

DOI: 10.19666/j.rlfd.202605121

基于氨吸收耦合二氧化硫去极化电解的 烟气脱硫制氢技术

纪谢天^{1,2}, 马子晗¹, 王苏东¹, 马晓珑¹, 章静²

(1. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710032)

[摘要] 【目的】针对火电机组石灰石-石膏法脱硫增碳、烟气 SO₂ 资源化利用率低等问题, 提出氨吸收耦合 SO₂ 去极化电解 (SDE) 的烟气脱硫制氢技术。【方法】构建氨水吸收-SDE 耦合实验系统, 对比酸性硫酸体系与氨性体系在不同电压下的电解性能, 并结合密度泛函理论 (DFT) 计算解析反应机理, 在此基础上开展系统集成与技术经济评估。【结果】酸性硫酸体系 (0.5 mol/L H₂SO₄) 中低浓度 SO₂ 物理溶解受限, 1.2 V 时电流密度仅 0.4 mA/cm²; 氨性体系通过化学吸收将 SO₂ 转化为亚硫酸铵, 有效反应物浓度大幅提升。恒压电解实验中: 1.2 V 下平均电流 0.298 A, 电流效率 76.9%, 制氢能耗 3.45 kW·h/m³; 1.4 V 下平均电流 0.768 A, 电流效率 87.5%, 制氢能耗 3.83 kW·h/m³。1.4 V 下电流效率比 1.2 V 下高约 10 个百分点, 表明适当提高阳极过电位可同时强化反应动力学与气泡诱导对流传质。DFT 计算表明, 氨性体系亚硫酸根反应活化能 (0.62 eV) 较酸性体系 (0.91 eV) 降低 32%, 从微观层面揭示了氨性环境的动力学优势。【结论】40 万 m³/h 烟气规模下, 年净收益 2 060~3 150 万元, 投资回收期 3~4 年。该技术可同步实现零增碳脱硫、低能耗制氢与硫酸铵肥生产, 为新一代煤电清洁降碳与灵活调节提供技术支撑。

[关键词] 二氧化硫去极化电解; 烟气脱硫; 氨吸收; 制氢; 煤电升级; 调峰

[引用本文格式] (本段作者勿动) 作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码.

Ammonia absorption coupled with sulfur dioxide depolarized electrolysis for flue gas desulfurization and hydrogen production

Ji Xietian^{1,2}, Ma Zihan¹, Wang Sudong¹, Ma Xiaolong¹, Zhang Jing²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710032, China)

Abstract: [Objective] To overcome the carbon penalty of limestone-gypsum desulfurization in coal-fired power plants and the poor utilization of dilute SO₂, this study proposes an integrated technology combining ammonia-based absorption with SO₂-depolarized electrolysis (SDE) for simultaneous flue gas desulfurization and hydrogen production. The goal is to achieve zero-carbon-increase desulfurization, low-energy hydrogen generation, high-value by-product recovery, and flexible load regulation to support next-generation coal power upgrading. [Methods] A laboratory-scale coupled system consisting of an ammonia absorption tower and a membrane electrolyzer was constructed. The anodic performance of an acidic sulfate system (0.5 mol/L H₂SO₄) and an ammoniacal system (1% ammonia water) was compared under constant-voltage electrolysis at 1.2 V and 1.4 V

收稿日期: 2026-05-29 修回日期: 2026-07-16 接受日期: 2026-07-27 网络首发日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 陕西省重点研发项目 (利用锅炉烟气中二氧化硫形成 HyS 循环制氢 (GHys) 关键技术研究) (2025CY-YBXM-467)

Supported by: Shaanxi Provincial Key Research and Development Program (Research on Key Technologies of the HyS Cycle for Hydrogen Production Utilizing Sulfur Dioxide from Boiler Flue Gas (GHys)) (2025CY-YBXM-467)

第一作者简介: 纪谢天 (2002), 男, 硕士, 主要研究方向为核能综合利用、氢能制备等, jixietian@tpri.com.cn.

通信作者简介: 马晓珑 (1971), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为核能综合利用、脱硫环保、氢能制备等, maxiaolong@tpri.com.cn.

