



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111863154 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 08

(21) 申请号 202010353493.2

(22) 申请日 2020.04.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111863154 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(66) 本国优先权数据
201910358598.4 2019.04.29 CN

(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙

(72) 发明人 刘俊贤 管健宇 谢灏贤 杨智淳
吕绍元

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 康健 王思琪

(51) Int. Cl.
G16C 20/90 (2019.01)
G16C 20/10 (2019.01)

C10L 3/10 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1266379 A, 2000.09.13

CN 105964123 A, 2016.09.28

US 4500500 A, 1985.02.19

EP 1901997 A2, 2008.03.26

雷宏军;刘欢;张振华;Bhattarai Surya;
Balsys Ron.NaCl及生物降解活性剂对曝气灌溉
水氧传输特性的影响.农业工程学报.2017,
(05),全文.

刘敦禹;Terry Wall;Rohan Stanger.富氧
燃烧烟气冷凝塔钠碱法脱硫过程SO₂和CO₂共
吸收建模与实验研究.化工学报.2018, (09),全
文.

审查员 张玲

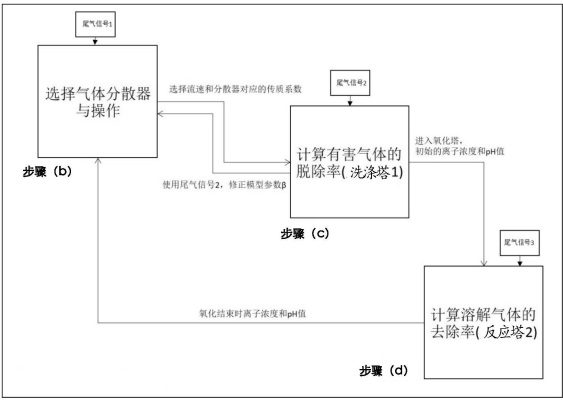
权利要求书10页 说明书30页 附图11页

(54) 发明名称

一种用微曝气进行废气脱硫的计算模型、方
法及实时监控装置和系统

(57) 摘要

本发明公开了一种以微曝气从废气中除去
硫化物(尤其是硫化氢)的循环氧化调控模型,所
述模型基于如下脱硫过程:将包含CO₂和H₂S的废
气通过扩散器输入到含有酸碱监测与尾气控制
装置的洗涤塔中;将溶解有目标气体的碱性吸收
液从洗涤塔输送到反应塔;计算液相中硫的总
量;基于硫的总量通过扩散器向反应塔中输入相
应量的氧气以将液相中的硫氧化成硫单质或硫
酸根离子;以及将反应后的液体重新输送回洗涤
塔进行循环利用.本发明还涉及一种基于本发明
的计算模型的脱硫方法、实时监控装置和系统用
于低成本长效臭味与安全控制.本发明的计算模
型、方法、实时监控装置和系统在有效除硫的同
时还能将硫回收利用,大大节约了能源消耗并降
低工艺成本。



1. 一种用于从废气中除去酸性可溶气体的计算方法,所述方法包括如下步骤:

步骤(a),其包括:

(a1) 选择用于向洗涤塔中输送目标气体的扩散器的类型、设定气体进气流速 Q_{in1} 和目标气体的吸收效率 E_{set} 、以及基于扩散器的类型和 Q_{in1} 预设氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$;

步骤(b),计算目标气体在液相中的吸收效率 E ,

其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值,然后重复步骤(b),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则将当前设定的进气流速 Q_{in} 、扩散器类型以及目标气体传质系数输送到下一步骤(c),

并计算目标气体的浓度的变化 $dT_{分子}$;

步骤(c),模拟计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的目标气体的浓度 $T_{s模拟}$,并基于步骤(b)确定的进气流速、由泵测得的出气流速以及进气/出气浓度计算溶解在吸收液中的真实的目标分子的浓度 $T_{s真实}$;通过灵敏性分析和曲线拟合,不断调整相应的参数,重复上述步

骤,直到 $\frac{T_{s真实} - T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$;以及基于修正后参数计算吸收液中的目标分子的浓度变化

$dT_{分子}$ 以及液相中溶解的目标分子的酸根、离子和分子的总量 $T_{分子}$ 、各离子浓度以及pH值,将其输送到步骤(d);

步骤(d),基于步骤(c)输出的结果计算氧化需氧量以及氧化后液相中的 $T_{分子0}$ 、各离子浓度以及pH值;以及

步骤(e),将步骤(d)重新计算出的pH值以及上述步骤得到的离子浓度、 $T_{分子0}$ 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重新计算整个过程。

2. 根据权利要求1所述的计算方法,其中所述酸性可溶气体是二氧化碳和/或硫化氢。

3. 根据权利要求1所述的计算方法,其中,所述步骤(a)还包括步骤(a2),所述步骤(a2)包括确定相应的参数,所述参数为以下各项中的任意一种或多种的组合: H_1 、pH、液相中溶解的目标气体的总量 T_0 、吸收液中目标气体的浓度 $C_{分子}$ 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 $C_{分子1}$ 、 $C_{分子2}$ 、 $C_{分子3}$ 、 C_{O_2in} 、 C_{O_2} ,

H 为吸收塔液面高度,通过直接测量得出,单位m;pH为所述碱性吸收液的初始pH值,单位为L/h,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述pH值由所述吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述pH值通过所述步骤(c)计算获得; T_0 为吸收液中目标分子的初始总量,单位mol,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 T_0 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 T_{c0} 通过所述步骤(c)计算获得,其中所述目标分子包括其酸根离子和分子; $C_{分子}$ 为吸收液中目标分子的浓度,单位mol/L,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 $C_{分子}$ 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 $C_{分子}$ 通过所述步骤(d)计算获得; P_t 为吸收过程中气泡内的压力,根据 $P_t = P_{大气压} + P_{液压}$ 且洗涤塔顶部的压力为1个大气压,而 $P_{液压} = \rho gh$,因此 $P_t = P_{大气压} + \rho gh = 101325pa + \rho gh$,其中 g 表示重力加速度,取 $9.81N/Kg$, h 表示液体深度,即 H_1 , ρ 为吸收液的密度,因为离子浓度有限,和水的密度近似,因此取 $\rho = 1kg/L$,最终得到 $P_t = 101325 + 9.81 * H_1$,单位为pa; Q

为目标气体实际的进气流速(Q_{in})或出气流速 Q_{out1} 、 Q_{out2} ,单位是L/min,其在除去目标气体的过程开始时和期间利用尾气分析仪测量; $C_{分子1}$ 、 $C_{分子2}$ 、 $C_{分子3}$ 、 C_{O2in} 、 C_{O2} 分别是相应气体的进气浓度($C_{分子1}$ 、 C_{O2in})和出气浓度($C_{分子2}$ 、 $C_{分子3}$)百分比,其在除硫过程开始时和除硫期间通过尾气分析仪测得,单位%;以及

所述步骤(b)包括基于道尔顿分压定律、亨利定律、缓冲液效应、酸碱平衡、双膜理论和表面刷新模型中的一种或任意多种的组合计算目标气体的浓度的变化 $dT_{分子}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的计算方法,其中所述目标气体为 H_2S 和 CO_2 ,并且,所述步骤(b)还包括利用下式计算目标气体在液相中的吸收效率 E ,

$$E=1-\frac{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)} - dT_s}{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)}} \quad (19)$$

其中 Q_{in} 即步骤(a)中设定的 Q_{in1} ; $C_{H_2S(gas\ in)}$ 为进气浓度,即步骤(a)中的 $C_{分子1}$,即 C_{H_2S} ; dt 表示单位时间; dT_s 是每一时刻溶解到液相中的硫化氢的浓度,单位是mol/sec,

其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_O$ 的值,然后重复步骤(b),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则将当前设定的进气流速 Q_{in} 、扩散器类型以及目标气体传质系数输送到下一步骤(c),并计算 H_2S 气体的浓度的变化 dT_s ;

所述步骤(c)还包括模拟计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度 $T_{s模拟}$,并基于步骤(b)确定的进气流速、由泵测得的出气流速以及进气/出气浓度计算溶解在吸收液中的真实的 H_2S 的浓度 $T_{s真实}$;通过灵敏性分析和曲线拟合,不断调整相应的参数,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实} - T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$;以及基于修正后参数计算吸收液中的 H_2S 的浓度变化 dT_s 以及液相

中溶解的硫和碳的总量 T_s 、 T_c 、各离子浓度以及pH值,将其输送到步骤(d);

所述步骤(d)还包括基于步骤(c)输出的结果计算氧化需氧量以及氧化后液相中硫和碳的总量 T_{s0} 、 T_{c0} 、各离子的浓度以及pH值;以及

所述步骤(e)还包括将步骤(d)重新计算出的pH值以及上述步骤得到的离子浓度、 T_{c0} 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重新计算整个过程。

5. 根据权利要求4所述的计算方法,其中,所述步骤(a)还包括步骤(a2),所述步骤(a2)还包括确定额外的参数,所述额外的参数为 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 C_{H_2S1} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} ,

T_{c0} 为吸收液中包括碳酸根离子、碳酸氢根离子和碳酸分子的碳酸盐的初始总量,单位mol,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 T_{c0} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 T_{c0} 通过所述步骤(c)计算获得; T_{s0} 为吸收液中硫化氢分子、硫氢根、硫离子的初始总量,单位mol,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 T_{s0} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 T_{s0} 通过所述步骤(c)计算获得; $C_{H_2CO_3}$ 为吸收液中 H_2CO_3 分子的浓度,单位mol/L,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 $C_{H_2CO_3}$ 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 $C_{H_2CO_3}$ 通过所述步骤(d)计算获得; C_{H_2S} 为吸收液中 H_2S 分子的浓度,单位mol/L,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 C_{H_2S} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中

已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 C_{H_2S} 通过所述步骤(d)计算获得;

C_{H_2S1} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 分别是相应气体的进气浓度(C_{H_2S1} 、 C_{CO_21})和出气浓度(C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23})百分比,其在除硫过程开始时和除硫期间通过尾气分析仪测得,单位%;以及

所述步骤(b)包括基于道尔顿分压定律、亨利定律、缓冲液效应、酸碱平衡、双膜理论和表面刷新模型中的一种或任意多种的组合计算 H_2S 气体的浓度的变化 dT_s 。

6. 根据权利要求4所述的计算方法,其中:

所述步骤(b)包括模拟计算 H_2S 在液相中的吸收效率,从而确定目标气体的流速以及用于输入目标气体的扩散器的类型,其进一步包括:

(b1) 根据双膜理论,基于下式(1)计算 H_2S 或 CO_2 在液相中的溶解速率,

$$\frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times (\beta C_{\infty y}^* - [y_1]) \quad (1)$$

其中, y 表示 CO_2 或 H_2S ; β 表示饱和浓度的修正系数,初始预设值为1,其后面会根据步骤(c)中的结果进行修正; $[y_1]$ 表示 H_2CO_3 或 H_2S 在初始液相中的浓度,即,步骤(a)中的 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} ; $C_{\infty y}^*$ 是某一分压下液相中 CO_2 或 H_2S 分子的饱和浓度,单位mol/L;和 $K_L a_y$ 表示 CO_2 或 H_2S 的汽液传质系数,单位是mol/h,

其中:

基于道尔顿分压定律和亨利定律,存在式(2)所示的方程式:

$$P_y = C_y \times P_t, P_t = P_{\text{大气压}} + P_{\text{液压}}, P_y = K_{c,y} \times C_{\infty y}^* \quad (2)$$

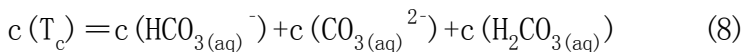
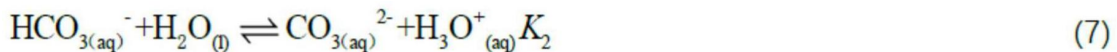
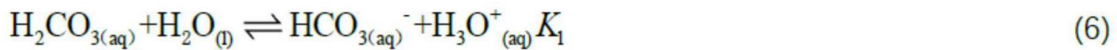
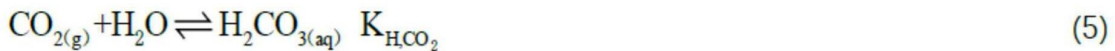
其中, P_y 为 CO_2 或 H_2S 在进气浓度为 C_y ,即步骤(a)中的 C_{H_2S1} 、 C_{CO_21} ,条件下对应的蒸汽分压,单位是pa; P_t 通过步骤(a)的计算结果输入; $K_{c,y}$ 表示 CO_2 或 H_2S 对应浓度的亨利常数,将式(1)和(2)组合,得到式(3):

$$\frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times (\beta \frac{(101.325\text{kpa} + \rho gh) * C_y}{K_{c,y}} - [y_1]) \quad (3)$$

由于 ρgh 与大气压力相比液压影响较小,因此式(3)可简化为式(4):

$$\frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times (\beta \frac{101.325\text{kpa} * C_y}{K_{c,y}} - [y_1]) \quad (4);$$

(b2) 在脱硫过程中,存在下列有关的化学平衡反应:





$$c(\text{T}_\text{S}) = c(\text{HS}_{(\text{aq})}^-) + c(\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}) \quad (12)$$

其中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别为式(6)、(7)、(10)、(11)的化学反应平衡常数,其中在25℃和1atm时, $K_1=4.2 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 、 $K_2=5.61 \times 10^{-11} \text{mol/L}$ 、 $K_3=1.07 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 、 $K_4=1.03 \times 10^{-13} \text{mol/L}$; $c(\text{T}_\text{c})$ 和 $c(\text{T}_\text{S})$ 是液相中的溶解的碳酸、碳酸根和碳酸氢根的总量和硫化氢分子、硫氢根和硫离子的总量,单位是 mol/L ,在初始状态下, $c(\text{T}_\text{c})$ 和 $c(\text{T}_\text{S})$ 分别是步骤(a)中设定的 $\text{T}_{\text{c}0}$ 和 $\text{T}_{\text{S}0}$,

根据缓冲液效应,针对 CO_2 和 H_2S 分别存在式(13a)和(13b):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{c})}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad [\text{HCO}_3^-]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{c})}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{c})}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (13a)$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{S})}{1 + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} + \frac{K_3 \cdot K_4}{[\text{H}^+]^2}} \quad [\text{HS}^-]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{S})}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{K_4}{[\text{H}^+]}} \quad [\text{S}^{2-}]_\text{t} = \frac{c(\text{T}_\text{S})}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_4}} \quad (13b)$$

当 y 溶解于液相时并不会直接地增加 y_1 的浓度,即 $[y_1]$,根据式(7)-(12)以及式(13a)或式(13b), y_1 的浓度可以用 $c(\text{T}_\text{c})$ 和 $c(\text{T}_\text{S})$ 表达,氢离子浓度以 $c(\text{H}^+)$ 浓度表示,可以得到下面的方程(14):

$$\frac{d\text{T}_y}{dt} = K_L a_y \times \left(\beta \frac{(101.325 \text{kPa}) \cdot C_y}{K_{\text{C},y}} - \frac{c(\text{T}_\text{c})/c(\text{T}_\text{S})}{1 + \frac{K_{1/3}}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_{1/3} \cdot K_{2/4}}{c(\text{H}^+)^2}} \right) \quad (14)$$

其中, $c(\text{T}_\text{c})/c(\text{T}_\text{S})$ 表示 $c(\text{T}_\text{c})$ 或 $c(\text{T}_\text{S})$,即在 CO_2 的情况下, $c(\text{T}_\text{c})/c(\text{T}_\text{S})$ 是指 $c(\text{T}_\text{c})$,且 $K_{1/3}$ 和 $K_{2/4}$ 分别指 K_1 和 K_2 ;同样地,在 H_2S 的情况下 $c(\text{T}_\text{c})/c(\text{T}_\text{S})$ 是指 $c(\text{T}_\text{S})$,且 $K_{1/3}$ 和 $K_{2/4}$ 分别指 K_3 和 K_4 ;以及

(b3)随着吸收的进行,由于目标气体的溶解,会导致溶液中pH值的改变,根据相关酸碱平衡和物料守恒可以得到下面的方程(15):

$$c(\text{OH}^-)_\text{t} = c(\text{OH}^-)_0 - c(\text{HCO}_3^-) - 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{HS}^-) - 2 \cdot c(\text{S}^{2-}) + K_w/c(\text{H}^+)_\text{t} \quad (15)$$

其中 K_w 是水解平衡常数= 10^{-14}mol/L ,

通过式(14)-(15)建立吸收过程中pH和物质浓度之间的关系,

其中,根据Dankwertz在1951年提出的表面更新理论,气体的传质系数 $K_L a$ 可由下式(16)表示:

$$K_L = \sqrt{D \cdot rc} \quad (16)$$

其中 D 表示扩散系数,单位是 m^2/s ; rc 表示表面更新率,

针对同一的洗涤塔或反应塔, rc 是常数,因此可以通过组合 CO_2 或 H_2S 与氧气的两个表面更新方程来抵消该项,从而得式(17):

$$K_L a_y = K_L a_o \sqrt{\frac{D_y}{D_{\text{O}_2}}} \quad (17),$$

其中 $K_L a_{\text{O}_2}$ 根据扩散器类型和目标气体流速进行选择,

通过式 (14) ~ (17) 可以得到式 (18) :

$$\left(\begin{aligned} \frac{dT_y}{dt} &= K_1 a_{O_2} \sqrt{\frac{D_2}{D_{O_2}}} \times (\beta \frac{(101.325 \text{kPa}) \cdot C_y}{K_{cy}} - \frac{C_t/S_t}{1 + \frac{K_{t1}}{c(H^+)} + \frac{K_{t2}}{c(H^+)^2}}) \\ c(OH^-)_t &= c(OH^-)_0 - \frac{c(Tc)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t})}} - 2 \times \frac{c(Tc)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_2}{\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1}{K_2}}} - \frac{c(Ts)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_3}{\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1}{K_3}}} - 2 \times \frac{c(Ts)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_4}{\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1}{K_4}}} + K_w/c(H^+)_t \end{aligned} \right) \quad (18),$$

