

氨法脱硫洗涤液 pH 的计算模型

顾庆伟 石 瑞 刘 峥 李立清*

(中南大学能源科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要 应用酸碱质子理论,根据质子平衡方程建立了氨法脱硫洗涤液相关离子浓度与 pH 的相关性模型,并对其影响因素进行了讨论。研究表明:脱硫洗涤液理论计算 pH 与实测的 pH 基本吻合。结合实验验证了影响洗涤液 pH 的硫元素存在形态与脱硫洗涤液 pH 之间的相图关系,并提出模型修正方法。模型可作为氨法脱硫洗涤液 pH 的合理计算方法。

关键词 脱硫洗涤液 质子平衡方程 离子浓度 pH

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)04-1305-05

Calculation model of ammonia desulphurization detergent pH

Gu Qingwei Shi Rui Liu Zheng Li Liqing

(School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Through the proton theory, based on proton balance equation, the correlation model of the ammonia desulphurization detergent related ion concentration and pH was established, and the impact factors are discussed. Research showed that pH calculated from this theory fit for the actual measured pH. The phase diagram between sulfur elements effecting the pH of the ammonia desulphurization detergent and pH was obtained with the experimental study, and the modified methods were put forward. The model can be utilized as the reasonable calculation method of ammonia desulphurization detergent pH.

Key words desulfurization detergent; proton balance equation; ion concentration; pH

烟气脱硫已由传统的污染治理方法向资源化处理转变。烧结烟气具有 SO_2 浓度高,温度变化大,气流速度快,湿度大,含氧量高,且含有多种污染成分等特点,氨法脱硫技术使用氨作为吸收剂,副产硫酸铵,回收硫资源。在氨法脱硫过程中可做到无废水和废渣排放,是一项可实现循环经济的绿色脱硫工艺^[1]。

在氨法脱硫过程中,脱硫效率受到脱硫洗涤液 pH,液气比,温度,初始 SO_2 浓度等因素的综合影响。洗涤液的 pH 对 SO_2 的吸收影响非常的大,在湿法脱硫中随着 SO_2 的吸收洗涤液的 pH 会迅速下降,从而影响二氧化硫的溶解平衡^[2]。pH 除了影响 SO_2 的吸收之外,还对硫酸盐和亚硫酸盐溶解度影响^[3]。Lee 等^[4] 研究发现:氨法脱硫中 pH 小于 6 时,脱硫效率随 pH 的增加而增长迅速,pH 为 6 时,脱硫效率达到 98%,此后继续增加 pH,脱硫效率增加缓慢。pH 提高,氨的逃逸量将变大,势必造成吸收剂的利用率下降和二次污染。因此,pH 决定脱硫效率高低的重要因素。一般氨法脱硫工艺 pH 控制在 5.5 ~ 6.5 之间^[5]。

研究者通过对某钢铁厂烧结烟气氨法脱硫工艺

的模拟和研究,确定了氨法脱硫洗涤液 pH 的计算模型,为控制和调节氨法脱硫洗涤液 pH 提供了理论依据和可行的计算方法。

1 氨法脱硫洗涤液离子浓度与 pH 的理论关系的建立

1.1 质子平衡方程

按照酸碱质子理论,酸碱反应的实质是质子的转移。溶液中酸碱反应的结果,有些物质得到质子,有些物质失去质子。很明显,得到质子的产物得到的质子的物质的量(mol)与失质子后的产物失去的质子的物质的量(mol)应该相等,其数学表达式称为质子平衡方程或者质子条件。根据质子条件,可以得到溶液中 H^+ 浓度与有关组分的浓度关系式^[6]。由此可计

基金项目: 湖南省节能减排科技重大专项(08SK1003, K0902006-31);国家自然科学基金资助项目(20976200)

收稿日期: 2010-12-14; **修订日期:** 2011-01-28

作者简介: 顾庆伟(1987~),男,硕士研究生,主要从事空气污染防治研究。E-mail: guqw19870322@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: liqingli@hotmail.com

算出 H^+ 的浓度,从而得到脱硫洗涤液的 pH。

本文由溶液中得失质子的关系列出质子条件。质子条件反映溶液中质子的转移的量的关系。根据溶液中得质子后的产物与失质子后的产物的得失的质子的量相等的原则,可直接列出质子条件。选择一些酸碱组分作为参考,以它们作为参考,来考虑质子的得失情况。这个水准称为质子参考水准。溶液中其他酸碱组分与它们做比较,质子少了就是失质子的产物,质子多了就是得电子产物。参考水准通常就是原来的酸碱组分。

