

钠碱脱硫体系

气液传质及反应特性研究

Najian Tuoliu Tixi Qiye Chuanzhi Ji Fanying Texing Yanjiu

王伟之 张浩 赵礼兵 著

钠碱脱硫体系气液传质及反应 特性研究

王伟之 张 浩 赵礼兵 著

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书通过对钠碱脱硫吸收过程的气液反应特性进行系统研究,解析了填料塔内钠碱溶液吸收烟气中低浓度 SO₂ 的操作特性及其气液反应及传质规律,为推广低价态膜电解超声波协同钠碱再生循环烟气脱硫工艺这一湿法烟气脱硫技术提供了有价值的设计依据和理论指导,本研究也可其他钠碱法脱硫工艺中实现低成本、高效率的吸收提供有益的参考。本书可供环境、化工等相关专业的高校师生、科研院所的科研人员以及广大工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

钠碱脱硫体系气液传质及反应特性研究/ 王伟之,张浩,
赵礼兵著. —天津:天津大学出版社,2014.7

ISBN 978-7-5618-5125-8

I. ①钠… II. ①王… ②张… ③赵… III. ①钠-脱
硫技术-研究 ②碱-脱硫技术-研究 IV. ①TD94

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 160406 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647
网 址 publish.tju.edu.cn
印 刷 天津大学出版社有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 9.5
字 数 234千
版 次 2014年11月第1版
印 次 2014年11月第1次
定 价 30.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

目前常用的烟气脱硫技术普遍存在着设备投资大及运行成本高的问题,严重地制约了脱硫措施的实施。在双膜电解和钠碱脱硫法进行深入研究的基础上,本课题组开发了一种解决烟气脱硫问题的新工艺——低价态膜电解超声波协同钠碱再生循环烟气脱硫工艺。本书即以该工艺为背景,通过理论模型模拟与实验研究相结合的方法,研究了钠碱烟气脱硫吸收过程中的气液传质及反应特性。

根据液相化学平衡原理对 SO_2 吸收过程分析计算得出吸收达到平衡时吸收液的脱硫容量及饱和 pH 值与气相 SO_2 分压的关系,明确了钠碱脱硫系统中吸收的极限条件参数;进一步以 Na_2SO_3 为吸收剂进行了填料塔内烟气脱硫模拟实验研究,重点考察了吸收液 pH 值、液气比 (L/G)、空塔气速、烟气中 SO_2 初始浓度、吸收液温度及吸收剂初始浓度等对脱硫效率的影响。结果表明,脱硫效率随吸收液 pH 值、 L/G 和吸收剂初始浓度的增大而提高,随吸收液温度、烟气温度、进气 SO_2 浓度及空塔气速的升高而降低;其中 pH 值对脱硫效率影响很大;当 L/G 大于 3 L/m^3 时,其对脱硫效率的影响幅度明显变小。

基于双膜传质理论,建立了填料塔内钠碱脱硫系统中气液反应的数学模型,根据工艺研究中的实验条件对模型赋初值,结合模型参数确定适宜的边界条件后,采用 MATLAB 对模型方程进行求解,得到了液膜内各组分的浓度分布曲线以及气相分压、pH 值、传质阻力、传质速率及吸收增强因子等沿塔高的分布特性。

按化学吸收速率计算方法得出钠碱脱硫吸收塔中填料层高度的计算公式,经验证后,以钠碱脱硫系统中吸收塔的工业设计为例,针对工业烟气脱硫中的化学吸收塔提出了完整的设计程序。

本书通过对钠碱脱硫吸收过程的气液反应特性进行系统研究,掌握了填料塔内钠碱溶液吸收烟气中低浓度 SO_2 的操作特性及其气液反应及传质规律,为推广低价态膜电解超声波协同钠碱再生循环烟气脱硫工艺这一湿法烟气脱硫技术提供了有价值的设计依据和理论指导,本研究也可为其他钠碱脱硫工艺实现低成本、高效率的吸收提供有益的参考。

本书的完成首先归功于张书廷教授的悉心指导,张书廷教授在课题研究过程中给予了细致的指导,对书稿进行了严谨的审阅及修改;同时,天津大学的刘勇老师、马德刚老师,河北联合大学的王胜春老师及徐屹、徐辉、田立伟等同学对实验研究工作给予了很大的支持和帮助,李刚、罗向红同学参与了书稿的整

理及排版工作,在此一并表示诚挚的谢意!

本书可供环境、化工等相关专业的高校师生、科研院所的科研人员以及广大工程技术人员阅读参考。

本书在写作过程中参考了大量的相关书籍和文献,参考文献列于书后,由于资料来源广、头绪多,可能难以一一予以注明和核查,请有关作者给予谅解,在此向所有参考文献的作者致以诚挚的谢意!

