

中图分类号:

UDC:

学校代码: 10055

密级: 公开

南开大学
硕士学位论文

燃煤电厂湿法脱硫排烟中
含硫细颗粒物的研究

The research of fine particulate matter containing sulfur in flue
gas of wet desulphurization in coal-fired power plants

论文作者 马志鹏

指导教师 冯银厂 教授

申请学位 工程硕士

培养单位 环境科学与工程学院

学科专业 环境工程

研究方向 大气污染控制与防治技术

答辩委员会主席 王玉秋 教授

评阅人 张裕芬 副教授、史国良 副教授

南开大学研究生院

二〇一三 年 五月



Y2420696

南开大学学位论文使用授权书

根据《南开大学关于研究生学位论文收藏和利用管理办法》，我校的博士、硕士学位获得者均须向南开大学提交本人的学位论文纸质本及相应电子版。

本人完全了解南开大学有关研究生学位论文收藏和利用的管理规定。南开大学拥有在《著作权法》规定范围内的学位论文使用权，即：(1)学位获得者必须按规定提交学位论文(包括纸质印刷本及电子版)，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生学位论文，并编入《南开大学博硕士学位论文全文数据库》；(2)为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆等场所提供校内师生阅读，在校园网上提供论文目录检索、文摘以及论文全文浏览、下载等免费信息服务；(3)根据教育部有关规定，南开大学向教育部指定单位提交公开的学位论文；(4)学位论文作者授权学校向中国科技信息研究所及其万方数据电子出版社和中国学术期刊(光盘)电子出版社提交规定范围的学位论文及其电子版并收入相应学位论文数据库，通过其相关网站对外进行信息服务。同时本人保留在其他媒体发表论文的权利。

非公开学位论文，保密期限内不向外提交和提供服务，解密后提交和服务同公开论文。

论文电子版提交至校图书馆网站：<http://202.113.20.163:8001/paper/index.jsp>。

本人承诺：本人的学位论文是在南开大学学习期间创作完成的作品，并已通过论文答辩；提交的学位论文电子版与纸质本论文的内容一致，如因不同造成不良后果由本人自负。

本人同意遵守上述规定。本授权书签署一式两份，由研究生院和图书馆留存。

作者暨授权人签字：_____马志鹏_____

2013 年 5 月 29 日

南开大学研究生学位论文作者信息

论文题目	燃煤电厂湿法脱硫排烟中含硫细颗粒物的研究				
姓 名	马志鹏	学号	2120110563	答辩日期	2013 年 5 月 25 日
论文类别	博士 ☐ 学历硕士 ☐ 硕士专业学位 ☒ 高校教师 ☐ 同等学力硕士 ☐				
院/系/所	环境科学与工程学院		专业	环境工程	
联系电话	13820865719		Email	mazhipeng403@sina.com	
通信地址(邮编)：天津市南开区南开大学环境科学与工程学院，300071					
备注：无				是否批准为非公开论文	否

注：本授权书适用我校授予的所有博士、硕士的学位论文。由作者填写(一式两份)签字后交校图书馆，非公开学位论文须附《南开大学研究生申请非公开学位论文审批表》。

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名： 马志鹏 2013 年 5 月 29 日

非公开学位论文标注说明

(本页表中填写内容须打印)

根据南开大学有关规定，非公开学位论文须经指导教师同意、作者本人申请和相关部门批准方能标注。未经批准的均为公开学位论文，公开学位论文本说明为空白。

论文题目			
申请密级	☐ 限制(≤2 年) ☐ 秘密(≤10 年) ☐ 机密(≤20 年)		
保密期限	20 年 月 日至 20 年 月 日		
审批表编号		批准日期	20 年 月 日

南开大学学位评定委员会办公室盖章(有效)

注：限制★2 年(可少于 2 年);秘密★10 年(可少于 10 年);机密★20 年(可少于 20 年)

摘要

一、火电行业湿法脱硫现状

目前,在我国已安装有脱硫装置的燃煤电厂中,石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺占全国脱硫机组总容量的 85%左右,已成为我国燃煤电厂烟气脱硫的首选工艺。

二、传统湿法脱硫工艺存在的问题

据研究表明,目前广泛应用的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺在运行过程中还存在一些问题,主要是指,湿法脱硫排烟中可能存在含硫细颗粒物和含硫浆液滴,排入大气后会导致排放源四周环境中“烟囱雨”和“石膏雨”的形成,成为大气环境中硫酸盐气溶胶的重要来源之一,还会进一步引起灰霾、雾霾天气的产生,加重我国大气环境的 $PM_{2.5}$ 污染,使得我国的大气颗粒物污染变得更加难以治理。

三、本研究的研究方法和研究成果

本研究在深入了解石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺的基础上,通过现场监测和实验分析,掌握了该湿法脱硫工艺各环节主要的含硫污染物(脱硫石膏、燃煤烟气和烟尘、含硫废液)中硫分的含量,建立了脱硫过程中硫元素的质量平衡关系。

本研究通过对脱硫进口、脱硫出口、除雾出口的烟气中含硫物质的成分和比例进行分析,确定了实验规模的湿法脱硫工艺半小时排烟中硫分总量以及含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分含量占排烟中硫分总量的比例。其中,在脱硫出口半小时排烟中硫分总量为 30.64g~83.26g 之间,该比例为 31.46%~91.95%之间;在除雾出口半小时排烟中硫分总量为 9.57g~25.28g 之间,该比例为 7.10%~95.04%之间,波动范围较大。此外,本研究基于实验结果,估算了实际电厂规模的含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分排放情况。在脱硫出口,该电厂每年排放 SO_2 总量为 144.00 吨~390.96 吨之间,每年排放“非 SO_2 形式”的硫分总量为 89.73 吨~822.75 吨之间。

综上所述,石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺排烟中的确存在大量的含硫细颗粒物和含硫浆液滴,除雾过程对它们有一定的去除效果,但不能完全消除。

关键词: 湿法烟气脱硫, 含硫细颗粒物, 含硫浆液滴, 硫平衡分析

Abstract

1. Present situation of wet desulfurization in thermal power industry

At present, the limestone/gypsum wet flue gas desulfurization process which is used as the first choice for flue gas desulfurization accounts for the capacity of 85% in coal-fired power plants of our country.

2. The problems existing in the traditional wet desulphurization process

According to the research, the limestone/gypsum wet flue gas desulfurization process which has been applied widely has some problems in the operational process, it mainly refers to fine particulate matter and serous drops containing sulfur which may exist in flue gas discharged from the wet desulphurization. After they are discharged into the atmosphere, they can lead to the formation of "chimney rain" and "gypsum rain" in the surroundings around the emission source, which can be one of the important sources of sulphate aerosols in the atmosphere. And they will cause haze weather and aggravate PM_{2.5} pollution of atmospheric environment in our country, which makes the atmospheric particulate matter pollution of our country become more difficult to control.

3. The research methods and research results

This research have measured the content of sulfur in the main sulfur-containing pollutants (desulfurization gypsum, coal-fired flue gas and dust, sulfur-containing liquid waste) produced in every link of the wet desulfurization process and developed the mass balance relationship of sulfur during the desulfurizing process through the field monitoring and experimental analysis, which is on the basis of deep understanding of the limestone/gypsum wet flue gas desulfurization process.

Through analyzing the composition and ratio of sulfur-containing substance in the import and export of desulfurization and the export of mist eliminator, this research got the total sulfur content of the half-hour flue gas and ratio of the sulfur content of fine particulate matter and serous drops containing sulfur to the total sulfur content of the half-hour flue gas. Among them, the total sulfur content of the

half-hour flue gas in the export of desulfurization is between 30.64g and 83.26g, and the ratio is between 31.46% and 91.95%; the total sulfur content of the half-hour flue gas in the export of mist eliminator is between 9.57g and 25.28g, and the ratio is between 7.10% and 95.04%, which has a large range. In addition, based on the experimental results, this research estimated the amount of fine particulate matter and serous drops containing sulfur discharged from the actual coal-fired power plant. In the export of desulfurization, the annual amount of SO₂ discharged from this power plant is between 144.00 tons and 390.96 tons, and the annual amount of the total sulfur in the form of non-SO₂ is between 89.73 tons and 822.75 tons.

In conclusion, fine particulate matter and serous drops containing sulfur indeed exist in flue gas discharged from the limestone/gypsum wet flue gas desulfurization process. Demisting process is working, but cannot eliminate them totally.

Key Words: wet flue gas desulfurization, fine particulate matter containing sulfur, serous drops containing sulfur, sulfur balance analysis

目 录

第一章 绪论	1
第一节 研究背景	1
第二节 研究目的及意义	3
第三节 国内外研究现状	4
1.3.1 脱硫反应机理的研究现状	4
1.3.2 除雾环节的研究现状	5
1.3.3 脱硫氧化技术的研究现状	6
第四节 主要研究内容	6
1.4.1 硫平衡分析	8
1.4.2 主要环节分析	11
第五节 技术路线	13
第二章 烟气和烟尘中总硫的测定	14
第一节 前言	14
第二节 监测采样	17
2.2.1 烟气的监测和采样	17
2.2.2 烟尘的监测和采样	18
第三节 实验部分	19
2.3.1 烟气中总硫的测定	19
2.3.2 烟尘中总硫的测定	24
第四节 本章小结	28
第三章 石膏中总硫的测定	29
第一节 前言	29
第二节 监测采样	29

第三节 实验部分.....	30
3.3.1 实验方案.....	30
3.3.2 数据记录.....	33
3.3.3 结果与讨论.....	35
第四节 本章小结.....	35
第四章 循环液、除雾残留液和烟气冷凝液中总硫的测定.....	36
第一节 前言.....	36
第二节 监测采样.....	37
4.2.1 循环液的监测和采样	38
4.2.2 除雾残留液和烟气冷凝液的监测和采样	39
第三节 实验部分.....	40
4.3.1 循环液中总硫的测定	40
4.3.2 除雾残留液和烟气冷凝液中总硫的测定.....	44
第四节 本章小结.....	49
第五章 硫平衡分析和主要环节分析	51
第一节 硫平衡分析.....	51
5.1.1 前言.....	51
5.1.2 脱硫过程硫平衡分析.....	52
第二节 主要环节分析.....	54
5.2.1 实验规模的排放情况分析.....	54
5.2.2 电厂规模的排放情况估算.....	61
第三节 本章小结.....	62
第六章 总结与展望	63
第一节 主要结论.....	63
第二节 主要创新点.....	63
第三节 不足和展望.....	64

参考文献	65
致谢	67
个人简历	68

第一章 绪论

第一节 研究背景

我国煤炭资源丰富，通过煤炭燃烧获得的能源占全国能源总量的 70%以上，并且，在今后相当长的时期内，煤炭资源仍为我国能源的主要来源。近些年来，我国经济增长快速，人民生活水平不断提高，直接导致对热电的需求和供应量持续增长。截止 2010 年底，全国电力总装机容量已达 9.62 亿 kW，居世界第二位。其中，火电行业装机容量为 7.07 亿 kW，占全国总装机容量的 73%，其发电总量却占全国发电总量的 80%以上，消耗煤炭 16 亿 t。基于数量如此巨大的煤炭资源消耗，我国的火力发电行业必然会产生大量的大气污染物。其中，燃煤排烟中的 SO_2 更是我国大力控制的主要污染物之一。为了减少和控制燃煤排烟中 SO_2 、 NO_x 、烟尘等污染物的量，减轻燃煤排烟对大气环境的污染，改善环境空气质量，我国已采取了一系列削减火电厂大气污染物排放的措施，包括对燃煤排烟安装除尘工艺、脱硫工艺、脱硝工艺等，并取得了十分显著的成效。

但是，我国 7.07 亿 kW 火电装机容量中仍有 1 亿多千瓦燃煤机组没有安装脱硫装置，火电行业的烟气脱硫形势依然不容乐观。

据统计，就大型火电厂而言，全世界现有的脱硫装置中 90%以上采用石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺，成为当前国内外烟气脱硫应用最广泛的脱硫工艺。目前，在我国已安装有脱硫装置的燃煤电厂中，石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺因其工艺流程简单、运行稳定可靠、脱硫效率高已成为我国燃煤电厂烟气脱硫的首选工艺，并占到全国脱硫机组容量的 85%左右。而在欧美一些国家，石灰石/石膏湿法脱硫工艺的机组容量占到所有脱硫机组总容量的 90%左右^[1]。据国际能源机构煤炭研究组织调查表明，烟气湿法脱硫技术占全世界已安装烟气脱硫机组总容量的 85%，而石灰石/石膏湿法脱硫工艺又占烟气湿法脱硫技术的近 80%，占据了当今烟气脱硫技术（FGD）的主导地位^[2]。

尽管我国大部分火电厂已经安装了湿法烟气脱硫工艺，但是，在火电厂实际运行中，由火电厂排放出的“硫”不仅会以气体二氧化硫的形式进入大气，还会以细粒径颗粒物（如石膏颗粒）和细粒径浆液滴的形式排入大气。由于这

些颗粒物粒径细小，导致其无法被脱硫装置和后续的除雾装置有效地去除掉。据研究表明，烟气经过湿法烟气脱硫系统（WFGD）后，烟气中不同粒径下飞灰颗粒物的质量比发生了明显的变化， $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 的质量比由WFGD进口处的0.434变为出口处的0.764，细颗粒物所占比例增大，并且随着粒径的减小脱除效率明显降低，细颗粒物上S和Ca元素含量也有所增大^[3]。由此可见，传统的湿法烟气脱硫工艺并不能有效地去除燃煤排烟中 $PM_{2.5}$ 粒径的颗粒物和浆液滴，反而可能向环境大气中排放了大量的含硫细颗粒物。这不仅会加重我国大气的 $PM_{2.5}$ 污染，也会成为环境大气中硫酸盐气溶胶含量增加的重要原因之一。

在“十一五”期间，国家对主要污染物实行排放总量控制，原计划到2010年时，全国 SO_2 的排放总量比2005年减少10%，由2549万吨减少到2294万吨^[4]。而实际上，到2009年国家就已提前完成了“十一五”的 SO_2 减排目标， SO_2 的排放量累计下降13.14%，核算减排量为335万吨。

但是，根据上文所述，实际运行中全国燃煤锅炉在减排335万吨 SO_2 的同时却并没有减少向环境大气排放的“硫”的量！燃煤锅炉排烟经过湿法脱硫工艺处理后，“硫”的排放形式除了气态 SO_2 外，还会有其他形式，如： SO_3 、硫酸雾、含硫酸盐和亚硫酸盐的颗粒物和浆液滴。如果这部分“硫”没有被湿法脱硫工艺有效地去除，而是随着排烟进入大气，那么相当于增加了湿法脱硫向大气中排放的“硫”，却又被误算为 SO_2 的减排量！可见，仅仅以 SO_2 的去除率作为衡量脱硫效果的唯一评价标准，而不去考虑其他排放形式的“硫”，必然会夸大传统湿法脱硫工艺的实际脱硫效果。

因此，为了减轻燃煤烟气中含硫细颗粒物对环境大气的污染，我们必须选用合适的除尘、脱硫工艺对燃煤锅炉的排烟进行处理。目前，我国燃煤锅炉烟气综合治理主要采用的是“电除尘或布袋除尘+石灰石/石膏湿法烟气脱硫”工艺。但是，脱硫处理后烟气中不仅含有除尘后逃逸的粉尘，而且还有很多脱硫过程中新生成的颗粒物及气溶胶^[5]。它们叠加在一起，使得烟尘的排放浓度很难达到国家新修订的《火电厂大气污染物排放标准》。该标准于2012年1月1日起实施，其中规定燃煤锅炉烟尘的排放浓度限值为 $30mg/m^3$ ， SO_2 的排放浓度限值为 $100mg/m^3$ ^[6]。经过湿法脱硫后，烟气中烟尘的粒径集中在 $0.05\sim 2\mu m$ 。这部分细粒径的烟尘很难被湿法脱硫工艺高效地去除掉，很容易随排烟进入环境大气，其中的含硫量也比粗粒径的颗粒物高^[3]。如何实时监测和有效控制我国火电厂含硫细颗粒物的排放状况，也就成为摆在我们面前亟待解决的问题。

此外,我国的能源结构也决定了在今后相当长的时间内,火电行业燃煤机组的容量将不断增加,大气环境中来自火电厂燃煤排烟中 SO_2 和烟尘的量也将持续累积增加。如果火电厂燃煤锅炉排放的含硫细颗粒物的量得不到有效的控制,必将直接影响我国大气环境质量的改善和电力行业的可持续发展。

第二节 研究目的及意义

综上所述,目前广泛应用的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺在运行过程中还存在一些问题,主要是指,湿法脱硫排烟中的含硫细颗粒物和细粒径浆液滴不仅会导致排放源四周区域环境中“烟卤雨”和“石膏雨”的形成,成为大气环境中硫酸盐气溶胶的重要来源之一,还会进一步引起灰霾、雾霾天气的产生,加重我国大气环境的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染,使得我国的大气颗粒物污染变得更加难以治理。

为了证实传统的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺在运行过程中确实存在含硫细颗粒物(如含硫酸盐或亚硫酸盐的颗粒物)和含硫浆液滴,并随着脱硫烟气排入了大气而没有被有效地去除,同时也为了进一步探究石灰石/石膏湿法烟气脱硫排烟中细颗粒物和浆液滴的“硫”的含量及其影响因素,我们与天津市环保局监测站相关工作人员合作,研究制定了一套完整可行的监测方案对石灰石/石膏湿法烟气脱硫的各主要环节实施监测。本研究不仅是分析我国火电行业大气污染物排放状况的关键,也是确定我国大气环境中硫酸盐颗粒物的来源和特征的重要环节,能够为政府相关部门制定相应的污染防治对策提供重要的理论支撑和科学依据。

此外,我们已选定天津市杨柳青热电厂的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺作为本研究的研究对象,对其湿法脱硫的各主要环节进行现场监测和分析评估。这不仅有助于量化分析火电厂湿法脱硫排烟中含硫细颗粒物对我国大气环境的污染程度,也有助于进一步完善国家对火电行业燃煤烟气中 SO_2 、含硫颗粒物和浆液滴的排放标准和管理政策,尤其是对现有湿法脱硫工艺进行规范的相关政策,对进一步改善我国的大气环境质量有着十分重要的意义。

第三节 国内外研究现状

烟气脱硫技术（FGD）是控制 SO_2 污染和酸雨的重要手段，主要是应用化学或物理方法将烟气中的 SO_2 予以固定和脱除。烟气脱硫技术种类繁多，按照有无液相介入可分为：湿法、干法、半干法、电子束法、海水法。按照脱硫剂不同可分为：以石灰石/生石灰为基础的钙法、以氧化镁为基础的镁法、以合成氨为基础的氨法、以有机碱为基础的碱法、以亚硫酸钠和氢氧化钠为基础的钠法。

本研究将以传统的石灰石/石膏湿法烟气脱硫技术为研究对象，分别从脱硫反应机理、除雾环节、脱硫氧化技术三个方面阐述该方法在国内外的研究现状及其对含硫细颗粒物的生成和排放的影响。

