

硫酸工业尾气处理中过氧化氢脱硫法的应用剖析

陈晓宇 金可刚 沈泉飞 郑燕云

(浙江南化防腐设备有限公司, 浙江 杭州 311255)

【摘要】本文对过氧化氢脱硫法的原理和特点进行了分析, 并对其在硫酸工业尾气处理中的应用进行了探讨, 希望能够减少硫酸工业尾气对于环境的污染, 推动经济的可持续发展。

【关键词】硫酸工业 尾气处理 过氧化氢脱硫法 应用

1 前言

硫酸是当前产量最大的无机化学产品之一, 在冶金工业、化肥工业、机械工业、军事工业以及航天工业中有着非常广泛的应用, 硫酸工业的主要产品包括了浓硫酸、稀硫酸、液体三氧化硫、蓄电池硫酸等, 在化学工业中属于历史悠久的工业部门。不过, 在硫酸工业生产中, 存在着严重的环境污染情况, 相关统计数据显示, 硫酸工业排放的二氧化硫占全国二氧化硫总排放量的 0.5%, 占化工行业二氧化硫排放量的 9%, 对于环境的影响是非常巨大的。对此, 环保部门制定了《硫酸工业污染物排放标准》(GB26132-2010), 要求现有硫酸企业必须将二氧化硫的排放量限制在 400mg/m³ 以内, 发达地区更是要限制在 200mg/m³ 以内, 对于硫酸生产企业是一个巨大的考验。对此, 采取切实可行的措施, 对硫酸工业尾气进行脱硫处理, 减少二氧化硫的排放, 是非常重要的。

2 过氧化氢脱硫法概述

2.1 基本原理

将过氧化氢溶液放入吸收塔中, 使得其与尾气充分接触, 利用过氧化氢的强氧化性, 将二氧化硫氧化为硫酸, 基本的化学反应如下:



与其他脱硫方法相比, 过氧化氢脱硫法的原理非常简单, 但是在实际应用中, 必须满足四个基本条件, 一是要具备较高的吸收效率, 二是回收全部副产物稀硫酸, 三是应该避免产生新的废弃产品, 四是应该具备良好的经济可行性。

2.2 试验情况

为了证明过氧化氢脱硫法在技术上的可行性, 对其脱硫反应的条件进行确定, 这里对不同 $\rho(SO_2)$ 和不同 $\omega(H_2SO_4)$ 条件下, 过氧化氢溶液对于 SO_2 的吸收率进行了分析和研究。在试验中, 以循环泵和填料吸收塔组成试验装置, 对二吸塔尾气进行处理, 以确定循环吸收液的 $\omega(H_2SO_4)$ 、 $\omega(H_2O_2)$ 对 SO_2 与硫酸转化比率的影响。在该实验中, 吸收塔的规格为 320mm × 2000mm, 以 PP 材料制成, 设计处理气量为 150m³/h, 实际处理气量在 140-160m³/h 之间徘徊, 将吸收液中 $\omega(H_2O_2)$ 控制在 0.1%-5.0% 的范围内, 结合连续吸收的方式, 以保证不同进口 $\rho(SO_2)$ 的烟气脱硫效率。得到的稀硫酸副产品浓度在 10%-40% 之间, 可以根据实际需要, 任意进行调整。试验的长期运行指标如下:

项目	试验运行指标		
	500	1000	2000
进口 $\rho(SO_2)$ (mg/m ³)	500	1000	2000
出口 $\rho(SO_2)$ (mg/m ³)	12	16	18
脱硫效率(1)	97.60%	98.40%	99.10%

3 过氧化氢脱硫法在硫酸工业尾气处理中的应用

3.1 前提条件

在实际应用中, 必须首先从理论和实践层面上, 对其前提条件进行验证, 从而确定生产控制条件。

(1) 高吸收率: 通过小试、中试和工业化应用中, 对过氧化氢脱硫法进行了细致分析和探讨, 实践证明, 该技术对于硫酸工业尾气脱硫处理的适应性强, 对于 $\rho(SO_2)$ 值在数百到数千毫克每立方米的范围内的尾气, 在处理中, 均可以将尾气中的 $\rho(SO_2)$ 控制在 20mg/m³ 以内, 脱硫效率可以达到 97% 以上。

