

业中的物料平衡计算等,都要利用煤的元素分析数据。

此外,了解煤的元素分析组成,对于探讨元素组成与工业分析组成的关系、锅炉设备的安全经济运行、环境保护和燃料按质计价等,都具有重要意义和实用价值。

三、煤中硫及其产生的问题

(一)我国煤中硫的分布情况

从全国煤质统检结果看,我国煤中硫的分布具有一定规律性。东北和内蒙古东部地区的煤的硫含量普遍低于 1%,但从北向南硫含量逐渐升高,个别煤田高达 2% 以上。华北地区煤田,上部煤层硫含量多为 0.5% ~ 1.5%,下部煤层则多为 2% ~ 4%。西北地区煤田含硫量普遍较低,但陕西煤田硫含量却较高,平均硫含量高达 2.84% 左右。华东地区高硫煤比例较大,除淮南、淮北地区外,其他各省和地区的煤,硫含量都高于 1% 其中,山东省有几个矿区高硫煤较多,而且下部煤层高硫煤产量逐年增加。西南地区煤田硫含量在各大区中最高,平均含硫量为 2.13%,其中以贵州六枝和重庆等矿区煤的硫含量最高。我国不同地区商品煤平均硫含量和国有重点煤矿原煤硫含量超过 2% 的比例情况如表 5-1-6 所示。

表 5-1-6 商品煤平均硫含量和高硫(>2%)煤比例

| 地区    | 东北   | 华北   | 华东   | 华中   | 西北   | 西南   |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 平均硫含量 | 0.54 | 0.92 | 1.12 | 1.18 | 1.42 | 2.13 |
| 高硫煤比例 | 18   | 18   | 33   | 25   | 28   | 63   |

不同种类的煤炭,硫含量情况各不相同。从全国 2093 个煤层煤样按不同煤种统计情况看,煤中硫的分布情况是低煤化程度的煤硫含量低。在十大煤种中,长焰煤平均硫含量最低,只有 0.74% 肥煤平均硫含量最高,高达 2.33%。从表 5-1-7 可知,除长焰煤、气煤和不粘结煤外,我国多数煤种的平均硫含量超过 1%。

表 5-1-7 我国不同煤种的平均硫含量统计分布情况

| 煤种   | 样品数 | 干燥基硫含量 S <sub>b,d</sub> (%) |      |      |
|------|-----|-----------------------------|------|------|
|      |     | 平均值                         | 最低值  | 最高值  |
| 褐煤   | 91  | 1.11                        | 0.15 | 5.20 |
| 长焰煤  | 44  | 0.74                        | 0.13 | 2.33 |
| 不粘结煤 | 17  | 0.89                        | 0.12 | 2.51 |

| 煤种   | 样品数  | 干燥基硫含量 $S_{b,d}(\%)$ |      |       |
|------|------|----------------------|------|-------|
|      |      | 平均值                  | 最低值  | 最高值   |
| 弱粘结煤 | 139  | 1.20                 | 0.08 | 5.81  |
| 气煤   | 554  | 0.87                 | 0.10 | 10.24 |
| 肥煤   | 249  | 2.33                 | 0.11 | 8.56  |
| 焦煤   | 295  | 1.41                 | 0.09 | 6.38  |
| 瘦煤   | 172  | 1.82                 | 0.15 | 7.22  |
| 贫煤   | 120  | 1.94                 | 0.12 | 9.58  |
| 无烟煤  | 412  | 1.58                 | 0.04 | 8.54  |
| 样品总数 | 2093 | 1.21                 | 0.04 | 10.24 |

硫在煤中存在的状态有很多种,但大体可分为两大类,即有机硫和无机硫。有机硫一般是由植物本体所生成,它均匀地分布并构成煤的一部分。燃烧时,这种硫一部分变成气体逸出,另一部分和其他矿物质一起残留在灰分中。

无机硫分两种:一种是硫酸盐中所含的硫,这种硫不能燃烧,全部残留在灰分里;另一种是硫和金属的化合物,这种硫也能燃烧,它和有机硫统称“可燃硫”。

硫在燃烧时虽然能够放出一部分热量,1kg 硫可发热 9.2MJ,但它更多的是不利成分。由于含硫而产生的运行困难,不是少量硫的发热量所能弥补的。因此,硫是煤中的有害物质,煤的含硫量越少越好。

硫燃烧后生成二氧化硫( $SO_2$ )及三氧化硫( $SO_3$ ),它们极易与烟气中的水蒸气化合成  $H_2SO_3$  蒸气。当遇到低于露点的金属壁面时  $H_2SO_3$  和  $H_2SO_4$  蒸气就会凝结在上面,对金属起腐蚀作用。开始发生凝结的温度称为酸露点。煤中含硫量的多少直接影响烟气露点的数值。含硫越多,烟气中  $SO_3$  浓度越高,酸露点提高。为了减轻尾部受热面的低温腐蚀,必须提高排烟温度,从而导致排烟热损失增加、热效率下降、发电成本增加。燃用多硫分燃料时,锅炉尾部的低温受热面(省煤器,空气预热器)经常会产生严重的腐蚀,对锅炉的危害很大。