由于作者水平有限,书中定有不当之处,真诚期望同行专家及阅读本书的读者不吝赐教,提出宝贵的批评和建议。

著者

2014年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 二氧化硫的来源及危害	(1)
1.1.1 二氧化硫的来源	(1)
1.1.2 二氧化硫的毒性和危害	(2)
1.2 我国二氧化硫污染及控制现状	(5)
1.2.1 二氧化硫排放现状	(5)
1.2.2 火电厂二氧化硫排放现状	(6)
1.2.3 二氧化硫污染控制现状	(11)
1.3 二氧化硫污染控制技术	(16)
1.3.1 燃烧前脱硫	(16)
1.3.2 燃烧中脱硫	(18)
1.3.3 燃烧后脱硫	(20)
1.4 烟气脱硫技术的应用现状及发展方向	(33)
1.4.1 烟气脱硫技术的应用现状	(33)
1.4.2 烟气脱硫技术的发展方向	(36)
1.5 湿法烟气脱硫过程的传质-反应模型的研究进展	(37)
1.5.1 湿法烟气脱硫气液吸收模型的研究进展	(37)
1.5.2 碱液吸收 SO_2 传质模型的研究进展	(38)
1.6 研究背景、内容及意义	(40)
1.6.1 研究背景及意义	(40)
1.6.2 研究内容	(43)
第二章 烟气中二氧化硫的钠碱吸收特性研究	(44)
2.1 吸收过程的理论分析	(44)
2.1.1 气液平衡	(44)
2.1.2 物理吸收和化学吸收	(45)
2.1.3 填料塔内的气液传质分析	(46)
2.1.4 SO_2 在水中的溶解吸收	(50)
2.1.5 SO_2 在钠碱溶液中的溶解吸收	(52)
2.2 脱硫过程中的影响因素	(54)
2.3 钠碱脱硫过程中 SO_2 吸收极限参数的计算	(56)
2.3.1 钠碱吸收 SO_2 的化学反应机理	(56)
2.3.2 不同 pH 吸收液下的脱硫容量	(56)
第三章 填料塔中钠碱烟气脱硫实验研究	(60)
3.1 实验装置与流程	(60)

3.1.1	吸收塔设计	(60)
3.1.2	填料塔中填料的选择	(68)
3.1.3	吸收剂	(74)
3.1.4	其他设备参数	(74)
3.2	实验参数的测定	(75)
3.2.1	烟气流量测量	(75)
3.2.2	烟气中 SO ₂ 浓度测量	(75)
3.2.3	其他分析项目及测试方法	(76)
3.3	实验方案	(77)
第四章 各操作因素对吸收效果的影响分析		(78)
4.1	吸收液 pH 对脱硫效率的影响	(78)
4.2	液气比(L/G)对脱硫效率的影响	(79)
4.3	空塔气速对脱硫效率的影响	(81)
4.4	进口 SO ₂ 浓度对脱硫效率的影响	(82)
4.5	吸收液温度对脱硫效率的影响	(83)
4.6	烟气温度对脱硫效率的影响	(84)
4.7	吸收剂初始浓度对脱硫效率的影响	(86)
4.8	小结	(87)
第五章 钠碱脱硫体系气液吸收过程的数学模型研究		(88)
5.1	基于双膜理论描述液相化学吸收的速率级模型及其求解	(88)
5.1.1	液相化学吸收模型的建立	(88)
5.1.2	液相化学吸收模型的求解	(91)
5.2	钠碱烟气脱硫体系气液吸收的系统描述	(91)
5.3	钠碱脱硫体系气液吸收的模型方程	(92)
5.3.1	吸收塔物料衡算方程	(92)
5.3.2	膜内组分的扩散和反应	(94)
5.4	钠碱脱硫体系的气液吸收模型中物理特性参数的估算	(96)
5.4.1	扩散系数	(96)
5.4.2	离解平衡常数和溶解度常数	(97)
5.4.3	传质系数、界面面积及液膜厚度	(97)
5.5	钠碱脱硫体系气液吸收模型的求解	(99)
5.6	钠碱脱硫体系气液吸收过程的数值模拟结果和讨论	(100)
5.6.1	模型的赋值	(100)
5.6.2	液膜内组分的浓度分布	(101)
5.6.3	沿填料高度分布的 SO ₂ 分压、传质速率及 pH	(103)
5.6.4	吸收增强因子和气膜、液膜的阻力	(104)
5.6.5	烟气中 SO ₂ 浓度对脱硫效率的影响	(105)
第六章 钠碱脱硫系统中填料塔的工业设计		(106)
6.1	化学吸收塔填料层高度的计算方法	(106)

6.2	填料塔设计方法验证	(107)
6.3	填料塔的工业设计	(108)
6.3.1	工艺参数和设计要求	(108)
6.3.2	塔径计算	(109)
6.3.3	填料层高度计算	(110)
6.3.4	塔内件的选型	(110)
6.3.5	塔高计算	(122)
6.3.6	全塔压降	(123)
第七章	结论与建议	(125)
7.1	结论	(125)
7.2	建议	(125)
附录1	火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)	(126)
附录2	燃煤发电机组脱硫电价及脱硫设施运行管理办法	(131)
附录3	亚硫酸盐的测定——碘量法	(134)
附录4	(136)
参考文献	(138)

