

木质素磺酸钠及 Fe(III)-EDTA 复合 脱硫剂吸收 H_2S 动力学

刘金盾 方文骥

(郑州工学院化工系)

摘要: 本文从理论和实验两方面研究了木质素磺酸钠及 Fe(III)-EDTA 体系吸收 H_2S 动力学。建立并求解了 H_2S 吸收数学模型; 安装了实验设备, 实验考察了木质素磺酸钠及 Fe(III)-EDTA 复合脱硫剂吸收 H_2S 的增强因子。实验结果与理论结果相符合。

关键词: 木质素磺酸钠, Fe(III)-EDTA, 化学吸收, 硫化氢, 动力学。

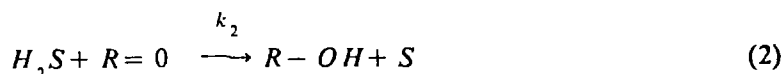
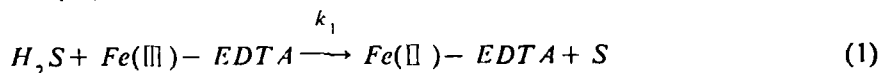
中图分类号: TQ013.2

作为化学工业原料的天然气、煤气、焦炉气等, 都在不同程度上含有硫化物 (主要是 H_2S)。这些有害的硫化物不仅能使化学反应的催化剂中毒, 而且腐蚀管道和设备、污染环境、影响产品质量, 危害人体健康。因此, 工业气体脱硫十分重要。

至今, 人们虽然已经开发了几十种^[1] 脱硫方法, 但都各有利弊, 非尽完善。因此新方法研究仍方兴未艾。郑州工学院脱硫研究室继开发木质素磺酸钠脱硫新方法之后, 又成功地进行了木质素磺酸钠及 Fe(III)-EDTA 复合脱硫剂吸收 H_2S 的研究, 实践证明这种复合型脱硫剂脱硫效率高、无毒、无腐蚀性, 价廉易得、经济效益显著。本文旨在研究该复合脱硫剂吸收 H_2S 动力学, 以期能为工业应用及设计提供依据。

1 理论研究

根据电位法研究^[2], 系统中 Fe^{3+} 与木质素磺酸钠之间并不发生络合反应。据此可以将木质素磺酸钠及 Fe(III)-EDTA 看成是两种彼此独立的液相脱硫剂, 其脱硫反应如下:



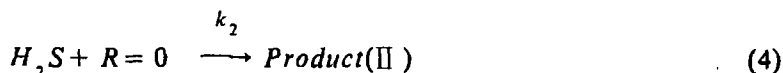
实验表明^{[2], [3]}, 化学反应 (1) 的本征反应级数对 H_2S 呈一级; 对 Fe(III)-EDTA 呈一级; 而反应 (2) 则是对 H_2S 呈一级; 对 $R=O$ (木质素磺酸钠) 呈 0.7 级。为建立数学模型方便起见, 反应 (2) 近似以二级看待。针对工业气体脱硫及吸收研究的特点, 模型的基本假设为:

(1) 鉴于工业脱硫气液接触时间较短, 过程远离平衡状态, 故本研究可以认为反应(1)及反应(2)为不可逆反应

(2) 反应(1)、(2)彼此独立, 其反应速度常数 k_1 , k_2 与其单独组分脱硫时相同。

(3) 为便于数学处理, 近似将反应(2)以二级看待, 同时不考虑产物扩散的影响。

基于上述假设, 木质素磺酸钠及 $Fe(III)-EDTA$ 脱硫可认为是伴有二级不可逆平行反应的化学吸收过程, 其液相中的反应可表示为:



采用膜模型^[4], 对于 H_2S , $Fe(III)-EDTA$, $R=0$ (木质素磺酸钠) 可列出物料衡算方程:

$$D_{H_2S} \cdot \frac{d^2 C_{H_2S}}{dx^2} = k_1 C_{H_2S} C_{Fe(III)-EDTA} + k_2 C_{H_2S} C_{R=0} \quad (5)$$

$$D_{Fe(III)-EDTA} \cdot \frac{d^2 C_{Fe(III)-EDTA}}{dx^2} = k_1 C_{H_2S} C_{Fe(III)-EDTA} \quad (6)$$

$$D_{R=0} \cdot \frac{d^2 C_{R=0}}{dx^2} = k_2 C_{R=0} C_{H_2S} \quad (7)$$

其边界条件为:

$$x=0; C_{H_2S} = C_{H_2S,i}; \frac{dC_{Fe(III)EDTA}}{dx} = \frac{dC_{R=0}}{dx} = 0 \quad (8)$$

$$x=x_\delta; C_{H_2S} = 0; C_{Fe(III)EDTA} = C_{Fe(III)EDTA,0} \quad C_{R=0} = C_{R=0,0} \quad (9)$$

