

NH_3

H_2S

COS

PH_3

典 型

有毒有害

气体净化技术

王 驰 著

VOC

CO

AsH_3

非外借



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

典型有毒有害气体净化技术

王 驰 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书从典型有毒有害气体污染现状及特点出发,重点论述了这些典型有毒有害气体的治理技术,包括氨气、磷化氢、硫化氢、有机硫(羰基硫、二硫化碳等)、氰化氢、砷化氢、一氧化碳、二氧化碳等。同时,也对部分典型有毒有害气体净化设备的特点进行了总结和分析。

本书可供从事工业废气处理的科研人员、从事环境废气治理的工作人员、化学工程人员阅读,也可供环境工程和环境科学相关的科研设计单位、环境咨询单位及相应专业的管理、设计人员及大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

典型有毒有害气体净化技术/王驰著. —北京:
冶金工业出版社, 2019.3

ISBN 978-7-5024-8070-7

I. ①典… II. ①王… III. ①有毒气体—空气净化
②有害气体—空气净化 IV. ①X965 ②X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 044419 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 郑小利 版式设计 禹蕊

责任校对 石静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8070-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019年3月第1版,2019年3月第1次印刷

169mm×239mm; 17.25印张; 338千字; 268页

78.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

典型有毒有害气体区别于传统有毒有害气体定义，其种类范围更小，主要指一些存在于大气中，但是量不大，毒性强，容易被忽视的气体。一般而言，气体浓度越大、暴露其中的时间越长，对人类的危害也就越大。在大多数情况下，人们会重视高浓度有毒有害气体造成的后果，当人体处在高浓度有毒有害气体环境中时会产生明显的直接反应，这可以看作是有毒有害气体的“急性”危害。但往往会忽视低浓度有毒有害气体的存在，实际上大部分有毒有害气体，即使在很低的浓度下，也会对经常接触它们的人员造成巨大的危害，如致残、癌变等等，这可以看作是有毒有害气体对人体的“慢性”危害。除此之外，这些有毒有害气体如果不经处理直接排放到大气中，会对植物、建筑物、器材、大气环境等造成危害。

本书共分为7章。第1章论述了典型有毒有害气体的概念、性质和危害，以及常规的处理技术；第2章论述了氨气气体净化处理技术；第3章介绍了磷化氢气体净化处理技术及检测设备；第4章详述了硫化氢气体净化处理技术及设备；第5章详述了有机硫气体净化处理技术；第6章详述了氰化氢气体净化处理技术及工业应用；第7章详述了其他典型气体污染物净化技术及设备（其中包括砷化氢、一氧化碳和二氧化碳气体污染物净化技术及设备）。

本书由昆明理工大学化学工程学院王驰独撰，在本书的编写过程

中，昆明理工大学宁平教授、梅毅教授、李凯教授、孙鑫副教授和宋辛博士给予了悉心指导和建议。同时，昆明理工大学王英伍、李坤林、冯嘉予、乔雨腾、孙丽娜、肖荷露、唐颢、刘娜等人在此书编写过程中协助查阅文献资料，并协助编者进行了书稿的修改和完善，在此一并致谢。

由于编者水平有限，书中如有不妥之处，望广大读者批评指正。

作者

2019年2月

目 录

1 典型有毒有害气体分类、特点及净化处理技术	1
1.1 概述	1
1.1.1 典型有毒有害气体的概念	1
1.1.2 典型有毒有害气体的来源及危害	2
1.2 典型有毒有害气体的分类及特点	5
1.2.1 含硫有毒有害气体	5
1.2.2 含氮有毒有害气体	8
1.2.3 磷化氢 (PH_3)	11
1.2.4 一氧化碳 (CO)	12
1.2.5 砷化氢 (AsH_3)	13
1.2.6 有机有毒有害气体 (VOC)	14
1.3 典型有毒有害气体的净化处理技术	14
1.3.1 吸收法净化处理	14
1.3.2 吸附法净化处理	19
1.3.3 催化法净化处理	24
1.3.4 生物法净化处理	27
1.3.5 其他净化处理技术	31
2 NH_3 气体净化处理技术及设备	33
2.1 NH_3 的来源、危害及性质	33
2.1.1 NH_3 的来源	33
2.1.2 NH_3 的危害	37
2.1.3 NH_3 的性质	40
2.2 NH_3 净化技术	41
2.2.1 水洗法	42
2.2.2 酸洗法	42
2.2.3 弗萨姆法	43
2.2.4 焚烧法	44
2.2.5 生物法	44

