

TUOLIU JISHU

脱硫技术

王祥光 编



化学工业出版社



脱硫技术

王祥光 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书较系统、全面地介绍了国内外气体脱硫（硫化氢、有机硫、二氧化硫）技术的开发过程、基本原理、过程影响因素及主要工艺条件、设计与操作要点、事故与防范、典型工业装置。内容包括干法脱硫技术 7 种，湿式氧化法脱硫技术 20 种，物理溶剂法、物理化学法、化学法 6 种，克劳斯硫回收技术、克劳斯尾气处理技术，烟气、冶炼废气、沼气及其他废气脱硫技术。

全书以实践为主，力求理论与实践结合，经典与现代技术兼顾，国内国外技术并重，技术与经济、社会紧密联系。

本书可供科研、设计、生产管理部门的气体净化工作者参考，也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

脱硫技术/王祥光编. —北京: 化学工业出版社,
2012. 9

ISBN 978-7-122-14805-6

I. ①脱… II. ①王… III. ①气体脱硫 IV. ①TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 154017 号

责任编辑: 左晨燕

责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 刘砚哲

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 45½ 字数 1191 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 198.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是指从气体中脱除硫化物的工艺技术，很少涉及液体脱硫，也不含固体脱硫技术。

气体中的 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 会使钢制管道、设备、燃具发生腐蚀，缩短其使用寿命。工艺气体中的硫能使催化剂中毒，破坏工艺过程的正常进行。燃烧气体中的 SO_2 、 SO_3 排放到大气中损害农作物生长，影响人体健康。水处理装置、冶金、石油、化工、轻工、屠宰、食品、养殖、农药、城市垃圾处理等行业排出的含硫废气、尾气排放都会污染环境。

气体脱硫过程可获得副产品硫黄、液体 SO_2 、硫酸、硫铵、硫代硫酸钠、硫酸钠、硫氰酸钠等重要化工产品和化工原料，能为企业带来一定的经济效益。

气体脱硫作为许多工业部门技术领域中的应用技术一直受到重视，并随环保问题的突出越来越引起全社会的关注。

传统的脱硫技术沿用已久，有些至今仍在服役，并在使用中完善、提高和发展，新技术不断涌现。专门讨论气体脱硫的书相对较少。作者将多年来从事工程设计技术情报、技术交流，特别是在原化工部化肥情报中心站气体净化协作组、原化工部小氮肥脱硫技术协作组工作期间学到的知识、积累的技术资料整理出来供参考。

本书主要介绍干法，湿式氧化法，胺法，物理溶剂法，物理化学法脱 H_2S 和有机硫技术，多种脱 SO_2 工艺以及发展中的生物脱硫技术。较全面系统地介绍了各种脱硫工艺的基本原理、工艺过程、工艺条件，并对其工业应用中的问题及改进给予了更多的重视。由于作者水平所限，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

参加本书编写的人员还有杨同莲、王洁、陈伟、成钢、朱浩然、刘甲楠。本书编写过程中特别是在两个“协作组”工作期间，还得到了来自各方面的指导、帮助和支持，借此机会向那些已经逝去的老专家、老同志，现在仍活跃在气体净化战线上的气体净化工作者表示衷心的感谢，向对本书出版给予支持的企业董事长、总经理、教授以及为本书出版付出辛勤劳动的出版工作者致敬！

