

从工业气体中回收 二氧化硫

3. II. 罗津克諾普 著

化学工业出版社

統一書號：15063·1074

定 价：0.95 元

20460

从工业气体中回收 二氧化硫

З. П. 罗津克诺普 著

南京化工研究院 译

化学工业出版社

本书阐述了从工业废气回收二氧化硫的方法和加工、浓缩二氧化硫的方法。介绍了这些方法的物理-化学原理和设备,以及用这些方法来加工不同来源和不同成份的工业气体的具体方法。

本书供化工、有色冶金、造纸工业、热电站和公用事业等部门的工程技术人员和设计人员使用,也可供卫生保健及其他部门的工作人员参考。

本书由南京化工研究院赖瑛秀、姜汉平翻译,余福林、戴能怀校对。最后由北京化工学院无机系金汉钟、翁德庆、汤贻烈等对全书作了校订。

З. П. РОЗЕНКНОП
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ
ИЗ ГАЗОВ
Госхимиздат Москва Ленинград 1952

*

从工业气体中回收二氧化硫
南京化工研究院 译

*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可出字第120号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 850×1168毫米 ^{1/32}	1966年4月北京第1版
印张: 6 ^{1/16} 插页: 1	1966年4月北京第1版第1次印刷
字数: 154,000	印数: 1—2,298
定价: (科六) 0.95元	书号: 15063·1074

序

从工业废气中回收 SO_2 ，无论从卫生观点，或从经济观点来看，都是急待解决的问题。为了解决这个问题，曾提供和制定了許多技术措施，其中某些方法已在大规模工业生产中使用。但是，目前还没有一种在任何情况下都较其他方法更为优越的回收和利用二氧化硫之通用方法。因此，对于各种不同的工业生产，最好是根据具体的技术经济条件而采用不同的方法。

由于文献中(文章、短评和专利等)所介绍的各种方法都较简短而又不完整，有必要将各种报导加以概括和系统化，编成专著。故作者试图尽可能完整地详述从废气中回收二氧化硫的各种方法，将这些方法分类，并从技术经济观点来加以评价。

作者希望，本书将有助于工业和科学工作者在不同情况下选择最为适用的从工业气体中回收二氧化硫的方法，以及在今后的工作中解决这方面的問題。

3. II. 罗津克诺普

目 录

序

緒論	1
I. 回收二氧化硫的卫生意义	1
II. 利用废气中的二氧化硫的經濟意义	3
第一章 二氧化硫和从二氧化硫气体中回收它的方法	5
I. 废二氧化硫气体	5
1. 有色冶金废气	5
2. 烟道气	11
3. 废二氧化硫气体的其他来源	13
II. 二氧化硫的性质	14
1. 物理性质	16
2. 化学性质	16
III. 回收和利用废气中二氧化硫的方法	21
1. 方法綜述	21
2. 濃縮二氧化硫的方法	22
3. 浓二氧化硫的利用	26
IV. 回收和濃縮二氧化硫过程的物理-化学原理	27
1. 二氧化硫在各种吸收剂中的溶解度	27
2. 二氧化硫溶液的蒸汽压力与温度的关系	38
3. 吸收二氧化硫和从溶液中分离二氧化硫的速度	39
4. 溶解的二氧化硫的氧化	43
第二章 二氧化硫的吸收(不解吸)	47
I. 用水吸收二氧化硫和它在溶液中的氧化	47
1. 用水脫除废气中的二氧化硫	47
2. 在水介质中用氧催化氧化二氧化硫制取稀硫酸	50
3. 在水介质中用氯氧化二氧化硫	57
II. 用碱吸收二氧化硫	58
1. 鈉的亚硫酸盐的制造	59

