

文章编号: 0253-9993(2009)07-0961-05

湿式钙法烟气脱硫数学模型的建立

刘盛余, 刘 沛, 高 瑾, 刘建英, 叶芝祥, 徐成华

(成都信息工程学院 资源环境学院, 四川 成都 610225)

摘 要: 在分析石灰石浆液吸收 SO_2 化学反应过程的基础上, 根据 SO_2 , CO_3^{2-} 及其水解成分在不同 pH 值下的组成图, 得到了在实际烟气脱硫过程中液膜中只发生 2 个反应, 即 $\text{SO}_2 + \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{HSO}_3^-$. 并在此基础上根据双膜理论把液膜分成 2 个反应区, 建立了石灰石浆液吸收 SO_2 的物理化学模型. 根据 Fick 第二扩散定律, 分别建立了各个反应区的数学模型, 确立了模型参数的求解方法. 通过求解该吸收模型可以得到各反应区中各组分的浓度分布以及气液界面上 SO_2 的吸收速率.

关键词: 湿式钙法; 烟气脱硫; 石灰石; 气液固反应

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

Mathematical model of SO_2 absorption in limestone-based flue gas desulfurization

LIU Sheng-yu, LIU Pei, GAO Jin, LIU Jian-ying, YE Zhi-xiang, XU Cheng-hua

(College of Resources & Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: Based on the analysis of chemical reaction of limestone slurry absorbing SO_2 and phase diagrams of SO_2 and CO_3^{2-} , It was necessary to consider the pH of the absorbent liquid. pH value of the absorbent solution in the practical FGD process was usually between 5 and 6, and the CO_3^{2-} concentration was extremely low, so two reactions in the liquid film: $\text{SO}_2 + \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{HSO}_3^-$ took place, and the liquid film was divided into two reaction regions. An absorption model with a reaction plane based on the film model was developed, parameters of the model were determined. The calculation program of model was made by MATLAB software, and the concentration distribution of different ions in the liquid film and the SO_2 absorption rate can be calculated.

Key words: wet limestone-gypsum; flue gas desulfurization; limestone; gas-liquid-solid reaction

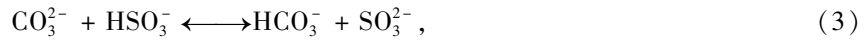
石灰石湿法烟气脱硫 (Wet Limestone - Gypsum FGD) 技术在烟气脱硫中占有主导地位^[1-2]. 石灰石湿法烟气脱硫过程为固体颗粒 CaCO_3 参与化学反应的气液固三相反应过程, 对于此类反应过程人们已经进行了一些研究并提出了一些动力学模型^[3-4]. 石灰石浆液吸收 SO_2 模型的研究主要分成 2 类: ① 忽略石灰石颗粒的存在, 简化为气液反应. Nannen 等人^[5]对石灰石悬浮液洗涤燃煤烟气中的 SO_2 进行了分析, 在整个系统中除 SO_2 入口浓度以外的其他变量都固定. 研究表明, 随 SO_2 的入口浓度变化, 其控制步骤随之变化. 在此基础上, 推导出 SO_2 由气相进入液相的传递速率: $N_A = K_g a (y - y^*)$. ② 考虑石灰石的存

收稿日期: 2008-07-28 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 四川省科技厅公益基金资助项目 (2007SGY032); 成都信息工程学院发展基金资助项目 (KYTZ200701)

作者简介: 刘盛余 (1976—), 男, 四川资中人, 副教授, 博士. E-mail: yyyly@163.com

在. Sada 等人^[6-8]认为液膜中石灰石颗粒不能忽略, 在液膜中存在 3 个反应, 即



这 3 个反应将液膜分成 3 个反应区, 在每个反应区中, 根据每种离子的物料平衡都获得带边界条件的二阶常微分方程组.

