

硫氮 污染防治工程

郭东明

编著

技术及其应用



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

硫氮污染防治工程技术 及其应用

郭东明 编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号.

图书在版编目(CIP)数据

硫氮污染防治工程技术及其应用/郭东明编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.2
ISBN 7-5025-3110-6

I. 硫… II. 郭… III. ①化学污染物-脱硫②化学污
染物-反硝化作用 IV. X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 88449 号

硫氮污染防治工程技术及其应用

郭东明 编著
责任编辑: 郭乃铎
责任校对: 李 林
封面设计: 蒋艳君

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64918013
[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印制厂印刷
三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 字数 211 千字
2001 年 4 月第 1 版, 2001 年 4 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—4000
ISBN 7-5025-3110-6/X·65
定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

我与作者素不相识，也未经任何人介绍，他即将书稿《硫氮污染防治工程技术及其应用》直接送我审阅，并请我为此书作序，我欣然同意。

当我认真阅读完书稿之后，使我想起了如下事实：世界上在能源方面自 1860 年至今已有 140 年一直占主导地位的仍是化石燃料，即煤炭、石油和天然气，它给人类带来文明、促进经济发展的同时，也污染了人类的栖息地——自然环境，成为当今世界灾难之一，预计在未来很长的时间里，还不会有新能源能完全替代化石燃料。我国能源资源中，煤炭储量丰富，石油和天然气储量较少，这就决定了我国在能源结构中以燃煤为主的现状。目前，全世界有十个国家在能源利用中以燃煤为主，自 1989 年以来，我国煤炭产量一直居世界首位，中国的燃煤量比其他九个国家的燃煤总量还多。

众所周知，煤炭在燃烧过程中会产生较多的污染物，尤其是向大气中排放大量的酸性污染物，在大气迁移扩散过程中转化为酸性沉降物，即通常所说的酸雨。我国国土面积已有 30% 遭受到不同程度的酸雨污染，其中硫酸型约占 80% 以上，酸雨污染已引起国务院及各省市人民政府的高度关注，并已制定了一系列方针政策和技术措施来控制酸雨污染。

从工程技术角度讲，控制酸雨污染要在煤炭燃烧的全过程中，实行多环节和技术控制硫氧化物和氮氧化物的排放，烟气脱硫脱氮技术乃是煤炭燃烧过程中最重要的一环，也是较为复杂的技术，为此，需要付出巨大的经济代价。当前，我国控制酸性氧化物的工程技术，重点是根据我国国情，首先解决工程应用中的关键技术和设备，实现国产化，以求降低成本，从而有效地控制酸性污染物的排放。

本书从工程技术及其应用的角度出发，阐述了烟气脱硫脱氮方面的知识，尤其是较详细地介绍了湿法烟气脱硫技术工艺、工程结构及设备选型、设计，其方向符合我国当前烟气脱硫技术的发展趋势，故其实用性较强。

编著本书的作者是位从事环境工程的青年技术人员，本人作为高等院校从事环境工程教育的老教师，对其努力为环境保护贡献的精神，应予热情的支持，对书中持有异议的地方，与作者进行了认真的讨论，作者亦虚心听取并进行了斟酌修改。

孔祥应

2000 年 12 月

前 言

水和空气是人类赖以生存的两大基本物质，然而，随着社会经济的发展，城市化和工业化进程的加速，以及以煤、油为主的能源架构，环境污染也越来越严重，它不但破坏自然生态平衡，也直接威胁人类的健康乃至生命。经济发展和环境保护的矛盾日趋尖锐。因此，环保问题正日益引起人们的关注，尤其是发展中国家，环境污染问题已成了影响国民经济能否可持续发展的重要因素。西方发达国家曾经走过先污染后治理的道路，结果付出了沉重的代价，发展中国家应力求避免重蹈覆辙。

