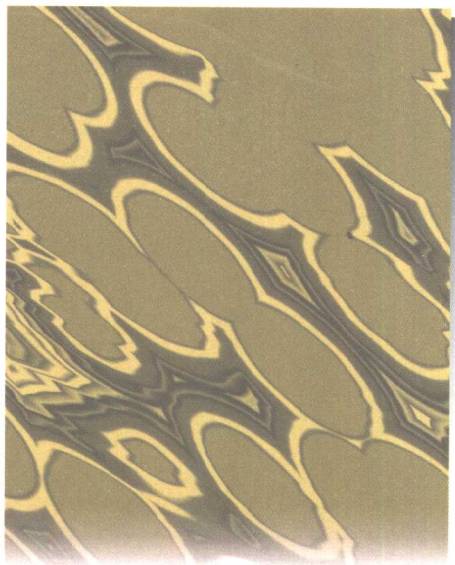


环境工程
实用技术丛书

HUANJING GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU



二氧化硫脱除与回收

肖文德 吴志泉 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



环境工程实用技术丛书

二氧化硫脱除与回收

肖文德 吴志泉 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

二氧化硫脱除与回收/肖文德, 吴志泉编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.5 (2001.9 重印)
(环境工程实用技术丛书)
ISBN 7-5025-3166-1

I. 二… II. ①肖… ②吴… III. 烟气脱硫
IV. X701.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第07923号

环境工程实用技术丛书
二氧化硫脱除与回收
肖文德 吴志泉 编著
责任编辑: 路金辉
责任校对: 蒋宇
封面设计: 郑小红

*

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>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 246 千字
2001年5月第1版 2001年9月北京第2次印刷
印数: 4001—8000
ISBN 7-5025-3166-1/X·76
定 价: 26.00 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

前 言

酸雨污染是工业社会的典型顽症。完成工业化、并进入知识经济时代的发达国家尽管已基本治愈了这一顽症，但是，留给处在工业化、并初尝知识经济的发展中国的经验、知识和技术是绝对需要我们自己好好咀嚼、消化，然后再发展的。

与发达国家不同，中国有自己突出的国情。人口为世界第一，钢铁、电力、石油、煤炭、粮食、化肥、水泥等消耗很自然地也成为世界第一。与此相应的是环境污染，特别是由 SO_2 产生的酸雨污染状况亦居世界前列，而且在相当长一段时期内，这个局面很难改观。

煤炭是我国的主要能源，在一次能源中占 75%。在美国、日本、德国等发达国家，煤炭仅占 10%~20%，由于具有足够的经济支撑，他们解决能源环保的途径是容易的。的确，我们原本也可以采用“拿来主义”，正如许多其他产业领域一样，花巨资引进。但是，在二氧化硫和酸雨治理的环保领域，近 20 年，花巨资引进的技术和装置在我国很难推广。因此，技术虽然没有国界，却是有国情的。

那么，在我国，酸雨治理的技术途径究竟是什么？

本书定名为《二氧化硫脱除与回收》，有两个层次。一是较低的层次，为 SO_2 脱除，二是较高的层次，为 SO_2 回收。读者将会看到，回收 SO_2 将是治理我国酸雨污染的最有效的技术途径之一。

首先，烟气脱硫是独特的化工过程。通常，（锅炉）烟气脱硫被认为是电力和环保行业的任务，有关的科研工作主要由这两个行业承担。物理学界也涉足于这一领域，特点是采用高能电子束和等离子体，属于特别的高科技。但是，烟气脱硫是一个化工过程，而且是一个相当复杂的化工过程，因此，具备足够的化工知识和经验

是技术研发工作富有成效的前提和保证。

其次，二氧化硫是一个重要且急需的资源。在化学家眼里，SO₂是物质，用之则有益，弃之则有害。SO₂是生产硫酸的必要原料，而硫酸又是生产化肥的必要原料，有“工业之母和农业之父”之称。我国是人口、粮食和化肥大国，SO₂年需求量超过2000万吨，与我国SO₂废气排放总量相当。因此，发展回收烟气SO₂的酸雨治理技术具有特别的意义。

