

表3 铝热法冶炼大型回收生产数据

炉次号	加料量(公斤)				镍铝合金			收率 (%)
	氧化镍	铝粉	氯酸钾	生石灰	重量(公斤)	镍(%)	铝(%)	
1	500	538	131	75	480	46.80	44.72	73.2
2	700	755	185	105	794	47.59	45.19	87.7
3	700	755	185	105	820	47.39	45.32	90.5
4	700	755	185	105	839	41.10	41.08	92.0
合计	2600	2803	686	390	2933			86.5

注:表2.3氧化镍合镍量以61.5%计。

73.2%。

从表2和表3看出,小型试验与回收生产采用NiO:Al:KClO<sub>3</sub>:CaO = 1:1.08:0.265:0.15(重量比)配比,所得镍铝合金的镍收率在85%以上,废镍剂经过氧化,冶炼所得镍铝合金镍总收率在63%左右,合金的镍铝含量符合要求。

回收镍剂制的催化剂在烯矸加氢中使用,效果比1#镍制催化剂差,与2#镍制催化

剂相近,见表4。

由1#镍制催化剂,每吨成本费高达三万八千元以上,而采用氧化—铝热法回收废镍剂而得的催化剂,每吨成本不到三千五百元,因此,此法在经济上是合理的。

#### 改进方面

用铝热法回收废骨架镍是可行的,在烯矸加氢生产中也是可用的。但耗量较高,劳动强度较大,再者如此反复循环使用,杂质含量不断增多,效果将会逐渐降低。为了克服此缺点,现已研究出改进和解决的办法,就是将氧化镍首先冶炼成粗镍(含铝<2%),然后用电解法将粗镍提纯,再将提纯后镍用于制镍铝合金粉。

锦州岩油六厂添加剂车间供稿

表4 烯矸催化加氢效果比较

项目	1#镍制催化剂	2#镍制催化剂	回收镍制催化剂
催化剂用量 (公斤/吨环丁矸)	80	100—110	110
加氢时间 (时/釜)	4	6	6—7

## 烟气脱硫的稀硫酸吸收法

日本千代田公司发展的稀硫酸吸收法(简称千代田法),是目前在日本用得较广的烟气脱硫方法。该法的第一个工业装置于1973年投入运行,至今运转正常,问题较少,因此引起了普遍的注意。

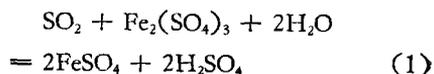
### 化学原理

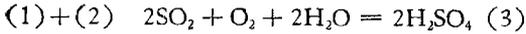
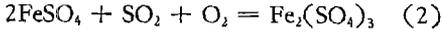
此法的化学原理比较简单,用2—4%的稀硫酸吸收烟气中的二氧化硫,由于在稀硫

酸中加入了三价铁离子作为催化剂,因此提高了吸收效果,被吸收的二氧化硫则氧化成了硫酸。这部分硫酸可以回收利用,可做成石膏。

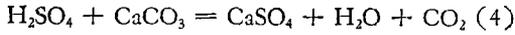
上述吸收过程与生成石膏的化学反应式如下:

吸收:





结晶:



从反应式(1)、(2)、(3)可看出,本法的吸收原理实际上是在氧的参与下通过铁离子的氧化还原循环而实现了二氧化硫的催化氧化吸收。本法在吸收塔后增加了一个氧化塔,目的就是促进未被氧化的二氧化硫与三价铁氧化,并使迴流入吸收塔的吸收液充分被氧所饱和,有利于反应的进行。

### 流 程

千代田法的流程见图。从图中可见,烟道气先在予洗器除尘和降温,然后通至吸收塔,在50—80℃温度条件下以稀硫酸吸收。在吸收塔内,一部分被吸收的SO<sub>2</sub>已氧化成硫酸,余下的则在氧化塔内继续氧化为硫酸。在氧化塔内,同时鼓入空气以促进氧化,此时催化剂的活性也通过氧化而得到恢复。在近期的报道中,氧化塔和吸收塔可并成一个同心园塔,其内层是氧化部分,外层是吸收部分,从外层吸收液用泵打至氧化部分底部,然后在鼓空气的同时由下而上通过氧化部分而

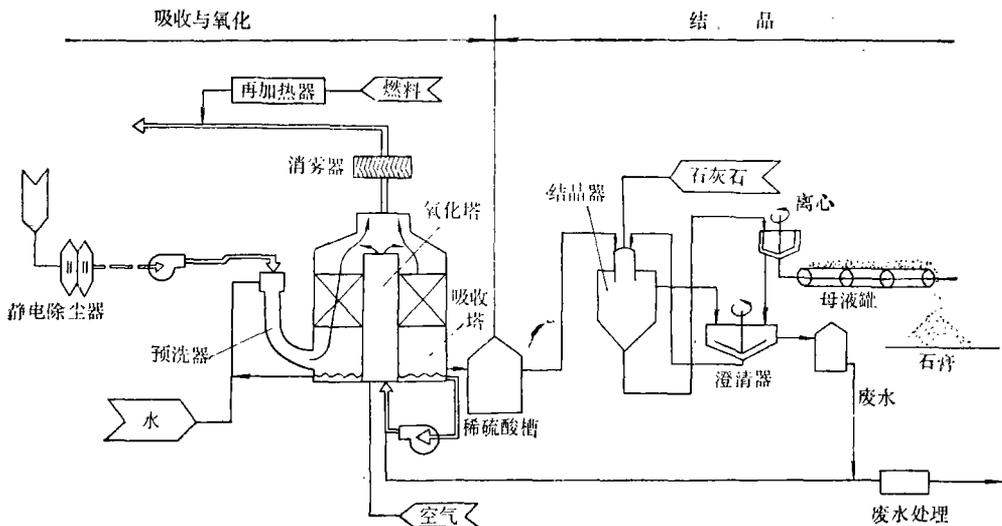
再溢流入外层吸收部分,由于不断生成硫酸,一部分吸收液要送结晶器,加入石灰石生成石膏。从吸收塔出来的烟气通过除雾器除雾,经过再加热而排至大气中。