我国是一个发展中国家，人口众多，资源短缺，在取得经济高速发展的同时，也正承受着巨大的资源和环境压力。据世界卫生组织在 1998 年对全世界 277 个城市进行的调查表明，在十大污染城市中，我国占了 8 席，它们分别是贵阳、重庆、太原、兰州、淄博、北京、广州、济南，依次排在第一、二、三、四、六、七、八、十位。应该说，我国对环境保护一直是非常重视的，特别是进入 20 世纪 90 年代后，我国加强了在环境保护和生态平衡方面的努力，如 1994 年发表了《中国 21 世纪议程》白皮书，根据实际情况，明确提出了我国在国内经济、社会、资源和环境方面协调和可持续发展的总战略和政策措施，将资源、环境和社会及经济发展联系起来；近年来制订的《“九·五”期间全国主要污染物排放总量控制计划》和《中国跨世纪绿色工程计划》，代表着中国环保的两大战略措施；在政府机构改革中，又将国家环境保护局升格为国家环境保护总局，并将环保确定为建设投资重点，这足以体现党中央对环境保护的重现。

但环境科学是一门综合性强、跨学科多的科学，涉及自然科学、生命科学、工程技术、医学、法律、管理、社会 and 经济学等，

内容之广，学科之多，并非某一个人或某一学科领域的科研人员所能完成的，加上我国技术底子薄，缺乏对大型环保设备的运行管理经验，只有相关学科和领域的科研人员全力以赴，通力合作，才能全面提高我国的环保科研水平，推动环保科技的发展，促进环保产业的进步。

本书在编著过程中费尽周折，几欲终辍。其间查阅了大量的国内外资料，请教了许多国内外环保专家，得到了他们积极的支持和帮助，并提供了宝贵的资料和有益的建议，尤其难得的是工程应用经验。在此一并表示感谢。

需要说明的是，无特殊注明时，本书的气体体积均指标态，气体百分比均指体积百分比。

书中不当之处，恳请读者及专家批评指正。

再一次向在本书编著出版过程中给予过支持和帮助的同仁表示衷心感谢。

编著者

2000 年 10 月

内 容 提 要

本书全面系统地阐述了硫氮污染物的防治工程技术，内容包括脱硫脱氮工艺及其工程结构设计，设备配置、选型，设备的防腐工程，废渣处理，项目规划等。书中既有理论知识讲解，又着重从工程实际应用角度出发，介绍丰富的工程应用经验，以及当今世界硫氮污染防治工程技术的发展方向。

本书可供环保管理部门、科研院所、大中专院校及厂矿企业有关人员借鉴参考，尤其是对从事烟气除尘脱硫脱氮工程研究的工程技术人员。

值得一提的是，书中涉及的设备防腐工程、废渣处理、气水分离装置及换热装置等内容，在化工领域具有很好的参考价值。

目 录

第一章 我国的大气污染及其治理概况	1
第一节 硫的污染物及其治理意义	2
一、大气中二氧化硫的来源	3
二、二氧化硫的危害	4
三、治理二氧化硫的意义	6
第二节 我国的脱硫装置现状及其市场展望	7
一、我国的烟气脱硫装置现状	7
二、我国烟气脱硫装置存在的主要问题	11
三、采取综合措施, 控制二氧化硫污染	12
四、脱硫技术市场展望	13
第二章 脱硫技术	15
第一节 燃烧前脱硫技术	15
第二节 燃烧中脱硫技术	15
一、型煤固硫技术	16
二、循环流化床脱硫技术	17
第三节 燃烧后脱硫技术——烟气脱硫技术	19
一、石灰石-石膏法脱硫工艺	22
二、氨法烟气脱硫工艺	63
三、碱式硫酸铝法烟气脱硫工艺	64
四、石灰-石膏法脱硫工艺	65
五、氧化镁-硫酸镁法脱硫工艺	70
六、氧化镁-亚硫酸镁脱硫工艺 (抑制氧化法)	71
七、双碱法脱硫工艺	74
八、柠檬酸盐脱硫工艺	77
九、活性炭烟气脱硫工艺	78
十、钠碱再生脱硫工艺	82
十一、电子束氨法烟气脱硫工艺 (EBA 法)	86

