

《催化法烟气脱硫硫酸》 团体标准

编制说明 (征求意见稿)

《催化法烟气脱硫硫酸》编写组

2021年1月22日

编制说明

一、制定标准的背景、目的和意义

新型催化法硫酸尾气深度治理技术在国家自然科学基金、四川省科技支撑计划等多项科技计划项目支持下，通过四川大学、中国化学工程第六建设有限公司、成都达奇环境科技有限公司等单位产学研紧密合作，成功研发出拥有自主知识产权的催化法烟气脱硫技术，已在化工、钢铁、燃煤工业锅炉等行业实现工业化应用。

2014年5月，四川省科技厅组织对该技术成果进行了鉴定。鉴定委员会一致认为该项目“总体技术水平达到国际先进水平，其中在低温、低浓度SO₂催化氧化和SO₂深度净化方面达到国际先进水平”。该技术成果于2014年3月被科学技术部和环保部列入《大气污染防治先进技术汇编》，2016年被评为四川省科学技术进步一等奖，2018年被生态环境部列入《国家先进污染防治技术目录》，2020年被工业和信息化部、科学技术部、生态环境部列入《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录（2020年版）》，2020年荣获中国专利优秀奖。

该技术采用炭基催化剂，耦合多孔炭材料的限域效应、活性组分和助催化剂的功能，在低温下（50~200℃），实现SO₂催化氧化并生产硫酸，实现SO₂脱除同时回收硫资源，无二次污染。工程中实现硫氧化物深度治理，可适应烟气量、SO₂浓度波动大的情况，SO₂排放浓度低于50mg/m³、硫酸雾浓度低于5mg/m³、低成本稳定运行和硫资源高效回收利用。

目前，采用新型催化法技术建成的烟气脱硫装置每年消减SO₂约5.2万吨，年产稀硫酸114万吨，浓度约5%~30%。新型催化法烟气脱硫硫酸具有很大的利用价值，根据企业情况，可采用直接利用或加工成其他下游产品（如硫酸亚铁、硫铵、石膏等）。在硫酸行业，脱硫硫酸进入企业内部硫酸干吸工段，代替原有工艺中的工艺水，脱硫的同时实现硫资源的回收利用；在焦化行业，脱硫硫酸进入硫铵工段，代替焦化企业原有的外购硫酸，脱硫的同时实现硫资源回收利用。若全部由化学废弃物公司处理会造成极大的资源浪费，不但工业企业要承担处理费用，处理公司还要浪费大量的资源和药剂，从循环经济角度来看此举是不可取的。据调查，这些脱硫硫酸能够满足下游使用企业的要求，不但发挥了脱硫硫酸极大的再利用价值，减少废硫酸的排放，实现资源的再利用，而且能减轻下游产品的成本。

为进一步推进新型催化法烟气脱硫技术工程应用，亟待制定相关标准来规范脱硫硫酸的使用、运输和深加工过程中的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全等。但目前标准的缺乏，造成各工业企业在脱硫硫酸指标上的不统一，导致销售、运输以及售后服务方面存在不同程度的障碍，为此，迫切要求制定催化法烟气脱硫硫酸的团体标准。催化法烟气脱硫硫酸标准的建立，有利于规范化经营及市场的拓展，以100元/吨计，潜在经济效益可达1.14亿元/年，非常可观。

同时，该项目符合《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020年）》（国办发〔2015〕89号）中“重点领域（三）加强生态文明标准化，服务绿色发展 专栏5 生态保护与节能

减排领域标准化重点“环境保护”的要求。

二、工作简况

1、任务来源

根据《关于中国硫酸工业协会成立团体标准专家委员会及两项团体标准立项的通知》(中硫协(2020)2号)的要求,编制《催化法烟气脱硫硫酸》。本标准由中国硫酸工业协会提出,由中国硫酸工业协会归口。

2、标准的起草单位及起草人

本标准起草单位:成都达奇环境科技有限公司、四川大学、龙蟒佰利联集团股份有限公司、山西阳光焦化集团股份有限公司。

本标准主要起草人:刘勇军、李新、刘晓丽、罗培强、尹华强、瞿明军、陈建立、曹纪学。

3、主要工作过程

1) 2019年12月,成都达奇环境科技有限公司向中国硫酸工业协会提交《新型催化法烟气脱硫副产硫酸团体标准项目建议书》;

2) 2020年1月,《新型催化法烟气脱硫副产硫酸》团体标准获批立项;

3) 2020年2月,在中国硫酸工业协会团体标准技术委员会的指导下,项目启动会暨第一次工作组讨论会在成都召开,会上对标准框架及相应具体内容、指标等进行了讨论,会议决议对各参编单位的工作内容进行了分工,在会后由主编单位着手进行团体标准工作组讨论稿的编写,并由各参编单位对未确定的技术指标进行检测;

