

DOI: 10.19666/j.rlfed.202212201

电位分析法用于湿法脱硫浆液氧化控制的理论研究

房孝维¹, 何育东¹, 宦宣州¹, 李兴华¹, 陶明¹, 王泽²

(1.西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054; 2.中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

[摘要] 氧化还原电位 (ORP) 分析法已逐渐应用于石灰石-石膏湿法脱硫浆液氧化控制领域, 但目前缺乏相应的理论研究。首先基于密度泛函理论及酸解离平衡计算得到了浆液氧化过程中各电对标准电极电位 $E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})$ 及 $E^0(\text{S(VI)}/\text{S(IV)})$, 并获得了各反应的标准电动势; 然后, 以浆液氧化主反应 $2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$ 为基础, 基于 Nernst 方程建立反应体系电动势理论计算模型, 并通过实验研究发现, 反应体系电动势实测值 ORP 与理论计算值 E_{MF} 相差较大, 表明 Nernst 方程不适用于浆液氧化体系; 最后, 通过逐步回归法建立了实测 ORP 与 pH 值、 $\ln(c(\text{Ca}^{2+}))$ 、 $\ln(c(\text{HSO}_3^-))$ 及 $\ln(c(\text{O}_2))$ 之间良好的多元线性拟合关系, 该结果表明浆液氧化进程不仅与 ORP 有关, 同时受 pH 值、钙离子及溶解氧浓度控制, 因此以 ORP 为湿法脱硫浆液氧化控制指标时, 应同时兼顾 pH 值、钙离子及溶解氧浓度的影响。

[关键词] 湿法脱硫; 浆液氧化控制; 电位分析法; Nernst 方程; 逐步回归

[引用本文格式] 房孝维, 何育东, 宦宣州, 等. 电位分析法用于湿法脱硫浆液氧化控制的理论研究[J]. 热力发电, 2023, 52(8): 81-86. FANG Xiaowei, HE Yudong, HUAN Xuanzhou, et al. Theoretical study on potentiometric analysis applied to oxidation control of wet desulfurization slurry[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(8): 81-86.

Theoretical study on potentiometric analysis applied to oxidation control of wet desulfurization slurry

FANG Xiaowei¹, HE Yudong¹, HUAN Xuanzhou¹, LI Xinghua¹, TAO Ming¹, WANG Ze²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. State Key Laboratory of Multi-Phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Oxidation reduction potential (ORP) analysis method has been gradually used in the field of limestone-gypsum wet desulfurization slurry oxidation control, but there is a lack of corresponding theoretical research. In this paper, firstly, the standard electrode potentials of each pair in the slurry oxidation process, $E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})$ and $E^0(\text{S(VI)}/\text{S(IV)})$, were obtained based on density functional theory and acid dissociation equilibrium calculation; and the standard electromotive force of each reaction was calculated. Then, based on the main reaction of slurry oxidation, $2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$, the theoretical calculation model of the electromotive force of the reaction system was established by the Nernst equation. It was found that the measured ORP of the electromotive force of the reaction system was quite different from that by theoretical calculation, which meant the Nernst equation was not suitable for the slurry oxidation system. Finally, a good multivariate linear fitting relationship between the measured ORP, pH, $\ln(c(\text{Ca}^{2+}))$, $\ln(c(\text{HSO}_3^-))$ and $\ln(c(\text{O}_2))$ was established by the stepwise regression. The results indicated that the process of slurry oxidation was not only related to the single indicator of ORP, but also controlled by pH, calcium ion and dissolved oxygen concentration. When ORP is used as the oxidation control indicator of wet desulfurization slurry, the influence of pH, calcium ion and dissolved oxygen concentration should be taken into account at the same time.

Key words: wet desulfurization; slurry oxidation control; potential analysis method; Nernst equation; stepwise regression

修回日期: 2022-12-20

基金项目: 中国华能集团有限公司总部科技项目 (HNKJ21-HF182)

Supported by: Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ21-HF182)

第一作者简介: 房孝维 (1992), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气污染治理、生物质转化等, melofang_92@126.com.