2.2.6	吸附法	44
2.2.7	吸收法	45
2.2.8	等离子体活化法	45
2.2.9	催化燃烧法	46
2.2.10	催化分解法	46
2.2.11	光催化法	47
2.2.12	选择性催化氧化法	47
2.3	NH_3 -SCO 处理技术	48
2.3.1	NH_3 -SCO 反应机理	48
2.3.2	NH_3 选择性催化氧化剂	50
2.3.3	NH_3 -SCO 性能的其他影响因素	61
2.3.4	NH_3 选择性催化氧化技术及设备	71
3	PH_3 气体净化处理技术及设备	75
3.1	PH_3 的来源、性质及危害	75
3.1.1	PH_3 的来源	75
3.1.2	PH_3 的性质	77
3.1.3	PH_3 的危害	79
3.2	PH_3 处理技术及设备	80
3.2.1	PH_3 湿法处理技术	80
3.2.2	PH_3 干法处理技术	85
3.3	磷化氢检测设备	89
4	H_2S 气体净化处理技术及设备	91
4.1	H_2S 的来源、危害及性质	91
4.1.1	H_2S 的来源及性质	91
4.1.2	H_2S 的危害及毒性	93
4.1.3	H_2S 的排放标准	94
4.2	H_2S 干法处理技术	95
4.2.1	克劳斯法	95
4.2.2	吸附法	104
4.2.3	低温分离法	118
4.2.4	催化-分解法	120
4.3	H_2S 湿法处理技术	121
4.3.1	物理吸收法	121

4.3.2 化学吸收法	123
4.3.3 物理化学吸收法	127
4.3.4 吸收氧化法	128
4.3.5 液相催化氧化法	129
4.4 其他方法	152
4.4.1 微生物法脱硫	152
4.4.2 电化学法脱硫	155
4.4.3 分解法脱硫	156
4.5 H_2S 净化设备	157
4.5.1 天然气净化设备	157
4.5.2 焦炉煤气净化设备	158
4.5.3 油田伴生气净化设备	160
5 有机硫气体净化处理技术及设备	162
5.1 COS、 CS_2 气体的来源、危害及性质	162
5.1.1 COS 和 CS_2 的来源及危害	162
5.1.2 COS 和 CS_2 的性质	162
5.2 COS、 CS_2 净化技术	163
5.2.1 COS、 CS_2 湿法处理技术	163
5.2.2 COS、 CS_2 干法处理技术	164
5.3 COS、 CS_2 催化水解技术及设备	164
5.3.1 金属氧化物为载体催化剂催化水解 COS、 CS_2	164
5.3.2 活性炭基催化剂催化水解 COS、 CS_2	166
5.3.3 类水滑石催化剂催化水解 COS、 CS_2	171
6 HCN 气体净化处理技术及设备	173
6.1 HCN 气体的来源、危害及性质	173
6.1.1 HCN 气体的来源及危害	173
6.1.2 HCN 气体的性质	177
6.1.3 对 HCN 气体的防护措施	179
6.1.4 HCN 气体的测定	180
6.2 HCN 气体净化技术及设备	182
6.2.1 吸收法净化 HCN	182
6.2.2 吸附法净化 HCN	187
6.2.3 燃烧法净化 HCN	192

6.2.4	催化氧化法净化 HCN	196
6.2.5	催化水解法净化 HCN	197
6.2.6	催化氧化催化水解联合净化 HCN	199
6.3	工业废气中氰化氢脱除技术的工业应用研究	200
6.3.1	目前工业废气中净化 HCN 方法存在的问题	200
6.3.2	催化水解净化 HCN 新技术工业运用	201
6.3.3	在兖矿 IGCC 燃气发电并联产甲醇项目中的应用	201
6.3.4	在兖矿鲁南化肥厂甲醇项目中的应用	202
7	其他典型气体污染物净化技术及设备	204
7.1	AsH ₃ 气体净化技术	204
7.1.1	AsH ₃ 的产生、性质及危害	204
7.1.2	AsH ₃ 气体的检测方法	206
7.1.3	AsH ₃ 气体的净化方法	207
7.2	CO 气体净化技术	210
7.2.1	CO 的产生、性质及危害	210
7.2.2	CO 的净化方法及设备	212
7.3	CO ₂ 气体净化技术	235
7.3.1	CO ₂ 的产生、性质及危害	235
7.3.2	CO ₂ 的净化方法及设备	237
	参考文献	261



