

国外石油化工三废

2. 废气、废渣处理

上海科学技术情报研究所

前 言

石油化学工业是五十年代迅速发展起来的新兴化学工业，其发展速度大大超过了工业发展的平均速度，在国民经济中占有十分重要的地位。但是该工业排出的废水、废气、废渣的污染日趋严重，已成为资本主义国家难以摆脱的公害问题。近年来，尽管他们在分析、测试、处理方面采取了一些技术措施，但由于资本家追逐高额利润和生产的严重无政府状态，他们“大利大干、小利小干、无利不干”，故不可能根本解决这个社会问题。

我国也正在大力发展石油化学工业，一批批石油化工装置正在陆续兴建，对于国外发展石油化工的教训必须引以为戒，为全国人民着想，为子孙后代造福。为了配合我国石油化工的迅速发展，遵循毛主席关于“一切从人民的利益出发”、“洋为中用”的教导，我们与化工局一起，组织了上海试剂一厂、燎原化工厂、上海市政设计院、上海化工学院和上海化工专科学校、上海染料化工十厂等单位的同志，在上海图书馆的热情支持下，查阅了近五年来的有关文献，汇集了国外石油化工三废的文摘近一千条，并在此基础上，编译了“国外石油化工三废”一书。全书共分四册：1. 综述；2. 废气、废渣处理；3. 废水处理；4. 分析测试技术。以供从事石油化工战线和给排水系统的同志们参考。在编写第二、第三分册时，还得到上海第一医学院卫生系主动提供的废气、废水的标准资料，在此表示感谢。由于我们的水平有限，错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

一九七四年四月

国外石油化工三废

2. 废气、废渣处理

*

上海科学技术情报研究所出版

书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 7 字数: 182,000

1974年4月第1版 1974年4月第1次印刷

印数: 1—6,800

代号: 151634·173 定价: 0.80 元

(只限国内发行)

目 录

第一部分 废气处理

一、序言	(1)
二、排烟脱硫	(1)
(一) 湿式法	(3)
(二) 干式法	(11)
(三) 中小型企业SO ₂ 废气处理	(12)
三、氮氧化物(NO _x)的处理	(14)
(一) 吸收法	(15)
(二) 还原法	(16)
(三) 吸附法	(16)
(四) 排烟脱硫同时去除氮氧化物	(17)
(五) 固定燃烧装置中氮氧化物的抑制	(18)
四、粉尘处理	(19)
(一) 集尘除尘装置	(19)
(二) 各种集尘装置的选择	(28)
(三) 石油化工厂除尘装置实例	(29)
五、恶臭及有害气体的处理	(31)
(一) 恶臭来源	(32)
(二) 防止恶臭方法	(33)
(三) 氯、氯化氢及硫化氢的处理	(39)
六、燃烧法(火舌管)处理可燃性气体	(47)
七、装置的防腐蚀	(54)
(一) 树脂衬里防腐蚀	(54)
(二) 耐腐蚀金属材料的使用	(56)
(三) 燃烧炉及废热锅炉的高温气体腐蚀	(56)
附表 1. 苏联车间空气中有害物质的最高允许浓度	(59)
附表 2. 苏联居民区大气中有害物质的最高允许浓度(1971 年)	(65)
附表 3. 苏、美、日车间空气中有害物质最高允许浓度	(68)

第二部分 废渣处理

一、石油化工厂固体废物的来源和种类	(69)
二、废水处理污泥的种类与发生量	(69)
(一) 污泥种类	(69)
(二) 各种污泥的发生量	(69)

三、国外污泥处理方法概况	(70)
四、污泥的预处理	(71)
(一) 混凝剂及助滤剂	(72)
(二) 浓缩方法	(73)
(三) 脱水	(76)
五、污泥的焚烧处理	(86)
(一) 多段炉	(86)
(二) 流化床焚烧炉	(89)
(三) 回转窑炉	(92)
(四) 焚烧灰的利用	(94)
六、污泥处理的湿式空气氧化法	(94)
七、污泥的综合利用	(97)
(一) 活性污泥的利用	(97)
(二) 化学污泥的回收利用	(102)
八、其他固体废弃物的处理	(103)
(一) 处理方法	(104)
(二) 高分子废弃物焚烧处理	(104)
(三) 高分子废弃物的其他利用方法	(108)

第一部分 废气处理

一、序 言

近年来,随着经济的成长,能量的变革,大气污染的种类及数量急剧增加,公害的防止已成为当务之急。

大气污染物的形式有固体、液体、微粒、气体有害物质及这些混合物的烟雾等。多数系指燃烧不完全生成的微炭粒,燃烧过程中氧化生成的 SO_2 , SO_3 , CO , 碳氢化合物, 高温氧化反应生成的 NO_x 及 H_2S , Cl_2 。

目前美、欧、日本的大气污染很严重,世界上出了名的大气污染例有英国伦敦 1952 年 12 月由于粉尘、 SO_2 气体等影响,连续发生 5 天的烟雾事件,因雾覆盖,引起气候恶化及可视程度降低至 10 米以下,结果有 4,000 人死亡。1962 年又重复发生类似事件。1950 年墨西哥波多里格气体工厂发生操作事故,排出大量 H_2S , 使 320 人急性中毒, 22 人死

亡。1964 年日本富山市某厂发生跑氯事故,以及最近以石油联合企业为代表的污染物^[1]影响。

各种大气污染物质中,目前各国最重视 SO_2 及 CO 、氮氧化物的处理,并制定标准进行限制,有关各国的排出标准见附件。

石油化学联合企业的大气污染发生源有二个:

1. 锅炉、加热炉、流动催化裂解装置的催化剂再生塔及废气燃烧烟道排烟发生设施中的硫氧化物、 CO 、粉尘、碳氢化合物、 NO_x 等。

2. 有关树脂、橡胶、塑料制造工厂中发生的有害物质、有害气体及恶臭。

本文就上述物质的国外处理方法作一报道。

二、排 烟 脱 硫

二氧化硫为具有窒息性臭气的气体,在石油化学工业中,主要系燃烧重油时生成,当受到光氧化反应时逐步生成三氧化硫,并吸收水分形成硫酸雾,促进了烟雾的发生。二氧化硫对人体的影响见表 1。