其中 C_t 即 $c(Tc)$, 且 S_t 即 $c(Ts)$,

把上式积分可以得到相关浓度的变化, 通过物料平衡计算出每一时刻 H_2S 的吸收效率 E :

$$E = 1 - \frac{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)} - dT_s}{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)}} \quad (19)$$

其中 Q_{in} 是目标气体进入洗涤塔的流速, 单位 L/min , 由上面步骤 (a) 提供, 即 Q_{in1} ; $C_{H_2S(gas\ in)}$ 为进气浓度, 即步骤 (a) 中的 C_{H_2S1} ; dT_s 是每一时刻溶解到液相中硫化氢的浓度, 单位是 mol/sec ; dt 表示单位时间,

其中, 当 $E_{set} \geq E$ 时, 则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值, 然后重复步骤 (b), 直至 $E_{set} \leq E$; 并且当 $E_{set} \leq E$ 时, 则将当前设定的进气流速 Q_{in} 、扩散器类型以及 H_2S 和 CO_2 传质系数输送到下一步骤 (c);

所述步骤 (c) 包括计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度的变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c , 包括:

(c1) 根据所述目标气体的进气流速, 即步骤 (b) 中计算确定的 $Q_{gas\ in}$, 和浓度, 基于以下方程 (20) 和 (21) 的对比结果, 得到目标气体饱和和溶解浓度的修正系数 β :

$$dT_{S\text{真实}} = dt \cdot Q_{gas\ in} \cdot C_{y_{Gas\ in}} - dt \cdot Q_{gas\ out} \cdot C_{y_{Gas\ out}} \quad (20)$$

$$T_{y_{t2}} = \int_{t1}^{t2} K_L a_y \times (\beta C_{\infty y}^* - C_{y1}) + T_{y_{t1}} \quad (21)$$

其中, $T_{S\text{真实}}$ 是真实的溶解硫化氢的浓度, 单位 mol/L ; $Q_{gas\ in}$ $Q_{gas\ out}$ 分别是通过尾气分析仪测得的目标气体的真实进气和出气流速, 单位 L/min , 即步骤 (a) 中的 Q_{in} 、 Q_{out1} ; $C_{y_{Gas\ in}}$ 和 $C_{y_{Gas\ out}}$ 分别是气体的进气浓度, 即步骤 (a) 中的 C_{H_2S1} 或 C_{CO_21} , 和出气浓度, 即步骤 (a) 中的 C_{H_2S2} 或 C_{CO_22} ; $t1$ 和 $t2$ 分别表示 $t1$ 、 $t2$ 时刻; y 表示二氧化碳或是硫化氢; 以及 $K_L a_y$ 是根据步骤 (b) 输出的结果;

(c2) 通过灵敏性分析和曲线拟合, 不断调整 β 的值, 重复上述式 (20) 和 (21), 直到 $\frac{T_{S\text{真实}} - T_{S\text{模拟}}}{T_{S\text{真实}}} \leq 0.5\%$, 将 β 记录, 带入下一步运算的式中; 以及

(c3) 通过方程 (5) - (15) 与 (20) (21), 得到溶解的二氧化碳和硫化氢的浓度, 基于式 (13a) - (13b) 计算吸收过程中液相中以下所述的每一种分子和离子的浓度: $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$, 以及计算 pH 值, 并把这部分数据传递给步骤 (d), 用于进行需氧量的计算;

所述步骤 (d) 包括计算氧化需氧量以及氧化后的离子浓度, 包括:

(d1) 在氧化过程中溶液中的硫化氢被分两部分被带离系统,第一部分被氧化成硫单质或硫酸盐,第二部分被空气直接带离体系,而二氧化碳只有一个途径就是被带离体系,

基于相关歧化反应的氧化还原平衡可以得到式 (22) :

$2 \cdot n(S) + 6 \cdot n(SO_2) - 2 \cdot n(O_2) = 0$ (22) 其中 $n(S)$ 表示硫单质对应的物质的量,单位 mol,

由此得到硫离子减少的量和氧气消耗的量的关系,即每减少 1mol 的 $c(Ts)$ 需要消耗等量的 O_2 ,如下式 (23) 所示:

$$n(DO)_{\text{消耗}} = dTs \quad (23)$$

建立了 $n(DO)_{\text{消耗}}$ Ts 浓度之间的关系待后面计算中使用;

(d2) 为了使氧化反应有效的进行,需要确保氧化体系内的溶氧量 DO 值大于 4ppm/L,基于氧化的过程,存在下式 (24) :

$$\frac{dDO_{in}}{dt} = K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) \quad (24)$$

其中 DO_{in} 是进入氧化系统的溶解氧的浓度,单位是 ppm,当需要维持反应塔内的溶氧浓度为氧化需要的最小值时,根据方程 (22) 在相同的传质条件下,氧气进入系统的阻力最小,故而为了为达到该状态有以下方程 (25) :

$$c(DO)_t = c(DO)_0 + c(DO)_{in} - c(DO)_{\text{消耗}} \quad (25)$$

其中 $c(DO)_t$ 是系统中某一时刻的溶氧量,单位是 ppm; $c(DO)_0$ 是系统原本的溶氧量,单位是 ppm; $c(DO)_{in}$ 是进入系统的溶氧量,由式 (24) 计算得出,单位是 ppm; $c(DO)_{\text{消耗}}$ 是氧化消耗和带离系统的溶氧量,单位是 ppm;

同时当 DO 维持最小值时有 $DO = 4\text{ppm}$,存在如下式 (26) 所示的关系式:

$$\frac{dc(DO)_t}{dt} = 0 \Rightarrow c(DO)_t = c(DO)_0 \Rightarrow dc(DO)_{in} = dc(DO)_{\text{消耗}} \quad (26)$$

将 (24) (26) 组合得到式 (27) :

$$\int_{t_1}^{t_2} K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dc(DO)_{\text{消耗}}}{dt} \quad (27)$$

通过不断修改 $K_L a_{O_2}$ 的值进行积分,最终使得式 (27) 两边相等从而找到对应的氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$ 以及对应的流速和扩散器的种类;

(d3) 进行物料平衡分析,如下式 (28) 所示:

$$\frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in}}{dt} = \frac{dc(DO)}{dt} + \frac{Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt} \quad (28)$$

其中 $Q_{air\ in}$ 是空气进入系统时的流速,单位是 L/min; $C(O_2)_{in}$ 是空气进入系统时所含有的氧气的浓度,即步骤 (a) 中 C_{O_2in} ; $Q_{off-gas}$ 是氧化气体离开系统的流速,单位是 L/min; $C(O_2)_{out}$ 是氧化气体完成氧化后离开系统时剩余的氧气浓度,即步骤 (a) 中 C_{O_23} ,单位是 %,

将 (25) (26) 合并化简可以得到式 (29) :

$$Err2 = \frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in} - Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt} - K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) \quad (29)$$

通过积分,灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ,并重复式 (29),直

到误差Err2低于0.05%；

(d4) 基于式 (30) 计算误差，

$$\text{Err} = \frac{\frac{Q_{\text{air in}} \cdot C(\text{O}_2)_{\text{in}} - Q_{\text{off-gas}} \cdot C(\text{O}_2)_{\text{out}}}{dt} - K_L a_{\text{O}_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [\text{DO}])}{\frac{Q_{\text{air in}} \cdot C(\text{O}_2)_{\text{in}} - Q_{\text{off-gas}} \cdot C(\text{O}_2)_{\text{out}}}{dt}} \leq 0.05\% \quad (30)$$

Err是计算方法与实际值的误差，用于修正饱和系数 β ，

当 $\text{Err} \leq 0.05\%$ 时，记录相关的 β 值，并用于修正式 (24)，并记录相关的流速和扩散器的选择；

(d5) 步骤 (d4) 中得到的数据与 (17) 结合可以计算出对应的 CO_2 和 H_2S 的传质系数，

根据方程 (1) - (2)，在氧化过程中因为进气为空气，故对应的硫化氢和二氧化碳的气体分压为0kpa，所以 $\beta C_{\infty}^* = 0$ ，所以 $\frac{dT_y}{dt}$ 为负，气体从氧化塔中脱离，可以化简得到下面的方程式 (31)：

$$\frac{dT_y}{dt} = -K_L a_y \cdot [y_1] \quad (31)$$

所以出气浓度只与氧化液中的分子浓度 $(c(\text{H}_2\text{CO}_3)_L, c(\text{H}_2\text{S})_L)$ 有关，将式 (31) 进行积分，得到式 (32)：

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dT_y}{dt} = \int_{t_1}^{t_2} Q_{\text{off-gas}} \cdot c(y)_{\text{off-gas}} \cdot dt = \int -K_L a_y \cdot [y_1] \quad (32)$$

从而可以计算出 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)_L, c(\text{H}_2\text{S})_L$ 在氧化过后的浓度 $[y_1]$ ，

通过化学平衡方程式 (13a) (13b) 可以得到氧化后二氧化碳和硫化氢在液相中总的溶解的量 T_{y-o} ，单位是mol/L；以及

(d6) 将上面式 (32) 计算出的 T_y 和 T_{y-o} 相减可以得到氧化过程中减少的 dT_{y-o} ，如式 (33) 所示

$$dT_y = T_y - T_{y-o} \quad (33)$$

将式 (33) 与化学平衡方程相结合可以得到新的 $c(\text{H}^+)$ 的表达方程 (34)：

$$c(\text{H}^+)_t = c(\text{H}^+)_0 + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-})_t + c(\text{HCO}_3^-)_t + 2 \cdot c(\text{S}^{2-})_t + c(\text{HS}^-)_t + K_w / c(\text{OH}^-)_t \quad (34)。$$

7. 根据权利要求6所述的计算方法，其中所述步骤 (a) 还包括：(a3) 通过方程式

(1c) $\frac{d\text{DO}}{dt} = K_L a_{\text{O}_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [\text{DO}])$ 进行灵敏性分析以确定不同条件下的传质系数，其包括：

调整参数 $K_L a$ 的值，对式 (1c) 积分得到在不同 $K_L a$ 条件下溶氧量和时间的关系；

预设扩散器类型和进气流速、相应的 $K_L a$ 的值以及尾气分析仪测定的 H_2S 和 CO_2 的进气浓度，基于式 (2) - (3) 计算得到 $\beta C_{\infty, \text{CO}_2}^*$ 和 $\beta C_{\infty, \text{H}_2\text{S}}^*$ ，其中 β 是修正系数， C_{∞}^* 是对应气体分压下的液相饱和浓度，

基于式 (17) 计算 H_2S 和 CO_2 的传质系数，联合式 (18) 计算得到 H_2S 或 CO_2 浓度的变化和pH值，并通过pH值和物质浓度的关系最终确定溶液中每一种离子的浓度，并把全部浓度值传

递给下一步。

8. 根据权利要求4所述的计算方法,其中所述计算方法基于如下脱硫过程:将包含 CO_2 和 H_2S 的废气通过扩散器输入到含有酸碱监测与尾气控制装置的洗涤塔中,将溶解有所述目标气体的碱性吸收液从洗涤塔输送到反应塔,计算液相中硫的总量,基于所述硫的总量通过扩散器向所述反应塔中输入相应量的氧气以将液相中的硫氧化成S单质或硫酸根离子;以及将反应后的液体重新输送回所述洗涤塔进行循环利用。

9. 根据权利要求1-3和5-8中任一项所述的计算方法,其中,在所述计算方法执行的过程中,整个系统必须符合下面的要求:

① $E - E_{\text{set}} \geq 0$;

②循环过程中pH值应为: $11 > \text{pH} > 7$;

③氧化塔中的DO应该控制在 $2\text{mg/L} - 4\text{mg/L}$;和/或

④将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于0.5%。

10. 一种用于从废气中除去目标气体的计算机可读存储介质,所述计算机可读存储介质存储有计算机程序,其中所述计算机程序被执行时实现如权利要求1-9中任一项所定义的计算方法的步骤(a) - (e)。

11. 一种用于从废气中除去目标气体的方法,所述方法包括如权利要求1-9中任一项所定义的计算方法的步骤(a) - (e)。

12. 一种用于从废气中除去目标气体的实时监控装置,所述装置包括:

第一尾气分析仪(10),其用于检测流入所述实时监控装置的目标气体的浓度以及目标气体的进气流速;

第一泵(11),其与所述第一尾气分析仪(10)流体连通,用于控制流速;

洗涤塔(1),其被设置成容纳吸收液,用于接收通过第一尾气分析仪(10)流入的目标气体;

第一扩散器(13),其设置在洗涤塔(1)的底部,通过控制流入的气体的气泡大小来调节气体的吸收效率;

第二尾气分析仪(20),其设置在洗涤塔(1)的上端,用于检测从洗涤塔(1)流出的各气体成分的浓度以及气体的流速;

反应塔(2),其与所述洗涤塔(1)流体连通,用于接收来自洗涤塔(1)的、含有溶解的目标气体的吸收液,其中在氧化后,所述吸收液被重新输送回所述洗涤塔(1);

第二泵(21),其连接在所述洗涤塔(1)和反应塔(2)之间,用于控制吸收液从洗涤塔(1)向反应塔(2)的流速,从而控制水力停留时间(HRT);

第三尾气分析仪(30),其设置在所述反应塔(2)的上方,用于检测从反应塔(2)流出的各气体成分的浓度以及气体流速;

第二扩散器(23),其设置在所述反应塔(2)的底部,通过控制流入的氧化气体的气泡大小来调节氧化气体的吸收效率;

第三泵(31),其与所述第二扩散器(23)流体连通,通过接收来自中央控制器(40)的信号而调节流入反应塔(2)的氧化气体的流速;

溶氧控制计(7),其与所述反应塔(2)连接,用于监控所述反应塔(2)中的溶氧量DO;和

一个或多个中央控制器(40),其与所述第一、第二和第三尾气分析仪(10,20,30)以及

所述第一、第二和第三泵 (11, 21, 31) 通讯连接, 用于接收信号并发送指令,

其中, 所述第一、第二和第三尾气分析仪 (10, 20, 30) 分别与中央控制器 (40) 通讯连接, 从而向其输入检测数据并接收中央控制器 (40) 的指令; 并且所述第一、第二和第三泵 (11, 21, 31) 分别与中央控制器 (40) 通讯连接, 从而接收来自中央控制器 (40) 的指令并执行任务。

13. 根据权利要求12所述的实时监控装置, 所述装置还包括: 第一阀和第二阀 (3, 4), 其分别连接在所述洗涤塔 (1) 和反应塔 (2) 之间, 当所述阀 (3, 4) 关闭时, 则终止吸收液在所述洗涤塔 (1) 和反应塔 (2) 之间的流动, 并且, 当所述阀 (3, 4) 开启时, 则实现吸收液在所述洗涤塔 (1) 和反应塔 (2) 之间的流动。

14. 根据权利要求12所述的实时监控装置, 所述装置还包括: 第一流量计 (12) 和第二流量计 (32), 所述第一流量计 (12) 与所述第一泵 (11) 连接, 用于监控进气的流速; 并且所述第二流量计 (32) 连接在所述第二扩散器 (23) 和所述第三泵 (31) 之间, 用于监控氧化气体的流速。

15. 根据权利要求12-14中任一项所述的实时监控装置, 所述装置还包括过滤装置, 从而在氧化后帮助回收留在反应塔 (2) 中的有用成分。

16. 根据权利要求12-14中任一项所述的实时监控装置, 其中所述扩散器 (13, 23) 的例子包括微气泡气体分散器、薄膜式气体分散器和陶瓷气体分散器。

17. 一种用于从废气中除去目标气体的实时监控装置系统, 所述系统包括利用如权利要求12-16中任一项所述的实时监控装置执行如权利要求1-9任一项所述的计算方法或权利要求11所述的方法。

18. 如权利要求17所述的实时监控装置系统, 其中所述系统用于从废气中除去 CO_2 和 H_2S 并回收硫, 所述系统包括:

(A) 向控制器 (40) 输入相关的参数, 所述参数为以下参数中的至少一些或全部: Q_{in1} 、扩散器类型、 $K_L a_{O_2}$ 、 E_{set} 、 H_1 、 pH 、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2S1} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ;

(B) 基于式 (1) - (19), 使控制器 (40) 按照权利要求4-9中任一项所述的计算方法模拟计算 H_2S 在液相中的吸收效率 E , 当 $E_{set} \geq E$ 时, 则重新调整扩散器类型和进气流速从而调整 $K_L a_{O_2}$, 并将这些参数重新输入到控制器 (40) 中, 重新计算 E , 直至 $E_{set} \leq E$; 并且, 当 $E_{set} \leq E$ 时, 控制器 (40) 将基于将当前设定的进气流速 Q_{in} 和扩散器类型控制进气流速 Q_{gasin} , 即当前设定的 Q_{in} , 并替换相应的扩散器类型以及记录模拟吸收过程中全部相关的参数, 包括 H_2S 和 CO_2 传质系数, 用于后续计算;

(C) 使含有 H_2S 和 CO_2 的废气通过经替换的第一扩散器 (13) 通入含有吸收液的洗涤塔 (1) 中, 在此期间, 由第一泵 (11) 将目标气体的进气流速控制为 Q_{gasin} 并通过第一流量计 (12) 监控流速, 同时, 第一尾气分析仪 (10) 检测进入系统的目标气体中 H_2S 和 CO_2 各自的组成 C_{H_2S1} 、 C_{CO_21} 并将检测结果发送至控制器 (40), 第二尾气分析仪 (20) 检测从洗涤塔 (1) 流出的气体的流速 (Q_{out1}) 以及其中的 H_2S 和 CO_2 的组成 C_{H_2S2} 、 C_{CO_22} 并将检测结果发送至控制器 (40); 控制器 (40) 计算并对比方程 (20) 和 (21) 的结果, 得到目标气体饱和和溶解浓度的修正