### 发 展 概 况

千代田法的优点是安全、操作简单、二次污染少。由于所用的吸收剂是稀硫酸,运行时没有堵塞和结垢之类的问题。缺点是吸收塔较大,由于吸收液周转量大,要用较大的泵,耗费的电能较多。

日本目前已投入运行的最大的千代田法装置是北陆电力公司福井工厂,35万千瓦机组的烟气脱硫装置,处理气量达105万标米<sup>3</sup>/时,吸收塔用的是 Tellrette 填料塔,吸收液浓度范围2—4%,空速1米/秒,液气比L/G为55—60升/立方米,二氧化硫进口浓度约1600ppm,出口60ppm左右。

目前国外已投入运行的烟气脱硫装置已达100个以上,其中以美、日两国居多。在各种方法中,则以石灰石-石灰法用得最多,因为石灰石-石灰法发展最早,积累的经验较多,目前发展情况看,并不表明它一定比其他方法优越<sup>[6]</sup>。千代田法操作方便,能适应锅



千代田法流程图

炉的负荷变动,吸收塔没有堵塞问题,运行管理人力较少。当然,千代田法成功和推广应用,还取决于付产品稀硫酸的出路。

目前国外工业烟气脱硫装置投资费用都比较庞大,同时也视各工厂的具体条件不同而有较大出入,同一种方法,在甲厂应用显得经济上比较可取的,到乙厂便未必如此。日本北陆电力公司富山工厂用千代田法处理排气量 75 万标米<sup>3</sup>/时。(25 万瓩)的脱硫装置,投资为 733 万美元;美国海湾动力公司 Scholz 工厂,估算一个 50 万瓩烧煤的电厂烟气脱硫装置,需要投资费用则达 3800 万美元,二者差别较大。在美国,一个 50 万瓩的电厂,如用石灰石-石灰法或其他方法处理烟气脱硫,一般投资费需要 4 千—5 千万美元左右,都显得相当昂贵。但是,比起燃料脱硫方法(一种从理论上说是更为理想的方法)来说,目前的倾向还是觉得千代田法烟气脱硫较为可取。

美国环境保护局认为,至少在 80 年代初期以前,情况就是这样的。

上海南市发电厂、上海化工学院与中国科学院环境化学研究所为治理上海南市发电厂的烟道气,组成了生产、教学与科研协作组,于 1976 年 10 月开始了工作。经过调查研究,认为千代田法是可借鉴的,值得进行试验研究。随后开始了实验室试验与工厂现场小型试验工作,试验的初步结果是满意的。在小试的基础上,得到水电部科学技术司、华东电业管理局和上海“三废”治理办公室的大力支持,治理烟道气协作组决定展开中试工作。现中试准备工作已在进行,预计今年第三季度可正式投入运行。

上海南市发电厂  
上海化工学院 供稿  
中国科学院环境化学所

## T-202 润滑油添加剂硫磷化废渣的回收利用

T-202 润滑油添加剂生产中,由于硫磷化反应不完全,约有 2—4% 的  $P_2S_5$  残留在硫磷酸中,经沉降成为废渣。如按年产 3500 吨产品计,约有 30—40 吨废渣。过去都是人工将废渣由沉降罐倒入桶,废渣一直无法处理,长期放置,铁桶腐蚀,废渣渗入地下,废渣发潮放出硫化氢,污染环境。

74 年在扩建中,产量增加相应废渣也增多,采取过去装桶方法已不可能。在这种情况下,添加剂车间组织了攻关小组,经过反复研究和试验,提出用丁醇与废渣进行二次反应,生成的硫磷酸再与大型生产的硫磷酸按比例混合皂化的方案。由锦州石油六厂研究所“三废”科研小组进一步试验,提供了可靠数据。在反复试验的基础上,在 T-202 装置扩建时,取消了沉降罐,增加了三个三立方米

的废渣处理釜。在试运生产中,废渣处理生成的硫磷酸,经皂化过滤后得到 T-202 产品,各项分析指标,完全合格。 $P_2S_5$  废渣处理成功,消除了污染,保护了环境,同时也变废为宝,每年 30—40 吨  $P_2S_5$  废渣和被废渣带走的硫酸十余吨,基本上全部得到回收。

1. 大型生产。大型生产装置如图所示。

在正常生产中,废渣处理釜,作为硫磷化废渣沉降釜。在废渣总量达到 600—700 公斤即可开始处理。处理时,先加入 500 公斤透平油,开动搅拌机搅拌,并将釜温升至 75℃,加正丁醇,维持温度在 80—85℃ 之间,200—240 分钟内加完正丁醇 1000 升。加完正丁醇后,每 10 分钟测酸值一次,至酸值不再上升为止(115—145 毫克·KOH/克),反应 40—60 分钟后立即降温至 50℃,沉降 4 小时,分出渣子