

双氧水脱硫工艺中酸雾的产生及控制

吴越

(中国恩菲工程技术有限公司,北京 100038)

[摘要] 双氧水脱硫工艺在尾气处理领域应用很广泛,但有工程反映双氧水脱硫工艺容易导致尾气酸雾含量超标。针对这一问题,本文从酸雾形成机理、脱硫工艺特性及酸雾控制等方面进行分析和讨论,得出如下结论:从双氧水脱硫工艺的特性来看,其对酸雾的影响与其他脱硫工艺相近,夹带的液沫转化的酸雾可以通过除雾设备捕捉来降低;酸雾的控制一方面要降低酸雾带入量,另一方面加强对尾气酸雾的捕捉;在双氧水脱硫工艺中应用后置的WESP,可以有效实现酸雾的脱除。

[关键词] 双氧水脱硫;制酸尾气;酸雾;酸雾捕捉;静电除雾器

[中图分类号] X758

[文献标志码] B

[文章编号] 1672-6103(2021)04-0105-03

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.020

双氧水脱硫工艺在尾气处理领域应用很广泛,它利用双氧水的氧化性将 SO_2 氧化为 H_2SO_4 ,实现尾气的净化。双氧水脱硫的副产物为稀硫酸,可以作为制酸系统的配液,尤其适合硫酸尾气的处理。但有工程反映双氧水脱硫工艺容易导致尾气酸雾含量超标。针对这一问题,本文从酸雾形成、脱硫工艺特性及酸雾控制等方面进行分析和讨论。

1 酸雾产生机理

硫酸酸雾是大量漂浮的硫酸微粒形成的烟雾。从制酸系统出来的烟气含有 SO_2 和 SO_3 ,其中 SO_2 是未转化的部分, SO_3 主要是未吸收的部分,并且烟气具有温度低、不含尘、含水率低的特点。当烟气进入脱硫系统后,经过绝热蒸发,含水量提高,温度则进一步降低,烟气中的硫酸蒸气在低温下发生均相成核形成酸雾^[1-2]。

目前,对于脱硫系统尾气中酸雾的来源有几种不同的见解。兰新生等^[3]认为脱硫塔对烟气带入的 SO_3 能实现完全脱除,而脱硫尾气中的酸雾形成的主要原因是未被除雾器拦截的液滴中含有亚硫酸,被 O_2 氧化为硫酸雾,即脱硫后烟气中的 SO_3 浓度与进入脱硫塔烟气中的 SO_3 浓度无关。曹顺安等^[4]

认为脱硫后烟气经烟囱排放的过程中出现了降温,饱和水蒸气冷凝形成比表面积大的小液滴,尾气中的 SO_2 溶于水中形成 H_2SO_3 ,再被 O_2 氧化为硫酸雾,即尾气中的 SO_3 来自于 SO_2 的氧化。潘丹萍等^[5]则认为进入脱硫塔的烟气被急速降温至酸露点以下,烟气中形成大量亚微米级硫酸气溶胶,而脱硫浆液对 SO_3 的吸收速率远小于其冷却速率,并且硫酸气溶胶粒径细小,无法实现有效脱除,通常脱除效率只有30%~50%,未吸收的部分就形成了酸雾,即尾气中的 SO_3 来自入口烟气带入。

2 双氧水脱硫工艺对酸雾产生的影响

双氧水脱硫是利用 H_2O_2 的氧化性将 SO_2 转化为 H_2SO_4 ,总化学方程为: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$,但实际反应过程并非一步完成,有两种可能的反应路径。

1) 气相。 H_2O_2 先将 SO_2 氧化为 SO_3 , SO_3 再被水吸收得到 H_2SO_4 。

2) 液相。 SO_2 首先被水吸收得到 H_2SO_3 ,再被 H_2O_2 氧化为 H_2SO_4 。

相关研究表明,气相中 H_2O_2 与 SO_2 的反应需要在约750 K的较高温度下进行^[6-7],脱硫烟气的温度低,达不到气相反应的要求。另外, H_2O_2 主要以溶液形式存在,在气相中与 SO_2 接触的量极少。因此,脱硫过程主要依靠液相反应路径。

在制酸尾气处理中,双氧水脱硫工艺对酸雾的影响需要从以下几个方面进行考虑。

2.1 带入 SO_3 的影响

烟气带入的 SO_3 对尾气酸雾的影响较大,它与

[收稿日期] 2020-12-28

[作者简介] 吴越(1989—),男,江苏徐州人,硕士,工程师,主要从事化工工程设计工作。

[引用格式] 吴越. 双氧水脱硫工艺中酸雾的产生及控制[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 105-107.