王祥光

2012年6月于济南

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 常见含硫气体及其硫含量	1
1.1.1 天然气	1
1.1.2 煤田气	1
1.1.3 石油加工副产气	1
1.1.4 油制气	1
1.1.5 煤炭加工生成气	1
1.1.6 排出气	2
1.2 气体的质量标准	2
1.2.1 天然气管道输送标准	2
1.2.2 天然气的质量标准	2
1.2.3 车用压缩天然气质量标准	2
1.2.4 食品 CO ₂	3
1.2.5 城镇燃气设计规范	3
1.3 工业过程对原料气硫含量的要求	3
1.4 气体排放标准	4
1.4.1 综合排放标准	4
1.4.2 火电厂大气污染物排放标准	5
1.4.3 锅炉大气污染物排放标准	6
1.4.4 炼焦化学工业排放标准	6
1.4.5 工业炉窑 SO ₂ 排放标准	7
1.4.6 水泥厂大气污染物排放标准	7
1.4.7 硫生产装置 SO ₂ 排放标准	8
1.4.8 恶臭气体排放标准	8
1.4.9 煤炭工业污染物排放标准	9
第 2 章 干法脱硫	10
2.1 活性炭法	10
2.1.1 基本原理	10
2.1.2 吸附法脱硫	13
2.1.3 催化氧化法脱硫	16
2.1.4 商品活性炭	23
2.1.5 改质(性)活性炭脱硫	23
2.1.6 活性炭脱硫工业装置	30
2.2 氧化铁(氢氧化铁)法	34
2.2.1 氧化铁的热力学状态	35

2.2.2	脱硫模型及化学反应	36
2.2.3	脱硫反应的化学平衡及气体净化度	37
2.2.4	脱硫反应动力学	39
2.2.5	脱硫过程影响因素及工艺条件	44
2.2.6	脱硫剂	49
2.2.7	工业装置	53
2.3	分子筛法	58
2.3.1	分子筛的化学组成及物理结构	58
2.3.2	分子筛的特性	59
2.3.3	固定床脱硫传质模型	60
2.3.4	脱 H_2S	61
2.3.5	脱有机硫	63
2.3.6	影响分子筛脱硫的主要因素	68
2.3.7	分子筛的再生	69
2.3.8	商品分子筛的理化参数	70
2.3.9	典型工艺	71
2.4	氧化锰法	73
2.4.1	化学反应	73
2.4.2	脱硫试验	74
2.4.3	影响因素及工艺条件	78
2.4.4	氧化锰脱硫剂的再生	79
2.4.5	脱硫剂的理化数据及使用条件	79
2.4.6	氧化锰脱硫工业装置	80
2.5	氧化锌法	84
2.5.1	脱硫化学反应	84
2.5.2	脱硫反应的化学平衡与气体净化度	85
2.5.3	反应动力学	87
2.5.4	吸收 H_2S 传质模型	87
2.5.5	影响因素及主要工艺条件	88
2.5.6	脱硫剂	94
2.6	有机硫加氢	105
2.6.1	加氢过程化学反应	107
2.6.2	加氢反应的化学平衡	108
2.6.3	加氢反应热效应	109
2.6.4	加氢反应动力学	109
2.6.5	钴钼催化剂	111
2.6.6	镍钼催化剂	118
2.6.7	铁钼催化剂	121
2.6.8	商品催化剂的理化性能及使用条件	125
2.7	COS 、 CS_2 水解	127
2.7.1	水解化学反应	127

2.7.2	水解反应的化学平衡	127
2.7.3	COS 水解动力学	128
2.7.4	常温水解催化剂的活性与使用条件	131
2.7.5	EH-2 中温耐硫水解催化剂	138
2.7.6	T82-2-4, γ -2-4 型 COS 水解催化剂	139
2.7.7	QSJ-01 型催化剂	141
2.7.8	COS 水解催化剂理化数据及使用条件	143
2.8	组合精脱硫工艺	143
2.8.1	高温加氢型组合精脱硫工艺	143
2.8.2	中温加氢型组合精脱硫工艺	144
2.8.3	常温水解型组合精脱硫工艺	144
2.8.4	JTL-4 常温精脱硫工艺	145
2.8.5	JTL-5 常温精脱硫工艺	146
2.8.6	JTL-6 常温精脱硫工艺	146
2.8.7	精脱硫工业装置	146
第 3 章	湿式氧化法脱硫化氢	152
3.1	氨水液相催化法 (PeroxProcess)	152
3.1.1	脱硫过程化学反应	152
3.1.2	化学平衡	154
3.1.3	吸收动力学	156
3.1.4	衢州化工厂脱硫装置	157
3.2	改良 ADA 法 (Stretford)	158
3.2.1	基本原理	160
3.2.2	影响因素及主要工艺条件	163
3.2.3	工业脱硫装置	169
3.2.4	工业脱硫塔	177
3.3	栲胶法	183
3.3.1	基本原理	183
3.3.2	影响因素和工艺条件	191
3.3.3	工业装置	193
3.3.4	讨论	196
3.4	KCA 法	197
3.4.1	基本原理	197
3.4.2	工业装置	199
3.5	络合 (螯合、配合) 铁法	201
3.5.1	CT 络合铁法	201
3.5.2	MCS 法	203
3.5.3	Lo-Cat 法	206
3.5.4	Sulfint 法	213
3.5.5	Sulfint HP 工艺	213