4) 2020年3月~8月,针对催化法烟气脱硫硫酸开展了广泛的前期研究,并查阅了大量相关的标准、规范等,为标准的编写奠定了基础;

5) 2020年9月~10月,在前期研究的基础上,工作组内部召开会议讨论,确定了本标准的基本框架和编制思路,形成了标准草稿;

6) 2020年11月4号,在中国硫酸工业协会团体标准专家委员会的指导下,标准工作组讨论会在广西南宁召开,会上建议将标准名称更改为《催化法烟气脱硫硫酸》,并对标准的各项技术指标进行了讨论,会上还对讨论稿中的其他条目具体内容及格式进行了确认,会后由主编单位着手进行团体标准工作组讨论稿的编写;

7) 2020年11月,标准工作组根据专家意见对标准工作组讨论稿进行修改,对标准中的重要数据进行收集。经标准工作组编写,最终形成了标准的征求意见稿和编制说明,并由工作组向新型催化法烟气脱硫技术在用企业、下游用户共15家发出征求意见稿,收到回复意见14家,有建议和意见的2家;

8) 2020年12月,工作组整理反馈意见,根据各专家、单位填写的《征求意见表》将意见和建议汇总成《意见汇总表》,同时对本标准文本和编制说明进行修改、完善,最终形成送审稿;

9) 2021 年 1 月, 召开专家评审会, 专家组听取了标准工作组的汇报、解答并提出 XX 条意见和建议, 最终投票表决一致同意标准送审稿通过审查, 并要求标准工作组根据修改意见完善送审稿, 形成报批稿上报审批;

10) 2021 年 2 月, 标准工作组修改完善标准文本和编制说明, 最终形成报批稿。

三、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

1、标准编制原则

标准的编制遵循“规范性、一致性、适用性、可操作性”的原则, 与国际通行标准接轨, 注重标准可操作性。

1) 规范性

本标准严格按照国家标准 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分: 标准结构和编写规则》及相关法规的要求进行编写和表述。

2) 一致性

尽量与现行有效的国家法律、法规、标准保持一致, 对催化法烟气脱硫硫酸的技术指标和要求作出相应的规定。

3) 适用性

制定的脱硫硫酸产品的技术指标, 应满足采用催化法技术进行脱硫的企业在正常生产过程中的脱硫硫酸指标。产品技术指标应满足下游客户在硫酸生产、硫铵生产、工业酸洗、硫酸亚铁生产等工业过程的应用要求, 得到脱硫硫酸用户的认可。

4) 可操作性

标准编制标准既要充分考虑到本行业的发展现状与特点, 又要有一个适宜的范围与程度, 提高标准贯彻实施的可操作性。

2、确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据有:

1) 参考现有的 GB/T 534—2014《工业硫酸》国家标准及部分化工企业制定的副产硫酸企业标准, 据此确定催化法烟气脱硫硫酸的要求、检验方法、检验规则, 及标志、包装、运输、贮存、安全等方面的要求;

2) 采用催化法技术进行脱硫的企业及第三方检测机构对脱硫硫酸样品的各项技术指标的检测结果, 以及下游客户的具体采购要求、下游客户产品的国家及行业标准等, 据此确定催化法烟气脱硫硫酸的技术指标具体要求、数值、范围等。

3、国内外相关标准

GB/T 534—2014《工业硫酸》

GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》

GB/T 23349—2009《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》

GB/T 30902—2014《无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

(ICP-OES)》

GB/T 10531—2016《水处理剂 硫酸亚铁》

4、国内催化法烟气脱硫硫酸生产和质量情况

新型催化法硫酸尾气深度治理技术在国家自然科学基金、四川省科技支撑计划等多项科技计划项目支持下，通过四川大学、中国化学工程第六建设有限公司、成都达奇环境科技有限公司等单位产学研紧密合作，成功研发出拥有自主知识产权的催化法烟气脱硫技术，已在化工（硫酸）、焦化、工业锅炉等行业烟气治理中实现工业化应用。截止目前，已建成国内工业化装置三十余套，国外建成1套。建成装置每年消减二氧化硫约5.2万吨，年产脱硫稀硫酸约114万吨，浓度约5%~30%。

为了准确了解催化法烟气脱硫硫酸的质量情况，标准编制工作组先后对采用新型催化法烟气脱硫技术的6家工业企业20个批次的脱硫硫酸样品进行了全项或分项检测，其中外观的检测方法为自然光下目视观察，硫酸（ H_2SO_4 ）、灰分、铁（Fe）、砷（As）、汞（Hg）、铅（Pb）的检测方法按照GB/T 534—2014中的规定，苯和甲苯采用气相色谱/质谱进行定性定量分析。检测结果分别见表1、表2和表3。

