

团 体 标 准

T/CIECCPA 094—2025

石灰石-石膏湿法烟气脱硫增效剂技术要 求

Technical requirements for limestone gypsum wet flue gas desulfurization
enhancer

2025 - 10 - 22 发布

2025 - 10 - 27 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

CLECCRA

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 总体要求 2

5 分类 2

 5.1 直接型 2

 5.2 间接型 3

6 选型要求 3

 6.1 通用要求 3

 6.2 直接型选型 3

 6.3 间接型选型 3

 6.4 优选原则 3

7 石灰石反应速率的测试 3

 7.1 检测设备 3

 7.2 检测试剂 4

 7.3 石灰石中碳酸钙、氧化镁含量的测定 4

 7.4 检测步骤 4

8 检验要求 4

9 使用方法 5

 9.1 投加方式 5

 9.2 投加量与运行控制 5

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：南方电网电力科技股份有限公司、华能重庆路璜发电有限责任公司、四川广安发电有限责任公司、湖北华电襄阳发电有限公司、安徽思凯瑞环保科技有限公司、华电青岛发电有限公司、湖南华电长沙发电有限公司、北京绿碳循环信息技术咨询有限公司。

本文件主要起草人：杨青山、高庆水、廖永进、孔祥贞、王万杰、雷建平、彭昭雄、刘祎、孙耀、张贵祥、梁鹏、邓向辉、石德胜、么敏、吕馥丞、李展翅、汪伟、赵宁、曾庭华、周杰联、林理量、陈刚、张文婷、梁晓苏、李成功。

石灰石-石膏湿法烟气脱硫增效剂技术要求

1 范围

本文件规定了石灰石-石膏湿法烟气脱硫增效剂技术的总体要求、分类、选型要求、石灰石反应速率的测试、检验要求及使用方法。

本文件适用于石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术采用脱硫增效剂的选型、使用工艺、运行管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5762 建材用石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法
DL/T 997 燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标
DL/T 998 石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置性能验收试验规范
DL/T 1149 火电厂石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫系统运行导则
HJ 179 石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工程通用技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石灰石-石膏湿法烟气脱硫 wet limestone-gypsum flue gas desulphurization
吸收剂采用石灰石、脱硫副产品为石膏的脱除烟气中硫氧化物的处理工艺。

3.2

原烟气 raw flue gas
进入脱硫塔前未经处理的烟气。

3.3

净烟气 clean flue gas
经脱硫塔处理后的烟气。

3.4

脱硫浆液 desulfurization slurry
脱硫系统中用于硫氧化物脱除反应的脱硫塔内浆液。

3.5

脱硫效率 desulfurization efficiency
脱硫塔脱除的 SO₂ 量与原烟气中的 SO₂ 量之比，按式（1）计算：

$$\eta = \frac{C_{SO_2\text{-raw gas}} - C_{SO_2\text{-clean gas}}}{C_{SO_2\text{-raw gas}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

η ——脱硫效率 (%)；

$C_{SO_2-raw\ gas}$ ——折算到标准状态、干基、6%O₂ 下的原烟气中 SO₂ 浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)；

$C_{SO_2-clean\ gas}$ ——折算到标准状态、干基、6%O₂ 下的净烟气中 SO₂ 浓度，单位为毫克每立方米 (mg/m³)。

3.6

脱硫废水 desulfurization wastewater

石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统在运行过程中排出的废水。

3.7

脱硫增效剂 desulfurizing enhancer

又称脱硫添加剂、脱硫催化剂等，自身参与或不参与脱硫反应，能够利用自身酸碱反应特性提高脱硫效率，或通过提高石灰石在脱硫浆液中的溶解度，强化石灰石溶解，同时缓冲浆液 pH 值，提高二氧化硫气液传质速率，强化浆液对二氧化硫的吸收而提高脱硫率。

3.8

脱硫增效剂浓度 concentration of desulfurizing enhancer

脱硫浆液中脱硫增效剂的浓度，按式 (2) 计算：

$$C_e = \frac{W_e}{W_s} \times 10^6 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_e ——脱硫增效剂浓度，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

