

文章编号:1000-582X(2009)08-0910-05

烟气脱硫亚硫酸钙铁催化氧化动力学实验

杨 剑¹,刘清才¹,郑慧敏¹,董凌燕¹,夏克菲²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400030;2. 重庆市环境科学研究院,重庆 401147)

摘 要:烟气脱硫中亚硫酸钙的氧化程度直接影响到烟气中的最终脱硫量,但其速率表达式的研究结果存在一定差异。采用内径为 1.2 m,高为 1.2 m 的反应器氧化实验装置进行了亚硫酸钙的铁催化氧化实验,实验所得亚硫酸氢根离子的反应级数约为 1,铁离子反应级数约为 0.5,溶解氧的反应级数约为 0,氧化反应的活化能为 $54.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结合菲克定律及双膜理论建立了烟气脱硫亚硫酸钙的氧化过程动力学模型。利用模型计算得到亚硫酸氢根离子反应级数约为 1,铁离子反应级数约为 0.5,溶解氧反应级数约为 0,氧化反应的活化能为 $53.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验结果表明,模型精度高,相对误差为 1.22%。

关键词:烟气脱硫;催化氧化;动力学

中图分类号: X701.3

文献标志码: A

Kinetics analysis of oxidation process of calcium sulfite in flue gas desulfurization technology

YANG Jian¹, LIU Qing-cai¹, ZHENG Hui-min¹, DONG Ling-yan¹, XIA Ke-fei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China

2. Institute of Environmental Sciences of Chongqing City, Chongqing 401147, RR. China)

Abstract: The oxidation of calcium sulfite directly affect the final rate of flue gas desulfurization, but the study on the expression of oxidation rate is still in a dispute. Ferrous-catalytic oxidation kinetics of calcium sulfite has been studied with experiments in the oxidation stimulant which is 1.2 m diameter and 1.2 m height. The reaction order of bisulfite ion, ferrous ion and dissolved oxygen were 1, 0.5 and 0 respectively, and the activation energy was $54.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A kinetic model for the oxidation process of flue gas desulfurization technology has also been set up based on the Fick law and double film theory. Reaction order of bisulfite ion, ferrous ion and dissolved oxygen were 1, 0.5 and 0, and the activation energy was $53.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. With the results of experiment and model, the precision of the model is high with relative error of 1.22%.

Key words: flue gas desulfurization; oxidation; kinetics

在石灰(石)-石膏湿法烟气脱硫工艺中,亚硫酸钙的氧化程度直接关系到烟气中 SO_2 的最终脱除程度^[1-2]。因此,开展烟气脱硫亚硫酸钙氧化过程的研究,对提高脱硫效率、优化脱硫系统设计、保证脱

硫装置稳定可靠运行和降低运行成本具有重要作用^[3]。

不同学者针对亚硫酸钙氧化过程作了很多研究,所得结果有一定的差异,其存在的主要争议是亚

收稿日期:2009-03-19

基金项目:国家科技支撑计划(2007BAC24B00)

作者简介:杨剑(1981-),男,重庆大学博士,主要从事工业烟气净化及固废处置的研究,(E-mail)skyinjune@cqu.edu.cn。

欢迎访问重庆大学期刊社 <http://qks.cqu.edu.cn>

硫酸钙氧化的速率表达式,各学者对氧化反应级数的研究结果如表1所示。

表1 烟气脱硫过程亚硫酸盐的氧化动力学研究结果^[4-11]

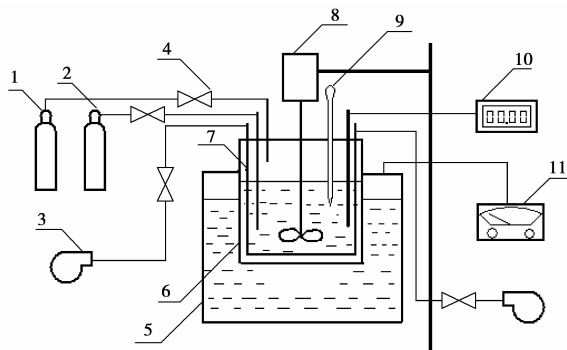
研究者	T/°C	pH	反应级数			
			S(IV)	O ₂	H ⁺	Mn ²⁺
Weisnicht 等 (1980)	40	4.6~5.0	3/2	—	—	—
Pasiuk-Bronikowska 和 Bronikowski (1981)	40	<3	0	0.1	-1.0	0.2
Nurmi 等 (1982)	50	5.0	1.5	—	—	1
Erwin 等 (1982)	25	4.6	1.5	0	0	0
Huss 等 (1982)	25	1~4	0.1	0	—	1.2
Pasiuk-Bronikowska 和 Ziajka (1985)	26	1.5	0	1	—	2
Ulrich 等 (1986)	25~75	4~5	0	0.1	—	1/2
Pasiuk-Bronikowska 和 Bronikowski (1989)	26	3.9~4.8	0	1	—	0
	26	4.8~6.6	3/2	0	—	1/2
Pasiuk-Bronikowska 和 Ziajka (1989)	26	4.5~6.0	3/2	0	0	1/2
	26	3.8~4.2	0	1	0	0
Delplanq 等 (1992)	30~50	4.5~6.5	1	0	—	—
Bravo 等 (1996)	10~40	1~3	1	1	—	0.25, 1.25