典型有毒有害气体分类、特点及净化处理技术

1.1 概述

1.1.1 典型有毒有害气体的概念

传统有毒有害气体是指对人体眼和呼吸道黏膜有刺激作用的刺激性气体，而本书所涉及的典型有毒有害气体区别于传统有毒有害气体定义，气体种类范围更小，主要指一些存在于大气中，但是量不大，毒性强，容易被忽视的气体。这些气体毒性与气体浓度和暴露时间有关。当讨论某一种有毒有害气体的毒性时不单独以气体的种类来确定，需要考虑气体浓度和暴露时间两个重要的参数。一般而言，气体浓度越大、暴露其中的时间越长，对人类的危害也就越大。大多数情况下人们会重视高浓度有毒有害气体造成的后果，当人体处在高浓度有毒有害气体环境中时会产生明显直接的反应，这可以看作是有毒有害气体的“急性”危害。但往往会忽视低浓度气体的存在，实际上大部分有毒气体，即使在很低的浓度下也会对经常接触它们的人员造成巨大的危害，如致残、癌变等等，这可以看作是有毒有害气体对人体的“慢性”危害。除此之外这些有毒有害气体如果不经处理就直接排放到大气中，会对植物、建筑物、器材、大气环境等造成危害。

常见的有毒有害气体按照对人身伤害的不同分为两种：刺激性气体和窒息性气体。

(1) 刺激性气体是指对人体或是动物的眼睛和呼吸道黏膜有刺激作用的气体，一般以局部损伤为主，但也可以引起全身反应。这是化学工业生产中最常见类型的气体。刺激性气体的种类有很多，最常见的有氨气 (NH_3)、硫化氢 (H_2S)、磷化氢 (PH_3) 等气体。这些气体不仅刺激呼吸道黏膜，还可引起皮肤灼烧，造成牙齿的酸蚀症。如果将这些气体吸入到体内，在呼吸道黏膜溶解，会直接刺激黏膜，引起呼吸道黏膜充血、水肿以及分泌物增加，产生化学性炎症等反应，出现流涕、喉痒、咳嗽等症状，严重时甚至出现肺水肿等。

(2) 窒息性气体是指对人体造成窒息性缺氧的气体。窒息性气体又可以分为单纯窒息性气体、血液窒息性气体和细胞窒息性气体。常见的气体有：一氧化碳 (CO)、氰化氢 (HCN) 以及硫化氢 (H_2S) 等。这些气体进入到人体后，使血液的运输氧气的能力和组织利用氧气的能力发生故障，造成人体组织缺氧进而对人身造成损伤。

1.1.2 典型有毒有害气体的来源及危害

1.1.2.1 来源

当有毒有害气体排放量远远地超过了大气环境的承载能力时,会大大地降低大气环境的质量,生态环境受到了严重的破坏,人们的工作、生活以及身心健康也都受到了影响。典型有毒有害气体来源可分为自然源和人为源两类。自然源是指由于自然原因向大气排放有毒有害气体的现象,如火山喷发、森林火灾、微生物新陈代谢排放等自然现象。人为源是指人类日常生活过程中向大气排放有毒有害气体的现象。根据对典型有毒有害气体的统计分析,总结出有毒有害气体的主要人为源如下^[1]:

(1) 工业生产。随着人类工业化的进程,越来越多的工厂被建立。几乎所有的工业企业都会产生有毒有害气体。特别是火力发电厂、有色金属冶炼厂、电镀厂、硫酸厂、炼油厂、化肥厂等工厂可以直接向大气排放硫氧化物、氮氧化物、碳氧化物以及有机化合物等典型有毒有害气体。这些气体在大气中通过光照等外界条件还可以发生反应生成光化学烟雾,往往毒性更强。由于工厂一般建在人口密集的城市周边,如果发生泄漏等事故,灾害的后果会较为严重。

