



文章栏目：工程创新与行业动态

DOI 10.12030/j.cjee.201908094

中图分类号 X511

文献标识码 A

黄建洪, 陈珊, 陈全坤, 等. 双氧水法和氨法在铜冶炼制酸尾气脱硫工程应用中的比较[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1688-1697.

HUANG Jianhong, CHEN Shan, CHEN Quankun, et al. Comparison of hydrogen peroxide process and ammonia process used in the desulfurization project of copper smelting acid tail gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1688-1697.

双氧水法和氨法在铜冶炼制酸尾气脱硫工程应用中的比较

黄建洪¹, 陈珊¹, 陈全坤², 张体富^{2,*}, 谷俊杰¹, 田森林¹

1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

2. 易门铜业有限公司, 玉溪 651511

第一作者: 黄建洪(1978—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 工业污染治理。E-mail: huangjianhong78@163.com

*通信作者: 张体富(1978—), 男, 硕士, 高级工程师。研究方向: 铜金属火法冶炼。E-mail: 40227482@qq.com

摘要 随着社会经济的发展和环保要求的日益严格, 铜冶炼制酸尾气中二氧化硫的有效治理和资源化利用变得十分必要。某铜业公司最初使用氨法脱除铜冶炼制酸尾气中的二氧化硫, 但存在脱硫不稳定、设备腐蚀、氨逃逸等问题, 为更有效地治理制酸尾气中的二氧化硫, 将原氨法脱硫改造为双氧水法脱硫工艺, 改进后脱硫效果显著, 同时结合该公司的脱硫改造工艺比较了氨法脱硫和双氧水法脱硫技术。结果表明: 氨法脱硫中的氨水腐蚀性强, 脱硫效率为 90%~93%, 改进后的双氧水法的脱硫效率可达 97%~98%; 相较于氨法脱硫, 双氧水法具有流程简易、脱硫效率高、投资小、无二次污染、不结晶堵塞等优势, 是一种典型的清洁生产工艺。以上结果可为其他行业及企业尾气脱硫提供一定的技术参考。

关键词 制酸尾气; 双氧水法脱硫; 氨法脱硫

中国发现及使用铜的历史悠久, 至今铜在电力、电子和机械等领域中发挥着巨大作用^[1]。随着社会经济的快速发展, 各产业对铜的需求越来越大; 同时对企业的环保要求也日益严格, 使得铜冶炼制酸尾气中二氧化硫(SO₂)的有效治理和资源化利用显得十分必要^[2]。SO₂是大气主要污染物之一, 削减 SO₂的排放量及保护大气环境质量, 是我国环境保护须重点关注的问题之一^[3]。铜冶炼行业排放的 SO₂现行标准为《铜、钴、镍工业污染源排放标准》(GB 25467-2010)^[4], 标准要求排放到大气中的 SO₂浓度低于 400 mg·m⁻³。在 2013 年, 标准修订单中增加了特殊排放限值, 二氧化硫的特殊排放值为 100 mg·m⁻³。

许斌等^[5]分析对比了液态氢氧化钠和工业过氧化氢 2 种吸收剂对治理硫酸尾气 SO₂的工艺设备、处理效果及成本等。从脱硫成本分析结果显示: 工业过氧化氢的成本较液态氢氧化钠成本低 31 395 元·月⁻¹, 故工业过氧化氢具有明显的可行性和经济性。王庆轮^[6]介绍了双氧水脱硫法去除铜阳极炉中的 SO₂工艺的选择以及生产实践情况, 结果表明, 双氧水法在该公司成功应用, 且脱硫

收稿日期: 2019-08-17; 录用日期: 2019-12-09

基金项目: 国家重点研发计划课题(2018YFC1802603)

成本适宜, 脱硫过程产生的污染物全部在系统内部得到回收利用, 且外排 SO_2 浓度明显低于国家标准。

冶炼烟气制酸系统是冶炼系统的辅助设施, 其作用是以冶炼工序产生的烟气为原料, 将烟气中的 SO_2 转化为 SO_3 , 然后利用浓硫酸对 SO_3 的亲水性吸收 SO_3 , 其可与浓硫酸中的水分子反应产生 H_2SO_4 。在此过程中, 由于 SO_2 转化为 SO_3 的反应是可逆反应, 不能实现 100% 的转化率, 因此, 尾气脱硫是冶炼烟气制酸系统的必备设施。其作用是将烟气中制酸系统中未转化为 SO_3 的 SO_2 进行脱除, 以确保排放到大气中的 SO_2 达标排放, 是保障尾气排放的最后一道防线。

1 脱硫工艺的选择

某铜业公司(以下简称公司), 最初选用的氨法脱硫工艺, 其在后期存在脱硫效果不稳定、无法满足生产需求等问题。因此, 公司根据自身实际情况, 对 4 种脱硫技术进行比较, 将氨法脱硫工艺改造成双氧水脱硫工艺。

目前, 铜冶炼制酸尾气脱硫常用的方法主要有氨法、双碱法、有机胺法和双氧水法^[7], 其各自的脱硫工艺特点如表 1 所示。

表 1 铜冶炼制酸尾气常见脱硫工艺
Table 1 Common desulfurization process of acid tail gas from copper smelting

