



# 燃煤烟气污染物干式高效脱除

## 技术开发

山东大学





# 目 录

- ◆ 课题背景
- ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析
- ◆ 水汽及细颗粒脱除
- ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术
- ◆ 总结





## ◆ 课题背景



我国大面积发生的大气雾霾已成民生之患、民心之痛，要铁腕治理，更要科学治理。

尽管我国燃煤烟气常规污染物得到有效治理，但雾霾现象仍层出不穷，原因何在？





# ◆ 课题背景

## GB13223-2011大气污染物排放标准

(最严格排放标准)

燃煤锅炉 (重点地区)

烟尘	20mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	50mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> (以NO <sub>2</sub> 计)	100mg/m <sup>3</sup>
汞及其化合物	0.03mg/m <sup>3</sup>

## 大气污染物超低排放标准

燃煤机组 (重点地区)

烟尘	5mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	35mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> (以NO <sub>2</sub> 计)	50mg/m <sup>3</sup>

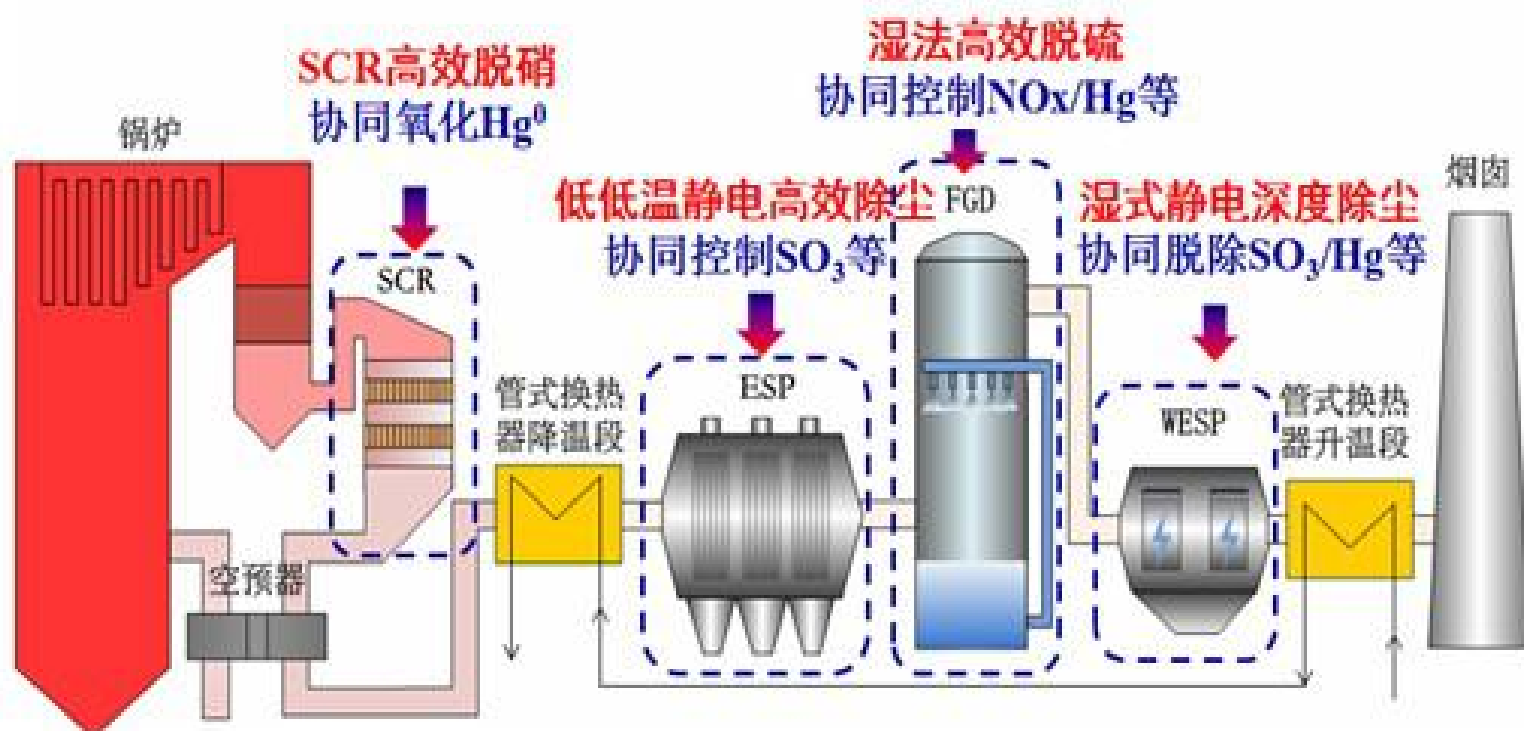
大气污染物排放标准制定的初衷并非是治理雾霾，而是治理环境空气质量标准中限定的三种常规污染物——烟尘、二氧化硫和氮氧化物，它们是一类雾霾的主要成分。