IV

2. 鉍的亚硫酸盐和硫酸盐的制造	65
3. 利用石灰和石灰石从废气中回收二氧化硫	78
III. 利用稀二氧化硫气体处理矿物原料	85
1. 用二氧化硫气体加工磷块岩制造磷肥	85
2. 用二氧化硫气体加工各种盐类和矿石	86
第三章 二氧化硫的回收和浓二氧化硫的分离	88
I. 綜合法	88
1. 用酸从亚硫酸盐中分离二氧化硫	88
2. 綜合氧化鋁法	97
3. 从二氧化硫的氧化产物中分离浓二氧化硫	100
II. 蒸汽循环法回收和濃縮二氧化硫	102
1. 循环法概述	102
2. 水循环法	114
3. 氨循环法	120
4. 二甲苯胺法	137
5. 其他蒸汽循环法	149
6. 蒸汽循环法的比較	154
III. 循环煅烧法和吸附法	157
1. 菱鎂矿循环煅烧法	158
2. 氧化鋅循环煅烧法	160
3. 硫酸鉍法	163
4. 循环吸附法	165
IV. 二氧化硫的液化	166
1. 100% 二氧化硫 的液化	166
2. 由稀二氧化硫气体制取液体二氧化硫	168
3. 液体二氧化硫的运输和貯藏	170
結束語 从工业气体中回收二氧化硫方法的选择和比較	172
附录	176
I. 气态二氧化硫的物理性质	176
II. 气态二氧化硫的比热和热含量	177
III. 液体二氧化硫上面的飽和蒸汽压力	178
IV. 平衡状态下的液体二氧化硫及其飽和蒸汽的密度 (正气压密度)	179

V. 各种温度下的液体二氧化硫的热性质	179
VI. 各种温度下的二氧化硫水溶液上面的二氧化硫分压	180
VII. $\text{SO}_2\text{-NH}_3$ 系统的蒸汽压力方程式中的 M 与 N 系数值	182
VIII. 亚硫酸铵和酸式亚硫酸铵饱和溶液成份与 $\text{NH}_3\text{:SO}_2$ 比及温度的 关系	183
参考文献	184

緒 論

含 SO_2 的气体，本书称之为“二氧化硫气体”^①，絕大部分是各种工业的废气。

这些含二氧化硫的废气主要来源于有色冶金企业（炼铜、炼锌和炼镍等）和燃烧含硫煤的热电站等。这些废气中的 SO_2 大都沒有回收，而与废气一同排入大气。虽然废气中的 SO_2 含量不高，但全世界同废气一起損失的 SO_2 总量每年数以百万吨計。

废气中的 SO_2 被抛弃乃是一种巨大的物质損失，因为这种物质在工业上是非常需要的。尤其是为了满足这种需要，还必须专门焙烧黄铁矿来获得二氧化硫气体。

各种废二氧化硫气体中的 SO_2 含量是不相同的。例如，在有色冶金废气中通常含 2—5% SO_2 ，而在燃烧炉气或烟道气中通常只含 SO_2 0.3% 以下。 SO_2 含量在 5 % 以下的气体称为稀二氧化硫气体。

在工业上为生产硫酸、硫酸盐和液体 SO_2 而专门制造的二氧化硫气体(主要是焙烧黄铁矿和燃烧硫磺)通常含 5—10% SO_2 ^[1-4]。

I. 回收二氧化硫的卫生意义

随废二氧化硫气体一同带入大气中的 SO_2 对人体健康和牲畜有着很大的危害性，并損害植物及破坏建筑物。特别是在排出二氧化硫气体的企业位于人口稠密地区时，这种危害性更为突出。

① SO_2 本身常被称为二氧化硫气体（或亚硫酸酐）。但是“二氧化硫气体”的名称只适用于气态二氧化硫。但是，通常在工业上，焚硫或焙烧含硫金属的气态产物，即 SO_2 、氮、氧和其他气体的混合气也称为二氧化硫气体。本书将含 SO_2 的工业混合气体称为二氧化硫气体，而二氧化硫本身称为 SO_2 。

大气中的 SO_2 逐渐地氧化成 SO_3 , SO_3 与湿空气相互作用, 而生成硫酸。日光和灰尘微粒, 尤其是金属氧化物均促使氧化过程加速。据计算, SO_2 在空气中的存在时间约为 1.5 昼夜。