脱硫工艺	主要设备	特点
氨法	脱硫塔、循环泵、氨站、固氨工序(混合分解、蒸发、造粒)	多级脱硫, 脱硫效率高, 流程长; 副产物复杂, 产生二次污染
双碱法	吸收塔(填料塔), 循环泵, 碱液储槽, 母液储槽, 再生池、离心机	流程长, 操作复杂, 副产物硫酸钙和亚硫酸钙产生二次污染
有机胺法	洗涤塔(空塔)、脱硫塔、再生装置(再沸器、再生塔、冷却系统、二氧化硫真空系统)	脱硫效率高、无二次污染、自动化程度高, 但工艺流程长、占地面积大, 投资成本高
双氧水法	脱硫塔(填料塔), 脱硫循环泵, 双氧水储槽, 双氧水量泵	脱硫效率高, 流程短, 不堵塔, 副产物为硫酸可全部回用至系统, 无二次污染

氨法脱硫是目前最常用、也是最成熟的硫酸尾气脱硫工艺^[8], 随着工艺的发展, 其从一级脱硫演变出二级氨法脱硫工艺, 脱硫效率可达到 95% 左右。双碱法脱硫是采用钠基脱硫剂(氢氧化钠、亚硫酸钠)等进行塔内脱硫, 从而生成钙碱的方法^[9], 脱硫效率约为 90%。钠基脱硫剂碱性强, 吸收 SO_2 后反应产物溶解度大, 不会生成过饱和结晶, 造成结垢堵塞问题。双碱法脱硫产物排入再生池后, 可用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行还原再生, 再生出的钠基脱硫剂可再回到脱硫塔循环使用, 同时产生亚硫酸钙及硫酸钙等副产物^[10]。有机胺法脱硫以有机阳离子为脱硫剂与 SO_2 水合反应产生的氢离子反应, 促进 SO_2 与水的反应向右进行, 增加 SO_2 的溶解量, 进而可有效脱除气相中的 SO_2 , 脱硫效率可达 93% 左右。脱硫剂对 SO_2 具有良好的吸附及解吸能力^[11], 其在低温状态下吸收 SO_2 , 而在高温状态下解吸, 再生出高浓度 SO_2 ^[12], 从而达到脱除烟气中 SO_2 的目的。有机胺法使用最简单的脱硫剂乙二胺, 其存在脱硫率高、烟气中脱硫范围广、副产物可用于生产硫产品、无磨损和结垢堵塞问题^[13]。双氧水脱硫是利用双氧水的强氧化性, 将 SO_2 中的四价硫氧化到六价硫, 生成硫酸后进入液相, 从而实现脱除气相中 SO_2 的目的^[14]。双氧水与 SO_2 的反应为氧化还原反应, 且反应速度较快, 脱硫效率可达 95% 左右。

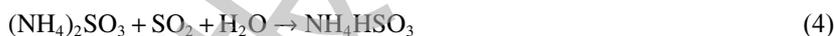
双碱法在脱硫过程中会产生副产物——硫酸钙和亚硫酸钙, 从而造成二次污染, 还存在脱硫系统结垢、脱硫渣含水率高、反应池溢流、脱硫效率低等一系列问题, 故该技术还有待继续完善。有机胺法所采用的脱硫剂挥发性大、易被氧化, 在解吸过程中能耗高, 且有机胺法在脱硫过

程中会产生一些热稳定性的盐,以降低脱硫剂的再生率,因此,目前该技术大多数还处在实验阶段,发展尚不成熟。相比之下,氨法脱硫技术较为成熟,工艺相对简单,但在实际应用中仍会存在拖尾、硫酸雾超标等问题,需要根据具体的工艺条件对其进行优化。双氧水脱硫相较于其他技术,具有投资少、操作简便、无二次污染、脱硫率高等特点,不仅在技术上可行,在设备和实际应用中逐渐成熟,而且在运行费用和经济效益上也具有一定优势。综上所述,双碱法及有机胺法涉及脱硫液再生和循环液再生循环利用的问题,因此,脱硫工序现场占地面积相对较大,运行成本相对较低。氨法脱硫和双氧水脱硫方法仅需在脱硫现场设置一个脱硫塔,占地面积相对较小,但氨法脱硫须设置附属固氨工序对脱硫循环液进行处置,因此,流程相对较长^[15]。

2 原氨法脱硫工艺概述

2.1 氨法脱硫工艺的原理

氨法脱硫是在气-液两相之间相互传质传热并发生化学反应的过程^[16],既有化学吸收也有物理吸收。反应后生成 NH_4HSO_3 , 其被强制氧化生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 经过浓缩、结晶、分离、干燥等工艺,生产出高品质的硫酸铵产品。主要的反应^[17]如式(1)~式(8)所示。



由式(4)可知,实际对 SO_2 进行吸收的是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 并不吸收 SO_2 ; NH_3 的主要作用是调节吸收液的 pH, 将 NH_4HSO_3 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 为吸收 SO_2 提供吸收剂^[18]。