但这不是我们这次要探讨的。



# ◆ 课题背景

目前国内实施的超低排放工艺流程示意图如下：





# ◆ 课题背景

现有湿法脱硫的运行结果数据如下表：

表 石灰石-石膏法脱硫运行结果数据表

机组	2×300MW
年运行时间/h	6000
耗水量/kt·年 <sup>-1</sup>	825
耗电量/MW·h·年 <sup>-1</sup>	37500
CO <sub>2</sub> 排放量/SO <sub>2</sub>	0.72
石膏堆砌量/SO <sub>2</sub>	2.7





# ◆ 课题背景

目前认识到的湿法脱硫所存在的主要问题如下：

- (1) 湿法脱硫装置**固定资产投资大**；
- (2) **运行费用高**， $2 \times 300\text{MW}$ 机组年耗电量高达 $37500 \text{ MW}\cdot\text{h}$ ，相当于燃烧**4614吨标煤**；
- (3) 年运行**6000小时**年水耗近**82.5万吨水**，每小时消耗**137.5吨水**，也就是**向环境中排放大量的废水和废汽**；
- (4) **烟囱腐蚀严重**；
- (5) **脱硫废水难于处理**；
- (6) 脱硫产物石膏难以有效利用，作为固体废物堆埋，浪费大量的**硫资源**。







# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

湿法脱硫目前需要解决的问题：

## 1. 湿法脱硫废水零排放 ——

脱硫废水浊度大、硬度高、氯离子和重金属含量高，容易结垢、腐蚀，处理难度大。

这是目前公开的问题，虽然能够实现，但成本较高，同时也产生多种问题。

2. 湿法脱硫废汽排放问题——这是我们今天主要讨论和想要解决的问题；







# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

脱硫废水：调研电厂脱硫废水水质参数表

测试项目 <sup>↕</sup>	A厂 <sup>↕</sup>	B厂 <sup>↕</sup>	C厂 <sup>↕</sup>	D厂 <sup>↕</sup>	E厂 <sup>↕</sup>
Cl(mg/L) <sup>↕</sup>	11372 <sup>↕</sup>	1579 <sup>↕</sup>	10447 <sup>↕</sup>	4418 <sup>↕</sup>	8600 <sup>↕</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L) <sup>↕</sup>	5902 <sup>↕</sup>	10696 <sup>↕</sup>	11894 <sup>↕</sup>	26313 <sup>↕</sup>	49524 <sup>↕</sup>
Ca <sup>2+</sup> (mg/L) <sup>↕</sup>	1047 <sup>↕</sup>	626 <sup>↕</sup>	1679 <sup>↕</sup>	546 <sup>↕</sup>	560 <sup>↕</sup>
Mg <sup>2+</sup> (mg/L) <sup>↕</sup>	3406 <sup>↕</sup>	2423 <sup>↕</sup>	2510 <sup>↕</sup>	11834 <sup>↕</sup>	12624 <sup>↕</sup>
全硅(mg/L) <sup>↕</sup>	103 <sup>↕</sup>	74 <sup>↕</sup>	23 <sup>↕</sup>	112 <sup>↕</sup>	83 <sup>↕</sup>
氨氮(mg/L) <sup>↕</sup>	18 <sup>↕</sup>	593 <sup>↕</sup>	16 <sup>↕</sup>	\ <sup>↕</sup>	\ <sup>↕</sup>
COD(mg/L) <sup>↕</sup>	\ <sup>↕</sup>	350 <sup>↕</sup>	475 <sup>↕</sup>	\ <sup>↕</sup>	880 <sup>↕</sup>
TOC(mg/L) <sup>↕</sup>	18 <sup>↕</sup>	85 <sup>↕</sup>	21 <sup>↕</sup>	\ <sup>↕</sup>	22 <sup>↕</sup>
含盐量(mg/L) <sup>↕</sup>	66650 <sup>↕</sup>	19494 <sup>↕</sup>	33800 <sup>↕</sup>	91290 <sup>↕</sup>	100120 <sup>↕</sup>





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

调研电厂脱硫废水盐浓度在33.8~100.12g/L。

## 脱硫废水零排放

燃煤电厂脱硫废水零排放处理过程归纳分为预处理、浓缩减量和蒸发固化三段。

1、脱硫废水预处理：主要是对废水进行软化处理去除废水中过高的钙镁浓度，同时去除废水中的悬浮物、重金属和硫酸根等离子。预处理工艺一般是：化学沉淀→混凝沉淀→过滤。

2、浓缩减量：一般通过热浓缩或膜浓缩等技术使预处理后的脱硫废水得到浓缩，减少后续蒸发固化的处理量。热浓缩常用技术主要有多效蒸发(MED)和机械蒸汽再压缩(MVR)；膜浓缩技术有：反渗透(RO)、正渗透(FO)、电渗析(ED)和膜蒸馏(MD)。

