

袁志国 著

超重力磷酸钠 湿式再生烟气脱硫技术



化学工业出版社

袁志国 著

超重力磷酸钠 湿式再生烟气脱硫技术



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面、系统地介绍了超重力强化可再生烟气脱硫技术的研究进展及成果,详细介绍了我国SO₂污染、硫资源需求及烟气脱硫技术的应用情况,阐述了开发可再生烟气脱硫技术的意义以及国内外研究进展,并对超重力技术应用于烟气脱硫工艺的开发进行了叙述。重点介绍了超重力技术用于磷酸钠湿式再生烟气脱硫过程的理论及工艺研究情况,对影响可再生烟气脱硫过程的脱硫率、再生率、传质系数、脱硫剂稳定性、脱硫容量等性能进行了系统研究。

本书可供有关学校、科研院所、环保、化工、冶金、能源、火电与热力供应等行业的工程技术人员、管理人员参考,也可供有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

超重力磷酸钠湿式再生烟气脱硫技术/袁志国著.

北京:化学工业出版社,2016.12

ISBN 978-7-122-28578-2

I. ①超… II. ①袁… III. ①磷酸钠-湿式-再生-
烟气脱硫-研究 IV. ①X701

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第290381号

责任编辑:李 琰 宋林青

责任校对:宋 玮

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:北京市永鑫印刷有限责任公司

装 订:北京市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张9³/₄ 字数203千字 2016年11月北京第1版第1次印刷

图书咨询: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:58.00 元

版权所有 违者必究

前言

PREFACE

随着我国经济的快速发展,工业废气对环境的影响日益严重,其中 SO_2 是最主要的工业废气之一,它不但破坏生态平衡,也直接威胁人类的健康乃至生命。近年来, SO_2 排放量已占工业废气排放总量的 60% 以上,因此控制 SO_2 排放成为工业废气减排的关键。2014 年统计显示,全国 SO_2 排放量高达 1974.4 万吨,其中,工业 SO_2 排放量 1835.2 万吨,占全国 SO_2 排放总量的 90%; 且各行业 SO_2 的去除率差别较大,如独立火电厂 SO_2 的去除率为 80.3%、自备电厂 SO_2 的去除率为 48.8%、黑色金属冶炼及压延加工业 SO_2 的去除率为 31.4%、钢铁冶炼企业 SO_2 的去除率为 27.6%、非金属矿物制品业 SO_2 的去除率仅为 14.8%。为此,国务院发布了《节能减排“十二五”规划》,明确提出了加强电力、钢铁、化工等行业 SO_2 污染物的防治,特别是加强一些中小锅炉的烟气治理。2011 年和 2012 年先后制定并实施了新的“火电厂大气污染物排放标准, GB 13223—2011”,炼钢工业大气污染物排放标准 GB 28664—2012,钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准 GB 28662—2012,炼铁工业大气污染物排放标准 GB 28663—2012,炼焦化学工业污染物排放标准 GB 16171—2012,轧钢工业大气污染物排放标准 GB 28665—2012 等一系列标准,其中主要包括烟气中 SO_2 排放浓度从之前的 $400 \sim 1200 \text{mg/m}^3$ 降低到 $50 \sim 200 \text{mg/m}^3$ 。2014 年对电力又提出了“超低排放”标准,即燃煤机组在完成治理之后的烟气排放要达到天然气机组标准 (SO_2 不超过 35mg/m^3 、 NO_x 不超过 50mg/m^3 、烟尘不超过 5mg/m^3)。可见,对烟气脱硫技术的要求越来越高。然而,我国目前广泛使用的是以湿式石灰石/石灰-石膏法为主的烟气脱硫技术,具有处理能力大、脱硫率高、技术成熟等优势,但存在投资大,设备易结垢、堵塞,运行费用高,副产物利用率低,易二次污染等问题。虽然脱硫率一般高达 90% 以上,但很难适应新的排放标准,或者经改进可以达标排放,但往往不能经济运行。而且,我国石膏资源丰富,脱硫石膏因品质差,一般作为固体废弃物填埋或露天堆放,随着烟气脱硫的大规模应用,其固体废弃物的量越来越大,将成为新的环境污染源。湿式再生法烟气脱硫是在湿法脱硫的基础上发展起来的吸收剂可再生循环使用的一类烟气脱硫技术,不仅具有湿法脱硫的优点,吸收剂可再生循环使用,而且可实现烟气中 SO_2 资源化回收。但目前的湿式再生法烟气脱硫工艺的应用比例还很低,不到整个脱硫份额的 10%,其原因是仍存在一些未能解决,例如:一次性投资大,再生能耗和成本较高;脱硫过程中易氧化成热稳定