本书主要将SO₂废气分为两类：有色金属冶炼厂废气，SO₂含量为1%~12%（体积）；锅炉废气，SO₂含量为0.05%~0.5%（体积）。本书分别论述了用于这两类废气的SO₂脱除和回收技术的原理、典型的工艺流程和相关的设备，并对主要技术的设计方法做了论述。这些技术目前大都已商业化。一些处于研究阶段，具有一定优越性和应用前景的技术也在书中进行了适当介绍。

本书的主要内容是作者十年来在SO₂废气治理领域的工作积累和思考，渗透了作者长期结合我国国情和国际前沿的感悟。

本书适合于能源、冶金、化工和环保等领域的大学生、研究生、研究人员、设计人员和工程技术人员，也适合于以上领域的政府管理官员、社会活动家和环保爱好者。

在本书写作过程中，同事涂晋林、李伟、方云进、周静红和博士研究生王辉、罗虎平、鲁文质等为本书的基础材料收集、图片处理以及文字打印付出了艰辛的劳动，作者在此一并表示衷心的感谢。

最后，作者将保证虚心接受来自各方的关于本书的评述，包括批评意见，特别接受来自同行的研究心得和成果，以便再版时对本书进行扩展。

作 者

2001年2月于华东理工大学

内 容 提 要

本书是“环境工程实用技术丛书”的一个分册，主要论述有色金属冶炼厂废气和锅炉废气的 SO_2 脱除与回收的原理、典型的工艺流程和相关的设备，并对主要技术的设计方法给予了论述。主要内容是作者 10 年来在 SO_2 废气治理领域的工作积累和思考，渗透了作者长期结合我国国情和国际前沿的感悟。

本书适合于能源、冶金、化工和环保等领域的大学生、研究生、研究人员、设计人员和工程技术人员，也适合于以上领域的政府管理官员、社会活动家和环保爱好者。

目 录

第 1 章 SO₂ 及酸雨污染控制的重要性	1
1.1 SO ₂ 及酸雨污染对国民经济的影响	1
1.1.1 概况	1
1.1.2 酸雨的形成和危害	2
1.1.3 二氧化硫的排放控制	4
1.2 我国二氧化硫污染治理的现状	6
1.2.1 硫酸厂尾气 SO ₂ 的治理	6
1.2.2 有色金属冶炼烟气 SO ₂ 的治理	6
1.2.3 燃煤锅炉烟气 SO ₂ 的治理	7
1.3 我国二氧化硫烟气治理的前景	10
参考文献	12
第 2 章 冶炼烟气 SO₂ 的回收治理	13
2.1 概况	13
2.1.1 铜冶炼烟气 ^{2]}	13
2.1.2 铅冶炼烟气	17
2.1.3 锌冶炼烟气	18
2.1.4 其他有色金属冶炼烟气	18
2.1.5 钢铁工业的冶炼烟气	18
2.1.6 冶炼烟气 SO ₂ 治理的发展概况	19
2.2 传统的制酸工艺	20
2.2.1 高浓度二氧化硫冶炼烟气回收制酸过程	20
2.2.2 低浓度二氧化硫冶炼烟气回收制酸过程	23
2.3 冶炼二氧化硫烟气制酸的其他工艺	27
2.3.1 三转三吸工艺 ^[12]	27
2.3.2 干法净化制酸工艺	27
2.3.3 托普索湿法制酸工艺	29