1.2 溶液中 H^+ 浓度与有关组分的浓度关系式

对于氨法脱硫洗涤液,通常考虑的正离子为 NH_4^+ 、 H^+ ,负离子为 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 。由于 SO_4^{2-} 是强酸离子,故暂不考虑。

作为碱: $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$

且 $Kh_1 = \frac{[OH^-][HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$

且 $Kh_2 = \frac{[OH^-][H_2SO_3]}{[HSO_3^-]}$

作为酸: $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$

且 $Ka_1 = \frac{[SO_3^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]}$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

且 $Kh_3 = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][H^+]}{[NH_4^+]}$

式中: Kh_1 为 HSO_3^- 的水解平衡常数, Kh_2 为 SO_3^{2-} 的水解平衡常数, Kh_3 为 NH_4^+ 的水解平衡常数, Ka_1 为 HSO_3^- 的电离平衡常数, Kw 为水离子体积。数值具体如下: $Kh_1 = 0.0000001$, $Kh_2 = 6.25E - 13$, $Kh_3 = 5.68E - 10$, $Ka_1 = 0.0000001$, $Kw = 1E - 14$ 。

以 HSO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_3^{2-} 和 H_2O 作为质子参考水准,得到质子条件为:

$[HSO_3^-] + [H^+] + [H_2SO_3] = [SO_3^{2-}] + [NH_3 \cdot H_2O] + [OH^-]$ (1)

即: $\frac{Kh_1[SO_3^{2-}]}{[OH^-]} + [H^+] + \frac{Kh_2[HSO_3^-]}{[OH^-]} = \frac{Ka_1[HSO_3^-]}{[H^+]} + \frac{Kh_3[NH_4^+]}{[H^+]} + \frac{Kw}{[H^+]}$ (2)

又由 $[H^+] \cdot [OH^-] = Kw$ (3)

有 $\left[\frac{Kh_1[SO_3^{2-}]}{Kw} + 1 + \frac{Kh_2[HSO_3^-]}{Kw}\right] \cdot [H^+]^2 =$

$Ka_1[HSO_3^-] + Kh_3[NH_4^+] + Kw$ (4)

得 $[H^+] = \sqrt{\frac{Ka_1[HSO_3^-] + Kh_3[NH_4^+] + Kw}{\frac{Kh_1[SO_3^{2-}]}{Kw} + 1 + \frac{Kh_2[HSO_3^-]}{Kw}}}$ (5)

从而计算出 pH:
 $pH = -\lg[H^+]$ (6)

2 实验

2.1 实验材料

硫酸铵(分析纯),亚硫酸铵(分析纯),亚硫酸氢铵溶液。

2.2 实验方法

氨法脱硫吸收液中会存在 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 SO_4^{2-} 等各种离子,同时 pH 会随着溶液中各种离子浓度的变化而变化,研究通过设计正交实验表格,配置不同浓度的氨盐溶液,混合后模拟吸收洗涤液的各离子浓度的环境,测量其混合后溶液的 pH 及各种离子变化情况。

2.3 实验结果

研究中设计了正交实验^[7],测试结果见表 1。

表 1 正交实验测试结果表
Table 1 Orthogonal experiment test results

实验组号	浓度 (mol/L)			pH
	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄)SO ₃	NH ₄ HSO ₃	
1	0.007576	0.011129	0.015882	6.93
2	0.007576	0.002224	1.588235	5.65
3	0.007576	0.00056	0.158824	6.01
4	0.007576	0.001112	3.176471	5.51
5	0.007576	0.005569	0.794118	5.77
6	0.039038	0.011129	1.588235	5.64
7	0.039038	0.002224	0.158824	6
8	0.039038	0.00056	3.176471	5.49
9	0.039038	0.001112	0.794118	5.75
10	0.039038	0.005569	0.015882	6.65
11	0.003788	0.011129	0.158824	6.35
12	0.003788	0.002224	3.176471	5.42
13	0.003788	0.00056	0.794118	5.74
14	0.003788	0.001112	0.015882	6.3
15	0.003788	0.005569	1.588235	5.6
16	0.780758	0.011129	3.176471	5.34
17	0.780758	0.002224	0.794118	5.43
18	0.780758	0.00056	0.015882	5.23
19	0.780758	0.001112	1.588235	5.37
20	0.780758	0.005569	0.158824	5.56
21	0.390379	0.011129	0.794118	5.6
22	0.390379	0.002224	0.015882	5.88
23	0.390379	0.00056	1.588235	5.48
24	0.390379	0.001112	0.158824	5.65
25	0.390379	0.005569	3.176471	5.39