2.2 原氨法脱硫工艺运行中的问题

公司原尾气脱硫工艺为氨法脱硫。外购液氨用槽车运输到氨站,利用稀氨器将液氨与水混合后,稀释到 15% 左右进行储存,利用加压泵将氨水供入脱硫系统。因氨水腐蚀性强,所以氨站管理难度大、安全风险较高。氨法脱硫的动力波塔阻力较高,增大了风机设备能耗;脱硫过程会产生硫酸铵、亚硫酸铵结晶体,容易造成管道堵塞,且易导致尾气排放颗粒物指标偏高;脱硫循环液中含有烟尘和油污等杂质,需设置固氨工序将脱硫废液进行处置,因此,氨法脱硫工艺流程较长,运行成本较高。公司将硫酸吸收塔含 SO_2 的烟气经尾气吸收塔喷淋吸收,使排空烟气中的 SO_2 含量达到环保排放要求。工艺流程如图 1 所示。

其主要工艺技术操作条件:吸收率 $\geq 95\%$, 排空尾气 SO_2 含量 $< 400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 循环液碱度 1~3 t, 产品液密度 $> 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (出料)。

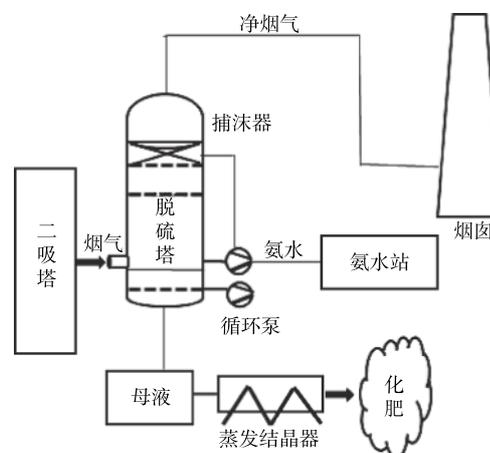


图 1 氨法脱硫工艺流程

Fig. 1 Ammonia desulfurization process

图 2 列出了公司在 2014 年 6—12 月氨法脱硫后的 SO₂ 排放量。由图 2 可知，氨法脱硫后 SO₂ 排放值达到了国家标准，但脱硫效果不稳定。公司原有的氨法脱硫设备为一段动力波洗涤塔，脱硫效率约为 90%~93%。在系统开停车时，需延长升温时间和低负荷生产时间，以保证排放指标稳定达标，且随着工艺技术的发展及环保要求的日趋严格，公司原有一段氨酸法脱硫难以满足生产需求。

3 改双氧水脱硫工艺的过程

3.1 双氧水脱硫的原理

双氧水脱硫的基本原理是将双氧水加到脱硫塔内，经泵循环和塔内喷淋装置使双氧水溶液与含 SO₂ 的尾气充分接触，利用 H₂O₂ 的强氧化性将 SO₂ 氧化成硫酸，然后进入液相，从而达到脱硫的目的。主要反应^[19] 如式 (9)~式 (11) 所示。



式 (9) 为气液传质和水结合过程的反应，尾气中的 SO₂ 与水接触后，与水分子结合生成 H₂SO₃；式 (10) 为 H₂SO₃ 的氧化吸收过程。

3.2 采用双氧水脱硫工艺的初试情况

公司两转两吸制酸系统原设计产能为 160 kt·a⁻¹，现场场地相对狭小。其尾气脱硫系统仅针对制酸尾气进行脱硫，无其他烟气进入脱硫系统。在制酸过程中，吸收工序和净化工序均为液体环境，所以进入脱硫工序烟气杂质十分微量，可有效避免双氧水因与金属离子或其他杂质发生反应而造成的分解。因此，基于对生产实际考虑，公司选定尾气脱硫工艺改造为双氧水脱硫工艺。

公司利用月度检修时间对原有动力波脱硫塔进行水洗后，利用动力波洗涤塔进行双氧水脱硫实验，控制不同循环液指标，实验记录 (仅列出部分数据) 如图 3 所示。图 3 为多次重复在动力波洗涤塔采用双氧水脱硫的实验数据记录。由图 3 可知，循环液中双氧水浓度、硫酸浓度与脱硫效率之间有一定的关系，在同一硫酸浓度条件下，双氧水浓度越高，脱硫效率越高；在同一双氧水浓度下，硫酸浓度越高，脱硫效率越低。在双氧水浓度为 0.5% 以上时，脱硫效率为 85%~90%；当 H₂O₂ 浓度为 0.88%，H₂SO₄ 浓度为 9.96% 时，双氧水脱硫效率最高，为 90.92%。

在实验过程中，通过检测循环液中的含固量、F 含量、双氧水浓度、硫酸浓度，发现脱硫循环液中含固量、F 含量较低，因此，将脱硫循环液排入干吸工序补水使用。双氧水稳定性相对较差，在金属离子或其他杂质存在时，其易发生分解。通过对排入干吸系统的循环液进行计量，计算补入干吸的脱硫循环液中硫酸总量，并与补充进入脱硫塔内双氧水理论产生的硫酸量进行比较，比较结果如表 2 所示。可以看出，尾气脱硫双氧水的使用效率为 94%~97%，因此，脱硫循环液中含固量较低时，仅存在少量的双氧水分解。在动力波洗涤器中，含有双氧水的脱硫循环液从逆喷管下部往上喷淋，烟气从逆喷管上部进入动力波洗涤器，在逆喷管内烟气与脱硫液逆流接触进行脱硫反应。

