

低浓度二氧化硫烟气回收

译文集

— 1976 —

大冶有色金属公司中心试验室

低浓度二氧化硫烟气回收

译文集

江苏工业学院图书馆
藏书章

— 1976 —

大冶有色金属公司中心试验室

毛主席語录

无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大推动力。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业，干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

古为今用，洋为中用。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

工业发展，烟囱林立，对大气污染日益严重。据调查世界各地每年排入大气中二氧化硫就有1.5亿吨，美国年排出量为2600万吨，苏联也有2000多万吨，日本仅燃烧石油每年排出量多达1200万吨。二氧化硫毒化大气，造成严重的空气污染，它对人体和动植物的生长很不利，与粉尘结合在一起时尤为显著，危害甚大。

目前国外对低浓度 SO_2 回收的方法很多，但用于工业上的主要方法有氨法（美、日、西班牙），碱性硫酸铝法（英、日），石灰石膏法（美、英、日、瑞典），活性氧化镁法（美、日），亚硫酸钠或亚硫酸钾法（美），苛性钠法（日），催化氧化法（美），干式或湿式活性炭法（日、西德）等。最近据美国冶炼厂污染控制研究协会报导，处理炼铜反射炉烟气有氨洗涤吸收酸化法，氨洗涤双碱法，钠洗涤双碱法，钠洗涤再生法和缓冲 SO_2-H_2S 法等适于工业应用的方法，并认为试验结果良好。

伟大领袖毛主席教导我们：“外国一切好的经验，好的科学技术，我们都要吸收过来，为我们所用。拒绝向外国学习是不对的。当然，迷信外国认为外国的东西都是好的，也是不对的。”为了迎接冶金系统低浓度二氧化硫烟气综合利用经验讨论会的召开，我们编译了一些介绍国外低浓度二氧化硫回收利用的文章。由于思想水平所限，仅供参考，错误之处希望指出。

目 录

一、日本钢管公司排烟脱硫装置的发展	
——石灰石膏法、氨硫酸铵法、氨石膏法	1 - 16
二、废气的脱硫方法	
——硫酸铵法	17 - 21
三、由低浓度二氧化硫制高浓度二氧化硫的方法	22 - 24
四、TEC/IFP 排烟脱硫方法	25 - 28
五、冈山冶炼厂酸厂尾气脱硫	29 - 37
——碱性硫酸铝石膏法	
六、IHI-CHEMICO 法大型排烟脱硫装置概况	
——氧化镁法	38 - 42
七、采用柠檬酸盐回收 SO_2 试验	43
八、采用二甲基苯胺 (DMA) 回收铜转炉烟气的 SO_2	44 - 45
九、活性氧化锰法排烟脱硫	46 - 54
十、二氧化硫控制的发展	55 - 60

日本钢管公司排烟脱硫装置的发展

——石灰石膏法、氨硫酸铵法、氨石膏法

日本钢管公司多年来一直进行有实用性效果的排烟脱硫方法的探索研究，现已确立了三种方法，并且已经在一些工业部门使用。以下对它们作概要的介绍。

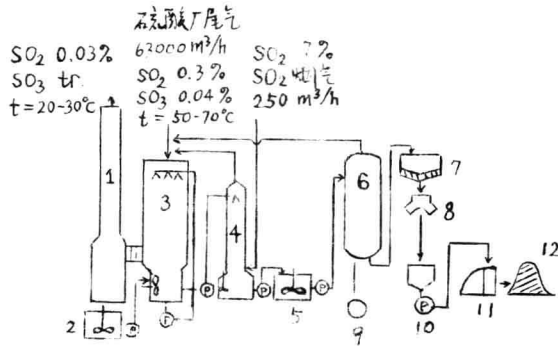
一、石灰石膏法

石灰石膏法是用石灰乳吸收二氧化硫，得到的亚硫酸钙直接由空气氧化生成石膏的方法。它用于本公司硫酸厂尾气中SO₂的回收，自1964年7月投产以来，解决了技术上的各项问题，1965年1月之后直至目前，运行操作都很正常。