using real flue gas (2 290~11 400 mg/m³ SO₂). Current efficiency and hydrogen production energy consumption were calculated via Faraday's law. Density functional theory (DFT) calculations were performed to reveal the reaction mechanism, and a techno-economic assessment was carried out for a 400 000 m³/h flue gas treatment scale. [Results] In the acidic sulfate system, physical dissolution of SO₂ is severely limited by Henry's law; at 1.2 V the current density was only 0.4 mA/cm², and voltage surged rapidly due to reactant depletion, indicating an insurmountable mass-transfer bottleneck. In contrast, the ammoniacal system chemically absorbs SO₂ to form ammonium sulfite, greatly increasing the concentration of electroactive species. Constant-voltage electrolysis in the ammoniacal system at 1.2 V gave an average current of 0.298 A, a current efficiency of 76.9%, and a hydrogen energy consumption of 3.45 kW·h/m³; at 1.4 V, the average current increased to 0.768 A, the current efficiency rose to 87.5%, and the energy consumption was 3.83 kW·h/m³. The higher current efficiency at 1.4 V, despite being above the theoretical water-splitting voltage, indicates that the increased overpotential accelerates kinetics and enhances bubble-induced convective mass transfer, compensating for minor oxygen evolution. DFT calculations show that the activation energy for sulfite oxidation in the ammoniacal system is 0.62 eV, which is 32% lower than that in the acidic system (0.91 eV), owing to stronger chemisorption of sulfite on graphite. For the 400 000 m³/h scale, the system achieves a desulfurization efficiency ≥98.5%, producing 7.2 million m³ of hydrogen and 22 000 t of ammonium sulfate annually. The annual net profit is estimated at 20.6~31.5 million yuan with a payback period of 3~4 years, based on current market prices. Sensitivity analysis shows that hydrogen and ammonium sulfate prices are the most influential factors, while the electrolyzer's fast load response (0~100% within 5 s) can participate in grid peak-shaving, yielding additional revenue. [Conclusion] The ammonia-absorption- coupled SDE technology overcomes the mass-transfer and kinetic limitations of dilute SO₂ electrolysis by combining chemical absorption with a low-activation-energy anodic reaction. It enables zero-carbon-increase desulfurization, low-energy hydrogen production (about 20% lower than conventional water electrolysis), and high-value fertilizer co-production, while the flexible electrolysis load supports deep peak shaving and low-load combustion stability via hydrogen co-firing. This integrated approach offers a technically viable and economically attractive pathway for the clean and flexible transformation of coal-fired power generation under China's carbon-neutral strategy.

Key words: sulfur dioxide depolarized electrolysis; flue gas desulfurization; ammonia absorption; hydrogen production; coal power upgrading; peak regulation

在“双碳”战略目标引领下,构建新型电力系统对煤电行业提出清洁降碳、安全可靠、高效调节、智能运行的全面升级要求。2025年3月,国家发展改革委、国家能源局联合印发《新一代煤电升级专项行动实施方案(2025—2027年)》,明确以“深调峰、快调节、强支撑、宽负荷、高韧性、低排放”为主线,推动煤电转型升级^[1]。

烟气脱硫是火电机组环保运行的刚性需求。目前国内90%以上火电机组采用石灰石-石膏法脱硫,核心反应为CaCO₃分解生成CaO后与SO₂反应生成CaSO₄。然而,CaCO₃热解过程(CaCO₃→CaO+CO₂)每脱除1mol SO₂约释放1mol CO₂,本质为增碳过程。据测算,我国火电行业因石灰石脱硫每年间接排放CO₂超3000万吨^[2],与清洁降碳方向相悖。此外,脱硫石膏副产物价值极低,约40元每吨^[3],堆放占地且存在环境风险。

二氧化硫去极化电解(SO₂ depolarized electrolysis, SDE)技术通过阳极SO₂氧化反应($E=0.158\text{ V}$)替代析氧反应($E=1.229\text{ V}$),理论电解电压仅为传统水电解的13%,近年成为能源与环境交叉领域研究热点^[4-7]。SDE技术的研究可追溯至

Westinghouse公司提出的混合硫循环(Hybrid Sulfur Cycle),该循环将SDE与高温硫酸分解耦合,实现大规模制氢。此后,研究者围绕SDE的阳极催化剂材料、电解槽构型以及操作条件等方面开展了大量工作^[4-6]。然而,现有SDE研究多采用高纯度SO₂,实际工业烟气SO₂质量浓度仅2 290~11 400 mg/m³,直接电解存在传质效率低、溶解量不足、电极腐蚀等瓶颈^[8-9]。

氨法脱硫作为一种成熟的脱硫技术,具有脱硫效率高、副产物可资源化利用等优势^[10-11]。近年来,脱硫废液电解制氢也引起了广泛关注,研究者尝试将脱硫废液中的亚硫酸铵/亚硫酸氢铵作为电解阳极反应物,实现脱硫与制氢的协同^[10]。但现有研究多聚焦于高浓度脱硫废液体系,对低浓度实际烟气条件下的耦合应用研究尚不充分。

为此,本文提出氨吸收耦合SO₂去极化电解的烟气脱硫制氢技术路线。氨性吸收液对SO₂具有高溶解容量,吸收产物亚硫酸铵可直接作为电解阳极反应物^[10-11]。该技术不产生额外CO₂,同步产出氢气和硫酸铵肥料;氢气可用于锅炉掺烧提效、辅助低负荷稳燃,电解过程可配合参与电网调峰,契合