美国大气中二氧化硫浓度标准为:

① 注意级: 24 小时平均 300 微克/米³ (0.3 ppm)

② 警戒级: 24 小时平均 1000 微克/米³ (0.6 ppm)

③ 紧急级: 24 小时平均 2100 微克/米³

表 1 二氧化硫对人体的影响

浓度 (ppm)	生 理 作 用
0.03~1.0	开始有感觉
3	容易感觉
5	8 小时内的最高允许浓度
6~12	刺激鼻喉并咳嗽
20	刺激眼睛的最低浓度
50~100	1 小时内的最高允许浓度
400~500	呼吸困难, 对生命有危险
1,350	鼠类吸入后死亡
10,000	不能呼吸, 并于数分钟内皮肤发生炎症

(0.8ppm)

日本 1969 年 2 月发表的环境标准数值为(各地区有修正值):

① 一年内每小时值在 0.2ppm 以下, 占总时间数的 99% 以上。

② 一年内每小时平均值在 0.05 ppm 以下的日数占总日数的 70% 以上。

③ 一年内单位小时值在 0.1ppm 以下的时间数, 占总时间数的 88% 以上。

④ 一年内单位小时的年平均值不超过 0.5 ppm。

⑤ 某一地点在一年间, 根据大气污染防治法规定, 必须采取紧急措施程度的污染日数不超过 3%, 并不得连续在 3 天以上。

防止硫氧化物公害的方法有四种:

① 采用低硫原油及天然气

② 高烟囱扩散

③ 重油脱硫

④ 排烟脱硫

低硫原油的价格高; 高烟囱扩散不是根本的方法; 重油脱硫须使用高价的氢, 建设及运转经费大。(脱硫效率: 直接脱硫法 70~80%, 间接脱硫最大 50% 左右), 排烟脱硫装置则可以经常保持脱硫率在 90%, 常压操作。较重油脱硫经济有利, 故世界各国着眼于排烟脱硫的开发和研究。

排烟脱硫最早的方法是 NaOH 吸收法, 可以回收副产物 Na_2SO_3 。之后, 由于各种不同吸收剂的产生, 因而出现回收各种不同副产物的方法。目前排烟脱硫方法已达 50 余种^[4, 56], 主要分干式及湿式法二种。干式法的特征是脱硫后的排气温度在 100°C 以上, 有利于烟囱扩散, 但建设费用、占地面积及动力消耗较大。湿式法的脱硫率相当高, 装置小, 建设费低, 操作容易, 适用于 SO_2 浓度高的废气。但废气扩散差, 易造成局部地区公害, 最近湿式法已注意到排烟温度低的不利因素, 已采用第二燃烧器, 即用 2~3% 的锅炉燃料, 再加热废气使温度达 100°C

以上。

湿式法中最受注意的是 Wellman-Lord 法, 它是以亚硫酸钠或亚硫酸钾作吸收液, 在 60°C 左右洗涤燃烧废气及吸收二氧化硫气体生成亚硫酸氢钠溶液, 亚硫酸氢钠再生为亚硫酸盐及 SO_2 , 亚硫酸盐作循环吸收用, 浓二氧化硫气体回收利用制液体二氧化硫或通过接触法制 98% 硫酸。

其他排烟脱硫法有活性炭法等。日本 1970 年活性炭产量约为 6,000 吨, 但一个每小时处理 15 万米³废气的试验工厂, 活性炭一次装载量约为 100 吨以上, 故采用活性炭法, 其经济性受活性炭的价格及寿命的支配, 如无法获得价廉吸附性能卓越的活性炭, 就不能采用此法。

以氢氧化钠吸收二氧化硫气体的亚硫酸钠回收法吸收效率好, 建设费及动力消耗少, 吸收装置采用填充塔、湍流塔、错流吸收器、喷射洗涤塔等, 但目前国外已发生亚硫酸钠生产过剩的现象。

MKK 苛性循环法为解决亚硫酸钠过剩问题的方法, 亚硫酸钠、亚硫酸氢钠以消石灰苛化回收氢氧化钠, 生成的亚硫酸钙沉淀分离、过滤颇易, 现正计划建设实用规模的工厂。

石灰石膏法: 为美国感兴趣的方法, 以石灰石粉末吹入燃烧室脱硫(干式石灰法), 已有大规模实用试验结果的报道。但原料石灰石的性质、粉碎度与脱硫效率有很大关系, 同时飞灰增加、集尘困难。用石灰水 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 洗涤的湿式法, 由于锅炉废气中有多量的 CO_2 生成 CaCO_3 , 故石灰的消耗比理论量多, 并须防止吸收装置内垢的生成。防止垢生成的办法是把吸收塔供给液的 pH 控制在酸性, 但 SO_2 吸收效率降低。如吸收装置采用 2 段操作, 即 1 段为酸性, 第 2 段为中性或碱性操作, 则 CaCO_3 可减少, 但结垢故障仍然是一个问题。

表2 各种排烟脱硫法

方 法 名 称		使用媒介物	副 产 品	发 明 单 位	备 注
干 式 法	Reinluft 法	活性炭	浓 SO ₂ 气体	西德 Reinluft 公司	有活性炭处理问题, 易起火燃烧
	碱性氧化铝法	粒状碱性氧化铝	H ₂ S	美	有催化剂制造的问题
	孟山都法	V ₂ O ₅	70% H ₂ SO ₄	美	设备腐蚀问题
	东工大法	V ₂ O ₅ -K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	东工大	副产品处理问题
	催化剂吹入法	V ₂ O ₅	CaSO ₄	美	催化剂再生问题
	炉内添加法	CaCO ₃	CaSO ₄	美 NAPCA-TVA	锅炉的维护问题
	气化脱硫法	CaO、MgO	H ₂ S		
	熔融盐法	LiCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	H ₂ S	美	高温材料、催化剂价格问题
谢耳法		SO ₂	荷 BIPM		
半 干 式 法	氧化锰法(1)	MnO	(NH ₄) ₂ SO ₄	日本三菱	
	氧化锰法	MnO	(NH ₄) ₂ SO ₄	美	
	活性炭吸附法	活性炭	20% H ₂ SO ₄	日本日立	
湿 式 法	Sulfacid 法	炭载体催化剂	15% H ₂ SO ₄	西德	副产品处理问题
	石灰乳法	水+CaCO ₃	Ca ₂ SO ₄	英	废气扩散差, 已停止
	NH ₃	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ SO ₄		白色排烟问题
	液相氧化稀硫酸法	FeSO ₄	15% H ₂ SO ₄		
	再生碱法	Ca(OH) ₂ , NaOH	CaSO ₄	日本三菱化工机	
	Wellman-Lord 法	K ₂ SO ₃ 或 Na ₂ SO ₃	纯 SO ₂	美	
	神奈川工试法	海水	无	日本	吸收水的处理问题
	Chemico 法	MgO	稀 SO ₂	美	
	Baco 法	NaOH	Na ₂ SO ₃	瑞典	
	白云石吹入法	CaCO ₃ 泥浆	CaSO ₄	美	