1. 装置规模与处理工序

尾气处理能力	63000 标米 ³ /时
尾气中的SO ₂ 浓度	3000 PPM
实际脱硫率	90 ~ 97 %

这套脱硫装置的工序由(1)原料供给工段，(2)气体吸收工段，(3)乳浆PH调整工段，(4)氧化工段，(5)石膏分离工段等五部分组成。总流程图见图1所示。



1. 烟囱
2. 原料槽 CaO 5.5%
3. 吸收塔 PH 10~12
4. PH调整塔
5. 原液槽
6. 氧化塔 t=55°C
7. 浓缩槽
固体浓度 40~50%
8. 多尔科型泵
9. 空压机
10. 乳浆槽
11. 离心分离机
12. 石膏产品 20-25 T/d

图1. 全套装置的总流程图

(1). 原料供给

作为 SO_2 , SO_3 中和吸收剂的石灰, 可以用生石灰、消石灰或石灰石, 但从吸收效率, 付产石膏的纯度及石膏性质考虑, 希望采用纯度高生石灰和消石灰。

该公司是用电石渣作为吸收 SO_2 的原料, 用回收水将其调成乳浆, 使 CaO 浓度调查为 5.5% 后供入吸收塔。

(2) 气体吸收

SO_2 吸收塔是空塔, 安装四段喷嘴, 各段置循环泵 (能力 $100 \text{ m}^3/\text{时}$), 石灰乳浆从 SO_2 吸收塔下部的循环泵经粗滤口喷至塔内。

硫酸厂尾气成分见表1所示。

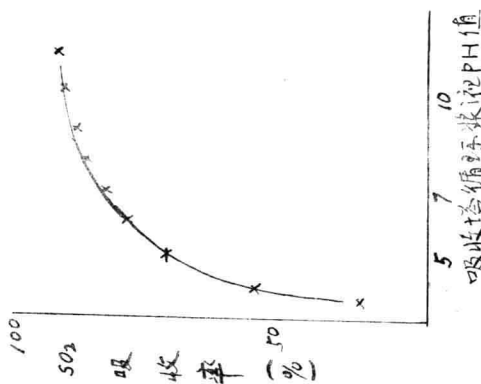
表1. 硫酸厂尾气成分

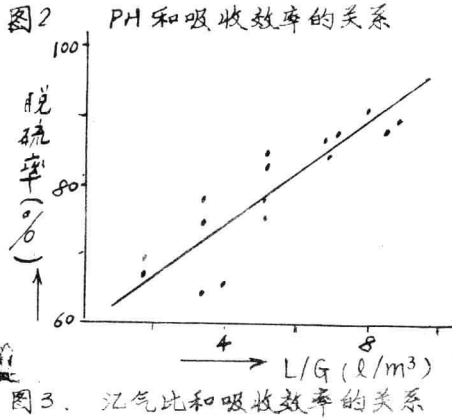
SO_2	SO_3	O_2	N_2
0.3 %	0.04 %	8.4 %	91.3 %

在 SO_2 吸收塔中, 按下式进行反应。



对这种不含 CO_2 的硫酸厂尾气, 要提高气体吸收效率, 操作条件较易掌握, 而且生成石膏的质量也是稳定的。图2所示为 SO_2 吸收塔中的PH和吸收效率之间的关系。





为了保证硫酸厂尾气的脱硫率在90%以上，吸收液的PH值应控制在10~11，只要在SO₂吸收塔中保持良好的气液接触状态，就能进行稳定的作业。

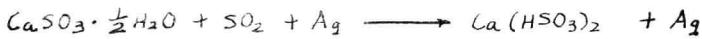
SO₂的吸收效率取决于洗涤塔的类型，液气比，吸收液的PH，石灰乳浆的浓度，原料石灰粒度等因素，液气比和吸收率的关系如图3所示。