(下标*i*表示气液相界面; 下标0表示主体; x_δ 表示液膜厚度)

为了书写方便, 现以 A 表示 H_2S ; B 表示 $Fe(III)EDTA$; C 表示 $R=0$, 则式(5)~式(9)可表示为:

$$D_A \cdot \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C \quad (5a)$$

$$D_B \cdot \frac{d^2 C_B}{dx^2} = k_1 C_A C_B \quad (6a)$$

$$D_C \cdot \frac{d^2 C_C}{dx^2} = k_2 C_A C_C \quad (7a)$$

$$x=0; C_A = C_{A,i}; \frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_C}{dx} = 0 \quad (8a)$$

$$x=x_\delta; C_A = 0; C_B = C_{B,0}; C_C = C_{C,0} \quad (9a)$$

H_2S 通过气液相界面的传质通量:

$$N_A = -D_A \cdot \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} \quad (10)$$

根据化学吸收增强因子的定义^[5]:

$$\varphi = N_A / (k_l^0 C_{A,i}) \quad (11)$$

式中, k_l^0 为物理吸收的传质系数, 在膜模型中其定义为:

$$k_l^0 = \frac{D_A}{x_\delta} \quad (12)$$

式(10)代入式(11), 则化学吸收增强因子:

$$\varphi = \left[-D_A \cdot \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} \right] / (k_l^0 C_{A,i}) \quad (13)$$

为求得该系统的化学吸收增强因子 φ , 就需要在边界条件(8a), (9a)下求解方程组(5a)~ 式(7a)。显然过程十分复杂, 这里仅列出解的结果。(具体求解参见文献^[2]), 化学吸收增强因子:

$$\varphi = 1 + (\varphi_{ah} - 1) \left(\frac{C_{B,0} - C_{B,i}}{C_{B,0}} \right) + (\varphi_{ac} - 1) \left(\frac{C_{C,0} - C_{C,i}}{C_{C,0}} \right) \quad (14)$$

$$\text{式中: } \varphi_{ah} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{C_{B,0}}{C_{A,i}} \quad (15)$$

$$\varphi_{ac} = 1 + \frac{D_C \cdot C_{C,0}}{D_A \cdot C_{A,i}} \quad (16)$$

$$C_{B,i} = C_{B,0} / \cosh(\sqrt{\lambda} \cdot x_\delta) \quad (17)$$

$$C_{C,i} = C_{C,0} / \cosh(\sqrt{\lambda/\alpha} \cdot x_\delta) \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{D_C}{D_B} \quad (19)$$

应该指出, λ 虽为常数但仍属未知, 为了求取 λ , 还需与 Hikata 等人的近似解相结合, Hikata 等人近似解为^[6]:

$$\varphi = \frac{\sqrt{D_A(k_1 C_{B,i} + k_2 C_{C,i} / k_l^0)}}{\tanh \left[\sqrt{D_A(k_1 C_{B,i} + k_2 C_{C,i} / k_l^0)} \right]} \quad (20)$$

\tanh 为双曲正切函数。

求取化学吸收增强因子 φ 的过程如下:

假定 $\varphi = \varphi_1$, 将式(15)~ (18)代入式(14), 通过解方程(14)求取 $\lambda = \lambda_1$; 此时式(17), 式(18)中 $C_{B,i}$, $C_{C,i}$ 为已知, 代入式(20)即可求得 $\varphi = \varphi_2$, 若 $|\varphi_1 - \varphi_2| / \varphi_1 \leq 10^{-4}$, 则可认为试差成功, 否则重新修正 φ_1 , 重复上述步骤, 直到满足要求。