3、蒸发固化：可通过蒸发塘、结晶器和烟道处理法等技术使废水中的水分汽化，从而达到废水零排放的目的，是脱硫废水零排放的核心。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

## ◆ 脱硫废汽处理

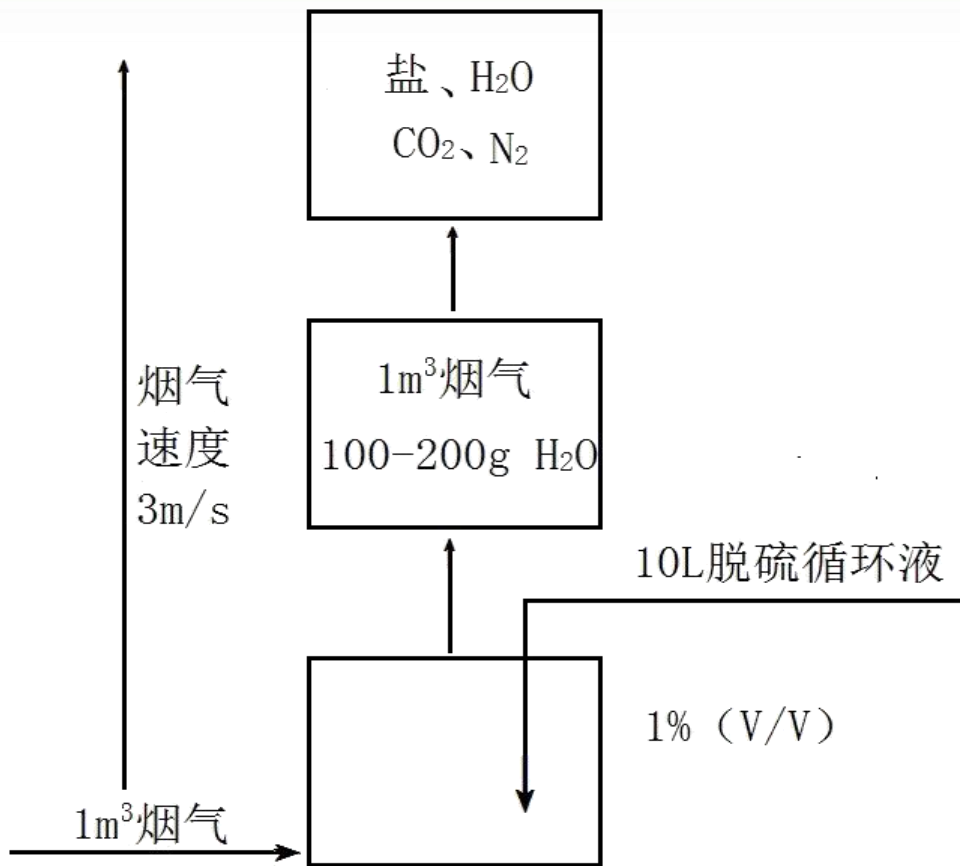
各种无机盐溶解在水中，所形成的粒子大小约为**PM (10<sup>-6</sup>)**的万分之一。

在湿法脱硫过程中，高含盐浓度的脱硫循环液与烟气的比例一般在**10L/m<sup>3</sup>**，形成的饱和湿烟气中的含水量大约在**150g/m<sup>3</sup>**（含量只温度有关，不包括游离水），在大量烟气以**3~4米/秒**的速度在脱硫塔中流动时，盐、水气和烟气形成的是一均匀的气溶胶体系。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析



湿法脱硫烟气水汽形成过程示意图





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

湿法脱硫之后加装的湿式电除尘或高效除雾器只能除去烟气水汽中的部分较大固体颗粒，但对PM1.0以下的颗粒及水溶性物质无效。在实际运行过程中，受烟气流速等因素影响，除雾效率也会有所下降。

湿式电除尘还存在下述问题：

- (1) 增加了湿烟气中的水雾含量，使烟囱冒“白烟”的现象更加严重；
- (2) 设备运行能耗(含阻力能耗)增大约1000-1200kw；
- (3) 相比减排效果，湿电除尘器的运行成本过高（超过1500元/h）。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

脱硫之后的烟气温度约为 $50^{\circ}\text{C}$ ，湿度在 $100\sim 200\text{g}/\text{Nm}^3$

总量上看，按燃烧1吨煤，湿法脱硫烟气带出1吨水汽估算，我国燃煤锅炉烟气湿法脱硫每年向大气排放近40亿吨的水汽。

各类型机组中烟气含水量

系统	300MW烟气 含水量t/h	600MW烟气 含水量t/h	1000MW烟气 含水量t/h
湿法脱硫	160	300	450





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

有人认为“湿法脱硫废汽几乎99.6%的为纯水蒸气，只有0.4%的水滴含盐”是不合适的。水汽及盐在烟气中应该理解为是一种分散过程，而不只是一种水的蒸发过程。

理论分析和多方检测结果表明，全国湿法脱硫可溶盐的排放绝对不只是1万吨。

建议将“烟尘指标”分为水溶性和水不溶性盐，多采用几种方法进行分析，可以采用全水分及其盐含量的分析。







## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

我们对脱硫循环浆液进行了分析。过滤去固体物得到上清液，测其含有**1.4%**可溶性物质（比脱硫废水浓度低，应该介于废水和废汽之间）。（水汽中水溶性盐含量与石粉来源、脱硫液温度及**pH**值、脱硫液循环次数、工艺条件等多种因素有关）