第一章 绪论

大气是人类赖以生存的最基本的环境要素,它不仅给人类创造了一个适宜的生活环境,同时保护人类和其他生物免受过量的紫外线照射的危害。但是大量燃料的燃烧和工业废气及汽车尾气的排放导致全球变暖、臭氧层被破坏和酸雨等三大全球性的环境问题,使大气环境日益恶化。在各类大气污染物中,二氧化硫(SO_2)是目前含量较大、影响面较广的一种。全世界二氧化硫年排放量达 1.5 亿 t, 占总排放量的 1/4。

1.1 二氧化硫的来源及危害

二氧化硫,又名亚硫酸酐,为无色、有强烈辛辣刺激味的不燃性气体,相对分子量 64.07,密度 2.927 g/L,熔点 $-72.7\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $-10\text{ }^\circ\text{C}$;二氧化硫分子是 V 形结构,具有极性,极易液化,在室温及 392.266 ~ 490.332 5 kPa ($4\sim 5\text{ kgf/cm}^2$) 下可液化,在常压下 $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$ (263 K) 就能液化(称无水亚硫酸),相对密度为 1.46。

二氧化硫溶于甲醇、乙醇、硫酸、醋酸、氯仿和乙醚等;易溶于水,1 L 水在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时可溶解 79.8 L 的二氧化硫, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时可溶解 39 L 的二氧化硫。其水溶液称为亚硫酸(H_2SO_3),亚硫酸实际上是一种水合物($\text{SO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$),只有中等程度的腐蚀性,可以缓慢地与空气中的氧结合,形成腐蚀性和刺激性更强的硫酸,且浓度越低氧化越快;如有铁等催化剂存在,反应速度很快。在大气中二氧化硫还可与水分和尘粒结合成气溶胶,并逐渐被氧化成硫酸或硫酸盐。

1.1.1 二氧化硫的来源

二氧化硫是当今人类面临的主要大气污染物之一,大气中二氧化硫的来源分为两大类:天然来源和人为来源。

天然来源包括:火山爆发喷射出的二氧化硫;沼泽、湿地、大陆架等处释放的 H_2S 进入大气后被氧化而生成的二氧化硫;含硫有机物被细菌分解以及海洋形成的硫酸盐气溶胶在大气中经一系列变化而产生的二氧化硫等。天然来源排放量约占大气中二氧化硫总量的 1/3。天然产生的二氧化硫属全球性分布,在广阔的地域以低浓度排放,人类不能完全控制,但由于大气环境有一定的自净能力,这类二氧化硫在大气中易于稀释和净化,一般不会造成严重的大气污染,不会产生酸雨现象。

人为来源包括矿物燃料燃烧产生的二氧化硫(占人为来源的 3/4 以上)和含硫物质在工业生产过程中排放的二氧化硫,主要来自化石燃料(煤炭、石油和天然气)的燃烧过程,其中石油、天然气等经过前处理,燃烧产生的污染较轻,而煤燃烧产生的污染最为严重,属不清洁能源,煤炭中的硫在燃烧过程中,除部分($5\%\sim 10\%$)残留在灰分中,绝大部分与氧反应生成二氧化硫。据统计,中国排入大气中的 87% 的二氧化硫、60% 的烟尘、71% 的二氧化碳和 67% 的氮氧化物来自煤的燃烧。

燃料中的硫化铁硫和有机硫在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下,90% 受热分解并氧化释出。此外, H_2S 的氧化

也是大气中二氧化硫的一个来源。工业上 H_2S 来自石油炼制、牛皮纸生产和其他化学处理过程等。全世界每年消耗数百亿吨化石燃料,通过燃烧提供电能和热源,同时将其中的硫分 90% 转化成二氧化硫排入大气。二氧化硫排放量较大的工业生产部门有火电厂、钢铁厂、有色冶炼厂、化工厂、炼油厂、水泥厂等。一般来说,在人为排放的二氧化硫总量中,火电厂约占 1/2,工业企业约占 1/3,其余来源于交通运输工具移动源和广泛散在的商用民用炉灶面源。

人为来源二氧化硫排放量约占大气中二氧化硫总量的 2/3, 中国和美国是最大的二氧化硫人为来源。其中化石燃料(包括煤和石油)的燃烧是大气中二氧化硫最主要的来源之一。据统计,每年人类活动排入大气中的硫化物达 1.5 亿 t,而且人为二氧化硫污染源比较集中,在占地球表面不到 1% 的城市和工业区上空占主导地位,是造成大气污染和产生酸雨的主要原因。与天然来源不同,人为来源排放的二氧化硫可以人为控制。二氧化硫的天然污染源和人为污染源的特点如表 1-1 所示。

表 1-1 二氧化硫的天然污染源和人为污染源的特点比较

	发生源	特性及影响	排放比例
天然来源	1) 海洋硫酸盐盐雾; 2) 缺少氧的水和土壤释放的硫酸盐; 3) 细菌分解的有机化合物; 4) 火山喷发; 5) 森林失火等	1) 全球性分布,在广阔地区以低浓度排放,具有偶发性和难以预测性; 2) 易于稀释和净化,一般不会造成酸雨; 3) 人力无法控制	1/3
人为来源	1) 矿物燃料燃烧,占 3/4 以上; 2) 金属冶炼; 3) 石油生产; 4) 化工生产; 5) 采矿等	1) 比较集中,在占地球表面不到 1% 的城市和工业区上空占主导地位; 2) 是酸雨发生的主要原因; 3) 人力可以控制	2/3

