

# 低浓度二氧化硫烟气脱硫

南京化学工业公司研究院《硫酸工业》编辑部

3  
上海科学技术出版社

# 低浓度二氧化硫烟气脱硫

南京化学工业公司研究院

《硫酸工业》编辑部

上海科学技术出版社

## 内 容 提 要

书中较详细地介绍了国外、国内烟气中低浓度二氧化硫回收利用的主要方法,包括理论和实际工艺流程。对这些方法的优点、缺点及其发展前途作出了评价。

本书可供电厂、炼油厂、冶炼厂、硫酸厂等的技术人员,以及从事环境保护的科研人员参考,也可供有关大专院校的师生参考。

本书由虞钰初、唐嵩千执笔,于永生整理、校对。

## 低 浓 度 二 氧 化 硫 烟 气 脱 硫

南京化学工业公司研究院

《硫酸工业》编辑部

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

本书由上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.625 字数 187,000

1981年5月第1版 1981年5月第1次印刷

印数 1-8,000

统一书号: 15119·2126 定价: (科四) 0.81 元

# 目 录

概况 .....	1
一、二氧化硫的来源 .....	1
二、二氧化硫的危害 .....	3
三、二氧化硫的排放标准、防治动向及烟气脱硫综述 .....	6
第一章 氨法 .....	18
第一节 氨法的化学和动力学 .....	18
一、蒸气压 .....	20
二、pH 值 .....	21
三、溶解度和比重 .....	27
四、动力学和传质 .....	28
第二节 氨-酸法 .....	30
一、硫酸酸化 .....	34
二、其他酸酸化 .....	38
第三节 两种简化流程——亚铵法 .....	41
一、亚硫酸铵-亚硫酸氢铵母液直接施肥 .....	41
二、制造固体亚硫酸铵 .....	42
第四节 直接氧化成硫酸铵的方法 .....	53
一、洗涤母液直接氧化的工艺 .....	54
二、硫酸铵的用途——制取高效复合肥料的 中间产品 .....	57
第二章 催化氧化法 .....	61
第一节 理论基础 .....	61
第二节 二转二吸流程 .....	66

一、流程介绍 .....	66
二、流程特点 .....	68
<b>第三节 催化氧化法</b> .....	71
一、孟山都催化氧化系统 .....	72
二、再热式催化氧化系统 .....	73
三、托普索-阿基坦纳催化氧化法 .....	75
<b>第三章 石灰/石灰石法</b> .....	77
<b>第一节 石灰/石灰石直接喷射法——干法</b> .....	78
一、热化学 .....	78
二、动力学 .....	85
三、应用情况 .....	91
<b>第二节 石灰/石灰石湿式洗涤法</b> .....	93
一、抛弃法 .....	93
二、石灰-石膏法 .....	107
三、石灰-亚硫酸钙法 .....	124
<b>第三节 防止白烟发生的措施</b> .....	130
<b>第四章 双碱法</b> .....	133
<b>第一节 钠碱双碱法</b> .....	133
一、反应原理 .....	133
二、抛弃法 .....	137
三、回收法(亚硫酸钠-石膏法) .....	148
<b>第二节 碱性硫酸铝-石膏法</b> .....	151
一、工艺过程原理 .....	152
二、工艺流程、工艺要点及设备 .....	157
<b>第三节 氨-石膏法</b> .....	161
一、日本钢管公司氨-石膏法 .....	162
二、仓敷纺织公司酸性硫酸铵-石膏法 .....	164
<b>第四节 神户制钢公司 CAL 法</b> .....	170
一、工艺特点 .....	170

二、工艺流程 .....	174
第五章 钠碱法 .....	176
第一节 物理-化学机理 .....	176
第二节 工艺流程和特点 .....	188
一、亚硫酸钠法 .....	188
二、威尔曼洛得钠法 .....	193
三、钠盐-酸分解法 .....	208
四、还原法 .....	215
第六章 其他方法 .....	220
第一节 氧化镁法 .....	220
一、吸收和再生的基本原理 .....	220
二、工艺流程及主要设备 .....	226
第二节 吸附法 .....	231
一、影响吸附的诸因素 .....	231
二、加热再生法 .....	233
三、水洗再生法 .....	235
第三节 液相催化氧化法 .....	237
一、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 的液相催化 .....	237
二、活性炭浆液吸收 $\text{SO}_2$ .....	241
第四节 金属氧化物吸着法 .....	245
一、化学吸着热力学 .....	246
二、氧化锰法 .....	247
三、氧化锌法 .....	253
四、氧化铜法 .....	256
附录 .....	260