系数 β ,并进行灵敏性分析和曲线拟合,不断调整 β 的值,直到 $\frac{T_{S\text{真实}}-T_{S\text{模拟}}}{T_{S\text{真实}}} \leq 0.5\%$,记录此时

的 β 值;然后,控制器(40)通过方程(5)-(15)与(20)(21)计算并记录溶解的二氧化碳和硫化氢的浓度以及吸收过程中液相中如下所述的每一种分子和离子的浓度: $[\text{H}_2\text{CO}_3]_t$ 、 $[\text{HCO}_3^-]_t$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]_t$ 、 $[\text{H}_2\text{S}]_t$ 、 $[\text{HS}^-]_t$ 、 $[\text{S}^{2-}]_t$ 和pH值,这些数据将用于进行需氧量的计算;

(D)使洗涤塔(1)中含有吸收的 H_2S 的吸收液流入到反应塔(2)中,通过第二泵(21)控制液体的流速,同时,利用第三尾气分析仪(30)检测流出的气体的流速($Q_{\text{out } 2}$)以及其中各成分的组成: $C_{\text{H}_2\text{S}3}$ 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ,计算氧化 H_2S 所需的氧气的总量,将这些数据发送至控制器(40);控制器(40)基于这些数据根据权利要求1所述的计算方法进行模拟计算从而确定合适的氧气传质系数 $K_L a_{\text{O}_2}$ 以及扩散器类型并由此确定氧气将被输送到反应塔(2)中的流速 $C(\text{O}_2)_{\text{in}}$;在控制器(40)指示替换经模拟而确定的扩散器类型后,使含有氧气的空气经过第二扩散器(23)通入到反应塔(2)中,由第三泵(31)控制空气进气流速为 $C(\text{O}_2)_{\text{in}}$,并由第二流量计监控流速,在此期间,通过DO控制计(7)监控反应塔(2)中的溶氧量;由控制器(40)计算Err2和Err,期间通过灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ,直到 $\text{Err} \leq 0.05\%$,记录相关 β 值;由控制器(40)计算并记录氧化后溶液中碳和硫的总量 $T_{\text{c}0}$ 、 $T_{\text{s}0}$ 、各离子的浓度以及pH值,用于新一轮的计算;以及

(E)在氧化完成后,打开第一、第二阀(3,4),使氧化后的吸收液从反应塔(2)流回到洗涤塔(1)中,以进行新一轮的脱硫过程,

在执行上述(A)-(E)的过程中,整个系统必须符合下面的要求:

- ① $E - E_{\text{set}} \geq 0$;
- ②循环过程中pH值应为: $11 > \text{pH} > 7$;
- ③基于设定值和硫化氢浓度,将氧化塔中的DO控制在 $2\text{mg/L} - 4\text{mg/L}$;
- ④将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于 0.5% 。

一种用微曝气进行废气脱硫的计算模型、方法及实时监控装置和系统

[0001] 本申请要求2019年4月29日提交的发明名称为“一种用于从废气中脱硫的计算模型、方法及实时监控装置和系统”、申请号为201910358598.4的发明专利申请的优先权,该申请的全部内容通过引用以其整体并入本文。

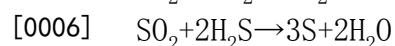
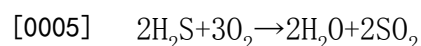
技术领域

[0002] 本发明属于湿法脱硫技术领域。具体地,本发明涉及一种以微曝气从废气中脱硫(尤其是除去硫化氢)并回收硫的循环氧化调控模型、计算机可读存储介质、方法、实时监控装置和系统。

背景技术

[0003] 废气中含有的有害气体成分,尤其是硫化物会对环境造成严重的危害,因此在将废气排出之前必须对其进行处理,以除去其中的硫化物。生物气(biogas)是可生物降解废物和污水污泥的主要厌氧消化(AD)产物。生物气主要包含甲烷(超过50%)、二氧化碳以及 H_2S ,因此是生物能源的重要来源。为了减少对空气的污染以及保护仪器和热电联供装置,在能源回收过程中必须去除 H_2S 。就废水,尤其是含盐废水而言,厌氧工艺处理后下水道中的高 H_2S 浓度也带来了各种挑战。根据发明人之前的测试结果,含盐污水厌氧消化池产生的生物气中的 H_2S 含量可高达20,000ppm,是相应淡水系统中 H_2S 含量的67倍。

[0004] 目前,用于从废气中脱硫的传统工业技术是Claus工艺,其包括下面2个反应。



[0007] 然而,应用该工艺需要大量的经济支持,而且该工艺需要使用吸收液将天然气中的硫化氢富集,无法直接应用于天然气处理。而且,该工艺不但在时间和能源消耗方面并非经济有效的,而且还由于热力学限制而不能完全除去 H_2S ,因此,必须在将气体从反应室释放之前进行进一步纯化。

[0008] 因此,研究并开发一种新的、成本有效的脱硫策略及相应的脱硫方法、装置和系统对本领域将具有重要的理论意义和应用价值。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种从废气中脱除目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体,例如硫化物(尤其是 H_2S)并回收硫的计算模型、计算机可读存储介质、方法、实时监控装置以及系统,其可用于低成本长效臭味与安全控制。具体而言,本发明涉及通过计算模型来提供一种智能微曝气策略,使输送到系统中用于进行硫氧化的氧气的量与最小氧化需氧量刚好相等,从而在有效除硫的同时能够大大节约能源消耗并降低工艺成本。更具体而言,本发明涉及利用吸收液来吸收气体硫化物(例如 H_2S),将硫固定在液相中,在计算模型的基础上计算出用于氧化液相中总硫(例如 H_2S 分子、硫离子(S^{2-})以及硫氢根离子(HS^-))的

最小需氧量并将相应量的氧气输送到系统中,从而实现去除 H_2S 并回收硫单质的目的。

[0010] 本发明的第一方面提供一种用于从废气中除去目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体(例如 H_2S)的计算模型,例如在 CO_2 存在的情况下从废气中除去 H_2S 的计算模型,所述计算模型包括如下步骤:

[0011] 步骤(a),其包括:

[0012] (a1) 选择用于向洗涤塔中输送目标气体的扩散器的类型、设定气体进气流速 Q_{in1} (例如包括 H_2S 和 CO_2 的废气的进气流速)和待去除目标气体(例如 H_2S)的吸收效率 E_{set} 、以及基于扩散器的类型和 Q_{in1} 预设氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$;和

[0013] 可选地,(a2) 确定相应的参数,例如 H_1 、 pH 、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2S1} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ,优选地, H 为吸收塔液面高度,通过直接测量得出,单位m; pH 为所述碱性吸收液的初始pH值,单位为L/h,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述pH值由所述吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述pH值通过下面步骤(c)计算获得; T_{c0} 为吸收液中碳酸盐(包括碳酸根离子、碳酸氢根离子和碳酸分子)的初始总量,单位mol,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 T_{c0} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 T_{c0} 通过下面步骤(c)计算获得; T_{s0} 为吸收液中硫化氢分子、硫氢根、硫离子的初始总量,单位mol,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 T_{s0} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 T_{s0} 通过下述步骤(c)计算获得; $C_{H_2CO_3}$ 为吸收液中 H_2CO_3 分子的浓度,单位mol/L,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 $C_{H_2CO_3}$ 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 $C_{H_2CO_3}$ 通过下面步骤(d)计算获得; C_{H_2S} 为吸收液中 H_2S 分子的浓度,单位mol/L,当所述系统中未通过输入氧气而发生氧化反应时,所述 C_{H_2S} 由一开始选择的吸收液决定,当所述系统中已经通过输入氧气而发生过氧化反应时,则所述 C_{H_2S} 通过下面步骤(d)计算获得; P_t 为吸收过程中气泡内的压力,根据 $P_t = P_{大气压} + P_{液压}$ 且洗涤塔顶部的压力为1个大气压,而 $P_{液压} = \rho gh$,因此 $P_t = P_{大气压} + \rho gh = 101325pa + \rho gh$,其中 g 表示重力加速度,取 $9.81N/Kg$, h 表示液体深度(即 H_1), ρ 为吸收液的密度,因为离子浓度有限,和水的密度近似,因此取 $\rho = 1kg/L$,最终得到 $P_t = 101325 + 9.81 * H_1$,单位为pa; Q 为目标气体实际的进气流速(Q_{in})或出气流速(Q_{out1} (例如通过第二尾气分析仪测定)、 Q_{out2} (例如通过第三尾气分析仪测定)),单位是L/min,其在除硫过程开始时和除硫期间利用尾气分析仪测量; C_{H_2S1} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} 分别是相应气体的进气浓度[C_{H_2S1} (例如通过第一尾气分析仪测定)、 C_{CO_21} (例如通过第一尾气分析仪测定)、 C_{O_2in} (空气中的氧气浓度)]和出气浓度[C_{H_2S2} (例如通过第二尾气分析仪测定)、 C_{H_2S3} (例如通过第三尾气分析仪测定)、 C_{CO_22} (例如通过第二尾气分析仪测定)、 C_{CO_23} (例如通过第三尾气分析仪测定)、 C_{O_23} (例如通过第三尾气分析仪测定)]百分比,其在除硫过程开始时和除硫期间通过尾气分析仪测得,单位%;

[0014] 步骤(b),基于步骤(a)中设定的参数,利用式(19)计算目标气体例如 H_2S 在液相中的吸收效率,

$$[0015] \quad E = 1 - \frac{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)} - dT_s}{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)}} \quad (19)$$

[0016] 其中 Q_{in} 即步骤(a)中设定的 Q_{in1} ; $C_{H_2S(gas\ in)}$ 为进气浓度,即步骤(a)中的 C_{H_2S1} ;
dt表示单位时间; dT_s 是每一时刻溶解到液相中硫化氢的浓度,单位是mol/sec,

[0017] 其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值,然后重复步骤(b),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则将当前设定的进气流速 Q_{in} 、扩散器类型以及 H_2S 和 CO_2 传质系数输送到下一步骤(c),

[0018] 其中(例如基于道尔顿分压定律、亨利定律、缓冲液效应、酸碱平衡、双膜理论和表面刷新模型)计算 dT_s ;

[0019] 步骤(c),模拟计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的目标气体例如 H_2S 的浓度 $T_{s模拟}$,并基于步骤(b)确定的进气流速、由泵测得的出气流速以及进气/出气浓度计算溶解在吸收液中的真实的目标气体例如 H_2S 的浓度 $T_{s真实}$;通过灵敏性分析和曲线拟合(参考实施例1a-

2b),不断调整相应的参数,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实} - T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$;以及基于修正后参数计

算吸收液中的 H_2S 的浓度变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c 、各离子浓度以及pH值,将其输送到步骤(d);

[0020] 步骤(d),基于步骤(c)输出的结果计算氧化需氧量以及氧化后液相中硫和碳的总量 T_{s0} 、 T_{c0} 、各离子的浓度以及pH值;以及

[0021] 步骤(e),将步骤(d)重新计算出的pH值以及上述步骤得到的离子浓度、 T_{c0} 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重新计算整个过程(可选地,设定计算间隔大约每10min计算一次,调整一次吸收和氧化的参数)。

[0022] 在一些实施方案中,所述计算模型的步骤(b)包括模拟计算目标气体例如 H_2S 在液相中的吸收效率,从而确定目标气体的流速以及用于输入目标气体的扩散器的类型,包括:

[0023] (b1)根据双膜理论,基于下式(1)计算目标气体例如 H_2S 或 CO_2 在液相中的溶解速率,

$$[0024] \quad \frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times (\beta C_{\infty y}^* - [y_1]) \quad (1)$$

[0025] 其中, y 表示 CO_2 或 H_2S ; β 表示饱和浓度的修正系数,初始预设值为1,其后面会根据步骤(c)中的结果进行修正; $[y_1]$ 表示 H_2CO_3 或 H_2S 在初始液相中的浓度,即,步骤(a)中的 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} ; $C_{\infty y}^*$ 是某一分压下液相中 CO_2 或 H_2S 分子的饱和浓度,单位mol/L;和 $K_L a_y$ 表示 CO_2 或 H_2S 的汽液传质系数,单位是mol/h,

[0026] 其中:

[0027] 基于道尔顿分压定律和亨利定律,存在式(2)所示的方程式:

$$[0028] \quad P_y = C_y \times P_t, \quad P_t = P_{\text{大气压}} + P_{\text{液压}}, \quad P_y = K_{c,y} \times C_{\infty y}^* \quad (2)$$

[0029] 其中, P_y 为 CO_2 或 H_2S 在进气浓度为 C_y (即步骤(a)中的 C_{H_2S1} 、 C_{CO_21})条件下对应的蒸汽分压,单位是pa; P_t 通过步骤(a)的计算结果输入; $K_{c,y}$ 表示 CO_2 或 H_2S 对应浓度的亨利常

数,

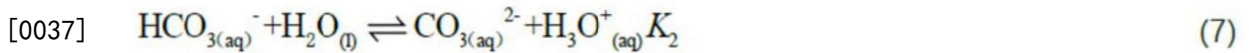
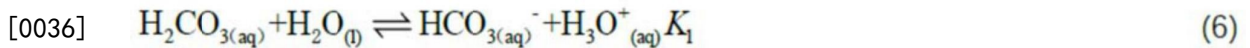
[0030] 将式(1)和(2)组合,得到式(3):

$$[0031] \quad \frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times \left(\beta \frac{(101.325 \text{kPa} + \rho g h) * C_y}{K_{C,y}} - [y_1] \right) \quad (3)$$

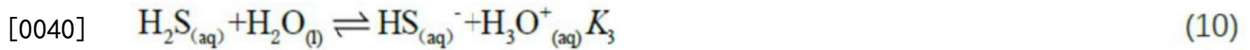
[0032] 由于 $\rho g h$ 与大气压力相比液压影响较小,因此式(3)可简化为式(4):

$$[0033] \quad \frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times \left(\beta \frac{(101.325 \text{kPa}) * C_y}{K_{C,y}} - [y_1] \right) \quad (4);$$

[0034] (b2) 在脱硫过程中,存在下列有关的化学平衡反应:



$$[0038] \quad c(T_c) = c(\text{HCO}_{3(aq)}^-) + c(\text{CO}_{3(aq)}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}) \quad (8)$$



$$[0042] \quad c(T_s) = c(\text{HS}_{(aq)}^-) + c(\text{S}_{(aq)}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S}_{(aq)}) \quad (12)$$

[0043] 其中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别为式(6)、(7)、(10)、(11)的化学反应平衡常数,其中 $K_1 = 4.2 * 10^{-7} \text{mol/L}$ 、 $K_2 = 5.61 * 10^{-11} \text{mol/L}$ 、 $K_3 = 1.07 * 10^{-7} \text{mol/L}$ 、 $K_4 = 1.03 * 10^{-13} \text{mol/L}$ (25℃, 1atm); $c(T_c)$ 和 $c(T_s)$ 是液相中的溶解的二氧化碳(包括碳酸、碳酸根和碳酸氢根)和硫化氢(包括硫化氢分子、硫氢根和硫离子)的总量,单位是mol/L,在初始状态下, $c(T_c)$ 和 $c(T_s)$ 分别是步骤(a)中设定的 T_{c0} 和 T_{s0} ,

[0044] 根据缓冲液效应,针对 CO_2 和 H_2S 分别存在式(13a)和(13b):

$$[0045] \quad [\text{H}_2\text{CO}_3]_t = \frac{c(T_c)}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}} \quad [\text{HCO}_3^-]_t = \frac{c(T_c)}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_t = \frac{c(T_c)}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (13a)$$

$$[0046] \quad [\text{H}_2\text{S}]_t = \frac{c(T_s)}{1 + \frac{K_3}{[H^+]} + \frac{K_3 \cdot K_4}{[H^+]^2}} \quad [\text{HS}^-]_t = \frac{c(T_s)}{1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{K_4}{[H^+]}} \quad [\text{S}^{2-}]_t = \frac{c(T_s)}{1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 \cdot K_4}} \quad (13b)$$

[0047] 当y溶解于液相时并不会直接地增加y1的浓度(即 $[y_1]$),根据式(7)-(12)以及式(13a)或式(13b),y1的浓度可以用 $c(T_c)$ 和 $c(T_s)$ 表达,氢离子浓度以 $c(H^+)$ 浓度表示,可以得到下面的方程(14):

$$[0048] \quad \frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times \left(\beta \frac{(101.325 \text{kPa}) * C_y}{K_{C,y}} - \frac{c(T_c)/c(T_s)}{1 + \frac{K_{1/3}}{c(H^+)} + \frac{K_{1/3} \cdot K_{2/4}}{c(H^+)^2}} \right) \quad (14)$$

其中, $c(T_c)/c(T_s)$ 表示 $c(T_c)$ 或 $c(T_s)$,即在 CO_2 的情况下, $c(T_c)/c(T_s)$ 是指 $c(T_c)$,且

$K_{1/3}$ 和 $K_{2/4}$ 分别指 K_1 和 K_2 ;同样地,在 H_2S 的情况下 $c(T_c)/c(T_s)$ 是指 $c(T_s)$,且 $K_{1/3}$ 和 $K_{2/4}$ 分别指 K_3 和 K_4 ;

[0049] (b3)随着吸收的进行,由于目标气体的溶解,会导致溶液中pH值的改变,根据相关酸碱平衡和物料守恒可以得到下面的方程(15):

$$[0050] \quad c(OH^-)_t = c(OH^-)_0 - c(HCO_3^-) - 2 \cdot c(CO_3^{2-}) - c(HS^-) - 2 \cdot c(S^{2-}) + K_w / c(H^+)_t \quad (15)$$