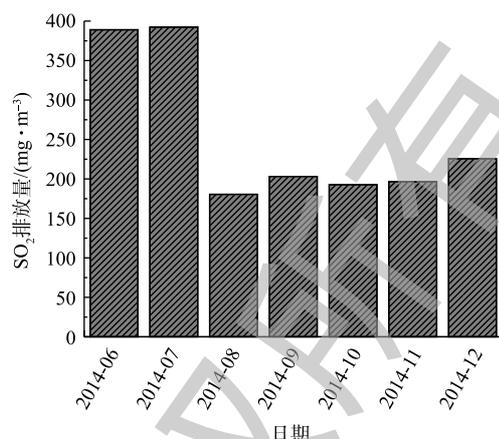


图 2 2014 年 6—12 月氨法脱硫后 SO₂ 排放量
Fig. 2 SO₂ emissions after ammonia desulfurization from June to December 2014

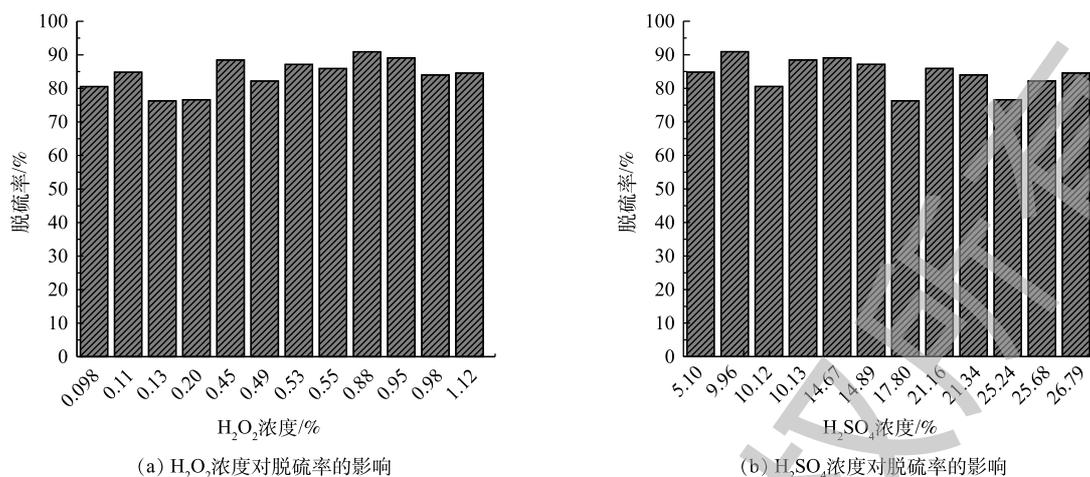


图3 双氧水脱硫实验中 H₂O₂、H₂SO₄ 浓度对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ and H₂SO₄ concentrations on the desulfurization rate in hydrogen peroxide desulfurization test

表2 双氧水利用率统计

Table 2 Statistic of hydrogen peroxide utilization

入干吸总流量/t	平均酸浓度/%	硫酸总量/t	双氧水总量/t	硫酸理论产生量/t	利用率/%
18.89	10.34	1.95	2.6	2.06	94.78
15.56	11.55	1.80	2.4	1.90	94.47
15.88	16.36	2.60	3.4	2.70	96.40
13.78	19.89	2.74	3.6	2.85	96.05
17.66	12.23	2.16	2.8	2.22	97.31
16.54	16.75	2.77	3.6	2.85	97.09
20.96	14.44	3.03	4.0	3.17	95.46

注：双氧水浓度为27.5%；入干吸总流量=排入干吸系统的脱硫循环液量；利用率为硫酸总量所占硫酸理论产生量的百分比。

3.3 改双氧水脱硫工艺后的运行情况

公司尾气排放工况的烟气流速约为 $110\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，原有动力波洗涤器逆喷管管径为 1.5 m ，逆喷管流速约为 $17.3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，逆喷管长度为 16 m ，在逆喷管内气液接触反应时间约为 0.92 s 。在此条件下，脱硫效率可达90%左右，因此，公司确认将尾气脱硫改为双氧水脱硫。公司制酸尾气双氧水脱硫在2015年建成投运，工艺流程如图4所示。