十二、脉冲电晕等离子氨法烟气脱硫工艺 (PPCP 法)	88
十三、干法 (或半干法) 烟气脱硫技术	88
十四、烟气脱硫技术的发展趋势	103
第三章 气水分离器和换热装置	105
第一节 气水分离器的设计及选择	105
一、气水分离原理	105
二、气水分离器的种类	107
三、气水分离器的选择	112
第二节 换热装置及其附属设备的选择	112
一、换热装置的种类	113
二、脱硫系统换 (再) 热装置的选择及其在系统中的布置	120
三、附属设备的选择	121
四、换热装置管道水垢的去除	124
第四章 烟气除尘脱硫设备的防腐工程	126
第一节 腐蚀机理分析	126
一、金属材料腐蚀机理	126
二、有机非金属材料的腐蚀机理	128
第二节 常用防腐材料及其在脱硫装置中的应用	130
一、化工陶瓷	130
二、人造铸石	131
三、不透性石墨	132
四、天然石材	132
五、玻璃钢	134
六、橡胶衬里	138
七、防腐涂层	142
八、镍基合金	149
九、聚四氟乙烯	153
十、复合多层防腐衬里	153
十一、烟气除尘脱硫装置防腐材料的选择及应用	154
第五章 脱硫废渣的综合利用	160
第一节 石灰石-石膏法脱硫废渣 (水石膏) 的综合利用	160
一、生产建筑石膏	160
二、石膏联产硫酸和水泥	164

三、石膏转化法生产硫酸铵	165
四、石膏复分解生产硫酸钾	166
五、废石膏用于软土基加固	167
第二节 芒硝复分解生产硫酸钾	167
第三节 抑制氧化法副产品——亚硫酸镁的回收再利用	168
一、基本工艺流程	168
二、亚硫酸镁的分解	168
第六章 几种除尘脱硫一体化装置	172
第一节 旋流塔板除尘脱硫一体化装置	172
一、塔板结构的改进	172
二、塔体总体结构参数的确定	174
三、马鞍型旋流板塔	179
四、处理大烟气量的旋流板塔组	180
第二节 筛孔板除尘脱硫装置	182
一、用于除尘脱硫的筛板塔的设计	183
二、筛板塔设计实例	188
三、角钢筛板塔	191
第三节 复合式烟气除尘脱硫装置	192
一、单塔复合式烟气除尘脱硫装置	193
二、双塔复合式烟气除尘脱硫装置	193
三、单管复合式烟气除尘脱硫装置	194
四、多管复合式烟气除尘脱硫装置	196
五、中心喷雾型旋风水膜除尘脱硫装置	197
第四节 有关除尘脱硫一体化装置的一些思考	198
第七章 烟气除尘脱硫系统工程设计简介	200
第一节 烟气除尘脱硫系统工程总体规划	200
一、设计前期工作	200
二、初步设计	202
三、技术设计	203
四、施工图纸设计	203
第二节 平面、断面远程布置及管路的设计	204
一、平面布置基本原则	204
二、断面（高程）布置	204

三、管路设计的基本原则	204
第三节 烟气除尘脱硫系统的调试与管理	207
一、烟气除尘脱硫系统的调试	207
二、烟气除尘脱硫系统的管理	207
第四节 年运行成本的计算	208
一、年设备折旧费	208
二、运行费	208
三、年运行费	209
第八章 氮氧化物的治理	210
第一节 氮氧化物的来源及其危害	211
一、氮氧化物的来源	211
二、氮氧化物的危害	211
第二节 氮氧化物的形成机理	212
一、燃料型氮氧化物	212
二、热力型氮氧化物	212
三、激发型氮氧化物	212
第三节 氮氧化物的控制技术	213
一、燃烧中脱氮技术	214
二、燃烧后脱氮技术	216
第四节 脱氮装置的设计	232
一、设计的基本原则及依据	233
二、催化剂的选择	233
三、结构设计	237
四、催化反应塔的阻力计算	239
第五节 脱氮技术新发展	239
主要参考文献	241