这样不考虑夹带的亚微米粒子，计算如下：

300MW机组的排放量为： $160 \times 1.4\% = 2.24$ （吨/小时）

全国按**40**亿吨水汽计算： $40 \times 10^6 \times 1.4\% = 5600$ （万吨）

每年排放**5600**万吨，可能超过三种常规污染物的总和。

这应该是我我国雾霾大面积、高强度发生的一个主要原因。





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

湿法脱硫烟气中的较大颗粒在燃煤电厂附近降落形成石膏雨；

水汽在烟囱附近凝结产生“白烟”或“白羽”；

加装**GGH**只能降低“石膏雨”和“白烟”，不能消除更微小颗粒或水溶性物质。

- 我国大气平均湿度为 $9\text{g}/\text{Nm}^3$ ，湿法脱硫排烟湿度为大气平均湿度的10倍以上。空气具有很强的容纳水蒸汽的能力，而且空气温度越高，其容纳水蒸汽的能力越强。

- 湿法脱硫水汽含有的水溶性盐在大气中的停留时间长，具有极强的迁移能力，控制和治理难度很大。它在空气中发生一系列变化可以形成雾霾细颗粒。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

## 脱硫液的雾霾实验

	1号样	2号样	3号样	4号样
PM1.0	71	23	28	0
PM2.5	998	774	699	393
PM10	2565	2960	2591	1941

1号样品是烟气与石灰石浆液在吸收塔中反应后排出的浆液；

2号样品是流出的1号浆液在澄清池中澄清后的上清液；

3号样品是流出的2号上清液和锅炉污水；

4号是在三联箱中经过综合处理，沉降，絮凝，澄清处理后的水。

四个水样分别抽滤一遍，得上清液。





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

在加湿器中分别加入纯净水、矿泉水和自来水，检测空气污染情况：

纯净水，PM2.5值，20微克/米<sup>3</sup>

矿泉水，PM2.5值，30微克/米<sup>3</sup>

自来水，PM2.5值，340微克/米<sup>3</sup>

在家庭房间中使用添加自来水的加湿器，3岁儿童咳嗽不仅没有改善，反而愈加严重，咳嗽持续半个月，到医院检查，被医生诊断为“加湿器肺炎”。

燃煤烟气湿法脱硫过程与使用加湿器相似，显然脱硫液中的成分更加复杂，烟气中的水汽成分也比自来水更加复杂。





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

华电电科院李壮等人研究了660MW煤粉炉采用石灰石/石膏法湿法脱硫后 $PM_{2.5}$ 排放的变化。

**测定方法：**采用等速采样喷嘴将烟道中的烟尘进行等速采样，进入采样枪的烟尘首先经过旋风分离器将 $10\mu m$ 以上的颗粒物切割下来，然后进入两级稀释器并通入过滤的空气进行稀释，经过稀释并降温后的颗粒物采用芬兰Dekati公司生产的低压荷电撞击器（ELPI）进行分级测量。

**湿法脱硫条件：**除尘设备采用四电场静电除尘器；脱硫设备采用石灰石-石膏湿法脱硫工艺；脱硫塔内布置四层喷淋、两级除雾器。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

## 各粒径范围粒数浓度比例

位置	PM <sub>0.38</sub> /粒·cm <sup>-1</sup>	PM <sub>1.0</sub> /粒·cm <sup>-1</sup>	PM <sub>2.5</sub> /粒·cm <sup>-1</sup>
锅炉出口	12007359	12155350	12205166
除尘设备出口	54854.95	59236.73	60185.8
脱硫设备出口	25138978	25145878	25146871

## 各粒径质量浓度比例

位置	PM <sub>0.38</sub> /mg·m <sup>-3</sup>	PM <sub>1.0</sub> /mg·m <sup>-3</sup>	PM <sub>2.5</sub> /mg·m <sup>-3</sup>
锅炉出口	63.082 5	153.962 4	345.974 2
除尘设备出口	0.266 819	2.733 299	6.391 39
脱硫设备出口	6.018 551	9.406 81	13.236 01