3 实验结果分析与讨论

3.1 pH 理论计算值

将实验中相关离子浓度代入式(5)计算理论的 pH,如表 2 所示。

表 2 理论计算 pH
Table 2 Theoretical calculation pH

实验组号	理论 pH	实验组号	理论 pH
1	6.918678	14	6.42066
2	5.572855	15	5.771576
3	5.772837	16	5.77081
4	5.274718	17	5.720496
5	5.921871	18	6.17663
6	5.921664	19	5.422123
7	6.071363	20	6.259422
8	5.129592	21	6.070923
9	5.572756	22	6.518423
10	6.764422	23	5.275788
11	6.421337	24	5.915626
12	5.423313	25	5.621156
13	5.424995		

理论计算 pH 与实测 pH 的比较如图 1 所示。

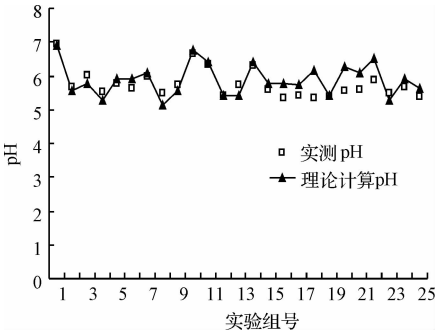


图 1 理论计算 pH 和实测 pH 的比较
Fig.1 Comparison between theoretical calculation pH and measured pH

由图 1 可见,理论计算的脱硫洗涤液的 pH 值与实测的脱硫洗涤液的 pH 值能比较好地吻合。

3.2 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 与 pH

溶液中以 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 存在的硫元素与 pH 的相图^[8]关系如图 2 所示。

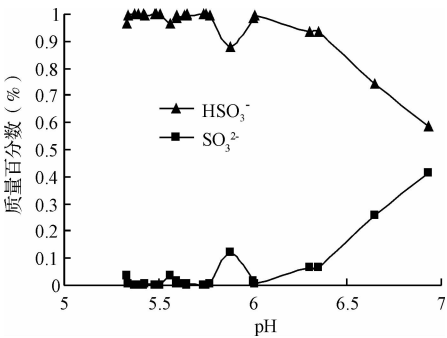
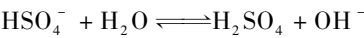


图 2 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 与 pH 值关系
Fig.2 Relationship between SO_3^{2-} 、 HSO_3^- and pH

且
$$Kh_4 = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$



且
$$Kh_5 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

又在 25℃ 时有: $Kh_4 = 1.0 \times 10^{-12}$, $Kh_5 = 1.0 \times 10^{-17}$ 。由于 $Kh_4 \geq Kh_5$,故忽略 HSO_4^- 的水解。

以 HSO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_3^{2-} 、 H_2O 和 SO_4^{2-} 作为质子参考水准,得到质子条件为:

$$[\text{HSO}_3^-] + [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] \quad (7)$$

即
$$\frac{Kh_1[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]} + [\text{H}^+] + \frac{Kh_2[\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} + \frac{Kh_4[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{Ka_1[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{Kh_3[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{Kw}{[\text{H}^+]} \quad (8)$$

又由 $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = Kw$ (9)

有:

$$\left[\frac{Kh_1[\text{SO}_3^{2-}]}{Kw} + 1 + \frac{Kh_2[\text{HSO}_3^-]}{Kw} + \frac{Kh_4[\text{SO}_4^{2-}]}{Kw} \right] \cdot [\text{H}^+]^2 = Ka_1[\text{HSO}_3^-] + Kh_3[\text{NH}_4^+] + Kw \quad (10)$$

得:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{Ka_1[\text{HSO}_3^-] + Kh_3[\text{NH}_4^+] + Kw}{\frac{Kh_1[\text{SO}_3^{2-}]}{Kw} + 1 + \frac{Kh_2[\text{HSO}_3^-]}{Kw} + \frac{Kh_4[\text{SO}_4^{2-}]}{Kw}}} \quad (11)$$