以往的研究结果存在差异的因素主要有:1)亚硫酸钙的制取方法各异,且制取过程中会产生较多干扰离子;2)研究者的实验方法和装置的各异,使得实验结果各不相同(包括反应级数、速率常数等);3)根据 Bäckstrom 的链反应理论推导建立的动力学模型仍存在许多不清楚的地方,如链式反应机理中的 SO₃⁻ 和 ·SO₃⁻ 自由基产生的必要条件等^[4,5,12-16]。因此,有必要对氧化过程进行深入探讨,以得到更加符合烟气脱硫亚硫酸钙氧化过程的动力学数据。

1 实验

1.1 实验装置

采用如图1所示实验装置。该反应器内径为1.2 m,高1.2 m,搅拌器功率1 600 W。



1. N₂ 气瓶;2. SO₂ 气瓶;3. 空压机;4. 流量计;5. 水浴;6. 反应器;
7. 空气导管;8. 搅拌器;9. 取样口;10. pH 计;11. 温度控制器

图1 氧化模拟装置示意图

1.2 实验方法

实验采用分析纯 CaO 粉末作为制取 Ca(HSO₃)₂ 的原料。先将 CaO 置于蒸馏水中,使其与水反应生成 Ca(OH)₂ 浆液,通入 SO₂ 气体与其反应,通过控制浆液的 pH 值来控制 SO₂ 气体的通入量,当 pH 值在 3~6 之间时,可保证其产物大部分为 Ca(HSO₃)₂。

实验步骤如下:1)将蒸馏水加入反应容器中,通入 N₂ 排出空气;2)调节恒温水浴并保持反应器中液体的温度;3)将分析纯 CaO 粉末按比例加入反应容器中;4)开启搅拌器并控制其转速;5)缓慢通入 SO₂ 气体,观察 pH 计,使 pH 值稳定在 5.5;6)取样,以分析的亚硫酸氢根离子的浓度作为初始浓度;7)停止通 N₂,通入压缩空气,控制其流量在设定值,并开始计时;8)每隔 10 min 取样 1 次,分析其亚硫酸氢根离子浓度;9)氧化率达 100% 或氧化时间超过 2 h 时,停止实验。

2 氧化动力学模型建立

2.1 模型假设

烟气脱硫氧化过程的主要反应式为



O₂ 通过气膜由气相主体向气液界面扩散,HSO₃⁻ 通过液膜向气液界面扩散,O₂ 与 HSO₃⁻ 在相界面上反应生成 SO₄²⁻,SO₄²⁻ 与液相中的 Ca²⁺ 反应生成 CaSO₄ 沉淀。因此,对氧化过程做如下假设:

1) 气液界面处于平衡状态。

2) 各物质均只在垂直于气液界面的方向扩散, 忽略平行于气液界面的扩散。

3) 反应(1)为瞬时不可逆反应。

2.2 模型建立

O_2 与 HSO_3^- 在液膜中的扩散可用 Fick 第二定律表述:

$$D_{O_2,L} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} = \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t}, \quad (3)$$

边界条件: $x=0, C_{O_2} = C_{O_2,i}$

$$D_{HSO_3^-} \frac{\partial^2 C_{HSO_3^-}}{\partial x^2} = \frac{\partial C_{HSO_3^-}}{\partial t}, \quad (4)$$

边界条件: $x=x_L, C_{HSO_3^-} = C_{HSO_3^-,L}$ 。

由于 O_2 和 HSO_3^- 在液膜内的反应面上完全反应, 则可补充如下边界条件

$$x = x_R, C_{O_2} = C_{HSO_3^-} = 0,$$

且有

$$D_{HSO_3^-} \frac{dC_{HSO_3^-}}{dx} + 2 D_{O_2,L} \frac{dC_{O_2}}{dx} = 0。$$

则根据边界条件可得

$$C_{O_2} = A_1 + B_1 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_{O_2,L} t}}, \quad (5)$$

$$C_{HSO_3^-} = A_2 + B_2 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_{O_2,L} t}}, \quad (6)$$