性硫酸盐,增加了吸收剂的消耗,降低了脱硫率和 SO_2 的回收率,易结垢和堵塞设备及管道;高温解吸过程吸收剂易挥发或降解变质等,导致吸收剂损失严重。因而,创新湿式再生法烟气工艺及其装备将是提升烟气脱硫技术的根本出路,也是我国今后烟气脱硫发展的一个主要方向。其理由是:一方面,可再生的脱硫剂既可实现循环使用和 SO_2 资源化回收,呈现环境友好的优势,又可有效解决我国硫资源短缺和需求不断增长的矛盾;另一方面,新兴的超重力烟气脱硫装置能大幅度缩小设备体积,降低投资和能耗、提高烟气的脱硫率和富液的解吸率,呈现出节能减排的优势。

围绕上述问题,本书详细分析了我国 SO_2 污染、硫资源需求,世界各国烟气脱硫技术的研究进展、应用情况和特点。指出湿式再生烟气脱硫技术具有净化效率高、可降低 $\text{PM}_{2.5}$ 来源、吸收剂循环使用和回收 SO_2 资源等特点,更适合解决我国硫资源短缺和需求不断增长的矛盾,且更环保、高效,更适合可持续发展。书中重点阐述了磷酸钠缓冲溶液吸收 SO_2 的机理和理论计算过程;并对超重力模拟烟气脱硫吸收工艺和超重力脱硫富液解吸工艺进行详细描述,分析了脱硫率、解吸率、传质系数和氧化率等指标的影响因素及其影响规律,确定了适宜的工艺参数,达到了高效率、低成本的资源化烟气治理。同时,通过与填料塔吸收和解吸工艺进行对比实验,结合填料塔传质经验模型分析了超重力脱硫过程的强化机理。本书创新性地开发了超重力磷酸钠湿式再生烟气脱硫技术,丰富了超重力过程强化技术的理论和应用领域,为新型烟气脱硫治理技术(特别是针对中小锅炉烟气治理技术)开发提供一种新思路 and 途径。

本书撰写过程中,参阅了国内外众多学者的研究,并得到了中北大学化学工程与技术首席学科带头人刘有智教授的指导,在此谨向他们表示衷心的感谢。宋卫、康小峰、于娜娜、孙志斌、刘引娣、韩梅香、李超等参与了部分研究工作;在项目研究和实施过程中,得到了超重力化工过程山西省重点实验室的祁贵生、栗秀萍、焦纬洲、王建伟、张巧玲、申红艳等老师的协作;得到了国家自然科学基金(21376229)、山西省青年科技研究基金(2011021012)及山西省科技攻关(2015031019—5)等项目的资助;谨在此一并表示感谢。

在撰写过程中,受作者水平和学科知识面所限,书中难免存在一些疏漏和不足之处,敬请读者批评指正。

作者

2016年10月



第 1 章 绪论 /1

1.1 二氧化硫	2
1.1.1 SO_2 的危害	2
1.1.2 我国 SO_2 排放情况	4
1.1.3 我国 SO_2 排放控制政策及标准	6
1.1.4 我国硫资源的供需情况	8
1.2 烟气脱硫技术应用现状	9
1.2.1 国外烟气脱硫技术	12
1.2.2 国内烟气脱硫技术	13
1.3 湿式再生烟气脱硫工艺的研究进展及应用情况	16
1.3.1 亚硫酸钠法	16
1.3.2 柠檬酸钠法	18
1.3.3 有机胺法	20
1.3.4 离子液体法	22
1.3.5 湿式氧化镁法	24
1.3.6 磷酸钠法	26
1.4 湿式烟气脱硫设备的研究进展	29
1.4.1 脱硫吸收塔的改进研究	29
1.4.2 降膜式脱硫反应器	31
1.4.3 撞击流脱硫反应器	32
1.4.4 超重力脱硫反应器	33
1.4.5 结论	36

第 2 章 磷酸钠缓冲溶液烟气脱硫理论基础 /38

2.1 磷酸钠缓冲溶液烟气脱硫机理	39
2.1.1 磷酸钠缓冲溶液吸收 SO_2 机理	39

2.1.2 磷酸钠缓冲溶液中各离子形态的分布	41
2.2 磷酸钠缓冲溶液的缓冲性能	45
2.2.1 缓冲性能的理论分析	45
2.2.2 缓冲性能的测试	48
2.3 磷酸钠缓冲溶液的硫容量	50
2.3.1 脱硫溶液的饱和 pH 值	51
2.3.2 不同初始 pH 值的理论硫容量	52
2.3.3 不同磷酸浓度的理论脱硫容量	53
2.3.4 磷酸钠缓冲溶液的实际硫容量	53
2.4 磷酸钠缓冲溶液烟气脱硫的气液传质过程	55
2.5 小结	57