硫酸会破坏建筑物的屋顶, 并使建筑物砌体材料中的碳酸盐转变成硫酸盐。硫酸盐由于溶解性强, 被雨水冲洗而使建筑物受到破坏。

根据对某些工业地区的观察, 雨水具有酸性反应 (达到 $\text{pH} = 3$)。这种酸性水当然会使各种铁制品腐蚀 (当 $\text{pH} = 4$ 时, 铁就开始很快地腐蚀)。

植物对空气中存在 SO_2 特别敏感。 SO_2 会损坏叶绿素, 因此对生长时期的绿色植物最为有害。根据这种原因, 常青树 (松柏树等) 在含有 SO_2 的大气中会很快死亡。曾确定出^[5], 空气中含有 0.00002% 以上 SO_2 时, 就使植物不能正常生长。同样情况下, 松树就会死亡。

在铁路路基两旁可以看到由于蒸汽机车烟道气中的 SO_2 的作用而使樅树枯死, 虽然这种气体作用的时间很短。在有色冶金工厂所在的某些地区, 周围数公里的地方均没有植物, 只在这些地区的边缘, 才有很大面积的针叶树林。酸性雨水会抑制许多土壤细菌的活动, 以致阻碍植物的正常生长。对于人体器官, 空气中允许 SO_2 含量不超过 0.001%。

废气除害或减少排出的二氧化硫气体之危害性的最简单措施乃是装设高烟囱、加热和稀释气体。但是这些广泛采用的措施所取得的效果并不大, 甚至在很多情况下无效。高烟囱主要是靠扩散以减少大量灰尘和二氧化硫气体的含量。如果气象条件有利于扩散和排出脏气流, 则高烟囱的效果便较好。

但是, 在很多情况下, 高烟囱毫无用处。如果空气是沿地面平行流动, 则脏气体在相当于烟囱高度的 7—9 倍距离内就开始下降。这时气体散布的范围呈圆锥体状, 圆锥顶部位于烟囱顶端。如果呈下降趋势空气流, 则高烟囱的效果更差^[6-8]。

当空气流稳定时, 气体从烟囱先向上升, 然后冷却, 并向四

面散布而聚集在烟囱周围。这种情况有时会引起大规模中毒^[5,6]。

1930年12月，在比利时靠近列日地方的马斯河流域，因空气不流动而出现了延续5天的浓酸雾，由于大气中聚集的二氧化硫气体对呼吸系统的危害使70人死亡和数百人受到伤害。据调查，4天之后空气中SO₂的最高含量仍约为0.0035%。

类似的情况于1948年在美国的宾夕法尼亚州的两个不大的乡村中亦曾发生过。由于气候异常平静，三天内在大气中聚集了由邻近炼锌厂来的二氧化硫气体，致使有20人死亡和大约6000人得病。计有43%的居民受害。

高烟囱对保护居住在距离二氧化硫气体来源地不远且人口稀少地区的人们可能有作用，但对大城市或人口稠密地区，其效果就不太好。

研究结果证明，为了避免二氧化硫气体的有害影响，必须经常控制周围的大气，并且使地面空气中SO₂的含量不得超过0.00002%。在某些情况下，根据气象和地理条件，调节工艺条件和操作设备的负荷就可以做到这点。在大多数情况下，最理想和经济的空气除害方法乃是回收SO₂和利用SO₂^[6-15]。

II. 利用废气中的二氧化硫的经济意义

只是为了卫生的需要而脱除废气中的SO₂是比较困难的且费用较大。如果将从废气中回收二氧化硫与利用它作为含硫原料相结合，则问题就比较简单。此时，气体中SO₂的含量高不仅不是不利因素，而且相反地，会使处理二氧化硫气体方法的效果提高。在一定条件下，从废气回收SO₂的过程将从亏损变为赢利生产。

目前，主要含硫原料是炼铜生产中富化硫铜矿时得到的浮选尾砂和与硫铜矿一起开采得到的硫铁矿（或称黄铁矿）。大部分含硫原料用于生产硫酸，而硫酸主要是消耗于生产化学肥料（加工磷块岩）。此外，亚硫酸盐纸浆生产也是较大的硫酸消费者。