3.5.6	FD 法	215
3.5.7	HEDP-NTA 络合铁法 (FHN 法)	219
3.5.8	ISS 法	224
3.5.9	柠檬酸铁法	228
3.5.10	Sulferox 法	230
3.5.11	DDS 法	232
3.6	PDS 法	234
3.6.1	酞菁钴及催化剂	235
3.6.2	脱硫脱氰化学反应	237
3.6.3	影响因素及工艺条件	237
3.6.4	工业装置	239
3.7	888 法	241
3.7.1	催化剂企业标准	241
3.7.2	催化剂物化性质	242
3.7.3	脱硫过程化学反应	242
3.7.4	影响因素	242
3.7.5	工业装置	243
3.7.6	888 配方溶液脱硫装置	247
3.8	MSQ 法	249
3.8.1	脱硫液中各组分的作用	249
3.8.2	脱硫液的性能	252
3.8.3	脱硫过程化学反应	252
3.8.4	影响因素及工艺条件	253
3.8.5	半水煤气脱硫装置	254
3.9	萘醌法	254
3.9.1	化学反应	255
3.9.2	影响因素、工艺条件	256
3.9.3	焦炉气脱硫脱氰装置	256
3.10	茶多酚 (茶灰) 法	260

第 4 章	物理溶剂法脱硫	264
4.1	聚乙二醇二甲醚法 (Selexol, NHD)	264
4.1.1	溶剂的理化性能	264
4.1.2	脱硫过程热力学	267
4.1.3	影响因素及工艺条件	268
4.1.4	工业装置	271
4.2	低温甲醇洗 (Rectisol)	285
4.2.1	甲醇及其水溶液的理化性质	286
4.2.2	甲醇脱酸气的热力学基础	295
4.2.3	吸收动力学	318
4.2.4	低温甲醇洗工艺过程	318

4.2.5	影响因素及工艺条件	320
4.2.6	工业装置	321
第5章	物理化学法脱硫	333
5.1	砒胺法	333
5.1.1	溶剂、溶液的理化性质	333
5.1.2	脱酸气的基本反应	343
5.1.3	酸气在砒胺水溶液中的溶解度	344
5.1.4	砒胺溶液的分压	345
5.1.5	主要影响因素及工艺条件	349
5.1.6	某脱硫厂天然气脱硫装置	354
5.1.7	环丁砒——MDEA 工艺	360
5.2	常温甲醇洗	364
5.2.1	CFID 溶液的理化性质	364
5.2.2	模型试验	364
5.2.3	工业装置	365
5.2.4	某化肥厂水煤气净化装置	368
第6章	胺法脱硫	371
6.1	乙醇胺法	371
6.1.1	醇胺的理化数据	371
6.1.2	基本反应	380
6.1.3	H ₂ S 在 MEA 水溶液中的溶解度	381
6.1.4	气体净化度极限	389
6.1.5	贫液中残余 CO ₂ 含量	389
6.1.6	吸收塔温度分布	389
6.1.7	吸收 H ₂ S、CO ₂ 的反应热	389
6.1.8	吸收速度	390
6.1.9	影响因素及主要工艺条件	392
6.1.10	工艺流程	393
6.1.11	腐蚀与防护	393
6.1.12	溶液变质与复活	395
6.1.13	发泡与消泡	397
6.1.14	天然气脱硫装置	398
6.2	甲基二乙醇胺 (MDEA) 法及其配方溶液	400
6.2.1	MDEA 及其水溶液的性质	400
6.2.2	脱 H ₂ S、CO ₂ 的化学反应	411
6.2.3	H ₂ S、CO ₂ 的化学平衡	411
6.2.4	H ₂ S、CO ₂ 、乙硫醇的溶解度	412
6.2.5	热效应	417
6.2.6	工艺流程	417
6.2.7	影响因素及工艺条件	418

