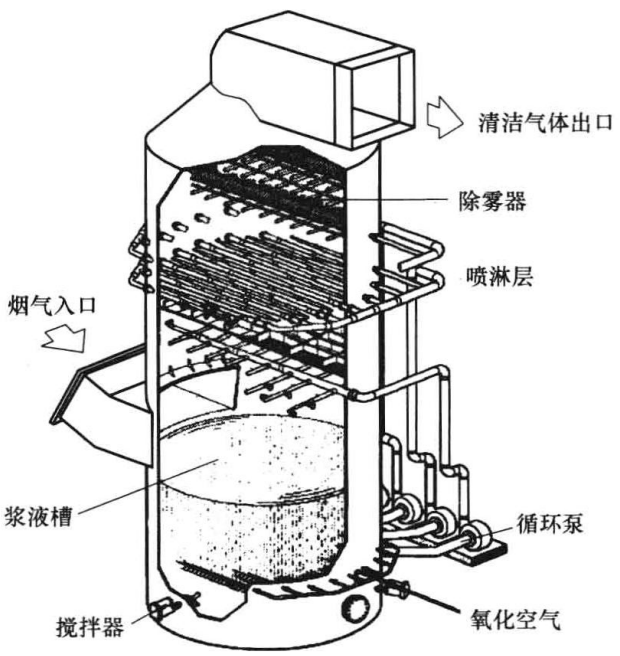


图6-39　逆流喷淋吸收塔

液柱塔为新兴的脱硫反应塔型，近几年快速发展，代表塔型是日本三菱重工(MHI)开发和应用的双接触流洗涤器(DCFS)。它的特点为气液传质充分，脱硫效率高。液柱塔的结构如图6-40所示。烟气从脱硫反应塔的下部径向进入反应塔，进入塔后在上升过程中穿过脱硫剂浆液区，其反应区是由含有脱硫剂的循环浆液在塔中部向上喷射所形成，先是自下而上与烟气顺流的液柱，然后在顶部散开，形成自上而下与烟气逆流的液滴。烟气在上升的过程中与脱硫剂循环液相接触，其中的SO_2与脱硫剂发生反应而除去。脱硫后的烟气经过高效除雾器，除去其中的液滴和细小浆滴，然后从脱硫反应塔排出进入气/气交换器或烟囱。

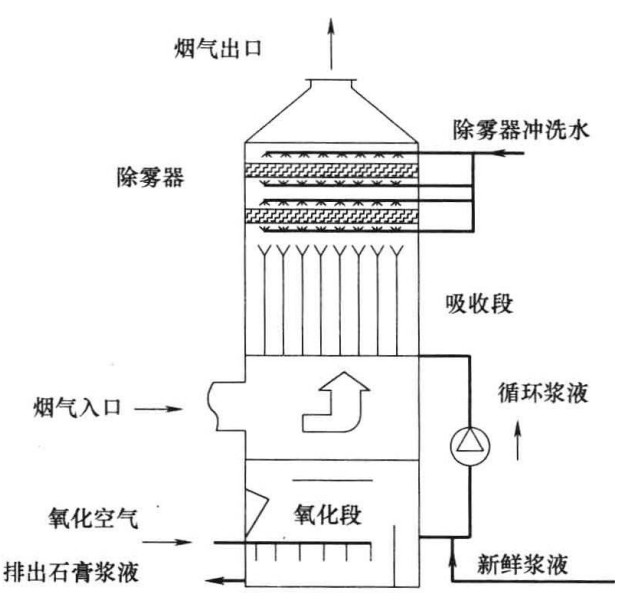


图6-40　液柱塔的结构

液柱塔中的液滴平均滴径要比喷淋塔大，而且在整个气液流场里，液滴的破碎和凝聚一直在发生。这样抵消了低烟气流速带来的负面影响，而且相对来说在接触时间上占优。该方法对烟气含尘浓度要求不高，而且本身还具有比较高的粉尘脱除率。当用户要求保证石膏副产物的纯度时，则需要和高效除尘器相搭配。由于液柱塔采用了空塔液柱喷射方式，喷头孔径大，不易堵塞，而且系统能够在比较大的范围内调节，因此对控制水平和脱硫剂粒度要求不高。

MHI在重庆珞璜电厂二期、大港电厂一期、重庆九龙西和山东潍坊化工厂等燃煤发

电机组中采用了液柱塔。

吸收塔中除了浆液洗涤系统外，还有除雾器（ME）和氧化系统。

干净烟气出口设除雾器，通常为二级除雾器，装在塔的圆筒顶部（垂直布置）或塔出口弯道后的平直烟道上（水平布置）。后者允许烟气流速高于前者，并设置冲洗水，间歇冲洗除雾器。冷烟气中残余水分一般不能超过 100mg/m^3，否则会沾污热交换器、烟道和风机等。湿法烟气脱硫塔采用的除雾器主要为折流板除雾器、旋流板除雾器。

通常，折流板除雾器中两板之间的距离为 20～30mm，对于垂直安置的折流板气体的平均流速为 2～3m/s；对于水平放置的折流板，气体的流速可以高些，一般为 6～10m/s。气速过高会引起二次夹带。折流板除雾器结构与除雾原理如图 6-41 所示。

图 6-41　折流板除雾器结构与除雾原理

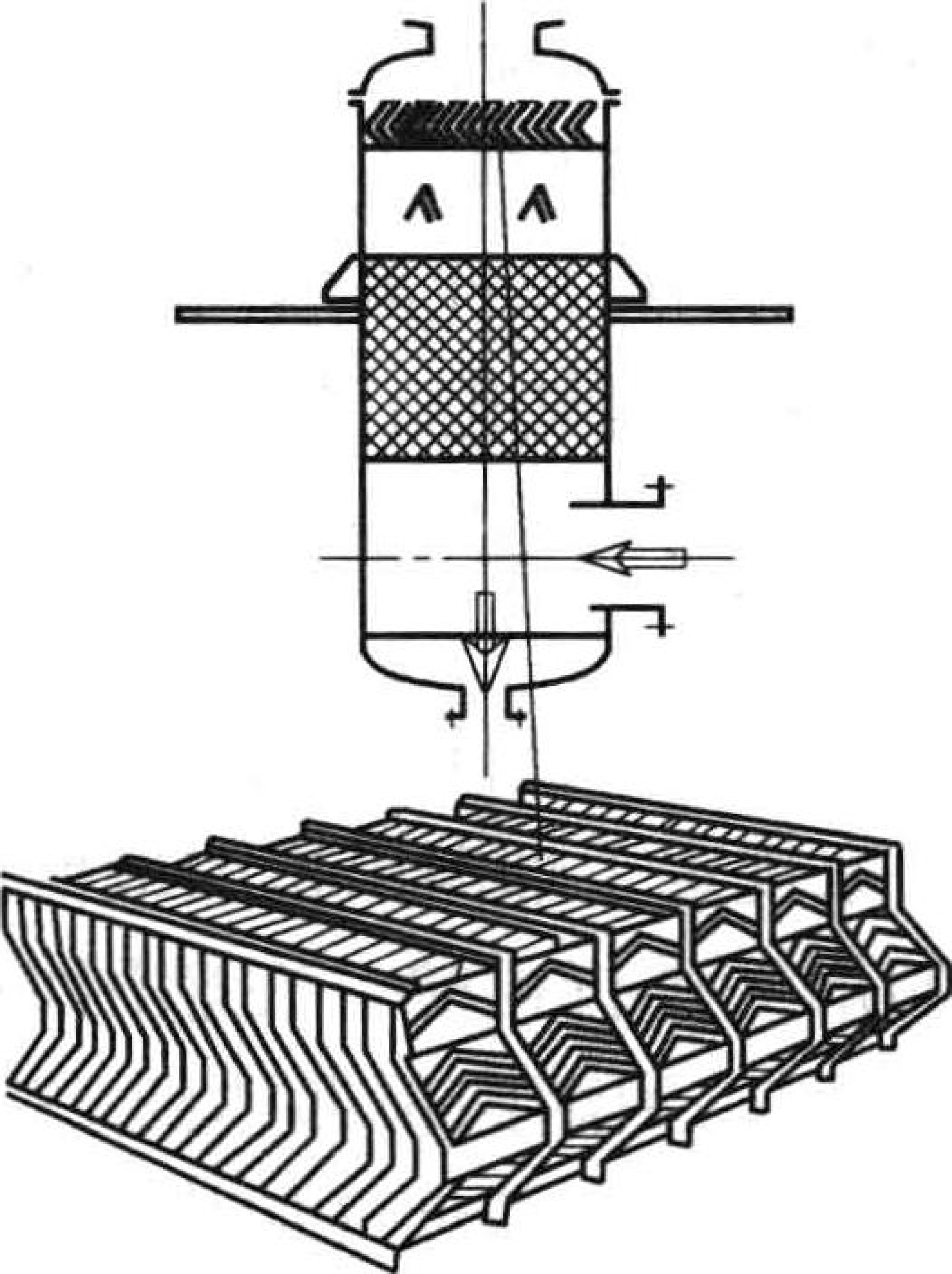
旋流板的结构如图 6-42 所示，气流在穿过板片间隙时变成旋转气流，其中的液滴在惯性作用下以一定的仰角射出作螺旋运动而被甩向外侧，汇集留到溢流槽内，达到除雾目的，除雾效率可达到 90%～99%。

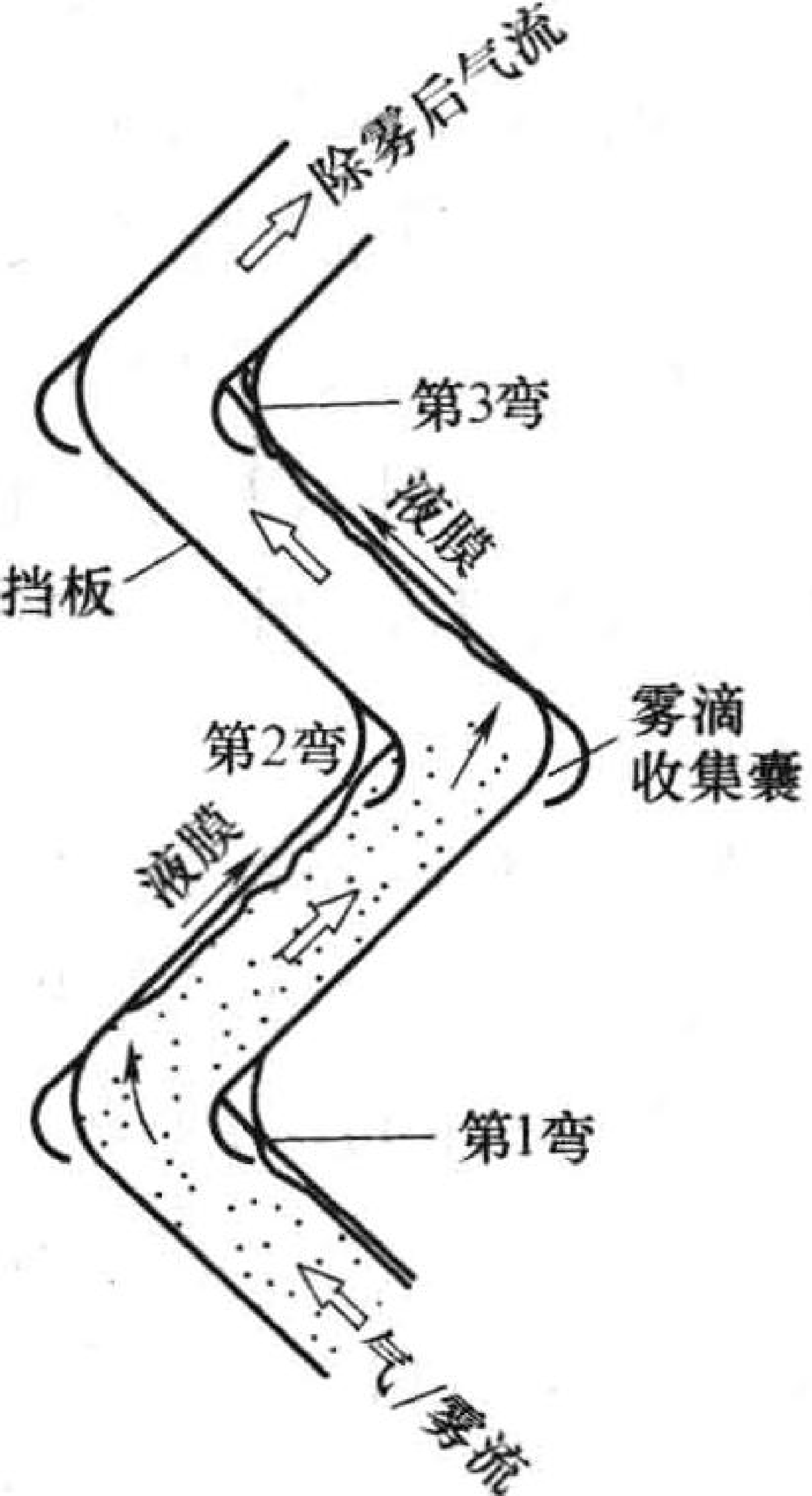
在石灰石湿法烟气脱硫工艺中有强制氧化和自然氧化之分，其区别在于脱硫塔底部的持液槽中是否充入强制氧化空气。

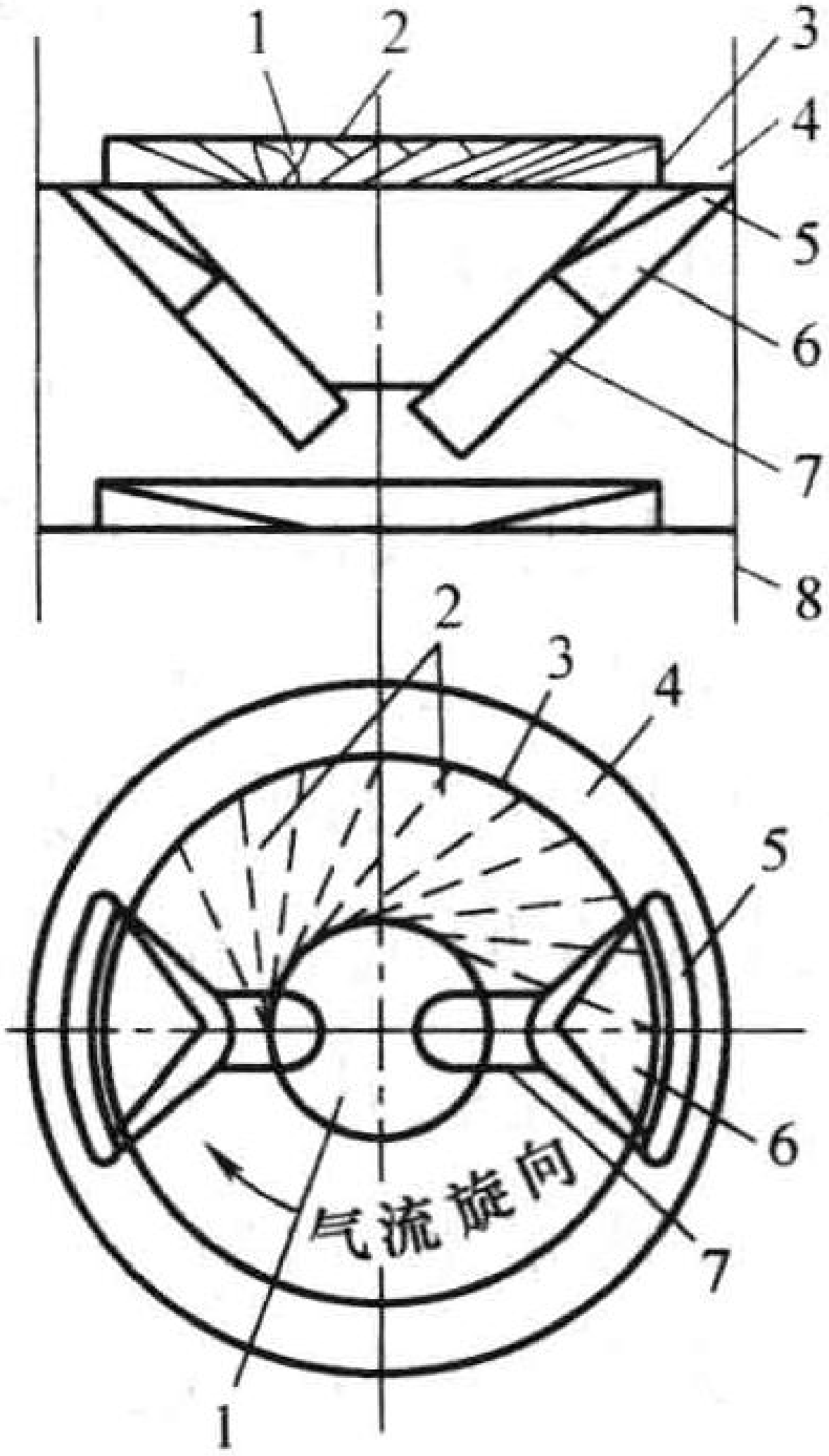
对于自然氧化工艺，吸收浆液中的 HSO_3^- 在吸收塔中被烟气中剩余的氧气（电厂烟气含氧量一般在 6%左右）部分氧化成 SO_4^{2-}，其脱硫副产物主要是亚硫酸钙和亚硫酸氢钙。

自然氧化因锅炉和脱硫系统运行参数不同而氧化程度各异，当氧化率在 15%～95%时，钙的利用率低于 80%，亚硫酸钙易结垢，因为氧化率较高时（>15%），生成的硫酸钙不能与亚硫酸钙一起沉淀析出；氧化率达不到一定程度（<95%），就不能产生足够的石膏晶种而使石膏晶体迅速增长，导致石膏在

图 6-42　旋流板除雾器示意图
1—盲板；2—旋流叶片（共 24 片）；3—罩筒；4—集液槽；5—溢流口；6—异形接管；7—圆形溢流管；8—塔壁




除雾后气流
第3弯
挡板
液膜
雾滴
收集囊
第2弯
液膜
第1弯
气/雾流


1
2
3
4
5
6
7
8
2
3
4
5
6
7
1
气流旋向

电机组中采用了液柱塔。

吸收塔中除了浆液洗涤系统外，还有除雾器（ME）和氧化系统。

干净烟气出口设除雾器，通常为二级除雾器，装在塔的圆筒顶部（垂直布置）或塔出口弯道后的平直烟道上（水平布置）。后者允许烟气流速高于前者，并设置冲洗水，间歇冲洗除雾器。冷烟气中残余水分一般不能超过 100mg/m³，否则会沾污热交换器、烟道和风机等。湿法烟气脱硫塔采用的除雾器主要为折流板除雾器、旋流板除雾器。

通常，折流板除雾器中两板之间的距离为 20～30mm，对于垂直安置的折流板气体的平均流速为 2～3m/s；对于水平放置的折流板，气体的流速可以高些，一般为 6～10m/s。气速过高会引起二次夹带。折流板除雾器结构与除雾原理如图 6-41 所示。

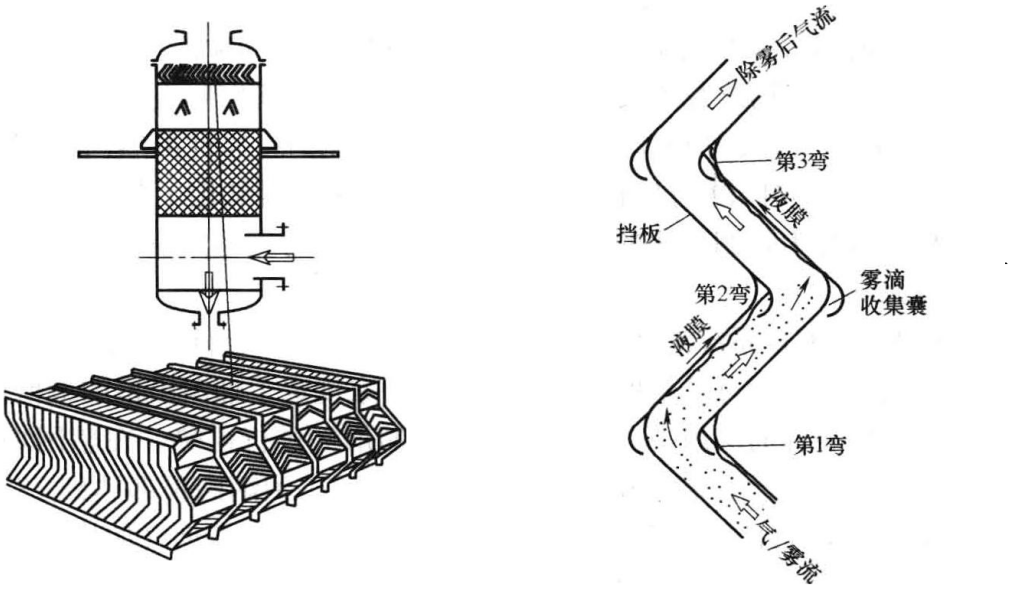


图 6-41　折流板除雾器结构与除雾原理

旋流板的结构如图 6-42 所示，气流在穿过板片间隙时变成旋转气流，其中的液滴在惯性作用下以一定的仰角射出作螺旋运动而被甩向外侧，汇集留到溢流槽内，达到除雾目的，除雾效率可达到 90%～99%。

在石灰石湿法烟气脱硫工艺中有强制氧化和自然氧化之分，其区别在于脱硫塔底部的持液槽中是否充入强制氧化空气。

对于自然氧化工艺，吸收浆液中的 HSO_3^- 在吸收塔中被烟气中剩余的氧气（电厂烟气含氧量一般在 6%左右）部分氧化成 SO_4^{2-}，其脱硫副产物主要是亚硫酸钙和亚硫酸氢钙。

自然氧化因锅炉和脱硫系统运行参数不同而氧化程度各异，当氧化率在 15%～95%时，钙的利用率低于 80%，亚硫酸钙易结垢，因为氧化率较高时（>15%），生成的硫酸钙不能与亚硫酸钙一起沉淀析出；氧化率达不到一定程度（<95%），就不能产生足够的石膏晶种而使石膏晶体迅速增长，导致石膏在

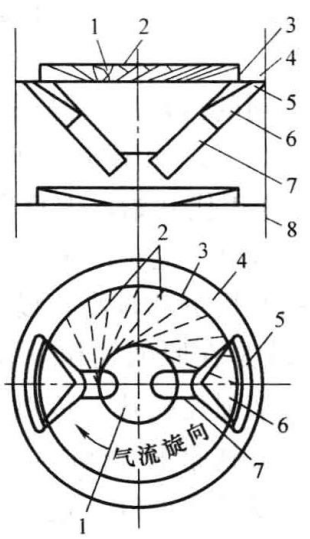


图 6-42　旋流板除雾器示意图

1—盲板；2—旋流叶片（共 24 片）；3—罩筒；4—集液槽；5—溢流口；6—异形接管；7—圆形溢流管；8—塔壁

脱硫塔内结垢。

控制氧化就是采用抑制氧化或强制氧化方式将氧化率控制在<15%或>95%。抑制氧化通过在洗涤液中添加抑制性物质，控制氧化率低于15%，使浆液 SO_4^{2-} 浓度远低于饱和浓度，生成的少量硫酸钙与亚硫酸钙一起沉淀。抑制氧化采用的抑制剂有：单质硫、EDTA以及其他的有机物。

强制氧化通过向洗涤液中鼓入空气，并添加催化剂使氧化反应趋于完全，氧化率提高到高于95%，并保持足够的浆液含固量（12%），以提供石膏结晶所需的晶种，此时，石膏晶体生长占优势，产生沉淀性能优良的石膏，从而避免在塔内结垢。

目前国际上石灰石湿法工艺主要以强制氧化为主，而我国处于起步阶段的工业锅炉WFGD，为节省投资和运行费用，基本上都采用自然氧化工艺，但在运行中，该工艺的一些不足之处，例如结垢和堵塞问题等逐步的显现出来，影响整个系统的正常操作。这些问题主要是pH对湿式钙法脱硫反应机理的影响所致。目前国际上强制氧化工艺的操作可靠性已达99%以上，已成为FGD中的主流。自然氧化的可靠性虽然已得到改善，但仍然只有95%～99%，主要问题仍是石膏结垢。目前，在自然氧化工艺的主要应用国——美国，也有改自然氧化为强制氧化的趋势。因为即使是作为土地回填，在质量上，石膏也要比亚硫酸钙渣泥好。

烟气经过湿法FGD系统洗涤后，温度降至50～60℃，已低于露点，为了增加烟囱排出烟气的扩散能力，减少可见烟囱的出现，许多国家规定了烟囱出口的最低排烟温度。在德国有关大型燃煤装置的法规中，要求对洗涤后的烟气进行再热。在燃用烟煤的情况下，再热温度为45～52℃；当燃料为褐煤时，温度为60℃，到烟囱顶部达到72℃。英国规定的排烟温度为80℃，而日本为防止烟囱排出蒸汽白烟，要求把烟气加热到90～110℃。美国一般不采用烟气再加热系统，而对烟囱采取防腐措施。

从改善烟气污染扩散、减少可见的烟羽（白烟）、避免烟囱出口的酸雨以及消除烟道下游材料的腐蚀等多方面考虑，采用烟气再热是必要的。

烟气再热系统的作用是向低温烟气传递热量，总的加热量是烟气抬升和扩散的热量、消除（或减少）可见烟羽的热量、蒸发液滴的热量以及防止在烟道和烟囱凝结的热量之和。

最常用的再热形式是循环再热。循环再热是把吸收塔之前的未处理烟气的热量传递给处理过的烟气，如图6-43所示。在德国和日本的大多数燃煤机组都采用循环再热。自从20世纪80年代开始，上百套脱硫装置都采用了旋转再生式换热器，也叫回旋式气/气换热器（GGH），也有的使用了管-壳式换热器。虽然循环再热系统具有较低的运行费用，但是其初始投资却较高，设备庞大（要处理所有烟气），而且材料必须耐腐蚀。

GGH是在原烟气和净烟气之间通过受热面回转进行热交换，原烟气和净烟气间采用逆流布置来强化换热。传热元件平行于流动方向布置在转子中，转子以衡定速度转动。当传热元件转到原烟气侧时，元件吸收原烟气的热量；转到净烟气侧时，传热元件将吸收到的热量散发给净烟气，达到加热净烟气的目的。

为防止原烟气与净烟气间的泄漏，GGH采用增压和置换密封系统。由于密封片两侧存在着压差，当原烟气侧的压力高于净烟气侧时，就产生了原烟气向净烟气的直接泄漏。为改变这种状况，通过布置一套加压密封系统，从热端扇形板的中心线上向转子喷出具有

图 6-43　回旋式气/气换热器

比原烟气压力高的净烟气流，形成一道局部高压区，将原烟气与净烟气进行隔离。当转子部件转到此处时，高压净烟气流将阻止原烟气向净烟气泄漏，起到密封隔离作用。增压密封系统如图 6-44 所示。

转子的连续旋转，会将留在仓格内的烟气从一侧携带到另一侧。而原烟气被携带至净烟气中去，产生携带泄漏。为减小携带泄漏，根据转子转向，在上游密封区可布置一套净化系统，从 GGH 净烟气侧的出口处抽取一定量的净烟气，喷入密封区的转子内来置换转子内的原烟气从而达到减少携带原烟气的目的。要求 GGH 的烟气泄漏率低于 1%。

图 6-44　增压密封系统

从冷却塔排放烟气，可避免成本高、耗能集中的再热段，在欧洲使用较多。如图 6-45 所示，在塔内，烟气从配水装置上方均匀排放，与冷却水不接触。由于烟气温度约 50℃，高于塔内湿空气温度，发生混合现象，混合的结果改变了塔内气体的流动工况。塔内气体向上流动的原动力是湿空气（或湿空气与烟气的混合物）产生的热浮力，热浮力克服流动阻力而使气体流动。热浮力 Z 为：

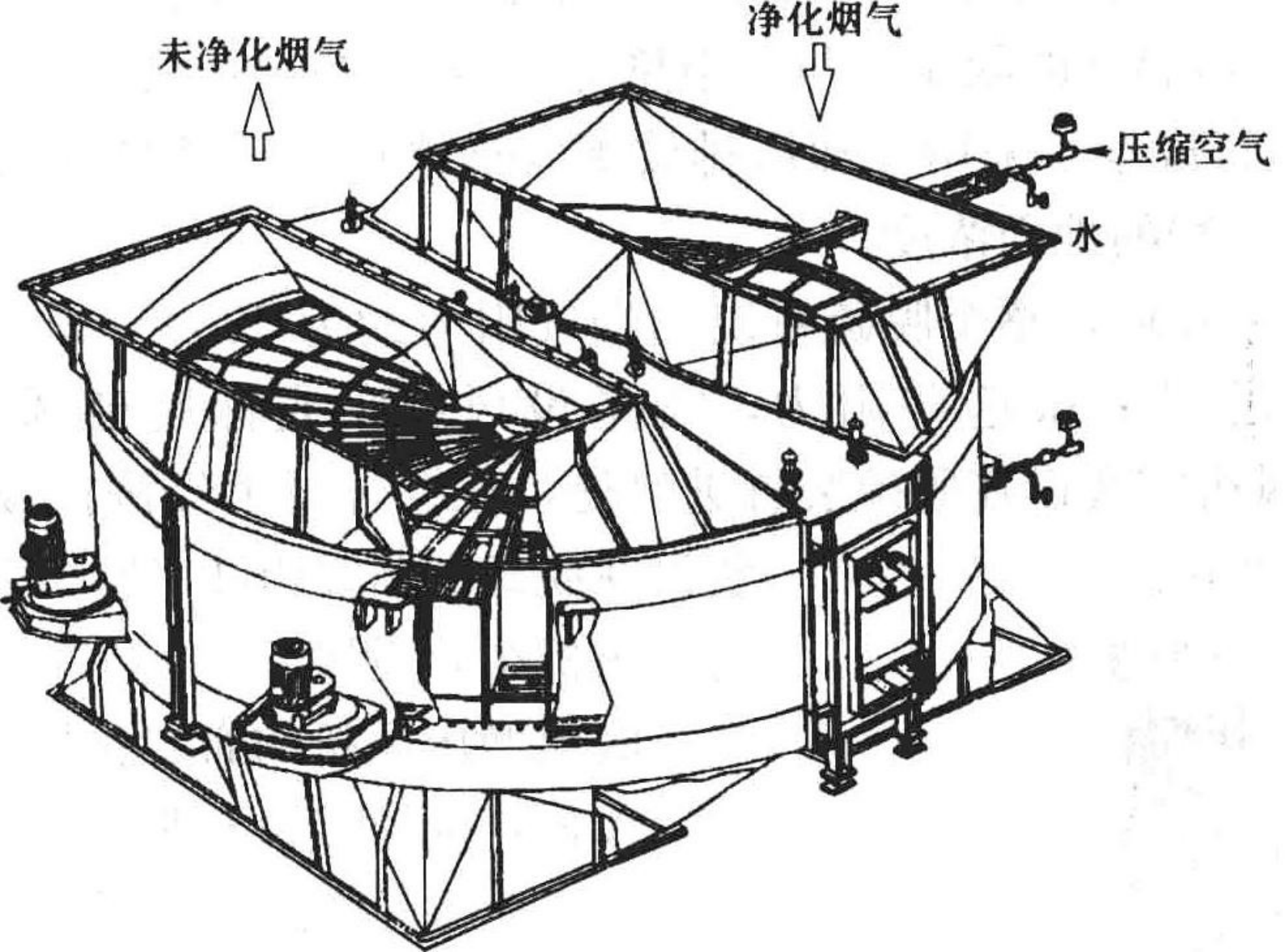
$$Z=h_c\times\Delta p\times g \tag{6-29}$$

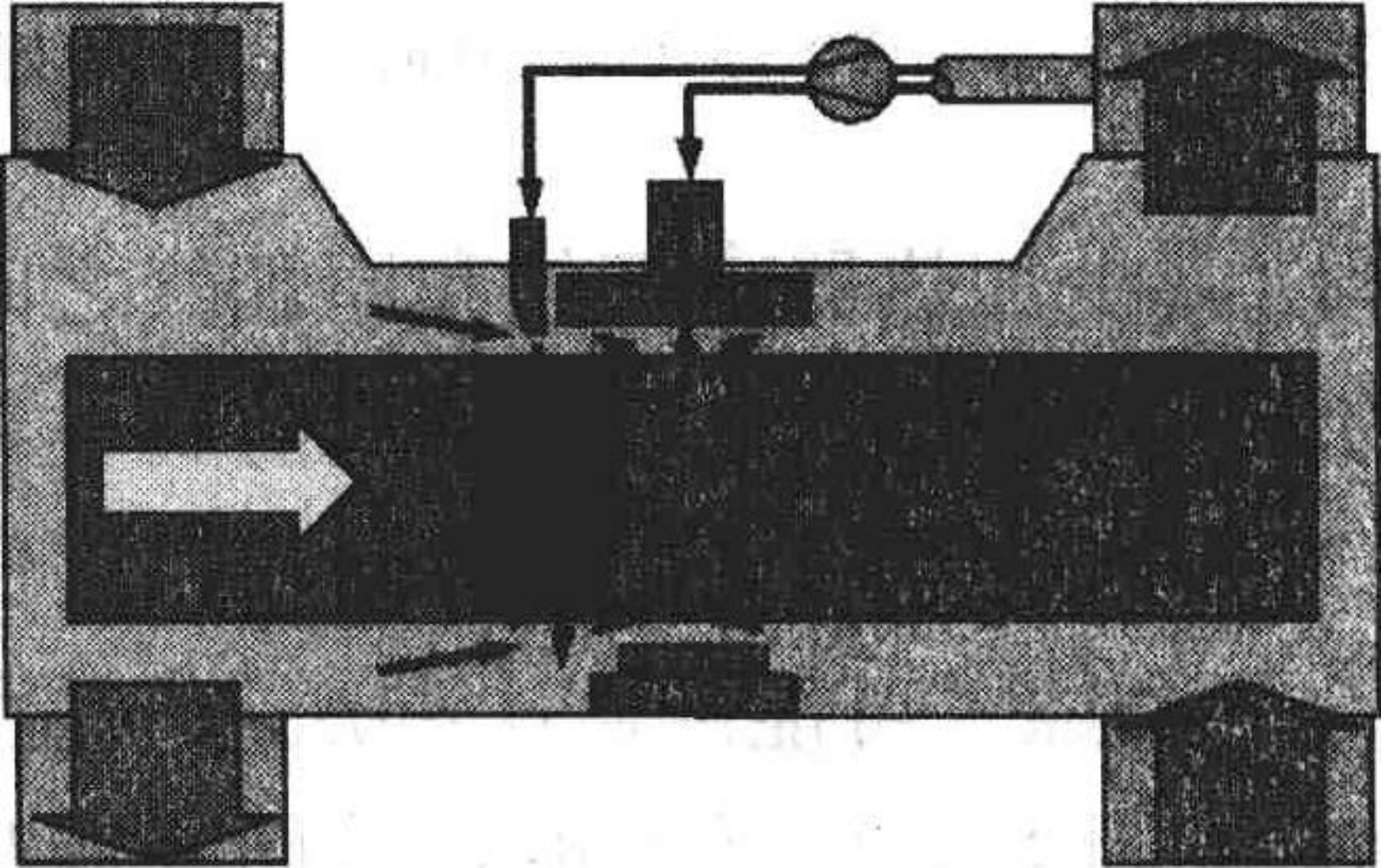
式中　h_c——冷却塔有效高度；

Δp——塔外空气密度与塔内气体密度之差。

一般情况下，进入冷却塔的烟气密度低于塔内气体的密度，对冷却塔的热浮力产生正面影响。而且，进入塔内的烟气占塔内气体的容积份额一般不超过 10%，因为所占容积份额小，对塔内气体流速影响甚微。

此外，冷却塔的阻力系数主要取决于配水装置，而烟气在配水装置以上进入，对配水装置区间段阻力不产生影响。因此，对总阻力的影响甚微，在工程上亦可忽略不计。所


未净化烟气
净化烟气
压缩空气
水



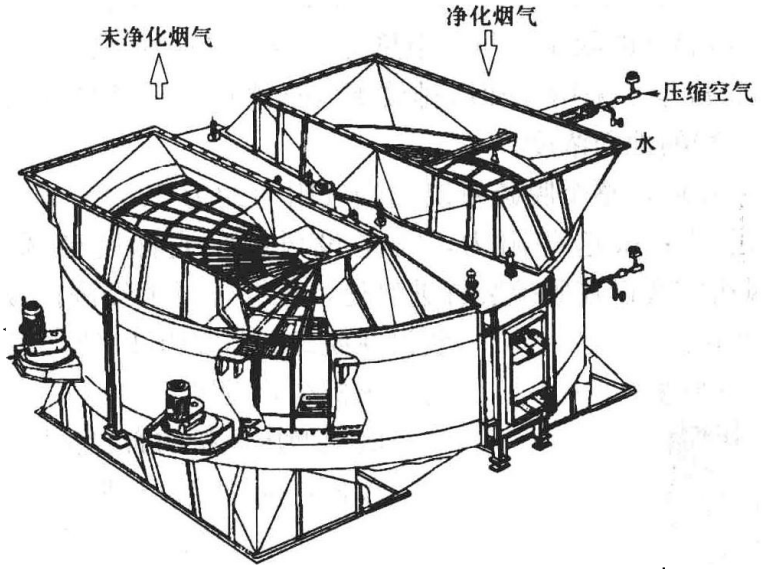


图 6-43　回旋式气/气换热器

比原烟气压力高的净烟气流，形成一道局部高压区，将原烟气与净烟气进行隔离。当转子部件转到此处时，高压净烟气流将阻止原烟气向净烟气泄漏，起到密封隔离作用。增压密封系统如图 6-44 所示。

转子的连续旋转，会将留在仓格内的烟气从一侧携带到另一侧。而原烟气被携带至净烟气中去，产生携带泄漏。为减小携带泄漏，根据转子转向，在上游密封区可布置一套净化系统，从 GGH 净烟气侧的出口处抽取一定量的净烟气，喷入密封区的转子内来置换转子内的原烟气从而达到减少携带原烟气的目的。要求 GGH 的烟气泄漏率低于 1%。

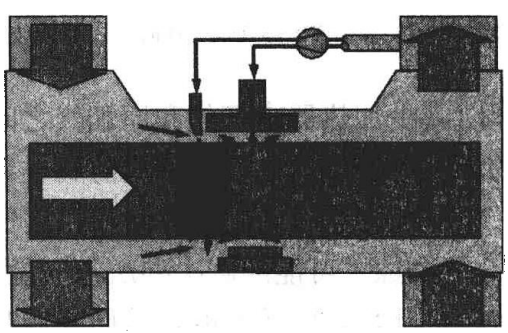


图 6-44　增压密封系统

从冷却塔排放烟气，可避免成本高、耗能集中的再热段，在欧洲使用较多。如图 6-45 所示，在塔内，烟气从配水装置上方均匀排放，与冷却水不接触。由于烟气温度约 50℃，高于塔内湿空气温度，发生混合现象，混合的结果改变了塔内气体的流动工况。塔内气体向上流动的原动力是湿空气（或湿空气与烟气的混合物）产生的热浮力，热浮力克服流动阻力而使气体流动。热浮力 Z 为：

$$Z=h_c\times\Delta p\times g \tag{6-29}$$

式中　h_c——冷却塔有效高度；

Δp——塔外空气密度与塔内气体密度之差。

一般情况下，进入冷却塔的烟气密度低于塔内气体的密度，对冷却塔的热浮力产生正面影响。而且，进入塔内的烟气占塔内气体的容积份额一般不超过 10%，因为所占容积份额小，对塔内气体流速影响甚微。

此外，冷却塔的阻力系数主要取决于配水装置，而烟气在配水装置以上进入，对配水装置区间段阻力不产生影响。因此，对总阻力的影响甚微，在工程上亦可忽略不计。所

以，烟气能够通过双曲线自然通风冷却塔顺利排放。从冷却塔排放烟气的 FGD 装置避免了普通 FGD 烟囱出口温度的限制。与采用热交换器再热烟气系统相比，冷却塔烟气可以减少 5%～7%的运行成本。采用冷却塔排放烟气最终可以取消耗资很大的再热系统，并且可以显著降低排放物的地面浓度。

安装烟气脱硫装置后，整个脱硫系统的烟气阻力约为 2500～3000Pa，单靠原有锅炉引风机（IDF）不足以克服这些阻力，需增设风机，或称脱硫风机（Boost-up Fan，BUF），脱硫增压风机宜装设在脱硫装置进口处，在综合技术经济比较合理的情况下也可装设在脱硫装置的出口处。当条件允许时，也可与引风机结合设置。

脱硫增压风机的布置位置可以有 4 种情况：

A 位：烟道接口与烟气换热器之间；

B 位：烟气换热器和吸收塔进口之间；

C 位：吸收塔出口和烟气换热器之间；

D 位：烟气换热器和烟囱之间。

A 位布置的优点在于增压风机不需要防腐，并且用常规的风机就可用来作引风机，风机的造价低。缺点是能耗较大，气压造成气/气换热器漏风率升高。尽管如此，在 WFGD 中常常选用 A 位。

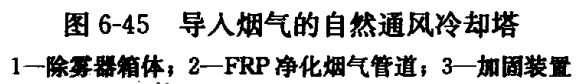


图 6-45　导入烟气的自然通风冷却塔

1—除雾器箱体；2—FRP 净化烟气管道；3—加固装置

B 位和 C 位布置主要用于采用回转式烟气换热器时减少加热器净烟气和原烟气之间的压差，在要求很高的脱硫率时，减少烟气泄漏带来的影响，但是风机需要采用防腐材料，价格昂贵。

C 位风机容易发生腐蚀问题，它们是所谓的“湿风机”，它易于受到湿烟气中的 SO_3 和 Cl 的腐蚀。可能的解决办法：一是选用高镍合金材料；二是通过连续或间歇性地喷水保持风机叶片表面的湿度，从而降低叶片表面沉积物和氯化物浓度。由于风机位于气/气热交换器的下游，水的使用量必须在一定限度范围内。

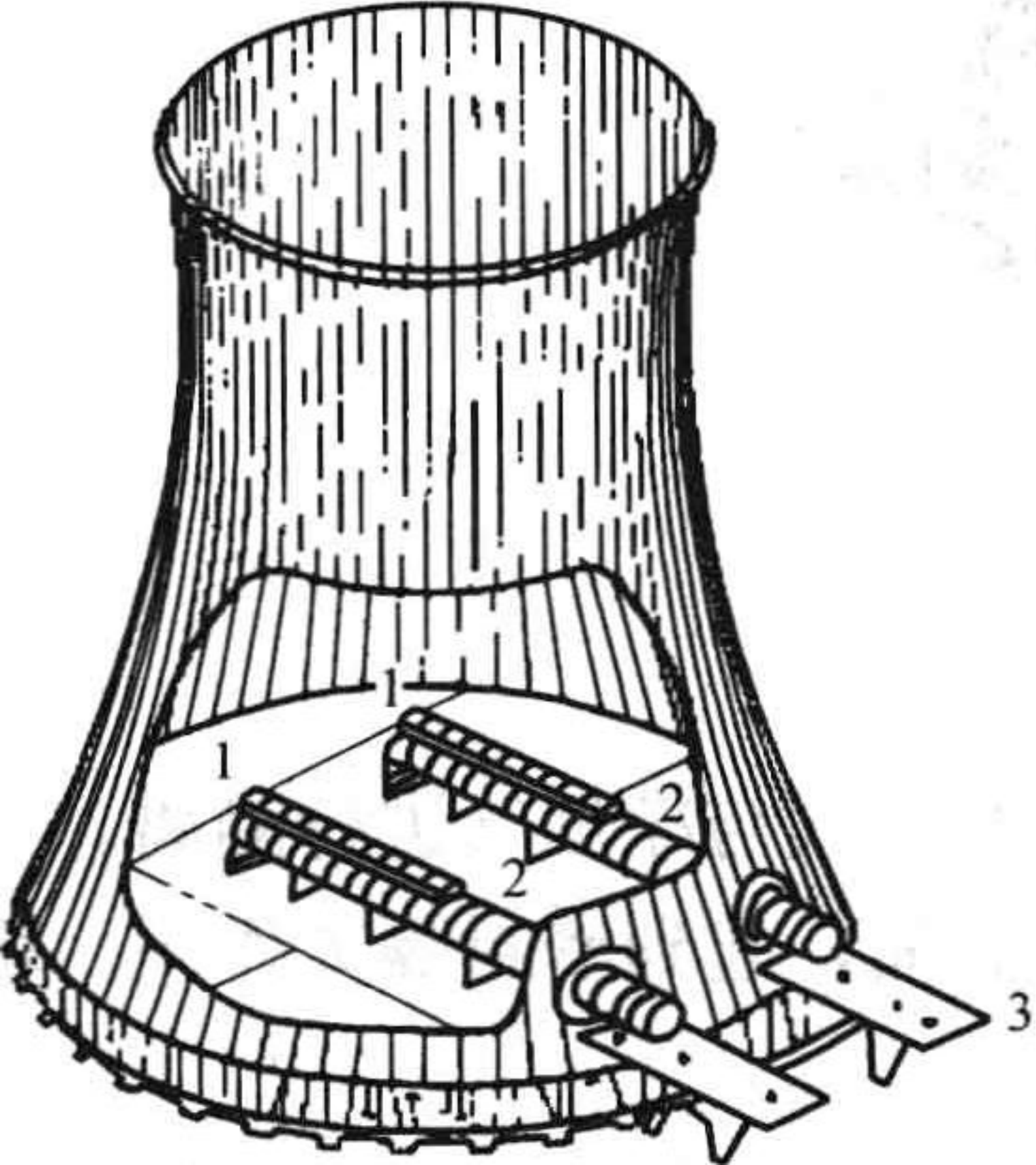
D 位布置的电耗较低，但是需要采取一些防腐措施和避免石膏结垢的冲洗设施。

目前 A 位布置采用的比较多，国内仅珞璜电厂采用了 D 位布置的风机。脱硫风机不同布置方案的比较见表 6-2。

脱硫风机不同布置方案比较　　表 6-2

风机位置	A	B	C	D
烟气温度(℃)	100～150	70～110	45～55	70～100
磨损	少(飞灰造成)	少(飞灰造成)	无	无
腐蚀	无	有(由于 SO_3,Cl)	有(由于 SO_3,Cl)	少
沾污	少	少	有(由于漏气)	无
漏尘率(%)	约 6.0	约 4.0	约 4.0	约 6.0
漏气率(%)	约 3.0	约 0.3	约 0.3	约 3.0
能耗	100 基数	90	82	95

石膏是强制氧化石灰石湿法烟气的副产物，脱硫石膏晶体的粒径为 1～250μm，主要


1
1
2
2
3

以，烟气能够通过双曲线自然通风冷却塔顺利排放。从冷却塔排放烟气的 FGD 装置避免了普通 FGD 烟囱出口温度的限制。与采用热交换器再热烟气系统相比，冷却塔烟气可以减少 5%～7%的运行成本。采用冷却塔排放烟气最终可以取消耗资很大的再热系统，并且可以显著降低排放物的地面浓度。

安装烟气脱硫装置后，整个脱硫系统的烟气阻力约为 2500～3000Pa，单靠原有锅炉引风机（IDF）不足以克服这些阻力，需增设风机，或称脱硫风机（Boost-up Fan，BUF），脱硫增压风机宜装设在脱硫装置进口处，在综合技术经济比较合理的情况下也可装设在脱硫装置的出口处。当条件允许时，也可与引风机结合设置。

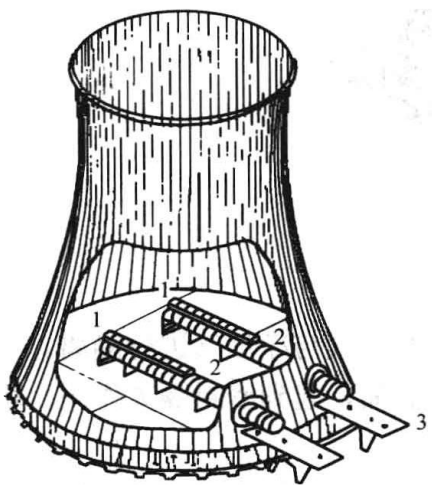


图 6-45　导入烟气的自然通风冷却塔

1—除雾器箱体；2—FRP 净化烟气管道；3—加固装置

脱硫增压风机的布置位置可以有 4 种情况：

A 位：烟道接口与烟气换热器之间；

B 位：烟气换热器和吸收塔进口之间；

C 位：吸收塔出口和烟气换热器之间；

D 位：烟气换热器和烟囱之间。

A 位布置的优点在于增压风机不需要防腐，并且用常规的风机就可用来作引风机，风机的造价低。缺点是能耗较大，气压造成气/气换热器漏风率升高。尽管如此，在 WFGD 中常常选用 A 位。

B 位和 C 位布置主要用于采用回转式烟气换热器时减少加热器净烟气和原烟气之间的压差，在要求很高的脱硫率时，减少烟气泄漏带来的影响，但是风机需要采用防腐材料，价格昂贵。

C 位风机容易发生腐蚀问题，它们是所谓的“湿风机”，它易于受到湿烟气中的 SO_3 和 Cl 的腐蚀。可能的解决办法：一是选用高镍合金材料；二是通过连续或间歇性地喷水保持风机叶片表面的湿度，从而降低叶片表面沉积物和氯化物浓度。由于风机位于气/气热交换器的下游，水的使用量必须在一定限度范围内。

D 位布置的电耗较低，但是需要采取一些防腐措施和避免石膏结垢的冲洗设施。

目前 A 位布置采用的比较多，国内仅珞璜电厂采用了 D 位布置的风机。脱硫风机不同布置方案的比较见表 6-2。

脱硫风机不同布置方案比较　　表 6-2

风机位置	A	B	C	D
烟气温度(℃)	100～150	70～110	45～55	70～100
磨损	少(飞灰造成)	少(飞灰造成)	无	无
腐蚀	无	有(由于 SO_3,Cl)	有(由于 SO_3,Cl)	少
沾污	少	少	有(由于漏气)	无
漏尘率(%)	约 6.0	约 4.0	约 4.0	约 6.0
漏气率(%)	约 3.0	约 0.3	约 0.3	约 3.0
能耗	100 基数	90	82	95

石膏是强制氧化石灰石湿法烟气的副产物，脱硫石膏晶体的粒径为 1～250μm，主要

集中在30～60μm，在脱硫装置正常运行时产生的脱硫石膏颜色近白色，采用石灰石-石膏法脱硫石膏的纯度一般在90%～95%之间，采用白云石-石膏法，脱硫石膏的纯度可达96%以上，有害杂质较少，主要成分与天然石膏一样都是二水石膏晶体（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）。脱硫石膏物理化学性质与天然石膏具有共同的特征，但作为一种工业副产品，它具有再生石膏的一些特点，和天然石膏相比又有一定的差异，其中二水石膏的含量较天然石膏还要高许多。

该石膏一般作为制造墙板或水泥而出售。由于其稳定性好，对环境无害，从而也可以用于土地回填。WFGD中，石膏脱水系统如图6-46所示。石膏脱水系统的主要设备是水力旋流器和真空皮带过滤机。

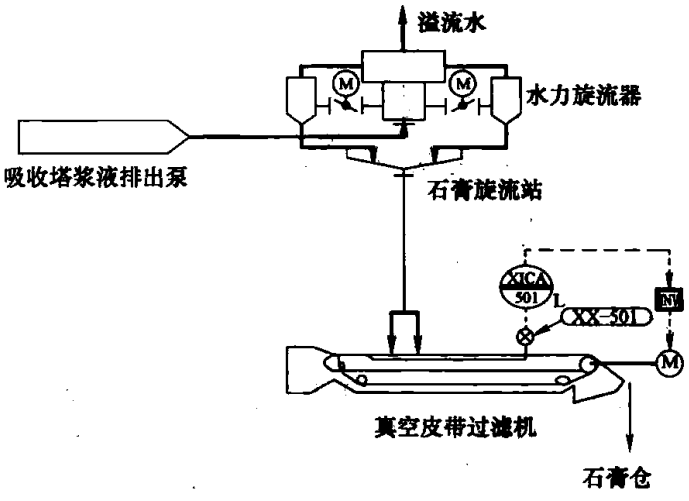


图6-46　石膏脱水系统

水力旋流器为石膏脱水的主设备，也叫石膏旋流器，它主要由进液分配器、旋流子、上部稀液储箱及底部石膏浆液分配器组成。旋流子是利用离心分离的原理，其分离效果可通过进液压力来控制。图6-47为水力旋流器结构示意图。

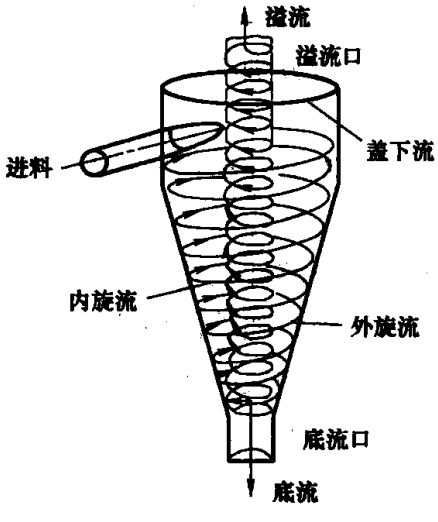


图6-47　水力旋流器结构

石膏旋流器的溢流含固量一般在1%～3%左右，固相颗粒细小，主要为未完全反应的吸收剂、石膏小结晶等，前者继续参与脱硫反应，后者作为浆池中结晶长大的晶核，影响着下一阶段石膏大晶体的形成。旋流器的底流含固量一般在45%～50%左右，固相主要为粗大的石膏结晶。真空脱水皮带机的目的就是要脱除这些大结晶颗粒之间的游离水。真空皮带脱水机的脱水原理是将需要分离的液体（或气体）混合物置于具有细微孔道过滤介质的一侧，在压差推动力作用下，流体通过过滤介质的细孔道流到介质的另一侧，流体中的固体颗粒则被截留，从而实现液体与固体颗粒的分离。

副产品石膏的含水率主要受石膏的物理特性和皮带机运行操作的影响。石膏结晶效果越好、粒径越大、氯离子含量越低、飞灰等杂质含量越低，越有利于石膏脱水，即有利于

提高副产品石膏的品质。

目前脱硫石膏的综合利用主要用作建筑石膏和水泥添加剂两种方式。作建筑石膏时需要通过煅烧，必要时在煅烧前还需要通过干燥，因此石膏含水量的多少主要根据干燥设备的能耗确定，一般石膏含水量宜小于10%以减少干燥能耗。用于水泥添加剂时有两种情况，作高标号水泥时仍需要通过煅烧、成型，要求和用建筑石膏时相同；另一种情况是直接添加在水泥中，此时石膏的含水量一般应控制在15%以下。

湿石膏的存储方法取决于发电厂烟气脱硫系统石膏的产量、用户的需求量、运输手段以及石膏中间储仓的大小。对于容量为300～700m³的中间储仓，石膏在其中的存放时间不应超过1个月。因此，推荐采用带有底部卸料系统的一次通过型储仓，如图6-48所示。

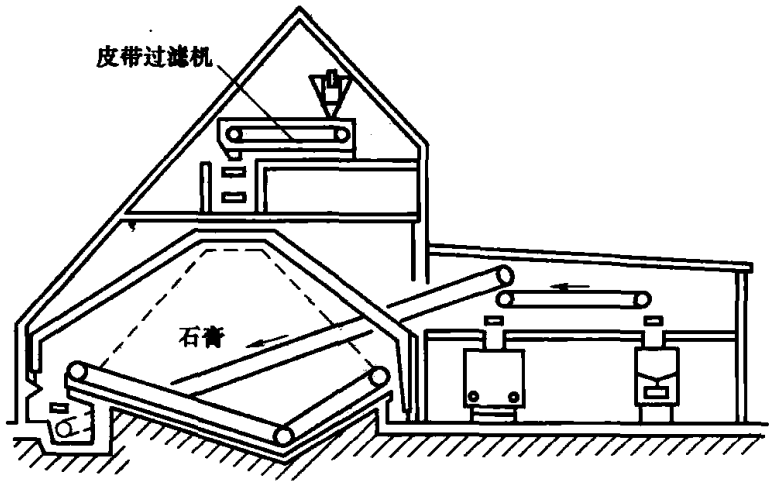


图6-48　一次通过型石膏储仓

石膏仓应采取防腐和防堵措施。在寒冷地区，石膏仓应采取防冻措施。若脱硫副产物暂无综合利用条件时，可经一级旋流器浓缩输送至储存场，也可经脱水后输送至储存场，但宜与灰渣分别堆放，留有今后综合利用的可能性，并应采取防止副产物造成二次污染的措施。

脱硫石膏在很多方面与天然石膏性质不同，使用前必须进行处理。在杂质中最重要的是氯化物，氯化物主要来源于燃料煤，如含量超过杂质极限值，则石膏产品性能变坏。工业上消除可溶性氯化物的方法是用水洗涤。

近年来，随着国内脱硫市场的发展，有关部门对烟气脱硫石膏性能进行了研究。实验结果表明：烟气脱硫石膏在建材行业应用十分广泛，基本上能代替所有天然石膏生产的建材制品。从表6-3和表6-4的实验结果可以看出，烟气脱硫石膏在建材行业中的综合利用在技术上是完全可行的。

烟气脱硫石膏与天然石膏技术性能对比　　表6-3

项目品种	标准稠度	凝结时间		2h强度(MPa)		24h强度(MPa)	
		初凝	终凝	抗折	抗压	抗折	抗压
天然建筑石膏粉	69	5	18	2.1	3.9	5.2	15.6
脱硫熟石膏1	58	8	13	4.0	8.1	8.7	21.8
脱硫熟石膏2	67	15	20	3.7	7.2	7.2	20.1

脱硫石膏用于建材中技术可行性实验结果　　表 6-4

序号	试验项目	试验结果
1	原材料检验	良好的石膏资源，完全可代替天然石膏使用
2	煅烧建筑石膏粉	达到建筑石膏国家标准优等品标准
3	制备 α 石膏粉	和天然石膏性能等同，可采用同样设备工艺
4	脱硫石膏压块	技术上可行，动力消耗较大
5	脱硫石膏成球	以熟石膏做粘结剂，可以用成球盘成球
6	作水泥缓凝剂	用于配制各种水泥，性能优于或相当于天然石膏
7	单相型粉刷石膏	施工性能较好，技术指标符合行业标准要求
8	复合相型粉刷石膏	可操作性好，保水性强，符合行业标准要求
9	石膏石灰混炒粉刷石膏	达到日本 HS 6904—1976 标准要求
10	粘结石膏	黏结性好，满足技术要求
11	刮墙腻子	符合 Q/JC 1—103.11(SG—88)企业标准要求
12	石膏砌块	优于行业石膏砌块标准指标
13	纸面石膏板	符合纸面石膏板 GB 9775—88
14	二水石膏轻集料砌块	符合 GB 15229—94 规定的优等品或一等品要求

产生废水是石灰石湿法脱硫的缺点。一些国家和地区政府对废水处理有严格的规定。例如德国对废水排放有严格的规定，限制微量金属和其他有害成分的排放浓度。在日本废水处理还要降低 COD（主要形式是二硫酸根 $S_2O_6^{2-}$）。

其处理过程为：通过加碱中和脱硫废水，并使废水中的大部分重金属形成沉淀物；加入絮凝剂使沉淀浓缩成为污泥，污泥被送至灰场堆放。废水的 pH 和悬浮物达标后直接外排，图 6-49 是典型的废水处理系统。

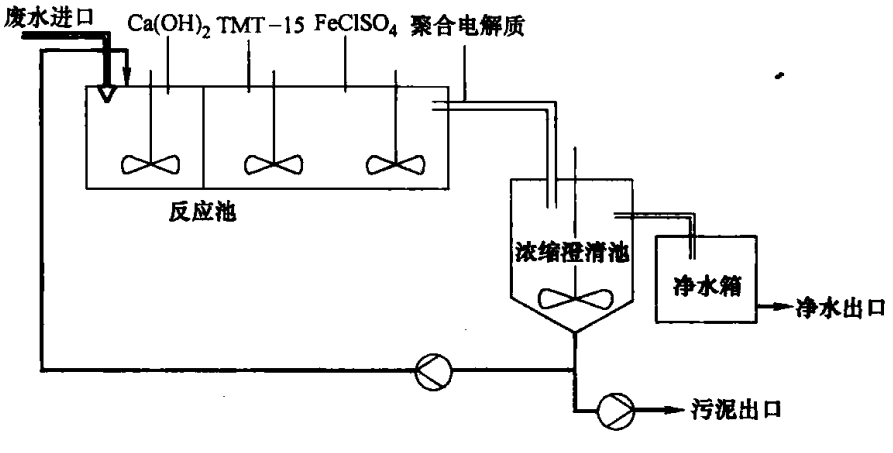


图 6-49　脱硫废水处理

脱硫废水处理包括以下 4 个步骤：

(1) 废水中和

反应池由 3 个隔槽组成，每个隔槽充满后自动进入下个隔槽。在脱硫废水进入第 1 隔槽的同时加入一定量的 10%左右的石灰浆液，通过不断搅拌，其 pH 可从 5.5 左右升至 9.0 以上。

(2) 重金属沉淀

$Ca(OH)_2$ 的加入不但升高了废水的 pH，而且使 Fe^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+} 等重金属离子生成氢氧化物沉淀。一般情况下 3 价重金属离子比 2 价更容易沉淀，当 pH

达到 9.0～9.5 时，大多数重金属离子均形成了难溶氢氧化物。同时，石灰浆液中的 Ca^{2+} 还能与废水中的部分 F^- 反应，生成难溶的 CaF_2；与 As^{3+} 络合生成 $Ca_3(AsO_3)_2$ 等难溶物质。此时，Pb^{2+}、Hg^{2+} 仍以离子形态留在废水中，所以在第 2 隔槽中加入有机硫化物药剂 TMT-15，使其与 Pb^{2+}、Hg^{2+} 反应形成难溶的硫化物沉积下来。

TMT-15 是一种三嗪类组分（$C_3N_3S_3Na_3$，三聚硫嗪酸三钠盐），是德国 Degussa 公司专利产品，能在常温下与废水中的各种重金属离子（汞、铅、铜、镉、镍、锰、锌、铬等）迅速反应，生成不溶于水，且具有良好的化学稳定性的螯合物，从而达到捕捉去除重金属的目的，也可以除去已经转变成络合物的重金属。TMT-15 是 15%（wt%）的 $C_3N_3S_3Na_3$ 溶液，即使加入很少的量，也表现出极高的重金属排除效率。

（3）絮凝

经前两步化学沉淀反应后，废水中还含有许多细小而分散的颗粒和胶体物质，所以在第 3 隔槽中加入一定比例的絮凝剂 $FeClSO_4$，使它们凝聚成大颗粒而沉积下来。在废水反应池的出口加入阳离子高分子聚合电解质作为助凝剂，来降低颗粒的表面张力，强化颗粒的长大过程，进一步促进氢氧化物和硫化物的沉淀，使细小的絮凝物慢慢变成更大、更易沉积的絮状物，同时脱硫废水中的悬浮物也沉降下来。

（4）澄清/浓缩

絮凝后的废水从反应池溢流进入装有搅拌器的澄清/浓缩池中，絮凝物沉积在底部并通过重力浓缩成污泥，上部则为净水。大部分污泥经污泥泵排到灰浆池，小部分污泥作为接触污泥返回废水反应池，提供沉淀所需的晶核。上部净水通过澄清/浓缩池周边的溢流口自流到净水箱，净水箱设置了监测净水 pH 和悬浮物的在线监测仪表，如果 pH 和悬浮物达到排水设计标准则通过净水泵外排，否则将其送回废水反应池继续处理，直到合格为止。

6.3.1.3 湿法烟气脱硫装置的腐蚀与防护

火电厂湿法烟气脱硫环保技术[14]因其脱硫率高、煤质适用面宽、工艺技术成熟、稳定运转周期长、负荷变动影响小、烟气处理能力大等特点，被广泛应用于各大、中型火电厂，成为国内外火电厂烟气脱硫的主导工艺技术。但湿法工艺同时具有介质腐蚀性强、处理烟气温度高、SO_2 吸收液固体含量大、磨损性强、设备防腐蚀区域大、施工技术质量要求高、防腐蚀失效维修难等特点。因此，该装置的腐蚀控制一直是影响装置长周期安全运行的重点问题之一。

锅炉排放的烟气温度一般在 180℃左右，相对湿度为 3%，含有灰分及各种腐蚀性成分，如 SO_2、NO_x、HCl 及盐雾等。在脱硫过程中，又具有酸、碱介质交替的特性，因此设备腐蚀严重，防腐条件要求苛刻。由于烟气的绝热冷却和饱和，从吸收塔入口到烟囱出口必须进行保护以防止酸的腐蚀。特别是入口管道、吸收塔、出口管道、再热系统和烟囱内衬。所有的浆液处理部件都会受到腐蚀和磨损。包括吸收塔喷淋区、贮液槽、搅拌器、泵、管道、阀门和所有的脱水设备。

湿法脱硫系统构件材料的选择十分重要，因为它在很大程度上影响系统的可靠性、投资和运行成本。实际上许多装有 FGD 的电厂都经历过材料问题。材料的性能要由它们所处的 FGD 系统中的环境所决定。因此，影响环境的因素（如运行和维护的实践，煤和补

充水的成分）也将影响所使用材料的性能。

烟气脱硫装置中的腐蚀源主体为烟气中所含的 SO_2。当含硫烟气处于脱硫工况时，在强制氧化环境作用下，烟气中的 SO_2 首先与水生成 H_2SO_3 及 H_2SO_4，再与碱性吸收剂反应生成硫酸盐沉淀分离。而此阶段，工艺环境温度正好处于稀硫酸活化腐蚀温度状态，其腐蚀速度快，渗透能力强，故其中间产物 H_2SO_3 及 H_2SO_4 是导致设备腐蚀的主体。此外，烟气中所含 NO_x、吸收剂浆液中的水及水中所含的氯离子对金属基体也具有腐蚀能力。

稀硫酸属非氧化性酸，此类酸对金属材料的腐蚀行为宏观表现为金属对氢的置换反应。从腐蚀学理论上可解释为氢去极化腐蚀过程（亦称析氢腐蚀）。就常用材料碳钢及不锈钢而言，两种材料在稀硫酸环境中均处于活化腐蚀状态，但腐蚀机理又略有不同。碳钢在稀硫酸或其他非氧化性酸溶液中的腐蚀属于阳极极化及阴极极化混合控制过程。这是因为铁的溶解反应活化极化较大，同时氢在铁表面析出反应的过电位也较大，故两者同时对腐蚀过程起促进作用，导致腐蚀速度加快。而不锈钢在稀硫酸中的腐蚀属于阳极极化控制过程，这是因为不锈钢在稀硫酸介质中仍能产生一定程度的钝化，金属离子必须穿透氧化膜才能进入溶液，因此阳极极化作用大于阴极极化。但在烟气脱硫中，仍有几种变化影响：一是在湿法烟气脱硫中，为保证生成物结晶效果，必须强制氧化。当介质中有富氧存在时，不锈钢表面上的钝化膜缺陷易被修复，因而腐蚀速率降低。但因同时具有固体颗粒磨损作用及介质 Cl^- 存在，其钝化膜易被 Cl^- 或固体颗粒磨损作用破坏，从而使腐蚀速率大大增加。Cl^- 的破坏原因可能是由于 Cl^- 具有的易氧化性质导致的。Cl^- 容易在氧化膜表面吸附，形成含氯离子的表面化合物，由于这种化合物晶格缺陷较多，且具有较大的溶解度，故会导致氧化膜的局部破裂。此外，吸附在电极表面的离子具有排斥电子能力，也促使金属的离子化，但阳极极化仍是主要的。故通常的碳钢或不锈钢在此环境中均不适用。国外经多年对金属材料的筛选实验，最后将适用金属材料定位在镍基合金上，并建设了若干中、小装置。但由于镍基合金价格昂贵，大型烟气脱硫设备制作成本太高，其用材开发逐渐转到碳钢-有机非金属衬里复合材料技术路线上来，并获得了实用性成果。

湿法烟气脱硫装置腐蚀环境区域主要分为三个部分：

（1）烟气输送及热交换系统，该系统主要包括：换热器及原烟气进口烟道、换热器原烟气出口至吸收塔进口烟道、吸收塔净烟气出口至除雾器、除雾器至换热器净烟气进口烟道、换热器净烟气出口烟道至烟囱、原烟气旁路烟道至烟气挡板、烟气增压风机。

（2）烟气含 SO_2 的吸收及氧化系统，该系统主要包括：吸收塔、氧化池、氧化空气注入管、塔内支撑架。

（3）吸收剂（石灰石浆液）传输及回收系统，该系统主要包括：石灰石浆液储罐、浆液集管、浆液喷射头、石膏浆液储罐、废水储罐、过滤水储罐、事故浆池、浆液排放沟、废水排放沟、真空带式过滤机、水力分离器、浆液循环管、浆液泵，循环泵等。

吸收塔、除雾器、再热器的壳体及内支撑，是静态防腐的主体部分。对该部分的防腐主要从两方面考虑：一是碳钢本体内衬有机材料防腐，二是利用耐腐蚀的金属材料制造。目前，玻璃鳞片和橡胶衬里是普遍采用的内衬防腐技术，其中玻璃鳞片是首选技术。

鳞片衬里技术及常压热水硫化（或预硫化）橡胶衬里技术作为火电厂烟气脱硫装置两大主流防腐蚀衬里技术已为国内外相关行业界普遍认同。原因有三：一是电力行业在早期

引进的烟气脱硫环保装置样板示范项目中，国外技术承包商均以该两类技术作为防腐蚀衬里首选技术，其中鳞片衬里技术在国内实际使用先于橡胶衬里技术近 10 年；二是该两类技术在国内已形成产业化基础，具有良好的国产化条件，特别是国产鳞片衬里技术已工业化应用近 20 年；三是该两类技术在烟气脱硫装置中使用具有良好的性能/价格比，为保证该装置的长周期低成本运行提供了可靠的技术保证。由于橡胶衬里成本高于鳞片，且尚需鳞片衬里配合使用，加之成型后修补困难，故该领域腐蚀工程技术应用中首选鳞片衬里。

鳞片树脂衬里最突出的性能是具有很低的水蒸气渗透性。它只有同样厚度的 FRP 衬里的 1/10。这里指的是玻璃鳞片的迷宫效果（见图 6-50），这种迷宫效果在苛刻的使用条件下降低了气泡的生成。其次，鳞片衬里对各种酸、碱、溶剂和气体有极好的耐化学腐蚀性。树脂可针对各种化学品进行选择，且施工期短。

图 6-50　鳞片衬里的迷宫效应

动态设备主要是指泵、搅拌器、风机等。考虑到介质的腐蚀和固体物料的磨损，吸收塔再循环泵、石膏浆液泵等泵壳采用铸铁＋橡胶衬里结构，叶轮采用合金；而石灰石浆液泵、水系统泵壳体及叶轮采用铸钢衬胶/合金。浆液输送管道为碳钢＋橡胶衬里结构，玻璃钢管道、不锈钢管道也有使用。搅拌器一般采用碳钢＋橡胶衬里结构。氧化风机只鼓入空气，无腐蚀介质，用碳钢制造即可。

6.3.1.4　其他几种烟气脱硫技术简介

1. 氨法脱硫技术

氨法脱硫工艺是采用氨作为吸收剂除去烟气中的 SO_2 的工艺。氨法脱硫工艺具有很多特点：氨是一种良好的碱性吸收剂，氨的碱性强于钙基吸收剂；而且氨吸收烟气中 SO_2 是气-液或气-气反应，反应速度快、反应完全、吸收剂利用率高，可以做到很高的脱硫效率，相对于钙基脱硫工艺来说系统简单、设备体积小、能耗低。另外，其脱硫副产品硫酸铵是一种常用的化肥，副产品的销售收入能大幅度降低运行成本。在氨吸收法中，因吸收液再生方法不同而形成不同的脱硫方法，其中以氨-酸法、氨-亚硫酸铵法和氨-硫铵法较多。

氨法脱硫工艺主要由两部分反应组成。

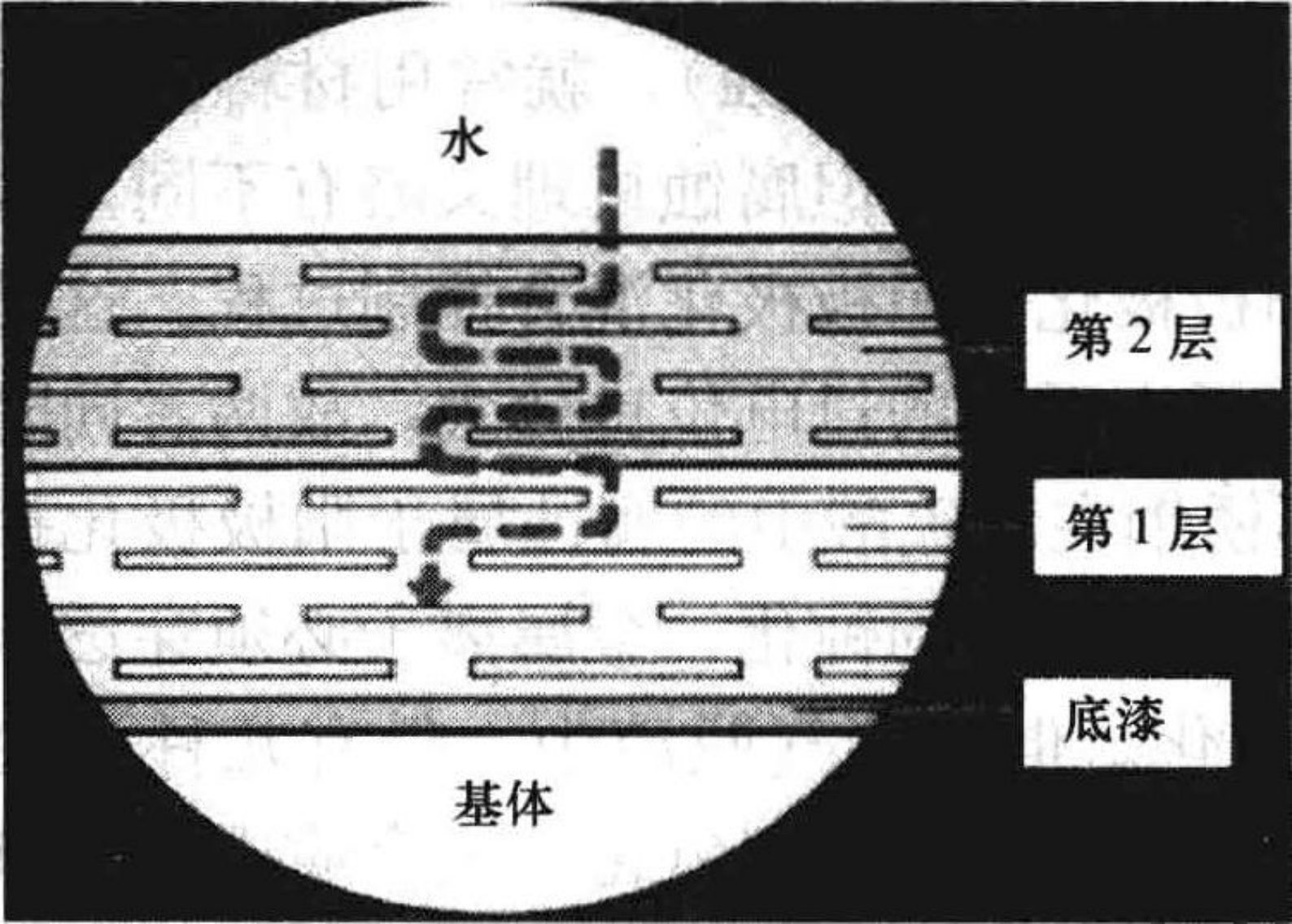
（1）吸收过程

烟气经过吸收塔，其中的 SO_2 被吸收液吸收，并生成亚硫酸铵与硫酸氢铵。

（2）中和结晶

由吸收产生的高浓度亚硫酸铵与硫酸氢铵吸收液，先经灰渣过滤器滤去烟尘，再在结晶反应器中与氨起中和反应，同时用水间接搅拌冷却，使亚硫酸铵结晶析出。

湿式氨法脱硫工艺是采用一定浓度的氨水作吸收剂，在结构紧凑的吸收塔内洗涤烟气中的 SO_2，达到烟气净化的目的。形成的脱硫副产物是可作农用肥的硫酸铵，不产生废水


水
第2层
第1层
底漆
基体

引进的烟气脱硫环保装置样板示范项目中，国外技术承包商均以该两类技术作为防腐蚀衬里首选技术，其中鳞片衬里技术在国内实际使用先于橡胶衬里技术近 10 年；二是该两类技术在国内已形成产业化基础，具有良好的国产化条件，特别是国产鳞片衬里技术已工业化应用近 20 年；三是该两类技术在烟气脱硫装置中使用具有良好的性能/价格比，为保证该装置的长周期低成本运行提供了可靠的技术保证。由于橡胶衬里成本高于鳞片，且尚需鳞片衬里配合使用，加之成型后修补困难，故该领域腐蚀工程技术应用中首选鳞片衬里。

鳞片树脂衬里最突出的性能是具有很低的水蒸气渗透性。它只有同样厚度的 FRP 衬里的 1/10。这里指的是玻璃鳞片的迷宫效果（见图 6-50），这种迷宫效果在苛刻的使用条件下降低了气泡的生成。其次，鳞片衬里对各种酸、碱、溶剂和气体有极好的耐化学腐蚀性。树脂可针对各种化学品进行选择，且施工期短。

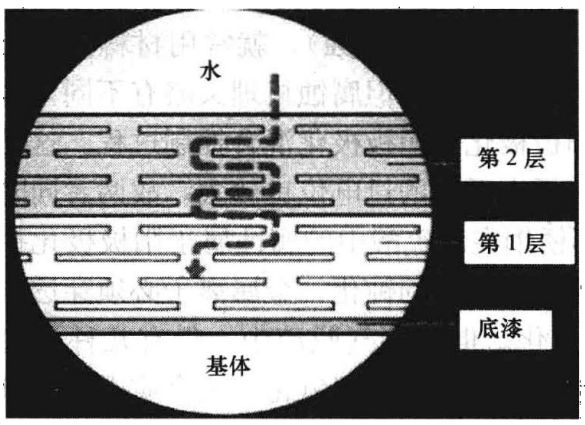


图 6-50　鳞片衬里的迷宫效应

动态设备主要是指泵、搅拌器、风机等。考虑到介质的腐蚀和固体物料的磨损，吸收塔再循环泵、石膏浆液泵等泵壳采用铸铁＋橡胶衬里结构，叶轮采用合金；而石灰石浆液泵、水系统泵壳体及叶轮采用铸钢衬胶/合金。浆液输送管道为碳钢＋橡胶衬里结构，玻璃钢管道、不锈钢管道也有使用。搅拌器一般采用碳钢＋橡胶衬里结构。氧化风机只鼓入空气，无腐蚀介质，用碳钢制造即可。

6.3.1.4　其他几种烟气脱硫技术简介

1. 氨法脱硫技术

氨法脱硫工艺是采用氨作为吸收剂除去烟气中的 SO_2 的工艺。氨法脱硫工艺具有很多特点：氨是一种良好的碱性吸收剂，氨的碱性强于钙基吸收剂；而且氨吸收烟气中 SO_2 是气-液或气-气反应，反应速度快、反应完全、吸收剂利用率高，可以做到很高的脱硫效率，相对于钙基脱硫工艺来说系统简单、设备体积小、能耗低。另外，其脱硫副产品硫酸铵是一种常用的化肥，副产品的销售收入能大幅度降低运行成本。在氨吸收法中，因吸收液再生方法不同而形成不同的脱硫方法，其中以氨-酸法、氨-亚硫酸铵法和氨-硫铵法较多。