[0051] 其中 K_w 是水解平衡常数 $=10^{-14} \text{ mol/L}$,

[0052] 通过式(14) - (15)建立吸收过程中pH和物质浓度之间的关系,

[0053] 其中,根据Dankwertz(1951)提出的表面更新理论(该理论适用于连续更新的表面(无滞留膜)),气体的传质系数 $K_L a$ 可由下式(16)表示:

$$[0054] \quad K_L = \sqrt{D \cdot rc} \quad (16)$$

[0055] 其中 D 表示扩散系数,单位是 m^2/s ; rc 表示表面更新率,

[0056] 针对同一的洗涤塔或反应塔, rc 是常数,因此可以通过组合 CO_2 或 H_2S 与氧气的两个表面更新方程来抵消该项,从而得式(17):

$$[0057] \quad K_L a_y = K_L a_{O_2} \sqrt{\frac{D_y}{D_{O_2}}} \quad (17),$$

[0058] 其中 $K_L a_{O_2}$ 根据扩散器类型和目标气体流速进行选择,

[0059] 通过式(14) ~ (17)可以得到式(18):

$$[0060] \quad \left[\frac{dT_y}{dt} = K_L a_{O_2} \sqrt{\frac{D_y}{D_{O_2}}} \times \left(\beta \frac{(101.325 \text{ kPa}) \cdot C_{O_2}}{K_{O_2}} - \frac{C_t/S_t}{1 + \frac{K_1}{c(H^+)} + \frac{K_2 \cdot K_2}{c(H^+)^2}} \right) \right. \\ \left. c(OH^-)_t = c(OH^-)_0 - \frac{c(T_c)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1}{c(OH^-)_t}} - 2 \times \frac{c(T_c)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_2}{c(OH^-)_t} + \frac{K_1 \cdot K_2}{c(OH^-)_t^2}} - \frac{c(T_s)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_3}{c(OH^-)_t} + \frac{K_4}{c(OH^-)_t^2}} - 2 \times \frac{c(T_s)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_3}{c(OH^-)_t} + \frac{K_4}{c(OH^-)_t^2}} + K_w / c(H^+)_t \right] \quad (18),$$

[0061] 其中 C_t 即 $c(T_c)$,且 S_t 即 $c(T_s)$,

[0062] 把上式积分可以得到相关浓度的变化,通过物料平衡计算出每一时刻 H_2S 的吸收效率 E :

$$[0063] \quad E = 1 - \frac{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(\text{gas in})} - dT_s}{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(\text{gas in})}} \quad (19)$$

[0064] 其中 Q_{in} 是目标气体进入洗涤塔的流速,单位 L/min ,由上面步骤(a)提供(即 Q_{in1});

$C_{H_2S(\text{gas in})}$ 为进气浓度(即步骤(a)中的 C_{H_2S1}); dT_s 是每一时刻溶解到液相中硫化氢的浓度,单位是 mol/sec ; dt 表示单位时间,

[0065] 其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值,然后重复步骤(b)(即将新的 $K_L a_{O_2}$ 和 $Q_{gas in}$ 值重新带入式(6) - (19),重新计算 E),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则将当前设定的进气流速 Q_{in} 、扩散器类型以及 H_2S 和 CO_2 传质系数输送到下一步骤(c)。

[0066] 在一些实施方案中,所述计算模型的步骤(c)包括计算洗涤塔液相中溶解在吸收

液中的 H_2S 的浓度的变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c ,包括:

[0067] (c1) 根据所述目标气体的进气流速(即步骤(b)中计算确定的 $Q_{gas\ in}$)和浓度,基于以下方程(20)和(21)的对比结果,得到目标气体饱和和溶解浓度的修正系数 β :

$$[0068] \quad dT_{S\text{真实}} = dt \cdot Q_{gas\ in} \cdot C_{yGas\ in} - dt \cdot Q_{gas\ out} \cdot C_{yGas\ out} \quad (20)$$

$$[0069] \quad T_{yt_2} = \int_{t_1}^{t_2} K_L a_y \times (\beta C_{\infty y}^* - C_{y_1}) + T_{yt_1} \quad (21)$$

[0070] 其中, $T_{S\text{真实}}$ 是真实的溶解硫化氢的浓度,单位 mol/L ; $Q_{gas\ in}$ 、 $Q_{gas\ out}$ 分别是通过尾气分析仪测得的目标气体的真实进气和出气流速,单位 L/min ,即步骤(a)中的 Q_{in} 、 Q_{out1} ; $C_{yGas\ in}$ 和 $C_{yGas\ out}$ 分别是气体的进气浓度(即步骤(a)中的 C_{H_2S1} 或 C_{CO_21})和出气浓度(即步骤(a)中的 C_{H_2S2} 或 C_{CO_22}); t_1 和 t_2 分别表示 t_1 、 t_2 时刻; y 表示二氧化碳或是硫化氢;以及 $K_L a_y$ 是根据步骤(b)输出的结果;

[0071] (c2) 通过灵敏性分析和曲线拟合(参考实施例1a-1b),不断调整 β 的值,重复上述步骤[式(20)和(21)],直到 $\frac{T_{S\text{真实}} - T_{S\text{模拟}}}{T_{S\text{真实}}} \leq 0.5\%$ ($T_{S\text{模拟}}$ 由式(18)输出),将 β 记录,带入下一步运算的式中;

[0072] (c3) 通过方程(5)-(15)与(20)(21),得到溶解的二氧化碳和硫化氢的浓度,基于式(13a)-(13b)计算吸收过程中液相中每一种分子和离子的浓度(包括例如 $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$ 等),以及计算pH值,并把这部分数据传递给步骤(d),用于进行需氧量的计算。

[0073] 在一些实施方案中,所述计算模型的步骤(d)包括计算氧化需氧量以及氧化后的离子浓度,包括:

[0074] (d1) 在氧化过程中溶液中的硫化氢被分两部分被带离系统,第一部分被氧化成硫单质或硫酸盐,第二部分被空气直接带离体系,而二氧化碳只有一个途径就是被带离体系,

[0075] 基于相关歧化反应的氧化还原平衡可以得到式(22):

$$[0076] \quad 2 \cdot n(S) + 6 \cdot n(SO_2) - 2 \cdot n(O_2) = 0 \quad (22)$$

[0077] 其中 $n(S)$ 表示硫单质对应的物质的量,单位 mol ,

[0078] 由此得到硫离子减少的量和氧气消耗的量的关系,即每减少 $1mol$ 的 $c(T_s)$ 需要消耗等量的 O_2 ,如下式(23)所示:

$$[0079] \quad n(DO)_{\text{消耗}} = dT_s \quad (23)$$

[0080] 建立了 $n(DO)_{\text{消耗}}$ 和 T_s 浓度之间的关系待后面计算中使用;

[0081] (d2) 为了使氧化反应有效的进行,需要确保氧化体系内的溶氧量 DO 值大于 $4ppm/L$,基于氧化的过程,存在下式(24):

$$[0082] \quad \frac{dDO_{in}}{dt} = K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) \quad (24)$$

[0083] 其中 DO_{in} 是进入氧化系统的溶解氧的浓度,单位是 ppm ,当需要维持反应塔内的溶氧浓度为氧化需要的最小值时(即,使氧化 H_2S 需要的溶氧量与进入反应塔的溶氧量刚好相等),根据方程(22)在相同的传质条件下,氧气进入系统的阻力最小,故而为了为达到该状

态有以下方程 (25) :

$$[0084] \quad c(DO)_t = c(DO)_0 + c(DO)_{in} - c(DO)_{消耗} \quad (25)$$

[0085] 其中 $c(DO)_t$ 是系统中某一时刻的溶氧量, 单位是 ppm; $c(DO)_0$ 是系统原本的溶氧量 (通过尾气分析仪测定氧气的出气浓度 C_{O_2} 并进行计算得出), 单位是 ppm; $c(DO)_{in}$ 是进入系统的溶氧量, 由式 (24) 计算得出, 单位是 ppm; $c(DO)_{消耗}$ 是氧化消耗和带离系统的溶氧量, 单位是 ppm;

[0086] 同时当 DO 维持最小值时有 $DO = 4\text{ppm}$, 存在如下式 (26) 所示的关系式:

$$[0087] \quad \frac{dc(DO)_t}{dt} = 0 \Rightarrow c(DO)_t = c(DO)_0 \Rightarrow dc(DO)_{in} = dc(DO)_{消耗} \quad (26)$$

[0088] 将 (24) (26) 组合得到式 (27) :

$$[0089] \quad \int_{t_1}^{t_2} K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dc(DO)_{消耗}}{dt} \quad (27)$$

[0090] 通过不断修改 $K_L a_{O_2}$ 的值进行积分, 最终使得式 (27) 两边相等从而找到对应的氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$ 以及对应的流速和扩散器的种类;

[0091] (d3) 进行物料平衡分析, 如下式 (28) 所示:

$$[0092] \quad \frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in}}{dt} = \frac{dc(DO)}{dt} + \frac{Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt} \quad (28)$$

[0093] 其中 $Q_{air\ in}$ 是空气进入系统时的流速 (由泵控制), 单位是 L/min; $C(O_2)_{in}$ 是空气进入系统时所含有的氧气的浓度, 即步骤 (a) 中 C_{O_2in} (为氧气在空气中的组成, 大约 20.7%); $Q_{off-gas}$ 是氧化气体离开系统的流速, 单位是 L/min; $C(O_2)_{out}$ 是氧化气体完成氧化后离开系统时剩余的氧气浓度, 即步骤 (a) 中 C_{O_2} , 单位是 %;

[0094] 将 (25) (26) 合并化简可以得到式 (29) :

$$[0095] \quad Err2 = \frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in} - Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt} - K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) \quad (29)$$

[0096] 通过积分, 灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β , 并重复式 (29), 直到误差 Err2 低于 0.05%;

[0097] (d4) 基于式 (30) 计算误差,

$$[0098] \quad Err = \frac{\frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in} - Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt} - K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO])}{\frac{Q_{air\ in} \cdot C(O_2)_{in} - Q_{off-gas} \cdot C(O_2)_{out}}{dt}} \leq 0.05\% \quad (30)$$

[0099] Err 是模型与实际值的误差, 用于修正饱和系数 β ,

[0100] 当 $Err \leq 0.05\%$ 时, 记录相关的 β 值, 并用于修正式 (24), 并记录相关的流速和扩散器的选择;

[0101] (d5) 步骤 (d4) 中得到的数据与 (17) 结合可以计算出对应的 CO_2 和 H_2S 的传质量系数,

[0102] 根据方程 (1) - (2), 在氧化过程中因为进气为空气, 故对应的硫化氢和二氧化碳的

气体分压为0kpa,所以 $\beta C_{\infty y}^* = 0$,所以 $\frac{dT_y}{dt}$ 为负,气体从氧化塔中脱离,可以化简得到下面的方程式 (31):

$$[0103] \quad \frac{dT_y}{dt} = -K_L a_y \cdot [y_1] \quad (31)$$

[0104] 所以出气浓度只与氧化液中的分子浓度 ($c(H_2CO_3)_L$ $c(H_2S)_L$) 有关,将式 (31) 进行积分,得到式 (32):

$$[0105] \quad \int_{t_1}^{t_2} \frac{dT_y}{dt} = \int_{t_1}^{t_2} Q_{\text{off-gas}} \cdot c(y)_{\text{off-gas}} \cdot dt = \int -K_L a_y \cdot [y_1] \quad (32)$$

[0106] 从而可以计算出 $c(H_2CO_3)_L$ $c(H_2S)_L$ 在氧化过后的浓度 $[y_1]$,

[0107] 通过化学平衡方程 (即式 (13a) (13b)) 可以得到氧化后二氧化碳和硫化氢在液相中总的溶解的量 T_{y-o} , 单位是 mol/L;

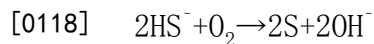
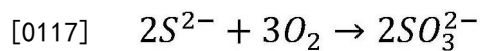
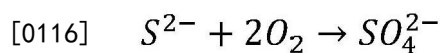
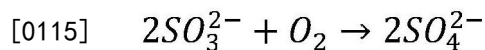
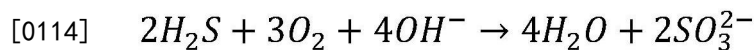
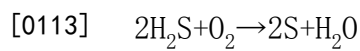
[0108] (d6) 将第二步 (上面式 (32)) 计算出的 T_y 和 T_{y-o} 相减可以得到氧化过程中减少的 dT_{y-o} , 如式 (33) 所示

$$[0109] \quad dT_y = T_y - T_{y-o} \quad (33)$$

[0110] 将式 (33) 与化学平衡方程相结合可以得到新的 $c(H^+)$ 的表达式 (34):

$$[0111] \quad c(H^+)_t = c(H^+)_0 + 2 \cdot c(CO_3^{2-})_t + c(HCO_3^-)_t + 2 \cdot c(S^{2-})_t + c(HS^-)_t + K_w / c(OH^-)_t \quad (34)。$$

[0112] 在一些实施方案中,在步骤 (d1) 中,在氧化过程中存在以下氧化化学反应方程:



[0119] 其中 S (-2价) 到 S (0价) 提供了2个电子,由 S (-2价) 到 S (+4价) 提供了6个电子,这部分电子的接受受体是 0 (0价) 到 0 (-2价)。

[0120] 在一些实施方案中,在本发明的计算模型执行的过程中,整个系统必须符合下面的要求:

$$[0121] \quad 1. E - E_{\text{set}} \geq 0;$$

$$[0122] \quad 2. \text{循环过程中 pH 值应为: } 11 > \text{PH} > 7;$$

[0123] 3. 氧化塔中的 DO 应该控制在 2mg/L - 4mg/L (基于设定值和硫化氢浓度调整); 以及

[0124] 4. 将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于 0.5%。

[0125] 在一些实施方案中,本发明计算模型的步骤 (a) 还包括: (a3) 通过方程式 (1c)

$$\frac{dDO}{dt} = K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO]) \text{ 进行灵敏性分析以确定不同条件下的传质系数,其包括:}$$

[0126] 调整参数 $K_L a$ 的值,对式 (1c) 积分得到在不同 $K_L a$ 条件下溶氧量和时间的关系;

[0127] 预设扩散器类型和进气流速、相应的 $K_L a$ 的值以及尾气分析仪(例如第一尾气分析仪)测定的 H_2S 和 CO_2 的进气浓度,基于式(2)-(3)计算得到 $\beta C_{\infty CO_2}^*$ 和 $\beta C_{\infty H_2S}^*$,其中 β 是修正系数, $C_{\infty y}^*$ 是对应气体分压下的液相饱和浓度,基于式(17)计算 H_2S 和 CO_2 的传质系数,联合式(18)计算得到 H_2S 或 CO_2 浓度的变化和pH值,并通过pH值和物质浓度的关系最终确定溶液中每一种离子的浓度,并把全部浓度值传递给下一步。

[0128] 本发明的第二方面提供一种用于从废气中除去目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体(例如 H_2S)的计算机可读存储介质,例如用于在 CO_2 存在下从废气中去除 H_2S 的计算机可读存储介质,所述计算机可读存储介质存储有计算机程序,其中所述计算机程序被执行时实现以下步骤:步骤(a),接收相关的参数,所述参数例如扩散器类型、气体进气流速 Q_{in1} 、 H_2S 的吸收效率 E_{set} 、 $K_L a_{O_2}$ 、 H_1 、pH、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2SI} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ,优选地,上述参数如本发明第一方面所定义;

[0129] 步骤(b), (例如基于步骤(a)中设定的参数)计算 H_2S 在液相中的吸收效率 E ,其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值,然后重复步骤(b),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则将当前设定的进气流速 $Q_{gas in}$ 、扩散器类型以及目标气体例如 H_2S 和 CO_2 传质系数输送到下一步骤(c);

[0130] 步骤(c),模拟计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度 $T_{s模拟}$,并基于步骤(b)确定的进气流速和实际测得的出气流速以及进气/出气浓度计算溶解在吸收液中的真实的 H_2S 的浓度 $T_{s真实}$;通过灵敏性分析和曲线拟合(参考实施例1a-1b),不断调整相应的参数,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实} - T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$;以及基于修正后参数计算吸收液中的 H_2S 的浓度

变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c 、各离子浓度以及pH值,将其输送到步骤(d);

[0131] 步骤(d),基于步骤(c)输出的结果计算氧化需氧量以及氧化后液相中硫和碳的总量 T_{s0} 、 T_{c0} 、各离子的浓度以及pH值;以及

[0132] 步骤(e),将步骤(d)重新计算出的pH值以及上述步骤得到的离子浓度、 T_{c0} 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重新计算整个过程(可选地,设定计算间隔大约每10min计算一次,调整一次吸收和氧化的参数)。

[0133] 在一些实施方案中,所述步骤(b)包括基于式(1)-(19)计算 H_2S 在液相中的吸收效率 E ,从而确定目标气体的流速以及用于输入目标气体的扩散器的类型。

[0134] 在一些实施方案中,所述步骤(c)包括计算并比较式(20)和(21)的结果以得到 β ;

通过灵敏性分析和曲线拟合,不断调整 β 的值,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实} - T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$ (其中

$T_{s模拟}$ 由式(18)输出),将 β 记录,带入下一步运算的式中;以及基于式(5)-(15)与(20)(21)计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度的变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c 、各离子的浓度(包括例如 $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$ 等)、pH值

等,并把这部分数据传递给步骤(d),用于进行需氧量的计算。

[0135] 在一些实施方案中,所述步骤(d)包括计算氧化需氧量以及氧化后的离子浓度,基于式(22)-(27)进行计算,通过不断修改 $K_L a_{O_2}$ 的值进行积分,最终使得式(27)两边相等从而找到对应的氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$ 以及对应的流速和扩散器类型;基于式(28)-(29)进行计算,通过积分,,灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ,并重复式(28),,直到误差Err2低于0.05%;基于式(30)计算误差Err,用于修正目标气体的饱和系数 β ,其中当 $Err \leq 0.05\%$ 时,记录相关的 β 值,用其修正式(24),并记录相关的流速和扩散器类型;基于上面步骤输出的数据,结合式(17)、式(1)-(2)以及(32)计算出 $c(H_2CO_3)_L$ $c(H_2S)_L$ 在氧化过后的浓度 $[y_1]$;基于式(13a)-(13b)计算氧化后二氧化碳和硫化氢在液相中总的溶解的量 T_{y-o} ;以及基于式(33)和式(13a)-(13b)计算新的 $c(H^+)$ 。