脱硫工艺无关,而与制酸系统的干燥和吸收有关。最终吸收塔出口的 SO_3 主要以酸雾形式进入脱硫系统,并有一部分进入到脱硫尾气中,导致酸雾超标。

2.2 空气对 SO_2 氧化的影响

双氧水容易分解放出 O_2 , 因此会给人一种错觉,即双氧水脱硫工艺会增加空气含氧量,强化空气对 SO_2 的氧化程度,加剧酸雾的产生。但在实际生产中,脱硫系统通常控制温度为 $50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$, 稀酸浓度为 $20\% \sim 25\%$, 双氧水含量 $1\% \sim 2\%$, 双氧水的分解析氧和还原析氧都很少,并不会对空气含氧量产生明显影响^[8-9]。

首先,制酸系统的尾气几乎不含尘,因此脱硫循环液中的杂质离子很少,不会引起 H_2O_2 的大量分解。其次,循环液中的双氧水浓度很低,且控制温度较低,不会产生大量分解。并且,研究表明在 $\text{PH} = 3.61$ 时,双氧水分解速率基本为零^[8],因此 H_2O_2 在 $20\% \sim 25\%$ 的稀硫酸 ($\text{PH} < 1$) 条件下分解很少。

另外,在酸性条件下 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对的标准电极电势约为 1.776 V , $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_3$ 电对的标准电极电势约为 0.172 V 。根据能斯特方程,在 1% 双氧水浓度、 25% 稀硫酸的环境下, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_3$ 电对的电极电势分别为 1.87 V 和 0.11 V , 简单来看酸性环境有利于氧化反应的进行,而不具备还原析出 O_2 的条件。

因此在双氧水脱硫工艺中,空气对 SO_2 的氧化程度与其他脱硫工艺相近,并不产生明显影响。

2.3 硫酸蒸气分压的影响

双氧水脱硫产生 $20\% \sim 25\%$ 的稀硫酸,因此其硫酸蒸气分压相较其他脱硫工艺更大,但是硫酸蒸气分压的绝对值极小,对于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 25% 稀硫酸而言,其表面蒸气分压不足 $5.3 \times 10^{-10} \text{ kPa}$, 约占烟气体积的 $5.3 \times 10^{-10}\%$, 对酸雾的增加可以忽略不计,因此不会对尾气酸雾的增加产生实质影响。

2.4 液沫夹带的影响

烟气在离开脱硫塔时会夹带很多细小的液滴,如果不进行有效的控制,将对尾气酸雾指标产生很大影响。虽然液沫夹带量主要与操作气速、塔结构、除雾器结构等有关,与脱硫工艺无关,但是对于双氧水脱硫工艺而言,夹带的液沫主要为稀硫酸,这无疑直接增加了酸雾含量。根据兰新生^[3]和曹顺安^[4]的分析,不论是液滴中带有亚硫酸,还是尾气中 SO_2 再次溶解形成的亚硫酸,被双氧水氧化要比被空气氧化更快和更强,因此亚硫酸转化为酸雾的程

度更高。其他脱硫工艺出口烟气夹带的主要为硫酸盐,不直接增加酸雾含量,但也有研究表示硫酸盐折入酸雾会导致超标^[10]。

综上所述,双氧水脱硫工艺对酸雾的影响与其他脱硫工艺没有明显区别,并没有明显加剧尾气酸雾的产生,其主要影响是夹带的液沫转化为酸雾的比例更高,但这可以通过除雾设备捕捉来降低。