1.3.1 脱硫反应机理的研究现状

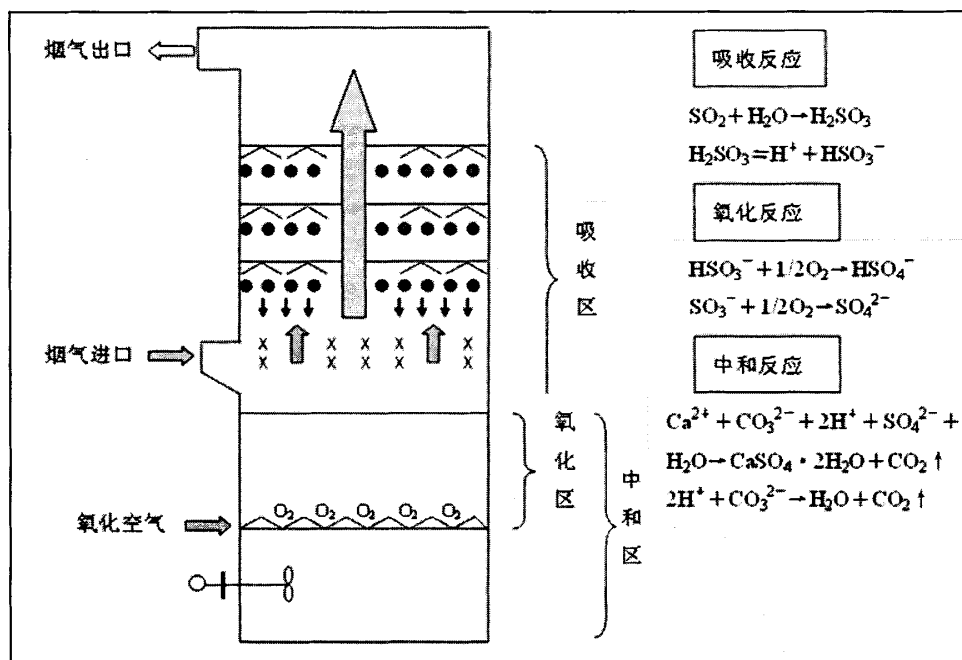


图 1.1 石灰石/石膏湿法烟气脱硫化学反应机理

石灰石/石膏湿法烟气脱硫化学反应机理如上图所示，在吸收塔内，石灰石浆液通过喷嘴雾化喷入吸收塔，分散成细小的液滴并覆盖吸收塔的整个断面。

这些液滴与塔内烟气逆流接触，发生传质作用与吸收作用，烟气中的 SO_2 、 SO_3 及 HCl 、 HF 等被石灰石浆液吸收。其中，吸收液与 SO_2 、 SO_3 反应后生成亚硫酸钙和硫酸钙，而亚硫酸钙在吸收塔底部的氧化区经氧化处理后生成硫酸钙，从吸收塔内排出的硫酸钙经旋流分离（浓缩）、真空脱水后回收利用。

湿法脱硫后排放的烟气之所以会含有大量的含“硫”细颗粒物和浆液滴，不仅与进入脱硫装置的燃煤烟气的成分有关，还与喷淋塔内反应生成的硫酸钙、亚硫酸钙、硫酸氢钙有关。而造成含硫细颗粒物排入大气的原因，一方面是由于细颗粒在喷淋吸收塔内不易被捕集，随着烟气携带出吸收塔；另一方面是由于湿法烟气脱硫中喷淋形成的含硫浆液滴以及其蒸发而形成的含硫颗粒物会被烟气带出喷淋吸收塔而进入大气环境^[3]。

目前，燃煤烟气大多使用高压静电除尘器和布袋除尘器捕集烟气中的飞灰，传统高压静电除尘器在正常运行工况下除尘效率可高达 99%，但是对于粒径 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的亚微米颗粒物来说去除效率则很低，而剩余的 1% 的烟尘中绝大部分都是 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 粒径的细颗粒物^[5]。虽然传统的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺可以有效地去除燃煤烟气中粒径大于 $2.5\mu\text{m}$ 的超微米颗粒物，但是对于粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物，特别是粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的亚微米颗粒物，去除效果却并不明显^[3]。这也成为湿法脱硫烟气中的含硫细颗粒物能够随排烟进入大气环境的重要原因之一。

1.3.2 除雾环节的研究现状

除雾器是湿法烟气脱硫系统中的关键设备，它的作用就是捕集“雾滴”和少量的烟尘，减少烟气所带的水分和烟尘，尽可能地保护烟道及设备不受腐蚀。

在湿法烟气脱硫装置中，锅炉烟气通过烟气换热器（可选设备）的冷却部分从下至上进入吸收塔喷淋层与石灰石浆液进行逆向接触反应，烟气中的 SO_2 被石灰石浆液吸附，反应后浆液使烟气中的水分达到饱和，并形成大量的粒径为几微米到几十微米的“雾滴”。为了满足烟囱排放净烟气的要求以及防止液滴在下游部件中发生沉积，大部分液滴需要再次被分离，并使之返回脱硫塔^[7]。所以，需要在吸收塔上部要安装一个除雾器（一般是 2 到 3 级）。

当液滴随烟气流经除雾器通道时，由于液滴的惯性、撞击、转向离心力及其与波形板的摩擦作用等，使得烟气中的大液滴及部分烟尘被捕集^[7]。而在这一

过程中，细小的浆液滴（粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 左右）却并没有被除雾器有效地捕集，最终携带着硫酸盐、亚硫酸盐、 SO_2 等物质随着排放烟气进入大气。

这些含硫的浆液滴不仅成为大气环境中硫酸盐气溶胶的重要来源之一，还会进一步引起灰霾、雾霾天气的产生^[8]，加重我国大气环境的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染，使得我国的大气颗粒物污染变得更加难以治理。

1.3.3 脱硫氧化技术的研究现状

传统的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺中的氧化技术主要采用鼓风氧化，是指利用鼓风机向喷淋吸收塔底部鼓入氧化空气，使之形成底部氧化区。烟气中的 SO_2 、 SO_3 与喷淋液逆向接触反应后生成亚硫酸钙和硫酸钙，而只有那些比重大、粒径粗的亚硫酸钙颗粒才会克服烟气阻力落入底部氧化区被进一步氧化为硫酸钙。而那些比重小、粒径细的亚硫酸钙颗粒和硫酸钙颗粒无法克服烟气阻力而被带出喷淋吸收塔外，成为大气环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要来源之一。

此外，该鼓风氧化技术使得比重小、粒径细的亚硫酸钙颗粒在氧化区的停留时间较短，氧化效率有限，得到回收石膏的纯度也有限^[9]。

第四节 主要研究内容

本研究主要针对石灰石/石膏湿法烟气脱硫(Wet Flue Gas Desulfurization)，简称 WFGD。其具体工艺流程是：石灰石经过破碎、研磨、制成浆液后输送到吸收塔。吸收塔内浆液经循环泵送到喷淋装置喷淋。烟气从烟道引出后经增压风机增压，进入 GGH 烟气换热器冷却后进入吸收塔。烟气在吸收塔中与喷淋的石灰石浆液接触，除掉烟气中的 SO_2 ，洁净烟气从吸收塔排出后经 GGH 烟气换热器加热后排入烟道。

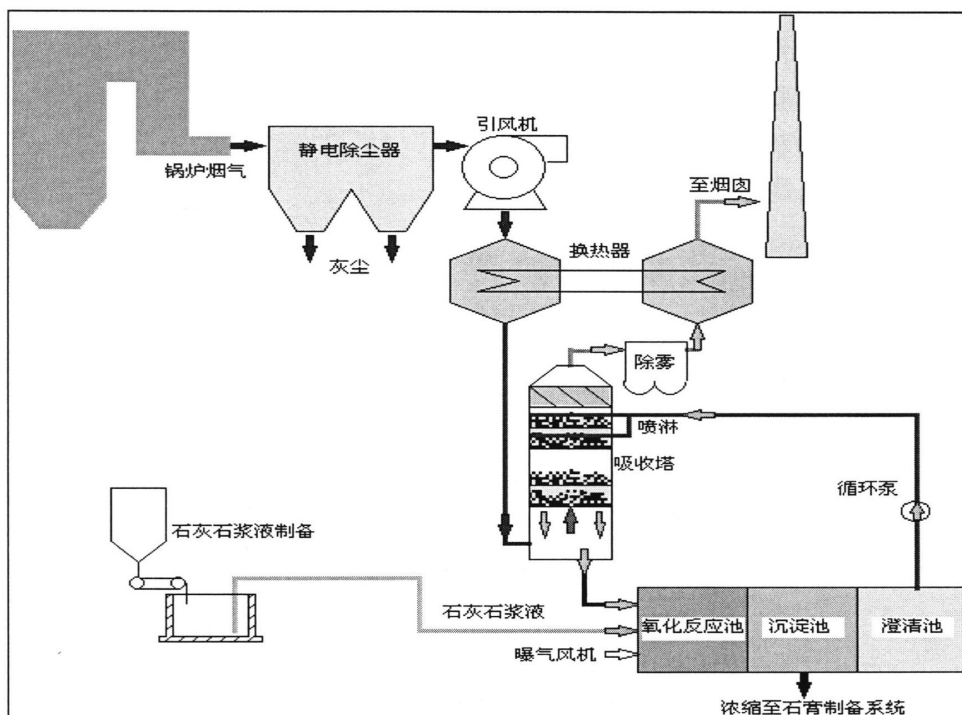


图 1.2 石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺流程

传统的石灰石/石膏湿法脱硫工艺包括烟气换热系统、吸收塔脱硫系统、脱硫剂浆液制备系统、石膏脱水系统和废水处理系统。在这四大分系统中，只有吸收塔脱硫系统和脱硫剂浆液制备系统是脱硫必不可少的；而烟气换热系统、石膏脱水系统和废水处理系统则可根据各个工程的具体情况简化或取消。为了维持吸收液恒定的 pH 值并减少石灰石耗量，需要将石灰石连续地加入吸收塔，同时需要使吸收塔内的吸收剂浆液被搅拌机不断地搅动，以加快石灰石在浆液中的均布和溶解。

虽然传统的石灰石/石膏湿法脱硫工艺发展得已经很成熟了，但依然存在上述“烟气排硫”问题未得到证实和解决。为此，本研究将对石灰石/石膏湿法脱硫工艺进行“硫平衡分析”和“主要环节分析”，定性和定量地说明湿法脱硫排烟中是否存在含“硫”的细颗粒物和浆液滴，从而为识别和解决这一环境污染现象提供参考和依据。

1.4.1 硫平衡分析

为了研究火电厂湿法烟气脱硫排烟中细颗粒物和浆液滴的含硫量及其影响因素，需要对整个石灰石/石膏湿法烟气脱硫过程进行硫的质量平衡分析^[10]：

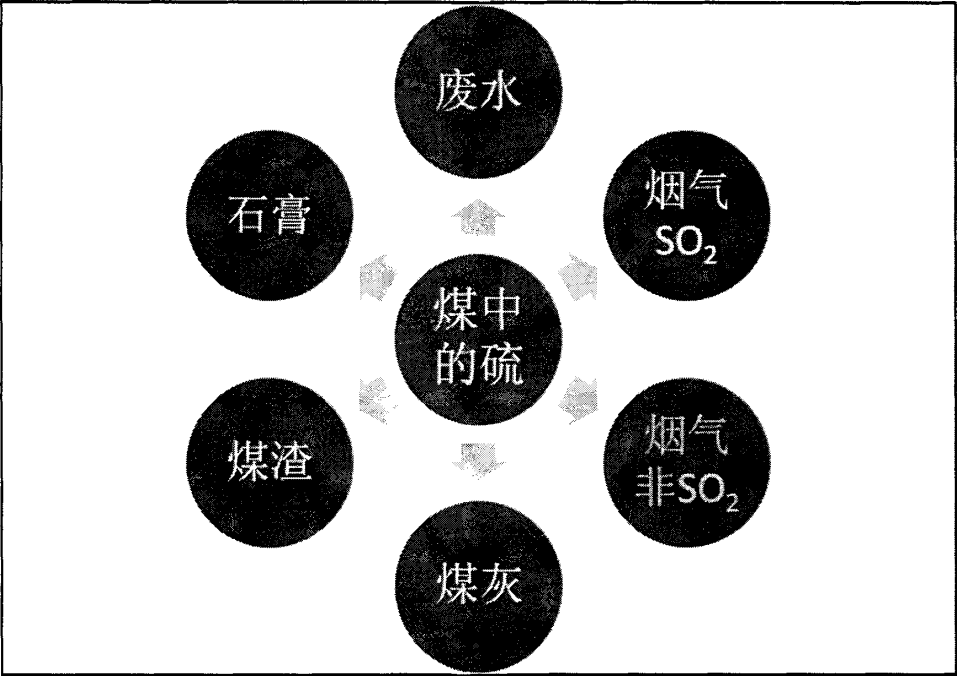


图 1.3 石灰石/石膏湿法烟气脱硫过程中硫的来源与去向

硫的来源：原煤中的硫分。

硫的去向：煤渣中的硫、煤灰中的硫、石膏中固定的硫（硫酸钙、亚硫酸钙），溶解于喷淋循环液和废水中的硫（硫酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根等），排烟中气态的硫（ SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、硫酸雾），排烟中烟尘和浆液滴携带的硫（硫酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根），残留在脱硫设备中的硫。

其中，残留在脱硫设备中的“硫”无法具体测定，其含量可忽略不计，不必纳入硫的质量平衡分析。

为此，我们制定了一套完整的监测方案，主要是针对传统的石灰石/石膏湿法脱硫过程中的各种含硫物质进行测定分析，不同监测点位的主要监测项目如下表所示：

表 1.1 不同监测点位的主要监测项目

点位	主要监测项目
监测点 1	总硫含量、SO ₂ 浓度、NO _x 浓度、SO ₃ 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积
监测点 2	总硫含量、SO ₂ 浓度、NO _x 浓度、SO ₃ 浓度、硫酸根含量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积
监测点 3	总硫含量、硫酸根含量、除雾液体积、pH 值
监测点 4	总硫含量、SO ₂ 浓度、NO _x 浓度、SO ₃ 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积
监测点 5	总硫含量、硫酸根含量、冷凝液体积、pH 值
备注	需要对喷淋循环液的累积硫酸根的含量进行研究； 需要对各主要环节进行硫的质量平衡分析；

本研究预设的监测点位置分布如下图所示：

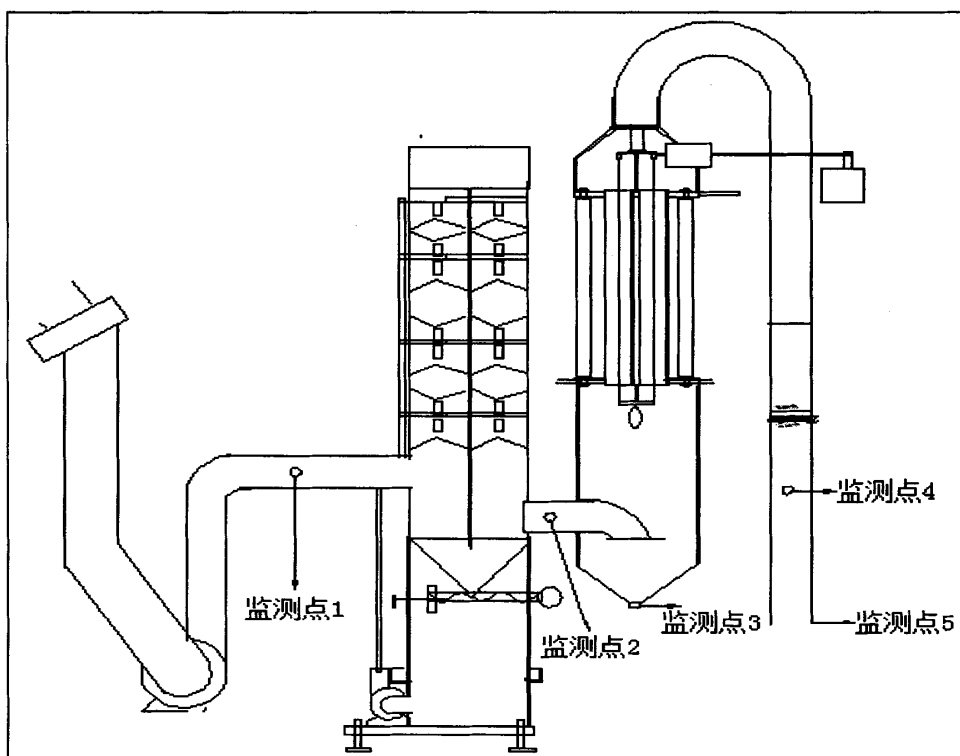


图 1.4 预设监测点位置分布

表 1.2 主要监测项目的监测方法

监测项目	监测方法
(1) 气相介质	
总硫含量	吸收液吸收后用离子色谱法/元素分析仪测定总硫
SO ₂ 浓度	定电位电解法 ^[11] /自动检测仪
SO ₃ 浓度	离子色谱法 ^[12] /SO ₃ 检测技术
硫酸雾浓度	离子色谱法 ^[13]
烟尘含硫	滤筒采集后用离子色谱法测定/元素分析仪
烟尘浓度	等速采样过滤计重法 ^[14]
浆液滴含量	等速采样称重法 ^[12] /烟尘测试法
烟气含氧量	自动检测仪
采集烟气体积	自动检测仪
烟气温度	自动检测仪
烟气流量	烟气排放在线流量仪 ^[15] /自动检测仪
烟气压强	自动检测仪
(2) 液相介质	
总硫含量	吸收液吸收后用离子色谱法/元素分析仪测定总硫
硫酸根	重量法和电位滴定法 ^[16] /间接光度法 ^[17] /离子色谱法 ^[18]
亚硫酸根	库仑法 ^[19] /分光光度法 ^[20]
亚硫酸氢根	分光光度法 ^[20]
硫离子	库仑法 ^[19]
(3) 固相介质	
煤渣含硫量	元素分析仪测定总硫
煤灰含硫量	元素分析仪测定总硫
石膏含硫量	元素分析仪测定总硫/硫酸钡重量法 ^[16]
原煤含硫量	库仑滴定法

1.4.2 主要环节分析

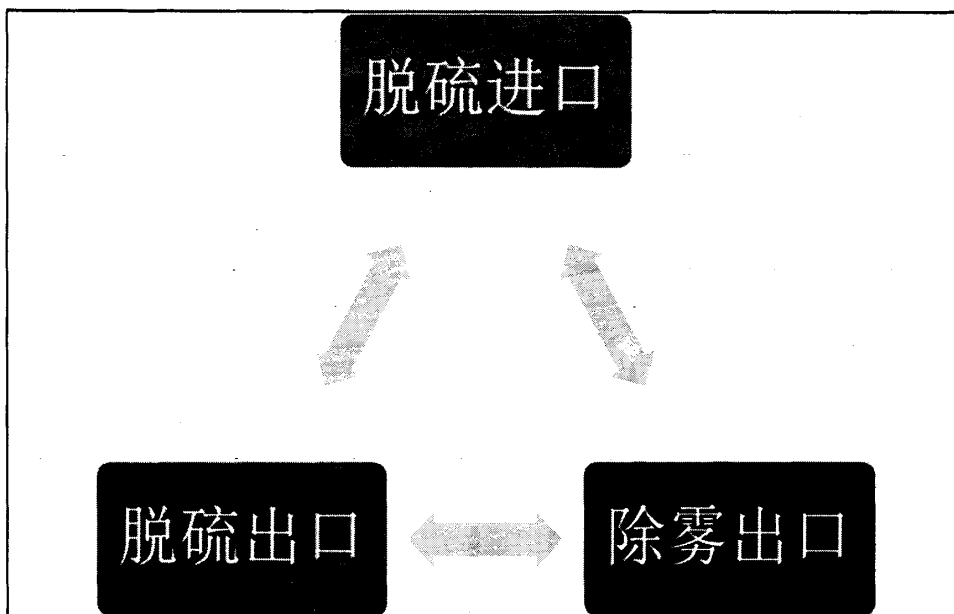


图 1.5 主要环节分析流程图

(1) 脱硫进口与脱硫出口的对比分析

本研究在脱硫吸收塔进口处设定的主要监测项目有：总硫含量、 SO_2 浓度、 NO_x 浓度、 SO_3 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。在脱硫吸收塔出口处设定的主要监测项目有：总硫含量、 SO_2 浓度、 NO_x 浓度、 SO_3 浓度、硫酸根含量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。

本环节主要对比分析脱硫吸收塔进口和脱硫吸收塔出口的烟气中主要污染物 SO_2 和 NO_x 的浓度变化，研究脱硫吸收塔对 SO_2 、硫酸根、总硫的去除效率。同时，本环节还可以分析燃煤锅炉排烟通过静电除尘或布袋除尘后烟气中 SO_2 和 SO_3 的浓度、烟尘的浓度含量及其含硫量。根据单位时间内的燃煤量和燃煤收到基硫分的大小，可以初步确定含燃煤烟气中含硫物质的生成率，还可以根据含硫气体和烟尘的含硫量以及实际测得的煤渣、煤灰的含硫量推算出石膏和喷淋循环液中的理论含硫量，可与石膏和喷淋循环液中的实测累积含硫量进行比较分析。

(2) 脱硫出口与除雾出口的对比分析

本研究在脱硫吸收塔出口处设定的主要监测项目有：总硫含量、SO₂ 浓度、NO_x 浓度、SO₃ 浓度、硫酸根含量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。在湿式静电除雾器出口处设定的主要监测项目有：总硫含量、SO₂ 浓度、NO_x 浓度、SO₃ 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。