以上 2 类模型或简化了条件或不吻合实际烟气脱硫条件. 由于石灰石的溶解度很小, 石灰石在浆液中大部分以固体颗粒存在, 整个体系中存在气、液、固三相, 因此需要考虑石灰石的溶解对脱硫的影响, 如果忽略石灰石颗粒的存在不能完全反应石灰石湿法脱硫特征. 在实际烟气脱硫过程中, pH 值一般控制在 5~6 之间, 根据 SO_2 , CO_3^{2-} 在此 pH 值下的水解组成分析, 液膜中主要由 HSO_3^- , SO_3^{2-} , HCO_3^- 组成, 即液膜中实际只发生 2 个反应, 存在 1 个反应面, 不存在 2 个反应面. 为此, 本文以此为理论基础, 建立了湿式钙法烟气脱硫三相反应数学模型.

1 石灰石浆液吸收 SO_2 物理模型

石灰石湿法烟气脱硫总的看是一个酸碱反应, 只是由于存在石灰石颗粒, 反应过程变成非常复杂的气液固三相反应, 一般认为发生 3 个反应, 如式 (1) ~ (3). 这也是许多学者研究石灰石烟气脱硫采用液膜中存在 2 个反应面的重要依据, 即把液膜分成 3 个反应区, 式 (1), (2) 在同一个反应面上, 式 (3) 在另一个反应面上^[6-8].

实际上, 烟气脱硫过程中 pH 值一般控制在 5~6 之间, 温度为 50 °C. 根据 SO_2 , CO_3^{2-} 的一、二级水解平衡常数可以计算得到 H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} 以及 H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 各组分在不同 pH 值下的组成, 其相图如图 1 所示.

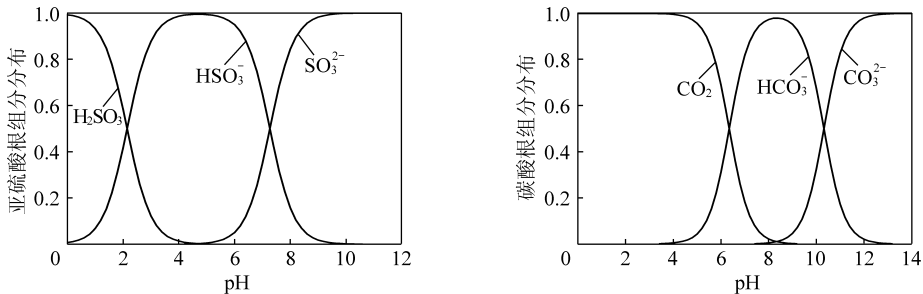


图 1 50 °C 时不同 pH 值下亚硫酸根和碳酸根分布

Fig. 1 Sulfur and carbonate distribution at the different pH value, 50 °C

由图 1 可以看出, pH = 5~6 时, SO_2 在浆液中主要以 HSO_3^- 存在, SO_3^{2-} 有一部分; 石灰石在浆液中主要以 HCO_3^- 存在, CO_3^{2-} 在浆液中所占比例极小, 可以忽略, 因此在浆液中反应式 (3) 可以不考虑, 只考虑反应式 (1) 和 (2).

SO_2 吸收过程不仅包含了 SO_2 扩散溶解, 而且还包括了石灰石粒子的溶解, 根据双膜理论, 吸收反应过程的阻力主要有: ① SO_2 气体在气膜中的扩散阻力; ② SO_2 气体在气液接触面液膜中的扩散阻力; ③ 在固体颗粒周围的液膜中的扩散阻力; ④ 化学反应阻力. 绝大多数研究者认为, 石灰石浆液吸收 SO_2 过程中气膜的传质阻力较小^[9], 可以忽略不计, 整个反应过程的控制步骤是石灰石颗粒周围的液膜的 CaCO_3 的溶解过程, 或是通过气液接触面液膜的 SO_2 气体的扩散过程, 或是化学反应过程. 而实际上, 由于脱硫过程中发生的化学反应均是离子间的反应, 是瞬间反应, 所以化学反应阻力也很小, 可以忽略不计, 因此整个 SO_2 吸收过程以液膜阻力制约全过程吸收速率^[10]. pH = 5~6, 在液膜中只存在 1 个反应面, 把液膜