(2) 交通运输。随着汽车的普及,汽车保有量在各个国家不断上升。而传统汽车的动力来自于化石燃料的燃烧,数量巨大的机动车每天都要消耗大量的燃料同时向大气排放大量的尾气,汽车尾气是造成大气污染的移动污染源,也是城市空气污染的主要来源。汽车尾气中的主要成分包括一氧化碳、碳氢化合物、碳氧化合物等有毒有害气体。这些气体往往在人口密集的城市中排放,可直接对人体造成伤害。

(3) 餐饮行业。餐饮行业中除去燃料燃烧外厨房的油烟排放一直也是有毒有害气体的重要来源。食用油在高温条件下,会产生大量的热氧化分解产物。有关部门从居民家庭收集的经常煎炸食物的油烟样品进行分析,共测出 220 多种化学物质,其中主要有醛、酮、烃、脂肪酸、醇、芳香族化合物、酯、内酯、杂环化合物等。在烹调油烟中还发现挥发性亚硝胺等已知突变致癌物。长期吸入油烟,人体会诱发气管炎、支气管炎等多种呼吸道疾病,降低人体免疫力,更容易导致肺癌的发生。

(4) 化学危险品储罐及储罐群。随着城市工业生产和人民生活的需要,城市出现和存在许许多多的化学危险品储罐和储罐群,如城市居民使用液化石油气、液化天然气,同时需要建设该气体的储气站;另外,汽车拥有量增加,使得加油站、加气站遍布城市。液化石油气和城市煤气的储罐站中由于储罐内的压力远高于罐外,如果防范措施不当,会引起泄漏;一旦发生泄漏,还可能引起火灾或爆炸灾害,造成巨大的财产损失或人员伤亡。

(5) 危险化学品的大型化运输。荷载数十吨汽油、液化气、甲醇等的危险化学品罐车日益增多, 这些大型危险化学品运输车辆成为一个个流动的城市化学灾害源, 往往由这些流动毒源在城市中引发的化学灾害比工厂事故引起的灾害更加难控制。

(6) 污水系统。城市污水系统随着城市发展遍布于整个城市地下, 污水在厌氧状态下, 含硫有机物分解会产生大量的硫化氢, 并且厌氧淤泥层中的硫酸盐还原菌会把硫酸盐还原为硫化氢, 因此工人在污水系统作业时可能会发生中毒。

(7) 有限空间作业。有限空间作业涉及面很广, 包括化工、建筑、机械制造等行业。这些行业的有限空间作业条件较为恶劣, 因无法自然通风又没有流动的新鲜空气, 容易聚集可燃性气体或有毒有害物质, 致使作业环境中有毒有害物质的浓度超过国家规定最高允许浓度的几倍甚至几百倍。

(8) 城市垃圾回收系统。城市垃圾按化学成分分为有机物和无机物, 其可燃成分含有氯、氯化物以及氮、硫等物质, 在垃圾的焚烧过程中会生成 H_2S 、 HCl 、重金属、飞灰及有机氯等污染物, 会对人体造成严重的伤害。

1.1.2.2 危害

在大气污染控制研究中有毒有害气体被归为气态污染物, 它既可以是一次污染物, 也可以是二次污染物。在研究有毒有害气体过程中, 硫氧化物、氮氧化物、碳氧化物以及有机化合物等有毒有害气体受到普遍重视。有毒有害气体对人体健康、动植物、建筑物、器物以及气候等都有显著的影响。

(1) 对人体的影响: 有毒有害气体可以通过表面接触、消化系统和呼吸系统进入人体, 而呼吸系统是气体侵入人体最主要的途径。高浓度有毒有害气体可引发人体急性中毒, 甚至死亡; 而低浓度有毒有害气体则会对人体的呼吸系统和循环系统等造成伤害。如一氧化碳气体对血红蛋白的亲合力约是氧气的 210 倍, 通过呼吸系统与血液中的血红蛋白结合, 引起人体组织病变, 甚至死亡。

(2) 对植物的伤害^[2]: 有毒有害气体浓度超过植物的忍耐限度, 会使植物的细胞和组织器官受到伤害, 生理功能和生长发育受阻, 产量下降, 产品品质变坏, 群落组成发生变化, 甚至造成植物个体死亡, 种群消失。气体污染物通常都是经叶背的气孔进入植物体, 然后逐渐扩散到海绵组织、栅状组织, 破坏叶绿素, 使组织脱水坏死; 干扰酶的作用, 阻碍各种代谢机能, 抑制植物的生长。植物容易受有毒有害气体的危害, 首先是因为它们有庞大的叶面积同空气接触并进行活跃的气体交换。其次, 植物不像高等动物那样具有循环系统, 可以缓冲外界的影响, 为细胞和组织提供比较稳定的内环境。此外, 植物一般是固定不动的, 不像动物可以避开污染。