氧化镁法有 Grillo 法、Chemico-Mgo 法, 以氧化镁作吸收剂。氧化镁从菱镁矿制造获得, 由于 $MgSO_3$ 焙烧会引起二次公害, 故经济价值不大。

接触氧化法及其他固体催化法有用催化剂使二氧化硫氧化成三氧化硫的 Monsanto 法等, 用于处理低浓度 SO_2 是不经济的。

上述各法用于小规模工厂的排烟脱硫并不经济, 小规模工厂可考虑使用含硫 0.5% 以下的灯油或重油。

各种排烟脱硫的方法示如表 2^[7~10]。其消耗定额的对比列于表 3。

兹列举 WL 法, 碱液吸收法, 副产石膏法(以上为湿式)及活性氧化锰法(干式)。

(一) 湿 式 法

1. Wellman-Lord 法^[11~14]

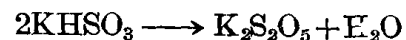
由 Wellman-Power Gas 公司于 1966 年完成基础研究后, 于 1967 年进行 4,000 米³/时的实验工厂运转, 1969 年日本进口该技术。

(1) WL-K 法是以亚硫酸钾作吸收液, 其流程示于图 1。

1) 洗涤吸收 以亚硫酸钾的浓溶液作吸收液, 把废气中的 SO_2 吸收, 除去率达 90% 以上。



2) 浓缩分离 出吸收塔的吸收液, 主要成分是 $KHSO_3$, 溶液经冷却, $KHSO_3$ 以 $K_2S_2O_5$ 形式结晶分离, 母液返回吸收塔。



各种方式的排烟脱硫的药品费、蒸气费、燃料费及回收物的收入的对比见表 3。^{*[15]}

1) 再生回收: $K_2S_2O_5$ 结晶溶于微量水, 因蒸汽加热分解放出 SO_2 , 生成的 K_2SO_3

表 3 各种排烟脱硫法消耗定额

方法名称	A. 药品费				B. 蒸汽、燃料费				合计 A+B	C. 回收物				差额 C-(A+B) 元/公斤S
	药品名	单价 日元/公斤	使用量 公斤/公斤S	价格 日元/公斤S	蒸汽 公斤/公斤S	燃料 公斤/公斤S	单价 日元/吨	成本		品名	单 日 元 /公斤S	数 量 公斤/公斤S	收入 日元 /公斤S	
活性炭法 (固定床)	活性炭	250 250	1/30 1/80	8.3 3.1	—	0.55	8,000	4.4	12.7 7.5	73% H ₂ SO ₄	2.5	4.0	10.0	-2.7 +2.5
活性炭法 (移动床)	活性炭	250	~1/10	25.0	—	?	?	?	25	浓 H ₂ SO ₄	6.0	3.0	18.0	-(7.0+?)
活性锰 CDAP-Mn 法	硫酸锰 NH ₃	55 20	1/12 1.08	4.6 20.2	30	— —	800 (500)	24.0 (15.0)	48.8 (39.8)	硫 铵	10	4.0	40.0	-88 (+0.2)
Wellman Na 法	NaOH	23	~1/10	2.3	16	—	800 (500)	12.8 (8)	15.1 (10.3)	浓 H ₂ SO ₄	6	3.0	18.0	+2.9 (+7.7)
Na ₂ SO ₃ 回收法	NaOH	23	2 $\frac{1}{2}$	57.5	溶液回收0 (结晶回收 20)	—	— (500)	— (10)	57.5 (37.5)	Na ₂ SO ₃ (20%)	12 (16)	3.84 3.84	46 (61)	-11.5 (-6.5)
石灰石膏法	Ca(OH) ₂ H ₂ SO ₄	5 6	-3 0.3	15 2	—	—	—	—	17	石 膏	3	5.0	15	-2.0
MKK 苛化循环法	NaOH Ca(OH) ₂	23 5	1/25 2 $\frac{1}{2}$	1 12.5	—	—	—	—	13.5	石 膏 (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	3	5.0	15	+1.5
Wellman K 法	KOH	60	1/30	2	25	—	800 (500)	20 (125)	22.0 (14.5)	浓 H ₂ SO ₄	6	3.0	18	-4.0 (+3.5)
Cuenico MgO 法	MgO	135	1/10	13.5	—	1/2	10,000	5	18.5	浓 H ₂ SO ₄	6 (6)	3.0 (2.0)	18 (12)	-0.5