## 概 况

近几十年来，工业三废已成为工业发达国家的重大社会公害。六十年代以来，在废气中尤以二氧化硫对大气污染严重。历史上因此而发生的重大的公害事件屡见不鲜，如1952年12月5日~8日英国伦敦连日大雾、无风，排出的煤烟粉尘和二氧化硫气体笼罩不散，地面空气中烟尘浓度最高达4.46毫克/米<sup>3</sup>，为平时的10倍，二氧化硫浓度最高达1.34 ppm，为平时的6倍，造成严重的大气污染事件。在此四天内死亡人数达四千人，甚至在此事件过后二个月内，还陆续有八千人死亡，成为震惊世界的“伦敦雾”事件。近来，石油已成为主要燃料，而石油的含硫量一般较煤为高，有90%以上的硫变成二氧化硫随着烟气进入大气，于是二氧化硫对大气污染更加严重。

### 一、二氧化硫的来源

1970年，全世界排入大气中的二氧化硫量大约有1.5亿吨。这是大气中数量最大的有害气体，并且逐年在增加，若不加以控制，到2000年，世界排入大气中的二氧化硫将达3.3亿吨以上。上述统计数还不包括自然界如海水产生的硫酸盐气溶胶等在内。

二氧化硫的发生源很广，煤、石油、矿石等在燃烧时都会释出，而以煤、石油释出的量为最大。各种类型工厂排出的低浓度二氧化硫烟气如表1所示。

根据西德1967年统计，排入大气中的二氧化硫，有97%

表 1 各种类型工厂的二氧化硫排放量

厂名	工厂规模	烟			气		SO <sub>2</sub> 排出量 (吨/天)	备注
		SO <sub>2</sub> 浓度 (%)	烟气量 (万标米 <sup>3</sup> /时)	温度 (°C)	温度 (°C)			
燃烧煤的火力发电厂	82 万千瓦	0.3~0.5	480	140		900~1,400	满负荷运行时, 随使用煤含硫的多少而变化, 本例煤含硫为 3~5%	
燃烧重油的火力发电厂	25 万千瓦	0.1~0.15	70	135~140		48~72	满负荷运转时, 随使用重油含硫的多少而变化	
炼铁厂烧结车间	8,000 吨/天	0.06~0.1	70	110		29~48	随使用原料含硫的不同而变化	
硫酸厂	500 吨/天	0.03~0.3	6.2	60~80		8.5~10.6		
有色金属冶炼厂		0.15~0.35	7	330		5~15	本例为炼铜厂反射炉烟气	



来自石油和煤，2.5% 来自矿石烧结，0.5% 则来自硫酸尾气。在燃烧石油和煤中，以火力发电厂排放的烟气量为最大。

煤、石油和天然气均含有程度不一的硫。随着工业的发展，必将有大批燃煤的火力发电厂和石油精炼厂建立，今后对这种低浓度二氧化硫烟气的脱硫将须重点考虑。

## 二、二氧化硫的危害

### 1. 二氧化硫对人体的危害

二氧化硫对人体健康的影响很大，空气中不同浓度的二氧化硫对人的影响见表 2。

表 2 空气中二氧化硫的不同含量对人体的影响

浓度 ppm	对 人 体 的 影 响
0.01~0.1	由于光化学反应生成分散性颗粒，引起视野距离缩小
0.1~1	植物及建筑结构材料遭受损害
其中 1~10 1~5 5~10	对人有刺激作用 感觉到 SO <sub>2</sub> 气味 人在此环境下进行较长时间的操作时尚能忍受
10~100 20 100	对动物进行实验时出现种种症状 人因受到刺激而引起咳嗽、流泪 人仅能忍受短时间的操作，咽喉有异常感，喷嚏、疼痛、哑嗓、咯痰、胸痛，并且呼吸困难
400~500	人立刻引起严重中毒，呼吸道闭塞而致窒息死亡

工业生产中二氧化硫的急性中毒一般仅见于事故发生时。高浓度二氧化硫中毒主要会引起不同程度的呼吸道及眼

的刺激症状。轻微时会发生流泪、畏光、咳嗽；严重者则可于数小时内发生肺水肿而出现呼吸困难和紫绀。吸入极高浓度时可立即引起反射性声门痉挛而致窒息死亡。不过在这样高的二氧化硫气氛中，由于有强烈的刺激臭味，人会立即逃避。