第 3 章 磷酸钠缓冲溶液吸收 SO_2 过程的传质性能 /59

3.1 旋转填料床中传质模型研究概况	60
3.2 旋转填料床中磷酸钠缓冲溶液吸收 SO_2 传质系数的计算	64
3.3 实验部分	66
3.3.1 工艺流程	66
3.3.2 设备、仪器及药品	68
3.3.3 方案	69
3.3.4 检测与表征	70
3.4 结果与讨论	72
3.4.1 超重力因子 β 对 K_{ya} 的影响	72
3.4.2 喷淋密度对 K_{ya} 的影响	73
3.4.3 空床气速对 K_{ya} 的影响	74
3.4.4 吸收液磷酸浓度对 K_{ya} 的影响	75
3.4.5 入口气体中 SO_2 体积浓度对 K_{ya} 的影响	76
3.4.6 填料对 K_{ya} 的影响	77
3.4.7 分层填料对 K_{ya} 的影响	78
3.5 旋转填料床中的体积传质系数模型拟合	79
3.6 与填料塔中的 K_{ya} 对比	80
3.6.1 实验部分	80
3.6.2 空塔气速对 K_{ya} 的影响	81
3.6.3 喷淋密度对 K_{ya} 的影响	82
3.6.4 入口 SO_2 体积浓度对 K_{ya} 的影响	83
3.7 小结	84

第4章 超重力场中磷酸钠溶液吸收 SO_2 的性能研究 /86

4.1 实验部分	87
4.2 检测与表征	89
4.3 结果与讨论	89
4.3.1 正交实验分析与讨论	89
4.3.2 并流吸收工艺参数对脱硫率的影响	90
4.3.3 逆流吸收工艺参数对脱硫率的影响	97
4.3.4 填料类型对脱硫率的影响	103
4.3.5 分层填料对脱硫率的影响	103
4.4 小结	104

第5章 磷酸钠脱硫富液再生性能研究 /106

5.1 实验部分	107
5.1.1 工艺流程	107
5.1.2 设备、仪器及药品	108
5.1.3 方案	110
5.2 分析与表征	111
5.3 填料塔再生工艺参数对解吸率的影响	111
5.3.1 富液中 pH 值	111
5.3.2 富液流量	112
5.3.3 汽液比	113
5.3.4 富液中磷酸浓度	114
5.3.5 富液中 SO_2 浓度	114
5.3.6 富液预热温度	115
5.4 旋转填料床再生工艺参数对解吸率的影响	116
5.4.1 超重力因子	116
5.4.2 富液 pH 值	117
5.4.3 富液流量	118
5.4.4 汽液比	118
5.4.5 富液中磷酸浓度	119
5.4.6 富液中 SO_2 浓度	120
5.4.7 富液预热温度	121
5.5 两种再生设备工艺的比较	121
5.6 小结	122