氨法脱硫工艺主要由两部分反应组成。

（1）吸收过程

烟气经过吸收塔，其中的 SO_2 被吸收液吸收，并生成亚硫酸铵与硫酸氢铵。

（2）中和结晶

由吸收产生的高浓度亚硫酸铵与硫酸氢铵吸收液，先经灰渣过滤器滤去烟尘，再在结晶反应器中与氨起中和反应，同时用水间接搅拌冷却，使亚硫酸铵结晶析出。

湿式氨法脱硫工艺是采用一定浓度的氨水作吸收剂，在结构紧凑的吸收塔内洗涤烟气中的 SO_2，达到烟气净化的目的。形成的脱硫副产物是可作农用肥的硫酸铵，不产生废水

和其他废物，脱硫率在90%～99%，能严格地保证出口 SO_2 浓度保持在 200mg/m³ 以下。

湿法氨水脱硫工艺最早是由克卢伯（Krupp Kroppers）公司开发于20世纪70年代的氨法-Walther工艺。经除尘后的烟气先经过热交换器，从上方进入洗涤塔，与氨气（25%浓度）并流而下，氨水落入池中，用泵抽入吸收塔内循环喷淋烟气。烟气则经除雾器后进入另一台洗涤塔，将残存的盐溶液洗涤出来，最后经热交换器加热后的清洁烟气排入烟囱。

2. 海水烟气脱硫技术

海水脱硫是利用海水的天然碱度来脱除烟气中的 SO_2，具有特定的水化学特性。在20世纪60年代末就用于烟气脱硫。海水脱硫具有技术成熟、工艺简单、系统运行可靠、脱硫效率高和投资运行费用低等特点，已在一些沿海国家和地区得到了应用。海水脱硫工艺由两大部分组成。

（1）吸收系统

由锅炉排出的烟气经除尘后进入吸收塔，在吸收塔内的吸收区烟气与海水充分接触，利用海水的天然碱度使 SO_2 溶解，发生如下反应：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-} \tag{6-30}$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \tag{6-31}$$

$$2H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 \tag{6-32}$$

$$M^{2+} + SO_3^{2-} \longrightarrow MSO_3 \tag{6-33}$$

（2）海水恢复系统

吸收塔内洗涤烟气后的海水呈酸性，且含较多的 SO_3^{2-}，而且通过吸收塔之后，洗涤海水的COD将升高，溶解氧将降低。因此，不能直接排入海水中。所以，将洗涤过烟气的海水从吸收塔排至曝气池（或称后反应池），在此与来自冷却循环系统的大量海水混合，并通入大量空气。其作用有四方面：一是使 SO_3^{2-} 完全氧化为 SO_4^{2-}；二是除去溶解的 CO_2 以提高海水的pH；三是降低海水COD；四是增加水中溶解氧。使海水达标排放。另外，在反应过程中生成的 SO_4^{2-} 是海水中自然存在的，虽然在海水排放口附近的海水中 SO_4^{2-} 含量略有升高，但完全在自然变化的范围之内。

Flake-Hydro海水脱硫工艺不添加任何化学物质，其基本出发点是恢复硫自然循环的平衡，其功能为截断工业排放的硫进入大气造成污染和破坏的渠道，同时将硫以硫酸盐的形式排入大海。深圳西部电厂4号机采用了ABB公司Flake-Hydro海水脱硫工艺，1999年3月投入商业运行。该工艺不需添加任何化学物质，主要依靠海水的天然碱性进行脱硫。海水采用一次直流的方式在吸收塔内吸收烟气中的 SO_2，吸收塔为气-液逆流填料塔，出塔酸性废水依靠重力流入水质恢复系统。烟气在脱硫之前还必须除尘，除尘装置安装在海水吸收塔之前，为了保证烟气有足够的抬升高度并防止烟囱内结露，脱硫过程配有烟气再热系统。出塔废水的pH降低，进入曝气池得以恢复。

Flake-Hydro海水脱硫工艺[15]实际上是一种湿式抛弃法脱硫工艺，适用于沿海燃用中、低硫煤的电厂，尤其是淡水资源和石灰石资源比较匮乏的地区。该工艺在运行过程中只需要天然海水和空气，不添加任何化学物质。

6.3.2 干法烟气脱硫工艺

干法烟气脱硫[16]的反应是在无液相介入、完全干燥的状态下进行的，反应产物也为

干粉状，不存在腐蚀、结露等问题。干法脱硫净化度较高，并能脱除有机硫。但干法脱硫剂或者不能再生或者再生非常困难，并且硫容有限，为了提高脱硫剂硫容，延长操作周期，需要采用多塔的串、并联工艺，脱硫设备庞大，劳动强度高，因此，干法脱硫仅适用于气体含硫量低的场合。

6.3.2.1 喷雾干燥法烟气脱硫

喷雾干燥法烟气脱硫技术是一项发展最成熟的烟道气脱硫技术之一。该技术采用了旋转喷雾器，投资低于湿法工艺，在全世界范围内得到广泛应用，在西欧的德国、意大利等国家利用较多。对中高硫燃料的 SO_2 脱硫率能达到 80%～90%。该技术的基本原理是由空气加热器出来的烟道气进入喷雾式干燥器中，与高速旋转喷嘴喷出的充分雾化的石灰、副产品泥浆液相接触，并与其中 SO_x 反应，生成粉状钙化合物的混合物，再经过除尘器和引风机，然后再将干净的烟气通过烟囱排出。该技术一般可分为吸收剂雾化、混合流动、反应吸收、水汽蒸发、固性物的分离五个阶段，与其他干燥技术相比其独特之处就在于吸收剂与高温烟气接触前首先被雾化成了细小的雾滴，这样便极大增加了吸收剂的比表面积，使得反应吸收及传热得以快速进行。该技术安装费用相对较低，一般是同等规模的石膏法烟气脱硫系统的 70%左右。但存在着石灰石用量大、吸收剂利用率低及脱硫后的副产品不能够再利用的难题，故该技术意味着要承担双倍的额外费用，即必须购买更多的石灰石和处理脱硫后的副产品，然后还要将其中的一部分花钱处理掉。

6.3.2.2 活性炭脱硫技术

活性炭脱硫技术最早出现在 19 世纪 70 年代后期，已有数种工艺在日本、德国、美国等得到工业应用。活性炭脱硫的主要特点是：过程比较简单，再生过程中副产物很少；吸附容量有限，须在低气速（0.3～1.2m/s）下运行，因而吸附器体积较大；活性炭易被废气中的 O_2 氧化而导致损耗；长期使用后，活性炭会产生磨损，并因微孔堵塞丧失活性。

活性炭脱硫技术主要包括吸附法、催化法和氧化法等。吸附法是利用活性炭选择性吸附的特性进行脱硫，对脱除噻吩最有效。催化法是在活性炭中浸渍了铜铁等金属，使有机硫被催化转换成硫化氢，而硫化氢再被活性炭吸附。氧化法脱硫是借助于氨的催化作用，硫化氢和硫氧化碳被气体中存在的氧所氧化。

一般认为当烟气中没有氧和水蒸气存在时，用活性炭吸附 SO_2 仅为物理吸附，吸附量较小，而当烟气中有氧和水蒸气存在时，在物理吸附过程中还会发生化学吸附。这是由于活性炭表面具有催化作用，使吸附的 SO_2 被烟气中的 O_2 氧化为 SO_3，SO_3 再与水蒸气反应生成硫酸，使其吸附量大为增加，该过程可表示为：

$$SO_2 \longrightarrow SO_2^*(\text{物理吸附}) \tag{6-34}$$

$$O_2 \longrightarrow O_2^*(\text{物理吸附}) \tag{6-35}$$

$$H_2O \longrightarrow H_2O^*(\text{物理吸附}) \tag{6-36}$$

$$2SO_2^* + O_2^* \longrightarrow 2SO_3^*(\text{化学吸附}) \tag{6-37}$$

$$SO_3^* + H_2O^* \longrightarrow H_2SO_4^*(\text{化学吸附}) \tag{6-38}$$

$$H_2SO_4^* + nH_2O^* \longrightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O^*(\text{化学吸附}) \tag{6-39}$$

活性炭吸附 SO_2 后，在其表面形成的硫酸存在于活性炭的微孔中，降低其吸附能力，

因此需把存在于微孔中的硫酸取出，使活性炭再生。再生方法包括洗涤再生和加热再生两种。两种方法中，以洗涤再生较为简单、经济。洗涤再生法是通过洗涤活性炭床层使炭孔内的酸液不断排出炭层，从而恢复炭的催化活性。因为脱硫过程在炭内形成的稀硫酸几乎全部以离子形态形式存在，而活性炭有吸附选择性能，对这些离子化物质的吸着力非常薄弱，可以通过洗涤造成浓度差扩散使炭得到再生，该再生法常常用于固定床吸附流程中。对于固定床，其流程为烟气经除尘后，送入吸附塔。吸附塔可以并联或串联运行。并联时的脱硫效率为80%左右，串联可达到90%。各塔吸附 SO_2 达饱和后，轮流进行水洗，用水量为活性炭重量的4倍，水洗时间为10h，可得到浓度为10%～20%的硫酸，稀硫酸可用浸没燃烧装置浓缩至70%。

活性炭加热再生常采用移动床吸附脱硫流程。该流程为烟气送入吸附塔与活性炭错流接触，SO_2 被活性炭吸附而脱除，净化烟气经烟囱排入大气。吸附了 SO_2 的活性炭被送入脱附塔，先在换热器内预热至300℃，再与300℃的过热水蒸气接触，活性炭上的硫酸被还原成 SO_2 放出。脱硫后的活性炭与冷空气进行热交换而被冷却至150℃后，送至空气处理槽，与预热过的空气接触，进一步脱除 SO_2，然后送入吸附塔循环使用。从脱附塔产生的 SO_2、CO_2 和水蒸气经过换热器除去水汽后，送入硫酸厂，此工艺脱硫率可达90%以上。

吸附法的优点是吸附剂价廉，再生简单；缺点是吸附剂磨损大，产生大量的细炭粒被筛出，再加上反应中消耗掉一部分炭，因此吸附剂成本较高，所用设备庞大。

氧化法脱硫的反应式为：

$$H_2S+1/2O_2=S+H_2O \tag{6-40}$$

$$COS+1/2O_2=S+CO_2 \tag{6-41}$$

反应分两步进行，第一步是活性炭表面化学吸附氧，形成表面氧化物，这一步反应速率极快；第二步是气体中的硫化氢分子与化学吸附态的氧反应生成硫和水，速度较慢，反应速率由第二步确定。反应过程强烈放热，当温度维持在20～40℃时，对脱硫过程无影响；如超过50℃。气体将带走活性炭中水分，使温度降低，脱硫过程恶化，同时水膜中氨浓度下降，使氨的催化作用减弱。

脱硫剂再生过程有过热蒸汽法和多硫化铵法。多硫化铵法是采用硫化铵溶液多次萃取活性炭上的硫磺、再生活性炭和多硫化铵溶液的分解以及回收硫黄及硫化铵溶液等步骤。多硫化铵法是传统的再生方法，优质的活性炭可再生使用20～30次，但这种方法流程比较复杂，设备繁多，系统庞大。过热蒸汽或热惰性气体（热氮气或煤气燃烧气）再生法的原理是：这些气体不与硫反应，可用燃烧炉或电炉加热，调节温度至350～450℃，通入活性炭脱硫器内，活性炭上硫磺便发生升华，硫蒸气被热气带走。

6.3.2.3 LIFAC脱硫技术

LIFAC脱硫技术是由芬兰Tampella公司和IVO公司联合研究开发的干法烟气脱硫工艺[17]。LIFAC工艺的全称为“Limestone Injection into the Furnace and Activation of Calciam”，即石灰石炉内喷射和钙活化。目前，我国有三套Tampella公司提供的LIFAC系统投入商业运行，2台在南京下关电厂、第三套安装在浙江钱清电厂，都为125MW机组。

LIFAC工艺是将石灰石粉（$CaCO_3$含量大于92%，80%以上的粒度小于42μm）喷射到锅炉炉膛内合适的温度区，未反应的吸收剂至一个位于尾部的专门的增湿活化器内进行喷水以进一步活化，使炉内喷钙与炉后活化相结合，达到烟气脱硫的目的。LIFAC工艺包括两个主要阶段，即炉内喷钙和炉后增湿活化。

第一阶段，即炉内喷钙阶段，粒度为325目左右的石灰石粉（$CaCO_3$）用气力喷射到锅炉炉膛上部温度为950～1150℃的区域。$CaCO_3$受热分解成CaO和CO_2，即炉内发生反应：

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \tag{6-42}$$

锅炉烟气中SO_3和部分SO_2与CaO反应生成硫酸钙：

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{6-43}$$

$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4 \tag{6-44}$$

未反应的CaO与飞灰随烟气一起流向锅炉的下游。

第二阶段，即炉后增湿活化阶段，在一个专门的活化器中喷入雾化水（雾滴粒径50～100μm）对烟气进行增湿。烟气中未反应的CaO与水反应生成在低温下具有较高反应活性的$Ca(OH)_2$，$Ca(OH)_2$与烟气中未反应的SO_2反应生成亚硫酸钙，同时有一小部分亚硫酸钙被氧化成硫酸钙。

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \tag{6-45}$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + H_2O \tag{6-46}$$

$$CaSO_3 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{6-47}$$

最终形成稳定的脱硫产物。

LIFAC工艺系统单元组成：

（1）吸收剂制备系统：LIFAC工艺采用吸收剂是石灰石粉，石灰石粉$CaCO_3$含量要求大于92%；粒径为325目，80%≤40μm。

（2）炉内喷钙系统：本系统的主要任务是完成石灰石向粉仓内输送、计量、送粉量调节、炉内喷射，使石灰石粉在炉内煅烧分解，生成高孔隙率的CaO并与烟气中SO_2反应脱去烟气中部分SO_2。这一阶段的脱硫率约在20%～30%。

（3）烟气活化增湿系统：烟气活化增湿系统的作用是通过活化器内喷的水雾与烟气中未反应的CaO反应生成高活性的$Ca(OH)_2$，在较低的温度下与烟气中剩余的SO_2反应最终生成$CaSO_3$，达到进一步脱硫的目的，占系统总脱硫效率的40%～50%，使总的脱硫效率达到80%。烟气活化增湿系统由带喷水的活化器、压缩空气、雾化及飞灰再循环系统组成。

（4）烟气加热系统：活化器出口烟气温度较低，通常为55～60℃。为防止电除尘器和烟囱的结露腐蚀，设置烟气再热器，提高烟气温度后再进入电除尘器。烟气加热介质可直接采用锅炉空气预热器前的烟气或蒸汽。

（5）脱硫飞灰再循环系统：飞灰中存在未反应的CaO和$Ca(OH)_2$，将电除尘器收集的飞灰再送入活化器，提高吸收剂的利用率和脱硫效率。

（6）仪表控制系统：采用小型DCS系统来实现整个烟气脱硫系统的自动控制。

（7）电气系统：每套LIFAC烟气脱硫系统设有两台变压器。一台用于空气压缩机的供电，另一台用于脱硫系统其他电机和用电设备的供电。

6.3.2.4 其他干法烟气脱硫的原理

1. 氢氧化铁法

用氢氧化铁法脱除硫化氢，反应式如下：

$$2Fe(OH)_3+3H_2S=Fe_2S_3+6H_2O \tag{6-48}$$

该反应为不可逆反应，反应压力不受平衡压力影响，但水蒸气的含量对脱硫效率影响很大，副产物硫磺、催化剂可以再生，再生反应为：

$$2Fe_2S_3+6H_2O+3O_2=4Fe(OH)_3+6S \tag{6-49}$$

再生有间歇和连续两种。间歇再生用含氧气体进行循环再生，连续再生在脱硫槽进口处向原料气加入空气与水蒸气，后者简便、省时、能提高脱硫剂利用效率。

氢氧化铁脱硫剂组成为 $aFe_2O_3.xH_2O$，脱硫剂需要适宜的含水量，最好为 30%～50%，否则会降低脱硫率。氢氧化铁使用时无特殊要求，在常温、低压、加压下都能使用，但脱硫效果与接触时间关系很大，在脱硫过程中，原料气含硫量与所需接触时间几乎成直线关系，所以脱硫效率低。

高温下用氧化铁脱硫时，氧化铁脱硫剂主要成分是 Fe_2O_3，其使用温度为 300～400℃，压力要求不严，可脱除 H_2S 和 COS。

2. 铁钼加氢转化法

在铁钼催化剂的作用下，有机硫加氢转化为 H_2S 的反应如下：

$$R\text{-}SH(硫醇)+H_2=RH+H_2S \tag{6-50}$$

$$R\text{-}S\text{-}R(硫醚)+2H_2=RH+H_2S+RH \tag{6-51}$$

$$C_4H_4S(噻吩)+4H_2=C_4H_{10}+H_2S \tag{6-52}$$

$$CS_2(二硫化碳)+4H_2=CH_4+2H_2S \tag{6-53}$$

上述反应平衡常数都较大，在 350～430℃的操作温度范围内，有机硫转化率比较高，其转化反应速率对不同种类的硫化物差别较大，其中噻吩加氢反应速率较慢，所以有机硫加氢反应速率取决于噻吩的加氢反应速率。加氢反应速率与温度和氢气分压有关，温度升高氢气分压增大，加氢反应速率加快。在转化有机硫的过程中，副反应为：

$$CO+3H_2=CH_4+H_2O \tag{6-54}$$

$$CO_2+4H_2=CH_4+2H_2O \tag{6-55}$$

转化反应和副反应均为放热反应，所以生产中要控制催化剂的温升。

铁钼催化剂的化学组分是以氧化铝为载体，铁含量为 2.0%～3.0%，氧化钼为 7.5%～10.5%，呈黑褐色，该催化剂对加氢转化反应活性不大，经过硫化后具有较高的活性。操作温度为 350～450℃，压力为 0.7～7.0MPa，空速为 500～1500h^{-1}，主要用于重油（天然气）。

3. 氧化锰脱硫法

氧化锰对有机硫的转化反应与铁钼相似，对噻吩的转化能力小，在干法脱硫中，主要起吸收 H_2S 的作用，其反应式为：

$$MnO+H_2S=MnS+H_2O \tag{6-56}$$

氧化锰催化剂是天然的锰矿石，天然锰矿都以 MnO_2 形式存在，MnO_2 不能脱除 H_2S，对其还原后才具有活性，因此在使用前需对其进行还原，还原反应式为：

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O \quad (6\text{-}57)$$

在实际生产中是根据需要将锰矿石粉碎成一定的粒度，然后均匀装入设备内经还原后方可使用。氧化锰催化剂温度一般为350～420℃，操作压力为2.1MPa，出口总硫可降至20mg/m³以下，催化剂层热点温度为400℃。

4. 氧化锌脱硫法

氧化锌法是精细脱硫手段之一，特别适用于烃类蒸气转化工艺及铜基催化剂合成甲醇工艺，气体中硫化物可脱除到0.1～0.2ppm以下，反应式为：

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \quad (6\text{-}58)$$

$$ZnO + C_2H_5SH = ZnS + C_2H_4 + H_2O \quad (6\text{-}59)$$

气体中有氢存在时，COS，CS_2，RSH，RSR等会与氢发生转化反应，生成的硫化氢被氧化锌吸收。但噻吩等硫化物及其衍生物在氧化锌上与氢发生转化反应的能力低，单独用氧化锌不能除去噻吩类硫化物。

单存氧化锌颗粒缺乏多孔性，比表面积太小。当氧化锌中加入一定量的氧化铝载体时(约20%)，颗粒呈多孔性，使硫化物能够进入内部。如加入少量的铜、钼、锰的氧化物可增进脱硫效果。脱硫剂一般制成球状，使用前为灰色，使用后为黑色，硫容量达18%～20%，出口硫含量为0.1～0.2ppm。

脱硫剂的选择与工况有关，比如工艺气中有有机硫，则需要先加氢转化为无机硫，因为脱硫剂脱有机硫的能力都比较差；当硫含量低时可以采用价格略高一些的硫容高的脱硫剂，相反要选用价格低的脱硫剂。另外，当硫含量极低时可以采用常压脱硫。

5. 分子筛法

分子筛沸石具有选择吸附效能，它具有蜂窝状的结构，晶体内的晶穴和孔道互相沟通，孔穴的体积占沸石晶体体积的50%以上，并且孔径大小均匀固定，与通常分子的大小相当。分子筛空腔的直径一般在6～15埃之间，孔径约在3～10埃之间。只有那些直径比较小的分子才能通过沸石孔道被分子筛吸附，而构型庞大的分子由于不能进入沸石孔道，则不能被分子筛吸附。硅沸石对于极性分子和不饱和分子有很高的亲和力；在低分压、低浓度、高温等十分苛刻的条件下都具有优良的吸附性能。

分子筛吸附剂已广泛应用于脱除气体中的硫化氢。早在1958年，美国联合碳化物公司的Linde部门即开始积累关于从天然气脱除硫醇和其他杂质的资料。碱金属铝硅酸盐晶体可用于天然气选择性脱出硫化氢和其他硫化物。分子筛对极性分子的吸附选择性，对硫化物产生了高的容量，处理后气体硫含量降至0.4ppm（0.53mg/m³）以下。分子筛可以用200～300℃的蒸汽进行再生（分子筛在550℃或更高的温度下是稳定的），再生完全，寿命长。

6.3.2.5 干法脱硫工艺的运行调节

干法脱硫工艺的系统控制和调节的主要内容包括：

1. 控制好脱硫塔内的温度、选择合理的塔内加水方式

监测脱硫塔内的温度，使床温在各种负荷和工况条件下，烟气的酸露点温度始终保持在较高处。这样，吸收剂的活性最佳，能够较好地捕捉SO_2，并发生化学反应，提高脱硫率。

在大型化商业运行的脱硫塔中，温度的控制是比较困难的，它是制约脱硫装置大型化发展的主要因素之一。当脱硫塔直径越来越大时，要保持各大面积截面上的温度的均匀，需采取大量的有效措施。目前，干法、半干法脱硫装置还没有在较大容量机组上使用的业绩，与此有很大关系。较为成熟的脱硫技术，如旋转喷雾法，GSA 法，其单塔容量一般都在 100MW 机组以下，单塔直径在 4500mm 以下，而 NID 法则做得更小一些。各国公司都在围绕干法、半干法脱硫装置大型化发展进行开发和研究，德国 WULFF 公司利用流化床和带内回流的循环流化床技术（RCFB），在解决传热、传质这一问题上，取得了一定的成绩，效果明显。目前，RCFB 单塔已在奥地利 1 台 300MW 机组的烟气脱硫系统上成功应用。

给脱硫塔内加水的方式颇为讲究。在旋转喷雾，GSA 半干法中，由于吸收剂以浆液形式喷入时带有水，运行时又需加调节，造成水路调节变得复杂化，因为在喷浆工艺中，所加入的水与吸收剂的量有比例关系，使调节受其他因素影响。NID 法的水完全与吸收剂、再循环料一道加入反应塔（视垂直烟道为反应塔）。RCFB 法吸收剂直接以干粉形态喷入，水路另外单独喷入，就调温而言，RCFB 法显然要更方便一些。

2. 监测 SO_2 排放量

监测 SO_2 排放量信号，用于调节脱硫剂的加入量。当 SO_2 排放量较大时，就应加入更多的吸收剂去吸收更多的 SO_2；当 SO_2 的排放量较小时，就应减少吸收剂的使用，使系统运行经济合理，降低成本。

3. 监测吸收塔的压降

监测吸收塔的压降，用于调节再循环量的大小，使脱硫渣的循环量和循环次数控制在设计范围之内，这样既可控制下游脱硫除尘器的入口灰尘的质量浓度和烟囱烟尘质量浓度的排放，又可提高吸收剂的利用率，降低碱酸比。

控制这三个监测量及其相关的信号去调节各运行回路，使脱硫系统的运行达到最优化，这是干法、半干法脱硫工艺控制系统的基本要求。就控制的灵敏性、可靠性而言，如果三个控制回路能完全独立，互不影响则最理想，而 RCFB 技术的控制原理最能符合这一要求，由于其吸收剂、水和脱硫渣的再循环是独立加入到脱硫塔的，这样就避免了其他工艺三者的互相牵连，避免了增加脱硫剂时附加了水而使温度下降或加水降温时附加了脱硫剂，从而增加再循环量而增大碱酸比的情况。当然，以上三个参数总是相互影响、协同调节的，但三路系统的参数分别调节，会更方便灵活一些。

由于干法脱硫工艺在占地、造价、操作、调节、维护、副产品无二次污染等方面的优点，这种工艺越来越受到业主方的广泛青睐。现在各国都在积极研究干法脱硫技术，并使之逐步向设备大型化、系统简单化、控制自动化发展，所以国内干法、半干法应用的比例也在逐步提高。随着对干法脱硫工艺的深入认识、研究和改进以及对脱硫灰综合利用的开发，干法脱硫工艺将会有更加广阔的应用前景。

6.3.3 半干法烟气脱硫工艺

半干法脱硫的原理是利用烟气显热蒸发石灰浆液中的水分，同时在干燥过程中，石灰与烟气中的 SO_2 反应生成亚硫酸钙等，并使最终产物为干粉状。半干法工艺较简单，干态产物易于处理，无废水产生，投资一般低于湿法，但脱硫效率和脱硫剂的利用率低，一

般适用于低、中硫煤烟气脱硫。在半干法烟气脱硫技术中主要有喷雾干燥烟气脱硫、循环流化床烟气脱硫和增湿灰循环烟气脱硫等技术。

6.3.3.1 喷雾干燥烟气脱硫技术

旋转喷雾半干法烟气脱硫工艺也是目前应用较广的一种烟气脱硫技术，其工艺原理是以石灰为脱硫吸收剂，石灰经消化并加水制成消石灰乳，消石灰乳由泵打入位于吸收塔内的雾化装置，在吸收塔内，被雾化成细小液滴的吸收剂与烟气混合接触，与烟气中的 SO_2 发生化学反应生成 $CaSO_3$，烟气中的 SO_2 被脱除。该工艺反应机理为：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \tag{6-60}$$

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_3 \longrightarrow CaSO_3 + 2H_2O \tag{6-61}$$

$CaSO_3$ 在微滴中过饱和沉淀析出：

$$CaSO_3(l) \longrightarrow CaSO_3(g)\downarrow \tag{6-62}$$

$CaSO_3$ 氧化成 $CaSO_4$：

$$CaSO_3(l) + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{6-63}$$

$CaSO_4$ 溶解度极低会迅速析出：

$$CaSO_4(l) \longrightarrow CaSO_4(g)\downarrow \tag{6-64}$$

与此同时，吸收剂带入的水分迅速被蒸发而干燥，烟气温度随之降低。脱硫产物及未被利用的吸收剂以干燥的颗粒物形式随烟气带出吸收塔，进入除尘器被收集下来，可以在筑路中用于路基。脱硫后的烟气经除尘器除尘后排放。为了提高脱硫吸收剂的利用率，一般将部分脱硫灰加入制浆系统进行循环利用。喷雾干燥烟气脱硫工艺流程见图 6-51，主要包括：(1) 吸收剂制备；(2) 吸收剂浆液雾化；(3) 雾粒与烟气的接触混合；(4) 液滴蒸发与 SO_2 吸收；(5) 灰渣排出；(6) 灰渣再循环，其中 (2)～(4) 在喷雾干燥吸收塔内进行。

喷雾干燥烟气脱硫工艺大多采用 CaO 含量尽可能高的石灰作脱硫剂。石灰仓内贮存的粉状石灰经螺旋输送机送入消化槽消化，并制成高浓度浆液，然后进入配浆槽，配浆槽上设有过滤器，以清除大颗粒杂质。在配浆槽内用水将浓浆稀释到需要的浓度，一般为 20%左右，然后用泵打入位于石灰乳贮罐之上的振动筛（网眼直径约 1.5mm），除去大颗粒杂质。过滤后的石灰乳流入石灰乳贮罐，再用泵送入高位给料罐备用。喷雾干燥烟气脱硫工艺的关键设备是脱硫塔。安装于吸收塔顶部的离心喷雾机具有很高的转速（10000～20000rpm），吸收剂浆液在离心力作用下喷射成均匀的雾粒，雾粒直径小于 100μm。这些具有很大表面积的分散微粒，一经与烟气接触，就发生强烈的热交换和化学反应，迅速将大部分水分蒸发掉，形成含水量较少的固体产物。该产物是亚硫酸钙、硫酸钙、飞灰和未反应氧化钙的混合物。由于其未完全干燥，在烟道和除尘器内未反应氧化钙仍将继续与烟气中的 SO_2 反应，使脱硫效率有一定的提高。从喷雾干燥吸收塔和除尘器底部收集的灰渣中含有相当数量未反应的氧化钙，大多燃煤飞灰也含有一定碱性物质。为了减少新鲜脱硫剂的耗量，将部分脱硫灰渣再循环是必要的。若 FGD 系统入口处脱硫剂与 SO_2 的化学计量比为 1.5，进行灰渣再循环操作时，可使反应区的实际化学计量比接近 3.0，有利于脱硫反应的进行。据报道脱硫灰渣再循环可使系统脱硫率提高 10%～15%。同时，灰渣的再循环改善了传质、传热条件，有利于雾粒干燥，从而改善了吸收塔塔壁结垢的趋势。

除上述系统外，许多欧洲国家在喷雾干燥脱硫工艺中增设预除尘器和烟气再热装置。烟气进入设置于吸收塔前的预除尘器，把烟气中的大多数飞灰去除。其目的有以下几个方面：(1) 防止下游设备由于飞灰带来的磨损；(2) 降低废物处理的体积；(3) 由于飞灰的市场已经比较完善，预除尘器得到的飞灰可以出售。预除尘器通常是一台简单的单电场电除尘器。在改造工程中，往往把已有的除尘设备作为预除尘器。

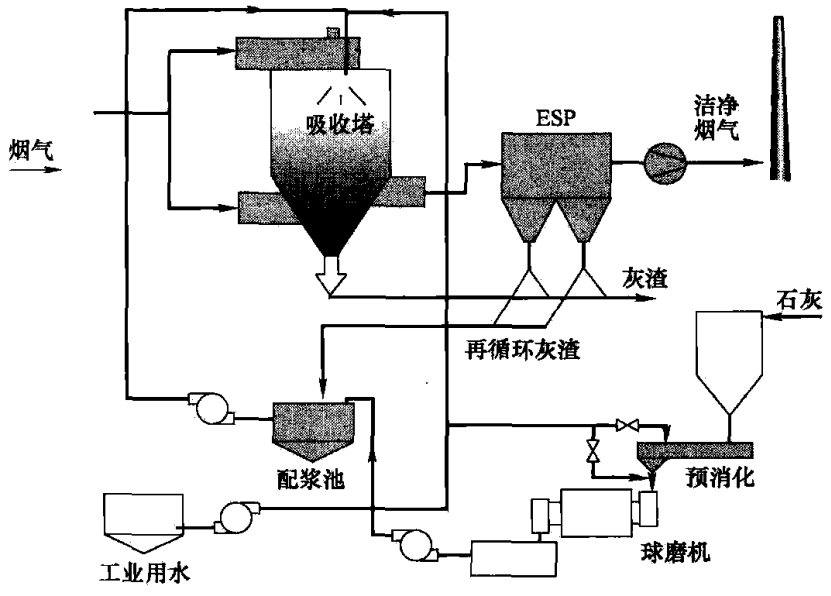


图 6-51　喷雾干燥烟气脱硫工艺流程

从 1980 年首台喷雾干燥脱硫装置投入商业运行以来，遇到的主要问题为以下几个方面：(1) 容器和管道的堵塞；(2) 吸收塔内固体沉积；(3) 喷雾器磨损和破裂；(4) 烟道和除尘器的腐蚀。这些问题是由石灰浆液或石灰粉末引起的，也是喷雾干燥吸收塔或处理浆液和粉末工业的常见问题。石灰具有容易吸收水气变成坚硬固体的特性，石灰浆会造成堵塞和磨损。另外，由于缺少合理的设计技术，一些问题主要发生在运行初始阶段并与特定的位置有关。容器与管道问题是由于固体沉积以及由此引起的堵塞。这是由于浆液流速小于设计值，管道内存在流动停滞区，使用过量的石灰及飞灰等原因造成的。这些问题导致要周期性地关闭受影响的部件以清除坚固的沉积物。改进的方法包括修改管道设计，提高浆液流速消除流动死角，提高浆液槽泵的吸入短管，改进搅拌和容器隔板的设计，在运行中周期性地转动设备。

在许多喷雾干燥脱硫塔中，固体沉积分布往往会从局部扩展到整个塔内壁面上，这是喷雾干燥脱硫工艺需要解决的最重要问题之一。在设计工况下连续运行可冲刷掉少量的局部沉积物，对于大量沉积物则需要关闭吸收塔。导致产生沉积物的主要原因是吸收塔内温度控制不合理，以及运行时喷入的固体浓度小于设计值。由于运行过程中安装在吸收塔出口管道内的热电偶表面逐渐被脱硫产物覆盖，因此读出的温度将变得不准确。研究表明，在吸收塔出口温度控制回路中加入入口气体流量和温度的前馈信号，可使吸收塔出口温度更加稳定，并且减少固体沉积物。

喷射石灰浆的喷雾器会遇到磨损和破裂的问题，特别是在达到最佳工况前的初始运行阶段。旋转喷雾器以其良好的性能成为喷雾干燥脱硫工艺中使用最普遍的浆液分散器。不过由于机械上比较复杂，与其他类型的喷雾器（如双流体喷嘴）相比，需要更加严格的

维护。

除尘器（ESP 和袋式除尘器）的腐蚀问题主要与烟气温度低而且湿度高有关。调峰电厂容易遇到这个问题，因为它们每天要经受相当大的负荷变化，而且周末期间停止运行。这将导致每个星期中除尘器的温度多次低于露点温度，形成的酸液在壁面上凝结导致腐蚀。

上述四方面的问题目前已经得到了解决，使喷雾干燥烟气脱硫系统运行的可靠性大大提高，已超过 97%，这是多年来简化工艺设计和去除系统中多余装置的努力结果，从而使半干法烟气脱硫市场占有率仅次于湿法，列第二位。

6.3.3.2 循环流化床烟气脱硫技术

循环流化床烟气脱硫（CFB-FGD）技术是 20 世纪 80 年代后期由德国 Lurgi 公司研究开发的。目前该技术的 200MW 烟气循环流化床脱硫系统已投入运行。德国的 Wulff 公司在该技术基础上开发了回流式循环流化床烟气脱硫技术。此外，丹麦 FLS. Miljo 公司开发的气体悬浮吸收技术也得到了应用。

循环流化床烟气脱硫系统由石灰浆制备系统、脱硫反应系统和收尘及引风系统组成，其主要设备为流化床反应器、带有特殊预除尘装置的电除尘器、水及蒸汽喷入装置、引风机等设备。其工艺过程为从锅炉出来的烟气进入 GSA 反应器的底部与雾化的石灰浆混合，反应器内的石灰浆在干燥过程中与烟气中的 SO_2 及其他酸性气体进行中和反应。烟气经旋风分离器分离粉尘后进入电除尘器或滤袋式除尘器，然后符合标准的清洁气经烟囱排放到大气中。含有脱硫灰和未反应完全的石灰的流化床床料在旋风分离器中分离，其中 99%的床料经调速螺旋装置送回反应器中循环，只有大约 1%的床料作为脱硫灰渣排出系统。脱硫灰的循环意味着未反应的石灰可以继续进行脱硫反应，并且脱硫灰的循环可以更好地分散雾化石灰浆，促进脱硫反应的进行。主要控制参数有床料循环倍率、流化床床料浓度、烟气在反应器及旋风分离器中的停留时间、钙硫比、反应器内操作温度等。主要特点如下：（1）没有喷浆系统及浆液喷嘴，只喷入水和蒸汽；（2）新鲜石灰与循环床料混合进入反应器，依靠烟气悬浮，喷水降温反应；（3）床料有 98%参与循环，新鲜石灰在反应器内停留时间累计可达到 30min 以上，使石灰利用率可达 99%；（4）反应器内烟气流速为 1.83～6.1m/s，烟气在反应器内停留时间约 3 s，可以满足锅炉负荷从 30%～100%范围内的变化；（5）对含硫量为 6%的煤，脱硫率可达 92%；（6）基建投资相对较低，不需专职人员进行操作和维护；（7）存在的问题是生成的亚硫酸钙比硫酸钙多，亚硫酸钙需经处理才可成为硫酸钙。

循环流化床脱硫塔内进行的化学反应是非常复杂的，多年来人们从不同的角度进行了大量的研究。一般认为当石灰（CaO）、工艺水和燃煤烟气同时加入流化床中，会有以下主要反应发生：

生石灰与液滴结合产生水合反应：

$$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \tag{6-65}$$

SO_2 被液滴吸收：

$$SO_2+H_2O \rightarrow H_2SO_3 \tag{6-66}$$

$Ca(OH)_2$ 与 H_2SO_3 反应：

$$Ca(OH)_2+H_2SO_3\rightarrow CaSO_3\cdot 1/2H_2O+3/2H_2O \quad (6\text{-}67)$$

部分 $CaSO_3\cdot 1/2H_2O$ 被烟气中的 O_2 氧化：

$$CaSO_3\cdot 1/2H_2O+1/2O_2+3/2H_2O\rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O \quad (6\text{-}68)$$

由上述反应可看出，脱硫塔中进行的是气、液、固三相反应，其反应速率由下述步骤所决定：

(1) 气相主体中的 SO_2 靠湍流扩散到气膜表面；

(2) SO_2 靠分子扩散通过气膜到达两相界面；

(3) 在界面上 SO_2 从气相溶入液相；

(4) 液相 SO_2 靠分子扩散从两相界面通过液膜；

(5) 液相 SO_2 靠湍流扩散从液膜边界到液相主体；

(6) $Ca(OH)_2$ 固体扩散到液相主体中；

(7) $Ca(OH)_2$ 颗粒的溶解；

(8) 液相主体中的 SO_2 和 $Ca(OH)_2$ 进行反应。

上述 SO_2 和 $Ca(OH)_2$ 的传质是同时进行的，并且相互影响，相互促进。$Ca(OH)_2$ 和 SO_2 反应的活性与浆滴中水分的存在时间有极大的关系。因为这些反应都是在液相中进行的，所以水分的蒸发限制了以上几步在液相中的反应，如步骤 (4)～(8)。生成物 $CaSO_3$ 由于在反应界面上产生，它将沉积在表面上，这样随着反应的进行以及颗粒的再循环，部分未反应完全的颗粒表面上就会留下一层惰性产物。通过这些产物层的扩散可能成为反应速度的限制步骤。特别是当反应产物形成一种致密层时，反应速度必然受它的影响。由于流化床中颗粒物存在不断磨损，这意味着反应形成的产物将不断地被剥落，因此，流化床中一般不考虑产物层扩散的影响。

循环流化床烟气脱硫技术是近几年新兴起的具有开发前景的烟气脱硫技术，它具有投资相对较低、脱硫效率高、运行可靠、操作维护方便的优点，是值得进一步开发的脱硫技术。此项技术在国际上已基本成熟，目前在我国处于工业示范阶段，其应用前景广阔。

6.3.3.3 增湿灰循环烟气脱硫技术

增湿灰循环脱硫技术（NID）是 ABB 公司在喷雾干燥烟气脱硫基础上发展起来的烟气脱硫方法，它既借鉴了喷雾干燥脱硫的原理，又克服了该技术使用制浆系统而产生的弊端。因此，具有投资低而方便可行的特点，用于中小型发电机组，当燃中低硫煤时，脱硫效率至少可达 80%。NID 工艺设备紧凑、占地小，能方便安装到原有设备上。

NID 技术常用的脱硫剂为 CaO，要求平均粒径不大于 1mm。CaO 在消化器中加水消化成 $Ca(OH)_2$，然后与布袋或电除尘器除下的大量循环灰进入混合增湿器，在此加水增湿使混合灰的水分含量从 2%增加到 5%，然后含钙循环灰被导入烟道反应器。含 5%水分的循环灰由于有极好的流动性，省去喷雾干燥法复杂的制浆系统，克服了普通半干法活化反应器或喷雾干燥吸收塔中可能出现的粘壁问题。大量脱硫循环灰进入反应器后，由于有极大的蒸发表面，水分很快蒸发，在极短的时间内使烟气温度从 140℃左右降至 70℃左右，烟气相对湿度则很快增加到 40%～50%。这种较好的工况，一方面有利于 SO_2 分子溶解并离子化，另一方面使脱硫剂表面的液膜变薄，减少了 SO_2 分子在气膜中扩散的传质阻力，加速了 SO_2 的传质扩散速度。同时，由于有大量的灰循环，未反应的 $Ca(OH)_2$

进一步参与循环脱硫，所以反应器中 $Ca(OH)_2$ 的浓度很高，有效 Ca/S 比很大，且加水消化制得的新鲜 $Ca(OH)_2$ 具有很高的活性，这样可以弥补反应时间的不足，能保证在 1s 左右的时间内脱硫效率大于 80%。由于脱硫剂是不断循环的，脱硫剂的有效利用率达 95%以上。最终产物则部分溢流入终产物仓，由气力输送装置外送。脱硫灰可用作水泥混合料、缓凝剂、筑路、盐碱地改良等。

NID 技术特点主要有以下三个特点：（1）取消了制浆和喷浆系统，实行 CaO 的消化及循环增湿一体化设计，这不仅克服了单独消化时出现的漏风、堵管等问题，而且能利用消化时产生的蒸汽，增加了烟气的相对湿度，对脱硫有利。（2）实行脱硫灰多次循环，循环倍比可高达 50 倍，使脱硫剂的利用率提高到 95%，克服了其他干法、半干法工艺脱硫剂利用率不高的问题。（3）脱硫效率高。用纯度 90%的 CaO 作脱硫剂，当 Ca/S＝1.1 时，脱硫效率能大于 80%；当 Ca/S＝1.2～1.3 时，脱硫效率可达 90%以上。

任何干法烟气脱硫工艺中，关键的控制参数都是反应区内，即反应器及其后的除尘器内的烟气温度。在相对湿度为 40%～50%时，消石灰活性增强，能够非常有效地吸收 SO_2。烟气的相对湿度是利用给烟气内喷水的方法提高的。在传统的干法烟气脱硫工艺中，水和石灰是以浆液的状态（不论是否循环）注入烟气的，但水分布在粉料微粒的表面，水在其中的含量仅占百分之几。这样，吸收剂的循环量比传统干法烟气脱硫要高得多，即用于蒸发的表面积非常大。进入烟气的粉料的干燥时间非常短，所以它可以采用比传统喷雾干燥技术小得多的反应器。提高了烟气的相对湿度，足以在典型的干法脱硫操作温度或高于饱和温度 10～20℃（实践中这一温度范围是 65～75℃）时激活石灰吸收剂。

半干法技术的独到之处是所有的循环吸收剂都要在搅拌机中增湿，这样可以最大限度地利用循环吸收剂。经过活化和干燥之后，烟气中干燥的循环粉料在高效的除尘器，最好是袋式除尘器中被分离出来，进入搅拌机，补充石灰也是在这里加入的。注入搅拌机的水量要保证恒定的烟气出口温度。控制系统以烟气的入口温度为基础，以烟气量为辅助，采用前馈信号控制，并有反馈微调。出口的 SO_2 也采用类似的方法进行控制：入口和出口的 SO_2 浓度加上烟气流量决定石灰的加入速率。副产品收集在除尘器灰斗内，当达到灰斗的最高料位时，副产品溢流排出。

半干法工艺的主要特点是：高循环率、干燥迅速、反应器尺寸小、反应剂的利用率高。循环率高，意味着最高限度地利用了反应剂。如上所述，高循环率获得很大的表面积，水分迅速蒸发，这使得半干法工艺采用的反应/干燥器比采用喷雾干燥技术的干法烟气循环系统的反应器小得多。

此外，在半干法工艺中，也尽可能少采用复杂的专用设备：不采用高速旋转雾化器，也不采用需要压缩空气的双流体喷嘴。在搅拌机内搅拌循环物料和反应剂消耗的电力比传统干法烟气净化系统的相应电耗要低得多。通过对比可知，旋转喷雾器和双流体喷嘴比半干法的搅拌机复杂得多。采用搅拌机而不采用旋转喷雾器或喷嘴的另一个重要的优点是，所有需要操作人员关照的设备都安排在接近地面的高度，并与除尘器公用外罩。这种安排在降低初投资的同时也为维修带来了便利。此外，该系统中水是直接加入搅拌机的，不需要浆液输送系统。高循环率使系统中循环的都是干物料。由于没有冲击装置内表面的浆液存在，也就不存在烟道结垢的可能。

6.3.4 烟气脱硫方案的选择

6.3.4.1 主要技术指标

1. 烟气脱硫效率

烟气脱硫效率是衡量脱硫系统技术经济性的最重要的指标。脱硫系统的设计对脱硫效率的要求是在锅炉正常运行中（包括各种负荷条件和最差锅炉工况下），并在给定的钙硫摩尔比条件下，所能保证的最低脱硫效率。脱硫效率除了取决于所采用的工艺和系统设计外，还取决于排烟烟气的性质等因素。

脱硫效率也是考核烟气脱硫设备运行状况的重要指标，是计算 SO_2 排放量的基本参数。对于连续运行的脱硫设备，入口 SO_2 的浓度是随时间变化的，而且有时变化幅度很大，即实时计算的脱硫效率也是随时间变化的。因此，某一检测时段内设备的脱硫效率，应取整个时段内脱硫效率的平均值。

另一方面，也可以采用基于各瞬时脱硫系统进出口 SO_2 的浓度计算对应的脱硫效率，然后再计算一段时间内的平均脱硫效率。

2. 钙硫摩尔比（Ca/S）

从化学反应的角度，无论何种脱硫工艺，在理论上只要有一个 SO_2 分子，或者说，脱除 1mol 的硫需要 1mol 的钙。但在实际反应设备中，反应的条件并不处于理想状态。因此，一般需要增加脱硫剂的量来保证吸收过程的进行。钙硫摩尔比就是用来表示达到一定脱硫效率时所需要钙基吸收剂的过量程度，也说明在用钙基吸收剂脱硫时钙的有效利用率。一般用钙与硫的摩尔比值表示，即 Ca/S，所需的 Ca/S 越高，钙的利用率则越低。也有用脱硫剂的利用率来表示的。

以应用最为广泛的石灰石脱硫吸收剂为例，$CaCO_3$ 分子量为 100，S 的分子量为 32，理论上，每脱除 1kg 的硫就需要 3.125kg 的 $CaCO_3$。钙硫摩尔比由下式计算

$$Ca/S=32/100\times CaCO_3/S_{kar}\,G/B \tag{6-69}$$

式中 $CaCO_3$——石灰石中 $CaCO_3$ 含量的质量分数，%；

S_{kar}——煤的自固硫能力经验系数，%；

G——实际加入的石灰石量，kg/h。

反过来，如果已知为达到一定脱硫效率所需的钙硫摩尔比时，也可以由上式求出所需加入的石灰石量 G。通常情况下，石灰石的消耗量占锅炉燃煤量的百分比小于 6%。

湿法脱硫工艺的反应是在气相、液相和固相之间进行的，反应条件比较理想，因此，在脱硫效率为 90%以上时，其钙硫摩尔比略大于 1，一般为 1.1～1.2，最佳状态可达 1.01～1.02；而半干法在脱硫率为 85%时，钙硫摩尔比为 1.5～1.6；干法在脱硫效率为 70%时，钙硫摩尔比可达 2～2.5。因此，湿法脱硫工艺的脱硫剂利用率最高，达 90%以上，干法脱硫工艺最低，利用率为 30%左右。

3. 脱硫装置的出力

工程上采用脱硫装置在设计的脱硫率和钙硫比下所能连续稳定处理的烟气量来表示其出力，通常用折算到标准状态下每小时处理的烟气量，即采用 m^3/h 来表示。

6.3.4.2 主要经济指标

1. 工程总投资和单位容量造价

工程总投资指与烟气脱硫工程有关的固定资产投资和建设费用的总和，与发电机组的状况、容量场地等因素有关。在进行工程总投资预算时往往还需要考虑年均投资，即工程总投资除以设备寿命年数。

单位容量造价是根据工程总投资计算的每千瓦机组容量平均的投资费用。

与新建机组配套脱硫装置的情况相比，现有机组增设脱硫设备的改造工程则受到更多现场条件的限制，投资费用要比新建机组建设相同工艺、相同规模的脱硫系统高。主要包括：增加烟道和烟囱耐酸腐蚀处理；需对原有设备进行改造，以适应脱硫装置投运后的新工况；因场地限制，增加了设备、管道的合理布置和施工维修的难度等。所以，一个中等改造难度的电厂加装脱硫装置与新建电厂同步建设脱硫装置相比工程总投资将增加约30%。

2. 年运行费用

烟气脱硫系统运行一年中所发生的全部费用，包括脱硫剂等原材料消耗费用、设备维修和折旧费、材料费、人工费用等。

3. 脱除每吨 SO_2 的成本

指在烟气脱硫系统寿命期内所发生的一切费用与此期间的脱硫总量之比。它综合、全面地反映了烟气脱硫工艺在电厂实施后的经济性，可按下式计算：

脱硫成本＝(工程总投资＋寿命×年运行费用)/(年脱硫量×寿命)

4. 售电电价增加

因烟气脱硫系统的投用而引起的售电电价（元/kWh）增加的计算方式：

电价增加＝年运行费用(元)/[机组容量(kW)×24(h)×365×锅炉可用系数]

其他还包括脱硫系统的性能指标，比如，脱硫装置的各种设备必须能耐受经常性的热冲击和腐蚀，应有良好的负荷跟踪特性，脱硫装置停运后维护工作量以及脱硫系统的投运率等。另外，还有与设备改造有关的其他指标。

6.3.4.3 环境评估

脱硫系统可能产生的环境问题主要是废水和废渣等。某些脱硫工艺在吸收剂制备过程中还产生噪声和粉尘等。

1. 废水

几乎所有的湿法脱硫工艺均会或多或少地产生废水。比如，湿法脱硫产物的脱水和浆液槽罐等设备的冲洗水等废水。脱硫废水的主要超标项目是pH、COD、悬浮物及汞、铜、镍、锌、砷、氯、氟等。因此，在整体工艺中需考虑相应的废水处理措施。

2. 固体废弃物

大部分脱硫工艺对脱硫副产品采用抛弃堆放等处理方式，因此要对堆放场的底部进行防渗处理，以防污染地下水，对表面进行固化处理，以防扬尘。

6.4 烟气脱硝技术

脱硝技术是指采用物理或化学的方法脱除烟气中氮氧化物（NO_x）的技术。在燃煤电厂排放的大气污染物中，NO_x 对生态环境的污染危害极大，且难处理，是重点控制排放的污染物之一。包括我国在内的世界上许多国家，均相继立法，对燃煤电站锅炉的 NO_x 排放浓度加以限制。随着人类对生态环境的要求越来越高和污染控制技术的发展，对 NO_x 排放限制将更加严格。

由于炉内低氮燃烧技术的局限性，对于燃煤锅炉，采用改进燃烧技术可以达到一定的除 NO_x 效果，但脱除率一般不超过 60%，使得 NO_x 的排放不能达到令人满意的程度，为了进一步降低 NO_x 的排放，必须对燃烧后的烟气进行脱硝处理。目前的烟气脱硝工艺大致可分为干法、半干法和湿法三类。其中，干法包括选择性非催化还原法（Selective Non-Catalytic Reduction，以下简称 SNCR）、选择性催化还原法（Selective Catalytic Reduction，简称 SCR）、电子束联合脱硫、脱硝法；半干法有活性炭联合脱硫、脱硝法；湿法有臭氧氧化吸收法等。

就目前而言，干法脱硝占主流地位。其原因是：NO_x 与 SO_2 相比，缺乏化学活性，难以被水溶液吸收；NO_x 经还原后成为无毒的 N_2 和 O_2，脱硝的副产品便于处理；NH_3 对烟气中的 NO 可选择性吸收，是良好的还原剂。湿法与干法相比，主要缺点是装置复杂且庞大，排水要处理，内衬材料腐蚀，副产品处理较难，电耗大（特别是臭氧法）[18]。

6.4.1 选择性催化还原脱硝

选择性催化还原方法（SCR）是对下游工质的一项处理工艺，其原理就是在含有 NO_x 的尾气中喷入氨，尿素或者其他含氮化合物，使其中的 NO_x 还原成 N_2 和水。还原反应在较高的温度范围（870～1100℃）内进行，不需要催化剂，称为选择性非催化还原；还原反应在较低的温度范围（315～400℃）内进行，需要催化剂，称之为选择性催化还原。

国家环境保护部颁布的《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法》HJ 562—2010 中规定了火电厂选择性催化还原法烟气脱硝工程的设计、施工、验收、运行和维护等应遵循的技术要求，可作为环境影响评价、工程设计与施工、项目竣工环境保护验收及建成后运行与管理的技术依据。适用于机组容量为 200MW 及以上火电厂燃煤、燃气、燃油锅炉同期建设或已建锅炉的烟气脱硝工程。机组容量 200MW 以下的燃煤、燃气、燃油锅炉及其他工业锅炉、炉窑，同期建设或已建锅炉的烟气脱硝工程时，可参照执行。

SCR 的脱硝率可达 90%以上。SCR 的发明权属于美国，而日本率先于 20 世纪 70 年代实现其商业化应用。目前该技术在发达国家已经得到了比较广泛的应用。日本有 93%以上的烟气脱硝采用 SCR，运行装置超过 300 套。德国于 20 世纪 80 年代引进该技术，并规定发电量 50MW 以上的电厂都得配备 SCR 装置。在我国，台湾有 100 套以上的 SCR 装置在运行；大庆石化总厂化肥厂、川化集团公司、北京燕山石化公司合成橡胶厂和福建漳州电厂等也从国外引进了 SCR 装置，国华太仓发电有限公司 2×600WM 机组采用苏源环保公司自主研发 SCR 装置。

6.4.1.1 技术原理

有多种还原剂（CH_4、H_2、CO 和 NH_3）可以将 NO_x 还原成 N_2，尤其是 NH_3 可以按下式选择性地和 NO_x 反应：

$$4NH_3+4NO+O_2=4N_2+6H_2O \tag{6-70}$$

$$8NH_3+6NO_2=7N_2+12H_2O \tag{6-71}$$

通过使用适当的催化剂，上述反应可以在 200～450℃的范围内有效进行。在 NH_3/NO_x 为 1（摩尔比）的条件下，可以得到 80%～90%的脱硝率。在反应过程中，NH_3 有选择性地和 NO_x 反应生成 N_2 和 H_2O，而不是被 O_2 所氧化。

常用的还原剂有：无水氨、氨水和尿素。其中无水氨还原剂蒸发成本最低，体积小。在安全方面，氨水如果溢出，蒸汽浓度较低。但氨水相对无水氨，成本高 2～3 倍；蒸发能量大约高 10 倍。当考虑到无水氨的危险性时，可以使用氨水。尿素没有溢出危险，相对无水氨，成本高 3～5 倍，需要更高的蒸发能量及更高的储存设备成本，在法规不允许使用氨的情况下，推荐使用尿素。

6.4.1.2 工艺流程

SCR 烟气脱硝装置的工艺流程如图 6-52 所示，主要由氨气供应系统、氨气控制系统、催化剂、排气系统、预热系统和反应器等组成。液氨由槽车运送到液氨储罐，液氨储槽输出的液氨在蒸发器内蒸发为氨气，并将氨气加热到常温后，送到氨气缓冲罐备用。氨气缓冲罐的氨气经调压阀减压后，通过喷氨格栅的喷嘴喷入烟气中与烟气混合，再经静态混合器充分混合后进入催化反应器。当烟气温度低时，预热系统用来加热烟气。达到反应温度且与氨气充分混合的烟气流经 SCR 反应器的催化层时，氨气与 NO_x 发生催化氧化还原反应，将 NO_x 还原为无害的 N_2 和 H_2O。

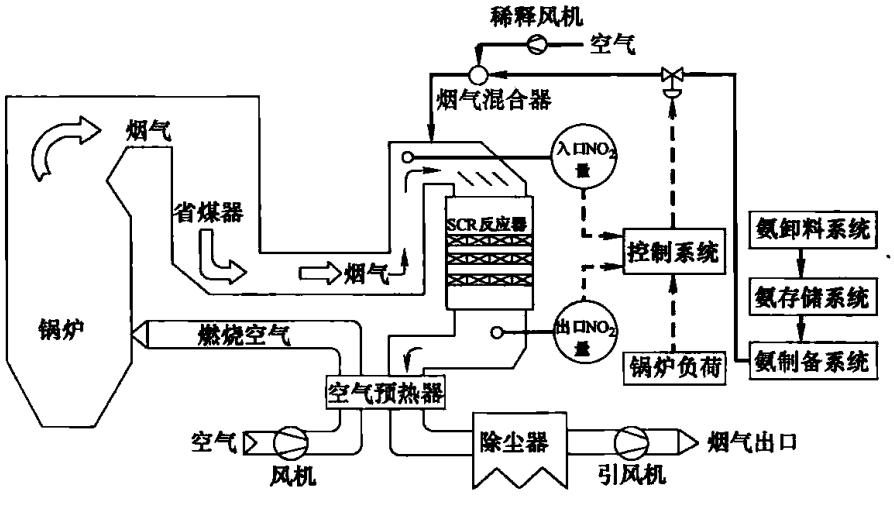


图 6-52 典型火电厂烟气 SCR 脱硝工艺流程图

SCR 成功的关键因素有两个：一是排气与 NH_3 充分混合；二是按进入反应区的 NO_x 浓度及去除率严格控制 NH_3 的喷入量。在反应过程中，还原反应并不完全，不参加反应的部分 NH_3 会随排气从烟道逸出。若逸出量过高时，会出现若干有害的副反应，如在有 O_2 存在的条件下，催化剂会将 SO_2 转化为 SO_3，SO_3 和多余的 NH_3 和水反应生成硫酸

铵或者硫酸氢铵。这种固态物质会污染和堵塞下游部件，沉积在锅炉表面或者在烟囱出口处形成蓝色的有害烟雾。露点腐蚀也被认为与此物有关。因此不得不设置水洗装置以清除有害的副反应生成物，从而使结构复杂化。催化剂也会随时间的增加而丧失活性，因此必须定期更换，一般规定1~5年更换一次，需根据用途而定。但由于催化剂价格昂贵，频繁更换必然会增加运营成本。

常规的SCR技术，有一些值得注意之处：(1) 必须精确控制NH_3的喷入量，以便最大限度的去除NO_x，而无未反应的NH_3通过烟囱逸出。因为除可能产生有害的副产物以外，NH_3本身也是一种大气污染物。(2) 当前使用的大多数催化剂都是有毒的，这种材料的管制和处理仍然是需要关注的问题。(3) 由于NH_3的喷入位置及催化剂位置的影响，余热锅炉的补燃可能会受到限制。(4) 如果SCR组件在余热锅炉中部，因为部分气体不再沿锅炉表面流向烟囱，则余热锅炉的产气量可能很难控制。(5) SCR组件对燃料中的硫十分敏感，影响了燃料品种的多样性。虽然如此，SCR仍然是一项很有前途的技术。催化剂成本近年来已经有所降低，而使用寿命却在增加。另外，一种新的低温催化剂沸石的研制正在取得进展，并结合分子筛技术，其催化活性、对污染的敏感性、维护和处理性能都较其他催化剂有所改善。

SCR技术参数有：脱硝效率、氨氮摩尔比NSR（Normalized Stoichiometric Ratio)、还原剂额定消耗量、最大NH_3逃逸量、空速SV和催化剂寿命等。其中：

脱硝效率=(NO_x入口-NO_x出口)/NO_x入口

NSR=NH_3摩尔数/NO_x摩尔数

还原剂额定消耗量=额定负荷下，每小时还原剂的消耗量

最大NH_3逃逸量=经过脱硝反应器后残留在烟气或飞灰中未反应的还原剂氨

空速$SV(h^{-1})$=烟气流量与催化剂体积之比

催化剂寿命=催化剂从开始使用到需要更换的累计运行时间

6.4.1.3 SCR催化剂

SCR催化剂性能要求：适应温度范围广、NO_x去除率高、SO_2抵抗力强SO_2/SO_3转化率低、对灰分及热冲击力的抵抗力强、压力损失（阻力）低。

SCR催化剂可以根据原材料、结构、工作温度、用途等标准进行不同的分类。

按原材料催化剂分为铂系列、钛系列、钒系列及混合型系列。最初的催化剂为铂系列催化剂，由于铂系列催化剂价格昂贵，对灰分要求高，在电厂烟气SCR脱硝技术中已停用。目前的SCR催化剂一般为使用TiO_2载体的V_2O_5/WO_3及MoO_3等金属氧化物。催化剂的这些主要成分占99%以上，其余微量组分对催化剂性能也起到重要作用。

按结构催化剂分为板式、波纹式和蜂窝式。板式催化剂为非均质催化剂，以玻璃纤维和TiO_2为载体，涂敷V_2O_5和WO_3等活性物质，其表面遭到灰分等的破坏磨损后，不能维持原有的催化性能，催化剂再生几乎不可能。波纹式催化剂为非均质催化剂，以柔软纤维为载体，涂敷V_2O_5和WO_3等活性物质，催化剂表面遭到灰分等的破坏磨损后，不能维持原有的催化性能，催化剂再生不可能。蜂窝式催化剂属于均质催化剂，以TiO_2、V_2O_5、WO_3为主要成分，催化剂本体全部是催化剂材料，因此其表面遭到灰分等的破坏磨损后，仍然能维持原有的催化性能，催化剂可以再生。全世界大部分燃煤发电厂

(95%) 使用蜂窝式和板式催化剂，其中蜂窝式催化剂由于其强耐久性、高耐腐性、高可靠性、高反复利用率、低压降等特性，得到广泛应用。从目前已投入运行的 SCR 看，75%采用蜂窝式催化剂，新建机组采用蜂窝的比例也基本相当。

按载体材料，催化剂分为金属载体催化剂和陶瓷载体催化剂；陶瓷载体催化剂耐久性强、密度轻，是采用最多的催化剂载体材料。此外，陶瓷载体的主要成分为堇青石，高岭土中蕴藏着丰富的堇青石原料，在我国有丰富的资源，价格相对较低。

按工作温度催化剂分为高温型和低温型。高温型催化剂以 TiO_2、V_2O_5 为主要成分，适用工作温度为 280～400℃，适用于燃煤电厂、燃重油电厂和燃气电厂。低温型催化剂以 TiO_2、V_2O_5、MnO 为主要成分，适用工作温度为＜180℃，已用于燃油、燃气电厂，韩国进行了燃煤电厂的工业应用实验。

按用途，催化剂分为燃煤型和燃油、燃气型。燃煤和燃油、燃气型催化剂的主要区别是蜂窝内孔尺寸，一般燃煤＞5mm，燃油、燃气＜4mm。

6.4.2 选择性非催化还原脱硝

选择性非催化还原（Selective Non-Catalytic Reduction，以下简写为 SNCR）技术是一种成熟的商业性 NO_x 控制处理技术。SNCR 方法主要使用含氮的药剂在温度区域870～1200℃喷入含 NO 的燃烧产物中，发生还原反应，脱除 NO，生成氮气和水。由于在一定温度范围，有氧气的情况下，氮剂对 NO_x 的还原，在所有其他的化学反应中占主导，表现出选择性，因此称之为选择性非催化还原。

SNCR 脱硝技术是将 NH_3、尿素等还原剂喷入锅炉炉内与 NO_x 进行选择性反应，不用催化剂，因此必须在高温区加入还原剂。还原剂喷入炉膛温度为 850～1100℃的区域，迅速热分解成 NH_3，与烟气中的 NO_x 反应生成 N_2 和水。该技术以炉膛为反应器。

SNCR 烟气脱硝技术的脱硝效率一般为 30%～60%，受锅炉结构尺寸影响很大，多用作低 NO_x 燃烧技术的补充处理手段。采用 SNCR 技术，目前的趋势是用尿素代替氨作为还原剂。SNCR 技术的工业应用是在 20 世纪 70 年代中期日本的一些燃油、燃气电厂开始的，在欧盟国家从 20 世纪 80 年代末一些燃煤电厂也开始 SNCR 技术的工业应用。美国的 SNCR 技术应用是在 20 世纪 90 年代初开始的，目前世界上燃煤电厂 SNCR 工艺的总装机容量在 2GW 以上。SNCR 相对低 NO_x 燃烧器和 SCR 的初投资低，停工安装期短，原理简单，硬件工艺成熟，对新锅炉和旧锅炉均适用。SNCR 在实验室内的实验中可以达到 90%以上的 NO 脱除率。SNCR 应用在大型锅炉上，选择短期示范期间能达到 75%的脱硝效率，典型的长期现场应用能达到 30%～50%的 NO_x 脱除率。在大型的锅炉上运行，通常由于混合的限制，脱硝率小于 40%。

6.4.2.1 SNCR 技术原理

在 850～1100℃范围内，NH_3 或尿素还原 NO_x 的主要反应为：

NH_3 为还原剂：

$$4NH_3+4NO+O_2 \longrightarrow 4N_2+6H_2O \tag{6-72}$$

尿素为还原剂：

$$2NO+CO(NH_2)_2+1/2O_2 \longrightarrow 2N_2+CO_2+H_2O \tag{6-73}$$

自从1975年美国Lyon发明SNCR技术脱除NO_x工艺以来，由于实际的应用证明这是一种有较高性价比的技术，所以国内外对它的研究一直没有中断过。在SNCR技术设计和应用中，影响脱硝效果的主要因素包括：

（1）温度范围；

（2）合适的温度范围内可以停留的时间；

（3）反应剂和烟气混合的程度；

（4）未控制的NO_x浓度水平；

（5）喷入的反应剂与未控制的NO_x的摩尔比—NSR；

（6）气氛（氧量、一氧化碳浓度）的影响；

（7）氮剂类型和状态；

（8）添加剂的作用。

SNCR过程只有在适宜的反应温度窗口范围发生才起到还原NO的作用，NH_3/NO摩尔比和烟气含氧量影响了温度窗口的范围、NO_x脱除效果和NH_3泄露量的大小。而添加添加剂则可起到催化剂的作用，使得脱除NO_x的连锁反应在温度比较低的工况下就被激发，大大提高了SNCR技术的工程应用价值。

SNCR技术是成熟的经济的烟气脱硝技术。它与SCR技术相比，具有投资少、运行费用低、周期短的优点。如能结合低NO_x燃烧技术联合使用，运行费用则更低。对于我国目前环保对NO_x排放的要求，SNCR技术无疑是很好的选择。

6.4.2.2 SNCR工艺流程

SNCR系统烟气脱硝系统流程见图6-53。包括以下四个基本过程：接收和储存还原剂；还原剂的计量输出、与水混合稀释；在锅炉合适位置注入稀释后的还原剂；还原剂与烟气混合进行脱硝反应。

SNCR系统采取模块方式进行设计、制造，主要由还原剂循环模块、还原剂的水稀释模块、还原剂计量模块、还原剂均分模块、还原剂注入器等模块化组件构成。

SNCR主要技术参数有：

（1）运行温度：850～1100℃；

（2）脱硝效率（NO_x去除率）：25%～50%；

（3）NH_3/NO_x摩尔比与脱硝效率、NH_3逃逸量有关；

（4）NH_3逃逸量：<15ppm；

（5）锅炉热耗影响率：忽略不计；

（6）锅炉烟气系统阻力增加值：无。

SNCR技术特点：技术成熟可靠、还原剂有效利用率高、初次投资低、系统运行稳定、设备模块化，占地小、无副产品，无二次污染。

6.4.3 其他脱硝方法

SNCR技术与其他低NO_x技术的联合应用可在低成本条件下进一步降低NO_x的排放，这将是该技术的一个重要发展方向。

1. SNCR和低NO_x燃烧器联合应用

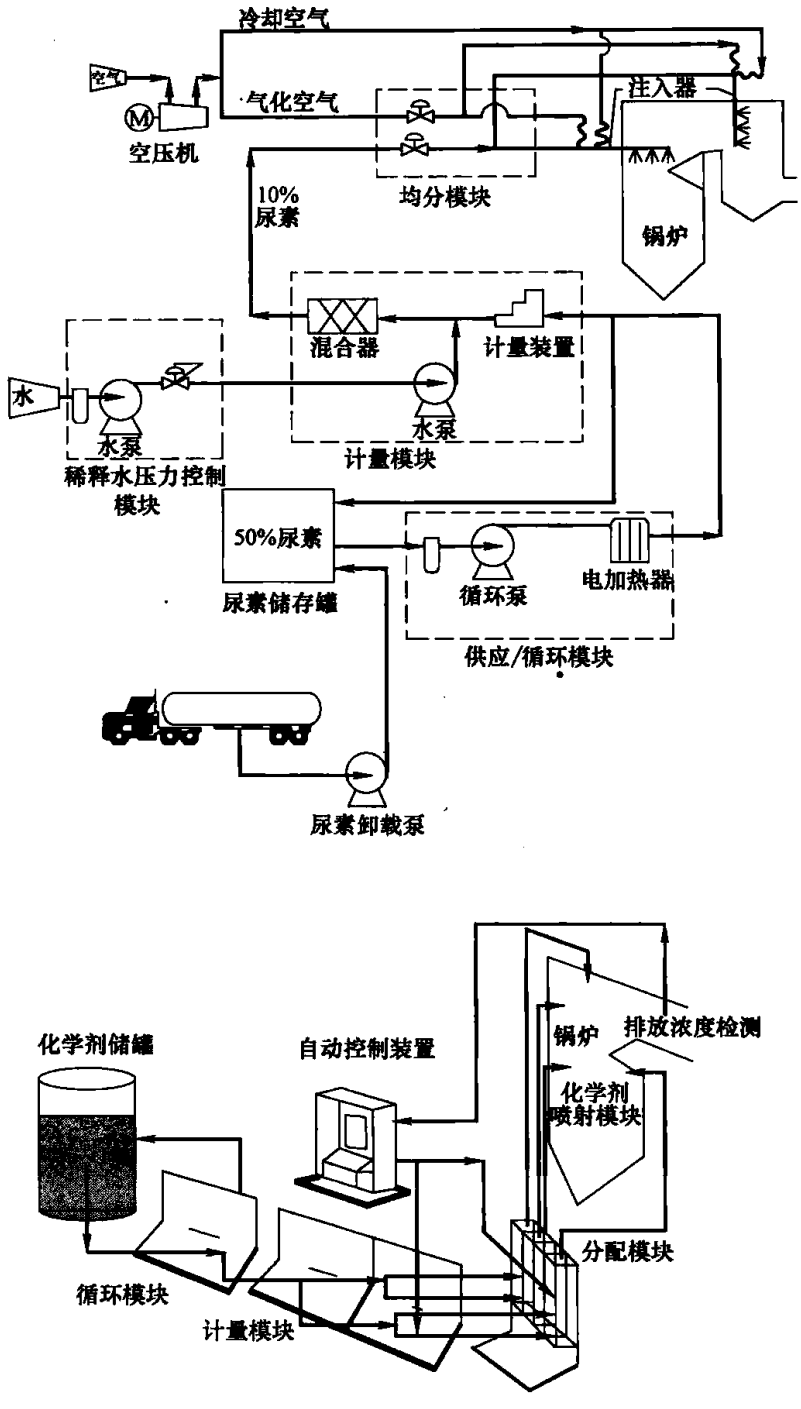


图 6-53 典型火电厂烟气 SNCR 脱硝工艺流程图

SNCR 烟气脱硝技术和低 NO_x 燃烧器联合应用，降低 NO_x 排放量可以达到更高的标准，可达到 SCR 的脱硝效率，而其建设和运行成本约为 SCR 的一半。此技术具有明显的经济性、高效性特点。

2. SNCR 与再燃技术联合应用

SNCR 与再燃联合应用的技术又称“先进再燃”，可使脱硝效率提高到 85%～95%，减小 NH_3 的泄漏。先进再燃是把再燃燃料喷入到含有 NO_x 的烟气中，在再燃区形成富燃料环境。在再燃燃料燃尽过程中，温度低于正常的燃烧温度。还原剂是在再燃燃料之后喷射到烟气中完成选择性还原 NO_x 反应。

3. SNCR/SCR 联合应用

SNCR/SCR 联合烟气脱硝技术是把 SNCR 工艺的低费用特点同 SCR 工艺的高效脱硝率以及低的氨逸出率有效结合。此联用技术一般选用尿素或 NH_3 作为还原剂，SNCR 在烟道前段反应，温度区在 800～1100℃；SCR 反应在烟道后段发生，并加装少量的 TiO_2、V_2O_5、WO_3 作为催化剂，温度在 320～400℃之间。SNCR 工艺在脱除部分 NO_x 的同时也为后面的 SCR 催化法脱除更多的 NO_x 提供所需的氨。联合脱硝的效率与单独运用 SNCR 或 SCR 相比有显著提高，同时减少 SCR 催化剂用量，减少氨的逸出率。

4. SNCR 与等离子技术联合应用

在 SNCR 反应过程中，最重要的机理反应是产生 NH_2 基团来还原 NO_x。等离子技术可以使烟气中的分子游离更多的 NH_2 基团，降低 SNCR 反应过程对温度的依赖性。联合应用 SNCR 与等离子技术，可使 SNCR 的脱硝反应在较低温度下进行，温度适应性强，脱硝效率提高。

6.5 联合除尘、脱硫、脱硝技术

6.5.1 湿式烟气脱硫、除尘一体净化技术

湿法除尘就是创造烟气与水接触的机会，如果在水中加入脱硫剂，那么除尘的同时又能脱硫，就是脱硫除尘同时进行。石灰湿法脱硫、除尘一体净化技术相对其他脱硫除尘技术具有净化效率高，初投资省，脱硫产物易于处理等优点。石灰石湿法脱硫、除尘一体净化技术主要用于我国中小型锅炉及中小型电站锅炉脱硫、除尘。

6.5.1.1 湿法烟气脱硫除尘一体净化原理

烟气与水或洗涤液接触的方式主要有以下几种：

(1) 利用雾化器把含有脱硫剂的洗涤液雾化成细小液滴，喷洒到烟气中。如喷雾室烟气洗涤器就是利用此原理。

(2) 让烟气通过吸收液层，烟气以气泡形式与吸收液接触，即烟气洗涤，利用此原理的装置目前开发应用较多。如流化床烟气净化器、湍球塔烟气净化器、水浴式烟气净化器等。

(3) 利用惯性作用使烟气与水膜接触，如旋风水膜除尘器、文丘里水膜除尘器等。

(4) 利用静电力使烟气中的尘粒与液膜接触，如静电水膜除尘器。

湿式除尘的机理可归纳以下几点：

(1) 利用惯性、布朗运动、表面张力、重力作用使尘粒被液滴、液膜截留、粘附。

(2) 尘粒增湿相互凝聚，蒸汽以尘粒为凝结核凝结，增强尘料的凝聚性，强化了上述除尘作用。

(3) 热泳力、静电力使尘粒在液面上聚集。湿式脱硫除尘器的脱硫机理实际上是烟气中的主要成分 SO_2 被液体吸收，是一种化学吸收作用。惯性、表面张力、重力、静电力作用对 SO_2 的化学吸收不起作用，对化学吸收起作用的是气体和液体分子、离子的扩散运动以及气体、液体的对流和混合。

6.5.1.2 一体运行容易出现的问题及解决方案

1. 除尘效率、脱硫效率同步提高的问题

从上述脱硫、除尘机理可以看出，利用湿法同时脱除烟尘和 SO_2 时，烟气除尘和 SO_2 吸收的气液接触面积是相同的，而惯性、重力等对脱硫不起作用，同时烟气中的 SO_2 浓度很低；故提高脱硫效率难度更大。主要利用惯性、重力、静电作用的旋风湿式除尘器、喷雾沉降室，静电湿式除尘，由于主流烟气距离液膜、液滴较远，烟气中的 SO_2 难以靠扩散作用到达液面，故此类除尘器难以做到脱硫、除尘同步高效。在保证烟尘排放达标的同时，提高脱硫效率，使 SO_2 排放达标是当前烟气脱硫、除尘一体净化技术发展的关键。

湿法脱硫除尘器应以洗涤净化机理为主，取其气液接触面积大、气膜薄、气泡小、SO_2 扩散距离短、阻力小的优点。强化传质过程，如通过选择合适的空塔速度、利用填料、搅拌等措施来减小气膜、液膜厚度，增大气液接触面积，强化气流、液流的湍动。另外，可以在洗涤液中加入可溶性碱性物质，作为辅助吸收剂，强化洗涤液对 SO_2 的吸收，提高液侧的传质阻力。另外，设计时要充分考虑低负荷时脱硫、除尘器性能的变化，必要时可增加辅助净化措施，以便低负荷时启用，保证低负荷时，脱硫、除尘器具有稳定的净化效果。

2. 磨损、腐蚀、结垢问题

利用湿法同时脱除烟尘和 SO_2 不可避免地同时存在磨损、腐蚀、结垢问题，特别是磨损与腐蚀相互促进，使解决问题的难度加大。结垢问题主要是由于加入钙质脱硫剂过量，引起洗涤液 pH 过高，促进了 CO_2 的吸收，生成了过多的碳酸钙、硫酸钙等沉淀物质。结垢会造成通道阻塞，破坏气液的正常流动工况，恶化净化效果，使阻力增加，风机带水。因此，必须对结垢问题给予足够的重视。

根据脱硫除尘器不同部位的特点和要求，综合考虑成本、寿命等因素，选择合适的防腐耐磨材料，如耐酸水泥、玻璃钢、不锈钢、耐磨耐腐衬里、麻石等。为防止腐蚀，同时强化传质，可适当控制洗涤液的 pH，以使净化器中洗涤液呈弱酸性也可防止结垢。此外，运行单位要严格按操作规程运行，以免造成防腐层破坏，引起设备腐蚀。

3. 风机带水问题

烟气带水引起引风机振动，清灰次数增多是困扰湿法除尘的老大难问题。湿法脱硫除尘一体进行，使这一问题更加突出。这里既有设计制造方面的原因，也有运行方面的原因。设制造的原因主要是脱水器设计不合理，临界烟速选择不当；特别是实际设备烟气量变小时，偏离了脱水器设计工况，脱水器性能恶化，而设计时对此未予充分重视；运行方面的原因突出表现在用户不按操作规程运行，少水运行，使水大量雾化。另外还有环境因素，如设备冬季运行，室外温度低，而脱硫除尘器以后的烟气处于饱和状态，烟道内壁结露，烟速过高，把露滴带走，造成风机带水。

适当加大脱水器后引风机前烟道的直径，并进行保温，防止烟气对凝结水的携带。合理选择脱水器的形式和设计参数。低负荷时，可采取相应的辅助措施。对大型设备，经技术经济比较可采用烟气再热的方法彻底解决烟气带水问题。

4. 污液处理问题

湿法脱硫除尘必然存在污液处理问题。为做到没有二次污染，节约用水，洗涤液必须循环使用。要在洗涤液循环系统的合适位置加入适量的脱硫、固硫剂，才能真正做到高效脱硫。如不及时加入脱硫剂，必然使循环洗涤液的酸度逐渐上升，最后达到和烟气中 SO_2 的含量平衡的状态，使脱硫效率大大下降，同时设备腐蚀加剧。

5. 合理选择脱硫剂的加入量和加入地点。

条件许可时可采用脱硫剂连续加入办法。脱硫剂加入地点最好在沉淀池的入口，辅助吸收剂的加入地点最好在净化器洗涤液的入口。根据洗涤液各处的 pH，选择污水泵或耐酸耐磨污水泵及管路，鉴于现状，最好选耐酸、耐磨污水泵作为循环水泵，管路也选耐腐管路。合理设计沉淀池的大小和洗涤液的流程，运行时及时清除沉淀污泥。

6.5.2 SNCR 与电子束辐射技术联合应用

电子束辐射技术是目前国际上新兴发展的一种同时脱硫、脱硝的烟气处理技术，其原理是利用高能电子加速器产生的电子束（500～800kV）辐射处理烟气，将烟气中的 SO_2 和氮氧化物转化为硫酸铵和硝酸铵。此技术脱除 NO_x 的过程纯粹是辐射诱发的氧化-还原过程，但其单独运用的脱硝效率不高。研究表明，联合应用低 NO_x 技术与电子束辐射技术，可以提高总的脱硝效率，拓宽低 NO_x 技术的有效温度区范围，并降低其有效反应温度。

参 考 文 献

[1] 李晓芸，赵毅编著. 火电厂有害气体控制技术. 北京：中国水利水电出版社，2005.

