

# 过氧化氢与 TS-1/2 稳定剂法 脱除硫酸尾气中二氧化硫的实践应用

江苏中建南京工程设计有限公司 花序

威海恒邦化工有限公司 曹辉

**【摘要】** 二氧化硫是硫酸工业尾气中的主要有害成分，其处理工艺的研究一直以来都是硫酸工业的重要工作内容。阐述了用过氧化氢法脱硫技术的原理及特点；经工业化应用，效果稳定可靠，采用 $w(\text{H}_2\text{O}_2) 27.5\%$ 的过氧化氢做脱硫剂，可回收 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\% \sim 30\%$ 的稀硫酸并返回干吸工序，脱硫效率高，脱硫后排放的尾气中 $\rho(\text{SO}_2) < 20 \text{ mg/m}^3$ ，远低于新国标排放限值的要求。

**【关键词】** 脱硫；过氧化氢法；硫酸尾气；工业化应用

威海恒邦化工有限公司是烟台恒邦集团的下属公司，主营业务为黄金、白银和肥料生产，主要产品年产量黄金 3 吨，白银 4 吨，磷铵和复合肥料 30 万吨。公司有 8 万吨黄金冶炼烟气制酸 1 套，供肥料生产自用，硫酸不足部分由集团公司调配。烟台恒邦集团下属山东恒邦冶炼股份有限公司有黄金冶炼烟气、铜和铅烟气制酸装置共 7 套，硫酸总产能 80 万吨。

我公司制酸尾气处理原采用钠碱法脱硫工艺，在实际应用过程中存在消耗成本高、易结垢堵塞、阻力大、产生固体亚硫酸钠无法利用、废水盐类高难以处理和回用等突出问题。经过系列研发过程，我们开发了过氧化氢法脱硫工艺技术，2012 年成功应用于本公司 8 万吨尾气脱硫装置，取得了很好的效果，并获专利授权和成果鉴定。

目前，山东恒邦冶炼股份有限公司 30 万吨铜冶炼烟气制酸系统尾气脱硫装置正在利用本技术进行工艺改进，于 2013 年 6 月 20 日投用使用，其他装置的尾气脱硫改进也正在计划实施中。

## 1 概述

硫酸是产量最大的无机化学品之一，广泛应用于肥料、化学品、药物、洗涤剂、水处理剂等产品生产。2007 年环境统计数据表明，我国硫酸工业 $\text{SO}_2$ 排放量约 100 kt/a，占全国 $\text{SO}_2$ 排放量的 0.4%，占化工行业 $\text{SO}_2$ 排放总量的 9.0%，是化工行业中较大的 $\text{SO}_2$ 排放源<sup>[1]</sup>。GB 26132—2010《硫酸工业污染物排放标准》于 2011 年 3 月 1 日正式实施。按照新国标要求，2011 年 10 月 1 日起至 2013 年 9 月 30 日止现有硫酸企

业二氧化硫排放限值  $\rho(\text{SO}_2) \leq 860 \text{ mg/m}^3$ ，2013 年 10 月 1 日起所有硫酸企业将统一执行  $\rho(\text{SO}_2) \leq 400 \text{ mg/m}^3$ 、发达地区  $\rho(\text{SO}_2) \leq 200 \text{ mg/m}^3$  的排放限值。新国标的实施对硫酸生产企业是一大考验。

威海恒邦化工有限公司自新国标征求意见稿时就对新国标予以密切关注，为确保硫酸尾气排放达到新国标规定的限值要求，对现有脱硫工艺进行了研究，以确定该公司硫酸工业尾气处理的最佳工艺。

现有的硫酸工业尾气脱硫方法主要有活性焦法、新型催化法、氨法、超重力法、钠碱法等，这些硫脱方法普遍存在投资大、运行成本较高，生成物与废弃物难以利用等问题。通过对以上几种脱硫方法的对比分析和论证，我们提出了过氧化氢法脱除硫酸尾气中二氧化硫的设想，2011—2012 年在生产装置中进行了长时间连续试验摸索，取得了良好效果。

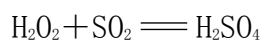
以 100 kt/a 硫酸装置处理  $\rho(\text{SO}_2) = 1000 \text{ mg/m}^3$  的烟气为例，对不同尾气脱硫工艺进行比较，结果见表 1。