此外，为了防止在SO₂吸收塔的某些部位结垢，采用了在对粗滤口和喷射口等进行随时抽查的特殊方法（正在申请专利权）。

(3) PH调查

在SO₂吸收塔中生成的亚硫酸钙的乳浆被送至PH调查塔，从硫酸转化塔的入口处分出一股7% SO₂的气体，用来调查乳浆到达于氧化反应的PH 4。

此时的反应按下式进行。



(4) 氧化

氧化塔是直立圆筒型的空塔，塔下部装配着三个旋转雾化口。

在氧化工段送入压缩空气，所用压力为3.0~3.5 kg/cm²，温度50~60℃，以便经过PH调查后的酸亚硫酸钙乳浆氧化。

其反应按下式进行。



因此从氧化塔生成的亚硫酸会产生少量的 SO_2 ，它可以被引至 SO_2 吸收塔的入口再行处理。

在氧化结晶工段使用 $NaCl$, Mn , Cr 等作为助晶剂，促使石膏结晶的长成；而且原料中所含的杂质中， Al , Mg , C 等会显著地阻碍结晶的长成，因此在操作时必须考虑对此采取充分的措施。

(5) 石膏的分离

由氧化塔流出的石膏泥浆经离心分离机脱水，获得带有水份10%左右的石膏产品。

石膏分离后的滤液进行中和处理，将杂质除去以后，再循环至吸收工段使用。

2. 石灰石膏法用于锅炉排烟

如上所述，石灰石膏法在处理不含 CO_2 的排烟排气方面已积累了七年间的实际经验，但是一般的锅炉排烟等含有 CO_2 ，在用石灰浆吸收 SO_2 的过程中，用碱液进行吸收时会同时发生如下的反应。