[2] 郝吉明，马广大主编. 大气污染控制工程（第二版）. 北京：高等教育出版社，2002.

[3] 赵毅，李守信主编. 有害气体控制工程. 北京：化学工业出版社，2001.

[4] 毛建雄，毛健全，赵树民主编. 煤的清洁燃烧. 科学出版社，2000.

[5] 何立波，王显龙，贾明生. 影响静电除尘器效率的控制因素. 中国电力，2004，37（1）：74-76.

[6] 尹连庆，王晶. 粉尘比电阻对电除尘的影响及改进措施研究. 电力环境保护，2009，25（5）：34-37.

[7] 丁然，李兰芳. 静电除尘器中气速分布的研究. 洛阳大学学报，1997，12（2）：43-46。

[8] 赵磊. 袋式除尘用过滤材料的开发及应用. 国际纺织导报，2011，(3)：60-64.

[9] 刘天奇主编. 三废处理工程技术手册（废气卷）. 化学工业出版社，1999. 5.

[10] 杨玉军. 袋式除尘器在燃煤电厂中的应用. 山西能源与节能，2004，(4)：12-13.

[11] 项光明，姚强，何苏浩，刘惠永，徐旭常. 烟气脱硫技术的研发进展. 中国煤炭，2002，28（2）：39-42.

[12] 刘彦，徐江荣，李德忠，韦宏敏，周俊虎，岑可法. 炉内钙基脱硫两种反应过程机理研究. 锅炉技术，2006，37（增刊）：68-71.

[13] 周至祥，段建中，薛建明编著. 火电厂湿法烟气脱硫技术手册. 北京：中国电力出版社，2006.

[14] 曾庭华，杨华等著. 湿法烟气脱硫系统的安全性及优化. 北京：中国电力出版社，2004.

[15] 郝吉明，王书肖，陆永琪主编. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册. 化学工业出版社，2001. 4.

[16] 周月桂，章明川，范卫东，宋玉宝，卢茵. 干式烟气脱硫技术进展及其应用前景分析. 能源技术，2001，22（3）：128-132.

[17] 郭东明. 硫氮污染防治工程技术及其应用. 北京：化学工业出版社，2001.

[18] 钟秦编著. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例. 北京：化学工业出版社，2002.

第 7 章　二氧化碳排放控制技术

在可预见的将来，化石燃料直接燃烧仍将是人类发电和供热的主要方式。然而，化石燃料在燃烧过程中产生大量 CO_2、NO_x、SO_x 等污染气体，这些污染物排放到大气中会导致大气污染和地球温室效应。为了减少化石燃料在燃烧过程中向大气中排放污染物，国内外的科研工作者在煤炭的高效利用和清洁转化技术方面做了大量的工作。但是无论如何，煤炭中的 C 都会全部或大部分转化为 CO_2 排入大气。由于 CO_2 是目前最主要的温室气体之一，因此研究经济高效的 CO_2 减排技术迫在眉睫。

1997 年，日本京都会议上通过了《京都议定书》，首次确定了温室气体排放定量控制指标，但现在仍难以实施。这是由于各国在温室气体减排方面具有共同但有区别的责任，加上资源和经济发展水平差异较大，在履行减排义务时付出的代价不同，所以在减排的国际谈判中不得不考虑各自的国家利益，使得谈判过程成为一个各个国家或利益集团在政治、经济、资源、环境等方面博弈的复杂过程。而其中一个最主要的原因是减排 CO_2 所造成的经济影响，因为以目前的技术，减排 CO_2 会使能源利用成本提高，进而不利于国家经济的发展[1]。

在这种形势下，能源领域的研究重点正从传统转向能源与环境交叉方向，由此引发了对清洁能源、清洁燃料生产、生物质和可再生能源利用等问题的研究热潮。当前，引起人们极大兴趣的研究方向主要有：高效低污染的能源动力系统、洁净煤技术、氢能生产、太阳能和生物质能利用系统、IGCC 多联产技术等。中国目前正在积极提倡发展清洁煤利用技术和可再生能源及生物质能利用技术。

目前，我国经济发展正进入高速时期，如何更好地保持能源利用与经济协调发展是个大课题。我国 CO_2 的排放比例大致如下：燃煤、燃油和燃气产生的 CO_2 分别占 CO_2 总排放量的 83.2%、15.6%和 1.2%。为解决燃煤带来的严重污染问题，发展清洁煤燃烧和发电技术无疑是一项重要的战略举措。我国作为发展中国家虽然没有在《京都议定书》中承担义务，但是随着我国经济的高速发展和人口增加，能源开发和利用必将大幅度增长，碳的排放量也随之增加。无论从可持续发展的角度出发，还是从应尽的国际义务出发，加强我国温室气体的排放控制都是非常必要的[2]。

目前工业上分离回收 CO_2 的方法主要有吸收分离法、吸附分离法、膜分离法[3-9]。吸收分离法在工艺上虽说可行，但是由于系统运行的费用太高，导致了其很难在工业上大规模推广使用。吸附分离法在使用的过程中吸附容量有限，需要大量吸附剂，吸附解吸频繁，要求设备自动化程度高。而膜分离法虽然具有一次性投资少、设备紧凑、占地面积小、能耗低、工艺简单等优点，但其缺点是需要前级处理、脱水和过滤，且难以得到高纯度的 CO_2。

对于收集下来的 CO_2，当前可行的封存方式主要有三种：生态封存、地质封存、海洋封存[10-12]。

因此，如果能在燃烧过程中生成高浓度的 CO_2 或便于 CO_2 分离的气相混合物（如

H_2O+CO_2，即具有 CO_2 内分离性质），同时又能消除其他污染物（如烟尘、NO_x、SO_x 等）的生成排放，将是一条经济、有效的途径。

7.1 化学链燃烧技术

7.1.1 化学链燃烧技术原理及研究现状

7.1.1.1 化学链燃烧技术的提出和原理

化学链燃烧（Chemical-Looping Combustion，简称 CLC）是兼有两种特性的新型燃烧方式，即在不改变当前能源结构的情形下，在其燃烧过程中既能生成高浓度的 CO_2，同时又能消除其他污染物的生成排放，是解决能源与环境矛盾的较理想方法。在近年来出现的一些新颖的 CO_2 回收系统和技术中，化学链燃烧技术是最受关注的技术之一。其基于化学能梯级利用的原理，具有比传统燃烧方式更高的能源利用效率，并且在 CO_2 减排、氮氧化物零排放等方面具有不可超越的优越性。

1983 年，德国科学家 Richter 和 Knoche[13] 等首次提出化学链燃烧的概念，认为其具有比传统燃烧方式更高的能量利用效率。之后人们发现该燃烧方式具有 CO_2 富集的特点，而对温室气体的广泛关注促使化学链燃烧技术在 20 世纪 90 年代开始飞速发展。

化学链燃烧的基本原理是将传统的燃料与空气直接接触反应的燃烧借助于载氧体的作用分解为两个气固反应[14,15]，燃料与空气无需接触，由载氧体将空气中的氧传递到燃料中，是一种无火焰的燃烧方式。化学链燃烧的原理示意图见图 7-1。系统包括两个串联的反应器：燃料反应器（还原反应器）和空气反应器（氧化反应器）。金属氧化物作为载氧体，在两个反应器中循环，实现氧的转移。

在燃料反应器内金属氧化物与燃料发生还原反应，并吸收热量，一般情况下使用天然气、氢气、煤气化气等作为气体燃料。其反应式为：

$$MeO+fuel+\Delta H_{red}\rightarrow Me+H_2O+CO_2 \qquad (7\text{-}1)$$

在燃料反应器内被还原的金属颗粒回到空气反应器并与空气中的氧气发生氧化反应放出热量，其反应式为：

$$Me+0.5O_2\rightarrow MeO+\Delta H_{ox} \qquad (7\text{-}2)$$

式（7-1）与式（7-2）相加之后即为传统燃烧反应：

$$0.5O_2+fuel\rightarrow H_2O+CO_2+\Delta H \qquad (7\text{-}3)$$

通常情形下，反应（7-1）吸收热量，反应(7-2)放出热量，这两部分热量的代数和即为反应（7-3）中的 ΔH，就是燃料进行传统燃烧时放出的热量。但是由于该种燃烧形式把一步化学反应转变成了两步化学反应来完成，从而实现了能量的梯级利用，提高了能源利用率[16]。金属氧化物（MeO）与金属（Me）在两个反应之间循环使用，一方面分离空气中的氧，一方面传递氧。这样，燃料从 MeO 中

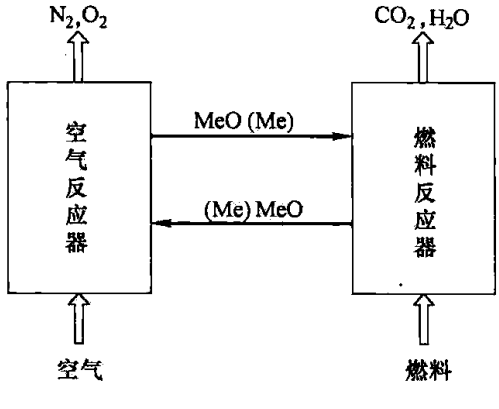


图 7-1 化学链燃烧技术原理图

获取氧，无需与空气接触，避免了被 N_2 稀释。从燃料反应器内排出的 CO_2 和水蒸气可以直接通过冷凝器将其冷却，把水蒸气冷凝成液态水，从而分离出高浓度的 CO_2，便于进一步对 CO_2 进行回收和处理，整个分离 CO_2 的过程并不需要额外消耗能量。化学链燃烧技术最初提出来是为了提高发电过程的热效率，但后来该技术在燃烧过程中不用消耗能量就能分离 CO_2 的可能性更加吸引了研究人员的兴趣。研究发现，天然气和煤炭气化后的燃料都可以用在化学链燃烧中。目前研究较多的用于化学链燃烧技术的载氧体主要是一些金属氧化物。

化学链燃烧技术的能量释放机理是通过燃料与空气不直接接触的无火焰化学反应来完成的，打破了火焰燃烧的传统概念[17]。这种新的能量释放方法可以应用在新一代的能源环境动力系统当中，是根除 NO_x 与回收 CO_2 的一种新途径。日本、韩国、瑞典、挪威和中国等很多国家和机构都在进行探索性的研究[18-20]。

7.1.1.2 化学链燃烧技术的研究现状

1. 金属载氧体的研究现状

载氧体作为媒介，在两个反应器之间进行循环，不停地把空气反应器中的氧和反应生成的热量传递到燃料反应器进行还原反应，因此载氧体的性质直接影响了整个化学链燃烧系统的运行。

在化学链燃烧反应过程中，评价金属载氧体的指标主要包括：还原率与氧化率，即反应性、机械强度（抗破碎、抗磨损能力等）、经济性和环境友好性。此外还包括载氧能力、持续循环能力（寿命）、能承受的最高反应温度、抗烧结和团聚能力、颗粒尺度分布、内部孔隙结构、抗积炭能力等[21]。目前，载氧体主要研究的对象有：Fe、Ni、Co、Cu、Mn、Cd 等。但是化学链燃烧中金属氧化物在高温下表现出的特性较差，为了提高载氧体的反应特性、使用寿命（持续循环能力）、抗结渣能力等，通常情况下会将金属氧化物与其他化合物混合使用。这些化合物作为惰性载体并不参与整个过程的氧化与还原反应。它们一方面可以提高颗粒的比表面积，增加颗粒的机械强度；另一方面在空气反应器和燃料反应器之间储存并传递热量。目前常用的载体主要有：Al_2O_3、TiO_2、MgO、SiO_2、YSZ (yttria-stabilized zirconium)、海泡石和高岭土等[22-25]。最近几年，主要用 NiO、CuO、Fe_2O_3 作为活化剂，以 Al_2O_3、SiO_2、$NiAl_2O_4$ 为惰性载体[26-30]。有研究表明，选择不同的金属氧化物与不同的载体混合以及选用不同的混合比例，不同的制备方法都会对载氧体的性能产生较大的影响。

载氧体的制备方法也是重要的研究内容。研究表明[31,32]，不同种类的惰性载体、混合比例、制备工艺、烧结温度等都会对载氧体的性能有着明显的影响。目前载氧体制备方法主要有机械混合法、冷冻成粒法、分散法、浸渍法、溶胶-凝胶法等。现在国内外研究人员已经研究了上百种金属载氧体，通过大量的研究发现[33-38]，$NiO/NiAl_2O_4$、Fe_2O_3/Al_2O_3 和 CoO-NiO/YSZ 等的反应活性较高，磨损率较低，综合性能良好，可以作为理想的金属载氧体。不过即使对于成分相同的载氧体，由于在制备方法、颗粒尺寸、烧结温度、使用燃料和反应器等方面存在不同，得出的结果也未尽相同。所以找出性能最优的载氧体仍是需要解决的问题。

Ishida 等[39]采用溶解法制备的 NiO/YSZ 载氧体进行循环测试发现，该法制备的载氧

体具有良好的化学反应特性和机械强度。Jin 等[40]对用同样方法制备的载氧体进行测试发现，制备的 $NiO/NiAl_2O_4$ 载氧体比 NiO/YSZ 和纯 NiO 载氧体表现出更好的反应特性，活性好，而且再生能力强。

Adanez 等[41,42]利用机械混合法制备了以 Al_2O_3、sepiolite、TiO_2、SiO_2或 ZrO_2为惰性载体且负载量为 40%～80%的 NiO、CuO、CdO、CoO、Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 载氧体，测试发现这些载氧体的机械强度随金属氧化物、载体和烧结温度的不同而变化。某些载氧体的烧结温度因为混合物的分解或熔点而受到限制。总体来说，随着烧结温度越来越高，载氧体的机械强度也越来越高，同时也导致反应率越低。但是机械强度和活性之间的相关性并不十分明显，多数载氧体均显示出良好的反应性和化学稳定性，而且磨损率也低。

Diego 等[43]采用浸渍法制备以 SiO_2、TiO_2 为负载的 CuO 载氧体，因为减少了化学和热应力的影响因素，载氧体在多次循环实验测试中均表现出良好的活性和极高的转化率，而且化学性和机械性也没有发生变化。

Mattisson 等[44]利用冷冻颗粒化法制备了以 Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2、$MgAl_2O_4$ 为负载的 Fe_2O_3 载氧体，通过试验的性能测试表明，Fe_2O_3/ZrO_2 和 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体均显示出良好的反应活性，并且在 1300℃烧结而成的 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体活性最好。

2. 燃烧反应器的研究现状

为了明确化学链燃烧的机理并开发出稳定适用的金属载氧体，国内外的研究者和科研机构开始进行了一系列化学链燃烧反应器方面的研究工作，但与金属载氧体的研究进展相比，还十分有限。从开始利用 TGA 对载氧体进行反应特性分析，到固定床和小型流化床，目前已经发展到串行流化床中试阶段，如图7-2所示。

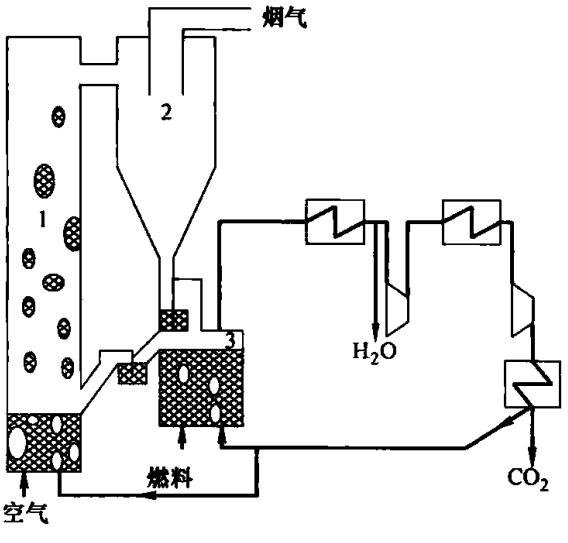


图 7-2 化学链燃烧串行流化床

1—高速提升流化床；2—旋风分离器；3—低速鼓泡流化床

化学链燃烧反应器的关键技术如下（设计要求）：

1）运行过程中气体与金属载氧体能够很好地接触；

2）燃料反应器与空气反应器间循环良好；

3）尽可能地避免反应器漏气。

Ishida 等[45]在小型流化床上进行试验，最终结果表明，H_2 转化率为 100%，空气反应器内的 O_2 转化率为 70%。瑞典 Lyngfelt 等人[46-48]设计并搭建了一个采用化学链燃烧技术的 10kW 串行流化床系统。该系统包含高速上升流化床和低速鼓泡床作为空气反应器和燃料反应器，Ni 基载氧体颗粒在两个反应器之间循环，系统存在严重的气体泄漏问题。Ryu 等[49]搭建了一个 50kW 的化学链燃烧反应器，此反应器与 Lyngfelt 等设计的反应器相似。Abad 及 Johansson 等[50,51]在 300W 的反应器中以合成气和天然气作为还原气体，对基于 Ni、Mn 和 Fe 的载氧体进行了研究。Adenz 等[52]模拟了关于燃料反应器运行的最优模型。Wolf[53]用 Aspen 模拟了热功率为 800MW 增压的化学链燃烧反应器的可行性。Johansson 等[54]分析了两个串联的反应器之间的漏气现象。

3. 燃烧动力系统的研究现状

金红光等提出了新一代燃气轮机联合循环系统（CLSA 系统）[55,56]，该热力循环在高温段应用化学链燃烧，在中、低温段采用高效的空气湿化方法，从而把工程热力学和化学环境学两个学科有机地结合起来，提出高效、低污染的新一代动力系统即化学链燃烧与空气湿化燃气轮机联合循环。与先进的燃气-蒸汽联合循环相比，热效率更高。化学链燃烧动力系统的工作原理示意图如图 7-3 所示。

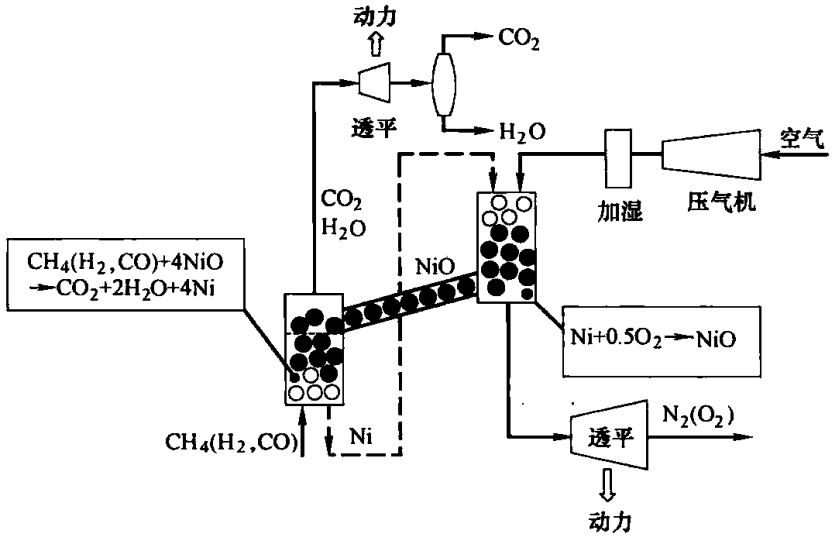


图 7-3　化学链燃烧动力系统的工作原理示意图

将化学链燃烧技术与空气湿化燃气轮机循环以及 IGCC 等动力多联产系统相结合，进行了化工与动力广义总能系统的开拓研究。其新颖点在于：一是回收 CO_2 不需要消耗额外的能量；二是它从根本上去除了 NO_x。此外，它的系统热效率较高，与 1200℃级的不分离 CO_2 的 IGCC 系统比较，其热效率要高出 5%，而通常分离 CO_2 会使系统效率下降至少 5%～10%。因此，它比相同等级的分离 CO_2 的系统高 10%～15%。

利用氢能为燃料时，应用无火焰燃烧之先进能量释放机理组成的新型氢能燃气轮机循环系统，如日本国家项目（WE-NET）的氢氧联合循环系统，热效率提高 12%，可称之为新一代氢能动力系统。值得重视的是，新型化学链反应对煤气化合成气体的反应特性要好于天然气[57-60]。

Ishida 等提出了一种由化学链式燃烧器和燃气轮机、蒸汽轮机构成的联合循环。该循环以化学链式分步反应代替氢气与氧气的直接反应，避免了剧烈燃烧[61,62]，不仅循环热效率高，而且具有良好的环保性能。

王逊等人[63,64]提出了一种新型的以氢为燃料的燃料电池联合循环系统：采用化学链式燃烧的燃料电池联合循环系统。该系统利用化学链式燃烧器高温区工作性能良好的特性，提高了系统的平均吸热温度和压力。同时采用化学链式燃烧器的氧化反应器和还原反应器分别作为燃料电池阴、阳极提供高温反应物，从而减少了传热的中间环节及其带来的不可逆损失，循环流程也得以简化。通过采用化学链式燃烧器，避免了燃料与氧化剂的直接接触，有效地抑制了 NO_x 的生成。

化学链燃烧技术也存在一些有待解决的问题，如两个反应器内的气体容易发生反串，得不到高纯度的 CO_2。另外，如果不从外界热源向吸热反应提供反应热的话，就需要通

过换热设备使部分热量从放热反应传递给吸热反应，才能使反应持续进行。化学链燃烧技术也是近十年来提出的一种新型燃烧技术，目前也只停留在实验室研究阶段。

7.1.2 金属载氧体和燃料的选择

7.1.2.1 金属载氧体的选择

化学链燃烧技术中载氧体的选择对整个燃烧反应过程是非常重要的。因为在氧化反应器中，低价的金属氧化物或金属单质会与流化床内空气中的氧气发生反应，得到氧而生成高价的氧化物。经过反应后，氧以化合物的形态被吸收到载氧体内。之后，在还原反应器内高价的金属氧化物被传输到沸腾床中与燃料反应，高价的金属氧化物失去氧，燃料和高价的金属氧化物发生氧化还原反应，完成一个反应循环。在完成一个燃烧周期后，失去氧的载氧体又进入氧化反应器中参加下一次的反应。所以，载氧体的选择对于该技术来说是非常重要的。考虑到实际情况，载氧体的选择必须考虑以下几点原则：

（1）与燃料要有很强的亲和性，还原后的载氧体可与空气中的氧气快速发生氧化反应。

（2）反应稳定性能好，经过多次循环仍保持良好的反应性能。

（3）经济性好，尽量降低该技术的成本。

7.1.2.2 燃料的选择

化学链燃烧技术是一种新型燃烧技术，其最大的特点是不采用空气中的氧直接和燃料发生燃烧反应，而是先把空气中的氧转化成载氧体分子中的氧，然后再和燃料发生燃烧反应。如果采用固体燃料（如煤炭）作为该系统的燃料，那么燃烧过程中发生的将是固-固之间的反应。从动力学角度来讲，相同条件下，固-固反应的反应速率与气-固、气-液、气-气、液-固等之间的反应速率相比要小得多。所以，如果采用固体燃料，很难保证燃料和载氧体之间的燃烧反应在较短的时间内顺利完成，进而也很难在燃烧过程中得到高纯度的 CO_2 气体并加以分离回收，那么，该技术就很难体现如前文所述的显著优点。

因此，化学链燃烧中通常采用气体燃料（如 CH_4、天然气）作为燃料。如果想要把该技术推广应用到固体燃料中去，则固体燃料可以预先进行气化，然后再把气体产物作为化学链燃烧系统的燃料。

7.1.3 金属载氧体的制备与性能表征

7.1.3.1 金属载氧体的组成

1. 活性组分

过渡金属氧化物具有很好的氧化还原性能，能为 CH_4 的燃烧提供氧，并且能对 CH_4 的燃烧起到催化作用。此外，与贵金属、稀土金属氧化物等相比，过渡金属氧化物的价格相对比较便宜，所以通常选择 Fe_2O_3、CuO、NiO 等过渡金属氧化物为主要的载氧体和催化剂。

2. 添加剂或粘结剂

载氧体中的添加剂能够为载氧体提供较高的比表面积和适合的孔结构，改进载氧体的

强度，提高载氧体热稳定性，并且可以减少活性组分的用量。此外，添加剂还可能通过与活性组分之间发生相互作用而影响载氧体的反应和结构性能[65]。文献报道较多的载氧体添加剂主要有 SiO_2、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 等。

3. 助剂

向载氧体中加入适量的助剂可以调节载氧体的电子结构和几何结构，从而改变载氧体的物理化学性质和催化性能。引入的助剂可以是碱金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土金属氧化物，也可以是第二或第三副族金属氧化物组分，以形成复合过渡金属氧化物载氧体。也有的学者认为，向载氧体中加入 YSZ、ZrO_2 等固体电介质，能增强氧离子在载氧体中的传导能力，在一定程度上提高载氧体的反应活性[66]。

7.1.3.2 金属载氧体的制备

一般情况下，载氧体由金属氧化物及载体组成。不同的制备方法对载氧体的性能有较大影响，常用的制备方法如下：

1. 机械混合法

选取一定粒径的分析纯金属氧化物以及分析纯载体，按照一定比例混合（有时加入一定量的助剂，如淀粉、石墨，以达到增加载氧体反应面积的作用），加入适量的水使其成为糊状物，之后成型，在烘干箱内以 100℃左右的温度干燥，然后放入马弗炉内高温煅烧数小时，取出样品后研磨，并筛分出一定粒径的载氧体颗粒既得样品。

2. 浸渍法

将含有载氧体金属离子的硝酸盐溶液融入溶剂水中，制得饱和溶液，加入载体，搅拌均匀。在温和的温度下进行干燥，去除溶剂水，之后在马弗炉内高温煅烧数小时，研磨粉碎、筛分，得到一定粒径的粉末即为载氧体。当一次浸渍未达到要求的加载量时，可重复进行浸渍，直到载氧体的加载量达到要求的值为止。

3. 冷冻成粒法

将金属氧化物粉末、载体粉末以及助剂按一定比例混合，加入蒸馏水。用球磨机将混合物制成浆状，通过喷嘴把浆状物雾化通入液氮制成冰球颗粒。将冰球冷冻干燥，去除颗粒中的有机物。高温煅烧数小时后研磨、筛分制得载氧体。

4. 沉淀法

将含有载氧体金属离子的硝酸盐及含有载体金属离子的硝酸盐按一定比例混合，溶于水中，制成溶液。向溶液中滴加 $NH_3 \cdot H_2O$，直至完全生成沉淀。将沉淀物过滤、洗涤、干燥、煅烧，得到载氧体。

除上述介绍的载氧体制备方法外，还有分散法、喷雾干燥法等。

7.1.3.3 金属载氧体的物化性能表征

载氧体的试验研究方法一般是采用热天平（TGA）[67,68]在不同气氛下进行反应，得到载氧体颗粒的失重速率和增重速率，并以此初步评价载氧体的反应性。在反应过程中，利用红外分析仪（气相色谱仪，GC-MASS）测定气态产物，利用 X 射线衍射仪（XRD）扫描反应样品，并与载氧体氧化还原反应时的热力学分析结果进行比较，可以判定该载氧体实际进行的反应机理。载氧体的另一个基本判断指标为持续循环能力。可以通过测量

TGA 中颗粒质量随循环次数的变化，来初步评价该载氧体的持续循环能力；循环之后可用扫描电镜（SEM）来观测载氧体颗粒的表面形貌，或者利用 XRD 鉴定物相组成改变。这些手段有利于深入评价载氧体的反应性、抗烧结团聚能力、孔隙结构、持续循环能力等。很多研究者通过气体分析仪[69-76]来测定气体产物的成分和浓度，以研究详细的化学反应动力学和载氧体的反应性、循环寿命等。

1. 载氧体的 XRD 分析

上海理工大学陈磊、金晶等人[77]对通过机械混合法制备的 Ni、Fe、Cu、Co 四种金属基载氧体进行了成分分析。由于在制备载氧体时，加入了惰性物质 Al_2O_3 和助剂淀粉，并且经过高温焙烧，其化学成分可能会发生改变。样品的具体化学成分如图 7-4 所示。

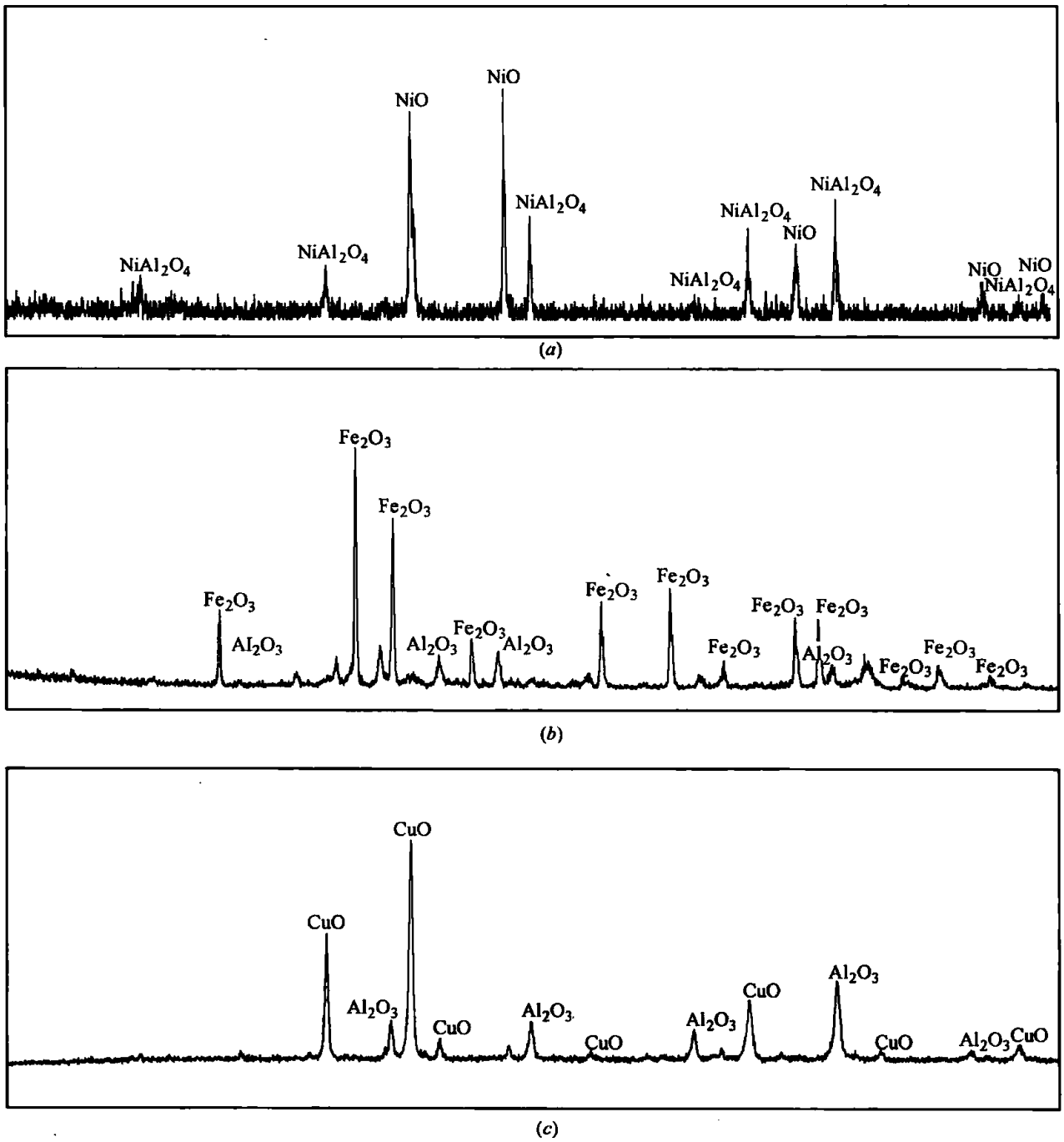
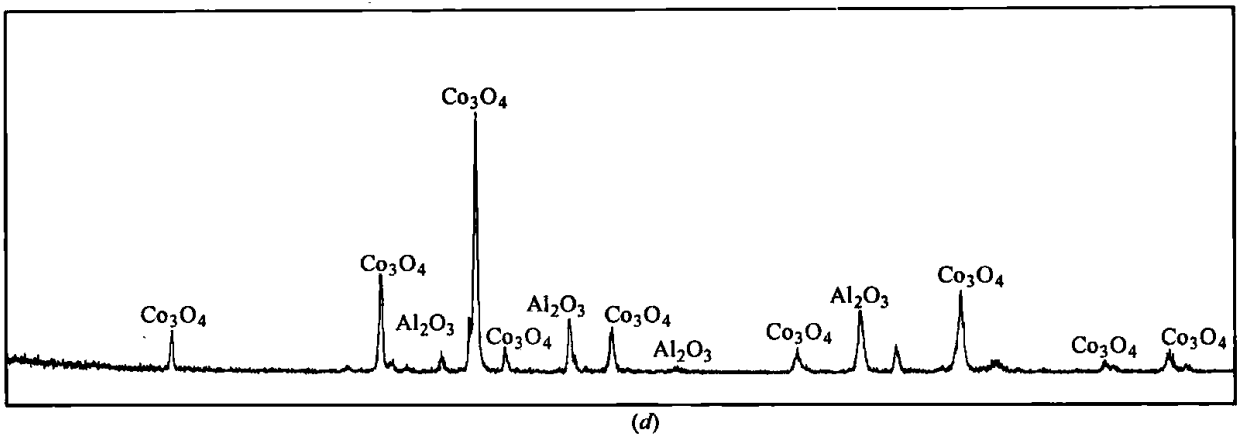


图 7-4　机械混合法制备的新鲜样品载氧体 XRD 衍射图谱（一）

（a）Ni 基载氧体 XRD 衍射图；（b）Fe 基载氧体 XRD 衍射图；（c）Cu 基载氧体 XRD 衍射图；



(*d*)

图 7-4　机械混合法制备的新鲜样品载氧体 XRD 衍射图谱（二）

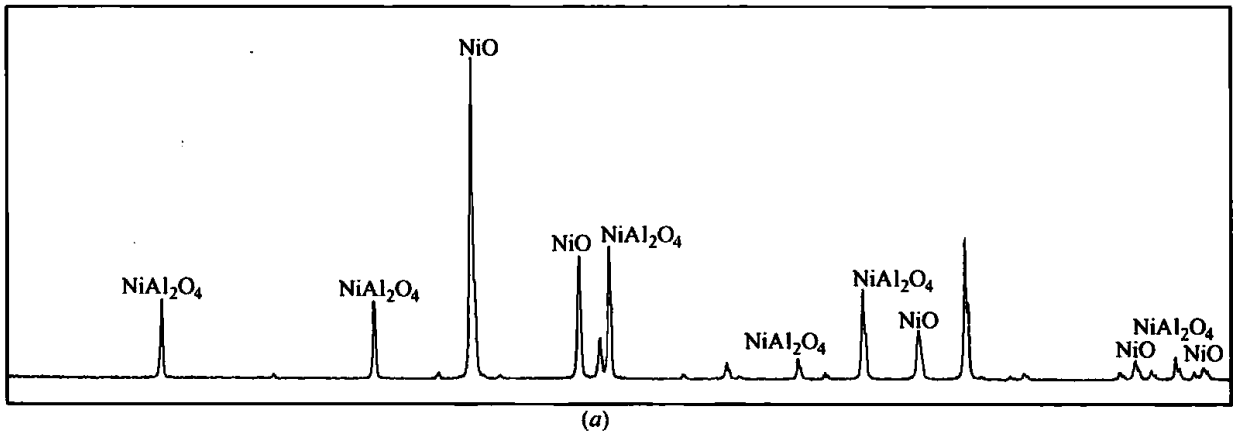
（*d*）Co 基载氧体 XRD 衍射图

经过 XRD 衍射分析发现，Fe_2O_3 和 CuO 的成分没有发生改变，图谱中只出现了活性组分 Fe_2O_3、CuO 和粘结剂 Al_2O_3 的特征衍射峰，没有其他杂相出现，说明在焙烧过程中活性组分和粘结剂、载体 Al_2O_3 之间没有发生相互作用。

以 Co_2O_3 为原材料制备的载氧体中，活性物质变成了 Co_3O_4，这是因为在 1300℃的烧结过程中 Co_2O_3 分解所致。

从新鲜制备的 NiO/Al_2O_3 载氧体的 XRD 图谱中可以看出，新鲜的 NiO/Al_2O_3 载氧体只有 NiO 和 $NiAl_2O_4$ 两种物相，其制备过程中的载体和粘结剂为 Al_2O_3，但在焙烧过程中 NiO 会和 Al_2O_3 发生反应生成 $NiAl_2O_4$，$NiAl_2O_4$ 在反应过程中不具有载氧的能力。因此，在制备 NiO/Al_2O_3 型载氧体的过程中，使过量的 NiO 刚好能和 Al_2O_3 完全作用生成 $NiAl_2O_4$，避免载氧体在使用过程中生成 $NiAl_2O_4$，而影响载氧体的载氧能力。

对这几种载氧体分别在氢气和空气气氛中进行 10 个循环反应后的样品成分也进行了 XRD 分析，试验结果见图 7-5 所示，与载氧体新鲜样品的成分做了比较后发现：Ni 基和 Fe 基载氧体反应前后的成分基本相同，说明它们在化学反应中得失氧的能力是比较强的，反应并没有对载氧体的组成产生影响，这也从另一个角度证明 Ni 基和 Fe 基载氧体在持续循环能力方面表现出较高的优越性。



(*a*)

图 7-5　经过制备的载氧体循环 10 次后的 XRD 图谱（一）

（*a*）Ni 载氧体 10 次循环后的 XRD 图谱；

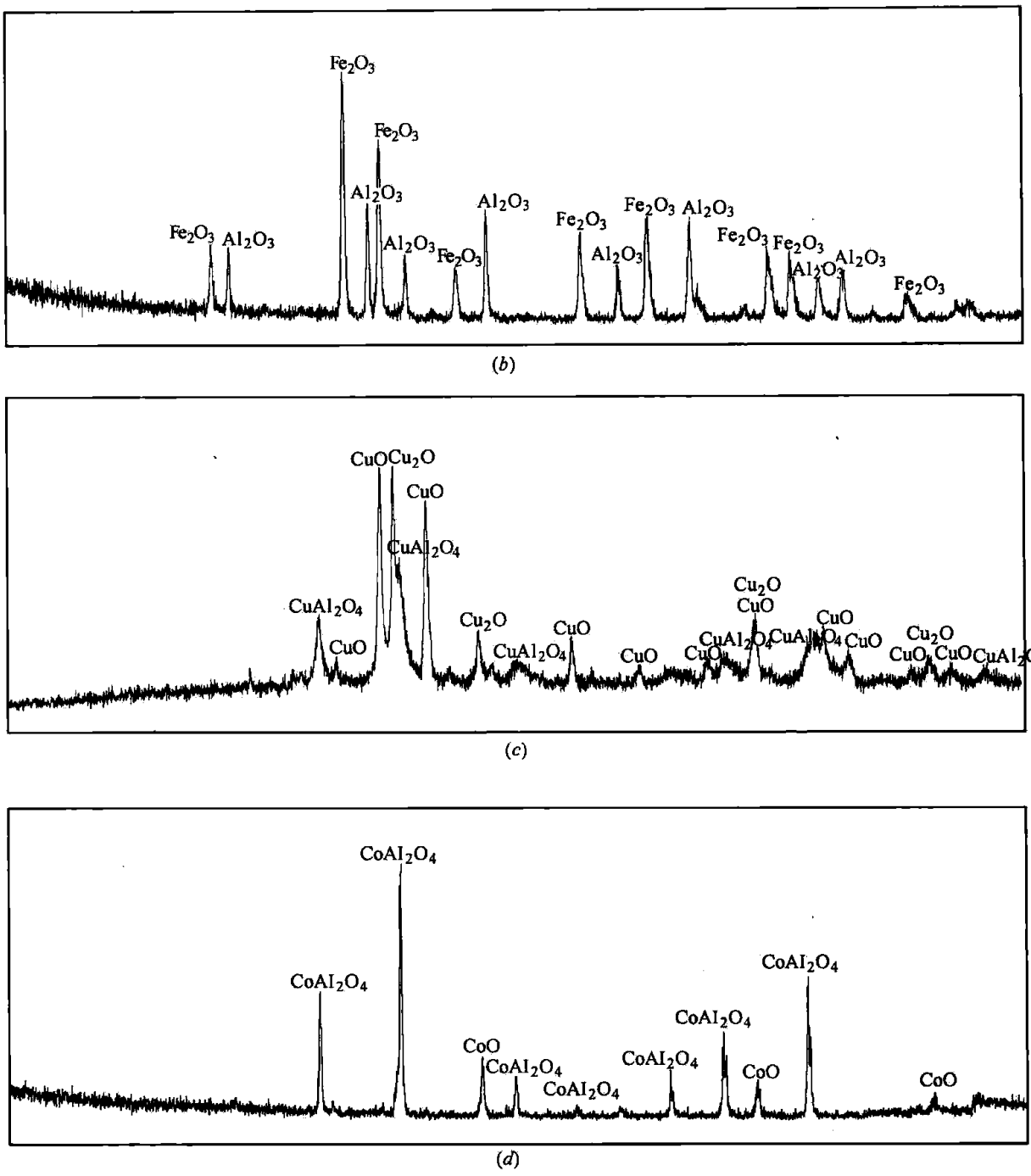


图 7-5　经过制备的载氧体循环 10 次后的 XRD 图谱（二）

（*b*）Fe 载氧体 10 次循环后的 XRD 图谱；（*c*）Cu 载氧体 10 次循环后的 XRD 图谱；

（*d*）Co 载氧体 10 次循环后的 XRD 图谱

Cu 基和 Co 基载氧体在多次循环后其样品组分发生了改变。Cu 基载氧体最终的样品相对新鲜样品不仅含有 CuO，还存在 Cu_2O。Co 基载氧体已经找不到 Co_3O_4 的存在，而是变成了 CoO 和 $CoAl_2O_4$ 的混合物，它们已经不能够再得到氧恢复到最初的活性物质。这也就进一步证明了 Cu 基和 Co 基载氧体的持续循环能力比 Ni 基和 Fe 基载氧体的持续循环能力差。

2. 载氧体的 SEM 分析

上海理工大学陈磊、金晶等人[77]进行了机械混合法制备的载氧体粉末循环前后的扫描电镜 SEM 分析，结果如图 7-6 所示。

图 7-6 显示的是 Ni、Fe、Cu、Co 四种金属基机械制备混合法制备的样品循环前后的 SEM 形貌。

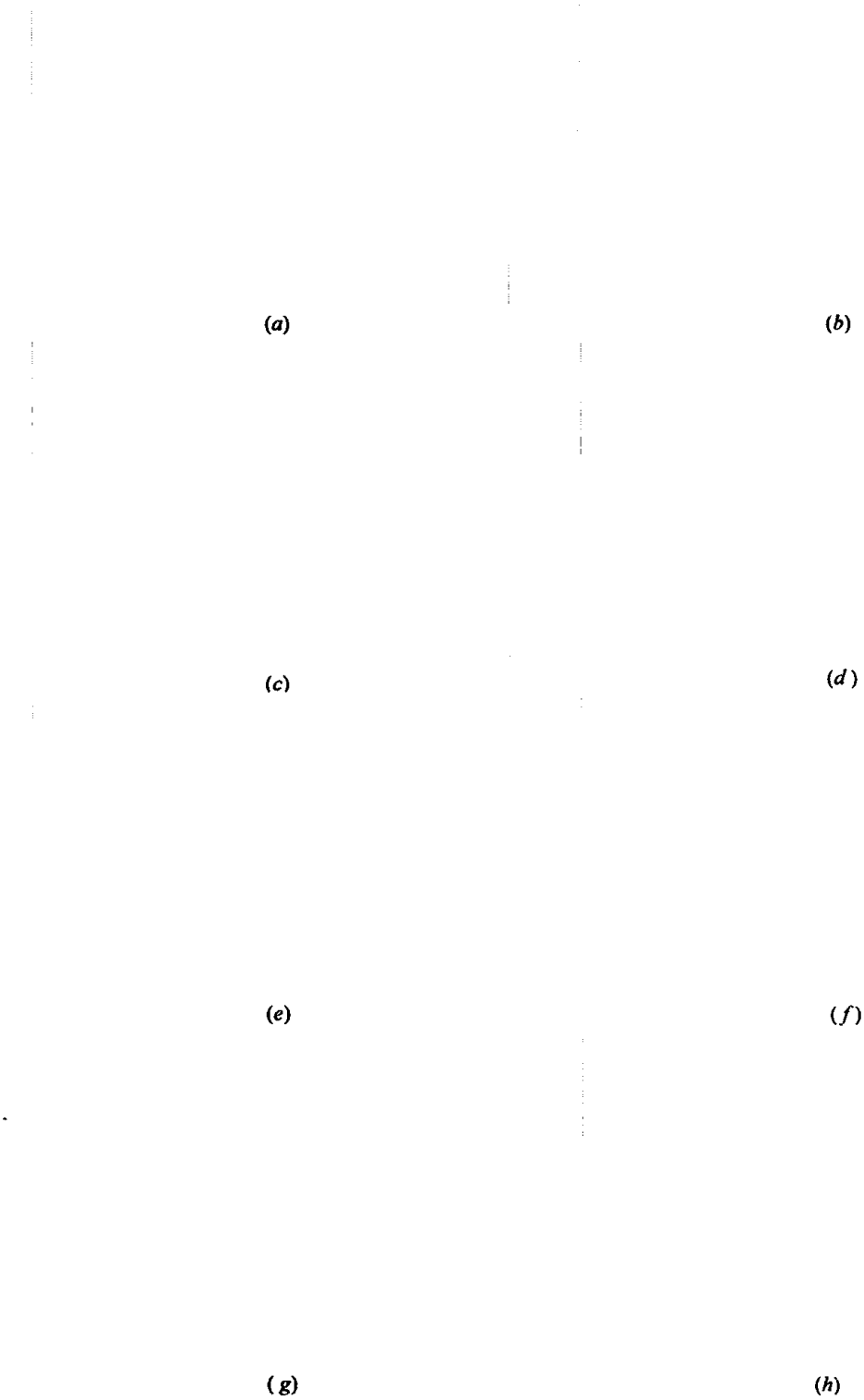
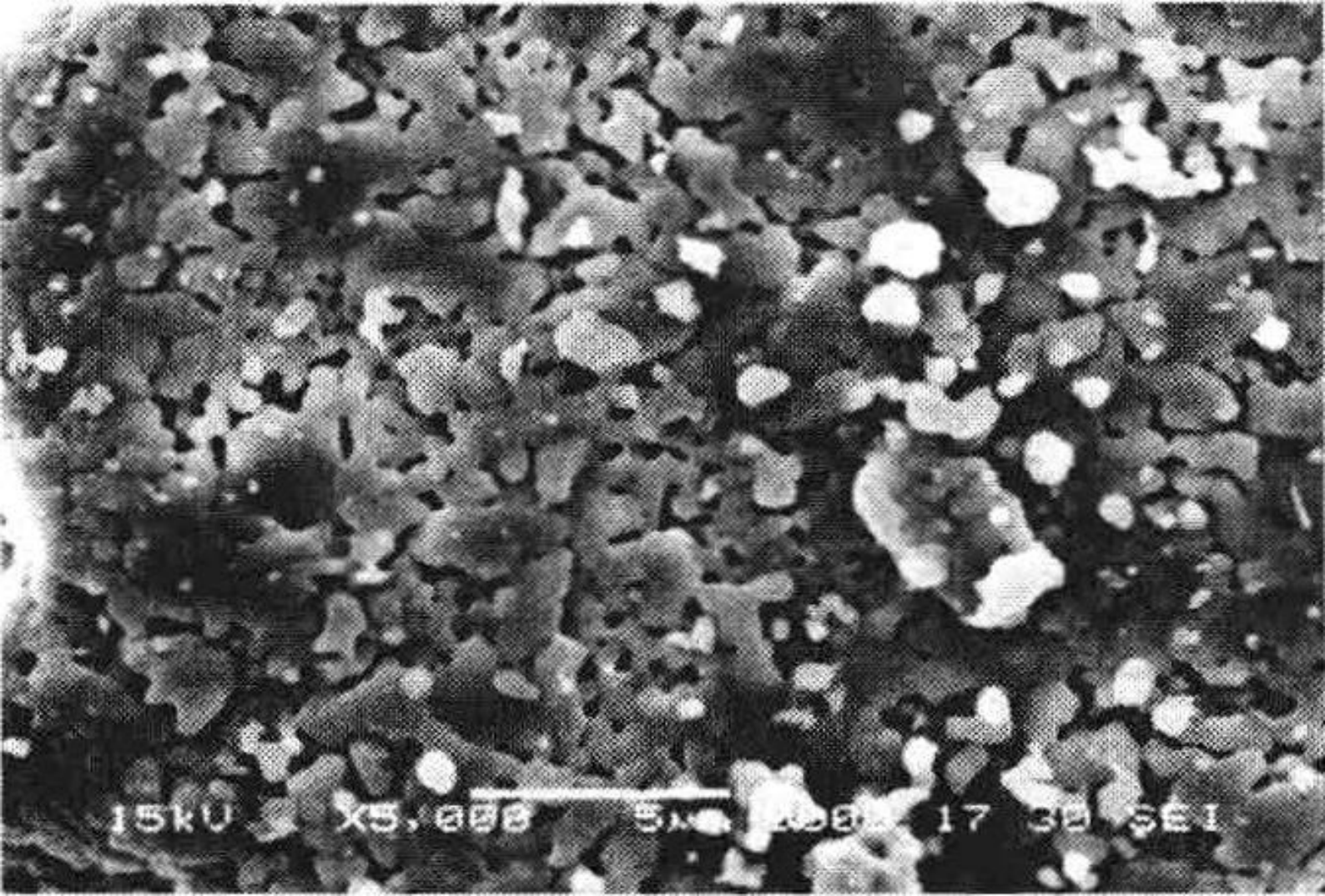
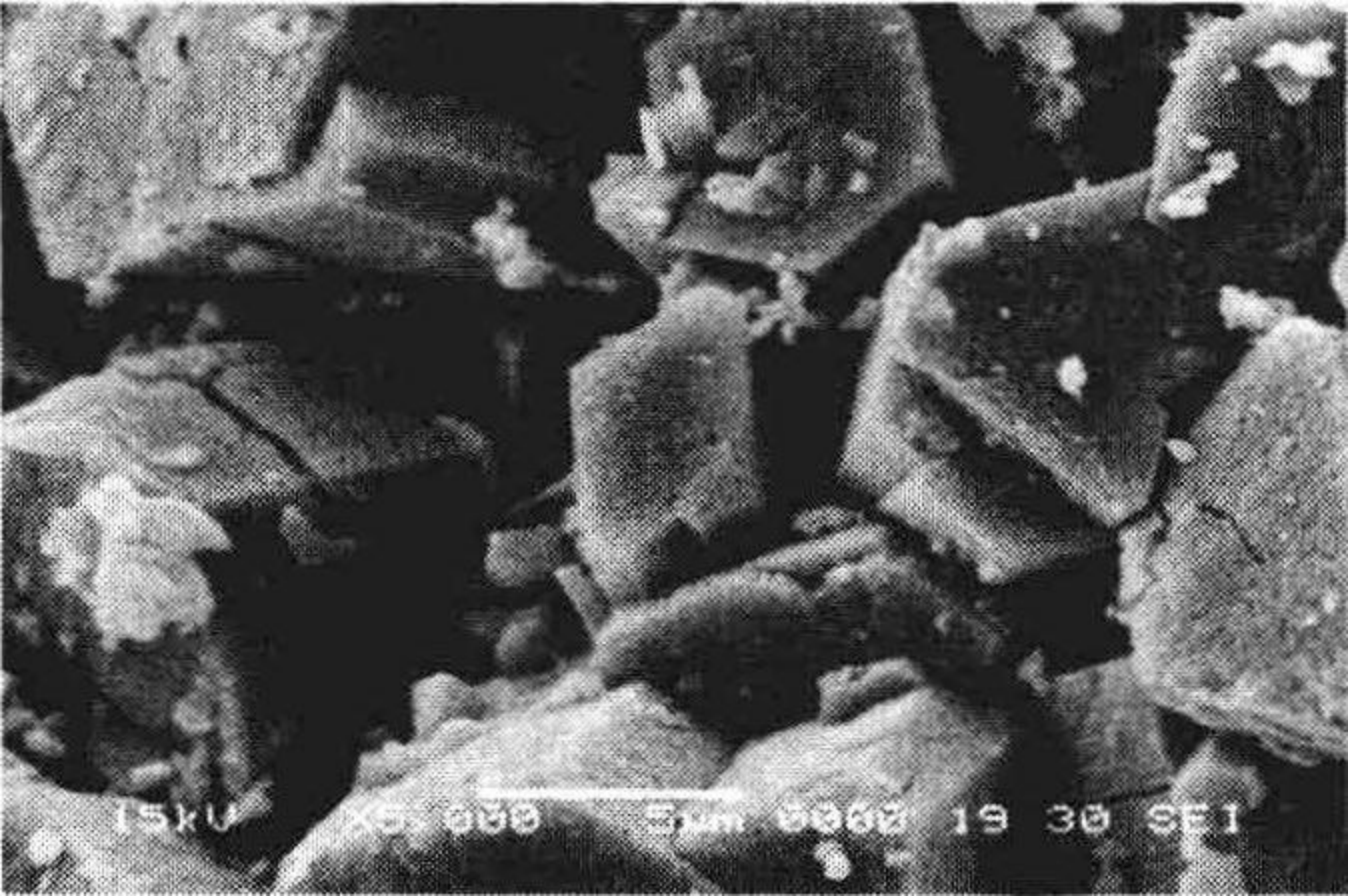


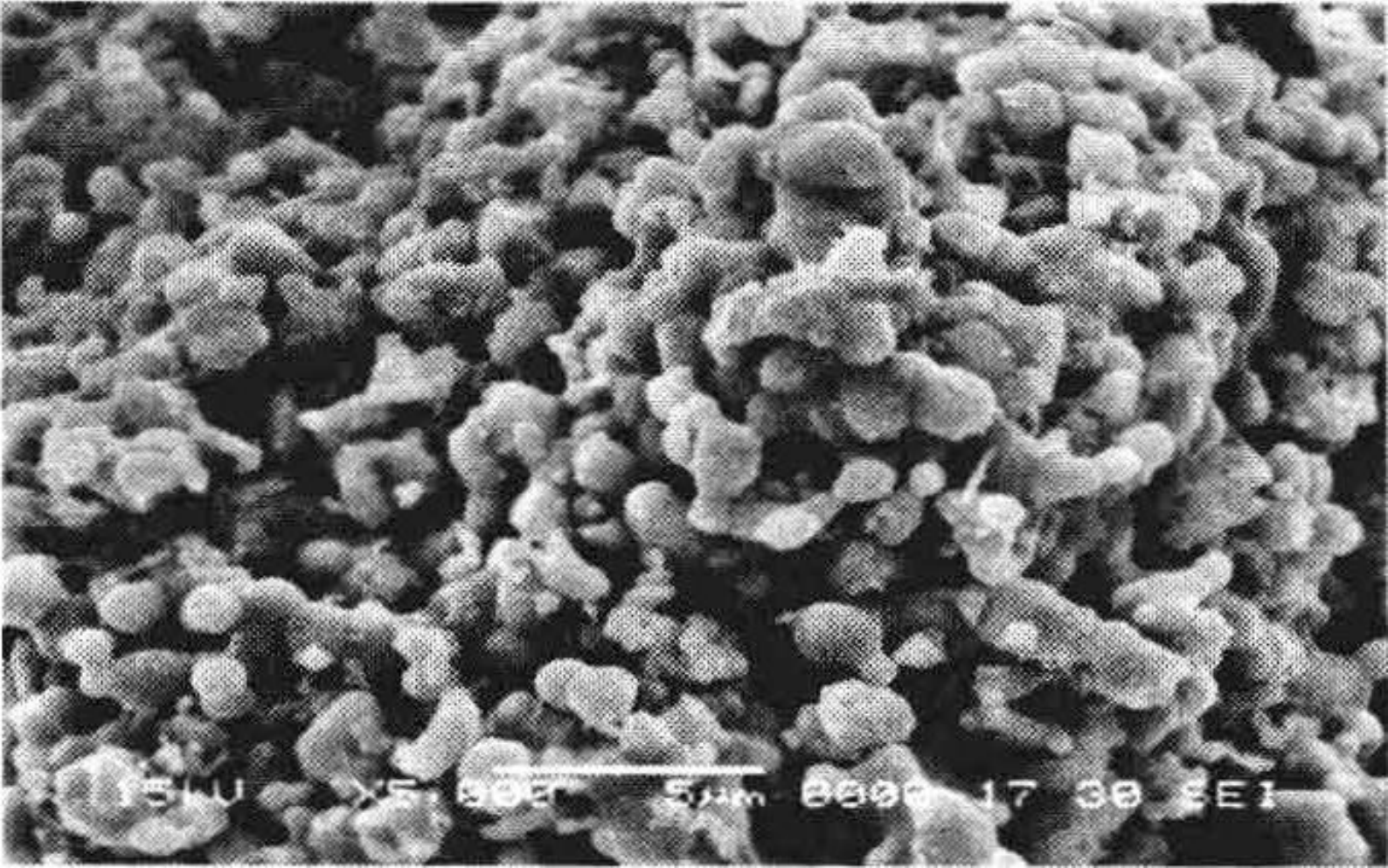
图 7-6 制备的载氧体样品循环前后的 SEM 形貌

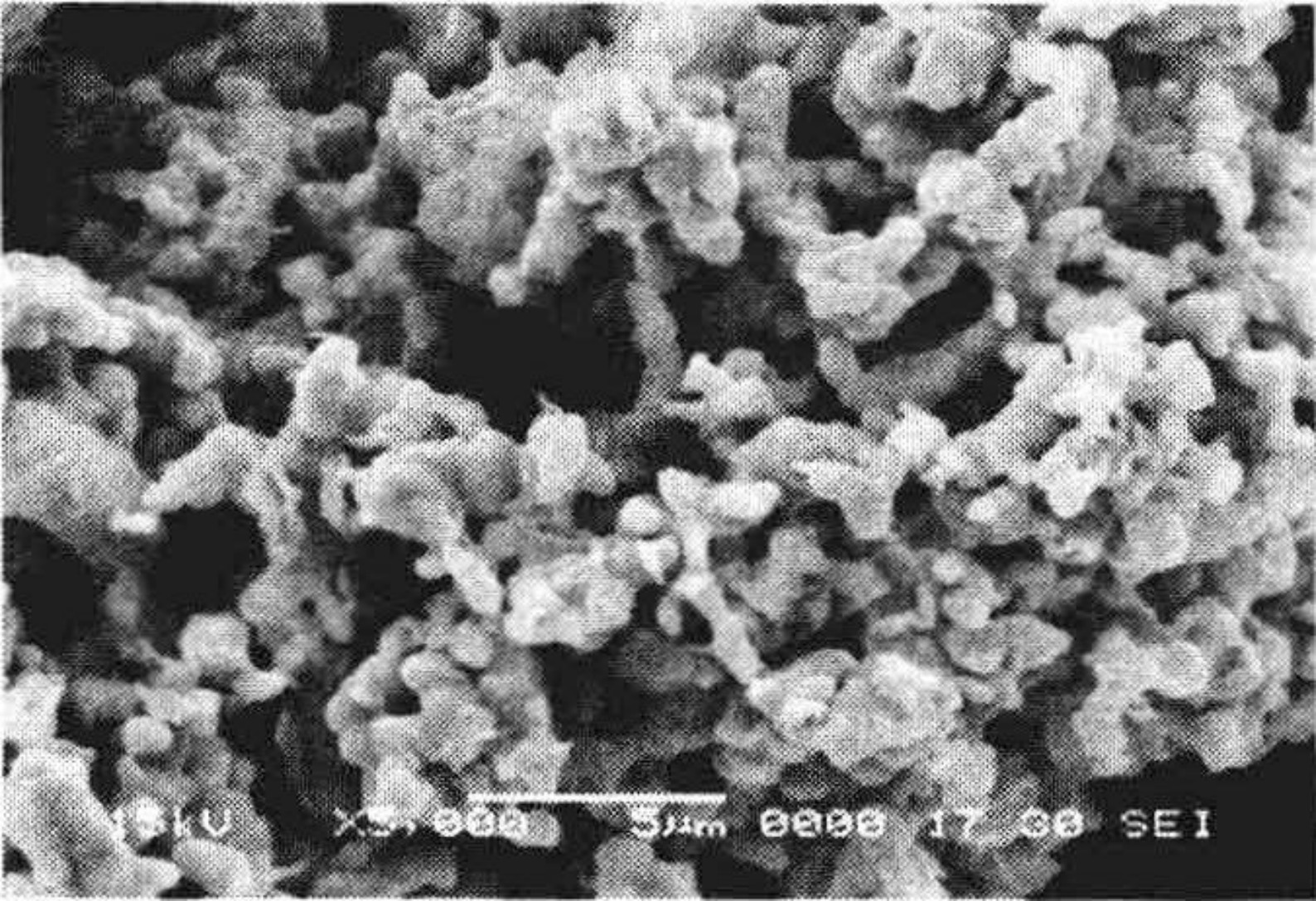
(*a*) $NiO/NiAl_2O_4$ 新鲜样品表面；(*b*) $NiO/NiAl_2O_4$ 循环 10 次后样品表面；(*c*) Fe_2O_3/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*d*) Fe_2O_3/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面；(*e*) CuO/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*f*) CuO/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面；(*g*) Co_2O_3/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*h*) Co_2O_3/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面

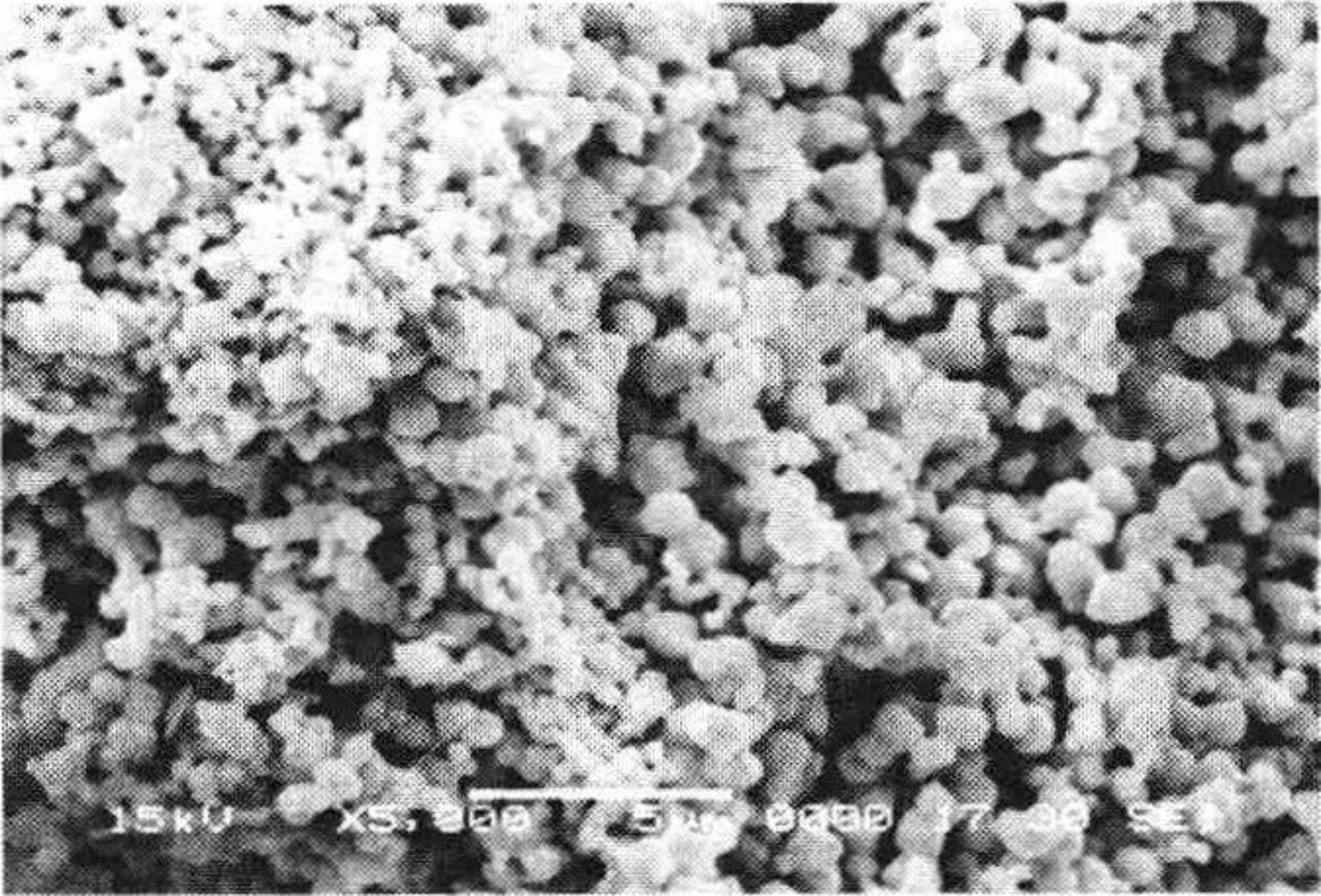
观察扫描电镜拍摄的微观形貌图，Ni 基和 Fe 基载氧体在经过 10 次循环之后，样品空隙结构变大，小颗粒增多，颗粒粒径普遍在 5μm 以下，样品表面变得蓬松，增大了气

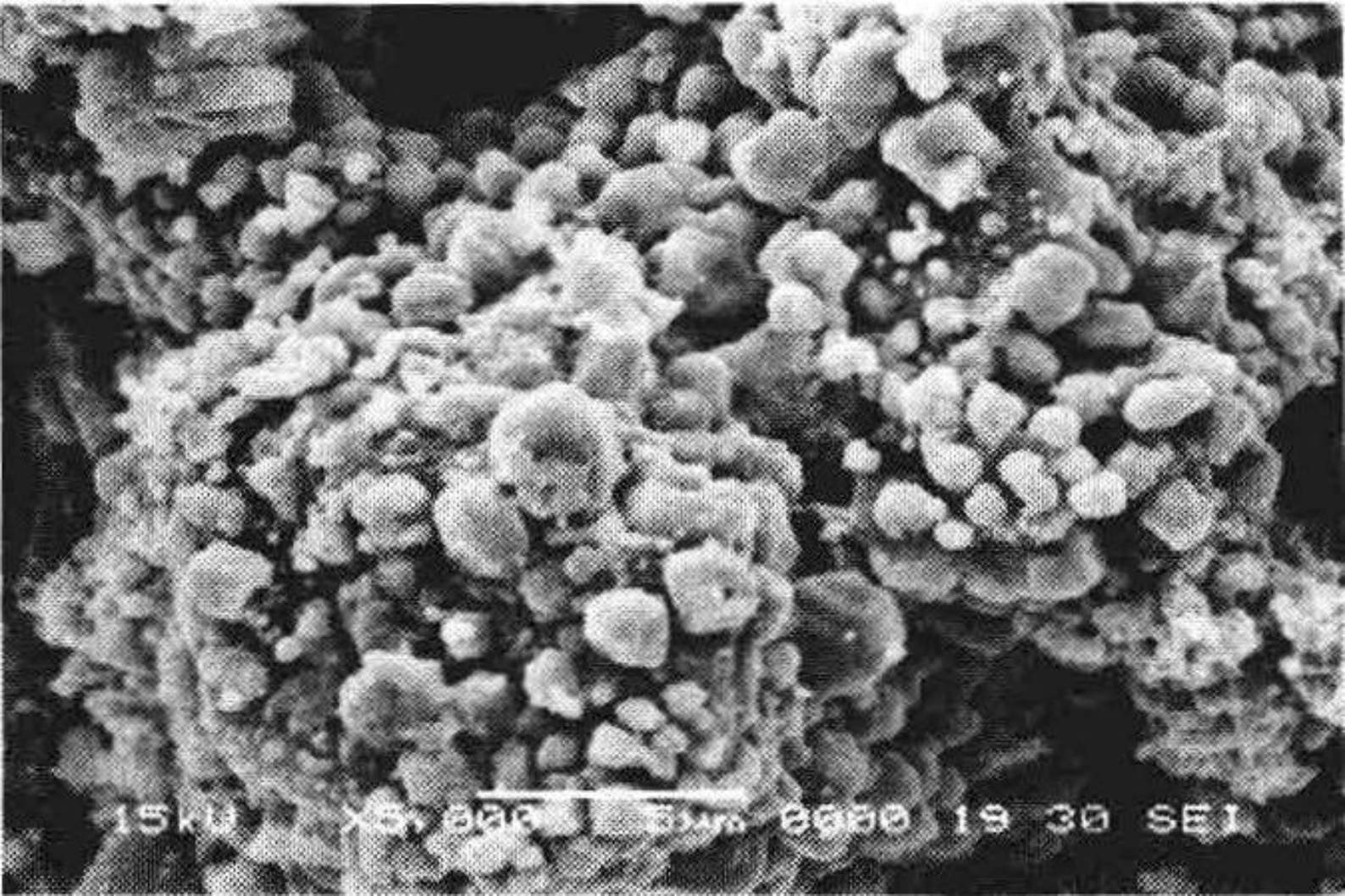

15kV X5,000

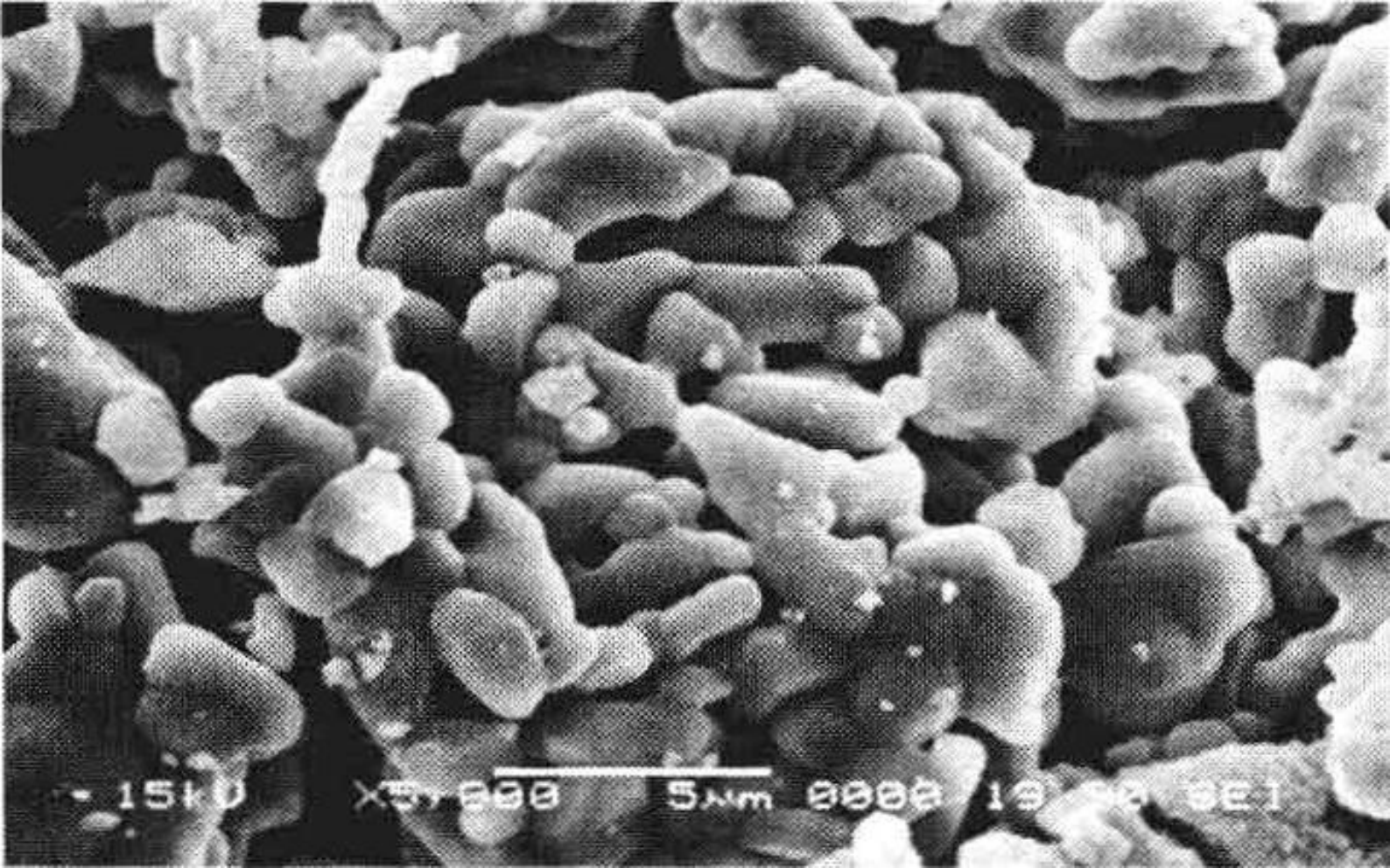

15kV X5,000 3μm 0000 19 30 SEI


15kV X5,000 5μm 0000 17 30 SE1


10kV X5,000 5μm 0000 17 00 SEI


15kV
5μm


15kV X5,000 5μm 0000 19 30 SEI


15kV
5µm
SEI

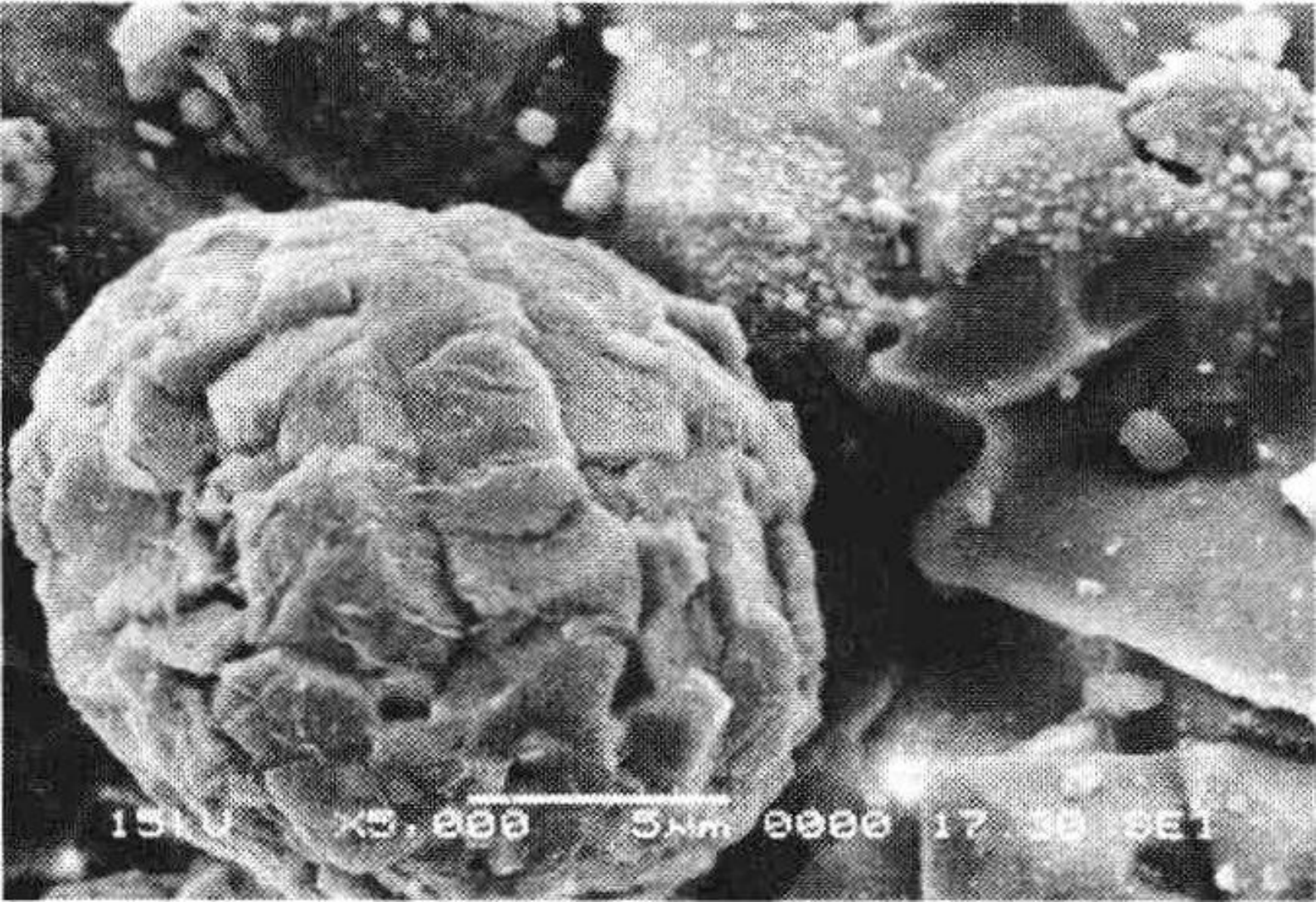

15kV X3,000 5μm 0000 17 38 SE1

图 7-6 显示的是 Ni、Fe、Cu、Co 四种金属基机械制备混合法制备的样品循环前后的 SEM 形貌。

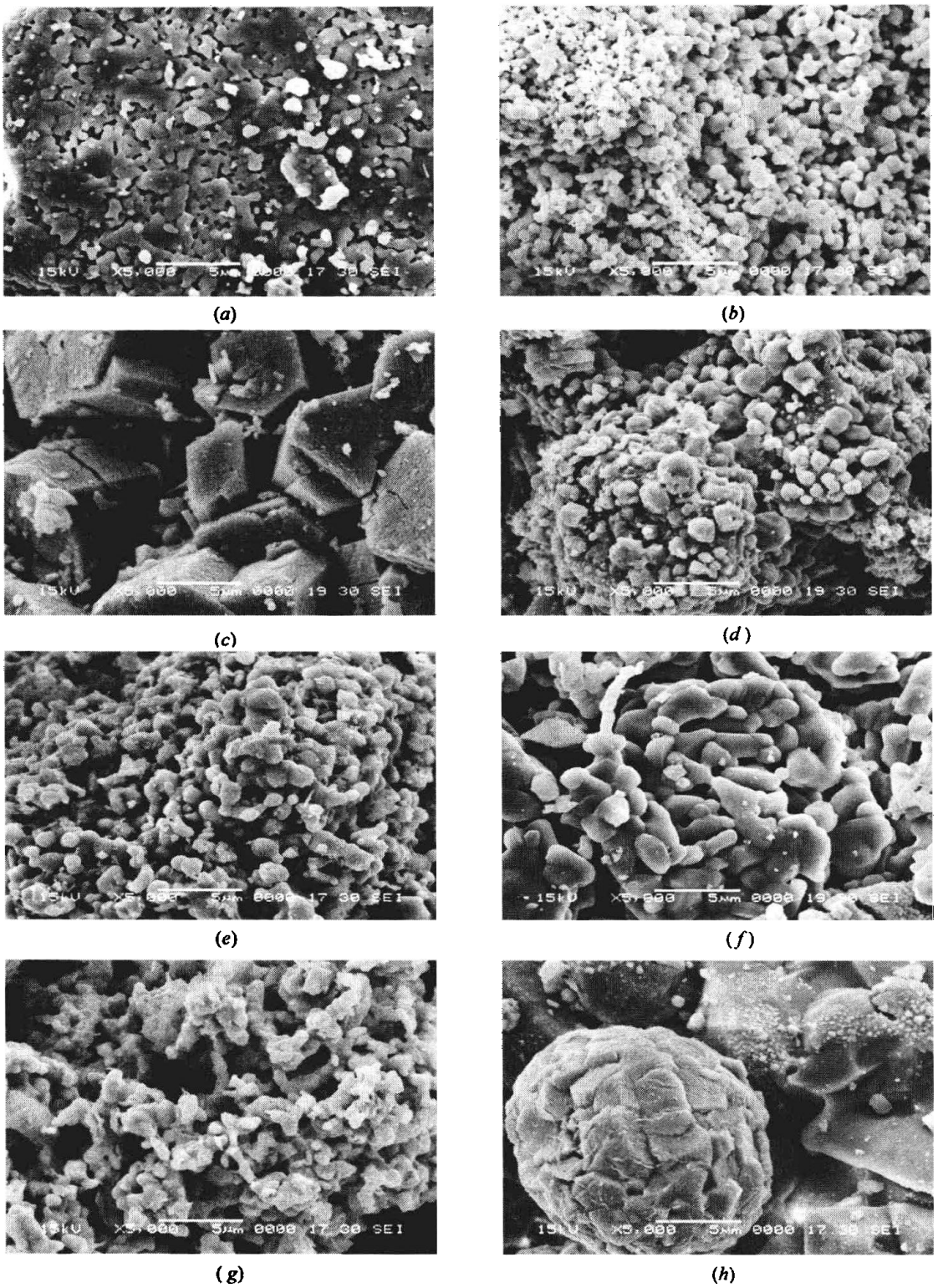


图 7-6　制备的载氧体样品循环前后的 SEM 形貌

(*a*) $NiO/NiAl_2O_4$ 新鲜样品表面；(*b*) $NiO/NiAl_2O_4$ 循环 10 次后样品表面；(*c*) Fe_2O_3/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*d*) Fe_2O_3/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面；(*e*) CuO/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*f*) CuO/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面；(*g*) Co_2O_3/Al_2O_3 新鲜样品表面；(*h*) Co_2O_3/Al_2O_3 循环 10 次后样品表面