在总结试验及对比分析的基础上，2012 年 4 月份优化设计了过氧化氢法脱除硫酸尾气中二氧化硫、回收硫酸的处理装置，并成功应用到本公司的 80 kt/a 冶炼烟气制酸系统。经过 1 年多的工业生产实践，结果是尾气处理装置脱硫效率高、效果稳定、安全可靠，达到了预期设计目标。

## 2 过氧化氢法脱硫工艺

### 2.1 基本原理

用过氧化氢法脱除硫酸工业尾气中二氧化硫的基本原理是：将过氧化氢溶液加入到吸收塔中，使其与含  $\text{SO}_2$  的尾气接触，利用过氧化氢强氧化性将  $\text{SO}_2$  氧化为硫酸，其化学反应方程式为：



过氧化氢法脱硫工艺的基本原理虽然简单，但是在实际应用到硫酸生产中，要充分满足 4 个基本条件：①要具备高吸收效率；②要回收全部副产物稀硫酸；③不能产生新的“三废”产物；④经济上是可行的。

### 2.2 试验情况

为确定脱硫反应的工艺条件，验证过氧化氢尾气脱硫工艺的可行性，我们对不同  $\rho(\text{SO}_2)$ 、不同  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  条件下过氧化氢溶液的  $\text{SO}_2$  吸收率进行了研究<sup>[2]</sup> 试验装置由填料吸收塔和循环泵组成，设备采用不锈钢制作。试验装置处理二吸塔尾气，以确定循环吸收液的  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $w(\text{H}_2\text{O}_2)$  对  $\text{SO}_2$  转化为硫酸的影响。

表 1 不同尾气脱硫工艺进行比较

项目	活性焦法	新型催化法	氨法	超重力法	钠碱法	过氧化氢法
投资	高	高	中	高	低	低
生产成本	高	高	中	中	中	低
占地面积	大	中	中	中	小	小
阻力/Pa	2 400	3 000	2 000	1 500	1 500	800
排放 $\rho$ (SO <sub>2</sub> )/mg·m <sup>-3</sup>	≤50	≤50	≤200	≤200	≤300	≤20
回收产品	SO <sub>2</sub> 气体	稀硫酸	硫酸铵	硫酸铵	—	稀硫酸
优点	可回收SO <sub>2</sub> , 无废水排放, 脱硫效率高	可回收稀硫酸, 无废水排放, 脱硫效率高	结构紧凑, 脱硫效率较高, 阻力较小	脱硫效率高, 占地小	投资少, 占地少, 脱硫效率较高	投资少, 脱硫效率高, 可回收稀硫酸, 综合运行成本低, 无二次三废排放
缺点	投资大, 运行费用高, 系统阻力大	投资大, 烟气要求条件高, 系统阻力大	流程复杂、投资大, 运行费用高	流程复杂、投资大, 运行费用高	运行费用高, 易结晶堵塞系统, 副产物难以利用	药剂成本较高

试验用塔采用吸收塔, 设计处理气量 150 m<sup>3</sup>/h, 实际处理气量 140~160 m<sup>3</sup>/h, 稳定吸收液中不同的  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  和  $w(\text{H}_2\text{O}_2)$ , 采取连续吸收, 经长时间试验运行硫酸浓度可以根据需要, 在 5%至 30%内任意调整。

### 3 工业应用实践

#### 3.1 工业应用前提条件

在工业化应用过程中, 我们对上述需要满足的 4 个基本条件从理论和实践上逐一论证、验证, 最终均得以很好解决, 并确定了生产控制条件。

##### 1. 高吸收效率

在反应机理基础上, 我们小试、中试和工业化应用中均验证了本脱硫工艺技术对尾气的  $\rho(\text{SO}_2)$  适应广泛,  $\rho(\text{SO}_2)$  的值从数百到几千毫克每立方米, 均可以实现处理后气体中  $\rho(\text{SO}_2) < 20 \text{ mg/m}^3$  以内, 吸收效率 97%以上。

##### 2. 副产物全部回收

硫酸生产是采用浓硫酸吸收烟气中SO<sub>3</sub>气体, 实质是SO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O=H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。随着反应的进行硫酸的浓度不断提高, 需补充水分将其稀释到最佳吸收酸浓。硫酸生产需要补充加水为过氧化氢尾气脱硫工艺产生的副产稀硫酸提供了出路, 但是硫酸生产的干