我国大气中 94% 的二氧化硫来自直接煤炭燃烧和熔炼工业,其原料及产物中含有大量的二氧化硫。这些原料中有 3% 的硫被用于生产硫酸,其余大量的二氧化硫没有经过固硫处理直接排到了大气中。因为气体流量大,多数烟气中二氧化硫含量低,造成二氧化硫的污染属于低浓度、长期的污染。如不对二氧化硫烟气进行净化处理或回收利用,不但浪费硫资源,而且会造成空气污染,危害人体健康和工农业生产。

1.1.2 二氧化硫的毒性和危害

1.1.2.1 二氧化硫对人体健康的危害

二氧化硫作为一种无色的中等刺激性气体,易溶于人体的体液和其他黏性液中,能对人体的呼吸系统造成很强的刺激和毒害作用,它还可通过皮肤经毛孔进入人体或通过消化道进入人体而造成危害。吸入二氧化硫会使呼吸系统功能受损,导致多种疾病,如上呼吸道感染、慢性支气管炎、肺气肿等,并且会加重呼吸系统疾病及其他疾病(尤其是支气管炎及心

血管病)。一般来说,当大气中二氧化硫浓度为 $0.01 \sim 0.1 \text{ ppm}$ ^① 时,由于光化学反应生成分散性颗粒,会使人的视野缩小;当二氧化硫浓度为 $0.25 \sim 0.4 \text{ ppm}$ 时,长时间的持续作用会引起人体的慢性损坏;当二氧化硫浓度达到 0.5 ppm 时,对人体健康已有潜在危害;浓度为 $1 \sim 10 \text{ ppm}$ 时,人体能感受到刺激作用,在此环境下进行长时间操作尚能忍受;浓度为 $10 \sim 15 \text{ ppm}$ 时,呼吸道的纤毛运动和黏膜的分泌功能均受到抑制,因二氧化硫易溶于水,进入呼吸道后大部分被阻滞在上呼吸道,在湿润的黏膜上生成具有腐蚀性的亚硫酸、硫酸和硫酸盐,使刺激作用增强;浓度达 20 ppm 时,将引起咳嗽并刺激眼睛;浓度为 100 ppm 时,人仅能忍受短时间的操作,咽部有异痛感,疼痛、嗓音、胸痛,并且呼吸困难,支气管和肺部将出现明显的刺激症状,肺组织受损;浓度达 $400 \sim 500 \text{ ppm}$ 时能立即引起人严重中毒,严重中毒很少见,但会于数小时内发生肺水肿,咳粉红色泡沫样痰,出现呼吸道闭塞而致窒息死亡。二氧化硫被吸收进入血液会对全身产生毒副作用,因为它能破坏酶的活力,从而明显地影响碳水化合物及蛋白质的代谢,对肝脏有一定损害。动物实验表明,二氧化硫慢性中毒后,机体的免疫力受到明显抑制。

二氧化硫在氧化剂、光的作用下尤其是在粒子的协同作用下会产生使人致病甚至导致死亡率上升的硫酸盐气溶胶。当二氧化硫和飘尘一起被吸入时,飘尘气溶胶微粒还可把二氧化硫带到肺叶深部,二氧化硫和飘尘的协同效应致使其毒性增加 $3 \sim 4$ 倍。

此外,飘尘中含有 Fe_2O_3 等金属成分,可以将二氧化硫催化氧化成为 SO_3 ,遇水形成硫酸雾,这种粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的雾滴能深入肺深处,其危害比二氧化硫大 10 倍。此飘尘被带入呼吸道深部后,将侵入细支气管和肺泡,在这些微粒的长期作用下,促使肺泡壁纤维增生,形成肺纤维性病变;同时,这些微粒又能刺激和腐蚀肺泡壁,使纤维断裂,形成肺气肿。

此外,长期接触二氧化硫会对大脑皮质机能产生不良影响,使大脑劳动能力下降,不利于儿童智力发育。

1.1.2.2 二氧化硫对植物的危害

二氧化硫对植物的危害主要是通过叶面气孔进入植物体,在细胞或细胞液中生成 SO_3^{2-} 或 HSO_3^- 和 H^+ 。如果其浓度和持续时间超过植物体本身的自解机能,就会破坏植物的正常生理机能,使光合作用减弱,影响植物体内的物质代谢和酶的活性,从而使叶细胞发生质壁分离、崩溃、叶绿素分解等,结果使植物生长缓慢,对病虫害的抵抗能力降低,出现叶斑、枯黄、卷落,严重时枯死。研究表明,高浓度二氧化硫会对植物产生急性危害,使其叶片表面产生坏死斑,或直接使植物叶片枯萎脱落;低浓度二氧化硫会影响植物的生长机能,使其产量下降,品质变坏。在植物中树木对二氧化硫最敏感,如果树木长期处在含二氧化硫的大气中,生长会缓慢或停滞,同时抗病虫害能力会降低,造成间接危害。