从图 5-1-9 可见,随着  $S_{b,d}$  的增加,  $t_p$  也不断上升。但是,对于不同的燃烧方式,即使燃料的折算硫分相同,烟气的露点可能出现相当大的差异。燃油炉的露点常常是最高的,其次是链条炉。煤粉炉对硫含量的敏感性较小,这是因为烟气内呈分散状态的飞灰微粒对  $SO_3$  有较强的吸附作用,而煤粉炉内每立方米烟气的飞灰颗粒表面积常达几个平

方米。运行经验还表明,对于煤粉炉,煤的折算硫分  $S_{1,z} < 0.25\%$  的时候,尾部受热面不会产生明显的堵灰和腐蚀,即使排烟温度和空气预热器进风温度比较低,也没有明显的腐蚀;而当  $S_{1,z} = 0.25\% \sim 0.5\%$  时,如不采取措施便会有比较明显的堵灰和腐蚀;当  $S_{1,z} > 0.5\%$  时,就进入严重的腐蚀范围,这时常会因空气预热器严重堵灰而被迫降低锅炉的负荷,同时也会因腐蚀漏泄而造成大量的漏风,严重影响锅炉运行的安全性和经济性。对于链条炉和抛煤炉,当  $S_{1,z} > 0.25\%$  时,腐蚀就比较突出了。

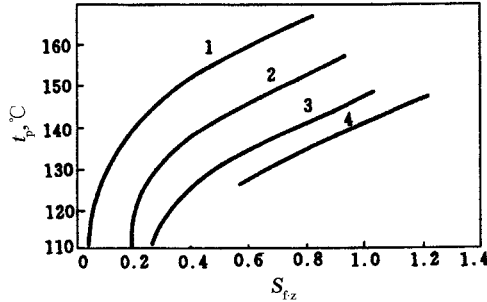


图 5-1-9 我国燃料  $S_{1,z}$  与  $t_p$  关系

煤中含硫虽然对着火及燃料特性没有明显的影响,但随着含硫量的增加,煤粉的阴燃倾向加大,常会引起煤粉仓内温度自行升高以至自燃。因此,燃用高硫煤时,仓内煤粉不宜久放,煤场堆煤也需经常更换。

## (二) 燃煤 $SO_2$ 与酸雨的关系

我国是高硫煤储量较多的国家,在煤炭资源中,大约有 30% 的煤含硫量在 2% 以上,西南地区少数煤田含硫量高达 10%。含硫煤的直接燃烧所产生的  $SO_2$ , 约占大气  $SO_2$  的 90%, 是我国大气污染的最突出因素, 也是我国大工业城市出现酸雨的主要原因。电力生产每年燃煤 5 亿多吨, 排放  $SO_2$  650 多万 t, 约占燃煤排放  $SO_2$  总量的 40%, 是大气  $SO_2$  污染大户。对于一般电厂而言, 每年因排烟  $SO_2$  超标的罚款常数百万元之多。总之, 煤中的硫分, 是一种非常有害的组成, 是影响用煤工业生产安全性和经济性的主要因素之一, 是大气污染的最主要因素。

在煤的燃烧过程中, 煤中所有的可燃硫都会在受热过程中从煤中释放出来。在氧化气氛中, 所有的可燃硫均会被氧化成  $SO_2$ 。而在炉膛的高温条件下, 存在氧原子或受热面上有催化剂时, 一部分  $SO_2$  会转化成  $SO_3$ 。通常, 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  $SO_3$  的形式排放出来。此外, 烟气中的水分会和  $SO_3$  反应生成硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 气体。硫酸气体在温度降低时会变成硫酸雾, 而硫酸雾凝结在金

属表面上会产生强烈的腐蚀作用。排放大气中的 SO<sub>2</sub> ,由于大气中金属飘尘的触媒作用而被氧化生成 SO<sub>3</sub> ,大气中的 SO<sub>3</sub> 遇水就会形成硫酸雾。烟气中的粉尘会吸收硫酸而变成酸性尘。硫酸雾或酸性尘被雨水淋落就变成了酸雨。煤燃烧过程中产生的硫氧化物,如 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、硫酸雾、酸性尘和酸雨等,不仅造成大气污染,而且还可能影响氮氧化物的形成。