双氧水脱硫塔为填料塔，脱硫泵将循环液供入填料层上部，通过分酸器进行喷洒，在填料表面形成液膜，烟气从脱硫塔下部进入脱硫塔内，烟气与脱硫液在填料层逆流接触，通过填料的传质作用，双氧水与 SO_2 在填料层反应生成硫酸，烟气中的 SO_2 被脱除后经烟囱排放。为减少双氧水的分解，在脱硫塔内装有稳定装置，减少双氧水的分解损耗。随着脱硫反应的进行，脱硫液中的双氧水浓度逐渐降低，硫酸浓度逐渐升高，脱硫效率逐渐降低，将含有硫酸的脱硫循环液排入中间储槽中暂存，用作干吸工序补水使用。同时，在脱硫塔内加入新水及双氧水，保持脱硫塔内液位平衡，控制循环液中双氧水及硫酸浓度，以获得较高的脱硫效率。在脱硫循环液排入中间储槽前端，设置还原装置，脱硫循环液经还原系统时，脱硫液中的双氧水被分解为水和氧气，降低脱硫循环液对硫酸成品品质的影响。

公司的环集烟气处理包含环集烟气净化与环集烟气脱硫2个工段，其流程图如图5所示。其

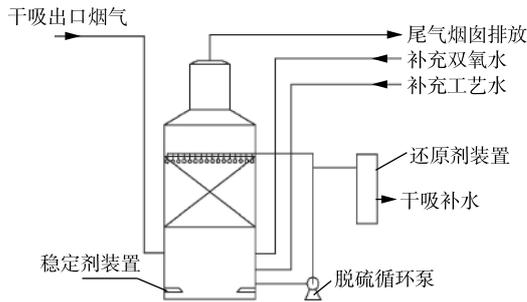


图 4 双氧水脱硫工艺流程

Fig. 4 Hydrogen peroxide desulfurization process

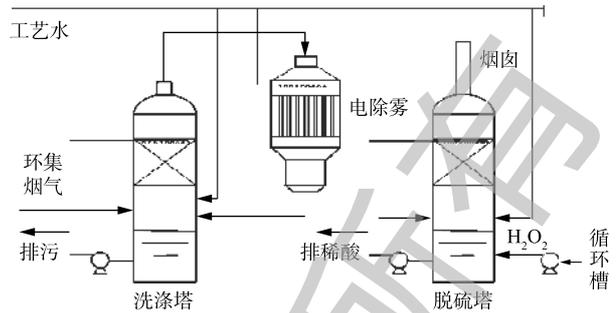


图 5 环集烟气处理工艺流程

Fig. 5 Treatment process of ring collection flue gas

主要工艺技术操作条件：洗涤塔出口气体温度 $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；电除雾器出口气体温度 $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；洗涤塔循环液温度 $<35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；喷淋洗涤塔压降 $\leq 1\ 500\ \text{Pa}$ ；电除雾器压降 $\leq 1\ 000\ \text{Pa}$ ；含尘量 $<5\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ （电除雾器出口测）；电除雾器二次电压为 $30\sim 72\ \text{kV}$ ；电除雾器二次电流 $<1\ 200\ \text{mA}$ ；排污酸量 $<0.85\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ；脱硫塔出口 $\text{SO}_2\leq 300\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ；脱硫塔循环液酸浓度为 $15\%\sim 22\%$ （根据生产情况进行调整）；循环液酸双氧水浓度为 $0.1\%\sim 0.5\%$ （根据生产实际情况调整）；脱硫塔液位为 $0.8\sim 1.5\ \text{m}$ ；稀酸贮槽液位为 $0\sim 2\ \text{m}$ 。

环集烟气首先进入布袋除尘器除去烟气中绝大部分烟尘，然后经环集风机将烟气送入环集洗涤塔，进一步除去烟气中残余的烟尘。同时将烟气温度降低至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，在洗涤过程中，烟气中的 SO_3 与水分子发生反应，并以烟气中的残余的颗粒杂质为核心形成硫酸雾。因此，在环集洗涤塔出口设置 1 台高效电除雾器，将洗涤过程产生的硫酸雾进行去除。经环集布袋除尘、环集洗涤塔、环集电除雾后，烟气中约 99% 的固体杂质和可溶性气态杂质可被去除，含有 SO_2 的干净烟气进入环集脱硫系统， SO_2 与脱硫循环液中双氧水在填料层接触反应被去除。环集脱硫液经还原装置分解双氧水后排入干吸系统作补水使用。双氧水脱硫投入运行后，环集烟气的脱硫效率统计如图 6 所示。由图 6 可知，稀酸浓度接近 10% 时，脱硫效率可达 97%~98%；当 H_2O_2 的浓度为 0.12%， H_2SO_4 的浓度为 11.22% 时，双氧水脱硫效率可高达 98.3%。在开停车时 SO_2 浓度较高，通过提高双氧水浓度并降低稀硫酸浓度，可保证获得较高吸收效率，在进口浓度不高于 $7\ 000\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，可保证尾气排放 SO_2 达标。双氧水脱硫采用填料塔脱硫效率远高于动力波脱硫塔，因此，在系统开车时，可缩短低负荷运行时间，降低开停车时段能耗。