截止2021年,火电机组装机容量为12.9亿kW,约占总发电装机容量的55%。石灰石-石膏湿法烟气脱硫由于其技术成熟、脱硫效率高、适应性强等优点,广泛应用于我国燃煤电厂脱硫工艺,在各类烟气脱硫技术中占比92%以上^[1-6]。在该工艺中,烟气中的SO₂被吸收塔上部喷嘴喷射出的石灰石(CaCO₃)浆液捕集落入底部浆液中,并在鼓入氧化风作用下发生氧化,得到石膏副产物(CaSO₄·2H₂O)。浆液氧化主要为液相反应过程,反应速率较快,O₂参与反应前需先从空气溶解到浆液中。煤与石灰石中通常含有微量的Mn、Fe、Co等,溶解后生成Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺等在吸收塔内富集,能有效催化氧化过程^[7-9],氧化速率通常受O₂在液膜中扩散能力的限制。若浆液氧化不充分,亚硫酸盐含量过高,易引起石灰石溶解困难,生成CSS(calcium sulfate and sulfite)垢,引起石膏品质下降、脱水困难等问题。若浆液处于过氧化状态,亚硫酸盐氧化充分,但会造成能耗过高,脱硫废水处理难度增加,硫向高价态转化,生成氧化性极强的S₂O₆²⁻及S₂O₈²⁻,导致设备腐蚀等^[10-17]。

电位分析法以测量原电池的电动势为基础,基于Nernst方程通过测定含有待测溶液化学电池的电动势,进而求得溶液中待测组分含量的方法^[18-19]。电位分析法在湿法脱硫浆液氧化控制方面的应用主要为通过监测浆液氧化还原电位(ORP),并以此作为判断浆液氧化状态的依据调节氧化风量,防止浆液出现欠氧化或过氧化,以保证石膏品质。ORP值过低,浆液处于欠氧化状态;ORP过高,则浆液易处于过氧化状态。控制浆液ORP在合理的范围内,使浆液处于良好的氧化状态下,可有效降低亚硫酸盐含量,防止亚硫酸根将Hg²⁺还原为Hg单质,抑制汞的二次析出^[20-21],还有利于控制硒酸盐和亚硒酸盐之间的互相转化,使硒酸盐更容易沉淀为固体^[22]。有研究者利用Nernst方程进行分析,认为浆液氧化控制应受pH值与ORP双控制,并通过研究脱硫浆液硫元素分布,得出脱硫系统运行在pH值为5~6,50℃条件下,浆液ORP的合理范围为100~300mV^[23-25]。

目前,针对电位分析法在脱硫浆液氧化控制中的研究多集中于应用方面,理论研究较少。电位分析法的基本原理为Nernst方程,通过电位大小反映待测物质的活度大小。对于氧化还原反应,Nernst方程仅适用于能瞬间建立起氧化还原平衡的可逆电对,其电势符合Nernst方程,对于瞬间不能建立起

氧化还原平衡的不可逆电对,Nernst方程不适用。本文将基于模拟计算与实验,针对脱硫浆液氧化过程进行理论研究,通过比较反应液电动势的实测值与理论计算值明确Nernst方程是否适用于浆液氧化体系,并建立ORP与亚硫酸根浓度理论模型,为ORP指标应用于浆液氧化控制过程提供理论依据及指导。

1 实验与计算

1.1 密度泛函理论计算

本文中量子化学计算在Gauss程序内进行。计算条件为100kPa(标准状态)、298.15K,选用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP函数,溶剂模型选用SMD隐式溶剂模型模拟水相环境。计算任务包含几何优化、频率分析及单点能计算,以获得物质的稳定态结构、吉布斯自由能校正量及电子能量^[3]。几何优化与频率分析在6-31G(d)基组下进行,频率分析不可含有虚频;单点能计算在6-311++G(d,p)基组水平下进行以获得更高精度的电子能量^[26]。

吉布斯自由G能可根据式(1)进行计算:

$$G = \varepsilon_0 + G_{\text{corr}} \quad (1)$$

式中: ε_0 为电子能量,J/mol,由单点能计算获得; G_{corr} 为吉布斯自由能校正量,J/mol,由频率分析获得。

在DFT计算中溶剂模型的使用与否,可用于模拟气体溶于水前后的气相和液相环境,可用于计算2种相态下的吉布斯自由能。氧气的标准溶解自由能 $\Delta G^0_{\text{solvation}}$ 可获得通过式(2)计算获得:

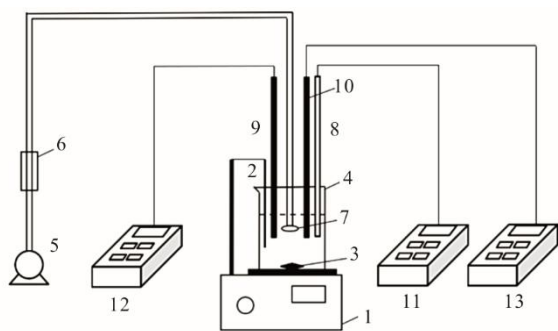
$$\Delta G^0_{\text{solvation}} = \Delta G^0_{\text{aq}} - \Delta G^0_{\text{gas}} + 7911.5 \quad (2)$$