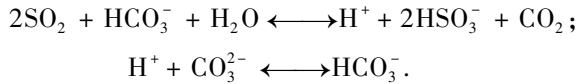
分成2个反应区，可以建立如图2所示的石灰石浆液吸收SO₂的物理模型。

2 石灰石浆液吸收SO₂数学模型

假设：①反应式(1),(2)在反应界面 $x = x_1$ 上发生快速反应. 吸收的SO₂在反应面上被完全反应, 生成的CO₂完全脱附, 不发生下面反应: $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{HCO}_3^-$; ②在液膜中H⁺与SO₂, HSO₃⁻, SO₃²⁻反应达到平衡, 其浓度可以通过平衡常数计算获得; ③在液膜反应II区中, HSO₃⁻和SO₃²⁻不与CaCO₃反应.

2.1 反应区I内的反应过程

由于在膜中存在石灰石颗粒, 在反应区I中发生以下2个反应:



反应区I内SO₂的扩散速率、HSO₃⁻的生成速率、CaCO₃的溶解速率有如下关系:

$$\begin{cases} D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - 2k_s A_p \left(1 + \frac{D_A C_A}{2D_B C_{BS}} + \frac{D_H K_{A1} C_A}{D_B C_{BS} C_G} \right) C_{BS} = 0, \\ D_G \frac{d^2 C_G}{dx^2} + 2k_s A_p \left(1 + \frac{D_A C_A}{2D_B C_{BS}} + \frac{D_H K_{A1} C_A}{D_B C_{BS} C_G} \right) C_{BS} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

式中, D 为各组分在液相中的扩散系数, m²/s; k_s 为石灰石溶解速率系数, m/s; A_p 为液固比的表面积, m²/m³; C 为组分浓度, mol/m³; K_{A1} 为H₂SO₃一级电离常数, mol/m³; C_{BS} 为石灰石的溶解浓度, mol/m³; 下标A, B, E, F, G, H分别代表组分: SO₂, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, H⁺.

2.2 反应区II内的反应过程

根据假设③, 在反应区II内HSO₃⁻和SO₃²⁻不与CaCO₃反应, 只发生反应 $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \longleftrightarrow \text{HCO}_3^-$, 在液膜反应II区中, HCO₃⁻生成速率等于CaCO₃溶解速率, 而HSO₃⁻和SO₃²⁻不与CaCO₃反应, HSO₃⁻和SO₃²⁻只存在扩散, 不存在反应消耗量. 即

$$\begin{cases} D_F \frac{d^2 C_F}{dx^2} = 0, \\ D_E \frac{d^2 C_E}{dx^2} + k_s A_p \left(1 + \frac{D_H K_{A2} C_G}{D_B C_{BS} C_F} \right) C_{BS} = 0, \\ D_G \frac{d^2 C_G}{dx^2} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

式中, K_{A2} 为H₂SO₃二级电离常数, mol/m³.

2.3 边界条件

$$x = 0: C_A = C_{A1}; C_G = C_{G1}; -D_A \frac{dC_A}{dx} = R_A, \quad (6)$$

$$x = x_1: C_A = C_E = C_F = 0; C_G = C_G^*; -D_A \frac{dC_A}{dx} = D_E \frac{dC_E}{dx} + D_F \frac{dC_F}{dx}, \quad (7)$$

$$-\left(D_G \frac{dC_G}{dx} \Big|_+ - D_G \frac{dC_G}{dx} \Big|_- \right) = D_F \frac{dC_E}{dx} \Big|_+ + 2D_F \frac{dC_F}{dx} \Big|_+, \quad (8)$$