2.3.4	用燃烧硫磺的方法使烟气增浓 ^[2]	30
2.3.5	非稳态二氧化硫转化工艺 ^[14,15]	31
2.3.6	氨法吸收工艺	31
	参考文献	31
第3章	非稳态 SO₂ 转化技术	33
3.1	概述	33
3.1.1	SO ₂ 氧化反应的特点	33
3.1.2	低浓度 SO ₂ 冶炼烟气的特点	34
3.1.3	非稳态转化技术	35
3.2	工作原理	37
3.2.1	热波移动	38
3.2.2	温度的逆响应	39
3.2.3	转化器形式	42
3.3	非稳态固定床反应器模型化及模拟计算	44
3.3.1	非稳态固定床反应器模型	44
3.3.2	模型参数	50
3.4	非稳态 SO ₂ 转化装置	51
3.4.1	非稳态 SO ₂ 转化工艺流程	51
3.4.2	转化器设计	54
	参考文献	58
第4章	硫酸厂尾气 SO₂ 的治理	60
4.1	概述	60
4.2	基本原理	60
4.3	氨法新工艺	62
4.3.1	传统氨法	62
4.3.2	磷铵法	63
4.3.3	硫铵法	67
4.4	酸解设备	68
4.4.1	动力波洗涤器 ^[4,5]	68
4.4.2	填料塔	70
4.4.3	复挡除沫器 ^[1,6]	70
	参考文献	71

第 5 章 火电厂锅炉烟气的 SO₂ 治理	72
5.1 概述	72
5.1.1 能源与环境问题	72
5.1.2 燃煤脱硫方法的分类	73
5.1.3 烟气脱硫法	80
5.2 湿式钙法	84
5.2.1 抛弃式湿式钙法 ^[5]	85
5.2.2 回收式湿式钙法	93
5.2.3 双循环湿式钙法	101
5.2.4 其他湿式钙法	105
5.2.5 石膏制硫酸技术	106
5.3 半干式钙法	109
5.3.1 炉内喷钙尾部增湿活化法 (LIFAC)	109
5.3.2 旋转喷雾法 (LSD 法)	116
5.3.3 气悬浮式半干法	121
5.3.4 循环流化床半干法	123
5.4 海水烟气脱硫 ^[3,6,8]	124
5.4.1 脱硫原理	124
5.4.2 工艺流程	125
5.4.3 工艺特点	127
5.4.4 自然界的硫循环	128
5.5 氨法	129
5.5.1 引子	129
5.5.2 氨法的发展历史	130
5.5.3 氨法发展的一些疑难问题	131
5.5.4 氨法的基本原理	133
5.5.5 GE 氨法	143
5.5.6 NKK 氨法	146
5.5.7 Bischoff 氨法	149
5.5.8 电子束氨法	151
5.5.9 NADS 氨-肥法	158
5.5.10 硫肥在我国的发展前景	165

5.6 其他烟气脱硫方法	173
5.6.1 钠法	173
5.6.2 镁法	178
5.6.3 钠钙双碱法	180
5.6.4 碱式硫酸铝法	182
5.6.5 活性炭吸附法	184
参考文献	186
第6章 工业锅炉烟气 SO₂ 的脱出	187
6.1 概况	187
6.1.1 工业锅炉及工业窑炉	187
6.1.2 SO ₂ 污染的防治	187
6.1.3 工业锅炉烟气脱硫技术	189
6.2 除尘	193
6.2.1 重力沉降室	193
6.2.2 惯性除尘器	194
6.2.3 旋风除尘器	194
6.2.4 旋流分离器	198
6.3 湿式除尘脱硫	198
6.3.1 喷淋塔	198
6.3.2 旋风水膜除尘器	199
6.3.3 文丘里洗涤器	200
6.3.4 旋流板塔	201
6.4 脱硫除尘一体化装置	204
参考文献	208
第7章 烟气脱硫过程与设计的方法	209
7.1 工艺计算的基本原理	209
7.1.1 气液平衡数据	210
7.1.2 传质速率	215
7.1.3 传质单元高度与传质单元数	218
7.2 烟气脱硫过程的特点	222
7.2.1 火电厂烟气	222
7.2.2 工艺过程的设计	225