6.2.8	主要设备	423
6.2.9	运行中的问题	426
6.2.10	工业装置	433
6.2.11	MDEA 配方溶液	437
第7章	克劳斯 (Claus) 法	452
7.1	原始克劳斯法	452
7.2	改良克劳斯法	453
7.2.1	酸气燃烧及反应热回收	454
7.2.2	H ₂ S 的催化转化与 COS、CS ₂ 水解	465
7.2.3	硫冷凝及分离回收	472
7.2.4	装置占地面积	474
7.2.5	某脱硫厂 Claus 装置 (直通式, 两级转化)	474
7.2.6	某炼油厂硫黄回收装置	480
7.3	延伸克劳斯	484
7.3.1	富氧克劳斯	484
7.3.2	超级克劳斯 (Super Claus) 工艺	491
7.3.3	超优克劳斯	498
7.3.4	冷床吸附法, CBA 工艺	501
7.3.5	ULTRA 工艺	505
7.3.6	Selectox 选择氧化法	505
7.3.7	烧氨型克劳斯法	509
7.3.8	MCRC 法	512
7.3.9	Clinsulf DO 工艺	518
7.3.10	Clinsulf SDP 工艺	520
第8章	尾气处理	526
8.1	还原类克劳斯尾气处理工艺	528
8.1.1	克劳斯尾气的加氢还原	528
8.1.2	还原气的处理	532
8.2	低温克劳斯尾气处理工艺	548
8.2.1	萨弗林 (Sufreen) 法	548
8.2.2	液相催化法 (IFP)	552
8.3	氧化类尾气处理工艺	558
8.3.1	尾气灼烧	558
8.3.2	尾气吸收工艺	560
8.4	尾气焚烧	560
8.4.1	基本原理、工艺流程	560
8.4.2	焚烧炉	560
8.4.3	估计烟道气的地面水平最高浓度的列线图	562
8.4.4	尾气合格排放的预测	563

第 9 章 脱二氧化硫	566
9.1 氨法	566
9.1.1 脱硫液的性质	567
9.1.2 化学反应	568
9.1.3 化学平衡	569
9.1.4 传质模型及动力学	572
9.1.5 有关物质的溶解度	572
9.1.6 影响因素及工艺条件	573
9.1.7 氨法脱 SO ₂ 的工艺过程	583
9.2 有机胺法	607
9.2.1 芳胺的性质	608
9.2.2 索非汀法	608
9.2.3 阿萨科 (Asarco) 法	610
9.2.4 Cansolv 法	612
9.3 湿式钙法	615
9.3.1 石灰石	616
9.3.2 石灰	620
9.3.3 SO ₂ 吸收	621
9.3.4 亚硫酸钙的氧化	632
9.3.5 脱硫产物的回收	638
9.3.6 脱硫工艺	642
9.3.7 吸收液的制备	655
9.3.8 石膏烘干	659
9.3.9 脱硫添加剂	662
9.3.10 主要设备	668
9.3.11 运行中的问题	673
9.4 钠 (钾) 碱法	675
9.4.1 Wellman-Load 法	675
9.4.2 双碱法	683
9.5 柠檬酸盐法	686
9.5.1 化学反应	686
9.5.2 相平衡	687
9.5.3 动力学	687
9.5.4 影响因素及工艺条件	687
9.5.5 工业装置	691
9.6 活性焦法	692
9.6.1 化学反应	692
9.6.2 工艺流程	693
9.6.3 主要技术经济指标	694
9.6.4 工业装置	694