图 7 列出了公司 2019 年 2—5 月使用双氧水脱硫后的 SO_2 排放量。可以看出，经双氧水脱硫

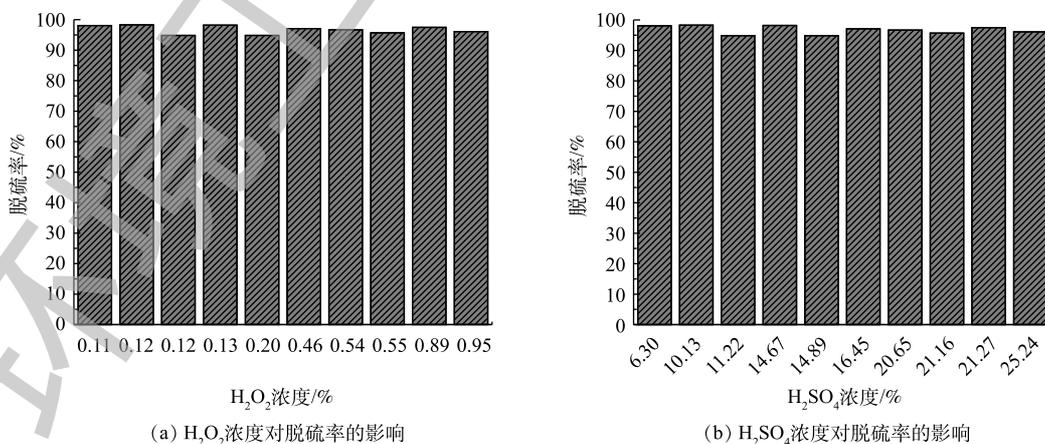


图 6 双氧水脱硫中 H_2O_2 和 H_2SO_4 浓度对脱硫率的影响

Fig. 6 Effect of H_2O_2 and H_2SO_4 concentrations on the desulfurization rate in hydrogen peroxide desulfurization

后, SO_2 的排放值远低于国家标准, 且脱硫效果稳定。双氧水脱硫后 SO_2 的排放值远低于氨法脱硫后的 SO_2 排放值, 脱硫效果较氨法更好, 脱硫效率高。公司双氧水填料脱硫塔塔径为 5 m, 填料高度为 3.5 m, 塔内气速约为 $1.56 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 通过填料层时间约为 2.24 s, 反应时间是动力波洗涤塔的 2.43 倍。填料塔填料为海尔环, 大大增加了气液接触面积, 因此, 双氧水脱硫采用填料塔, 脱硫效率远高于动力波洗涤器, 且其脱硫效率高于氨法的脱硫效率。

4 双氧水脱硫与氨法脱硫的比较

4.1 运行情况的比较

氨法脱硫技术成熟, 工艺相对简单, 但在实际应用过程中仍会存在一定的问题。氨法脱硫过程中氧化率越低, 结晶母液中硫酸铵含量就越低^[20]。此外, 金属离子的大量存在, pH 的升高, 系统物料平衡的破坏, 溶液中杂质和油的存在都会抑制硫酸铵晶体的生长, 所得到的结晶产品颗粒小而多^[21]。目前氨法脱硫过程中还存在脱硫装置的腐蚀、氯离子浓度的增加、氨逃逸和气溶胶控制等问题^[22-23]。

双氧水脱硫是目前比较成熟的尾气脱硫工艺, 多用于硫酸制酸系统的尾气脱硫, 其产生的纯净稀硫酸可回收利用。双氧水脱硫吸收效率高, 可以达到 97%, 脱硫活性强、反应迅速, 可以通过精确控制双氧水的加入量保证脱硫效率^[24]。脱硫过程生产的副产物稀硫酸可以作为干吸工序的补充水回收, 不需二次加工, 降低了回收成本, 同时没有新的固体废物和废气废水产生排放, 是典型的清洁生产工艺技术。相比氨法脱硫, 双氧水脱硫流程简短, 投资成本低, 没有结晶堵塞脱硫塔等问题, 系统阻力相对较小。双氧水也可用于脱除 NO_x , 将 NO 、 NO_2 等氧化成极易溶于水的 N_2O_5 , N_2O_5 遇水生成硝酸后随硫酸被去除。使用双氧水联合脱硫、脱硝一体化技术可以有效降低运行费用和场地空间等^[25]。但 H_2O_2 具有遇杂质和高温非常容易分解的特性, 容易增加成本消耗, 严重者有发生爆炸的危险, 工艺中须设置稳定剂; H_2O_2 氧化性强, 对设备管道选材有特殊要求, 增加了投资费用, 且在运输、贮存、使用中应采取防爆、防泄漏、防中毒措施^[26]。

4.2 2种技术经济效益的比较

氨法脱硫和双氧水脱硫技术的具体比较如表 3 所示。由表 3 可知, 双氧水脱硫在投资成本、占地面积、运行费用、水电耗、脱硫效率、设备维修等方面均比氨法脱硫更具有优势。且双氧水脱硫的副产物稀硫酸可全部回收利用, 无二次污染。公司将氨法脱硫改为现运行的双氧水脱硫, 脱硫效率有所提高, 投资成本减少, 水电消耗减少。氨法脱硫和双氧水脱硫运行所需水电耗、投资成本对比结果如图 8 所示。由图 8 可知, 在将氨法脱硫工艺改为双氧水脱硫后, 全硫酸厂的电耗由 $49.48 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ (以酸计) 降为 $46.63 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$, 全硫酸厂的水耗由 $4.57 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$ 降为 $3.53 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$; 主系统吨酸双氧水成本为 $5.04 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$, 脱硫率由 93% 提高到 97%, 尾气排放值由 $224.95 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降为 $80.25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。实践证明, 双氧水脱硫较氨法脱硫具有明显的优势: 脱硫效率高、水电耗少、投资成本小。此外, 双氧水脱硫在副产物的回收、设备维护上也具有一定的优势, 尤其是在清洁生产上, 在整个去除尾气的过程中, 没有新的废物产生, 从而减少了二次污染。