本环节分析同上述思路，主要对比分析脱硫吸收塔出口和湿式静电除雾器出口的烟气中主要污染物 SO₂ 和 NO_x 的浓度变化，研究湿式静电除雾器对 SO₂、硫酸根、总硫的去除效率。同时，本环节还需要重点分析燃煤烟气在脱硫吸收塔中喷淋反应之后、进入除雾器之前，烟气中硫酸雾和浆液滴的浓度变化，并据此初步确定吸收塔喷淋反应对烟气中硫酸雾和浆液滴的去除效率。

(3) 除雾出口与脱硫进口的对比分析

本研究在湿式静电除雾器出口处设定的主要监测项目有：总硫含量、SO₂ 浓度、NO_x 浓度、SO₃ 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。在脱硫吸收塔进口处设定的主要监测项目有：总硫含量、SO₂ 浓度、NO_x 浓度、SO₃ 浓度、硫酸根含量、烟尘浓度、烟尘含硫量、流量、流速、温度、压强、含氧量、采集烟气体积。

本环节分析同上述思路，主要对比分析湿式静电除雾器出口和脱硫吸收塔进口的烟气中主要污染物 SO₂、NO_x 和烟尘的浓度变化以及烟尘的含硫量变化，研究湿式静电除雾器对 SO₂、硫酸根、总硫和细颗粒物的去除效率^[21,22]。

同时，本环节结合脱硫喷淋塔内喷淋反应后各物质的监测结果，研究分析烟气中硫酸雾和浆液滴的浓度变化，确定“传统的石灰石/石膏湿法脱硫+湿式静电除雾”对硫酸雾和浆液滴的去除效率，并进一步对比分析“安装湿式静电除雾器”与“不安装湿式静电除雾器”对传统的石灰石/石膏湿法脱硫排烟中含硫细颗粒物的影响。

第五节 技术路线

本研究的技术路线如下图所示：

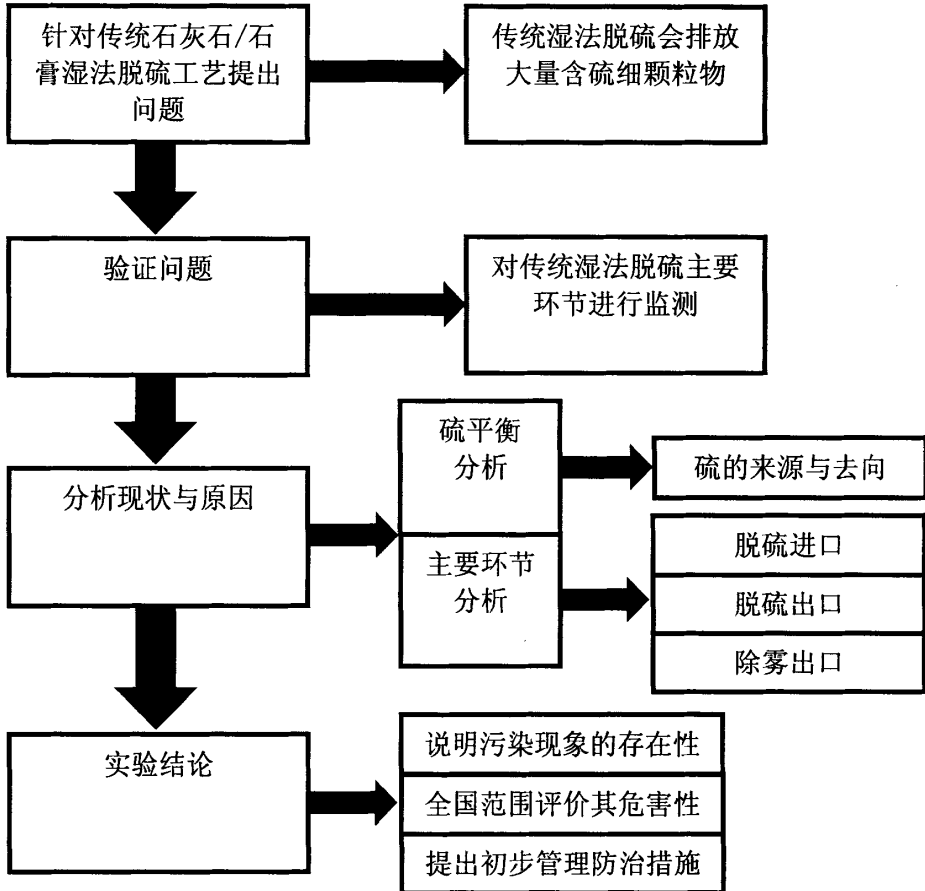


图 1.6 技术路线图

第二章 烟气和烟尘中总硫的测定

第一节 前言

火力电厂燃煤烟气中“硫”的存在形式多种多样，包括：二氧化硫、三氧化硫、硫酸雾、硫化氢（很少）。此外，还会有很少的一部分“硫”以无机化合物或有机化合物的形式存在于烟尘中。并且，在燃煤烟尘和飞灰中硫酸盐是主要的硫污染物。因此，测定燃煤烟气和烟尘中不同形式的“硫”也就有着不同的测定方法。对于燃煤烟气中二氧化硫浓度的测定，国家规定的测定方法主要有：定电位电解法、碘量法、非分散红外吸收法^[11,23,24]。下面，本文将对这三种方法的测定原理、测定范围和影响因素进行简要概述。

定电位电解法的测定原理是：烟气中的二氧化硫扩散通过电化学传感器的渗透膜，进入电解槽，在高于二氧化硫浓度标准氧化电位的外加恒定电位工作电极上发生氧化反应。与此同时产生的极限扩散电流 i ，在一定范围内，其电流的大小与二氧化硫浓度成正比。因此，二氧化硫浓度 c 可由极限电流 i 来测定。定电位电解法的测定范围是： $15\text{mg/m}^3 \sim 14300\text{mg/m}^3$ ，一般是在 $5 \sim 2000\text{ppm}$ 范围内，测量误差为 $\pm 5\%$ 。使用定电位电解法测定烟气中的二氧化硫，氟化氢和硫化氢对二氧化硫的测定有干扰。此外，烟尘堵塞会影响采气流速，采气流速的变化也会直接影响仪器的测试读数^[11]。

碘量法的测定原理是：烟气中的二氧化硫被氨基磺酸铵混合溶液吸收，用碘标准溶液滴定，按滴定量计算二氧化硫浓度。碘量法的测定范围是： $100\text{mg/m}^3 \sim 6000\text{mg/m}^3$ ，在测定范围内，该方法的批内误差不大于 $\pm 6\%$ 。使用碘量法测定烟气中的二氧化硫，在燃煤锅炉正常工况燃烧时，烟气中硫化氢等还原性物质含量极少，对测定结果的影响可忽略不计。吸收液中氨基磺酸铵可消除二氧化氮的影响。此外，采样管温度偏低会导致二氧化硫被冷凝水吸收，使测定结果偏低，因此，通常需要将采样管加热至 120°C 防止误差过大^[23]。

非分散红外吸收法适用于固定污染源有组织排放废气中二氧化硫的瞬时监测和连续监测，该方法的测定原理是：烟气中的二氧化硫气体在 $6.82 \sim 9\mu\text{m}$ 波长红外光谱具有选择性吸收。一束恒定波长为 $7.3\mu\text{m}$ 的红外光通过二氧化硫气体

时，其光通量的衰减与二氧化硫的浓度符合朗伯—比尔定律。据此，可以测定烟气中二氧化硫的浓度。非分散红外吸收法的检出限是 3mg/m^3 ，测定下限是 10mg/m^3 。使用非分散红外吸收法测定烟气中的二氧化硫，烟气中的含水量或水蒸气低于饱和湿度时对测定结果无干扰，但更高的含水量和水蒸气对测定结果有负干扰，需采用除湿装置对气体样品进行除湿处理以降低误差^[24]。

对于燃煤烟气中三氧化硫浓度的测定，国家规定的测定方法是：用专用的气体采样系统对烟道气进行等速采样。采样系统中的石英过滤器用来过滤烟气中的颗粒物，用带水浴的蛇形玻璃管对三氧化硫进行控制冷凝。取样后，用去离子水冲洗石英过滤器和蛇形玻璃管得到含有硫酸根的溶液。分析此溶液中硫酸根的含量并换算到烟气中三氧化硫的浓度^[12,13]。而对于含有硫酸根的溶液样品，可以采用电位滴定法^[25]或者离子色谱法^[19]进行分析测定。此外，相关电力环保行业对三氧化硫的测定也提出了自己的方法。例如：中电投远达环保工程有限公司提出了一种测试燃煤烟气中三氧化硫的方法和采样收集装置，并已成功应用于数套燃煤排烟脱硫装置性能测试。其原理是在真空泵的抽吸作用下，利用烟气在螺旋管中产生的离心力将呈雾状的三氧化硫收集在螺旋管中，用蒸馏水定容、摇匀作为样品溶液^[26]。再用乙酸钡滴定法测定其中的硫酸根浓度，从而计算得到三氧化硫的含量。

对于固定污染源废气中硫酸雾含量的测定，国家规定的测定方法是：离子色谱法。该方法的测定原理是：采用玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒采集有组织排放源中颗粒物样品，用超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜采集无组织排放源中颗粒物样品，用水浸提，利用预处理柱除去金属阳离子后，将试样注入离子色谱仪，根据保留时间定性，根据仪器响应值定量，测定试样中硫酸根离子的浓度，从而得到固定污染源废气中硫酸雾的含量。对于有组织排放源，将滤筒制备成 250mL 试样时，该方法的检出限为 $0.12\mu\text{g/m}^3$ ，当采样体积为 400L 时，检出限 0.08mg/m^3 ，测定范围是： $0.3\text{mg/m}^3\sim 500\text{mg/m}^3$ 。样品中有钙、锶、镁、锆、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过预处理住处理后可以去除^[13]。

尽管国家和火力发电行业对燃煤烟气中主要的含硫物质的测定方法已经做出了相应的规定和探究，并已经广泛应用于实际监测中。但是，对于烟气中总硫的测定，国家还没有公布统一标准方法，业界也没有提出相关的测定方法和对策建议。本研究中将采用“ 0.1mol/L 氢氧化钠溶液吸收+离子色谱法”和

“0.1mol/L 氢氧化钠溶液吸收+元素分析法”对烟气中总硫的测定进行探讨和研究,对比分析以上两种测定方法的精确性,从而为烟气中总硫的测定提供数据参考和实验依据。同时,本研究还将采用手动化学分析方法-硫酸钡重量法对烟气吸收液中硫酸根含量进行测定分析,并与离子色谱法和元素分析法测定的结果进行对比分析,探究硫酸钡重量法测定烟气中硫酸根含量的准确性。此外,本研究还会利用常规烟气监测仪器(如: testo-350 烟气分析仪和崂应 3012H 型自动烟尘(气)测试仪)对石灰石/石膏湿法脱硫各环节烟气中的主要大气污染物(如: 二氧化硫、氮氧化物和烟尘)和烟气的其他常规参数进行监测。

对于燃煤烟气中烟尘浓度的测定,国家规定的测定方法是:等速采样过滤计重法^[14]。对于燃煤烟气中颗粒物浓度的测定,国家规定的测定方法主要有:普通采样管法(即预测流速法)、皮托管平行测速采样法、动压平衡型采样管法和静压平衡型采样管法^[27]。以上这些测定方法的基本原理都是:利用烟尘采样管对烟道气中的颗粒物进行等速采样,保持采样嘴的吸气速度与测点处气流速度相等(使相对误差在 10%以内),抽取一定量的含尘气体,根据采样管滤筒上所捕集到的颗粒物和同时抽取的气体体积,计算出排放烟气中颗粒物的浓度。

对于燃煤烟尘中“硫”的含量的测定,相关文献中记载的方法有:络合滴定容量法^[28]、高频红外碳硫分析仪^[29]、X 射线光电能谱法(ESCA)^[30,31,32,33]。

其中,络合滴定容量法以 2.5g/L 的 EBT 为指示剂,在氨性介质中进行络合滴定金属离子,间接测定其中的硫酸根含量,结果准确、可靠,方法简便可行。而采用高频红外碳硫分析仪测定硫,分析速度很快,适用于含硫量在 10%以下的烟尘样品的测定,并且准确度和精确度都很高,不会产生热辐射污染,检出限低,对于硫元素的测定范围为 0.0001%~10.00%^[29]。

采用 X 射线光电能谱法(ESCA)测定燃煤烟尘中硫的含量,可以利用电子结合能的化学位移效应确定颗粒物表面硫的化学状态,并探讨不同燃烧条件对硫的化学状态的影响。Craig 等曾用 X 射线光电能谱法(ESCA)测定大气环境中污染气溶胶上硫的存在形态,Campbell 等曾用 X 射线光电能谱法(ESCA)燃煤飞灰中的硫,都发现硫酸盐是主要的硫污染物^[29,30,31]。

考虑到燃煤烟尘中硫酸盐是主要的硫污染物,本研究将以烟尘中硫酸根的测定作为研究重点,利用自动烟尘(气)测试仪对燃煤烟气中的烟尘进行等速采样,得到烟尘样品滤筒,再用重量法测定烟气中的烟尘浓度,最后用离子色谱法测定烟尘样品滤筒溶解后试液中的总硫含量(以硫酸根含量计)。

第二节 监测采样

本研究以天津市华能杨柳青热电厂为平台，并在所研究的湿法烟气脱硫工艺中设置了 5 个主要监测点位，该湿法脱硫工艺流程和主要监测点位置分布如图 2.1。其中，针对烟气进行监测和采样的监测点位是：监测点 1、监测点 2 和监测点 4；针对烟尘进行监测和采样的监测点位：监测点 1 和监测点 4。

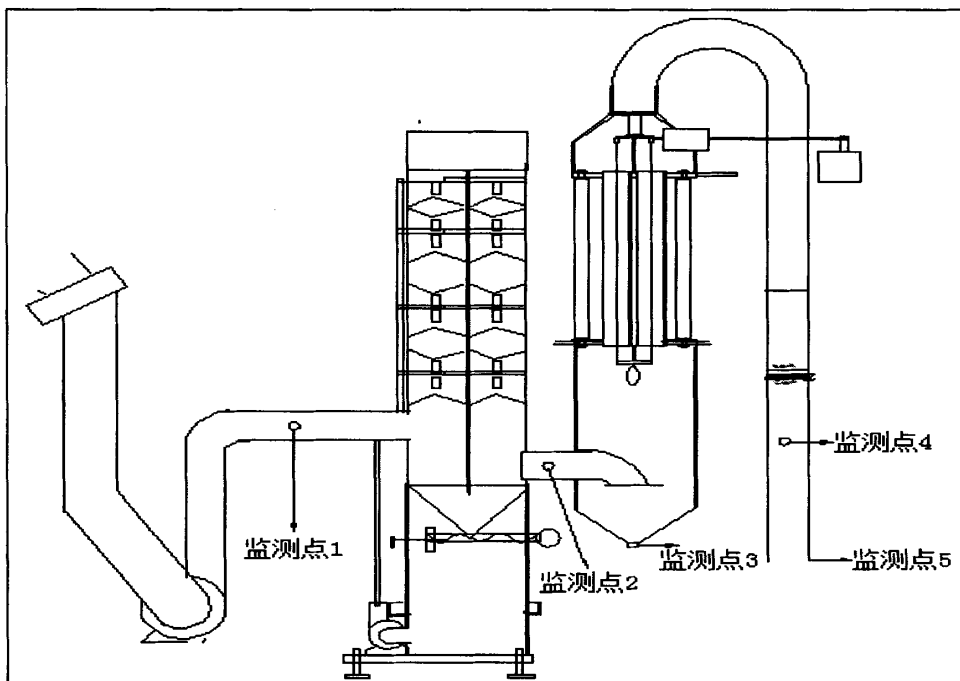


图 2.1 湿法脱硫工艺流程和主要监测点位置分布

2.2.1 烟气的监测和采样

(1) 监测项目

监测点 1 的主要监测项目包括：二氧化硫浓度、氮氧化物浓度、烟尘浓度、烟尘含硫量、利用氢氧化钠溶液所吸收烟气的总体积和总硫含量（主要包括硫酸根和亚硫酸根的含量），以及流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数。

监测点 2 的主要监测项目包括：二氧化硫浓度、氮氧化物浓度、利用氢氧化钠溶液所吸收烟气的总体积和总硫含量（主要包括硫酸根和亚硫酸根的含量），以及烟气的常规监测参数：流量、流速、温度、压强等。

监测点 4 的主要监测项目包括：二氧化硫浓度、氮氧化物浓度、烟尘浓度、烟尘含硫量、利用氢氧化钠溶液所吸收烟气的总体积和总硫含量（主要包括硫酸根和亚硫酸根的含量），以及流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数。

（2）监测方法

利用 testo-350 烟气分析仪对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的二氧化硫浓度、氮氧化物浓度、一氧化碳浓度、氧气含量等项目进行监测。针对烟气中需要监测的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组监测，每组监测需要保证在同一监测时段、同一监测点位对各监测项目的监测时间不得少于半小时。

利用 崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数进行监测。针对烟气中需要监测的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组监测，每组监测需要保证在同一监测时段、同一监测点位对各监测项目的监测时间不得少于半小时。

（3）采样方法

利用 崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）和 崂应 3080C 型烟气预处理器，连接上装有 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的玻璃吸收管，并以氢氧化钠溶液作为烟气吸收液，在各监测点位吸收过滤一定体积的烟气得到烟气吸收液样品，样品保存于玻璃吸收管中，用来分析测定其中的总硫、硫酸根、亚硫酸根的含量。针对烟气中需要采样的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组采样，每组采样需要保证在同一监测时段（半小时）内进行。

2.2.2 烟尘的监测和采样

（1）监测项目

监测点 1 的主要监测项目包括：烟尘浓度、烟尘含硫量，以及流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数。

监测点 4 的主要监测项目包括：烟尘浓度、烟尘含硫量，以及流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数。

（2）监测方法

利用 崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数进行监测。针对烟气中需要监测的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组监测，每组监测需要

保证在同一监测时段、同一监测点位对各监测项目的监测时间不得少于半小时。

(3) 采样方法

利用崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪，在测试仪的采样头上安装已经称重的滤筒，在监测点 1 和监测点 4 处等速采集过滤一定体积的烟气，并对其中的烟尘进行捕捉采集得到烟尘样品，将样品保存于干净纸袋中，带回实验室分析测定其中的烟尘浓度和烟尘含硫量。针对烟气中需要采样的项目，每天对监测点 1 和监测点 4 进行三组采样，每组采样需要保证在同一监测时段（半小时）内进行。

第三节 实验部分

2.3.1 烟气中总硫的测定

2.3.1.1 实验方案

(1) 方法

对于烟气吸收液样品，本研究分别采用以下方法测定其中硫的含量：离子色谱法测定硫酸根含量、双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量、元素分析仪测定总硫含量、硫酸钡重量法测定硫酸根含量。

(2) 仪器和试剂

样品：烟气吸收液。

仪器：testo-350 烟气分析仪，崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代），崂应 3080C 型烟气预处理器，离子色谱仪，元素分析仪，万分之一分析天平，pH 计，电热炉，马弗炉，烘箱，干燥器，玻璃吸收管，200mL 容量瓶（10 个），250mL 烧杯（10 个），离心管（20 个），10mL 移液管（5 个），蒸发皿（6 个），漏斗（4 个），定量滤纸（灰分 0.01%），玻璃棒。

试剂：双氧水（30%），吸收液（0.1mol/L 氢氧化钠溶液），盐酸溶液（1+1），100g/L 氯化钡溶液，17g/L 硝酸银溶液，1g/L 甲基橙指示液，双氧水（30%）。

(3) 实验步骤

监测点位置分布如图 2.1 所示。

利用 testo-350 烟气分析仪对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的二氧化硫浓度、

氮氧化物浓度、一氧化碳浓度、氧气含量等项目进行监测。

利用崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的流量、流速、温度、压强等常规的烟气监测参数进行监测。针对烟气中需要监测的项目，每天进行三组监测，每组监测需要保证在同一监测时段、同一监测点位对各监测项目的监测时间不得少于半小时。