9.6.5	改质活性焦	695
9.7	精脱 SO ₂	696
9.7.1	EAC-4 型 H ₂ S、SO ₂ 精脱硫剂	696
9.7.2	CT17-1 脱硫剂	697
第 10 章	生物脱硫	701
10.1	生物脱 H ₂ S 的机理	701
10.2	Shell-Paques 工艺	702
10.2.1	脱 H ₂ S 的化学反应	702
10.2.2	生化反应	703
10.2.3	工艺流程	703
10.2.4	应用范围	704
10.2.5	特点	704
10.2.6	应用实例	704
10.3	Bio-SR 工艺 (生化铁-酸性水溶液催化法)	705
10.3.1	原理	705
10.3.2	工艺流程	705
10.3.3	生物催化氧化脱 H ₂ S 动力学	706
10.3.4	T. F 菌氧化 Fe ²⁺ 反应动力学	706
10.3.5	影响因素及工艺条件	708
10.3.6	特点	710
10.4	生化铁-碱溶液催化法	711
10.4.1	工艺流程	711
10.4.2	主要设备	711
10.4.3	运行	712

第 1 章

绪 论

1.1 常见含硫气体及其硫含量

1.1.1 天然气

主要组分是甲烷、乙烷和丙烷，在中国 H_2S 含量 $1\text{g}/\text{m}^3$ 以下的天然气约占 90.6%^①。有机硫中仅硫醇类就有 21 种，含量 $0.3\sim 4.58\text{mg}/\text{m}^3$ 。

1.1.2 煤田气

主要组分是甲烷，含量一般为 94%~98%。 H_2S 含量较少。

1.1.3 石油加工副产气

① 常压蒸馏尾气 主要组分是丙烷和丁烷。

② 催化干气 主要组分是甲烷、乙烷、乙烯、丙烯， H_2S 含量 0.3% 左右。

③ 焦化干气 主要组分是甲烷、乙烷、乙烯、丙烯， H_2S 0.7%~6.7%。有机硫中仅硫醇、硫醚类就有 25 种。

1.1.4 油制气

裂解气：主要组分是甲烷、乙烷、乙烯、丙烯，还含有苯、甲苯、二甲苯、萘、焦油等。

1.1.5 煤炭加工生成气

① 焦炉气 主要组分是氢、甲烷、一氧化碳，出焦炉荒煤气中含焦油、粗苯、氨、硫化物、萘和吡啶等杂质。 H_2S $6\sim 20\text{g}/\text{m}^3$ 。

^① 实测数据，或若干数据的平均值。

② 煤制气 煤气化生成气主要成分是一氧化碳、氢、 H_2S ，含量变化范围大，从小于 $1g/m^3$ 到 $31g/m^3$ ，有机硫 $100\sim 1000mg/m^3$ 。

1.1.6 排出气

① 脱硫、脱碳装置再生气 主要组分是 CO_2 、 H_2S ， H_2S $1g/m^3\sim 18dL/L$ 。^①

② 石油化工厂排出气 如重油催化裂化酸气、酸性水汽提气、乙烯废碱处理排出气，主要组分是 CO_2 、 H_2S ， H_2S 含量 $33\%\sim 80\%$ 。