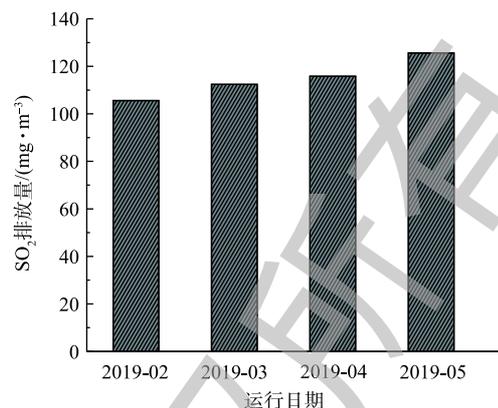


图 7 2019 年 2-5 月双氧水脱硫后 SO_2 排放量

Fig. 7 SO_2 emissions after hydrogen peroxide desulfurization from February to May 2019

表3 双氧水脱硫与氨法脱硫技术比较

Table 3 Comparison of hydrogen peroxide desulfurization and ammonia desulfurization technology

项目	氨法脱硫	双氧水脱硫
投资成本	中	低
占地面积	中	小
运行费用	高	较低
水电耗	大	小
技术成熟度	较成熟	已工业化
脱硫效率	≥93%	≥97%
脱硫剂	氨水、液氨	双氧水
副产物	硫酸铵或硫酸氢铵	稀硫酸
副产物处理	可做化肥	可回收直接使用
二次污染	氨逃逸、亚硫酸铵分解	无
设备运行维护	设备腐蚀大，易堵塞、磨损大	设备腐蚀大，不易堵塞、磨损小
备注	氨法可以同时脱硫脱硝	双氧水较贵，同时脱硫脱硝更经济

5 结论

1) 对铜冶炼制酸尾气的处理方法进行比较，双氧水脱硫较氨法脱硫更具优势。氨法脱硫工艺简单，技术成熟，但工艺流程相对复杂；双氧水脱硫流程简易，投资少。双氧水脱硫为单塔设计，可同时进行吸收反应和副产品的回收，相关配套设备少，流程简单易控制，可操作性强，不需要额外的操作人员，投资成本和运行成本低，占地面积小，故双氧水脱硫具有经济可行性。

2) 实践证明：氨法脱硫效率大约为93%，双氧水脱硫效率≥97%，脱硫效率有所提高；双氧水脱硫中双氧水活性强、反应快，使SO₂的排放控制指标远低于排放标准，脱硫后尾气中SO₂的浓度由224.95 mg·m⁻³降为80.25 mg·m⁻³，且脱硫效果稳定，故双氧水脱硫具有可操作性。

3) 改进后的双氧水脱硫工艺采用填料塔脱硫效率远高于动力波脱硫塔，使用填料塔脱硫开停车时SO₂浓度较高，通过提高双氧水浓度并降低稀硫酸浓度，可保证获得较高吸收效率。

4) 实践证明，双氧水脱硫工艺技术是具有可行性和经济性的，处理过程中无二次污染，属于典型的清洁生产工艺，将会在相关行业得到广泛应用。

参考文献

- [1] 李嘉, 易光明. 浅析铜冶炼技术的创新[J]. 有色金属文摘, 2016, 31(1): 143-144.
- [2] 郑炳云. 二氧化硫的污染及治理[J]. 福建环境, 2001, 18(3): 13-15.
- [3] 曹桂萍, 黄兵, 孙珮石, 等. 我国二氧化硫烟气治理技术现状及发展趋势[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1): 43-46.