第 6 章 旋转填料床-磷酸钠湿式再生烟气脱硫工艺研究 /123

6.1 实验部分 124

6.1.1 工艺流程 124

6.1.2 设备、仪器及试剂 125

6.1.3 吸收液中磷酸根、硫酸根和亚硫酸根等离子浓度的测定 125

6.1.4 方案 127

6.2 结果与讨论 127

6.2.1 脱硫率随重复次数的影响 127

6.2.2 解吸率随重复次数的变化 128

6.2.3 吸收液 pH 值随重复次数的变化 128

6.2.4 吸收液中硫酸根、磷酸根等离子浓度的变化 129

6.3 工艺优化 130

6.4 小结 132

第 7 章 总结 /133

参考文献 /136

第1章

绪论

由二氧化硫 (SO_2) 产生的大气污染是全世界公认的最严重的危害之一, 严格控制 SO_2 排放是控制大气污染的关键。随着经济的快速发展, 工业废气对环境的影响日益严重, 全国正面临着巨大的大气环境污染压力, 如《2013 年上半年全国环境质量状况》公告: 京津冀、长三角区域、珠三角区域及直辖市、省会城市和计划单列市共 74 个城市的监测结果若按《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 评价, 2013 年上半年, 74 个城市平均达标天数比例仅为 54.8%, 超标天数比例为 45.2%; 而对其他 256 个地级以上城市监测结果按《环境空气质量标准》(GB 3095—1996) 评价, 有 35.9% 的城市 (92 个) 超过二级标准; 与 2012 年同期相比, 达标城市比例下降 17.2 个百分点, 若按《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 评价, 将有一半以上的城市超过二级标准; 城市空气中 SO_2 、 NO_2 和 PM_{10} 的平均浓度与 2012 年同期相比, SO_2 平均浓度持平, NO_2 和 PM_{10} 平均浓度分别上升 7.7% 和 17.9%; 456 个城市中有 175 个城市出现过酸雨。其中, 135 个城市降水 pH 均值低于 5.6, 属酸雨城市, 占全部城市的 29.6%; 酸雨区面积占国土面积的比例约为 9.6%。而在 2012 年环境统计年报中: 325 个地级及以上城市环境空气质量若执行《环境空气质量标准》(GB 3095—2012), 达标城市比例仅为 40.9%; 113 个环境保护重点城市环境空气质量达标比例仅为 23.9%。所以, 控制 SO_2 污染, 减少其对大气环境及生态环境的破坏, 不仅具有一定的经济意义, 更具有长远的社会意义。

1.1 二氧化硫

1.1.1 SO_2 的危害

大气 SO_2 的来源主要可分为两类: 即天然来源及人为来源。其中, 天然来源包括火山喷发出的 SO_2 , 沼泽、湿地等处释放的硫化氢被大气氧化成的 SO_2 等, 约占大气中 SO_2 总量的 1/3, 以比较低的浓度排放, 且全球分布, 一般可以通过大气自净化能力稀释净化, 不会产生酸雨, 不会给生态带来严重的危害。而大气中的绝大多数 SO_2 来自人类活动过程, 其中以工业生产过程排放的 SO_2 为主, 如电力、热力、冶炼、化工、材料等行业的锅炉燃煤烟气排放, 且集中排放到占地球表面不足 1% 的城市与工业区的上空, 超出环境的自净化能力, 造成该地区及周边的大气污染, 严重的甚至产生酸雨。与天然来源的 SO_2 气体不同, 人为来源排放的 SO_2 气体可以人为控制。如果对污染区的 SO_2 气体不加以控制和净化后回收利用, 不仅会造成空气污染, 而且会造成硫资源的浪费, 给人类环境带来严重危害, 其危害主要体现在以下几个方面。

(1) 酸雨

SO₂ 对生态环境带来最严重的危害是形成酸雨。酸雨被称为“空中死神”，空气中的 SO₂ 和氮氧化物等酸性气体随降水降至地面，其 pH 值小于 5.6，称为酸雨。在我国，酸雨主要是硫酸雨，其罪魁祸首是煤炭大量燃烧形成的 SO₂。

酸雨降至土壤，导致土壤酸化，使土壤中原有的有机铝转化成游离的活性铝，抑制土壤中有机的分解和氮的固定，淋洗出与土壤团粒结合的钙、镁、钾等营养成分，加速土壤矿物质营养元素流失，使土壤贫瘠化，而且会破坏植物的根系，影响植物正常发育；同时放出更多的甲烷，导致温室效应加剧。酸雨降至水域，使湖泊酸化，进而改变整个水体生态系统，严重影响鱼类等水生生物的繁殖和发育，导致水体中生物种类和数量大大减少，甚至成为“死湖”。当湖泊中 pH 小于 6 时，鱼类食物的基本种类会相继死去。如浮游生物是鱼类的主要食物来源，而它们却无法在此酸值下生存；例如瑞典的 9 万多个湖泊中，已有 2 万多个遭到酸雨危害，4000 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。酸雨同样会对植物产生危害，破坏陆生生态系统，毁坏森林和植被，使树木枯死，草原破坏，影响植物生长，导致农作物减产。另外，酸雨会加速建筑物、机械和市政设施的腐蚀，破坏各种材料、金属结构、建筑物和人工制品，如桥梁、水坝、给排水管网、地下储罐、水轮发电机组、通信设备等，尤其对文物古迹、历史建筑、雕刻等重要文物造成严重损害。