利用崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）和崂应 3080C 型烟气预处理器，连接上装有 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的玻璃吸收管，并以氢氧化钠溶液作为吸收液，在各监测点位吸收过滤一定体积的烟气得到烟气吸收液样品，样品保存于玻璃吸收管中，用来分析测定其中的总硫、硫酸根、亚硫酸根的含量。针对烟气中需要监测的项目，每天进行三组监测，每组监测需要保证在同一监测时段、同一监测点位对各监测项目的监测时间不得少于半小时。

对于已经采集的烟气吸收液样品，先将烟气吸收液和空白吸收液分别转移至一定体积（ $V=200\text{mL}$ ）的棕色容量瓶中定容保存，再采用以下四种方法分别测定其中不同形态的“硫”的含量。

离子色谱法测定烟气吸收液中硫酸根含量：先用移液管分别移取烟气吸收液和空白吸收液 5mL 放入离心管中，再用离子色谱仪分别测定其中的硫酸根含量。

双氧水氧化-离子色谱法测定烟气吸收液中总硫酸根含量：先用移液管分别移取烟气吸收液和空白吸收液 5mL 放入烧杯中，分别加入 5mL 双氧水，摇动混匀，再用移液管分别取混合液 5mL 放入离心管中，最后用离子色谱仪分别测定其中的总硫酸根含量。

元素分析仪测定烟气吸收液中总硫含量：先将 6 个 250mL 烧杯放入烘箱中在 $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h，取出烧杯放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重 M_1 。反复烘干，直至恒重。再用移液管分别移取一定体积（ $V_0=50\text{mL}$ 左右）的烟气吸收液和空白吸收液放入 250mL 烧杯中，置于电热炉上加热蒸发至固体粉末后，将烧杯放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重 M_2 。最后，用元素分析仪测定固体粉末中的总硫含量。

硫酸钡重量法测定烟气吸收液中硫酸根含量：用移液管移取一定体积（ $V_1=150\text{mL}$ 左右）的烟气吸收液，置于 250mL 烧杯中。加 1~2mL 滴甲基橙指示液，滴加盐酸溶液至红色并过量 2mL，加水稀释至约 200mL，盖上表面皿将稀释液在电热炉上煮沸 5min 后，用玻璃棒搅拌溶液并缓慢加入 15mL 氯化钡溶

液，并将电热炉调到低档加热至沉淀良好地形成，然后在常温下静置 12h。再用定量滤纸过滤，用温水洗涤沉淀，直至滤液中无氯离子为止（用硝酸银溶液检验无浑浊现象）。最后将沉淀和滤纸一并移入已烘干至恒重（ m_0 ）的蒸发皿中，灰化完全后，放入马弗炉中在 600℃下灼烧 1h，取出蒸发皿放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重。反复灼烧，直至恒重（ m_1 ）。结果计算如下。

$$C = \frac{(m_1 - m_0) \times 96.06 \times 10^6}{V_1 \times 233.39} \tag{2.1}$$

$$M = C \times V \tag{2.2}$$

$$S = \frac{M}{Q} \times 1000 \tag{2.3}$$

式中：

- C—烟气吸收液定容后得到的试样溶液中硫酸根的浓度，mg/L；
- m_0 —蒸发皿的质量，g； m_1 —沉淀与蒸发皿的质量，g；
- V_1 —所取试样溶液的体积，mL； M—采集烟气中硫酸根总量，mg；
- V—烟气吸收液定容后得到的试样溶液的总体积，L；
- S—采集烟气中硫酸根的浓度，mg/m³； Q—采集烟气的总体积（标干），L。

2.3.1.2 数据记录

（1）离子色谱法测定烟气吸收液中硫酸根含量

表 2.1 硫酸根含量数据记录表

待测试样	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	烟气中 硫酸根浓度	折算为 SO ₂ 的浓度	硫酸根 总量
	mmol/L	L	mg/L	mg/m ³	mg/m ³	g
监测点 1 吸收液	1.4628	0.2	140.43	2050.06	1366.71	1585.72
监测点 2 吸收液	0.0649	0.2	6.23	90.95	60.63	70.35
监测点 4 吸收液	0.0146	0.25	1.40	25.58	17.05	19.79
空白 吸收液	0	0.25	0	—	—	—
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测时段半小时，吸收烟气的体积为 13.7L。					

(2) 双氧水氧化-离子色谱法测定烟气吸收液中总硫酸根含量

表 2.2 总硫酸根含量数据记录表

待测试样	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	烟气中 硫酸根浓度	折算为 SO ₂ 的浓度	硫酸根 总量
	mmol/L	L	mg/L	mg/m ³	mg/m ³	g
监测点 1 吸收液	1.5035	0.2	144.33	2107.01	1404.67	1629.77
监测点 2 吸收液	0.0810	0.2	7.78	113.52	75.68	87.81
监测点 4 吸收液	0.0208	0.25	2.00	36.44	24.29	28.19
空白 吸收液	0	0.25	0	—	—	—
备注	2013 年 4 月 2 日样品, 监测时段半小时, 吸收烟气的体积为 13.7L。					

(3) 元素分析仪测定烟气吸收液中总硫含量

表 2.3 总硫含量数据记录表

待测试样	取样体积	烧杯称重	烧杯称重	总硫 含量	烟气中 总硫浓度	折算为 SO ₂ 的浓度	总硫 质量
	V ₀ mL	M ₁ g	M ₂ g	%	mg/m ³	mg/m ³	g
监测点 1 吸收液	30	61.7049	61.7826	3.23	734.17	1468.34	567.88
监测点 2 吸收液	29	51.7384	51.7438	2.38	39.61	79.22	30.64
监测点 4 吸收液	25	56.7680	56.7706	1.56	12.99	25.98	10.05
空白 吸收液	30	40.5910	40.5912	0	—	—	—
备注	2013 年 4 月 2 日样品, 监测时段半小时, 吸收烟气的体积为 13.7L。						

(4) 硫酸钡重量法测定烟气吸收液中硫酸根含量

表 2.4 硫酸根含量数据记录表

待测试样	m_0	m_1	试样 体积	试样中 硫酸根浓度	试样 总体积	烟气中 硫酸根浓度	折算为 SO ₂ 的浓度
	g	g	mL	mg/L	L	mg/m ³	mg/m ³
监测点 1 吸收液	66.1361	66.1823	150	126.77	0.2	1850.37	1233.58
监测点 2 吸收液	57.2937	57.2946	150	2.47	0.2	35.77	23.85
监测点 4 吸收液	53.3164	53.3166	200	0.41	0.25	7.30	4.87
空白 吸收液	54.1411	54.1417	200	1.23	0.25	—	—
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测时段半小时，吸收烟气的体积为 13.7L。						

(5) 烟气分析仪和自动烟尘（气）测试仪测定烟气基本参数

表 2.5 烟气基本参数记录表

监测点位	T	含尘 量	烟尘标 况体积	标干烟 气流量	烟气 流速	SO ₂	NO _x	O ₂	采集 烟气体积
	℃	mg/m ³	L	m ³ /h	m/s	mg/m ³	mg/m ³	%	L
监测点 1	124	22.6	1708	1541	8.8	1164	340	5.8	13.7
监测点 2	35	—	—	1547	8.3	54.3	332	—	13.7
监测点 4	27	0.99	1721	1553	7.6	22.9	327	6.1	13.7
备注	2013 年 4 月 2 日样品第一次测定，吸收烟气的体积为 13.7L。								

2.3.1.3 结果与讨论

(1) 根据烟气分析仪和烟尘（气）测试仪测定的烟气基本参数，以半小时的标干烟气流量计算，脱硫进口处（监测点 1）二氧化硫的总量为 896.86g，除雾出口处（监测点 4）二氧化硫的总量为 17.78g，可以得到整个石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺对烟气中二氧化硫的去除效率高达 98.02%；脱硫出口处（监测点 2）的二氧化硫总量为 42.00g，可以得到喷淋吸收塔对烟气中二氧化硫的去除效率为 95.32%；湿法静电除雾器对烟气中二氧化硫的去除效率为 58.00%。

(2) 根据双氧水氧化-离子色谱法测定烟气吸收液中总硫酸根的含量，以半小时的标干烟气流量计算，脱硫进口处（监测点 1）总硫酸根的量 1629.77g，除雾出口处（监测点 4）总硫酸根的量 28.19g，可以得到整个石灰石/石膏湿

法烟气脱硫工艺对烟气中总硫酸根的去除效率高达 98.27%；脱硫出口处（监测点 2）总硫酸根的量 of 87.81g，可以得到喷淋吸收塔对烟气中总硫酸根的去除效率为 94.61%；湿法静电除雾器对烟气中总硫酸根的去除效率为 67.90%。（需要补充）

（3）根据元素分析仪测定的烟气吸收液中总硫的含量，以半小时的标干烟气流量计算，脱硫进口处（监测点 1）总硫的量为 567.88g，除雾出口处（监测点 4）总硫的量为 10.05g，可以得到整个石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺对烟气中总硫的去除效率高达 98.23%；脱硫出口处（监测点 2）总硫的量为 30.64g，可以得到喷淋吸收塔对烟气中总硫的去除效率为 94.60%；湿法静电除雾器对烟气中总硫的去除效率为 67.20%。

2.3.2 烟尘中总硫的测定

2.3.2.1 实验方案

（1）方法

本研究采用等速采样过滤称重法^[14]测定烟气中烟尘浓度。利用崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪对烟气中的烟尘进行等速采样，得到烟尘样品滤筒，再用重量法测定烟气中烟尘浓度，最后用离子色谱法测定烟尘样品试液的总硫含量（以硫酸根含量计）。

（2）仪器和试剂

样品：烟尘样品。

仪器：崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪，testo-350 烟气分析仪，离子色谱仪，元素分析仪，超声波清洗机，万分之一分析天平，干燥器，玻璃纤维滤筒（规格 $\Phi 28 \times 71$ ），250mL 烧杯（3 个），离心管（7 个），10mL 移液管（2 个），剪刀。

试剂：去离子水。

（3）实验步骤

监测点位置分布如图 2.1 所示。

利用崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪，在测试仪的采样头上安装已经称重（ m_0 ）的滤筒，在监测点 1 和监测点 4 处等速采集过滤一定体积（ V_0 ）的烟气，并对其中的烟尘进行捕捉采集得到烟尘样品滤筒，将样品保存于干净纸

袋中，带回实验室分析测定烟尘浓度和烟尘含硫量。针对烟气中需要采样的项目，每天对监测点 1 和监测点 4 进行三组采样，每组采样需要保证在同一监测时段内（半小时）进行。

先将样品滤筒和空白滤筒放入烘箱中在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘干 2 小时，然后取出放于干燥器中平衡 30min，冷却至室温后用万分之一分析天平称量至恒重 (m_1)，采样前后滤筒的重量之差为采集的烟尘颗粒物的量。再根据等速采集过滤烟气的体积 (V_0)，计算出监测点 1 和监测点 4 的烟尘浓度 (C)。

再用剪刀将捕集有烟尘颗粒的样品滤筒和空白滤筒剪碎，分别放入 250mL 烧杯中，并加入一定体积 ($V=40\text{mL}$) 的去离子水用来溶解样品。然后，再将烧杯置于超声波清洗机中清洗 30min，使样品充分溶解，取出烧杯用铝箔纸封口，静置 12 小时得到烟尘样品试液和烟尘空白试液。

离子色谱法测定硫酸根含量：先用移液管分别移取烟尘样品试液和烟尘空白试液 5mL 放入离心管中，再用离子色谱仪分别测定其中的硫酸根浓度 (C_1)，并计算出样品试液中硫酸根总量 (S) 和烟尘中硫酸根含量 (W)。

双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量：先用移液管分别移取烟尘样品试液和烟尘空白试液 5mL 放入烧杯中，分别加入 5mL 双氧水，摇动混匀，再用移液管分别移取混合液 5mL 放入离心管中，最后用离子色谱仪分别测定其中的总硫酸根含量。试液的稀释倍数为 2。

2.3.2.2 数据记录

(1) 等速采样过滤计重法测定烟尘浓度

表 2.6 烟尘浓度数据记录表

待测试样	采样前 滤筒重	采样后 滤筒重	烟尘总量	标准状况 烟尘体积	烟气中 烟尘浓度
	mg	mg	mg	L	mg/m^3
监测点 1 样品滤筒	6256.2	6294.8	38.6	1708	22.6
监测点 4 样品滤筒	6533.7	6535.4	1.7	1721	1.0
空白滤筒	5738.9	5738.9	0	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日烟尘样品。				

(2) 离子色谱法测定烟尘试液中硫酸根含量

表 2.7 硫酸根含量数据记录表

待测试样	去离子水 体积	试液中硫酸 根浓度 C_1	试液中硫酸 根总量 S	烟尘总量	烟尘中硫酸 根含量 W
	mL	mmol/L	mg	mg	%
监测点 1 样品试液	40	0.4650	1.7856	38.6	4.63
监测点 4 样品试液	40	0.1310	0.5030	1.7	29.59
空白试液	40	0	0	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日烟尘样品。				

(3) 双氧水氧化-离子色谱法测定烟尘试液中总硫酸根含量

表 2.8 总硫酸根含量数据记录表

待测试样	去离子水 体积	试液中硫酸 根浓度 C_1	试液中硫酸 根总量 S	烟尘总量	烟尘中硫酸 根含量 W
	mL	mmol/L	mg	mg	%
监测点 1 样品试液	40	0.4734	1.8179	38.6	4.71
监测点 4 样品试液	40	0.1395	0.5357	1.7	31.51
空白试液	40	0	0	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日烟尘样品。				

2.3.2.3 结果与讨论

(1) 等速采样过滤计重法测定的脱硫进口处（监测点 1）的烟尘总量为 38.6mg，除雾出口处（监测点 4）的烟尘总量为 1.7mg，可以得到整个石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺对烟气中烟尘的去除效率高达 95.60%。

(2) 离子色谱法测定的脱硫进口处（监测点 1）的烟尘中硫酸根含量为 4.63%，除雾出口处（监测点 4）的烟尘中硫酸根含量为 29.59%。可以看出，通过石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺后，烟尘中的硫酸根含量有了很大的提高。

(3) 双氧水氧化-离子色谱法测定的脱硫出口处(监测点1)的烟尘中硫酸根含量为4.71%，除雾出口处(监测点4)的烟尘中硫酸根含量为31.96%。通过与离子色谱法测定结果的对比可以看出，烟尘中的硫分绝大部分以硫酸根的形式存在，也含有少量的其他形式的硫分。

第四节 本章小结

(1) 由于烟气吸收液中采集的硫分不仅包括气态二氧化硫的硫分，还包括三氧化硫、硫化氢、烟尘、浆液滴等物质中的硫分。因此，若将监测点 1、监测点 2 和监测点 4 测定的硫酸根浓度或者总硫浓度折算为二氧化硫的浓度，则应当不小于各个监测点位实测的二氧化硫浓度。而采用硫酸钡重量法测定的折算二氧化硫的浓度中，仅有监测点 1 不小于该点位的实测二氧化硫浓度，其余两个监测点均不满足要求。据此可知，采用硫酸钡重量法测定烟气吸收液中硫酸根含量时误差较大，无法满足烟气中总硫测定的要求。其他几种方法均可满足上述要求，并且数据之间也具有较好的相关性。

(2) 比较离子色谱法与双氧水氧化-离子色谱法测定的“硫酸根总量”，可知，双氧水-氧化离子色谱法在各个监测点位的测定值均比离子色谱法的测定值高。据此可以推断，两种方法测定的“硫酸根总量”的差值说明烟气吸收液中有一部分的亚硫酸根或亚硫酸氢根在双氧水的作用下转化为硫酸根。采用双氧水氧化-离子色谱法测定的结果能较好地反映出烟气吸收液中总硫酸根的含量。

(3) 比较双氧水氧化-离子色谱法与元素分析仪测定的“折算二氧化硫浓度”，可知，元素分析仪在各个监测点位的测定值均比双氧水氧化-离子色谱法的测定值偏高。据此可以推断，两种方法测定的“折算二氧化硫浓度”的差值说明烟气吸收液中除了含有硫酸根、亚硫酸根或者亚硫酸氢根等形式的硫分以外，还可能含有少量的其他形式的硫分（如：硫化物、难溶性的硫酸盐等）。

(4) 综合比较分析上述四种方法对烟气吸收液中不同形态硫的测定结果，可知，元素分析仪的测定结果能够更加全面地反映出烟气吸收液中不同形态硫的总量，从而能够更加准确地测定烟气中总硫的含量。此外，双氧水氧化-离子色谱法的测定结果与元素分析仪的测定结果十分接近，同样具备较高的准确度，可以近似地反映出烟气中总硫的含量。两种方法的测定结果都可以纳入硫的质量平衡分析。

(5) 比较离子色谱法与双氧水氧化-离子色谱法测定的烟尘中“硫酸根总量”，可知，双氧水氧化-离子色谱法在各个监测点位的测定值均高于离子色谱法的测定值。据此可以推断，各监测点位的烟尘中含有少量的亚硫酸根或亚硫酸氢根在双氧水的作用下转化为硫酸根，采用双氧水氧化-离子色谱法测定的结果能较好地反映出烟尘中硫酸根的含量，可以纳入硫的质量平衡分析。

第三章 石膏中总硫的测定

第一节 前言

石膏作为石灰石/石膏湿法烟气脱硫的副产物，因其品位高、细度好、成本低、产出量大等优点，非常适合应用于建筑材料、土壤改良、化工填料、医药、陶瓷等多种生产生活领域^[34,35,36]。因此，相关行业对石膏中各种成分的测定也有了一定的研究，测定方法也日趋成熟精确。已有学者研究表明，可以先用不同组合配比的酸（以硝酸为主）微波消解石膏样品，再用 ICP-OES 检测石膏样品中的铝、钙、铁、镁、硫等元素的含量，该方法操作简单、检测快速、测量的准确度和精确度都很高，可用于湿法脱硫石膏中常规元素的检测分析^[37]。

目前，湿法脱硫石膏中元素分析的方法主要是国标法：硫酸钡重量法^[38,39]。但是，该方法为化学分析法，操作较复杂，很容易引入其他杂质，不适合多种元素的同时检测。同时，该方法测定石膏中三氧化硫的含量时，直接用盐酸溶解石膏试样，再用硫酸钡重量法测定其中的三氧化硫的量，并没有考虑到石膏中的亚硫酸钙对三氧化硫测定结果的影响。根据王冠杰、王瑞海的研究表明，对于含有亚硫酸钙的石膏样品，如果采用盐酸直接分解石膏样品，就会将部分亚硫酸盐氧化成硫酸盐，使得石膏样品中三氧化硫的测定结果偏高^[40,41]。

针对含有亚硫酸钙的石膏样品，为了满足湿法脱硫石膏中不同形态“硫”的精确测定要求，本研究决定采用“双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定脱硫石膏样品中总硫的含量，采用碘量法测定脱硫石膏样品中亚硫酸钙的含硫量，再用总硫含量减去亚硫酸钙的含硫量得到硫酸钙的含硫量。具体的实验方案设计参考王冠杰等人研究的《石膏中三氧化硫和二氧化硫的检测方法研究》和赵彩虹等人研究的《湿法烟气脱硫产物-石膏成分的分析》^[40,42]。

第二节 监测采样

本论文以天津市杨柳青热电厂作为研究平台，针对石灰石/石膏湿法脱硫工艺所产生的石膏副产物，每两天进行一组采样，持续进行五组采样，并将石膏

样品用塑料密封袋保存。为了保证所采石膏样品的代表性，每组采样需要保证在湿法脱硫工艺稳定运行后进行。如果湿法脱硫工艺运行工况出现异常，需要对所采石膏样品进行标注，并异常情况加以说明，以方便后续的测定分析工作能够更加准确地反映该脱硫工艺实际运行工况。

第三节 实验部分

3.3.1 实验方案

(1) 方法

本研究采用“双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定脱硫石膏样品中总硫的含量，采用碘量法测定脱硫石膏样品中亚硫酸钙的含硫量，再用总硫含量减去亚硫酸钙的含硫量得到硫酸钙的含硫量。最后根据含硫量分别计算出硫酸钙和亚硫酸钙的含量。

同时，为了验证“双氧水氧化-硫酸钡重量法”的准确性，本研究利用元素分析仪对脱硫石膏样品中总硫的含量进行平行测定，与“双氧水氧化-硫酸钡重量法”的测定结果进行对比分析。