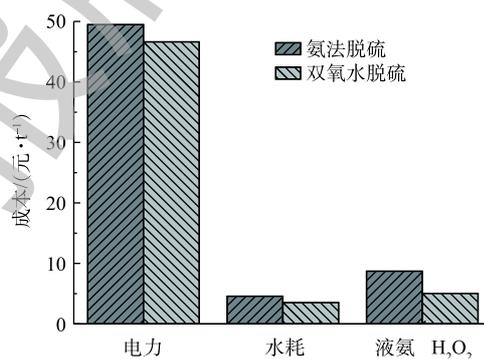


图8 氨法与双氧水法脱硫相关成本的比较

Fig. 8 Costs comparison between ammonia and hydrogen peroxide desulfurization

- [4] 杨益芬, 惠兴欢, 刘伟, 等. 铜冶炼制酸尾气深度净化处理技术[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(2): 39-43.
- [5] 许斌, 丁双玉, 纪昌磊. 豫光锌业硫酸尾气脱硫技术改造[J]. *硫酸工业*, 2017(4): 50-51.
- [6] 王庆轮. 双氧水法脱硫在铜阳极炉应用实践[J]. *世界有色金属*, 2019(11): 4-5.
- [7] 唐达高. 尾气脱硫工艺技术的选择[J]. *化工技术经济*, 2006, 24(6): 42-46.
- [8] 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, 16(1): 45-48.
- [9] 先元华. 双碱法烟气脱硫工艺实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(4): 166-169.
- [10] 侯玉彬, 魏延华, 李博, 等. 双碱法烟气脱硫风管堵塞问题处理及工艺改进[J]. *城市建设理论研究(电子版)*, 2015, 5(24): 8123-8124.
- [11] 王学猛. 工业尾气脱硫的应用技术及其展望[J]. *广州化工*, 2014, 42(17): 38-39.
- [12] 韩伟明, 李建锡, 段正洋, 等. 对钙法和有机胺法烟气脱硫技术的研究探讨[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(1): 154-159.
- [13] WALKEY R J, WILDMAN D J, GASIOR S J. Evaluation of some regenerate sulfur dioxide absorbents for flue gas desulfurization[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1983, 33(11): 1061-1067.
- [14] 吴越. 双氧水脱硫技术在硫酸尾气脱硫中的工程应用[J]. *中国化工贸易*, 2019, 11(22): 122.
- [15] 岳云清. 氨法烟气脱硫工艺[J]. *石化技术*, 2018, 25(7): 316.
- [16] VILLANUEVA PERALES A L, GUTIERREZ ORTIZ F J, OLLERO P, et al. Controllability analysis and decentralized control of a wet limestone flue gas desulfurization plant[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(24): 9931-9940.
- [17] 周理明, 史永永, 李海洋, 等. 氨法烟气脱硫过程的工艺优化[J]. *化学工程*, 2014, 42(4): 7-12.
- [18] GAO X, DING H L, DU Z, et al. Gas-liquid absorption reaction between $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ solution and SO_2 for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(8): 2647-2651.
- [19] 武正君, 宋良杰, 詹永奎. 双氧水脱硫在电解铝烟气治理中的应用探索[J]. *云南冶金*, 2018, 47(6): 49-52.
- [20] 高建强, 罗翔启, 陈乾荣. 浅析氨法脱硫结晶存在的问题及处理措施[J]. *大氮肥*, 2016, 39(2): 102-105.
- [21] 许士强. 氨法脱硫的硫酸铵结晶影响因素及解决措施[J]. *云南化工*, 2018, 45(5): 87-88.
- [22] 马振, 万皓. 烟气氨法脱硫中氨逃逸及副产物氧化问题的探究[J]. *现代化工*, 2016, 36(2): 125-129.
- [23] 吕丽. 氨法脱硫在锅炉烟气净化中的应用[J]. *能源化工*, 2017, 38(2): 75-79.
- [24] 杨杰勇. 利用双氧水处理硫酸尾气技术探讨[J]. *能源技术与管理*, 2017, 42(5): 157-158.

[25] 许涛. 浅谈脱硫副产物的处理[C]//中国环境科学学会. 第十届全国燃煤二氧化硫氮氧化物污染治理技术暨烟气脱硫脱氮工程建设和运行管理交流会. 苏州, 2006: 131-137.

[26] 林志富, 王芳, 丁文涛, 等. 制酸尾气双氧水法脱硫实践[J]. 内蒙古科技与经济, 2018(14): 82-83.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Comparison of hydrogen peroxide process and ammonia process used in the desulfurization project of copper smelting acid tail gas

HUANG Jianhong¹, CHEN Shan¹, CHEN Quankun², ZHANG Tifu^{2*}, GU Junjie¹, TIAN Senlin¹

1. Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. Yimen Copper Industry Co. Ltd., Yuxi 651511, China

*Corresponding author, E-mail: 40227482@qq.com

Abstract With the development of social economy and increasingly strict environmental protection requirements, the effective treatment and resource utilization of sulfur dioxide (SO₂) in the copper smelting acid tail gas have become very necessary. A copper company initially used ammonia method to remove SO₂ from acid tail gas of copper smelting, which met the problems of unstable desulfurization, equipment corrosion, and ammonia escape. In order to more effectively treat SO₂ in acid tail gas than before, the technical transformation was carried out from the original ammonia desulfurization process to a hydrogen peroxide desulfurization process. The desulfurization effect was remarkable after the improvement. Based on the desulfurization transformation process of the company, the ammonia desulfurization process and the hydrogen peroxide desulfurization process were compared. The results showed that, ammonia in the original ammonia method had strong corrosiveness, and the desulfurization efficiency was 90%~93%, while the desulfurization efficiency by the hydrogen peroxide method could reach 97%~98%, compared with ammonia desulfurization, the hydrogen peroxide desulfurization process has more advantages: simple process, high desulfurization efficiency, low investment, non-secondary pollution and no crystallization blockage, which is a typical clean production process. The above results can provide certain technical reference for desulfurization of exhaust gas from other industries and enterprises.

Keywords acid tail gas; hydrogen peroxide desulfurization; ammonia desulfurization