观察扫描电镜拍摄的微观形貌图，Ni 基和 Fe 基载氧体在经过 10 次循环之后，样品空隙结构变大，小颗粒增多，颗粒粒径普遍在 5μm 以下，样品表面变得蓬松，增大了气

固反应的反应面积。从而表现出 10 次循环后反应活性有所提升。这可能是在热冲击和化学反应的共同作用下造成的。对于 Cu 基和 Co 基载氧体，在循环反应后，其样品的表征是，或出现局部烧结，或颗粒粒径变大，总之是使得反应性能变差。这也就在一定程度上说明载氧体在 10 次循环后反应速率将下降。

7.1.4 金属载氧体的反应性能研究

为了考察载氧体中氧的失去和再生过程，上海理工大学[77]利用热重法分别进行了 H_2/N_2 气氛下载氧体的还原实验和空气气氛下还原产物的氧化再生实验，并求取了不同载氧体在不同反应中的动力学参数。通过将热重特性曲线与求取的动力学参数结果联合比较与分析，获得了较为理想的研究结果。

为了消除起始试样重量的因素，对试样重量做无因次化处理，定义转化率为 X，其物理意义为反应物的即时质量失重与整个反应质量损失之比，如下式所示：

$$X=\frac{m_0-m_t}{m_0-m_\infty} \tag{7-4}$$

式中 m_0——试样初始质量；

m_∞——反应结束时试样质量；

m_t——t 时刻的试样质量。

由于金属的氧化和还原过程均属于气-固相的化学反应，反应主要由以下几个环节组成：反应物气体或生成物气体通过气流边界层扩散的外扩散反应；反应物气体通过固体生成物膜层向反应界面扩散的内扩散反应；固体反应物和固体生成物界面上的化学反应。总反应速度将取决于反应限制性环节，通常情况下外扩散不是限制性环节，主要限制环节为内扩散和界面化学反应环节。

7.1.4.1 还原反应热重实验分析

图 7-7～图 7-10 是四种载氧体在氢气气氛中的 *TG* 曲线。图 7-7 中，对于机械混合法制备的 Ni 基载氧体，在 280℃左右开始发生还原反应，并且在 340℃时反应速率达到最大值，此后反应速率减缓，直到停止。

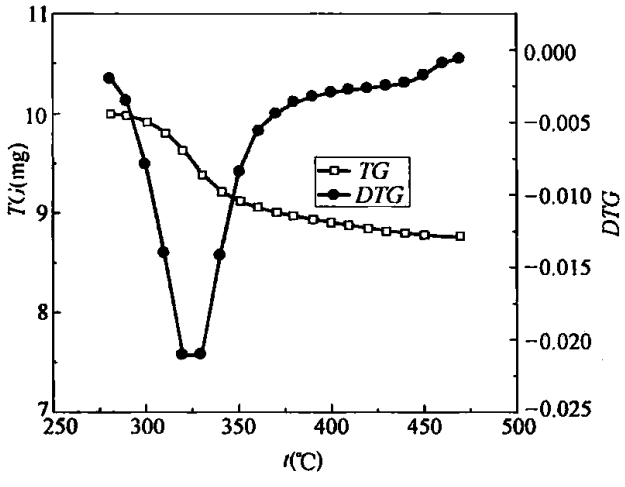


图 7-7 制备的 Ni 基载氧体在氢气气氛下高温还原反应特性曲线

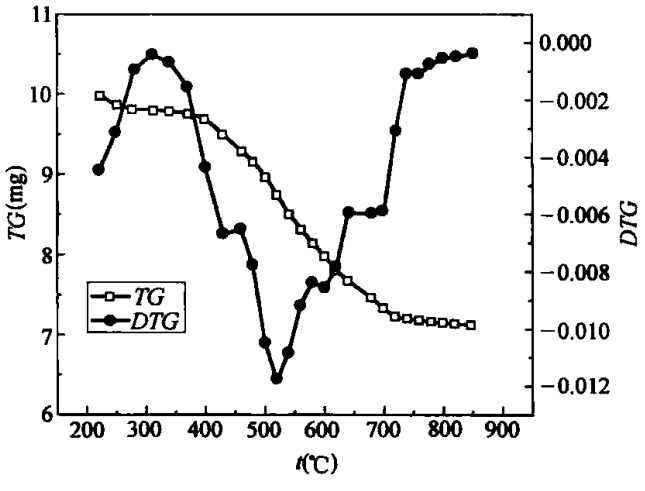


图 7-8 制备的 Fe 基载氧体在氢气气氛下高温还原反应特性曲线

对于用机械混合法制备的 Fe 基载氧体，从图 7-8 中发现反应温度为 215℃，并且 *TG* 曲线很明显地出现了两个反应阶段：第一阶段为 215℃到 300℃，该阶段的失重率为 3%，由理论计算得知，Fe_2O_3 完全转化为 Fe_3O_4 时的失重率为 3.33%，说明这一阶段主要是由 Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 而失氧。大约 400℃以后，出现了第二个失重段，这一失重段一直持续到反应结束。整个过程的失重率约为 30%，与 Fe_2O_3 转化为 FeO 的理论计算量相符，说明最终的还原产物大部分是 FeO，但也不排除少量 Fe_3O_4 和 Fe 的存在。

图 7-9 中，用机械混合法制备的 Cu 基载氧体在 400℃时才发生反应，但是对于整个过程的反应速率没有出现大幅度的减缓。这是由于制备时添加了 Al_2O_3，它在一定程度上维系了颗粒孔隙的存在，最终反应结束于 530℃。

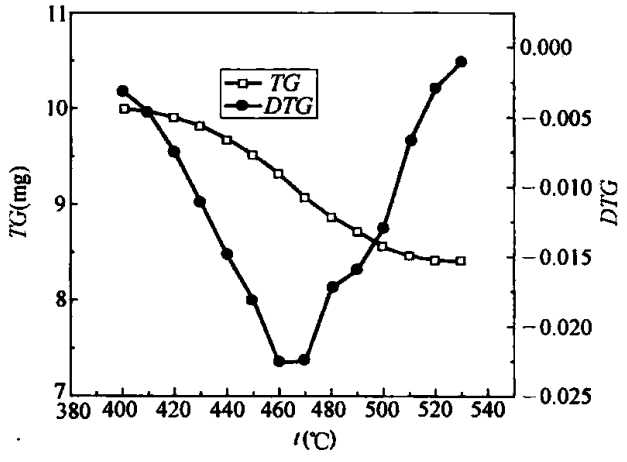


图 7-9　制备 Cu 基载氧体在氢气气氛下高温还原反应特性曲线

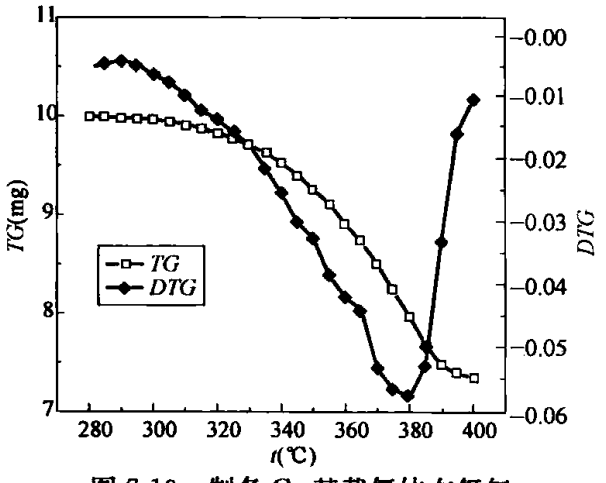


图 7-10　制备 Co 基载氧体在氢气气氛下高温还原反应特性曲线

7.1.4.2　氧化反应热重试验分析

金属的氧化机制十分复杂，可大致分为两类：一是金属氧化膜不能完全覆盖金属表面，金属氧化动力学的控制环节为金属与气体的界面反应；二是金属氧化膜具有将金属与气体介质隔离的阻挡层作用，氧化膜长大需要反应物质经由氧化膜扩散传质来实现。

Pilling 和 Bedworth 提出金属原子与其氧化物分子的体积比（习惯上称为 PBR），并将其作为氧化膜致密性判据。1mol 金属的体积为 V_M，生成的氧化物体积为 V_{ox}，则：

$$V_M = A/d_o \tag{7-5}$$

式中　A——金属分子量；

d_o——金属密度。

$$V_{ox} = M/(nd_{ox}) \tag{7-6}$$

式中　M——氧化物分子量；

n——氧化物分子中金属原子数目；

d_{ox}——氧化物密度。

金属体积与其氧化物体积之比（PBR）为：

$$PBR = V_{ox}/V_M = (Md_0)/(nd_{ox}A) \tag{7-7}$$

研究表明，当 $PBR<1$，主要是碱金属与碱土金属，氧化物不能完全覆盖金属表面，称为开豁性金属，氧化膜不具有保护性。当 $PBR\approx1$ 或略大于 1 时，可形成完整致密的和

具有保护性的氧化膜。当 $PBR \gg 1$，由于体积比过大，氧化膜中内应力增大，当应力超过了氧化膜的结合强度，氧化膜开裂与剥落，剥落处露出金属表面，因此，这类金属不具有保护性，特别是在循环氧化条件下。

图 7-11～图 7-14 是在空气气氛下四种载氧体的还原产物重新氧化试验特性曲线。

从图 7-11 可以看出，对于经过制备的 Ni 基载氧体，其反应起始温度在 330℃左右，反应初始阶段由于新的晶核生成比较困难，因而反应进行缓慢，反应处在诱导期。从 440℃开始反应增重速率经历了一个稳定快速的上升期，这是因为随着晶核的长大，反应表面积增大，从而使反应速率快速增大，该过程处于反应加速区。由于 Ni 的 PBR 值约为 1.70，在该反应进行中形成致密的氧化膜，使得至 680℃左右时反应速率减缓，反应处于减缓区，以扩散控制为主，是二级反应。1100℃附近时反应趋于停止。

如图 7-12 所示，机械混合法制备的 Fe 基载氧体经历了一个相对漫长的诱导期，在 670℃后 *TG* 曲线迅速爬升，直到接近 880℃时反应结束。整个 *TG* 曲线只出现一个明显的增重段，这是由于 Fe 的 PBR 值约为 2.10～2.22，不能在金属颗粒表面形成完整的氧化膜。最终的增重率为 40%左右，通常认为还原反应后的产物 FeO 在得到氧之后全部转化为了 Fe_2O_3。

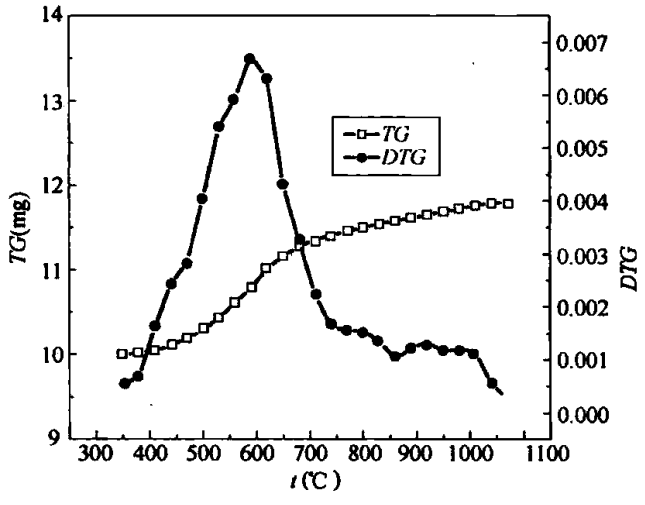


图 7-11　制备 Ni 基载氧体在空气气氛下高温氧化反应特性曲线

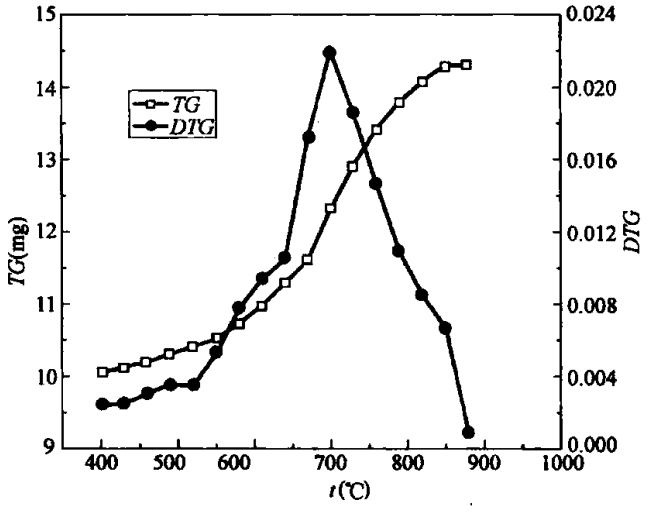


图 7-12　制备 Fe 基载氧体在空气气氛下高温氧化反应特性曲线

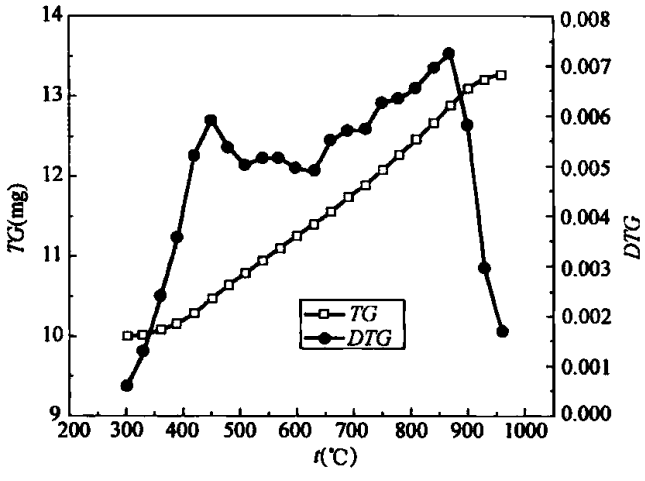


图 7-13　制备 Cu 基载氧体在空气气氛下高温氧化反应特性曲线

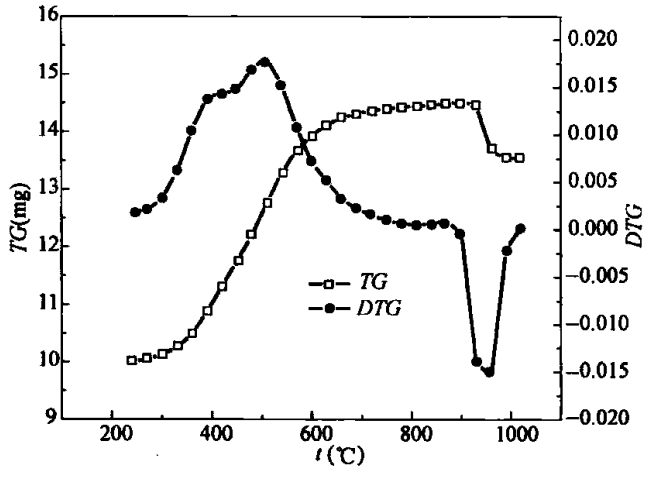


图 7-14　制备 Co 基载氧体在空气气氛下高温氧化反应特性曲线

图 7-13 表明，对于经过制备的 Cu 基载氧体在与空气发生氧化反应时，没有明显的分为化学界面控速和扩散控速的两个阶段，其氧化反应速率基本保持一个平缓的态势，直到反应结束。这可能是因为 Al_2O_3 的存在，使得样品的孔隙度得到改善，气体可以较为顺利地进入颗粒内部发生反应的缘故。

图 7-14 表明，制备的 Co 基载氧体在 240℃就已经开始发生反应，氧化速度较为缓慢，反应处于诱导期，375℃氧化反应的速度出现明显的增加，反应进入加速期。500℃时反应速率达到最大值，600℃时速率逐渐放缓，700℃时反应基本结束，此时，样品的增重为 45%左右，与金属钴氧化反应的理论增重相差不大，因此可以初步断定，金属钴在空气气氛中高温充分反应时，氧化生成了 Co_2O_3。但与其他三种金属的氧化反应不同的是，其 *TG* 曲线在 925℃时出现了大幅度的失重，这是因为 Co 为多价态金属，且 Co_2O_3 在高温下易发生分解，生成 Co_3O_4 和 O_2，之后氧被释放，从而出现了失重。并且可以从 *TG* 曲线上看出，从增重开始到结束没有发生分阶段反应，这是因为钴的 *PBR* 值为 2.40，氧化膜剥落，不具有保护性。

7.1.4.3 温度对载氧体反应性能的影响

为了考察反应温度对各种样品的反应性能的影响，上海理工大学[77]对四种不同金属的制备载氧体样品分别在 600℃和 900℃进行了等温热重试验，其试验结果如表 7-1 所示。

从表 7-1 中可以看出，对于四大类样品，900℃时的反应速率基本上都会大于 600℃时的反应速率。另外，对于氧化过程和还原过程，600℃时，Fe 基和 Cu 基样品转化率达到 90%时所需时间较长，造成这个现象的原因是：Fe 基样品的化学活性相对较差，但在 900℃时，随着反应温度升高，反应温度对化学反应速率起到了决定性作用，该现象得到改善。对于 Cu 基样品，因其熔点较低，在反应过程中，出现了局部的熔融，因此反应速率较低。而 Co 基样品在这两个过程中转化率达到 90%所需时间均为最短。另外还可以得到的一个结论是，氧化过程的耗时要明显多于还原过程，这是氢气还原性较强的原因所致。

反应程度与时间的关系　　表 7-1

转化率(%) / 时间(s) / 样品	氧化过程						还原过程					
	600℃			900℃			600℃			900℃		
	25	50	90	25	50	90	25	50	90	25	50	90
Ni 基制备载氧体	19.0	38.5	299.5	30.0	49.1	173.6	8.8	12.8	18.4	5.3	8.1	15.5
Fe 基制备载氧体	36.4	53.5	355.5	48.6	70.7	112.2	20.1	41.0	69.6	14.5	24.5	46.1
Cu 基制备载氧体	66.0	113.5	498.3	19.7	39.1	227.7	8.6	12.4	75.2	4.4	7.5	15.6
Co 基制备载氧体	57.1	78.9	116.1	33.2	52.2	78.4	4.3	7.3	12.5	2.5	3.2	5.1

7.1.4.4 金属载氧体化学反应动力学研究

对于常见的气固相化学反应来说，其方程可以表示为：

$$A(s)+B(g)\rightarrow C(s) \tag{7-8}$$

其动力学方程可表示为：

$$\frac{dX}{dt}=kf(X) \tag{7-9}$$

由 Arrhenius 公式，可得：

$$\frac{dX}{dt}=A\exp(-E/RT)f(X) \tag{7-10}$$

式中 k——表观速率常数；

X——转化分数；

$f(X)$——与反应机理有关；

T——反应温度；

A——频率因子；

E——活化能。

衰减程度 $a=1-X$

令升温速率为 β，即 $\beta=dT/dt$，对上式左边和右边分别在 $0\sim\alpha$ 和 $T_0\sim T$ 之间进行积分。利用 Coats[78] 的积分方法可得：

$$\ln\frac{G(X)}{T^2}=\left[\ln\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{7-11}$$

上式中的 $G(X)$ 对应表 7-2 中不同的机理模型。由于一般的气固反应，表观活化能至少都在几十千焦以上，因此式（7-11）中右侧第一项中 $2RT/E$ 可以近似看作与 T 无关的无穷小量。所以方程中 $\ln[G(X)/T^2]$ 与 $1/T$ 在不同的机理模型下应该成线性关系。根据两者之间的斜率可以计算该反应的表观活化能。

为了确定较为合适的反应机理，本文采用Šestàk 和Šatava 假设模型[79]，见表 7-2。

上海理工大学[80]根据试验测定了金属氧化和还原的 TG 曲线，经过计算得到反应转化分数 X 和温度 T 的相关曲线，然后利用表 7-2 中机理动力学方程进行线性拟合，拟合后相关系数最大的即是较为适合的机理模型，从而确定动力学参数，见表 7-3。

反应机理动力学方程式 **表 7-2**

函　数	反应模型 $G(X)$
收缩球体方程	$1-(1-X)^{1/3}$
Avrami-Erofeev 方程	$[-\ln(1-X)]^{1/3}$
Jander 方程	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein 方程	$\left(1-\frac{2}{3}X\right)-(1-X)^{2/3}$

各样品反应的机理函数和动力学参数 **表 7-3**

反应过程	机理函数	活化能(kJ/mol)	相关系数
Ni 基载氧体氧化	Jander 方程	106	0.9825
Ni 基载氧体还原	Avrami-Erofeev 方程	76	0.98987
Fe 基载氧体氧化	Jander 方程	136	0.99353
Fe 基载氧体还原	Jander 方程	85	0.99409
Cu 基载氧体氧化	Ginstling-Brounshtein 方程	59	0.98164
Cu 基载氧体还原	收缩球体方程	134	0.9859
Co 基载氧体氧化	Jander 方程	102	0.99063
Co 基载氧体还原	收缩球体方程	130	0.99818

从表 7-3 中可以看出，绝大多数氧化过程的机理函数符合 Jander 方程，绝大多数还原过程的机理函数符合收缩球体方程。

7.1.4.5 O_2-TPD 分析

程序升温氧脱附试验（TPD）是评价载氧体内部氧物种催化和反应活性的一种有力的手段[81]。将预先吸附了某种分子的载氧体，在等速升温并通过稳定流速的载气吹扫下，当化学吸附的吸附质被提供的热能所活化，足以克服逸出所需要越过的能量时，就产生脱附。用热导池检测吸附物脱附速度随温度的变化情况，所得的脱附速度-温度曲线称为 TPD 曲线。峰的个数和出现最大峰的温度反映出表面上的各种吸附态及其分布与载氧体的表面性质及反应性能有关。吸附质脱附的难易主要取决于吸附键的强度。TPD 从能量角度研究载氧体表面与吸附质之间的相互作用。

图 7-15 是氧化铁型载氧体的程序升温氧脱附峰。一般来讲，氧化物载氧体上存在两种氧物种，即表面吸附氧和体积氧也即晶格氧[82]。由新鲜氧化铁的 O_2-TPD 曲线可以看出氧化铁的氧脱附峰共有 3 个，分别对应着氧化铁载氧体中表面吸附氧和晶格氧的脱附过程。在温度为 180℃附近时出现第一个较强的氧脱附峰。一般认为，这第一个氧脱附峰对应着载氧体表面吸附氧的脱除过程，当氧化物被加热到 800℃左右时，载氧体内部的氧空位即可形成，当继续在空气中冷却时，这些空位就会吸附氧，以保持载氧体整体的电中性。因为表面吸附氧与其他原子之间的结合能相对较小，所以在较低的温度下即可脱附。

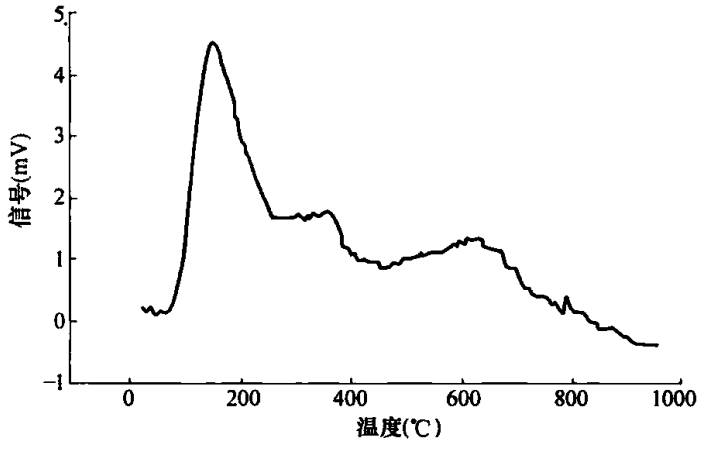


图 7-15 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体的 O_2-TPD 曲线

图 7-16 是 NiO 型载氧体的程序升温氧脱附（O_2-TPD）试验结果。从该图可以看出，NiO 载氧体的氧脱附峰有两个，在 200～300℃时出现第一个氧脱附过程，但这一个氧脱附峰非常微弱，几乎观察不到。据推测，这一个微弱的氧脱附峰对应着载氧体表面吸附氧的脱附过程。在 620℃附近，NiO 载氧体出现一个比较强的氧脱附峰，这个氧脱附峰对应着载氧体内部晶格氧的脱附过程，这个脱附峰对应着 NiO 向 Ni 的转变过程。通过这个 O_2-TPD 试验可以说明，NiO 中的晶格氧可以在惰性或还原性气氛中脱去，也即在化学链燃烧反应中，NiO 可以向燃料传递氧，能代替空气中的分子氧作为燃烧过程的氧源。

7.1.4.6 CH_4-TPR 分析

Fe_2O_3 载氧体在 100～900℃的 CH_4-TPR（程序升温还原试验）结果见图 7-17。

从图 7-17 可以看出，新鲜 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体的 CH_4-TPR 图谱上有两个 CH_4 消耗峰。在 450℃左右时 CH_4 的第一个消耗峰开始出现并增强，表明 Fe_2O_3 开始与 CH_4 发生反应，当温度升高到 490℃时，第一个 CH_4 消耗峰达到最大；当温度超过 500℃后，第一个 CH_4 消耗峰开始减弱，当温度达到 580℃后，开始出现第二个 CH_4 消耗峰，该 CH_4 消耗峰在 650℃达到最大值，而在 760℃时以后，CH_4 的消耗信号已显著减弱。由 CH_4-

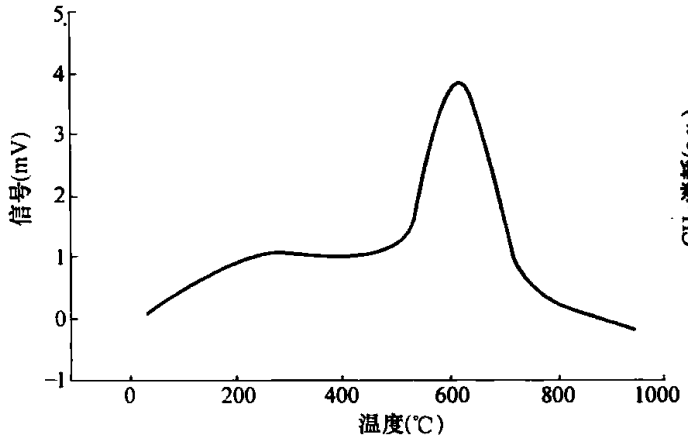


图 7-16 NiO/Al_2O_3 载氧体的 O_2-TPD 曲线

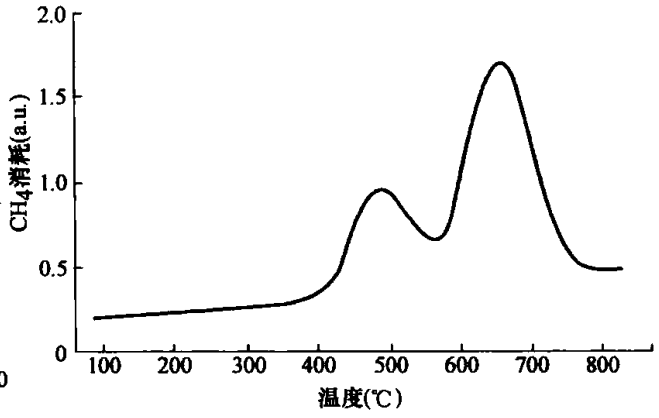


图 7-17 Fe_2O_3/Al_2O_3 载氧体的 CH_4-TPR 曲线

TPR 试验可以看出，氧化铁作为载氧体在与 CH_4 进行反应时分两步进行供氧，在 450～580℃，为表面吸附氧的供氧阶段，此阶段对应着第一个 CH_4 消耗峰；与第一个 CH_4 消耗峰相比，第二个 CH_4 消耗峰强度更强，峰面积更大，此阶段对应的是晶格氧与 CH_4 的反应过程。经过 TPR 反应后，对反应后的载氧体物相进行分析，发现最终的产物为 FeO 和单质 Fe 的混合物，说明 Fe_2O_3 中的晶格氧在反应中失去了。由此可知，Fe_2O_3 具有较强的氧化能力，可以使 CH_4 发生完全或部分氧化，同时自身被还原成 FeO 或 Fe，这与文献 [83] 的研究结果基本一致。

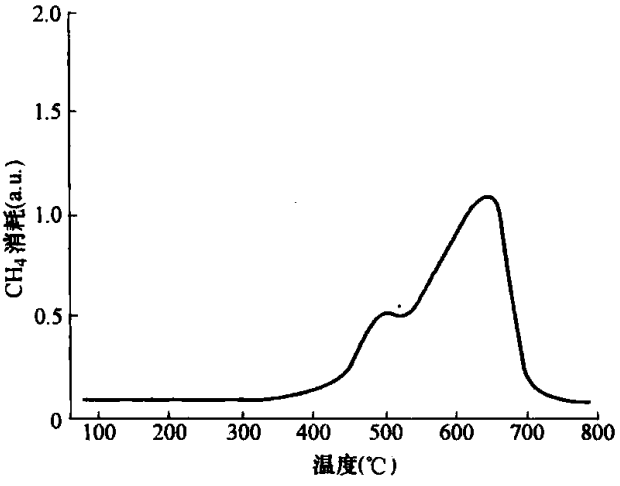


图 7-18 NiO/Al_2O_3 载氧体的 CH_4-TPR 曲线

图 7-18 是 NiO/Al_2O_3 载氧体的 CH_4 程序升温还原 CH_4-TPR 曲线。温度升高 400℃以后开始出现 CH_4 消耗，在 480℃附近出现一个微弱的 CH_4 消耗峰，说明 NiO 载氧体表面的吸附氧与 CH_4 发生了反应，使 CH_4 出现了消耗。当温度升高到 600℃时，出现第二个 CH_4 消耗峰，这个 CH_4 消耗峰比较强，该 CH_4 消耗峰对应此载氧体中的晶格氧与 CH_4 的反应过程，说明 NiO 氧载体在与 CH_4 反应过程中主要依靠分子中的晶格氧来使 CH_4 氧化。因此，通 CH_4-TPR 分析，可以证实 NiO 可以作为载氧体的活性组分[84]。

7.1.5 金属载氧体的循环能力研究

在对金属载氧体的性能进行综合评价时，除了反应速率及化学反应活性之外，金属载氧体的持续循环能力也是很重要的指标。

为了便于比较，规定：

$$X=\frac{m_0-m_t}{\Delta m_{max}} \tag{7-12}$$

且规定衰减程度 $a=1-X$。

式中 m_0——试样初始质量；

m_t——t 时刻的试样质量；

Δm_{max}——10 次循环中最大重量变化。

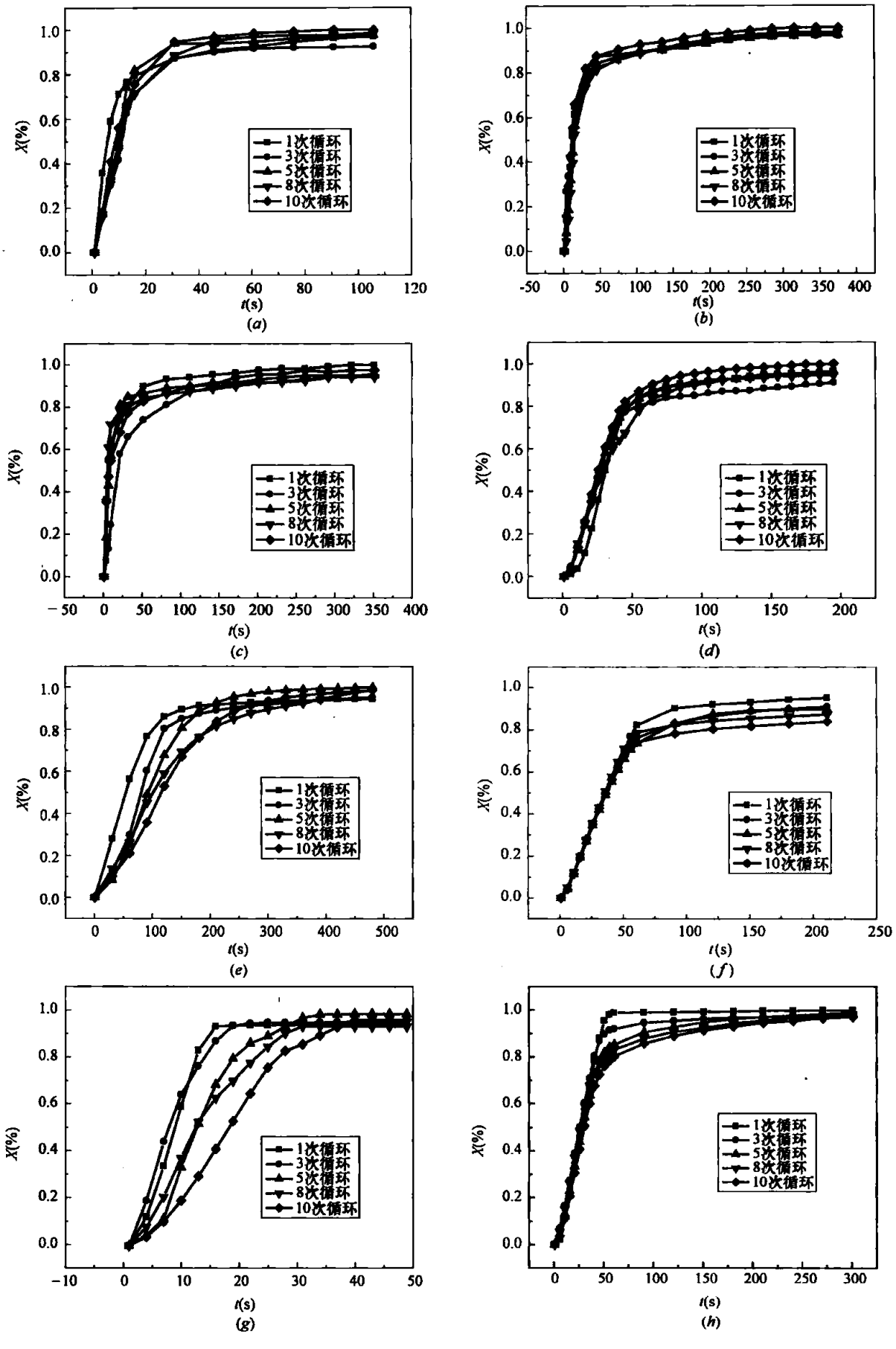


图 7-19　经过制备的载氧体样品在还原和氧化反应过程中的循环能力特性

(*a*) NiO/Al_2O_3 还原；(*b*) Ni/Al_2O_3 氧化；(*c*) Fe_2O_3/Al_2O_3 还原；(*d*) Fe/Al_2O_3 氧化；(*e*) CuO/Al_2O_3 还原；(*f*) Cu/Al_2O_3 氧化；(*g*) Co_2O_3/Al_2O_3 还原；(*h*) Co/Al_2O_3 氧化

上海理工大学[85]利用热天平进行了四种典型金属载氧体持续循环能力的试验研究。图 7-19 是四种经过机械混合制备的金属载氧体在还原反应和氧化反应过程中转化率随时间变化的曲线。从图中可以看出，Ni 基和 Fe 基载氧体与氢气反应的过程中，第三次循环的反应速率和转化率比第一次有了小幅降低，但是 5 次循环之后直到 10 次循环结束，它们的反应速率及转化率有了不同程度的提升，Ni 基载氧体第十次循环的转化率甚至超过了第一次循环。Ni 基和 Fe 基载氧体与空气反应的过程中，其反应速率没有发生很大的变化，但是转化率却也呈现出先降低后上升的态势。总体而言对于这两种载氧体在 10 次循环之内，随着循环反应次数的增加，其持续循环能力略有提升，这就意味着经过制备的 Ni 基样品和 Fe 基样品有较好的使用寿命，可以作为化学链燃烧技术中的载氧体使用。对于 Cu 基和 Co 基载氧体样品，其反应速率和转化率随着循环次数的增加呈递减趋势，尤其表现在与空气发生氧化反应的过程中，其反应速率下降很明显。但在反应结束时，转化率的改变不是很大，基本上都可以完成氧的全部失去和获得。

7.1.6 金属载氧体的积炭特性研究

上海理工大学[77]在热天平上以 CO 为还原性气氛，保持与氢气反应时其他工况不变

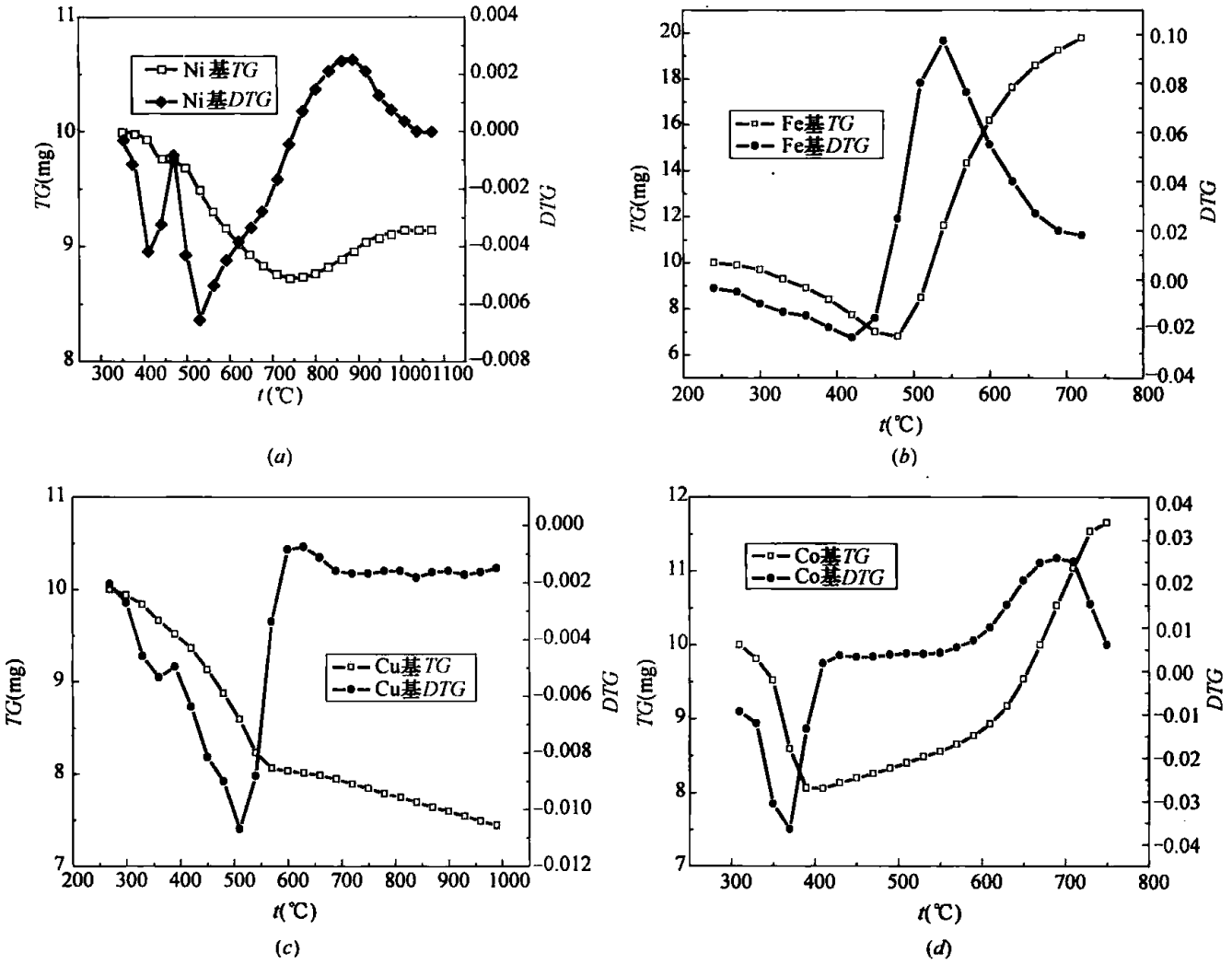


图 7-20 载氧体在 CO 气氛下积炭试验曲线

(a) 制备 Ni 基载氧体在 CO 气氛下积炭试验曲线；(b) 制备 Fe 基载氧体在 CO 气氛下积炭试验曲线；(c) 制备 Cu 基载氧体在 CO 气氛下积炭试验曲线；(d) 制备 Co 基载氧体在 CO 气氛下积炭试验曲线

的情况下对载氧体进行程序升温热重试验，分析其 *TG* 曲线。然后把载氧体样品装入管式炉，让样品与 CO 发生反应。该试验设置两种情形：分别是在不通水蒸气和通入水蒸气的情况下进行。最后将管式炉上反应完的样品放入热天平上进行恒温热试验，再次观察其 *TG* 曲线。并对该样品进行 XRD 衍射，分析其组成。

载氧体在 CO 气氛下进行还原反应，积炭现象是必然会产生，其积炭特性如图 7-20 所示。

观察四种载氧体在 CO 气氛下的热重试验曲线，发现都出现了不同程度的积炭现象。Ni 基载氧体与 CO 从 350℃ 左右开始反应，*TG* 曲线下降，在 440℃到 500℃出现了一个短暂的平台，这可能是因为还原反应与积炭反应的速率相等引起的。到 750℃时，开始增重，说明积炭速率超过了还原速率。Fe 基载氧体与 CO 开始发生反应的温度是 240℃左右，从 480℃左右 *TG* 曲线出现拐点，开始增重。Co 基载氧体与 CO 发生反应时，这两个温度节点分别是 300℃和 390℃。而 Cu 基载氧体与 CO 的反应表现出与其他三种载氧体不同的情形，从 270℃开始发生反应，在 570℃左右时 *TG* 曲线出现拐点，但是样品并没有增重，而是以较为缓慢的速度失重。这就说明 Cu 基载氧体在与 CO 发生反应的过程中，积炭反应没有其他三种情形剧烈，可以在一定程度上抑制积炭。

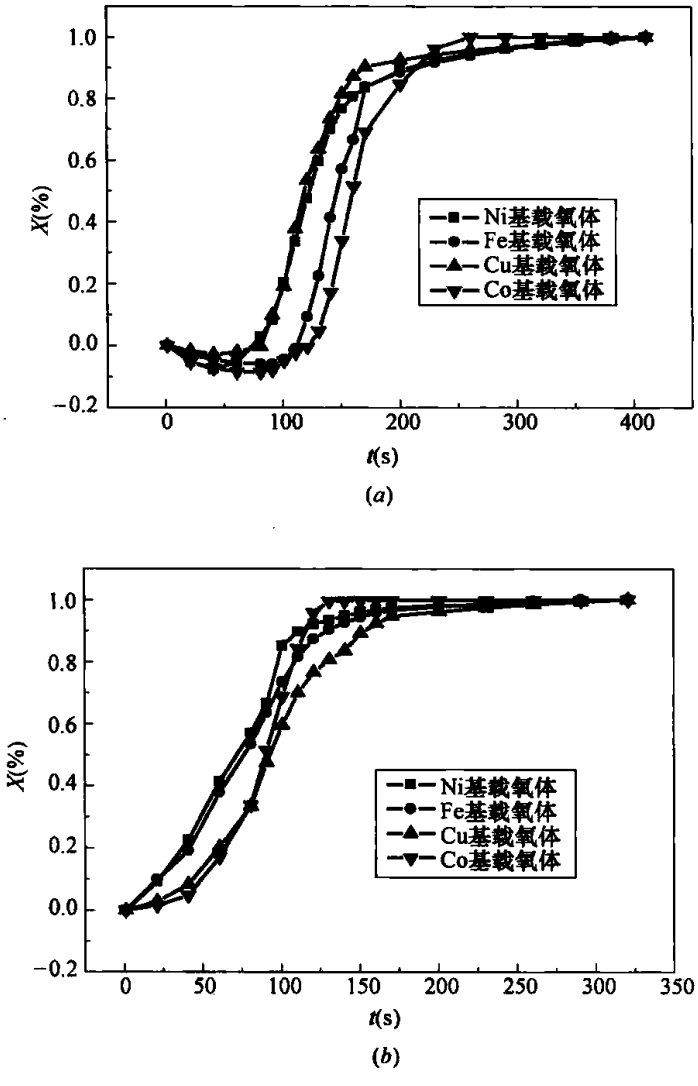


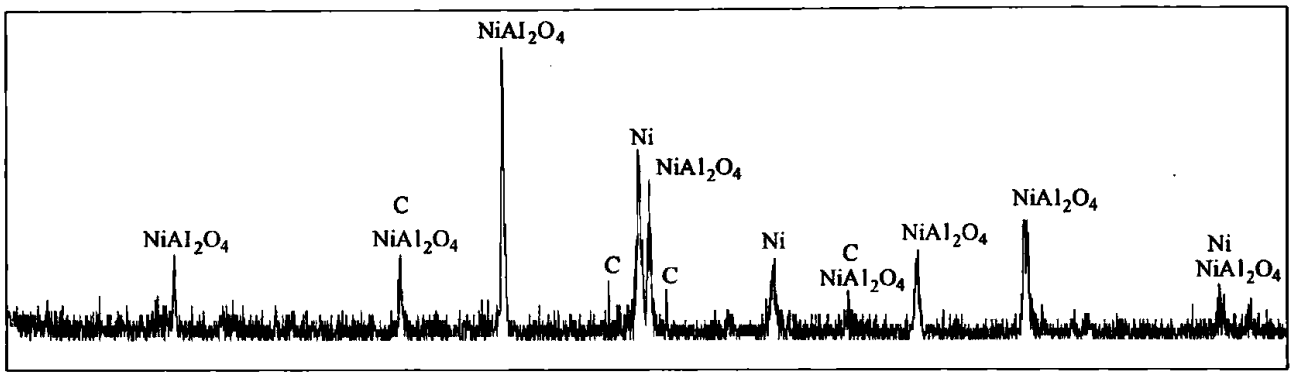
图 7-21　水蒸气的存在对积炭的影响

（*a*）没有通水蒸气；（*b*）通入水蒸气

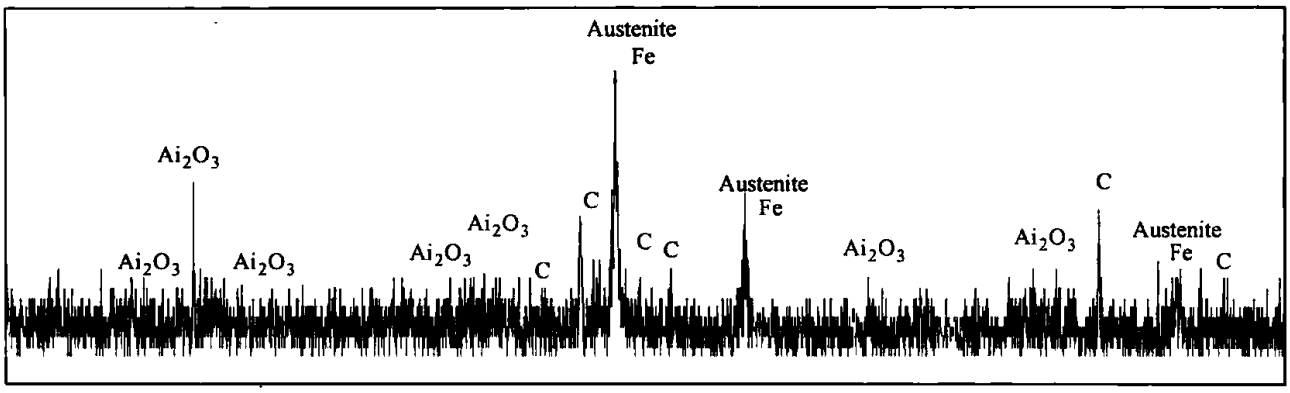
图 7-21 是在管式炉内与 CO 发生反应后的样品又放进热天平在 900℃ 恒温反应时的试验曲线。

图 7-21（*a*）是在没有通入水蒸气的情况下的试验曲线。在反应的初始阶段，样品的转化率 *X* 出现不同程度的下降，这是由于载氧体表面的积炭和空气发生反应的缘故。对四条曲线的失重段进行比较，Co 基载氧体的失重程度最大，然后是 Fe 和 Ni 基载氧体，失重程度最小的是 Cu 基载氧体，这与图 7-20 的曲线显示出的结论是一致的。Ni 基载氧体在 80s 后迅速增重，直至反应结束。而 Fe 基载氧体、Cu 基载氧体、Co 基载氧体分别在 101s、61s、91s 后开始增重，直至曲线先后达到平稳，反应结束。

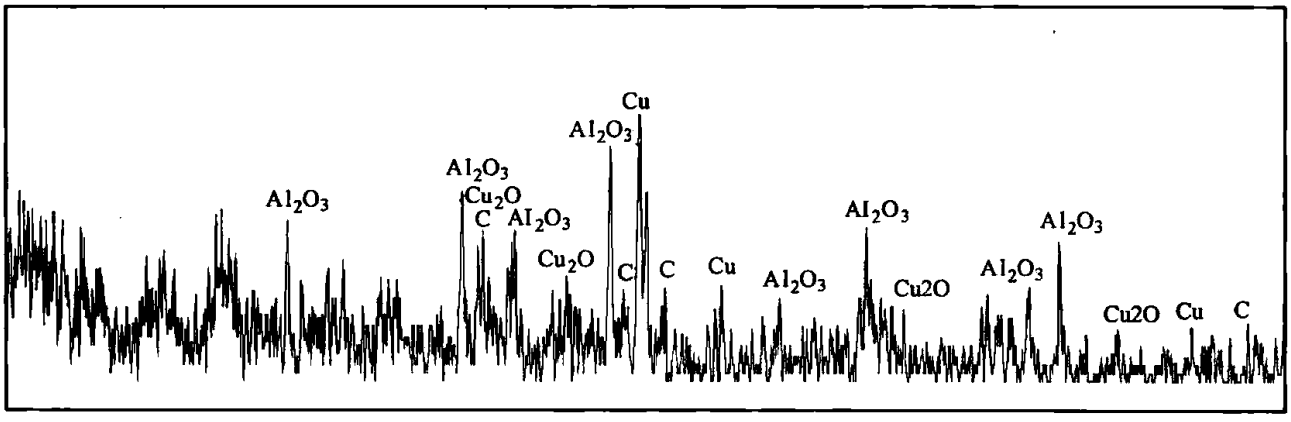
图 7-21（*b*）是在通入水蒸气的情况下得到的试验曲线。图中已经看不到反应初期的失重阶段。载氧体的质量从氧化反应的一开始就增加，这对应着载氧体恢复晶格氧的过程。从这个角度来看，可以说明 CO 还原金属载氧体时，通入水蒸气可以有效抑制积炭。



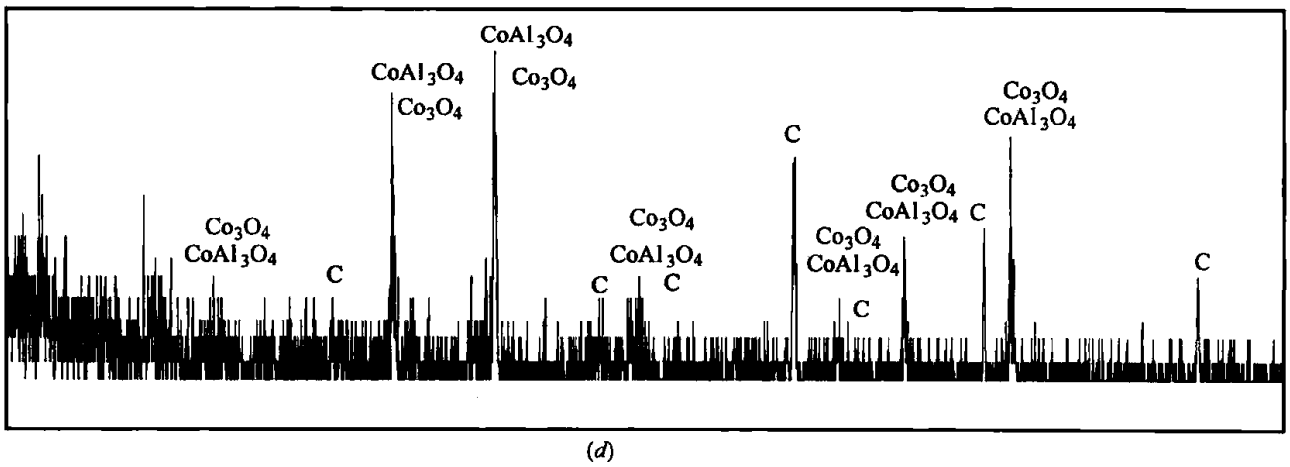
(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

图 7-22　载氧体与 CO 在没有通入水蒸气的情况下反应产物的 XRD 图谱

(*a*) Ni 基载氧体；(*b*) Fe 基载氧体；(*c*) Cu 基载氧体；(*d*) Co 基载氧体

为了进一步验证载氧体与CO反应时，通入水蒸气对抑制积炭有良好的效果，对两种情况下的管式炉试验所得样品进行了XRD衍射试验，分析结果如图7-22和图7-23所示。

对两图进行对比，可以很明显的看出区别，即图7-22（*c*）的特征峰在图7-23中已经消失。这就说明在CO与载氧体发生反应的时候通入水蒸气可以有效抑制积炭。

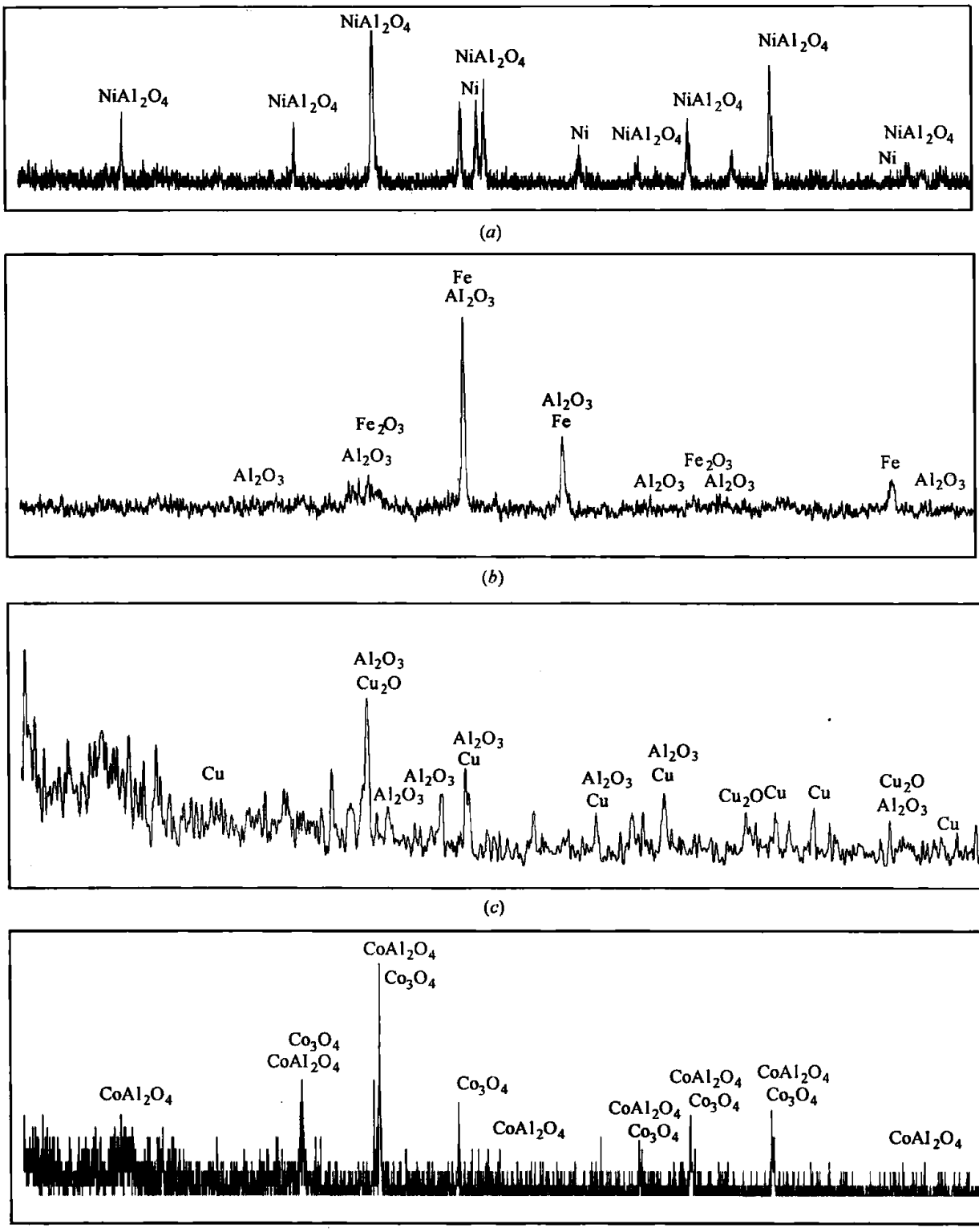


图7-23　载氧体与CO在通入水蒸气的情况下反应产物的XRD图谱

（*a*）Ni基载氧体；（*b*）Fe基载氧体；（*c*）Cu基载氧体；（*d*）Co基载氧体

7.2 富氧燃烧技术

7.2.1 富氧燃烧技术的概述

7.2.1.1 富氧燃烧定义

通常空气中氧的体积含量为20.93%、氮为78.1%及少量惰性气体等。在燃烧过程中只有占空气总量1/5左右的氧参与燃烧，而占空气总量约4/5的氮和其他惰性气体不参与燃烧反应。人们把含氧量大于20.93%的空气叫作富氧空气。一般燃烧过程所用的助燃空气均在自然状态下，亦即氧浓度约为21%。如果用比常规空气含氧浓度高的富氧气体进行燃烧，则称为富氧燃烧，富氧燃烧的极限状态称为纯氧燃烧[86]。

富氧燃烧技术是近代燃烧技术的一大飞跃式进步，富氧燃烧技术能够使火焰温度提高，辐射强度增大，燃烧充分，这一方面使热能的利用率大幅提升[87]；另一方面，富氧燃烧还可以有效减少污染物的排放，因此它是一种高效、节能、环保的燃烧技术，在玻璃工业、冶金工业及热能工程领域中均有应用[88]。

7.2.1.2 富氧燃烧技术的分类

根据目的的不同，富氧燃烧技术大体可以分作以下3类[89]：

（1）以捕获CO_2为目的的富氧燃烧技术，即富氧燃烧CO_2捕集技术。现在气候变暖、降低CO_2的排放已经成为备受关注的国际性的重大课题。解决方案中的一个途径就是将锅炉排出烟气中的CO_2进行分离处置。

（2）以降低有害气体排放为目的的富氧燃烧技术。

（3）以提高锅炉效率为目的的富氧燃烧技术。这类富氧燃烧的主要目的是为了提高锅炉的经济性。

常规的富氧燃烧技术具体有如下几种：预混富氧燃烧、射氧燃烧、纯氧燃烧、混氧燃烧、O_2/CO_2混合富氧燃烧。

预混富氧是在进入燃烧器之前空气便与氧气均匀混合成含氧量为25%～30%左右的富氧空气流，可以有效缩短火焰长度，增强火焰强度。

射氧燃烧技术是在风粉混合物进入炉膛之后的一定距离内加入富氧气流，可以形成局部高温区，促进风粉混合物着火燃烧的良性循环。

纯氧燃烧技术直接以氧浓度为90%左右的氧气代替空气进行燃烧，纯氧燃烧对于提高效率最具潜能，它的优点是产生很低的氮化物排放，但运行费用较高。

混氧燃烧是纯氧燃烧的变种，分别送空气与氧气通过燃烧器，有些情况下可以将氧气燃烧器插入现有的空气燃烧器中。这种方法可以通过使用比预混和射氧更充分的富氧产生更高的效益，其运行成本低于纯氧燃烧，而且火焰形状和放热方式可以通过控制氧气用量来调整。

在上述几种富氧燃烧方式中，纯氧燃烧技术需要消耗巨大的氧气量，制氧设备投资大，而且对现有设备的改造工作量较大，因此不易盲目采用。预混富氧技术主要提高锅炉的整体效率，氧气消耗量也较大，可以适当应用于小型电站锅炉及工业锅炉。射氧燃烧及

混氧燃烧技术对稳燃助燃的作用较为明显，比较适合大型电站锅炉采用。

O_2/CO_2 混合富氧燃烧是利用空气分离获得的纯氧和一部分锅炉排烟构成的混合气体代替空气做化石燃料燃烧时的氧化剂（见图 7-24），这种燃烧方式可以使烟气中 CO_2 的浓度高达 85%以上，可不必分离而将大部分的烟气直接液化回收处理，有利于 CO_2 的捕获与储存，可以有效减少温室气体的排放。

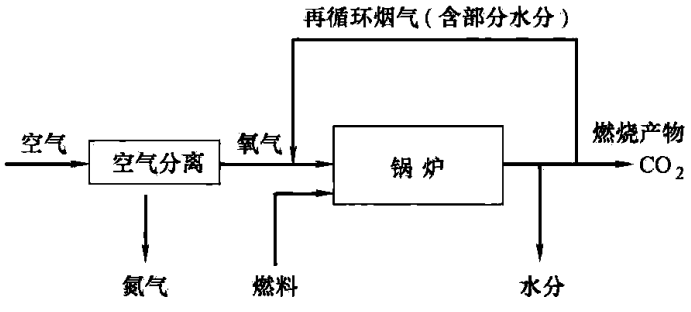


图 7-24　O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术原理图

富氧制备技术是富氧燃烧技术中的关键环节之一，目前的富氧制备技术主要分为三种：（1）深冷法。先将空气压缩，再降温冷却后液化，然后利用氧气、氮气的沸点温度不同实现氮气、氧气分离的目的。深冷法流程设备复杂，操作难度大，成本高，主要适用于大规模高浓度氧气制备。（2）变压吸附制氧（PSA）技术。利用分子筛对不同气体分子吸附性能的差异将气体混合物分开。PSA 制氧流程简单，设备少，费用低，比较适合中小规模和中等浓度的氧气制备。（3）膜法富氧技术。利用空气中各组分透过高分子膜的渗透率不同（氧透过富氧膜的速度比氮快 2～5 倍），在压力差驱动下，将空气中的氧气富集。目前膜法制氧技术得到的氧气浓度为 28%～40%。与深冷法和变压吸附法相比，在获得中等氧浓度的条件下，膜法制氧技术具有设备简单、操作方便、投资少、费用低等优点。膜法制氧技术目前已经在玻璃窑、陶瓷炉、炼钢炉、热风炉等领域得到应用。由于一般工厂没有现成的制氧设备，因此在富氧燃烧推行上最大的阻力在于制氧设备。

7.2.1.3　富氧燃烧技术的特点

富氧燃烧是近代燃烧技术的新突破，它是将燃料在富氧条件中充分燃烧，使热辐射迅速增强的技术。富氧燃烧技术节能潜力巨大，发达国家称该技术为“资源的创造性技术”并已经在燃烧的各个领域开始应用[90]。

富氧燃烧的主要特点如下[91-99]：

（1）提高燃烧强度，加快燃烧速度，促进燃烧完全。

大气中的氧气含量稳定在 21%（高海拔区除外），其余大部分都是氮气。氧气的增多和氮气的减少使得燃烧消耗的空气量及产生的烟气量均减少，火焰温度提高，并且随着空气中氧的质量浓度的提高，理论火焰温度提高的幅度渐渐变小。以甲烷燃烧为例（见图 7-25）：30%富氧空气燃烧时的绝热火焰温度为 2500K，比通常

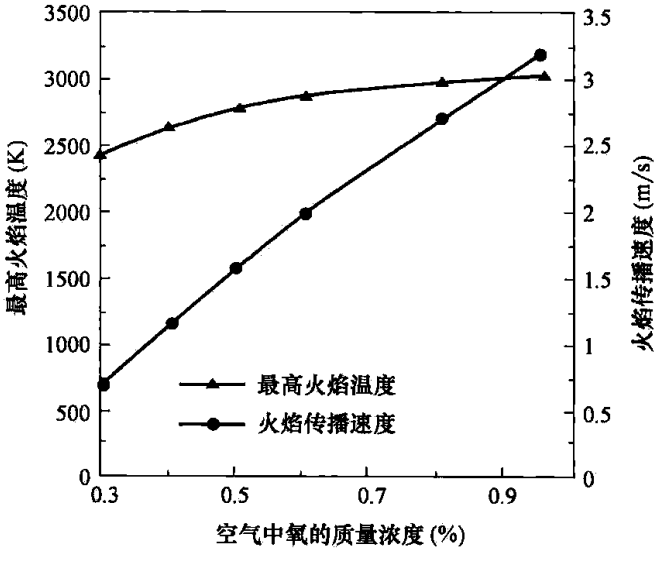


图 7-25　氧气质量浓度对最高火焰温度、火焰传播速度的影响

空气燃烧时的值提高近 300K；氧浓度大于 80%时的绝热火焰温度接近 3000K。氧气的浓度与燃烧速度相关甚大，如氢气在纯氧中的燃烧速度是在空气中的 4.2 倍，天然气则达 10.7 倍。故通过富氧助燃可以提高燃烧强度，加快燃烧速度，同时温度提高有利于燃烧反应，降低机械不完全燃烧损失，达到节能的效果。

（2）减少烟气量，降低排烟热损失。若将空气中的氧气体积比提高到 30%，则所需要的理论空气量降低为原来的 70%，也就是说空气量减少 30%，烟气量也减少 30%。排烟热损失是由于锅炉排烟物理显热造成的热损失，等于排烟焓与入炉空气焓之差。对于大中型电站锅炉，排烟热损失是锅炉热损失中最主要的一项，约为 4%～8%。影响排烟热损失的主要因素为排烟温度和烟气容积。

（3）增加热量利用率。由于富氧空气的助燃，其中氮气等惰性气体成分减少，增加了燃烧反应的反应物浓度和活化分子的有效碰撞次数，因此导致传热效果增强，提高理论燃烧温度，烟气的辐射能力增强，强化了传热，即相同的受热面积，传热量增多。

另外，由于富氧燃烧过程中使烟气量大幅度减低，从而烟气中高辐射率的 CO_2 和水蒸气浓度增加，可促进炉内的辐射传热。

（4）降低着火温度和燃尽温度，提高能源利用率。众所周知，电站锅炉的经济效率是针对其设计煤种、设计参数而言的。而我国电站锅炉供应煤种复杂多变，尤其是偏劣质煤，这就使得锅炉长期偏离额定参数运行，燃烧极不稳定，调峰能力差，常需投油助燃。富氧燃烧气氛下，煤粉的着火温度和燃尽温度均有所降低，因此富氧气氛下有助于劣质燃料的燃烧，使得锅炉燃料适应性强，有利于提高能源利用率，从而达到节能效果。

（5）设备尺寸缩小，燃烧系统的设备投资成本和维护费用降低。富氧燃烧中，燃烧强度提高，传热强化，锅炉受热面减少，锅炉用钢减少，整个锅炉结构更加紧凑，设备投资成本减少。

燃煤锅炉用风一般是用鼓风机加压送入，鼓风机所需机械功率与风机的流量和压力成正比。采用富氧燃烧后，所需理论空气量大幅减少，所以锅炉所配鼓风机尺寸和电耗也会有所减少，对于引风机则有同样的效果。此外，由于烟气量减少，则可以采用较小尺寸的除尘器和较细管径的管道，进而减少厂用电的消耗和管道的投资费用，所以采用富氧燃烧可以节约基建投资费用，从而实现节能。

国内外的研究均表明，氧气的体积分数在 26%～30%左右时最佳。而氧浓度在 26%～30%之间每提升一个百分点火焰温度提高 35℃。当增氧助燃装置产生的气体中氧气的体积分数在 28%左右时，可以有效地将炉温整体提高 50℃左右。氧含量再增加到 30%以上时，火焰温度增加幅度较小，而制氧投资则猛增，经济效益不合理。

富氧燃烧技术宜于推广、应用。既适合新建锅炉，又适合旧锅炉的改造，容易实现，而且试验显示运行状况良好，燃烧稳定。

7.2.2 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术的研究现状

富氧燃烧技术首先是由 Horne 和 Steinburg 于 1981 年提出的，最初主要是运用在冶金、玻璃制备等工业锅炉上。近年来，由于氧气制备技术越来越成熟，富氧燃烧技术也随之快速发展。

燃煤污染物排放中除了烟尘、SO_2、NO_x 外还有 CO_2 等。这些物质所引发的全球性

环境问题，如酸雨、温室效应及臭氧层破坏已引起世界各国的普遍关注。CO_2 是主要的温室气体之一。而在我国，最大的 CO_2 排放源为电厂化石燃料的燃烧。随着能源需求的增加，CO_2 的排放量会不断增加。因此研究燃煤烟气中 CO_2 的回收利用非常重要。但目前燃煤电厂中烟气 CO_2 排放的浓度较低，仅有 3%～15%，而且烟气进入 CO_2 分离设备前，SO_2、NO_x 和灰尘首先需要进行严格地限制，否则其他各种气体对 CO_2 分离会产生很大影响，这样使 CO_2 的分离、回收、处置增加了很大的难度，费用也非常昂贵。如果在燃烧之前，就将空气中的大部分氮气去除，采用纯氧或富氧作助燃剂，则燃烧得到的烟气主要成分将是 CO_2 和水蒸气，这样气体产物中 CO_2 浓度可以提高到 85%以上，使得 CO_2 的回收与处置能够得到很好的控制。这就是 O_2/CO_2 混合富氧燃烧 CO_2 捕集系统的基本原理。该技术中，氧气通过空气分离过程预制并与循环烟气混合成 O_2/CO_2 混合物之后，再供给到燃烧单元。氧气浓度可以通过改变循环烟气比例得以调整，这样系统可以达到富氧燃烧的目的。

与传统的空气燃煤燃烧（CCA）相比，O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术（CCO）具有以下几个优势：

（1）从排烟中回收 CO_2 变得容易；（2）燃烧效率因高 O_2 浓度而被提高，总体烟气排放减少；（3）SO_2、NO_x 量大幅度地减少；（4）简化并减小烟气处理系统尺寸；（5）通过减少烟气排放来提高锅炉效率；（6）燃烧温度受部分烟气再循环控制，使运行及煤种的选择上更灵活。这样锅炉的效率因热量损失的减少而提高，电耗减少，净效率增加，尽管氧气的生产设备以及 CO_2 压缩需要增加制氧的电力消耗，对最终的效率有影响，但从整体上来看，此方法仍是可行的。

目前，国内外对富氧燃烧技术的研究主要集中在煤粉炉上。在对 O_2/CO_2 气氛下煤的燃烧特性、循环烟气下污染物的释放特性、O_2/CO_2 混合富氧燃烧经济性和对锅炉热效率的影响等方面进行了研究。日本北海道工业研究所、荷兰 Delft 科技大学、波兰 Czestochowa 科技大学、加拿大 Ottawa 能源科技中心、芬兰 Lappeenranta 科技大学、美国 ALSTOM 以及国内的浙江大学等几个国家和机构对流化床富氧燃烧技术进行了相关的研究，研究重点主要是流化床富氧燃烧的燃烧机理、NO_x 和 SO_2 的排放特性以及氧气浓度对 CFB 锅炉设计的影响等。

7.2.2.1 O_2/CO_2 混合富氧燃烧对燃料燃烧特性的影响

国内外对 O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧特性的研究主要集中在煤粉着火温度、火焰传播速度、燃烧速率、着火稳定性及燃尽率等方面。

在 O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧受环境气氛的影响较大，与空气气氛相比，O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧火焰不稳定且颜色发黑，未燃尽碳含量较高。同时发现，火焰的传播速度明显低于 O_2/N_2、O_2/Ar 气氛下，提高 O_2 浓度可使其有所改善，主要原因在于高比热的 CO_2 使得煤粉着火延迟。Nozaki Tohohiro[100]在 IHI 的 1.2MW 煤粉燃烧试验台上的试验以及 Edward Furimsky[101]采用 FACT（facility for analysis of chemical thermodynamics）方法的计算也都证明了这一点。LiuHao 等人[102]在 20kW 的下行火焰燃烧器（down-fired combustion）试验台上的研究指出，30%O_2/70%CO_2 的气氛燃烧时可获得相对较高的碳燃尽率以及与空气气氛下相当的燃烧温度。

在 O_2/CO_2 气氛下，高浓度 CO_2 的存在加速了煤焦颗粒的气化反应，研究发现，煤焦与 O_2 的反应机理并未因高浓度 CO_2 的存在而受到影响，其负面效应主要在于使得煤焦反应速率下降；通过模型计算与 O_2/CO_2 气氛下煤粉燃烧试验结果的对比，发现当模型考虑煤焦与 CO_2 的反应时，其计算结果与试验完全吻合[103,104]。

刘彦利用热天平研究了煤粉在 O_2/CO_2 气氛下的燃烧特性，并与空气气氛下的试验结果加以比较，发现 O_2/CO_2 气氛与空气气氛燃烧情况相比，着火温度、最大速率时的 T_{max}、燃尽温度 T_h 都有明显的降低，降低的程度据不同的煤种而异[105]。

毛玉如的研究也证明了在 O_2/CO_2 气氛下煤能够稳定燃烧，但燃烧效率略低于相同 O_2 浓度的 O_2/N_2 气氛下的燃烧效率。不同的研究者都认为，由于 CO_2 具有较高的比热，仅用 CO_2 取代 N_2 会使得燃烧温度及稳定性大大下降，提高送风含氧量可使其得到明显改善[106]。

7.2.2.2 O_2/CO_2 混合富氧燃烧中 SO_2 的排放特性

目前关于 O_2/CO_2 气氛下 SO_2 排放特性的研究主要集中在 SO_2 释放规律、石灰石脱硫机理以及脱硫效率等方面。

王宏等人进行了 O_2/CO_2 气氛下燃煤 SO_2 排放特性的研究[107]，实验发现，O_2/CO_2 气氛下，SO_2 生成速度加快，生成量较空气气氛下明显降低，高浓度的 CO_2 气氛更有利于 SO_2 排放量的降低；在 O_2/CO_2 气氛下燃煤过程中产生了过渡态的硫化物 COS，而且随气氛中 CO_2 浓度的增加也略有增加。

对煤灰的元素分析可知，煤灰的自固硫能力强是 O_2/CO_2 气氛下 SO_2 的排放量较少的重要原因之一。在 O_2/CO_2 混合富氧燃烧中，SO_2 排放特性还受 O_2 浓度、CO_2 浓度、温度及固硫剂等各参数的影响。

Croiset[108]发现在 O_2/CO_2 气氛下 SO_2 的转化率由空气气氛下的 91%下降为约 64%，作者认为其主要的原因可能在于 SO_2 向 SO_3 的转化及其在飞灰上的沉积减少，高浓度 CO_2 的存在使得 SO_2 析出呈现双峰结构，在贫燃区随燃料/氧化学当量比 φ（φ 为理论需氧量与实际供氧量的比值）的增大而增加，但 $\varphi>1.2$ 后稍有下降，其原因是 SO_2 被还原成 H_2S、COS、CS_2 等含硫物质的结果。

研究发现 O_2/CO_2 煤粉燃烧系统炉内喷钙脱硫效果比常规方式高 3～5 倍。因为高浓度的 CO_2 存在抑制了石灰石的分解，使得煅烧与脱硫同时进行，既改善了脱硫剂煅烧产物的空隙结构，又避免了脱硫产物 $CaSO_4$ 对空隙的堵塞。而且石灰石加入对 SO_2 排放也起到抑制作用。

O_2/CO_2 气氛较空气气氛的脱硫效率有较大提高，并且这种优势在一定范围内随温度的升高以及 CO_2 浓度的增加而更加显著。主要原因是：（1）烟气再循环使 SO_2 的实际停留时间被延长，SO_2 在炉内富集浓度增大；（2）由于 SO_2 浓度高抑制了 $CaSO_4$ 分解；（3）高浓度 CO_2 条件下，石灰石的直接硫化作用。

7.2.2.3 O_2/CO_2 混合富氧燃烧中 NO_x 的排放特性

对于富氧燃烧技术来说，对氮氧化物排放量的影响是两方面的：一是由于富氧燃烧的

节能效果，在能耗需求量不变的条件下，由于燃料消耗量降低而导致氮氧化物的减排；另一方面，由于富氧空气燃烧时烟气中的 O_2 浓度增大，燃烧时火焰温度提高，导致火焰中热力型氮氧化物产生量有所增加（O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术除外）。