据环境保护部 2013 年监测数据统计，全国酸雨污染总体稳定，但程度依然较重。其中，473 个监测降水的城市中，出现酸雨的城市比例为 44.4%，酸雨频率在 25% 以上的城市比例为 27.5%，酸雨频率在 75% 以上的城市比例为 9.1%。降水酸度情况：降水 pH 年均值低于 5.6（酸雨）、低于 5.0（较重酸雨）和低于 4.5（重酸雨）的城市比例分别为 29.6%、15.4% 和 2.5%。降水中化学组成，其主要阴离子为硫酸根，占离子总当量的 25.6%；硝酸根占离子总当量的 7.4%。目前，全球已形成三大酸雨区，其中之一是我国的四川、贵州、广东、广西、湖南、湖北、江西、浙江、江苏和青岛等省市部分区域，面积达 200 多万平方千米。2013 年环境监测数据显示，全国酸雨分布区域依然集中在长江沿线及中下游以南，主要包括江西、福建、湖南、重庆的大部分地区，以及长三角区域、珠三角区域和四川东南部地区，酸雨区面积约占国土面积的 10.6%。

(2) 对人体的危害

SO₂ 对人体健康及生态环境的危害巨大，主要表现在刺激呼吸道，引起支气管痉挛，可能造成呕吐、呼吸困难和意识障碍，引起呼吸道疾病或哮喘，甚至引起肺癌和慢性阻塞型肺气肿。空气中 SO₂ 浓度过高，吸入后易使呼吸系统受损，引发呼吸道感染、支气管炎、肺气肿等各种疾病。SO₂ 被吸收进入血液，还会引起酸中毒现象，

破坏酶的活力,影响糖类和蛋白质的代谢,抑制大脑、肝、脾、肌肉的氧化过程,降低维生素 B₁ 和维生素 C 的含量,并能刺激造血器官,引起内分泌器官及骨组织的改变,破坏生殖功能。如 SO₂ 浓度为 28.57~42.86mg/m³ 时,呼吸道纤毛运动和黏膜的分泌功能受到抑制;浓度为 57.14mg/m³ 时,引起咳嗽并刺激眼睛;浓度为 285.7mg/m³ 时,将使肺组织受阻;浓度高达 1143mg/m³ 时将使人呼吸困难。SO₂ 随飘尘一起被吸入肺部,其毒性会增强 4 倍。SO₂ 还可对遗传物质造成损伤,因为 SO₂ 是不需要体内代谢转化的、直接的染色体断裂剂和遗传毒性因子,长期接触低浓度的 SO₂,也有损伤体内细胞遗传物质的潜在危险。

1930 年至 1970 年比利时马斯河谷、美国多诺拉镇、英国伦敦、美国洛杉矶和日本四日市分别发生了近代史上五大空气污染事故,其主要污染物即为 SO₂。空气中高浓度的 SO₂ 在金属颗粒物的催化作用下,生成 SO₃、硫酸和硫酸盐气溶胶,吸入肺部后,对人体产生强烈的刺激作用,甚至是致命的破坏,特别是长期接触低浓度 SO₂ 污染的空气会对大脑皮质机能产生不良影响,使大脑反应能力下降,也不利于儿童智力发育。

(3) 对农作物的危害

SO₂ 对农作物的危害,主要是 SO₂ 通过叶片气孔进入叶肉组织,浸润在细胞壁的水分中,反应生成亚硫酸及亚硫酸盐。亚硫酸盐离子会被慢慢氧化成硫酸盐离子,过量的硫酸盐离子对细胞有毒害作用。另一方面,SO₂ 也会导致植物细胞 pH 下降,引起气孔关闭,使叶绿素变成脱镁叶绿素等。

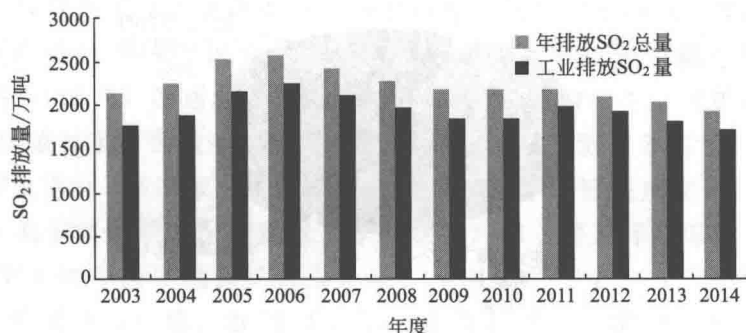
在清洁空气中,SO₂ 的浓度一般为 0.0003~0.003mg/m³,对农作物没有危害。当 SO₂ 浓度达到 0.143~28.57mg/m³ 时,对农作物产生危害。0.143~1.43mg/m³ 时,敏感作物可受伤害。5.714~28.57mg/m³ 时,抗性作物可受伤害。