式中: ΔG^0_{aq} 为氧气在液相中的标准吉布斯自由能,J/mol; ΔG^0_{gas} 为氧气在气相条件下的标准吉布斯自由能,J/mol;常数项为氧气溶于水前后标准态变化的转化项。

1.2 实验过程及方法

实验研究用以验证浆液氧化还原反应是否满足Nernst方程。实验装置如图1所示,实验流程如图2所示。室温(25℃)条件下,取350g去离子水倒入烧杯,烧杯置于磁力搅拌器以700r/min充分搅拌,并持续通入空气(1~5L/min),逐步加入少量CaSO₃·1/2H₂O(90%阿拉丁试剂)和0.1mol/LH₂SO₄溶液(北京化工厂),并控制pH值在4.5~5.5之间,待充分反应、读数稳定后分别由便携式pH计(METTLER TOLEDO, InLab Expert GO-ISM)、便携式氧化还原电位(ORP)分析仪(核工业北京化工冶金研究院, BM-PHB0025)及溶解氧测定仪

(HACH, HQ30D) 分别读出反应液 pH 值、ORP 及溶解氧 (DO) 值, 所测 ORP 即为该反应体系电动势的实测值。H₂SO₄ 与 CaSO₃·1/2H₂O 反应生成 CaSO₄ 沉淀及 H₂SO₃, H₂SO₃ 发生解离生成 HSO₃⁻、SO₃²⁻, H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻ 总量可用 S(IV) 表示, 通过调节溶液 pH 值可控制 H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻ 在液相中的分配比例, 并在空气作用下发生氧化。在实验中, 每次加入 CaSO₃·1/2H₂O 或 H₂SO₄ 溶液且读数稳定后, 从烧杯抽取 10 mL 液体加入 5 mL 0.05 mol/L 碘液, 持续搅拌, 反应 5 min 后, 以 0.1 mol/L 硫代硫酸钠反滴定未反应的碘, 并依据式(3)计算反应液中 S(IV) 浓度, 抽取时反应液应澄清。为避免吸入未溶解的 CaSO₃·1/2H₂O 及反应生成的 CaSO₄ 固体, 反应液抽取时使用针头过滤器进行过滤。



1—恒温磁力搅拌器; 2—温度探头; 3—磁子; 4—烧杯; 5—气泵;
6—流量计; 7—曝气装置; 8—pH 复合电极; 9—ORP 电极;
10—溶氧仪电极; 11、12、13—便携式分析仪主机。

图 1 实验装置
Fig.1 Experimental setup

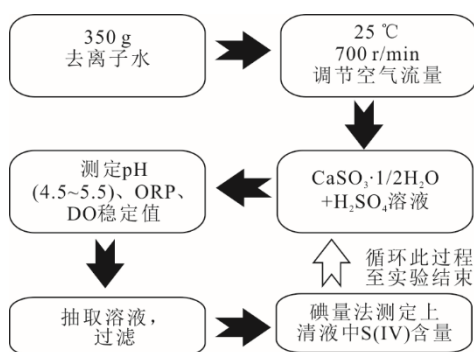


图 2 实验流程
Fig.2 Experimental process

$$c(\text{S(IV)}) = ([c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - 1/2 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] / V_0) \quad (3)$$

式中: $c(\text{S(IV)})$ 为待测 H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻ 总浓度, mol/L; $c(\text{I}_2)$ 为碘液浓度, mol/L; $V(\text{I}_2)$ 为碘液体积, mL; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为 Na₂S₂O₃ 浓度, mol/L; $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为 Na₂S₂O₃ 的滴定体积, mL; V_0 为待测溶液的体积, mL。

反应液中, 各离子浓度依据式(4)一式(11)进行计算。

$$c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (4)$$

由水解离平衡关系可知:

$$c(\text{OH}^-) = K_w / c(\text{H}^+) \quad (5)$$

特定 H⁺ 浓度下, H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻ 之间及 HSO₄⁻、SO₄²⁻ 之间的解离平衡关系为:

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{S(IV)}) / ((1 + c(\text{H}^+) / K_{a1}) \cdot c(\text{H}^+) / K_{a2} + 1) \quad (6)$$

$$c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) / K_{a2} \quad (7)$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-) / K_{a1} \quad (8)$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) / K_{a2}' \quad (9)$$

根据 CaSO₄ 的沉淀平衡可知:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = K_{sp} / c(\text{Ca}^{2+}) \quad (10)$$

根据溶液体系呈电中性可知:

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{OH}^-) \quad (11)$$

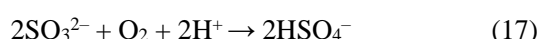
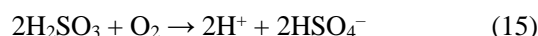
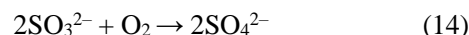
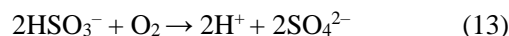
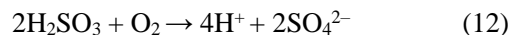
式中: $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $c(\text{HSO}_3^-)$ 、 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{HSO}_4^-)$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ca}^{2+})$ 分别为溶液中 H⁺、OH⁻、H₂SO₃、HSO₃⁻、SO₃²⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺ 的浓度, mol/L; K_w 、 K_{sp} 、 K_{a1} 、 K_{a2} 及 K_{a2}' 分别为 25 °C 时水的离子积常数、CaSO₄ 溶度积常数、H₂SO₃ 的一级和二级平衡解离常数、HSO₄⁻ 的平衡解离常数。具体数值可见表 1。

表 1 25 °C 时相关物质的平衡解离常数
Tab.1 Equilibrium dissociation constants of related substances at 25 °C

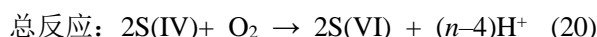
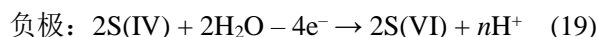
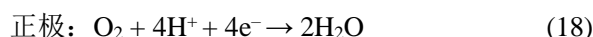
水离子积常数 K_w	CaSO ₄ 溶度积常数 K_{sp}	平衡解离常数 K_a		
		H ₂ SO ₃ 一级解离	H ₂ SO ₃ 二级解离	HSO ₄ ⁻
10 ⁻¹⁴	7.1 × 10 ⁻⁵	1.23 × 10 ⁻²	5.6 × 10 ⁻⁸	1.02 × 10 ⁻²

2 结果与讨论

石灰石-石膏湿法脱硫工艺吸收塔内发生的主要氧化还原反应为: +4 价硫 (S(IV)) 在氧气作用下转化为 +6 价硫物质 (S(VI))。



上述每个反应均由 2 个半反应构成:



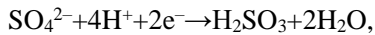
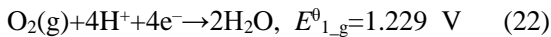
式中： n 为不同S(IV)、S(VI)转化时负极反应实际产生的 H^+ 摩尔数。

氧化还原反应的标准电动势可通过查阅半反应电对的标准电极电位值求解。由 O_2/H_2O 、S(VI)/S(IV)两电对的标准电极电位值，根据式(21)可求得浆液氧化过程各反应的标准电动势：

$$E^0_{MF} = E^0(O_2(aq)/H_2O) - E^0(S(VI)/S(IV)) \quad (21)$$

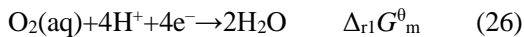
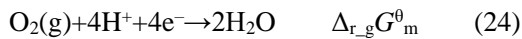
2.1 $E^0(O_2(aq)/H_2O)$ 计算

根据标准电极电位值表(298.15 K)仅可获取 O_2/H_2O 电对及 SO_4^{2-}/H_2SO_3 电对的标准电极电位值为：



$$E(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 0.172 \text{ V} \quad (23)$$

浆液氧化发生于液相，氧气从空气扩散进入液相发生反应，标准电极电位需以溶解氧计算，需考虑氧气从气相溶解于液相时吉布斯变化对电极电位的影响。



式中： $\Delta_{r,g}G^0_m$ 、 $\Delta G^0_{\text{solvation}}$ 及 $\Delta_{r1}G^0_m$ 分别为 $O_2(g)/H_2O$ 电对反应过程中的标准吉布斯自由能变、气态氧气溶于水过程中的标准溶解自由能、 $O_2(aq)/H_2O$ 电对反应过程中的标准吉布斯自由能变，J/mol。

式(24)—式(26)所述吉布斯自由能变之间存在如下关系：

$$\Delta_{r1}G^0_m = \Delta_{r,g}G^0_m - \Delta G^0_{\text{solvation}} \quad (27)$$

式中： $\Delta_{r1}G^0_m = -z_1FE^0(O_2(aq)/H_2O)$ ， z_1 为反应过程中转移的电子数， $z_1=4$ ； F 为法拉第常数，96 485 C/mol； $E^0(O_2(aq)/H_2O)$ 为待求 $O_2(aq)/H_2O$ 电对的标准电极电位值； $\Delta_{r,g}G^0_m = -z_1FE^0_{1,g}$ ；通过 Gauss 程序利用密度泛函理论求解。表 2 为氧气标准溶解自由能计算过程中氧气在气相和水相中的吉布斯自由能值。