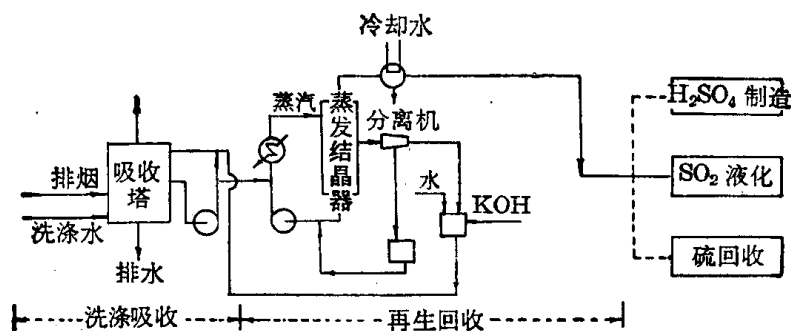


图1 WL-K 法

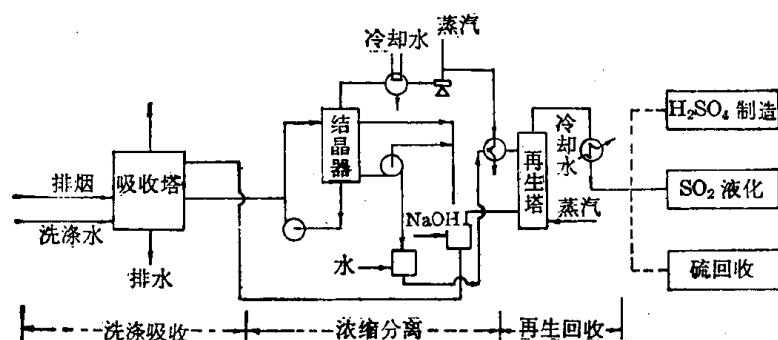


图2 WL-Na 法流程

作吸收液循环使用， SO_2 经脱水后送至回收单位。



WL-K 法的 SO_2 吸收效率高，但再生回收中释放 SO_2 须要大量蒸汽，故现在采用 WL-Na 法。

(2) WL-Na 法 以亚硫酸钠作吸收液，其流程见图 2。

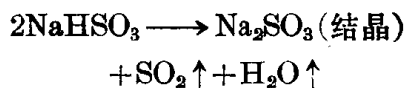
1) 吸收 吸收液采用近饱和的亚硫酸钠溶液，在温度 60°C 左右吸收气体中的 SO_2 。

含 SO_2 气体的废气经设置于吸收塔下部的预洗塔进行洗涤后，气体中的飞灰及 SO_3 大部分在废水中除去，预洗塔洗涤后的气体，在吸收塔内按如下反应，以 Na_2SO_3 溶液把 SO_2 气体吸收除去 90% 以上。



2) 吸收液再生 吸收了 SO_2 的吸收液送入蒸发结晶器，以蒸汽加热至 100°C 左右，使吸收的 SO_2 以气态回收， Na_2SO_3 结晶析出，经过滤分离后，结晶再溶解于水作吸收

液循环使用，蒸发器内的反应如下：



硫酸制造：从吸收液再生发生的 SO_2 气体经冷却分离水份后，与空气混合送入接触硫酸装置，由于 SO_2 气体中不纯物仅仅是水，浓 H_2SO_4 纯度极高；在硫酸制造装置中未反应的 SO_2 废气，返回 WL 法吸收部分进行处理，故转化器的转化率不必过高，不须二次接触装置，操作运转及设备构造简单紧凑。

本法的特征为：① 吸收液循环使用，药剂损失极小；

② 吸收液对 SO_2 的吸收能力很高，液体循环量少，泵容量小；

③ 除结晶分离、再溶解外的工序均属溶液处理，固体工程极少；

④ 副产品浓硫酸纯度高；

⑤ 占地面积少；

⑥ 在已设置的设备周围如无空地时，仅吸收塔设置于烟囱旁，其他设备可安装于适当的场地；

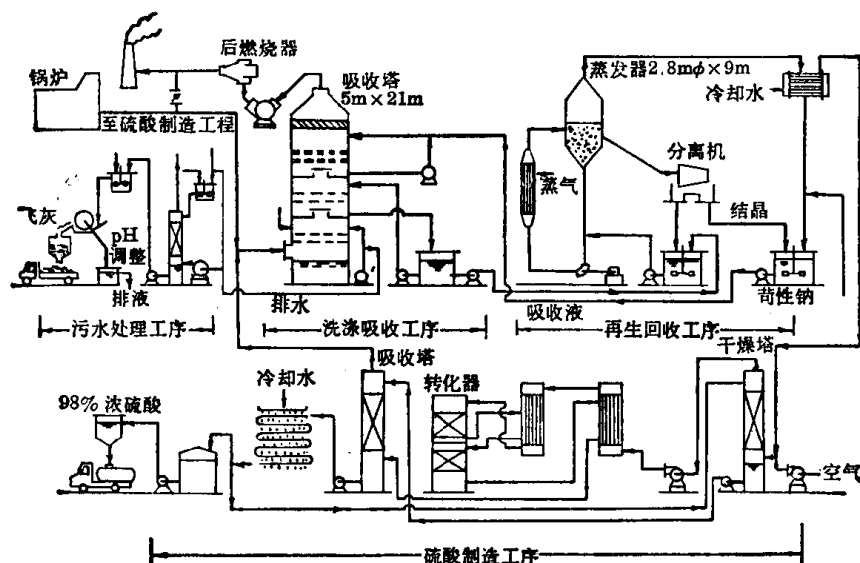


图3 日本千叶合成橡胶厂脱硫装置流程图

- ⑦ 没有二次公害;
- ⑧ 建设费、运转费便宜;
- ⑨ 能适应负荷的波动,可以连续运转;
- ⑩ 操作方便,操作人员少;
- ⑪ 脱尘率高,不须电除尘设备。

本装置的实例: 日本合成橡胶千叶工厂(图3)。

锅炉能力: 130吨/时×2只
 重油使用量: 1.2亿升/年
 重油含硫: 约4%
 废气处理量: 20万标准米³/时
 二氧化硫浓度: 入口2,090ppm
 出口200ppm
 废气温度: 入口160℃
 出口60℃
 烟囱入口130℃
 脱硫率: 90~95%
 运转时间: 8,000小时连续运转
 硫酸品质: H₂SO₄98%,符合日本JISK 1302标准
 建设费: 约8亿日元
 占地: 1,500米²

1) 吸收设备 每台130吨/时锅炉配一台10万标准米³/时的吸收塔,塔截面为正方形,内设几块塔板,塔下部由除尘及冷却的预

洗塔组成,废气从连接锅炉空气预热器及烟囱的烟道中间引出,进入吸收塔以吸收液洗涤进行前述的脱硫反应后,由塔顶引风机经再加热装置送入烟囱下部。

2) 吸收液再生设备 在吸收塔吸收SO₂的吸收液,以泵送至距离约50米的再生设备——蒸发结晶器,结晶器为2台,附循环泵及加热管,双效操作,把吸收液中的亚硫酸氢钠加热至100℃左右,SO₂放出,加热时,因同时有水分蒸发,液体量减少,溶解度比NaHSO₃小的Na₂SO₃结晶析出。

