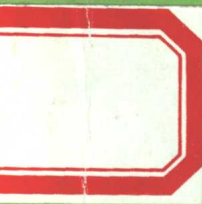


硫氮污染物的 控制对策及治理技术

叶奕森 柴发合 田子平 等编著



中国环境科学出版社

硫氮污染物的控制对策及治理技术

叶奕森 柴发合 田子平等 编著

中国环境科学出版社

·北京·

(京)新登字 089 号

内 容 简 介

本书密切结合国情,系统地介绍了国内较为成熟的硫、氮污染物治理技术和控制对策,可供环境管理人员、从事污染控制的技术人员使用,也可作为有关高校环境工程专业高年级学生的参考书目。

硫氮污染物的控制对策及治理技术

叶奕森、柴发合、田子平等 编著

责任编辑 葛速进

*

中国环境科学出版社出版

(100062 北京崇文区北岗子街8号)

兴源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1994年12月 第 一 版 开本 787×1092 1/32

1994年12月 第一次印刷 印张 4 5/8 插页 1

印数 1—3000 字数 104千字

ISBN 7-80093-712-7/X·886

定价: 8.50元

编著者的话

近来有条广播惊呼：“我国将以世界最大的酸雨中心之一进入下一个世纪。”这决非危言耸听，这是科学的预言。今后五年我国将猛增 6500 万 kW 的发电能力，沿江沿海及煤矿坑口的电站林立，规模之大，烟囱之高都不亚于北美、西欧这些酸雨中心，只是国外带来了严重的跨国污染，造成国际纠纷；我国基本上是国内的城市、农村及山林所承受，但日本、韩国亦早在忧心忡忡了。我们在激动之余也不能不认真地反思。

长期以来，限于经济实力和认识问题，我国对酸雨的前驱物如二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)等污染物基本上处于自流状态。国务院环委会关于“高硫煤供有脱硫能力的工厂用，低硫煤优先供民用及小锅炉用”的分配原则，也因此而很难执行。因此城市大气中 SO_2 浓度和酸雨日趋严重，森林和农作物受害事件不断增加。

近十年来国际现代科技和集约经济已发展到可把烟气中万分之几的 SO_2 转化为液体 SO_2 、硫酸、硫磺、硫铵，把 NO_x 转化为硝铵等可销售商品；德国已有了把烟气脱硫渣作为提高磷肥副产石膏品位，来年产 10 万 t 硫酸、水泥的工厂。国内也在从洗选、型煤、循环流化床到烟气脱硫的煤炭清洁燃烧的技术上做过全面工作，有成熟的工业化技术投入生产或引进；在脱硫渣的利用上请美国做过可行性研究表明：在我国，当煤含硫高达 4% 时，因脱硫渣带来的资源效益，有可能在 3.5 年内将费用全部回收，含硫愈高，脱硫的效益愈好。

随着我国城市对外开放,人们对生活质量的要求愈来愈高,再也不能容忍污染物的任意排放了。在“90年代中国农业发展纲要”中提出了农林方面的较高目标,再也不能让农村当作接纳高烟囱排放物的垃圾桶了。“纲要”加快发展磷肥的要求,又为综合利用脱硫渣提供了生产硫酸用的配料磷石膏和市场。

我们建议将二氧化硫的防治列为新的重点:凡经营单位都要缴纳排污费、超标加倍收费;在国家规定的酸雨控制区的新建、改扩建电厂和排放含硫污染物的黑色、有色、化工、石化等企业必须上脱硫装置;还同时规定了总量控制和排放指标有偿转让等有力的管理措施。

这些将在当前市场经济的条件下,促使高硫煤和低硫煤的价差拉开,使煤矿有洗选脱硫积极性;再加上运费调整后,如果环保部门再在 SO_2 排污费的收取、使用、排污许可证的发放上采取合适的对策后,就有可能促使一些大厂考虑上能回收当地需要的脱硫产品的装置,而改用本地廉价的高硫煤。从而使脱硫成为有利可图的事业,排污费的收集和发放起到良性循环作用,成为我国环保产业史上的一大特色。

因此,把国内外十几年来在这一领域的技术进展和开发潜力整理成册,供国内有志从事脱硫事业的同志参考,就成了“大气污染防治法”修改草案通过后的一件当务之急的工作,我们组织了国内从事型煤、流化床锅炉及烟气脱硫工作多年的专家,对这些技术的工艺原理、流程、适用范围,特别是对量大面广的工业锅炉烟气脱硫技术国内外开发现状和在我国采用的基础,甚至国外愿与我们合作开发的可能都作了介绍。

承中国环境科学研究院和中国环境保护公司协助出版,

使更多的人能对这些技术有所了解,谨表示感谢!