PH值越高，这个反应越易进行，在处理锅炉排烟时如图4所示，当PH值在6以上时急剧地吸收 CO_2 。

再则， SO_2 的吸收呈现出近似于 CO_2 的情形，对于锅炉的排烟如图5所示，在PH值小于6时急剧地减弱。

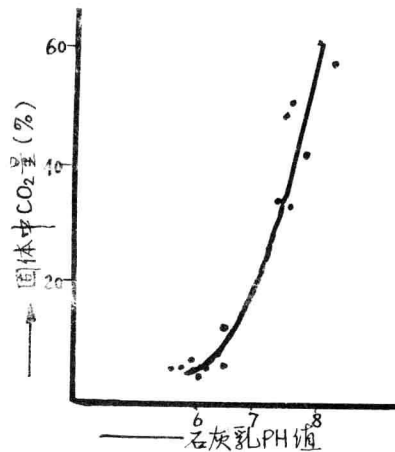


图4. PH值和 CO_2 吸收率的关系

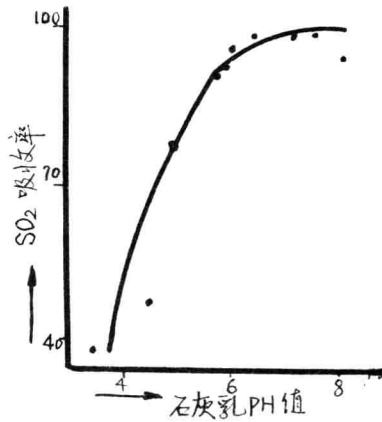


图5. PH值和SO₂吸收率的关系

因此，像锅炉这样的有CO₂共存的情况下的脱硫，PH值的控制成为非常重要的技术条件。

其次，对SO₂吸收率影响比较大的因素是吸收装置的结构上的差异，对于本公司的空塔喷淋方式，泛气比L/G是一个因素，它与SO₂吸收率的关系如图6所示。

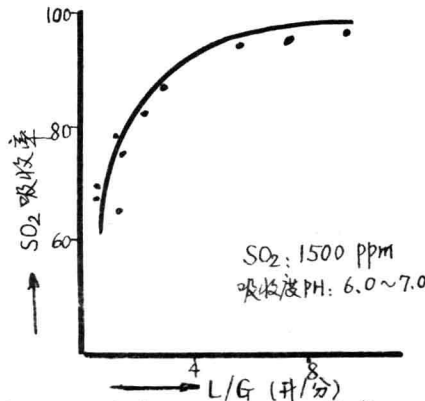


图6. L/G比和SO₂吸收率的关系

1). 予处理

一般的锅炉排烟温度是比较高的，而且烟气中还会有灰尘，特别是碳粒之类。前面已经说过，C是妨碍石膏结晶的，完全使石膏的质量下降，因此力求将它除去是必要的。

按此希望采用充填喷淋的方式冷却烟气，除去杂尘，但本公司采用特殊的空塔喷淋方式也能得到质量良好的石膏。

(2). 运行经过

应用石灰石膏法处理锅炉排烟的实际成效如下。

吸收剂利用消石灰，其成分见表2。

表2. 消石灰的成分

$Ca(OH)_2$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	粒度通过 300目
95.5	0.89	0.10	0.05	0.41	88.6%

图7比在10~25%的范围内变动。

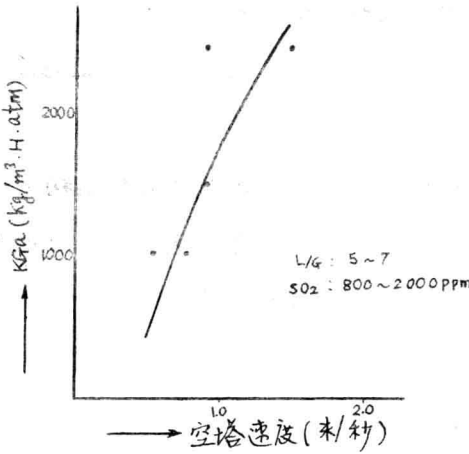


图7. 空塔速度与 KGa 的关系

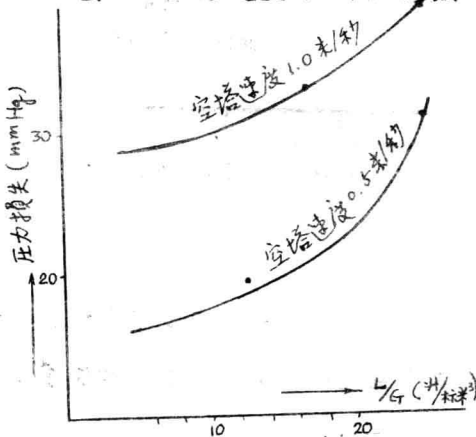


图8. L/G 比与压力损失

如前面图5、图6所示， SO_2 的吸收率主要与PH值以及 L/G 比值这两个因素有关。在吸收塔中采用容量系数大的特殊喷衬口，其特性曲线见图7所示

由于采用空塔喷射方式，SO₂吸收塔中的压力损失非常小，其特性曲线见图8所示。

从吸收工段排出的泥桨成分列表3中。

表3. 吸收泥桨的成分

固液比	CaO	SiO ₂	SO ₃	CO ₂	以固体为100%计称成分比例
10%	40.40	32.49	21.67	0.71	

关于氧化工段，处理硫酸厂尾气时的压力为3.0~3.5 kg/cm²，处理锅炉排烟时的压力为1~2 kg/cm²。还考虑过氧化温度变化的影响，温度越高，氧化速度越快；氧化塔内的压力越高，氧化速度也越快。这些关系如图9，图10所示。