1.1.2.3 酸雨的危害

二氧化硫给人类带来最严重的问题是酸雨,这是全球性的问题。 SO_2 、 NO_x 和烟尘是燃煤排出的主要污染物,也是形成酸雨的主要污染物, SO_2 和 NO_x 在大气中与氧化性物质 O_3 、 H_2O_2 和其他自由基进行化学反应生成硫酸和硝酸,最终转化成酸性降水即形成酸雨。正常情况下,大气中含有 CO_2 等酸性气体,降水呈微酸性,天然降水的本底 pH 值为 5.65 ,因此酸

^① ppm 指百万分之一。

雨通常指 pH 值低于 5.6 的降水。我国酸雨的主要成分是硫酸,其次是硝酸,它们占酸雨总量的 90% 以上。我国每排放 1 t 二氧化硫造成约 2 万元的经济损失,每年我国由二氧化硫和酸雨污染造成的经济损失约 5 000 亿元,成为制约我国社会经济发展的重要环境因素。酸雨是大气硫污染改变大气化学和生态环境的重要现象,在国外被称为“空中死神”,其潜在的危害主要表现在以下四个方面。

1. 对农业生态系统的危害

对农业生态系统的危害重点表现在对土壤及植物的危害。对土壤的影响包括:酸雨能加速土壤矿物质营养元素的流失,改变土壤结构,导致土壤贫瘠化,影响植物的正常发育;酸雨可使土壤微生物种群变化,细菌个体生长变小、生长繁殖速度降低,使分解有机质及蛋白质的主要微生物类群芽孢杆菌、极毛杆菌和有关真菌数量降低,影响营养元素的良性循环,造成农业减产;特别是酸雨可降低土壤中氨化细菌和固氮细菌的数量,使土壤微生物的氨化作用和硝化作用下降,影响农作物的生长。

2. 对水生系统的危害

酸雨对水生生物造成的危害主要有两个方面。第一,随着水质的酸化,金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等大量溶出,溶出的金属离子在水中的浓度大幅提高,从而大大增加了对水生生物的毒性,影响了水生生物的生长甚至生存。第二,水质的酸化导致水生生态系统发生化学或物理反应,会使某些动物和浮游植物因不适应而死亡或者减少,进而导致维持各生物群体生长的食物链被破坏,最终导致物种减少甚至灭绝。最显著的是酸雨会使湖泊变成酸性,影响鱼类和其他生物群落,改变营养物和有毒物的循环,使有毒金属溶解于水中,并进入食物链,使物种减少和生产力下降,生态机能因而无法进行,最后变成死湖,对自然环境和社会经济造成巨大破坏。如瑞典的 9 万多个湖泊中,已有 2 万多个遭到酸雨危害,4 000 多个成为无鱼湖。美国和加拿大的许多湖泊成为死水湖,鱼类、浮游生物甚至水草和藻类均不见踪影。

3. 对人体的影响

酸雨对人体的影响表现在三个方面:一是土壤的酸化使其中的重金属元素活化,通过食物链进入人体,危害人类健康;二是酸雾侵入人肺部,诱发肺水肿,甚至导致死亡;三是长期生活在含酸性沉降物的环境中,人体会产生脂质过氧化物,导致动脉硬化、心肌梗死等疾病发病率增加。

4. 对建筑物、机械和市政设施的腐蚀

酸雨会加速建筑物和材料的腐蚀,从而破坏各种材料、建筑物和人工制品,如桥梁、水坝、供水管网、地下储罐、水轮发电机组、通信设备等,对文物古迹、历史建筑、雕刻等重要文物设施也造成严重损害。

在大气污染问题中,酸雨是最迫切、最切身的问题。1852 年英国化学家史密斯最先发现工业化城市曼彻斯特上空的烟尘污染与雨水的酸性有一定关系,报道该地区的雨水呈酸性,引起了世界各地的研究者和环境保护主义者的关注。随着工业经济的迅猛发展,该问题也日趋严重。1872 年史密斯在《空气和降雨——化学气候学的开端》(Air and Rain: The Beginnings of a Chemical Climatology)一书中首次使用“酸雨”一词,并指明酸雨是由燃烧引起的。1890 年前后,伦敦先后发生多次烟雾事件。1948 年美国匹兹堡烟雾事件造成 6 000 人健康受损。20 世纪 50—60 年代期间,北欧瑞典和挪威南部地区受到工业酸雨的影响,湖

泊中的鱼类开始减少,古建筑和古石雕受到侵蚀。20世纪70—80年代,酸雨由北欧扩大至中欧、北美,酸雨的世界性危害趋势已显露端倪。20世纪80年代以来,酸雨区在世界燃料大国的中国迅速扩大,在中国西南和南方,酸雨区由小片酸雨区扩大为大片的连片酸雨区。