7.3 脱硫装置的设计	229
7.3.1 基本要求	229
7.3.2 传质设备的特点分析	230
7.3.3 大孔径筛板塔	233
7.3.4 放大原则	237
7.4 示例 1 双循环湿式石灰石洗涤过程开发	238
7.4.1 概况	238
7.4.2 过程设计	239
7.4.3 双循环工艺开发	240
7.5 示例 2 NADS 工艺与设备设计	244
7.5.1 工艺设计	244
7.5.2 工艺流程	246
7.5.3 塔设备设计	246
7.6 设备材质	250
参考文献	250
第 8 章 我国烟气脱硫技术与装备的产业化	252
8.1 概况	252
8.1.1 脱硫产业化的规划	252
8.1.2 可行性研究	254
8.2 火电厂概况	254
8.2.1 电厂机组	254
8.2.2 燃料	255
8.3 脱硫工艺选择	256
8.3.1 脱硫方法	256
8.3.2 脱硫工艺评价	256
8.4 脱硫装置	258
8.4.1 石灰石-石膏湿法	258
8.4.2 气相悬浮吸收半干法	258
8.4.3 NKK 氨法	259
8.5 烟气脱硫技术的新发展	261
8.5.1 烟气换热	261
8.5.2 脱硫吸收塔的放大	263

8.5.3 脱硫装置的腐蚀与防护	264
参考文献	268
附录 1 二氧化硫的排放标准	269
附录 2 气体物理数据	271
附录 3 液体及固体的物性数据	276
附录 4 各种物性数据图	280

第 1 章 SO₂ 及酸雨污染控制的重要性

1.1 SO₂ 及酸雨污染对国民经济的影响

1.1.1 概况

1988 年世界卫生组织和联合国环境规划署公布的调查报告中指出：根据 15 年来 60 多个国家监测获得的统计资料显示，由人类制造排放的 SO₂ 每年达 180Mt，比烟尘等悬浮粒子 100Mt 还多，已成为大气环境的第一大污染物。

SO₂ 和酸雨污染的主要来源是金属冶炼工业（包括铁及有色金属铜、锌和铅等）和能源工业（包括煤、石油和天然气），尤其是燃煤火力发电厂和工业锅炉。在我国，燃煤 SO₂ 排放量占总 SO₂ 排放量的 85% 以上。

我国是世界上惟一以煤为主要能源的国家，煤在一次能源中占 75%，约相当于年耗煤 1Gt，其中 84% 以上是通过燃烧方法利用的。煤燃烧产生的 SO₂ 的废气，成为大气污染最主要的根源。因此，我国城市的污染主要为煤烟型污染。根据环保部门测定，1995 年全国煤炭消耗量 1.28Gt，SO₂ 排放量达 23.7Mt，超过美国目前的 21Mt，成为世界 SO₂ 排放的第一大国。1998 年，由于电力行业增长减缓，国家环境监测总站公布的 SO₂ 排放量降为 20.91Mt，酸雨造成的各项污染损失超过 1100 亿元，相当于 1tSO₂ 的污染损失超过 5000 元。

根据国家环保局 1989 年中国环境状态公报，全国城市 SO₂ 年日均浓度的平均值为 105μg/m³，南方和北方城市年日平均浓度分别为 119μg/m³ 和 193μg/m³，均超过国家大气质量二级标准^[5]。因此，控制 SO₂ 和酸雨污染一直是我国环保工作的中心任务之一。

另一方面，SO₂ 是生产硫酸和一系列重要化肥的必要原料。我

国是一个人口大国，也是农业大国，更是化肥大国。据报载，2005年，我国的合成氨年需求量达 33Mt，磷肥需求量 10Mt。硫酸是生产磷肥的主要原料之一，目前我国的年产量超过 23Mt，等同于 SO_2 15Mt。近年来，由于我国的硫资源相对缺乏，为满足磷肥增长的需要，大量进口硫磺。1999 年我国进口硫磺总量突破 2.5Mt，相当于 SO_2 5Mt。此外，1999 年的磷肥进口量为 5Mt，相当于进口硫酸 6Mt，折合 SO_2 4Mt。到 2005 年，我国进口的硫资源折合 SO_2 将超过 10Mt。加上国内自产的 SO_2 ，我国化肥行业需要的 SO_2 将超过 20Mt/a。