析出的结晶以离心分离机分离,再溶解返回吸收塔,结晶器顶部出来的是水蒸汽及SO₂的混合物,以冷凝器冷却至60℃左右,水被凝缩,残存的气体为含SO₂90%与水蒸汽10%的混合气体,送往邻接于再生装置的硫酸制造装置。

3) 排水处理装置 该排烟脱硫装置附有处理飞灰及COD的氧化装置、沉降分离装置、pH控制装置、污泥去除装置,使符合于废水处理的水质标准。

4) 白烟对策 湿式排烟脱硫装置的问题之一是:处理后的气体被增湿冷却后,废气温度下降,出烟囱的扩散效果差,同时发生白烟。WL式排烟脱硫装置在导管上设置了

保护烟道的再热器，提高排烟的大气释放温度。

5) 脱硫率的控制 在吸收塔出入口的烟道,设置 SO_2 计测器,以控制脱硫率。泵发生故障,吸收液瞬时断绝时,因塔内仍有滞留液,故短期内不会引起脱硫率的降低。平衡槽等的容积须考虑留有充分余地,蒸汽、 NaOH 的使用量应有相当幅度的变动范围。

6) 事故对策 为避免 WL 式排烟脱硫装置因事故发生停车,故需要经常贮藏一天以上的低硫重油量。

运转情况: 千叶工厂自 1971 年 6 月开始运转,硫份范围 2~4.2%,通过吸收塔出入口 SO_2 的计测得知,脱硫率在 90% 以上,同时不用担心腐蚀问题。

NaOH 与 SO_2 生成的 Na_2SO_3 是作为媒介物进行 SO_2 的吸收及脱吸,一般从理论上来说应无损失,但因废气中含有氧气,把 Na_2SO_3 氧化为芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$),导致 NaOH 的损失,故 NaOH 使用量与 SO_2 量无关,但受废气中氧量的影响。现在日本正实施采用抗氧剂,以期减少 NaOH 的消费量。其运转数据见表 4 所列。

表 4 各种重油的运转数据

	含 S2%	含 S3.5%	含 S4.2%
气体量(标准米 ³ /小时)	100,000	170,000	100,000
吸收塔入口 SO_2 浓度(ppm)	500~700	1,100~1,600	1,300~1,700
吸收塔出口 SO_2 浓度(ppm)	50~100	100~150	120~200
吸收塔出口液体 pH	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5~6.0
NaOH 补充量(公斤/小时)	100	160	100

WL 法的经济评价: (1) WL 法的脱硫率在 90% 以上,可用于高硫份燃料的排烟脱硫,例如使用含硫 4% 的重油,经本法处理后可匹敌于含 0.4% 的低硫重油。但仍须注意 SO_3 的露点,粘度上升时的雾化,钒等重金属的化学侵蚀等问题。千叶工厂现正计划使用

含硫 4.2% 的重油,今后如使用减压渣油(含 S6%),则将获得更高更经济的脱硫效果。

(2) 影响建设费用提高的主要材料是 FRP (纤维增强塑料) 及不锈钢等特殊合金。

2. 碱液吸收法^[16]

NaOH 吸收 SO_2 气体制亚硫酸钠的回收法,操作方便,建设费及动力消耗少,可靠程度高。日本已实施或计划建设的排烟脱硫装置干式法计 5 个,湿式法共 41 个,其中以亚硫酸钠为副产品的设备则约占湿式法的 70%。

碱吸收法有 Baco 法、日本吴羽法等。吴羽法的脱硫费为 540~890 日元/千升,为脱硫方法中最低的一种,其流程如下:

吴羽法碱液吸收湿式排烟脱硫法制无水亚硫酸钠,于 1969 年 2 月开始运转,工程分吸收及结晶二工序,不须蒸发器及蒸发热量,其化学反应及流程见图 4 所示。

(1) 吸收: 排烟经除尘、冷却、调湿、整流后进入吸收塔,捕集大部分硫氧化物,由于在吸收塔内同时进行吸收及水份蒸发,故不须蒸发器及蒸发热量。除尘部分用以减少进入吸收塔的炭污染;冷却及整流可达到保护材料及稳定运转、提高吸收效率的目的;除尘部分捕集的炭粒经过滤器过滤后排出。

(2) 结晶: 吸收液在中和结晶器中添加 50% NaOH 后获得无水亚硫酸钠结晶,通过沉淀浓缩,以离心分离机进行固液分离,滤液复用于吸收塔内的循环,结晶经热风干燥后包装,出干燥器的热风经旋风分离器、湿式除尘塔充分回收 Na_2SO_3 后排出。

吴羽法排烟脱硫效果列于表 5,吸收率可达 98% 以上,排风机出口至烟囱顶端 (50 米) 的通风压力损失示于图 5,计划风量 190,000 标米³/时时的压力损失为 200 毫米水柱。

排烟中 SO_2 浓度为 1,500 ppm 时的消耗定额示于表 6,动力、用水的消耗定额因 SO_2

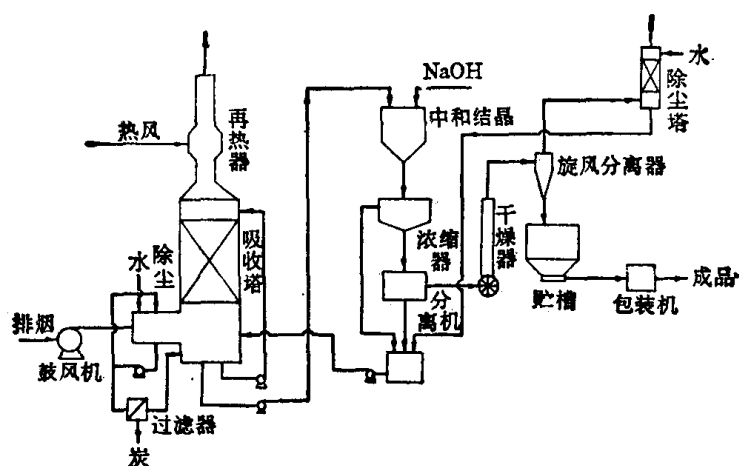


图 4 吴羽法排烟脱硫装置

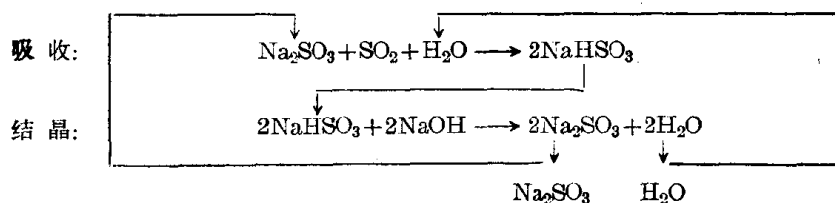


表 5 吴羽法脱硫效果
(排烟量为 186,000 标米³/时)