目前,全球已形成三大酸雨区。我国覆盖四川、贵州、广东、广西、湖南、湖北、江西、浙江、江苏和青岛等省市部分地区,面积达200多万 km^2 的酸雨区是世界三大酸雨区之一。目前,我国40%的国土面积降水pH值低于5.6,且随着工业的高速发展,酸雨区面积有扩大的趋势,严重影响了农作物、森林、植物的生长,导致土壤肥力下降,酸化了河流湖泊,腐蚀了文物古迹,威胁着人类的生存与发展。根据2010年对全国496个市(县)酸雨的监测,共有249个市(县)出现酸雨,占50.2%。其中有54个市(县)全年酸雨发生频率超过75%,占监测市(县)的11%。从2010年的监测数据分析,全国酸雨分布区域依然主要集中在长江沿线及以南和青藏高原以东地区。我国酸雨区面积扩大之快、降水酸化率之高,在世界上是罕见的。

世界上另两个酸雨区是以德、法、英等国为中心,波及大半个欧洲的北欧酸雨区和包括美国、加拿大在内的北美酸雨区。这两个酸雨区的总面积达1000多万 km^2 ,降水的pH值有时甚至低于4。

酸雨给地球生态环境和人类社会经济都带来了严重的影响和破坏。据报道,仅美国每年因酸雨对建筑物和材料的腐蚀损失就达20亿美元;我国目前每年因酸雨和二氧化硫污染对生态环境损害和人体健康影响造成的经济损失在100亿元左右,今后这种污染损失还将持续不断地增加。

1.2 我国二氧化硫污染及控制现状

1.2.1 二氧化硫排放现状

我国主要的二氧化硫污染源可归纳为硫酸厂尾气中排放的二氧化硫、有色金属冶炼过程排放的二氧化硫、燃煤烟气中的二氧化硫等三个方面,其中燃煤烟气中的二氧化硫是污染的主要来源。

长期以来,煤炭在我国一次能源生产和消费结构的比例都在70%左右,其中84%(按10亿 t/a 计)以上是通过燃烧方式利用的。表1-2为2012年前我国一次能源生产和消费总量及构成。2013年,我国一次能源消费总量达到37.5亿 t 标准煤,比2012年增长了3.7%。按照目前的能源消费标准,专家预测,到2020年,能源消费总量将高达30亿 t 到32亿 t 标准煤。国务院在《能源中长期发展规划纲要(2004—2020年)》中提出“坚持以煤炭为主体、电力为中心、油气和新能源全面发展”的战略。据有关专家预测,到2050年煤炭在一次能源中所占的比重仍将在50%以上。这些都充分表明在今后很长一段时间内,我国以煤为主的能源结构不会发生根本性改变。

表 1-2 2012 年前我国一次能源生产和消费总量及构成

年份	生产总量/ 万 t 标煤	占生产总量比重/%				消费总量/ 万 t 标煤	占消费总量比重/%			
		煤炭	石油	天然气	水电、核 电、风电		煤炭	石油	天然气	水电、核 电、风电
1980	63 735	69.4	23.8	3.0	3.8	60 275	72.2	20.7	3.1	4.0
1990	103 922	74.2	19.0	2.0	4.8	98 703	76.2	16.6	2.1	5.1
2000	135 048	73.2	17.2	2.7	6.9	145 531	69.2	22.2	2.2	6.4
2005	216 219	77.6	12.0	3.0	7.4	235 997	70.8	19.8	2.6	6.8
2010	296 916	76.6	9.8	4.2	9.4	324 939	68.0	19.0	4.4	8.6
2011	317 987	77.8	9.1	4.3	8.8	348 002	68.4	18.6	5.0	8.0
2012	331 848	76.5	8.9	4.3	10.3	361 732	66.6	18.8	5.2	9.4

注:数据来源国家统计局《中国统计年鉴 2013》,其中电力折算标准煤的系数根据当年平均发电煤耗计算。

由于煤炭主要由有机质、矿物灰分和水分三部分组成,有机质中主要是碳(C),其次是氢(H),并含有少量氮(N)、硫(S)等元素,所以燃煤(特别是不完全燃烧)会对大气造成很大的污染,尤其是二氧化硫污染。

能源消费结构对煤炭的过分依赖及煤中较高的含硫量导致了我国二氧化硫污染的加剧。1995 年我国二氧化硫排放量达到 1 945 万 t,超过欧洲和美国,成为世界二氧化硫排放第一大国,之后连续多年排放量超过 2 000 万 t。表 1-3 是我国 1993—2012 年二氧化硫的排放情况。《中国环境状况公报(2000—2012 年)》公布的数据表明,我国二氧化硫的排放量在经历了持续增长之后,2007 年首次出现下降,但目前仍然排在世界第一位,二氧化硫年排放量仍达 2 000 万 t 以上,其中煤炭燃烧所产生的二氧化硫占排放总量的 90% 以上。在一次能源以煤为主的结构近期不会发生变化的情况下,按照目前的污染控制方式和力度,预计 2020 年全国二氧化硫排放量将达到 2 800 万 t 左右,超过大气环境容量约 1 600 万 t,将对生态环境和人体健康造成严重影响。