不难想象, 上述求解过程十分繁杂, 为此本研究运用 IBM 计算机进行了求解。计算

机源程序分为主程序和子程序两部分,前者主要用于显式计算,后者则用于求解 λ 。对于非线性方程的求解,本研究采用牛顿下山法,其特点是收敛速度快^[7]。

- 1—气体钢瓶; 2—减压表;
3—稳压阀; 4—稳流阀;
5—转子流量计; 6—气体混合器;
7—超级恒温水浴; 8—水饱和器;
9—皂沫流量计; 10—温度计;
11—U型压差计; 12—气液反应器;
13—搅拌电机; 14—三通旋塞;
15—流量调节阀; 16—气相色谱仪;
17—色谱数据处理机

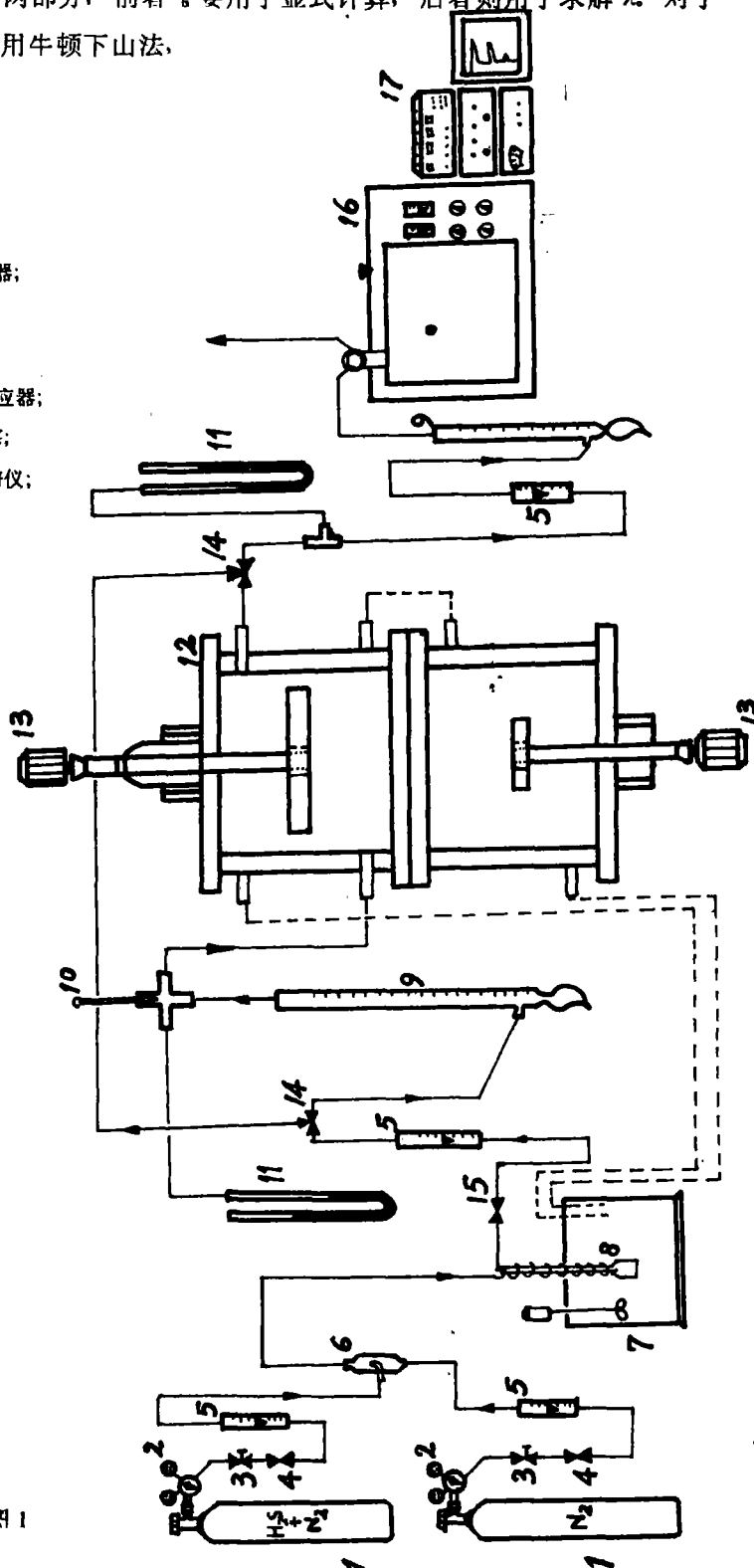


图 1

2 实验研究

2.1 实验装置

实验采用有机玻璃制作的气液双搅拌反应器, 内径 0.079 米, 气室高 0.095 米, 液室高 0.085 米。为强化传质过程, 反应器内设置四个垂直挡板, 四叶平板式搅拌桨分别设置于气、液主体中部, 上部采用汞封, 下部采用机械密封。反应器还装有夹套, 以维持恒温。