③ 垃圾填埋气 主要组分是 CH_4 、 CO_2 ，硫含量很低。

④ 沼气 主要组分是 CH_4 、 CO_2 ， H_2S $1\sim 8g/m^3$ 。

⑤ 农药厂排出气 主要是 H_2S ，含量 $60\%\sim 90\%$ 。

⑥ 其他排出气

a. 制磷装置排出气：主要组分为 CO 、 H_2 ， H_2S $0.3\%\sim 5\%$ 。

b. 硫酸钡生产排出气：主要组分为 N_2 、 H_2 ， H_2S 约 30% 。

c. 天然气制 CS_2 排出气：主要是 H_2S ，含量 $94\%\sim 95\%$ 。

1.2 气体的质量标准

1.2.1 天然气管道输送标准

要求气体 $H_2S\leq 20mg/m^3$ 。

1.2.2 天然气的质量标准

我国现行国家标准 GB 17820—2012《天然气》规定的天然气技术指标见表 1.1。

表 1.1 我国天然气国家标准 (GB 17820—2012)

项目	一类	二类	三类	项目	一类	二类	三类
高热值 ^① /(MJ/m ³)	≥ 36.0	≥ 31.4	≥ 31.4	硫化氢 ^② /(mg/m ³)	≤ 6	≤ 20	≤ 350
总硫(以硫计) ^③ /(mg/m ³)	≤ 60	≤ 200	≤ 350	二氧化碳(体积分数) ^④ /%	≤ 2.0	≤ 3.0	—
水露点 ^⑤ /℃	在交接点压力条件下,水露点应比输送条件下最低环境温度低 5℃						

① 本标准中气体体积的标准参比条件是 101.325kPa, 20℃;

② 在输送条件下,当管道管顶埋地温度为 0℃时,水露点应不高于 -5℃。

③ 进入输气管道的天然气,水露点的压力应是最高输送压力。

1.2.3 车用压缩天然气质量标准

车用压缩天然气质量标准见表 1.2。

表 1.2 车用压缩天然气质量指标 (GB 18047—2000)

项 目	指 标	项 目	指 标
高位发热量/(MJ/m ³)	> 31.4	水露点/℃	在汽车驾驶的特定地理区域内,在最高操作压力下,水露点不应高于 -13℃;当最低气温低于 -8℃,水露点应比最低气温低 5℃
总硫(以硫计)/(mg/m ³)	≤ 200		
硫化氢/(mg/m ³)	≤ 15		
二氧化碳, y_{CO_2} /%	≤ 3.0		
氧气, y_{O_2} /%	≤ 0.5		

注：1. 本标准中气体体积的标准参比条件是 101.325kPa, 20℃状态下的体积。

2. 为确保压缩天然气的使用安全,压缩天然气应有特殊气味,必要时加入适量加臭剂,保证天然气在空气中达到爆炸下限的 20%前能被察觉。

① 不经浓缩处理。

1.2.4 食品 CO₂

可口可乐公司, 国际饮料技术协会, 中国国家标准中要求 CO₂ 气中总硫 $< 0.1 \times 10^{-6}$ (不包括 SO₂)。

1.2.5 城镇燃气设计规范

GB 50028—2006 中规定液化石油气与空气混合作主气源时 H₂S 不大于 20mg/m³。总硫和硫化氢含量应符合国家标准《天然气》GB 17820 的一类或二类气的规定。