表 2 氧气在气相和水相中吉布斯自由能的值
(298.15 K、100 kPa) 单位：J/mol

Tab.2 Gibbs free energy of oxygen in the gas and water phases (298.15 K, 100 kPa)

相态	电子能量	吉布斯自由能校正量	吉布斯自由能
气态	-394 824 679.8	-39 895.2	-394 864 575.0
溶质态	-394 833 006.1	-39 879.4	-394 872 885.5

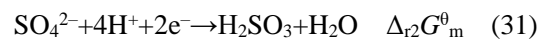
由式(2)、式(27)可得：氧气标准溶解自由能 $\Delta G^0_{\text{solvation}} = -399.1 \text{ J/mol}$ ； $O_2(aq)/H_2O$ 电对反应过程中的标准吉布斯自由能变 $\Delta_{r1}G^0_m = -473 920.9 \text{ J/mol}$ ；

$O_2(aq)/H_2O$ 对的标准电极电位 $E^0(O_2(aq)/H_2O) = \Delta_{r1}G^0_m / -z_1F = 1.228 \text{ V}$ 。

$E^0(O_2(aq)/H_2O)$ 与 $E^0(O_2(g)/H_2O)$ 相比，仅降低了 0.001 V，表明氧气的溶解自由能对标准电极电位 $E^0(O_2(aq)/H_2O)$ 的影响较小。

2.2 $E^0(S(VI)/S(IV))$ 计算

$E^0(S(VI)/S(IV))$ 基于 SO_4^{2-}/H_2SO_3 电对的标准电极电位值及 H_2SO_3 、 HSO_4^- 解离过程中的吉布斯自由能变进行计算。 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 分别由 H_2SO_3 经一级、二级解离过程而来， SO_4^{2-} 则由中强酸根 HSO_4^- 解离而来：



式中： $\Delta_{r1}G^0_{\text{dissociation}}$ 、 $\Delta_{r2}G^0_{\text{dissociation}}$ 、 $\Delta_{r2'}G^0_{\text{dissociation}}$ 分别为 H_2SO_3 的一级、二级及 HSO_4^- 解离的标准吉布斯自由能变，J/mol； $\Delta_{r2}G^0_m$ 为 SO_4^{2-}/H_2SO_3 电对的标准吉布斯自由能变，J/mol。

酸解离过程标准吉布斯自由能变可根据式(32)计算，298.15 K 下酸解离平衡常数 K_a 值见表 3。

$$\Delta_rG^0_{\text{dissociation}} = -RT \ln K_a^0 \quad (32)$$

式中： R 为气体常数，8.314 J/K/mol； T 为温度，298.15 K。

表 3 298.15 K 时酸解离平衡常数
Tab.3 Acid dissociation equilibrium constant at 298.15 K

酸	H_2SO_3		HSO_4^-
	一级解离	二级解离	
平衡解离常数 K_a	1.23×10^{-2}	5.6×10^{-8}	1.02×10^{-2}

根据式(28)—式(31)，归纳 298.15 K 时酸解离平衡常数见表 4。

表 4 298.15 K 时酸解离平衡常数
Tab.4 Calculation method and result of S(VI)/S(IV) electric pair standard electrode potential

S(VI)/S(IV)	计算公式	E^0
SO_4^{2-}/HSO_3^-	$\Delta_{r3}G^0_m = \Delta_{r2}G^0_m + \Delta_{r1}G^0_{\text{dissociation}}$ $\Delta_{r2}G^0_m = -z_2FE^0(SO_4^{2-}/H_2SO_3)$ $\Delta_{r3}G^0_m = -z_2FE^0(SO_4^{2-}/HSO_3^-)$	0.115
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$\Delta_{r4}G^0_m = \Delta_{r3}G^0_m + \Delta_{r2}G^0_{\text{dissociation}}$ $\Delta_{r4}G^0_m = -z_2FE^0(SO_4^{2-}/SO_3^{2-})$	-0.155
HSO_4^-/H_2SO_3	$\Delta_{r5}G^0_m = \Delta_{r2}G^0_m + \Delta_{r2'}G^0_{\text{dissociation}}$ $\Delta_{r5}G^0_m = -z_2FE^0(HSO_4^-/H_2SO_3)$	0.113
HSO_4^-/HSO_3^-	$\Delta_{r6}G^0_m = \Delta_{r5}G^0_m + \Delta_{r1}G^0_{\text{dissociation}}$ $\Delta_{r6}G^0_m = -z_2FE^0(HSO_4^-/HSO_3^-)$	0.056
HSO_4^-/SO_3^{2-}	$\Delta_{r7}G^0_m = \Delta_{r6}G^0_m + \Delta_{r2}G^0_{\text{dissociation}}$ $\Delta_{r7}G^0_m = -z_2FE^0(HSO_4^-/SO_3^{2-})$	-0.214