近几年,我国因燃煤排放的 SO<sub>2</sub> 在 2000 万 t 左右,2000 年的控制目标为 (2100 ~ 2300) 万 t。由于我国一次能源以煤炭为主,我国的大气污染属于煤烟型污染。除上海市已由煤烟型污染转变成为汽车尾气型污染外,我国大城市大气污染均属煤烟型污染。全国 86 个大城市中,有 46 个城市的 SO<sub>2</sub> 超标,占 53%。我国城市大气污染,冬季北方城市比南方严重,而夏季则是南方比北方严重 这是因为北方城市冬季取暖燃煤量大增。而夏季南方城市 SO<sub>2</sub> 浓度高于北方城市则是由于南方城市燃用煤炭的硫含量较高的缘故。1998 年底至 1999 年初,北京市因大气污染导致哮喘和流感大暴发和大流行,严重影响人们身体健康和正常生活。北方城市夏季空气 SO<sub>2</sub> 平均含量为 44μm/m<sup>3</sup> ,冬季为 236μg/m<sup>3</sup> ,南方城市夏季为 61μg/m<sup>3</sup> ,冬季为 155μg/m<sup>3</sup> 。可见,冬季空气中 SO<sub>2</sub> 含量均超过我国空气质量标准中的 SO<sub>2</sub> 的二级标准(空气质量标准 GB3095—1996 如图表 5 - 1 - 8 所示)。在我国 SO<sub>2</sub> 污染特别严重的西南地区,如燃烧高硫煤的贵阳、重庆等城市,SO<sub>2</sub> 的浓度特别高。重庆市每年燃烧 800 多万 t 平均硫含量达 3.24% 的高硫煤,出现了非常严重的大气污染 ;贵阳市每年燃烧 500 多万 t3% ~ 5% 之间的高硫煤,导致大气 SO<sub>2</sub> 日平均值高达 346 ~ 384μg/m<sup>3</sup> ,大大超过三级标准。

表 5 - 1 - 8 空气质量标准 SO<sub>2</sub> 限值(μg/m<sup>3</sup>)

| 取值时间 | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 |
|------|------|------|------|
| 年平均  | 20   | 60   | 100  |
| 日平均  | 50   | 150  | 250  |
| 时平均  | 150  | 500  | 700  |

严重的大气煤烟污染,导致局部地区时常出现酸雨。酸雨在城市地区出现,对工业和民用建筑设施造成严重腐蚀 ;酸雨在农村地区出现,导致土壤土质破坏,使农作物减产,增加水土流失和破坏生态平衡。自从 1983 年以来,在全国 26 省自治区共计 296 个监测站开展了酸雨的监测工作,共获水样 10249 个,其中酸雨样品 3788 个占总数的 37%。酸雨主要集中在长江以南,长江以北除青岛和汉中外尚未发现酸雨区域的面积大约有 56

万平方公里,占已监测面积的 10.7%。对北方 17 个城市、南方 19 个城市的 TSP、SO<sub>2</sub> 浓度与降水 pH 值的关系研究发现,SO<sub>2</sub> 浓度较高而 TSP 浓度较低时就会出现酸雨(如表 5-1-9 所示)。

表 5-1-9 我国部分城市降水 pH 值与 SO<sub>2</sub>、TSP 关系 (单位:mg/m<sup>3</sup>)

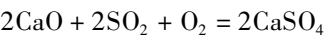
| 城市 | SO <sub>2</sub> | TSP  | pH   | 城市 | SO <sub>2</sub> | TSP  | PH   |
|----|-----------------|------|------|----|-----------------|------|------|
| 铜川 | 0.31            | 0.87 | 5.37 | 贵阳 | 0.52            | 0.97 | 4.73 |
| 本溪 | 0.29            | 1.14 | 7.54 | 重庆 | 0.43            | 0.69 | 4.26 |
| 太原 | 0.24            | 1.53 | 5.74 | 黄石 | 0.21            | 0.60 | 5.19 |
| 青岛 | 0.24            | 0.69 | 4.69 | 长沙 | 0.15            | 0.40 | 5.12 |
| 天津 | 0.20            | 0.70 | 5.97 | 上海 | 0.12            | 0.28 | 5.42 |
| 济南 | 0.16            | 1.05 | 6.65 | 南宁 | 0.11            | 0.66 | 4.85 |
| 沈阳 | 0.12            | 0.69 | 6.11 | 南昌 | 0.07            | 0.60 | 4.44 |

(三)燃煤脱硫与清洁燃烧

煤中可燃硫在煤的燃烧过程中全部转化 SO<sub>2</sub> 和少量 SO<sub>3</sub>。为了减轻燃煤设备所受硫氧化物的腐蚀和减轻大气污染程度,必须采取措施去除煤中硫分或烟气中的硫氧化物,以实现煤的清洁燃烧。根据煤的加工利用过程,煤的脱硫净化可以采取下列三种技术措施:燃烧前脱硫、燃烧中脱硫、燃烧后脱硫。