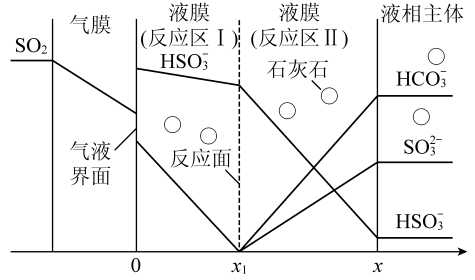


图2 石灰石浆液吸收SO₂

Fig. 2 Scheme of SO₂ absorbed into limestone slurry

$$x = x_L; C_E = C_{E0}; C_F = C_{F0}; C_G = C_{G0}, \quad (9)$$

式中, C_{A1} 为界面处 SO_2 浓度, mol/m^3 ; C_{E0} 为液相主体 HCO_3^- 浓度, mol/m^3 ; C_{F0} 为液相主体 SO_3^{2-} 浓度, mol/m^3 ; C_{G0} 为液相主体 HSO_3^- 浓度, mol/m^3 ; C_{G1} 为气液界面处 HSO_3^- 浓度, mol/m^3 .

石灰石浆液吸收 SO_2 数学模型是由方程 (4), (5) 组成的带边界条件式 (6) ~ (9) 组成的常微分方程.

3 模型参数的确定

(1) 气含率 ε_g : 采用实验方法测定, 首先向鼓泡反应器中充入浆液到溢流口, 记录其体积为 V_{initial} , 然后按照实验条件鼓入气体到系统稳定, 停止通气并记录剩余浆液的体积为 V_{rest} , 根据 $\varepsilon_g = - (V_{\text{initial}} - V_{\text{rest}}) / V_{\text{initial}}$ 计算出其气含率.

(2) 气泡平均直径^[11] $d_{\text{vs}}: d_{\text{vs}} = 26d \left(\frac{gd^2\rho_1}{\sigma_1} \right)^{-0.5} \left(\frac{gd^3\rho_1^2}{\mu_1^2} \right)^{-0.12} \left(\frac{u_{\text{og}}}{\sqrt{gd}} \right)^{-0.12}$, 其中, ρ_1 为石灰石浆液密度, kg/m^3 ; μ_1 为石灰石浆液黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; u_{og} 为气速, m/s .

(3) 气液比相界面面积 a : 由气泡平均直径 d_{vs} 和气含率 ε_g 可以直接根据 $a = 6\varepsilon_g/d_{\text{vs}}$ 求出.

(4) 固液接触面积^[12] $A_p: A_p = \sum_{i=1}^6 \frac{6w_i}{\rho_s d_{pi}}$, 其中, w_i 为石灰石浆液浓度, kg/m^3 ; ρ_s 为石灰石密度, kg/m^3 ; d_{pi} 为石灰石颗粒平均直径, m .

(5) 液膜体积传质系数 $k_1 a$ 的确定: 将 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的盐酸吸收 SO_2 , SO_2 在吸收过程中不电离, 完全是物理吸收, 其控制步骤完全是液膜控制, 其吸收速率可以算出, 则 $k_1 a = \frac{r(\text{SO}_2)}{C^*(\text{SO}_2) - C(\text{SO}_2)}$, 其中, $p^*(\text{SO}_2) = \frac{C^*(\text{SO}_2)}{H}$, $C^*(\text{SO}_2)$ 为 SO_2 在液膜界面上的浓度, $p^*(\text{SO}_2)$ 为 SO_2 在液膜界面上的分压. 由于界面上 SO_2 浓度难以测定, 因此, 本实验认为气相主体 SO_2 的分压近似等于气液界面上 SO_2 的分压. $C(\text{SO}_2)$ 的浓度是液相主体中 SO_2 的浓度, 试验中根据出口气相中 SO_2 分压与亨利系数 H 求得. 由于 a 已算出, 因此 k_1 可求出.

(6) 液膜厚度 δ 的确定: 由于 k_1 已知, 因此液膜厚度 $\delta = D(\text{SO}_2)/k_1$.