燥和吸收有一个很重要的水平衡问题，即进入干燥吸收工序的水分过多，超出理论水量将使生产无法正常进行。

要实现副产稀硫酸全部回收，首要问题是保证硫酸生产水平衡、尾气吸收水平衡。采用市售 $w(\text{H}_2\text{O}_2)$  27.5%的过氧化氢溶液(俗称双氧水)作为吸收剂时，理论上可获得稀硫酸的 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 最高可达到55%，即本工艺技术副产的稀硫酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 可在0~55%内调节。为保证硫酸生产的水平衡，允许返回的稀硫酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 应控制不低于2.90%，否则产生稀酸量过多，返回到硫酸系统后会破坏干燥和吸收循环系统的水平衡，严重时恶化硫酸生产，甚至导致停产，并且稀酸量过大同时也会造成吸收剂的损失。另外还需考虑吸收过程中循环吸收液的水平衡问题，以及吸收液中水蒸气蒸发所致的水分消减的补充问题。

在生产控制上，采取连续添加精确计量的吸收剂、连续补水、连续排稀酸等连续、稳定操作的控制技术，保持副产稀硫酸的 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 稳定在20%~30%。

### 3. 不产生新的“三废”产物

硫酸工业尾气的排放标准要求控制 $\text{SO}_2$ 、硫酸雾指标。硫酸雾指标取决于吸收液表面 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{SO}_3$ 的饱和蒸气压，工况温度(40℃)下 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  20%~30%稀硫酸表面的蒸汽几乎全是水蒸气， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的饱和蒸气压为 $2.14 \times 10^{-11}$  Pa， $\text{SO}_3$ 饱和蒸气压更低至无检出数据资料，工况压力(绝压约102 kPa)下 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)_g$ 为 $7.486 \times 10^{-7}$  mg/m<sup>3</sup>，与GB 26132-2010《硫酸工业污染物排放标准》规定的限值30 mg/m<sup>3</sup>相差甚远，且在实际生产中也完全没有二次酸雾的出现。

因本工艺产生的是稀硫酸，全部予以回收利用，且无固体废物产生，因此既无废液，也无固废排放。

### 4. 经济上是可行的

过氧化氢溶液的消耗与尾气排放的二氧化硫浓度直接相关，因反应迅速、完全，故消耗可根据处理前 $\rho(\text{SO}_2)$ 精确计量，与实际控制相差很小。

从反应机理上讲，高浓度吸收剂有利于二氧化硫的氧化吸收，但是我们寻求的是连续稳定、低耗的工艺，所以过氧化氢溶液浓度的论证选择是非常必要的。在理论上我们最终试验确定吸收液浓度，既可以保证非常好的吸收效果，又控制了吸收剂消耗，技术性和经济性得到统一。吸收剂浓度的确定为我们的精确控制提供了首要条件。

## 3.2 工艺流程

威海恒邦化工有限公司80kt/a冶炼烟气制酸脱硫系统由江苏中建南京工程设计有限公司设计、制造。

硫酸装置尾气从脱硫塔下部进入，经喷淋吸收段与过氧化氢溶液接触，进行吸

收脱硫反应并生成硫酸；脱硫后烟气除雾沫后排放。吸收产生的稀酸输送至硫酸系统干吸循环酸槽，作为酸浓调节用水。通过计量泵向吸收塔内计量补充吸收剂过氧化氢溶液，以补充其消耗损失。这样就构成了连续循环吸收、连续精确计量添加吸收剂、连续返回稀硫酸的尾气处理装置<sup>[2]</sup>。

### 3.3 运行情况

过氧化氢及TS1/2稳定剂法尾气脱硫工艺在威海恒邦化工有限公司80kt/a冶炼烟气制酸系统从小试中试及工业化应用两年多来收到了良好的效果，硫酸装置尾气脱硫后排放  $\rho(\text{SO}_2) < 20 \text{ mg/m}^3$ ，远低于国家标准规定的排放限值。二吸塔出口  $\rho(\text{SO}_2)$  1 500  $\text{mg/m}^3$ 计，吨酸过氧化氢溶液消耗5~6 kg，年可减少二氧化硫排放272 t，产生的稀酸全部回用，年可回收硫酸410 t(100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 计)，社会效益及环保效益巨大。过氧化氢尾气脱硫工艺的具体工业应用情况见表3。