废二氧化硫气体比黄铁矿要优越，即制取二氧化硫时不需开

采和焙烧矿石。这就可补偿因气体中的 SO_2 含量低和含量不稳定而造成成本高的损失，因此用废气制得的酸（如果气体中含有不少于4% SO_2 ）大都比用黄铁矿制得的酸的价格要便宜。例如，用含5—6% SO_2 的炼铜生产的焙烧废气制得的接触法硫酸之成本仅为用黄铁矿制得的硫酸之成本的50%左右。

如果考虑到，需要产品的地区距离二氧化硫气体来源地很远，则可以将 SO_2 制成比硫酸更便于运输的产品——元素硫、液体 SO_2 或浓缩肥料和盐类等，这也可能解决利用废气中的 SO_2 的问题。

利用烟道气中的二氧化硫可使燃烧附近产的含硫燃料成为可能，并将回收得到的硫做为原料供给有关地区，这就在很大程度上减轻了硫原料的运输工作。所有这些情况都迫切要求解决从废二氧化硫气体回收二氧化硫的问题。

在工业上阻碍利用废二氧化硫气体的原因是由于气体中的 SO_2 含量低。例如，用普通方法生产硫酸时可以采用 SO_2 含量不低于4%的二氧化硫气体。因此利用 SO_2 含量低于4%的废气时，必须将其浓缩，即提高其二氧化硫含量。

但是有某些生产方法可以直接使用稀二氧化硫气体而不需要预先加以浓缩。

第 一 章

二氧化硫和从二氧化硫气体中 回收它的方法

I. 废二氧化硫气体

有色冶金企业和燃烧含硫煤的燃料-动力装置,乃是含 SO_2 废气的主要来源。废气的特性,特别是其中 SO_2 的含量,取决于装置的操作条件和所采用的原料。

1. 有色冶金废气

炼铜生产是含 SO_2 废气最重要的来源。目前,绝大部分铜是用硫化矿来熔炼的,硫化矿中含硫量比含铜量大 9—14 倍。由硫化矿炼铜主要有两种方法——水套炉熔炼和反射炉熔炼。

水套炉气体 水套炉熔炼时,是在竖炉即所谓水套炉内焙烧主要是由二硫化铁组成而仅含有 3—8% 铜的硫化物块矿。

矿石中的硫在水套炉内几乎是全部燃烧并变成 SO_2 同废气一道经过烟道排至炉顶^①。只有很少一部分硫留在从炉排出的所谓熔融冰铜内。此冰铜继而在转炉内用空气吹炼,将所有剩余的硫烧出而制得所谓粗铜。全部硫大约有 85% 转入水套炉气体中, 7—10% 转入转炉气体中(见下)。其余 5—8% 的硫则转入矿渣和烟尘中。

水套炉气体中 SO_2 的含量系与矿石中的含硫量和气体之采样点有关。

富硫(30%以上)矿主要是依靠硫的燃烧热来进行熔炼的,

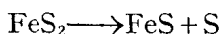
① 炉上部(装料口上面)。

加入矿石中的焦炭很少，这种熔炼称为黄铁矿型熔炼。在贫硫矿中需加入較多的焦炭，此时則称为半黄铁矿型熔炼。这两种方法之間沒有明显的界限。炉料中的硫愈多，焦炭愈少，則废气中 SO_2 含量愈高。

水套炉气体的組成很不稳定，其波动情况与加料的周期性和炉截面操作条件的不均衡性有关。

富硫矿熔炼（黄铁矿型熔炼）时，直接在炉料上面取得的气体中平均含有約 9% SO_2 ；3.6% CO_2 ；3.8% O_2 ；0.5% CO 和 0—80 克/米³ 元素硫^[16]。

从炉料中分离出元素硫主要是由于黄铁矿的离解：



为了实现在水套炉生成元素硫的过程，曾采用专门的水套炉熔炼法^[16]，此时矿石中大部分硫呈元素状分离出来。在通常的操作过程中，气体从炉料中排出后被从加料口进入的空气稀释，并使元素硫燃烧；气体的組成則取决于稀释的程度。