煤的燃烧前脱硫,就是在将煤作为燃料燃烧之前将煤中的硫去除掉。因此,常称为燃料脱硫。燃烧前脱硫,有很多种方法:机械脱硫方法、电磁脱硫法、超声脱硫法、化学脱硫法、微生物脱硫法、微波热解脱硫法、加氧加热脱硫法,选择性絮凝脱硫法等。目前我国能用于生产的仅为机械脱硫法中的跳汰机脱硫法、浮选机脱硫法、摇床脱硫法、旋流器脱硫法和螺旋选矿机脱硫法等,其中以跳汰法和浮选法为主。日本开发的电磁脱硫法具有安全高效节省占地面积等特点。美国能源部则认为,最有前途的物理选煤方法是选择性絮凝法、重液旋流分选法和微泡浮选柱法。

煤的燃烧中脱硫,是根据煤燃烧产生的 SO<sub>2</sub> 与碱金属氧化物如 CaO、MgO 等发生化合反应生成硫酸盐 CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>2</sub> 的原理,将煤中的硫在煤的燃烧过程中固定下来,故该方法又称为燃烧中固硫。一般采用石灰石 CaCO<sub>3</sub> 作为脱硫剂,将其粉碎到适当的粒度,喷入炉膛内,在高温下,CaCO<sub>3</sub> 分解成 CaO 和 CO<sub>2</sub>,碱性的 CaO 在氧化性气氛中遇到酸性的 SO<sub>2</sub>,发生如下脱硫反应:



煤的燃烧中脱硫,既可预防设备腐蚀,又可减少  $\text{SO}_2$  排放,且设备简单、投资节省、因此,它是最经济的一种脱硫方法。

煤的燃烧后脱硫,又称为烟气脱硫,是利用某种试剂与烟气中  $\text{SO}_2$  发生反应,将  $\text{SO}_2$  从烟气中去除的脱硫方法。烟气脱硫,按脱硫工艺的技术特性,可分为干法脱硫和湿法脱硫按反应产物的处理方法,可分为回收法和抛弃法 按脱硫剂的使用情况,又可分为再生法和非再生法。烟气脱硫的作用地点,均在锅炉尾部的烟道中,按温度从高到低顺序,脱硫剂可以在以下部位加入:省煤器处、除尘器前、除尘器后。在省煤器处加入脱硫剂的方法原理是 在此处喷入干石灰粉  $\text{CaO}$ ,与烟气中的  $\text{SO}_2$  和残余的  $\text{O}_2$  作用,生成  $\text{CaSO}_4$ 。此处温度为  $450 \sim 600^\circ\text{C}$ ,此反应温度偏低,试剂接触时间短,脱硫效率不高,但设备投资节省。除尘器前温度为  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ,在此加入脱硫剂的脱硫技术方法有钠基脱硫剂  $\text{NaHCO}_3$  法和钙基脱硫剂石灰浆  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  法。脱硫剂与  $\text{SO}_2$  反应分别生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaSO}_4$ 。除尘器后的烟气脱硫为湿法脱硫,即用含有脱硫剂的水溶液洗涤烟气,所用脱硫剂有石灰浆、钠基脱硫剂  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和氨洗涤剂等。湿法脱硫效果显著,脱硫率可达 90% 以上,但因设备投资巨大、运行费高、副产品利用价值低、起不到设备防腐作用等原因,工程上应用的并不多。从电厂运行的安全性和经济性角度看,加强煤质监督严格把住燃煤进厂质量关、合理配煤燃烧是主要措施。燃煤燃烧前脱硫是根本措施、燃烧中脱硫是补充办法,燃烧后脱硫则仅是一种环保措施。

## 四、煤灰成分与电力生产的关系

### (一)煤灰成分与锅炉的灰渣特性

在燃煤锅炉受热面上形成的附着物,大致可分为出现在炉内水冷壁、过热器等高温部位及在省煤器、空气预热器等低温部位两类。在高温部位产生并堆积起来的叫结渣,它是灰受炉膛内高温辐射热形成 而在低温部位生成的则叫积灰。

锅炉结渣主要取决于煤灰的化学组成,而作为判断锅炉结渣的主要依据的灰熔融性,也正是由煤灰化学组成所决定的。

### (二)煤灰成分与灰渣粘度特性

灰渣粘度随温度变化情况可用一曲线来表示,参见图 5-1-10。此曲线称为灰渣的粘温曲线。

图中 1 号、2 号灰渣粘温曲线上均有一个明显的转折点,而 3 号灰渣粘曲线上的转折点测不明显。对大多数灰渣来说,都存在这样一个转折点。在灰渣粘温曲线上的转折点温度,称为临界温度。