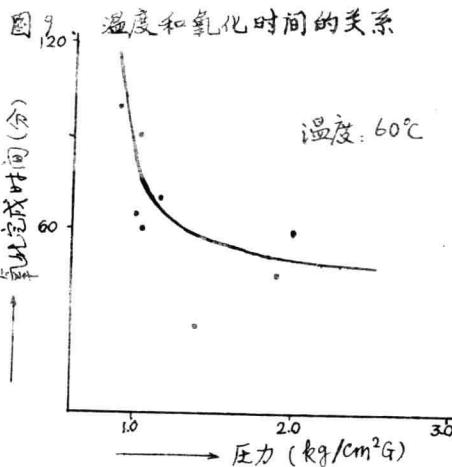
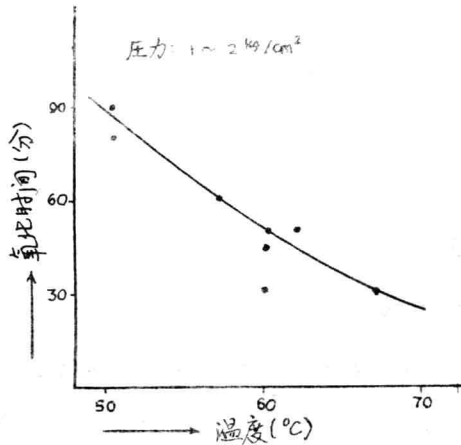


图10. 压力和氧化时间的关系

(3). 石膏产品

制得的石膏产品成分见表4。

表4. 产品石膏成分

CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O
32.3	46.3	0.2	0.2	0.08	0.02	10.0

二. 氨硫酸铵法

此法是利用炼铁厂的特点, 用炼焦炉气中所含的NH₃气将废气中的SO₂吸收除去, 最后回收用于制化肥的硫酸铵。除炼焦炉气以外, 也可以利用沼气、氨气、氨水等作为NH₃的来源。

1. 工序概述

日本钢铁协会共同研制的试验设备在日本钢管公司设置, 处理量为15万标米³/时, 经过大约九个月的运行, 试验极为顺利。

脱硫由(1) SO₂吸收循环工段, (2) 吸收排汽处理工段这两个工段组成, 这套装置的总流程图见图11所示。

(1). SO₂吸收循环工段

烧结厂排出的30万标米³/时烟气中, 有一半15万标米³/时通过电收尘口除尘, 由排风机鼓入烟气冷却塔。烧结的排气温度约为120℃, 温度高则SO₂吸收效率低, 因此在冷却塔中使烟气温度降至60℃左右。

SO₂气体吸收装置采用如图12所示的神工试式气液接触装置。

这个装置是通过倾斜横置的金属网上流过的吸收液的液膜与排气成十字形交叉错流而吸收SO₂的。金属网表面形成极薄的吸收液膜; 而这种液膜又不断地流动, 产生新液面与气流接触, 因此吸收效率非常高。所谓吸收效率高, 就是对于烟气体量G(标米³/时), 只要用少量的吸收液L(升/时)即能奏效, 就是说可使L/G的比值小。

一些普通的湿式脱硫装置的L/G比值为5~20, 而本装置的L/G比值为1~5。吸收液的循环量少则动力耗费降低。此装置的L/G最大设计值为3.3

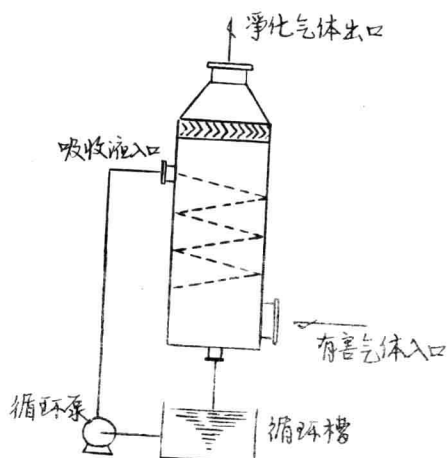


图12: 神工试式烟气吸收装置

，实用上也可能更低。

SO₂ 吸收装置中设置了五段金属网，下面三段上流过吸收液，上面二段上流过补给水。经过 SO₂ 气体吸收装置的烟气中 SO₂ 降至 50 ppm 以下，由烟囱排空。

在 SO₂ 气体吸收塔的下部积存着吸收液，此液体泵至焦炭厂，喷入氨气吸收塔，吸收 NH₃ 而生成亚硫酸铵，再返回到烧结厂的 SO₂ 吸收塔。由于吸收液在烧结厂与焦炭厂之间循环，在此过程中浓度提高，所以从循环系统中排出一部分吸收液进行处理，此外使上二段的补给水流下去经过下三段的金属网，保持吸收液的浓度平衡在 30~40% 的范围内。