对式(5)和式(6)分别求偏导数, 并以 $x=x_R$ 代入, 联立可解得

$$A_1 = C_{O_2,i}, B_1 = - \frac{C_{O_2,i}}{\operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{O_2,L}}}},$$

$$A_2 = - \frac{C_{HSO_3^-,L} \cdot \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{HSO_3^-}}}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{HSO_3^-}}}},$$

$$B_2 = \frac{C_{HSO_3^-,L}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{HSO_3^-}}}},$$

将 A_1, B_1, A_2 和 B_2 代入式(5)和式(6), 可得到浓度分布方程

$$C_{O_2} = C_{O_2,i} \left[1 - \frac{\operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D_{O_2,L} \cdot t})}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_{O_2,L}}} \right], \quad (7)$$

$$C_{HSO_3^-} = \frac{C_{HSO_3^-,L} \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D_{HSO_3^-} \cdot t})}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_{HSO_3^-}}} - \frac{C_{HSO_3^-,L} \operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_{HSO_3^-}}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_{HSO_3^-}}}, \quad (8)$$

经过时间 t 后, HSO_3^- 的瞬时氧化速率为

$$D_{HSO_3^-} = \frac{C_{HSO_3^-,L} \cdot \sqrt{D_{HSO_3^-} / \pi \cdot t}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha/D_{HSO_3^-}}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{D_{HSO_3^-}}\right)。$$

3 结果分析及讨论

3.1 模型验证

在 HSO_3^- 初始浓度为 $0.001 \sim 0.07 \text{ mol/L}$, 铁离子浓度分别为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时的氧化速率进行了计算, 计算时长为 428 s , 温度取值为 318 K , 如图 2 所示。结果显示, 模型得到的计算值能较好的与 Lancia 等人^[4] 的实验数据符合, 说明了模型的正确性。

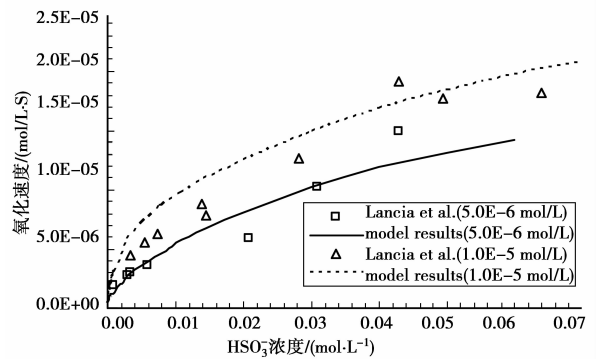


图 2 氧化动力学模型验证

3.2 铁离子级数

在 HSO_3^- 初始浓度 0.01 mol/L 、分压为 60.8 kPa 、液相温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 对铁离子浓度分别为 $0.0001, 0.0002, 0.0005$ 和 0.0010 mol/L 情况下氧化速率随时间的变化进行理论计算和实验研究, 结果如图 3 所示。

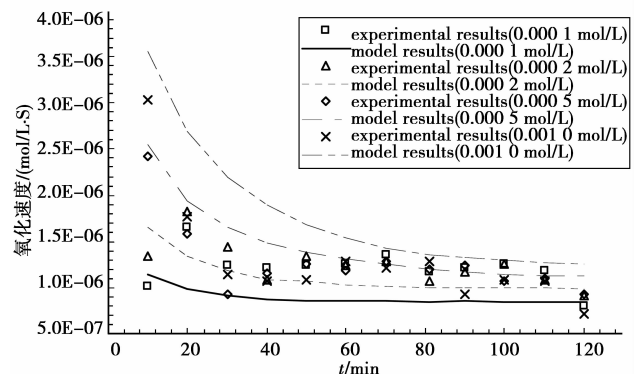


图 3 铁离子浓度对氧化速率的影响

利用微分法对铁离子反应级数进行了计算, 得到铁离子反应级数约为 0.5 。

3.3 亚硫酸氢盐级数

在铁离子浓度为 0.0001 mol/L 、分压为 60.8 kPa 、

液相温度 55 °C 条件下,对 HSO_3^- 初始浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.20 mol/L 的氧化速率随时间的变化进行理论计算和实验研究。结果如图 4 所示。