希望本书能对国内治理二氧化硫、氮氧化物技术的开发、引进规划,排污许可证的颁发、SO₂ 排污费收取、使用方向等管理环境的措施起到一些参考作用。

本书由田子平高工撰著第三章、第一章之五、第四章之一;叶奕森高工撰著第五、六、八章及第一章、第四章其余部分;黄钟成教授王佩兰高工合著第二章;柴发合主任撰著第七章,并审阅了全书。

由于本书涉及学科多,编著者水平有限,不当之处请不吝指正。

编著者

1994年9月

目 录

第一章	煤炭的清洁生产和燃烧前净化技术·····	(1)
第二章	中国型煤技术的应用与发展·····	(21)
第三章	流化床燃烧工艺脱硫降硝·····	(29)
第四章	在燃烧中降低硫氮氧化物的其它技术·····	(51)
第五章	燃烧后处理技术——烟气脱硫·····	(66)
第六章	综合利用与脱硫·····	(107)
第七章	控制大气污染物排放的适宜技术·····	(119)
第八章	脱硫的宏观效益分析和配套政策·····	(129)
参考文献	·····	(137)

第一章 煤炭的清洁生产和 燃烧前净化技术

一、概 述

大家都知道煤炭是最脏的能源,冬天用煤采暖时的烟雾、焦油、灰尘给了我们深刻的印象,即使用锅炉在正常状态下燃烧时,由于它的氢含量少,产生同等热量时发生的二氧化碳(CO_2)要比天然气多1倍。由于它的热值远比油低,含同量的硫时,排出的二氧化硫(SO_2)却要相应增多,煤灰更是它特有的污染物。此外,还有燃烧不良时产生的一氧化碳、烃类以及燃料本身和空气中的氮在炉膛高温条件下和氧生成的氮氧化物(NO_x),这些污染物产生的数量以美国典型的燃烧烟煤锅炉为例时见表1-1。

表 1-1

锅 炉			污染物发生量(g/kg 煤 7330kcal)					
使用范围	热负荷 (百万 kcal/h)	型 式	颗粒物	SO_2	CO	烃类	NO_x	醛类
大型锅炉	>25	煤粉锅	8.4	19S	0.5	0.15	9	0.0025
		旋风锅	1.4	19S	0.5	0.15	27.5	0.0025
工业或 商业锅炉	2.5—25	下饲链条炉	2.5A	19S	1	0.5	7.5	0.0025
		抛煤机炉	6.5A	19S	1	0.5	7.5	0.0025
小型民 用锅炉	<2.5	抛煤机炉	1.4	19S	5	5	3.0	0.0025
		手烧炉	20	19S	45	45	1.5	0.0025

A——煤的灰分(%);S——煤的硫分(%).

SO₂ 是酸性气体,它们很容易和大气中的氨,金属氧化物等碱性物质生成气溶胶一类极细的微尘,飘浮在空气中形成在逆温层时,常见的烟雾,使能见度大为降低,如北京市的年烟雾日已从过去的不到 50 天,增加到现在的 100 多天,不但影响到北京的景观,而且严重危害人体健康。这可能也是北京在举办 2000 年奥运会的投票中落选原因之一。

SO₂ 和 NO_x 在南方多雨条件下,常形成酸雨、酸雪等现象。我国酸性降水中的硫酸根比硝酸根多 4 倍左右。在最严重的重庆、贵阳等地雨水 pH 值为 3.1。比美国东部雨水还酸。重庆市的大桥、汽车、电线由于腐蚀速度快,维修期短导致寿命降低。今后,我国将在山西、河北、内蒙等能源基地建设坑口电站;苏、浙、沪一带建设港口电站,虽用高烟囱排放,烧低硫煤,但因集中的数量过大(有几千万 kW),对京、津和江南的鱼米之乡将可能构成直接威胁。