故得
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (11)$$

将相应离子的浓度带入式(11)得表 3。

由表 3 可以看出,在计入 SO_4^{2-} 的水解后,脱硫洗涤液的 pH 未发生明显的变化,与修正前的理论计算 pH 非常接近,故 SO_4^{2-} 对脱硫洗涤液的 pH 的影响可以忽略。

4 修正

4.1 考虑溶液中的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的修正

考虑到溶液中存在 SO_4^{2-} 存在一定的水解,即有以下反应,

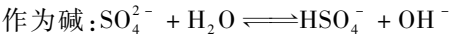


表 3 修正理论值与理论计算值比较

Table 3 Comparison between modified values and theoretical calculation values

实验组号	修正后的 pH	理论计算 pH
1	6.91868	6.918678
2	5.572862	5.572855
3	5.772866	5.772837
4	5.274733	5.274718
5	5.921874	5.921871
6	5.921672	5.921664
7	6.071401	6.071363
8	5.129738	5.129592
9	5.572831	5.572756
10	6.764437	6.764422
11	6.421338	6.421337
12	5.423317	5.423313
13	5.425009	5.424995
14	6.420667	6.42066
15	5.771577	5.771576
16	5.770962	5.77081
17	5.721255	5.720496
18	6.179634	6.17663
19	5.423628	5.422123
20	6.259726	6.259422
21	6.070999	6.070923
22	6.518803	6.518423
23	5.277269	5.275788
24	5.916386	5.915626
25	5.621307	5.621156

表 4 各种离子的活度系数

Table 4 Various ions activity coefficients

实验组号	活度系数			
	NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
1	0.77893	0.79173	0.41606	0.39292
2	0.51475	0.57113	0.14409	0.1064
3	0.70161	0.72437	0.3063	0.27532
4	0.46684	0.53362	0.11798	0.08108
5	0.56806	0.61363	0.17927	0.14179
6	0.50932	0.56685	0.14089	0.10324
7	0.66325	0.69188	0.26293	0.22915
8	0.46501	0.5322	0.11708	0.08022
9	0.56027	0.60737	0.17367	0.13608
10	0.71911	0.7394	0.32834	0.29889
11	0.69237	0.71649	0.29526	0.26354
12	0.467	0.53374	0.11806	0.08116
13	0.57078	0.61583	0.18126	0.14383
14	0.83892	0.84584	0.52742	0.51186
15	0.51481	0.57118	0.14413	0.10644
16	0.43418	0.50836	0.10269	0.06678
17	0.46805	0.53455	0.11858	0.08165
18	0.48728	0.54955	0.12855	0.09121
19	0.454	0.52366	0.11175	0.07519
20	0.48281	0.54605	0.12617	0.08891
21	0.49908	0.55879	0.13503	0.0975
22	0.53846	0.58993	0.15886	0.12112
23	0.47657	0.54119	0.12291	0.08578
24	0.52968	0.58295	0.15324	0.11548
25	0.4478	0.51886	0.10884	0.07248

4.2 活度系数对 pH 的影响

活度系数计算公式,即德拜—休克尔公式^[9]:

-lgγ_i = 0.512Z_i² (√I / (1 + Ba√I)) (12)

式中:γ_i为*i*种离子的活度系数;Z_i为*i*种离子的电荷数;B为常数,25℃时为0.00328;a为离子体积参数,约为水化离子的有效半径,以10⁻¹⁰m计;I为溶液中的离子强度。

离子强度与溶液中的各种离子的浓度及其电荷数有关,若以物质的量的浓度计算,离子强度计算公式为:

I = (∑ c_iZ_i²) / 2 (13)

式中:I为溶液中的离子强度;Z_i为*i*种离子的电荷数;C_i为*i*种离子的物质的量的浓度。

各种离子的活度系数计算见表4。

则各种离子的活度为:

α = γ_ic (14)