在炉頂上面烟道的气体中 SO_2 的含量变动幅度为 4—8%； CO_2 0.78—2%； O_2 9.6—14.4%；气体温度約 700℃。

炉頂上面的气体通常是沿着烟道通过防尘罩，它在这里常被附帶稀释。如烟道和防尘罩都很严密，并且加料門安装恰当和加料时注意减少吸风量，則黄铁矿型熔炼的水套炉气体浓度（平均含 SO_2 5% 左右）适用于生产硫酸。水套炉操作一昼夜时废气中 SO_2 含量的变化示于图 1。

但是，应当指出，为使气体中 SO_2 的含量保持在 5%，要求操作人员时刻注意通风情况。为了防止吸入空气，必須使炉頂保持很大正压，但这样則会从炉中排出部分气体而导致操作崗位的劳动条件恶化。由于这种情况，以及水套炉气体中 SO_2 含量的变化，特别是当炉料中硫含量低（半黄铁矿型熔炼）而 SO_2 亦低时，竟使这种气体对于生产硫酸毫无价值。

轉炉气体 水套炉或反射炉內（見下）生成的冰銅含硫約 25%。从冰銅炼銅是用专门的設備（轉炉）熔炼的。熔融的冰銅

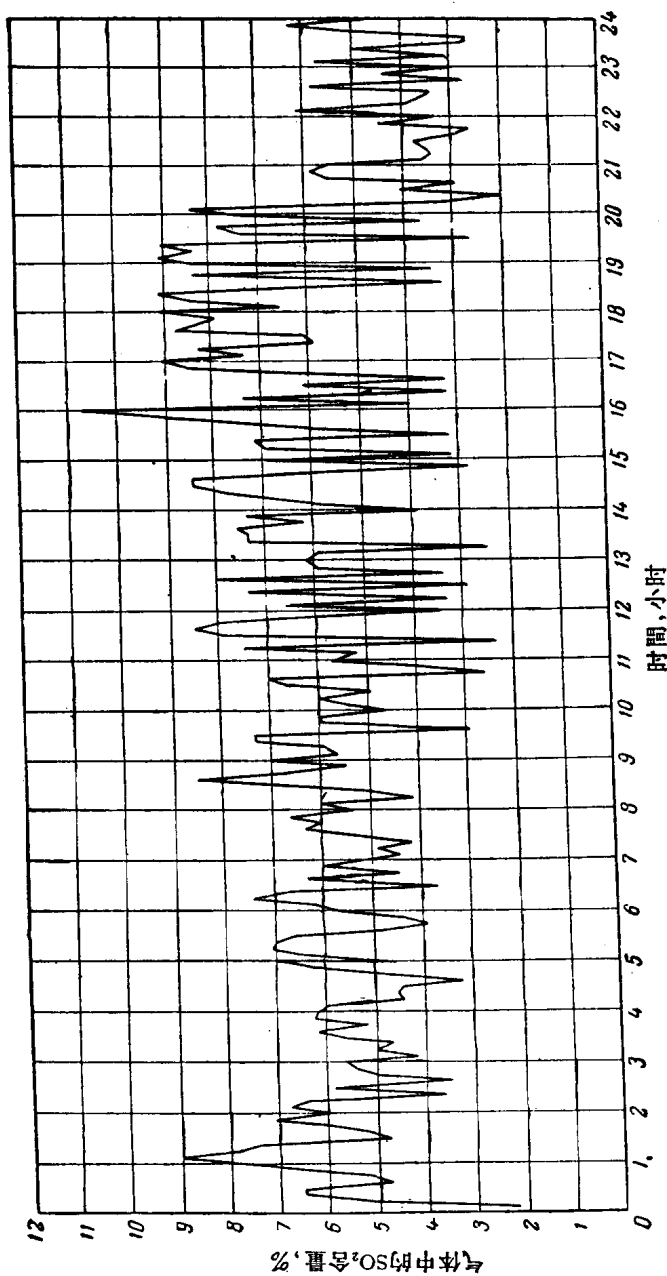


图 1 水套炉气体中 SO_2 含量的变化

与熔剂一同加入轉炉內，并通过熔化层吹入空气；此时，所有的硫轉变成二氧化硫。

轉炉的操作过程是間歇的。轉炉操作时，每隔30—45分钟停止排气，以便卸出炉渣和加入一批新的冰銅。这些过程要进行15—25分钟左右。唯有当熔炼快結束时，吹炼時間才稍延长（2小时左右）。因此，在整个熔炼时期，約30%的時間是停止操作的。