NO_x 和烃类在夏季的强阳光下极易发生反应生成光化学烟雾等比原来毒性大百倍的二次衍生物。NO_x 也会进入同温层对臭氧层起破坏作用;如 $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$, $2NO_2 + \text{紫外线} \rightarrow 2NO + O_2$ 如此循环不已,使臭氧(O₃)愈来愈少。而 NO_x 亦成为世界性的臭氧层枯竭问题的元凶之一,造成阳光中的紫外线因失去臭氧层的屏蔽作用,而过于强烈地对地面生物及人类起着危害作用。

目前发达国家的生污染问题已解决得差不多了,国际上普遍关心的全球性长远的环境问题有三个:一个是因 CO₂, CH₄ 产生的“温室效应”而导致全球性气候变暖,带来极地冰山融化海水升高,淹没沿海城市问题,二是因 SO₂、NO 引起的酸性降水问题;三是因氟氯烃类和 NO_x 等引起的臭氧层危机。其中除氟氯烃类外几乎全部与煤的燃烧有关。因此,当今

世界政治家经常议论的话题是如何在保证经济发展的前提下,找出减缓或推迟这三个环境问题的对策,例如,欧洲经委会成立了“跨国界长距离大气污染公约”执行机构,日本前首相海部俊树也要求中国解决酸雨问题,以免像欧洲那样产生跨国影响。联合国环境规划署提出了防止气候变暖的对策和用核能、水电等可再生能源来取代煤炭等建议。

但是我国的能源构成中煤炭占 $3/4$,这一趋势在本世纪内已成定局;到 2000 年时,年煤炭产量在 14 亿 t 左右,而且由于采煤层的加深,含硫量在不断升高,含硫在 2% 以上的高硫煤约占 20% 左右,即使增加了洗选,仍会给矿区留下大量含硫更高的洗中煤,要由坑口电厂来吃掉。因此电厂的用煤量 4 亿 t,排放的 SO_2 将从 1982 年的占全国 17.7%,上升到 2000 年时的 40%;其余 10 亿 t 煤中:2 亿 t 用作炼焦、造气、出口,另由较分散的工业锅炉、炉窑、民用炉灶各用 $1/3$ 。民用炉的烟囱要比电厂低得多,同样 1t SO_2 ,对城市大气中 SO_2 浓度贡献要比电厂高烟囱排出的 SO_2 大得多,以北京市 80 年代初测算是 63 倍。所以新的大气法要求小炉灶烧洗精煤和固硫型煤,对工厂亦有脱硫要求,普遍收 SO_2 排污费。

总之如何清洁生产、加工、利用这 14 亿 t 煤炭,使其能高效、干净地为我国的经济建设服务是一项重大的技术政策,也是一项庞大的系统工程,从当前工业上提倡的清洁生产原则来说在煤炭的生产上就涉及到高硫煤的合理开采、利用、洗选和矿区的污染消除问题,而煤炭在燃烧前的气化脱硫脱氮的净化技术又是各行各业进行清洁生产的基础。

二、控制高硫煤的生产和使用

煤炭来自远古时代的植被和无机物,它们几乎含有地球

上所有的元素。一旦燃烧其中的氢、碳、硫生成水、二氧化碳和 SO_2 并放出热量；硅、铝、铁、钙等无机氧化物则并不发热，形成飞灰、煤渣。除了水外，它们都是污染物对环境有一定影响。

煤炭中的硫有无机、有机之分：无机硫主要是与煤炭共生的硫铁矿，它们有的大如拳头，有的细如金属镶嵌在煤层中与煤一起开采出来，大的可用手拣出，小的则需把煤块破碎后才能洗选出来。有机硫因成煤地质年代不同而有较大差异，在侏罗纪时期地表一片泽国，茂盛的植被富集了水中的硫酸盐，成煤中有较高有机硫含量；大水退后陆生植物的含硫就少，生成的煤就覆盖在高硫煤上，所以同一煤矿往往上层是低硫的（ $<1\%$ ），下层则是高硫煤（ $>2\%$ ），最高的有 10% 硫。有机硫用机械破碎、水洗都不能脱除，要用化学药剂或电磁照射使碳硫间的化学键破坏后才能脱除，成本较高。所以当无机硫占 $2/3$ 时，只可用洗选脱除 50% 的硫，它们都是硫铁矿，当含硫达 35% 时又称硫精矿。