表1 外观、硫酸含量和灰分

样品编号	外观	$\omega(H_2SO_4)/\%$	$\omega(\text{灰分})/\%$	数据来源
样1	棕色液体	—	0.01	湖北某化工企业
样2	—	19.80	0.03	湖北某化工企业
样3	无色液体	20.30	0.05	重庆某化工企业
样4	—	13.20	—	重庆某化工企业
样5	无色液体，无机械杂质和沉淀	21.20	0.01	山西某焦化企业
样6	无色液体，无机械杂质和沉淀	6.80	0.09	山西某焦化企业
样7	无色液体，无机械杂质和沉淀	18.00	0.07	湖北某化工企业
样8	无色液体，无机械杂质和沉淀	15.60	—	湖北某化工企业
样9	—	—	0.08	江西某焦化企业
样10	—	22.70	—	江西某焦化企业

注：“—”表示此项目未进行检测

表2 铁、砷、铅、汞含量

样品编号	$\omega(\text{Fe})/\%$	$\omega(\text{As})/\%$	$\omega(\text{Pb})/\%$	$\omega(\text{Hg})/\%$	数据来源
样1	0.00260	0.00250	0.00020	未检出	湖北某化工企业
样2	0.00300	0.00200	0.00019	未检出	重庆某化工企业
样3	0.00210	0.00210	0.00018	未检出	山西某焦化企业
样4	0.00360	0.00230	0.00016	未检出	湖北某化工企业

表3 苯、甲苯含量

样品编号	$\omega(\text{苯})/\%$	$\omega(\text{甲苯})/\%$	数据来源
样1	未检出	未检出	湖北某化工企业
样2	未检出	未检出	重庆某化工企业
样3	未检出	未检出	山西某焦化企业

从表 1 可以看出，各家脱硫硫酸外观颜色有一定差异，但基本介于棕色至无色之间；硫酸含量为 6.80%~22.70%；灰分含量为 0.01%~0.09%，均为不大于 0.10%；表 2 中铁、砷、铅、汞含量结果显示，各厂家的数据相差不大，其中铁含量为 0.00210%~0.00360%，砷含量为 0.00200%~0.00250%，铅含量为 0.00016%~0.00020%，汞含量过低，均低于仪器检出限，未检出；由表 3 可以看出，各生产厂家脱硫硫酸中苯和甲苯含量过低，均未检出。

在标准工作组讨论会上，专家提出，根据现阶段国家环保要求，建议增加铬和镉两项重金属指标要求。为此标准制定工作组再次收集样品，对脱硫硫酸中镉和铬进行了定量和定性分析，检测方法按照 GB/T 30902—2014《无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)》的规定，检测结果见表 4。

表 4 镉、铬含量

样品编号	ω (镉) /%	ω (铬) /%	数据来源
样 1	未检出	0.00080	湖北某化工企业
样 2	未检出	0.00090	重庆某化工企业
样 3	未检出	0.00050	山西某焦化企业

由表 4 可以看出，收集的样品中镉均未检出；铬的含量在 0.00050%~0.00090%，含量较低，明显低于 GB/T 23349—2009《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》和 GB/T 10531—2016《水处理剂 硫酸亚铁》的指标要求。

由于脱硫硫酸中有机物、无机盐、金属离子、机械杂质等含量均较低，且该浓度的硫酸具有工业使用价值，因此可回收利用或出售，用于焦化行业的硫铵工段、硫酸行业的干吸工段、工业酸洗、硫酸亚铁生产等领域。当前，脱硫硫酸主要为项目所在企业自用，用于焦化行业的硫铵工段、硫酸行业的干吸工段。实际使用中，近十几年来未出现过产品质量问题，客户反馈良好。

四、标准主要技术内容

本标准的名称是“催化法烟气脱硫硫酸”，总结了国内外利用催化法技术进行烟气脱硫的研究成果和实践经验，参照并借鉴了工业硫酸方面的相关标准编制而成。

本标准主要分为 7 个部分，分别是第 1 部分“范围”、第 2 部分“规范性引用文件”、第 3 部分“要求”、第 4 部分“试验方法”、第 5 部分“检验规则”、第 6 部分“标志、包装、运输和贮存”和第 7 部分“安全”。

1、范围

本标准规定了催化法烟气脱硫硫酸的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全等方面的要求。

本标准适用于采用催化法技术进行硫酸尾气脱硫、硫酸法钛白粉生产烟气脱硫、焦炉烟气脱硫产生的硫酸。本产品一般适用于硫酸生产、硫铵生产、工业酸洗、硫酸亚铁生产等工业过程。