其中:α为离子活度,c为离子的物质的量的浓度。则以α带入式(5),得修正后的pH。修正后的pH与实测pH的比较如图3所示。

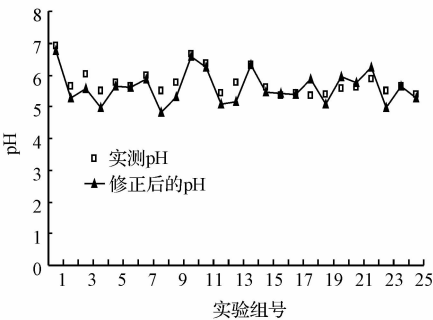


图 3 修正理论值与实测值比较

Fig. 3 Comparison between modified value and measured value

由图3可见,修正后的pH与实测pH在15组以后能更好地吻合。

将实测pH、理论计算的pH以及由活度系数改进的pH进行比较,如图4所示。

由图4可见,理论计算的pH、计入活度系数后

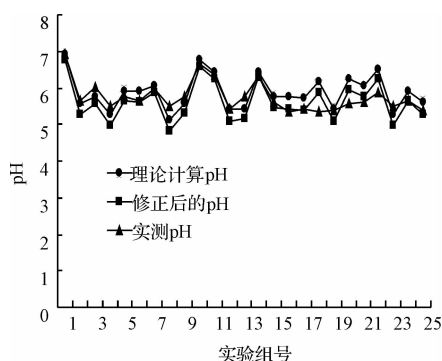


图4 理论计算值、修正理论值与实测值比较

Fig. 4 Comparison among theoretical calculation values, modified values and measured values

的修正 pH 与实测 pH 的变化趋势基本一致,2 种方法计算的 pH 都能基本吻合实测值。但从图 4 及结合表 2 可知:

(1)在溶液比较稀时($<0.1 \text{ mol/L}$),如实验组 1、10、14,修正后的 pH 更接近实测 pH;

(2)由于对较高浓度的电解质溶液的活度系数没有较好的计算公式,用德拜—休克尔公式进行近似计算溶液中电解质的活度系数,当溶液中的电解质的浓度相差较大时,原理论计算的 pH 较修正后的 pH 更接近实测 pH;当溶液中的电解质的浓度比较接近时,用德拜-休克尔公式进行近似计算溶液中电解质的活度系数,修正后的 pH 较原理论计算的 pH 更接近实测的 pH。

5 结 论

根据酸碱质子理论,由质子平衡方程推导出氨法脱硫洗涤液各离子浓度与 pH 的相关性模型,并且描述氨法脱硫洗涤液 pH 与相关离子间的影响关系,得出了影响洗涤液 pH 的硫元素存在形态与脱硫洗涤液 pH 之间的相图关系,对氨法脱硫推广应用有重要的理论意义和实用价值。

由实验与理论模型的偏差,分析了模型误差存在的原因,提出了模型误差修正的方法,并讨论了氨

法脱硫洗涤液离子浓度与 pH 值的相关性关系。

参 考 文 献

- [1] 鲍静静,杨林军,蒋振华,等.湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展.现代化工,2008,28(3):38-40
Bao J. J., Yang L. J., Jiang Z. H., et al. Advances in mercury removal performance of wet flue gas desulfurization technology. Modern Chemical Industry, 2008, 28(3): 38-40 (in Chinese)
- [2] 杨小勇,李彦,项光明,等.湿法液柱喷射烟气脱硫反应的实验研究.工程热物理学报,2006,27(1):167-170
Yang X. Y., Li Y., Xiang G. M., et al. Experimental research of wet liquid-column flue gas desulfurization system. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(1):167-170 (in Chinese)
- [3] Frandsen J., Kill S., Jonhnsson J. Optimization of a wet PGD pilot plant using fine limestone androgenic acids. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10):3275-3287
- [4] Lee Y. B., Bigham J. M., Dick W. A. Influence of soil pH and application rate on the oxidation of calcium sulfite derived from flue gas desulfurization. Journal of Environmental Quality, 2007, 36(1): 298-304
- [5] 杜谦,马春元,董勇,等.循环浆液 pH 值对湿法烟气脱硫过程的影响.热能动力工程,2006,21(5):492-495
Du Q., Ma C. Y., Dong Y., et al. The Impact of the pH value of circulating slurry on a wet flue-gas desulfuration process. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2006, 21(5):492-495 (in Chinese)
- [6] 武汉大学.分析化学(第5版).北京:高等教育出版社,2005
- [7] 李云雁,胡传荣.实验设计与数据处理(第1版).北京:化学工业出版社,2008
- [8] 侯庆伟,路春美,吉晓燕,等.湿法烟气脱硫系统的物理化学分析.电力环境保护,2005,21(1):9-10
Hou Q. W., Lu C. M. Physical chemistry analysis on wet flue gas desulfurization system. Electric Power Environmental Protection, 2005, 21(1):9-10 (in Chinese)
- [9] 《实用化学手册》编写组编.实用化学手册.北京:科学出版社,2001