[0136] 在一些实施方案中,在上述步骤(a)-(e)执行的过程中,,必须符合下面的要求:

[0137] 1. $E - E_{set} \geq 0$;

[0138] 2. 循环过程中pH值应为: $11 > pH > 7$;

[0139] 3. 氧化塔中的DO应该控制在2mg/L-4mg/L(基于设定值和硫化氢浓度调整);以及

[0140] 4. 将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于0.5%。

[0141] 在一些实施方案中,所述计算机程序还执行步骤(f),其包括基于式(1c)进行灵敏性分析得到在不同 $K_L a$ 条件下溶氧量和时间的关系;在预设扩散器类型和进气流速、相应的 $K_L a$ 的值以及 H_2S 和 CO_2 的进气浓度的情况下基于式(2)-(3)计算得到 $\beta C_{\infty CO_2}^*$ 和 $\beta C_{\infty H_2S}^*$;基于式(17)计算 H_2S 和 CO_2 的传质系数,联合式(18)计算得到 H_2S 或 CO_2 浓度的变化。在一些实施方案中,所述步骤(f)在步骤(a)之前执行。在另外一些实施方案中,步骤(f)在步骤(b)之后执行。

[0142] 在一些实施方案中,本发明的存储有计算机程序的计算机可读存储介质是基于本发明第一方面的计算模型,即,所述计算机程序在运行时执行本发明第一方面的计算模型的步骤(a)-(e)或(a)-(f)。

[0143] 本发明的第三方面提供一种用于从废气中除去目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体(例如 H_2S)的方法,例如用于在 CO_2 存在下从废气中去除 H_2S 的方法,所述方法包括以下步骤:

[0144] 步骤(a),设定或测定相应的参数,所述参数例如扩散器类型、气体进气流速 Q_{in1} 、 H_2S 的吸收效率 E_{set} 、 $K_L a_{O_2}$ 、 H_1 、pH、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2S1} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ,优选地,上述参数如本发明第一方面所定义;

[0145] 步骤(b),(例如基于步骤(a)中设定或测定的参数)计算目标气体例如 H_2S 在液相中的吸收效率 E ,其中,当 $E_{set} \geq E$ 时,则重新选择扩散器类型、设定进气流速并相应地改变 $K_L a_{O_2}$ 的值,然后重复步骤(b),直至 $E_{set} \leq E$;并且当 $E_{set} \leq E$ 时,则基于当前设定的扩散器类型选择扩散器类型并以当前设定的流速 $Q_{gas in}$ 将目标气体经选择的扩散器通入洗涤塔中;用尾气分析仪测量目标气体例如 H_2S 和 CO_2 的进气浓度;并且记录计算得出的 H_2S 和 CO_2 传质系数;

[0146] 步骤(c),利用尾气分析仪(例如第一尾气分析仪)测定输入到洗涤塔中的目标气体例如 H_2S 和 CO_2 在进入废气中的组成(含量,%)和(例如使用第二尾气分析仪)测量从洗涤塔流出的气体的流速以及目标气体例如 H_2S 和 CO_2 在流出废气中的组成(含量,%);模拟计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度 $T_{s模拟}$,并基于步骤(b)确定的进气流速和实际测得的出气流速以及进气/出气浓度计算溶解在吸收液中的真实的 H_2S 的浓度 $T_{s真实}$;通过灵敏性分析和曲线拟合(参考实施例1a-1b),不断调整相应的参数,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实}-T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$;以及基于修正后参数计算吸收液中的 H_2S 的浓度变化 dT_s 以及液相中溶

解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c 、各离子浓度以及pH值;

[0147] 步骤(d),将吸收了 H_2S 的吸收液从洗涤塔输送到反应塔中;基于步骤(c)的结果计算氧化需氧量,并基于计算得出的氧化需氧量向反应塔中输入相应量的氧气以将液相中的硫氧化成硫单质或硫酸根;将氧化后的吸收液重新输送回洗涤塔以重复利用;利用尾气分析仪(例如第三尾气分析仪)测定从所述反应塔中流出的气体(例如 H_2S 、 CO_2 和 O_2)的流速以及各成分的含量(%);以及计算氧化后液相中硫和碳的总量 T_{s0} 、 T_{c0} 、各离子的浓度以及pH值;

[0148] 步骤(e),将步骤(d)重新计算出的pH值以及上述步骤得到的离子浓度、 T_{c0} 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重复步骤(b)-(d),以使整个过程循环进行(可选地,设定计算间隔大约每10min计算一次,调整一次吸收和氧化的参数)。

[0149] 在一些实施方案中,所述步骤(b)包括基于式(1)-(19)计算 H_2S 在液相中的吸收效率 E ,从而确定目标气体的流速以及用于输入目标气体的扩散器的类型。

[0150] 在一些实施方案中,所述步骤(c)包括计算并比较式(20)和(21)的结果以得到 β ;通过灵敏性分析和曲线拟合,不断调整 β 的值,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s真实}-T_{s模拟}}{T_{s真实}} \leq 0.5\%$ (其中

$T_{s模拟}$ 由式(18)输出),将 β 记录,带入下一步运算的式中;以及基于式(5)-(15)与(20)(21)计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度的变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c 、各离子的浓度(包括例如 $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$)、pH值等,并把这部分数据传递给步骤(d),用于进行需氧量的计算。

[0151] 在一些实施方案中,所述步骤(d)包括计算氧化需氧量以及氧化后的离子浓度,基于式(22)-(27)进行计算,通过不断修改 $K_L a_{O_2}$ 的值进行积分,最终使得式(27)两边相等从而找到对应的氧气的传质系数 $K_L a_{O_2}$ 以及对应的流速和扩散器类型;基于式(28)-(29)进行计算,通过积分,,灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ,并重复式(28),,直到误差 Err_2 低于0.05%;基于式(30)计算误差 Err ,用于修正目标气体的饱和系数 β ,其中当 $Err \leq 0.05\%$ 时,记录相关的 β 值,用其修正式(24),并记录相关的流速和扩散器类型;基于上面步骤输出的数据,结合式(17)、式(1)-(2)以及(32)计算出 $c(H_2CO_3)_L$ $c(H_2S)_L$ 在氧化过后的浓度 $[y_1]$;基于式(13a)-(13b)计算氧化后二氧化碳和硫化氢在液相中总的溶解的量 T_{y-o} ;以及基于式(33)和式(13a)-(13b)计算新的 $c(H^+)$ 。

[0152] 在一些实施方案中,在上述步骤(a)-(e)执行的过程中,,必须符合下面的要求:

[0153] $1.E-E_{set} \geq 0$;

- [0154] 2.循环过程中pH值应为: $11 > \text{pH} > 7$;
- [0155] 3.氧化塔中的DO应该控制在 $2\text{mg/L} - 4\text{mg/L}$ (基于设定值和硫化氢浓度调整);以及
- [0156] 4.将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于 0.5% 。
- [0157] 在一些实施方案中,所述方法还包括步骤(f):基于式(1c)进行灵敏性分析得到在不同 $K_L a$ 条件下溶氧量和时间的关系;在预设扩散器类型和进气流速、相应的 $K_L a$ 的值以及 H_2S 和 CO_2 的进气浓度的情况下基于式(2) - (3) 计算得到 $\beta C_{\infty, \text{CO}_2}^*$ 和 $\beta C_{\infty, \text{H}_2\text{S}}^*$;基于式(17) 计算 H_2S 和 CO_2 的传质系数,联合式(18) 计算得到 H_2S 或 CO_2 浓度的变化。在一些实施方案中,所述步骤(f) 在步骤(a) 之前执行。在另外一些实施方案中,(f) 在步骤(b) 之后执行。
- [0158] 在一些实施方案中,本发明的方法是基于本发明第一方面的计算模型,即,所述方法在实施时执行本发明第一方面的计算模型的步骤(a) - (e) 或(a) - (f) 。
- [0159] 在一些实施方案中,所述方法还包括步骤(g):过滤并回收所述反应塔中产生的硫单质。
- [0160] 本发明的第四方面还提供一种用于从废气中除去目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体(例如 H_2S) 的实时监控装置,例如用于在 CO_2 存在下从废气中去除 H_2S 的实时监控装置,所述装置包括:
- [0161] 第一尾气分析仪(10),其用于检测流入所述实时监控装置的目标气体例如 H_2S 和 CO_2 在包含其的废气中的浓度以及目标气体的进气流速;
- [0162] 第一泵(11),其与所述第一尾气分析仪(10) 流体连通,用于控制流速;
- [0163] 洗涤塔(1),其被设置成容纳吸收液,用于接收通过第一尾气分析仪(10) 流入的目标气体;
- [0164] 第一扩散器(13),其设置在洗涤塔(1) 的底部,通过控制流入的气体的气泡大小来调节气体的吸收效率;
- [0165] 第二尾气分析仪(20),其设置在洗涤塔(1) 的上端,用于检测从洗涤塔(1) 流出的各气体成分(例如 H_2S 或 CO_2) 的浓度以及气体的流速;
- [0166] 反应塔(2),其与所述洗涤塔(1) 流体连通,用于接收来自洗涤塔(1) 的、含有溶解的目标气体的吸收液,其中在氧化后,所述吸收液被重新输送回所述洗涤塔(1);
- [0167] 第二泵(21),其连接在所述洗涤塔(1) 和反应塔(2) 之间,用于控制吸收液从洗涤塔(1) 向反应塔(2) 的流速,从而控制水力停留时间(HRT) (即吸收液在反应塔(2) 中的停留时间) [例如,当吸收的硫化氢的量大于氧化的硫化氢的量时,液体泵的流速需要提高同时氧化塔内的空气流速也需要增加(氧化塔内由于液体泵的流速增加,离子浓度增加),然后使得吸收完的液体尽快进入氧化塔中移除其中的硫化氢];
- [0168] 第三尾气分析仪(30),其设置在所述反应塔(2) 的上方,用于检测从反应塔(2) 流出的各气体成分(例如 O_2 、 H_2S 或 CO_2) 的浓度以及气体流速;
- [0169] 第二扩散器(23),其设置在所述反应塔(2) 的底部,通过控制流入的氧化气体(例如空气或纯氧气) 的气泡大小来调节氧化气体的吸收效率;
- [0170] 第三泵(31),其与所述第二扩散器(23) 流体连通,通过接收来自中央控制器(40) 的信号而调节流入反应塔(2) 的氧化气体的流速;和
- [0171] 溶氧控制计(7),其与所述反应塔(2) 连接,用于监控所述反应塔(2) 中的溶氧量

D0,

[0172] 其中,所述第一、第二和第三尾气分析仪(10,20,30)分别与中央控制器(40)通讯连接,从而向其输入检测数据并接收中央控制器(40)的指令;并且所述第一、第二和第三泵(11,21,31)分别与中央控制器(40)通讯连接,从而接收来自中央控制器(40)的指令并执行任务。

[0173] 在一些实施方案中,所述装置还包括:第一流量计(12)和第二流量计(32),所述第一流量计(12)与所述第一泵(11)连接,用于监控进气的流速;并且所述第二流量计(32)连接在所述第二扩散器(23)和所述第三泵(31)之间,用于监控氧化气体的流速。

[0174] 在一些实施方案中,所述装置还包括:第一阀和第二阀(3,4),其分别连接在所述洗涤塔(1)和反应塔(2)之间,当所述阀(3,4)关闭时,则终止吸收液在所述洗涤塔(1)和反应塔(2)之间的流动,并且,当所述阀(3,4)开启时,则实现吸收液在所述洗涤塔(1)和反应塔(2)之间的流动(例如,当需要使吸收液循环时,则同时打开阀(3,4),使液体顺时针流动)。

[0175] 在一些实施方案中,所述装置还包括第一压力计(14)和第二压力计(24),所述第一压力计(14)连接在所述洗涤塔(1)和所述第二尾气分析仪(20)之间,用于监控所述洗涤塔(1)中上方气体的压力;并且所述第二压力计(24)连接在所述反应塔(2)和第三尾气分析仪(30)之间,用于监控所述反应塔(2)中上方气体的压力。

[0176] 在一些实施方案中,所述装置还包括第三阀(5)和第四阀(6),所述第三阀(5)连接在所述洗涤塔(1)和所述第二尾气分析仪(20)之间,并且所述第四阀(6)连接在所述第二流量计(32)和第二扩散器(23)之间,当所述阀(5,6)关闭时,则气体不能通过所述阀流动,并且当所述阀(5,6)开启时,则实现气体的通过所述阀的流动。任选地,在所述流量计(12)和洗涤塔(1)之间还可以设置第五阀。

[0177] 在一些实施方案中,所述装置可以包括多个中央控制器(40),从而接收来自不同尾气分析仪的数据并向不同的泵和尾气分析仪发送指令。例如,所述装置可以包括两个中央控制器(40),其中一个与第一尾气分析仪(10)连接,而另一个与第二和/或第三尾气分析仪连接。

[0178] 在一些实施方案中,所述反应塔(2)中设置有过滤装置,从而在氧化后帮助回收留在反应塔(2)中的有用成分。在一些实施方案中,所述过滤装置是中空纤维膜。

[0179] 在一些实施方案中,所述装置可以包括多个(例如两个或以上)洗涤塔和/或多个(例如两个或以上)反应塔。

[0180] 在一些实施方案中,例如当废气中的 H_2S 的浓度大于或等于约10ppm时,所述装置的例子包括但不限于用于工业应用的脱硫回收装置;或者,例如当废气中的 H_2S 的浓度小于约10ppm时,所述装置的例子包括但不限于除异味设备、小型氧化系统以及空气净化器等。

[0181] 本发明的第五方面还提供一种用于从废气中除去目标气体,例如酸性气体,例如酸性可溶性气体(例如 H_2S)的实时监控装置,例如用于在 CO_2 存在下从废气中去除 H_2S 的实时监控装置,所述系统包括利用本发明第四方面所述的实时监控装置执行本发明第三方面所述的方法或本发明第一方面所述的计算模型中定义的步骤(a)-(e)。

[0182] 本发明的第六方面还提供一种用于进行废气/尾气(例如 H_2S 、 CO_2)分析的计算模

型/算法/方法,所述模型/算法/方法包括本发明第一方面或第三方面的步骤(a)-(c)。该模型/算法/方法可用于废气/尾气处理工艺中,例如帮助计算合适的需氧量。

[0183] 在一些实施方案中,本发明第一方面至第五方面以及第六方面所述的计算模型、计算机可读存储介质、方法、实时监控装置以及系统分别以连续的方式执行或实施。

[0184] 在一些实施方案中,本发明第一方面至第五方面以及第六方面所述的废气中 H_2S 的浓度大于或等于约10ppm,例如,这样的废气均可利用本发明上面所述的方法、实时监控装置和系统来处理从而脱硫。在一些实施方案中,所述废气的例子包括但不限于生物气,例如含盐污水厌氧消化后产生的生物气。

[0185] 在另外一些实施方案中,本发明第一方面至第五方面以及第六方面所述的废气中 H_2S 的浓度低于约10ppm,例如约9ppm、约8ppm、约7ppm、约6ppm、约5ppm甚至更低。在这样的情况下,所述废气的例子包括但不限于空气、受到污染的空气、下水道中的气体等等。在这样的实施方案中,可以使用与本发明第一至第五方面或第六方面所述的算法、计算模型、计算机可读存储介质、方法、实时监控装置以及系统基本相同的算法、计算模型、计算机可读存储介质、方法、实时监控装置以及系统来进行计算、执行或实施除硫的算法或方法。

[0186] 在本发明第一方面至第五方面以及第六方面的一些实施方案中,所述吸收液为碱性吸收液,例如 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 以及其他适合用于本发明的吸收液。

[0187] 在本发明第一方面至第五方面以及第六方面的一些实施方案中,所述扩散器的类型包括但不限于微气泡气体分散器(Very fine bubble,例如气泡 d =大约0.8~1.2mm)、薄膜式气体分散器(Membrane bubble,例如气泡 d =大约2~3.8mm)、陶瓷气体分散器(Ceramic Stone,例如气泡 d =大约4~8mm)以及适用于本发明的其他合适的气体分散器。

[0188] 本发明第一方面至第五方面以及第六方面的一些实施方案分别基于如下脱硫过程:将包含 CO_2 和 H_2S 的废气通过扩散器输入到含有酸碱监测与尾气控制装置的洗涤塔中,将溶解有所述目标气体的碱性吸收液从洗涤塔输送到反应塔,计算液相中硫的总量,基于所述硫的总量通过扩散器向所述反应塔中输入相应量的氧气以将液相中的硫氧化成S单质或硫酸根离子;以及将反应后的液体重新输送回所述洗涤塔进行循环利用。

[0189] 本发明的另一方面提供了一种从废气中去除目标气体的计算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置和系统,其分别与本发明第一方面所述的计算模型、第二方面所述的计算机可读介质、第三方面所述的方法、第四方面所述的实时监控装置以及第五方面所述的实时监控装置基本相同,不同之处在于基于所述目标气体的类型对式(1)-(34)进行修改。在一些实施方案中,所述目标气体包括但不限于 CO_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 NO_2 、 HCl 、 SO_2 等或其任意组合。在一些实施方案中,所述目标气体是硫化物。在所述废气中存在一种或多种其他目标气体或组合(例如 Cl_2 ; NO_2 ; SO_2 ; H_2S ; NO_2 和 SO_2 ; CO_2 和 SO_2 ; H_2S 和 SO_2 ; H_2S 、 CO_2 和 SO_2 等等)的情况下,基于本发明第一方面至第五方面公开的内容,本领域技术人员能够容易地对式(1)-(34)进行调整,从而达到去除所述目标气体的目的。因此,上述实施方案均应包括在本发明的范围内。而且,还应该理解的是,在废气中含有多种目标气体的情况下,在其中的一种或多种目标气体对本发明的计算模型不产生实质影响的情况下,在实施或执行或利用本发明的计算模型、计算机可读介质、方法、装置或系统时,可以不考虑所述一种或多种目标气体。

