

双氧水法烟气脱硫实践应用

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】 二氧化硫是大气污染的主要有害成分之一，其处理工艺的研究一直以来都是烟气脱硫和环保行业的重要工作内容。本文阐述了采用双氧水法烟气脱硫技术的原理及特点；从工业实践应用情况看，效果稳定可靠，采用 $w(\text{H}_2\text{O}_2) 27.5\%$ 的双氧水做脱硫剂，可回收 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\% \sim 35\%$ 的稀硫酸并返回硫酸生产，脱硫效率高，脱硫后排放的尾气中 $\rho(\text{SO}_2) < 20 \text{ mg/m}^3$ ，实现含硫烟气的深度减排，排放限值远低于新国标排放限值的要求。

【关键词】 脱硫 双氧水法 含硫烟气 实践应用

江苏中建南京工程设计有限公司与威海恒邦化工有限公司自 2013 年起开始联合推广双氧水法尾气脱硫技术，在两年多的时间内，成功为多家企业实施了双氧水法尾气脱硫的技术创新改造，改造企业减排效果非常明显，环境和社会效益显著。

威海恒邦化工有限公司隶属烟台恒邦集团，是上市公司山东恒邦冶炼股份有限公司的全资子公司，其主营业务为黄金、白银和肥料生产。归属母公司具有年产 60kt 电解铜，100kt 电解铅，35t 黄金，500t 白银，1000kt 硫酸的生产能力。自 2011 年威海恒邦化工有限公司成功开发应用双氧水法尾气脱硫技术并率先在国内应用后，该集团范围内以先后将 30 万吨铜冶炼制酸尾气、12 万吨两段焙烧黄金冶炼烟气制酸尾气、12 万吨铜冶炼扩产烟气制酸尾气，6 万吨硫酸制酸尾气 3 套等脱硫装置改造为双氧水法脱硫技术，减排效果非常明显。

两年来，江苏中建南京工程设计有限公司与威海恒邦化工有限公司联合在湖北、云南、安徽、山东等地多家企业实施了双氧水法尾气脱硫的 EPC 工程，情况介绍如下。

1 双氧水法尾气脱硫的基本原理

双氧水法脱除硫酸工业尾气中二氧化硫的基本原理是：将双氧水（过氧化氢溶液）加入到吸收塔中，使其与含 SO_2 的尾气接触，利用过氧化氢强氧化性将 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。

在实践应用的多套脱硫装置中，以上重要的基本条件，均得到了完美体现。

2 工艺流程

双氧水法脱硫，对各类含二氧化硫烟气有很强的适应性。典型工艺流程为：

含硫烟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；脱硫后烟气经除雾沫装置去除雾沫后排放。吸收产生的稀酸经还原剂分解去除残余微量双氧水后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双氧水(过氧化氢溶液)，以补充其消耗损失,并补入工艺水补充因蒸发和稀酸排出的水分，维持系统水平衡。这样就构成了连续循环吸收、连续精确计量添加吸收剂和水、连续返回稀硫酸的尾气处理装置。

3 运行情况

以下是两家企业的设计值和实际运行情况的对比表。

3.1 湖北中孚化工集团有限公司

湖北中孚化工集团有限公司是位于湖北宜昌的一家磷化工企业，新建 10 万吨精制磷酸及 5 万吨工业级磷酸一铵项目，配套 330kt/a 硫磺制酸装置一套。该系统配有低温位热回收系统，对系统补水量要求苛刻。尾气脱硫采用双氧水法，2015 年 6 月投运，运行指标见下表。副产稀硫酸全部返回到制酸装置干吸工段，完全满足系统对水平衡要求，无任何多额外排。

表一 湖北中孚 330kt/a 硫磺制酸尾气脱硫

项目	设计指标	运行指标
处理烟气体积/m ³ ·h ⁻¹	90000	~90000
烟气温度/°C	≤75	~70
进口 ρ(SO ₂)/mg·m ⁻³	~500	≤500
出口 ρ(SO ₂)/mg·m ⁻³	≤50	≤20
脱硫效率/1	≥90%	≥96%
系统阻力降/Pa	≤800	~500
回收硫酸浓度%	~30%	30-35%
减排二氧化硫/t·a ⁻¹	~320	~342

3.2 云铜股份易门铜业有限公司

云铜股份易门铜业有限公司是位于云南省易门县的云铜下属火法炼铜企业，年产电解铜 6 万吨，配套烟气制酸装置年副产硫酸 240kt/a。该装置所在地区海拔较高，大气压力约 800hpa，对系统的水平衡要求也较高。受工艺特性影响，其制酸烟气在一定周期以内是规律性波动变化，气量最小和最大变化，如表 2 所示。尾气脱硫采用双氧水法，于 2015 年 2 月投运，运行指标见下表。副产稀硫酸全部返回到制酸装置干吸工段，完全满足系统对水平衡要求，无任何多额外排。

表二 云铜股份易门铜业 240kt/a 铜冶炼烟气制酸尾气脱硫

项目	设计指标	运行指标
处理烟气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	40000~80000	40000~80000
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	~75	72-75
进口 $\rho(\text{SO}_2)/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1800~11000	2000~11000
出口 $\rho(\text{SO}_2)/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	≤ 100	≤ 50
脱硫效率/ $\%$	$\geq 98\%$	$\geq 99\%$
系统阻力降/ Pa	≤ 1200	≤ 800
回收硫酸浓度/ $\%$	~30%	25-35%
减排二氧化硫/ $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	~1870	~2000

4 技术总结

综合以上系统的设计和实际运行情况，设计之初要充分掌握厂家的实际情况，如地理位置及海拔，气候及湿度变化情况，工艺气量及波动周期，二氧化硫浓度变化范围，系统上下游产品链，吸收剂双氧水的供应情况等等，在此基础上为企业完善的设计方案，确保企业在开停车期间、正常运行期间、紧急或意外停车情况等尾气脱硫装置均能很好地适应，确保处理后尾气指标达标，并实现深度减排。

通过设计运行的多套双氧水法尾气脱硫装置情况来看，该脱硫工艺技术主要具备以下工艺特点。

4.1 流程简短，投资省

一般情况下设计采用单级吸收，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。

4.2 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：一般地区 $\rho(\text{SO}_2) < 400 \text{ mg/m}^3$ ，特殊地区 $\rho(\text{SO}_2) < 200 \text{ mg/m}^3$ 。

4.3 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。

4.4 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，系统阻力小(不超过 600 Pa)，节省主鼓风机动力消耗。

4.5 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。无硫酸装置的烟气脱硫亦可配套稀硫酸浓缩装置，根据需要浓缩至适

当浓度，外售硫酸等应用企业，实现综合利用。

4.6 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。

4.7 在稳定剂和还原剂条件下安全稳定运行

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。工艺设置须在塔体循环槽段设置稳定剂装置，并规范设备管路的选材设计，防止上述问题。副产稀硫酸残余双氧水采用还原剂分解去除，消除对后续设备管道及下游产品的潜在影响。

4.8 缺点

该工艺的缺点为双氧水具有很强的氧化性，运输和储存要严格按照危化品的相关管理要求进行，要有距离较近的双氧水供应单位。

5 结束语

经过近两年的推广和实际应用，双氧水法脱硫技术效果极佳，适应性强，无二次污染，为含硫烟气脱硫的上佳选择。江苏中建南京工程设计有限公司联合威海恒邦化工有限公司将继续在全国范围内加以推广，为我们共同的碧海蓝天做出应有的贡献。