表 1-3 我国 1993—2012 年二氧化硫排放量

年份	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
排放量(万 t)	1 795	1 825	1 891	1 397	1 852	2 090	1 857.5	1 995.1	1 948	1 927
年份	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
排放量(万 t)	2 158.7	2 254.9	2 549.3	2 468.1	2 588.8	2 321.2	2 214.4	2 185.1	2 217.9	2 117.6

1.2.2 火电厂二氧化硫排放现状

分析我国的能源结构可知,在未来相当长的时期内,我国以煤炭为主的能源格局不会改变,煤炭消耗量将持续增长。电力行业是国民经济发展中最重要的基础能源产业,同时电力行业也是高耗能、高污染的行业之一。电力行业作为燃煤大户,是排放二氧化硫的主要行业,我国电力生产以火力发电为主,平均每发 1 kW·h 电约排放 7 g 二氧化硫。目前火力发

电中有相当一部分是中低压小机组,煤耗高,效率低,污染重,而且绝大多数火电厂还没有采取脱硫措施。

随着我国经济的快速发展,对电力的需求量不断扩大,火电行业发展迅猛。2005—2012年我国电力行业装机容量和火力发电量见表1-4。由表1-4可知,我国发电总装机容量及火电装机容量一直呈上升趋势,尤其是2005—2007年期间,增速明显,增长率约为40%。根据国家能源局统计,截至2013年末,全国发电总装机容量为12.47亿kW,同比增长8.9%;其中火电8.62亿kW,同比增长5.3%。随着我国火电厂总装机容量的增大,火电厂二氧化硫排放总量在全国排放总量中所占的比重不断增大。2012年调查统计的41个工业行业中,二氧化硫排放量位于前三位的行业依次为电力、热力生产和供应业,黑色金属冶炼及压延加工业、非金属矿物制品业,三个行业共排放二氧化硫1237.4万t,占重点调查工业企业二氧化硫排放总量的69.7%,其中电力行业高居首位。因此,今后我国二氧化硫排放总量的控制,尤其是“两控区”(即酸雨控制区和二氧化硫控制区)内削减二氧化硫排放总量的重点应放在火电厂。

表1-4 2005—2012年我国电力行业装机容量和火力发电量

年份	全国总装机容量/亿kW	火电装机容量/亿kW	火电所占比例/%	火力发电量/(亿kW·h)
2005	5.10	3.82	74.90	21 032
2006	6.22	4.84	77.81	23 162
2007	7.13	5.54	77.70	27 012
2008	7.92	6.01	75.88	27 857
2009	8.74	6.52	74.60	29 814
2010	9.62	7.07	73.49	32 958
2011	10.63	7.68	72.25	38 137
2012	11.45	8.19	71.53	37 867

1.2.2.1 煤中硫的存在形式

煤中的硫根据存在形态通常分为有机硫和无机硫两类。有机硫是与煤的有机结构相结合的硫,是有机质分子的一部分,呈均匀分布。无机硫是以无机物形式存在于煤中的硫,多以晶粒形态夹杂其中,呈独立相弥散分布,如硫铁矿和硫酸盐。另外,在有些煤和油中还有少量以单质状态存在的单质硫。在燃烧过程中,硫酸盐不被分解,直接进入灰渣中,称为不可燃硫或固定硫。有机硫、硫铁矿硫及单质硫均参加燃烧反应生成二氧化硫,称为可燃硫。

煤中的硫酸盐硫、硫铁矿硫、单质硫和有机硫四种形态硫的总和称为全硫。

根据GB/T 15224.2—2010《煤炭质量分级 第2部分:硫分》(表1-5)的规定,煤中干燥基全硫含量大于3.00%的煤为高硫分煤,该标准适用于煤炭勘探、生产和加工利用中对煤炭按硫分分级。国家环保总局提出在煤炭流通和使用领域,全硫含量大于2.00%的煤就应该被称为高硫煤。

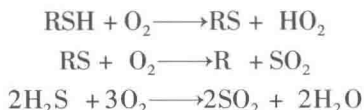
表 1-5 煤炭硫分分级

序号	级别名称	代号	硫分/%	序号	级别名称	代号	硫分/%
1	特低硫煤	SLS	≤0.50	4	中硫分煤	MS	1.51~2.00
2	低硫分煤	LS	0.51~1.00	5	中高硫煤	MHS	2.01~3.00
3	低中硫煤	LMS	1.01~1.50	6	高硫分煤	HS	>3.00

总体上说,我国煤炭质量较好,含硫量小于1%的低硫分煤约占65%,含硫量为1%~2%的煤占15%~20%,含硫量在2%以上的煤占10%~20%。北方煤硫分低于南方煤,云南、贵州、四川、陕西和重庆5省市煤的含硫量普遍较高,而北方、东北地区,尤其是东北三省煤中硫分最低,在0.21%~0.78%。

1.2.2.2 煤燃烧产生二氧化硫的过程

煤被加热到500℃左右时,有机硫从含硫有机分子中分解出来,在氧化气氛中生成二氧化硫;在还原气氛中生成H₂S或COS,当进入氧化气氛时,H₂S和COS再被氧化成SO₂。主要反应为