[0190] 本领域技术人员应该理解,在本发明第二方面至第五方面以及第六方面的任何实施方案中提到的式(1)-(34)中的任意一种或其任意组合以及其中涉及的参数,除非另有说

明,否则与本发明第一方面所定义的式及参数具有相同的含义。

[0191] 下面表1列出了本发明使用的一部分参数的说明书。

[0192] 表1:参数说明

	符号	说明
	T_c	溶解的二氧化碳 浓度 (M/L^3)
	C_{∞}^*	在液体中的饱和溶解浓度
	[DO]	水中溶解的氧气浓度
	k_L	传质系数
	a	液相和气相之间界面的面积
	$K_L a_{CO_2}$	容量传质系数 (CO_2)
	C^*	饱和溶解浓度
	C	液相中的离子浓度
	$pCO_2(t)$	二氧化碳在顶部空间中的分压
[0193]	$[OH^-]_t$	当前的氢氧根浓度
	K_w	水解平衡常数
	α	处理水与干净水条件下的气体传质系数的比
	β	在水中的饱和溶解浓度的比
	$f(s^*)$	通过硫氧化消耗的氧气
	D	扩散系数
	rc	表面更新速率
	D_{CO_2}	二氧化碳扩散系数 (m^2/h)
	D_{O_2}	氧气扩散系数(m^2/h)
	K_1	二氧化碳的第一化学反应平衡常数
	K_2	二氧化碳的第二化学反应平衡常数
	K_H	亨利系数

[0194] 本发明所述的计算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置和系统能够最大程度地节约氧气用量,大大减少能力消耗并降低成本;同时,还可以根据具体应用而方便灵活地调整生产规模,例如小型设备科用于除去气体中的异味,而大型设备可用于工业生产,因而,本发明的算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置和系统具有极大的应用价值和开发前景。

[0195] 相对于现有技术,本发明至少包括以下优势:

[0196] 1.通过尾气计算溶液中的离子浓度;

[0197] 2.通过尾气将溶液中的物质分离,使用光学仪器检测降低传感器的响应延迟;

[0198] 3.由于传感器大部分为金属探头,硫离子会对金属探头造成严重的腐蚀现象,导致水下传感器有普遍寿命短的问题,因此,本发明使用气体检测传感器代替水下的浓度传感器,本发明通过算法可以由尾气中的气体浓度估算液体中对应物质的浓度,最终达到保

护传感器的目的;

[0199] 4.基于已知传质系数的系统优化吸收和氧化过程;

[0200] 5.可以应用于目前的主流克劳斯和LO-CAT工艺,以增加处理效率、降低成本;以及

[0201] 6.工艺过程中不需添加额外的化学品,为不添加额外化学品的硫化氢氧化工艺创造了可行性等等。

附图说明

[0202] 通过以下对本发明的描述,结合附图,本发明的上述目的和特征以及其他目的和特征将变得显而易见,在所述附图中:

[0203] 图1示出了基于本发明的计算模型的一个实施方案的步骤(b)的流程图。

[0204] 图2示出了基于本发明的计算模型的一个实施方案的步骤(c)的流程图。

[0205] 图3示出了基于本发明的计算模型的一个实施方案的步骤(d)的流程图。

[0206] 图4示出了基于本发明的计算模型的一个实施方案的简化流程图。

[0207] 图5示出了基于本发明的实时监控装置的一个实施方案的示意图,其中,1-洗涤塔;2-反应塔;3-第一阀;4-第二阀;5-第三阀;6-第四阀;7-溶氧控制计;10-第一尾气分析仪;11-第一泵;12-第一流量计;13-第一扩散器;14-第一压力计;20-第二尾气分析仪;21-第二泵;23-第二扩散器;24-第二压力计;30-第三尾气分析仪;31-第三泵;32-第二流量计;40-中央控制器。

[0208] 图6示出了根据本发明实施例1的通过灵敏性分析确定的氧气在液体中的传质系数($K_L a_{O_2}$),其中图像y轴(竖轴)表示溶氧量(DO),单位是ppm,x轴表示时间,单位是秒;图中圆形标记记录的是传质实验过程中溶氧量的变化;实线为传质测试中,以 $K_L a$ 做为变量值(0-24(h-1)),步长为0.3的积分模拟结果。

[0209] 图7A-7B示出了在不同流速和扩散器类型下,氧气的传质系数。

[0210] 图8A示出了系统中初始碳酸的浓度 $T_{co}=0\text{mol/L}$ 时pH值随时间的变化的模拟结果与实测pH值拟合的结果。

[0211] 图8B示出了系统中初始碳酸的浓度 $T_{co}=0.02\text{mol/L}$ 时pH值随时间的变化的模拟结果与实测pH值拟合的结果。

[0212] 图9图显示了反应塔尾气中 CO_2 浓度和液相中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的关系,其中三角形代表测试1,pH(12-10), $T_{co}=0.1\text{mol}$;菱形代表测试2,pH(12-10), $T_{co}=0\text{mol}$;以及正方形代表测试3,pH(12-10), $T_{co}=1.6\text{mol}$ 。

[0213] 图10显示了反应塔尾气中 H_2S 浓度和液相中 H_2S 分子的关系。

[0214] 图11的图显示通过系统的 $K_L a$ 值和尾气得到的溶液中的溶解氧浓度。

[0215] 图12显示了通过尾气计算得到的溶解氧浓度和溶氧计记录的氧气浓度的对比图。

[0216] 图13显示了通过使用更加多的采样点和精度更高的传感器得到的计算溶解氧浓度和观察溶解氧浓度的对比图。

[0217] 图14显示尾气中的二氧化碳组成的计算值和实际测量结果的对比(左图)以及溶液中溶解的二氧化碳总量的计算值和观察计算结果的对比(右图)。

[0218] 图15显示在不同输入条件(上图)下得到的输出结果(下图)。

[0219] 图16示出了根据本发明的一个实施例的试验装置,其中在控制系统的控制下,使

得硫离子氧化到中间态硫单质,并脱离系统。

[0220] 图17显示了尾气控制对硫单质参量的影响。

具体实施方式

[0221] 本发明的范围不限于本文所述的任何具体实施方案。提供以下实施例仅用于举例说明。

[0222] 现结合图1-4所示的装置,对本发明的用于从废气中去除 H_2S 的计算模型进行阐释。本发明的计算模型基于如下脱硫过程:将包含 CO_2 和 H_2S 的废气通过扩散器输入到含有酸碱监测与尾气控制装置的洗涤塔中,将溶解有所述目标气体的碱性吸收液从洗涤塔输送到反应塔,计算液相中硫的总量,基于所述硫的总量通过扩散器向所述反应塔中输入相应量的氧气以将液相中的硫氧化成S单质或硫酸根离子;以及将反应后的液体重新输送回所述洗涤塔进行循环利用,其中所述计算模型包括如下步骤:

[0223] 步骤(a),其包括:

[0224] (a1) 选择用于向所述洗涤塔中输送目标气体的扩散器的类型,并设定气体进气流速 Q_{in1} (即包括 H_2S 和 CO_2 的废气的进气流速)和 H_2S 的吸收效率 E_{set} 、以及基于扩散器的类型和 Q_{in1} 预设氧气的传质系数 $K_L a$;和

[0225] (a2) 确定如下参数: H_1 、 pH 、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2S1} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ,优选地,所述参数如本发明第一方面所定义;

[0226] (a3) 通过方程式(1c)进行灵敏性分析以确定不同条件下的传质系数,得到例如本发明实施例1表1所示的氧气传质系数-扩散器类型-气体流速的关系。

[0227] 步骤(b),模拟计算 H_2S 在液相中的吸收效率,从而确定目标气体的流速以及用于输入目标气体的扩散器的类型,包括:

[0228] (b1) 根据双膜理论,基于式(1)计算 H_2S 或 CO_2 在液相中的溶解速率,其中将式(1)与式(2)-(3)组合得到式(4),由此计算:

$$[0229] \quad \frac{dTy}{dt} = K_L a_y \times \left(\beta \frac{(101.325kpa) * C_y}{K_{C,y}} - [y_1] \right) \quad (4);$$

[0230] (b2) 在脱硫过程中,存在本发明第一方面所述的化学平衡反应(5)-(12),而根据缓冲液效应,针对 CO_2 和 H_2S 分别存在式(13a)和(13b);根据式(7)-(12)以及式(13a)或式(13b), y_1 的浓度可以用 $c(T_c)$ 和 $c(T_s)$ 表达,氢离子浓度以 $c(H^+)$ 浓度表示,得到方程(14);

[0231] (b3) 随着吸收的进行,由于目标气体的溶解,会导致溶液中pH值的改变,根据相关酸碱平衡和物料守恒可以得到方程(15);通过式(14)-(15)建立吸收过程中pH和物质浓度之间的关系,其中,根据Dankwertz (1951)提出的表面更新理论(该理论适用于连续更新的表面(无滞留膜)),气体的传质系数 $K_L a$ 可由下式(16);针对同一的洗涤塔或反应塔, rc 是常数,因此可以通过组合 CO_2 或 H_2S 与氧气的两个表面更新方程来抵消该项,从而得式(17);通过式(14)~(17)可以得到式(18):

$$[0232] \quad \left(\frac{dT_s}{dt} = K_L a_{O_2} \sqrt{\frac{D_L}{D_{O_2}}} \times (\beta - \frac{(101.325 \text{ kPa}) \cdot C_L}{K_{O_2}} - \frac{C_L / S_L}{1 + \frac{K_{H_2S}}{c(H^+)} + \frac{K_{HS}}{c(H^+)^2}}) \right. \\ \left. c(OH^-)_t = c(OH^-)_0 - \frac{c(T_c)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_2}{\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t}}} - 2 \times \frac{c(T_c)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{10^{-14}}{K_1 K_2}} - \frac{c(T_s)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{K_4}{\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t}}} - 2 \times \frac{c(T_s)}{1 + \frac{10^{-14}}{c(OH^-)_t} + \frac{10^{-14}}{K_3} + \frac{10^{-14}}{K_3 K_4}} + K_w / c(H^+)_t \right)$$

[0233] 把上式积分可以得到相关浓度的变化,通过物料平衡计算出每一时刻 H_2S 的吸收效率 E :

$$[0234] \quad E = 1 - \frac{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)} - dT_s}{Q_{in} \times dt \times C_{H_2S(gas\ in)}} \quad (19)$$

[0235] 其中,若 $E = 99\%$ 则表示 99% 的 H_2S 被吸收液吸收, E_{set} 为设定的需要的吸收效率(由步骤(a)提供),

[0236] E 是否满足吸收的需求是本算法的判断标准,若在设定条件下 $E_{set} \geq E$,则需要重新调整扩散器的参数(由此改变 $K_L a_{O_2}$ 的值)和进气流速,则重复上述步骤(即将新的 $K_L a_{O_2}$ 和 Q_{in} 值重新带入式(6)~(19),重新计算 E),使得 $K_L a_{O_2}$ 的值改变最终让吸收效率 E 增加,直至 $E_{set} \leq E$,并将当前的流速 Q 、扩散器选择和模拟吸收过程中全部相关的参数(比如 H_2S 和 CO_2 传质系数)输送给下一步骤(c);

[0237] 步骤(c),计算洗涤塔液相中溶解在吸收液中的 H_2S 的浓度的变化 dT_s 以及液相中溶解的硫和碳的总量 T_s 和 T_c ,包括:

[0238] (c1)根据所述目标气体的进气流速(即步骤(b)中计算确定的 $Q_{gas\ in}$)和浓度,基于方程(20)和(21)的对比结果,得到目标气体饱和溶解浓度的修正系数 β ;

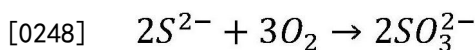
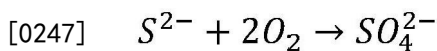
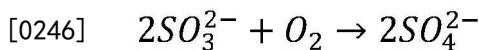
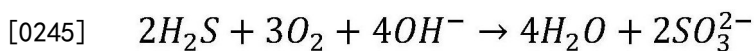
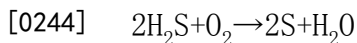
[0239] (c2)通过灵敏性分析和曲线拟合(参考实施例1a-1b),不断调整 β 的值,重复上述步骤,直到 $\frac{T_{s\text{真实}} - T_{s\text{模拟}}}{T_{s\text{真实}}} \leq 0.5\%$ ($T_{s\text{模拟}}$ 由式(18)输出)。将 β 记录,用于修正式(18);

[0240] (c3)通过方程(5)~(15)与(20)(21),得到溶解的二氧化碳和硫化氢的浓度,基于式(13a)-(13b)计算吸收过程中液相中每一种分子和离子的浓度(包括 $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$),以及计算pH值,并把这部分数据传递给步骤(d),用于进行需氧量的计算;

[0241] 步骤(d),计算氧化需氧量以及氧化后的离子浓度,包括:

[0242] (d1)在氧化过程中溶液中的硫化氢被分两部分被带离系统,第一部分被氧化成硫单质或硫酸盐,第二部分被空气直接带离体系,而二氧化碳只有一个途径就是被带离体系,

[0243] 在氧化过程中存在以下氧化化学反应方程:



[0249] $2\text{HS}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{OH}^-$

[0250] 其中S(-2价)到S(0价)提供了2个电子,由S(-2价)到S(+4价)提供了6个电子,这部分电子的接受受体是O(0价)到O(-2价),

[0251] 基于相关歧化反应的氧化还原平衡可以得到式(21),由此得到硫离子减少的量和氧气消耗的量的关系,即每减少1mol的c(Ts)需要消耗等量的 O_2 ,如式(22)所示,由此建立 $n(\text{DO})_{\text{消耗}}$ Ts浓度之间的关系待后面计算中使用;

[0252] (d2) 为了使氧化反应有效的进行,需要确保氧化体系内的溶氧量DO值大于4ppm/L,基于氧化的过程,存在式(23);根据方程(22)在相同的传质条件下,氧气进入系统的阻力最小,故而为了为达到该状态有方程(24);同时当DO维持最小值时有 $\text{DO} = 4\text{ppm}$,存在如式(25)所示的关系;将(23)(25)组合得到式(26),通过不断修改 $K_L a_{\text{O}_2}$ 的值进行积分,最终使得式(26)两边相等从而找到对应的氧气的传质系数 $K_L a_{\text{O}_2}$ 以及对应的流速和扩散器的种类;

[0253] (d3) 进行物料平衡分析,如式(27)所示;将(24)(25)合并化简可以得到式(28),通过积分,灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ,并重复式(28),直到误差Err2低于0.05%;

[0254] (d4) 基于式(29)计算误差,Err是模型与实际值的误差,用于修正饱和系数 β ,当 $\text{Err} \leq 0.05\%$ 时,记录相关的 β 值,并用于修正式(23),并记录相关的流速和扩散器的选择;

[0255] (d5) 步骤(d4)中得到的数据与(17)结合可以计算出对应的 CO_2 和 H_2S 的传质量系数,根据方程(1)-(2),在氧化过程中因为进气为空气,故对应的硫化氢和二氧化碳的气体分压为0kpa,所以 $\beta C_{\infty y}^* = 0$,所以 $\frac{dT_y}{dt}$ 为负,气体从氧化塔中脱离,可以化简得到方程式

(30),所以出气浓度只与氧化液中的分子浓度($c(\text{H}_2\text{CO}_3)_L$ $c(\text{H}_2\text{S})_L$)有关,将式(30)进行积分,得到式(31),从而可以计算出 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)_L$ $c(\text{H}_2\text{S})_L$ 在氧化过后的浓度 $[y_1]$;通过化学平衡方程(即式(13a)(13b))可以得到氧化后二氧化碳和硫化氢在液相中总的溶解的量 T_{y-o} ,单位是mol/L;

[0256] (d6) 将第二步(上面式(31))计算出的 T_y 和 T_{y-o} 相减可以得到氧化过程中减少的 dT_{y-o} ,如式(32)所示;将式(32)与化学平衡方程相结合可以得到新的 $c(\text{H}^+)$ 的表达方程(33);

[0257] 步骤(e)将步骤(d6)重新计算出的pH值和以及上述步骤得到的离子浓度、 T_{c0} 、 T_{s0} 重新输送到步骤(b)中,再重新计算整个过程,设定计算间隔大约每10min计算一次,调整一次吸收和氧化的参数,

[0258] 其中,在执行计算模型过程中,整个系统必须符合下面的要求:

[0259] 1. $E - E_{\text{set}} \geq 0$;

[0260] 2. 循环过程中pH值应为: $11 > \text{pH} > 7$;

[0261] 3. 氧化塔中的DO应该控制在2mg/L-4mg/L(基于设定值和硫化氢浓度调整);

[0262] 4. 将饱和和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于0.5%。

[0263] 现结合图5,对本发明用于从废气中去除 H_2S 的方法、实时控制装置和系统进行阐释。

[0264] (A) 向控制器 (40) 输入以下参数中的至少一些: Q_{in1} 、扩散器类型、 $K_L a_{O_2}$ 、 E_{set} 、 H_1 、 pH 、 T_{c0} 、 T_{s0} 、 $C_{H_2CO_3}$ 、 C_{H_2S} 、 P_t 、 ρ 、 Q 、 Q_{out1} 、 Q_{out2} 、 C_{H_2S1} 、 C_{O_2in} 、 C_{H_2S2} 、 C_{H_2S3} 、 C_{CO_21} 、 C_{CO_22} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ，优选地，所述参数如本发明第一方面所定义。

[0265] (B) 基于输入的参数以及式 (1) - (19)，控制器 (40) 按照本发明第一方面所述的计算模型模拟计算 H_2S 在液相中的吸收效率 E ，当 $E_{set} \geq E$ 时，则重新调整扩散器类型和进气流速 (由此调整 $K_L a_{O_2}$) 并将这些参数重新输入到控制器 (40) 中，重新计算 E ，直至 $E_{set} \leq E$ ；并且，当 $E_{set} \leq E$ 时，控制器 (40) 将基于将当前设定的进气流速 Q_{in} 和扩散器类型控制进气流速 Q_{gasin} (即当前设定的 Q_{in}) 并替换相应的扩散器类型以及记录模拟吸收过程中全部相关的参数 (比如 H_2S 和 CO_2 传质系数)，用于后续计算。