3 酸雾的控制

为缓解酸雾带来的危害,需要采取有效措施降低酸雾含量。

首先,应该提高制酸系统的吸收效率,降低干燥塔出口气体含水量,从源头上减少带入脱硫系统的酸雾量。其次,通过优化塔顶除雾器、设置静电除雾器等措施提高对脱硫系统带出的酸雾的捕集。也有报道表示利用烟气冷却冷凝、水汽相变^[11-12]、冷却塔排气^[13]等技术来降低尾气中酸雾含量。

湿式静电除雾器 (WESP) 对酸雾的脱除有较好的效果,通常可达到 99% ^[14], 其原理是在阳极管和阴极线之间通入高压直流电,形成非均匀高压静电场,使阴极线附近的空气发生电晕放电,产生大量的阴离子和少量阳离子。当脱硫后的烟气通过阳极管束时,酸雾等颗粒与阴离子碰撞带电,并在电场力作用下向阳极板定向运动,从而在阳极板上收集脱除^[15-16]。WESP 在其他脱硫工艺中应用比较广泛,但在双氧水脱硫工艺中应用时,常有 H_2O_2 电离安全性方面的顾虑。因此有人建议将 WESP 布置在脱硫系统前,但根据前述分析,双氧水脱硫工艺可能增加酸雾程度的情况是烟气夹带的细小稀酸液滴,前置的 WESP 只能减少制酸系统带入的酸雾量,而对脱硫系统本身带出的酸雾并不具有任何作用,因此对于脱硫尾气中酸雾的降低效果有限。

虽然关于 H_2O_2 在 WESP 中的电离情况鲜有研究,但 H_2O_2 的离子化技术在医疗行业却已经应用广泛。离子化过氧化氢是利用高压等离子技术,将约 7.5% 的过氧化氢溶液雾化,通过电晕放电使过氧化氢电离,产生过氧化氢自由基、羟自由基、氧自由基、 OH^- 、 H^+ 、 O^{2-} 等离子云,这些活性自由基团再与其他物质反应得到 O_2 、 H_2O 等^[17-18]。类比于双氧水脱硫尾气, H_2O_2 电离产生的活性自由基团,会进一步与 SO_2 、 H_2SO_3 等反应,得到 SO_3 、 H_2SO_4 、 O_2 、 H_2O 等产物,并不产生危险性物质。并且相比离子化过氧化氢技术,脱硫尾气中的 H_2O_2 含量很低,对各成

分含量影响很小。假设单位气体夹带液滴达 1 g/Nm^3 ,按 1% 的 H_2O_2 含量和完全电离考虑,得到的 O_2 和 H_2 的量也仅有 0.66% 的增幅,且在流动烟气中并不会长期积累,因此这个增量对于 H_2 燃爆、 O_2 助燃或其他危害情况并不产生实质改变。在少量双氧水脱硫工程中已有使用后置 WESP 的方案^[19],并且运行稳定,未发生安全事故。

因此,湿式电除雾器在双氧水脱硫工艺上的应用不应区别于其他脱硫工艺,在设计时应理性考虑。

4 结论

1) 从双氧水脱硫工艺的特性来看,其对酸雾的影响与其他脱硫工艺相近,并没有明显加剧尾气酸雾的产生,仅是夹带的液沫转化为酸雾的比例更高,但这可以通过除雾设备捕捉来降低。

2) 制酸尾气脱硫中酸雾的控制应从“进入”和“带出”两方面考虑,一方面提高制酸系统效率,降低酸雾带入量,另一方面加强对尾气酸雾的捕捉,降低排放烟气中酸雾的含量。

3) 在双氧水脱硫工艺中应用后置的 WESP,可以有效实现酸雾的脱除,现有应用表明不会增加系统的危险性,设计时可以考虑采用。

[参考文献]