	入口 SO ₂ 浓度 (ppm)	出口 SO ₂ 浓度 (ppm)	吸收率 (%)
1	1,360	8	99.4
2	1,420	6	99.6
3	1,400	6	99.6
4	1,360	6	99.6
5	1,370	5	99.6
6	1,370	6	99.6
7	1,400	5	99.6
8	1,410	5	99.6
平均	1,390	6	99.6

表 6 无水亚硫酸钠每吨的消耗定额

项 目	定 额
NaOH100%	660 公斤
电	400 千瓦时
用水	18 吨
重油(防止白烟)	229 升
蒸汽	300 公斤

浓度而有变化, 该法因占动力消耗很大比例的排气引风机通风压力损失小, 故动力消耗少。

吴羽法制得的 Na_2SO_3 符合 JIS2* 规格标准(表 7), 为纯白色制品, 抗氧剂一般于添加 15~16 日后追加一次, 可防止纯度降低, 抗氧剂也有加入吸收液中以保持成品纯度的。

运转中注意事项:

① 排烟脱硫中为了防止 Na_2SO_3 氧化, 可以通过减少燃烧剩余空气的方法, 但煤尘量增多, 尘粒径有变化, 增加除尘、过滤的负担。

② 吸收中须控制 pH 及液量, 吸收效率应能适应气体量的波动, 气体量少, 吸收率高, 气体量超过规定时则通风阻力大。

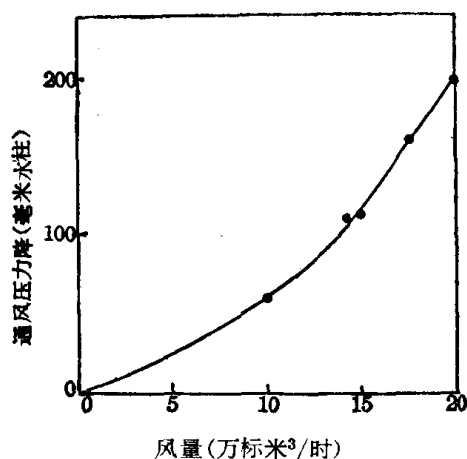


图 5 风量与通风压力降的关系

表7 吴羽法成品规格

	吴羽法 成品规格	JIS 规格 (JISK-1419)	
		1#	2#
Na_2SO_3	95% 以上	97% 以上	90% 以上
Na_2SO_4	4% 以下	2.5% 以下	—
NaCl	0.1% 以下	0.1% 以下	0.5% 以下
Fe	0.02% 以下	0.003% 以下	0.02% 以下
Na_2CO_3	0.1% 以下	0.1% 以下	—
水份	0.2% 以下	—	—

③ 结晶工序因有固体的处理,故比吸收工序麻烦,运转初期时,因结晶器内浆液层的晶种量不多,急剧上升负荷能生成微粒结晶及垢,成为操作故障的原因,晶析能力徐徐上升达到正常状态,有利于校正结晶粒度、循环量、适当的过饱和度、结晶浆液浓度。由于结晶垢附着于晶析器,故2~3月清洗一次,洗涤时不影响吸收工序的运转。

④ 干燥后的固体处理,须注意在输送机上的粘附及洒落情况。

3. 千代田排烟脱硫法^[17,18]

千代田排烟脱硫被称为技术优良,经济性好的新法,在国外载有大幅广告。该法副产石膏。石膏是一个非常稳定的化合物,价格低,有效利用可能性大,不必担心公害问题,目前石膏大部分作磷酸石膏,新的开拓方向为与高密度聚乙烯混合,制发泡用制品,具有易于燃烧处理,带电性小,加工容易等优点,其混合比为:高密度聚乙烯20~30%,石膏量

70~80%。

流程概要见图6。

鼓风机送来的燃烧废气,在冷却器因水的蒸发潜热,冷却至50~60℃后,送入吸收塔底部,顶部淋以稀硫酸(2~10%浓度),吸收除去 SO_2 后的气体放入大气。

吸收了 SO_2 气体的稀硫酸以泵送至氧化塔底,稀硫酸中的 SO_2 在氧化塔内借助催化剂及同时从塔底送入的空气达到充分氧化成为硫酸,硫酸一部分自顶部回吸收塔,一部分至结晶工序。

送入结晶工序的稀硫酸在结晶器与石灰石等钙化合物(电石渣、生石灰粉等)反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,石膏在结晶器内结晶成长后,经离心分离,母液由母液槽返回吸收塔,石膏结晶经水洗、脱水成制品(含10~20% H_2O)。

此法的特征:

(1) 装置简单,操作容易,无特殊设备及控制仪表。

(2) 能适应操作条件的变化,脱硫率不受氧化工序酸浓度、重金属类杂质的影响。改变结晶工序的运转条件,也可控制气体量及 SO_2 浓度变化。

(3) 使用的催化剂(专利)呈溶解均相状态存在,故吸收氧化工序无固体物产生,避免了塔堵塞的故障,可以长期连续运转。

(4) 脱硫率可达98%。

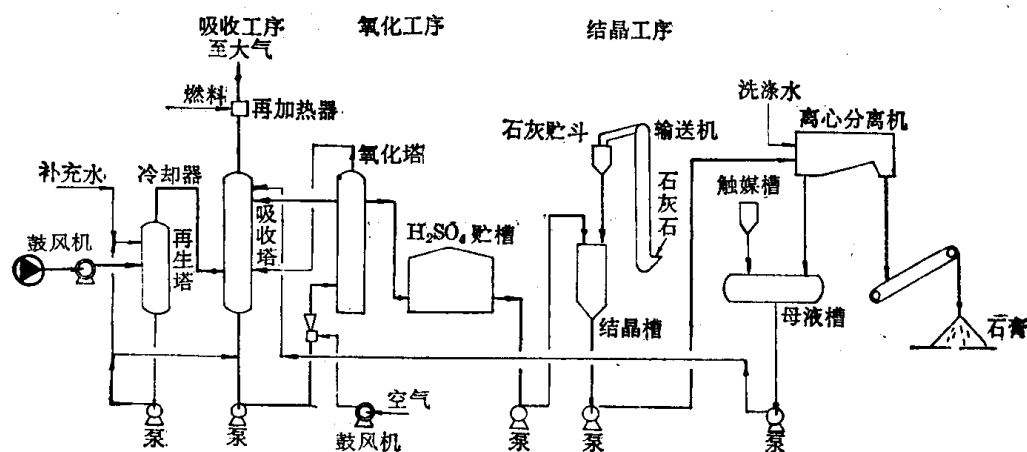
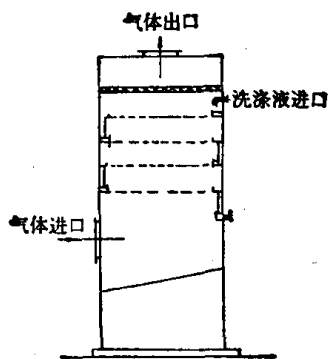
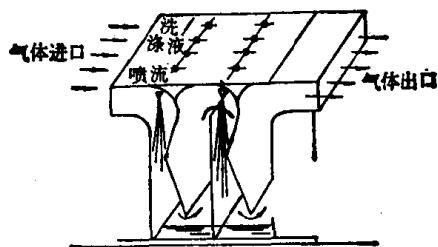


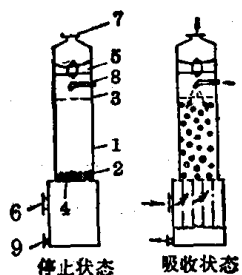
图6 千代田脱硫法流程图



WL 法栅板塔

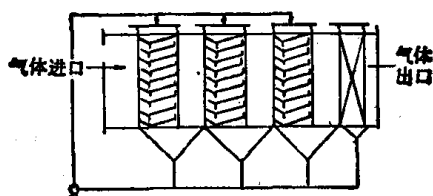


MKK 苛化循环法多段喷流洗涤塔

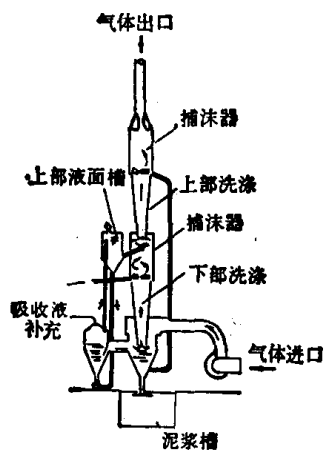


UOP Sulfoxel 法 TOA 塔

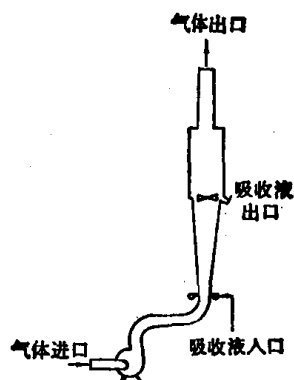
1—塔本体 2—球 3—上部栅 4—下部栅
5—雾滴分离器 6—气体入口 7—气体出口
8—液喷嘴 9—液出口



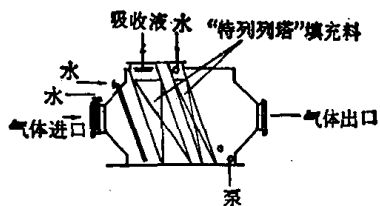
石灰石膏法重工业式错流洗涤塔



Baco 法龙卷型



昭电法倒立文氏洗涤器



新日铁化工机法“育柏克”错流洗涤塔

图7 各种湿式脱硫装置吸收设备形式

(5) 操作温度及硫酸浓度低, 材料选择容易。

(6) 生产中排出的物质, 如使用石灰石时, 则结晶器中除 CO_2 外, 无二次公害发生。燃烧废气中的灰尘与石膏同时排出, 为提高石膏质量, 则在冷却器循环液中加过滤措施。

(7) 建设费、运转费比其他方法低, 使用硫及重金属含量高的塔底减压渣油时, 不须设置特殊的前处理装置(如电除尘器、预洗塔等)。

(8) 吸收氧化及结晶工序可独立设置, 占地面积不大。

(9) 适用于锅炉燃烧废气及炼油厂硫回收装置出来的废气(燃烧 H_2S 成 SO_2 后)处理, 估计脱硫费每吨燃料油为 1,200~800 日元 (3% S, 20~50 万 米^3 /小时废气量)。

千代田法于 1971 年 7 月进行中间试验生产, 处理规模为 1,000 米^3 /小时, 预计 1972 年秋将有第一台工业规模 (30 万标准 米^3 /小时) 装置投产。

各种湿式法脱硫装置的吸收设备形式见图 7 所示。

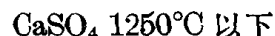
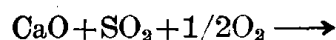
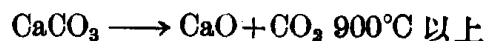
(二) 干 式 法

干式脱硫可分为四大类:

(1) 吸收剂吸收法 代表性的方法有 1) 碱性氧化铝法系采用载有 Na_2O 的多孔质氧化铝吸收剂, 在 300°C 与废气接触反应, 吸收剂以含有 CO 、 H_2 的气体还原, 再生反应中发生的约 15% H_2S 须以 Claus 法回收硫磺。

2) 活性氧化锰法。

(2) 石灰类炉内添加法 把石灰石、白云石粉末或消石灰等以燃烧空气吹入锅炉内进行脱硫的方法:



(3) 活性炭吸附法 以活性炭在水蒸汽存在下, 吸附 SO_2 成 H_2SO_4 , 加热或水洗进行脱吸回收 SO_2 或 H_2SO_4 。

(4) SO_2 氧化为 SO_3 除去法 以氧化铝为载体的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ 催化剂氧化 SO_2 成 SO_3 回收。