长期吸入低浓度二氧化硫，往往会引起鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉和味觉减退等症状，个别人易诱发支气管哮喘；也可能有头痛、头昏、乏力等症状。根据 X 射线检查，曾发现十年以上的接触者有少数可见肺有弥漫对称性的纤维组织增生，肺纹理增多、紊乱，支气管变形及不同程度的肺气肿。

目前认为二氧化硫的中毒主要由于其在粘膜上生成的亚硫酸和硫酸产生强烈刺激作用所致。这样既可引起支气管和肺血管的反射性收缩，也可引起分泌增加及局部炎症反应，甚至腐蚀组织而致坏死。

二氧化硫在空气中的存在时间，大致是一周左右，此时逐渐氧化成三氧化硫，它与湿空气作用而生成硫酸雾。日光和灰尘微粒，尤其是金属氧化物促使氧化过程加速。硫酸雾可长时期停留在大气中。这种烟雾对人和环境都有很大的危害，它的毒性比二氧化硫高 10 倍。日本东京光化学烟雾事件就是光化学烟雾与这种硫酸烟雾混为一体，毒性大大增加。

当人吸入浓度为  $6\sim 8$  毫克/米<sup>3</sup> 的硫酸雾，五分钟即会引起严重呛咳。突然吸入  $3$  毫克/米<sup>3</sup> 左右即可引起窒息感，只有习惯者在此浓度下不觉难受。

长期接触硫酸雾的工人，会有鼻粘膜萎缩伴有嗅觉减退或消失、慢性支气管炎和牙齿酸蚀症等。长期接触高浓度硫

酸酸雾的工人,往往患有支气管扩张、肺气肿等病症。

## 2. 二氧化硫对植物的危害

植物对空气中存在  $\text{SO}_2$  特别敏感,自然界  $\text{SO}_2$  浓度通常在  $0.0001\sim 0.001$  ppm 之间。当一地区的  $\text{SO}_2$  年平均浓度达到  $0.01\sim 0.08$  ppm 时,许多植物就开始受到不同程度的伤害,也有些植物在更低的浓度下便遭损伤。

二氧化硫的危害使农作物生产遭受到重大的经济损失,因此了解引起植物受害的临界浓度以防止大气污染是很重要的。美国前公众卫生局(现为环境保护管理局)大气污染对策本部提出:一般植物的受害限度是二氧化硫的临界浓度为  $0.01$  ppm 中暴露一年,  $0.1$  ppm 中一个月,  $0.2$  ppm 中四天。日本农林省农林水产技术会议提出,农作物出现可见性受害的限度是在二氧化硫  $0.3$  ppm 中暴露十小时,  $3$  ppm 中十分钟。

由于植物本身的生理和环境条件以及植物种类等不同,对二氧化硫的敏感度可以有几倍以上的差异。一些研究者把它们对二氧化硫的敏感性分成“敏感”、“抗性中等”和“抗性”三级。利用某些植物对二氧化硫十分敏感的特点作为表示大气中有二氧化硫存在的指示植物,以监测大气污染状况。它具有成本低廉、便于掌握等优点,可以作为仪器监测的补充手段,现已日益受到重视。

对二氧化硫敏感性较强的指示植物有紫花苜蓿、芝麻、向日葵、大马蓼、土荆芥、藜、曼陀罗、蕹、菠菜、枫杨、水杉、雪松(幼嫩针叶)等。

最近二十年来,国外选择地衣作为城市的指示植物进行了研究,都认为地衣的受害和  $\text{SO}_2$  浓度有密切关系,其受害浓度范围为  $0.01\sim 0.105$  ppm。

### 三、二氧化硫的排放标准、防治动向及烟气脱硫综述

#### 1. 二氧化硫的排放标准

为了防止二氧化硫的有害影响，必须严格控制大气的污染，并且使地面空气中二氧化硫的含量不得超过规定的标准值。

现将几个主要国家所制订的大气质量标准中的最高容许二氧化硫浓度标准列入表 3，以资比较。

目前世界各国中大气污染控制最有成效的是瑞典，斯德哥尔摩市的二氧化硫浓度最高不到 0.009 ppm。日本的大气质量近年来亦有所改善，根据全国监测局 1977 年度的测定结果来看，日本的大气污染状况，以 1967 年的数值为最高，其后逐年减少，达到环境标准的所占百分比，1975 年为 80.1%，1976 年为 87.6%，1977 年为 93%。