新一代煤电“清洁降碳、高效调节”技术方向。

本文的主要创新点包括：1) 将氨吸收与 SDE 耦合用于低浓度实际烟气脱硫制氢，构建完整的氨水吸收-SDE 耦合实验系统；2) 系统对比酸性硫酸体系与氨性体系在低浓度 SO₂ 条件下的电解性能差异，揭示氨性体系的传质、热力学与动力学协同优势；3) 结合 DFT 计算，从微观层面解析氨性环境强化反应动力学的内在机制；4) 给出火电机组集成方案与技术经济评估，为工程应用提供参考依据。

1 反应原理与技术路线

1.1 传统脱硫工艺的碳排放分析

石灰石-石膏法脱硫涉及以下反应过程：

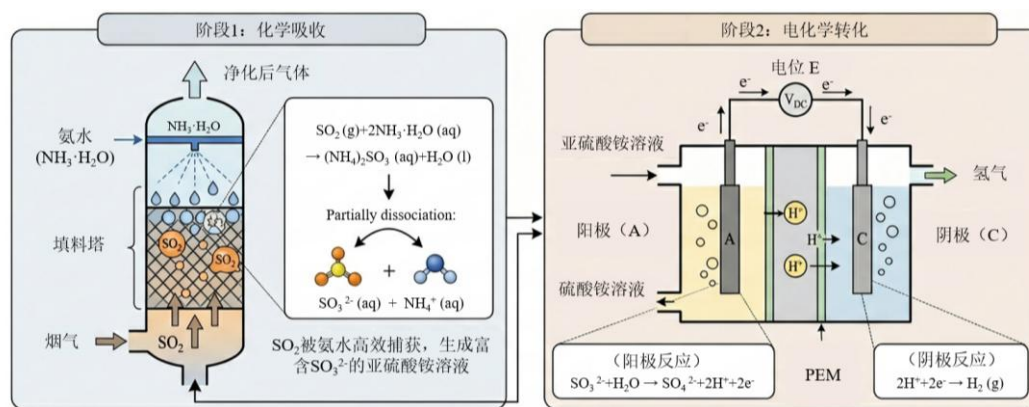


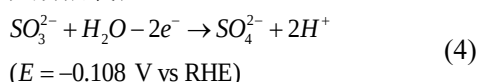
图 1 耦合 SO₂ 氨法吸收-电解系统的反应原理

Fig.1 Reaction mechanism of the integrated SO₂ ammonia absorption and electrolysis system

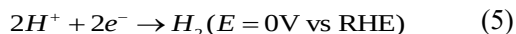
SO₂ 氨吸收反应：



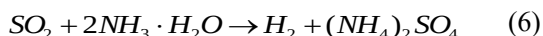
阳极亚硫酸根氧化：



阴极析氢反应：



总反应：



与传统工艺相比，该技术路线具有以下优势。

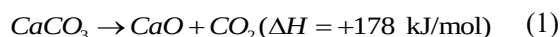
1) 零增碳：全过程无 CO₂ 生成，氨吸收过程为放热化学吸收，无需额外热源；

2) 低能耗制氢：亚硫酸根氧化电位仅 0.108 V，理论电解槽电压远低于水电解；

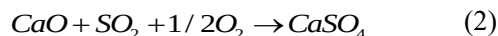
3) 副产物高值化：硫酸铵纯度 ≥ 99%，可作为优质氮肥，市售价格约 900 元/吨^[12]；

4) 火电机组耦合价值：氢气可供锅炉掺烧提升燃烧效率、辅助低负荷稳燃，电解负荷可参与电网

碳酸钙煅烧：



SO₂ 吸收：



每脱除 1 吨 SO₂，约消耗 CaCO₃ 1.56 吨，释放 CO₂ 0.69 吨^[2]。以火电机组为例，年处理 SO₂ 约 1.2 万吨，仅脱硫过程间接排放 CO₂ 约 8 280 吨；若考虑石灰石开采、煅烧能耗等相关碳排放，该数值将更为可观。

1.2 氨吸收-SDE 耦合系统反应路径

本研究提出的耦合系统基于以下反应原理，如图 1 所示。

调峰辅助服务。

1.3 技术耦合与煤电升级路径

本技术与新一代煤电升级的技术指标对比如表 1 所示^[1]。

表 1 本文技术对新一代煤电升级技术指标的支撑

Tab.1 Support of the proposed technology for technical indicators of the next-generation coal power upgrading