1.3 工业过程对原料气硫含量的要求

工业过程中对原料气硫含量的要求可参看表 1.3~表 1.5。

表 1.3 工业原料气对硫含量的要求

工艺过程	过程用催化剂	硫含量要求(标况)/(mg/m ³)
天然气蒸汽转化法制合成气	Z102, SL-1	总硫 ≤ 0.2
天然气部分氧化法制合成气	Z102	总硫 ≤ 20
焦化干气蒸汽转化法制合成气	SF40/Z301 合用 KZ-13/Z301 合用	总硫 ≤ 3 总硫 ≤ 3
一氧化碳低温变换	B201, B202, B204, B206, B207	总硫 ≤ 1
甲烷化法脱除少量 CO, CO ₂	J106-2Q, J101, J105, J105A, J106	总硫 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$
铜洗法脱除少量 CO, CO ₂		H ₂ S ≤ 5
碳酸丙烯酯法脱碳		H ₂ S ≤ 10
苯菲尔法, NHD 法脱碳		H ₂ S ≤ 5
氨合成新鲜气		总硫 ≤ 1
甲醇合成新鲜气	C207, WC-1, WC-2 C301, C302, C306, C307, C308, XNE98	总硫 ≤ 0.1
醋酸合成气		总硫 ≤ 0.1
烃化法脱除合成气中微量 CO, CO ₂ (催化剂用 XMM)		总硫 ≤ 0.1
水溶液全循环法生产尿素原料 CO ₂ 气		总硫 < 10
CO ₂ 汽提法尿素原料 CO ₂ 气脱氢 TH3 催化剂		总硫 < 1
合成气制燃料油、醋酸等精细产品类金属催化剂		总硫 $\leq 10^{-9}$
费托法合成油气体精制		H ₂ S $\leq 3\text{mg/m}^3$
气相连续聚丙烯工艺对丙烯的含硫要求(专利商提出)		总硫 (H ₂ S + COS) $\leq 1\text{mg/kg}$ COS $\leq 0.05\text{mg/kg}$
水溶液全循环法尿素合成塔安全运行 CO ₂ 精脱硫		H ₂ S $\leq 0.1\mu\text{L/L}$
LNG(液化天然气)原料气		H ₂ S 3.5mg/m ³ COS $< 0.1\mu\text{L/L}$ 总硫 10~50mg/m ³

表 1.4 一氧化碳耐硫变换对进气 H₂S 最低含量的要求 (最高不限)

催化剂型号	SB-1	SB-3	SB-6	B301	EB-1	EB-3	EB-4	B303Q	QCS-02	B302Q	JDB
H ₂ S/(mg/m ³)	50	50	50	80	100	100	100	70	30	60	50 ^①
	500	500	1000	—	—	—	—	300	300	—	— ^②

注: 1. 中温变换半低温耐硫变换时, 耐硫低变对进气的要求。

2. 全低温耐硫变换工艺时对进气的要求。

表 1.5 一氧化碳中(高)温变换对进气硫含量的要求

催化剂型号	B107	B107-1	B108	B109	B110-2	B111	B112	B113
H ₂ S/(mg/m ³)	≤ 150	≤ 100	≤ 300	≤ 50	≤ 1.5	≤ 80	≤ 1275	≤ 400
催化剂型号	B114	B115	B116	B117	WB-2	WB-3	QHB-1	QHB-2
H ₂ S/(mg/m ³)	≤ 500	≤ 1000	≤ 2000	≤ 2500	≤ 1000	≤ 800	≤ 300	≤ 3500

1.4 气体排放标准

我国从 20 世纪 70 年代开始制定有关环境空气质量标准，至今已建立了较为完善的国家环境标准体系。环境空气质量标准包括：

《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)

《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1—2010)

《保护农作物的大气污染物最高允许浓度》(GB 9137—88)

1.4.1 综合排放标准

1996 年 4 月 12 日批准，1997 年 1 月 1 日正式实施的《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)，规定了 33 种大气污染物的排放限值和执行的要求，SO₂ 的排放限值见表 1.6、表 1.7。

表 1.6 现有污染源二氧化硫排放限值

污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率/(kg/h)				无组织排放监控浓度限值	
		排气筒 高度/m	一级	二级	三级	监控点	浓度 (mg/m ³)
二氧化硫	1200 (硫、二氧化硫、硫酸和 其他含硫化物生产)	15	1.6	3.0	4.1	无组织排放上风 向设参照点,下风向 设监控点	0.50 (监控点与参照点 浓度差值)
		20	2.6	5.1	7.7		
		30	8.8	17	26		
		40	15	30	45		
		50	23	45	69		
	700 (硫、二氧化硫、硫酸和 其他含硫化物使用)	60	33	64	98		
		70	47	91	140		
		80	63	120	190		
		90	82	160	240		
		100	100	200	310		