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

研究数据表明，脱硫后 $PM_{2.5}$ 是脱硫前的400倍之多，是锅炉出口的2倍，湿法脱硫后增加了各级 $PM_{2.5}$ 的排放浓度。

烟气还含有大量小雾滴，粒径为0.3微米的雾滴含盐浓度为3%。此外，还可能有通过除雾器逃逸的石膏晶粒经过干燥后形成的微粒。

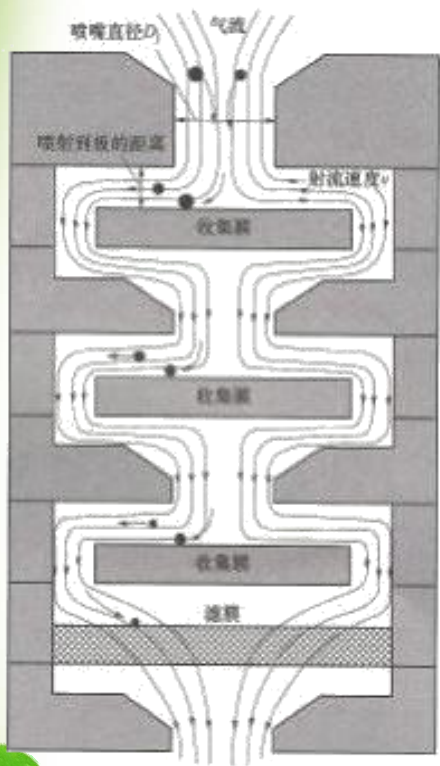






# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

现阶段 PM2.5 测试方法：通常采用《火电厂烟气中细颗粒物（PM2.5）测试技术规范 重量法》（DL/T 1520-2016）中的称重法。



该方法通过采样前、后收集膜的质量差和采样体积，计算出 **PM2.5** 的质量浓度，主要测试系统：如右图被测气体通过一个喷嘴得到加速并偏转 **90°**，空气动力学当量直径较大的颗粒物由于惯性无法跟随气流运动，进而撞击收集膜并被捕捉，较小的颗粒物随气流继续前进，进入下一级撞击收集膜。





## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

湿法脱硫排放烟气中的水汽至少是SO<sub>2</sub>排放浓度的4000倍，水汽中的无机物排放量至少是SO<sub>2</sub>排放浓度的40倍以上。

因此，燃煤烟气排放指标应该综合考虑：

- ◆ 现有排放指标（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和烟尘）等；
- ◆ 二氧化碳排放量（能效）；
- ◆ 水汽排放量及盐含量；





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

2016年世界煤炭消费量排名前10名国家

单位：亿吨油当量

国家	2016年	2015年	同比%
<b>世界总消费量</b>	<b>35.8</b>	<b>39.2</b>	<b>-8.8</b>
中国	18.88	19.14	-1.6
印度	4.12	3.97	3.6
美国	3.58	3.92	-9.0
日本	1.19	1.2	-0.2
俄罗斯	0.87	0.92	-5.5
南非	0.83	0.85	1.8
韩国	0.82	0.86	-4.8
德国	0.75	0.79	-4.3
印度尼西亚	0.63	0.51	22.2
波兰	0.49	0.49	持平



## ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

2016年，全球煤炭消费量为35.8亿吨油当量，同比下降8.8%。其中，中国煤炭消费量占世界总量的50.6%，同比提高0.6个百分点。

杜祥琬院士指出：“中国的环境容量已经比世界平均水平低好几倍，中国东部单位国土面积煤炭消耗是世界平均值12倍，京津冀地区煤炭消耗空间密度(单位：平方公里)是全球平均值30倍，可以想象，这些地方怎么能没雾霾？”

因此，国外的一些研究和技术可能对于我们只有参考意义而没有引领作用，我们必须进行新的煤炭利用技术革命或者大幅度降低煤炭使用量。





# ◆ 湿法脱硫烟气中细颗粒物的分析

## 人民日报社内参部

### 内参用稿通知单

山东大学化学与化工学院：

贵单位朱维群同志的观点被 2017 年《人民日报内参》第 911 期采用。题目《湿法脱硫治理燃煤污染或是雾霾重要成因》。此文获得中共中央政治局常委、国务院副总理张高丽批示。

特此通知。



《湿法脱硫治理燃煤污染或是雾霾重要成因》观点经人民日报社内参报送，  
获中央政治局常委、国务院副总理张高丽批示。





# ◆ 水汽及细颗粒物的脱除

## 表 烟气中水汽的各种处理技术方法的特点

操作方法	冷冻/冷凝法	吸收法	吸附法	膜法
分离原理	冷凝	吸收	吸附	渗透
除湿后露点/°C	0~-20	0~-30	-30~-50	-20~-40
设备占地面积	中	大	大	小
操作维修	中	难	中	易
生产规模	小~大型	大型	中~大型	小~大型
主要设备	冷冻机 表冷剂	吸收塔 换热器 泵	吸附塔 换热器 切换阀	膜分离器 换热器
耗能	大	大	大	小