第一章 我国的大气污染及其治理概况

几百年来，人类创造了历史上最为辉煌灿烂的物质文明和精神文明。但与此同时，人类也面临着非常尴尬且极其危险的局面：全球变暖、水资源匮乏、土地沙漠化以及生态物种的消亡等，人类赖以繁衍生息的地球正逐渐失去她原有的美丽和富饶。可以肯定，在 21 世纪，环境问题将是摆在人类面前最为严峻的挑战之一。

长期以来，世界大中工业城市都面临着越来越严重的大气污染。20 世纪 50 年代以前，因燃煤、燃气、燃油排放的二氧化硫和烟尘曾造成严重的大气污染；70 年代，虽然西方发达国家减少了二氧化硫和烟尘的排放量，但许多发展中国家因工业发展和机动车的增加，二氧化硫、烟尘及氮氧化物的排放量迅速增加，特别是近二三十年来，西方发达国家汽车剧增，导致一些城市产生危害极大的“光化学烟雾”。

由于我国是以燃煤为主的国家，粉尘、二氧化硫（ SO_2 ）、氮氧化物（ NO_x ）成了我国大气的首要污染物。我国在 20 世纪 50 年代的工业化初始发展阶段，全国煤炭年消耗量为（2000~10000）万吨，二氧化硫的排放量为（50~200）万吨；在 60~70 年代的工业化第二阶段，煤炭年消耗量为（1000~45000）万吨，二氧化硫的排放量为（300~700）万吨；在工业化第三阶段，煤炭年消耗量达 80000 万吨，二氧化硫的排放量为（900~1500）万吨；1990 年全国煤炭消耗量为 9.8 亿吨，1997 年已达 14.48 亿吨；1998 年全国烟尘排放量达 1452 万吨，二氧化硫排放量达 2090 万吨。

从目前的情况来看，粉尘已通过电除尘器、布袋除尘器、旋风除尘器及其他一些除尘设备得到了初步控制， SO_2 及 NO_x 的污染已成为首要污染物。在我国的酸性降雨中，硫酸根与硝酸根的当量浓度之比大约为 64:1。这表明， SO_2 又是大气污染的罪魁祸首。

据国家环境保护总局 1999 年 6 月 1 日发表的《中国环境状况公报》，1988 年，我国 SO_2 排放总量为 2587 万吨，其中工业来源的为 2090 万吨。生活来源的为 497 万吨。以燃煤为主的大气污染导致酸雨的覆盖面积约占国土面积的 30%，呈明显的区域特征。全国降水平均 pH 值范围在 4.13~7.79 之间，降水平均 pH 值低于 5~6 的城市占统计城市数的 52.8%，73.03% 的南方城市年均 pH 值低于 5.6，其中临安、株洲、益阳、韶关、清远、南昌、鹰潭和长沙等城市 pH 值低于 4.5，北方城市中的图们、青岛、西安、铜川降水平均 pH 值低于 5.6。因此，目前我国优先考虑的是 SO_2 的控制。

根据我国和世界银行的估算，我国大气和水污染造成的直接经济损失占 1995 年 GDP 的 4%~8%。环境污染和生态破坏已成为危害人民身心健康、制约经济和社会发展的的重要因素。

应当说，我国的环境保护一直得到了党和政府的高度重视，特别是在“九五”期间，环境法制、环境保护产业以及基础设施建设都取得了较大的发展，我国环境污染加剧的趋势基本得到了控制，部分地区和城市的环境质量有所改善，为促进我国国民经济的可持续发展做出了积极的贡献。但从总体上看，我国的环境形势依然相当严峻，相当多地区的环境污染和生态破坏状况还没有得到改变。