实验流程如图 1, 图中导气管线均为聚四氟乙烯管, 以免硫化氢与其发生反应或被吸收。

2.2 实验方法

实验时, 来自钢瓶的 H₂S 气体, 减至 2.0 kg/cm² 后, 经稳压与稳流调节, 与来自另一钢瓶的氮气在混合器中混合, 同入水饱和器, 经温度、压力流量等一系列计量后进入反应器, 与吸收剂进行反应吸收。由恒温水浴控制温度; 气液两相搅拌转速用 XJP-10 型转速仪测定。实验过程中反应器的强度要求务必能使气液界面平整。此时, 气液相界面面积按反应器几何面积计算, 反应器内液体温度等于恒温水浴水温。

在反应器前后, 设有硫化氢取样支线, 以便测定气体中 H₂S 含量。

气相 H₂S 含量用 102G 气相色谱仪检测, $\phi 3$ 不锈钢柱, 柱长 2m, 内充 GDX-104 固定相, 柱温 60℃。氢气作载气, 流量 40 ml/min。桥流 180 mA, 热导检测器, 配有 CDMC-1B 型色谱数据处理机。

硫化氢的吸收通量可由下式计算:

$$N_A = \frac{275.15 \times P \times V_{in}(y_{in} - y_{out})}{101.3 \times 22.4 \times T \times F} \quad (21)$$

3 结果与讨论

3.1 传质系数的测定

考虑到气液反应器的传质特性往往与其结构、型式、浆叶形状及有无挡板等因素有关, 因此, 任何反应器在用于吸收研究之前, 必须首先测试其传质特性, 求取气、液两相的传质系数。

(1) 气相传质系数 k_g 的测定

依照吸收研究 k_g 测定的经典方法^{〔8〕、〔9〕}, 本研究首先用 CO₂-N₂-KOH 体系, 测定了本研究装置的气相传质系数 k_{g, CO_2-N_2} , 然后根据经验公式加以校正。实验表明, 当吸收液 KOH 浓度大于 0.9 M 时, 吸收反应属瞬时反应, 反应在界面上进行, 液膜阻力可忽略。本研究在 25℃, 常压下, 维持液相搅拌速度 $n_L = 120 r \cdot p \cdot m$; KOH 浓度 1.5 M, 分别测得不同气相搅拌速度下 CO₂ 吸收速度及其 CO₂ 分压, 从而求得 CO₂-N₂ 系统气相传质系数 k_{g, CO_2-N_2} 。利用非线性参数估值算法处理实验数据得:

$$k_{g, CO_2-N_2} = 9.55 \times 10^{-7} n_G^{0.614} \quad (22)$$

其相关系数 $R = 0.98$; 最大相对偏差小于 5%。

H_2S-N_2 系统气相传质系数 k_g 依照文献^{[8], [9]} 可从式 (22) 再进一步换算。

(2) 液相传质系数 k_l^0 的测定

液相传质系数值, 可由二氧化碳在水中的物理传质系数 $k_{l, CO_2-H_2O}^0$ 依经验公式加以校正而得。

实验用 300ml 高纯蒸馏水作吸收剂, 气体采用纯二氧化碳, 控制反应温度 25℃; 气相搅拌速度 $n_G = 250 r \cdot p \cdot m$, 在一定的液相搅拌速度下, 测定 CO_2 吸收速率及其相应的液相主体浓度, 计算求得 $k_{l, CO_2-H_2O}^0$ 。采用非线性参数估值算法, 得到下列结果:

$$k_{l, CO_2-H_2O}^0 = 8.39 \times 10^{-7} n_L^{0.75} \quad (23)$$

H_2S 吸收系统的 k_l^0 可由式 (23) 依照经典方法^[9] 加以换算。

3.2 木质素磺酸钠吸收 H_2S

在 25℃; $PH = 9.0$; 液相搅拌速度 $130 r \cdot p \cdot m$; 气相搅拌速度 $210 r \cdot p \cdot m$; H_2S 界面浓 $(1.1 \sim 5.7) \times 10^{-4} \text{Kmol} / \text{m}^3$; 木质素磺酸钠浓度 0.5~1.0% 范围内共安排了七实验, 利用计算机进行非线性参数估值得出硫化氢吸收宏观动力学方程: (另外七组变温实验用来求取活化能)

$$N_{H_2S} = 10.3 e^{\frac{-25394}{RT}} \cdot C_{H_2S,i}^{1.04} \cdot C_{R=0}^{0.35} \quad (24)$$