W_e ——添加至脱硫浆液中的脱硫增效剂质量，单位为千克 (kg)；

W_s ——脱硫塔中的脱硫浆液质量，单位为千克 (kg)。

3.9

石灰石反应速率 ($t_{pH=5.5}$) (limestone dissolution rate, $t_{pH=5.5}$)

石灰石反应速率 ($t_{pH=5.5}$) 是指当 pH 值为 5.5 时，石灰石中碳酸盐与酸反应的反应时间。

4 总体要求

4.1 脱硫增效剂的外包装应清晰标明产品生产企业名称、地址 (住所)、产品名称、生产日期或批号、产品净含量、储存或使用注意事项等内容，销售方还应提供产品说明文件，如安全技术说明书、安全标签、成分分析报告或质量检测报告和产品反应原理等。

4.2 贮存脱硫增效剂应根据其类别、数量、形态、物理化学性质和环境风险等因素，确定贮存设施或场所类型和规模，外包装及贮存场所应设置醒目的标识，避免误用或与相互反应的物质及材料接触。

4.3 作为脱硫增效剂的化学物质，其成分应选用非危险化学品、化学稳定性好、难挥发性物质，且使用过程中应避免对净烟气造成二次污染，同时以不增加净烟气碳排放量为宜。

4.4 应合理控制脱硫增效剂的加入种类和比例，且脱硫增效剂加入到脱硫塔后，不会增加脱硫设施腐蚀、结垢等风险，不会明显增加脱硫浆液起泡或引起脱硫浆液异味，不会影响石膏脱水、石膏品质和石膏颜色。

5 分类

5.1 直接型

直接型脱硫增效剂一般为钙、钠、镁的氧化物或碱性化合物，如： CaO 、 NaOH 、 MgO ，其利用自身的强碱性直接参与脱硫反应。

5.2 间接型

间接型脱硫增效剂按主要化学物质组成，可分为无机类、有机类和复合类。

- a) 无机类一般为钙、钠、镁的酸式盐，如： CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 ，其利用自身在水溶液中强电解性能，促进脱硫浆液中 CaCO_3 的溶解和 CaSO_4 的产生，进而间接参与脱硫反应提高脱硫效率。
- b) 有机类一般为含有羟基或羧基的有机酸，如：柠檬酸、己二酸、苯甲酸等，其利用自身介于碳酸与亚硫酸之间的酸性，且其钙盐具有较好溶解性的特点，促进脱硫浆液中 CaCO_3 的溶解，进而间接参与脱硫反应提高脱硫效率。
- c) 复合类一般为两种或以上的脱硫增效剂复合，多以有机酸类与无机盐类复合，其能够结合所添加的不同脱硫增效剂的性能优点，进一步提升脱硫性能。

6 选型要求

6.1 通用要求

采用的脱硫增效剂，其外观目测应该为白色至淡黄色，无明显异味，易溶于水，有效含量 $\geq 90\%$ （干基）。

6.2 直接型选型

采用直接参与脱硫反应提高脱硫效率方式的脱硫增效剂，自身或与石灰石混合后的脱硫反应活性应高于单独石灰石，为降低脱硫浆液中可溶性盐的增加量，优先选择脱硫反应产物为硫酸钙或亚硫酸钙的品类。

6.3 间接型选型

采用间接参与脱硫反应提高脱硫效率方式的脱硫增效剂，能与 CaCO_3 发生化合反应或络合反应，从而提高 CaCO_3 溶解度；投加后应能明显提高石灰石反应速率，一般要求 $t_{\text{pH}=5.5}$ 的反应时间大于 30min，反应速率的测试按照第 7 部分：石灰石反应速率的测定执行。

6.4 优选原则

用于短时快速提高脱硫效率需要时，优先选择直接型脱硫增效剂；用于短期提高脱硫浆液中石灰石利用率（溶解性）需要时，优先选择间接型脱硫增效剂；实际选型过程中应根据脱硫塔运行状态、运行控制需要等确定。

7 石灰石反应速率的测试

7.1 检测设备

- 7.1.1 自动电位滴定仪，分辨率 0.01（pH 值），滴定控制灵敏度 ± 0.1 （pH 值）。
- 7.1.2 加热式磁力搅拌器，温度误差 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- 7.1.3 电子天平，最低检出值 0.001g。
- 7.1.4 烧杯 800mL；量筒 500mL。