(3) 对建筑物和器物的伤害: 有毒有害气体如 SO_2 、 NO_x 等可以在大气中反应形成酸雾、酸雨等, 酸雨能使非金属建筑材料 (混凝土、砂浆和灰砂砖) 表

面硬化水泥溶解,出现空洞和裂缝,导致强度降低,从而损坏建筑物。建筑材料变脏,变黑,影响城市市容质量和城市景观,被人们称之为“黑壳”效应。酸雨也能与金属发生反应从而腐蚀金属,由于金属材料越来越多被应用于日常生活方方面面,因此可以预见酸雨造成的损失也会越来越大。而臭氧等强氧化性有毒有害气体则可以加速橡胶、纤维素、尼龙制品的老化,大大降低使用寿命,同时还可以使衣物、床上用品等纺织品发生不同程度的褪色。

(4) 对大气能见度的影响:有毒有害气体由于其总量不大,对大气状态影响不是十分显著,但也能在一定程度上使大气能见度降低。一般说来,大部分有毒有害气体是无色的,并不能直接影响大气能见度,只能说有潜在的影响。

有毒有害气体的存在,改变了人类的居住环境,小则出现呼吸道等疾病,大则发生群体中毒、火灾爆炸等人身伤亡和财产损失的恶性事故。例如:马斯河谷烟雾事件:1930年12月1日开始,整个比利时由于气候反常变化被大雾覆盖。在马斯河谷还出现逆温层,雾层尤其浓厚。在这种气候反常变化的第3天,这一河谷地段的居民有几千人呼吸道发病,有63人死亡,为同期正常死亡人数的10.5倍。发病者包括不同年龄的男女,症状是:流泪、喉痛、声嘶、咳嗽、呼吸短促、胸口窒闷、恶心、呕吐。咳嗽与呼吸短促是主要发病症状。在这次事件中二氧化硫气体和三氧化硫烟雾的混合物是主要致害的物质。此外,空气中存在的氧化氮和金属氧化物微粒等污染物也会加速二氧化硫向三氧化硫转化,加剧对人体的刺激作用。而且具有生理惰性的烟雾,通过把刺激性气体带进肺部深处,也起了一定的致病作用。洛杉矶光化学烟雾事件:在1952年12月的一次光化学烟雾事件中,洛杉矶市65岁以上的老人死亡400多人。1955年9月,由于大气污染和高温,短短两天之内,65岁以上的老人又死亡400余人,许多人出现眼睛痛、头痛、呼吸困难等症状甚至死亡,光化学烟雾是大量聚集的汽车尾气中的碳氢化合物在阳光作用下,与空气中其他成分发生化学作用而产生的有毒气体。这些有毒气体包括臭氧、氮氧化物、醛、酮、过氧化物等。伦敦雾霾事件:1952年12月4日至9日,伦敦上空受高压系统控制,大量工厂生产和居民燃煤取暖排出的废气难以扩散,积聚在城市上空。在此次事件的每一天中,伦敦排放到大气中的污染物有1000t烟尘、2000t二氧化碳、140t氯化氢(盐酸的主要成分)、14t氟化物以及370t二氧化硫,这些二氧化硫随后转化成了800t硫酸。伦敦城被黑暗的迷雾所笼罩。在大雾持续的5天时间里,据英国官方的统计,丧生者达5000多人,在大雾过去之后的两个月内有8000多人相继死亡。四日市哮喘事件:1961年发生在日本东部海岸的四日市。石油冶炼和工业燃油产生的废气,严重污染了城市空气。1961年,四日市哮喘病大发作。由于日本各大城市普遍烧用高硫重油,致使四日市哮喘病蔓延全国。据日本环境厅统计,到1972年为止,日本全国患四日市哮喘病的患者多达6376人。以上例子很大程度上是由有毒有