- [1] BRACHERT L, KOCHENBURGER T, SCHABER K. Facing the Sulfuric acid aerosol problem in flue gas cleaning; pilot plant experiments and simulation[J]. Aerosol Science and Technology, 2013, 47: 1083-1091.
- [2] 阮跃进,戴磊. 硫酸雾净化处理系统技术改造实践[J]. 有色冶金节能, 2012, 28(3): 47-48.
- [3] 兰新生,苏长华,周易谦. 石灰石-石膏湿法脱硫系统净烟气中 SO_3 (硫酸雾) 来源的讨论[J]. 电力环境保护, 2006, 22(6): 34-36.
- [4] 曹顺安,苏跃进. 燃煤电厂湿烟囱条件下 SO_x 排放致霾机理分析及治理措施[J]. 华北电力技术, 2017, (8): 54-60.
- [5] 潘丹萍,吴昊,鲍静静,等. 电厂湿法脱硫系统对烟气中细颗粒物及 SO_3 酸雾脱除作用研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(0): 4356-4362.
- [6] LI Sen, GE Yifei, WEI Xiaolin. Modeling NO and SO_2 oxidation by H_2O_2 in coal-fired flue gas[J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 144(11): 04018113.
- [7] SHOSTAK S, KIM K, HORBATENKO Y, et al. Sulfuric Acid Formation Via H_2SO_3 Oxidation by H_2O_2 in the Atmosphere[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123: 8385-8390.
- [8] 宋雄. 双氧水脱硫在炼锌企业制酸系统中的应用[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(1): 68-70.
- [9] 夏辉,周子阳,王艳玲. 双氧水法硫酸尾气脱硫实践[J]. 有色设备, 2017, 31(4): 49-51.
- [10] 马青艳,陈道荣. 硫磺制酸尾气脱硫后出口酸雾超标原因分析与控制[J]. 硫酸工业, 2018(11): 48-50.
- [11] 廖永进,余岳溪,张瑞,等. 湿法脱硫系统中应用水汽相变促进 SO_3 酸雾脱除研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(4): 970-976.
- [12] 潘丹萍,吴昊,姜业正,等. 应用水汽相变促进湿法脱硫净烟气中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_3 酸雾脱除的研究[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(1): 113-119.
- [13] 陈亚非,陈新超,熊建国. 湿法烟气脱硫系统中 SO_3 脱除效率等问题的讨论[J]. 工程建设与设计, 2004(9): 41-42.
- [14] 程显峰,吴丽梅. 大气污染物-酸雾的控制技术研究[J]. 应用能源技术, 2006, (6): 19-21.
- [15] 李鑫. 湿式静电除雾器在建材工业用锅炉脱硫上的应用[J]. 居业, 2011(8): 98-100.
- [16] 李超,王洪利. 应用立式塔式静电除雾器净化宝钢冷轧厂酸洗工艺段酸雾的实践[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(7): 84-86.
- [17] 倪萍. 过氧化氢低温等离子灭菌系统的工作原理及使用注意事项[J]. 医疗设备信息, 2005, 20(7): 62-63.
- [18] 黄锡. 过氧化氢低温等离子灭菌器故障及维修保养[J]. 中国医疗器械信息, 2020, 26(11): 177-178.
- [19] 张恒昌,尚小科. 双氧水法硫酸尾气脱硫实践[J]. 硫酸工业, 2016(2): 36-39.

Production and control of acid mist in desulfurization process with hydrogen peroxide

WU Yue

Abstract: Desulfurization process with hydrogen peroxide is widely applied in the field of tail gas treatment, but some projects indicate that such a process can easily cause the content of acid mist in the tails gas to exceed the standard. Therefore, this paper analyzes and discusses the generation mechanism of acid mist, properties of desulfurization process and acid mist control, and draws a conclusion as follows. As regards the properties of desulfurization process with hydrogen peroxide, it has an impact on the acid mist similar to other desulfurization processes, and acid mist converted from entrained liquid foam can be reduced by capture via the demister. To control the acid mist, on the one hand, the entrainment of acid mist should be lowered, while on the other hand, the capture of acid mist in the tail gas should be strengthened. Rear WESP applied to the desulfurization process with hydrogen peroxide can effectively achieve the removal of acid mist.

Key words: desulfurization process with hydrogen peroxide; acid-making tail gas; acid mist; capture of acid mist; ESP