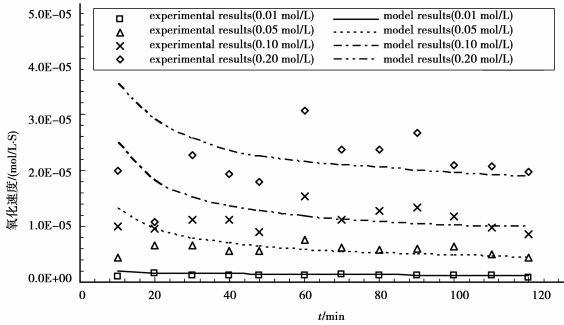


图 4 HSO_3^- 初始浓度对氧化速率的影响

利用得到的结果,采用微分法对 HSO_3^- 的反应级数进行计算可知 HSO_3^- 的反应级数约为 1。

3.4 溶解氧级数

在 HSO_3^- 初始浓度为 0.01 mol/L、铁离子浓度为 0.000 1 mol/L、液相温度 55 °C 条件下,对 O_2 分压分别为 20.3、40.5、60.8、101.3 kPa 的氧化速率随时间的变化进行理论计算和实验研究。结果如图 5 所示。

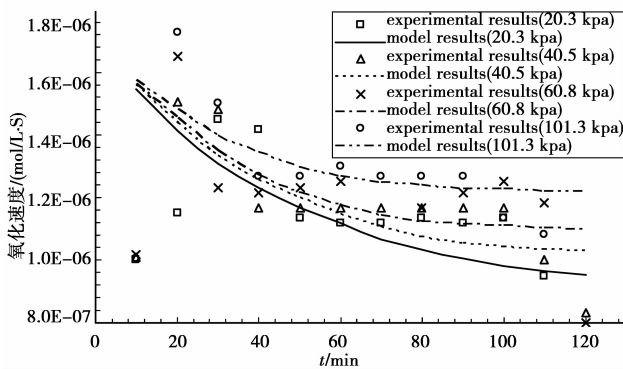


图 5 氧分压对氧化速率的影响

利用微分法对溶解氧的反应级数进行了计算,得到溶解氧的反应级数约为 0。

3.5 活化能

在 HSO_3^- 初始浓度为 0.01 mol/L、铁离子浓度为 0.000 1 mol/L、 O_2 分压 60.8 kPa、时长 120 min 条件下,对液相初始温度分别为 40、45、50、55 °C 的氧化速率随时间的变化进行理论计算和实验研究。结果如图 6 所示。

由模型计算结果可得,当温度为 40 °C 时,反应速率表达式为 $r_1 = k_1 \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^{0.5}$, $k_1 = 3.82 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$;当温度为 50 °C,反应速率表达式为 $r_2 = k_2 \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^{0.5}$, $k_2 = 7.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

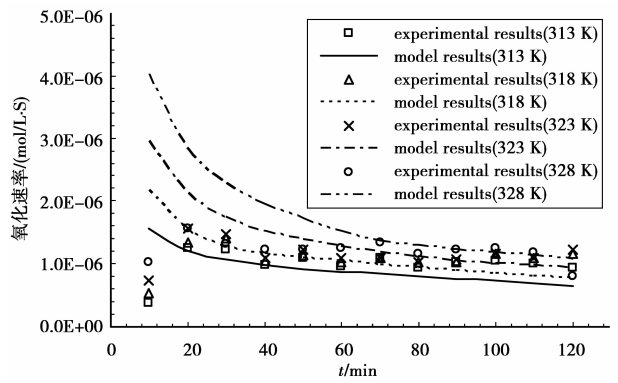


图 6 温度对氧化速率的影响

因此由 Arrhenius 方程可得活化能为 53.85 kJ/mol。同理,根据氧化实验可计算出活化能的实验值为 54.52 kJ/mol,两者相对误差为 1.22%。

4 结 论

1) 基于菲克定律及双膜理论,建立了湿法烟气脱硫亚硫酸钙氧化过程的动力学模型,实验表明,该模型能较好地描述氧化过程。

2) 模型计算及实验研究均表明,铁离子反应级数为 0.5,亚硫酸氢根的反应级数为 1,溶解氧的反应级数为 0。

3) 经计算,氧化反应的活化能为 53.85 kJ/mol,与实验得到的 54.52 kJ/mol,相对误差为 1.22%。

参考文献:

[1] 单尚华,李春风. 加快实施烧结烟气脱硫促进区域环境改善[J]. 中国钢铁,2006(12):16-20.
SHAN SHANG-HUA, LI CHUN-FENG. Improving the regional environment by accelerating the flue gas desulfurization of sintering[J]. China steel, 2006(12): 16-20.

[2] BALAT M. Coal-fired power generation: Proven technologies and pollution control systems[J]. Energy Sources,2008,30(2):132-140.