注： $\Delta_{r3}G^0_m$ 、 $\Delta_{r4}G^0_m$ 、 $\Delta_{r5}G^0_m$ 、 $\Delta_{r6}G^0_m$ 、 $\Delta_{r7}G^0_m$ 分别为 SO_4^{2-}/HSO_3^- 、 SO_4^{2-}/SO_3^{2-} 、 HSO_4^-/H_2SO_3 、 HSO_4^-/HSO_3^- 、 HSO_4^-/SO_3^{2-} 电对的标准吉布斯自由能变，J/mol； z_2 为转移电子数， $z_2=2$ 。

根据所得 $E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})$ 值由式(21)可得各反应标准电动势, 结果见表 5。从热力学角度分析, 氧化还原电对标准电位越小, 还原能力越强, 与 $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$ 电对组成的原电池标准电动势越大, 与氧气反应时越彻底。通过比较各反应标准电动势可知, H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 与 O_2 反应生成 HSO_4^- 的趋势高于生成 SO_4^{2-} 。

表 5 各氧化还原反应的标准电动势

Tab.5 Standard electromotive force for each redox reaction

氧化还原反应	E^0_{MF}/V
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	1.056
$2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	1.113
$2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.383
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^-$	1.115
$2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HSO}_4^-$	1.172
$2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HSO}_4^-$	1.442

2.3 Nernst 方程实验验证

实验反应温度为 25 °C, 控制 pH 值在 4.5~5.5 时, S(IV) 主要以 HSO_3^- 存在, S(VI) 主要以 SO_4^{2-} 存在。反应液中 HSO_3^- 在氧化空气作用下氧化为 SO_4^{2-} ($2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$), 基于该过程的 Nernst 方程为:

$$E_{\text{MF}} = E^0_{\text{MF}} - RT/zF$$

$$\cdot \ln(c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-}) / (c^2(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{O}_2))) \quad (33)$$

反应过程中, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 已达沉淀平衡, 式(33)可变换为:

$$E_{\text{MF}} = E^0_{\text{MF}} - RT/zF \cdot \ln(c^2(\text{H}^+) \cdot K_{\text{sp}}^2) / (c^2(\text{HSO}_3^-) \cdot c^2(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{O}_2)) \quad (34)$$

式中: $E^0_{\text{MF}} = 1.113 \text{ V}$; $z=4$ 。

不同 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2SO_4 溶液添加量条件下的实验及计算结果见表 6, 计算值 E^0_{MF} 由式(34)求解。

表 6 实验及计算结果

Tab.6 Experimental and calculation results

编号	pH 值	浓度/(mmol·L ⁻¹)			电动势/mV	
		Ca ²⁺	HSO ₃ ⁻	溶解氧	实测值 ORP	计算值 E ⁰ _{MF}
1	5.26	8.837	1.561	0.168	196	1 113.080
2	4.63	8.830	1.577	0.215	193	1 113.063
3	5.04	39.448	74.126	0.225	169	1 113.145
4	5.03	40.609	76.545	2.969×10 ⁻²	195	1 113.132
5	5.2	40.563	75.852	1.563×10 ⁻²	196	1 113.000
6	5.15	40.026	74.951	0.227	191	1 113.000

氧气在 25 °C 水中的饱和和质量浓度约为 7.3 mg/L (0.228 mmol/L), 实验分别研究了反应液在富氧及贫氧状态下氧化的实验结果。由表 6 可知, 实验中反应体系电动势实测值 ORP 与计算值 E_{MF} 相差较远, 表明 Nernst 方程不适用于该氧化反应体系。

通过逐步回归法分析实测 ORP 与 Ca^{2+} 、 HSO_3^- 、溶解氧浓度自然对数及 pH 值之间的关系, 回归结果见表 7, 拟合模型见式(35)。

$$\text{ORP} = 5\ 139.87 - 10.42 \cdot \text{pH} + 2\ 245.33 \cdot \ln(c(\text{Ca}^{2+})) - 878.10 \cdot \ln(c(\text{HSO}_3^-)) + 5.29 \cdot \ln(c(\text{O}_2)) \quad (35)$$

表 7 逐步回归法结果

Tab.7 Stepwise regression results

参数	系数	R ²	p	F
pH	-10.42			
$\ln(c(\text{Ca}^{2+}))$	2 245.33			
$\ln(c(\text{HSO}_3^-))$	-878.10	0.997	0.035	452.658
$\ln(c(\text{O}_2))$	5.29			
截距	5 139.87			