由富氧燃烧的特点可知，在保证高温、高效率火焰的基础上开发一种减少 NO_x 生成的技术是推动富氧燃烧技术的关键。

前人研究发现，O_2/CO_2 气氛下 NO_x 排放是常规空气燃烧的 25%。在常规煤粉燃烧中，当过量空气系数由 0.8 变化到 1.2，燃料 N 转化率会由 6%增长到接近 35%，而 Hu Y等人[109]发现，在 O_2/CO_2 气氛下燃料 N 转化增长率非常小，这主要是由于生成的 NO_x 又循环分解掉了；同时发现燃烧区域循环的 NO_x 逐渐减少，循环的 NO_x 和燃料 N 的相互作用对减少 O_2/CO_2 燃烧技术中的 NO_x 排放都有一定的作用；另有研究也发现，循环 CO_2 浓度的提高对 NO 减少无明显的作用。对一个煤种在不同气氛和工况条件下 NO_x 的生成过程的研究发现，O_2/CO_2 气氛与温度、钙硫比等因素的联合作用对煤燃烧过程中 NO_x 的生成影响比较明显；CO_2 的存在有利于氧化性气氛下 NO 的削减，在煤燃烧过程中，较之空气气氛，CO_2 的存在使 NO 减少，特别对于高挥发分煤，排放量降低达 50%左右，这主要是由于 CO_2 的存在使得 CO 浓度升高，CO 还原了一部分 NO。另一方面，CO_2 的大量存在使燃烧介质发生变化，对 NO 的还原起了催化作用。CO_2 的存在使得钙基脱硫造成的 NO 排放增加的幅度大大降低，因在 O_2/CO_2 气氛下，CaO 的催化作用降低，从而与空气气氛相比，NO_x 的生成相对减少。

德国亚琛大学的 Reinhold Kneer，Hannes Stadler 等人[110]对富氧燃烧产生的氮氧化物进行了试验研究。先后比较了空气、$O_2/CO_2=O$ 和富氧循环烟气 3 种氧气氛围下，涡流式燃烧和无焰燃烧中氮氧化物的排放规律，着重分析了氧含量对 NO_x 的生成和减少的影响。研究结果表明：随着氧含量的增加，对于空气、$O_2/CO_2=O$ 两种燃烧模式，NO_x 的排放均相应增加；在涡流燃烧中，烟气再循环方式可以使 NO_x 的排放减少 50%，而无焰燃烧情况下，烟气再循环相比于 $O_2/CO_2=O$ 减少 40%；$O_2/CO_2=O$ 燃烧中，富氧体积浓度在 18%～27%时，富氧因素对 NO_x 排放没有很大影响。而且研究中还发现，水蒸气抑制了燃料型 N 的中间产物进一步氧化成 NO_x。这个结果说明了在降低 NO_x 排放中更适用采用湿烟气循环，但这个发现还需要更多试验研究来证实[111-113]。

华北电力大学刘彦[114]借助沉降炉研究了空气与 O_2/CO_2 气氛下不同煤种、温度、过量空气系数对燃煤过程中 NO_x 排放特性的影响。试验研究表明：与空气情况相比，O_2/CO_2 气氛下 NO 析出峰值都较空气下小。主要是由于 CO_2 气氛下燃煤中碳与 CO_2 反应，CO 局部生成量远大于空气条件下，从而促进了 NO 的还原；温度是影响 NO 排放的重要因素，随着温度的升高 NO 的析出在逐渐增大，而同空气气氛相比，O_2/CO_2 气氛下，NO 的析出要比空气气氛下少很多。

O_2/CO_2 混合富氧燃烧采用烟气再循环，而烟气的循环倍率对 NO_x 生成量产生很大的影响，图7-26给出烟气中 NO 和 CO_2 量随着循环倍率变化的情况。

研究得出以下结论：

（1）烟气中 NO、CO 和 N_2 浓度随着循环倍率的增加而增大，这主要是由于再循环烟气的富集作用造成的。

（2）烟气中 O_2 浓度随着循环倍率的增大而减小。

（3）随着循环倍率的增大，烟气中NO的浓度增大。但由于排放的烟气量随着循环倍率的增大而减少，所以随着循环倍率的增大，NO的排放量总量是减小的。

（4）随着循环倍率的增加，烟气中CO_2浓度变大。增大循环倍率会增加成本，影响锅炉的运行状况。因此，建议采取循环倍率0.7。

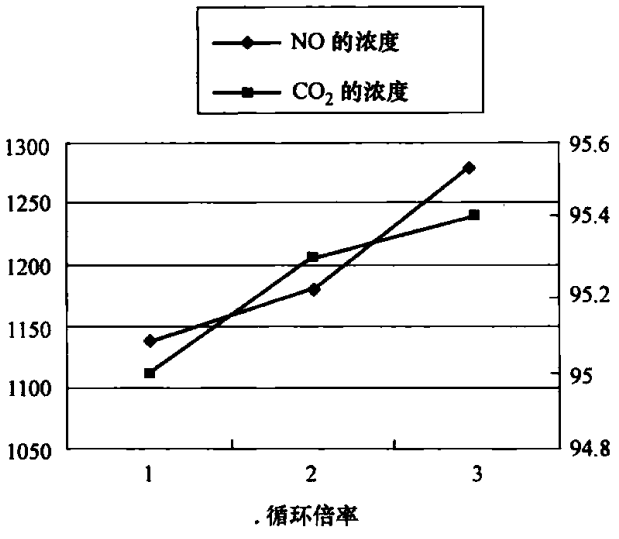


图7-26　NO、CO_2随循环倍率变化曲线图

注：左纵坐标代表的是NO的浓度，mg/Nm³，右纵坐标代表的是CO_2浓度，%

华中科技大学的初琨[115]也做了相关的试验，由表7-4和图7-27可知：

（1）同空气工况比较，O_2/CO_2、O_2/CO_2+Ca、O_2/RFG和O_2/RFG+Ca（RFG是循环烟气）。四种工况下的NO_x排放都有不同程度的降低，其中O_2/RFG工况下NO_x排放指标为718.75mg/Nm³，特别是考虑了循环倍率后，烟气循环工况排放指标还要更低，这说明该技术确实能很大程度的降低NO_x的排放，高浓度的CO_2对于NO_x的还原是很有利的。

（2）对于O_2/CO_2和O_2/CO_2+Ca两种不同工况，NO_x的排放明显不同，在加了Ca之后，NO_x的排放有明显的降低，以空气为基准，排放从1256.79mg/Nm³降低至308.04mg/Nm³，脱氮效率从33.20%可增加到84.73%；同样对于O_2/RFG和O_2/RFG+Ca工况，排放从718.75mg/Nm³降低至472.32mg/Nm³，这都说明在富氧燃烧技术中喷钙可以极大地提高脱氮效率。

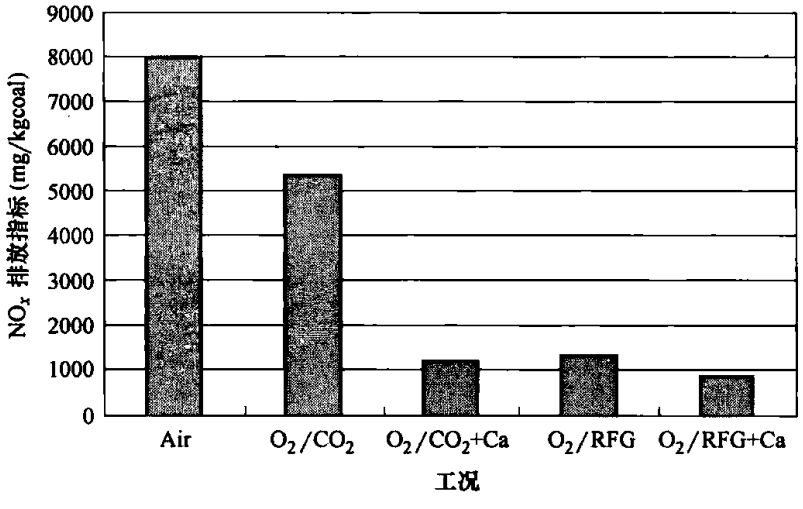


图7-27　NO_x排放指标对比图

为了弄清试验过程中燃料/氧化学当量比（S）对NO_x排放特性的影响，东南大学的赵长遂教授[116]利用沉降炉在O_2/CO_2和O_2/N_2气氛下对煤粉燃烧过程中NO_x排放特性进行试验，研究了不同的燃料/氧化学当量比对燃煤过程中NO_x的排放特性的影响，并对两种燃烧方式下NO_x的排放特性进行对比。从图7-28可知，烟气中NO_x质量浓度开始

时随 S 值的升高而升高，当 S 值接近 1 时达到最大值，此后，NO_x 质量浓度又随 S 值的升高而降低。图 7-29 为每克煤中氮转化为 NO 的量（m（NO））来表示 NO_x 的排放量随 S 值的变化。可以看出，每克煤 NO_x 的生成量随 S 值的增加而减小。

尾部烟气中 NO_x 的浓度 **表 7-4**

工况	NO_x(mg/Kg coal)	NO_x(mg/Nm^3)	脱销率(%)
Air	8014.65	1437.50	
O_2/CO_2	5354.16	1256.79	33.20
O_2/CO_2+Ca	1223.67	308.04	84.73
O_2/RFG	1329.48	718.75	83.41
O_2/RFG+Ca	873.66	472.32	89.10

Hu 等[117,118]报道了与此排放趋势相同的研究结果。在贫燃料区（$S<1$），由于煤与进气量的比例随 S 值的升高而增大，系统中 NO_x 生成的总量随 S 值的增加而增加，所以烟气中 NO_x 质量浓度随 S 的升高而升高；而由于在氧化性气氛中，S 值越小，燃料氮转化为 NO_x 越多，从而造成每克煤 NO_x 的生成量随 S 值的增加而减小。随着 S 值的增加，气氛由氧化气氛转变为还原性气氛，燃料氮更有利于转化为 HCN 和 NH_3，而且已生成的 NO_x 更易于通过均相还原反应转化为 N_2。另外，随 S 值的增加，气氛中 CO 体积浓度迅速升高，如图 7-30 所示，系统中 CO 的体积浓度升高，使得更多的 NO_x 在未燃烧碳表面通过 NO/CO/Char 反应被还原为 N_2，两方面的因素导致系统中 NO_x 生成量减少，所以在富燃料区（$S>1$），烟气中 NO_x 的质量浓度随 S 值的升高而减小。

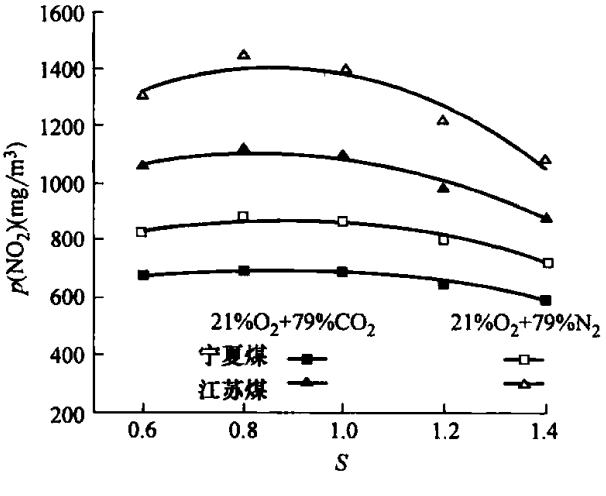


图 7-28 燃料/氧化学当量比对 NO_x 生成的影响

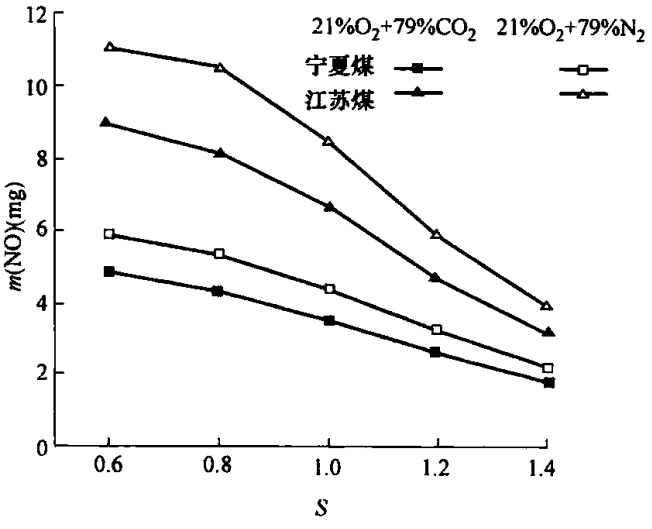


图 7-29 m（NO）对 NO_x 生成的影响

总之，采用 O_2/CO_2 煤粉燃烧，由于热循环的加入，使得在低燃料消耗时达到与空气条件下同等的燃烧强度，同时实现低 NO_x 的排放。低 NO_x 排放的主要原因在于：(1) O_2/CO_2 气氛下没有 N_2，在 1200～1300℃的温度区域里避免了快速型 NO_x 的生成；(2) O_2/CO_2 气氛中含有大量的 CO_2，同时也生成了大量的 CO，所以有更多已生成的 NO_x 被还原成 N_2；(3) 烟气再循环一方面使炉膛内的温度降低，另一方面增加了 NO_x 的反应时间，使得更多的 NO_x 被还原；(4) O_2/CO_2 气氛下抑制了燃料氮生成 NO_x，使

得 NO_x 的转化率降低；（5）循环 NO_x 与燃料氮的相互作用使 NO_x 生成量降低，从而促使了 NO_x 排放量的减少。

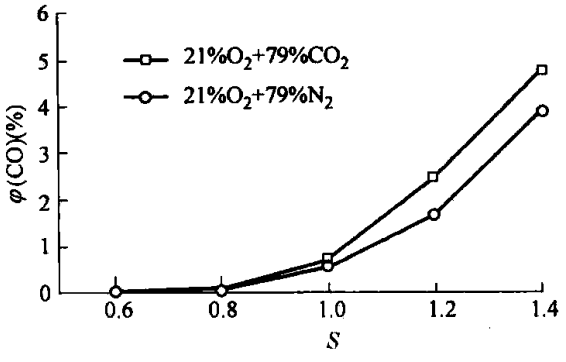


图 7-30　烟气中 CO 随燃料/氧化学当量比的变化（江苏煤）

7.2.2.4　O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术的应用现状

由于 O_2/CO_2 混合富氧燃烧有实验理论研究的支持，目前它已逐步走向中试规模工业应用阶段，而且部分独立组件已实现商业化运行。在 1990～1995 年，EC Joule Thermie 项目完成了第一座大型 35MWe 富氧燃煤燃烧器改造测试。自此，O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术得到了快速发展。由表 7-5 可以看出，自 2007 年后，O_2/CO_2 混合富氧燃烧中试规模和有 CCS（CCS 为 CO_2 的捕集与封存技术）的示范电站相继启动。预计在 2014～2018 年前后完成 50～300MWe 的完整规模示范电站，并在 2020 年使 O_2/CO_2 混合富氧燃烧达到商业化运行。

O_2/CO_2 混合富氧燃烧的示范电站　　表 7-5

项目名称	地点	MWth	启动年份	锅炉类型	主要燃料	CO_2 处理
B&W	美国	30	2007	中试煤粉炉	烟煤、次烟煤、褐煤	—
Jupiter	美国	20	2007	工业锅炉、无烟气再循环	天然气、煤	—
Oxy-coal UK	英国	40	2009	中试煤粉炉	烟煤	—
Alstom(Windsor Facility)	美国	15	2009	中试煤粉炉	烟煤、次烟煤	—
Vattenfall	德国	30	2008	中试煤粉炉	褐煤	有 CCS
Toal,Lacq	法国	30	2009	工业锅炉	天然气	有 CCS
Callide	澳大利亚	90	2011	30MWe	烟煤	有 CCS
CIUDEN-PC	西班牙	20	2010	中试煤粉炉	烟煤、褐煤、煤焦	有 CCS
CIUDEN-CFB	西班牙	30	2010	中试 CFB	烟煤、褐煤、煤焦	有 CCS
ENEL HP Oxy	意大利	48	2012	中试厂	煤	
HBPA-Michigan/Praxair	美国	225	2014	～75MWe	烟煤	有 CCS
Vattenfall(Janschwalde)	德国	～1000	2014	～300MWe	烟煤	有 CCS
Endesa/CIUDEN	西班牙	～1000	2015	～300MWe	—	有 CCS
Black Hills Power/B&W/AL	美国	～400	2015	～100MWe	—	有 CCS
KOSEP/KEPRI Yongdong	韩国	～400	2018	～100MWe	—	—

注：MWth 为兆瓦，热功率单位；MWe 为兆瓦，电功率单位；CFB 为循环流化床锅炉。

O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术的主要挑战是锅炉火焰和热传输的特征以及防止空气泄漏进入炉内等问题。况且许多现有锅炉没有设计防止漏气装置，需要更新所有锅炉可能是困难的。用氧气代替空气燃烧，它具有更高火焰温度，可提高热效率，而且在循环烟气中 CO_2 的比热较空气高且水蒸气的含量也高，使燃烧推迟，这需要对锅炉和燃烧器进行改进研究。

目前，电站锅炉采用 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术后，热效率随富氧量的增加而提高的幅度、锅炉内辐射换热与对流换热发生的变化以及由此带来的锅炉改造、锅炉的安全经济运行、燃烧机理、水蒸气对材料的腐蚀等问题都亟待更加深入地去了解。尽管空气压缩和

分离技术在当今工业发展中是很普通的方法，但目前要研制大型空气分离设备使电站锅炉能应用 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术，并解决由空气分离而产生的大量副产品氮气找到合适的利用途径等问题都有待深入研究。

综合目前研究成果可以认为，现有火电厂采用 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术和二氧化碳捕捉技术是可行的，而且实验研究和数值模拟都显示 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术不仅能使分离收集 CO_2 容易进行，还同时具备相当低的 NO_x 排放和较高的脱硫效率功能。被作为一种节能并且对环境能实现零排放的清洁燃烧技术，现已在中试规模实验中示范，部分独立组件在所需规模下已实现商业运行，使得 O_2/CO_2 混合富氧燃烧技术比其它可选择的 CO_2 捕获技术更具经济竞争力。但在燃烧机理、传热计算、NO_x 形成机理及锅炉设计等方面还需要做进一步的工作。

7.2.2.5 O_2/CO_2 混合富氧燃烧中 CO_2 的捕集和储存技术

2009 年 12 月 7 日～18 日在丹麦首都哥本哈根召开的联合国气候变化大会上，192 个国家的环境部长和其他官员们在哥本哈根一起商讨《京都议定书》一期承诺到期后的后续方案，就未来应对气候变化的全球行动签署新的协议（《联合国气候变化框架公约》）。这是继《京都议定书》后又一具有划时代意义的全球气候协议书。毫无疑问，其对地球今后的气候变化走向将产生决定性的影响。

1850 年全球 CO_2 排放量仅为 2 亿 t，到 2005 年则增加到 259 亿 t。这其中，全球化石燃料的消费主要集中在工业、电力和交通运输部门，其 CO_2 排放量约占全球 CO_2 排放总量的 63.09%～72.96%。如何减少大气中的 CO_2 排放量，科学家们已经想了各种办法，其中碳捕获与存储技术，也叫 CCS 技术（即 Carbon Capture and Storage 的缩写）已经成为全球探讨的焦点。

碳捕获和封存（以下简称 CCS）是一种将工业和能源排放源产生的 CO_2 进行收集、运输并安全存储到某处使其长期与大气隔离的过程。CCS 主要由捕获、运输、封存三个环节组成。

CO_2 的捕获，指将 CO_2 从化石燃料燃烧产生的烟气中分离出来，并将其压缩的过程。目前主要有燃烧后分离（烟气分离）、燃料前分离（富氢燃气路线）、富氧燃烧和工业分离（化学循环燃烧）四种不同类型的 CO_2 收集与捕获系统，每种捕获技术的技术特点及其成熟度见表 7-6。

碳捕获技术特点与现状 **表 7-6**

碳捕获技术	技术特点	发展现状
工业分离	利用工业材料分离固碳，技术成熟，但应用有限	成熟市场
燃烧后分离	过程简单，但 CO_2 浓度低，化学吸收剂较昂贵	技术可行
燃烧前分离	CO_2 浓度高，分离容易，但过程复杂，成本高	技术可行
富氧燃烧	CO_2 浓度高，但压力较小，步骤较多，供氧成本高	示范阶段

燃烧后捕获与分离主要是烟气中 CO_2 与 N_2 的分离。化学溶剂吸收法是当前最好的燃烧后 CO_2 收集法，具有较高的捕集效率和选择性，而能源消耗和收集成本较低。除了化学溶剂吸收法，还有吸附法、膜分离等方法。

富氧燃烧系统是用纯氧或富氧代替空气作为化石燃料燃烧的介质。燃烧产物主要是CO_2和水蒸气。水蒸气冷凝后，烟气中的CO_2含量在80%～98%之间。这样高浓度的CO_2经过压缩、干燥和进一步的净化可进入管道进行存储。

图7-31给出了不同空气氧含量燃烧产物中CO_2的浓度变化。从富氧空气燃烧和普通空气燃烧对比可以看出，富氧空气氧含量为25%时，烟气中的CO_2浓度是普通空气燃烧的1.18倍；富氧空气氧含量为29%时，烟气中的CO_2浓度是普通空气燃烧的1.36倍。

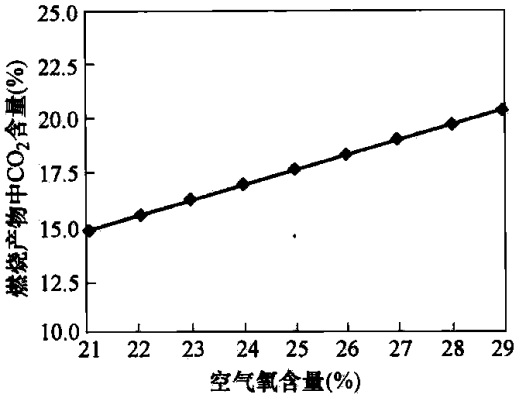


图7-31 不同空气氧含量燃烧产物中CO_2的含量

在富氧燃烧系统中，由于CO_2浓度较高，因此捕获分离的成本较低，但是供给的富氧成本较高。

根据O_2/CO_2燃烧流程的特点，O_2/CO_2燃烧CO_2捕集系统可以分为间接加热富氧燃烧系统和直接加热富氧燃烧系统。图7-32和图7-33分别为间接和直接加热富氧燃烧系统示意图。

间接加热富氧燃烧系统是目前最接近工业应用的富氧燃烧发电技术。其关键技术在于富氧燃烧特性的研究以及燃烧器的设计与制造，尤其是材料方面的问题。目前已经有多个针对工业供热和发电厂的间接加热富氧燃烧示范装置，主要测试了煤炭和天然气富氧燃烧、传热、污染物形成与控制方面特性。

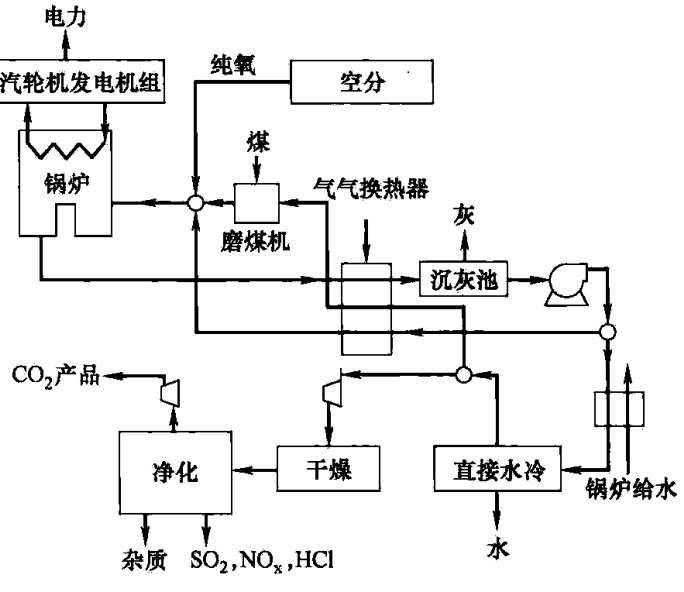


图7-32 间接加热富氧燃烧捕集系统流程示意图

直接加热富氧燃烧系统目前还处于早期研发阶段，其关键技术在于燃气轮机的设计与制造，尤其是燃烧室和透平的设计，此外系统集成与优化也非常的重要。

这种直接加热富氧燃烧技术能够在现有的蒸汽轮机上（入口温度为565℃）应用，未来可应用于入口温度达1300℃以上的燃气轮机上。最关键的燃烧技术能够通过改造现有的火箭发动机获得，透平可在现有的燃气透平的基础上进行改造。

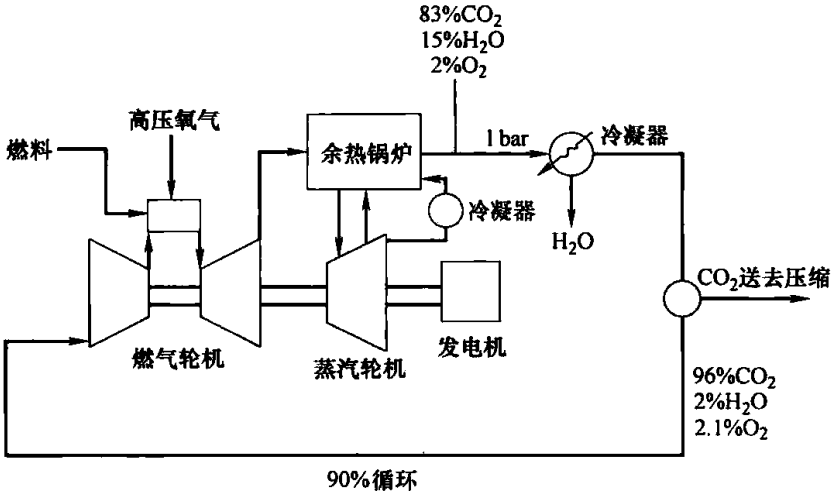


图 7-33　直接加热富氧燃烧捕集系统流程示意图

富氧燃烧系统的烟气净化技术对于提升设备的可靠性和寿命，符合环保要求，满足 CO_2 捕集要求都是非常重要的。目前，已经开发出来的技术能够高效脱除 NO_x、SO_x 和 Hg，从而可以满足 CO_2 的压缩与封存条件。

采用富氧燃烧后排放烟气的一个主要变化是烟气中的氮气量大量减少，从除尘的角度看，在总尘量不变的情况下，由于空气量的减少导致烟气量减少，烟气中的粉尘浓度增大，有利于除尘收集，同时除尘设备的体积也可以相应减小。

为了实现同时控制 SO_2、NO_x、CO_2 的排放目标，目前的发展趋势是：先将空气中的 N_2 分离得到高浓度 O_2，再和锅炉尾部再循环烟气（约 85%CO_2）混合后作为一次风送煤粉入炉膛，大部分 O_2 与其余 CO_2 混合作为二次风使煤燃尽，这就是煤的再循环燃烧。试验证明，在 O_2/CO_2 的环境下，NO_x 的生成量由于 N_2 的分离而大大减少，在液化处理以 CO_2 为主的烟气时，SO_2 同时也被液化回收。这种循环燃烧方式具有向大气“零”排放的特点。

燃烧前捕获系统主要有两个阶段的反应。首先，化石燃料先同氧气或者蒸汽反应，产生以 CO 和 H_2 为主的混合气体（称为合成气），其中与蒸汽的反应称为“蒸汽重整”，需在高温下进行；对于液体或气体燃料与 O_2 的反应称为“部分氧化”，而对于固体燃料与氧的反应称为“气化”。待合成气冷却后，再经过蒸汽转化反应，使合成气中的 CO 转化为 CO_2，并产生更多的 H_2。最后，将 H_2 从 CO_2 与 H_2 的混合气中分离，干燥的混合气中 CO_2 的含量可达 15%～60%，总压力为 2～7MPa。CO_2 从混合气体中分离并捕获和存储，H_2 被用作燃气联合循环的燃料送入燃气轮机，进行燃气轮机与蒸汽轮机联合循环发电。

这一过程也即考虑碳的捕获和存储的煤气化联合循环发电技术（IGCC）。从 CO_2 和 H_2 的混合气中分离 CO_2 的方法包括变压吸附、化学吸收（通过化学反应从混合气中去除 CO_2，并在减压与加热情况下发生可逆反应，同从燃烧后烟道气中分离 CO_2 类似）、物理吸收（常用于具有高的 CO_2 分压或高的总压的混合气的分离）、膜分离（聚合物膜、陶瓷膜）等。

CO_2 的运输，指将分离并压缩后的 CO_2 通过管道或运输工具运至存储地。第一条长距离的 CO_2 输送管道于 20 世纪 70 年代初投入运行。在美国，有超过 2500km 的 CO_2 输送管道，通过这些管道，每年有大约 40×10^6t 的 CO_2 被运输到德克萨斯州用于强化采油。

碳封存是指将捕获、压缩后的 CO_2 运输到指定地点，如地下盐水层、废弃油气田、煤矿等地质结构层或者深海海底或海床以下的地质结构中进行长期封存的过程。这个过程涉及许多在石油和天然气开采和制造业中研发和普遍应用的技术，如用泵向井下注入 CO_2，并通过在井底部的凿孔或筛子使 CO_2 进入岩层。此外，CO_2 回注油田可以提高采油率，在煤层中注入 CO_2，可以回收煤层气，这个过程也就是通常所说的强化采油（EOR）和强化采煤层（ECBM）。目前，主要的封存方式有地质封存、海洋封存和碳酸盐矿石固存等。另外，一些工业流程也可在生产过程中利用和存储少量被捕获的 CO_2。

《京都议定书》的生效为人类共同应对气候变化增添了希望，但通过提高能效、使用可再生能源等来减少 CO_2 排放的技术手段仍比较单一，而以能源驱动的现代社会，化石燃料仍将继续是主要的能源供给，CO_2 等温室气体的减排面临巨大压力。要实现温室气体浓度稳定在一定水平，还需要采用综合的减排措施。

虽然 CCS 作为一种消除温室气体的根本技术途径，具有很大的发展潜力，但它的应用将极大地改变传统的能源生产方式，影响经济成本；对地质结构、海洋生态、人体健康和地球循环系统具有极大不确定性，影响人类生存环境；它的应用还将改变人们现有认知、现存法律法规及政策，影响社会承受度。因此，在 CCS 的发展的基础上，我们要加强与国际合作，积极利用国外的资金和技术，适应我国的经济社会发展现状，进行谨慎部署、推广应用。

参 考 文 献

[1] 陈文颖，高鹏飞，何建坤. 二氧化碳减排对中国未来 GDP 增长的影响. 清华大学学报（自然科学版），2004，44 (6)：744-747.

[2] 郎一环，王礼茂，李岱等. 全球资源态势与中国对策. 武汉：湖北科学技术出版社，2000.

[3] 夏明珠，严莲荷，雷武等. 二氧化碳的分离回收技术与综合利用. 现代化工. 1999，19 (5)：46-48.

[4] 费维扬，艾宁，陈健等. 温室气体 CO_2 的捕集和分离. 气体净化. 2005，5 (2)：1-4.

[5] 叶恩东，李贵华，王丽娟等. 浅析工业尾气中二氧化碳的吸收及综合利用. 攀枝花科技与信息. 2001，26 (2)：30-34.

[6] 周韦慧，陈乐怡等. 国外二氧化碳减排技术措施的进展. 中外能源. 2008，13 (3)：7-13.

[7] 陈进，兰治淮等. 工业废气二氧化碳的回收利用. 化工科技市场. 2006，29 (11)：28-31.

[8] 张卫凤，王秋华，方梦祥等. 膜吸收法分离烟气二氧化碳的研究进展. 2008，27 (5)：635-639.

[9] 彭淑婧，任爱玲等. 烟气中二氧化碳资源化技术及应用前景. 河北化工. 2006，29 (8)：30-32..

[10] 黄黎明，陈赓良等. 二氧化碳的回收利用与捕集储存. 石油与天然气化工. 2006：354-358.

[11] 周锡堂，樊栓狮等. 二氧化碳收集利用与处置技术分析. 中外能源. 2006，11 (5)：10-14.

[12] 王涛. 温室效应和 CO_2 的处置技术. 世界钢铁. 2005，(4)：55-59.

[13] Richter H J，Knoche K F. Reversibility of combustion processes，efficiency and costing，second law analysis of processes. In：GaggioliRA. ACS Symposium Series235. WashingtonDC，1983，12 (7)：85～88.

[14] Ishida M，Jin H. A New Advanced Power-generation System Using Chemical-Looping Combustion. Energy-The International Journal，1994，19：415-422.

[15] Ishida M.，Jin H. A novel Chemical-Looping Combustion without Formation. Ind&Eng. Vhem. Res. Journal of ACS，1996，35 (7)：2469-2472.

[16] 金红光，洪慧，王宝群，韩巍，林汝谋等. 化学能与物理能综合梯级利用原理. 中国科学 E 辑. 工程科学，材料科学. 2005，35 (3)：299-313.

[17] 金红光. 新颖化学链燃烧与空气湿化燃气轮机循环. 工程热物理学报，2000，21 (2)：138-141.

[18] Anheden M N，Pasholm A S，Svedberg G. Chemical-Looping Combustion-Effcient Conversion of Chemical Energy

in Fuels into Work. Proceedings of Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1995, 30: 75-81.

[19] Nakano Y, Iwamoto S, Maeda T et al. Characteristics of Reduction and Oxidization Cyclic Process by Use of Fe_2O_3 Medium. Iron & Steel Journal of Japan, 1986, 72: 1521-1527.

[20] Marie Anheden, Gunar Svedberg. Exergy Analysis of Chemical-Looping Combustion Systems. Energy Convers. Mgmt 1998, 39 (16-18): 1967-1980.

[21] 何方，王华，戴永年等. 循环热载体无烟燃烧技术的实验研究. 中国工程科学，2004，6 (7)：65-69.

[22] AbadA, Mattisson T, LyngfeltA, et al. Chemical-looping combustionin a 300W continuously operating reactor system using a manganese based oxygencarrier. Fuel, 2006, 85: 1174-1185.

[23] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO_2. Fuel, 2001, 80 (13): 1953-1962.

[24] Brandvoll φ, Bolland O. Inherent CO_2 capture using chemical looping combustion in a natural gasfired power cycle. Proceedings of ASMETURBOEXPO. Amsterdam, 2002. 326.

[25] Villa R, Cristiani C, Groppi G, et al. Ni based mixed oxide materials for CH_4 oxidation under redoxcycle conditions. Journal of Molecular CatalysisA: Chemical, 2003, 202-204.

[26] Adánez J, DiegoL F, Garcia Labiano F, etal. Selection of oxygen carrier for chemical looping combustion. Energy&Fuels, 2004, 18 (2): 371-377.

[27] Naqvi R, Bolland O, Brandvollϕ. Chemical looping combustion Analysis of natural gasfired power cycles with inherent CO_2 Capture. Proceedings of ASMETURBOEXPO. Vienna, GT 2004, 253-359.

[28] Brandvollϕ, Kolbeinsen L, Olsen N, et al. Chemical looping combustion reductiono fnickel oxide/nickel aluminate with hydrogen. Chemical Engineering Transactions, 2003, (3): 105-110.

[29] Jens W, Anheden M, Yan Jinyue. Comparison of nickel and iron based oxygen carrier sin chemical looping combustion for CO_2 capture in power generation. Fuel, 2005, 84 (7-8): 993-1006.

[30] Corbella B, Diego L F, Francisco Garcia L, et al. Characterization study and five cycle test sin a fixed bed reactor of titania supported nickel oxide as oxygen carriers for the chemical looping combustion of methane. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (15): 5796-5803.

[31] Adánez J, Diego L, Carcía Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical looping combustion. Energy and Fuels, 2004, 18 (2): 371-377.

[32] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A fundamental study of a new king of medium material for chemical looping combustion. Energy and Fuels, 1996, 10 (4): 958-963.

[33] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical looping combustion: Synthesis of a solid looping material of $NiO/NiAl_2O_4$. Ind Eng Chem Res, 1999, 38 (1): 126-132.

[34] Jin H, Ishida M. Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical looping combustion. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26 (8): 889-894.

[35] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle reduction and oxidation of different type sofiron oxide particles application to chemical looping combustion. EnergyandFuels, 2004, 18 (3): 628-637.

[36] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical looping combustion: Synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO-NiO. Energy and Fuels, 1998, 12 (6): 1272-1277.

[37] Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical looping combustion. Fuel, 2004, 83 (17/18): 2411-2417.

[38] Jin H, Ishida M. Reactivity study on natural gas fueled chemical looping combustion by a fixed bed reactor. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (16): 4004-4007.

[39] Ishida M, Jin H, Okamoto T. A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical Looping Combustion. Energy & Fuels, 1996, 10 (4): 958-963.

[40] Jin H, Ishida M. Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical looping combustion. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26 (8): 889-894.

[41] Adanez J, Diego L F, Garcia Labiano F, et al. Selection of oxygen carriers for chemical looping combus-

tion. Energy & Fuels, 2004, 18 (2): 371-377.

[42] Adanez J, García Labiano F, Diego L F, et al. Characterization of oxygen carriers for chemical looping combustion. In: 7th international conferenceon greenhouse gas control technologies. Canada: Vancouver Convention centre, 2004, 123.

[43] Luis F de D, Francisco G L, Juan A, et al. Development of Cu based oxygen carriers for chemical looping combustion. Fuel, 2004, 83 (13): 1749-1757.

[44] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle reduction and Oxidation of different types of iron oxide particles application to chemical looping combustion. Energy&Fuels, 2004, 18 (3): 628-637.

[45] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical looping combustion with $NiO/NiAl_2O_4$ particle circulationat1200℃. Energy Conversion and Management, 2002 (43): 1469-1478.

[46] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized bed combustion process with inherent CO_2 separation: Application of chemical looping combustion. ChemEngScience, 2001, 56 (10): 3101-3113.

[47] Lyngfelt A, Thunman H. Chemical looping combustion: Design, construction and 100h of operational experience of a 10kW prototype//ThomasD. The CO_2 capture and storage project (CCP) for carbon dioxide storage in deep geologic formations for climate change mitigation volume capture and separation of carbon dioxide from combustion sources. London: Elsevier Science, 2004.

[48] Lyngfelt A, Kronberger B, Adanez J, et al. Development of oxygen carrier particles for chemical looping combustion. Design and operation of a 10kW chemical loopingcombustor. The 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Canada: Vancouver Convention centre, 2004, 1-3.

[49] Ryu H J, Jin G T, Yi C K. Demonstration of inherent CO_2 separation and no NOx emission in a 50kW chemical looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment // Proceeding sof the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Holand: Elsevier, 2004.

[50] Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, et al. Chemical looping combustion in a 300W continuously operating reactor system using a manganese based oxygen carrier. Fuel, 2006, 85: 1174-1185.

[51] Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, et al. A 300W laboratory reactor system for chemical looping combustion with particle circulation. Fuel, 2006: 85: 1428-1438.

[52] Adánez J, García Labiano F, de Diego L F, et al. Opimizing the fuel reactor for chemical looping combustion//Proceedings of FBC 2003, 17th International Fluidized Bed Combustion Conference. New York: ASME, 2003: 63.

[53] Wolf J. CO_2 mitigation in a dvanced power cycles chemical looping combustion and steam based gasification. Stockholm: KTH2 Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes, Sweden Universities service USAB, 2004.

[54] Johansson E, Kronberger B, Lê fflerG, et al. A two compartment fluidized bed for CO_2 capture by chemical looping combustion. Chemical Engineering & Technology, 2004, 27 (12): 1318-1326.

[55] 金红光，高林，郑丹星等. 煤基化工与动力多联产系统开拓研究. 工程热物理学报，2001，22 (4)：397-400.

[56] Jin H, Ishida M. A New Advanced IGCC Power Plant with Chemical-Looping Combustion. Proc. Of TAIES' 97, Beijing, 1997: 548-553.

[57] Ishida M, Jin H. A Novel Combustor Based on Chemical-looping Reactions and Its Reaction Kinetics. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, 27: 296-301.

[58] Hongguang Jin, Masaru Ishida. Reactivity Study on a Novel Hydrogen Fueled Chemical-Looping Combustion. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 889-894.

[59] Hongguang Jin, Masaru Ishida. A Novel Gas Turbine Cycle with Hydrogen-fueled Chemical-Looping Combustion. International Journal of Hydrogen Energy. 2000, 25: 1209-1215.

[60] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental Results of Chemical-Looping Combustion with $NiO/NiAl_2O_4$ Particle Circulation at 1200℃. Energy Conversion and Management. 2002, 43: 1469-1478.

[61] Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic Behaviour of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in Reduction. Energy&Fuels, 1998, 12: 223-229.

[62] Hongguang Jin, Masaru Ishida. Investigation of a Novel Gas Turbine Cycle with Coal Gas Fueled Chemical-Looping Combustion. Proceeding of ASME, AES, 2000, 40: 547-552.

[63] 王逊，张世铮，蔡贤. 采用化学链式燃烧的燃料电池联合循环及其性能分析. 工程热物理学报，1999，20 (3)：274-277.

[64] 王逊，张世铮. 采用化学链式燃烧器的固体氧化物燃料电池发电系统优化. 工程热物理学报，2000 21 (5)：551-553.

[65] Marcel Astier, Edouard Garbowski, and Michel Primet. BaMgAl10017 as host matrix for Mn in the catalytic combustion of methane. Catalysis Letters, 2004, 95 (1-2): 31 -37.

[66] Marie Anheden, Gunnar Sevdberg. Exergy analysis of chemical-looping combustion systems. Energy Conversion Management 1998, 39 (16-18): 1967-1980.

[67] Adánez J, Diego L, Carcía Labiano F et al. Selection of oxygen carriers for chemical looping combustion. Energy and Fuels, 2004, 18 (2): 371-377.

[68] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical looping combustion: Synthesis of a looping material with a double metal oxide of CoO-NiO. Energy and Fuels, 1998, 12 (6): 1272-1277.

[69] Jin H, Ishida M. Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical looping combustion. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26 (8): 889-894.

[70] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical looping combustion of methane with inherent separation of CO_2. Fuel, 2001, 80 (13): 1953-1962.

[71] Jin H, Ishida M. Reactivity study on natural gas fueled chemical looping combustion by a Fixed bed Reactor. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (16): 4004-4007.

[72] Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical looping combustion. Fuel, 2004, 83 (17-18): 2411-2417.

[73] Mattisson T, Lyngfelt A, Cho P. Possibility of using iron oxide as an oxygen carrier for combustion of methane with removal of CO_2application of chemical looping combustion. Cairns, Australia: Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2000, 205-210.

[74] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles application to chemical looping combustion. Energy and Fuels, 2004, 18 (3): 628-637.

[75] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of Iron-Nickel-Copper-and manganese based oxygen carriers for chemical looping combustion. Fuel, 2004, 83 (9): 1215-1225.

[76] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon formation on nickel and iron oxide containing oxygen carriers for chemical looping combustion. Ind Eng Chem Res, 2005, 44 (4): 668-676.

[77] 陈磊 化学链燃烧技术中金属载氧体的理论与应用研究. 上海理工大学，博士论文，2010，7月.

[78] 蔡正千. 热分析. 北京：高等教育出版社，1993.

[79] 胡荣祖，史启祯. 热分析动力学. 北京：科学出版社，2001.

[80] 陈磊，金晶，段慧维. 链式燃烧反应中 Ni 基与 Cu 基金属载氧体的动力学研究. 洁净煤技术，2009，16 (2)：70-74.

[81] Ilenia Rossetti, Lucio Forni, Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame-hydrolysis. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33: 345-352.

[82] A. L. Barbosa, J. Herguido, J. Santamaria. Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts. Catalysis Today, 2001, 64: 43～50.

[83] 李然家，沈师孔. 氧用于 CH_4 氧化制合成气的研究. 分子催化，2001，15 (3)：181-186.

[84] 王华，何方. 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术基础. 北京：冶金工业出版社，2006.

[85] 姜江，金晶，陈磊. 金属载氧体可持续循环能力特性研究. 工程热物理学报，2009，30 (3)：505～508.

[86] 朱光俊，梁中渝，吴明全，邓能运，张生芹. 煤富氧燃烧对节能与环境的影响分析. 工业加热，2005，4 (34)：11.

[87] 陈廷山，曲长亮. 从节能减排角度谈富氧燃烧. 企业技术开发，2009，9 (18)：84.

[88] 周慧，周耀来，李云鹏. 富氧燃烧技术及其对环境的影响研究综述. 华东电力，2008，9 (36)：1.
[89] 苏俊林，潘亮，朱长明. 富氧燃烧技术研究现状及发展. 工业锅炉，2008，3：1-2.
[90] 牛天况. 富氧燃烧锅炉初探. 锅炉技术，2008，1 (39)：26-31.
[91] 刘兴家. 提高锅炉热效率的新技术一富氧燃烧. 工业锅炉，2007，1：10-12.
[92] 丁立新，王金枝，程新华，王树群. 电厂锅炉原理. 北京：中国电力出版社，2006.
[93] 王培萍，岳希明，王三葆. 电站锅炉富氧燃烧的节能效益的研究. 节能技术，2007，4 (25)：361-362.
[94] 刘庆才. 富氧燃烧的主要环境影响因素概述. 节能环保技术，2004，(5)：26-28.
[95] 李洪宇，王华. 低氧燃烧与富氧燃烧的性能比较分析. 工业加热，2003，32 (5)：9-12.
[96] 汪全清. 富氧和全氧燃烧的优越性. 中国玻璃，2000，(3)：41-42.
[97] 戴树业，韩建国，李宏. 富氧燃烧技术的应用. 玻璃搪瓷，2000，28 (2)：26-29.
[98] 郑晓峰，冯耀勋，贾明生. 富氧燃烧的节能特性及其对环境的影响. 节能，2006，(7)：27-28.
[99] 张永照，牛长山. 环境保护与综合利用. 北京：机械工业出版社，1982.
[100] Nozaki Tohohiro，Takano Shinichi. Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O_2-CO_2 mixture. Energy，2003，22 (2/3)：199-205.
[101] Edward Furimsky. Assessment of coal combustion in O_2/CO_2 by equilibrium calculations. Fuel Processing Technology，2003，81 23-34.
[102] Liu Hao，Raml Anzailani，Bernardm Gibbs. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O_2/CO_2. Fuel，2005，84：833-840.
[103] 樊越胜，邹峥，高巨宝，等. 煤粉在富氧条件下燃烧特性的实验研究. 中国电机工程学报，2005，25 (24)：118-121.
[104] Yadamea T，Kiga T，Okaua M. characteristics of pulverized coal combustion in CO_2 recovery power plant applied O_2/CO_2. JSME International Journal，1998，(4)：1017-1022.
[105] 刘彦，刘彦丰，徐江荣. O_2/CO_2 煤粉燃烧污染物特性实验和理论研究. 北京：科学出版社，2009.
[106] 毛玉如，方梦祥，骆仲泱等. 循环流化床富氧燃烧技术的试验研究. 锅炉技术，2004，35 (6)：27-31.
[107] 王宏，邱建荣，郑楚光 . 燃煤在 O_2/CO_2 a1. Sulfation behavior oflimestone under high CO_2 concentration in O_2/CO_2 coal combustion. Fuel，2000，79 (8)：945-953.
[108] Croiset E，Thambimuthu KV. NO_X and SO_2 emissions from O_2/CO_2 recycle coal combustion. Fuel，2001，80：2117-2121.
[109] Hu Y，Naito S，Kobayashi N，eta l CO_2，$NO_X$and SO_2 emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases. Fuel，2000，79：1925-1932.
[110] Reinhold Kneer，Hannes Stadler，Dominik Christ et al • Experimental investigation of NO_x emissions in oxycoal combustion. Fuel. 2010.
[111] 王宏，邱建荣，郑楚光. 燃煤在 O_2/CO_2 方式下 NO_x 生成特性的研究，燃料化学学报，2001，29 (5)：458-462.
[112] OKAZAKI K，ANDO T. NO_X reduction mechanism in coal combustion with recycled CO_2. Energy，1997，22：207-215.
[113] 牛胜利，路春美，韩奎华. O_2/N_2 与 O_2/CO_2 气氛下煤燃烧 NO 析出特性. 工程热物理学会. 2008. 1-8.
[114] 刘彦. O_2/CO_2 煤粉燃烧脱硫及 NO 生成特性实验和理论研究 [博士学位论文]. 杭州：浙江大学，2004.
[115] 初琨，黄志军，邹春，丘纪华，郑楚光等. O_2/CO_2 循环燃烧中 NO_x 的中试实验研究. 工程热物理学会. 2008. 1-7.
[116] 陈传敏，赵长遂，庞克亮，梁财等. O_2/CO_2 气氛下燃煤过程中 NO_x 排放特性实验研究. 东南大学学报. 2005，5 (35)：1-4.
[117] Hu Y Q，Naito S，Kobayashi N，et al. CO_2，$NO_x$and SO_2 emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases. fuel，2000，79 (15)：1925-1932.
[118] Hu Y Q，Kobayashi N，Hasatani M，et al. The reduction of recycled-NOx in coal conbustion with O_2/ recycled flue gas under low recycling ratio. fuel，2001，80 (13)：1851-1855.

第 8 章　先进的洁净煤发电技术

8.1　大型循环流化床燃烧技术

流化床燃烧技术是 20 世纪 60 年代开始发展起来的新型燃煤技术，从工业锅炉到电站锅炉均得到广泛地应用。流化床煤燃烧技术是一种介于层燃和煤粉气力输送之间的燃烧方式，它利用固体颗粒在一定的空气动力条件下使煤粒呈现流化状态，整体显示出流体性质，并在此状态下进行传热、传质和燃烧。流化床燃烧用煤的粒度一般为 8～10mm 以下，大部分为 0.2～3mm 的碎屑。流化床燃烧技术最典型的特点是刚加入炉内的煤粒受到气流的作用迅速与床层内灼热的煤焦及灰渣粒子强烈混合，并与之一起上下翻滚运动，迅速升温并着火燃烧。因此，鼓泡流化床具有以下优点[1,2]：燃料适应性相对较广，能燃用高灰分低热值的煤种；采用分级送风和低温燃烧，能有效控制 NO_x 的产生和排放；采用炉内加石灰石的方法，在燃烧过程中脱硫，低成本降低 SO_2 的排放；燃烧温度低，灰渣不会软化和粘结，对后续换热面的腐蚀较轻，同时，由于温度低灰渣活性较好，有利于综合利用；密相床床内气固混合充分，可以减少给煤点，而且燃料供给系统比较简单。但是，鼓泡流化床中存在着明显的低密度气泡和高密度乳化相，床料密度分布很不均匀，浓相区和稀相区之间存在着明显的床层界面，从而带来以下一些问题[2]：由于热量释放位置的限制，密相区必须布置埋管以降低床温，埋管受热面的磨损较严重；宽筛分给料时未燃尽细颗粒飞灰的排放量大、含碳量高，固体未完全燃烧热损失增加，燃烧效率降低。即使采用了飞灰再循环，但由于回送的飞灰温度较低，并且稀相区的温度又较低，气固混合程度较差，燃烧反应速率低，导致燃烧效率较差；用石灰石脱硫时，石灰石停留时间较短，稀相区的气固混合程度较弱，石灰石的钙利用率与脱硫效率较低；稀相区的物料浓度较低使得稀相区燃烧份额低，而且稀相区受热面的换热系数较低导致其，使用效率不高；截面热负荷较低，大型化时需在密相区增设受热面，增加了受热面的磨耗，且床截面积较大，不利于大型化。

循环流化床燃烧技术是最近二十多年来发展起来的清洁煤燃烧技术，也是目前商业化程度最好的清洁煤燃烧技术，发展迅速。在燃烧机理、设计准则、调试运行和检修维护等方面，已经积累了大量的经验。图 8-1 是一个典型的循环流化床锅炉燃烧系统的示意图[1]。循环流化床燃烧锅炉制造和运行成本都比较低，在保证高效燃烧的基础上能显著降低废弃物排放，可以满足目前世界上最严格的环保标准。近年来，循环流化床锅炉燃烧技术在垃圾焚烧、生物质燃烧等方面也得到推广应用。在鼓泡流化床的基础上发展起来的循环流化床燃烧技术不但具有鼓泡床的优点，而且克服了鼓泡床所固有的缺点。循环流化床中存在着大量的固体颗粒的循环，更为合理的热量释放分布使沿床高温度分布均匀，不需要在密相区设置埋管。并且，循环流化床锅炉将从炉膛逸出的固体颗粒收集并循环送回

炉内，床内强烈的气固混合提高了燃烧效率和脱硫剂的利用效率。循环流化床具有较高的燃烧强度，并且与鼓泡流化床锅炉相比，循环流化床锅炉稀相区固体浓度大大提高，增强了稀相区受热面的传热系数，提高了燃烧室的使用效率，更易于大型化。总之，循环流化床锅炉具有以下优点[1,3-5]：

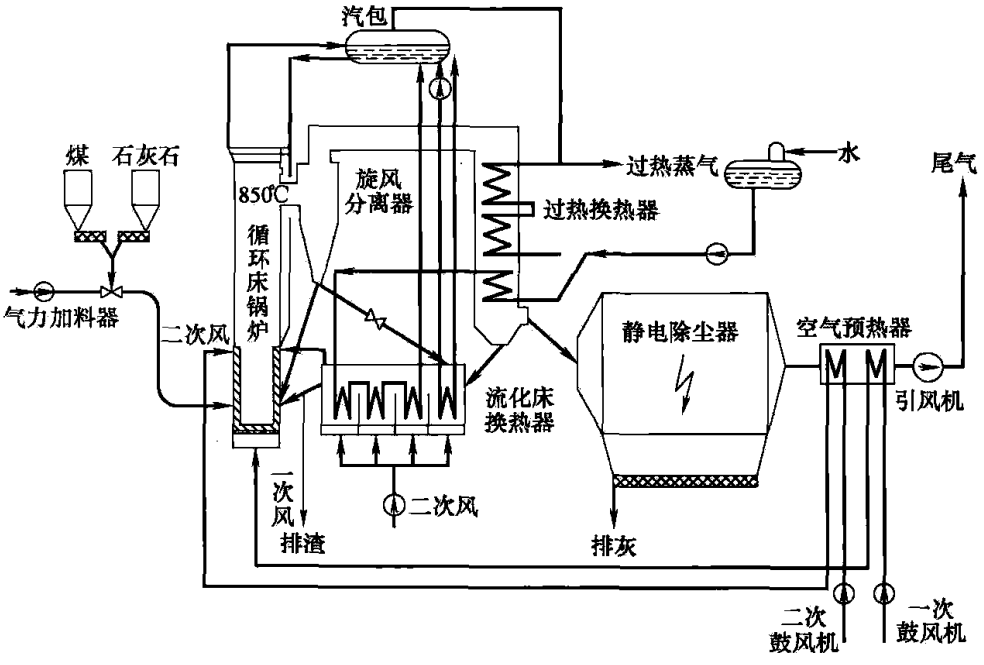


图 8-1　循环流化床锅炉燃烧系统示意图

（1）燃料适应性广是循环流化床的主要优点之一。在循环流化床锅炉中供给的燃料仅占床料的 1%～3%，其余是不可燃的固体颗粒，如脱硫剂、灰渣或砂。循环流化床锅炉的特殊流体动力特性使得气-固和固-固混合非常好，因此燃料进入炉膛后很快与大量床料混合，燃料被迅速加热至高于着火温度，而同时床层温度没有明显降低。只要燃料的热值大于加热燃料本身和燃烧用空气至着火温度所需的热量，上述特点就可以使得循环流化床锅炉不需辅助燃料而燃用任何燃料。因此，循环流化床锅炉几乎可以燃烧一切种类的燃料并可达到很高的燃烧效率。这些燃料包括高灰分、高水分、低热值、低灰熔点的劣质燃料，如泥煤、褐煤、油页岩、炉渣、木屑、洗煤厂的煤泥、洗矸、煤矿的煤矸石等，以及难于点燃和燃尽的低挥发份燃料，如贫煤、无烟煤、石油焦等；

（2）燃烧效率高。循环流化床锅炉的燃烧效率要比鼓泡流化床锅炉高，燃烧效率可达 97%～99%，在某种程度上可与煤粉锅炉相媲美。循环流化床锅炉燃烧效率高是因为有下述特点：气-固混合良好；绝大部分未燃尽的燃料被再循环至炉膛燃烧，燃料的停留时间延长。循环流化床锅炉能在较宽的运行变化范围内保持高的燃烧效率，甚至燃用细粉含量高的燃料时也是如此。

（3）能够有效控制 NO_x 和 SO_2 的产生和排放，是一种“清洁”的燃烧方式。流化床内的燃烧温度可以在 800～950℃的范围内稳定和高效的燃烧，抑制了热力型 NO_x 的形成，并可采用分级燃烧方式送入二次风，从而控制燃料型 NO_x 的产生，使其 NO_x 的生成量仅为煤粉燃烧的 1/3～1/4。此外，在燃烧过程中直接向床内加入石灰石或白云石，脱除在燃烧过程中生成的 SO_2，并可以根据煤中含硫量的大小确定石灰石量，达到 90%

的脱硫效率。因此，循环流化床燃烧是一种经济有效的低污染燃烧技术；

（4）燃烧热强度大，床内传热能力强，可以节省受热面的金属消耗。床内气固两相混合物对床内埋管受热面的传热系数可达 233～326W/(m² · K)，循环流化床炉膛内气固两相混合物对水冷壁的传热系数在 50～450W/(m² · K) 的范围内；

（5）负荷调节性能好，负荷调节幅度大，可以在 100%～30%范围内稳定燃烧；

（6）由于床内燃烧温度低，灰渣不会软化和粘结，燃烧的腐蚀作用比常规锅炉小。此外，低温燃烧所产生的灰渣，具有较好的活性，可以用做制造水泥的接合料或其他建筑材料的原料，有利于灰渣的综合利用。

因此，循环流化床燃烧技术是目前最有发展前途的清洁煤燃烧技术之一。对于燃用高灰分、低挥发份及高硫份等其他燃烧设备难以适应的劣质燃料及低负荷要求较高的调峰电厂和负荷波动较大的自备电站，循环流化床锅炉都是最佳选择。

8.1.1 固体颗粒的流态化现象

流化床燃烧与层状燃烧、悬浮燃烧的主要区别在于所燃烧的煤粒尺寸及其在床层中的流动特性不同，这种运动形态的流体动力学基础是固体微粒的流态化。所谓固体流态化，即固体微粒通过与气体或液体混合而转变成类似图 8-2 所示的自由流动的流体状态现象。这种特有的流动特性决定了流态化燃烧过程具有独特的传热、传质、燃烧和污染物控制等特点。

8.1.1.1 固体流态化过程

如图 8-3 所示，当穿过床层的气流速度变化时，柱状容器内的固体颗粒在床层内的流动状态将发生相应的变化[1,3]。当经多孔底板（布风板）给入的气体流速低的时候，流体穿过静止的颗粒之间的空隙向上流动，此时颗粒彼此之间相对静止不动，流体经颗粒之间的空隙流过。此时床层体积未发生变化，固体颗粒在布风板上静止不动，称之为固定床。当气体流速进一步增加到足够大时，将会使全部颗粒都刚好悬浮在向上流动的气流中。此

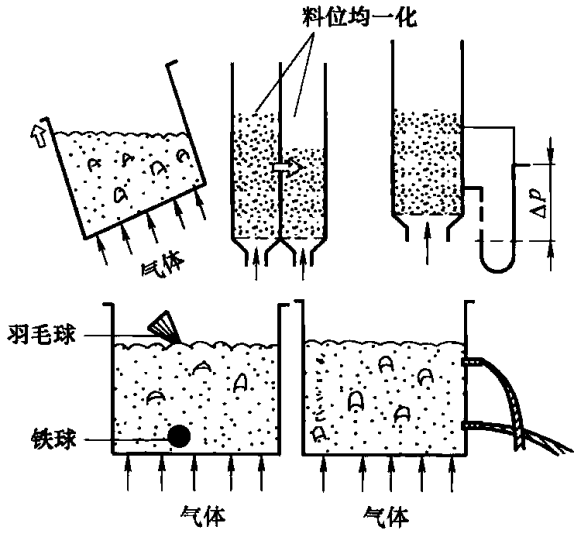


图 8-2 流化床有类似流体的属性

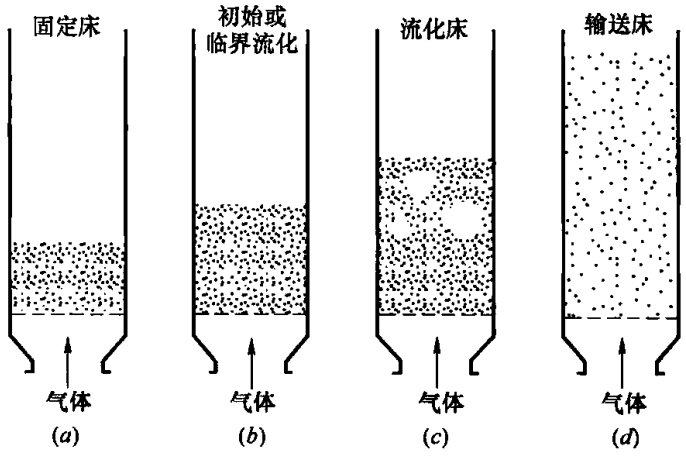


图 8-3 固体颗粒层与流体接触的不同类型

时，气流对固体颗粒的向上托升力和其在气流中的浮力之和刚好与该颗粒的重量相等，相邻颗粒间挤压力的垂直分量等于零，彼此之间不再有相互支撑现象而可以在容器内自由运动。此时通过床层的任一截面的压降大致等于在该截面上颗粒和流体的重量，称为初始流化床，或处于临界流化状态，此时的气流速度称为临界流态化速度。当气体流速继续增加超过临界流态化速度时，床层高度继续增加，固体颗粒运动加剧，床料上下翻腾，如同液体沸腾。此时，床层稳定性很差，有鼓泡和气体沟流现象发生。当流速继续增加时，固体颗粒的运动更活跃，床层搅动更激烈。此外，床层的体积并不比其临界流态化时大很多，此时的流化状态称为鼓泡流化床。只要床层有一个十分清晰的上界面，气体流化床都可认为是密相流化床。但是，当流速超过固体颗粒的终端速度时，床层上界面就会消失并出现夹带现象，固体颗粒被流体从床层中带出，此时床层处于输送床阶段。

8.1.1.2 临界流态化速度

临界流态化速度 u_{mf} 是描述固体流态化过程的一个重要参数，也是确定流化床锅炉尺寸及运行风速的重要依据。图 8-4 为理想情况下，不同状况床层的压降、床层空隙率与气体流速的关系[2,5]。临界流态化速度可采用图 8-4 所示的试验方法得到的床层压降与气流速度关系曲线测定得到。

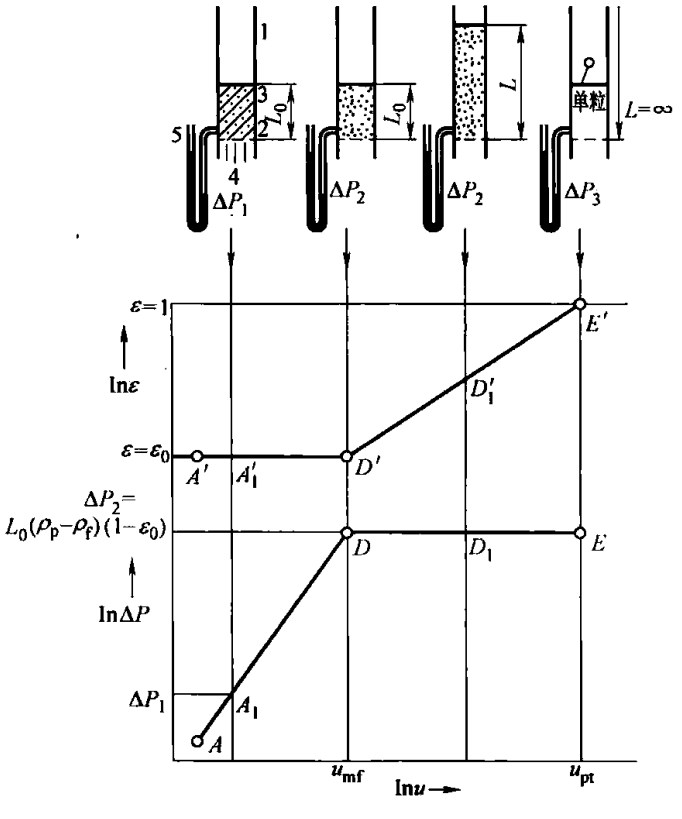


图 8-4 理想情况下，不同状况床层的压降、床层空隙率与气体流速的关系

在理想化的系统中，临界流化速度是固定床突变为流态化状态时的速度。但是，实际流化床压降和流速的关系比理想情况下复杂得多。由于受颗粒之间作用力、颗粒分布、布风板结构特性、颗粒外部特征、床直径大小等因素的影响，实际颗粒分布、床中流体分布等很难达到理想状态，造成实际流化床压降和流速的关系偏离理想曲线而呈各种状态。因此，实际由固定床与流态化状态之间可能有一个大的过渡区，没有一个确切的临界流态化速度。尤其对粒度分布宽的床层物料，临界流化速度的确定更为困难。如图 8-5 中 1 线所示，由于颗粒表面并不是理想的光滑表面，颗粒之间出现“架桥”现象。当床直径较小时或者床层充填比较紧密时，床层和器壁、颗粒与颗粒之间的摩擦更为明显，甚至形成初始流态化对应床层压降大于理论值的现象。当床层全部流化之后，颗粒和器壁之间以及颗粒之间不再相互接触或接触较小，则此现象消失，压降和理论值相差不大。如图 8-5 中曲线 2 所示，当床层内颗粒分布不均匀以及床层充填时的随机性造成床层局部孔隙率不一致，使固定床和流化床之间的流化曲线不是突变，而是一个逐渐过渡过

程。在此过程中，一部分颗粒先被流化，其他颗粒的重量仍部分由布风板支撑。因而此时床层压降低于理论值。最后，随着流速的增加，床层颗粒重量才逐渐过渡到全部由流体支撑，压降接近理论值。此时对应床层重量由流体承受的最小流速 u_{mf} 即完全流态化速度。

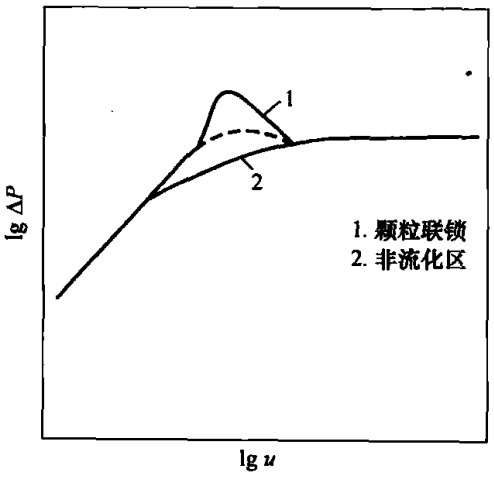


图 8-5　实际流态化过程中压降和流速的关系

床层孔隙率 ε 可以用于求取临界流态化速度，表示为流化床内气固两相中气相所占容积的百分数[2]，1-ε 则表示固相所占的容积百分数。由图 8-4 可以看出，固定床床层压降与流速呈幂函数关系。由于颗粒静止，空隙率保持不变。随着流速的增加，至 D 点床层压降不再继续上升而维持一个常数。这是因为床层颗粒的重量完全由气体拖曳，不再由布风板支持，此时达到了流态化状态。D 点即为达到流态化的最低速度——临界流态化速度。在流化床阶段，床层压降为常数，空隙率线性增长说明床层膨胀均匀，处于散式流化状态。但是现实中高于临界流速的气体以气泡的形式穿过床层，床层空隙率并不随气流速度线性增加。当气速超过临界输送速度 u_{pt} 时，床层处于输送床阶段。在理想情况下，床高为无穷大，此时床层压降为床层颗粒重量，床层空隙率 ε 达到极大为 1.0。实际上，由于实际床高有限，因此在该阶段，床层压降突然降为很小，但空隙率接近于 1.0。

在此采用固定床的压降和表观速度的关系式来计算临界流态化速度 u_{mf}。当颗粒处于临界流化状态时，床层压降等于颗粒的浮重，因此，必须了解临界流化状态下的床层空隙度 ε_{mf}。床层的空隙度 ε 通常由试验方法求得。对于近似球形的颗粒在临界流化状态下，床层临界空隙率 ε_{mf} 约为 0.4。在确定了床层空隙率后，根据公式（8-1）计算床层的压降[1,3]。

$$\Delta p=(\rho_p-\rho_f)(1-\varepsilon)Hg \tag{8-1}$$

式中　Δp——床层压降，Pa；

ρ_p——固体颗粒的密度，kg/m³；

ρ_f——气体的密度，kg/m³；

H——床层高度，m；

g——重力加速度常数。

临界流化状态下，式（8-1）可写为：

$$\Delta p=(\rho_p-\rho_f)(1-\varepsilon_{mf})H_{mf}g \tag{8-2}$$

对于细颗粒流化床，其临界流化速度与床层压降关系如下：

$$u_{mf}=\frac{\varepsilon_{mf}^3}{5(1-\varepsilon_{mf})^2\phi_s^2\mu H_{mf}}\frac{\Delta p}{} \tag{8-3}$$

式中　u_{mf}——临界流化速度，m/s；

ε_{mf}——临界状态下的床层空隙度；

ϕ_s——球形度，定义为与实际颗粒体积相等的球形颗粒的表面积与实际表面积的比值；

μ——动力黏度，Pa·s；

H_{mf}——临界流化状态时的床层高度，m。

对于较大的颗粒，则得到如下流化速度与床层压降关系式

$$\frac{\Delta p}{H}=150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu u}{(\phi_s d_p)^2}+1.75\frac{1}{\varepsilon}\frac{\rho_f u^2}{\phi_s d_p} \tag{8-4}$$

该式即为获得普遍认同的 Ergun 公式，式中第一项为黏性项，当流速较低时，它占主导作用；第二项为惯性项，当较高流速湍流流动时，该项起主要作用。

当床层压降等于床层颗粒重量时所对应的流体速度是临界流化速度，因此，由式(8-2)与式（8-4）可得临界流化速度计算式

$$150\frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2\varepsilon_{mf}^3}\frac{\rho_f d_p u_{mf}}{\mu}+1.75\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\phi_s\varepsilon_{mf}^3}\left(\frac{\rho_f d_p u_{mf}}{\mu}\right)=\frac{\rho_f d_p^3(\rho_p-\rho_f)g}{\mu^2} \tag{8-5}$$

该式表述了临界流化速度与颗粒和流体物性及流动状态之间的定量关系，常用于对流化床进行理论分析和建模过程。

流化床中的固体颗粒的大小通常是不均匀的。因此，在临界流化速度的计算式中，颗粒直径 d_p 要用平均颗粒直径代替。根据实际测定的床层颗粒筛分组成，按下式求得平均颗粒直径 d_p[3]：

$$d_p=\frac{1}{\sum\frac{x_i}{d_{pi}}} \tag{8-6}$$

式中 x_i——颗粒各筛分的重量百分数；

d_{pi}——各筛分平均直径，可按算术平均值计，$d_{pi}=\frac{d_{p1}+d_{p2}}{2}$；也可以按几何平均值计 $d_{pi}=\sqrt{d_{p1}d_{p2}}$；

d_{p1}、d_{p2}——上、下筛目尺寸。

8.1.1.3 最小鼓泡速度

流化床中只有固体颗粒和气体两类物料时，当固体颗粒及流化床结构已确定的情况下，只有气体流速是唯一影响床层流化状态的可控变量，实际上通过调节高于临界流化气速的气体量，来改变床层内气泡的数目、大小和频率，使整个床层的运动发生变化。在鼓泡流化床中，气体从布风板进入床层中时，由于布风板上开孔的限制，气体以高速从孔口喷入床中，除少量气体以最小鼓泡速度在颗粒之间流过外，多余的部分均以气泡的形式通过。这些气泡在生成后，就向上运动从而引起了周围乳化相的相应运动。一方面小气泡在上升途中会频繁地合并而长大；另一方面过大而失稳的大气泡则发生破裂。气泡的运动速度随气泡的大小而变化，它们在上升途中还把一部分颗粒也夹带上去。床内气泡外面的部分称作乳化相，在乳化相内气速近似等于 u_{mf}，且具有特征空隙率 ε_{mf}。此外，由于气泡在床层径向截面上的分布是不均匀的，因此就产生了床内乳化相的局部以至整体的循环流动，这些情况都使密相床内的气固接触及混合情况复杂多变，并具有随机性。当气泡到达床层表面时，发生爆破而弥散到上部的自由空间中去，同时，一部分颗粒也被夹带上去。当颗粒的带出速度大于气流速度时，被夹带上去的颗粒会陆续沉降下来回入床中。当颗粒的带出速度小于气速时，这些颗粒将被气流带走。在自由空间中，颗粒的浓度及其沉降高度均与气泡爆破时的大小和气速有关。

最小鼓泡速度就是床层内能产生气泡的最小气体速度用 u_{mb} 表示。较有代表性的 u_{mb} 的计算式是 1978 年由 Geldart 给出的：

$$\frac{u_{mb}}{u_{mf}}=\frac{4.125\times10^4\mu_f^{0.9}\rho_f^{0.1}}{(\rho_p-\rho_f)gd_p} \tag{8-7}$$

8.1.1.4 颗粒终端速度

实际流化床中的气体流速，不但受 u_{mf} 的限制，也受到固体颗粒被气体夹带的限制。当流化床中上升气流的速度 u 等于颗粒的自由沉降速度时，颗粒就会悬浮于气流中而不会沉降。当气流的速度大于颗粒沉降速度时，颗粒向上方移动，因而流化床中颗粒的带出速度即等于颗粒在静止气体中的沉降速度。所以，流态化速度应该小于或等于此沉降速度，以防止颗粒被带出。当发生夹带的颗粒逸出流化床空间后，床层内物料减少，此时必须将逸出的物料捕集并送回床内，或用新鲜物料补充，以维持流化床稳定的运行状态，从而形成循环流化床。图 8-6 表示了随着流化速度的增加鼓泡床转变为循环床的情况[1,2,5]。

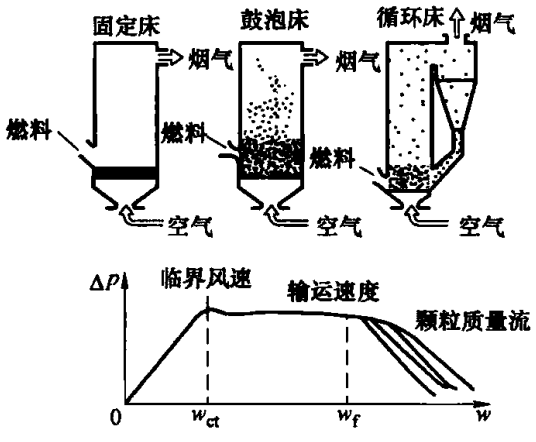


图 8-6 随气流速度增加，炉膛内气-固两相流动工况的演变情况

当一个颗粒置于自下而上的气流中时，该颗粒同时受到重力、浮力和流体对颗粒摩擦阻力的作用。在颗粒达到一定的沉降速度时，流体对颗粒的阻力等于颗粒的重力与浮力之差，颗粒即以等速度降落，这个速度称为颗粒的终端速度。此时，颗粒在流体中达到受力平衡状态，由此可得颗粒的终端速度 u_t[1,3]：

$$u_t=\sqrt{\frac{4}{3}\frac{gd_p(\rho_p-\rho_f)}{\rho_f C_d}} \tag{8-8}$$

式中 C_d——曳力系数，它是 Re_t 的函数。

曳力系数 C_d 反映了颗粒运动时流体对颗粒的曳力（或摩擦阻力）。影响曳力的因素有：流体速度 u、流体密度 ρ_f、黏度 μ，还和固体颗粒的大小、形状以及流体流动方向有关。这些因素非常复杂，因此，颗粒的曳力系数 C_d 只能通过试验方法确定。

实际流化床操作均需要一定的气速操作弹性，常用 u_t/u_{mf} 的比值来评价流化床操作灵活性的大小，比值大意味着流态化操作速度的可调节范围大，改变流态化速度不会明显影响流化床的稳定操作，可供选择的操作速度范围也宽，有利于获得最佳流态化操作气速。同时，比值 u_t/u_{mf} 可作为流化床最大允许床高的一个指标。床层的最大高度就是底部刚开始流化而顶部刚好达到 u_t 时的床高。u_t/u_{mf} 之比值常在 10∶1 和 90∶1 之间。大颗粒的 u_t/u_{mf} 比值较小，表明其操作灵活性较差。但是，气固流化床的操作范围因沟流或腾涌而显著变窄，尤其是均匀粒度的大颗粒，这种现象特别严重，床层很难流化起来，常采用挡板或锥形流化床予以解决。

8.1.2 循环流化床锅炉中气固流动

如图 8-7 所示，循环流化床锅炉是由一个床加循环闭路构成的装置系统[1]。循环流化

床锅炉中的气固两相流动条件在不同的操作条件下可以处于鼓泡流态化状态，也可以处于湍流流态化状态或快速流态化状态。一般来说，循环流化床由四部分组成。床层为颗粒密集区，可以是鼓泡床、湍流床或快速床，主要为物料稳定燃烧和组织物料循环的场所。温度较低的循环物料和给煤在此被加热，释放出挥发份，同时部分挥发份和煤焦燃烧。当床层为鼓泡床时，床层是锅炉的主要燃烧区域，可以布置一些埋管作为吸热面。炉膛为提升段，具有组织燃烧、传热和输送循环物料的作用。在分离部分由旋风分离器或其他形式的分离器将热烟气和固体物料分离开，同时分离器中强烈的混合使可燃气体及一部分未燃尽炭进一步燃烧，降低锅炉排烟中固定炭和 CO 的排放浓度。物料回送部分由料腿和回料阀组成，阻断床层与分离部分的气路连通并有效地回送循环物料。

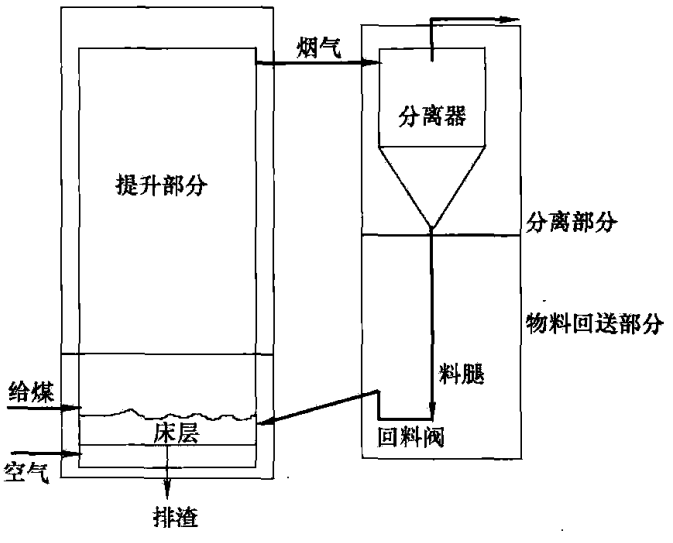


图 8-7　循环流化床锅炉的构成

在循环流化床运行过程中，首先要解决的问题是维持合理的床温和稳定的床料厚度。当锅炉容量较小时，采用较低气速和床内埋管换热方式即可维持和调节床温，而且床料的扬析量也比较小。当锅炉容量加大以后，必须提高床层的燃烧强度，即增加给煤量和风速，采用与低速床不同的燃烧组织方式。风速增加后，一方面床层夹带和扬析增加，通过物料循环维持炉膛高度上有合理的固体物料浓度分布，合理地调整燃烧份额沿炉膛分布，改善锅炉上部的换热效果。另一方面，风速增加，床层颗粒返混剧烈，由于磨损问题，布置床内埋管已经不可能；与此同时，整个锅炉系统必须形成一个闭式循环系统，保证有足够的循环物料，以有效地进行上部换热、调节下部床层温度并维持稳定的床层厚度。