升级维度	技术指标要求	本文技术的支撑作用
清洁降碳	降低碳排放强度	脱硫过程零增碳，H ₂ 掺烧减少化石燃料碳排放
高效调节	深度调峰、快速变负荷	电解负荷可调节（0~100%），辅助调峰；H ₂ 助燃提升低负荷燃烧稳定性
安全可靠	保供期出力达标	H ₂ 储存可作应急燃料储备
智能运行	智能控制与决策	电解负荷可根据电价信号自动调节，实现需求侧响应

2 实验系统与方法

2.1 耦合实验系统

实验系统由烟气吸收单元、电解单元和产物收集单元 3 部分组成。吸收塔采用填料塔结构，直径

0.3 m, 高度 3 m, PP 填料, 烟气与氨水逆流接触; 电解槽采用隔膜式结构, 有效反应面积 25 cm², 阳离子交换膜为 Nafion 117; 阴阳极板采用石墨板; 阳极液循环流量 300 mL/min, 操作温度 25 ℃。

2.2 实验材料与分析测试

氨水质量分数为 1%~10%, 硫酸浓度 0.5 mol/L, 烟气 SO₂ 质量浓度 2 290~11 400 mg/m³, 来源于某工业锅炉真实烟气。分析方法包括: 气相色谱用于分析氢气纯度, 使用微型气体质量流量计测量产氢体积, 吸收溶液中的亚硫酸根含量通过碘量法滴定确定。

电流效率和制氢能耗分别按式(7)和式(8)计算:

$$\eta = \frac{2F \cdot V(\text{H}_2)}{I \cdot t \cdot V_m} \times 100 \quad (7)$$

$$W = \frac{U \cdot I \cdot t}{V(\text{H}_2)} \quad (8)$$

式中: F 为法拉第常数, 96 485 C/mol; $V(\text{H}_2)$ 为产氢体积, m³; I 为电流, A; t 为电解时间, h; V_m 为气体摩尔体积, 22.4 L/mol; U 为电解电压, V。

2.3 DFT 计算方法

所有计算采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包完成^[13]。交换关联泛函选用 GGA-PBE, 色散校正采用 DFT-D3 方法, 截断能 450 eV; 石墨电极表面模型选用 4×4×3 六方石墨超胞, 真空层 15 Å; 过渡态搜索采用 CI-NEB 方法, 设置 7 个中间态。

3 结果与讨论

3.1 酸性硫酸体系电解性能

以 0.5 mol/L 硫酸作为阳极液、以去离子水作为阴极液, 构建电解体系。持续通入二氧化硫质量浓度约 5 710 mg/m³ 的烟气 5 min 后, 开始电解, 将电解池的电流控制在 0.01 A, 此时记录电解池的电压值, 结果如图 2 所示。烟气的通入导致阳极液中累积溶解的 SO₂ 含量较多, 电解的前几秒钟电压较低, 之后溶解的 SO₂ 远低于消耗的 SO₂, SO₂ 含量迅速减少, 阳极电解液 SO₂ 供应不足, 传质阻抗急剧上升, 导致电压骤增, 随后电压缓慢上升并且稳定在 1.1 V 左右。

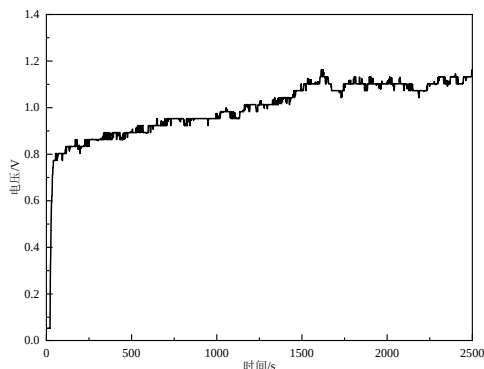


图 2 0.01 A 电流下电解池电压随时间变化
Fig.2 Variation of the electrolytic cell voltage with time at a current of 0.01 A

3.2 氨性体系电解性能

用质量分数 1% 的氨水作为阳极吸收液进行实验, 同样通入 SO₂ 质量浓度约 5 710 mg/m³ 的烟气 5 min 后开始电解。由于水电解的理论析氧电位为 1.229 V, 为避免阳极析氧反应 (OER) 的竞争, 氨性体系电解电压设定为 1.2 V, 以保障阳极反应以 SO₂ 氧化为主导。同时, 为考察电解电压对反应驱动力的影响, 另在 1.4 V 电压下进行了对比实验。结果如图 3、图 4 所示。