由表 7 可知, Nernst 方程虽不再适用于该氧化反应体系, 但电动势实测值 ORP 与 pH 值、 $\ln(c(\text{Ca}^{2+}))$ 、 $\ln(c(\text{HSO}_3^-))$ 及 $\ln(c(\text{O}_2))$ 呈现出良好的拟合关系 ($R^2=0.997$, $p=0.035$)。脱硫浆液氧化效果的优劣可通过液相中所含亚硫酸盐浓度进行评价。浆液氧化效果好, 所含亚硫酸盐可快速被氧化, 浆液液相中亚硫酸盐浓度较低; 浆液氧化效果差, 亚硫酸盐不断积累, 浆液液相中亚硫酸盐浓度高, 处于饱和或过饱和状态。由逐步回归结果可知, 亚硫酸盐不仅与 ORP 有关, 同时受 pH 值、钙离子浓度及溶解氧浓度控制。该结果同时表明, 目前仅以 ORP 作为氧化进程指标调节氧化风量的控制策略较为粗糙, 应同时兼顾 pH 值、钙离子及溶解氧浓度的影响。

3 结 论

本文通过理论计算与实验验证, 对电位分析法应用于脱硫浆液氧化控制的理论基础进行研究。基于密度泛函理论及酸解离平衡关系, 获得了浆液氧化过程中各电对标准电极电位, $E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})$ 及 $E^0(\text{S(VI)}/\text{S(IV)})$, 并获得了各反应的标准电动势。

1) 氧气的溶解过程对 $E^0(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O})$ 的影响较小; H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 与 O_2 反应生成 HSO_4^- 的趋势高于 SO_4^{2-} 。

2) 通过调节反应液 pH 值, 将氧化主反应控制为 HSO_3^- 氧化为 SO_4^{2-} , 并基于 Nernst 方程建立反应体系电动势理论计算模型。反应体系电动势实测值 ORP 实测值与理论计算值 E_{MF} 相差较大, Nernst 方程不适用于该氧化体系。

3) 实测 ORP 与 pH 值、 $\ln(c(\text{Ca}^{2+}))$ 、 $\ln(c(\text{HSO}_3^-))$ 及 $\ln(c(\text{O}_2))$ 良好的拟合关系表明, 浆液氧化进程不仅与 ORP 单指标有关, 同时受 pH 值、钙离子及溶解氧浓度控制。以 ORP 为湿法脱硫浆液氧化控制指标时,