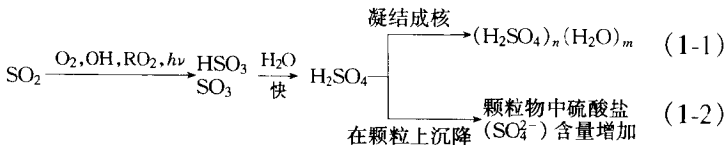
一方面， SO_2 排放大于 20Mt/a，白白浪费，还造成了极大的、每年超过 1100 亿元的酸雨损失；另一方面， SO_2 需求 20Mt/a，还花费巨额外汇进口。因此，“友好”地对待 SO_2 ，将其回收，变废为宝，对我国也具有十分明显的意义。

1.1.2 酸雨的形成和危害

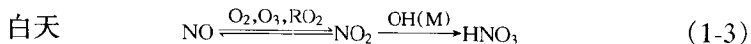
SO_2 给人类带来最严重的问题是酸雨，酸雨的污染及其造成的危害已成为世界各国关注的全球环境问题之一。

大气中的 SO_2 ，除了自然现象如火山爆发以外，主要来自于化石燃料的利用，比如火力发电、钢铁冶炼、有色金属冶炼、水泥等行业。 SO_2 、 NO_x 和烟尘是燃煤排出的主要污染物，其中 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，最终形成 pH 值 < 5.6 的酸雨^[1~4]，由于过程复杂，酸雨形成的反应过程可简化如下：

均相反应



均相反应





SO₂以干沉降和湿沉降的形式降至地球表面，对湖泊、河流、地下水、森林、农作物和建筑物构成危害。我国在“八五”期间，酸雨污染区已由“七五”期间的西南等少数地区，扩展到长江以南，青藏高原以东的大部分地区及四川盆地。形成了西南、华南、华北、华中、华东五个酸雨区。

表 1-1 为 1993 年我国部分城市降水的 pH 年平均值。由表可见，当时我国酸雨主要分布在南方，即长江以南，该地区的土壤是偏酸性的，风沙侵蚀受到森林、植被的保护而减弱。大气中颗粒物是偏酸性的，对酸缓冲能力差，雨水容易酸化。而北方则相反，土壤偏碱性，森林、植被覆盖较少，风沙侵蚀很厉害。大气中颗粒是偏碱性的，可以中和雨水中的酸性物质，所以尽管北方的大城市，有的 SO₂ 排放量也很高，但是降水还没有完全酸化。

表 1-1 1993 年我国部分城市降水的 pH 年平均值

北方地区	pH 值	南方地区	pH 值
北京(昌平)	6.36	长沙	3.31
太原	6.21	南京	4.91
长春	6.38	杭州	3.91
西宁	6.27	南宁	4.28
乌鲁木齐	5.78	桂林	3.54
秦皇岛	6.40	广州	4.14

国内外研究表明，降水 pH 值小于 4.9 时，将会对森林、农作物和材料产生明显损害，西方发达国家多将降水 pH 值 ≤ 4.6 作为确定受控对象的指标。酸沉降临界负荷指的是生态系统所能承受的最大酸性物质沉降量。由于我国的酸性降水是硫酸型的，因此硫沉降量是主要控制指标。为此我国将降水 pH 值 ≤ 4.5、硫沉降量超过酸沉降临界负荷和地区经济发展状况等作为酸雨控制区的指标。

1995年,我国年均降水pH值小于5.6的区域已达国土总面积的40%,硫酸沉降超临界负荷的面积为210万km²,占国土面积的21.9%,严重影响到了我国的生态环境和人体健康。1995年,造成经济损失约为950亿元,占GDP的1.6%^[3]。

1997年国务院批准了国家环保总局制定的《酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分方案》,决定分阶段实施我国酸雨和二氧化硫的控制目标。“两控区”总面积为109万km²,占国土面积的11.4%。