(2) 仪器和试剂

样品：脱硫石膏。

仪器：电热炉，马弗炉，万分之一分析天平，元素分析仪，烘箱，蒸发皿，漏斗，定量滤纸（灰分 0.01%），250mL 烧杯，玻璃棒，10mL 移液管，表面皿，锥形瓶，1L 容量瓶，250mL 锥形瓶，酸式滴定管，铁架台，研钵。

试剂：盐酸溶液（1+1），浓硝酸溶液，100g/L 氯化钡溶液，17g/L 硝酸银溶液，1g/L 甲基橙指示液，30%双氧水，pH4.3 的缓冲溶液，0.1012mol/L 硫代硫酸钠标准溶液（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ），0.1mol/L 碘标准溶液（ I_2 ），1%淀粉溶液。

主要试剂的配制方法：

pH4.3 的缓冲溶液：将 42.3g 无水乙酸钠（ CH_3COONa ）溶于水中，加入 80mL 冰乙酸（ CH_3COOH ），加水稀释摇匀，定容于 1L 棕色容量瓶中。

1%淀粉溶液：称取 1g 淀粉，加 5mL 水使其成糊状，在搅拌下加糊状物加到 90mL 沸腾的水中，煮沸 1~2min，冷却，加水稀释至 100mL。使用期为两周。

0.05mol/L 碘标准溶液：将 40g 碘化钾溶于 200mL 水中，再加入 12g 碘，

搅拌完全溶解后, 加入 1mL 盐酸, 加水稀释摇匀, 定容于 1L 棕色容量瓶中。移取 10mL 碘溶液, 用 0.1012mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色后, 加入约 2mL 淀粉溶液, 再继续滴定至蓝色恰好消失, 记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积。化学反应方程式为: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 。碘溶液的浓度按下式进行计算。

$$C_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{2V_1} \quad (3.1)$$

式中:

C_1 —碘溶液的浓度, mol/L;

V_1 —消耗碘溶液的体积, mL;

C_2 —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 —消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

(3) 实验步骤

“双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定脱硫石膏中总硫的含量^[39,40]:

用万分之一分析天平称取 0.2g 石膏样品, 放入 250mL 烧杯中, 用移液管加入 5mL 双氧水和 15mL 缓冲溶液, 搅拌使石膏样品完全分散混匀, 用平头玻璃棒压碎块状样品, 加水稀释至 50mL, 加热煮沸并微沸 5~10min, 取下稍稍冷却, 搅拌加入 10mL 盐酸, 将溶液加热煮沸并微沸 5min。用定量滤纸过滤, 用热水洗涤 10~12 次, 滤液及洗液收集于 500mL 烧杯中, 加水稀释至约 250mL。

盖上表面皿将稀释液在电热炉上煮沸 5min 后, 用玻璃棒搅拌溶液并缓慢加入 15mL 氯化钡溶液, 并将电热炉调到低档加热至沉淀良好地形成, 然后在常温下静置 12h~24h 或在温热处静置至少 4h(仲裁分析必须在常温下静置 12h~24h)。再用慢速定量滤纸过滤, 以温水洗涤沉淀, 直至滤液中无氯离子为止(用硝酸银溶液检验无浑浊现象)。最后将沉淀和滤纸一并移入已烘干至恒重的蒸发皿中, 灰化完全后, 放入马弗炉中在 600℃下灼烧 1h, 取出蒸发皿放于干燥器中平衡 30min, 用万分之一分析天平称重。反复灼烧, 直至恒重。结果按下式进行计算。

$$W_{TS} = \frac{(m_1 - m_2) \times 32.07}{m \times 233.39} \times 100 \quad (3.2)$$

$$W_{CaSO_4} = \frac{(W_{TS} - W_S) \times 136.14}{32.07} \quad (3.3)$$

式中:

W_{TS} —石膏中总硫的含量, %;

m —石膏样品的质量, g;

m_1 —沉淀与蒸发皿的质量, g;

m_0 —蒸发皿的质量, g;

W_{CaSO_4} —石膏中硫酸钙的含量, %;

W_S —石膏中亚硫酸钙的含硫量, %。

碘量法测定脱硫石膏中亚硫酸钙的含硫量^[40,42]:

先将石膏试样充分混匀, 用研钵研磨成粉末状。然后用万分之一分析天平准确称取混匀试样约 1g, 放入 250mL 的锥形瓶中, 加 50mL 去离子水和 10mL 盐酸, 摇动使试样分散均匀。再用移液管加入 10mL 碘标准溶液后摇匀, 在暗处放置 30~60min, 使其完全反应。用 0.1012mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色后, 加入约 2mL 淀粉溶液, 再继续滴定至蓝色恰好消失, 记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积。结果按下式进行计算。

$$W_{CaSO_3} = \frac{(V_2 \times C_2 - V_1 \times C_1 \times 0.5) \times 120.14}{M \times 1000} \times 100 \quad (3.4)$$

$$W_S = W_{CaSO_3} \times 0.2669 \quad (3.5)$$

式中:

W_{CaSO_3} —石膏中亚硫酸钙的含量, %;

W_S —石膏中亚硫酸钙的含硫量, %;

C_1 —碘标准溶液的浓度, mol/L; V_1 —消耗碘标准溶液的体积, mL;

C_2 —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 —消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

M —石膏样品的质量, g。

元素分析仪测定脱硫石膏中的总硫含量:

先用表面皿装取一定量的湿法烟气脱硫的原始石膏样品，用万分之一分析天平对原始石膏样品称重 (M_1)。再将原始石膏样品放入烘箱中 (105 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h，取出表面皿放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重。反复烘干，直至恒重 (M_2)。再取出一定量的烘干石膏样品放于研钵中，用研钵将石膏样品研磨成粉末状。最后，用元素分析仪测定石膏样品中的总硫含量。结果按下式进行计算。

$$W_{H_2O} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (3.6)$$

$$W_{CaSO_4} = \frac{S \times 136.14}{32.07} \quad (3.7)$$

式中：

W_{H_2O} —原始石膏中水分的含量，%。 M_1 —原始石膏的质量，g；

M_2 —烘干石膏的质量，g； S —烘干石膏中总硫的含量，g；

W_{CaSO_4} —烘干石膏中总硫折算为硫酸钙的含量，%。

3.3.2 数据记录

(1) 碘量法测定脱硫石膏中亚硫酸钙的含硫量

表 3.1 脱硫石膏中亚硫酸钙的含硫量

编号	M	C ₁	V ₁	C ₂	V ₂	W _S	W _{CaSO₃}
	g	mol/L	mL	mol/L	mL	%	%
石膏样品 1-1	1.0095	0.0483	10	0.1012	9.50	0.01	0.03
石膏样品 1-2	1.0021		10		9.45	0.02	0.06
石膏样品 1-3	1.0088		10		9.47	0.01	0.05
备注	标定碘溶液的平均浓度为 0.0483mol/L， 烘干石膏中亚硫酸钙的平均含量为 0.05%， 烘干石膏中亚硫酸钙的平均含硫量为 0.01%。						

第三章 石膏中总硫的测定

表 3.2 碘溶液的标定

编号	测定亚硫酸钙实验前				测定亚硫酸钙实验后			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
V ₂	9.55	9.54	9.54	9.54	9.54	9.55	9.56	9.55
C ₂	0.1012				0.1012			
V ₁	10	10	10	10	10	10	10	10
C ₁	0.0483	0.0483	0.0483	0.0483	0.0483	0.0483	0.0484	0.0483
备注	在测定亚硫酸钙含量前后，标定碘溶液的平均浓度为 0.0483mol/L。							

(2) “双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定脱硫石膏中总硫含量

表 3.3 脱硫石膏中总硫的含量

编号	m	m ₀	m ₁	W _{Ts}	W _S	W _{CaSO₄}
	g	g	g	%	%	%
石膏样品 1-1	0.2032	49.7490	49.9292	12.19	0.01	51.71
石膏样品 1-2	0.2043	53.0972	53.2819	12.42		52.68
石膏样品 1-3	0.1988	52.1886	52.3716	12.65		53.66
备注	烘干石膏中总硫的平均含量为 12.42%， 烘干石膏中硫酸钙的平均含量为 52.68%。					

(3) 元素分析仪测定脱硫石膏中总硫含量

表 3.4 脱硫石膏中总硫含量

待测试样	原始石膏重量	烘干石膏重量	原始石膏水分含量	烘干石膏总硫含量	折算为硫酸钙的含量
	g	g	%	%	%
石膏样品1-1	15.0498	11.6719	22.44	12.47	52.94
				12.53	53.19
石膏样品1-2	15.0690	11.4605	23.95	13.57	57.61
				13.74	58.33
备注	原始石膏中水分的平均含量为 23.20%， 烘干石膏中总硫的平均含量为 13.08%， 烘干石膏中总硫折算为硫酸钙的平均含量为 55.52%。				

3.3.3 结果与讨论

对于 2013 年 4 月 16 日脱硫石膏样品中总硫的测定结果，主要有以下几点：

(1) 根据“碘量法”和“双氧水氧化-硫酸钡重量法”的测定结果，烘干后的脱硫石膏中亚硫酸钙的平均含量为 0.05%，亚硫酸钙的平均含硫量为 0.01%，总硫的平均含量为 12.42%，硫酸钙的平均含量为 52.68%。

(2) 根据元素分析仪的测定结果，烘干后的脱硫石膏中总硫的平均含量为 13.08%，将总硫全部折算为硫酸钙的平均含量为 55.52%，与“碘量法”和“双氧水氧化-硫酸钡重量法”的测定结果十分接近。

(3) 原始石膏（湿石膏）中水分的平均含量为 23.20%，考虑到水分在原始石膏中所占的比例，可以计算出原始石膏中总硫的平均含量为 10.04%，将总硫全部折算为硫酸钙的平均含量为 42.63%。

第四节 本章小结

(1) 根据元素分析仪与“碘量法”和“双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定的烘干后脱硫石膏中总硫和硫酸钙的平均含量，可知，元素分析仪的测定值均比“碘量法”和“双氧水氧化-硫酸钡重量法”的测定值偏高。据此可以推断，湿法脱硫石膏中除了含有硫酸钙和亚硫酸钙形式的硫分以外，还可能含有少量的其他形式的硫分。

(2) 综合比较分析上述两种方法对湿法脱硫石膏中不同形态硫的测定结果，元素分析仪的测定结果能够更加全面地反映出石膏中不同形态硫的总量。此外，这两种测定方法的测定结果十分接近，数据之间具有较好的相关性，说明采用“碘量法”和“双氧水氧化-硫酸钡重量法”测定的结果不仅具备较高的准确度，还可以同时反映出脱硫石膏中总硫、硫酸钙和亚硫酸钙的含量水平。两种方法的测定结果都可以纳入硫的质量平衡分析。

第四章 循环液、除雾残留液和烟气冷凝液中总硫的测定

第一节 前言

本论文所研究的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺中涉及到的含硫液相介质主要包括：喷淋循环液、除雾残留液和烟气冷凝液。在这些液相介质中，“硫”的存在形式多种多样，包括：硫酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、硫离子（很少）等。为了探究该湿法脱硫工艺运行过程中硫的平衡状况，必须对喷淋循环液、除雾残留液和烟气冷凝液中各种形态的“硫”进行测定分析。

对于工业循环冷却水和锅炉用水中硫酸根的测定，国家规定的标准方法是：硫酸钡重量法和电位滴定法^[16]。但是，该方法仅适用于硫酸根含量不小于 10mg/L 的水样中硫酸根的测定。其中，硫酸钡重量法的测定原理是：在酸性条件下使硫酸盐与氯化钡发生反应，生成硫酸钡沉淀，经过滤干燥称重后，根据硫酸钡质量可求出样品中硫酸根的含量。电位滴定法的测定原理是：以铅电极作为指示电极，在 pH=4 的条件下，用高氯酸铅标准溶液电位滴定 75%乙醇体系中的硫酸根离子，此时能定量地生成硫酸铅沉淀，过量的铅离子使电位产生突跃，从而求出滴定终点。水样中如果有重金属、钙、镁等离子以及磷酸盐和聚磷酸盐都会影响测定结果的准确性^[16]。

邱勋鹏等采用间接光度法测定水和废水中硫酸盐^[17]。其主要原理是：在稀酸介质定量地加入铬酸钡悬浮液，使铬酸钡与硫酸根反应生成硫酸钡沉淀。煮沸并调节溶液的 pH 值后进行离心操作，最后在 420nm 波长处以水作参比测定上清液中铬酸根的浓度，检出限为 0.48 $\mu\text{g/mL}$ 。该方法操作简便、快速、准确度高，克服了铬酸钡光度法测定水中硫酸盐的操作复杂、误差大、耗时长等缺点，避免了经典硫酸钡比浊法严格的操作条件，更加具有实用性。曹殿芳等采用离子色谱法测定环境工程样品中的硫酸根离子，所使用的离子色谱仪是 Dionex-2120i 型离子色谱仪，检出下限是 40ppb，相对偏差小于 3%^[25]。

对于水样中亚硫酸根和硫离子的测定，国家尚未规定标准方法。简新立采用库仑法联合测定水样中硫化物和亚硫酸盐类，取得了很好的效果^[18]。该方法测定范围较广，对硫离子的测定范围是 0.017~1.5mg/L，对亚硫酸根的测定范围

0.04~2.5mg/L; 并且不需要配制标准溶液, 直接根据电解电流和电解时间求得待测物质的含量, 减少了误差的来源; 避免了亚硫酸根对硫离子测定的干扰, 能够同时测定试样中的亚硫酸根和硫离子。

对于水样中亚硫酸根和亚硫酸氢根的测定, 国家尚未规定标准方法。方梅等采用分光光度法测定水样中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐, 该方法简便快速, 但测定结果会受到水样中硫离子的干扰^[19]。

针对含有硫酸根、亚硫酸根、亚硫酸氢根等的液体样品, 为了满足湿法脱硫工艺中产生的喷淋循环液、除雾残留液和烟气冷凝液中不同形态“硫”的精确测定要求, 本研究决定采用离子色谱法测定硫酸根含量, 采用双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量(包括亚硫酸根氧化而成的硫酸根), 采用元素分析仪测定总硫含量, 同时, 采用硫酸钡重量法测定样品中的硫酸根含量, 并与离子色谱法的测定结果进行对比分析。

第二节 监测采样

本论文以天津市华能杨柳青热电厂作为研究平台, 并在所研究的石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺中主要设置了 5 个监测点位, 湿法脱硫工艺流程和主要监测点位置分布如图 4.1 所示。其中, 针对循环液进行监测和采样的监测点位是: 溢流塔顶部和溢流塔底部; 针对除雾残留液和烟气冷凝液进行监测和采样的监测点位是: 监测点 3 和监测点 5。

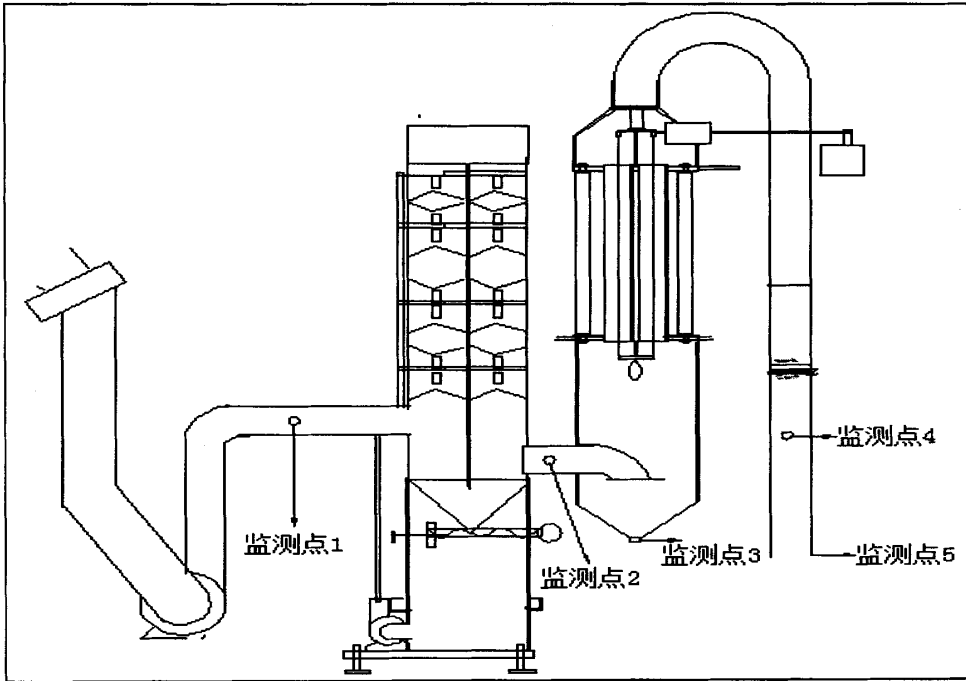


图 4.1 湿法脱硫工艺流程和主要监测点位置分布

4.2.1 循环液的监测和采样

(1) 监测项目

溢流塔顶部的主要监测项目包括：顶部循环液的总体积、pH 值、硫酸根浓度、亚硫酸根浓度、总硫含量。

溢流塔底部的主要监测项目包括：底部循环液的总体积、pH 值、硫酸根浓度、亚硫酸根浓度、总硫含量。

(2) 监测方法

利用离子色谱法和元素分析仪对所采集的循环液样品中的硫酸根含量、亚硫酸根含量、总硫含量进行分析测定。同时，也可以利用硫酸钡重量法测定循环液样品中的硫酸根含量，并与离子色谱法的测定结果进行对比分析。

(3) 采样方法

利用崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）和崂应 3080C 型烟气预处理器，连接上装有 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的玻璃吸收管，并以氢氧化钠溶液作为

烟气吸收液，针对烟气中需要采样的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组采样，每组采样需要保证在同一监测时段（半小时）内进行。

利用 500mL 的聚乙烯塑料瓶作为采样瓶，在溢流塔顶部和溢流塔底部分别采集一次循环液作为一组采样。每天在对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气进行采样前和进行采样后，各需要对溢流塔顶部和溢流塔底部的循环液进行一组采样，并尽量保证循环液的前后两组采样与监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气的每组采样在同一监测时段（半小时）内进行，从而方便分析每一监测时段内循环液中累积的硫酸根的量 and 总硫的量。

4.2.2 除雾残留液和烟气冷凝液的监测和采样

（1）监测项目

监测点 3 的主要监测项目包括：除雾残留液的总体积、pH 值、硫酸根浓度、亚硫酸根浓度、总硫含量。

监测点 5 的主要监测项目包括：烟气冷凝液的总体积、pH 值、硫酸根浓度、亚硫酸根浓度、总硫含量。

（2）监测方法

利用离子色谱法和元素分析仪对所采集的除雾残留液和烟气冷凝液样品中的硫酸根含量、亚硫酸根含量、总硫含量进行分析测定。同时，也可以利用硫酸钡重量法测定除雾残留液和烟气冷凝液样品中的硫酸根含量，并与离子色谱法的测定结果进行对比分析。

（3）采样方法

利用崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）和崂应 3080C 型烟气预处理器，连接上装有 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的玻璃吸收管，并以氢氧化钠溶液作为烟气吸收液，针对烟气中需要采样的项目，每天对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 进行三组采样，每组采样需要保证在同一监测时段（半小时）内进行。

利用容量为 19 升的 PC 材质（聚碳酸酯）纯净水桶作为采样瓶，每天在对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气进行监测前需要放空监测点 3 处的除雾残留液，进行监测时需要在监测点 3 和监测点 5 分别收集一次监测时段内产生的除雾残留液和烟气冷凝液作为一组采样，并尽量保证除雾残留液和烟气冷凝液的每组采样与监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气的每组采样在同一监测时段

(半小时)内进行,从而方便分析每一监测时段内产生的除雾残留液和烟气冷凝液的总量以及其中的硫酸根的量 and 总硫的量。

第三节 实验部分

4.3.1 循环液中总硫的测定

4.3.1.1 实验方案

(1) 方法

对于喷淋循环液样品,本研究分别采用以下方法测定其中硫的含量:离子色谱法测定硫酸根含量、双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量、元素分析仪测定总硫含量、硫酸钡重量法测定硫酸根含量。