关于操作场所的二氧化硫最高容许浓度，一般规定在 5~7 ppm，西德规定为 5 ppm。我国 1962 年颁布的国标建 (GBJ) 1-62《工业企业设计卫生标准》中规定为 20 毫克/米<sup>3</sup> ( $\approx 7$  ppm)，此标准目前正在修订中，有关单位建议修改为 15 毫克/米<sup>3</sup> ( $\approx 5$  ppm)。

各国对烟囱出口烟气中排放的二氧化硫量相应作了规定。美国 EPA\* 于 1971 年 8 月对硫酸厂尾气及热电厂锅炉烟气的排放标准规定如下：

(1) 新建硫酸厂尾气中二氧化硫排放浓度规定在两小时的最大平均值不得超过 300 ppm，现有硫酸厂尾气中二氧化硫排放浓度为两小时的最大平均值不得超过 500 ppm，并且指出今后最终指标争取达到 50 ppm。

\* EPA 为“美国环境保护管理局”，即 Environmental Protection Agency 之略语。

表 3 各国的“最高容许二氧化硫浓度”比较表

国 名	1 小时 平均值 (ppm)	24 小时 平均值 (ppm)	年平均 值 (ppm)	备 注
日本	0.1	0.04	0.016	1978 年起实行
美国				1970 年颁布
一级标准		0.14 (最高值)	0.03	1 年内最高值不得超过 一次
二级标准		0.10 (最高值)	0.02	1 年内最高值不得超过 一次
西德	0.26 以下			30 分钟平均值, 该值在 2 小时内不得超过一次
苏联、 保加利亚		0.05		此规定未强制执行, 地面 1 米 (小孩高度) 最高 容许值 0.2 ppm
瑞典		0.1 以下		一个月平均值不许超过 0.05 ppm
捷克斯洛 伐克		0.06		
瑞士		0.2 0.3		非取暖季节 取暖季节
中国		0.15 毫克/米 <sup>3</sup>		

(2) 根据收入热量折算, 热电厂锅炉烟气中二氧化硫排放量规定在两小时的最大平均值不得超过 280 ppm (燃油烟气) 及 450 ppm (燃煤烟气)。这意味着燃烧含 3% 硫的煤时要求脱掉 70% 的二氧化硫。

1977 年 8 月美国 EPA 对燃煤锅炉烟气中二氧化硫排放量推荐的新规定值为 200~220 ppm。

EPA 于 1974 年 10 月对有色冶炼厂烟气中的二氧化硫排放量制订了新的规定,并自 1976 年 1 月 15 日起实行。

炼铜厂: 从焙烧炉、鼓风机和转炉系统出来的冶炼烟气,排入大气时所含的二氧化硫浓度规定在 650 ppm 以下。如建有硫酸厂时,则除了符合上述规定外,其排入大气的尾气不透明度规定在 20% 以下。

炼锌厂和炼铅厂: 从焙烧炉和烧结机系统出来的烟气,排入大气时所含的二氧化硫浓度在两小时内平均值规定在 650 ppm 以下。对建有硫酸厂的尾气,排入大气时的不透明度规定在 20% 以下。

我国 1973 年颁布的国家标准 (GBJ4-73)《工业“三废”排放试行标准》中对废气中二氧化硫的排放标准规定如表 4 所示。

关于硫酸雾的排放标准,瑞典规定一个月平均值不许超过 0.1 毫克/米<sup>3</sup>。我国 GBJ4-73 中规定车间空气中最高容许浓度为 2 毫克/米<sup>3</sup>。

## 2. 防治动向及烟气脱硫综述

目前,大多数国家把大气中二氧化硫浓度控制在 0.05 或 0.04 ppm 以内,超过这个数值就叫做大气污染,此时需要采取各种防治措施。各国在防治措施方面大致有下列几种途径。

### (1) 采用低硫燃料

采用低硫燃料是减少大气污染的有效途径之一,日本燃料用重油含硫量,1967 年为 2.5%,1975 年已降低到 1.42%,1977 年所用燃料的平均含硫量下降到 1.15%。

在冬天取暖季节使用的中小型锅炉,日本规定燃料中的含硫量不得超过 1%,对于有些城市如横滨市、川崎市、札幌

表 4 我国废气中二氧化硫的排放标准

有害物 质	排 放 标 准	
	排气筒高度(米)	排放量(公斤/时)
二氧化硫 电 站	30	82
	45	170
	60	310
	80	650
	100	1,200
	120	1,700
	150	2,400
冶 金	30	52
	45	91
	60	140
	80	230
	100	450
	120	670
化 工	30	34
	45	66
	60	110
	80	190
	100	280