表 1.7 新污染源二氧化硫排放限值

污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率/(kg/h)			无组织排放监控浓度限值	
		排气筒高度/m	二级	三级	监控点	浓度/(mg/m ³)
二氧化硫	960(硫、二氧化硫、硫酸 和其他含硫化物 生产)	10	2.6	3.5	周界外浓度最 高点	0.40
		20	4.3	6.6		
		30	15	22		
		40	25	38		
		50	39	58		
		60	51	83		
	550(硫、二氧化硫、硫酸 和其他含硫化物 使用)	70	77	120		
		80	110	160		
		90	130	200		
		100	170	270		

该标准适用于现有污染源大气污染物排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、环境保护设施竣工验收及其投产后的大气污染物排放管理。

对于新老污染源的界定：1997年1月1日前设立的污染源为现有（老）污染源，1997年1月1日起设立的污染源为新污染源。

该标准规定的最高允许排放速率，现有污染源分为一、二、三级，新污染源分为二、三级。按污染源所在的环境空气质量功能区类别，执行相应级别的排放速率标准，即位于一类区的污染源执行一级标准（一类区禁止新、扩建污染源，一类区现有污染源改建时执行现有污染源的一级标准）；位于二类区的污染源执行二级标准；位于三类区的污染源执行三级标准。

位于国务院批准划定的酸雨控制区和SO₂污染控制区的污染源，其SO₂排放除执行本标准外，还应执行总量控制标准。标准中无组织排放监控浓度限值，由省、自治区、直辖市人民政府环境保护行政主管部门决定是否在本地区实施，并报国务院环境保护行政主管部门备案。

该标准采用的一些术语定义如下。

标准状态：指温度为273K，压力为101.325kPa时的状态。标准规定的各项指标值，均以标准状态下的干空气为基准。

最高允许排放浓度：指处理设施后排气筒中污染物任何1h浓度平均值不得超过的限值；或指无处理设施排气筒中污染物任何1h浓度平均值不得超过的限值。

最高允许排放速率：指一定高度的排气筒任何1h排放污染物的质量不得超过的限值。

无组织排放：指大气污染物不经过排气筒的无规则排放。低矮排气筒的排放属有组织排放，但在一定条件下也可造成与无组织排放相同的后果。因此，在执行“无组织排放监控浓度限值”指标时，由低矮排气筒造成的监控点污染物浓度的增加不予扣除。

无组织排放监控浓度限值：指监控点的污染物浓度在任何1h的平均值不得超过的限值。

在国家大气污染物排放标准体系中，按照综合性排放标准与行业标准不交叉执行的原则，行业分别执行各自的排放标准，没有行业标准的执行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）。

1.4.2 火电厂大气污染物排放标准（GB 13223—2011）

（1）适用范围

适用于现有火电厂大气污染物的排放管理及火电厂建设项目的环评环境影响评价环境保护工程设计、竣工环境保护验收和建成投产后的的大气污染物排放管理。

适用于单台出力65t/h以上除层燃炉、抛煤机炉以外的燃煤发电锅炉；各种容量的燃气轮机组的火电厂；单台出力65t/h以上燃油，燃气发电锅炉；各种容量的粉煤发电锅炉；单台出力65t/h以上的采用煤矸石、生物质、油页岩、石油焦等燃料的发电锅炉。整体煤气化联合循环发电的燃气轮机组执行本标准燃用天然气的燃气轮机组排放限值。

不适用于各种容量的以生活垃圾、危险废物为燃料的火电厂。

标准适用于法律允许的污染物排放行为、新建立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律法规的相关规定执行。

（2）SO₂排放控制要求

自2014年7月1日起现有火力发电锅炉及燃气轮机组执行表1.8规定的SO₂排放限值。

自2012年1月1日起新建火力发电锅炉及燃气轮机组执行表1.8规定的SO₂排放限值。