(2) 副产物回收: 在硫酸生产中, 一般都是使用浓硫酸吸收烟气中的三氧化硫, 而伴随着反应的持续进行, 硫酸的浓度也在不断提高, 必须及时补充水分, 对其进行稀释, 这就为过氧化氢脱硫工业中稀硫酸副产品提供了出路。实际上, 要想实现副产品的全部回收, 必须解决硫酸生产水平衡以及尾气吸收水平衡的问题。在生产过程中, 可以通过连续添加吸收剂或者连续补水等措施, 将副产稀硫酸的 $\omega(H_2SO_4)$ 控制在 10%-40% 之间。

(3) 不产生二次污染: 为了避免湿法脱硫排出的尾气带有液沫, 在吸收塔内设置高效低阻力的除沫装置, 而且由于过氧化氢脱硫工业的副产品为稀硫酸, 可以回收利用, 因此不会产生二次污染物。

(4) 经济可行性: 理论上, 浓度越高的吸收剂越有利于二氧化硫的氧化吸收, 但是从连续性、低消耗等方面考虑, 就需要对过氧化氢溶液的浓度进行控制, 经实验论证, 最终确定吸收液 $\omega(H_2O_2) = 0.1\% - 1.0\%$, 能够在保证吸收效果的同时, 减少吸收剂的浪费, 具有良好的经济可行性。

3.2 工艺流程

在实际应用中, 过氧化氢脱硫技术需要配置吸收塔、循环泵、药剂储槽、药剂计量添加泵以及相应的控制设施。尾气由脱硫塔顶部进入, 经逆喷及填料吸收段, 与过氧化氢溶液充分接触和反应, 生产稀硫酸, 脱硫处理后的烟气经除沫沫后, 由塔上部排除, 产生的稀酸则输送至硫酸系统干吸循环酸槽, 作为硫酸浓度的调节用水。在检测到吸收塔内氧化电极电位值低于限值时, 计量泵会及时向其进行补充过氧化氢, 从而构成了一个良好的尾气处理循环系统。在正常运作时, 只需要确保吸收塔内的液位, 根据生产速度, 周期性向储槽内补充吸收剂, 同时对吸收循环泵和计量泵的工作状态进行监管即可。

3.3 技术特点

与一般的脱硫工艺相比, 过氧化氢脱硫技术具有非常显著的特点:

(1) 流程简单, 成本低: 该工艺采用单塔设计, 无论是脱硫反应还是副产品的回收, 都在同一个塔内进行, 配套设施少, 流程简单, 便于进行操作和控制, 可以由干吸岗位人员监管, 不需要额外增加操作人员, 因此成本相对较低。(2) 效率高: 过氧化氢脱硫工艺的反应速率快, 效率高, 处理后的烟气二氧化硫排放量小于 20mg/m³, 远远低于 GB26432-2010 标准中规定的限值, 对于氮氧化物同样具有较高的脱除率, 脱硫和脱硝能够同时进行。(3) 不会出现堵塔现象: 该工业的副产品为稀硫酸, 因此不会出现结晶堵塔的问题, 而且吸收塔为空塔或者大开孔率填料塔, 系统在运行过程中阻力小, 能够有效节省鼓风机的动力消耗。(4) 相对常规工艺如石灰—石膏法、氨法减少氧化工艺, 同时减少二次污染。

4 结语

经过长期的生产实践, 过氧化氢脱硫法取得了非常显著的成果, 具有工艺简单、成本低廉、无二次污染、脱硫效率高等优点, 不过由于过氧化氢自身极强的氧化性, 如果长途运输存在一定的危险, 因此适合周边存在过氧化氢生产地的区域。不过相比于其他工艺技术, 该工艺有着非常广阔的发展前景, 应该得到硫酸工业企业的重视, 实现企业的绿色可持续发展。

参考文献:

[1] 曹辉, 陈思涛, 徐德和, 张昌化. 过氧化氢脱硫法在硫酸工业尾气处理中的应用 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2013(2):41~45.
 [2] 程婷, 刘洁岭, 蒋文举. 我国硫酸工业尾气脱硫技术现状分析 [J]. 四川化工, 2013(1):45~48.