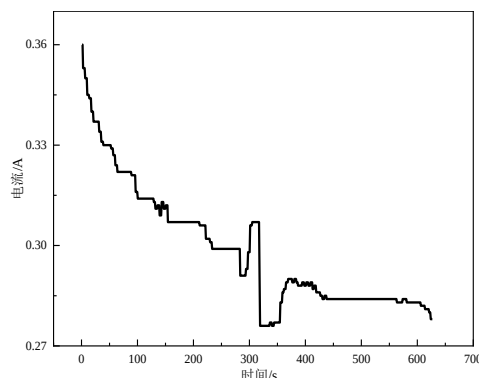


图 3 氨性体系下 1.2 V 时电流随时间变化
Fig.3 Current-time curve at 1.2 V in the ammonia system

从图中可以看出, 在电压为 1.2 V 时, 电流初始约为 0.36 A, 随后呈缓慢下降趋势, 期间伴随小幅波动, 最终趋于平稳。电解时间内的平均电流为 0.298 A。该电压下电流效率为 76.9%, 制氢能耗为 3.45 kW · h/m³。

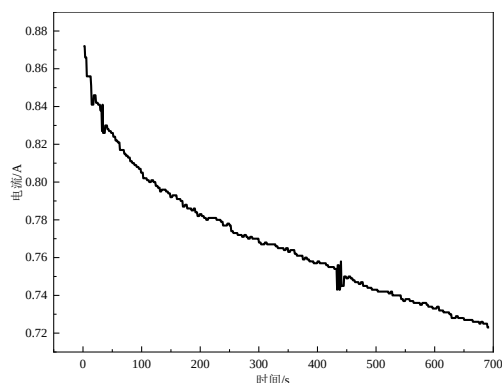


图4 氨性体系下 1.4 V 时电流随时间变化
Fig.4 Current-time curve at 1.4 V in the ammonia system

在电压为 1.4 V 时, 电流初始骤增至约 0.88 A, 随后持续下降, 下降速率略高于 1.2 V 工况, 电解时间内的平均电流为 0.768 A。该电压下电流效率为 87.5%, 制氢能耗为 $3.83 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

3.3 反应过程分析与机理讨论

3.3.1 酸性体系的传质瓶颈

酸性体系中, 烟气 SO_2 以分子态物理溶解于硫酸溶液, 其溶解度受亨利定律限制。在烟气条件下, 液相平衡溶解 SO_2 浓度极低, 且在持续电解过程中无法通过化学吸收实现富集补充, 导致阳极液中的有效反应物严重匮乏。图 2 所示电压骤增现象即为传质受限的直接反映—电解初期溶解的少量 SO_2 被迅速消耗后, 气相 SO_2 无法及时补充至液相, 电极表面陷入“饥饿”状态, 浓差极化急剧增大, 仅能维持 0.01 A 的极低电流。

3.3.2 氨性体系的电解特征与电压优化

氨性体系恒压电解实验中, 1.2 V 和 1.4 V 电压下的电流均呈现不同程度的衰减特征, 反映出阳极液中亚硫酸根浓度随电解时间发生动态变化。在电解初期, 吸收液中亚硫酸根浓度较高, 电极表面反应物供应充足, 电流较大; 随着电解进行, 阳极区亚硫酸根被不断消耗, 而气相 SO_2 经氨水吸收后补充至液相的速率受限于气液传质, 导致液相亚硫酸根浓度逐渐降低, 电极表面出现贫反应物层, 浓差极化加剧, 宏观表现为电流下降。该现象与文献[9-10]中脱硫废液电解过程中观察到的传质限制行为一致。

较高电压提供了更大的阳极过电位, 显著增强了电化学反应驱动力, 因此初始电流响应更大; 但高电流密度也加速了电极表面亚硫酸根的消耗, 使其更快进入传质受限状态, 因此电流下降速率更

快。这一对比说明, 在现有吸收-电解耦合条件下, 液相中亚硫酸根的补充速率是制约持续电解性能的关键瓶颈, 而非电极反应动力学本身。

值得注意的是, 1.4 V 下电流效率高于 1.2 V 约 10 个百分点。在 1.2 V 低电位下, 虽然避免了析氧副反应, 但驱动力不足导致反应动力学缓慢, 大量电能实际上消耗于克服欧姆极化和活化极化, 未有效转化为产物。而 1.4 V 虽略高于水电解理论电压, 但氨性环境中亚硫酸根氧化动力学大幅加速, 且高电流密度下气泡扰动强化对流传质, 反而使电荷利用效率更高。这说明在本实验体系中, “避免析氧”不等于“高电化学效率”, 反应动力学和传质条件同样关键。需指出的是, 电压继续升高将不可避免导致阳极析氧副反应 (OER) 的指数级加剧, 故本实验未对更高电压进行考察。

3.3.3 DFT 计算结果

DFT 计算揭示了 2 种体系的反应路径差异, 如图 5 所示。

1) 酸性体系: SO_2 分子物理吸附于石墨表面 (吸附能 -1.23 eV), O-H 键断裂和电子转移反应能垒 0.91 eV;

2) 氨性体系: 亚硫酸根离子通过静电作用化学吸附于石墨表面 (吸附能 -1.87 eV), S 原子电子云与石墨 π 电子体系形成强电子耦合, 反应能垒降低至 0.62 eV。