所以,控制 SO₂ 污染,减少其对大气环境及生态环境的破坏,不仅具有一定的经济意义,更具有长远的社会意义,减少和控制 SO₂ 污染是一个全球性的问题。

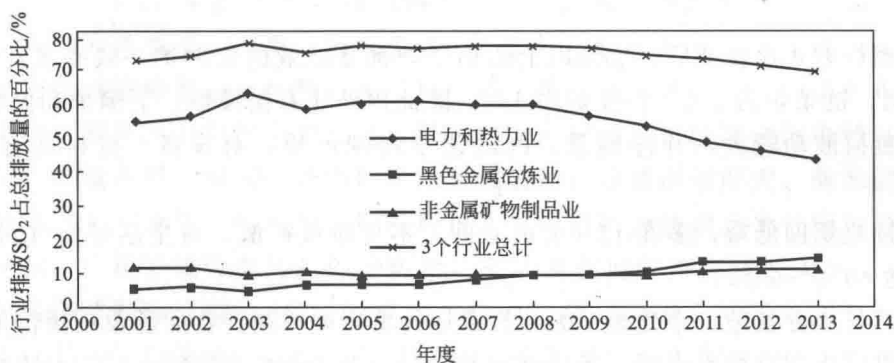
1.1.2 我国 SO₂ 排放情况

随着我国国民经济的快速发展,工业废气的排放量不断增长,其中主要成分是 SO₂、NO_x、粉尘(或烟尘)。从 1995 年开始,我国一直是世界最大的 SO₂ 排放国。从 2003 年至 2014 年我国 SO₂ 年排放情况如图 1-1 所示。

由图 1-1 可以看出,从 2003 年至 2014 年全国年排放 SO₂ 总量均超过 2000 万吨,呈现先增加后降低的趋势,2006 年达到最高值,随后在国家相关政策和环保投入力度加大的情况下,年排放 SO₂ 总量逐渐下降,但下降幅度较小,2014 年的 SO₂ 排放量仍高达 1974.4 万吨,相比 2013 年下降了 3.4%,仍居世界首位,减排任务艰巨。特别是工业排放量占 80% 以上,其中的电力、热力的生产与供应业,黑色金属冶炼

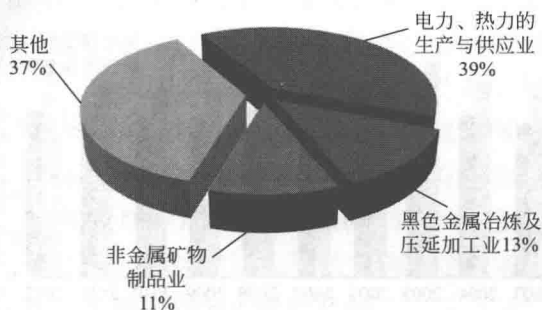
图 1-1 2003~2014 年度全国 SO₂ 排放情况

及压延加工业, 非金属矿物制品业等 3 个行业又占到 65% 以上, 变化趋势如图 1-2 所示。

图 1-2 SO₂ 排放量最大的 3 个行业污染贡献率变化趋势

由图 1-2 可以看出, 2001~2009 年间, 排放量占前 3 位的行业污染贡献率变化趋势平稳, 而近 5 年, 在国家出台多项政策法规以及对环保投入增加的形势下, 电力、热力生产与供应业下降明显, 而黑色金属冶炼业和非金属矿物制品业有所上升, 如 2013 年, 全国工业 SO₂ 排放量为 1835.2 万吨, 占全国 SO₂ 排放总量的 90%; 其中排放量最大的前 3 个行业, 共排放 1151.8 万吨, 超过工业 SO₂ 排放总量的 62%, 其分布如图 1-3 所示。而这些行业中 SO₂ 的去除率差别较大, 如 2013 年独立火电厂的去除率为 80.3%、自备电厂的去除率为 48.8%、黑色金属冶炼及压延加工业的去除率为 31.4%、钢铁冶炼企业的去除率为 27.6%、非金属矿物制品业的去除率仅为 14.8%, 其他行业的去除率更低, 究其原因去除率较低行业大都采用中小型锅炉, 中型锅炉的烟气排放量介于 $3 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$, 小型锅炉烟气排放量在 $3 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 以下, 更多的是在 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 以下, 其治理难度相对较大, 是因为这些锅炉存在如下的特点。