第一节 硫的污染物及其治理意义

硫的污染物有很多，但通常是指有机硫、硫化氢、三氧化硫及二氧化硫。

硫化氢 (H_2S) 是无色有腐蛋臭味的气体，它具有强烈的神经毒性，低浓度对呼吸道及眼睛的局部刺激作用明显；高浓度可引起肺水肿及使呼吸与心脏骤停；严重中毒时引起痉挛、昏迷，甚至死亡；慢性中毒时引起神衰征候群或伴发心动过速或过缓，食欲减退，恶心，呕吐等。在有些化工生产过程中，为了防止催化剂中毒，通常要预先脱除原料气中的有机硫和硫化氢，另外，为满足管道输送天然气的要求，也需脱除 H_2S 。

脱除 H_2S 的方法很多，可分为干法和湿法。其中干法脱除

H_2S 及有机硫的方法主要有活性炭法、氧化铁法、氧化锌法、氧化锰法、分子筛法、有机硫加氢转化法、羰基硫水解法等。湿法脱除 H_2S 及有机硫的方法又可分为物理吸收法和化学吸收法，物理吸收法主要有冷甲醇法、聚乙二醇二甲醚法、*N*-甲基吡咯烷酮法、磷酸三丁酯法等；化学吸收法主要有醇胺法（如乙醇胺法、二乙醇胺法、二异丙醇胺法、改良二乙醇胺法、二甘醇胺法）、热碱法（如热钾碱法、催化热钾碱法）、湿式氧化法（如 CN 络合铁法、氨水催化法、FD 法、HEDP-NTA 法）、二元湿式氧化法（如改良 ADA 法、MSQ 法、栲胶法、WCE 法、KCA 法）。大部分的湿法在脱除 H_2S 及有机硫的同时还可脱除二氧化碳。

三氧化硫 (SO_3) 又称硫酸酐，为无色液体或结晶，在水中的溶解度达 100%，极易与水汽结合成硫酸雾，漂浮在空气中，侵入肺泡，引起肺水肿和肺硬化，严重者导致死亡。

有机硫主要存于原煤中，燃烧后生成二氧化硫。

考虑到 H_2S 的治理技术已很成熟，三氧化硫的治理与二氧化硫类似，并且更简单，结合我国的大气状况，本书不再具体介绍它们的治理技术。本书脱硫技术部分的重点将放在二氧化硫的治理技术方面，有机硫的治理技术将在“燃烧前脱硫技术”（第二章第一节）中介绍。

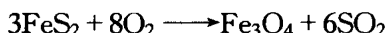
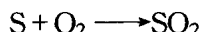
一、大气中二氧化硫的来源

大气中的二氧化硫 (SO_2) 主要来源于煤和石油的燃烧，约占总量的 80%。我国是以燃煤为主的国家，燃煤产生的 SO_2 又占大气中 SO_2 的主要部分。

煤是由死亡之后的植物残骸经过复杂的生物化学、地球化学、物理化学作用转变而形成的生物岩，是复杂的高分子碳氢化合物，其主要成分是碳 (C)、氢 (H)、氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、灰分 (A)、水分 (W) 及其他一些微量元素，如氯 (Cl)、氟 (F) 等。煤中各组分所占比例如下：碳约为 20%~70%，氢约为 3%~5%，氧约为 1%~40%，氮约为 0.5%~2.5%，硫一般为 0.5%~1.5%（最高可达 10%），灰分一般为 5%~45%。

煤中的硫含有四种形态：黄铁矿硫（ FeS_2 ）、硫酸盐硫（ MeSO_4 ）、有机硫（ $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z$ ）和单质硫。其中单质硫、有机硫和黄铁矿硫可燃烧放出 SO_2 ，而硫酸盐硫不能燃烧，成为灰分的一部分。

可燃单质硫及其化合物在高温下与氧发生反应，生成 SO_2 和少量 SO_3 ，其反应可用如下方程式表示：



在空气过剩系数 $\alpha = 1.15$ 时，燃用含硫量为 1%~4% 的煤，标态下烟气中 SO_2 含量约占 0.11%~0.35% $[(1.1 \sim 3.5) \times 10^{-3}]$ ；燃用含硫量为 2%~5% 的油，烟气中 SO_2 含量约占 0.12%~0.31% $[(1.2 \sim 3.1) \times 10^{-3}]$ 。