上述方法中活性氧化锰法较有发展前途, 介绍如下:

活性氧化锰法为干式(或称半干式)排烟脱硫, 吸收剂采用极易吸收 SO_2 具有独特结晶构造的粉末状活性氧化锰, 副产物为硫酸铵或石膏, 该法始于日本, 1964~1965 年有 3000 米^3 /小时的中间试验规模, 1971 年 1 月四日市有 330,000 米^3 /小时规模的装置投入试运转。

此法具有如下特征:

① 吸收效率高, 脱硫率达 90% 以上。

② 处理气体温度在 100°C 以上, 不影响烟囱的扩散效果。

③ 吸收塔采用气流输送式, 气体的压力损失为 10 毫米水柱, 如包括集尘装置总压力降也只为 150~200 毫米水柱, 鼓风机的动力消耗少。

④ 吸收与再生装置可以分开配置。

⑤ 由于无排水, 故不须防止二次公害的废水处理装置。

⑥ 副产品硫酸铵或石膏的质量好。

流程概要见图 8。以粉末状的活性氧化锰 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作吸收剂 ($x=1.5\sim1.8$, $n=0.3\sim1.0$), 吸收除去废气中 SO_2 , 反应生成物硫酸锰溶于水送至再生工序, 经吹入 NH_3 及加压空气 (5 公斤/厘米²) 再生为活性氧化锰, 同时得到硫酸铵溶液, 活性氧化锰在吸收工序循环使用, 硫酸铵溶液在结晶工序中生成硫酸铵结晶, 废气中含吸收剂的粉尘通过浮选法分离去除。

1) 吸收 主要设备为吸收塔、集尘装

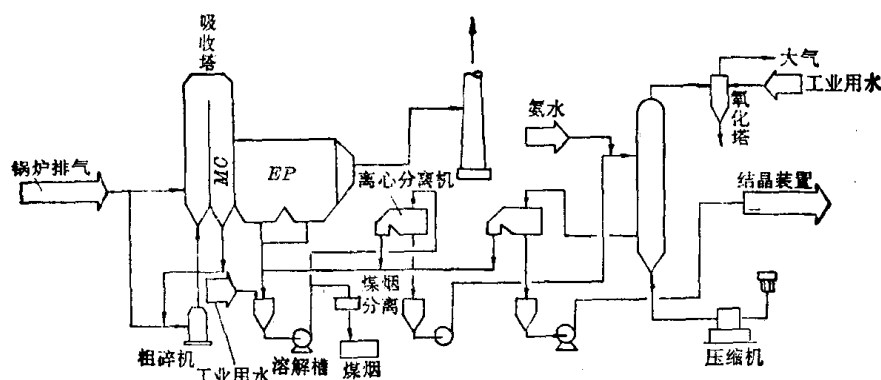
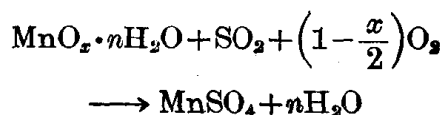


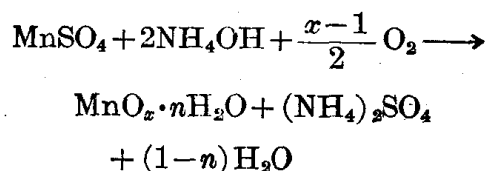
图8 活性氧化锰脱硫法流程图

置、鼓风机、分布器、离心分离机及粉体输送装置、溶解槽等，130~150℃的烟道气以鼓风机送入吸收塔，一部分旁通至分布器，分布器内供给粒度为5~150微米的粉末状吸收剂，由旁通气体吹入吸收塔（150~250克/标米³），与气体混合，并均匀分散，吸收剂在气流中与SO₂及SO₃反应生成硫酸锰。



生成的硫酸锰与未反应吸收剂以组式旋风分离器及电除尘器分离捕集，大部分吸收剂与再生吸收剂一同混合返回吸收塔入口供循环使用，一部分吸收剂（与SO₂当量反应）抽出送至溶解槽加水溶解硫酸锰，未反应吸收剂以离心分离机分离后返回吸收塔。

2) 再生 由氧化塔、压缩机、冷水装置、原料贮槽、母液澄清过滤器等组成。从吸收工序送来的硫酸锰溶液在氧化塔于适当压力下，与空气及氨常温反应，按下式再生为活性氧化锰，同时副产硫铵溶液。



氧化塔为鼓泡塔，从塔底的喷雾器吹入微粒气泡，出氧化塔的空气含有微量氨，经洗涤后排入大气，氧化塔的再生吸收剂系浆状，经离心分离后供给吸收塔，滤液硫铵母液澄清过滤后送至结晶工序。

3) 结晶 主要设备有结晶器、加热管、浓缩器、离心分离机、干燥器、成品仓。硫铵母液在浓缩器浓缩后，在结晶器中按常法制得硫铵结晶，副产硫铵的质量规格为：含氮21.15%；游离酸0.007%；吸附水0.05%；无硫氰酸化合物、砷及硫酰胺；不使用防结剂。

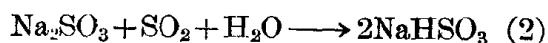
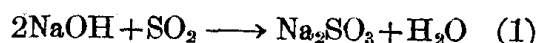
此法较湿式法的建设费及消耗定额高，技术方面困难多，必须作进一步研究。

(三) 中小型企业SO₂废气处理^[19~21]

上述种种方法多属大型锅炉用脱硫装置，小型锅炉废气脱硫宜采用石膏法，NaOH法及活性炭法，现列举中小企业的排烟脱硫方法：

(1) 碱液法（3~6吨锅炉废气）装置构造示于图9。废气由导管进入洗涤塔*1，与泵P₁送来的碱液强制混合，在下部碱水槽气泡化分散，碱水槽内的气体以排风机吸引送入洗涤塔*2，在⑤的部位处经碱洗、⑥处以水洗后放入大气。洗涤器*1的目的为冷却气体，气体中粉尘等异物的去除及使气液反应良好，不仅有利于气体的吸收，废水中和也方便。

废气脱硫与废水中和同时进行的反应为：



(2) 式反应终点的pH值为4.7，不符