氨性体系活化能降低 32%, 从微观层面揭示了氨性环境强化反应动力学的内在机制。

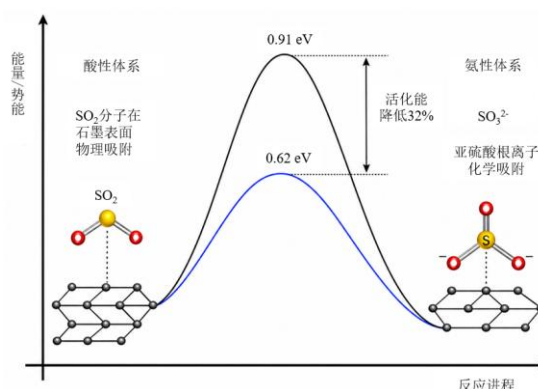


图5 2种体系的反应路径差异
Fig.5 Differences in reaction pathways between the two systems

4 火电机组成集成应用与技术经济分析

4.1 系统集成方案

将氨吸收-SDE 耦合系统集成于火电机组的方案如图 6 所示。烟气经除尘后进入氨吸收塔，脱硫净烟气排放；吸收液进入电解槽，阳极生成硫酸铵溶液，经浓缩结晶获得肥料产品；阴极产生氢气，经纯化后部分送入锅炉掺烧，部分储存备用；电解槽电力消耗可灵活调节，响应电网 AGC 指令参与调峰辅助服务^[14-15]。

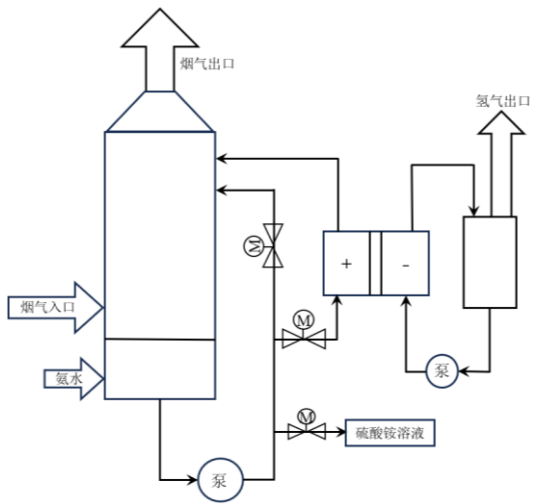


图 6 氨吸收-SDE 耦合系统火电机组集成示意图
Fig.6 Schematic diagram of the integration of an ammonia absorption-SDE coupled system with a thermal power unit.

4.2 氢气掺烧对火电机组的影响

氢气具有燃烧速度快、着火温度低、可燃极限宽等特性^[16]。火电机组掺氢燃烧可实现以下收益。

- 1)提升燃烧效率:氢气火焰传播速度大约为 2.7 m/s,为甲烷的 7 倍,可强化炉内燃烧、降低化学不完全燃烧损失;
- 2)辅助低负荷稳燃:氢气可燃下限为 4%,远低于煤粉,可在深度调峰低负荷工况下作为辅助燃料稳定燃烧,支撑机组实现 20%以下额定负荷的深度调峰运行;
- 3)降低碳排放:氢气掺烧替代部分化石燃料,按 720 万 m³ 每年产氢量计,掺烧后可减少 CO₂ 排放约 1.5 万吨每年。

4.3 电解负荷的调峰潜力

电解槽负荷可在大范围内快速调节,0~100%响应时间小于 5 s,具备参与电网调峰的优良特性^[14-15]。以 40 万 m³/h 烟气处理规模为例,电解系统额定电功率约 8 MW,可调负荷范围 0~8 MW;电网低谷时段满负荷运行制氢储能,高峰时段降低负荷释放调节能力,配合机组 AGC 指令实现快速响应。

按当前调峰辅助服务市场补偿标准,该项年收益可达 300~500 万元。

4.4 技术经济性评估

以处理烟气量 40 万 m³/h、SO₂ 质量浓度 2 000 mg/m³ 的火电机组为基准案例进行分析,年运行 6 800 h。主要经济指标如表 2 所示。

表 2 主要经济指标
Tab.2 Main economic indicators

项目	数值	计算依据
年 SO ₂ 脱除量/t	5 440	烟气量×SO ₂ 浓度×年运行时间
年产氢量/万 m ³	720	基于法拉第定律及电流效率 87.5% 计算
年产硫酸铵量/万 t	2.2	基于反应计量比
年产值/万元	3 740	H ₂ 2.5 元/m ³ (参考工业氢气市场价)+硫酸铵 900 元/t (参考市场均价 ^[12])
年运行成本/万元	590~1 680	含电费 (电价 0.35~0.55 元/(kW·h)、氨水消耗、人工维护、设备折旧 (10 年直线折旧))
年净收益/万元	2 060~3 150	年产值减去年运行成本
初始投资/万元	8 000~10 000	含吸收塔、电解槽、结晶系统、储氢设施等设备购置与安装
投资回收期/年	3~4	初始投资/年净收益