应同时兼顾 pH 值、钙离子及溶解氧浓度的影响。

【参考文献】

- [1] 华雯, 吕瑞亮. 湿法烟气脱硫技术应用现状及发展方向[J]. 无机盐工业, 2022, 54(12): 10-18.
HUA Wen, LU Ruiliang. Application status and development direction of wet flue gas desulfurization technology[J]. Inorganic Chemical Industry, 2022, 54(12): 10-18.
- [2] JIANG B, XIE Y, XIA D, et al. A potential source for PM_{2.5}: Analysis of fine particle generation mechanism in wet flue gas desulfurization system by modeling drying and breakage of slurry droplet[J]. Environ Pollut, 2019, 246: 249-256.
- [3] FANG X, HE Y, LI X, et al. Determination of Sulfite Content in Wet FGD Slurry by No-Acid-Additive Iodimetry: Experimental and DFT Studies[J]. Chemistry Select, 2022, 7(28): e202201438.
- [4] 李兴华, 何育东. 燃煤火电机组 SO₂ 超低排放改造方案研究[J]. 中国电力, 2015, 48(10): 148-151.
LI Xinghua, HE Yudong. Study on modification of ultra-low SO₂ emission in coal-fired power plants[J]. Electric Power, 2015, 48(10): 148-151.
- [5] 余昭, 何育东, 李兴华, 等. 石灰石-石膏法串联脱硫塔系统[J]. 热力发电, 2016, 45(2): 91-95.
YU Zhao, HE Yudong, LI Xinghua, et al. Design and operation characteristics of limestone-gypsum desulfurization double-tower series system[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(2): 91-95.
- [6] 郭瑞堂, 高翔, 王惠挺, 等. 石灰石活性对 SO₂ 吸收的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2009, 15(2): 141-145.
GUO Ruitang, GAO Xiang, WANG Huiting, et al. Effect of limestone reactivity on SO₂ absorption[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2009, 15(2): 141-145.
- [7] FREIBERG J. The mechanism of iron catalyzed oxidation of SO₂ in oxygenated solutions[J]. Atmospheric Environment (1967). 1975, 9(6): 661-672.
- [8] KRAFT J, VAN ELDIK R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. 1. Formation of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes[J]. Inorganic Chemistry, 1989, 28(12): 2297-2305.
- [9] WANG L D, WANG J, XU P, et al. Selectivity of transition metal catalysts in promoting the oxidation of solid sulfites in flue gas desulfurization[J]. Applied Catalysis A General, 2015, 508: 52-60.
- [10] 马双忱, 杨静, 张立男, 等. 湿法脱硫浆液的氧化控制缺陷及对策[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2547-2552.
MA Shuangchen, YANG Jing, ZHANG Linan, et al. Defects and countermeasures of slurry oxidation control in the Wet-FGD[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(8): 2547-2552.
- [11] SHINTARO H, TAKEO S, NAKAYAMA Y. MHI wet-FGD waste water treatment technologies[J]. Mitsubishi Heavy Industries, 2010, 190(2): 1395-1429.
- [12] 何育东. 火电机组烟气脱硫装置运行优化[J]. 热力发电, 2010, 39(4): 4-6.
HE Yudong. Operation in operation of flue gas desulphurization system for thermal power units[J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(4): 4-6.
- [13] MAS, XU F, QIU D, et al. Experimental study on migration and transformation of selenium species and DFT calculation in WFGD simulated slurry[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 109: 397-403.
- [14] ZOU R, ZHANG H, LUO G, et al. Selenium migration behaviors in wet flue gas desulfurization slurry and an in-situ treatment approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123891.
- [15] 李兴华, 金万元, 张劲松, 等. 湿法脱硫吸收塔浆液起泡的影响因素[J]. 热力发电, 2015, 44(8): 121-124.
LI Xinghua, JIN Wanyuan, ZHANG Jinsong, et al. Influence factors of absorber slurry foaming in wet limestone-gypsum flue gas desulfurization systems[J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(8): 121-124.
- [16] WENG Q, GONG Y, TIAN X, et al. The distribution and conversion of selenite and selenate with the bubbling of simulated flue gas in simulated WFGD slurry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125823.
- [17] WENG Q, TIAN X, WANG H, et al. Comprehensive effect of oxidant addition in an FGD slurry on the removal and distribution of selenium: a field study[J]. Environment Science & Technology, 2022, 56(6): 3544-3551.
- [18] 梁信源, 蔡卓, 兰宇卫. 电位分析法的通式及其使用[J]. 高等函授学报(自然科学版), 2009, 22(5): 25-27.
LIANG Xinyuan, CAI Zhuo, LAN Yuwei, et al. The general formula of potentiometric analysis and its application[J]. Journal of Higher Correspondence Education(Natural Sciences), 2009, 22(5): 25-27.
- [19] 薛亦飞, 吴菲, 蒋亚楠, 等. 原电池型氧化还原电位分析法[J]. 中国科学: 化学, 2022;52(6): 848-857.
XUE Yifei, WU Fei, JIANG Yanan, et al. Galvanic redox potentiometry[J]. Scientia Sinica Chimica, 2022, 52(6): 848-857.
- [20] NAKAYAMA Y, NAKAMURA S, TAKEUCHI Y, et al. MHI high efficiency system-proven technology for multi pollutant removal[J]. Research & Development Center, 2006, 6(3): 1215-1225.
- [21] LYU Y, ROMERO C E, CHARLES J, et al. Developing steady and dynamic ORP models for mercury emissions control in power plants using WFGD operating data[J]. Fuel, 2019, 235: 54-62.
- [22] LACKNER S, HORN H. Evaluating operation strategies and process stability of a single stage nitrification-anammox SBR by use of the oxidation-reduction potential (ORP)[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 70-77.
- [23] 邱韬, 王瑞民, 徐昉, 等. 湿法脱硫系统浆液 ORP 参数模型与氧化控制研究[J]. 热力发电, 2022, 51(7): 103-109.
QIU Tao, WANG Ruimin, XU Fang, et al. Study on slurry ORP parameters model and oxidation control in wet desulphurization systems[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(7): 103-109.
- [24] MA S C, XU F, LI D, et al. ORP as slurry oxidation index and model modification in wet desulfurization system[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2020, 70(8): 765-774.
- [25] 马双忱, 杨静, 张立男, 等. 多相条件下亚硫酸钙氧化及 pH、氧化还原电位(ORP)响应[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 383-390.
MA Shuangchen, YANG Jing, ZHANG Linan, et al. Sulfite oxidation under heterogeneous conditions and responses for pH and oxidation reduction potential (ORP)[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 383-390.
- [26] FANG X, ANDERSSON M P, WANG Z, et al. Density functional theory study on the initial reactions of d-Xylose and d-Xylulose dehydration to furfural[J]. Carbohydrate Research, 2022, 511: 108463.

(责任编辑 杨嘉蕾)