一般烟气中 SO_3 的浓度相当低，即使在贫燃料状态下，生成的 SO_3 也只占 SO_2 生成量的百分之几，但它却是决定烟气露点高低的最重要因素。研究表明：当烟气中的 SO_3 占 0.005% (5×10^{-5}) 时，可使烟气露点提高到 150℃ 以上。在富燃料状态下，除生成 SO_2 外，还会生成一些其他硫的氧化物，如一氧化硫（ SO ）及其二聚物 $[(\text{SO})_2]$ ，还有少量的一氧化二硫（ S_2O ），但由于它们的化学反应能力强，所以在各种氧化反应中仅以中间体形式出现。

从 SO_2 的污染源来看，我国的 SO_2 主要来自中小型燃煤取暖炉、工业锅炉和燃煤火电厂，其中燃煤火电厂是 SO_2 污染大户。到 2000 年，我国火电厂装机容量已达 2.22 亿 kW，其 SO_2 的排放量占全国的 50% 左右；预计到 2010 年火电厂装机容量将达 3.7 亿 kW，其 SO_2 排放量约占全国的 67%。中小型燃煤取暖炉容量虽不大，但地域分散，烟囱林立，治理难度更大。

二、二氧化硫的危害

(1) 对人体健康的危害

二氧化硫（ SO_2 ）是一种无色具有强烈刺激性气味的气体，它易溶解于人体的血液和其他黏性液中。 SO_2 对人体健康的影响，具

有长期、广泛、慢性作用等特点。大气中 SO_2 可导致多种疾病，如上呼吸道炎症、慢性支气管炎、支气管哮喘、肺气肿、眼结膜炎等。大气中 SO_2 污染对青少年的生长发育也有不利影响，易使青少年的免疫力低下，抗病能力弱。

SO_2 在氧化剂、光的作用下，会生成使人致病、甚至增加病人死亡率的硫酸盐气溶胶，它们之间有着线性的关系。据经济合作与发展组织（OECD）的研究表明：当硫酸盐年浓度在 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右时，每减少 10% 的浓度能使死亡率减少 0.5%，发病率也有与此类似的关系。

SO_2 还易与大气中的飘尘粘附，人在呼吸时易吸入带有 SO_2 的飘尘，使 SO_2 的毒性增加 3~4 倍。当飘尘中的 Fe_2O_3 等物质将 SO_2 催化氧化成 SO_3 ， SO_3 遇水形成 H_2SO_4 酸雾， H_2SO_4 酸雾随飘尘被吸入肺部时，将滞留在肺壁上，可引起肺纤维性病变，硫酸酸雾的刺激作用较 SO_2 强 10 倍之多。

(2) 对植物的危害

研究表明，在高浓度的 SO_2 的影响下，植物产生急性危害，植物叶片表面产生坏死斑，或直接使植物叶片枯萎脱落；在低浓度 SO_2 的影响下，植物的生长机能受到影响，造成产量下降，品质变坏。OECD 以优质牧草黑麦为代表进行了较详细研究，该研究以 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 SO_2 浓度为分界点进行，结果表明：在 SO_2 浓度为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，牧草长势良好；当浓度增至 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，牧草将减少 2%，即因 SO_2 浓度高于 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 而对牧草造成的减产比例约与 SO_2 年平均浓度增加值的对数值成正比例关系。这一关系可用于对其他植物，如农作物减少的估算，误差不会超过 25%。据 1983 年对我国 13 个省市 25 个工厂企业的统计，因 SO_2 造成的受害面积达 2.33 万公顷，粮食减少 1.85 万吨，蔬菜 500 吨，用 OECD 研究得出的关系进行分析，其值在误差范围内。

(3) 对金属的腐蚀

大气中的 SO_2 对金属的腐蚀主要是对钢结构的腐蚀。一块厚