2、规范性引用文件

列出了本标准中引用到的标准。

3、技术要求

随着国家环保政策越来越严格，对重金属指标要求格外重视。GB/T 534—2014《工业硫酸》中对铁、砷、铅、汞含量指标进行了规定，这几种重金属元素可能存在于催化法烟气脱硫处理的烟气中，脱硫硫酸主要用于硫酸生产、硫铵生产、工业酸洗、硫酸亚铁生产等工业过程，因此，对脱硫硫酸中可能对脱硫硫酸使用过程产生影响的铁、砷、铅、汞含量进行检测和规定是必需的。另外，根据 GB/T 23349—2009《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》标准要求，镉、铬含量作为重要的生态指标，也需要对脱硫硫酸中的这两项指标进行检测以排除疑虑。通过对脱硫硫酸采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）进行定性定量分析，铬含量偏低，明显低于肥料和硫酸亚铁生产中铬的指标要求；镉均未检出，同时根据对催化法烟气脱硫工艺原理分析，脱硫过程基本不可能带入镉。因此，镉这项重金属不纳入本次标准制定指标范围。

综上所述，依据国内催化法烟气脱硫硫酸的产品质量情况，同时经过脱硫硫酸厂家及相关企业的协商和讨论，拟定催化法烟气脱硫硫酸技术指标设置的项目及指标值见表 5。此次标准制定指标设置与《工业硫酸》（GB/T 534—2014）比对情况见表 6。

表 5 催化法烟气脱硫硫酸技术要求

项 目	要 求
外观	无色液体，无机械杂质和沉淀
硫酸(H ₂ SO ₄), ω/%	≥ 20.0
灰分, ω/%	≤ 0.10
铁(Fe), ω/%	≤ 0.01
砷(As), ω/%	≤ 0.005
铅(Pb), ω/%	≤ 0.02
汞(Hg), ω/%	≤ 0.01
铬(Cr), ω/%	≤ 0.001

表 6 催化法烟气脱硫硫酸与《工业硫酸》(GB/T 534—2014)技术要求对比

项目	GB/T 534—2014			TB/ XXXX-202X
	优等品	一等品	合格品	
外观				
硫酸(H ₂ SO ₄), ω/%	≥ 92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	20.0
灰分, ω/%	≤ 0.02	0.03	0.10	0.10
铁(Fe), ω/%	≤ 0.005	0.010	—	0.01
砷(As), ω/%	≤ 0.0001	0.001	0.01	0.005
铅(Pb), ω/%	≤ 0.005	0.02	—	0.02
汞(Hg), ω/%	≤ 0.001	0.01	—	0.01
铬(Cr), ω/%	—	—	—	0.001
透明度, mm	≥ 80	50	—	—
色度	不深于标准色度	不深于标准色度	—	—
外观	—	—	—	无色液体，无机械杂质和沉淀

注：指标中的“—”表示该类别产品的技术要求中没有此项目

4、试验方法

4.1 外观

自然光下目视观察。

4.2 硫酸含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.2 的规定执行。

4.3 灰分含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.4 的规定执行。

4.4 铁含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.5 的规定执行。

4.5 砷含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.6 的规定执行。

4.6 铅含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.7 的规定执行。

4.7 汞含量的测定

按照 GB/T 534—2014 中 5.8 的规定执行。

4.8 铬含量的测定

按照 GB/T 10531—2016 中 6.9 的规定执行。

5、检验规则

本部分对产品的检验分类、组批规则和采样方案以及判定规则做了相关的规定。

6、标志、包装、运输和贮存

本部分根据相关规定以及脱硫硫酸的特性对标志、包装、运输和贮存做了相关的规定。

7、安全

本部分根据相关规定以及脱硫硫酸的特性对安全做了相关的规定。

五、采用国际标准或国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

本标准中产品的技术指标符合我国的实际生产情况，能够满足国内催化法烟气脱硫硫酸的市场需要，其全部项目的检测方法均不同程度地采用了国家标准或国内先进标准。综合考量，该标准达到了国内先进水平。

六、与现行有关法律、法规和强制性标准的关系

与现行有关法律、法规和强制性标准等并无冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本次制定《催化法烟气脱硫硫酸》团体标准未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他各相关单位均通过函电、会议等方式达成了一致意见。

八、作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议将本标准作为推荐性标准。

九、贯彻国家标准的要求和措施建议

自公布实施之日起，建议催化法烟气脱硫硫酸的生产和使用单位、质检机构等行政部门按本团体标准的规定执行，本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

十、修改或废止现行有关标准的建议及理由

没有现行相关标准需要废止。

十一、其他应予以说明的事项

无