7.2 检测试剂

稀 H_2SO_4 ，浓度 0.5000 mol/L 。

7.3 石灰石中碳酸钙、氧化镁含量的测定

参照 GB/T 5762。

7.4 检测步骤

7.4.1 称出与 $5.00 (\pm 0.02)$ 克 CaCO_3 碱度相等的量的石灰石样品。实际应称取石灰石样品的质量按下式计算：

$$\frac{5}{100} = \frac{m \times \omega_{\text{CaCO}_3}}{100} + \frac{m \times \omega_{\text{MgO}}}{40} \quad (3)$$

式中：

5—— CaCO_3 的质量，单位为克（g）；

m ——石灰石样品的质量，单位为克（g）；

ω_{CaCO_3} ——石灰石样品中 CaCO_3 的质量分数，（%）；

ω_{MgO} ——石灰石样品中 MgO 的质量分数，（%）；

100—— CaCO_3 的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

40—— MgO 的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

7.4.2 将所称石灰石放入 800mL 的烧杯中，再加入 400mL 的去离子水；

7.4.3 将烧杯置于加热式磁力搅拌器上，用大小适度的磁搅拌棒搅拌；以 600 rpm/min 的速度加热至 60°C ，并保持该温度和搅拌速度稳定；

7.4.4 将自动电位滴定仪的温度计和 pH 计电极插入烧杯溶液中；

7.4.5 将自动电位滴定仪的抽送速率设定为 2.00 mL/min 。实际使用的稀 H_2SO_4 浓度不能精确到 0.5000 mol/L 时，应按如下公式换算实际抽送速率：

$$V_{\text{抽}} = \frac{0.5000 \times 2.00 \times 10^{-3}}{C_{\text{实H}_2\text{SO}_4}} \times 10^3 \quad (4)$$

式中：

$V_{\text{抽}}$ ——自动电位滴定仪的实际抽送速率，单位为毫升每分钟（mL/min）；

0.5000——预定使用的稀 H_2SO_4 浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

2.00——自动电位滴定仪的预定抽送速率，单位为毫升每分钟（mL/min）；

$C_{\text{实H}_2\text{SO}_4}$ ——实际使用的稀 H_2SO_4 浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

7.4.6 将该自动滴定程序持续 60min，在 60min 内加入的硫酸可将 5.00g 等量的碳酸钙全部中和并略有冗余；

7.4.7 绘制石灰石浆液 pH 值相对于时间的曲线图，即为石灰石反应速率的滴定特性测试曲线。

7.4.8 进行添加脱硫增效剂的石灰石反应速率测试时，向步骤 7.4.2 的烧杯中补充加入所测浓度对应质量的脱硫增效剂即可。

8 检验要求

8.1 新批次的脱硫增效剂在使用前应进行产品检验，检验项目亦应针对脱硫增效剂的类型调整，检验项目包括有效成分含量、氯离子含量、杂质含量、反应速率测试等。

8.2 直接型脱硫增效剂至少应检验有效成分含量。

8.3 间接型脱硫增效剂至少应检验有效成分含量，并进行实验室反应速率测试。

9 使用方法

9.1 投加方式

9.1.1 直接型投加方式

采用直接型脱硫增效剂时，优先选择利用独立的供应系统由在运行的循环泵入口管道，并直接经喷淋层连续加入脱硫塔内，其次为通过脱硫塔侧收集坑（地坑）与水搅拌溶解后再通过提升泵打入脱硫塔浆液池内。

9.1.2 间接型投加方式

采用间接型脱硫增效剂时，可在脱硫塔侧收集坑或其他带有搅拌装置的罐体内加入，与水搅拌溶解后再通过提升泵打入脱硫塔浆液池内，也可与石灰石浆液混合供入脱硫塔浆液池内，具体位置应根据投加的脱硫系统实际情况调整。