① 功能以供热为主, 基本都是工业锅炉。

图 1-3 2013 年主要污染行业 SO₂ 排放情况

② 布局分散，遍及城乡各地，而且多处于人群聚居地和工商业区。

③ 燃料以煤为主，约占 90%，燃油和燃气的小锅炉仅占 10% 左右。

④ 燃煤来源不稳定，一般多为统配煤，煤质不易保证，通常硫分在 1% 上下，灰分在 20% 以上。

⑤ 燃烧方式比较落后，90% 以上的小锅炉都是低效的层燃炉，效率多在 60%~75% 之间，链条炉占 2/3，往复炉占 1/4，除此以外还有振排炉、下饲炉和抛煤炉等。

⑥ 负荷波动较大，开停频繁，因此化学腐蚀严重，对设备、材料均有较高的要求。

⑦ 排放烟囱低矮，多在 15~60m 之间。不易排放扩散，对生活带空气污染的贡献率高达 40%~65%。

⑧ 烟气成分复杂，净化难度大，投资运行费用高，副产物的回收利用价值小。

⑨ 机械化和自控水平低，运行管理差，脱硫设备达标和连续运行相对困难。

总体来看，上述特点决定了在大型火电锅炉实施的电除尘加湿法烟气脱硫等技术很难在中小型锅炉中推广应用，即因在污染治理和控制上存在诸多技术、经济以及工程实施的难度，导致数十年来中小型锅炉的脱硫设施和 SO₂ 的去除率极低，烟气综合治理进展不明显，污染危害更严重。目前，我国通过强制关停火电行业的一些中小型锅炉电厂、对其他行业的中小型锅炉采用洁净燃料替换和清洁燃烧等综合控制技术进行控制，但效果不明显，还需要很长的一个过渡期。因此，我国研究者尝试研制了多种类型的适应国情的净化技术和装置，但由于种种原因，其技术和装置的运行效果和运行成本多不如意，难以推广，SO₂ 排放未得到有效控制。因而，研发新型的、先进的、适合中小型锅炉烟气高效脱硫的技术及其装置将是我国今后一段时间有效治理烟气的有效途径。

1.1.3 我国 SO₂ 排放控制政策及标准

为控制 SO₂ 的排放总量，防治重点区域和城市的 SO₂ 污染，促进经济、社会和环境可持续发展，做好“十一五”期间污染物总量控制工作，国家环境保护总局

于2006年11月发布了《二氧化硫总量分配指导意见》。“十一五”期间还相继出台了《国家发展改革委 国家环保总局关于印发〈燃煤发电机组脱硫电价及脱硫设施运行管理办法〉(试行)的通知》(发改价格〔2007〕1176号)、《排污费征收标准管理办法》(国家计委、财政部、国家环保总局、国家经贸委令第31号)和《排污费征收工作稽查办法》(国家环境保护总局令第42号)等系列文件。2011年,国务院印发了《关于加强环境保护重点工作的意见》和《国家环境保护“十二五”规划》,召开了第七次全国环境保护大会,进一步明确了“十二五”环境保护的目标任务、重点工作及政策措施。2012年,第三次修订了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)。针对2013年1月份以来我国出现的长时间、大范围、重污染雾霾天气,2013年9月,国务院出台《大气污染防治行动计划》(国发〔2013〕37号),提出了大气污染防治的总体要求、奋斗目标和政策举措,表明了国家治理大气污染的决心。然而,我国面对经济的高速发展和污染物排放数量巨大,减排过程漫长,如在2014年2月19日至26日,我国再次发生大范围持续严重空气污染,持续时间长达7天,涉及北京、天津、河北等15个省市。专家指出,当前我国大气污染呈现明显的区域性特征:京津冀、长三角区域、珠三角区域,大气污染不再局限于单个城市内,城市间大气污染变化过程呈现明显的同步性,区域性污染特征十分显著。辽宁中部城市群、湖南长株潭地区以及成渝地区等城市密度大、能源消费集中的区域也出现了区域性大气污染。针对现行大气污染防治法缺乏大气污染防治的区域协作机制,只提到城市空气污染的防治,未涉及如何解决区域性大气污染问题,导致行政辖区“各自为战”,难以形成治污合力。对《中华人民共和国大气污染防治法》进行了修订和完善,其修订草案中设立了重点区域大气污染联合防治专章,规定了由国家建立重点区域大气污染联防联控机制,统筹协调区域内大气污染防治工作,对大气污染防治工作实施统一规划、统一标准,明确协同控制目标,2014年11月26日,国务院常务会议讨论通过《中华人民共和国大气污染防治法(修订草案)》。草案强调源头治理、全民参与,强化污染排放总量和浓度控制,增加了对重点区域和燃煤、工业、机动车、扬尘等重点领域开展多污染物协同治理和区域联防联控的专门规定,明确了对无证、超标排放和监测数据作假等行为的处罚措施。会议决定,草案经进一步修改后提请全国人大常委会审议。2014年12月29日,第十二届全国人大常委会第十二次会议初次审议了《中华人民共和国大气污染防治法(修订草案)》。经广泛征求修订意见和修改,最后于2015年8月29日,第十二届全国人民代表大会常务委员第十六次会议第二次修订后,决定自2016年1月1日起实施《中华人民共和国大气污染防治法》。