煤炭含硫量高，并不一定是坏事。当煤炭气化时，全部硫可转化为硫化氢（ H_2S ），可以很容易地氧化成硫磺，而贮运出售，煤含硫愈高，昂贵的硫磺回收愈多，煤气的成本就愈低。用高硫煤烧锅炉后，采用回收法烟气脱硫，可回收 SO_2 生成更贵的液体二氧化硫或化肥，硫的含量高低成为有无经济效益的敏感因素，如PAFP法煤含硫要到 2.5% 以上时才有利润。白银有色金属公司用高硫煤烧硫化铜的QSL法，含硫愈高，出硫酸愈多，它是一项清洁炼铜工艺。所以国务院环委会曾规定：高硫煤应用于有脱硫能力的工厂。

德、美等国家的环保标准对于直接燃烧的煤炭以单位发热值不许超过一定的 SO_2 量来控制煤炭的生产和进口；超过此值的煤矿只好停产，或被迫降价以促使用户上脱硫措施。

我国的能源不足,要停止高硫煤生产是有困难的,比较现实的办法是采取控制生产和使用的对策:

(1)将含硫铁矿高的矸石块在装车前挑拣出来;

(2)同一矿井中不同煤层开采的高硫煤和低硫煤分采分运。重庆南桐矿务局即坚持一直采用此法,将装底层高硫煤的小车插上小旗与低硫煤分流、贮运,保证了重钢用的炼焦煤含硫在 $<1.5\%$ 以下。其它矿因没有要求,都混在一起了。

(3)煤炭的定点供应:这是行之有效的老办法。如合成氨厂用阳泉无烟块煤;煤气炉用大同块煤等。而“高硫煤应当供有脱硫能力工厂用,低硫煤供中、小型锅炉和民用”的国务院环委会规定,则一直没有认真贯彻,今后要加强用煤的环境管理。这也是上硫回收项目的前提和保证,否则效益不大。

三、煤炭的洗选脱硫除灰

目前我国12亿t原煤生产中只有2亿t原煤是经过洗选加工的;其中2/3是炼焦用煤,其余是供远距离外运的动力精煤。在我国交通和能源都很紧张,煤价又低的国情下,动力煤要像合成氨、煤气用煤那样依靠一、二个点定点供应是不可能的,因此需要:

1. 发展动力煤特别是高硫、高灰分煤的洗选厂

(1)最低限度要将目前烧原煤(粉、块、混杂)的现状配上筛分机将粉煤供电厂;块煤供工业锅炉由于减少烟尘飞扬,改善通风可省煤15%。

(2)对高硫($>2\%$),高灰分($>30\%$)煤至少要通过破碎,再进入跳汰机、旋流器使硫铁矿和灰分利用其比重较大的原理在介质(水)中与精煤分离,可脱除50%的硫及60%的灰分。硫铁矿和矸石富集在洗中煤,水在回收煤泥后回去循环使用。

以减轻水污染,洗精煤作商品出售。

(3)含硫在6%以上的洗中煤,矸石可用摇床将硫铁矿进一步富集成含硫35%的硫精砂出售,尾矸作流化床锅炉燃料,这在南桐矿务局已有工业化装置,证明其投资要比开采天然硫铁矿便宜得多。我国硫酸厂遍布全国,而硫精砂只集中在几个厂矿,因此只要在含碳量($<8\%$)和价格上满足硫酸厂要求,硫精砂的出路是不愁的。

2. 洗选厂的三废治理对策

根据煤炭部规划到2000年我国入选原煤将增加1倍达到3.8亿t,因此将年排出洗矸6000—8000万t,除回收少量硫精砂外,大部分将堆存在洗选厂附近。洗选厂的煤泥水在闭路循环后将回收大量煤泥也需要烧锅炉,否则将与矸石一起在矿区自燃造成严重大气污染,最终制约着洗选厂的发展。按现有国内水平具体措施有:

(1)洗矸、尾矸的处理:主要是用流化床锅炉脱硫,烧掉搞热电联产,供矿区自用。国内最大的锅炉是130蒸t/h的鸡西矿务局泡床式流化床锅炉。由于燃用量远低于排放量,还应当采用大型循环流化床锅炉(见第三章),多余的电力输入电网。实在吃不了的矸石要用土复盖,种上植被,以隔绝空气,制止自燃。

(2)煤泥水和煤泥的处置:煤泥水可用选煤药剂浮选得到精煤,抽出率为81.8%,精煤灰分为10%,尾煤(煤泥)灰分为50%,回收吨干煤,耗选煤油2kg。煤泥可配制煤浆烧层燃炉或用循环流化床(35t/h)锅炉将其中炭粒燃尽,某锅炉厂设计了不同的供料和飞灰回送装置,运行2000多小时,飞灰含碳量只3%。

以上两项流化床锅炉燃烧产生的灰渣都可作优质建筑材

料或回填采空区做到物尽其用。

在矸石、煤泥的处置解决之前，洗精煤出得愈多；矿区的 SO_2 、渣的污染就愈大；这是我们在规划洗精煤时必须认真考虑的问题。

3. 优化洗选精煤的产销，作中、小工业锅炉和民用燃料

1990年我国的煤炭供给；43万台工业锅炉和民用炉灶的占60%；其中6蒸t/h以下的小工业锅炉有40万台，它们和茶炉、灶具等遍布全国城市，而且热效率低下(60%—70%)污染严重，烟囱低矮是城区大气 SO_2 浓度的主要贡献者，一般占80%以上。对这些量大面广的污染源只有采用洁净能源的办法才能加以控制：如有条件的城市最好采用集中供热和气体燃料；不然就优先供应用洗精煤加工的固硫型煤来取代原煤。由于洗精煤和固硫型煤各可脱硫50%，因此可比烧原煤削减75%的 SO_2 排放量。而且型煤燃烧充分，可提高15%热效率。这样用户虽因用了洗精煤做的型煤而多支付30元/t，但可节约150kg型煤，按200元/t计，可以抵销。同时可少交 SO_2 排污费和炉灰清运费15元，因此可得到用户的支持。

至于对烧煤粉炉的电厂来说：由于其热效率本来已达98%，煤价又占电厂成本的主要部分，烧1t洗精煤代替原煤只可减少40kg SO_2 (以含硫4%煤计)排放，按0.2元/kg SO_2 计，只少缴8元 SO_2 排污费，但却要多付30元煤价因而较难接受；再加上回收法烟气脱硫，煤含硫愈高，回收成本就愈低，所以电厂脱硫以采用烟气脱硫较好。

对洗选厂的生产安排要优先考虑高硫(>2%)煤和运输距离长的高灰分煤炭的洗选。因为只有高硫煤的洗研才能达到含硫>6%，才有生产含硫35%的硫精砂的可行性，否则会赔钱。有些低硫煤因为灰分高(>30%)要用铁路运1500km以

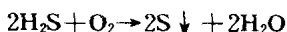
上,也值得洗选,用节省的运费来弥补洗选成本。如果用汽车运输,那么只要几百公里的运距就值得洗选了。

四、燃料的气化脱硫脱氮

煤炭和石油在隔绝空气条件下干馏或加氢都可产生大量可燃气体与焦炭分离;煤炭和石油在受到控制的不充分的空气、氧、水蒸气燃烧产生高温时也可产生可燃气体,这就是燃料的气化。燃料中的硫在这种还原气氛中以硫化氢(H_2S)形态,少量的以硫醇等有机硫存在,燃料中氮则转化为氨、氰存在于可燃气中。硫化氢、氰和氨都是恶臭的剧毒含氮气体,易致人死亡;十亿分之几的硫醇就能使人觉察,所以它们会严重毒化大气环境。硫化氢在大气中数日以后会转化成 SO_2 ,所以从总量控制硫氮污染物的角度看,应当优先治理硫化氢、氨、氰和有机硫。