(2) 仪器和试剂

样品:喷淋循环液。

仪器:戴安 ICS900 离子色谱仪,元素分析仪,电热炉,马弗炉,万分之一分析天平, pH 计,电热炉, 250mL 烧杯 (6 个),离心管 (6 个), 10mL 移液管 (4 个),蒸发皿,漏斗,定量滤纸 (灰分 0.01%),玻璃棒。

试剂:双氧水 (30%),盐酸溶液 (1+1), 100g/L 氯化钡溶液, 17g/L 硝酸银溶液, 1g/L 甲基橙指示液。

(3) 实验步骤

监测点位置分布如图 4.1 所示。

利用 500mL 的聚乙烯塑料瓶作为采样瓶,在溢流塔顶部和溢流塔底部分别采集一次循环液作为一组采样。每天在对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气进行监测采样前和进行监测采样后,各需要对溢流塔顶部和溢流塔底部的循环液进行一组采样,并尽量保证循环液的前后两组采样与监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气的每组采样在同一监测时段 (半小时) 内进行,从而方便分析每一监测时段内循环液中累积的硫酸根的量 and 总硫的量。

先调查顶部溢流塔和底部浓缩池的容积,分别计算出顶部循环液和底部循环液的总体积 (V)。再用 pH 计分别测定顶部循环液和底部循环液的 pH 值,然后采用以下方法测定其中硫的含量。

离子色谱法测定硫酸根含量：先将顶部循环液和底部循环液过滤，用移液管分别移取 5mL 滤液和 5mL 去离子水放入离心管中作为待测试样和空白试样，最后用离子色谱仪测定其中的硫酸根含量。

双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量：将顶部循环液和底部循环液过滤，用移液管分别移取 5mL 滤液和 5mL 去离子水放入 250mL 烧杯中，再分别加入 5mL 双氧水，摇匀，再分别取 5mL 混合液放入离心管中作为待测试样和空白试样，最后用离子色谱仪测定其中的总硫酸根含量。循环液的稀释倍数为 2。

元素分析仪测定总硫含量：将 2 个 250mL 烧杯放入烘箱中在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘干 2h，取出烧杯放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重 M_1 。反复烘干，直至恒重。用移液管分别移取一定体积 ($V_0=100\text{mL}$) 的顶部循环液和底部循环液放入 250mL 烧杯中，置于电热炉上加热蒸发至固体粉末后，将烧杯放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重 M_2 。最后，用元素分析仪测定固体粉末中的总硫含量。

硫酸钡重量法测定硫酸根含量：先用定量滤纸过滤一定体积的顶部循环液和底部循环液，用移液管移取一定体积 ($V_1=10\text{mL}$) 的滤液放入 500mL 烧杯中，滴加 2 滴甲基橙指示液，再滴加盐酸溶液至红色并过量 2mL，加入 200mL 去离子水稀释至约 400mL，盖上表面皿将稀释液在电热炉上煮沸 5min 后，用玻璃棒搅拌溶液并缓慢加入 50mL (如果测定出口烟气吸收液，需加 20mL 氯化钡溶液) 氯化钡溶液，并将电热炉调到低档加热至沉淀良好地形成，然后在常温下静置 12h。再用定量滤纸过滤，用温水洗涤沉淀，直至滤液中无氯离子为止 (用硝酸银溶液检验无浑浊现象)。最后将沉淀和滤纸一并移入已烘干至恒重 (m_0) 的蒸发皿中，灰化完全后，放入马弗炉中在 600°C 下灼烧 1h，取出蒸发皿放于干燥器中平衡 30min，用万分之一分析天平称重。反复灼烧，直至恒重 (m_1)。结果按下式进行计算：

$$C = \frac{(m_1 - m_0) \times 96.06 \times 10^6}{V_1 \times 233.39} \quad (4.1)$$

$$M = C \times V \times 10^{-3} \quad (4.2)$$

式中:

C—硫酸根的质量浓度, mg/L;

m_0 —蒸发皿的质量, g;

m_1 —沉淀与蒸发皿的质量, g;

V_1 —所取试样溶液的体积, mL;

M—采集顶部循环液或底部循环液中硫酸根总量, g;

V—采集顶部循环液或底部循环液的总体积, L。

4.3.1.2 数据记录

(1) 离子色谱法测定硫酸根含量

表 4.1 硫酸根含量数据记录表

待测试样	pH 值	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	硫酸根 总量
		mmol/L	L	mg/L	g
溢流塔顶部 喷淋循环液	7.95	7.8239	2300	751.57	1728.60
溢流塔底部 喷淋循环液	8.90	8.0078	3700	769.23	2846.15
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测前采样，监测时段半小时。				
溢流塔顶部 喷淋循环液	6.95	10.8821	2300	1044.68	2402.76
溢流塔底部 喷淋循环液	7.53	10.2155	3700	980.69	3628.55
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测后采样，监测时段半小时。				

(2) 双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量

表 4.2 总硫酸根含量数据记录表

待测试样	pH 值	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	硫酸根 总量
		mmol/L	L	mg/L	g
溢流塔顶部 喷淋循环液	7.95	19.0655	2300	1831.43	4212.30
溢流塔底部 喷淋循环液	8.90	19.7117	3700	1893.50	7005.96
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测前采样，监测时段半小时。				
溢流塔顶部 喷淋循环液	6.95	22.3044	2300	2141.22	4924.81
溢流塔底部 喷淋循环液	7.53	22.0162	3700	2113.56	7820.17
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测后采样，监测时段半小时。				

(3) 元素分析仪测定总硫含量

表 4.3 总硫含量数据记录表

待测试样	取样体积 V_0	烧杯重 M_1	烧杯重 M_2	总硫 含量	试样 总体积	总硫 质量
	mL	g	g	%	L	g
溢流塔顶部 喷淋循环液	100	74.6102	75.2410	11.33	2300	1644.32
溢流塔底部 喷淋循环液	100	59.5819	59.8844	23.31	3700	2608.97
空白	100	63.3245	63.3244	0	0.2	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测后采样，监测时段半小时。					

(4) 硫酸钡重量法测定硫酸根含量

表 4.4 硫酸根含量数据记录表

待测试样	m ₀	m ₁	取样体积	硫酸根浓度	试样总体积	硫酸根总量
	g	g	mL	mg/L	L	g
溢流塔顶部 喷淋循环液	60.5787	60.6165	10	1520	2300	3496
溢流塔底部 喷淋循环液	64.4774	64.5119	10	1420	3700	5254
空白	60.3327	60.3326	10	0	—	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测后采样，监测时段半小时。					

4.3.1.3 数据分析

(1) 根据离子色谱法对监测前后采集样品的测定结果，可知，在监测时段（半小时）内溢流塔顶部循环液和溢流塔底部循环液中累积的硫酸根总量分别为 674.16g 和 782.4g，其中的含硫量分别为 224.72g 和 260.80g。

(2) 根据双氧水氧化-离子色谱法对监测前后采集样品的测定结果，可知，在监测时段（半小时）内溢流塔顶部循环液和溢流塔底部循环液中累积的硫酸根总量分别为 712.51g 和 814.21g，其中的含硫量分别为 237.50g 和 271.40g。

(3) 根据元素分析仪对监测后采集样品的测定结果，可知，在监测时段（半小时）内溢流塔顶部循环液和溢流塔底部循环液中总硫质量分别为 2663.74g 和 2608.97g，全部折算为硫酸根的量分别为 7991.22g 和 7826.91g。

(4) 根据硫酸钡重量法对监测后采集样品的测定结果，可知，在监测时段（半小时）内溢流塔顶部循环液和溢流塔底部循环液中硫酸根总量分别为 3496g 和 5254g，其中的含硫量分别为 1165.33g 和 1751.33g。

4.3.2 除雾残留液和烟气冷凝液中总硫的测定

4.3.2.1 实验方案

(1) 方法

对于除雾残留液和烟气冷凝液样品，本研究分别采用以下方法测定其中硫的含量：离子色谱法测定硫酸根含量、双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含

量、元素分析仪测定总硫含量、硫酸钡重量法测定硫酸根含量。

(2) 仪器和试剂

样品：除雾残留液和烟气冷凝液。

仪器：离子色谱仪，元素分析仪，电热炉，马弗炉，万分之一分析天平，PH 计，电热炉，250mL 烧杯（6 个），离心管（6 个），10mL 移液管（4 个），蒸发皿，漏斗，定量滤纸（灰分 0.01%），玻璃棒。

试剂：双氧水（30%），盐酸溶液（1+1），100g/L 氯化钡溶液，17g/L 硝酸银溶液，1g/L 甲基橙指示液。

(3) 实验步骤

监测点位置分布如图 4.1 所示。

利用容量为 19 升的 PC 材质（聚碳酸酯）纯净水桶作为采样瓶，每天在对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气进行监测采样前需要放空监测点 3 处的除雾残留液，进行监测时需要在监测点 3 和监测点 5 分别收集一次监测时段内产生的除雾残留液和烟气冷凝液作为一组采样，并尽量保证除雾残留液和烟气冷凝液的每组采样与监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气的每组采样在同一监测时段（半小时）内进行，从而方便分析每一监测时段内产生的除雾残留液和烟气冷凝液的总量以及其中的硫酸根的量 and 总硫的量。

脱硫装置稳定运行，在对监测点 1、监测点 2 和监测点 4 的烟气进行监测采样期间，同时需要在监测点 3 收集运行期间的除雾残留液，在监测点 5 收集运行期间的出口烟气冷凝液。先用量筒分别测定除雾残留液和出口烟气冷凝液的总体积（V），再用 pH 计分别测定除雾残留液和出口烟气冷凝液的 pH 值，采用以下方法测定其中硫的含量。

离子色谱法测定硫酸根含量：将除雾残留液和出口烟气冷凝液过滤，用移液管分别移取滤液 2mL 放入 250mL 烧杯中，再分别加入 20mL 去离子水稀释，摇匀，再各取 5mL 试样放入离心管中，用离子色谱仪测定其中的硫酸根含量。除雾液和冷凝液的稀释倍数为 11。

双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量：将除雾残留液和出口烟气冷凝液过滤，用移液管分别移取滤液 2mL 放入 250mL 烧杯中，再分别加入 20mL 去离子水稀释，各加入 8mL 双氧水，摇匀，再各取 5mL 试样放入离心管中，用离子色谱仪测定其中的总硫酸根含量。除雾液和冷凝液的稀释倍数为 15。

元素分析仪测定总硫含量：将 2 个 250mL 烧杯放入烘箱中在 $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 下

烘干 2h, 取出烧杯放于干燥器中平衡 30min, 用万分之一分析天平称重 M_1 。反复烘干, 直至恒重。用移液管分别移取一定体积 ($V_0=100\text{mL}$) 的除雾残留液和出口烟气冷凝液放入 250mL 烧杯中, 置于电热炉上加热蒸发至固体粉末后, 将烧杯放于干燥器中平衡 30min, 用万分之一分析天平称重 M_2 。最后, 用元素分析仪测定固体粉末中的总硫含量。

硫酸钡重量法测定硫酸根含量: 先用定量滤纸过滤一定体积 ($V_1=5\text{mL}$) 的除雾残留液和出口烟气冷凝液, 用移液管移取一定体积 ($V_1=5\text{mL}$) 的滤液放入 500mL 烧杯中, 滴加 2 滴甲基橙指示液, 再滴加盐酸溶液至红色并过量 2mL, 加入 200mL 去离子水稀释至约 400mL, 盖上表面皿将稀释液在电热炉上煮沸 5min 后, 用玻璃棒搅拌溶液并缓慢加入 50mL (如果测定出口烟气吸收液, 需加 20mL 氯化钡溶液) 氯化钡溶液, 并将电热炉调到低档加热至沉淀良好地形成, 然后在常温下静置 12h。再用定量滤纸过滤, 用温水洗涤沉淀, 直至滤液中无氯离子为止 (用硝酸银溶液检验无浑浊现象)。最后将沉淀和滤纸一并移入已烘干至恒重 (m_0) 的蒸发皿中, 灰化完全后, 放入马弗炉中在 600°C 下灼烧 1h, 取出蒸发皿放于干燥器中平衡 30min, 用万分之一分析天平称重。反复灼烧, 直至恒重 (m_1)。结果按下式进行计算:

$$C = \frac{(m_1 - m_0) \times 96.06 \times 10^6}{V_2 \times 233.39} \quad (4.3)$$

$$M = C \times V \times 10^{-3} \quad (4.4)$$

$$S = \frac{M}{Q} \quad (4.5)$$

式中:

C —硫酸根的质量浓度, mg/L ;

m_0 —蒸发皿的质量, g ;

m_1 —沉淀与蒸发皿的质量, g ;

V_1 —所取试样溶液的体积, mL ;

M —采集除雾残留液或出口烟气冷凝液中硫酸根总量, g ;

V —采集除雾残留液或出口烟气冷凝液的总体积, L 。

S —烟气雾滴和水汽中硫酸根的浓度, mg/L ;

Q —半小时烟气的总体积 (标干), L 。

4.3.2.2 数据记录

(1) 离子色谱法测定硫酸根含量

表 4.5 硫酸根含量数据记录表

待测试样	pH 值	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	硫酸根 总量
		mmol/L	L	mg/L	g
监测点 3 除雾残留液	2.70	45.6950	8.1	4386.72	35.53
监测点 5 烟气冷凝液	2.55	0.9559	2.00	91.77	0.18
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测时段半小时。				

(2) 双氧水氧化-离子色谱法测定总硫酸根含量

表 4.6 总硫酸根含量数据记录表

待测试样	pH 值	硫酸根 浓度	试样 总体积	硫酸根 含量	硫酸根 总量
		mmol/L	L	mg/L	g
监测点 3 除雾残留液	2.70	72.1602	8.10	6927.38	56.11
监测点 5 烟气冷凝液	2.55	17.7825	2.00	1707.12	3.40
空白	—	0.0000	0.2	0	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品，监测时段半小时。				

(3) 元素分析仪测定总硫含量

表 4.7 总硫含量数据记录表

待测试样	取样体积 V_0	烧杯重 M_1	烧杯重 M_2	总硫 含量	试样 总体积	总硫 质量
	mL	g	g	%	L	g
监测点 3 除雾残留液	100	67.4361	68.3580	25.05	8.10	18.71
监测点 5 烟气冷凝液	100	92.4616	92.7704	21.57	2.00	1.33
空白	100	63.3245	63.3244	0	0.2	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品, 监测时段半小时。					

(4) 硫酸钡重量法测定硫酸根含量

表 4.8 硫酸根含量数据记录表

待测试样	m_0	m_1	取样体积 V_1	硫酸根浓度	试样总体积	硫酸根总量
	g	g	mL	mg/L	L	g
监测点 3 除雾残留液	53.3160	53.4017	5	7050	8.1	57.11
监测点 5 烟气冷凝液	54.1407	54.1645	5	1959	2	3.92
空白	60.3327	60.3326	5	0	—	0
备注	2013 年 4 月 2 日样品, 监测时段半小时。					

4.3.2.3 数据分析

(1) 根据离子色谱法测定的结果, 可知, 在监测时段(半小时)内采集的除雾残留液和烟气冷凝液中的硫酸根总量分别为 35.53g 和 0.18g, 其中的含硫量分别为 11.84g 和 0.06g。

(2) 根据双氧水氧化-离子色谱法测定的结果, 可知, 在监测时段(半小时)内采集的除雾残留液和烟气冷凝液中的硫酸根总量分别为 56.11g 和 3.40g, 其中的含硫量分别为 18.70g 和 1.13g。

(3) 根据元素分析仪测定的结果, 可知, 在监测时段(半小时)内采集的除雾残留液和烟气冷凝液中的总硫的量分别为 18.71g 和 1.33g, 全部折算为硫酸根的量分别为 56.13g 和 3.99g。

(4) 根据硫酸钡重量法测定的结果, 可知, 在监测时段(半小时)内采集的除雾残留液和烟气冷凝液中的硫酸根总量分别为 57.11g 和 3.92g, 其中的含硫量分别为 19.04g 和 1.31g。

(5) 根据以上测定结果可知, 双氧水氧化-离子色谱法与元素分析仪对除雾残留液的测定结果十分接近, 都略小于硫酸钡重法的测定值; 元素分析仪和硫酸钡重量法对烟气冷凝液的测定结果十分接近, 都略大于双氧水氧化-离子色谱法的测定值。

第四节 本章小结

(1) 离子色谱法测定的监测时段(半小时)内溢流塔循环液中累积的“硫酸根总量”为 1456.56g, 其中含硫总量为 485.52g。双氧水氧化-离子色谱法测定的溢流塔循环液中累积的“硫酸根总量”为 1526.72g, 其中含硫总量为 508.91g。可知, 双氧水-氧化离子色谱法对溢流塔循环液中累积的“硫酸根总量”的测定值高于离子色谱法的测定值。据此可以推断, 两种方法测定的累积“硫酸根总量”的差值说明溢流塔循环液中有一部分的亚硫酸根或亚硫酸氢根在双氧水的作用下转化为硫酸根, 也说明循环液中硫元素主要以硫酸根的形式存在。采用双氧水氧化-离子色谱法测定的结果能较好地反映出溢流塔循环液中累积的“硫酸根总量”。

(2) 元素分析仪测定的监测后溢流塔循环液中总硫质量为 4253.29g, 全部折算为硫酸根的量 12759.87g。双氧水氧化-离子色谱法测定的监测后溢流塔循环液中硫酸根总量为 12744.98g, 其中含硫总量为 4248.33g, 略小于元素分析仪的测定结果。据此可以推断, 该溢流氧化工艺氧化比较充分, 溢流塔循环液中的硫分主要以硫酸根的形式存在。

(3) 由于硫酸钡重量法的测定过程为手动化学分析, 误差较大, 而双氧水氧化-离子色谱法和元素分析仪的测定以仪器测定为主, 准确度较高。通过对比分析双氧水氧化-离子色谱法和元素分析仪的测定结果, 可知, 二者测定的监测后溢流塔循环液中硫酸根总量十分接近, 同样具备较高的准确度, 可以近似地反映出烟气中总硫的含量。两种方法的测定结果都可以纳入硫的质量平衡分析。

(4) 比较离子色谱法与双氧水氧化-离子色谱法测定的“硫酸根总量”, 可知, 双氧水-氧化离子色谱法对除雾残留液和烟气冷凝液的测定值均比离子色谱法的测定值高。据此可以推断, 两种方法测定的“硫酸根总量”的差值说明烟气吸收液中有一部分的亚硫酸根或亚硫酸氢根在双氧水的作用下转化为硫酸根。采用双氧水氧化-离子色谱法测定的结果能较好地反映出烟气吸收液中总硫酸根的含量。

(5) 由于硫酸钡重量法的测定过程为手动化学分析, 误差较大, 而双氧水氧化-离子色谱法和元素分析仪的测定以仪器测定为主, 准确度较高。通过对比分析双氧水氧化-离子色谱法和元素分析仪的测定结果, 可知, 二者测定的除雾残留液中硫酸根总量十分接近, 但对于烟气冷凝液, 元素分析仪测定的“硫元素折算的硫酸根总量”大于双氧水氧化-离子色谱法测定的结果。据此可以推断, 在烟囱出口采集的烟气冷凝液中, 除了含有硫酸根、亚硫酸根或者亚硫酸氢根形式的硫分以外, 还可能含有少量的其他形式的硫分(如: 硫化物、难溶性的硫酸盐等)。

(6) 综合比较分析上述四种方法对烟气吸收液中不同形态硫的测定结果, 可知, 元素分析仪的测定结果能够更加全面地反映出除雾残留液和烟气冷凝液中不同形态硫的总量, 从而能够更加准确地测定烟气中总硫的含量。此外, 双氧水氧化-离子色谱法的测定结果与元素分析仪的测定结果十分接近, 同样具备较高的准确度, 可以近似地反映出烟气中总硫的含量。两种方法的测定结果都可以纳入硫的质量平衡分析。

第五章 硫平衡分析和主要环节分析

第一节 硫平衡分析

5.1.1 前言

探究石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺中硫元素的迁移转化规律以及对湿法脱硫过程进行硫元素的质量平衡分析,是评价现有湿法烟气脱硫工艺运行状况的重要环节,其目的主要是为了分析各种含硫污染物的产生、排放和控制与湿法脱硫工艺运行过程之间的关系,掌握湿法脱硫过程中主要的污染环节和各环节主要的含硫污染物,从而更加有针对性地对各个污染环节和主要的含硫污染物采取一系列有效的控制措施和综合防治办法。