市等的中心区使用燃料的含硫量规定在 0.5% 以下。在美国，按照环境保护管理局规定的 450 ppm  $\text{SO}_2$  排放标准来折算，则使用煤的含硫量应限制在 0.6% 以下，但各州的规定有所不同，如人口特别稠密的纽约市、新泽西州和费城等用油的含硫量必须低于 0.3%。英国规定火力发电厂用煤含硫量不得超过 1~1.2%。西德火力发电厂采用含硫量在 1.5% 以下的煤为燃料，气象条件恶劣时则改用含硫 1.1% 的煤。

## (2) 高烟囱扩散稀释

此法系将工厂排出的含有二氧化硫烟气从相当高度的烟囱排出，利用自然扩散稀释，使降到地面上任何地点的二氧化硫浓度低于最高容许浓度。烟囱高度根据排出的二氧化硫绝对量及当地的气象条件计算而定。近年来，欧美和日本都采取提高烟囱的办法，收到了一定的效果。美国集中式超高烟囱达 360 米，英国有的高达 260 米，西德有高达 243 米的，日本也在兴建 230 米高的烟囱。

高烟囱的最大缺点是造价太高，造价与高度的二次方成比例。一般情况下，超过 100 米，造价迅速增加。而且这种办法没有从根本上解决二氧化硫对大气的污染。譬如英国和西德鲁尔地区工业基地都采取超高烟囱，使烟气越出国境，跑到 2,000 公里以外的北欧上空。高空烟气中的二氧化硫经过日光和湿气作用，起了化学变化，使降水中含有硫酸，引起北欧诸国雨水之 pH 值年年下降。根据瑞典观测计算，仅西德每年就有 100 多万吨硫酸进入瑞典而成为大气污染最大的难题。目前瑞典许多湖泊的 pH 值已出现严重威胁水生植物和动物的状况。酸雨把土壤中的钙质溶洗出来，使 pH 值下降，土壤营养贫化，著名的瑞典森林也受到威胁。瑞典已开始用石灰来中和某些严重污染的湖泊，初期试验说明石灰是最有效的。他们对奥伦(Olen)湖的中和，用了 1,000 吨石灰，而后每天添加量约为 18 吨。

在气象条件恶劣，扩散不良时，超高烟囱仍然不能达到充分稀释的目的。

## (3) 燃料脱硫

由于低硫燃料来源困难，价格较高，欧、美、日本已进行了燃料脱硫的研究。日本重点在研究重油脱硫，到 1975 年为



止，建造重油直接脱硫装置已有六套，间接脱硫装置二十九套。重油脱硫能力，在1975年为7,135万千升。最新的直接脱硫装置，可将重油中所含的硫从3%降低到0.15%，脱硫率达95%。由于重油中所含的硫主要是有机硫，目前还没有处理费用低廉的方法，设备投资大，成本高，而且技术也没有完全过关。美国则重点研究煤的脱硫，其基本途径是采取液化气办法，现仍处于中间试验阶段。

#### (4) 烟气脱硫

烟气脱硫目前研究得最多，进展得也较快。烟气中的硫是以二氧化硫的形态存在的，脱硫技术比较简单。但因其烟气体量极大，而二氧化硫浓度又非常低，大多在0.5%以下，例如25万千瓦火力发电厂锅炉所排放的烟气体量约为70万米<sup>3</sup>/时，二氧化硫浓度为0.15~0.20%，工业回收不经济，这是目前烟气脱硫技术进展的重要障碍。从现实出发，前三种途径问题更多，今后相当长的时期内，对大气中SO<sub>2</sub>的防治措施，仍以烟气脱硫为主。

烟气脱硫的方法，大致分为两大类：一类为湿法，即采用液体吸收剂如水或碱溶液等洗涤以除去二氧化硫；另一类为干法，用粉状或粒状吸收剂、吸附剂或催化剂以除去二氧化硫。最早研究烟气脱硫的国家为西德、美国和英国，他们从三十年代起就开始了湿法脱硫的试验。最早应用于工业的脱硫装置有英国伦敦电力公司的巴特西(Battersea)电站及班克赛德(Bankside)电站的石灰石洗涤法，加拿大科明科(Cominco\*)公司的氨洗涤法以及后来英国I. C. I.\*\*公司的

\* Cominco—为The Consolidated Mining and Smelting of Canada Ltd.的缩写，中译名：“加拿大矿冶联合公司”（“或科明科”）。

\*\* I. C. I.—为Imperial Chemical Industries的缩写，中译名：“帝国(皇家)化学工业公司(英)”或“卜内门化学工业公司”。