1.1.3 二氧化硫的排放控制

根据《国务院关于环境保护若干问题的决定》和《国家环境保护“九五”计划和2010年远景目标》,对两控区的控制目标为:到2000年,二氧化硫排放量控制在1995年水平,环境保护重点城市环境空气二氧化硫浓度达到国家环境质量标准。到2010年,二氧化硫排放量要比2000年排放量减少10%。所有城市环境空气二氧化硫浓度达到环境质量标准,降水pH值 ≤ 4.5 的地区面积要明显减少。我国有关污染源的二氧化硫排放量如表1-2所示。因此,国家发展计划委员会在“十五”规划中,拟计划投资约190亿元,消减“两控区”的二氧化硫排放总量3.3Mt,其中电站锅炉削减SO₂1.87Mt,工业锅炉削减0.84Mt,工业窑炉削减0.30Mt,民用炉具削减0.25Mt。

表 1-2 各种污染源 SO₂ 排放量/Mt^[8]

设 备	电站锅炉		工业锅炉		工业窑炉		民用炉具		其 他		合 计		
	1995	2000	1995	2000	1995	2000	1995	2000	1995	2000	1995	2000	
全国排放量	8.20	10.30	8.04	9.00	2.68	3.00	2.76	3.01	2.02	2.02	23.70	27.33	
增加量	2.10		0.96		0.32		0.25		0		3.63		
两控区	排放量	6.92	8.79	6.46	7.30	1.61	1.91	1.71	1.96	1.35	1.35	18.05	21.35
	增加量	1.87		0.84		0.30		0.25		0		3.30	

SO₂控制是一项系统工程。对于燃煤污染源的SO₂控制,涉

及煤炭的开采、加工、运输、销售、使用各环节。

根据 1995 年的统计数据,我国火电厂用煤含硫量为:硫分大于 3% 的高硫煤量占 6.4%,硫分 2%~3% 占 4.7%,硫分 1%~2% 占 17.8%,硫分小于 1% 占 70%。由于高硫煤燃烧时排放的烟气中 SO_2 浓度高,产生的污染严重,以 1995 年为例,占 6.4% 的高硫煤燃烧产生二氧化硫排放量,占全国二氧化硫总排放量的 1/5 以上。我国高硫煤主要集中在西南和中南地区,如四川、重庆、贵州、广西、云南、湖北等地。1995 年,我国的煤炭洗选加工入洗率仅为 22%,远低于世界主要产煤国家煤炭的入洗率,尤其是动力煤,152Mt 的洗选能力只洗选了 91Mt,利用率仅为 60%。

此外,我国城市大气污染主要是局部地区污染源排放造成的,如火电厂的烟气。1995 年底,我国火电装机容量为 160GW,其二氧化硫排放量占全国的 35%;到 2000 年火电装机容量将达 220GW,其二氧化硫排放量接近全国的一半;预计到 2010 年火电装机容量可达 370GW,其二氧化硫产生量约占全国的 2/3。所以二氧化硫排放总量控制,重点应放在火电厂。表 1-3 为两控区内火电厂概况,表 1-4 为 2010 年底两控区安装烟气脱硫设施装机容量^[3]。

表 1-3 两控区内火电厂(6MW 以上)概况^[3]

项目	火电厂个数	装机容量 /GW	发电量 /($10^8\text{kW}\cdot\text{h}$)	耗煤量 /Mt	SO_2 排放量 /Mt
全国	1496	162.94	8073	430	8.4
两控区	734	88.11	4461	236.54	5
比例/%	49.0	54.1	55.3	55.0	59.5

表 1-4 2010 年底两控区安装烟气脱硫设施装机容量^[3]

各时段运行的 火电机组	煤炭硫分/%	装机容量 /GW	安装烟气脱硫 设施期限
1995 年底以前	≥ 2.0	7.5	2005 年底
	1~2	21	2010 年底
1996~2000 年	≥ 1	12.5	2000 年底
	≥ 1	30	2010 年底
总计	≥ 1	71	2010 年底