借鉴朱法华等^[10]对燃煤电厂 SO_2 排放量确定方法的研究成果,本研究采用“硫元素平衡法”对石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺的全过程进行硫平衡分析,需要掌握煤燃烧后的各种产物中硫元素的分布情况。煤中的硫分经过燃烧后的主要去向有:存在于煤渣中,存在于煤灰中,存在于脱硫石膏中,存在于脱硫废水中,经过烟囱排入大气环境。“硫元素平衡法”的关键在于利用这五部分的硫分总和等于燃煤中的硫分,建立起一个硫元素的质量平衡关系。根据这一平衡关系,在已知煤渣、煤灰、脱硫石膏、脱硫废水和燃煤中的含硫量时,就可以确定湿法脱硫排烟中的硫分总量。再根据脱硫排烟中气态 SO_2 的监测数据,即可确定石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺排烟中含硫细颗粒物和含硫浆液滴排放的硫分总量。

物料平衡的方法是工程分析常用的方法之一,能够全面分析工艺过程中的各种污染物,计算结果的准确度高,但过程复杂,操作繁琐,难度较大。本研究对湿法烟气脱硫工艺全过程进行硫元素的质量平衡分析,是在深入了解石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺的基础上,依据物料守恒原理,对整个湿法烟气脱硫工艺过程中涉及到含硫污染物的投入、产出和累积的各个工艺环节进行硫平衡分析,确定各个工艺环节中硫的去向,从而进一步探究说明石灰石/石膏湿法烟气脱硫排烟中含硫细颗粒物的排放状况,为国家大气环境质量的改善和火电行

业的可持续发展提供一些理论支撑和科学依据。

5.1.2 脱硫过程硫平衡分析

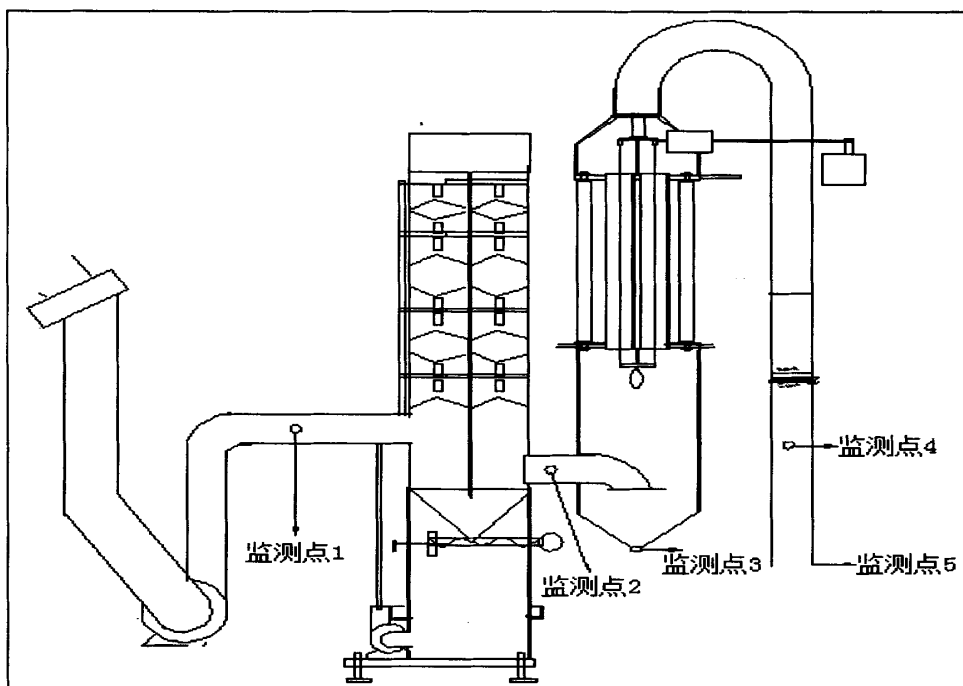


图 5.1 湿法脱硫工艺流程和主要监测点位置分布

针对石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺全过程，本研究在脱硫环节和除雾环节总共设置了 5 个监测点位。其中，在监测点 1、监测点 2 和监测点 4 利用 testo-350 烟气分析仪和崂应 3012H 型自动烟尘（气）测试仪对烟气的基本参数进行测定，监测时间持续半小时；此外，利用崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）和崂应 3080C 型烟气预处理器，连接上装有 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的玻璃吸收管，在这三个监测点位充分吸收采集一定体积的烟气，采样时间持续半小时得到烟气吸收液样品，用于烟气中全硫的分析。与此同时，在监测点 3 和监测点 5 收集整个采样时段内湿法脱硫工艺产生的除雾残留液和烟气冷凝液，用于分析其中各种形式硫分的在监测采样时段内的累积量。另外，为了使整个过程的硫平衡分析更加符合实际情况，还需要在该湿法脱硫工艺的溢流浓缩塔底部采集部分浓缩石膏浆液，对其中的硫分进行分析测定。

根据“硫元素平衡法”的要求，本研究主要利用双氧水氧化-离子色谱法测定的和元素分析仪测定的结果，并结合烟气分析仪和自动烟尘（气）测试仪监测的结果，得到在监测采样时段内流经各个监测点位的烟气中各种形式硫分的总量以及循环液、除雾残留液和烟气冷凝液中累积的各种形式硫分的总量，需要考虑的硫分形式包括 SO_2 、硫酸根、硫元素等。

由于硫酸根的测定过程简便可行、准确度高，本研究以 2013 年 4 月 16 日在各监测点的测定的硫酸根总量进行全过程硫平衡分析，则监测点 1 的硫酸根总量应该等于监测点 2 与循环液、浓缩石膏浆液的硫酸根总量之和。

表 5.1 湿法脱硫工艺脱硫过程硫平衡分析表

监测项目	监测时长	气体或液体体积	硫酸根总量
	小时	m^3	g
监测点 1	0.5	1340	9015.28
监测点 2	0.5	1340	1307.96
循环液	0.5	6	1768.87
浓缩石膏浆液	0.5	0.1	5800

本研究对脱硫过程进行硫平衡分析的目的是为了说明在整个脱硫过程中硫元素是守恒的，从而保证在脱硫出口排烟中测定的各种形态的硫为其真实的排放水平。

如果不能准确地测定脱硫过程中产生的浓缩石膏浆液的量，将不能构建起整个工艺过程硫的平衡。但是，由于监测条件的限制，本研究只能粗略地测定该湿法脱硫工艺产生的浓缩石膏浆液的量。根据硫平衡关系可知：脱硫进口的硫酸根总量与脱硫出口的硫酸根总量的差值部分即为脱硫过程中去除的硫酸根。其中，循环液中溶解态的硫酸根总量为 1768.87g，浓缩石膏浆液中固定态的硫酸根总量为 5938.45g，与测定值 5800g 相差不大，基本符合硫平衡关系。

第二节 主要环节分析

5.2.1 实验规模的排放情况分析

(1) 第一组监测数据分析

将 2013 年 3 月 15 日在脱硫进口、脱硫出口和除雾出口半小时的监测数据汇总整理，见表 5.2。

表 5.2 2013 年 3 月 15 日各监测点半小时的监测数据

监测点位	SO ₂ 总量	硫酸根 总量	硫元素 总量	SO ₂ 浓度	标准状况 干烟气流量	烟气温度
	g	g	g	mg/m ³	m ³ /h	℃
脱硫进口	1085.70	1921.70	672.60	1645	1320	119.7
脱硫出口	21.30	213.78	74.11	34.22	1245	34.5
除雾出口	2.51	75.10	25.28	4.29	1170	22.7

结合以上数据，得到 2013 年 3 月 15 日脱硫进口、脱硫出口和除雾出口处 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况，如图 5.2 所示。

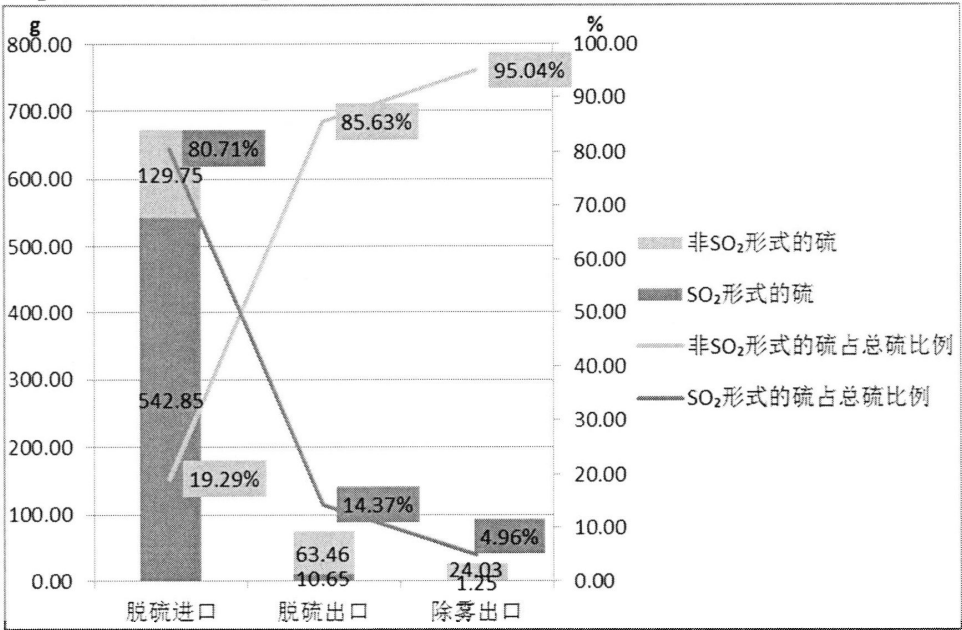


图 5.2 2013 年 3 月 15 日各监测点 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况

脱硫进口的烟气温度为 119.7℃，远高于三氧化硫的沸点 44.8℃。可见，如果脱硫进口的烟气中含有三氧化硫，它将会以气态的形式存在。在脱硫进口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 542.85g、640.57g，均小于硫元素总量 672.60g。可见，脱硫进口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 129.75g “非 SO₂ 形式”（气态含硫物质和含硫细颗粒物）的硫分，占总硫分的 19.29%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫等形式的硫分，占总硫分的 14.53%，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 4.76%。将脱硫进口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 1941.12mg/m³、2038.17mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 1645mg/m³。

脱硫出口的烟气温度为 34.5℃，低于三氧化硫的沸点 44.8℃，而高于三氧化硫的熔点 16.83℃。可见，如果脱硫出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在脱硫出口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 10.65g、71.26g，均小于硫元素总量 74.11g。可见，脱硫出口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 63.46g “非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 85.63%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 81.78%，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 3.85%。将脱硫出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 228.95mg/m³、238.10mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 34.22mg/m³。

除雾出口的烟气温度为 22.7℃，低于三氧化硫的沸点 44.8℃，而高于三氧化硫的熔点 16.83℃。可见，如果除雾出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在除雾出口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 1.25g、25.03g，均小于硫元素总量 25.28g。可见，除雾出口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 24.03g “非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 95.04%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 94.05%，以及十分少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 0.99%。将除雾出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 85.58mg/m³、86.44mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 4.29mg/m³。

(2) 第二组监测数据分析

将 2013 年 4 月 2 日在脱硫进口、脱硫出口和除雾出口半小时的监测数据汇总整理，见表 5.3。

表 5.3 2013 年 4 月 2 日各监测点半小时的监测数据

监测点位	SO ₂ 总量	硫酸根 总量	硫元素 总量	SO ₂ 浓度	标准状况 干烟气流量	烟气温度
	g	g	g	mg/m ³	m ³ /h	℃
脱硫进口	896.86	1623.52	567.88	1164	1541	124.0
脱硫出口	42.00	87.81	30.64	54.3	1547	35.0
除雾出口	17.78	28.29	9.57	22.9	1553	27.0

结合以上数据，得到 2013 年 4 月 2 日脱硫进口、脱硫出口和除雾出口处 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况，如图 5.3 所示。

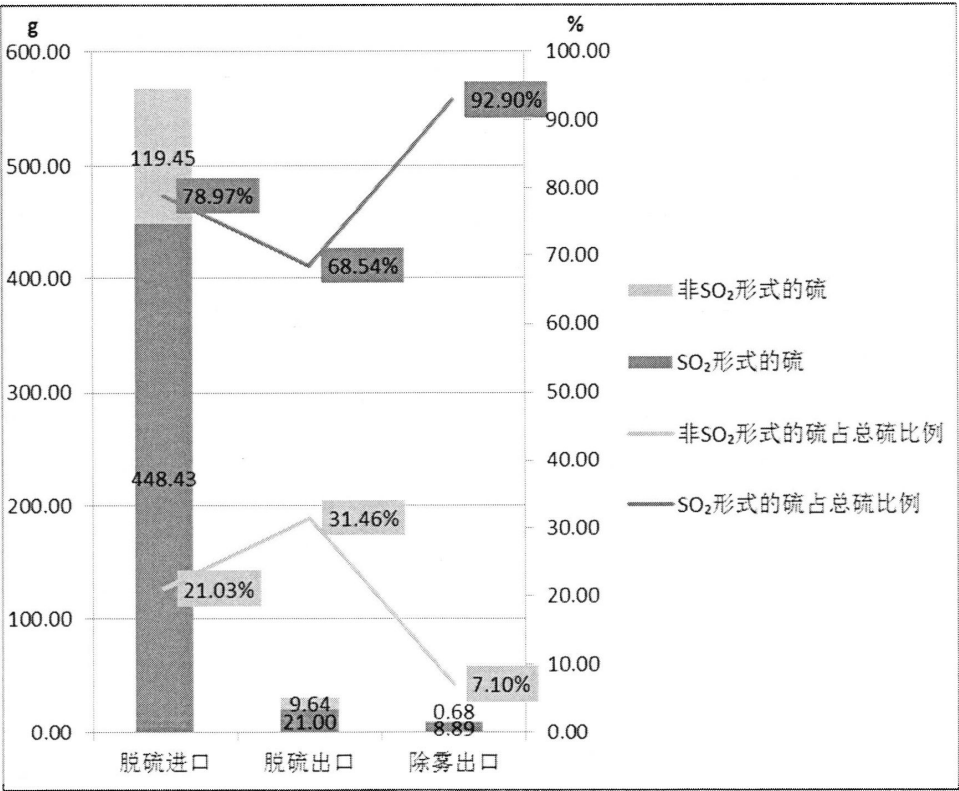


图 5.3 2013 年 4 月 2 日各监测点 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况

脱硫进口的烟气温度为 124.0°C ，远高于三氧化硫的沸点 44.8°C 。可见，如果脱硫进口的烟气中含有三氧化硫，它将会以气态的形式存在。在脱硫进口 SO_2 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 448.43g 、 541.17g ，均小于硫元素总量 567.88g 。可见，脱硫进口的烟气中除了含有 SO_2 形式的硫分以外，还含有 119.45g “非 SO_2 形式”（气态含硫物质和含硫细颗粒物）的硫分，占总硫分的 21.03% ，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫等形式的硫分，占总硫分的 16.33% ，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 4.70% 。将脱硫进口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO_2 的浓度分别为 $1404.73\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1474.06\text{mg}/\text{m}^3$ ，而该点实测的 SO_2 的浓度为 $1164\text{mg}/\text{m}^3$ 。

脱硫出口的烟气温度为 35.0°C ，低于三氧化硫的沸点 44.8°C ，而高于三氧化硫的熔点 16.83°C 。可见，如果脱硫出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在脱硫出口 SO_2 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 21.00g 、 29.27g ，均小于硫元素总量 30.64g 。可见，脱硫出口的烟气中除了含有 SO_2 形式的硫分以外，还含有 9.64g “非 SO_2 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 31.46% ，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 26.99% ，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 4.47% 。将脱硫出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO_2 的浓度分别为 $75.68\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $79.22\text{mg}/\text{m}^3$ ，而该点实测的 SO_2 的浓度为 $54.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

除雾出口的烟气温度为 27.0°C ，低于三氧化硫的沸点 44.8°C ，而高于三氧化硫的熔点 16.83°C 。可见，如果除雾出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在除雾出口 SO_2 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 8.89g 、 9.43g ，均小于硫元素总量 9.57g 。可见，除雾出口的烟气中除了含有 SO_2 形式的硫分以外，还含有 0.68g “非 SO_2 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 7.10% ，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 5.65% ，以及十分少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 1.45% 。将除雾出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO_2 的浓度分别为 $24.29\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $24.65\text{mg}/\text{m}^3$ ，而该点实测的 SO_2 的浓度为 $22.9\text{mg}/\text{m}^3$ 。

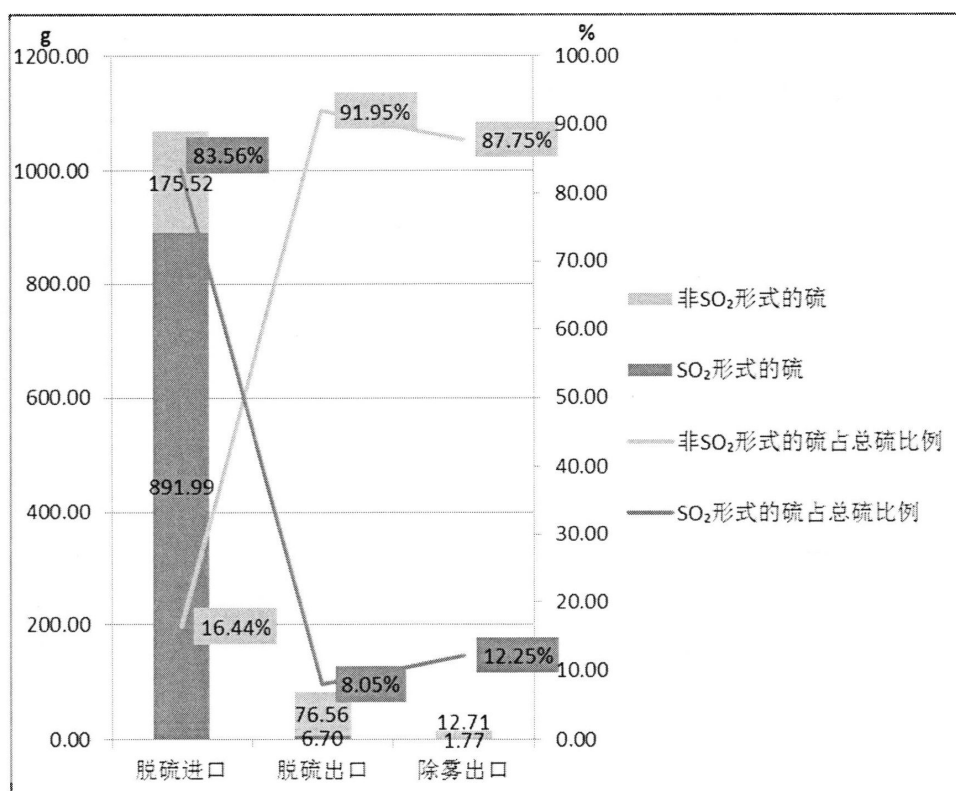
(3) 第三组监测数据分析

将 2013 年 4 月 16 日在脱硫进口、脱硫出口和除雾出口半小时的监测数据汇总整理，见表 5.4。

表 5.4 2013 年 4 月 16 日各监测点半小时的监测数据

监测点位	SO ₂ 总量	硫酸根 总量	硫元素 总量	SO ₂ 浓度	标准状况 干烟气流量	烟气温度
	g	g	g	mg/m ³	m ³ /h	℃
脱硫进口	1783.98	3064.62	1067.51	2385	1496	126.0
脱硫出口	13.40	241.11	83.26	20	1340	36.0
除雾出口	3.55	42.59	14.48	6	1183	21.8

结合以上数据，得到 2013 年 4 月 16 日脱硫进口、脱硫出口和除雾出口处 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况，如图 5.4 所示。