9.1.3 投加注意事项

为防止脱硫增效剂与碳酸钙反应释放二氧化碳而引起石灰石浆液罐体憋压，严禁向无排气孔的封闭石灰石浆液罐内投加脱硫增效剂。

9.2 投加量与运行控制

9.2.1 直接型投加量与控制要求

9.2.1.1 首次投加

首次使用直接型脱硫增效剂时，应开展投加量调整试验，根据脱硫系统配置、入口烟气浓度等条件确定最适宜的投加量和运行控制方式。

9.2.1.2 循环泵入口投加

循环泵入口按下列要求投加：

- 使用直接型脱硫增效剂并从循环泵入口加入时，初始投加量以满足脱硫效率提高但脱硫浆液 pH 值变动不超过 ± 0.2 为宜，脱硫增效剂投加量应由低到高逐步增加，同时石灰石投加量应降低或维持不变，最终控制脱硫浆液 pH 值最佳在 5.2~5.8；
- 当出现脱硫浆液 pH 值呈快速上升趋势时，应降低直接型脱硫增效剂投加量或石灰石投加量；停止使用该脱硫增效剂时，应视脱硫效率需要同步增加石灰石投加量；
- 鼓励利用智能化控制方式，同时使用石灰石与直接型脱硫增效剂进行耦合连续脱硫，降低人工操作量并提高精准控制水平，且使用二者耦合脱硫时应优先采取直接型高效脱硫剂由最上层在运行浆液循环泵入口加入方式。

9.2.1.3 脱硫塔浆液池投加

使用直接型脱硫增效剂并从脱硫塔浆液池加入时，其只能作为脱硫超标排放时的临时应急处理方式使用，单次投加量以脱硫浆液 pH 值不超过 6.2 为宜，具体投加量应结合脱硫烟气参数、脱硫浆液参数和石灰石投加量等实际情况调整。

9.2.2 间接型投加量与控制要求

9.2.2.1 首次投加

采用间接型脱硫增效剂时，首次投加量以脱硫增效剂浓度不低于 200mg/kg、不高于 1200mg/kg 为宜，具体投加量应结合脱硫增效剂类型、脱硫塔浆液中 CaCO_3 含量和浆液 pH 值等确定，投加后一般将脱硫浆液 pH 值控制在 5.5~5.8，最高不超过 6.0；首次所需投加量不能保证脱硫增效剂在搅拌设施内一次性投加后充分溶解情况下，应分两批次或多批次投加，每批次投加时间间隔至少 60min 以上。

9.2.2.2 连续投加

为满足净烟气达标排放或持续降低脱硫浆液 pH 值等需求而确有必要按日连续投加时，再次投加间隔时间和投加量应根据脱硫塔浆液池容积、首次投加反应情况、现场脱硫浆液参数、脱硫烟气参数、石膏排出量，以及脱硫废水排出量等条件调整，一般以脱硫浆液中所使用的脱硫增效剂浓度不低于生产厂家规定的最低使用浓度为宜。

9.2.2.3 投加量计算

采用间接型脱硫增效剂投加量的计算方法为：

$$W_e = \rho_s \times V_s \times C_e \times 10^{-6} \dots \dots \dots (5)$$

式中：

W_e ——添加至脱硫浆液中的脱硫增效剂质量，单位为千克（kg）；

ρ_s ——脱硫塔中的脱硫浆液密度，单位为千克每立方米（ kg/m^3 ）；

V_s ——脱硫塔中的脱硫浆液体积，单位为立方米（ m^3 ）；

C_e ——脱硫增效剂浓度，单位为毫克每千克（ mg/kg ）。

9.2.3 系统参数控制要求

脱硫增效剂使用过程中应密切监测浆液 pH 值、原烟气与净烟气 SO_2 浓度、循环泵电流、除雾器差压等脱硫系统运行参数，以确保最佳效果和系统运行正常，无脱硫效率提升迹象时应及时查找分析原因；各运行参数的监控应参照 HJ 179 中附录 D 的有关规定，日常检测分析项目应参照 DL/T 1149 中附录 A 的有关规定。

9.2.4 脱硫废水控制要求

使用脱硫增效剂后，应适当减少废水排放量，但须保持脱硫浆液的氯离子浓度在设计值范围以内。

采用有机类脱硫增效剂的脱硫系统，脱硫废水处理排放时，应考虑包括 COD 在内的其他排放指标，排放限值应满足 DL/T 997 或排污许可要求。

9.2.5 性能考核要求

脱硫增效剂的性能考核项目及考核方法可参照 DL/T 998 的相关规定。