由文献^[5] 知, 对于 A 呈 m 级, B 呈 n 级的化学吸收反应, 其宏观动力学方程为

$$N_A = \sqrt{\frac{2}{m+1}} \cdot D_A \cdot k \cdot C_A^{m+1} C_B^n \quad (25)$$

式 (25) 中, m, n, k 均为本征动力学参数。

将式 (24) 与式 (25) 对比, 便可得出:

$$m = 1 \quad (26)$$

$$n = 0.7 \quad (27)$$

$$k = 106.1 \cdot e^{\left(\frac{-50788}{RT}\right)} / D_A \quad (28)$$

由此可见, 木质素磺酸钠吸收为 H_2S 为 1.7 级反应 ($m+n$), 为便于理论解描述, 近似以二级反应处理。式 (28) 可用作式 (19) 及式 (20) 中 k_2 的计算。

3.3 $Fe(III)-EDTA$ 溶液吸收 H_2S

在温度 25℃; $PH = 9.0$; 液相搅拌速度 $130 r \cdot p \cdot m$; 气相搅拌速度 $210 r \cdot p \cdot m$; H_2S 界面浓度 $(1.1 \sim 4.2) \times 10^{-4} \text{Kmol} / \text{m}^3$; $Fe(III)-EDTA$ 浓度 0.001~0.01M 条件下, 进行了七组实验。经非线性参数估值, 得到 $Fe(III)-EDTA$ 吸收 H_2S 宏观动力学方程: (另外七组变温实验用于求取活化能)

$$N_{H_2S} = 1.31 \times 10^8 \cdot e^{\frac{-58048}{RT}} \cdot C_{H_2S,i}^{1.01} \cdot C_{Fe(III)EDTA}^{0.48} \quad (29)$$

同理, 将式 (29) 与式 (25) 对比, 可得本征动力学参数:

$$m = 1 \quad (30)$$

$$n = 1 \quad (31)$$

$$k = 1.72 \times 10^8 \cdot e^{\frac{-116096}{RT}} / D_A \quad (32)$$

由此看出, 用 $Fe(III)-EDTA$ 吸收 H_2S 为二级反应 ($m+n$), 式 (32) 可用作式 (19) 及式 (20) 中 k_1 的计算。

3.4 木质磺酸钠及 $Fe(III)-EDTA$ 复合脱硫剂吸收 H_2S 实验结果与理论解的比较

实验是在 25°C ; $PH=9.0$; 液相搅拌速度 130r.p.m ; 气相搅拌速度 210r.p.m ; H_2S 界面浓度 $(1.2 \sim 12) \times 10^{-4} \text{Kmol/m}^3$ $Fe(III)-EDTA$ 浓度 $0.001 \sim 0.01\text{M}$; 木质素磺酸钠浓度 $0.5\% \sim 1\%$ 条件下测得了 H_2S 吸收通量 (式 (21)), 由此可求取化学吸收增强因子的实验值:

$$\varphi_{exp} = \frac{N_{H_2S(exp)}}{k_1^0 \cdot C_{H_2S,i}} \quad (33)$$

该系统化学吸收增强因子理论值可由前述式 (14)~式 (20) 计算。

为了验证本文理论解的正确性及精确度, 本研究通过不同条件下设计的几组实验, 分别得到化学吸收增强因子的实验值和理论值, 如表 1 所示, 取得了满意的结果。

由表 1 看出, 实验结果与理论结果吻合较好, 二者最大相对误差不超过 15%, 这也是气液反应研究所允许的。

4 结论

4.1 本文建立了伴有平行、二级不可逆反应的化学吸收动力学模型。

4.2 木质素磺酸钠及 $Fe(III)-EDTA$ 吸收 H_2S 的实验结果与理论解相符合。

表 1 化学吸收增强因子实验值与理论解比较

No	$D_A \times 10^5$ (m^2/s)	$D_B \times 10^5$ (m^2/s)	$D_C \times 10^5$ (m^2/s)	$C_{H_2S,i} \times 10^3$ (Kmol/m^3)	$C_{Fe(III)EDTA}$ (Kmol/m^3)	$C_{Na_2SO_3}$ (%)	k_1	k_2	$k_1^0 \times 10^5$ (m/s)	$N_A \times 10^3$ ($\text{Kmol/m}^2 \cdot \text{s}$)	φ_{exp}	φ_{cal}	$\frac{\varphi_{exp} - \varphi_{cal}}{\varphi_{exp}}$ (%)
1	1.55	1.08	0.62	4.02	0.01	0.01	50298	87.6	3.98	3.65	22.85	20.93	8.4
2	1.55	1.08	0.62	12.42	0.001	0.005	50298	87.6	3.98	2.09	4.24	4.46	-5.34
3	1.50	1.05	0.60	6.79	0.005	0.01	50298	87.6	3.88	3.26	12.33	13.76	-11.06
4	1.99	1.39	0.79	2.51	0.005	0.005	178900	130.0	4.69	3.21	27.33	25.80	6.28
5	2.18	1.53	0.87	1.21	0.005	0.005	2.59×10^5	400.2	6.36	3.67	84.70	77.09	8.98
6	1.80	1.26	0.718	5.94	0.005	0.005	10720	45.98	3.84	1.98	8.68	7.63	12.10

· 符号说明

- A 被吸收的气相组分, H_2S
 B 液相吸收剂, $Fe(III)$ -EDTA
 C 液相吸收剂, $R=0$ (木质素磺酸钠)
 C_j j 组分的浓度, $Kmol/m^3$ ($j=A, B, C$)
 D_j j 组分的扩散系数, m^2/s
 F 气液相界面面积, m^2
 i 相界面
 k, k_j 吸收反应本征速率常数, s^{-1} , ($j=1, 2$)
 l 液相
 m 关于 $A(H_2S)$ 的反应级数
 M 摩尔浓度, $Kmol/M^3$
 n 关于 B, C 的反应级数
 o 主体
 P 系统压力, KN/m^2

- N_{H_2S}, N_A 硫化氢吸收通量, $Kmol/m^2 \cdot s$
 R 气体常数, $KJ/Kmol \cdot K$
 T 绝对温度, K
 V_{in} 气体流量, m^3/s
 x 从气液界面到液相某点的距离, m
 x_0 液膜厚, m
 y_{in}, y_{out} 气体进、出口 H_2S 含量, %
 φ 化学吸收增强因子
 φ_{exp} 化学吸收增强因子实验值
 φ_{cal} 化学吸收增强因子理论值
 k_l^0 物理传质系数, m/s
 n_L 液相搅拌转速, $r \cdot p \cdot m$
 n_G 气相搅拌转速, $r \cdot p \cdot m$

参 考 文 献

- (1) 陈五平. 无机化工工艺学. 化学工业出版社, 1981.
- (2) 刘金盾. 郑州工学院研究生毕业论文. 1986
- (3) 刘金盾. 化学工程. 1988, (6), 29.
- (4) 丁绪淮等. 化学工程卷一. 化学工业出版社, 1983.
- (5) P.V. Danckwerts, Gas Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York, 1970.
- (6) Hikita, H. and S. Asai, Chem. Eng. sci., 30, 1975.
- (7) 易大义. 数值方法. 浙江科学技术出版社, 1984.
- (8) E. Sada et al, Chem. Eng. Sci., 32, 1977.
- (9) E. Sada et al, Chem. Eng. Sci., 31, 1976.

Kinetics of Hydrogen Sulfide Absorption in Aqueous Sodium Lignosulfonate and $Fe(III)$ -EDTA Solution

Liu Jindun

Fang Wenji

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The theoretical and experimental investigations on the kinetics of Hydrogen Sulfide absorption in Sodium lignosulfonate and $Fe(III)$ -EDTA system have been made in this paper. The mathematical model of H_2S absorption is established and calculated on an electronic computer to obtain the solution. The experimental apparatus has been set up and the enhance factor for the chemical absorption obtained. The experimental results are in good agreement with the model.

Key Words: Sodium Lignosulfonate, $Fe(III)$ -EDTA, chemical Absorption, Hydrogen Sulfide, Kinetics.