抽出的浓度高的吸收液送往下一工段。

烧结排烟，焦炉气的组成如下所示。

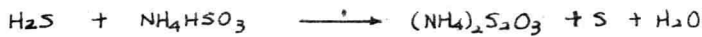
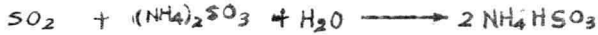
(烧结排烟)

CO ₂	CO	O ₂	SO ₂ + SO ₃	温度	排烟中的水份	含尘量
7.0%	0.5%	11.0%	0.05~0.06%	120°C	130 克/标米 ³	0.2~0.3 克/标米 ³

(焦炉气)

CO ₂	C _m H _m	CH ₄	CO	O ₂	H ₂	温度	NH ₃	H ₂ S
2.0%	4.0%	29.0%	6.0%	微量	56.0%	50°C	9克/标米 ³	5克/标米 ³

气体吸收反应按以下的反应式进行:



(2). 吸收排沉处理工段

由于利用焦炉气中的NH₃, 吸收排沉中除了含有硫代硫酸铵(NH₄)₂S₂O₃之外, 在反应过程中也生成一部分硫酸铵。

此外, 根据吸收条件各盐类的含有率也有变化, 典型的成分如表5所示。

表5. 吸收排沉、硫铵母液成分

吸收排沉		
产生量		2米 ³ /时
成分	(NH ₄) ₂ SO ₄	12%
	(NH ₄) ₂ SO ₃	10%
	NH ₄ HSO ₃	3%
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	5%

硫铵母液		
产出量		1米 ³ /时
成分	(NH ₄) ₂ SO ₄	40%
	H ₂ SO ₄	5%

排沉处理工段又分为氧化工段、分解工段，中和工段与结晶工段等几个部分。

在氧化工段直接鼓入空气使吸收排沉氧化，随此PH值渐渐降低，产生 SO_2 ，且硫磺析出。同时氧化速度也减慢。为了防止由此引起的PH值下降，一边添加 NH_3 ，一边进行空气氧化。操作条件控制PH 6~7，氧化塔的压力 5 kg/cm^2 ，液温 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 。在此工段，吸收排沉中的 $(NH_4)_2SO_3$ ， NH_4HSO_3 被氧化为硫酸铵。但硫代硫酸铵并不被氧化而送至下一工段。氧化工段的反应按下式进行。



由氧化塔出来的吸收液进入分解塔，为使硫代硫酸铵分解而加进硫酸，且所加的硫酸要有少许过量。此时产生 SO_2 气体，鼓入空气将其驱出。析出的硫磺溶于吸收液中而送入下一个中和工段。在分解工段的反应按下式进行。



从分解塔出来的吸收液中含有过量的硫酸。让其与焦炭厂的硫酸铵饱和液所收集的硫铵母液相混合，用 NH_3 中和游离硫酸而生成硫酸铵。这时的反应按下式进行：



由于中和后的吸收液中含有硫磺及淤渣，所以在送至结晶工段之前要过滤除去。采用以硅藻土为助滤剂的预冻层过滤器，连续排出系统之外。

从过滤器出来的澄清吸收液存于貯槽中，再送往结晶工段。结晶器是由蒸气加热的真空蒸发器，蒸发器由气压冷凝器与蒸气喷射器构成，在真空度为 350 mmHg 的条件下操作。液温由加热器加热至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 。

由于水分的蒸发使吸收液浓缩而结晶析出硫酸铵，经过离心分离机使硫酸铵与吸收液分离，成为产品。分离液返回至结晶工段。

2. 关于回收硫铵

回收硫酸铵的成分如表6所示。同标准的硫酸铵相比较，在成分上没有问题，肥效试验确认其完全能够作为化肥使用。