吹风时轉炉气体中含有大量二氧化硫。在熔炼的第一阶段， SO_2 的含量大致为11—14%，第二阶段为12—19%，而在第一阶段 SO_3 的含量为0.2—1.8%，第二阶段为1.5—2%；氧含量平均为0.1%。轉炉口的气体温度为 1000℃ 左右。

仅在轉炉口的气体中含有大量的 SO_2 。实际上該气体是从炉口进入烟罩（供排气用的，轉炉口上面的帽罩）。由于轉炉要轉动，所以烟罩一般与炉口連接得不很严密，因此使炉气被空气稀释到 SO_2 含量为 2—3%。

由此可见，轉炉烟罩的结构对提高出轉炉气体中 SO_2 的含量起着很重要的作用。如果烟罩是严密的，例如在滑輪上提升前壁和側壁的烟罩^[17]，則气体的浓度就較高。

浓度較稳定的气体仅在有数个轉炉并按照一定的次序^[18] 操作时才可能获得。此外，还必须使烟罩尽可能严密，也就是使烟罩与轉炉口之間的空隙要很小和使气体管道沒有不严密处。

在某些条件下，轉炉气体可用于生产硫酸。但是，由于进气是間歇性的和烟道中 SO_2 的含量低，以致使用它有困难。

現在已經具有用亚硝基法^[19] 或接触法^[18] 从轉炉气体生产硫酸的操作經驗。不过，近来用轉炉气体生产硫酸主要是用接触法。詳細情形見参考文献^[1,20-23]。

焙烧炉气体 反射炉熔炼法是用硫化矿炼銅的第2种方法。按此法操作时，破碎的矿須預先經過浮选。选得的含硫30—40%的銅精矿在与硫酸厂黃鉄矿焙烧炉相同的机械炉內焙烧以便回收銅^[1,2]。焙烧的結果获得所謂的焙烧炉气体，它与黃鉄矿焙烧所得

气体差不多，含有 5—7% SO_2 和 8—12% O_2 （取决于焙烧物料中的硫含量）。

在焙烧炉中得到的 SO_2 量大约是 4 吨/吨铜，即为水套炉熔炼时的十分之一。矿石中的大部分硫转变成黄铁矿废气，它可供作为硫酸生产的原料。

焙烧铜精矿时，矿渣中残留 15% 的硫；用这种矿渣可制成如上述含 FeS 和 Cu_2S 的冰铜。

焙烧炉出口气体温度为 600—700℃。

反射炉气体 在反射炉内由矿渣制得冰铜，因此整个方法称为反射炉熔炼。反射炉呈矩形，通常其中加入焙烧过的精矿和熔剂；加入的物料借助于炉中的高温进行熔炼。矿渣中的一部分硫（25%）被烧出，其余的则转入冰铜内。

反射炉出来的气体温度平均为 1100—1200℃。气体的热量通常供给锅炉利用，利用后的气体温度降低到 350—400℃。

反射炉气体的组成视炉料的含硫量和水份而定。炉料中的含硫量愈高，则炉气中的二氧化硫便愈多。气体组成的变化范围大致如下（%）^[20]：

SO_2	1—2.5
CO_2	14—18
CO	0—0.8
O_2	0.3—1.2

转入反射炉气体中的二氧化硫量（按硫计算）只是矿石总含硫量的 5% 左右。

反射炉中制得的冰铜，以后在转炉中熔炼成粗铜。

炼锌厂的气体^[24] 金属锌主要是从含硫化锌的矿石中提取。含有锌的以及其他金属（铜、铝）的矿石应进行浮选。此时制得的锌精矿含硫 26—33%。这种精矿在与黄铁矿焙烧炉结构相同的机械炉内焙烧。焙烧锌精矿时，通常将炉的下拱预热以分解焙烧过程中生成的硫酸锌。

焙烧锌精矿所得气体中 SO_2 的含量比焙烧黄铁矿时气体中的