害气体所引发的,充分说明了管控有毒有害气体的必要性。

1.2 典型有毒有害气体的分类及特点

1.2.1 含硫有毒有害气体

1.2.1.1 硫氧化物 (SO_x)

硫氧化物中最主要的最常见的是二氧化硫,化学式 SO_2 ,是最简单的硫氧化物,二氧化硫为无色透明气体,有刺激性臭味且易溶于水,常温下溶解度为 $9.4\text{g}/100\text{mL}(25^\circ\text{C})$,同时二氧化硫也是大气主要污染物之一。二氧化硫来源十分广泛,有自然来源,比如火山爆发、微生物降解以及自然森林大火等都会释放二氧化硫气体。人为来源则更为广泛,几乎所有的工业生产过程都会产生二氧化硫^[3,4]。它主要来自于化石燃料的燃烧过程和硫化物矿石的焙烧冶炼过程,由于煤和石油通常都含有硫元素,因此燃烧时会生成二氧化硫。同时硫酸厂、制药厂、炼油厂、火力发电厂、垃圾焚烧厂等凡是涉及化石燃料燃烧过程的工厂都会产生二氧化硫。二氧化硫在工业上也具有一定的使用价值,常常作为漂白剂使用(都说氯气可以用来给水消毒,但是我们知道真正起作用的是氯气溶于水后产生的次氯酸,因此说二氧化硫具有漂白作用)。常用二氧化硫来漂白纸浆、皮毛等纺织制品和含纤维的制品。二氧化硫漂白作用也会被用于非法目的,一些不法厂商用二氧化硫来加工食品,以使食品增白等。食用这类食品,对人体的肝、肾脏等有严重损伤,并有致癌作用。按照标准规定合理使用二氧化硫不会对人体健康造成危害,但长期超限量接触二氧化硫可能导致人类呼吸系统疾病及多组织损伤。正因如此我国相关标准和法规明确了可以使用二氧化硫的食品类别及相应的使用限量和残留量。

二氧化硫作为一种在大气污染防治中扮演着重要角色的气态污染物,会在一定条件下氧化而成硫酸雾或硫酸盐气溶胶,是环境酸化的重要前驱物。当排放尾气中二氧化硫浓度高于3%时常常用于制备硫酸,低于3%时往往会不经处理就直接往大气中排放。近100年来,由于二氧化硫给人类带来的危害和损失尤其是酸雨等大规模的污染问题,如何去除二氧化硫已经成为举世瞩目的焦点。国内外早已对二氧化硫脱硫进行研究,目前较为主流的烟气脱硫法和二氧化硫脱除方法主要有以下几种:石灰石/石灰法湿法烟气脱硫技术、喷雾干燥法烟气脱硫技术、氧化镁湿法烟气脱硫技术、海水烟气脱硫技术、亚铵法、亚硫酸钠法、氧化锌法、 V_2O_5 氧化法、活性炭吸收法等方法。

三氧化硫(SO_3)是一种无色易升华的固体。它的气体形式是一种严重的污染物,具强腐蚀性、强刺激性,可致人体灼伤,也是形成酸雨的主要来源之一,对大气可造成污染。 SO_3 是硫酸(H_2SO_4)的酸酐,可以和水化合成硫酸。因此

三氧化硫的毒性表现与硫酸相同。对皮肤、黏膜等组织有强烈的刺激和腐蚀作用。三氧化硫虽然是一种对环境和人体健康具有巨大危害的物质,但是排放量比二氧化硫少得多,通常和二氧化硫一同排放,数量仅为二氧化硫的1%~5%。能够形成酸雨的三氧化硫很大一部分来自于二氧化硫的转化。因此控制二氧化硫排放可以有效减少三氧化硫的危害。

1.2.1.2 硫化氢 (H_2S)