对关键变量进行单因素敏感性分析,结果如表 3 所示。氢气价格和硫酸铵价格对净收益影响最为显著;电价波动对运行成本影响较大,但通过参与调峰辅助服务可部分对冲电价上涨风险。

表 3 单因素敏感性分析
Tab.3 Single-factor sensitivity analysis

变量	变化范围	年净收益变化范围/万元	投资回收期变化范围/年
氢气价格	1.5~3.5 元/m ³	1 340~3 940	2.5~7.5
硫酸铵价格	600~1 200 元/t	1 460~3 860	2.6~6.8
电价	0.3~0.6 元/(kW·h)	1 680~2 860	3.5~6.0
年运行小时数	5 500~7 500 h	1 560~3 560	2.8~6.4

与传统脱硫技术对比 (表 4),本系统在脱硫效率、副产物价值和碳排放控制方面具有综合优势。

表 4 不同脱硫技术综合对比
Tab.4 Comprehensive comparison of different desulfurization technologies

对比维度	本研究耦合系统	石灰石-石膏法	常规氨法脱硫
脱硫效率/%	≥98.5	90~95	95~99
单位 SO ₂ 脱除成本/(元·t ⁻¹)	180~220	230~280	200~250
脱硫碳排放	零增碳	0.69 t-CO ₂ /t-SO ₂	零增碳
副产物价值	硫酸铵 (900 元/t)	石膏 (40 元/t)	硫酸铵 (600 元/t)
能源产品	H ₂ (3.6 kW·h/m ³)	无	无
调峰辅助能力	可参与	不可	不可

4.5 环境效益

从全生命周期视角评估环境效益:

1) 碳排放减少: 按供电碳排放因子 0.98 kg/(kW·h) 计算, 系统年减少电力消耗带来的 CO₂ 排放约 1.5 万吨 (制氢能耗低); 副产硫酸铵替代合成氨肥料生产, 可再减少碳排放约 3 万吨每年;

2) 水资源节约: 闭路循环设计, 工艺水循环利用 95% 以上, 较石灰石法年节约用水约 15 万吨;

3) 污染物近零排放: 无废水排放, 氨逃逸量低于 3.8 mg/m³。

5 结论

1) 酸性硫酸体系 (0.5 mol/L H₂SO₄) 中, 低浓度烟气 SO₂ 受亨利定律限制物理溶解量极低, 无法通过化学吸收实现富集补充, 1.2 V 下电流密度仅 0.4 mA/cm², 难以实现稳定高效的 SO₂ 去极化电解。

2) 氨性体系通过化学吸收将 SO₂ 转化为亚硫酸铵, 有效反应物浓度较酸性体系大幅提升。1.2 V 恒压电解下平均电流 0.298 A, 电流效率 76.9%, 制氢能耗 3.45 kW·h/m³, 较传统水电解降低约 20%; 1.4 V 下平均电流 0.768 A, 电流效率 87.5%, 制氢能耗 3.83 kW·h/m³。

3) 1.4 V 下电流效率 (87.5%) 高于 1.2 V (76.9%) 约 10 个百分点。在 1.2 V 低电位下, 驱动力不足导致反应动力学缓慢, 电能大量消耗于克服极化和内阻; 而 1.4 V 下亚硫酸根氧化动力学大幅加速, 且高电流密度下气泡扰动强化了对流传质, 电荷利用效率反而更高。这一发现表明, “避免析氧” 不等于 “高电化学效率”, 反应动力学与传质条件同样关键。

4) DFT 计算表明, 氨性体系中亚硫酸根离子在石墨表面化学吸附能 (-1.87 eV) 显著强于酸性体系中 SO₂ 分子的物理吸附 (-1.23 eV), 反应活化能 (0.62 eV) 较酸性体系 (0.91 eV) 降低 32%, 从微观层面揭示了氨性环境强化反应动力学的内在机制。

5) 40 万 m³/h 烟气处理规模下, 系统脱硫效率 ≥98.5%, 年净收益 2 060~3 150 万元, 投资回收期 3~4 年, 同步实现零增碳脱硫、低能耗制氢和硫酸铵肥生产, 为新一代煤电清洁降碳与灵活调节提供有效的技术路径。

【参 考 文 献】

[1] 国家发展改革委, 国家能源局. 关于印发新一代煤电升

级专项行动实施方案 (2025—2027 年): 发改能源 (2025) 363 号 [EB/OL]. (2025-03-26). <https://zfxxgk.ndrc.gov.cn/web/iteminfo.jsp?id=20497>. Development and Reform Commission, National Energy Administration. Implementation plan for the next-generation coal power upgrade special initiative (2025-2027) FGNY (2025) No.363 [EB/OL]. <https://zfxxgk.ndrc.gov.cn/web/iteminfo.jsp?id=20497>.