图 5.4 2013 年 4 月 16 日各监测点 SO₂ 形式的硫和非 SO₂ 形式的硫的排放情况

脱硫进口的烟气温度为 126.0℃，远高于三氧化硫的沸点 44.8℃。可见，如果脱硫进口的烟气中含有三氧化硫，它将会以气态的形式存在。在脱硫进口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 891.99g、1021.54g，均小于硫元素总量 1067.51g。可见，脱硫进口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 175.52g “非 SO₂ 形式”（气态含硫物质和含硫细颗粒物）的硫分，占总硫分的 16.44%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫等形式的硫分，占总硫分的 12.14%，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 4.31%。将脱硫进口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 2731.39mg/m³、2854.30mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 2385mg/m³。

脱硫出口的烟气温度为 36.0℃，低于三氧化硫的沸点 44.8℃，而高于三氧化硫的熔点 16.83℃。可见，如果脱硫出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在脱硫出口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 6.70g、80.37g，均小于硫元素总量 83.26g。可见，脱硫出口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 76.56g “非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 91.95%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 88.48%，以及少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 3.47%。将脱硫出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 239.91mg/m³、248.54mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 20mg/m³。

除雾出口的烟气温度为 21.8℃，低于三氧化硫的沸点 44.8℃，而高于三氧化硫的熔点 16.83℃。可见，如果除雾出口的烟气中含有三氧化硫，它将会以液态（含硫浆液滴）的形式存在。在除雾出口 SO₂ 总量和硫酸根总量中含有的硫元素的量分别为 1.77g、14.20g，均小于硫元素总量 14.48g。可见，除雾出口的烟气中除了含有 SO₂ 形式的硫分以外，还含有 12.71g “非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫分，占总硫分的 87.75%，主要是可溶性的硫酸盐和亚硫酸盐、三氧化硫、硫酸雾等形式的硫分，占总硫分的 85.78%，以及十分少量的其他形式（如硫化物、难溶性的硫酸盐等）的硫分，占总硫分的 1.96%。将除雾出口的硫酸根总量和硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 48.00mg/m³、48.96mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度为 6mg/m³。

(4) 综合分析

根据以上三组监测数据可知：

从脱硫进口到脱硫出口，烟气中各种形式的硫分都得到了较大程度的去除。其中，总硫的去除率分别为 88.98%、94.60%、92.20%，SO₂ 形式的硫的去除率分别为 98.04%、95.32%、99.25%，非 SO₂ 形式的硫的去除率分别为 51.09%、91.93%、56.38%。

从脱硫出口到除雾出口，烟气中各种形式的硫分都得到了一定程度的去除。其中，总硫的去除率分别为 65.88%、68.77%、82.16%，SO₂ 形式的硫的去除率分别为 88.22%、57.66%、73.51%，非 SO₂ 形式的硫的去除率分别为 62.14%、92.96%、83.41%。

从脱硫进口到除雾出口，烟气中各种形式的硫分都得到了最大程度的去除。其中，总硫的去除率分别为 96.24%、98.31%、98.64%，SO₂ 形式的硫的去除率分别为 99.77%、98.02%、99.80%，非 SO₂ 形式的硫的去除率分别为 81.48%、99.43%、92.76%。

脱硫出口：SO₂ 形式的硫占总硫的比例分别为 14.37%、68.54%、8.05%，第一组和第三组监测数据与脱硫入口相比均有大幅度的下降，第二组监测数据下降幅度最小；非 SO₂ 形式的硫占总硫的比例分别为 85.63%、31.46%、91.95%，第一组和第三组监测数据与脱硫入口相比均有大幅度的上升，第二组监测数据上升幅度最小。此外，在监测时段内（半小时），烟气中总硫的排放量分别为 74.11g、30.64g、83.26g，非 SO₂ 形式的硫的排放量分别为 63.46g、9.64g、76.56g。

除雾出口：SO₂ 形式的硫占总硫的比例分别为 4.96%、92.90%、12.25%，第一组和第三组监测数据与脱硫出口相比没有太大波动，第二组监测数据则显著上升，波动较大；非 SO₂ 形式的硫占总硫的比例分别为 95.04%、7.10%、87.75%，第一组和第三组监测数据与脱硫出口相比没有太大波动，第二组监测数据则显著下降，波动较大。此外，在监测时段内（半小时），烟气中总硫的排放量分别为 25.28g、9.57g、14.48g，非 SO₂ 形式的硫的排放量分别为 24.03g、0.68g、12.71g。

根据以上内容可以判断，第二组监测数据比较异常。

剔除第二组监测数据后，将脱硫出口硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 238.10 mg/m³、248.54 mg/m³，而该点实测的 SO₂ 的浓度分别为 34.22 mg/m³、20mg/m³。可见，如果以脱硫出口作为烟气排出口，尽管排出的 SO₂ 的浓度并未超标，脱硫后烟气也会向大气环境中排放大量的“非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物

和含硫浆液滴)的硫分,将其折算为 SO₂ 后,得到脱硫出口 SO₂ 的排放浓度也远远超过了国家规定的火电厂燃煤锅炉 SO₂ 的排放浓度限值 (100mg/m³)。

剔除第二组监测数据后,将除雾出口硫元素总量折算为 SO₂ 的浓度分别为 86.44mg/m³、48.96 mg/m³,而该点实测的 SO₂ 的浓度分别为 4.29 mg/m³、6mg/m³。可见,如果以除雾出口作为烟气排出口,虽然除雾过程对“非 SO₂ 形式”(含硫细颗粒物和含硫浆液滴)的硫分有一定的去除效果,但不能完全消除。除雾后烟气依然会向大气环境中排放少量的“非 SO₂ 形式”(含硫细颗粒物和含硫浆液滴)的硫分,将其折算为 SO₂ 后,得到除雾出口 SO₂ 的排放浓度也远远超过了实测值。

5.2.2 电厂规模的排放情况估算

天津市华能杨柳青热电厂的总装机容量为 600MW,石灰石/石膏湿法脱硫工艺全年满负荷平均工作时间为 6000 小时,处理烟气量为 120 万 m³/h。

尽管第二组监测数据比较异常,但考虑到实验误差、脱硫进口烟气不稳定和湿法脱硫工艺实际工况的影响,其监测数据也可能反映出实际的排放情况。因此,本研究分别用以上三组监测数据对天津市华能杨柳青热电厂的排放情况进行估算,结果见表 5.5 至表 5.7。

表 5.5 用第一组监测数据估算的排放情况

监测点位	硫元素总量	SO ₂ 总量	SO ₂ 形式的硫	非 SO ₂ 形式的硫
	吨/年	吨/年	吨/年	吨/年
脱硫进口	7337.42	11844.00	5922.00	1415.42
脱硫出口	857.17	246.38	123.19	733.98
除雾出口	311.18	30.88	15.44	295.73

表 5.6 用第二组监测数据估算的排放情况

监测点位	硫元素总量	SO ₂ 总量	SO ₂ 形式的硫	非 SO ₂ 形式的硫
	吨/年	吨/年	吨/年	吨/年
脱硫进口	5306.60	8380.80	4190.40	1116.20
脱硫出口	285.21	390.96	195.48	89.73
除雾出口	88.47	164.88	82.44	6.30

表 5.7 用第三组监测数据估算的排放情况

监测点位	硫元素总量	SO ₂ 总量	SO ₂ 形式的硫	非 SO ₂ 形式的硫
	吨/年	吨/年	吨/年	吨/年
脱硫进口	10275.48	17172.00	8586.00	1689.48
脱硫出口	894.75	144.00	72.00	822.75
除雾出口	176.26	43.20	21.60	154.66

根据估算结果可知：

在脱硫出口，该电厂每年排放的 SO₂ 总量为 144.00 吨~390.96 吨之间，每年排放的非 SO₂ 形式的硫为 89.73 吨~822.75 吨之间。可见，燃煤电厂湿法脱硫排烟中的确存在大量的“非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫。

在除雾出口，该电厂每年排放的 SO₂ 总量为 30.88 吨~164.88 吨之间，每年排放的非 SO₂ 形式的硫为 6.30 吨~295.73 吨之间。可见，除雾过程对这些含硫细颗粒物和含硫浆液滴有一定的去除效果，但不能完全消除。

由于该电厂的石灰石/石膏湿法脱硫工艺中并没有安装湿法静电除雾装置，脱硫出口就成了燃煤烟气的最终排放口，脱硫后烟气必然会携带大量的含硫细颗粒物和含硫浆液滴排入大气环境中。这不仅会加重我国大气的 PM_{2.5} 污染，也会成为大气环境中硫酸盐气溶胶含量增加的重要原因之一。

第三节 本章小结

（1）本研究通过对脱硫进口、脱硫出口、除雾出口的烟气中含硫物质的成分和比例进行分析，确定了该湿法脱硫工艺半小时排烟中硫分总量以及含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分含量占排烟中硫分总量的比例。其中，在脱硫出口半小时排烟中硫分总量为 30.64g~83.26g 之间，该比例为 31.46%~91.95%之间；在除雾出口半小时排烟中硫分总量为 9.57g~25.28g 之间，该比例为 7.10%~95.04%之间，波动范围较大。

（2）本研究基于实验结果，估算了实际电厂规模的含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分排放情况。在脱硫出口，该电厂每年排放 SO₂ 总量为 144.00 吨~390.96 吨之间，每年排放“非 SO₂ 形式”的硫分总量为 89.73 吨~822.75 吨之间。可见，燃煤电厂湿法脱硫排烟中的确存在大量的“非 SO₂ 形式”（含硫细颗粒物和含硫浆液滴）的硫，除雾过程对它们有一定的去除效果，但不能完全消除。

第六章 总结与展望

第一节 主要结论

(一) 本研究证实了石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺排烟中的确存在大量的含硫细颗粒物和含硫浆液滴, 除雾过程对它们有一定的去除效果, 但不能完全消除。对于脱硫过程, 如果以 SO_2 计算脱硫效率, 则脱硫效率为 95.32%~99.25% 之间; 如果以硫元素总量计算脱硫效率, 则脱硫效率仅为 88.98%~94.60% 之间。

(二) 本研究通过对脱硫进口、脱硫出口、除雾出口的烟气中含硫物质的成分和比例进行分析, 确定了实验规模的湿法脱硫工艺半小时排烟中硫分总量以及含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分含量占排烟中硫分总量的比例。其中, 在脱硫出口半小时排烟中硫分总量为 30.64g~83.26g 之间, 该比例为 31.46%~91.95% 之间; 在除雾出口半小时排烟中硫分总量为 9.57g~25.28g 之间, 该比例为 7.10%~95.04% 之间, 波动范围较大。

(三) 基于实验结果, 本研究估算了实际电厂规模的含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分排放情况。在脱硫出口, 该电厂每年排放 SO_2 总量为 144.00 吨~390.96 吨之间, 每年排放“非 SO_2 形式”的硫分总量为 89.73 吨~822.75 吨之间。

(四) 本研究认为, 只用 SO_2 的去除效率来评价脱硫效果并不全面, 还应当将总硫的去除效率纳入脱硫评价指标, 完善燃煤烟气中总硫的排放控制政策。

第二节 主要创新点

(一) 建立了电厂石灰石/石膏湿法烟气脱硫及湿式电除尘后排放烟气中含硫化学组分的监测方法。

(二) 基于硫平衡原理, 初步估算了燃煤烟气经过湿法脱硫后携带的含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分排放情况。

(三) 本研究对于评估石灰石/石膏湿法烟气脱硫过程中的实际脱硫效率, 定量液滴夹带而排放到环境空气中的含硫细颗粒物对 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响具有较重要的参考价值。

第三节 不足和展望

（一）没有说明湿法脱硫排烟中含硫细颗粒物和含硫浆液滴的硫分的具体存在形态、含量及排放情况。

（二）监测项目没有包括湿法脱硫工艺中所有的含硫物质，有待进一步对全过程进行硫平衡分析。

（三）影响含硫细颗粒物和含硫浆液滴排放的具体因素及其影响机制尚未清楚，有待进一步研究确定。

参考文献

- [1] 杨心意.火力发电厂石灰石/石膏湿法脱硫工艺浅析[J].应用科学,2010,18.
- [2] 钟史明.FGD 在燃煤锅炉脱硫工程中的应用[J].热电技术,2012,1.
- [3] 王琿,宋蓄,姚强,等.电厂湿法脱硫系统对烟气中细颗粒物脱除作用的实验研究[J].中国电机工程学报,2008,28(5):1-7.
- [4] 国家环保总局.“十一五”期间全国主要污染物排放总量控制计划[Z].<http://www.chinaenvironment.com>, 2007-3-28.
- [5] 张磊,李彦涛,艾华,等.燃煤锅炉烟气微细颗粒物控制技术[J].工业安全与环保,2012,38(6).
- [6] GB 13223-2011,火力发电厂大气污染物排放标准[S].
- [7] 汤龙华.湿法烟气的脱硫装置中除雾器的性能试验方法[J].广东电力,2006,19(2).
- [8] 李英,王三平.火力发电厂湿法烟气的脱硫 GGH 换热器的利弊分析[J].环境与可持续发展,2011(2).
- [9] 陈震,张晟,张祎,等.湿法烟气的脱硫系统的烟气换热器设置分析[J].电力与能源,2012,33(2).
- [10] 朱法华,杜维鲁.火力发电厂 SO_2 排放量确定方法研究[J].电力环境保护,2009,25(2).
- [11] HJ/T 57-2000,固定污染源排气中二氧化硫的测定-定电位电解法[S].
- [12] GB/T 21508-2008,燃煤烟气的脱硫设备性能测试方法[S].
- [13] HJ 544-2009,固定污染源废气硫酸雾的测定-离子色谱法(暂行) [S].
- [14] GB 5468-91,锅炉烟尘测试方法[S].
- [15] 王万林,齐小娟.火力发电厂烟气排放流量测量方法研究[J].浙江电力,2009(6).
- [16] GB/T 6911-2007,工业循环冷却水和锅炉水中硫酸盐的测定[S].
- [17] 邱勋鹏,黄承玲,鄢建平.间接光度法测定水和废水中硫酸盐[J].理化检验-化学分册,2003,39(12).
- [18] 简新立.库仑法联合测定水样中的硫化物和亚硫酸盐类[J].中国环境监测,1992,8(5).
- [19] 曹殿芳,骆元章.离子色谱法测定环境工程样品中的硫酸根离子[J].1987,5(3):189-191.
- [20] 方梅,张启斌,方国桢.亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的分光光度测定简便快速新方法[J].四大大学学报(自然科学版).2006,43(6).
- [21] Altman R, Offen G, Buckley W, et al. Wet electro- static precipitation: demonstration promise for fine particulate control Part N [J]. Journal of Power Engineering, 2001, 105(1):37- 39.
- [22] Hernandez F H, Escriche J M. Fluorimetric Determination of Aluminium whit Morin After Extraction with Isobuty Methyl Ketone [J].Analyst, 1984, 109 (12):1585.
- [23] HJ 56-2000,固定污染源排气中二氧化硫的测定-碘量法[S].
- [24] HJ 56-2000,固定污染源废气-二氧化硫的测定-非分散红外吸收法[S].
- [25] GB 6911.3-86,锅炉用水和冷却水分析方法-硫酸盐的测定-电位滴定法[S].
- [26] 王方群,郭荣,隋建才,等.火力发电厂烟气中 SO_3 的检测技术及应用[J].环境工

- 程,2008,26(5):86-91.
- [27] GB/T 16157-1996,固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- [28] 张林.锌焙砂与烟尘中硫酸根的测定方法研究[J].湖南冶金,1996, (1):45-47.
- [29] 谭仪文.应用 WH2000B 型高频红外碳硫分析仪测定焙砂、烟尘中的硫.见:中国有色金属学会第二届青年论坛学术会议论文集.
- [30] 姜兆春,沈迪新.用 X 射线光电子能谱测定烟尘中硫的化学形态[J].环境科学学报,1981,1(3).
- [31] Craig, N. L., et al. Atmospheric Environment. 1974, 8:15-21.
- [32] Gleb Mamantov, W. D. Shults. Ed. Determination of Air Quality. New York, Plenum, 1972. 179-187.
- [33] Campbell, James A. et al. Applied Spectroscopy. 1978, 32(3):316-319.
- [34] Chu Yiping, Wang Guoping, Qian Hua, et al. Environmental Science &Technology, 2008, 31(6):86.
- [35] DeSutter T, Cihacek L. Agronomy Journal, 2009, 101(4):817.
- [36] Guo X, Shi H. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1471.
- [37] 王琿,宋蕾,杨锐明,等.ICP-OES 和 ICP-MS 应用于石膏多元素分析时的样品微波消解方法研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(9):2560-2563.
- [38] GB/T 5484-2000,石膏化学分析方法[S].
- [39] GB/T 176-2008,水泥分析方法[S].
- [40] 王冠杰,王瑞海.石膏中三氧化硫和二氧化硫的检测方法研究[J].分析测试技术,2010.
- [41] 王瑞海,闫伟志,王冠杰,等.GB/T 5484-2000《石膏化学分析方法》的修订介绍[J].水泥,2013,2.
- [42] 赵彩虹,时正海,周屈兰,等.湿法烟气的脱硫产物-石膏成分的分析[J].技术交流,2004.

致谢

时光荏苒，岁月如梭。转眼间，两年的硕士生涯即将结束。在此，我由衷地感谢南开大学给予我人生这段充实而美好的经历。在这段时光里，我真正地学到了很多知识和道理，切实地感受到了很多关心与帮助，内心深处真的有些“南以离开”！

写完论文的当天，走在春意盎然的校园里，一派生机勃勃的景象，呼吸着难得的清新空气，我开始努力回想这两年来的点点滴滴。

我的导师冯银厂教授，在我当初刚考上南开大学打电话和他联系时，他便一口答应了收我为他的学生。也许这就是一种缘分吧！我感谢这段缘分，感谢命运对我的眷顾，更感谢冯老师对我知遇之恩！在南开大气实验室求学的日子里，冯老师在学习、生活和工作上都给了我很大的帮助和无微不至的关怀。他有时就像一位父亲，每次在实验室开会时都会语重心长地给我们讲一些人生的道理和感悟，为我们指引方向和道路；有时又是一位严师，传授我们正确的思维方法和处事态度，以高标准不断地鞭策我们追求进步，让我们受益匪浅！

吴建会老师，也是我的毕业论文的指导老师，为了我的论文付出了太多的辛苦和汗水。在完成毕业论文的过程中，每当我遇到各种问题和困惑时，他总能给我提出很多切实有效的建议和方法，帮助我克服困难，最终才顺利地完成了整篇论文。当我在生活和工作中遇到困难时，吴老师也会耐心地帮我解惑答疑，为我指点迷津。在此，我想真诚地对您说一声：“谢谢您，吴老师！”

同时，我还要感谢张裕芬老师、毕晓辉老师、史国良老师、高丽洁老师，感谢他们为我的学习、生活和工作给予的关心与帮助，感谢他们为南开大气实验室做出的不懈努力和无私奉献，他们为了实验室的发展和国家的环境保护事业付出了太多的心血。田瑛泽师姐、吴红师姐、徐虹师姐、韩燕师姐、魏欣师姐以及实验室的其他同学们，非常感谢你们，感谢和你们一起相处的日子，这两年来，因为有你们的陪伴，才让我的生活充满了阳光和快乐！真心地祝福大家在未来的道路上都能心想事成、万事如意！

此外，我还必须感谢天津市环保局监测站、天津市华能杨柳青热电厂以及天利人环保有限公司的领导和相关工作人员，正是因为有了你们的支持和帮助，我们的科研项目才得以有效实施，我的硕士论文才得以顺利完成。在此，我真诚地向你们道谢，真的非常感谢你们！

最后，感谢我的家人长期以来对我的支持与理解，我爱你们！

我深知，任重而道远。

个人简历

马志鹏，男，预备党员，1988 年 12 月出生，南开大学环境科学与工程学院环境工程专业硕士研究生，研究生方向为大气污染防治。教育背景如下：

2007 年 9 月——2011 年 7 月，河北科技师范学院生命科学系，本科；

2011 年 9 月——2013 年 7 月，南开大学环境科学与工程学院，硕士。

主要科研项目经历：

- [1] 上党城镇群环境保护规划，负责基础数据的收集与整理；
- [2] 乌鲁木齐市环境容量核算及大气污染防治方案研究，负责基础数据的处理与分析；
- [3] 米东区大气污染成因及防治对策研究，负责基础数据的收集与整理；
- [4] 脱硫烟气湿式静电除尘除雾技术示范工程，负责本项目可行性报告的编写、前期的监测采样和实验分析工作。