硫化氢,分子式为 H_2S ,标准状况下是一种易燃的酸性气体,无色,低浓度时有臭鸡蛋气味,有毒。易溶于水,常温下溶解度为 $0.3375\text{g}/100\text{mL}(25^\circ\text{C})$,其水溶液为氢硫酸。硫化氢气体在工业上具有一定程度的使用价值,可以用于合成荧光粉,电放光、光导体、光电曝光计等的制造。当它作为还原剂时可以用于金属精制、农药、医药、催化剂再生。还可以用来制取各种硫化物和化学分析。硫化氢也是一种强烈的神经毒素,对黏膜有强烈刺激作用,吸入少量高浓度硫化氢可于短时间内致命,低浓度的硫化氢对眼、呼吸系统及中枢神经都有影响。当人体暴露在含有硫化氢气体的大气环境中时,会对人体的中枢神经系统、呼吸系统以及循环系统造成损害。除此之外硫化氢气体溶于水时会造成水污染,当其在水中含量超过 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 时即可觉察出它散发的臭气。如果废水中存在含硫有机物,这些有机物在缺氧条件下可生成硫化氢。无机的硫化物或硫酸盐在缺氧条件下也可还原生成硫化氢。人造丝厂、硫化颜料厂、煤气发生站等的废水中,每升废水中的硫化氢含量可达数十到数百毫克。在有氧条件下, H_2S 可发生化学氧化。硫磺细菌和硫化细菌可以把硫化氢转化为硫。水中的硫化氢分子可以电离成为 HS^- 、 S^{2-} 等形态,含硫化氢的水除发臭外,对混凝土和金属都有侵蚀破坏作用。作为生活饮用水或工业用水的水源,水中的硫化氢应完全去除。水中硫化氢含量超过 $0.5\sim 1.0\text{mg}/\text{L}$,就可以对鱼类等水生生物造成毒害,从而破坏生态。大气中硫化氢主要来自于天然气净化、炼焦、石油精炼、人造丝生产、造纸、橡胶、染料、制药等工业生产过程。天然的来源有火山喷气、细菌作用下动植物蛋白质腐败和硫酸盐的还原等。一些天然气气田和地热区的空气中也含有相当浓度的硫化氢。硫化氢燃烧时生成二氧化硫,空气中的硫化氢也能氧化成二氧化硫,因而增加大气中二氧化硫的浓度。

硫化氢作为一种主要的大气污染物,不仅会污染环境,还会对人体健康造成严重危害,腐蚀建筑物以及工厂管道,致使催化剂中毒等。因此,需要应用吸收、吸附和催化氧化等方法对工业生产过程排放的硫化氢进行回收、利用或无害化处理。近年来,关于处理硫化氢气体技术研究越来越活跃。根据去除硫化氢的方法的不同特点,可把净化方法分为:(1)吸收法:物理溶剂吸收法、化学溶剂吸收法;(2)分解法:热分解法、微波技术分解;(3)吸附法:可再生的吸附剂法、不可再生的吸附剂吸附法;(4)氧化法:干法氧化法、湿法氧化法;

(5) 生物法等。

1.2.1.3 羰基硫 (COS)

羰基硫, 化学式为 COS, 又称氧硫化碳、硫化羰, 通常状态下为有臭鸡蛋气味的无色气体, 可燃, 有毒, 微溶于水。羰基硫性质稳定, 但会与氧化剂强烈反应, 水分存在时也会腐蚀金属。羰基硫是一种主要的有机硫组分, 用于焦炉气、水煤气、天然气、液化石油气等许多与煤化工、石油化工有关的重要工业气体中, 往往与其他硫化物如硫化氢等同时存在, 对于不同的气体, 羰基硫的含量存在着较大差异。硫化物在生产中能引起设备腐蚀和催化剂中毒。此外, 不经处理排放到大气中的羰基硫能形成硫氧化物, 促进光化学反应, 带来严重的环境问题。

羰基硫是工业气体中有机硫存在的主要形式, 其化学活性比硫化氢小得多, 其酸性和极性均弱于硫化氢。一般用于脱除硫化氢的方法不能有效地完全脱除羰基硫, 所以脱除羰基硫是实现气体精脱硫的关键, 只有解决了羰基硫的脱除才有可能使工业气体的总硫降至使用要求。对于不同的气体, 羰基硫含量存在着较大差异。目前的主要脱除技术有还原法、水解法、吸收法、吸附法、光解法及氧化法等^[5]。各种脱除方法都有各自的优缺点, 在实际工艺生产设计中应予以综合考虑, 选择适宜的脱除方法。羰基硫脱除技术的发展趋势是需要开发研究稳定性好、活性高和耐中毒的新型催化剂, 可为羰基硫污染控制及碳一化工的造气原料和工艺路线的改造优化提供技术基础。

1.2.1.4 二硫化碳 (CS₂)