## ◆ 水汽及细颗粒物的脱除

目前可以实现的技术为烟气冷凝，它通过应用耐腐蚀换热器达到减少水汽排放的效果，但它存在以下缺点：

- ◆ 冷凝水汽的水质不高，具有腐蚀性；
- ◆ 需要价格较高、换热面积较大的耐腐蚀换热器；
- ◆ 水汽排放降低有限，最多降低**25%**，仍然有至少**75%**的水汽排放；
- ◆ 电厂冷源缺乏，或增加大量成本。







## ◆ 水汽及细颗粒物的脱除

目前许多地方政府环保部门已经认识到湿法脱硫烟气水汽含盐排放是雾霾的一个主要原因，正在进行烟气“脱白”。

因此，我们建议加快进行湿法脱硫烟气水汽控制方法的效果评价，认真评价烟气“脱白”是控制雾霾的有效方法还是“错上加错”。

从投资成本、运行成本和排放指标等多方面详细客观地评价所采取的方法。





# 烟气干法脱硫技术

湿法脱硫不仅存在废水零排放难题，同时也存在废汽排放处理难题。因此，不加水的烟气干法脱硫是比较好的解决水汽排放的方法。

现有干法烟气脱硫技术主要有炉内喷钙法、活性炭（焦）吸附法、电子束辐射法、金属氧化物脱硫法等。

炉内喷钙法脱硫效率低，一般只适合于循环流化床锅炉；其它几种脱硫方法虽然脱硫效率高，但工艺复杂、运行费用高、易造成二次污染等。

**因此，有必要开发新的烟气干法脱硫技术。**



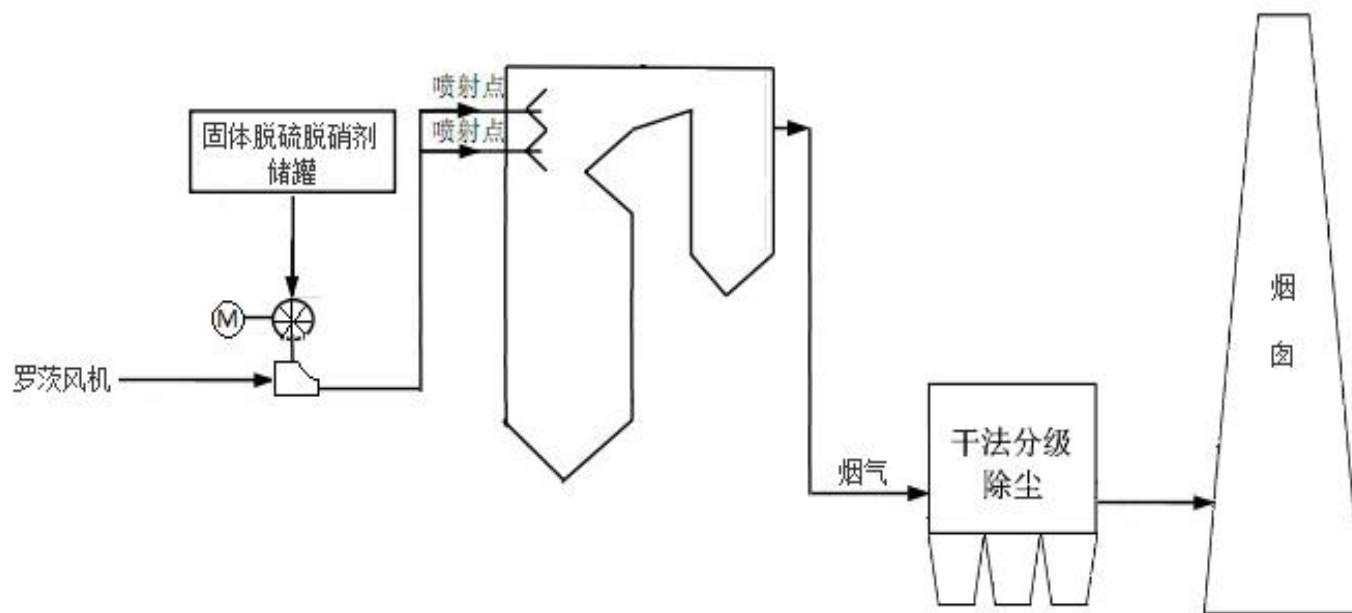


## ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术

针对烟气湿法脱硫技术存在的缺点，我们开发了一种固定资产投资少、运行维护成本低、能耗少、水耗几乎为零、产物可资源利用的燃煤烟气污染物干式高效脱除技术。



## ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术



燃煤烟气污染物干式高效脱除工艺流程示意图



# ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术

## 干式高效烟气脱硝技术在电厂的应用

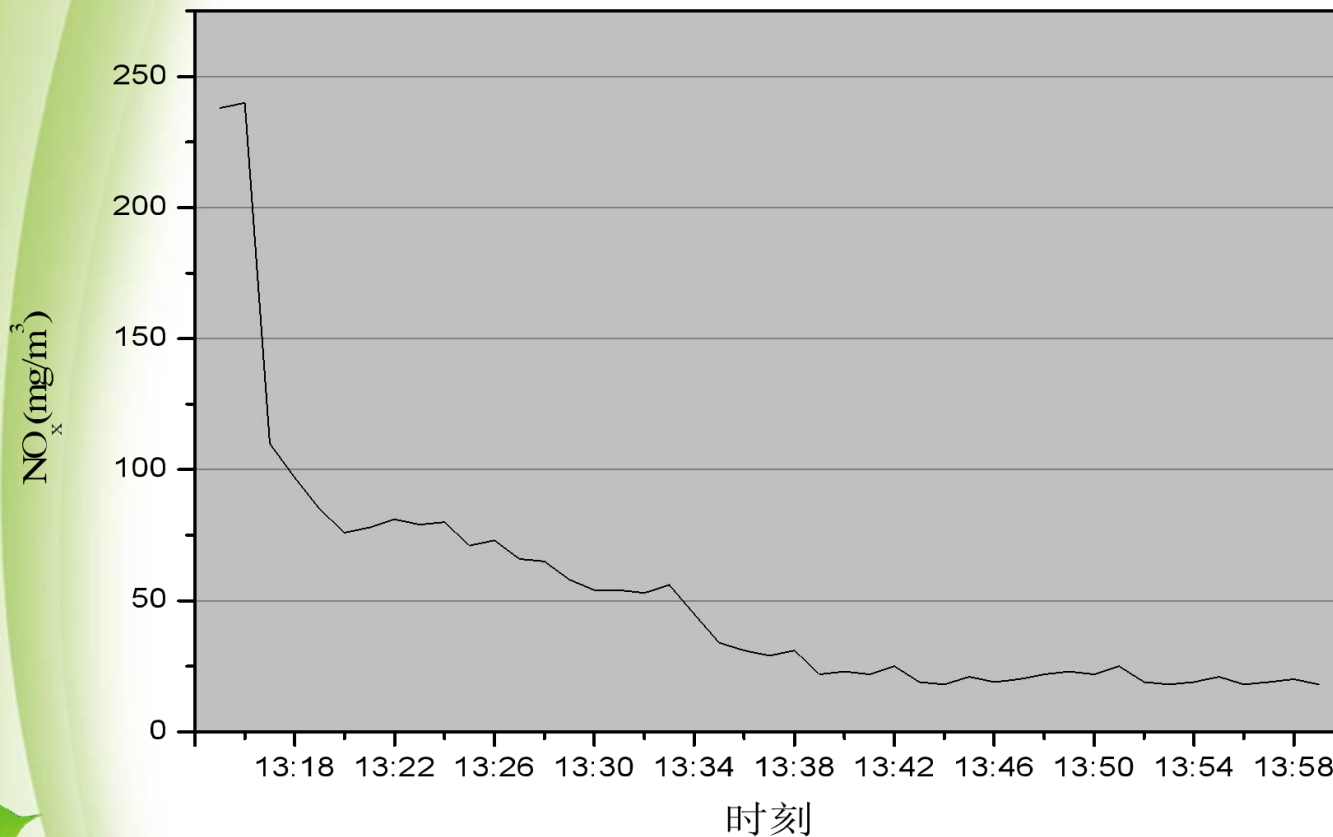


图. 220t/h循环流化床锅炉脱硝结果





# ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术

干式高效烟气脱硫技术已在电厂进行了现场试验，

锅炉类型为170t/h煤粉炉，烟气量为 $3 \times 10^5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。