[0266] (C) 使含有 H_2S 和 CO_2 的废气通过经替换的第一扩散器 (13) 通入含有吸收液的洗涤塔 (1) 中，在此期间，由第一泵 (11) 将目标气体的进气流速控制为 Q_{gasin} 并通过第一流量计 (12) 监控流速，同时，第一尾气分析仪 (10) 检测进入系统的废气中 H_2S 和 CO_2 各自的组成 (C_{H_2S1} 、 C_{CO_21} ，%) 并将检测结果发送至控制器 (40)，第二尾气分析仪 (20) 检测从洗涤塔 (1) 流出的气体的流速 (Q_{out1}) 以及其中的 H_2S 和 CO_2 的组成 (C_{H_2S2} 、 C_{CO_22} ，%) 并将检测结果发送至控制器 (40)；控制器 (40) 计算并对比方程 (20) 和 (21) 的结果，得到目标气体饱和和溶解浓度的修正系数 β ，并进行灵敏性分析和曲线拟合，不断调整 β 的值，直到 $\frac{T_{S真实} - T_{S模拟}}{T_{S真实}} \leq 0.5\%$ ，

记录此时的 β 值；然后，控制器 (40) 通过方程 (5) ~ (15) 与 (20) (21) 计算并记录溶解的二氧化碳和硫化氢的浓度以及吸收过程中液相中每一种分子和离子的浓度 (包括 $[H_2CO_3]_t$ 、 $[HCO_3^-]_t$ 、 $[CO_3^{2-}]_t$ 、 $[H_2S]_t$ 、 $[HS^-]_t$ 、 $[S^{2-}]_t$) 和 pH 值，这些数据将用于进行需氧量的计算。

[0267] (D) 打开第一、第二阀 (3, 4) 使洗涤塔 (1) 中含有吸收的 H_2S 的吸收液流入到反应塔 (2) 中，通过第二泵 (21) 控制液体的流速，同时，利用第三尾气分析仪 (30) 检测流出的气体的流速 (Q_{out2}) 以及其中各成分的组成 (C_{H_2S3} 、 C_{CO_23} 、 C_{O_23} ，%)，计算氧化 H_2S 所需的氧气的总量，将这些数据发送至控制器 (40)；控制器 (40) 基于这些数据以及本发明第一方面步骤 (d) 中所述的计算模型进行模拟计算从而确定合适的氧气传质系数 $K_L a_{O_2}$ 以及扩散器类型并由此确定氧气将被输送到反应塔 (2) 中的流速 $C(O_2)_{in}$ ；在控制器 (40) 指示替换经模拟而确定的扩散器类型 (第二扩散器) 后，使含有氧气的空气 (氧气含量大约 20.7%) 经过第二扩散器 (23) 通入到反应塔 (2) 中，由第三泵 (31) 控制空气进气流速为 $C(O_2)_{in}$ ，并由第二流量计监控流速，在此期间，通过 DO 控制计 (7) 监控反应塔 (2) 中的溶氧量；由控制器 (40) 计算 $Err2$ 和 Err ，期间通过灵敏性分析不断修改氧气在水中饱和浓度的修正参数 β ，直到 $Err \leq 0.05\%$ ，记录相关 β 值；由控制器 (40) 计算并记录氧化后溶液中碳和硫的总量 T_{c0} 、 T_{s0} 、各离子的浓度以及 pH 值，用于新一轮的计算；

[0268] (E) 在氧化完成后，打开阀 (3, 4)，使氧化后的吸收液从反应塔 (2) 流回到洗涤塔 (1) 中，以进行新一轮的脱硫过程。在重新计算过程中，可以设定计算间隔大约每 10min 计算一次，调整一次吸收和氧化的参数。可选地，可以在反应塔 (2) 中设置过滤装置 (例如中空纤维膜)，从而对将氧化后的硫单质进行回收利用。在一些实施方案中，通过第二尾气分析仪 (20) 检测排出的废气中目标气体的含量，当所述目标气体含量符合标准时，可以将处理过

的废气排放到大气中。

[0269] 在执行上述 (A) - (E) 的过程中, 整个系统必须符合下面的要求:

[0270] 1. $E - E_{\text{set}} \geq 0$;

[0271] 2. 循环过程中 pH 值应 $11 > \text{pH} > 7$;

[0272] 3. 氧化塔中的 DO 应该控制在 $2\text{mg/L} - 4\text{mg/L}$ (基于设定值和硫化氢浓度调整);

[0273] 4. 将饱和修正系数 β 带入和实际数据值对比误差应该小于 0.5% 。

[0274] 本发明所述的计算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置和系统能够最大程度地节约氧气用量, 大大减少能力消耗并降低成本; 同时, 还可以根据具体应用而方便灵活地调整生产规模, 例如小型设备科用于除去气体中的异味, 而大型设备可用于工业生产, 因而, 本发明的算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置和系统具有极大的应用价值和开发前景

[0275] 该尾气分析算法、计算模型、方法以及装置和系统等不仅可以运用于二氧化碳和硫化氢的吸收处理工艺, 还可应用于污水处理工艺中。在常规的污水二级生物处理池中需要不断的鼓气为微生物提供氧气, 在这个过程中需要通过控制水中的溶氧含量来进行硝化和反硝化反应, 同时由于水中的溶解氧浓度过高会导致曝气系统的氧气传质效率降低, 所以在污水处理系统中也需要提供一个基于水中溶解氧浓度的控制系统。目前常规采用的方法是溶氧计来进行信号的采集和基于设定值和当前溶解氧浓度进行曝气流速的控制, 但由于污水中含有硫离子会对传感器产生破坏, 同时在曝气池中还有大量的混合液悬浮固体在气泡的扰动下可能会导致淤泥依附到传感器上导致测试值的误差和不稳定, 同时由于溶氧计通常只能记录一个点的数据, 但在曝气过程中溶解氧是一个三维的参数, 包含深度和纵向变化, 只通过一个点进行曝气量的控制可能导致巨大的误差。通过尾气分析的方法就可以避免这个问题并保护传感器, 通过控制废气罩的大小可以使得到的数据具有可靠性。

[0276] 在本发明中, 当提及某种气体“在废气中的浓度”时, 是指该气体成分在所述废气中的组成 (即含量或百分比, %), 除非另外定义。

[0277] 在整个说明书中, 当提及“在 CO_2 存在的情况下从废气中除去 H_2S 的…”应理解成所述计算模型、计算机可读介质、方法、实时监控装置或系统能够同时将 CO_2 和 H_2S 从废气中除去。

[0278] 在整个说明书和权利要求书中, 除非上下文另有要求, 否则术语“包括”或“包含”、“含有”将被理解为暗示包括所述元素、组分或特征或所述元素、组分或特征的组, 但是不排除任何其他元素、组分或特征或元素、组分或特征的组。

[0279] 除非另有定义, 否则本文使用的所有其他技术术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0280] 实施例

[0281] 本发明的实施例大体从三个方面来阐释本发明。

[0282] 第一个方面: 通过尾气中的气体浓度推测溶液中对应物质浓度的分析算法 (实施例 1a-2b)。

[0283] 通过废气模型将液相中的复杂物质分离到气相。通过光学或电化学的方法检测其在气相中的浓度。利用传质平衡方程可以推测物质在液相中对应的浓度。光学和电化学仪器在浓度测试过程中反应速度远快于目前常见水中传感器, 可以有效的降低检测延迟, 同

时避免液相浓度分布不均匀的问题。同时由于在常规条件下气相中的目标气体浓度往往远小于液相中的浓度,可以有效的保护传感器,同时避免腐蚀情况的发生。

[0284] 第二个方面:基于吸收效率的流速控制分散器选择决策算法(实施例3a-3b)。

[0285] 通过模型预测吸收的效率和做出决策判断并在修改操作条件前再次进行模拟。基于模拟结果判断吸收效率作为反馈,来提供一个最优化的操作决策。本决策算法基于尾气分析的结果,通过尾气计算溶液中复杂离子的组成。本发明可以用于但不仅限于常见的鼓泡系统,在日常的喷淋塔,和常用的污水处理系统中都可以进行运用以优化操作条件。

[0286] 第三个方面:基于控制算法的无额外化学试剂添加的硫化氢氧化处理工艺(实施例4a-4b)。

[0287] 一种基于决策算法和尾气分析方法的硫化氢吸收工艺,本发明不限于该工艺。由于硫化氢在液相中的氧化规则,如果在pH值大于8的情况下,液相中的硫化氢无法被氧化为硫单质。此外pH计和溶氧计在高硫化氢浓度的溶液中难以正常工作,但通过本发明的控制方法可以实现工艺的实时监控和控制。利用硫化氢在pH=6.5-8的狭窄相变化域,达到在不添加化学试剂的情况下,将液相的硫化氢氧化为硫单质。

[0288] 本发明可以用于但不局限于这种不需要添加额外化学试剂的方法,同样可用于传统除硫化氢的工艺中,例如克劳斯工艺和LO-CAT工艺,本算法是基于一种传质的基本方法,喷淋塔也可以视为一种特殊的传质系统,也是基于多相传质量,但传质本质上是双向的,通过修正传质系数也可以将本发明应用于多种传质系统中。同时本发明也可以拆分应用于有害气体的富集工艺,通过尾气的变化来反应富集液中离子浓度,用于是否需要进行的决策控制条件。同时也可以作为处理是否结束的信号,可以有效的避免能源的浪费,同时可以将氧化过程中溶解氧浓度限制在一个比较低的范围,使得传质推动力增加,最终降低处理的成本。

[0289] 实施例1a:建立氧气传质系数-流速-扩散器类型之间的关系

[0290] 本实施例中,废气的组成通过如图5所示的第一尾气分析仪确定,确定洗涤塔的体积,分散器的类型以及气体流速的影响通过传质系数 $K_L a$ 的值来表达。

[0291] 首先通过传质测试确定每一种分散器和气体流速下的传质系数,传质测试用氧气进行,反应器的体积是4L,反应器内液面高度为0.5m,实验温度25℃。

[0292] 反应器为圆柱形状,进气口在底部圆心处,通过单向球阀和流速计控制气体流速,加入 Na_2SO_3 和催化剂 CoCl_2 移除水中的溶解氧[DO]。然后将空气(氧气组成20.7%)由反应器底部通入系统中,通过溶氧计记录水中溶解氧浓度的改变。

[0293] 以薄膜式分散器为例子,气体流速为0.1ml/min时,通过改变 $K_L a$ 的值,得到如图6所示的溶氧量随时间变化的曲线。

[0294] 在25℃时,水中的饱和溶解氧为8.26mg/L=8.26ppm,通过方程(1c)

$$\frac{dDO}{dt} = K_L a_{O_2} \times (\beta C_{\infty}^* - [DO])$$
, 计算溶解氧浓度随时间变化的值,进行灵敏性分析,调整参数

$K_L a$ 的值,对方程积分得到在不同 $K_L a$ 条件下溶氧量和时间的关系,如图6所示。在图6中,标记记录的是传质实验过程中实际溶氧量的变化,实线为传质测试中,以 $K_L a$ 做为变量值(0-24(h^{-1})),步长为0.3的积分结果,通过灵敏性分析和实验数据对比,当误差最小时可以得到实验对应的传质系数 $K_L a = 2.1$ (即实际测量的值与实验模拟的值一致)。

[0295] 利用上面的方法,对不同条件和分散器类型下的氧气的传质系数进行分析,结果如图7A-7B和下面表2所示。

[0296] 表2:不同流速不同分散器类型所对应的氧气传质系数

	流速(mL/min)	薄膜式分散器 $K_L a$ (h ⁻¹)	微气泡分散器 $K_L a$ (h ⁻¹)	陶瓷分散器 $K_L a$ (h ⁻¹)
[0297]	100	2.03	3.44	/
	200	3.69	13.78	/
	300	5.07	19.69	/
	400	7.21	24.13	/
	500	7.78	/	/
	600	8.65	/	/
	1000	/	/	6.47
	2000	25.78	/	19.58
	3000	/	/	22.29

[0298] 其中,“/”表示未测量。

[0299] 实施例1b

[0300] 本实施例在温度 $t=20^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行了一次传质实验。使用体积 $V=4.5\text{L}$ 的柱形反应器(直径 $D=0.12\text{m}$,高度 $H=0.4\text{m}$),加入 Na_2SO_3 (0.25g/L)用于消耗水中的氧气,用六水合氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04g/L)作为催化剂,使得 Na_2SO_3 与氧气的反应在瞬间完成。实验使用YSI ODO测试水中的溶解氧。使用AMI氧气传感器(测试区间 $0 \sim 30\%$)来进行尾气的氧气浓度测试。通过转子流量计记录气体流速,实验通入氧气的流速为 50ml/min ,通过上文的清水测试结果已知系统的氧气传质系数 $K_L a$ 为 4.4 (小时^{-1}),通过尾气中的氧气浓度推算水中的氧气溶解浓度(DO)计实验结果如下面表3所示。

[0301] 表3:不同时刻水中溶解氧的浓度

[0302]	时间	溶解氧	氧气浓度	时间	溶解氧	氧气浓度	时间	溶解氧	氧气浓度	时间	溶解氧	氧气浓度
	秒	mg/L	%	秒	mg/L	%	秒	mg/L	%	秒	mg/L	%
	0	8.41	20.9	1220	2.8	19.7	1800	6.16	20.4	2420	7.6	20.7

[0303]

30	8.42	20.9	1240	2.96	19.7	1820	6.24	20.4	2480	7.67	20.8
160	8.41	20.9	1260	3.12	19.8	1840	6.31	20.5	2540	7.77	20.8
270	8.44	20.9	1280	3.27	19.8	1860	6.37	20.5	2600	7.83	20.8
360	8.43	20.9	1300	3.44	19.8	1880	6.43	20.5	2660	7.89	20.8
370	8.42	20.9	1320	3.6	19.9	1900	6.5	20.5	2720	7.94	20.8
380	0.9	20.8	1340	3.74	19.9	1920	6.57	20.5	2780	7.99	20.8
390	0.5	19.6	1360	3.89	19.9	1940	6.62	20.6	2900	8.08	20.9
395	0.47	19.5	1380	4.04	19.9	1960	6.68	20.6	2960	8.11	20.9
400	0.38	19.3	1400	4.15	20	1980	6.75	20.6	3020	8.14	20.9
440	0.31	19.2	1420	4.29	20	2000	6.81	20.6	3080	8.18	20.9
480	0.27	19.2	1440	4.4	20	2020	6.84	20.6	3140	8.21	20.9
540	0.23	19.2	1460	4.52	20	2060	6.91	20.6	3260	8.25	20.9
660	0.2	19.2	1480	4.64	20.1	2080	6.95	20.6	3380	8.29	20.9
750	0.18	19.2	1500	4.77	20.1	2120	7.04	20.6	3500	8.32	20.9
870	0.16	19.2	1520	4.88	20.1	2140	7.08	20.6	3620	8.36	20.9
960	0.24	19.2	1540	4.98	20.2	2160	7.13	20.7	3740	8.37	20.9
990	0.48	19.2	1560	5.1	20.2	2180	7.17	20.7	3860	8.4	20.9
1010	0.72	19.2	1580	5.19	20.2	2200	7.21	20.7	4040	8.42	20.9
1020	0.82	19.2	1600	5.31	20.2	2220	7.25	20.7	4100	8.42	20.9
1040	1.03	19.2	1620	5.4	20.2	2240	7.29	20.7	4400	8.46	20.9
1060	1.22	19.3	1640	5.49	20.3	2260	7.33	20.7	4700	8.48	20.9
1080	1.41	19.4	1660	5.58	20.3	2280	7.37	20.7			
1100	1.65	19.4	1680	5.68	20.3	2300	7.41	20.7			
1120	1.83	19.5	1700	5.78	20.4	2320	7.45	20.7			
1140	2.07	19.5	1720	5.84	20.4	2340	7.48	20.7			
1160	2.23	19.5	1740	5.94	20.4	2360	7.51	20.7			
1180	2.43	19.6	1760	6.02	20.4	2380	7.53	20.7			
1200	2.59	19.6	1780	6.1	20.4	2400	7.55	20.7			

[0304] 本发明可以通过系统的 $K_L a$ 值和尾气推算溶液中的溶解氧浓度,结果如图11所示。

[0305] 溶解氧的数值不参与计算仅用于验证结果的可靠性计算过程:

$$[0306] \quad \frac{dDO}{dt} = K_L a_{O_2} (C^* - DO_t) \quad (1a)$$

$$[0307] \quad C^*_{O_2} = y^* R^* (273+t) / E_{O_2} * 1000 \quad (2a)$$

[0308] 其中 R 为理想气体常数 $R=8.2056 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; y 为尾气中氧气的摩尔浓度,单位是 mol/L ; E_{O_2} 为氧气的亨利系数,由表4查表并进行单位换算,得到在 20°C 时为 $E_{O_2}=0.023116(\text{Kpa} \cdot \text{L/mg})$ 。

[0309] 计算可得在 20°C 下 $C^*_{O_2}$ 约为 8.9 mg/L 。

[0310] 在本发明中,尾气中的摩尔浓度为已知,通过积分可以计算出每一时刻的水中的溶解氧 DO_t (图12)。

[0311] 由于氧气浓度传感器的精度为 0.01% 导致计算得曲线不平滑,使用更加多的采样

点和精度更高的传感器可以进一步减小误差,同时本实施例也证明了本算法可以通过尾气中气体的摩尔浓度计算溶液中的组成。由计算过程对比可见观察值和计算值误差 $<1.5\%$ (图13),证明算法的可靠性。由于气体的停留时间基本上 $<10s$,所以本控制算法具有实时性。