8.1.2.1　循环流化床的压力平衡

图 8-8（a）为循环流化床锅炉的循环系统压力分布图，图 8-8（b）则为系统内部的压力变化情况。由整个系统的压力平衡得出[1]：

$$P_{床}+P_{分1}+P_{分2}+P_{腿}+P_{阀}=0 \tag{8-9}$$

$$P_{腿}=-(P_{床}+P_{分1}+P_{分2}+P_{阀}) \tag{8-10}$$

式中　$P_{床}$——炉膛压降，根据炉膛内的平均颗粒密度按静压计算；

$P_{分1}$——从炉膛出口到分离器进口的压力损失，其大小由沿程损失和局部损失两部分组成，可参考现有分离器压降计算方法；

$P_{分2}$——由两部分组成，一部分是含尘气流沿旋风筒旋转流动产生的阻力损失另一部分为流体密度和位差造成的压降，对颗粒循环产生推动作用；

$P_{腿}$——料腿压降，是颗粒循环的主要推动力，根据料腿物料高度按静压计算；

$P_{阀}$——回料阀阻力，它和料腿压降一起形成料封防止烟气从返料回路反窜。

由图 8-8（b）和式（8-10）可知，循环流化床锅炉的稳定操作可以实现自动调节。当

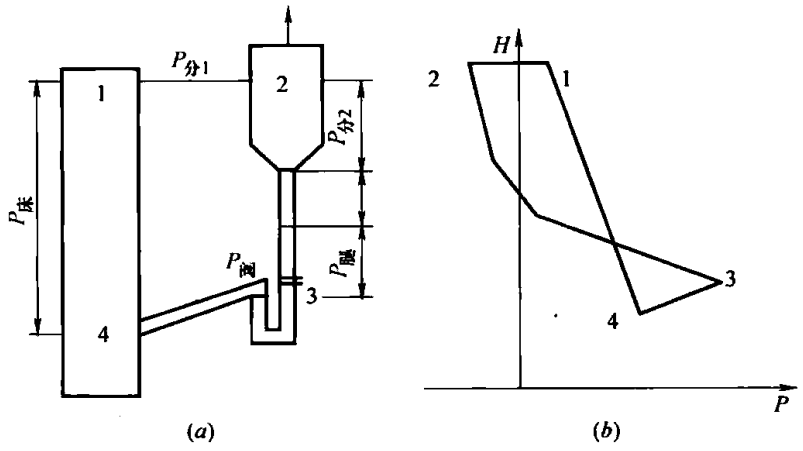


图 8-8　流化床循环系统和它的压力变化

$P_{分1}$、$P_{分2}$、$P_{阀}$ 和 2 点处的负压一定时，床层压降的变化直接影响料腿料高的变化。风量增加，炉膛内颗粒浓度、上部换热量和循环量增加，炉膛的压降也增加，表现为图 8-8 (*b*) 中的点 3 水平右移，由于点 4 的位置基本不动，料腿中的物料空隙率固定不变，只有增加料腿中的料高以维持压力平衡。只要料腿和回料阀设计的合理，循环流化床锅炉具有相当好的热负荷调节能力。

8.1.2.2　循环流化床的最小循环量

对于在一定气速条件下流化的较细固体物料来说，气速一旦超过某一速度 u_c 时，床层空隙率取决于固体物料循环量。因此，对任一细粒物料，当气速 $u=u_c$ 时，床层达到饱和携带能力，此时，物料被大量吹出，必须补充相应的物料量才能使床层恢复快速流态化状态。所以 u_c 为该物料进入快速流态化时的最小操作气速，即初始快速流态化速度。与初始快速流态化 u_c 相对应的最小物料循环率定义为最小循环量 R_{min}。

u_c 主要与物料特性有关，根据试验结果可得：

$$u_c=(3.5\sim4.0)u_t \tag{8-11}$$

最小循环量可由以下经验关联式给出[1]：

$$R_{min}=\frac{u_c^{2.25}\rho_f^{1.627}}{0.164[gd_p(\rho_p-\rho_f)]^{0.627}} \tag{8-12}$$

8.1.2.3　循环流化床返料

在循环流化床的返料系统中固体颗粒向下运动，而气体可以向下也可以向上，主要有以下三种情况[1]：

(1) 固体颗粒依靠重力由上向下从压力较低处流至压力较高处，气体自下而上由高压流向低压处。在此情况下，当气固之间的滑移表观速度 $\Delta u>u_{mf}$ 时，表现为充气流动；当 $\Delta u<u_{mf}$ 时，表现为移动床流动或颗粒架桥。

(2) 固体颗粒以很快的速度由上向下从压力较低处流至压力较高处。由于料腿下端的压力比上端高，虽然快速向下的颗粒对气体具有拖曳作用，气体仍以较小的速度向上运动。在此情况下，根据气固之间的相对速度的大小气固两相可能会出现充气流动和移动床流动形式。

(3) 固体颗粒和气体以并流形式从压力较高处向下流到压力较低处，此时气体向上运动的表观气速大于颗粒向下运动的表观速度。由于气固之间的表观相对速度为负值，此时只能出现移动床流动。

气固两相混合物的移动床流动是固体呈密集状态时所作的跳跃式向下运动，在此设定

$$\Delta P = P_{\text{管上端}} - P_{\text{管下端}} \tag{8-13}$$

根据 ΔP 的值，移动床流动分为三种情况：

$\Delta P > 0$　正压差流动；

$\Delta P = 0$　重力流动（亦称自由落流）；

$\Delta P < 0$　负压差流动。

负压差梯度 $\Delta P/L_p$ 决定了气固之间的表观相对速度 Δu。只要整个移动料柱呈密集颗粒的连续运动，即粘附滑移流动，则移动床就处于稳定流动，否则会出现气泡、间断下料、架桥等现象，处于不稳定流动状态。对于不同的物料来说，当循环量相同时，颗粒越细，料封能力亦越强。

8.1.2.4　循环流化床系统中的气固分离

气固分离器是循环流化床锅炉系统中的一个重要组成部分，在锅炉中的位置不同作用不同。循环流化床锅炉分离器的目的是分离、收集循环灰，保证物料的顺畅流动与可靠回送，所处理的两相流烟气介质固体成分含量非常高（约为 2～5kg/Nm^3 或更高），温度比较高（一般约为 850℃），固体颗粒粒度分布很宽（从几微米至几百微米）。用于循环流化床锅炉主循环回路上的气固分离器主要有旋风分离器和惯性分离器两类。

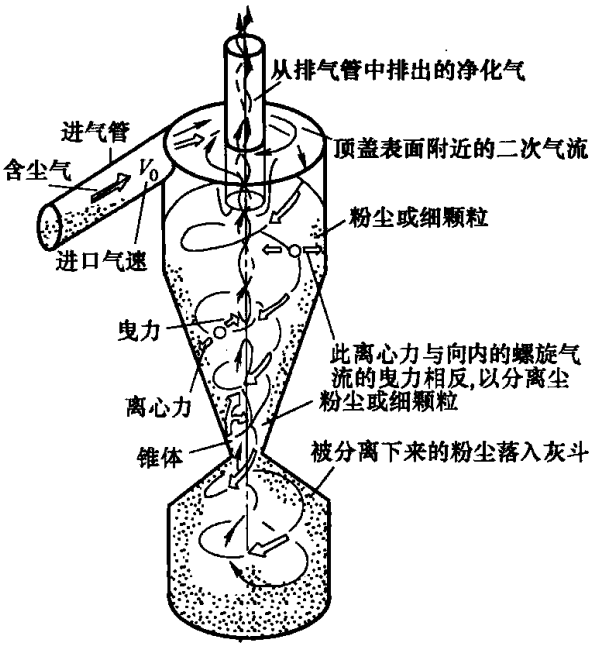


图 8-9　三维旋流的流态和粉尘的分离

旋风分离器是循环流化床锅炉采用最多的气固分离装置。旋风分离器的具体形式分为切流式和旋流式两大类。切向进口的旋风分离器内气体的流动形态和固体颗粒分离过程的典型示意图如图 8-9 所示。在循环流化床锅炉系统中，通常将旋风分离器布置在锅炉炉膛出口，将高温烟气中的热固体物料分离下来送入回料斗，再通过回料阀进入炉膛继续循环，保证炉膛内具有一定的灰浓度，提高锅炉的燃烧效率。该装置最常见的形式由圆柱形旋流筒体和圆锥形加速段两部分构成。两相流气体沿切向进入筒体后主体部分形成外旋气流以筒壁为边界向下螺旋运动。旋转产生的离心力使密度大于气体的固体颗粒脱离气体主流汇聚到筒壁，并在进口动量和重力的作用下沿筒壁下滑至加速段，由下口排出后经料腿、灰阀等装置回送到炉膛。在圆锥形加速段中，旋转下降的外旋气流到达锥体后受圆锥形壁面制约而向分离器中心收缩，由于旋转矩不变，故其切向速度不断提高。当气流到达锥形加速段下端某一位置

时，开始以同样的旋转方向反弹上升，继续作螺旋形流动，形成内旋气流。失去所携固体成分的内旋气流经排气芯管离开分离器，少部分未被捕集的细小颗粒也随之逃逸。因此，旋风分离器内是三维湍流的强旋流，在主流上还伴有许多局部二次涡。主流是双层旋流，外侧向下旋转；中心是向上旋转，但旋转方向相同。

由于旋风分离器常布置在炉膛出口，烟温较高（锅炉满负荷运行时，炉膛出口温度一般为800～850℃）。因此，旋风分离器必须由耐热材料制作。除在炉膛出口安装旋风分离器外，也可采用半塔式布置，即在过热器、再热器、省煤器之后布置中温旋风分离器，此时烟温较低，一般为400～450℃左右。采用中温旋风分离方法，分离器体积降低，避免了高温恶劣条件。旋风分离器的缺点是体积大、造价高。但是，根据国内外普遍的设计和运行经验，旋风分离器在众多分离装置中最为成熟可靠，世界各国的动力设备生产商所进行的改进和创新也大都以此为基础，如FW-Ahlstrom公司在循环流化床锅炉的气固分离器制造方面现占据着国际领先地位。

惯性分离器是利用流动气体中的固体颗粒与气体具有不同的惯性力将固体颗粒从气流中分离出来的装置。当气固两相流体急速转向或受挡板等元件阻挡后，气固两相流体绕过固体分离构件或在作旋转运动时，由于固体颗粒比气体分子具有更大的惯性，气流中的固体颗粒将脱离气体流线，并与分离构件相碰撞而捕集。惯性分离主要是靠气固两相流体转向，或者冲击阻挡物再急速转向，利用颗粒的惯性和消耗颗粒的动能，使颗粒从气流中分离出来。气流速度高，惯性效应就大，对较细颗粒的分离效果好。为了充分利用颗粒的惯性，这种分离器往往要增加惯性分离器内流场的复杂性。一般来说，惯性分离器要把粒径小于30μm的颗粒分离出来是很困难的，所以常用作前置预分离器。惯性分离器通过组织某种特殊的通道使介质流动的路线突然改变，利用固体颗粒自身惯性脱离气体轨迹而实现气固分离。这种特殊通道可以设计成特殊形式（如S形分离器、U形分离器），也可以通过布设撞击元件来实现气固分离（如槽型分离器、百叶窗分离器）。惯性分离器多采用耐温耐磨的非金属材料制成，在循环流化床锅炉炉膛出口组合成特殊烟气通道，烟气流过分离器内壁时，固体颗粒被分离下来进入料斗再经回料阀返回炉膛进行循环。与旋风分离器相比，惯性分离器结构简单、布置方便、与锅炉匹配性好、热惯性小、流动阻力一般不高。缺点主要是分离效果欠佳，特别是对惯性小、跟踪性好的细微颗粒捕集效果差。因此，在循环流化床锅炉中几乎不可能利用单独的惯性分离器来满足工程要求。

组合式分离器常由二级甚至三级分离器串联或并联布置组成。用以构成组合式分离器的基本元件常由惯性分离器和旋风分离器两种装置，布置方式常采用两级旋风分离器串联或两级惯性分离器串联，也可由惯性分离器与旋风分离器的组合等。例如，B&W公司在大型循环流化床锅炉中采用两级槽型分离器加尾部多管旋风分离器的组合分离形式。但是，组合式分离器系统复杂、成本增加、可靠性降低、适用性差。

评价分离设备的主要性能有：表示分离效果的分离效率η以及分级分离效率η_i；表示能耗指标的压降Δp；表示生产能力的处理气量Q_t；表示经济指标的单位处理量的造价、运行维护费用以及寿命等。其中分离效率和分级分离效率是最主要的评价指标。

分离效率的定义为：

$$\eta=\frac{W_c}{W_i} \tag{8-14}$$

或

$$\eta=1-\frac{C_e}{C_i} \tag{8-15}$$

式中 W_c——单位时间内捕集的颗粒重量，kg/s；

W_i——单位时间内进入分离器的颗粒重量，kg/s；

C_e——出口气体中的颗粒浓度，kg/m^3；

C_i——入口气体中的颗粒浓度，kg/m^3；

分离效率是对进入分离器的整个物料群而言的，所以其不仅随分离器的不同而变化，而且对于同一分离器，还随入口物料的粗细而变化。为此，分离效率不宜用来比较分离器本身性能的高低，除非所用的入口物料完全一样。

分级分离效率是针对某个范围粒径的颗粒，与入口物料的粗细无关，只取决于分离器本身性能及单个颗粒的本身性质，可用于衡量分离器的性能。分级分离效率的定义为：设进入分离器的物料中，某一粒径 d_{pi} 的颗粒在全部物料内所占的重量比例为 f_i'，出口净化气中的物料中该粒径颗粒所占的重量比例为 f_e'，捕集下来的物料中该种颗粒所占的重量比例率为 f_c'，则该颗粒的分离效率称为“分级分离效率”，其定义表达式为：

$$\eta_i=1-\frac{C_e f_e'}{C_i f_i'}=\left(1-\frac{C_e}{C_i}\right)\frac{f_c'}{f_i'} \tag{8-16}$$

分离器的总分离效率和分级分离效率之间的关系如下：

$$\eta_i=1-(1-\eta)\frac{f_e'}{f_i'}=\eta\frac{f_c'}{f_i'} \tag{8-17}$$

$$\eta\sum_{i=0}^{\infty}\eta_i f'_i=\int_0^{\infty}\eta_i f_i \mathrm{d}d=\int_0^1\eta_i \mathrm{d}d \tag{8-18}$$

式中 f_i——物料的分布密度。

为了解分离器对粒径 X_p 的分离程度，把对应于分级分离效率为 50%的颗粒粒径定义为切割粒径，把对应于分级分离效率为 99%的颗粒粒径定义为临界粒径[1]。

8.1.3 循环流化床锅炉燃烧

循环流化床锅炉是在炉膛里把矿物燃料控制在特殊的流化状态下燃烧产生蒸汽的设备，其工作条件如表 8-1 所示[3,5]。由于循环流化床锅炉采用宽筛分给料，在一定的流化速度下，对于大尺寸的燃料颗粒，可能刚好超过输送速度，对于细的燃料颗粒，气流速度已经超过输运速度。这时炉膛内就会出现下部是粗颗粒鼓泡床或湍流床，上部为细颗粒组成的湍流床、快速床或浓相输送的相叠加的运行工况。因此，循环流化床锅炉是鼓泡流化床或湍流床和气力输送叠加的燃烧技术，处于鼓泡床和气力输送燃烧之间。循环流化床锅炉中细小的固体颗粒被上升气流夹带通过炉膛，离开炉膛的颗粒绝大部分由气固分离器捕获，在炉膛布风板上的一定高度送回炉膛，形成固体颗粒循环，保证炉膛温度一致。

循环流化床锅炉的工作条件　　表 8-1

项　目	数　值	项　目	数　值
温度(℃)	850～950	床层压降(kPa)	11～12
流化速度(m/s)	4～6	炉内颗粒浓度(kg/m³)	150～600(炉膛下部)
床料料度(μm)	100～700		10～40(炉膛上部)
床料密度(kg/m³)	1800～2600	Ca/S 摩尔比	1.5～4
燃料料度(mm)	<12	壁面传热系数(W/(m² · K))	210～250
脱硫剂料度(mm)	1 左右	过量空气系数	1.1～1.2

图 8-10 所示为循环流化床锅炉的示意图[1]。循环流化床锅炉是由一个煤或脱硫用石灰石连续进料、底部排渣及分离器排料构成的“一进二出”平衡系统。循环流化床锅炉主要由两部分组成。第一部分为主循环回路，包括炉膛、气固分离器、固体颗粒回送装置、外置热交换器。这些部件组合在一起在燃料燃烧时形成一个固体颗粒循环回路。循环流化床锅炉的炉膛通常是由水冷壁管构成。循环流化床的分离器有不同的形式，包括紧凑型、高温或中温绝热型、高温冷却型等。通常外置换热器用于较大容量时（>200MWe）。第二部分是循环流化床锅炉尾部烟道，烟气余热被此处布置的再热器、过热器、省煤器、空气预热器吸收。

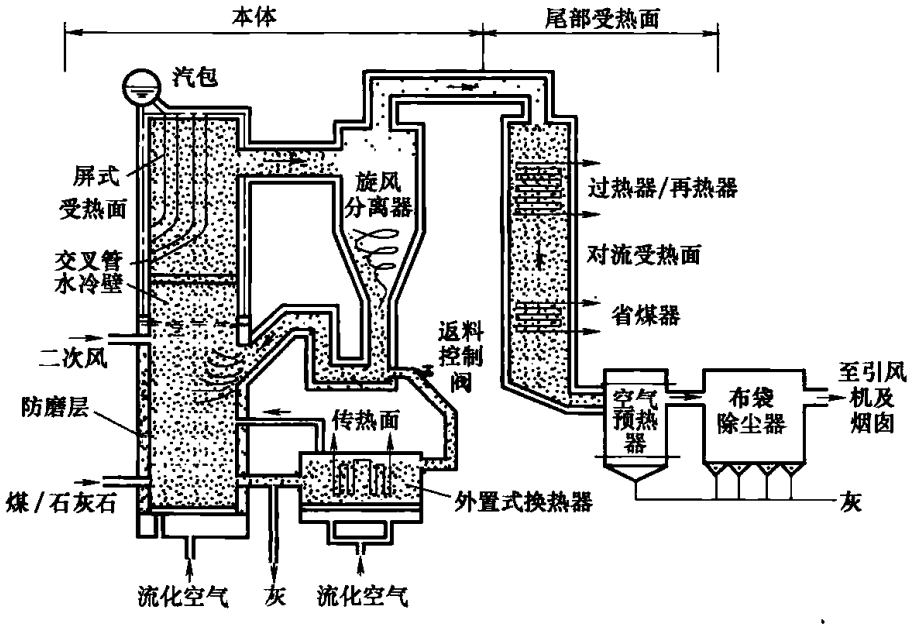


图 8-10　循环流化床锅炉示意图

燃料通常加入炉膛下部密相区中，有时送入循环回路随高温颗粒一起进入炉膛。循环流化床锅炉炉膛内的固体颗粒的粒径主要在 100～300μm 范围内，包括外加床料，如沙子或外加灰、少量的细粉燃料、新添入的和已经失效的脱硫剂、煤里自身携带的矿物质。当燃用低灰分的煤时，如果石灰石添加量以及燃料本身产生的灰分不能满足物料平衡的要求，需采用外加床料的方法。一次燃烧空气通过炉膛底部的布风板进入炉膛，二次风在炉膛下部一定高度进入炉膛。目前世界各国已投入运行的燃煤循环流化床锅炉，所采用的气流速度基本相同，均在 4～6m/s 的范围内。燃料进入炉膛和床料混合被加热着火燃烧，燃烧生成热被炉膛里设置的受热面吸收，其余部分被尾部设置的对流受热面吸收。石灰石

多采用气力输送通过二次风口送入炉膛，为简化系统也可采用简单的随燃料同时加入的方法。在炉膛中，石灰石加热分解，分解产物与 H_2S、SO_2、SO_3 等反应固硫。

在循环流化床运行工况下，整个炉膛内的床料密度比鼓泡流化床床层内密度低得多。其原因为对于颗粒尺寸相同的床料，在鼓泡床运行工况下，固体颗粒基本上停留在床层中，净流出量很小，气固两相之间存在着很大的滑移速度。此时，床层高度或床层膨胀比及床料密度取决于流化速度。在循环流化床工况下，固体颗粒会随着上升气流流出床层，气固两相混合物的密度不仅仅取决于流化速度，且与固体颗粒的质量流率有关。在一定的气流速度下，质量流率越大，则床料密度越大，固体颗粒的循环量越大，气固间的滑移速度越大。

循环流化床内大气泡已经完全消失，气泡被粉碎成小的空隙，气流以曲折的路线向上急速运动，这些空隙可以被看作一条条连续的气体通道。原来连续的乳化相则弥散形成了颗粒团或颗粒带，成为非连续相。因此，循环流化床内不存在着类似鼓泡床那样清晰的床界面，并且存在着极其强烈的床料混合与成团现象。固体颗粒的团聚和聚集作用，是循环流化床内颗粒运动的一个特点。研究表明，当床料密度为 8～10kg/m^3 时，床内细颗粒就会团聚成大粒子团。细颗粒聚集成大颗粒团后，颗粒团重量增加，体积增大，有较高的自由沉降速度。在一定的气流速度下，大颗粒团不是被吹上去而是逆着气流向下运动。在下降过程中，气固间产生较大的相对速度，然后被上升的气流打散成细颗粒，再被气流携带向上运动，又再聚集成颗粒团并又一次沉降下来。这种颗粒团不断聚集、下沉、吹散、上升又聚集所形成的物理过程，使循环流化床内气固两相间发生强烈的热量和质量交换。由于颗粒团的沉降和边壁效应，循环流化床内气固流动形成靠近炉壁处很浓的颗粒团以旋转状向下运动，炉膛中心则是相对较稀的气固两相向上运动，产生一个强烈的炉内循环运动，如图 8-11 所示，大大强化了炉内的传热和传质过程，使进入炉内的新鲜燃料颗粒在瞬间被加热到炉膛温度（约 850℃），并保证了整个炉膛内纵向及横向都具有十分均匀的温度分布。因此，循环流化床具有较高的气固两相混合速度，能够实现更为强烈的传热、传质效果，整个炉膛的温度分布更均匀。剧烈的颗粒循环加大颗粒和气体之间的相对速度，从而延长燃料在炉内的停留时间，提高燃尽率。在循环流化床锅炉内布置的水冷壁正好处于固体粒子团向下运动的区域，颗粒浓度高但流动速度较慢，传热很强同时可以避免水冷壁管的磨损，这是循环流化床锅炉又一个重要优点。

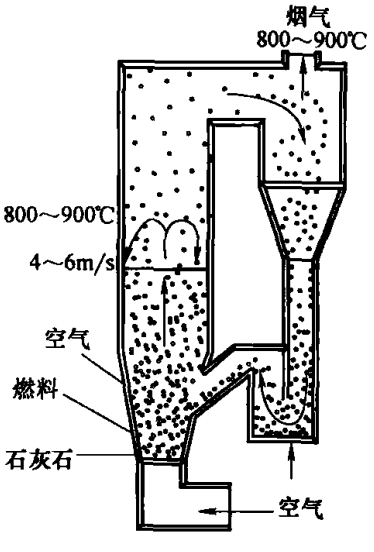


图 8-11　循环流化床内气固两相流动示意图

循环流化床锅炉中的传热包括气体与固体颗粒间的传热、床层与水冷壁之间的传热、床层中床料与炉内埋管间的传热、外置式换热器中鼓泡床层中床料与埋管间的换热、旋风分离器或气体一次分离器内的传热。循环流化床锅炉的炉膛内主要采用有鳍片相连接的管排构成的膜式水冷壁，在炉膛上部，水冷壁外侧是保温层，内侧暴露于烟气中；在炉膛下部，为了防磨，内侧一般要敷设防磨层。由于循环流化床锅炉炉膛内部有高浓度的物料循环。因此，此处的传热既要考虑到对流换热的影响，也要考虑到辐射换热的作用。床内气

固之间的滑移速度大，热边界层比较薄，传热热阻小。虽然单个细颗粒的滑移速度比较小，但在悬浮段细颗粒团聚形成大尺寸的颗粒团，和气体之间的滑移速度较大。同时，固体颗粒之间的频繁碰撞也导致其热边界层较薄，强化了传热。因此，气体与固体颗粒以及固体颗粒间的传热系数很大，使得炉膛温度表现出相当程度的均一性。在炉膛底部的密相区内，由于物料浓度很高，返混剧烈，此处的传热以颗粒对流换热为主。在炉膛上部的悬浮段中，固体颗粒在上升气流中集聚形成颗粒团。大部分床料沿床中间区域上升，而在靠近壁面的区域内以颗粒团的形式贴壁下滑。此时，向壁面的传热包括了气体的对流换热、固体颗粒的导热及气固流体对受热面的辐射换热等形式。因此，悬浮固体物料的浓度对于传热系数的影响是最主要的，随着固体物料浓度的增加，传热系数也相应增加。另外，床温的升高，不但加强了辐射换热，而且会提高气体的导热率，减小颗粒贴壁层的热阻，从而有效提高总传热系数。

8.1.3.1 循环流化床燃烧过程

良好的燃烧可以保证锅炉有较高的燃烧效率，进而影响了燃料费用的多少，对整个电厂的经济效益有十分重要。燃料在循环流化床内的热量释放规律对受热面的布置、脱硫效率都有直接的影响。因此，燃料的燃烧在循环流化床锅炉的设计中占有十分重要的地位。

进入循环流化床炉膛内的煤颗粒依次经历加热、干燥、挥发份析出、燃烧、膨胀、一次破碎、焦炭燃烧、二次破碎、渗透破碎、磨耗等过程最后变为许多以灰分为主的颗粒。由于燃料量只占床料重量的1%～3%，因此当新鲜煤颗粒进入炉膛后，立即被大量高温物料包围并迅速加热至床温。影响加热速率的主要因素是煤颗粒的粒度。粒度大，加热速率低，所需的加热时间长。

在煤颗粒进入流化床床内以后，由于骤增的环境温度和颗粒表面强烈的传热效果，其内部出现相当大的温升梯度，迅速进入煤的挥发份析出温度范围。煤颗粒在420～500℃温度范围内经历了一个塑性相，煤中的小孔被破坏，此时颗粒的表面积最小。煤中的挥发份在颗粒内部的孔隙中大量析出，难以及时迅速传输到颗粒表面，使孔隙中气体压力急剧增加，使颗粒的固体结构受到一定的张力作用，当张力达到一定值后，就会导致整个颗粒的爆裂，发生一次破碎或一次爆裂。经过一次破碎，母体颗粒分裂成为数片较小尺寸的碎片。在煤的爆裂特性中，一次爆裂起着非常重要的作用，而影响一次爆裂的主要因素是挥发份在颗粒内部孔隙中析出时产生的压力。当燃煤颗粒进入流化床后，其内部由于温度分布不均匀而产生的热应力也是煤颗粒爆裂的原因之一。影响煤颗粒一次爆裂特性的主要因素包括煤颗粒显微组成、挥发分产率，灰分产率和碳含量等[1]。一次爆裂直接影响了固体颗粒在流化床内的粒度分布，导致了爆裂后颗粒的粒度分布与进料有着明显的不同，进而影响到物料的扬析、夹带过程、床内传热过程、煤和焦炭颗粒的燃烧过程以及燃烧室内热负荷的分布。

经历过热解过程以后，焦炭颗粒基本形成，由于燃烧反应和颗粒碰撞的综合作用，焦炭颗粒网络结构中某些联结部分断开，破碎为更小的焦炭颗粒，从而发生二次破碎。煤颗粒的二次碎裂与煤颗粒内部热解产物形成引起的压力梯度及煤颗粒内部温度梯度所导致的热应力等因素有关，同时也受煤颗粒的燃烧程度的影响，其他影响因素有床层温度及煤的显微组成等。与一次爆裂后的碎片相比较，二次碎裂样品中没有与样品粒径相当的较大片

的网状灰壳，大片网状结构在二次碎裂中进一步碎裂形成细小颗粒，这是灰壳形大颗粒煤焦难以形成的原因之一，也是飞灰生成的一个重要原因。二次破碎使热解过程中形成的一些孔隙和网状结构坍塌、断裂，碎片的孔隙率和比表面积减小，一般小于原煤的孔隙率和比表面积。

煤中挥发份的热值为烟煤总热值中较大的一部分，其析出和燃烧本身对床内热量释放规律影响较大，同时还会对焦炭颗粒的燃烧产生间接的影响。挥发份燃烧释放出的热量会使煤焦颗粒迅速加热，颗粒温度升高，有助于煤粒的着火和燃烧。同时，由于煤中挥发份的析出，使得煤焦颗粒的化学结构、表面形态和孔隙结构均发生很大的变化，从而改变了焦炭的反应性能。煤颗粒在投入炉膛后，加热使得挥发份析出和燃烧，同时还随其他物料一起在炉内流动。对单颗粒而言，其运动轨迹是无规则的，析出的挥发份在炉膛内不同位置上的浓度也是无规则的，但是从整个炉膛燃烧份额分布来说，挥发份在沿炉膛高度方向上的浓度分布与床内物料的分布和流动有一定的关系。由于挥发份的燃烧受到氧的扩散速率的控制，炉膛内的氧浓度分布，特别是悬浮段的氧浓度分布直接影响了挥发份燃烧的好坏及热量释放的位置，而氧在炉内的分布和扩散取决于床内气固混合情况，所以挥发份的燃烧也与床内的物料分布和流动有关。挥发份通常比较容易在炉膛上部燃烧，一般在炉膛上部的浓度分布较高，燃烧份额较大。

焦炭的燃烧是复杂的多相反应。由于焦炭颗粒的粒度不同，其燃烧的工况不同。大颗粒焦炭的终端沉降速度大，烟气和颗粒之间的滑移速度大，使得颗粒表面的气体边界层薄，扩散阻力小，因此燃烧反应受化学反应速率控制，颗粒粒径越大，反应越趋于化学反应动力学控制；细颗粒焦炭的终端沉降速度较小，气固滑移速度小，颗粒表面的气体边界层较厚，扩散阻力大，因而燃烧反应受氧的扩散速率控制，颗粒粒径越小，反应越趋于扩散控制。一般认为在密相区，焦炭燃烧受到动力控制和扩散控制的共同作用，两种控制机理的作用程度相当。在循环流化床的悬浮段内，炉膛温度相对比较低，燃料的燃烧反应速度较低，但是，细颗粒发生团聚形成较大尺寸的颗粒团，气固间滑移速度增加，颗粒团表面的气体边界层厚度降低，扩散阻力减小，扩散速率提高。因此，循环流化床悬浮段内的焦炭燃烧趋于化学反应动力学控制[1]。

焦炭颗粒的燃尽程度取决于颗粒在炉膛内的停留时间和其本身的燃烧反应速率，停留时间越长，燃烧反应速率越快，颗粒就越容易燃尽。影响焦炭颗粒燃烧反应速度的主要因素包括其本身的化学反应活性、炉膛温度和颗料粒径。

某一粒径的焦炭颗粒在炉内停留时间的长短，取决于这个粒径的物料占总物料量的份额及进料中这个粒径颗粒的体积流率。该粒径的物料在主循环灰中所占的份额越小且单位时间内来料中该粒径颗粒的流量越大，则这个粒径的焦炭颗粒在炉内的停留时间越短，越不利于其燃尽。直径在 50～100μm 范围内的物料颗粒的飞灰含碳量非常高，甚至高达 30%～40%[1]。其原因是该焦炭颗粒尺寸通常小于分离器的切割直径 d_{50}，分离效率很低，在炉内的停留时间也比较短，其原因是该直径下的焦炭颗粒的燃烧主要在悬浮段内完成，燃烧反应属于扩散控制，而悬浮段内的气固混合横向扩散是比较差，燃烧速度较低，颗粒燃尽时间大于其炉内的停留时间，所以该粒径的焦炭颗粒是循环流化床锅炉飞灰中未燃尽炭损失的主要来源。

煤种是影响循环流化床锅炉燃烧效率的首要因素。挥发份燃烧快速，在炉内基本能够

燃尽。循环流化床密相区焦炭燃烧的 CO 产率很高，而过渡段和稀相区的气固混合较差，由于混合不良，燃烧室内的 CO 浓度较高。进入炉膛出口的高温分离器后，气固混合剧烈，O_2 与包括 CO 在内的可燃气体、固体颗粒充分混合，基本燃尽。未完全燃烧损失主要来自焦炭颗粒。焦炭燃尽需要较长的停留时间。如果分离器对未燃尽的飞灰颗粒有足够高的分离效率，则可使未燃尽炭返回燃烧室继续燃烧，直至燃尽。另外，提高燃烧温度有利于提高循环流化床锅炉的燃烧效率。如前所述，循环流化床内细颗粒的团聚行为导致其实际颗粒滑移速度远大于单颗粒滑移速度，因此，细小颗粒的燃烧是由动力与扩散控制的，提高燃烧温度对飞灰碳燃尽作用明显。循环流化床锅炉内贫氧区的存在，也是影响其燃烧效率的一个重要因素。如图 8-12 所示，在三次风口之上，燃烧室中心区存在一个明显的低氧区[1]。由于此处的固体浓度较高，二次风动量不足，难以穿透床层抵达燃烧室中心，导致了该区域气体横向混合特别差。高温处理后焦炭反应活性降低也是循环流化床锅炉飞灰含碳量高的一个重要因素。在循环流化床燃烧条件下（800～900℃），飞灰中存在着一部分很难循环燃尽的大比重低活性残炭。这部分低活性炭主要来自大颗粒煤焦颗粒在流化床中长时间停留、燃烧、碎裂形成的细粉。该焦炭活性低的原因有两个：一是大颗粒焦炭燃烧时，颗粒本身的温度比床温度平均高出 200℃以上，由于高温石墨化作用导致其在锅炉内活性很快下降；二是煤焦颗粒中的碳微观结构的不均匀，使得焦炭中各处的碳原子反应活性不一。在循环流化床锅炉运行温度较低工况下，活性高的炭先燃尽，剩下的则是反应活性低的碳。

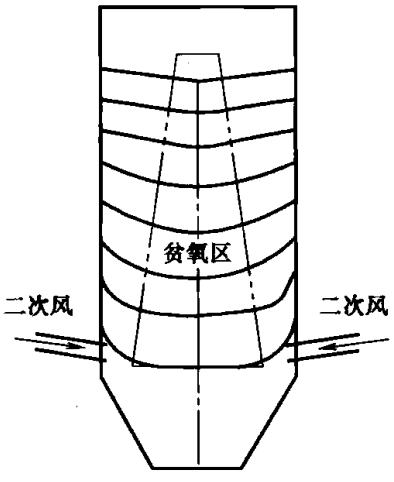


图 8-12　循环流化床锅炉中的贫氧核心区

8.1.3.2　影响循环流化床锅炉运行的主要因素

循环流化床锅炉的物料平衡指的是包括燃料灰分、焦炭、脱硫剂及添加剂在内的固体床料在炉膛、分离器和回料装置组成的系统中形成的动态平衡。物料平衡建立的正确与否，直接影响到循环流化床锅炉能否按设计正常运行，是对固体物料在燃烧系统内布规律的总结和反映。影响循环流化床锅炉运行的主要因素包括物料循环量、分离器分离效率、床层压降、物料特性、排渣方式等。

物料循环量对于循环流化床锅炉设计和运行控制十分重要，通常采用循环倍率 R（循环物料量与投煤量之比）来描述物料循环量。清华大学岳光溪院士提出了循环流化床锅炉的定态设计原则[1]，即根据气固两相流及燃烧理论，在设计循环流化床过程中首先选定一个固定的状态，即在 100%蒸汽负荷（MCR）条件下，燃烧室内应当有一个确定的物料平均粒度（床质量）和确定的沿床高度物料浓度分布，只有上述参数确定了，才能给出相应的燃烧份额分配及传热系数分布，并依此合理地布置床内受热面。由于循环流化床中悬浮物料浓度大小直接反映了受热面的换热系数和换热量，因此，炉内受热面的布置应该由设计工况下物料循环量及炉内物料浓度分布决定。定态设计的出发点就是物料循环量，因此必须保证一定的物料循环量，以保证床内的物料浓度分布。

循环流化床锅炉分离系统的效率是保证其具有较大物料循环量及燃烧效率的关键。在评价分离器设计的优劣时，它的分级分离效率而非总体分离效率是考察的关键。

循环流化床锅炉的正常运行需要合理的床压降。床压降直接反映了炉内的物料量。

燃料特性是循环流化床锅炉的设计与运行的核心影响因素。燃料的挥发份和固定碳含量、粒度、成灰特性和磨耗特性是燃料特性中的主要影响因素。

循环流化床锅炉底部排渣过程直接影响到床料在流化床系统内的保存效率。为了提高小颗粒在流化床内的保存效率，一般通过选择性排渣方式减少细小颗粒的排渣量。

8.1.3.3 循环流化床内的脱硫过程

如图 8-13 所示，循环流化床炉内脱硫的基本过程是：给煤中的硫份在炉膛内反应生成 SO_2 及其他的一些含硫化合物；一定粒度分布的石灰石随煤给入炉膛，这些石灰石被迅速地加热，并发生煅烧反应，生成多孔疏松的 CaO。SO_2 扩散到 CaO 的表面和内孔，在有氧气参与的情况下，CaO 吸收 SO_2 并生成 $CaSO_4$。由于 $CaSO_4$ 的摩尔体积高于 CaO，生成的 $CaSO_4$ 逐渐地把空隙堵塞，并不断地覆盖新鲜 CaO 表面，直至覆盖所有的新鲜表面。而有的脱硫剂颗粒还未达到上述状态时就被吹出了炉膛，因此，脱硫剂颗粒得不到充分利用。

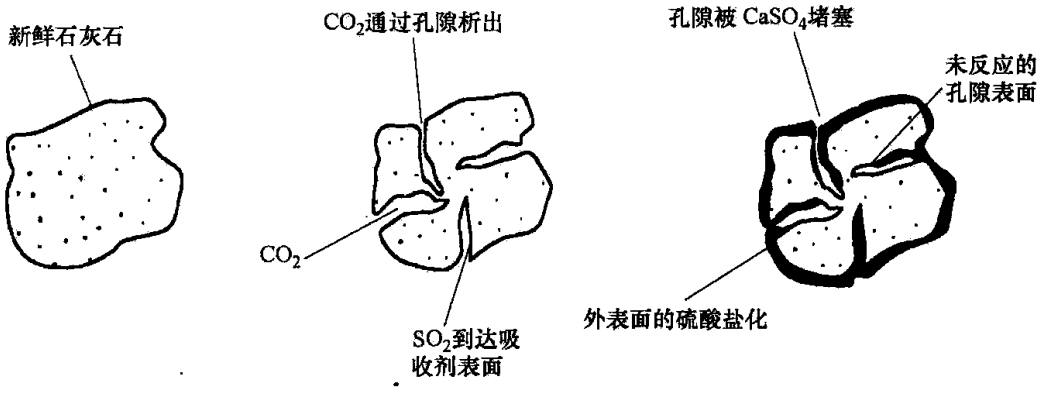


图 8-13 常压循环流化床中石灰石脱硫过程示意图

脱硫过程是由一系列的气固反应组成，首先发生的是石灰石煅烧反应：

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \tag{8-19}$$

在石灰石煅烧过程中，CO_2 从 $CaCO_3$ 析出，产生的 CaO 颗粒疏松多孔。

煅烧反应产生的大量孔隙提高了脱硫颗粒的反应表面积。煅烧反应条件（煅烧温度等）及石灰石自身的反应活性直接影响着生成的 CaO 颗粒孔隙的大小及其分布、比表面积及 CaO 晶粒大小等，进而影响到 CaO 颗粒脱硫反应的特性[3]。

在氧气存在的条件下 CaO 与 SO_2 接触时，会发生下面的反应

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow CaSO_4 \tag{8-20}$$

这是一个总包反应方程，其进行的确切机理还不清楚。

脱硫反应的主要影响因素有脱硫剂粒径、石灰石特性、氧化还原交变气氛、床温等[1,3]。

（1）脱硫剂粒径的影响：由于 $CaSO_4$ 分子的摩尔体积（$52m^3/kmol$）远大于 CaO 的摩尔体积（$17m^3/kmol$），因而当 SO_2 扩散到 CaO 内表面发生反应时，生成的 $CaSO_4$ 会堵塞微孔，使得能够参与反应的 CaO 颗粒的表面积减小。微孔越是深入到颗粒内部，则因堵塞而不能充分利用的可能性越大。

（2）石灰石特性的影响：石灰石的特性主要包括它的物理特性和化学特性。物理特性主要包括石灰石煅烧后生成孔隙的大小、分布以及比表面积等。直径大于0.03μm的孔隙对CaO脱硫反应比较重要，SO_2在更细的孔隙内的扩散阻力很大，不利于脱硫反应的进行。同时，微孔很容易被生成的$CaSO_4$堵塞导致其反应表面积利用率很低。因此，为了使煅烧产物CaO颗粒的孔隙分布较为合理、比表面积较大，所使用的石灰石的物理特性是很重要的。化学特性主要指石灰石所含杂质的影响。某些杂质的存在会使CaO颗粒在固硫过程中孔隙不易堵塞，从而提高CaO颗粒的利用率。

（3）氧化/还原突变气氛的影响：实际锅炉测试表明，循环流化床底部的密相区处于氧化/还原气氛的不断更迭之中，80%左右的运行时间密相区处于还原性气氛下。还原性气氛对脱硫反应的影响是很复杂的，此时，脱硫反应会有各种不同的途径和产物。由于所处气氛的不同，脱硫反应生成的最稳定物质是不同的。在氧化性气氛下，$CaSO_4$是最稳定的；在很强的还原性气氛下，CaS是最稳定的；在两者之间的过渡区，CaO最稳定。随着温度的升高，CaO的稳定区间迅速增大。在还原性气氛下，生成的$CaSO_4$有可能与CO发生反应生成CaO、CO_2与SO_2，当床温高于850℃时上述反应比较明显，焦炭和石墨的存在会对该反应起催化作用。$CaSO_4$分解会降低脱硫效率。在还原性气氛下，$CaSO_4$与CO的反应也有可能生成CaS，CaS生成则有可能提高脱硫效率。如果还原性气氛很强的话，硫份会以H_2S和COS的形式存在，并与CaO反应生成CaS。由于循环流化床锅炉中大量的物料循环，在密相区生成的CaS在进入稀相区后就会与氧气反应生成CaO和SO_2，也有可能与$CaSO_4$反应生成CaO和SO_2。

在实际循环流化床锅炉运行中，密相区的$CaSO_4$在床温较高时（>850℃）分解加速，释放出已经被捕集的SO_2。当停止加入石灰石后，如果床温高于850℃，则炉膛出口的SO_2浓度在一段时间内会增加到比通过燃料含硫量折算得到的排放浓度还高的水平，这表明先前的脱硫产物发生了分解导致已捕集的SO_2又被释放了出来。研究发现，因为密相区中CO浓度较高，因此，$CaSO_4$分解是发生在密相区的。同时，在循环流化床锅炉的底渣中常可测到少量的CaS。

（4）温度的影响：当床温处于850℃时脱硫效率最高。当床温低于850℃时，石灰石煅烧生成CaO的速度明显下降，限制了脱硫反应的进行，使脱硫效率较低。当床温高于850℃时，脱硫速率下降，其原因有两个：一是当床温高于850℃时，CaO内部孔隙结构发生烧结而降低了CaO与SO_2反应的活性，导致脱硫效率下降；二是当床温高于850℃时，脱硫产物$CaSO_4$在还原性气氛中分解速度增加较快，导致被捕集的SO_2重新被释放出来，因而脱硫效率下降。

循环流化床锅炉常用的脱硫剂是石灰石（$CaCO_3$）、白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$）等。石灰石和白云石等吸收捕集SO_2的能力是有一定限度的，反应过的脱硫剂要不断排出，并不断加入新鲜的脱硫剂，以达到一定的脱硫效率，满足环境保护标准的要求。

理论上，每吸收1kg硫需要3.125kg的$CaCO_3$或5.75kg的白云石。由于石灰石或白云石的纯度并不是100%，$CaCO_3$的需要量正比于煤中的含硫量，反比于石灰石或白云石中相应的$CaCO_3$或$MgCO_3$的含量。在循环流化床中，石灰石的脱硫效率取决于石灰石本身的反应性及循环流化床的运行条件（温度、石灰石的颗粒大小、过量空气系数、流化速度和床高）等[1]。循环流化床锅炉850～900℃运行温度正是脱硫的最佳反应温度。为

了确定达到一定的脱硫效率所需要的 $CaCO_3$ 量，常用钙硫的摩尔比值 Ca/S 作为一个综合指标，用来说明在脱硫时钙的有效利用率[2]。

8.1.3.4 循环流化床内的氮氧化物的生成与控制

煤燃烧过程中产生的氮氧化物主要是一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO_2），这两种氧氮氧化物统称为 NO_x。此外，在低温燃烧下会有氧化亚氮（N_2O）产生。循环流化床锅炉运行在 850～950℃的床温范围内，燃煤所生成的 NO_x 主要是燃料型 NO_x，热力型 NO_x 生成很少，通常为 NO_x 总排放量的 10%以下。循环流化床锅炉燃烧中氮氧化物的生成与控制的重点是考虑燃料型 NO_x 及 N_2O 生成的控制。N_2O 是一种燃料型氮氧化物，其形成过程如下[1,3]：在挥发分析出和燃烧过程中，挥发分 N 首先析出并生成 NO，然后 NO 再和挥发分 N 中的 HCN、NCO、NH_i 发生反应生成 N_2O。因此，NO 的存在是生成 N_2O 的必要条件。同时，焦炭 N 也会在一定条件下通过多相反应生成 N_2O，在循环流化床锅炉中 70%以上的 N_2O 是在炉膛空间内由焦炭 N 转化而来的，而这一转化的主要反应是在有氧存在下焦炭 N 和 NO 的反应。N_2O 不仅能破坏大气同温层的臭氧层，而且还是一种温室效应气体。N_2O 在大气对流层相当稳定，存活期达 150 年以上，不像 NO_x 那样随降雨而返回地面。

影响 N_2O 的生成的因素很多，主要与炉膛内温度、煤种、烟气中氧含量有关。随着温度的升高，氮向 N_2O 的转化速度降低，N_2O 分解的速度加快。煤种不同，N_2O 排放也会有较大的不同，煤中 C、H、O、N、S 和挥发分含量、固定碳含量、N 在挥发分及焦炭中的分配等，都对 N_2O 的排放量有影响。烟气中过量氧气浓度增大，N_2O 的生成率升高。随 Ca/S 比增大，N_2O 浓度与 SO_2 浓度均有较大的降低。

为降低 N_2O 的排放，可提高循环流化床锅炉炉膛的运行温度，在运行中燃烧调整、降低过量空气系数，或者组织后期燃烧，有条件时加入催化剂促使 N_2O 分解。温度是 N_2O 生成及破坏的决定因素，将流化床温度提高，N_2O 的排放浓度降低，但是提高炉膛运行温度会使脱硫效率的降低，并增加 NO_x 的排放。为了保证流化床锅炉炉膛温度在 850～900℃，脱硫正常运行，可以提高离开炉膛后的烟气温度来减少 N_2O、NO_x 的排放，同时使 NO 再燃，减少 N_2O 和 NO_x 的排放。烟气中过量氧也是影响 N_2O 生成的重要因素之一，因此通过燃烧调整的方法，降低过量空气系数，采用分级燃烧，可以有效控制 N_2O 的排放。

8.1.4 循环流化床锅炉燃烧装置

循环流化床锅炉主要由燃烧系统、气固分离循环系统、对流烟道三部分组成，其中燃烧系统包括风室、布风板、燃烧室、炉膛、给煤系统等几部分；气固分离循环系统包括物料分离装置和返料装置两部分；对流烟道包括过热器、省煤器、空气预热器等几部分。有些系统还配置外置流化床换热器。

8.1.4.1 燃烧室

循环流化床锅炉的燃烧室横截面一般为长方形，炉膛截面形状要考虑给煤、石灰石的扩散能力、二次风的穿透深度、水冷壁受热面的布置要求。根据经验，深宽比一般选取为

1.7～2.2 的范围内。燃烧室底部布置布风板和风室。燃烧室下部一般为循环流化床的密相区，颗粒浓度较大，是燃料着火和燃烧的主要区域。在该区域通常布置给煤口、循环飞灰返回料口和排渣口等。燃烧室上部为稀相区，颗粒浓度较低，壁面上布置水冷壁受热面及过热器受热面，通常在燃烧室上部空间还布置悬挂式屏式受热面。循环流化床燃烧室有两种基本形状，如图 8-14 所示[1]。图 8-14（*a*）为 FW 公司提出的等截面变风速设计，他们认为燃烧室下部为一鼓泡床的密相区，上部是扬析夹带段，从而保留了鼓泡床燃用大颗粒燃料的优点，相对灰渣比比较小。其他公司则多采用如图 8-14（*b*）所示的等风速变截面设计，底部为一倒锥形结构，收缩比例与一、二次风比相匹配，这种设计有利于密相区表面增大扬析量。实践证明，后者有利于低负荷运行。空床风速在 4.5～5.5m/s 的范围内，在该风速下，可以形成良好的颗粒夹带。当循环流化床锅炉容量增加时，炉膛的高度和宽深比将会增加，燃烧室截面积和体积比将会减小，二次风穿透能力不足以保证截面上的良好混合，而且，大容量循环流化床锅炉必须合理布置给煤点，以保证给煤分布的均匀性。同时，炉膛高度不能随着锅炉容量的增加而无限制地增加。因此，大容量的循环流化床锅炉的设计必须维持炉膛的结构尺寸在合理的比例之内。此时可将燃烧室按“裤衩腿”式设计（见图 8-15）。

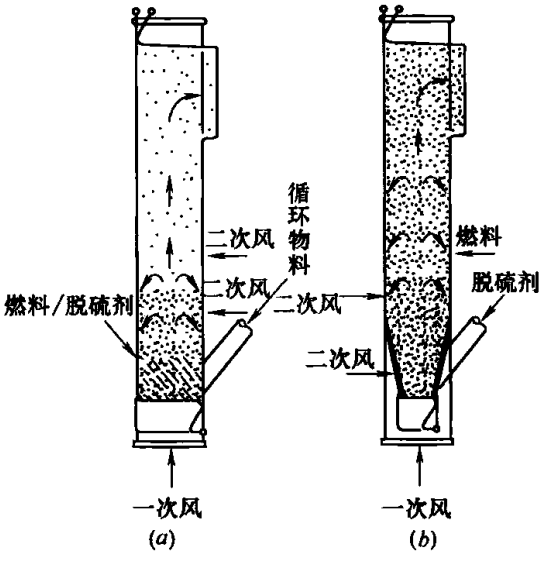


图 8-14　循环流化床锅炉两种炉膛设计
（*a*）等截面变风速；（*b*）变截面等风速

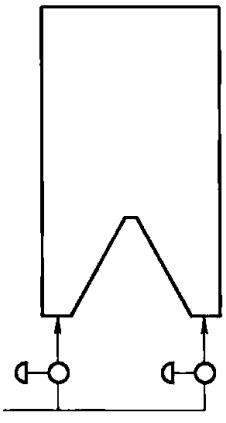


图 8-15　大型循环流化床锅炉的“裤衩腿”单炉膛设计方案

8.1.4.2　布风板

燃烧室底部的布风装置是循环流化床维持良好的流态化过程和稳定的燃烧工况重要部件。布风板的作用主要包括：支承床料；使空气均匀地分布在整个炉膛的横截面上，并提供足够的动压头，使床料和物料均匀地流化，避免勾流、腾涌、气泡尺寸过大、流化死区等不良现象的出现；把那些已基本烧透、流化性能差、在布风板上有沉积倾向的大颗粒及时排出，避免流化分层，保证正常流化状态不被破坏，维持安全生产。布风板的形状基本上是平面的也有采用倾斜式或 V 形布风板的。布风板的面积乃至整个燃烧室的截面积均可以根据空塔速度和配风要求确定。布风板包括花板、喷嘴（风帽）和隔热层，如图8-16所示。风帽一般固定在水冷壁管子之间的鳍片上，起着稳压和分流的作用，以把空气均匀

地送入燃烧室。风帽需要有合理的阻力及气流行程，以保证布风均匀并防止由于床层压力脉动使物料反窜进风室。经验证明，风帽阻力应在3500～5000Pa范围内比较合适。

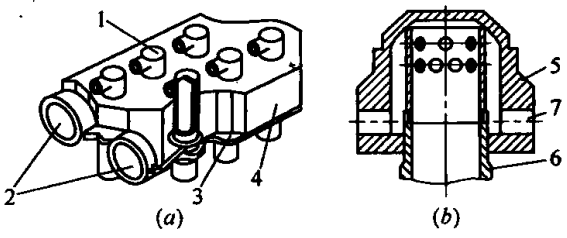


图 8-16 循环流化床锅炉的风帽形式
(a) 定向风帽与水冷布风板；(b) 钟罩式风帽
1—定向风帽；2—水冷壁管子；3—鳍片；4—保护层；5—罩体；6—进风管；7—出风口

8.1.4.3 飞灰分离收集装置

飞灰分离收集装置（气固分离器）是保证循环流化床锅炉中固体颗粒可靠循环的最重要的部件之一，其主要作用是将固体颗粒（包括灰粒、未燃烬焦炭颗粒以及未完全反应的脱硫吸收剂颗粒等）从烟气中有效地分离、捕集后并将其通过密封回料系统（回料管和返料器等）送回炉膛进行多次循环、反复燃烧和脱硫反应，并维持燃烧室的稳定流态化状态，从而形成了循环流化床连续正常工作的循环回路。分离器的性能，包括分级分离效率、流动阻力、工作的可靠性，不仅直接影响到炉膛内固体床料总量和炉膛出口气固比，从而影响到炉内的传热和锅炉的出力，而且影响到炉内的温度控制，亦即影响到循环流化床锅炉的燃烧效率和脱硫效率。循环流化床锅炉的分离器在相当程度上还影响到分离器的运行可靠性、锅炉投资成本和运行维修费用。根据循环流化床物料平衡理论，对分离器的基本要求是其截止粒径（d_{99}）在燃烧室烟速下具有足够大的夹带能力。

目前，最典型、应用最广泛、性能最可靠的飞灰分离器是圆形或方形旋风分离器，无论圆形还是方形旋风分离器，其分离机制是颗粒随气流旋转时的离心力。循环流化床用分离器分离理论表明，进入旋风分离器的烟气中物料浓度，颗粒在进口的加速和分离器内截面烟气上升速度对分离器的分离效率均有影响，在一定程度上可以通过改变进口倾斜角、中心筒形状等措施改进分离效率。目前循环流化床用最大旋风分离器为FW公司在波兰Turow电厂的235MWe的循环流化床锅炉采用的内径为10.9m的分离器。当循环流化床锅炉容量进一步放大时可采用多个分离器并联布置。

8.1.4.4 飞灰回送（返料）装置

飞灰回送装置通常称为返料器，其主要作用是将分离器分离并捕集的固体循环物料由压力较低的分离器出口送回到处于压力较高的燃烧室底部，并防止燃烧室中的烟气反串进入分离器。由于返料器所处理的固体颗粒温度较高，因此无法采用任何机械输送装置，均采用基于气固两相输送原理的返料装置，属于自动调整型非机械阀。

图8-17所示为常用的自平衡式U形阀。该U形阀相当于一台小型鼓泡流化床，固体颗粒由分离器的返料腿进入返料器，高压松动风将固体颗粒流化并经返料管溢流进入炉膛。由于分离器分离下来的固体颗粒的不断补充，构成了固体颗粒的循环回路。该型返料阀的设计首先确定满负荷时通过该料腿的循环物料体积流率，从而确定料腿内截面面积。松动风量用循环物料粒径的临界流化速度并参照颗粒下降速度予以选取，漏到分离器的气体量不能过大，以免影响细颗粒分离效率。松动风压应当是布风板阻力与料腿最高料位之和。由于循环量的变动，松动风压应随着变动而风量不动，即料腿是定风量运行。

L阀作为循环流化床锅炉回料阀在国内循环流化床锅炉上应用广泛，具有排渣量大、

渣流可控性好等优点，但系统较复杂。L 阀示意图如图 8-18 所示。L 阀上布置若干个空气流化喷嘴，正常运行时通入干冷空气来流化，运送灰渣。灰渣在 L 阀中的传输可以是连续的，也可以是断续的。如图所示，该型 L 阀上流化喷嘴具体布置如下：从进渣端开始，立管上 2 个，弯头上 4 个，水平段 7 个。总管上流化风的流量受电动调节阀控制，电动调节阀接受床压的输出信号，根据床压情况进行开度调节。总管上安装浮子流量计监视流化风总流量。在 L 阀弯头上设有捅渣棒，捅渣棒套管处设有密封风接头和临时吹扫风接头，后者供 L 阀清空时用。在 L 阀前段，为了与炉膛相连接，还设有过渡段，过渡段有 3 对流化风喷嘴和 2 个密封风喷嘴，流化风的通断受布置在母管上的电动截止阀控制，管道上还有手动调节阀，只在启动试运时调整使用。密封管道上设有手动截止阀，根据情况投入使用。L 阀本体流化风母管及过渡段母管设有压力开关，向运行人员提供流化风压力信号。

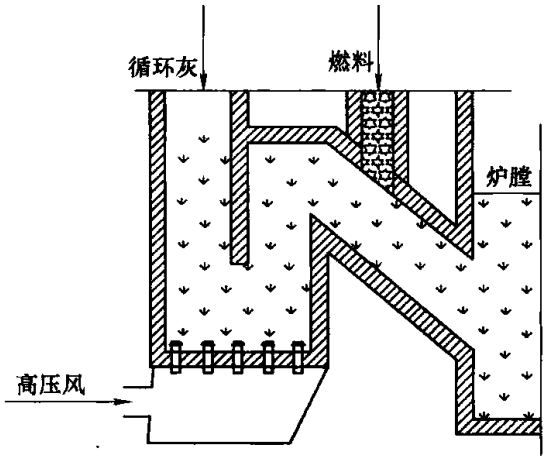


图 8-17　U 形阀回料密封器结构示意图

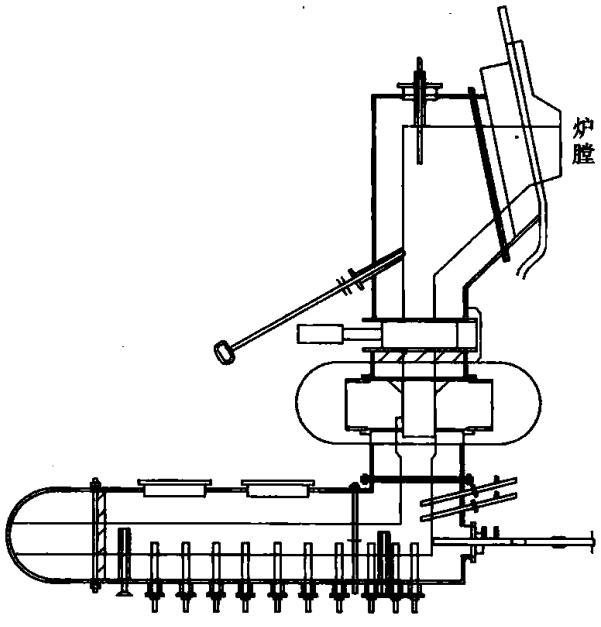


图 8-18　L 阀结构示意图

8.1.4.5　外置式换热器

循环流化床锅炉可配置外置式换热器，主要目的是控制床温。外置式换热器实际上是一台内置换热面的鼓泡流化床，所以也称为外置床。外置床将由分离器下部的返料器分流出来的一部分循环固体颗粒通过与外置式换热器内埋管受热面之间的对流换热而冷却下来。冷却下来的物料颗粒经返料器送回炉膛，对炉膛的燃烧温度进行调节。换热器内气速很低（1.5m/s），可避免埋管受热面的磨损。埋管受热面可分室布置，其中即可布置省煤器或蒸发受热面，也可以布置过热器或再热器。

在外置式换热器中布置过热器或再热器是高参数锅炉的选择，一方面外置床中的传热系数远大于燃烧室，可以节约受热面，还能利用分流阀调节通过外置床的灰流率以调节吸热量，从而达到启动期间保护过热器和再热器及减少喷水量提高汽机效率的目的。然而，在灰循环回路中设置外置床，增加了流化风机电耗和操作复杂性，降低了设备可用率。

8.1.4.6 高温灰渣冷却装置

循环流化床锅炉没有溢流渣，主要以底渣形式放渣，这样，为了控制床内存料量和适当床高，防止大渣沉积，保持良好流化条件，避免结焦，必须定期由排渣管排出一些不适合构成床料的灰渣和杂质或多余床料，以保持床内正常的流化状态。循环流化床锅炉的底渣量约占总灰量的50%以上，若底渣排出不畅或受阻，势必影响锅炉的正常运行。循环流化床锅炉具有排渣流量不稳定、底渣粒度不均匀、灰渣温度较高且波动大、热值回收价值高等特点。从锅炉底部排出的高温灰渣带走了大量的物理热，恶化现场运行条件，灰渣中残留的硫和氮在炉外释放出 SO_2 和 NO_x，造成环境污染。对灰分高于30%的中低热值燃料，如果灰渣不经冷却，灰渣物理热损失可达2%以上，这一部分热量通过适当的传热装置可以回收利用。另一方面，炽热灰渣的处理和运输十分麻烦，不利于机械化操作。一般的灰处理机械可承受的温度上限大多在150～300℃之间，所以灰渣冷却是必需的。此外，底渣中也有很多未完全反应的燃料和脱硫剂颗粒，为进一步提高燃烧和脱硫效率，有必要使这部分细颗粒返回炉膛。底渣处理系统包括底渣的排出、冷却和热量回收、灰渣输送等，其关键设备是冷渣装置（或称冷渣器）。冷渣器的作用主要有：将锅炉炉膛排出的高温粗颗粒冷却到下级除渣设备可以接受的温度；将进入冷渣器的细颗粒进行分选，并重新送回炉膛，维持炉内循环物料量，减少可燃物损失，提高石灰石利用率；用冷空气或低温水回收床料中的物理热，送回炉膛或机组热力系统，提高整个机组的经济性。冷渣器是保证流化床锅炉安全高效运行的重要部件，冷渣器的不正常工作是导致被迫停炉和减负荷运行的主要原因之一。

高温灰渣与冷却介质之间的相互流动方式是多种多样的，有顺流、逆流、交叉流和混合流动方式等。按照热交换方式来分，有间接式和接触式两种，前者指高温物料与冷却介质在不同流道中流动，通过间接方式进行换热，而后者则指两者直接混合进行传热，一般用于空气作冷却介质的场合。间接式冷渣装置的具体结构形式很多，大致有管式冷渣器、流化床省煤器、绞笼式冷渣器。直接式灰渣冷却装置的特点是灰渣与冷却介质直接接触，为不破坏灰渣的物理化学性质，同时也为了不产生污水，冷却介质通常是空气，主要有流化床式、气力输送式冷渣器、移动床式冷渣器、流化移动叠置式冷渣器等。

由于正常运行的循环流化床锅炉排出的底渣呈颗粒状，其粒径处于良好流化的范围，因此，目前采用的冷渣器大多是鼓泡床换热器。在这些冷渣器中，受热面布置在鼓泡床壁面或床层内。来自炉膛的高温底渣通过排渣管进入冷渣器，底渣进口温度与炉膛温度基本相同。炽热底渣在冷渣器内和受热面之间进行强烈的对流换热，底渣得以冷却，受热面内的水得以加热。流化气体在保证正常流化的同时也作为底渣的冷却介质，这样，水和气体同时起到冷却底渣和回收底渣热量的作用。经冷渣器出口排出的灰渣温度约在150℃以下，可直接输送至灰渣场。

8.1.5 循环流化床燃烧技术

循环流化床锅炉是通过循环流态化原理组织煤的燃烧过程，以携带燃料的大量高温固体物料颗粒的循环燃烧为重要特征。运行过程中，固体颗粒充满整个炉膛，处于悬浮并强烈掺混的燃烧状态。主循环回路是循环流化床锅炉的关键，其主要作用是将大量的高温固

体物料从气流中分离出来，送回燃烧室，以维持燃烧室内稳定的流态化状态，保证燃料和脱硫剂多次循环、反复燃烧和反应，以提高燃烧效率和脱硫效率。主循环回路不仅直接影响整个循环流化床锅炉的总体设计、系统布置，而且与其运行性能有直接关系[1]。气固分离器是循环流化床系统关键的核心部件之一。在锅炉运行过程中，只有当分离器完成了含尘气流的气固分离并连续地把收集下来的物料回送至炉膛、实现灰平衡及热平衡，才能保证炉内燃烧的稳定与高效。分离器设计、布置得是否合理直接关系着锅炉系统制造、安装、运行、维修等各方面的经济性与可靠性。虽然分离器是循环流化床必不可少的关键环节，但它又具有相对独立性和灵活性，在结构与布置上可选择性很大。在一定程度上，循环流化床锅炉的性能取决于分离器的性能，分离器设计上的差异标志了循环流化床技术流派的区分。

8.1.5.1 Lurgi 型循环流化床燃烧技术

德国 Lurgi 公司是世界上最早发展循环流化床的公司之一。如图 8-19 所示，Lurgi 型循环流化床燃烧技术的主要特点是采用了流化床外置式换热器（EHE），把一部分省煤器、蒸发受热面或过热受热面、再热受热面布置在外置换热器中，使得锅炉受热面的布置有了更多的灵活性，并有利于提高循环流化床锅炉的燃料适用性，对于锅炉的大型化具有很大的意义[2-4]。外置式换热器的运行为鼓泡流化床状态，可以设计成双室布置，分别布置过热器和再热器，通过两个室的灰量的控制来调节过热器壁温和再热器壁温，热交换后的“冷”物料送回炉膛控制炉温，以提高循环流化床锅炉的燃料适应性。把热炉膛作为燃料燃烧的场所，仅在上部布置少量的受热面，炉膛温度通过改变“冷”、“热”两种物料的比例，使炉温维持在 850±(10～20)℃，有利于石灰石脱硫。由于分离器采用高温旋风分离器，其分离器的寿命可保证 2～3 年；循环物料的返回量由高温旋风分离器下方的高温机械分配阀控制，以调节床温和 EHE 的传热。Lurgi 型循环流化床燃烧技术采用较高的流化速度、循环流率，炉内气固两相混合密度大，燃烧室内静压大。炉子启动慢，负荷调节比为 3∶1 或 4∶1，负荷变化率为 4%/min。

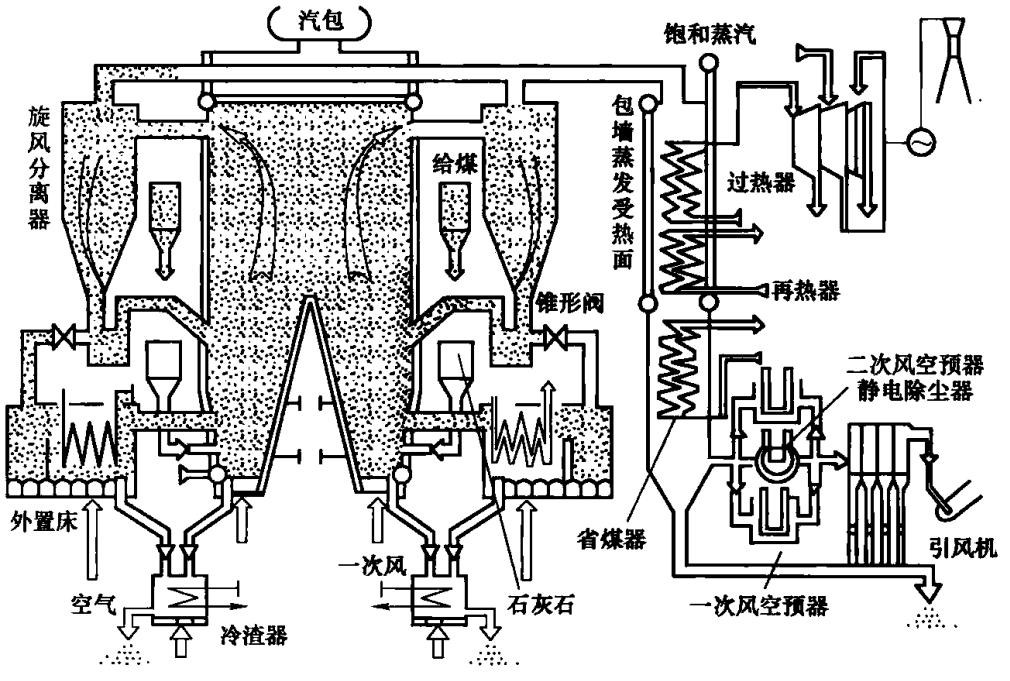


图 8-19 Lurgi 循环流化床锅炉系统

德国 Lurgi 公司较早地开发出采用保温、耐火及防磨材料砌装成筒身的高温绝热式旋风分离器循环流化床锅炉技术，如图 8-20 所示[1,3]。应用绝热旋风筒作为分离器的循环流化床锅炉称为第一代循环流化床锅炉，业已商业化。这种分离器分离性能相当好，因此，使用这种分离器的循环流化床锅炉具有较高的性能。但是，为了降低热损失和保护分离器金属表面，绝热式旋风分离器在防磨层与金属壁之间必须衬以厚隔热层。为了使厚隔热层不致因温度变化过快而裂开剥落，锅炉的启动、停炉时间一般很长，运行中易出现故障。而且这种分离器旋风筒体积庞大，钢耗较高，锅炉造价高，占地较大，旋风筒内衬厚、耐火材料及砌筑要求高、用量大、费用高；密封和膨胀系统复杂；尤其是燃用挥发分较低或活性较差的强后燃性煤种时，旋风筒内的燃烧导致分离下的物料温度上升，引起旋风筒内、回料腿或回料阀内因温度过高而结焦。

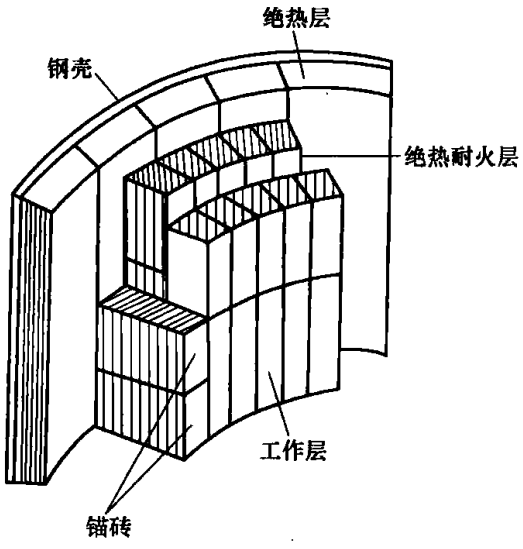


图 8-20　高温绝热式旋风分离器的筒体结构

8.1.5.2　Pyroflow 型循环流化床燃烧技术

芬兰的 Ahlstrom 公司也是世界上发展循环流化床最早的公司之一。如图 8-21 所示，Ahlstrom 公司开发的 Pyroflow 循环流化床锅炉的技术特点为锅炉结构系统比其他形式的循环流化床锅炉简单，无外置换热器，总占地面积减少；采用两级燃烧，炉底送入一次风，密相层上方送入二次风，一次风率为 40%～70%，通过调节炉内的一、二次风的比例进行床温控制和过热汽温调节，床温可在 800～1000℃之间调节；燃烧室内放置 Ω 管构成的过热器；采用高温旋风分离器，旋风分离器和 Lurgi 公司的高温绝热式旋风分离器相似，壳体为不冷却的钢结构，内有一层耐火材料和一层隔热材料，里面一层为耐高温耐磨材料，外层隔热材料与护板用拉钩装置相连，以防脱落，分离下来的循环物料用 U 形料阀直接送回燃烧室，循环物料的平均粒径为 150～300μm；通过添加石灰石或其他物料使锅炉的燃料适应性增加，从挥发分基本为零的石油焦到灰分超过 65%的油页岩，以及无烟煤屑、废木材、泥煤、褐煤、石煤、工业废料等均可燃用；负荷调节方法是根据改变炉膛下部密相床内固体物料的储藏量和参与循环物料量的比例，即改变炉膛内各区域的固气比而改变各区域传热系数的方法，

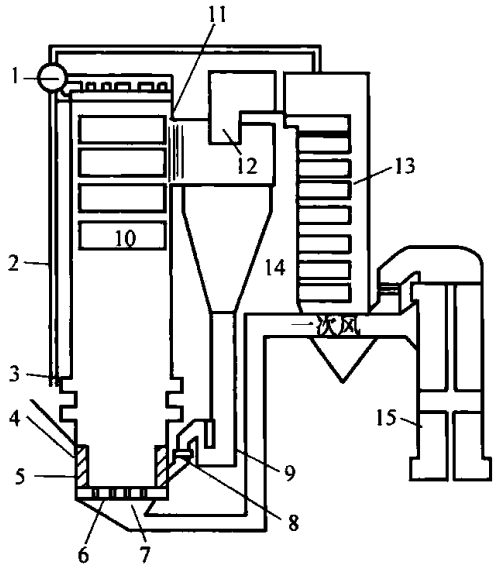


图 8-21　Pyroflow 型循环流化床锅炉简图
1—汽包；2—下降管；3—二次风；4—煤与石灰石输入处；5—卫燃带；6—布风板；7—次风；8—料腿膨胀节；9—料腿；10—屏式过热器；11—炉膛出口；12—高温旋风分离器；13—对流过热器；14—省煤器；15—空气预热器

负荷调节比为 3∶1 或 4∶1，调节速率在升负荷时为 4%/min，降负荷时为 6%/min。

8.1.5.3 Foster Wheeler (FW) 汽冷旋风筒循环流化床燃烧技术

FW 公司在 20 世纪 80 年代开始发展循环流化床技术，其特点如下：炉膛上下截面积基本一致，床内平均颗粒粒径为 300～400μm，炉膛出口烟气夹带扬析到炉膛上部的粒径为 150～250μm，炉膛出口烟气携带固体粒子浓度为 4～7kg/kg 烟气；下部为密相区，分级送风，二次风从过渡区送入，SO_2、NO_x 和 CO 排放较低；布风板采用水冷壁延伸做成的水冷布风板，定向大口径单孔风帽。采用床下热烟气发生器点火，启动速度比绝热旋风筒的循环流化床锅炉快得多，从 10h 缩短到 4h 即可；采用高温水（汽）冷却式圆形旋风分离器，由膜式壁组成的旋风筒用蒸汽冷却（过热器），包括耐磨层均在制造厂组装成若干片，大大简化了工地安装工作。汽冷旋风筒的使用使投资成本提高，但使用可靠性高，运行维修费用低；在带再热器受热面超高压大容量锅炉回灰系统上设置了整体式再循环热交换器（Integrated Recycle Heat Exchanger-INTREX 结构）（见图 8-22），布置紧靠炉膛后墙，其作用相当于鲁奇型循环床锅炉的外置换热器，类似于清华大学开发的副床结构。高温分离下来的飞灰在 Intrex 低速流化床中进一步冷却，然后回送到炉膛下部，以调节床温。这样不仅通过控制回灰温度和回灰量的手段来调节负荷，而且结构紧凑，Intrex 与炉膛下部紧紧相连的，在结构上比外置式换热器更利于紧凑布置，操作方便简单。

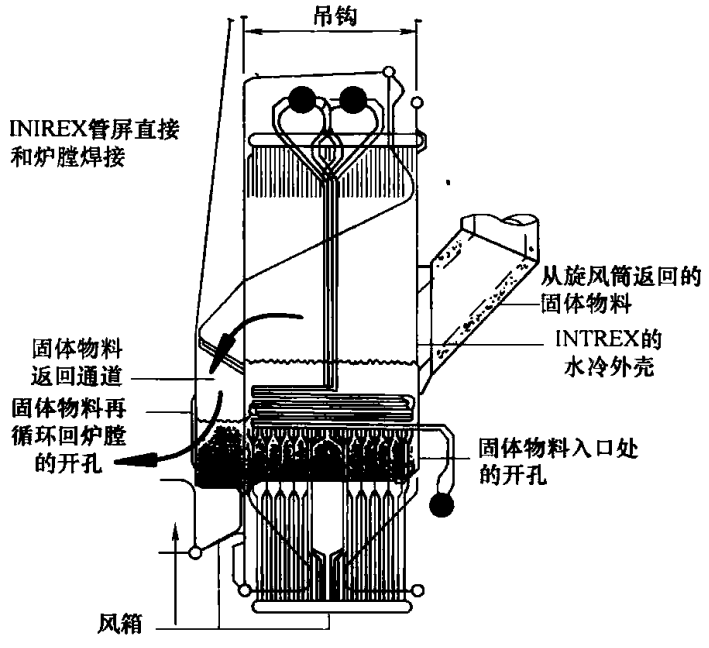


图 8-22 INTREX 结构

FW 公司的开发的水（汽）冷圆形旋风筒循环流化床锅炉既保持了绝热旋风筒循环流化床锅炉的优点，又有效地克服该炉型的缺陷。FW 公司设计出了堪称典范的水（汽）冷旋风分离器，其结构见图 8-23[1-3]。该分离器外壳由水冷或汽冷管弯制、焊装而成，取消绝热旋风筒的高温绝热层，代之以受热面制成的曲面，内侧布满销钉并涂装一层较薄厚度的高温耐磨浇注料，壳外侧覆以一定厚度的保温层，内侧只敷设一薄层防磨材料，具体结构见图 8-24[1]。水（汽）冷旋风筒可吸收一部分热量，分离器内物料温度不会上升，甚

至略有下降，较好地解决了旋风筒内侧防磨问题。该公司投运的循环流化床锅炉从未发生回料系统结焦的问题，也未发生旋风筒内磨损问题，充分显了其优越性。这样，高温绝热型旋风分离循环流化床的优点得以继续发挥，缺点则基本被克服。但是，水（汽）冷旋风分离器制造工艺复杂，生产成本过高，缺乏市场竞争力，商业竞争力下降，通用性和推广价值有限。

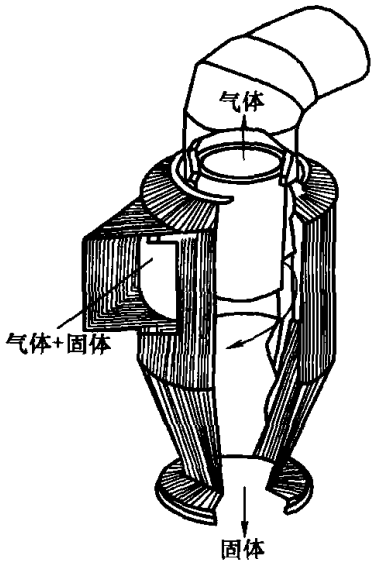


图 8-23　水（汽）冷圆形旋风分离器筒体结构

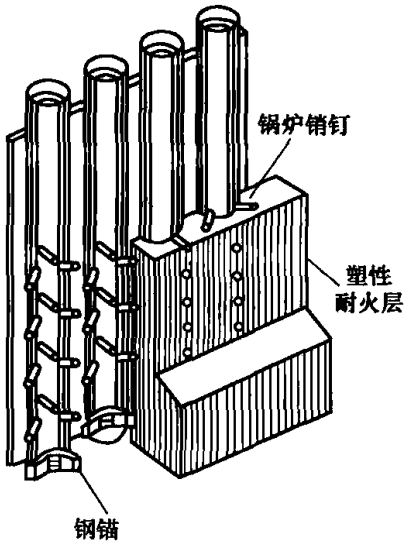


图 8-24　冷却旋风分离器耐火材料结构

上述三种形式的循环流化床锅炉均属于工作点在气-固两相滑移速度较高的工作位置，循环倍率高（约 50～100）的循环流化床，炉膛出口处的固体浓度可达 10～20kg/m^3，炉膛内可产生很强的固体内循环流动，强烈的气固湍流混合和传质、传热过程，炉膛内温度场分布均匀，固体颗粒停留时间长，燃烧和脱硫效率高。它们所采用的热旋风分离器的工作温度都接近于炉膛温度，约在 850～900℃的范围内。但是这种类型的循环流化床锅炉由于采用了较高的流化速度（5～7m/s）和较高的固体浓度及高温旋风分离器，使得炉墙和受热面易于磨损、锅炉整体耗能过高[2]。