二硫化碳, 分子式 CS₂, 在常温常压下为无色透明微带芳香味的脂溶性液体, 在水中的溶解度为 2.9g/L(20℃), 有杂质时呈黄色, 少量天然存在于煤焦油与原油中, 高纯品有类似乙醚的气味, 一般试剂有腐败臭鸡蛋味, 具有极强的挥发性、易燃性和爆炸性。燃烧时伴有蓝色火焰并分解成二氧化碳与二氧化硫。二硫化碳等有机硫的主要来源是由于人类活动引起, 大量存在于天然气、焦炉气、煤制气、水煤气、炼厂气、克劳斯尾气和少量存在于化纤行业中。在大气中二硫化碳和羟基可以通过氧化反应生成羰基硫; 同时, 二硫化碳能够被吸附于大气颗粒物的表面, 从而可被催化氧化生成羰基硫。二硫化碳直接排放到大气环境中, 会对环境和生物产生严重的污染和危害。例如, 当二硫化碳扩散到平流层时, 会通过光解-氧化作用生产二氧化硫, 从而导致酸雨危害; 另外, 在平流层或对流层中, 二硫化碳还能够通过燃烧、光解、水解或与硫化氢在高温作用下间接或直接生成二氧化碳, 从而加剧全球气候变化。化工生产中即使存在微量的二硫化碳, 也会导致催化剂中毒, 致使催化剂的催化效果和使用寿命受到严重的影响; 由于二硫化碳会缓慢水解生产硫化氢, 腐蚀生产设备, 从而增加了生产成

本,造成严重的经济损失。同时,二硫化碳对人体健康也存在严重的危害。由于二硫化碳具有毒性大、挥发性强、沸点低等特点而容易散发到空气中,致使二硫化碳能够通过呼吸、皮肤进入人体体内,对人体的各个器官产生危害,能够导致致畸、神经性衰弱、神经性麻病、胚胎发育障碍和子代先天缺陷等症状。因此,有效脱除二硫化碳对保护环境和降低工业生产的经济损失均具有深远的意义,二硫化碳的有效脱除已成为黄磷尾气深度净化亟待解决的问题^[6]。

由于二硫化碳其自身的性质,传统的硫化物处理方法难以将其脱出。二硫化碳的脱除方法分为干法和湿法两种。其中,湿法采用的是吸收再生模式,其脱硫过程是:首先对含硫化合物进行分离和富集处理,其次利用氧化方式将其氧化,最后生成S单质或硫酸盐。有机胺类吸收法(如己醇胺脱硫法等)是比较常见的湿法脱除二硫化碳的方法。目前,应用干法脱除二硫化碳的方式更为广泛。干法脱硫主要是利用催化剂或吸附剂的吸附作用或催化转化作用将二硫化碳脱除的技术,常见的干法有:吸附法、催化水解法、化学转化、吸收法、催化加氢转化法及氧化法等。

1.2.2 含氮有毒有害气体

1.2.2.1 氮氧化物

氮氧化物,包括多种化合物,如一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等。除二氧化氮以外,其他氮氧化物均极不稳定,遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮,一氧化氮又变为二氧化氮。因此,职业环境中接触的是几种气体混合物常称为硝烟(气),主要为一氧化氮和二氧化氮,并以二氧化氮为主。氮氧化物(NO_x)种类很多,造成大气污染的主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2),因此环境学中的氮氧化物一般就指这二者的总称。氮氧化物都具有不同程度的毒性。

一氧化氮是一种无色气体,在水中的溶解度较小,而且不与水发生反应,具有强氧化性。与易燃物、有机物接触易着火燃烧。性质不稳定,在空气中很快转变为二氧化氮产生刺激作用。当一氧化氮在环境中浓度较低,在这种低浓度环境中对人体无害。但一氧化氮是二氧化氮的前体物,也是光化学烟雾的活跃组分之一。

二氧化氮是一种棕红色、高度活性的气态物质,又称过氧化氮,易溶于水,可以与水反应生成硝酸和一氧化氮。二氧化氮在臭氧的形成过程中起着重要作用。作为一种主要的大气污染物,对人体健康,自然环境都会产生较大的危害。对人体健康的危害主要体现在损害呼吸道,二氧化氮是一种刺激性气体。对环境的危害主要体现在对水体、土壤和大气可造成污染,氧化氮是酸雨的成因之一,