面对严峻的环保形势,为保护环境,改善环境质量,防治大气污染,环境保护部不仅对火电厂锅炉烟气修订现行标准,对于其他行业的中小型锅炉也制定或修订了相应的排放标准。如我国从1991年制定了第一部《火电厂污染物排放标准》后,历经3次修订(1996版、2003版和2011版),排放标准日益严格,尤其是最近3

年, 国家环境保护部对 SO_2 主要排放行业先后修订了 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》、GB 28664—2012《炼钢工业大气污染物排放标准》、GB 4915—2013《水泥工业大气污染物排放标准》等, 同时增加了 GB 29620—2013《砖瓦工业大气污染物排放标准》、《炼铁工业大气污染物排放标准》、GB 28662—2012《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》等。其中, 主要包括 SO_2 排放浓度进一步降低, 如火电厂烟气中 SO_2 排放限值从之前的 $400\sim 1200\text{mg}/\text{m}^3$ 降低到 $50\sim 200\text{mg}/\text{m}^3$ 。与此前的标准相比, SO_2 排放限值大幅度下降, 甚至超越欧美现用标准, 对现有脱硫工艺和设备提出了严峻的挑战。特别是国家环境保护部对污染物排放实行区域排放总量控制的措施后, 一些地方政府在根据经济发展的需要不得不增加燃煤电厂或工业燃煤锅炉时, 提出了燃煤锅炉实现“超低排放”标准, 其排放浓度远低于国家现行标准, 以达到增容的目的, 即在大气污染治理压力和环境容量限制的前提下, “超低排放”成为一些地区燃煤电厂的必然选择。超低排放或超清洁排放, 是指燃煤机组在完成改造之后的烟气排放达到天然气机组标准, 即 SO_2 不超过 $35\text{mg}/\text{m}^3$ 、氮氧化物不超过 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 、烟尘不超过 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。2014年7月, 史上最严的中国火电大气污染物“超低排放”新标准开始执行。其中, 山西是以煤为主要能源和经济来源的地区, 政府采用鼓励与补贴等措施, 对火电厂实行分步骤、分阶段地落实和开展燃煤烟气治理技术和装置的改造与升级, 以实现超低排放, 达到扩建电厂, 增加地方经济收入和总量控制的目的。据了解, 目前中国五大发电集团已经相继在东部发达地区部署超低排放战略。地处沿海发达地区的浙江、江苏、广东与山东, 近期也纷纷探路燃煤电厂超低排放改造。在中国加快雾霾治理、致力消除民众“心肺之患”的背景之下, 被指为雾霾元凶的中国燃煤发电行业, 已经踏入一个“超低排放时代”。

从上述分析看出, 我国已对控制 SO_2 污染有了足够的重视, 也制定出台了相应的严格措施和政策, 但因我国是以煤为主要能源消费的发展中国家, SO_2 排放量大, 污染现状严重, 长时间大范围雾霾天气时有发生, 很难在短期内得到有效的改善, 尤其是目前以湿式石灰/石膏法为主的烟气脱硫技术, 很难经济地改造达标, 尤其是达到超低排放标准。因此, 对 SO_2 的有效控制任重而道远, 研发低成本、高效的脱硫技术将是今后很长一段时间的研究热点。

1.1.4 我国硫资源的供需情况

SO_2 并非只是大气主要污染物, 也是生产硫酸、化肥及其他化学品的基本原料, 是一种重要的硫资源, 但在我国作为硫资源回收利用比例很小。目前, 我国硫资源主要来自硫铁矿、伴生硫铁矿、天然硫黄矿以及冶炼烟气、石油、天然气以及煤化工回收的硫黄等。与国外硫资源开发结构不同, 我国硫资源开发有如下特点: ①硫铁矿和伴生硫铁矿是我国硫资源的主要来源, 全世界以硫铁矿为原料生产硫酸的产量中我国