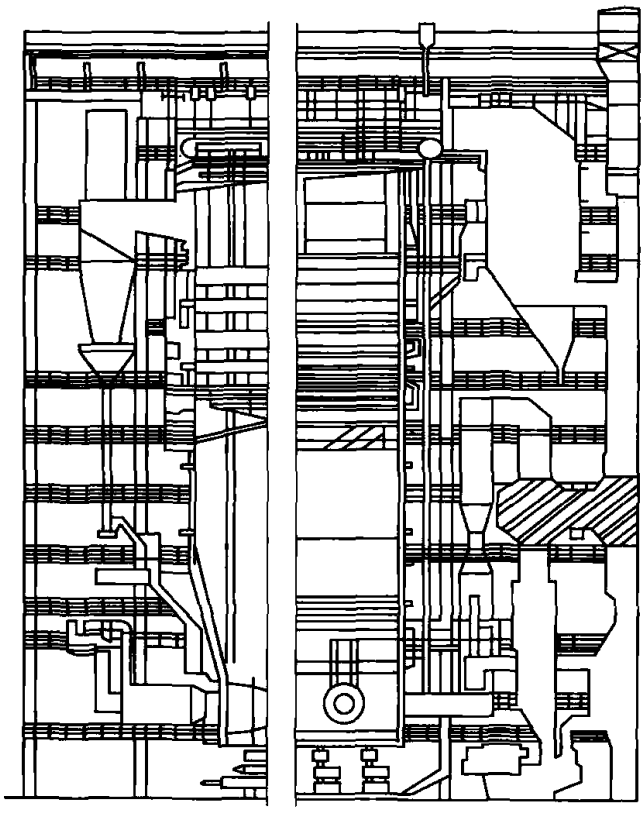


图 8-25　德国 Babcock 公司采用外置低温旋风分离器的 Circofluid 循环流化床锅炉

8.1.5.4　Circofluid 型循环流化床燃烧技术

Deutsche Babcock 公司开发的 Circofluid 技术与上述三公司的三种形式的高倍率循环流化床锅炉不同，在充分发挥了循环流化床锅炉燃料适应性广、燃烧及脱硫效率高、易大型化等优点的同时避免采

用结构复杂、能耗较大的高温旋风分离器，并克服因床内流速较高引起的磨损及能耗大等缺点开发了一种低循环量循环流化床锅炉，如图8-25所示[1]，其技术特点为：锅炉呈半塔式布置，炉底部为大颗粒密相区，类似于鼓泡床，有床层表面，其中不放置埋管受热面以避免磨损，仅四周布置带有绝热层的水冷壁，燃料热量的69%在床内释放。上部为悬浮段并塔式布置了对流受热面（屏式过热器、对流过热器、再热器和省煤器等），尺寸小于0.4mm的煤粒子和部分挥发分在这一区域燃烧。炉内流化速度为3.5～4m/s；由于炉膛上部布置较多数量的受热面，降低了旋风筒入口烟气温度和体积，所以该技术采用工作温度为400℃左右中温旋风分离器，从而改善了分离器的工作条件，在一定程度上缓解了高温旋风筒存在的问题，不必使用较厚的耐火材料内衬，旋风筒的尺寸减小，分离下来的"冷"物料可用来调节炉内床料温度，循环流率低；炉出口烟气中物料携带率为1.5～2.0kg/m^3，缓解了位于燃烧室内受热面的磨损；循环物料除采用旋风分离器分离下来的循环灰外，还采用了尾部过滤下来的细灰，以提高燃烧效率；采用冷烟气再循环系统，以保证在低负荷时也能达到充分的流化，并使旋风分离效率不致因入口烟速减少而降低，以避免循环灰量的不足。该技术虽然在相当程度上克服了绝热旋风筒技术的缺陷，运行可靠性提高，但炉膛上部布置有过热器和高温省煤器等，需要采用塔式布置，炉膛较高，钢耗量大，锅炉造价提高。同时，存在着CO排放较高、维修困难等问题。

8.1.5.5 Pyroflow Compact循环流化床

Ahlstrom公司开发的膜式壁构成的方形或多角形旋风筒极大地降低了水（汽）冷圆形旋风筒的造价，而且由于分离器的矩形截面，使得整个锅炉结构更加紧凑。自Ahlstrom公司的方形分离器紧凑型设计推出之后，立即引起了广泛的重视与接受。目前，Foster Wheeler公司采用方形分离器技术的紧凑型循环流化床锅炉260MWe机组已经投运，运行表明该技术在可靠性、制造维修成本以及整体性能方面均优于绝热旋风筒和汽冷旋风筒。Pyroflow Compact循环流化床锅炉采用水冷方形分离器，分离器的分离机理与圆形旋风筒基本上没有区别，壳体采用FW式水（汽）冷管壁式，筒体为平面结构。应用水冷方形分离器的循环流化床锅炉被称为第三代循环流化床锅炉。它与常规循环流化床锅炉的最大区别是采用了方形的气固分离装置，分离器的壁面作为炉膛壁面水循环系统的一部分，因此与炉膛之间不需要设置热膨胀节。同时，方形分离器紧贴炉膛布置，整个循环流化床锅炉布置十分紧凑，体积大为减小。方形分离器水冷壁表面敷设了一层薄的耐火层以防止磨损，保温厚度的减少，使得分离器起到传热表面的作用，启停过程中床料的温升速率不再取决于耐火材料，而主要取决于水循环的安全性，锅炉启动和冷却速率加快，启停时间大大缩短。水冷或汽冷的方形旋风分离器减少了散热损失，锅炉效率提高。

8.1.6 循环流化床燃烧技术的发展[6-12]

作为成熟的清洁煤发电技术之一，循环流化床（CFB）锅炉在我国的应用日益广泛，单台容量不断增大。我国电力工业要保持可持续发展，对火电机组来说就是要降低热耗、提高效率、降低煤耗。因此，提高单机容量和蒸汽初参数，发展超临界和超超临界机组成为必然。循环流化床锅炉大型化发展的一个重要的途径是开发超临界参数循环流化床锅炉。CFB锅炉由于炉膛温度分布尤其在宽度和深度方向上的热负荷分布非常均匀，汽水

系统的分配均匀性大大提高，发展超临界技术有其独特的优点。由于超临界技术及大型循环流化床均是成熟的技术，将二者结合形成的超临界循环流化床锅炉具有循环流化床锅炉低成本污染控制及高供电效率两个优势，尤其是适合我国高灰分、高灰熔点煤的燃烧利用，使得超临界循环流化床燃烧技术在我国具有非常光明的前景。国际上主要的CFB锅炉制造商FW公司和Ahlstrom公司很早就把眼光瞄准了大型超临界CFB锅炉领域，在超临界循环流化床开发上投入了大量的人力、物力、财力，并开发制定了大容量超临界循环流化床锅炉的设计规范。国内哈尔滨锅炉厂、东方锅炉厂、上海锅炉厂、清华大学、西安热工研究院、浙江大学、中国科学院等制造厂家和科研机构都对大容量超（超）临界CFB锅炉基础问题进行了研究，取得了丰硕的成果。同时，基于300MW等级CFB锅炉设计制造技术的成功引进和消化吸收，以及我国丰富的CFB锅炉设计制造、安装调试和运行经验，国家启动了自主研发600MW超临界CFB锅炉的计划，该计划已进入国家科技部的“863”计划，建设示范电站已列入国家发改委的相关计划，当时预计在“十一五”末投运。

工程热力学将水的临界状态点的参数定义为：22.115MPa、374.15℃。当水的状态参数达到临界点时，在饱和水与饱和蒸汽之间不再有汽、水共存的两相区存在，此时水的传热和流动特性均会发生显著的变化。当水蒸气参数数值大于水的临界状态点的压力和温度时，则称之为超临界参数。超超临界参数的概念实际上是一种商业性的称谓，表示发电机组具有更高的压力和温度，各国、各公司对超超临界参数的开始点的定义也各有不同。“十五”期间“863”计划项目“超超临界燃煤发电技术”将其设定为蒸汽压力大于25MPa、或蒸汽温度高于593℃。

常规亚临界机组的典型蒸汽参数为16.7Mpa/538℃/538℃，其发电效率约为38%；超临界机组的主蒸汽压力一般为24MPa左右，主蒸汽和再热蒸汽温度为538～560℃，典型蒸汽参数为24.1MPa/538℃/538℃，对应的发电效率为41%；超超临界机组的主蒸汽压力为25～31MPa以上，主蒸汽和再热蒸汽温度为580～600℃及以上。超临界机组的热效率比亚临界机组高2%～3%，超超临界机组的热效率比超临界机组高4%以上。在超超临界机组参数条件下，主蒸汽压力提高1Mpa，机组的热耗率可下降0.13%～0.15%；主蒸汽温度每提高10℃，机组的热耗率可下降0.25%～0.30%；再热蒸汽温度每提高10℃，机组的热耗率可下降0.15%～0.20%，即提高蒸汽温度对提高机组的热效率更有益。如果增加再热次数，采用二次再热，则其热耗率可下降1.4%～1.6%[13]。

8.1.6.1 Foster Wheeler超临界循环流化床

Foster Wheeler公司的超临界参数直流锅炉采用方形分离器及其下面的整体式再循环热交换器（Intrex）紧凑设计。锅炉从最低负荷35%直至100%满负荷26.5MPa的全压时按线性滑压方式运行，大约在75%的负荷时锅炉负荷从亚临界进入超临界状态。图8-26所示为FW600MWe超临界循环流化床锅炉的炉膛剖面图[1]。该超临界压力循环流化床采用两侧各布置4个冷却式方形分离器和相应的Intrex，再热蒸汽调温主要通过调节Intrex灰流量的比例以及尾部双烟道调节挡板的位置来实现。分离器和Intrex均由膜式壁构成，并与炉膛一体紧凑式布置。流体从炉膛四面墙的底部进入炉膛，然后向上流动至布置在炉膛顶部的出口联箱。炉膛水冷壁在底部为光管以降低流动阻力，中间和上部采用内螺纹管以防止在最低蒸汽质量流量的区域产生类膜态沸腾而引起的传热恶化。

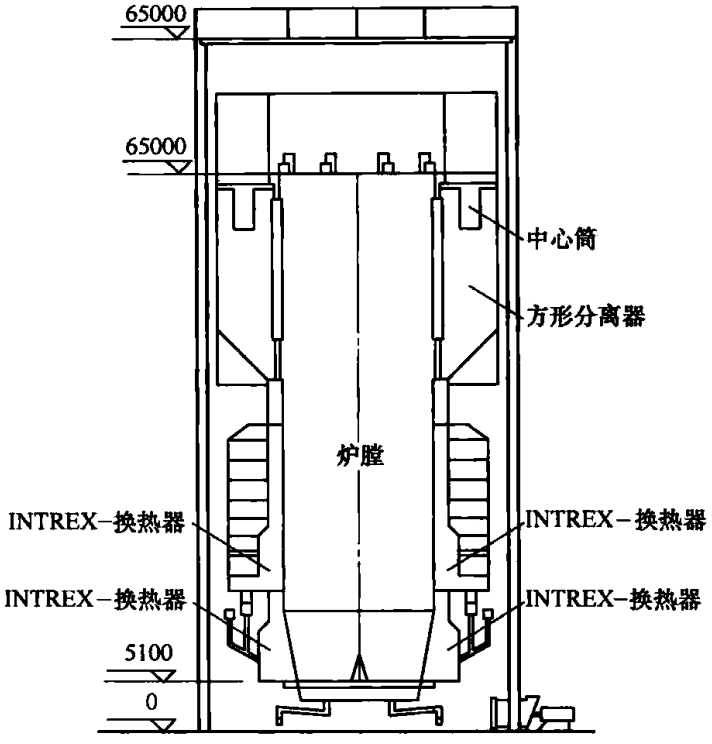


图 8-26　FW 超临界循环流化床锅炉简图

内螺纹管抵抗膜态沸腾和推迟传热恶化的机理是因为工质受到内螺纹的作用而产生旋转，从而增强了管子内壁面附近流体的扰动，使得水冷壁管内壁面上产生的气泡可以被旋转向上流动的液体及时带走。在旋转力的作用下，水流紧贴管子内壁流动，避免了气泡在管子内壁面上积聚形成汽膜，保证了管子内壁面上有连续的水流冷却。

8.1.6.2　ABB 公司超临界循环流化床锅炉

ABB-CE 公司的循环流化床燃烧技术是从德国 Lurgi 化工公司引进的，它的超临界循环流化床锅炉的设计参数为 241bar/538℃/538℃。ABB-CE 公司对垂直水冷壁的超临界滑压循环流化床进行了研究，并深入分析了炉膛的循环系统、材料问题及滑压运行的超临界循环流化床锅炉的可行性，讨论了热流分布、热负荷分配、辅机电耗、启动过程，认为有必要维持一定的质量流速以满足水冷壁的冷却，并完成了过热蒸汽温度为 569℃压力为 25MPa 的 420MWe 超临界循环流化床锅炉的详细热力性能和水动力计算。固体燃料的循环流动完全采用典型的 Lurgi 系统，烟气携带的固体物料被旋风分离器收集后，一部分流入换热床 FBHE，在床中低速流化，将一部分热传给埋在床中的受热管排，一定冷却后流入主床，一部分通过水冷机械调节阀直接流入主床，通过调节二者流量即可调节主床温度。

8.1.6.3　Stein 公司超临界循环流化床

Stein/EDF 600MWe 超临界循环流化床，通过采用高参数的蒸汽循环改善机组的效率，其设想对大容量循环流化床锅炉采用超超临界双再热系统。Stein/EDF 600Mwe 进行了超临界循环流化床锅炉的设计，并由法国电力公司（EDF）实施示范工程。该 600MWe 超临界循环流化床锅炉燃烧室截面积为 306m^2，蒸汽温度采用 600℃，单炉膛双布风板 6 个冷却式分离器和相应的 6 个冷却式炉墙构成的外置换热器。锅炉过热蒸汽流量为

483kg/s 的过热蒸汽压力为 27.3MPa，过热、再热蒸汽温度均为 602℃，再热蒸汽压力为 6MPa，给水温度为 290℃。该示范工程的目标是在低污染物排放水平下的低发电成本以及运行灵活性。预期 NO_x 的排放＜150mg/m³；SO_2 的排放＜250mg/m³；灰尘＜340mg/m³（干燥基，6%O_2）。同时，机组在快速变负荷、燃用主燃料时最低负荷率、启动次数等方面要有较大的改善。

8.1.6.4 国内自主研发的 600MW 超临界 CFB 锅炉

在此主要介绍东方锅炉厂针对华电白马电厂煤质所做的锅炉方案。锅炉结构外观如图 8-27 所示。锅炉的主要结构特点：（1）裤衩腿单炉膛、双布风板布置；（2）6 个汽冷旋风分离器，分别对应 6 台外置式换热器；（3）炉内不布置辐射受热面，在外置式换热器中布置有过热和再热受热面；（4）再热器温度调节方式为控制外置式换热器灰量；（5）点火方式为床上床下联合点火；（6）给煤采用炉侧回料器给煤；（7）采用四分仓回转式空气预热器。

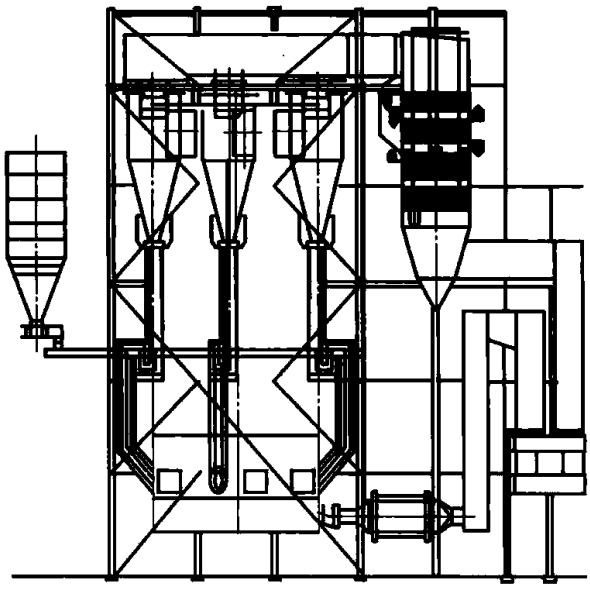


图 8-27 国内自主研发的 600MW 超临界 CFB 锅炉

锅炉一次风系统：从一次风机出来的空气分成两路：第一路经暖风器、一次风空气预热器加热后，作为一次燃烧用风和流化风进入炉膛底部的水冷风室，通过布置在布风板上的风帽使床料流化，并形成向上通过炉膛的气-固两相流，在该回路上布置有床下风道点火器；第二路未经预热的一次风作为外置式换热器至炉膛灰道的输送风。另外，在一次风机出口至床下点火风道之间，布置有绕过空气预热器的一次风快冷风道，用于停炉时快速冷却炉膛。二次风系统：从二次风机出来的空气分成三路：第一路未经预热的冷二次风作为回料阀上给煤机密封用风；第二路经暖风器、二次风空气预热器加热后的热二次风分两层，进入炉膛下部内侧和外侧，作为燃烧及燃烧调整用风；第三路经空气预热器的热二次风作为给煤点吹扫风，防止给煤堵塞。

高压风系统：高压风系统主要提供回料器、外置床、部分灰道、锥形阀、油枪用风，通过调节挡板保证各支路要求的风量。

烟气系统：炉膛中燃烧产生的烟气携带大量灰粒进入旋风分离器，大部分灰粒被分离出来经回料器返回炉膛，烟气携带少部分细灰经除尘器除尘之后，经引风机由烟囱排入大气。

8.2 燃气-蒸汽联合循环

燃气-蒸汽联合循环是以燃气轮机循环为前置循环，利用燃气轮机做功后的高温排气

在余热锅炉中产生蒸汽，再送到汽轮机中做功，把燃气循环和蒸汽循环联合在一起的循环。自从1939年世界上第一台大功率发电用燃气轮机由瑞士BBC公司研制成功以来，世界各国都大力研究和发展燃气轮机发电技术。但是由于当时机组的单机容量小，热效率低。因而在电力系统中只能作为紧急备用电源和调峰机组使用。为了确保电网运行的安全运行，燃气轮机在当时欧美工业发达国家电网中的装机份额一般仅占8%～10%左右。然而，20世纪80年代以后，燃气轮机及其联合循环在世界电力系统中的地位却发生了显著变化，不仅可以用作紧急备用电源和尖峰负荷机组，还被用来带基本负荷和中间负荷，大有取代常规的燃煤蒸汽轮机电站的趋势。

现在，蒸汽轮机和燃气轮机单独工作时的供电效率均已达到40%左右。对凝汽式汽轮机厂，当采用超临界参数30MPa，600/600℃时，其能达到的供电效率也只43%左右（发电效率45.2%）。若采用蒸汽-燃气联合循环发电系统，燃气轮机燃烧天然气时，可以达到53%以上的供电效率。表8-2为国际上几家主要的大公司生产的燃烧天然气的联合循环机组的技术数据。

某些联合循环机组的技术数据　　表8-2

公司名称	机组型号	ISO基本功率（MW）	供电效率（%）	所配燃气轮机的情况
GE发电	S-109F	340.0	53	1台MS9001F
	S-207F	471.0	53	2台MS7001F
	S-209FA	700.8	55.1	2台MS7001F
ABB	KA13E2-1	241.6	52.4	1台13E2，双压蒸汽轮机
	KA13E2-1	244.2	53.0	1台13E2，三压蒸汽轮机
	KA13E2-2	490.8	53.3	2台13E2，三压蒸汽轮机
	KA13E2-3	737.3	53.4	3台13E2，三压蒸汽轮机
	KA13E2-4	983.5	53.5	4台13E2，三压蒸汽轮机
	KA26-1	361.5	56.9	1台GT26
	KA26-2	725.9	57.1	2台GT26
Siemens（KWU）	GUD1.94.2	235.0	51.9	1台V94.2
	GUD1S.94.3A	354.0	57.2	1台V94.3A
西屋	1×1 501F	250.5	54.8	1台501F
	1×1 501G	248.8	58.0	1台501G
	2×1 501G	697.6	58.0	2台501G

此外，由法国的通用电气阿尔斯通（GEC Alstom）公司向荷兰EPON公司提供的一套功率为1730MW的燃烧天然气的联合循环电站，采用5台联合循环机组，每台由一个功率为227.2MW的MS9331FA燃气轮机，一个余热锅炉和一个功率为128.3MW的蒸汽轮机组成。燃气轮机的入口温度为1288℃，联合循环的供电效率可达54.5%。而且燃气-蒸汽联合循环在发电成本、污染排放量以及运行维护的可靠性等方面，都要比燃煤蒸汽机组优越，所以它越来越受到人们的青睐。

8.2.1　燃天然气或燃油的燃气-蒸汽联合循环

目前，常规的燃烧天然气或燃油的燃气-蒸汽联合循环有三种基本方案：不补燃的余热锅炉型、有补燃的余热锅炉型和增压锅炉型[14-16]。

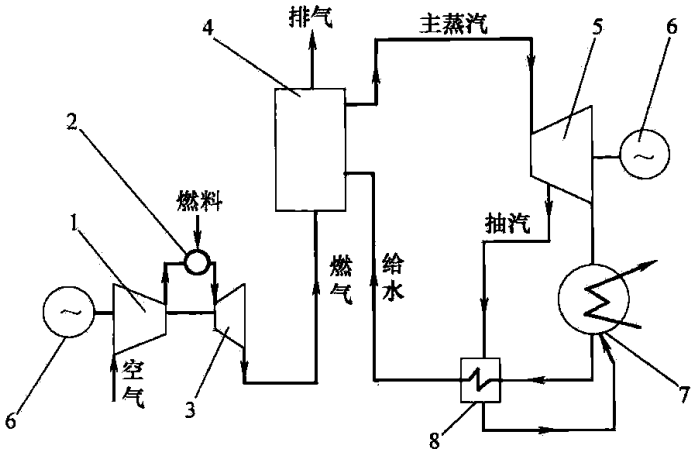


图 8-28　不补燃的余热锅炉型方案

1—压气机；2—燃烧室；3—燃气轮机；4—余热锅炉；5—蒸汽轮机；6—发电机；7—冷凝器；8—给水加热器

1. 不补燃的余热锅炉型

图 8-28 所示为不补燃的余热锅炉型方案示意图。由图可见，这种方案的特点是余热锅炉仅利用燃气轮机排气的余热产生蒸汽供汽轮机发电，它的主要优点是：

（1）热效率高，一般可达 42%～46%；

（2）系统简单，锅炉和厂房占地小，初投资低；

（3）启动快，启动后 18min 即可使联合循环装置发出 60%的功率；80min 即可达到满负荷运行。

2. 有补燃的余热锅炉型

图 8-29 所示为有补燃的余热锅炉型方案示意图。它是在余热锅炉中再补充一定数量的燃料进行燃烧，这样就可以增加在余热锅炉中产生的蒸汽量，并可提高主蒸汽的参数，由此可以增大联合循环的单机功率。

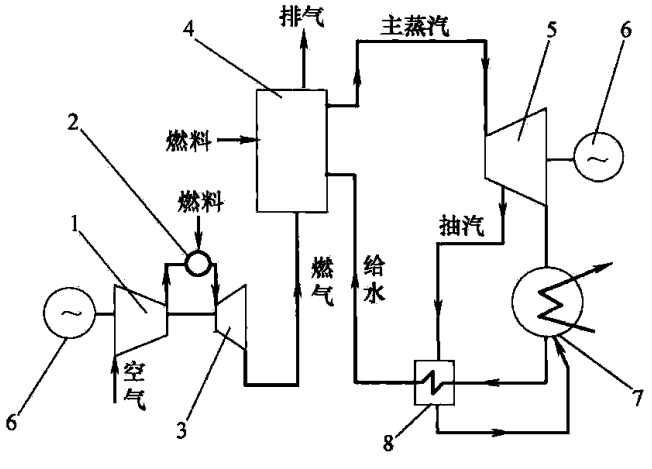


图 8-29　有补燃的余热锅炉型方案

1—压气机；2—燃烧室；3—燃气轮机；4—有补燃的余热锅炉；5—蒸汽轮机；6—发电机；7—冷凝器；8—给水加热器

3. 增压锅炉型

图 8-30 所示为增压锅炉型方案示意图。由图可见，该方案中的燃气轮机燃烧室和蒸汽循环中的锅炉合二为一，这时燃气轮机排气中的余热首先用来加热给水，然后给水再在锅炉（燃烧室）中被加热成过热蒸汽，而锅炉的高温增压烟气则用来驱动燃气轮机。

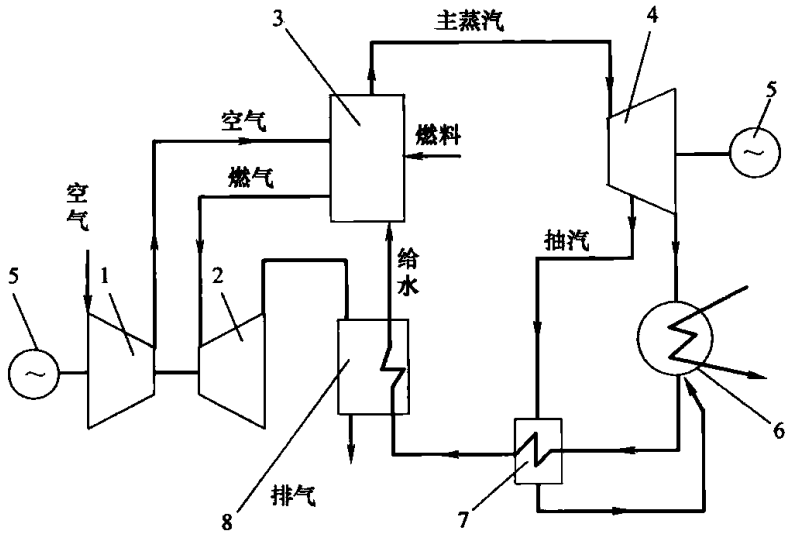


图 8-30　增压锅炉型方案

1—压气机；2—燃气轮机；3—增压锅炉；4—蒸汽轮机；5—发电机；6—冷凝器；7—给水加热器；8—燃气轮机排气换热器

8.2.2　燃煤的燃气-蒸汽联合循环

常规的燃烧天然气或燃油的燃气-蒸汽联合循环机组的发展，大大促进了燃煤联合循环技术的发展。燃煤联合循环是把洁净的燃煤技术与高效率的燃气蒸汽联合循环系统结合在一起的先进技术，它将彻底改变能源供需和消费结构，有利于生态平衡和环境保护，因而成为当今世界发电设备研究、开发的焦点和发展方向。自 20 世纪 70 年代以来，各种类型的燃煤燃气-蒸汽联合循环机组相继开发出来，一系列以煤为主燃料的燃煤燃气-蒸汽联合循环机组在很多国家开发和示范。

8.2.2.1　整体式煤气化燃气-蒸汽联合循环

整体式煤气化燃气-蒸汽联合循环（Integrated Gasification Combined Cycle，简称 IGCC）是把高效的联合循环总能系统和洁净的燃煤技术结合起来的先进的发电系统，为当今世界能源关注的一个热点，IGCC 是发展的最早，示范工程最多的燃煤燃气-蒸汽联合循环技术[17-20]。

IGCC 发电系统是将煤气化技术和高效的联合循环相结合的先进动力系统。IGCC 的工艺过程如下：煤经气化成为中低热值煤气，经过净化，除去煤气中的硫化物、氮化物、粉尘等污染物，变为清洁的气体燃料，然后送入燃气轮机的燃烧室燃烧，加热气体工质以驱动燃气轮机做功，燃气轮机排气进入余热锅炉加热给水，产生过热蒸汽驱动蒸汽轮机做功。图 8-31 所示为 IGCC 的原则性系统示意图。

表 8-3 列出了国外已经建成的一些主要的 IGCC 电站[14,21-24]。

美国能源部预测了今后 20 年 IGCC 发电系统的技术水平、经济性和污染物排放值可能达到的水平，如表 8-4 所示。

8.2.2.2　增压流化床燃气-蒸汽联合循环（PFBC-CC）

增压流化床燃气-蒸汽联合循环是一种新型的洁净煤发电技术，采用增压流化床锅炉作

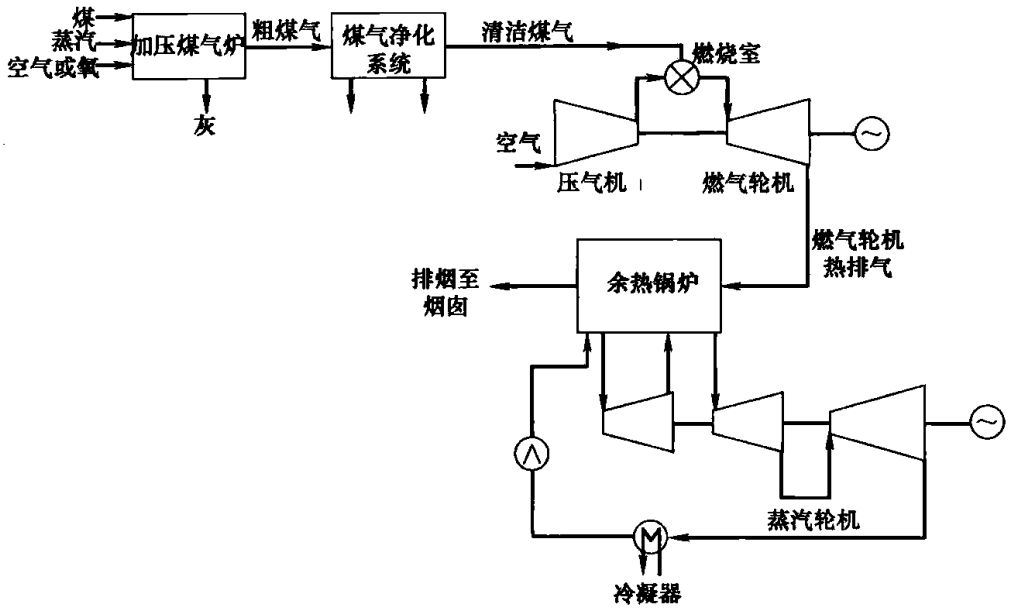


图 8-31　整体式煤气化燃气-蒸汽联合循环（IGCC）的原则性系统示意图

国外已建成的一些主要的 IGCC 电站　　表 8-3

国家	电　厂	投运时间	净功率(MW)	气化炉型	燃机型号
美国	Pinon Pine	1997 年	100	KRW	GE-6FA
美国	Exxon Baytown	2000 年	240	Texaco	GE-2×6FA
美国	Motiva, Delaware	2000 年	240	Texaco	GE-2×6FA
美国	Citgo, Louisiana	2005 年	600	Texaco	GE-2×7FA
意大利	EniPower Sannazzaro	2005 年	250	Shell	Siemens-V94.2
意大利	ENI-San Nazzsaro	2005 年	150	Shell	GE-7FA
法国	Total. Gonfirville	2000 年	365	Texaco	GE-2×Fr6FA
日本	Nakoso	2008 年	220	MHI	Mitsuhshi M701DA
西班牙	Poertoltano	1997 年	300	Prenflo	Siemens-V94.3

IGCC 发展目标预测　　表 8-4

年　份	供电效率（%）	投资成本（美元/kW）	排放值(mg/m³,标况)		
			NO_x	SO_x	粉尘
2010	52	1150	86	209	18.5
2020	60	1100	74	184	12.3

为系统的增压锅炉，可充分发挥流化床锅炉低温燃烧高效低排放的优点，将清洁后的增压流化床锅炉的烟气送入燃气轮机。

采用增压流化床燃烧（PFBC），不仅可以获得 99%以上的燃烧效率，而且由于低温燃烧的原因，氮氧化物产生量也只有常规煤粉炉的 30%，并且可在炉内添加石灰石或白云石，脱除 90%以上的硫氧化物。燃气进入燃气轮机前已经过严格的除尘，排烟中含尘量极少，因此 PFBC 的各种排放都优于最严格的环保指标。由增压流化床燃烧组成的联合循环发电，可比同容量常规的发电效率高 3%～5%，同时由于采用了较高的压力，电站相应的设备体积小，便于制造、运输和安装[25-30]。

增压流化床联合循环的发展过程中有三个阶段：

1. 第一代增压流化床联合循环

图 8-32 所示为第一代增压流化床联合循环系统（IG PFBC）的示意图。它是以一个增压的（0.6～1.6MPa）流化床燃烧室为主体，将煤和脱硫剂送入增压流化床燃烧室内燃烧和脱硫，高温烟气经除尘后送入燃气轮机膨胀做功，燃气轮机一方面提供空气压缩机的动力，另一方面带动发电机发电。燃气轮机出口烟气经省煤器进一步吸热后排入烟囱。同时，增压流化床锅炉内产生的过热蒸汽进入蒸汽轮机，带动发电机发电。

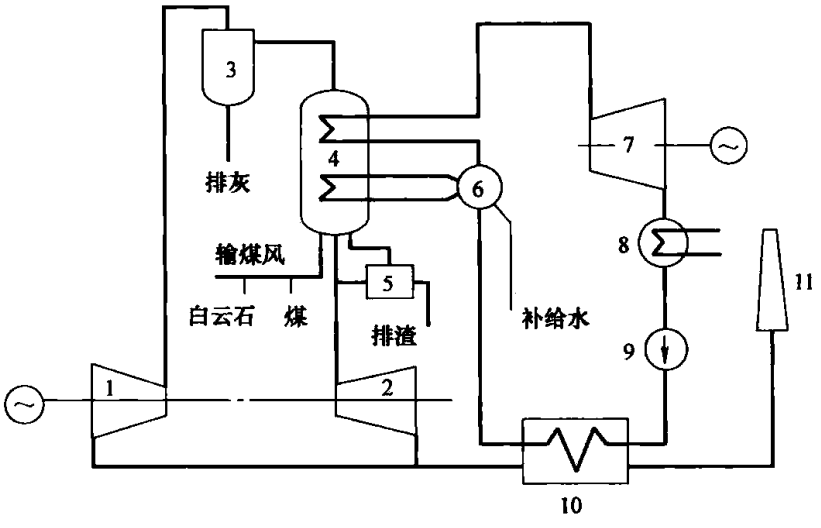


图 8-32 IG PFBC 循环系统

1—燃气轮机；2—空气压缩机；3—分离器；4—增压流化床；5—冷渣器；6—汽包；7—蒸汽轮机；8—冷凝器；9—水泵；10—省煤器；11—烟囱

最早投入商业运行的是瑞典斯德哥尔摩郊外的 Vartan（凡登）电站[30]。凡登电厂拥有两套 70MW 容量等级的增压流化床联合循环发电机组（共用一套汽轮机）。它除了发电以外，还担负城市的供热。两台机组的电功率为 135MW，供热功率为 225MW。凡登电厂从 1990 年 1 月开始投煤试运行，1990 年 9 月移交生产，并于 1994 年 4 月通过验收。在运行期间，通过不断的改进和完善，机组可用率在 1993～1994 年度已达到 80%。该机组污染物排放水平很低，当采用白云石为脱硫剂，Ca/S 比为 2.1 时，可达到 90%的脱硫效率，使 SO_2 的排放浓度达到 15mg/MJ。而 NO_x 排放浓度小于 50mg/MJ。

西班牙 Escatron（埃斯克曲）电站 70MW 增压流化床联合循环发电机组于 1991 年投运[31]。这台机组燃用西班牙劣质褐煤，其运行参数达到设计要求，是增压流化床联合循环发电机组燃用劣质燃料的成功尝试。

日本若松[32]（Wakamatsu）电站 70MW 增压流化床联合循环发电机组是 ABB Carbon 公司和日本石川岛播磨重工（IHI）联合生产的，于 1993 年 10 月投运。它在技术上又上了一个台阶：一是蒸汽温度很高（593℃）；二是带有再热循环系统；三是首次实验安装了烟气净化的陶瓷过滤器。尽管陶瓷过滤器在初期的试运行中效果不太理想，陶瓷管件的断裂比较严重，目前仍在不断改进中，但总体上说，若松电站的投运进一步巩固了增压流化床联合循环发电技术取得的成果。

日本北海道电力公司苫东后真[32]（Tomato-Azuma）电站 85MW 增压流化床联合循环发电机组是三菱重工开发设计的，它于 1995 年 5 月开始试运行，1998 年 3 月转入商业

运行。该发电机组的发电效率达到了41.2%。

日本Osaki（大崎）[25]2×250MW电站是日立开发设计的，分别于2000年和2005年投入商业运行。

1998年，我国在徐州贾汪发电厂建成国内第一套中试规模的增压流化床联合循环发电机组，该机组的总容量为15MW。经过两年多的调试、改造和试运行，整套机组已具备正常运行条件。累计运行了约900h，并于2001年4月通过了科技部的项目验收[33]。

第一代增压流化床联合循环的主要技术难题已基本解决或部分解决，已投运的商业示范机组的运行实践证明它具有高效率、低污染的优点。并且它不需要昂贵的材料和高难度的制造工艺，经济上完全可以与常压燃煤发电机组竞争。

2. 增压循环流化床联合循环系统（PCFBC）

增压循环流化床联合循环系统是从常压循环流化床锅炉发展而来的，系统示意图如图8-33所示。它与第一代增压流化床联合循环系统相似，也是以一个增压流化床燃烧室为主体，以蒸汽、燃气联合循环构成的热力发电系统。它与第一代增压流化床联合循环区别在于高温分离器的分离灰不是直接向灰场排放，而是通过回料器将分离灰再送入燃烧室燃烧。

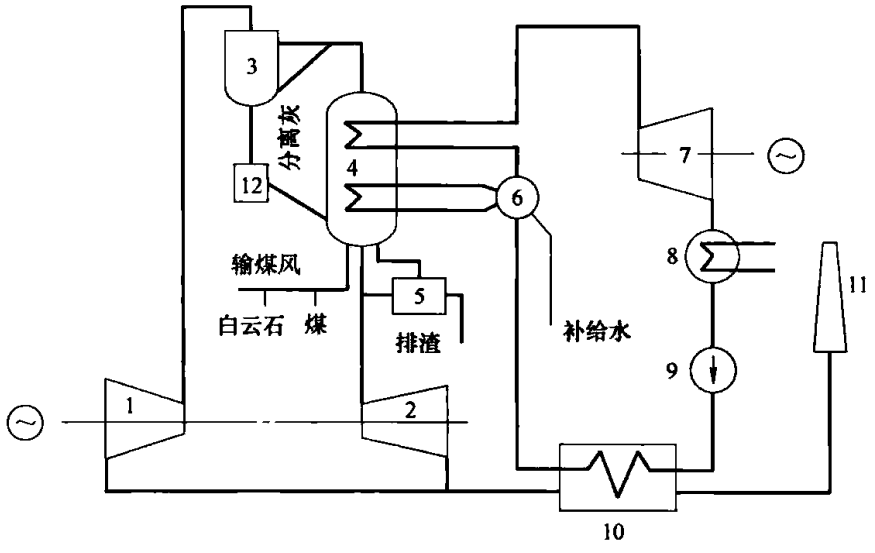


图8-33 增压循环流化床燃烧联合循环系统

1—燃气轮机；2—空气压缩机；3—分离器；4—增压流化床；5—冷渣器；6—汽包；7—蒸汽轮机；8—冷凝器；9—水泵；10—省煤器；11—烟囱；12—回料器

与鼓泡型增压流化床联合循环相比，增压流化床联合循环具有以下优点[31,32]：

（1）效率高。由于增压循环流化床锅炉中不存在冷却烟气温度的悬浮段，因此它的烟气温度高于鼓泡型增压流化床锅炉的烟气出口温度，有利于提高燃气轮机的功率和效率。

（2）低排放。由于增压循环流化床锅炉的分级燃烧和未燃烬碳造成的还原性气氛，它的NO_x排放量更低，可以在不增加其他脱氮装置的情况下满足最严格的NO_x排放标准。同时，由于床内物料的循环，提高了脱硫剂的使用率，有利于进一步降低SO_2的排放。

（3）负荷调节性能好。在增压循环流化床锅炉中，可通过调节一、二次风配比改变炉膛的传热，从而进行负荷调节，而不需要改变炉膛内固体物料量。同时，增压循环流化床锅炉具有较少的保有物料量和较少的耐火防磨材料。因此，它的负荷调节速度较快，启、

停时间较短。

（4）抗磨损能力好。由于增压循环流化床锅炉密相区内无沉浸受热面，大大降低了受热面的磨损；

（5）维修方便。增压循环流化床内采用屏式受热面，检查和维修均较方便，而增压鼓泡流化床内的沉浸受热面布置得非常密，维修不太方便。

（6）占地面积小。增压循环流化床具有较高的面积热负荷，所占空间小于增压鼓泡流化床。因此，对于给定的电厂容量，增压循环流化床的压力壳直径小于鼓泡流化床。

（7）系统简单。由于增压循环流化床内的混合更强烈，因此可以用更少的给煤点，从而简化了给煤系统。同时，增压循环流化床内不需要床料处理系统进行床温控制，从而简化了物料系统，也减小了压力壳尺寸。

1989 年，Ahlstrom Pyropower 公司在芬兰的 Karhula 建造了第一台热功率为 10MW 的增压循环流化床锅炉实验装置，进行了一系列的实验研究工作。1989～1992 年 10 月，实验台的运行时间超过 3000h。实验结果表明，燃烧效率为 99.8%～100%；燃用高硫煤（含硫量 3.7%）和低硫煤（含硫量 0.49%）在 Ca/S 比为 2.0 时，脱硫效率为 90%～98%；NO 排放低于 120mg/MJ，N_2O 排放低于 40mg/MJ，CO 排放低于 30mg/MJ。因此，研究结果认为这是一项很有前途的燃煤发电技术[32]。

20 世纪 90 年代，美国能源部将其列入了洁净煤燃烧技术计划（CCT），并在美国艾奥瓦州的 Des Moines 能源中心建造了 75MW 的示范机组[31,32]。

目前，增压循环流化床联合循环的技术开发工作以美国 Foster Wheeler 公司为代表，德国 LLB（Lurgi Lentijes Babcock）等公司也参与了开发工作。

3. 第二代增压流化床联合循环系统

尽管增压流化床联合循环已经取得了很大成绩，但在技术上仍有其局限性。最主要的问题是，燃气轮机进口温度受增压流化床锅炉燃烧温度的制约，仅为 850～870℃，使燃气轮机的优势不能充分发挥（现代燃气轮机允许的进口温度达 1200～1350℃），影响了机组发电效率的进一步提高。因此，采用新的技术手段，提高燃气轮机进口温度就成了增压流化床联合循环进一步努力的目标。正是在这一背景下，带有气化炉和前置燃烧室的第二代增压流化床联合循环成为了研究开发的主要方向[34,35]。

第二代增压流化床联合循环（见图 8-34）包括了第一代增压流化床联合循环的全部设备，并在此基础上增加了以气化炉为中心的煤气制备系统和以前置燃烧室为中心的煤气燃烧系统。

将一部分由燃料和脱硫剂（石灰石或白云石）制成的水煤浆送入气化炉，气化炉中通入化学当量比远小于 1 的压缩空气，进行不完全燃烧，产生煤气，燃烧温度约为 850～950℃。在产生煤气的过程中，脱硫剂可脱去烟气中的硫化物（SO_2 或 H_2S），同时也能使焦油分解。煤气经冷却、过滤后送入前置燃烧室。由气化炉排出的半焦与另一部分水煤浆一起送入增压流化床锅炉内燃烧。

气化炉和前置燃烧室中的燃烧反应都是在加压条件下进行的。因此，气化炉、前置燃烧室以及冷却器、过滤器等第二代的主要设备都必须进行承压设计。

燃气轮机压缩机提供的压缩空气同时提供给三个燃烧设备，即增压流化床锅炉、气化炉和前置燃烧室。

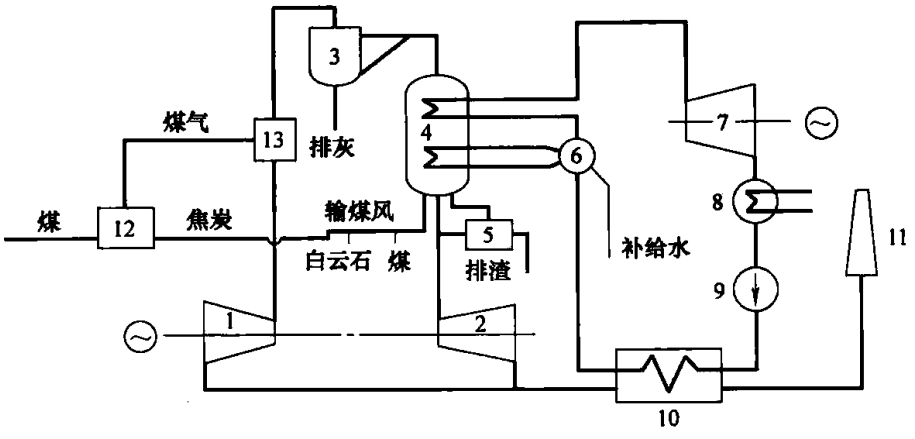


图 8-34　第二代增压流化床燃烧联合循环系统

1—燃气轮机；2—空气压缩机；3—分离器；4—增压流化床；5—冷渣器；6—汽包；7—蒸汽轮机；8—冷凝器；9—水泵；10—省煤器；11—烟囱；12—气化炉；13—前置燃烧室

与增压流化床锅炉出口烟气不同的是，气化炉出口的煤气先经过冷却后再进行过滤。这是因为：第一，煤气的化学能在前置燃烧室中被利用，自身的显热可以忽略不计；第二，冷却后的烟气体积大大减小，可减小陶瓷过滤器的体积，并减轻陶瓷过滤器热膨胀设计的压力。从陶瓷过滤器后收集的较细的焦炭粒子也可一并送入增压流化床锅炉内燃烧。

与第一代增压流化床联合循环相比，第二代增压流化床联合循环燃气轮机的发电份额大大增加，从第一代的 20%～25%增加到 30%～50%。电厂净效率也大大提高。与第一代相比，第二代的效率相对提高 15%～20%，从第一代的 39%～41%提高到 44%～47%。

增压流化床联合循环优良的环保性能（低 NO_x、SO_x 排放）并不因为第二代中燃烧设备的多样性和前置燃烧室中燃烧温度的升高而有所改变，不仅如此，前置燃烧室的高温燃烧对降低 CO、N_2O 和碳氢化合物的排放具有重要意义。所以，第二代增压流化床联合循环具有更优良的环保性能[32]。

第二代增压流化床联合循环主要有两大技术流派：一是以 ABB Carbon 为代表，以鼓泡型增压流化床锅炉为基础；二是以 Foster Wheeler 和 Ahlstrom 为代表，以增压循环流化床锅炉为基础。

ABB Carbon 作为第一代增压流化床联合循环的最大生产商，它介入第二代增压流化床联合循环的研究和产品开发工作是必然的。ABB Carbon 计划分两个阶段发展第二代机组：第一阶段，煤气由布置在增压流化床锅炉前的空气气化炉产生，煤气在增压流化床锅炉内的稀相区燃烧，以提高烟气出口温度，同时弥补第一代鼓泡型增压流化床联合循环低负荷烟气出口温度低的缺陷；第二阶段，煤气除了在增压流化床锅炉内的稀相区燃烧外，还在前置燃烧室中燃烧，即成为真正意义上的第二代增压流化床联合循环。由于 ABB Carbon 近期主要目标放在增加第一代产品的市场占有率上，对第二代产品的开发力度并不是很大，因此在第二代产品的研究和产品开发方面取得的实质性成果不多，总体上来讲，其开发速度落后于 Foster Wheeler 公司和 Ahlstrom 公司。

Foster Wheeler 公司和 Ahlstrom 公司开发的第二代增压流化床联合循环都是以增压循环流化床锅炉为基础的，属同一技术流派，但是，它们在系统和设备上仍然有很多的不同点，这在新技术开发的初期也是很正常的。首先，虽然它们都是使用的增压循环流化床

锅炉，但它们各自继承了在常压循环流化床锅炉中的结构特点。具体地说，Foster Wheeler 的增压循环流化床锅炉炉膛内不布置横置式受热面，而在旋风分离器下部布置有外置式热交换器，Ahlstrom 的增压循环流化床锅炉炉膛内布置有 Ω 管的横置式受热面作为过热器和再热器；其次，在气化炉的形式上，Foster Wheeler 采用的是增加喷流床，而 Ahlstrom 采用的是增压循环流化床；第三，Foster Wheeler 在增压循环流化床锅炉中采用高过量空气运行（过量空气在 30%以上），前置燃烧室中不再补充压缩空气，而 Ahlstrom 在增压循环流化床锅炉中采用正常的过量空气运行，在前置燃烧室中补充压缩空气。另外，在燃料制备与输送方式、余热回收装置的受热面布置等方面均有所不同。

由 Foster Wheeler 公司与 Air Products 公司、LLB 公司合作提出的第二代增压流化床联合循环项目被美国能源部（DOE）确定为第五轮清洁煤技术项目，并得到美国电力实验研究所（EPRI）的支持。

这一研究项目共分以下几个阶段[31,32]：第一阶段是对一台 500MWe 第二代增压流化床联合循环的设计加以研究，以确定相关的科研开发项目；第二阶段是对气化炉、增压循环流化床锅炉、前置燃烧室、陶瓷过滤器等关键设备进行实验；第三阶段是将各设备组合在一起，建造一座 7MW 的实验厂，以获得完整的实验数据和电厂建设的详细经验；第四阶段，进行实质性产品开发，力争进入商业市场。目前正在建造一座 95MW 的商业示范机组，安装在 Air Products 公司的一个化工厂内，为热电联供机组，产生的蒸汽供化工厂用汽，所发电力供田纳西流域管理局（TVA）。该装置气化炉设计压力为 1.7MPa，气化温度为 930℃。经高温除尘后从前置燃烧室进入燃气轮机的烟气含尘浓度为 2ppm，其中最大粉尘的直径小于 5μm，烟气中的碱浓度小于 500ppb。机组脱硫效率为 95%，NO_x 排放低于 0.31b/10^6Btu。

8.2.2.3 空气气化混合式联合循环

部分煤气化联合循环（Air Blown Gasification Cycle，ABGC）发电系统是由英国 CRE 提出的一种集成了流化床空气气化技术、高温煤气净化技术、常压循环流化床技术和联合循环发电技术的洁净煤发电系统[36,37]。在 ABGC 系统中，煤与脱硫剂混合，在流化床空气气化炉内完成部分气化和脱硫过程，产生的煤气经过煤气冷却器冷却后，经过陶瓷过滤器除尘进入燃气轮机发电，气化炉内产生的半焦进入常压循环流化床锅炉燃烧，产生的蒸汽混合进入蒸汽轮机发电。在气化炉故障时也可以向循环流化床锅炉中加入煤，以保证汽轮机正常运行。

图 8-35 所示为 ABGC 电站热力系统流程示意图，具体流程简述如下：煤和石灰石通过锁斗进入气化炉煤仓，煤、石灰石和空气、水蒸气一起被气流带动喷入流化床气化炉，空气和水蒸气被喷入气化炉底部的锥筒区。没有被气化的煤（半焦）和渣在气化炉底部被分离出来。粗煤气进入气化炉旋风分离器，在分离器内煤气中大约 85%的固体被分离出来。从旋风分离器出来的洁净煤气进入煤气冷却器中冷却至 600℃，同时产生高压饱和蒸汽。冷却后的煤气经过陶瓷过滤器，将剩余的固体分离出来，来自蒸汽系统的蒸汽用作陶瓷过滤器的反脉冲气源。从陶瓷过滤器出来的洁净煤气进入燃气轮机做功，燃气轮机的排气经过余热锅炉冷却后排入大气。

气化炉所需的空气从燃气轮机压气机的出口处抽取，并且用锅炉低温给水来冷却。这

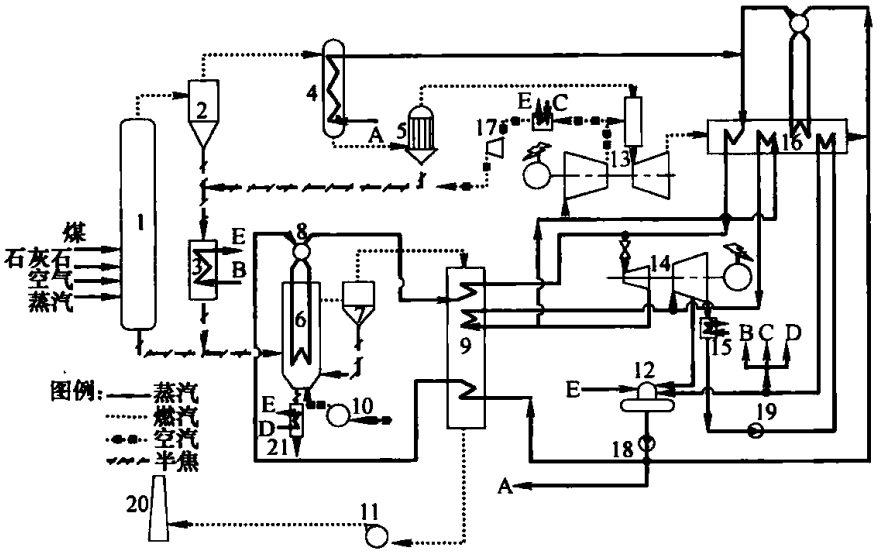


图 8-35　ABGC 电站热力系统流程

A、B、C、D、E 分别为相应的接口

1—气化炉；2—旋风分离器；3—半焦冷却器；4—煤气冷却器；5—陶瓷过滤器；6—CFB 燃烧室；7—CFB 分离器；8—CFB 汽包；9—CFB 受热面；10—送风机；11—引风机；12—除氧器；13—燃气轮机；14—汽轮机；15—凝汽器；16—余热锅炉；17—空气压缩机；18—给水泵；19—凝结水泵；20—烟囱；21—灰渣冷却器

些空气的大部分用增压机增压，经过加热后进入气化炉的喷嘴和锥筒区，小部分在一个独立的压缩机内压缩到高压并用低温给水冷却，这部分空气用来输送固体物料去气化炉。

来自于气化炉底部、旋风分离器和陶瓷过滤器的固体物料在螺旋式冷却器中冷却，并且在锁灰器内减压后进入循环流化床锅炉燃烧（CFBC）。从 CFBC 燃烧器顶部出来的烟气经过 CFB 的旋风分离后，烟气中的固体被分离出来送回燃烧室。干净的烟气经过冷却除尘后排入烟囱。

ABGC 的特点是系统比较简单，有一定的应用前景。但其半焦热量只用于产生蒸汽，因而燃气轮机/汽轮机功率比低，系统效率低于增压流化床联合循环系统。

8.2.2.4　外燃式联合循环

外燃式联合循环（EFCC）是一种只用煤粉燃烧室获得高温空气以驱动燃气轮机的联合循环。无论 IGCC 或 PFBC 等联合循环方案，高温烟气或煤气都必须配备高效的高温除尘设备，才可使进入燃气轮机的高温高压烟气不致损坏燃气轮机的叶片，以保证整个系统正常工作。为了避免采用高温高效的除尘设备，外燃式联合循环采用陶瓷热交换器，将清洁的空气在这种热交换器中加热到 1200℃的高温，再送去驱动燃气轮机，可以达到 45% 以上的发电效率。放热降温后的烟气，通过余热锅炉产生蒸汽与燃烧室中产生的蒸汽一起用于驱动蒸汽轮机。图 8-36 为外燃式联合循环系统示意图[14,38]。

采用空气作为工质来驱动燃气轮机，而不以高温高压的含尘烟气作为工质，从而避免了高温除尘设备的使用。因此，该系统的关键是将压气机送出的 1.4MPa 空气加热到 1287℃的高温。为达到此目的，开发了陶瓷热交换器。将燃煤燃烧室产生的高温烟气送入陶瓷热交换器，将来自压气机的高压空气加热到 1287℃，再送到燃气轮机去做功发电。该系统的其余部分仍与传统的联合循环相似。按高位发热量计算，该系统可以达到 45%

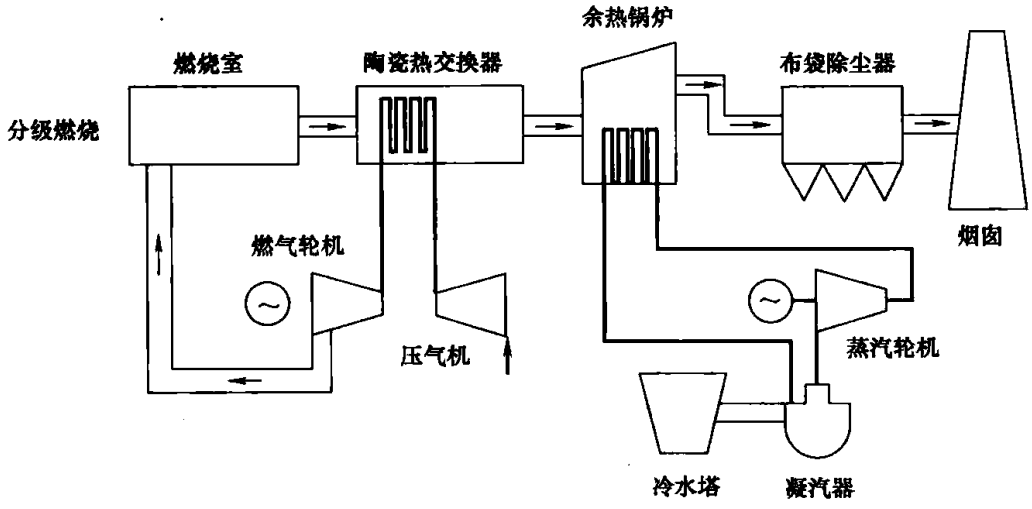


图 8-36　外燃式联合循环系统示意图

以上的供电效率。现在在美国已完成了陶瓷热交换器组件的实验工作，并进行了多单元组件的实验。在此基础上，计划选择美国宾夕法尼亚州电力公司的 Warren 电厂将该系统进行示范。该计划是在 Warren 电厂中加装一台 18.3MW 的燃气轮机与现有的一台 47MW 蒸汽轮机组成总功率为 62.4MW 的联合循环，以示范外燃式联合循环系统的性能。

8.2.2.5　部分气化空气预热燃煤联合循环[31,39,40]

图 8-37 为部分气化空气预热燃煤联合循环（PGACC）系统示意图。煤在增压流化床气化炉中部分气化，产生的煤气经除尘、冷却和过滤后进入燃气轮机前置燃烧室。气化后的半焦减压后送入双工质循环流化床锅炉燃尽。燃气轮机压气机的压缩空气经双工质锅炉的空气加热器加热后送燃气轮机前置燃烧室。用煤气补燃后的高温燃气进入燃气轮机做功。双工质锅炉产生的少量饱和蒸汽与燃气轮机余热锅炉产生的饱和蒸汽经煤气冷却器/蒸汽过热器过热后驱动蒸汽轮机发电。

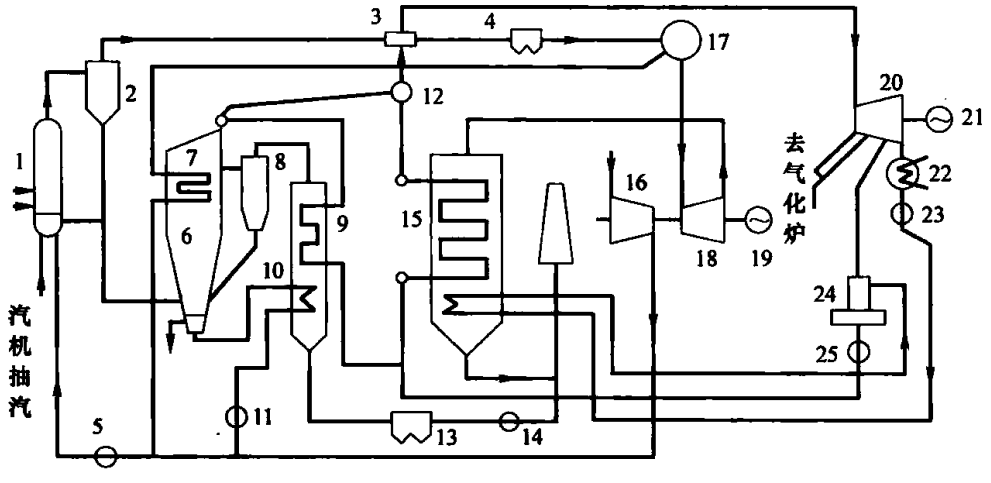


图 8-37　部分气化空气预热燃煤联合循环系统示意图

1—增压流化床气化炉；2—旋风分离器；3—煤气冷却器/蒸汽过热器；4—陶瓷过滤器；5—增压空压机；6—循环流化床锅炉炉膛；7—空气加热器；8—旋风分离器；9—省煤器；10—空气预热器；11—送风机；12—锅筒；13—除尘器；14—引风机；15—余热锅炉；16—压气机；17—前置燃烧室；18—燃气轮机；19—发电机；20—蒸汽轮机；21—发电机；22—冷凝器；23—凝结水泵；24—除氧器；25—给水泵

PGACC 方案具有系统相对简单、技术难点较少和供电效率高等优势。由于大部分设备和技术立足国内，系统造价将较低。因而采用这一方案可能以较少的投资建设高效低污染的燃煤电厂，便于对老旧机组进行改造。

8.2.3 燃煤联合循环技术的污染物排放结果比较

图 8-38 所示为 IGCC 电厂和第一代 PFBC 及常规固态排渣煤粉炉电厂排放指标的比较结果[14]。

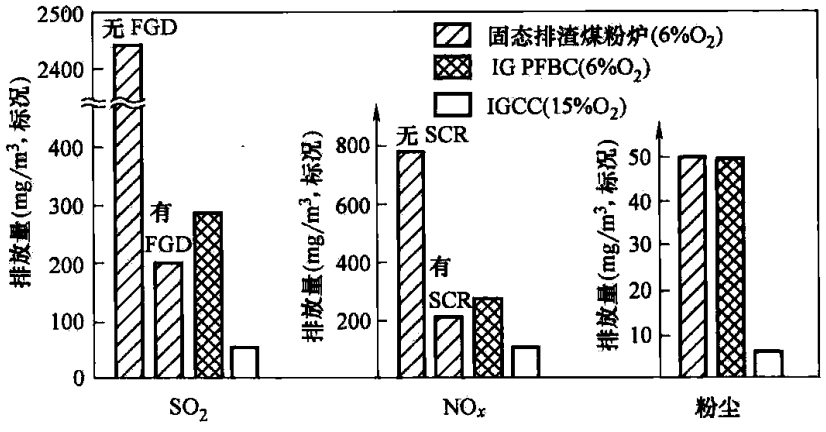


图 8-38 IGCC、IG PFBC 和常规煤粉炉的污染物排放值比较

由图 8-38 可见，IGCC 电厂在各项污染物的排放指标上都是最好的，而 IG PFBC 电厂的排放指标还有待提高，但和没有配备脱硫、脱硝装置的常规煤粉炉相比，IG PFBC 电厂的排放值优势比较明显。

表 8-5 为以上几种燃煤联合循环电厂目前有可能达到的技术性能指标范围。

表 8-6 为某 500MW 的 ABGC 电站的污染物排放指标[36]。由此可见，采用各种燃煤联合循环，均可以大幅度降低各类污染物的排放。

几种联合循环电厂排放指标的比较 **表 8-5**

联合循环类型	脱硫效率(%)	NO_x 排放浓度 (mg/m^3,标况)	粉尘排放浓度 (mg/m^3,标况)	CO_2 排放量 (g/kWh)
IGCC	99	120～300	10～50	800
第一代 PFBC	90～95	150～300	10～50	820
第二代 PFBC	90～95	150～300	10～50	780
天然气联合循环		100～200	0	420

某 500MW 的 ABGC 电站污染物排放指标（$6\%O_2$）(mg/m^3) **表 8-6**

污染物	SO_2	NO_x	N_2O	CO	颗粒
排放指标	40	355	17	61	7

8.3 整体煤气化联合循环发电技术

整体煤气化联合循环发电技术，即 IGCC（Integrated Gasification Combined Cycle），

是20世纪70年代欧美在石油危机时期开始研究的一种洁净煤发电技术，其主要工艺过程见图8-39。煤（以水煤浆或干煤粉的形式）经过气化成为中低热值煤气（CO、H_2为主要成分），通过净化，除去煤气中的硫化物、氮化物、粉尘等污染物，变为清洁的气体燃料，然后送入燃气轮机燃烧做功，燃气轮机排气进入余热锅炉加热给水，产生过热蒸汽驱动蒸汽轮机做功[21,52]。

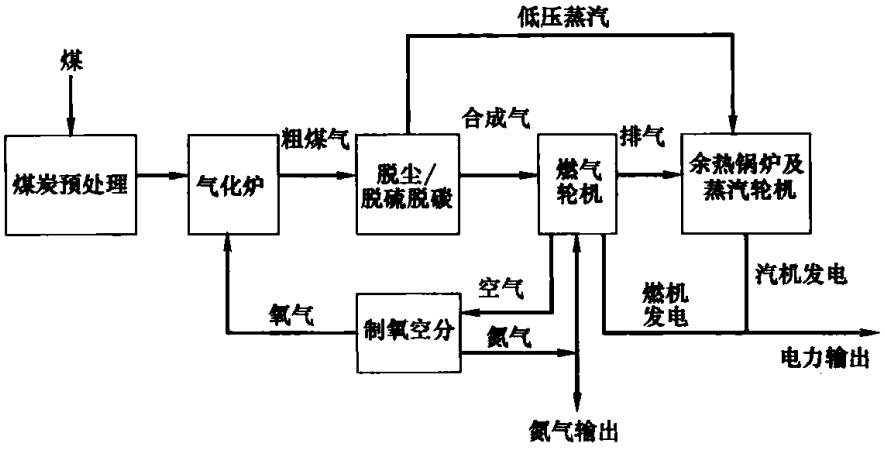


图8-39 IGCC工艺流程图[21,52]

整体煤气化联合循环中的“整体”有两个含义[41,42]：（1）在这个系统中，气化炉所用的蒸汽和空气多数情况下都直接来自于系统内的汽轮机和燃气轮机。同时，气化过程中产生的各种显热，都在系统适当的工艺环节中被充分地利用，这样的系统是一个有机的整体；（2）系统流程及系统内各处的参数都要从机组整体性能最优的角度仔细考虑和设计。

IGCC将煤气化技术与高效的联合循环相结合，实现了煤炭资源的高效、洁净利用，具有高效、洁净、节水、燃料适应性广、易于实现多联产等优点。随着能源短缺和环保压力的增加，节能和可持续发展已成为社会、经济发展的目标，IGCC对于改善能源结构，提高能效具有重要意义。迄今为止，IGCC技术的发展已经过原理概念性开拓验证阶段，进入商业示范验证阶段，并且正在走向商业化应用阶段。

8.3.1 IGCC技术的发展[14,43-46,50,51,53,54]

世界上第一个IGCC电厂是德国于1972年建立的以增压锅炉型燃气-蒸汽联合循环为基础的斯蒂克电厂，采用5台以空气为气化剂的固定床Lurgi加压气化炉，配备Siemens公司的V93型74MW功率燃气轮机等，开创了煤在燃气-蒸汽联合循环中应用的先例。该电厂的发电功率为170MW，但是由于气化炉的实际空气耗量比设计值大得多，导致装置出力和效率低于设计值，实际达到的供电效率仅为34%。而且，由于Lurgi气化炉运行情况不稳定，且粗煤气中因含有较多的煤焦油和酚不易处理，因此，该示范工程终因气化炉的问题难以长期稳定运行而停运。世界上IGCC技术的发展历程见表8-7[51]。

IGCC发展历程　　表8-7

发展阶段	第一代	第二代	第三代
气化技术	水煤浆，激冷，纯氧气化	水煤浆/干煤粉全热回收，纯氧气化	先进煤气化技术，空气气化
净化技术	常规湿法	常规湿法+部分高温净化	示范高温净化

续表

发展阶段	第一代	第二代	第三代
联合循环	E级燃机，单压蒸汽系统	F级燃机，双压（三压）蒸汽系统	更高级别燃机(G/H)
系统集成	无	（部分）整体化空分＋N_2 回注	
功率	100MW级	250MW级	400MW级
效率	31.2%	39%～45%	45%～50%
代表电厂	Cool Water	Tampa，Buggenum	Oriando

第一个真正试运成功的IGCC电厂是1984年美国建立的以余热锅炉型燃气-蒸汽联合循环为基础的“冷水”（Cool Water）电厂，电厂的净功率为93MW，供电效率为31.2%（HHV），采用以99%纯氧为气化剂的Texaco气流床气化炉。该电厂成功连续运行了4年，历时25000h，彻底地解决了燃煤电厂固有的污染排放物严重的问题，同时表明IGCC发电方式具有足够高的运行可用率和负荷因素。此外，在“冷水”电厂试运行的过程中，美国在路易斯安那州Plaguemine的DOW化学工厂内也建设了1座IGCC示范工程——LGTI电厂。LGTI电厂采用水煤浆进料、容量为2200t/d的Destec气流床，配备西屋公司的生产的110MW功率的WH501D燃气轮机，电站折合功率161MW，净效率为34.2%（HHV）[55]。

“冷水”工程和LGTI工程的示范运行成功，使得20世纪90年代初世界范围内掀起了一个较大规模地研究和建设IGCC电厂的高潮。迄今世界上已建/在建/拟建的IGCC电厂工程项目达到116个。这些电厂主要分布在美国、欧洲、日本等发达国家和地区，澳大利亚、韩国、印度等国家也在积极推动IGCC的发展。其中美国有68个，是IGCC技术发展的引领者和推动者，20世纪90年代相继建设了Tampa和Wabash River两座IGCC电厂。这两座电厂均采用水煤浆给料的气化炉和GE 7FA燃机。近年美国能源部又重构早前提出的Future Gen计划，准备建几个商业化的带CO_2捕集与封存（CCS）的IGCC电厂。与美国有很大区别，欧洲的IGCC示范电厂均采用干煤粉进料和Siemens燃机，为应对气候变化，欧洲各国目前普遍探索将IGCC同CCS相结合，建设燃烧前脱碳示范电厂。

荷兰Nuon公司于2005年9月启动了新一期IGCC项目论证工作，欲基于Buggenum IGCC示范电站的建设和运营经验进行推广，选址于荷兰北部的Eemshaven，定名为MagnumIGCC电站。2008年初，该项目正式启动。该电站由3列Shell气化炉组成气化岛，由3～5列联合循环机组组成动力岛，规划装机容量1300MW。

德国RWE公司也在进行1座450MW的IGCC＋CCS示范电站的设计工作，预计将于2014年投产。同时，Siemens公司在德国也启动了1项建设1000MW级类似电站的计划。

日本在IGCC技术方面以自主创新为主。采用三菱重工的空气气化炉和低热值合成气燃机建设的250MW级IGCC示范电站已于2008年投运。据三菱公司介绍，下一步示范电站将采用M701F燃气轮机，容量可达到450MW，效率达到45%～46%，未来考虑将功率放大到650MW，效率力争达到48%～50%。示范电站还将考虑与CCS结合，把捕集的CO_2进行海洋地质封存。

目前投入运行的单机容量最大的IGCC机组为30万kW，位于西班牙。美国杜克能源公司的IGCC电站装机容量为63万kW，它采用的是“二拖一”运行方式，即两座气化炉和燃气轮机与一台蒸汽轮机的联合运行方式。世界上主要的IGCC电厂规格性能参数见表8-8[44,45]。

世界主要的IGCC电厂规格性能参数　　表8-8

国家	荷兰	西班牙	美国	美国	美国
电厂名称	DEMKOLEC	ELCOGAS	Wabash river	Tempa	Pinōn pine
每千瓦投资	2400美元/kW	1672美元/kW		2024美元/kW	2900美元/kW
供料	煤、生物质	石油焦、煤	废油、石油焦	煤	煤、石油焦
供料系统	干式输送	水煤浆	水煤浆	水煤浆	干式输送
燃气轮机	V94.2	7001FA	MS6541B	MS7001FA	V94.3
供电效率实测值	43%(LHV)	39.7(LHV)		39.0%(LHV)	40%(LHV)
可用率	85.0%	85.0%	85.0%	84.0%	KRW空气干法供煤
投运时间	1994年	1995年	1996年	1996年	1998年

非电力行业首先运营IGCC是我国的一大特色。我国的IGCC项目总数达到18个，位居世界第二。中国华能绿色煤电天津250MW的IGCC示范电站工程于2009年获国家批准建设，预计2011年投产，是我国首座自主技术、自主设计、自主制造的IGCC示范工程，将成为我国最环保的燃煤电厂。西安热工研究院是该项目的气化和设计集成等技术的提供单位。此外，清华大学和中国科学院工程热物理研究所等单位也在煤气化联合循环发电系统设计优化方面具有良好的基础。“八五”期间，西安热工研究院和华北电力设计院等完成了IGCC示范电厂前期可行性研究；“九五”期间，西安热工研究院主持了有关IGCC工艺、煤的气化、煤气净化、燃气轮机和余热利用系统等方面的关键技术研究。同时，西安热工研究院、中国科学院工程热物理研究所和清华大学等在IGCC热力性能分析和模型方面做了大量研究。

8.3.2 IGCC的组成[14,38,42,45,47-49,51-56]

典型的IGCC技术包括气化岛、燃机岛和常规岛3个组成部分。气化岛产生洁净的煤基合成气，其主要设备包括气化炉、空气分离单元、灰渣和黑水处理单元、合成气显热回收单元、除尘单元和脱硫单元。如果考虑CO_2减排，气化岛还包括CO_2减排单元。燃机岛主要设备为燃气轮机。常规岛主要由余热锅炉和蒸汽轮机构成，实现蒸汽循环发电。在包含了IGCC多联产技术的IGCC系统中，还包括合成气变换单元、化工品合成单元，也称为合成岛。

8.3.2.1 煤气化系统

气化炉及其系统是IGCC系统的关键部件，它将煤炭、石油焦等转化为合成气。在气化炉中的反应是部分氧化反应，投入气化炉中的气化剂只相当于完全燃烧所需量的1/5～1/3，生成的煤气主要成分是CO和H_2。对用于发电的气化炉，主要要求具有高的碳转化率和冷煤气效率、热煤气效率、大容量以及与发电设备运行的匹配性好等特点。应用于IGCC电厂的气化炉型主要有气流床气化炉、流化床气化炉和固定床气化炉。从目前的应

用情况来看，普遍看好的气化炉主要是以氧气为气化剂的气流床气化炉。气流床气化炉气化生产能力大，生成的煤气热值较高，适宜与发电工程相匹配。并且在已经进行的几个示范电厂的运行过程中，都表现出了较好的性能，代表着未来发展趋势。

气流床气化炉的压力通常为 20～60bar，要求采用 90%以上的颗粒小于 100μm 的煤粉，可以采用氧、富氧、空气或水蒸气作为气化剂。当以氧为气化剂时，炉膛中心的火焰温度可达 2000℃。由于是高温气化，煤气的主要成分是 CO、H_2、CO_2 和水蒸气，碳氢化合物、煤焦油和酚类等物质含量较少。离开气化炉的热煤气温度在 1200～1400℃，往往高于灰的软化温度。为防止热煤气中已软化了的黏性飞灰在气化炉下游设备（余热锅炉）粘结堵塞，将除尘后的冷煤气增压后再返送回煤气炉的出口和热煤气混合，将热煤气的温度降低到比灰的软化温度低 50℃，然后，热煤气再经过气化炉的余热锅炉（辐射和对流蒸汽发生侧）产生饱和蒸汽，同时使热煤气的温度降低到 200℃左右。约 50%的煤中灰分在气化炉高温炉膛中心变成液态渣，由炉底排出并通过集渣器送入渣池。含有约 50%煤中含灰量的飞灰的粗煤气必须在高效煤气净化装置中经过除尘、洗涤脱硫处理，将煤气中的含尘浓度降低至 1～2ppm，成为清洁的煤气，再送往燃烧室，以免造成燃气轮机叶片腐蚀和磨损。气流床气化炉由于是煤粉高温高压气化，因此煤种适应性广，碳转化率可达 99%以上。由于气流床气化炉的单炉生产能力大，并且具有较高的效率，燃料适应性广，因而在今后发展大容量高效率的 IGCC 电厂中具有很强的竞争力。

当前在欧美各地 IGCC 示范厂所选用的气流床气化炉有：美国 GE-Texaco 炉（见图 8-40）、荷兰的 Shell 炉和德国的 Prenflo 炉。给煤方式有湿法水煤浆给煤（如 GE-Texaco 炉）和干法给煤（如 Shell 和 Prenflo 炉）。

流化床气化炉可以充分利用床内气固两相间高强度的传热和传质，使整个床层内温度分布均匀，混合条件好，有利于气化反应的进行。同时，可以利用流化床低温燃烧，在燃烧和气化过程中加入脱硫剂（石灰石或白云石），将产生的大部分 SO_2 和 H_2S 脱除。由于流化床气化炉内的反应温度一般控制在 850～1000℃，因此，产生的焦油、烃、酚、苯和萘等大分子有机物基本上都能被裂解为简单的双原子或三原子气体，煤气的主要成分是 CO 和 H_2，CH_4 的含量一般少于 2%。当前，可用于 IGCC 系统的流化床气化炉有 KRW 炉（见图 8-41）、U-Gas 炉和温克勒炉等。流化床气化炉的生产能力高于固定床气化炉，但是由于气化颗粒较大（0～6mm），温度较低。因此，反应速率较低，生产能力不如气流床气化炉；流化床气化炉的气化率低于气流床，但比固定床气化炉大 3～4 倍；由于流化床内混合条件好，温度分布均匀，因而煤气成分稳定，温度低，不需要冷却水套；气化炉内无运动部件，结构比固定床简单；炉内燃料储备量较大，易于稳定操作，负荷调节性能好，负荷变化可达±50%，操作方便；流化床气化炉碳转化率低，仅为 95%，因此，灰渣中含有未反应的碳；流化床气化炉冷煤气效率为 70%～75%，热煤气效率为 80%～85%。

固定床气化炉是最早开发出的气化炉，它和燃煤的层燃炉类似，炉子下部为炉排，用以支承上面的煤层。通常，煤从气化炉的顶部加入，而气化剂（氧或空气和水蒸气）则从炉子的下部供入，因而气固间是逆向流动的。这种气化炉和燃煤的层燃炉一样，对煤的粒径有一定的要求，一般要求煤粒尺寸为 6.35～38mm。固定床气化炉有两种煤气出口设计。一种设计是粗煤气只有一个出口，该出口位置设计在干燥区上面煤层的顶部，称为单段气化炉，如图 8-42 所示[51]，在出口处煤气的温度为 370～590℃。在此温度下，气化产