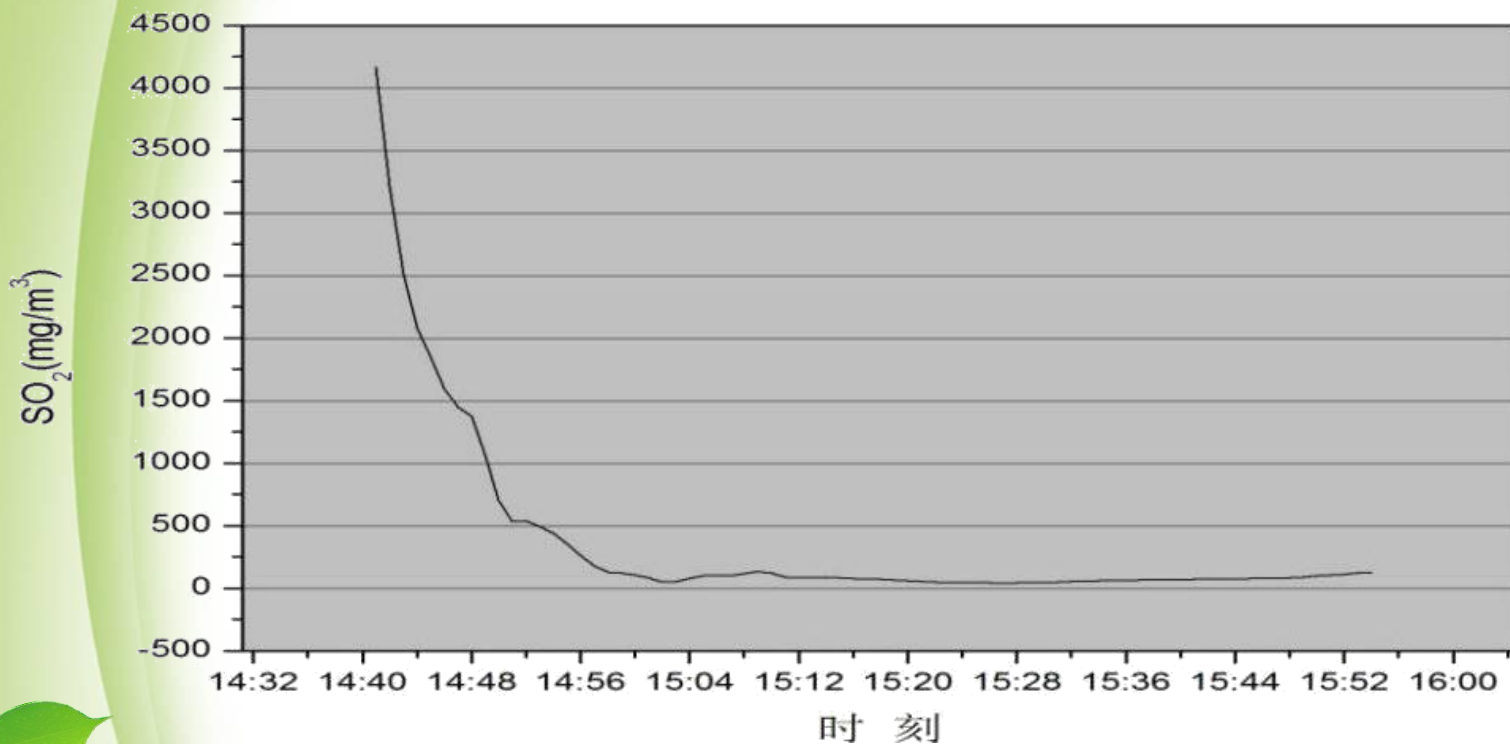


图. 干式高效脱硫技术在电厂的应用效果





# 干式高效烟气脱硫技术

从上述结果得出，干式高效脱硫剂将烟气中的  $\text{SO}_2$  从  $4000 \text{ mg/Nm}^3$  脱除至  $35 \text{ mg/Nm}^3$  以下，脱除率高达  $99.1\%$  以上，能够满足环保部对  $\text{SO}_2$  控制在  $50 \text{ mg/Nm}^3$  以下的超低排放要求。







## 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术的特点

- (1) 烟气处理设备投资大幅度减少：与国内目前应用的装置相比，固定资产投资可降低**80%**以上；
- (2) 工业化运行成本大为降低：该技术节省大量能耗，没有水耗，运行成本比现有技术还低；
- (3) 污染物排放量大幅度减少：不仅可以达到现有超低排放的标准，而且不向烟气处理系统中加水，使烟气带出的水汽及所含无机盐量大为降低，形成雾霾的量也大为减少。
- (4) 烟气处理系统安全性高：该技术使用的脱硫剂和脱硝剂都是固体粉末，避免使用氨水、液氨带来的安全隐患。





## ◆ 燃煤烟气污染物干式高效脱除技术

干式高效脱除技术与现有湿法处理技术对燃煤烟气污染物的处理结果对比如下：

项目	现有技术	干式高效脱除技术
烟尘	10mg/m <sup>3</sup>	10mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	35mg/m <sup>3</sup>	35mg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	50mg/m <sup>3</sup>	50mg/m <sup>3</sup>
水汽	1.5*10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup>	7*10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup>
水溶性盐	2100mg/m <sup>3</sup>	——





## ◆ 高效气相烟气脱硫脱硝超低排放技术

我们提出的燃煤烟气污染物干式高效脱除技术具有创新的理论基础，是脱硫脱硝烟气处理技术的一次革命。

该技术可根据电厂、水泥厂及其他高温烟气需要处理的厂家要求，分别使用或部分使用，是我国目前降低雾霾最行之有效的办法。

一项烟气处理技术的应用包括多种方面：其中固定装置投资、运行成本及排放指标等尤其重要。





# 雾霾治理建议

1. 正视湿法脱硫烟气水汽含盐是我国雾霾发生的一个主要原因。
2. 开展多种研究性检测，详细评估湿法脱硫烟气水汽含盐对雾霾的贡献率。
3. 进行干式高效脱硫等克服湿法脱硫缺点的技术研发。
4. 认真现有工业过程的环保化程度，不宜笼统的提倡环保产业化。
5. 我们提出的治霾路线是：近期开展燃煤烟气干式高效脱除技术开发，长期进行新的低碳路线开发：将化石能源转化为二氧化碳直接封存的氢能利用是解决我国大气污染的根本方法。