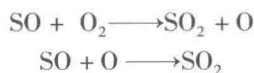


黄铁矿硫在氧化气氛中被直接氧化生成SO₂,即



在还原气氛、低于500℃及足够的停留时间的条件下,黄铁矿将分解成FeS、S₂和H₂S,生成的S₂和H₂S易被氧化成SO₂,FeS则要在1400℃以上和经过更长的时间才能被氧化成SO₂。

在各种硫化物的燃烧过程中,在还原气氛中生成的中间产物SO遇到O₂时发生的反应为



上述反应使煤燃烧产生一种浅蓝色的火焰,这是含硫燃料燃烧时火焰的一个特征。

钙、镁的硫酸盐分解温度都很高(CaSO₄的分解温度为1450℃,MgSO₄的分解温度为1124℃),在燃烧过程中通常不易发生分解,而直接随灰渣排出。

在燃烧过程中,如果有富余的氧分,一部分生成的SO₂会在高温区与离解的氧原子结合生成SO₃;在管壁温度为450~650℃的受热面上,在管壁的氧化膜和积灰中的金属氧化物的催化作用下,SO₂也会被氧化生成SO₃。总的来说,SO₂转化为SO₃的比率为0.5%~3.0%,最大不会超过5.0%。

一般地,煤燃烧时每放出1MJ热量所产生的干烟气体积在过量空气系统(6%O₂,空气过量系数α=1.40)中为0.3678m³,这个估算值的误差在±5%以内。

相应于煤1MJ发热量的含硫量称为折算含硫量S^{ZS},计算公式为

$$S^{\text{ZS}} = \frac{S_{\text{ar}}}{Q_{\text{ar,net,p}}} \times 1000 \quad (\text{g/MJ})$$

式中 S_{ar}——煤的收到基含硫量;

Q_{ar,net,p}——煤的收到基低位发热量,MJ/kg。

这样,可得到烟气中 SO_2 的实际排放浓度 c_{SO_2} , 计算公式为

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{2S^{ZS}K \times 10^3}{0.3678} = 5438KS^{ZS} (\text{mg}/\text{m}^3, \text{标态、干、6\% O}_2)$$

式中 K ——煤中硫的排放系数,对于燃油硫,排放系数平均值为 0.89;对于燃气硫,排放系数平均值为 0.92。

锅炉燃煤硫的排放系数一般取 0.80 ~ 0.90;对于普通煤, K 一般取 0.80 ~ 0.85;高钙含量的神府东胜煤、铁法煤和神木煤,自身固硫率可达 30% 左右,因而这些煤 K 的取值约为 0.70。

因此,锅炉烟气中二氧化硫的实际排放浓度和折算含硫量 S^{ZS} 成正比。科学地判断同煤种的二氧化硫排放浓度,不能只比较其收到基含硫量,而应比较其折算含硫量,即要和煤的发热量联系起来。因此相同容量的锅炉燃用不同发热量的煤种,即使煤的收到基含硫量相同,其二氧化硫的实际排放浓度也是不同的。

1.2.2.3 火电厂锅炉烟气的特点

我国火电厂机组容量绝大多数为 125 ~ 600 MW,新建机组更是向 600 MW、1 000 MW 容量等级的超临界和超超临界发展。表 1-6 列出了不同机组锅炉引风机出口处测得的烟气成分与参数,即烟气脱硫(Flue Gas Desulphurization, FGD)系统入口的烟气参数。

表 1-6 火电厂锅炉引风机出口实测烟气成分与参数

参数	单位	连州电厂	瑞明电厂	沙角 A 厂	沙角 C 厂	湛江奥里油电厂 (设计值)
机组电荷	MW	2 × 85	2 × 125	300	660	600
烟气流	m ³ /h(标态, 湿,实际 O ₂)	80 300	954 450	970 900	2 242 000	1 891 596
温度	℃	145	147	123	104.5	146
烟尘质量浓度	mg/m ³ (标态, 干,6% O ₂)	90 ~ 101	300	108	30 ~ 61	12
φ_{O_2}	% (实际)	7.2	5.43	5.23	4.45	2.36
ρ_{SO_2}	mg/m ³ (标态, 干,实际 O ₂)	3 616 ~ 4 046	1 999	1 100 ~ 3 200	747	6 615
ρ_{SO_3}	mg/m ³ (标态, 干,实际 O ₂)	—	—	—	1.04 ~ 1.92	9.9
ρ_{HCl}	mg/m ³ (标态, 干,实际 O ₂)	0.42 ~ 0.61	9.1	31.3 ~ 56.7	24.8	—
ρ_{HF}	mg/m ³ (标态, 干,实际 O ₂)	1.19 ~ 1.37	2.6	2.08 ~ 2.95	0.69	—
ρ_{NO_x}	mg/m ³ (标态, 干,实际 O ₂)	—	469	561 ~ 707	518	<350
φ_{CO_2}	% (干,实际 O ₂)	—	—	13.57	14.31	14.33
含水量	%	7.5	7.2	6.3	11.9	14.03
其他含量	% (干,实际 O ₂)	—	—	74.9	80.59	83.05