表3 过氧化氢尾气脱硫工艺的工业应用数据

项目	设计指标	运行指标
处理烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	23 000	23 000
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\leq 80$	65
进口 $\rho(\text{SO}_2)$ / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\leq 2\ 000$	1 300~1 600
出口 $\rho(\text{SO}_2)$ / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\leq 50$	$\leq 20$
脱硫效率/1	$\geq 97.5\%$	$\geq 98.5\%$
系统阻力降/Pa	$\leq 800$	$\leq 600$
过氧化氢溶液耗量/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$\leq 8.5$	6.0
吨酸电耗/kwh	$\leq 3.0$	2.2
吨酸水耗量/t	0.15	0.11
减排二氧化硫/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	359	272
回收硫酸(100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 计)/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	545	410

总结实际应用情况，核算药剂消耗、电耗，扣除回收硫酸收益后，吨酸尾气处理成本如下：进口  $\rho(\text{SO}_2)$  500  $\text{mg/m}^3$ 时，综合处理成本为 1.85 元；进口  $\rho(\text{SO}_2)$  1 000  $\text{mg/m}^3$ 时，综合处理成本为 2.60 元。此外，我们通过尾气处理，回收了副产硫酸、实现了二氧化硫的深度减排。

### 3.4 技术特点

1. 流程简短，投资省

采用单塔设计，吸收反应和副产品的回收均在一个塔内，配套设备少而精，流程简短，控制简便，可操作性强，无需额外增加操作人员，有效节约投资成本、运行成本和占地空间。

### 2. 脱硫效率高

脱硫装置高效、方便，过氧化氢尾气脱硫活性强、反应速率快，二氧化硫的排放限值  $\rho(\text{SO}_2) < 20 \text{ mg/m}^3$ ，远低于国家标准GB 26132—2010规定的限值：现有装置  $\rho(\text{SO}_2) < 860 \text{ mg/m}^3$  [2013年10月1日后执行  $\rho(\text{SO}_2) < 400 \text{ mg/m}^3$ ]，对氮氧化物亦有较高的脱除率，脱硫脱硝同时进行。

### 3. 精确控制

根据吸收前后二氧化硫浓度，采用计量控制系统精确的控制过氧化氢吸收剂的加入量，在保证脱硫效果的同时，降低了运行成本。

### 4. 不堵塔、阻力小

脱硫副产品为稀硫酸，不存在结晶堵塔等问题，吸收塔为大开孔率填料塔或空塔，系统阻力小(不超过600 Pa)，节省主鼓风机动力消耗。

### 5. 副产品稀酸可全部回收

系统产生的稀硫酸直接返回至硫酸系统干吸工序用于调节干燥及吸收酸浓，副产品不需二次加工，回收成本大大降低。

### 6. 无二次污染物产生

整个生产过程中不产生新的三废产物，无二次污染，属典型的清洁生产工艺技术。

### 7. 在稳定剂存在情况下

双氧水具有遇杂质、高温易分解的特性，容易导致消耗的增加、甚至产生爆炸危险的等因素。工艺设置必须设置稳定剂，并规范设备管路的选材设计，防止上述问题。

### 8. 缺点

该工艺的缺点为过氧化氢具有很强的氧化性，长途运输具有一定危险性，因此此工艺适用于周边有过氧化氢产地的地方。

## 4 结束语

经过近两年的生产实践，过氧化氢法脱除硫酸工业尾气中二氧化硫、回收硫酸工艺技术在威海恒邦化工有限公司冶炼烟气制酸系统得到了成功运用，确保尾气达标排放，取得了很好的环境效益和经济效益，为国内硫酸行业和有色冶炼烟气制酸行业等尾气脱硫开辟了一条新途径，具有较高的应用和推广价值。威海恒邦化工有

限公司联合江苏中建南京工程设计有限公司在全国范围内加以推广，为我国的硫酸行业发展做出应有的贡献。

#### **【参考文献】**

[1] 唐玉凤. 刘超. 任吉萍. 等. 硫酸尾气处理技术现状与趋势 [J]. 四川化工, 2012(1): 12-15.

[2] D F MARDERO. 减少小规模一转一吸硫酸装置SO<sub>2</sub>排放 [J]. 硫酸工业, 2011(3): 28-31.