[3] TAMAS B, PETER M. Comparison of flue gas desulphurization processes based on life cycle assessment [J]. Periodica Polytechnica: Chemical Engineering,2007,51(2):19-27.

[4] AMEDEO LANCIA, DINO MUSMARRA, MARINA PRISCIANDARO, et al. Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3019-3026.

[5] LANCIA A, MUSMARRA D, PRISCIANDARO M, et al. Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet

- limestone-gypsum flue gas desulfurization process[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3019-3026.
- [6] MO J S, WU Z B, CHENG C J. Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(2): 226-231.
- [7] SHI LIN, LI M F, LAN H S. Control of sodium sulfate production in flue gas desulfurization with sodium citrate buffer [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(6): 111-115.
- [8] MCCOLLOR D P, BENSON S A, HOLMES M J, et al. Large-scale mercury control technology testing for lignite-fired utilities - Oxidation systems for wet FGD[J]. Proceedings of the EPA-DOE-EPRI-A and WMA Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, 2006: 388-397.
- [9] LIU C F, SHIH S M. Effects of flue gas components on the reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(26): 8765-8769.
- [10] PRESTO A A, GRANITE E J, KARASH A, et al. A kinetic approach to the catalytic oxidation of mercury in flue gas[J]. Energy and Fuels, 2006, 20(5): 1941-1945.
- [11] ANON. Wet-limestone scrubbing fundamentals [J]. Power Engineering, 2006, 110(8): 32-37.
- [12] CUI KE, CHAI MING, XU KANG-FU, et al. Mechanism and technology of recovery flue gas desulphurization with magnesium oxide [J]. Environmental Science, 2006, 27(5): 846-849.
- [12] BUCHARDT C N, JOHNSON J E, KIIL S. Experimental investigation of the degradation rate of adipic acid in wet flue gas desulphurisation plants[J]. Fuel, 2006, 85(5-6): 725-735.
- [14] WU X Q, WU Z B, WANG D H. Catalytic oxidation of calcium sulfite in solution/aqueous slurry [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(6): 973-977.
- [15] OKA J, YOSHIDA A, MATSUKUMA Y, et al. Optimization and system control of a wet flue gas desulfurization system [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 2007, 33(6): 544-552.
- [16] GOMEZ A, FUEYO N, TOMAS, A. Detailed modelling of a flue-gas desulfurisation plant [J]. Computers and Chemical Engineering, 2007, 31(11): 1419-1431.

(编辑 陈移峰)

(上接第 903 页)

- [8] 周学建, 付主木, 张文春. 车辆自动变速器换挡规律的研究现状与展望 [J]. 农业机械学报, 2005, 34(3): 139-141.
- ZHOU XUE-JIAN, FU ZHU-MU, ZHANG WEN-CHUN. Research and development of shift schedule of vehicle automatic transmission[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2005, 34(3): 139-141.
- [9] 王卓, 赵丁选. 工程车辆自动变速器换挡的神经网络控制系统 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 36(3): 274-277.
- WANG ZHUO, ZHAO DING-XUAN. Neural networks control system of engineering vehicle automatic shift [J]. Journal of XI'AN Jiaotong University, 2005, 36(3): 274-277.
- [10] 李国勇. 智能控制及其 MATLAB 实现 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [11] KOKI H, YOSHINAO S, YASUHIKO D. Neuro fuzzy transmission control for automobile with variable loads [J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 1995, 3(1): 49-53.
- [12] 贾元华, 周立元. 自动变速器模糊换挡及其控制理论研究 [J]. 农业装备与车辆工程, 2005, 4(4): 33-36.
- JIA YUAN-HUA, ZHOU LI-YUAN. A research on fuzzy gear-shift and control theory of automatic mechanical transmission[J]. Agricultural Equipment & Vehicle Engineering, 2005, 4(4): 33-36.
- [13] 侯培国, 孙传铭, 路泽永. 神经网络在汽车自动换挡判别中的应用 [J]. 中国测试技术, 2007, 33(2): 64-66.
- HOU PEI-GUO, SUN CHUAN-MING, LU ZE-YONG. Neural networks in application of discriminant auto gear-shift[J]. China Measurement of Technology, 2007, 33(2): 64-66.
- [14] ZHANG Y, ZOU Z, CHEN X, et al. Simulation and analysis of transmission shift dynamics [J]. International Journal of Vehicle Design, 2005, 32(4): 273-289.
- [15] KIM D H, YANG K J, HONG K S, et al. Smooth shift control of automatic transmissions using a robust adaptive scheme with intelligent supervision [J]. International Journal of Vehicle Design, 2005, 32(4): 250-272.

(编辑 侯湘)