- [2] Zhang P F, Feng K S, Yan L, et al. The carbon cost of mitigating air pollutant emissions from coal-fired power plants in China [C]//EGU General Assembly 2023. Vienna: Copernicus Publications, 2023: EGU23-3817.
- [3] 罗纯仁, 王靖宇, 陈成, 等. 脱硫石膏产业化综合利用现状和分析 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2023(3): 88. Luo C R, Wang J Y, Chen C, et al. Present situation and analysis of comprehensive utilization of desulfurization gypsum industrialization [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2023(3): 88.
- [4] Díaz-Abad S, Millán M, Rodrigo M A, et al. Review of anodic catalysts for SO₂ depolarized electrolysis for "green hydrogen" production [J]. Catalysts, 2019, 9(1): 63.
- [5] Ding X F, Chen S Z, Xiao P, et al. SO₂-depolarized electrolysis using porous graphite felt as diffusion layer in proton exchange membrane electrolyzer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(4): 2200.
- [6] 谢璐菡, 陈崧哲, 王来军, 等. 用于 SO₂ 去极化电解制氢的铂基催化剂 [J]. 化工进展, 2023, 42(增刊 1): 299. Xie L Y, Chen S Z, Wang L J, et al. Platinum-based catalysts for SO₂ depolarized electrolysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(S1): 299.
- [7] Qu K. Electrocatalytic oxidation of Sulfur dioxide for hydrogen evolution: simultaneous pollutant removal coupled to energy production [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2025, 996: 119345.
- [8] Qian X, Jung S. Three-dimensional modeling and analysis of polymer electrolyte membrane SO₂-depolarized electrolyzer [J]. Energy Conversion and Management, 2024, 315: 118729.
- [9] Ying Z, Yang A L, Zhao M Y, et al. Experimental study and modelling of continuous SO₂-depolarized electrolysis in hybrid sulfur cycle for hydrogen production [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 435: 140590.
- [10] Wei J C, Shi L, Wu X. Simultaneous hydrogen and (NH₄)₂SO₄ productions from desulfurization wastewater electrolysis using MEA electrolyser [J]. Journal of Electrochemistry, 2022, 28(5): 211221.
- [11] Flagiello D, Di Natale F, Lancia A, et al. A thermodynamic/kinetic study of ammonia-based flue gas desulfurization processes [J]. Chemical Engineering Transactions, 2023, 100: 235.
- [12] 刘永明. 硫酸铵: 由规模扩张转向质量效益 [EB/OL]. (2025-10-15). <http://dbase.gslib.com.cn:8000/DRCNet.Mirror.Documents.Web/docview.aspx?DocID=8046465&leafID=3038>. Liu Y M. Ammonium sulfate: shifting from scale expansion to quality and efficiency [EB/OL]. (2025-10-15). <http://dbase.gslib.com.cn:8000/DRCNet.Mirror.Documents.Web/docview.aspx?DocID=8046465&leafID=3038>.
- [13] Kriek R J, Rossmeisl J, Siahrostami S, et al. H₂ production through electro-oxidation of SO₂: identifying the fundamental limitations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(20): 9572.
- [14] 马汀山, 张国龙, 居文平, 等. 辅助燃煤机组 AGC 调

- 节的熔盐电加热器动态性能研究[J]. 热力发电, 2024, 53(4): 84.
Ma T S, Zhang G L, Ju W P, et al. Dynamic performance of molten salt electric heater with AGC regulation for auxiliary coal-fired units[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(4): 84.
- [15] 王林, 高景辉, 何信林, 等. 基于 SOEC-OEC 双工艺耦合的火电机组全容量长寿命调峰技术研究[J]. 热力发电, 2024, 53(4): 125.
Wang L, Gao J H, He X L, et al. Full capacity long life peak shaving technology for thermal power units based on SOEC-OEC dual-process coupling[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(4): 125.
- [16] 赵硕, 王勇, 汪鑫, 等. 燃煤掺烧氢对燃烧特性影响的试验研究 [J/OL]. 洁净煤技术, 2024-07-30. <https://link.cnki.net/urlid/11.3676.TD.20240730.0944.002>.
Zhao S, Wang Y, Wang X, et al. Experimental study on the influence of coal blending with hydrogen on combustion characteristics[J/OL]. Clean Coal Technology, 2024-07-30. <https://link.cnki.net/urlid/11.3676.TD.20240730.0944.002>.
- (责任编辑 李园)