(7) 模型中边界条件参数的确定: C_{A1} , C_{G1} 是 SO_2 , HSO_3^- 在气液界面上的浓度, 其中 $C_{A1} = p_{A1}/H$, p_{A1} 为 CO_2 界面处的分压, Pa ; H 为亨利系数, $\text{Pa}/(\text{m}^3 \cdot \text{mol})$. 由于 SO_2 与 HSO_3^- 瞬间就能达到化学平衡, 所以有: $C_{G1} = \sqrt{K_{A1} C_{A1}}$, C_{E0} , C_{F0} , C_{G0} 为 HCO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- 在液相主体中的浓度, 根据实验测定出.

4 结 论

(1) 在分析石灰石浆液吸收 SO_2 的化学反应过程的基础上, 并根据 SO_2 , CO_3^{2-} 及其水解成分在不同 pH 值下的组成图, 提出在实际烟气脱硫过程中液膜中只发生以下 2 个反应: $\text{SO}_2 + \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2$; $\text{SO}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{HSO}_3^-$, 并在此基础上提出, 把液膜分成 2 个反应区.

(2) 采用双膜理论, 建立了石灰石浆液吸收 SO_2 吸收模型, 并确定了模型参数的求解.

参考文献:

- [1] 肖文德, 吴志泉. 二氧化硫脱除与回收 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Xiao Wende, Wu Zhiqian. Sulfur dioxide removal and recovery [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 刘盛余, 张启云, 肖文德. 湿法烟气脱硫中有机酸添加剂对石灰石的促溶研究 [J]. 华东理工大学学报, 2005, 31 (5): 557 - 562.

- Liu Shengyu, Zhangqiyun, Xiao Wende. Studies on limestone dissolution with organic acid additives in wet limestone flue gas desulfurization [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2005, 31 (5): 557-562.
- [3] 刘盛余, 刘晓飞, 肖文德. 添加有机酸强化粗颗粒石灰石烟气脱硫的研究 [J]. 化工学报, 2006, 57 (4): 927-931.
- Liu Shengyu, Liu Xiaofei, Xiao Wende. Wet flue gas desulfurization by organic acid-enhanced coarse limestone [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57 (4): 927-931.
- [4] Liu Shengyu, Xiao Wende. Modeling and simulation of a bubbling SO₂ absorber with granular limestone slurry and the organic acid additive [J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29 (10): 1167-1173.
- [5] Takashina T, Honjo S, Ukawa N, et al. Effect of limestone concentration and particle size in SO₂ absorption in wet FGD process [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 34 (6): 810-818.
- [6] Mehra A. Gas absorption in reactive slurries: particle dissolution near gas-liquid interface [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51: 461-468.
- [7] Dagaonkar M V, Beenackers A C M, Pangarkar V G. Enhancement of gas-liquid mass transfer by small reactive particles at realistically high mass transfer coefficients: absorption of sulfur dioxide into aqueous slurries of Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 81: 203-212.
- [8] Lancia A, Musmarra D, Pepe F. Modeling of SO₂ absorption into limestone suspensions [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 197-203.
- [9] Kill S, Michelsen M L, Dam-Johansen K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 2792-2806.
- [10] Brogren C, Karlsson H T. Modeling the absorption of SO₂ in a spray scrubber using the penetration theory [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52 (18): 3085-3099.
- [11] Akita K, Yoshida F. Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns [J]. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1973, 12: 76-85.
- [12] Takashina T, Shintaro H. Effect of ammonium concentration on SO₂ absorption in a wet limestone gypsum FGD process [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35 (4): 197-204.

本刊收取稿件审理费的通知

承蒙广大作者的厚爱, 近几年, 《煤炭学报》的收稿量急剧增加。由于本刊采取比较严格的审稿制度, 外审工作量很大, 审稿费的开支逐年增加, 因此, 本刊对投稿的作者酌收稿件审理费 100 元/篇, 以补充办刊经费的不足, 敬请广大作者谅解与支持。

本刊编辑部