煤炭、石油气化后的脱硫与天然气的脱硫是一种原理都是用有机溶剂或碱性液(氨、 KOH 等)将 H_2S 吸收,然后再用蒸汽加热将 H_2S 脱出;有机溶剂回收,它们很贵,少量的流失就会使脱硫成本很高。某焦化厂每小时处理 10万 m^3 的焦炉气每月消耗的有机溶剂一乙醇胺在60万元以上,脱除 1t 硫的费用在2000元左右。不仅如此,脱出的高浓度 H_2S 一般有 $1/3$ 烧成 SO_2 : $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,然后与其余的 H_2S 进行气相克劳斯反应 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$,当 SO_2 或 H_2S 的配比有高低时,克劳斯炉的尾气中就有高浓度 H_2S 或 SO_2 逸出,需点火炬烧掉,再用SCOTT法脱硫,即先用煤气把 SO_2 催化还原成 H_2S : $\text{SO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$,再用异丙醇胺将 H_2S 吸收,再释出返回克劳斯系统,可见克劳斯炉的尾气处理对企业是十分麻烦的事,有的只好将 SO_2 排入大气。

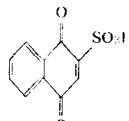
国内设计的煤气厂和氨厂煤气系统的脱硫大多数采用的是把含 H_2S 的煤气,直接通入用含蒽醌二磺酸(A. D. A)和五氧化二钒作氧化催化剂的碱溶液洗涤塔,使 H_2S 被鼓入的空气氧化生成胶体硫而析出:



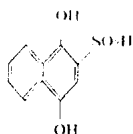
此法称为 A. D. A 法,它比起老的神碱法脱硫来,消除了 As_2O_3 对环境的毒害,而且 A. D. A 是中间体工业蒽醌1—磺酸的副产,来源丰富,但带来了钒的重金属污染。因此,宝钢引进了用蒽醌催化的 Takahax 法。

有些产品(如低压法甲醇)的催化剂对有机硫比较敏感的;在脱 H_2S 前需先将含有机硫煤气通过特制催化剂,将有机硫转化成 H_2S 后再脱去 H_2S 。

1993年下半年以来大阪朝日住建(株)曾多次来华交流美国奎农 Quinone 公司开发的 Hiperior— α 法的煤气脱硫技术,其原理如下:

用1,4蒽醌2—磺酸  的铁螯合物作催化剂,与

含 H_2S 的气体在用聚丙烯球作填料的三相流化床反应塔中接触,使 H_2S 氧化成硫磺后在球上疏松地析出、剥离,使硫磺从催化剂溶液中迅速分离,防止了堵塔。还原成二羟基蒽



的铁螯合物,再通空气在氧化塔中转化成蒽醌及

双氧水后回到反应塔中(见图1-1)。

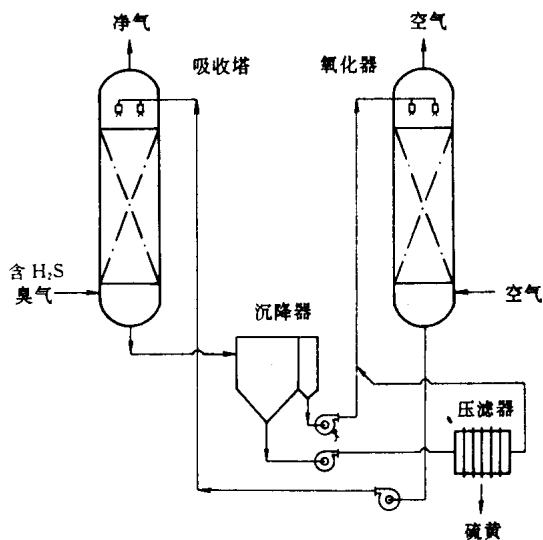
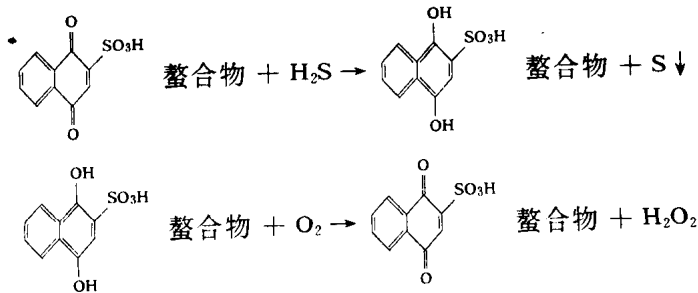


图 1-1 Hiperior—α 法脱硫化氢



双氧水是一种强氧化剂,因此当硫化氢通过反应塔时凡