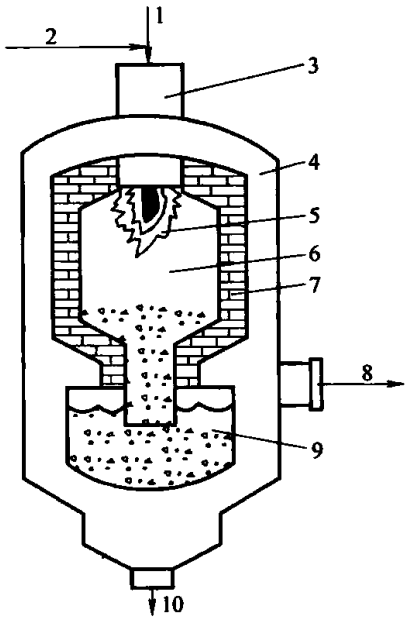


图 8-40 Texaco 气化炉中气化部分的结构示意图

1—水煤浆入口；2—O_2 入口；3—喷燃器；4—压力壳体；5—燃烧火炬；6—高温反应区；7—耐火砖衬；8—煤气出口；9—淬冷渣的水池；10—渣水浆出口

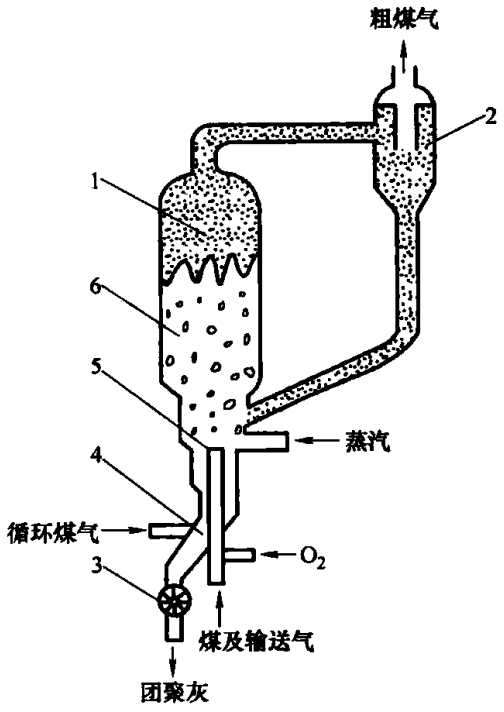


图 8-41 KRW 气化炉

1—游离层；2—旋风除尘器；3—旋转阀；4—灰分离；5—喷射燃烧；6—气化层

物中的焦油等会发生裂解和聚合反应，生成焦油和沥青。同时高温煤气穿过煤层时产生的剧烈干馏会使煤发生爆裂，产生大量煤尘，并被粗煤气一起夹带出气化炉。因而这种单段气化炉的粗煤气质量比较差。另一种设计是有两个煤气出口，除了在干燥区上部的出口外，另一个在气化区的顶部，煤气产量的一半从这个出口离开气化炉。由于流经挥发分析出区和干燥区的煤气量只有单段炉的一半，有利于防止由于煤的爆裂而产生的大量煤尘，而且不会产生焦油和沥青。因此，两段炉产生的粗煤气的质量比较好。

用于 IGCC 系统的固定床气化炉主要是鲁奇炉，世界上最早的德国 IGCC 示范厂采用的就是鲁奇固定床单段固态排渣气化炉。该炉的最大缺点是：使用焦结性煤时，容易造成床体阻塞，使气流不畅，煤气质量不稳定。此外，由于煤在气化炉内缓慢下移至变成灰渣需停留 0.5～1h，因而单炉的气化容量设计有限[48]。而且，排出的煤气中有大量的沥青、煤焦油和酚等，使煤气的净化处理过程十分复杂。为改善上述问题，强化煤的气化过程，英国煤气公司在固态排渣鲁奇炉的基础上，将其发展成液态排渣鲁奇炉。液态排渣气化炉由于燃烧区的温度较高，因而有利于提高煤的氧化速率和碳的转化率，碳转化率是三种气化炉中最高的，缩短煤在炉内的停留时间，对煤粒直径的要求比固态排渣炉宽，在 0～50mm 之间，但颗粒尺寸小于 6mm 的要限制在 10%以下。液态排渣鲁奇气化炉排渣温度高，渣的停留时间长，碳转化率可高达 99.5%，但是排渣热损失较大；气化炉内燃料储备量大，停留时间长，负荷变化的适应性好，可以较长时间地停炉热备用；炉内气固之间逆向流动，炉膛内存在着温度梯度，减少了对外散热损失；操作温度比气流床低，没有结

构和材料问题，相对比较安全可靠；炉内煤气流速较低，煤气生成能力有限；煤气中含有焦油、油品及酚类、NH_3 等成分，需要复杂的多级净化处理系统；煤气中 CH_4 含量高，煤气发热量高；炉膛内有配煤器与搅拌器等运动部件，并处于高温区运行，因此，对其结构和操作要求较高。

从目前的应用情况来看，普遍看好的气化炉主要是以氧气为气化剂的气流床气化炉，包括 Texaco、Shell、E-Gas、Prenflo、GSP。结合 IGCC 示范电厂的运行情况，下面详细介绍公认的在 IGCC 中最具前景的 Texaco 和 Shell 气化技术。

1. 德士古（Texaco）气化炉

德士古气化炉是水煤浆供料、液态排渣气化炉，采用一个水煤浆喷嘴。气化炉由上下两部分组成，上部是部分氧化室，内壁衬有多层耐火砖，外壁为圆筒形高压容器，内外壁分别承担耐高温和耐高压的职能。炉壁内衬长期在高温下工作，经受高速煤浆冲刷，所以必须具备耐高温和耐磨损的性能。水煤浆和氧气从炉顶的燃烧器高速连续地喷入部分氧化室，高温状态下工作的喷嘴设有水冷却装置。水煤浆喷入气化炉内迅速发生反应，数秒钟内完成气化过程。气化炉的下部因冷却方式不同有两种形式[52]，一种是激冷型冷却方式（见图 8-43），另一种是全热回收型（见图 8-44）。

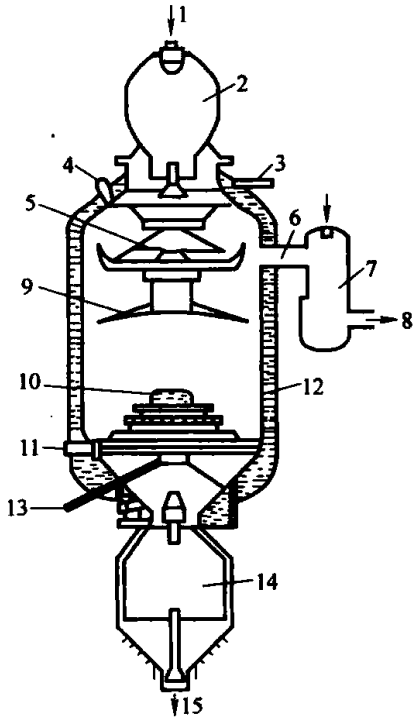


图 8-42　固定床单段气化炉

1—煤的入口；2—煤的闭锁室；3—在冷却水套中的发生的蒸汽的出口；4—配煤器的驱动装置；5—配煤器；6—煤气的出口；7—洗涤冷却器；8—清洗后的煤气出口；9—破煤叶片；10—旋转炉排；11—旋转炉排的驱动装置；12—冷却水套；13—气化剂入口；14—灰的闭锁室；15—灰的排出口

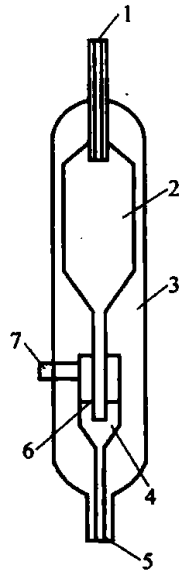


图 8-43　Texaco 激冷型气化炉

1—水煤浆与氧气入口；2—气化炉；3—耐火材料；4—淬冷；5—熔渣出口；6—液面；7—合成气出口

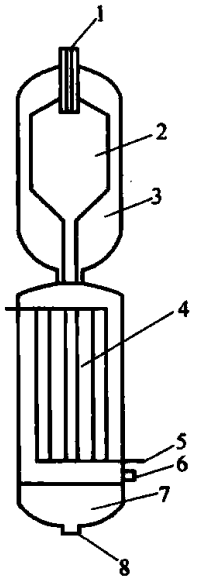


图 8-44　Texaco 全热回收型气化炉

1—水煤浆与氧气入口；2—气化炉；3—耐火材料；4—热辐射合成气冷却器；5—高压蒸汽；6—合成气出口；7—熔渣淬冷；8—熔渣出口

Texaco气化炉的运行温度在1350～1500℃之间。由于采用水煤浆供料，其运行压力可以高达10MPa，有利于同需要高压合成气的化工过程衔接。德士古气化炉的耗氧量较高，氧碳比在0.9～0.95之间。

国内Texaco炉运行已有十多年的时间，实践证明，该炉具有可利用粉煤制浆、湿法加料、现场环境条件好、易于操作控制、气体质量较好等优点。但也存在一些问题：首先是该炉对煤质有严格要求，如灰分含量＜13%、灰熔点＜1300℃，由于德士古气化炉的气化温度为1370℃左右，因此，要求煤炭的灰熔点（FT）最好低于1300℃，否则需要添加助熔剂。灰渣的粘结特性和煤的成浆性要好。德士古气化炉的水煤浆浓度不宜过小，一般在60%～70%，这就要求所用煤炭具有较好的成浆性能，同时要求煤质必须稳定；其次，Texaco炉的喷嘴和耐火砖的寿命较短，每隔2个月就要更换一次喷嘴，耐火砖使用寿命与煤种有关，最长1.5年，通常8个月就要更换价格昂贵的耐火砖。由于大量的水分随煤浆进入气化炉，造成冷煤气效率较低，仅有71%～76%，而性能良好的气化炉的冷煤气效率可达到80%～88%。由于气化温度的限制，碳转化率很难达到98%，一般仅为95%～96%。目前国内的气化装置都是激冷流程，不易实现飞灰的再循环气化，因而还有相当数量的含碳灰渣排出。

IGCC发电项目，希望气化炉适应煤种广，可用率高。目前国内Texaco炉的运行状况还难以满足IGCC发电项目的要求，特别是我国的煤炭灰分含量普遍较高，灰熔点也较高，只有神华、大同等少数煤矿的优质煤可供选用，其余大多数煤种难以满足Texaco炉的要求。

2. Shell气化炉

Shell气化技术采用干粉进料、气流床、氧吹、液态排渣等主要工艺技术。气化炉主要由内筒和外筒两部分构成。内筒采用水冷壁结构，仅在向火面涂有一层薄的耐火材料。正常操作时，依靠挂在水冷壁上的熔渣层保护水冷壁。内筒和外筒之间有空隙气层，内筒仅承受微小压差，气化炉可根据能力由4～8个喷嘴沿中心对称分布。

相比其他技术，Shell气化炉的优势：

（1）干粉进料系统采用的是膜式水冷壁气化炉而非耐火砖，使高温气化（1700℃）变得可行，原料选择范围比Texaco宽，一般灰熔点FT低于1500℃，活性与灰熔点相适应的煤都能够很好地被气化；

（2）无需庞大的制浆系统，不受制浆难易程度的限制，节省了水煤浆气化时必须蒸发掉其中约35%的水分并将其加热到1350℃以上所需要的能量；

（3）由于煤粉是经干燥到含水2%左右时入炉，气化后产生的煤气中CO_2含量低，有效气体$CO+H_2$含量高达90%，氧耗比水煤浆气化约低10%。气化效率高，碳转化率可达到99%以上。IGCC发电干法进料比湿法进料的净发电效率高2%～4%；

（4）Shell气化炉膜式水冷壁的设计寿命据称为25年（有待实践检验），相比之下，Texaco气化炉的耐火砖炉衬则每1.5年要更换一次；Shell的烧嘴寿命保证最少为1年，预计最长可达3～4年，而Texaco气化炉的烧嘴2个月就要更换一次。因而其可用率高于Texaco气化炉（每年能够多运行600h，可用率比Texaco高7%左右）。

目前气化炉存在的主要问题是可用率不高，维护费用比较高；采用纯氧作气化剂，增加了整个系统的能耗和投资成本。采用低浓度的富氧作气化剂或者采用空气作气化剂的气

化炉是一个发展方向，但需要进一步研究和实践检验。研究和开发大容量的、能量转化率很高的煤气化炉，是最终实现 IGCC 发电方案的关键所在。

8.3.2.2 煤气净化系统

煤炭气化生成粗煤气时，原煤中所含的相当一部分灰分、硫分、氮元素以及碱金属、卤化物会转移到粗煤气中，以粉尘、H_2S+COS、NH_3+HCN、碱金属盐蒸汽、HCl＋HF 等形式存在于煤气之中。这些杂质会对 IGCC 设备，尤其是后面的燃气轮机产生腐蚀，排入大气还会产生污染。因此，要实现 IGCC 的安全可靠、清洁发电，必须在进入发电设备之前将杂质脱除。IGCC 的净化措施贯穿于整个系统中，包括燃料气化系统、粗煤气净化系统和燃汽轮机联合循环系统等。其中，粗煤气净化系统是其核心部分。

气化炉的净化是将煤中的灰分转变成易清洁处理的玻璃态渣。气化炉内温度维持在1400～1600℃，使煤中所含的大量矿物性的灰分被熔化成为灰渣，煤中约 90%的灰分变成渣，10%的灰分成为粗煤气中的飞灰。气化炉采用液态排渣，渣在水槽中淬冷成半径为5mm 左右的不可浸出的玻璃状颗粒渣，其主要成分是 Si、Al、Fe 和 Ca 等无害的惰性物质，无二次污染，是良好的建筑材料，亦可以作为磨料、绝缘材料或筑路材料出售。

粗煤气净化系统主要进行粗煤气的除尘和脱硫。目前在 IGCC 中使用的粗煤气净化有常温湿法净化（见图 8-45）[52]和高温干法净化（见图 8-46），两者在工艺上都由除尘和脱硫两个环节组成，只是除尘和脱硫环节的技术细节不同。

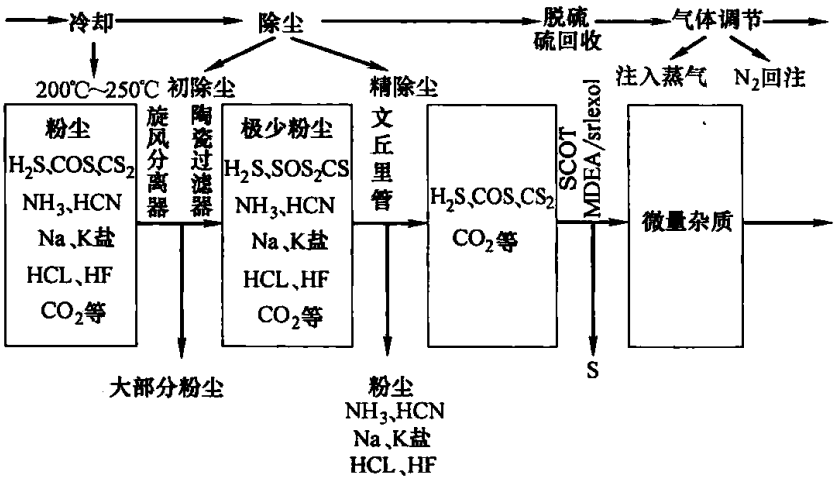


图 8-45 常温湿法净化技术流程图

现多采用常温湿法除尘脱硫工艺，主要设备有旋风分离器或者中温陶瓷过滤器、文丘里洗涤器、脱硫设备和硫回收设备。首先通过旋风分离器或陶瓷过滤器进行初级除尘，然后用文氏洗涤器进行精除尘，并洗除碱金属化合物、卤化物以及 NH_3 和 HCN；经过洗涤后的煤气再进行脱硫。常温湿法净化的优点是技术成熟，但会产生一定的热损失，影响到 IGCC 整体的效率。可采用显热回收系统，尽量减少粗煤气显热和潜热的损失。高温干法净化粗煤气的显热利用较好，与煤气低温净化技术相比能使 IGCC 的净效率提高 0.7～2 个百分点。不过高温干法净化还处于实验阶段，尚不成熟。高温除尘仍然是一个难题，因为在高温下，除了过滤，很难有效地除去煤气化中的细颗粒飞灰。目前虽然已经开发出用陶瓷材料制成的各种过滤器，但是这些陶瓷过滤器普遍存在着设备庞大、使用寿命短、清

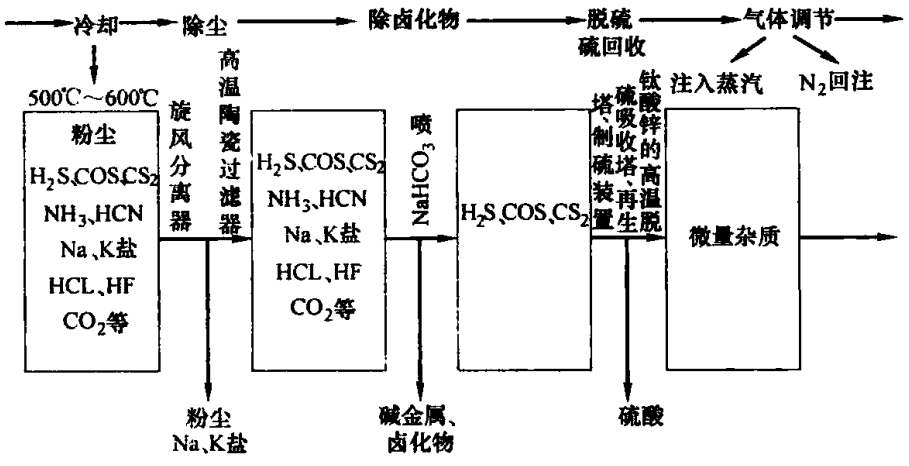


图 8-46　高温干法净化技术流程图

灰困难等问题。高温脱硫也是一个障碍，有关的方法还都在研究之中。随着技术的不断发展，采用高温干法净化技术是提高系统效率的一个有效手段，是发展 IGCC 的一项重要技术。目前 Tampa 电厂采用的是常温湿法的煤气净化工艺再配合 10%干法净化的方式。

1. 除尘

常温煤气净化系统一般都采用文丘里湿法洗涤器除尘。粗煤气离开气化炉后，经过初步冷却，进入陶瓷管过滤器或旋风分离器进行初级除尘，粗颗粒循环回气化炉，粗煤气接着进入文氏洗涤器精除尘，把细颗粒的飞灰除净，使煤气的含尘浓度降至 1～2mg/Nm^3，收集的飞灰可作水泥原料，对环境无害。

2. 脱硫

脱硫设备根据不同的反应原理有几种不同的方法：基于物理吸收法的 Selexol 方法（冷水电厂，聚乙二醇二甲醚为脱硫吸收剂，适用于低温）和化学吸收法的 MDEA 方法（西班牙 ELCO－GAS 电厂，甲基二乙醇胺为吸收剂）。硫回收的设备主要是 Claus 装置，并且有用于尾气后处理的 SCOT 装置。常温脱硫一般采用 MDEA 脱硫工艺。煤中的硫分在气化炉中部分转化成硫化物（主要是 H_2S 和少量的 COS）留在粗煤气里。粗煤气逐步冷却至 40℃左右进入常温脱硫装置，脱硫吸收剂尽可能地吸收煤气中的 H_2S 成为富液，富液经解吸释放 H_2S，再生出的吸收剂循环使用，分离出的 H_2S 输送到其后的 Claus 硫回收装置中生成元素硫，硫磺纯度在 99%以上。回收副产品硫磺可以提高综合利用效益。如果采用 COS 水解装置把 COS 转化成 H_2S，脱硫率可进一步提高到 98%以上。

8.3.2.3　空分系统

空分设备主要包含 O_2 制备和 N_2 制备装置。在 IGCC 系统中，通常需要制备高纯度的 O_2（一般在 95%以上）作为气化剂；对于干煤粉供料的气化装置，还需要制备高纯度的 N_2（纯度大于 99.9%）用于煤粉的输送和飞灰再循环。

制氧技术可以分成两大类：低温制氧与常温制氧。低温制氧主要是基于深冷法制氧，技术成熟可靠，生产能力大，所得氧气纯度高，目前占整个制氧市场的 85%。常温制氧方法目前还不具备大规模提供高纯度氧气的能力。

深冷制氧的空分设备比较成熟，但是投资比较高，尤其是耗能太大。例如 Cool Wa-

ter、WabashRiver、Tampa电厂中，空分系统消耗的能量分别占总的厂用电的70.1%、75.5%、82.19%。因此，开发新的空分制氧设备对于降低IGCC电厂单位千瓦造价和厂用电率非常关键。目前在美国能源部的资助下，Air Products&Chemical公司和Proxair公司正联合开发一种膜分离技术。该技术采用陶瓷膜，能够在800～900℃的高温下将O_2分离出来。至今的研究表明，商业规模的陶瓷膜晶片模块能够在2.93MPa下可靠运行，示范工程已经在1.379MPa和800～900℃下运行了5000h。采用这种膜分离技术，IGCC电厂的净功率可以增加7%，制氧能耗降低37%，空分系统设备总投资降低35%，整个IGCC电厂的比投资费用能够降低7%左右。

总体上而言，制氧空分系统技术已经成熟，其容量已经达到3000t/d（相当于400～500MW IGCC机组的耗氧量），完全能够满足IGCC电厂大型化的发展需要。空分系统同整个电厂的整合，以及如何降低空分系统造价（当前空分制氧设备造价占整个IGCC电厂静态投资的10%～15%）、降低空分系统能耗是需要进一步研究的问题。

在IGCC中，通常深冷法的制氧技术需要高压空气。根据IGCC电厂中制氧厂的高压空气来源，可以将空分系统分为独立空分系统、完全整体化空分系统和部分整体化空分系统。

有着完全整体化空分系统的IGCC具有显著的成本优势。相对于独立的空分系统而言，空分系统的投资降低了20%～25%。此外，整体化的IGCC能够减少空分的耗功，从而使电厂的净出力增加，系统效率提高。但是由于完全整体化空分系统复杂，耦合程度高，可靠性会相对下降。另外，整体化率过高，导致电厂启动较慢。而独立空分系统却具有启动灵活、控制简单、系统可靠等优点。因此，为了综合完全整体化空分和独立空分系统的优点，需要针对具体的IGCC电厂进行整体化率优化。目前许多IGCC电厂都采用部分整体化的空分系统，整体化率在25%～50%之间。

8.3.2.4 燃气轮机系统

燃气轮机是IGCC的关键设备之一，它的运行经济性和可靠性对于整个燃煤的燃气-蒸汽联合循环系统的经济性和实用性都有重要的影响。IGCC的热力性能主要依赖于燃气轮机技术的发展，而燃气轮机的初温和效率提高很快（平均每年提高约10℃），所以IGCC的效率提高潜力很大。世界上主要的燃气轮机制造商有GE、Siemens、MHI和Alstom，单机容量最大的是GE的9H燃气轮机，出力为310MW，由其组成的联合循环出力为520MW，净效率60%。

目前，IGCC中的燃气轮机多以现有的烧油气的燃气轮机为母型，但由于其所用燃料为中低热值的合成煤气，主要成分为CO、H_2，并且含有较多的N_2、CO_2等惰性气体，不同于主要成分是CH_4、所含杂质很少的天然气，这使得着火点、火焰传播速度以及燃烧产物的组成等燃烧特性均发生变化，所以必须重新设计燃烧器，以保证点火迅速、燃烧稳定、燃烧效率高的性能。燃料热值减小，在维持燃气透平的初温恒定不变的前提下，导致燃料的质量流率和容积流率增加，致使压气机有可能发生喘振现象。因此，需要对压气机和燃气透平等进行改造，以求使压气机与燃气透平的工质流量能够合理地匹配，并使压气机的工作点与喘振边界之间留有足够的喘振裕量。为此，可以单独修改压气机的设计或燃气透平的设计，也可以同时改变压气机和燃气透平的运行条件，即改变压气机进口导叶

的开启程度和燃气透平的进气温度。

8.3.2.5 蒸汽轮机

蒸汽轮机按蒸汽参数来分，有单压、双压再热、双压无再热、三压再热、三压无再热等。IGCC 中的汽轮机采用全周进汽、多压补汽的设计，在滑压（或复合）方式下运行，与常见火力发电使用的汽轮机原理相同，构造也基本相同，但由于要与 IGCC 中其他主要设备有良好的匹配关系，因此与一般常规电厂中的汽轮机有一定的差别，与常规的燃气蒸汽联合循环中的汽轮机也有所不同。

IGCC 系统中蒸汽轮机多采用滑压方式运行和设计，采用全周进汽结构，不装调节级。启动完成后，蒸汽调节阀处于全开状态，一般不用来调节负荷，汽轮机负荷将随燃料量变化而自动变化；当联合循环采用非再热循环时，汽轮机后几级蒸汽湿度会比常规火电厂汽轮机的大，为此借鉴核电厂汽轮机除湿经验，在湿度大的区域设置排泄孔或疏水捕获栅；由于联合循环中一般不采用抽汽回热循环，汽轮机排汽流量与主蒸汽进口流量之比大大高于常规的汽轮机两流量的比值，因此在相同功率等级时，其末级叶片就相对比较长；为了降低凝结水中溶解氧的含量，常规火电厂多设置抽汽除氧器，联合循环则是在冷凝器或其附近设置除氧器增设凝结水再循环水系统或辅助蒸汽系统，利用 HRSG 热量或其他蒸汽热源来除氧，从而有效利用了燃气轮机排热。

由于 IGCC 中燃气轮机具有快速启停和变负荷能力，其汽轮机的设计也应适应这种变负荷的能力，同时还不影响其带基本负荷的性能。为了适应 IGCC 工作的需要，满足效率高、启动快的要求，必须继续探索其结构的设计问题。

8.3.2.6 余热锅炉

余热锅炉（HRSG）由省煤器、蒸发器、过热器以及联箱及汽包等换热管簇和容器等组成。按结构分为卧式和立式两种，前者为自然循环而后者为强制循环，从 IGCC 联合循环中 HRSG 应用特点可知，卧式自然循环 HRSG 应用更广泛。

在 IGCC 中，余热锅炉是回收燃气轮机的排气余热，借以产生推动蒸汽轮机发电所需蒸汽的换热设备，是整个联合循环系统中一个重要的有机组成部分，起承上启下的作用。其结构、性能以及参数都极大地影响到系统中其他设备乃至整个系统的性能。

目前，在 IGCC 中采用的余热锅炉与烧天然气或液体燃料的余热锅炉型联合循环中采用的余热锅炉基本类似，只是在 IGCC 中由于使用的合成煤气的发热量比较低，流经余热锅炉的燃气流量稍大，故可以多产生一些蒸汽。当然，在煤气的气化系统和除灰脱硫系统中还会附带产生一些饱和蒸汽，需要在余热锅炉中进一步过热，致使两者的换热面积的分配关系也会略有差异[42]。

8.3.3 IGCC 的优缺点[46,49-54]

IGCC 技术把高效的燃气-蒸汽联合循环发电系统与洁净的煤气化技术结合起来，既有高发电效率，又有极好的环保性能，是一种有发展前景的洁净煤发电技术。

主要优点：

（1）清洁。IGCC 电厂先将煤转化为煤气、煤气净化后再燃烧，克服了由于煤的直接

燃烧产生的环境污染，其粉尘排放几乎为零，脱硫率一般可达 98%～99%，即使燃用含硫高达 7%的劣质煤，也能达到 97%～98%的脱硫率；IGCC 电厂的脱氮率一般可达 90%，NO_x 排放仅为 25mg/Nm^3，是常规电厂的 15%～30%，大大低于目前国家规定的氮氧化物 650mg/Nm^3 的排放标准；由于能量转换效率高、相同出力下燃料消耗量少，所以 CO_2 排放量可减少 1/4；IGCC 粉尘排放量分别是超临界燃煤电厂和增压流化床联合循环电厂的 1/25 和 1/5。IGCC 能很好地适应环保指标日益提高的要求，有效抑制有害金属和其他微量元素的排放。

（2）高效，且有继续提高效率的潜力。IGCC 电厂的高效率主要来自联合循环发电。目前燃用天然气燃气轮机效率已达 58%，而当今商业实验的大型 IGCC 电厂效率也已达 42%～46%。随着有关技术的进步，IGCC 电厂的净效率可能达到 52%或更高。

（3）低耗水量。比常规汽轮机电厂少耗水 30%～50%，使之更适用于水源紧缺的地区，特别是在煤矿地区建立坑口电厂。

（4）多联产。能同时生产电、热、燃料气和化工产品，如甲醇、醋酸、合成气、尿素等，有利于降低生产成本。

（5）废物处理量少，且可综合利用。脱硫后生成的元素硫或硫酸可以出售，有利于降低发电成本。灰和微量金属元素熔融冷却后形成珠状渣、固化碱金属等有害物质，不仅大大减缓环境污染，而且可以用作水泥的熟料。

缺点：

（1）系统复杂。IGCC 是化工与发电两大行业的综合体，技术难度大，安全和经济管理都十分繁杂，且是连续生产，互相牵连。

（2）成本较高。由中美专家关于整体煤气化联合循环（IGCC）技术报告提供的几种发电方案的技术经济比较数据可知，IGCC 单位造价为 1400～1700 美元/kW，发电成本为 19～61 美分/kWh。

8.3.4 IGCC 未来发展的关键技术[43,45,48,50,51,53]

为了增大单机容量、提高供电效率、降低比投资费用和生产成本、改善电厂的运行可用率，IGCC 技术的发展始终伴随着相关关键技术的研究一起前进。2001 年前后，美国能源部和国家能源技术实验室推出了“高效率发动机和透平计划”（HEET）的技术定向研究项目，要求燃煤的 IGCC 在应用多种燃料（其中包括煤、石油焦、炼厂渣油）的前提下，其热效率至少要达到 60%（HHV），同时使电价下降 15%，而且要求比常规的燃煤电厂具有更好的可靠性与可用率。为此，对某些现成的关键技术必须进行革命性的改进。

美国能源部投资 10 亿美元推出一个为期 10 年的 Future Gen 计划，其中期目标是：在 2012 年设计 1 个商业运行的 IGCC 电厂，热效率为 60%（HHV），CO_2 被分离并生产 H_2，H_2 的价格要求控制在 3.79 美元/GJ（批发价）；其长期目标是：于 2015 年设计一个燃料电池与燃气轮机联合循环的 IGCC 电厂，热效率为 65%（HHV），比投资费用控制在 850 美元/kW。

与常规燃煤和燃天然气联合发电技术相比较，IGCC 系统复杂，初投资成本相对较高，可用率相对较低，在不考虑 CO_2 处置和天然气价格较低的情况下在经济上不具有竞

争力。未来将主要在以下几方面进行技术改进。

8.3.4.1 高性能的高温燃气轮机和 H_2 燃气轮机

IGCC 联合系统中以燃气轮机为主，燃气轮机是 IGCC 系统中最关键的技术，依靠高温材料和冷却技术的改进不断提高透平初温 T_3 仍然是燃气轮机发展的主要趋势。正在商业化的 GE 公司 G 级机组的初温为 1430℃，三菱 G 级机组的初温达到了 1500℃。正在开发的 H 级新机组的主要特征是采用定向结晶和单晶叶片、超级合金材料隔热涂层、更有效的蒸汽冷却技术、先进的气动热力学设计方法和低 NO_x 燃烧技术。

研究开发燃烧 H_2 的燃气轮机。由于今后实际使用的 IGCC 要求合成煤气在燃烧前脱除 80%～90%的 CO_2，即供给燃气轮机燃烧的主要是含 H_2 量很高的气体燃料，为此必须开发燃烧 H_2 的燃气轮机。为了进一步提高 IGCC 热力循环的效率，研究表明：在把透平第 1 级动叶前的燃气温度（TRIT）提高到 1537.8～1648.9℃的同时，还应把整机的压缩比由现在的 20∶1 提高到 30∶1，即要求压缩比提高 50%。

显然，从经济上讲，提高压缩比可以使气化岛的尺寸和造价减小很多，这一点与前述的发展高压紧凑式气化炉的要求是一致的，但是高压、高温和高流率的燃烧 H_2 的燃气轮机，在燃烧室与透平的设计方面都会带来很大的困难。

就燃烧室而言，H_2 的火焰传播速度高（纯 H_2 的火焰传播速度是天然气的 20 倍；体积混合比 $H_2/N_2=60/40$ 时，其火焰传播速度仍比天然气快 10 倍），火焰温度高（比天然气高 148.9℃），火焰传播极限范围宽以及点火能量低等特性，会导致燃烧过程中发生自燃和回火现象，因而一般很难应用现已成熟的稀态预混 DLN 技术来设计 H_2 燃烧室。通常，仍然需要采用扩散燃烧模式或催化燃烧方式来组织其燃烧过程，力求在减少冷却空气量和 N_2 掺混量的前提下，使燃烧室排气的 NO_x 排放量降低到 3×10^{-6} 以下。

就燃气透平而言，由于高压缩比、高 TRIT、高质量流率的作用以及燃烧产物对高温元件的对流换热效应因燃烧产物中水蒸气含量的增多而强化，同时为了提高透平效率，力求最小程度地使用冷却空气流量，必将会使高温元件经受严厉的热负荷和气动负荷的作用。为此，有可能要求增加透平的级数，采用更强的合金材料，改善 TBC 和粘合层的性能，并采用诸如陶瓷矩阵复合材料与装配式叶型的新概念来设计燃气透平。显然，设计燃烧 H_2 的低污染燃烧室以及先进的燃气透平在技术上都是巨大的挑战。美国计划最终于 2015 年对适宜于燃烧 H_2 和合成气的这类燃气轮机进行商业示范性的验证运行，该 IGCC 电厂具有燃烧前捕捉 80%～90%CO_2 的能力，NO_x 的排放量小于 3×10^{-6}，IGCC 电厂的供电效率提高 3～5 个百分点，比投资费用降低到 1000 美元/kW 以下。

不过，在当前的 Future Gen 计划中，则仍以 G 型和 H 型燃气轮机作为改烧合成煤气的主要改型母机。

8.3.4.2 大容量、高性能的煤气化炉

单炉 3000t/d 以上的气化炉能极大地提高碳转化率（达 99%）和冷煤气效率（达 80%～88%）以及减少相应的能量损失，是值得研究的课题。采用气化技术和流化床燃烧技术的汇合，炉内固态脱硫和炉外气体净化技术的互补，使煤在气化过程中更经济有效地把大部分硫脱掉，从而简化后面的煤气净化设备。

PWR（Pratt Whitney Rocketdyne）高温紧凑式气化炉是一种氧气鼓风、干法供煤、单向流动的气流床反应器，它采用在火箭发动机上传统使用的多个快速混合式燃料喷嘴，能把喷入的煤颗粒快速加热到2760℃（加热速率为1111093℃/s），使煤粒在距喷入口很近的地方发生气化反应，其气化停留时间非常短，而且能使煤粒的停留时间高度均匀化，以保证碳的转化率接近100%，并使气化效率增高。这种高速气化过程需要的反应容积只有传统气化炉的1/10，由此可以缩小气化炉的尺寸，大大减少气化炉的投资费用。喷嘴的面板则是用水回路冷却的，以保证其服务寿命能与电厂停机大修的平均周期相对应。该气化炉可以在高压的“超浓相”流动状态下工作，气固两相混合物中煤粒的含量可高达45%。反应器的壁面是用水冷壁冷却的，当煤气离开气化炉时，则向高温煤气喷水，使其激冷至371℃。该气化炉与目前采用的常规气流床气化炉的主要区别在于：（1）采用多个（6～36个）快速混合式气固两相流的燃料喷嘴；（2）取消常规的价格昂贵的锁气器式的供煤粉系统，改型设计成为由干法供给固体颗粒的挤压泵和超浓相气固两相流均匀分配器组成的、直接向快速混合式燃料喷嘴供给煤粉的系统；（3）采用压力高（7Mpa）、容积尺寸小的气化反应器（3000t/d、600MWt的气化炉的内径只有0.914～1.219m）；（4）采用基于火箭发动机经验的先进的易于更换的气化炉耐热炉衬，其寿命是常规炉衬的1倍，目标是10年或更长一些。采取以上措施后的最终结果是：与常规的气化炉相比，气化炉价格可以减少50%；IGCC电厂的净效率提高3个百分点；电价降低15%～18%。IGCC电厂的比投资费用可下降10%～20%（相对于Texaco与Shell气化炉而言）。气化炉系统的可用率有可能高达99%，无需设置备用气化炉。这是由于该气化炉采用了长寿命的部件，具有快速检修和更换的能力以及停炉检修时间短的缘故。

目前已进行了400t/d气化炉的快速混合式燃料喷嘴的实验，气化炉压力为7MPa，在此基础上拟设计采用36个喷嘴的3000t/d容量的气化炉。预计于2010～2015年间进行商业规模的示范性实验。

8.3.4.3 高温煤气净化技术

煤气在500～600℃的高温下除尘和脱硫，可简化IGCC系统，降低造价，并提高热效率。高温净化技术的突破主要取决于长寿命的陶瓷过滤器和高重复性的脱硫剂的开发。

8.3.4.4 新型空分技术

为了供给气化炉所需的纯氧或高浓度富氧的气化剂，需设置制氧空分系统。低耗能的制氧和压缩是开拓新IGCC系统的关键之一。目前IGCC采用传统的深度冷冻法分离空气来制氧。膜分离法与间冷压缩深冷法相结合的新型空分系统，让空气先通过膜分离器达到一定的氧纯度（25%～40%）再进入深冷分离装置。空分系统中的空气压缩机、氧气压缩机和氮气压缩机采用一级间冷、两级压缩，可减少压缩耗功，间冷的热量用于加热蒸汽循环的给水，从而提高整个系统的效率。

目前，广泛采用的深冻法制氧技术（ASU）虽然是安全可靠的，但是其投资费用和能耗都很高，它早已成为IGCC电厂的发电成本无法迅速下降的主要障碍之一。20世纪90年代末由Air Products and Chemical公司开发的离子转移膜制氧技术（ITM）是一种

通过一个很薄的陶瓷膜、依靠氧气的分压梯度驱动，一步完成的电化学制氧过程。由于在该陶瓷膜的结晶结构中含有氧离子空穴，氧气就可以通过这些空穴进行扩散，从而由空气中分离出氧气。

预测该技术能达到的目标是：

（1）制氧费用减少 1/3，相当于按 IGCC 电厂的净发电功率计算的制氧投资费用为 100 美元/kW。

（2）IGCC 电厂的比投资费用减少 7%～9%。

（3）制氧耗功降低 35%～60%，因而可以使 IGCC 电厂的净效率至少提高 1 个百分点。

（4）2009～2010 年开始实验容量为 150t/d 的机组，2012～2013 年则实验容量为 2000t/d 的大型制氧机。

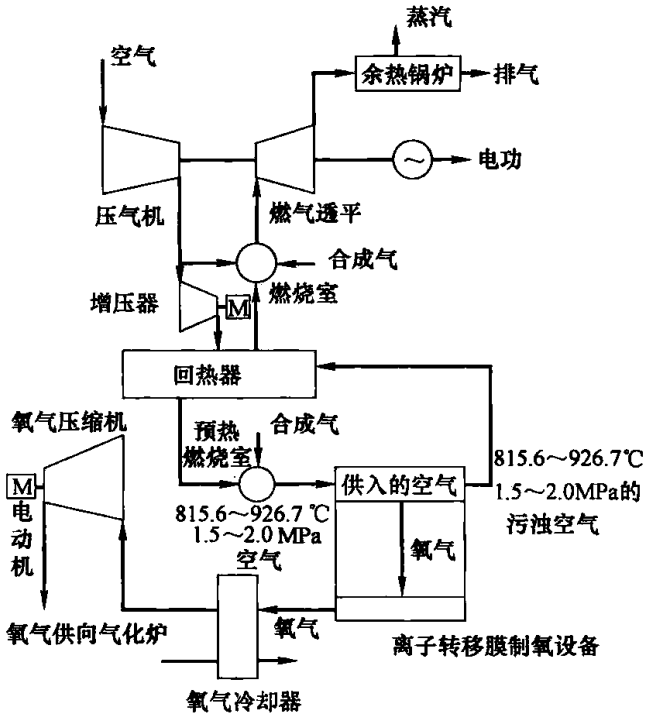


图 8-47　完全整体化 ITM 制氧系统

与 ASU 相似，在 IGCC 电厂中 ITM 可以与燃气轮机的压气机分别组合成：①完全整体化 ITM 制氧系统；②部分整体化 ITM 制氧系统；③独立的 ITM 制氧系统。图 8-47 给出了方案①中系统的连接关系。在该方案中，IGCC 电厂气化炉所需的氧气是完全从燃气轮机的压气机中抽取空气，并经 ITM 分离后提供的。在图 8-47 中，从燃气轮机压气机中抽取的空气量大约是该压气机全部排气量的 55%。值得注意的是：当这部分压缩空气从燃气轮机的压气机中抽出后，还需经过增压器增压、回热器和预热燃烧室的加热后，才进入到 ITM 中去制取氧气的。这是由于：当空气在高压和高温范围（815.6～926.7℃）内流经 ITM 时，制氧效果为最佳。当然，空气的工作压力（1.5～2.0Mpa）是由 IGCC 热力循环的最佳压缩比决定的，增设增压器的目的是为了适当提高压气机抽气的压力，以便克服空气流经回热器、预热燃烧室和 ITM 时的流阻损失，力求燃气透平入口的燃气容积流率与采用 ASU 方案时基本相同，以此来保证燃气透平通流部分的设计不作变化。实验表明：增高回热器的回热度（即提高预热燃烧室的入口空气温度，降低回热器出口污浊空气的温度），虽然会增大回热器的尺寸和造价，但 ITM 陶瓷膜的尺寸可以减少很多，致使 IGCC 电厂的总投资费用有所降低。降低回热器出口污浊空气的温度（使之更接近于压气机出口的空气温度）还能避免污浊空气回注到燃气轮机机匣中去时，由于温度梯度过大所致的困难。

研究还表明：增设增压器和回热器后，可以使 IGCC 电厂的比投资费用降低 5%，净热效率提高 1 个百分点。在离子转移膜设备中，陶瓷膜元件被置于组合件内。这些组合件则组装成类似于有鳍片管簇的换热器的表面，这些鳍片实际上是中空的薄板状的结构。当

空气经回热器和预热燃烧室加热到 815.6～926.7℃时，随后分别流过 ITM 的陶瓷膜元件。那时高压高温的氧气首先在陶瓷膜外的高压侧离子化，并以离子形式扩散通过膜体，进而被汇集到陶瓷元件另一侧含有氧离子的空穴的低压部位中去，重新组合成为氧分子。最后，氧气汇集后经氧气冷却器降温，并经氧气压缩机增压后，送往气化炉，去参与煤的气化过程。ITM 过程可以把供入的空气中 90%以上的氧气分离开来。空气中含有的其他气体，如：N_2、Ar、CO_2 等，将被陶瓷膜拒绝通过，它们将仍然留存在热的污浊的排气中，最终返回到燃气轮机燃烧室中去参与循环流程。组成上述鳍片管的陶瓷膜是一种无孔的交错传导的陶瓷材料，是钙钛矿晶体结构，具有很高的只允许氧气扩散通过的能力。

8.3.4.5 高参数的蒸汽循环

高参数的蒸汽循环与高温燃气轮机的联合应用是保证 IGCC 系统高性能的关键，也是 IGCC 技术发展的一个趋势。

以上几项关键技术是为下一代先进的 IGCC 研制的，它们将在 2012～2015 年间经受考验，必然会对 IGCC 技术的推广使用起到决定性的作用。

8.4 超超临界技术

超超临界发电是有效利用能源的一项技术。超超临界机组蒸汽参数越高，热效率也随之提高。热力循环分析表明，在超超临界机组参数范围的条件下，主蒸汽压力提高 1MPa，机组的热耗率就可下降 0.13%～0.15%；主蒸汽温度每提高 10℃，机组的热耗率就可下降 0.25%～0.30%；再热蒸汽温度每提高 10℃，机组的热耗率就可下降 0.15%～0.20%。在一定的范围内，如果采用二次再热，则其热耗率可较采用一次再热的机组下降 1.4%～1.6%。

亚临界机组的典型参数为 16.7MPa/538℃/538℃，其发电效率约为 38%。超临界机组的主蒸汽压力通常为 24MPa 左右，主蒸汽和再热蒸汽温度为 538～560℃；超临界机组的典型参数为 24.1MPa/538℃/538℃，对应的发电效率约为 41%。超超临界机组的主蒸汽压力为 25～31MPa，主蒸汽和再热蒸汽温度为 580～610℃。超临界机组的热效率比亚临界机组的高 2%～3%左右，而超超临界机组的热效率比超临界机组的高 4%左右。

当某一机组的主蒸汽参数至少满足下列条件之一时，认为该机组属于超超临界机组：

（1）主蒸汽压力大于或等于 27MPa；

（2）主蒸汽压力大于或等于 24MPa，并且蒸汽温度大于或等于 580℃（主蒸汽温度大于或等于 580℃，再热蒸汽温度大于或等于 580℃）；

新一代超超临界机组技术的主要特征：蒸汽压力为 25～28MPa，蒸汽温度为 540～605℃，机组发电功率为 600MW、900MW、1000MW 级，机组热效率为 40%～44%，发电煤耗为 265～300g/kWh，单位时间的水资源节约 6%～10%，污染物排放量大幅度降低。

超临界以及超超临界发电技术已经在许多国家都有成功应用的业绩，取得了显著的节能和减少污染排放的效果。超临界机组效率可比亚临界机组提高 2～3 个百分点左右，而超超临界机组效率可比超临界机组提高 2～4 个百分点左右。配有污染物排放控制技术的

超超临界机组在国际上已经成为商业化的成熟的发电技术，在可用率、可靠性、运行灵活性以及机组寿命等方面和亚临界机组没有差别，而在能源利用效率以及 CO_2、SO_2 排放方面明显优于亚临界机组和常规超临界机组。

8.4.1 国内外超超临界机组的发展现状

大型超临界机组自 20 世纪 50 年代在美国和德国开始投入商业运行以来，随着冶金工业技术的发展，提供了发电设备用的碳素体钢、奥氏体钢及超合金钢。到今天超临界机组已大量投运，并取得了良好的运行业绩。近十几年来，发达国家积极开发高效超临界参数发电机组[57]。

超超临界发电技术发展的重点仍在材料研发与蒸汽温度的提高上，同时注重结构设计、制造技术和与之对应的系统优化技术的改进和提高。为进一步降低能耗和减少 CO_2 排放，改善环境，在材料工业发展的支持下，超超临界机组正朝着更高参数的技术方向发展。目前高参数的超超临界机组最大容量已达 1300MW，最高效率达 49%，充分显示了超超临界发电技术的成熟性和推广前景。国外超超临界机组发展的近期目标为 1000MW 等级机组，参数为 31MPa，600℃/600℃/600℃，并正在向更高的水平发展。一些国家和制造厂商已经公布了发展下一代超超临界机组的计划，主蒸汽初温将提高到 700～760℃，再热汽温度达 720℃，相应的压力将从目前的 30MPa 左右提高到 35～40MPa，机组的净效率可达到 50～55%。

1. 美国

美国是发展超临界发电技术最早的国家。从 20 世纪 60 年代开始发展，至 20 世纪 80 年代初美国的超临界机组投运了约 170 台，最小单机容量为 125MW，最大容量达 1300MW。20 世纪 80 年代前后，美国电力科学研究院针对机组蒸汽参数和容量等各方面进行了优化研究，得到的结论为：机组蒸汽参数采用 31MPa，566～593℃，二次中间再热，功率 700～800MW 为最佳方案。然而美国技术被日本和欧洲国家广泛引进，促进了日本和欧洲国家超超临界发电技术的发展。从 1990 年前后开始，美国超临界机组的温度和压力又趋于提高达到 31MPa，593℃/566℃/566℃。

美国能源部于 2002 年启动了一个开发主蒸汽温度为 760℃的燃煤电厂超超临界机组的研究项目，政府资助的资金比例为 30%。主要研究用于燃煤电厂超超临界机组的高温高强度合金材料、锅炉设计与制造技术、汽轮机设计与制造技术、发电厂设计技术和相应的配套技术等，以增强美国发电装备制造业在国际市场中的竞争力。并通过关键技术的改进工作，将超超临界机组的主蒸汽温度提高到 760℃的水平，从而将大幅度提高机组效率。在这个项目中，美国电力研究科学研究院为技术牵头单位，负责项目管理，并深入探索新电厂设计和材料有关的问题。作为新材料研究开发工作的一部分，将对新型锅炉和汽轮机的设计及其对电厂性能和造价的影响进行评价，目前已经在超超临界汽轮机和辅助设备的设计改进方面进行了研究。预计采用新材料和改进设计的超超临界示范电厂将在 2011 年建成，到 2017 年这些材料和设计技术将能得到广泛应用。

2. 日本

20 世纪 60 年代，日本制造业与欧美各公司进行技术合作并签订生产许可证协议，同时各大电力公司相继引进大容量、高参数、高效率的机组作为先行机组，并通过调查研究

和可行性分析确定超临界机组为火电发展方向。1967 年从美国引进第一台超临界 600MW 机组作为样机，投运后即在国内制造同型机组；后又从美国引进 1000MW 超临界机组也在国内制造同型机组；随后从欧洲引进超临界滑压运行技术使其超临界机组不仅具有高效率，同时还具有与亚临界机组同样的安全可靠性与运行灵活性。至 20 世纪 80 年代中期，超临界机组容量占总装机容量 50%左右，最大单机容量为 1000MW。容量在 450MW 以上的机组均采用超临界参数，参数一般为 24.1MPa/538℃/566℃，一次再热；少数机组采用 24.1MPa/538℃/538℃或 24.1MPa/ 538℃/552℃/566℃，二次再热。

随着材料工业的不断发展、机组设计和制造技术的日益完善，日本的超超临界机组取得了大量成功的经验和良好的运行业绩，使蒸汽参数得到进一步提高。1989 年，日本川越电厂 700MW 超临界（1 号机组）投运，参数为 31MPa/566℃/566℃/566℃。由于容量在 450MW 以上的机组全部采用超临界参数，超临界机组占总装机容量的绝大多数，使其供电煤耗居世界最低水平，总体技术水平已居世界领先地位。20 世纪 90 年代以后，日本投运了一批参数为 25MPa/600℃/610℃的超超临界机组。日本的超超临界发电技术开始向更高参数发展。

日本电力（J-Power）在日本通商产业省支持下，从政府得到 50%的补助金，与其他单位共同组织超超临界发电技术的开发。第一阶段目标是：第一步用铁素体钢使主蒸汽温度达到 593℃，第二步用奥氏体钢达到 649℃。第二阶段目标是用新型铁素体钢达到 630℃，相应的蒸汽压力达到 31～35MPa。日本三大设备制造公司对转子、汽缸、法兰、螺栓等主要部件进行了相应参数下的实物中间实验。与此同时，日本金属所（NRIM）从 1997 年起开始实施一项面向 650℃级别机组所需的铁素体耐热钢的研发计划。

3. 俄罗斯

七十多年以来，俄罗斯（前苏联）在火力发电技术的研究开发上独立于其他国家，走了一条自主研发的发展道路，其超临界机组的研制也主要立足于国内，有其自己的特点。

前苏联在 20 世纪 40 年代末就建立了小容量超临界实验机组，取得一定的经验后便开始生产 300MW 机组。第一台 300MW 超临界机组于 1963 年投入运行，参数为 23.5MPa/580℃/565℃，由于技术水平原因，投运初期出现相当多的问题和故障，机组可用率和机组效率低于原设计水平，后将蒸汽参数降低至 23.5MPa/540℃/540℃，并对汽轮机零部件等进行改进，使机组的可靠性与经济性基本达到设计要求，逐步形成了 300MW、500MW、800MW、1200MW 四个容量等级。前苏联生产的超临界机组的蒸汽参数大多为常规超临界参数，蒸汽压力一般为 24MPa，蒸汽温度一般在 545～565℃的范围内。第一台超临界 500MW、800MW 机组于 1968 年投入运行。列宁格勒金属工厂（LMZ）于 1978 年生产了一台 1200MW 的 K-1200-23.5-2 超临界机组，1981 年投入运行，蒸汽参数为 23.5MPa/540℃/540℃，已经运行二十多年，仍是当前世界上火电厂容量最大的单轴汽轮发电机组，但是至今只生产了一台。前苏联本国内 300MW 及以上容量机组全部采用超临界参数，至今已有 232 台超临界机组投入运行，是超临界机组数目最多的国家，全国大约 40%的电力由超临界机组提供。由于大量采用超临界机组，前苏联火电机组的平均供电煤耗位居世界水平的前列。还生产了近 20 台 300MW、500MW 和 800MW 的 50 周波机组供应给中国和古巴。

目前俄罗斯的列宁格勒金属工厂和莫斯科动力学院设计了新一代的高参数超超临界机

组，主蒸汽压力为30～32MPa，主蒸汽温度和再热蒸汽温度为580～600℃，给水温度为300℃，当凝汽器压力为3.4～3.6kPa时，预计机组净效率可以达到44%～46%。

4. 欧洲

德国也是发展超临界发电技术最早的国家之一。德国近年来很重视发展超临界机组，已投运和在建的超临界机组近20台，其中具有代表性的超临界机组是：1992年8月在Staudinger电厂投运的500MW，蒸汽参数为25MPa/540℃/560℃的超临界机组；1999年在Lippendorf电厂投运的933MW，蒸汽参数为26.7 MPa /554℃/593℃的超超临界机组；2000年在Niederaubem电厂投运的965MW，蒸汽参数为26.9MPa/580℃/600℃的超超临界机组；在Hessler电厂投运的700MW，蒸汽参数为30MPa/580℃/600℃的超超临界机组。同时，德国开发了螺圈管圈水冷壁的锅炉技术，实现了锅炉的滑压运行，这类技术目前在日本和欧洲的全滑压运行超临界和超超临界机组中被广泛采用。

西门子公司在1997～2001年期间制造了八套功率在750～1000MW，蒸汽参数为25MPa/580℃/600℃的蒸汽轮机。在20世纪末设计的超超临界机组，容量在400～1000MW范围内，蒸汽参数为27.5MPa/589℃/600℃，机组净效率在45%以上。

丹麦是欧洲最早应用超临界发电技术的国家，为超临界机组在欧洲的发展起到了示范作用。Ordjyllandsvarket电站1998年投运1台容量为400MW，蒸汽参数为29MPa/580℃/580℃/580℃，两级再热的超超临界机组，在凝汽器压力为2.1kPa时，机组效率高达47%。其他如芬兰、挪威等国也相继投运了一批容量为380～930MW，参数为26～27.8MPa，554～593℃的高参数超临界及超超临界机组，进一步推动了超临界及超超临界发电技术在欧洲的发展。

欧洲于20世纪80年代开始实施“COST研究计划501”，由电站设备和钢铁制造商合作分工开发采用奥氏体钢的超超临界机组，其目标是研制可与燃气蒸汽联合循环相竞争的新一代化石燃料电站新材料和超超临界机组，其研究成果已应用于高参数化石燃料电站，应用温度高达610～625℃。

欧洲目前的“Thermie 700”计划中正在支持一项旨在推动欧洲发展超超临界发电技术的项目，其目的是论证和准备发展具有先进蒸汽参数的未来的燃煤电厂型式，其中关键部件将采用镍基高温合金。Thermie 700计划的目标是使下一代超超临界机组的蒸汽参数达到37.5MPa/700℃/700℃，从而效率可达52%～55%，（海水冷却55%，对内陆地区和冷却塔52%），使CO_2的排放降低15%，并降低燃煤电厂投资。Thermie 700计划的核心是发展新材料、锅炉和汽轮机及热力系统的优化设计。Thermie 700计划的战略意义是使欧洲火电厂的技术水平始终处于世界领先，所以又被欧洲称为先进的超超临界发电项目。如果该技术能够在火电厂应用，且目前所有欧洲的运行电厂均采用该技术的话，将使现有火电机组有害气体（包括CO_2）的排放减少40%。该计划的成功将显著增加欧洲电力设备供货商的市场竞争能力。

欧洲各国约有40个单位参加了这个项目的工作，其中有26家是设备制造商（包括汽轮机、锅炉、主要辅机和材料等制造商）；其他则分别是有关的研究机构、大学、电力公司等部门。该项目从1998年开始，分为8个阶段，预期在2014年达到研发目标，届时示范电站建成运行。第一阶段的费用由欧盟政府提供，其余部分由40家参与项目的公司投资。

此外，西门子公司制定了到2010年的35MPa、650℃及40MPa、700℃系列产品的开发计划，可使火电机组的效率达到55％以上。

综上所述，所有主要发达国家的超超临界发电技术发展计划中，都涉及了高温高强度材料、锅炉设计与制造技术、汽轮机设计与制造技术、辅机技术和热力系统优化技术等相关内容，同时这些计划均得到了政府部门的经费支持，并将研究、开发及示范作为执行计划的主线。

国外主要发达国家早期投运的机组为超临界和超超临界机组并存，但近期欧洲和日本新投运的机组都是超超临界机组，主蒸汽温度普遍达到600℃、进汽压力均不大于27.5MPa、机组容量为700MW和1000MW等级，并且机组参数朝着更高的方向发展。国外在发展超临界和超超临界发电技术方面已经走过了近半个世纪的历程，积累了很多成功和失败的经验。调查分析主要发达国家超临界及超超临界发电技术发展过程、发展现状及发展趋势，分析其中主要的技术问题，学习并借鉴国外超临界及超超临界技术的发展经验，对于发展我国的超临界及超超临界发电技术无疑具有重要的现实意义。

我国虽然是拥有多种资源的国家，但以煤为一次能源的火力发电仍是电力生产的主要方式。要实现节能降耗，减轻环境污染，势必大规模采用高效、清洁的大型超超临界机组，提高能源利用率，减轻环保压力。为保证电力可持续发展，加快电力结构调整的步伐，最现实、最可行的途径就是加快建设超临界机组。超临界机组是指主蒸汽压力大于水的临界压力（22.12MPa）的机组，是世界上成熟先进的发电技术，目前主蒸汽/再热汽温度为600℃的超超临界机组供电效率可达44％～45％，在发达国家中广泛应用并得到了显著的节能和减少污染的效果，并且正进一步向更高参数方向发展。

我国石洞口二厂两台60万kW超临界机组的可用率就高达90％以上，高于其他一些同容量亚临界机组。从环保措施看，国外的超超临界机组都加装了锅炉尾部烟气脱硫、脱硝和高效除尘装置，可以实现较低的排放，满足严格的排放标准。例如日本的超超临界机组的排放指标可以达到SO_2 70mg/Nm^3；NO_x 30mg/Nm^3；粉尘5mg/Nm^3。可见，超超临界燃煤机组甚至可以与燃用天然气、石油等机组一样实现清洁的发电。

从2003年起，我国发电设备制造企业与国外制造商合作，引进大容量超超临界火电机组技术。哈尔滨、上海和东方三大动力集团分别从三菱、西门子以及日立公司等引进了超超临界技术。2006年，采用引进技术生产的1000MW超超临界火电机组分别在玉环电厂、邹县电厂成功投运，标志着我国电力设备的制造水平跨上了一个新的高度。目前我国有玉环电厂、外高桥三厂、宁海国华二期、北仑电厂三期嘉兴电厂三期以及漕泾电厂等多个2×1000MW超超临界燃煤机组已建成或在建。600MW和1000MW超临界机组将成为我国今后10年内带电网基本负荷的主力发电机组。蒸汽温度的提高使P91、S304H、P122、HR3C等许多高温合金钢被大量使用。

8.4.2 超超临界发电机组的若干技术

8.4.2.1 材料问题

发展超超临界机组在设计和制造中有许多关键技术问题有待解决，其中开发热强度高、抗高温烟气氧化腐蚀和高温汽水介质腐蚀、可焊性和工艺性良好、价格低廉的材料是

最关键的问题。

火电机组用钢主要有两大类：奥氏体钢和铁素体钢（包括珠光体、贝氏体和马氏体及其两相钢）。奥氏体钢比铁素体钢具有高的热强性，但膨胀系数大、导热性能差、抗应力腐蚀能力低、工艺性差，热疲劳和低周疲劳（特别是厚壁件）也不及铁素体钢，且成本高得多。

超临界和超超临界机组根据采用的蒸汽温度的不同，主要采用了以下三类合金钢：

（1）低铬耐热钢。包括 1.25%Cr-0.5%Mo（SA213 T11）、2.25Cr-1Mo（SA213 T22/P22）、1Cr-Mo-V（12Cr1MoV）以及 9%～12%Cr 系的 Cr-Mo 与 Cr-Mo-V 钢等，其允许主汽温为 538～566℃。

（2）改良型 9%～12%铁素体-马氏体钢。包括 9Cr-1Mo（SA335，T91/P91）、NF616、HCM12A、TB9、TB12 等，一般用于 566～593℃的蒸汽温度范围。其允许主汽温为 610℃，30MPa 再热汽温 625℃；使用壁温：锅炉 625～650℃，汽机 600～620℃。

（3）新型奥氏体耐热钢。包括：18Cr-8Ni 系，如 SA213 TP304H、TP347H、TP347HFG、Super 304H、Tempaloy A-1 等；20-25Cr 系，如 HR3C、NF709、Tempaloy A-3 等。这些材料的使用壁温达 650～750℃，可用于汽温高达 600℃的过热器与再热器管束，具有足够的蠕变断裂强度和很好的抗高温腐蚀性能。

正是由于上述低铬耐热钢和改良型 9%～12%Cr 铁素体型钢的研制及使用成功，促进和保证了超超临界机组的发展，并降低了超超临界机组的造价，在价格上具备竞争力。目前，这些新型钢已在欧洲和日本的电厂推广，主蒸汽温度最高达 610℃[58]。

国外的成功运行经验为我国设计制造超超临界发电机组打下了良好的基础，但材料的若干技术问题还需进一步研究：在所选蒸汽参数下，锅炉、汽轮机各部件所选用材料、壁厚、用材量、造价，运行性能及技术经济分析；还应验证新材料的持久强度、蠕变强度、断裂韧性、低周疲劳特性、设计应用安全系数、热应力寿命损耗特性、工艺性等。

8.4.2.2 蒸汽参数[59,60]

机组的蒸汽参数是决定机组热效率、提高热经济性的重要因素。提高蒸汽参数（蒸汽的初始压力和温度）、采用再热系统、增加再热次数，都是提高机组效率的有效方式。

根据工程热力学原理，工质参数提高必然使得机组的热效率提高，这主要是改善热力循环系统所致。从研究成果可知，主蒸汽温度每提高 10℃，热效率值可提高约 0.28%；再热蒸汽温度每提高 10℃，热效率可提高约 0.18%。对于一次中间再热的超临界参数以上的发电机组，工质压力每提高 1MPa，热效率大约可提高 0.2%。

因此，在同比条件下（均为一次再热），主蒸汽压力从 25MPa 升至 31MPa，机组热效率相对只提高约 1%，只有单纯将温度从 566℃/566℃提高至 600℃/600℃时热效率提高的一半。部分专家的分析意见认为，目前我国超超临界机组的主汽压力应取在世界先进水平 28～31MPa 的下限，这主要是考虑到提高设备的可靠性。根据早期超超临界机组的运行情况看，机组事故的发生多是由于高压段参数所引起。另一个考虑就是降低设备的造价。主汽参数的选择对造价影响非常大，特别是在锅炉受热面和汽轮机高压缸。但对于主汽压力为 25MPa 的情况来说，采用 25MPa/600℃/600℃与相同容量常规超临界 24.2MPa/566℃/566℃机组相比，除部分材料及图纸需要更改外，大部分图纸可以通用，

技术继承性较好。

从近年来国际上超超临界发电机组参数发展看，主流是走大幅度提高蒸汽温度（取值相对较高600℃左右）、小幅度提高蒸汽压力（取值多为25MPa左右）的技术发展之路。此技术路线问题单一、技术继承性好，在材料成熟前提下可靠性较高、投资增加少、热效率增加明显，即综合优点突出，此技术路线以日本为代表。另一种技术发展是蒸汽压力和温度都取值较高（28～30MPa，600℃左右）、从而获得更高的效率，主要以丹麦的技术发展为代表。近年德国也将蒸汽压力从28MPa降至25MPa左右。综合上述，我国发展超超临界起步参数选为25MPa/600℃/600℃是较为合理的[59,60]。

超超临界今后发展重点仍偏重在材料研发与温度提高上。将目前已经达到的600～610℃平台，依次跃升到650～660℃、700～710℃及750～760℃三个台阶。与此同时，在技术已经成熟及不断降低制造成本、提高自动化水平前提下，也会继续尝试升压之路，把初压最终提高到35MPa以上并采用两次再热，使汽轮机效率达到最高境界。

应该看到，世界上先进的超临界和超超临界电站的发展经验表明，机组效率的提高来源于许多方面的因素，如：较低的锅炉排烟温度，高效率的主、辅机设备，煤的良好燃烧，较高的给水温度，较低的凝汽器压力，较低的系统压损，蒸汽再热级数，等等。据国外研究报告估计，仅由于提高蒸汽参数而提高的效率最多为效率总提高量的一半左右。因此，发展超超临界机组的工作不仅仅是简单地提高蒸汽参数就可以实现，还必须同时注重其他相关技术的开发和研究工作。

8.4.2.3 机组容量

影响发电机组容量选择的因素有：电网（单机容量＜电网容量的10%）；汽轮机背压；汽轮机末级排汽面积（叶片高度）；汽轮发电机组（单轴）转子长度；发电机的大容量化，即单轴串联布置或双轴并列布置。

一般而言，单机容量增大，单位容量的造价降低，也可提高效率，但根据国外多年分析研究得出，提高单机容量固然可以提高效率，但当容量增加到一定的限度（1000MW）后，再增加单机容量对提高热效率不明显。国外已投运的超超临界机组单机容量大部分在700～1000MW之间。就锅炉而言，单机容量继续增大，受热面的布置更为复杂，后部烟道必须是双通道，还必须增加主蒸汽管壁厚或增加主蒸汽管道的数目。

单机容量的进一步增大还将受到汽轮机的限制。近30年来，汽轮机单机容量增长缓慢，世界上现役的单轴汽轮机大部分为900MW以下，最大功率单轴汽轮机仍然是前苏联制造的1200MW汽轮机，双轴最大功率汽轮机是美国西屋公司制造的（60Hz）1390MW。目前世界上900MW以上的机组，无论50Hz还是60Hz，都是以双轴布置占多数。但是随着近年来参数的不断提高，更长末叶片的开发以及叶片和转子材料的改进，单轴布置越来越成为新的发展趋势。

由于超超临界机组与超临界机组在设计和制造方面实际上没有原则性的界限，温度在600℃以下的这两种机组所用的材料种类有许多是相同的。因此，从现有国内制造业基础及技术可行性考虑，建议我国起步阶段开发的超超临界机组的容量应在700～1000MW之间。而从效率、单位千瓦投资、占地、建设周期、我国经济和电力发展的需要考虑，选择1000MW大型化超超临界机组方案是合理的。

8.4.2.4 锅炉炉型

1. 锅炉布置形式[61]

超临界锅炉的整体布置主要采用Π形布置和塔式布置，也可T形布置；采用T形布置的主要是前苏联的超临界机组。如我国引进的伊敏、盘山电厂500MW和绥中电厂800MW锅炉。

超超临界锅炉设计通常采用Π形炉和塔式炉，其中Π形炉在市场中占多数。所有的褐煤炉都采用塔式炉，如德国和丹麦的燃煤电厂。欧洲的烟煤炉两种形式都有，而日本和美国通常采用Π形炉。

我国发展超临界机组，选择锅炉的整体布置形式，必须根据具体电厂、燃煤条件、投资费用、运行可靠性等方面，进行全面技术经济分析比较，选定锅炉Π形或塔式的布置形式。选用时应重视煤质特性，特别是煤的灰分。燃用高灰分煤，从减轻受热面磨损方面考虑，采用塔式布置较为合适。

2. 燃烧方式

直流燃烧器四角切圆燃烧和旋流燃烧器前后墙对冲燃烧是目前国内外应用最为广泛的煤粉燃烧方式。由于切圆燃烧中四角火焰的相互支持，一、二次风的混合便于控制等特点，其煤种适应性更强，目前我国设计制造的300MW、600MW机组大多数采用这种燃烧方式。对冲燃烧方式则具有锅炉沿炉膛宽度的烟温及速度分布较均匀，过热器与再热器的烟温和汽温偏差相对较小的特点。

国外各主要锅炉制造商在其燃烧器的形式方面都有各自的传统技术，例如：美国CE公司以及同属一个技术流派的日本三菱重工是采用直流燃烧器切圆燃烧方式，而美国B&W公司、俄罗斯等则采用旋流燃烧器前后墙对冲燃烧方式。在我国虽然直流燃烧器切圆燃烧方式占主导地位，但实际运行情况表明，除一般认为直流燃烧器切圆燃烧方式NOx的生成量比旋流燃烧器前后墙对冲燃烧方式稍低外，在大容量煤粉炉的着火及低负荷燃烧稳定性、燃烧经济性、对炉膛水冷壁结渣的影响等方面，旋流燃烧器前后墙对冲燃烧方式与直流燃烧器四角切圆燃烧方式并没有显著差异。

锅炉布置方式与其采用的燃烧方式之间并无必然的联系。不过，当采用Π形布置切圆燃烧时，一般认为四角切圆燃烧锅炉由于炉膛出口的残余旋转导致的烟气侧热力偏差会随着锅炉容量的增大而加剧，因此部分锅炉制造商提出四角切圆燃烧适用的锅炉容量上限应有所限制，锅炉容量进一步增大，应采用八角双切圆燃烧方式。日本三菱重工提出，四角切圆燃烧方式适用的锅炉容量上限大约为800MW，而八角双切圆燃烧方式自500MW起可一直适用到1000MW以上。

超超临界的锅炉布置形式和燃烧方式两者应合理搭配，根据国内外锅炉制造厂的设计方案，如下四种燃烧方式与锅炉布置型式相适应：四角单切圆塔式布置；墙式对冲塔式布置；八角双切圆行筒贾；墙式旋流行筒贾。

3. 汽机系统

提高汽轮机出力的途径主要有以下几点：(1) 提高新蒸汽参数，增大汽轮机总体理想焓降$\triangle H_i$；(2) 采用给水回热系统，减小汽轮机低压缸排汽流量，增加进汽量，从而达到增加出力的目的；(3) 增加汽轮机低压缸末级通流面积，一种办法就是增加末级叶片高

度，这是国内外大容量汽轮机的一个主要发展方向，另一种办法采用低转速（如半转速）；（4）采用多排汽口，低压缸采用分流技术是增大单轴汽轮机很有效的措施，国外百万千瓦级超临界单轴机组的低压缸排汽口数量已达6个以上（采用3个及以上双流低压缸）；（5）提高汽轮机排汽背压，使汽轮机末级叶片出口蒸汽的密度增大，从而增加汽轮机出力。

锅炉的设计必需同时考虑燃烧和汽水循环，而汽轮机的设计和运行只需考虑蒸汽一种。汽轮机设计过去注重提高出力和可靠性，现在还应注重材料的合理选用以降低投资和提高效率。因此超超临界汽轮机的设计应重点考虑以下几点：

（1）材料选择和消耗。蒸汽温度影响材料的选择，蒸汽压力主要影响材料的消耗，因此综合工程设计及材料制造费用，汽轮机价格将随压力的增加而略有增加。材料的选择还应有利于降低叶片损失。

（2）在价格不变的情况下应提高材料的蠕变强度，使其运行在更高的温度下；同时提高材料的疲劳强度，保证汽轮机和电厂的热灵活性，易于运行和较少的维护检修。

（3）低压缸采用更长的末级叶片，增加排汽面积。

目前国内超临界或亚临界机组大多负荷率偏低，在低负荷运行工况下难以达到汽轮机的设计效率，同样要发挥超超临界机组的高效率，就必须在较高负荷工况下运行。

参 考 文 献

[1] 吕俊复，岳光溪，张建胜，杨海瑞. 循环流化床锅炉运行与检修（第二版）. 北京：中国水利水电出版社，2005.

[2] 冯俊凯，沈幼庭. 锅炉原理及计算（第二版）. 北京：科学出版社，1992.

[3] 岑可法，倪明江，骆仲泱，严建华，池涌，方梦祥，李绚天，程乐鸣. 循环流化床锅炉理论设计与运行. 北京：中国电力出版社，1997.

[4] 李烁. 循环流化床锅炉设计调试运行与检修实用手册. 吉林：吉林科技出版社，2004.

[5] 汪军，马其良，张振东. 工程燃烧学. 北京：中国电力出版社，2008.

[6] 蒋敏华，肖平. 循环流化床锅炉的发展及其应用前景. 中国科协2004年学术年会电力分会场暨中国电机工程学会2004年学术年会论文集，海南，2004.

[7] 李燕，李文凯，吴玉新，杨海瑞，聂立，霍锁善. 带隔墙的600MW超临界循环流化床锅炉水冷壁水动力特性. 中国电机工程学报，2008，28（29）：1-5.

[8] 杨强. 大型超临界循环流化床锅炉的发展和应用. 华电技术，2008，30（4）：10-12.

[9] 周旭，杨冬，肖峰，邵国桢. 超临界循环流化床锅炉中等质量流速水冷壁流量分配及壁温计算. 中国电机工程学报，2009，29（26）：13-18.

[10] 杨海瑞，吕俊复，张海，岳光溪，邢兴，张守玉，杨辉. 超临界循环流化床锅炉的最新进展. 锅炉技术，2005，36（5）：1-6.

[11] 刘昀，刘德昌. 阿尔斯通循环流化床锅炉的大型化发展. 电力设备，2006，7（12）：18-21.

[12] 李利凯，李润森，黄运波. 600 MW超临界循环流化床锅炉可行性研究. 电力建设，2010，31（5）：94-98.

[13] 西安热工研究院. 超临界、超超临界燃煤发电技术. 北京：中国电力出版社，2008.

[14] 毛健雄，毛健全，赵树民. 煤的清洁燃烧. 北京：科学出版社，1998.

[15] 焦建树. 燃气-蒸汽联合循环. 北京：机械工业出版社，2003.

[16] Werner Emsperger. , Conventional Steam Power Plants and Their Potential, Siemens Guest Lectures,

Beijing，1996.
[17] 段立强，林汝谋，金红光等. 整体煤气化联合循环（IGCC）技术发展. 燃气轮机技术，2000，13（1）：9-17.
[18] U Sendin，W Schellberg，W Gunster，et al.. European Community Backs IGCC Power at Puertollano，MPS，1993：47-57.
[19] 焦建树. 论 IGCC 的发展现状和趋势. 燃气轮机技术，1995，(8)：1-8.
[20] 张文普，丰镇平. 燃气轮机技术的发展与应用. 燃气轮机技术，2002，15（3）：17-25
[21] 徐强，曹江，周一工等. 整体煤气化联合循环（IGCC）特点综述及产业化前景分析. 锅炉技术，2006，37（6）：1-9.
[22] 焦树建. 欧洲的 IGCC 示范工程与研发工作，2006，19（2）：1-10.
[23] 董明声，王震华，刘勃等. 世界上的 IGCC 电站工程概览. 燃气轮机技术，2009，22（1）：15-19.
[24] 村田真史，宋卫东. 日本大崎电厂 250MW 加压流化床机组的运行情况. 2003，7（4）：31-33.
[25] 蔡宁生，章名耀. PFBC-CC 发电技术的进展及创新发展. 东南大学学报（自然科学版），2002，32（3）：437-442.
[26] 周一工. 大型增压流化床联合循环开发研究概况. 锅炉技术，2000，31（1）：18-27.
[27] 王珩，赵风茹. 国内外增压流化床联合循环电站的特点和分析. 黑龙江电力，2001，23（1）：26-33.
[28] 王彦彦，盛金贵，霍志红，张姣. 增压流化床燃煤联合循环技术特点及环保特性. 电力科学与工程，2010，26（6）：38-43.
[29] 章名耀，刘前鑫，范从振. 增压流化床燃烧联合循环发电技术发展概况. 东南大学学报，1990，20（2）：97-105
[30] Mudd M. J.，et al.. The Status of AEP's PFBC Development Program，American Electric Power Corporation Report，1987.
[31] 苏亚欣，毛玉如，徐璋. 燃煤氮氧化物排放控制技术. 北京：化学工业出版社，2005.
[32] 王丽莉，孟繁君，吴履琛. 日本的增压流化床联合循环（PFBC）发电技术. 锅炉制造，2001，(4)：17-21.
[33] 陈晓平，赵长遂，段钰锋等. 15MW PFBC-CC 中试机组增压流化床锅炉的设计及运行结果. 动力工程，2002，22（6）：2072-2077.
[34] Kumar M Sellakumar，Thomas W Lamar. Application of pressurized circulating fluidized bed technology for combined cycle power generation. Ahlstrom Pyropower，2003，15（2）：163-170.
[35] 姜殿香. 大型增压循环流化床联合循环技术特点及发展趋势. 锅炉制造，2007，(1)：28-29.
[36] 徐越，许世森，危师让. 500MW 级 ABGC 电站性能预测. 动力工程，2003，3（5）：2707-2710.
[37] Thermal Power Research Institute，Research on supercritical boilers，ABGC technology topic reports.
[38] 焦建树. 烧煤的燃气-蒸汽联合循环. 北京：清华大学出版社，1996.
[39] 韩安沛，龙潮. 部分气化空气余热燃煤联合循环发电系统. 中国电力，2001，34（2）：11-15.
[40] 徐越，邓世敏，危师让等. 部分煤气化空气余热燃煤联合循环发电系统（PAGCC）技术方案研究. 燃气轮机技术，2002，15（2）：25-27.
[41] 邵艳军，林汝谋，徐钢等. IGCC 系统方案概念性设计与优化现代电力，2005，22（6）：43-49.
[42] 李纪财，曾成碧，肖利. IGC 发电技术及主要设备分析. 四川电力技术，2008，301（2）：75-84.
[43] 白慧峰，徐越，危师让. IGCC 及多联产系统的发展和关键技术. 燃气轮机技术，2009，22（4）：1-3.
[44] 焦树建. 日本的 IGCC 示范工程与研发工作——兼论我国 IGCC 发展途径. 燃气轮机技术，2006，19（1）：15-20.

Document generated by Anna’s Archive around 2023-2024 as part of the DuXiu collection (https://annas-blog.org/duxiu-exclusive.html).

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):


```
{
  "before_pdg2pic_conversion": {
    "filename": "MTMwMTY2MTRf54eD54Wk5rGh5p+T54mp5o6S5pS+5o6n5Yi25oqA5pyvLnppcA==",
    "filename_decoded": "13016614_\u71c3\u7164\u6c61\u67d3\u7269\u6392\u653e\u63a7\u5236\u6280\u672f.zip",
    "filesize": 26741553,
    "md5": "aecffd09717a285acb6fd8495556df91",
    "header_md5": "85f0c94545de3850e8290f58212b902d",
    "sha1": "15c5370b789024492a300f3ef6a4d43b00228078",
    "sha256": "813479b54a839f3d97742da7316583076fad02f95e085ae0e9505a2bd397a5a0",
    "crc32": 2300099501,
    "zip_password": "",
    "uncompressed_size": 27413204,
    "pdg_dir_name": "",
    "pdg_main_pages_found": 374,
    "pdg_main_pages_max": 374,
    "total_pages": 383,
    "total_pixels": 12578112
  },
  "after_pdg2pic_conversion": {
    "filename": "MTMwMTY2MTRf54eD54Wk5rGh5p+T54mp5o6S5pS+5o6n5Yi25oqA5pyvLnppcA==",
    "filename_decoded": "13016614_\u71c3\u7164\u6c61\u67d3\u7269\u6392\u653e\u63a7\u5236\u6280\u672f.zip",
    "filesize": 58499078,
    "md5": "39fb84dd96763b46604cfde3a999adc5",
    "header_md5": "9cae73590e2fc7250bd1f3f1110b1589",
    "sha1": "2f6ea69358796a37a39a483be09262f7feccab3e",
    "sha256": "973cc5c007b9d03f391f7ec931bdd32ade49444905007750930c4420d5889cd3",
    "crc32": 3470375100,
    "zip_password": "",
    "uncompressed_size": 60195718,
    "pdg_dir_name": "",
    "pdg_main_pages_found": 374,
    "pdg_main_pages_max": 374,
    "total_pages": 383,
    "total_pixels": 2356704752
  },
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```