[0312] 实施例2a: β 修正模型的产生及验证

[0313] 1.模型的产生.根据算法,先预设一个给定的分散器和流速(微气泡分散器,流速为 $100ml/min$),由此确定其对应的 K_La 的值为 $3.44(h^{-1})$ 。经尾气分析仪测定进气浓度为 $c(CO_2)=27.6\%$, $c(H_2S)=3000ppm$,温度 $25^\circ C$ 。

[0314] 在初始状态(即未通入废气之前),洗涤塔中 $c(T_c)=0mol/L$, $c(T_s)=0mol/L$,pH初始值为12.3。

[0315] 根据式(2)和式(3)进行计算:

$$[0316] \quad P_y = C_y \times P_t, P_t = P_{\text{大气压}} + P_{\text{液压}}, P_y = K_{c,y} \times C_{\infty y}^*$$

$$[0317] \quad \frac{dT_y}{dt} = K_L a_y \times (\beta \frac{(101.325kpa) \times C_y}{K_{c,y}} - [y_i])$$

[0318] 其中, P_y 为 y 物质在浓度为 C_y 条件下对应的蒸汽分压,单位是pa; P_t 为吸收过程中气泡内的压力,洗涤塔顶部的压力为1个大气压,通过查表可以得到相关的亨利系数(见表4),得到如下结果:

$$[0319] \quad \beta C_{\infty_{CO_2}}^* = \beta \frac{0.176 \times 101.35 Kpa}{1.44 \times 10^5 Kpa} \times 55.39 mol = \beta \times 6.86 \times 10^{-3} mol / L$$

$$[0320] \quad \beta C_{\infty_{H_2S}}^* = \beta \frac{0.0005 \times 101.35 Kpa}{0.489 \times 10^5 Kpa} \times 55.39 mol = \beta \times 1.03 \times 10^{-6} mol / L$$

[0321] 其中 β 是修正系数, $C_{\infty y}^*$ 是对应气体分压下的液相饱和浓度。

[0322] 通过方程(16)可以估算其他气体的传质系数:

$$[0323] \quad K_L a_y = K_L a \sqrt{\frac{D_y}{D_{O_2}}}, \text{其中} D \text{是扩散系数,相关数据查看表4,得到如下结果:}$$

$$[0324] \quad K_L a_{CO_2} = K_L a \sqrt{\frac{D_a}{D_{O_2}}} = 3.44 \times \sqrt{\frac{6.876 \times 10^{-6} m^2 / h}{7.63 \times 10^{-6} m^2 / h}} = 3.385(h^{-1})$$

$$[0325] \quad K_L a_{H_2S} = K_L a \sqrt{\frac{D_a}{D_{O_2}}} = 3.44 \times \sqrt{\frac{6.58 \times 10^{-6} m^2 / h}{7.63 \times 10^{-6} m^2 / h}} = 3.197(h^{-1})$$

[0326] 将上式带入原方程(式3),得到:

$$[0327] \quad \frac{dT_{CO_2}}{dt} = 3.385 / 3600 \times (6.86 \times 10^{-3} - [H_2CO_3])$$

$$[0328] \quad \frac{dT_{H_2S}}{dt} = 3.197 / 3600 \times (1.03 \times 10^{-6} - [H_2S])$$

[0329] 将上面的参数带入下述方程组(式(18)),积分得到每一时刻物质浓度和pH的数值:

$$[0330] \quad \left(\frac{dT_y}{dt} = K_{t,a_{O_2}} \sqrt{\frac{D_y}{D_{O_2}}} \times (\beta \frac{(101.325 \text{ kPa}) \times C_y}{K_{C_y}} - \frac{C_i/S_i}{1 + \frac{K_{1\beta}}{c(H^*)} + \frac{K_{1\alpha} \cdot K_{2\beta}}{c(H^*)^2}}) \right. \\ \left. c(OH^-)_i = c(OH^-)_0 - \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_1} + \frac{K_2}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_2} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_1 \cdot K_2}} - \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_3} + \frac{K_4}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_4} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_3 \cdot K_4}} + K_w/c(H^*)_i \right)$$

[0331] 在计算过程中由于硫化氢浓度很低,在进气浓度极低的情况下对pH值影响很小基本可以忽略不计,积分上式,然后用出气数据调整 β ,使得 $\frac{T_{S\text{真实}} - T_{S\text{模拟}}}{T_{S\text{真实}}} \leq 0.5\%$,从而可以得到

一个 β 修正模型,即下式所示的方程式:

$$[0332] \quad \left(\frac{dT_y}{dt} = K_{t,a_{O_2}} \sqrt{\frac{D_y}{D_{O_2}}} \times (\beta \frac{(101.325 \text{ kPa}) \times C_y}{K_{C_y}} - \frac{C_i/S_i}{1 + \frac{K_{1\beta}}{c(H^*)} + \frac{K_{1\alpha} \cdot K_{2\beta}}{c(H^*)^2}}) \right. \\ \left. c(OH^-)_i = c(OH^-)_0 - \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_1} + \frac{K_2}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_2} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_1 \cdot K_2}} - \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_3} + \frac{K_4}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_4} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_3 \cdot K_4}} + K_w/c(H^*)_i \right)$$

[0333] 2.模型的验证.因为物料平衡,存在如下关系:

[0334] $n(\text{进气中的CO}_2) = n(\text{进入液体中的CO}_2) + n(\text{未被吸收的CO}_2)$

[0335] 根据如下方程,在吸收液初始pH值确定的情况下,进入液体中的目标气体能确定一个唯一的pH值

$$[0336] \quad c(OH^-)_i = c(OH^-)_0 - \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_1} + \frac{K_2}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Tc)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_2} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_1 \cdot K_2}} - \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_3} + \frac{K_4}{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}} - 2 \times \frac{c(Ts)}{1 + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})}{K_4} + \frac{(\frac{10^{-14}}{c(OH^-)_i})^2}{K_3 \cdot K_4}} + K_w/c(H^*)_i$$

[0337] 因此,可用吸收液的pH值的改变作为实际情况和模拟的验证标准。在同一反应器条件,进气气体流速不改变的情况下,分别采用初始pH值为12.3和11.62,以及 $T_{CO} = 0 \text{ mol/L}$ 和 $T_{CO} = 0.02 \text{ mol/L}$,运行模型,得到如图8A-8B所示的结果。在图8A-8B中,虚线部分为上述方程组的积分结果,用时间和pH的值来表达,圆圈为吸收实验的实验数据(pH计测得),通过物料守恒基本确定模型和实际情况相符合,误差极小,即气体被液体吸收的部分和模拟基本结果相同。因而,该模型可用于模拟气体的传质量过程,并根据算法使用。

[0338] 表4:相关参数的参考值

	参数	数值	单位
	$D_{H_2O-CO_2}$	6.876×10^{-6}	m^2/h
	$D_{H_2O-H_2S}$	6.08×10^{-6}	m^2/h
	$D_{H_2O-O_2}$	7.06×10^{-6}	m^2/h
	K_1	4.2×10^{-7}	
[0339]	K_2	5.61×10^{-11}	
	K_3	1.07×10^{-7}	
	K_4	1.03×10^{-13}	
	$K_{X(CO_2)}$	1.44×10^5	Kpa
	$K_{X(O_2)}$	4.40×10^6	Kpa
	$K_{X(H_2S)}$	0.489×10^5	Kpa
	温度	25	°C
	R(理想气体常数)	8.2056×10^{-5}	$m^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

[0340] 实施例2b:传质实验

[0341] 本实施例在温度 $t=20^\circ C$ 的条件下进行,使用体积 $V=4.5L$ 的柱形反应器(直径 $D=0.12m$,高度 $H=0.4m$)。加入氢氧化钠,将吸收液pH调整为11.79,作为吸收的初始状态。吸收液初始溶解的二氧化碳 $C_t=0$ 。该实验模拟鼓泡塔的吸收情况,通入混合气体($CO_2=27.6\%$, $N_2=72.3\%$,其他 $=0.01\%$),作为模拟被吸收气体。气体流速通过转子流量计记录进入的气体流量,流速为 $30ml/min$ 。系统 Kla 可以通过氧气的清水测试得到后通过氧气和 CO_2 的扩散系数的比值得到,约为4.4(每小时)。尾气通过沼气分析(Biogas 500)记录,用于和模拟值进行比对验证。

$$[0342] \quad CO_s = 1.14 \times 0.9 \times y(2) \times R \times (273+T) \div E_{CO_2} \times 1000$$

$$[0343] \quad Grtt = H/V_{bubble}$$

$$[0344] \quad \frac{dy(1)}{dt} = Kla_{CO_2} \times ((CO_s \div 44000 + C_{2O}) \div 2 - y(1) \times r1)$$

$$[0345] \quad \frac{dy(2)}{dt} = Grtt \times (C_{2O} - y(2)) - ((CO_s \div 44000 + C_{2O}) \div 2 - y(1) \times r1) \times Kla_{CO_2} \times V/G$$

[0346] 其中 R 为理想气体常数 $R=8.2056 \times 10^{-5} m^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $y(1)$ 为液相中全部溶解的二氧化碳液的摩尔浓度,单位是 mol/L ; $y(2)$ 为尾气中二氧化碳的摩尔浓度,单位是 mol/L ; $Grtt$ 是气体在吸收塔中的停留时间,单位是 s ; H 是吸收塔的高度,单位是 m ; V_{bubble} 是气泡的上升速度,单位是 m/s ; Kla_{CO_2} 是二氧化碳的传质系数,单位是 $(小时^{-1})$,通过扩散系数比值确定; V 是吸收塔的体积,单位是 L ; G 是气体的流速,单位是 L/s ; C_{2O} 是进入吸收塔的二氧化碳摩尔浓度,单位是 mol/L ; CO_s 是对应气体二氧化碳摩尔浓度下的饱和溶解度; E_{CO_2} 为氧气的亨利系数,由表4查表并进行单位换算,得到在20摄氏度时为 $E_{CO_2}=0.00058787(Kpa \cdot L/mg)$;

$$r1 \text{ 为在不同pH值时的 } H_2CO_3 \text{ 的分布系数, } r1 = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

[0347] 计算结果可见图14,计算尾气中的二氧化碳组成和实际测量结果对比,误差均小于1%,计算得到的溶液溶解的二氧化碳总量也和观察计算值十分接近。

[0348] 本实施例证明了算法在多种气体中皆可有效运用,同理使用相同的方法可以计算硫化氢的吸收效率,只需要调整其中的酸碱平衡常数K,就可以将本方法应用于硫化氢的吸收模型中。

[0349] 同时本实施例是一个动态的多条件模拟,在吸收过程中考虑了pH值的改变和总溶解二氧化碳浓度的改变,也验证了本算法可以用于预测一段时间内的吸收效果的情况。验证了在不同 $K_{la_{CO_2}}$ 的情况下可以进行尾气的预估和系统溶解总量的计算。证明了算法的精度和可行性。

[0350] 实施例3a:通过尾气分析仪器建立离子浓度和吸收液离子浓度的关系

[0351] 在体积为1L、液面高度为0.15m的反应器中,在分散器为微气泡分散器的情况下,向反应器中通入氮气,流速为流速7ml/min。

[0352] 进行了3次不同 T_{co} 初始浓度的气体解吸实验,同时记录了每一时刻的pH值,并记录对应pH值下的 $[H_2O_3]$ 浓度。发现3次实验中,实验数据得出在某一固定的传质条件下 (K_{la}),尾气中目标气体的浓度与溶液中的离子浓度之间呈唯一确定关系。

[0353] 通过废气浓度,可以推算溶液中的 $[H_2CO_3]$ 的浓度,结合离子浓度在液体中的浓度分布,存在下式:

$$[0354] \quad [H_2CO_3]_t = \frac{c(T_c)}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}}$$

[0355] 当pH值为10.6时,若出气的二氧化碳浓度是0.002%,在上述反应器条件下,可以得到:

$$[0356] \quad [H_2CO_3]_t = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[0357] \quad [H^+]_t = 10^{-10.6} \text{ mol/L}$$

[0358] 其中在运算过程中,上述的pH值通过实施例2中的pH值模型获得,并将数值带入式(13)

$$[0359] \quad c(T_c) = [H_2CO_3]_t \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right) = 0.11057 \text{ mol/L}。$$

[0360] 结合pH值的模拟,可以计算得到溶液中 T_c 的量,结果见图9。

[0361] 图9图显示了反应塔尾气中 CO_2 浓度和液相中 $[H_2CO_3]$ 的关系,其中三角形代表测试1, pH(12-10), $T_{c0} = 0.1 \text{ mol}$; 菱形代表测试2, pH(12-10), $T_{c0} = 0 \text{ mol}$; 以及正方形代表测试3, pH(12-10), $T_{c0} = 1.6 \text{ mol}$ 。

[0362] 使用类似的方法,同样对硫化氢气体的平衡吸收状态进行如下实验:在体积为1L、液面高度为0.15m的反应器中,在分散器为微气泡分散器的情况下,向反应器中通入氮气,流速20ml/min。类似地,通过废气浓度,可以推算溶液中的 $[H_2S]$ 的浓度,结合pH值得模拟,可以计算得到溶液中 T_s 的量,结果见图10。在图10中,菱形代表硫化氢传质平衡测试结果 pH(11-7), $T_{s0} = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

[0363] 实施例3b

[0364] 本实施例主要用于阐述优化操作条件和降低成本。本实施例阐述基于本算法的吸

收优化和成本降低以及反馈调节,设置条件为使用体积 $V=4.5\text{L}$ (直径 $D=0.12\text{m}$,高度 $H=0.4\text{m}$),pH值为10的吸收液,初始溶解的二氧化碳 $C_t=0$ 。该实验模拟鼓泡塔的吸收情况,以下面表5所示的条件通入不同的混合气体。

[0365] 表5:通入气体的条件

[0366]		流速 (ml/min)	$K_L a$ (小时^{-1})	$C_{\text{CO}_2}(\%)$	L 尾气浓度 (%) +(-)0.1%
	周期 1	30	4.4	27	1
	周期 2	60	5.28	27	1
	周期 3	60	5.28	40	1
	周期 4	50	4.8	40	1

[0367] 其中,L为限制尾气 CO_2 的体积浓度不得高于1%作为工业模拟的限制条件;系统 $K_L a$ 可以通过氧气的清水测试得到 $K_L a_{\text{O}_2}$,然后通过氧气和 CO_2 的扩散系数的比值计算得到

$$(K_L a_{\text{CO}_2} = K_L a_{\text{O}_2} \times \sqrt{\frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{O}_2}}})。$$

[0368] 本实施例和实施例2b运用相同的计算模型。例如,如图15所示,其上图显示输入参数,下图显示输出结果。周期1条件为30ml/min, $K_L a$ 为4.4/小时,进气二氧化碳体积浓度为27%,通过模型可以计算出尾气中二氧化碳的浓度是0.667%,低于最大的允许出气浓度,故说明处理量没有达到最佳值。在调整流速后,同理计算出对应流速下的二氧化碳传质系数,将数据输入模型可以得到尾气中的浓度约为1.095%,符合出气的标准,处理量相对于周期一提高了一倍,可以有效的优化吸收条件,使得处理成本最低。周期三为模拟在周期二的条件下,若进气二氧化碳体积浓度上升,在周期三条件下优化操作条件的算法。根据计算,出气浓度将大于排放限制标准,故需要重新调整吸收条件,将流速降低到50ml/min后传质系数变为4.8(小时^{-1}),出气的二氧化碳体积浓度为1.003%,符合排放标准。本过程的详细步骤在算法中有详细提及,计算过程通过灵敏性分析不断优化条件直到满足尾气要求结果为止,本实施例主要阐述在实际应用中的例子。

[0369] 本发明可以动态地优化操作条件使得吸收成本降低,同时不需要通过额外的传感器,通过进出两个气体浓度传感器可以分析系统的吸收和富集液中的离子浓度,同时避免由于进气浓度变化导致的环境破坏问题。

[0370] 实施例4a:硫回收测试

[0371] 向反应器中通入氧气后,溶液中的Ts将被氧化成硫单质。

[0372] 分别向反应塔中以30、50、100、200、300、400、500、600ml/min的流速通入氧气,pH值分别设定为7、7.5和8,得到S单质的回收率,如下表6所示,分散器选择为微气泡气体分散器。

[0373] 表6.在不同条件下以单质硫离开系统的S的量

PH	流 速 (ml/min)	30	50	100	200	300	400	500	600
[0374] 7		20.73%	20.36%	17.92%	13.38%	11.77%	7.17%	10.96%	11.84%
7.5		/	43.69%	41.71%	29.51%	22.27%	15.27%	19.38%	/
8		0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

[0375] 其中的百分比表示硫的回收率,基于下式进行计算:

$$[0376] \quad \text{回收率} = \frac{m(s)}{c(Ts)} \div (32 \times V)$$

[0377] 其中m(s)是氧化产物单质硫的质量,单位是克,V是反应塔的体积,单位是L。

[0378] 实施例4b

[0379] 本实施例在温度 $t=20^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行了硫化氢的吸收和固化实验,使用体积 $V=4.5\text{L}$ 的柱形反应器(直径 $D=0.12\text{m}$,高度 $H=0.4\text{m}$),加入 Na_2S (1.75g/L)来模拟吸收的硫化氢。通过向反应器中通入空气的方式进行氧化,不添加任何额外的化学试剂。通过控制条件的方式使得硫离子氧化到中间态硫单质,并脱离系统。

[0380] 图16示出了实验装置,其中空气由底部进入吸收装置后经由黑色管子进入废气分析仪,右下方为控制系统,显示为氧气出气浓度。通过本发明控制进入的流速和预估氧气需求量。若不添加控制系统,氧化反应在不控制的情况下硫离子会被直接氧化到硫酸根以至于无法脱离系统;在加入了控制系统后,水中的硫离子被氧化成为了硫单质,从黄色溶液变为白色,并且出现肉眼可见的不溶颗粒。在不添加控制系统的情况下无法将硫离子氧化为硫单质使其脱离系统,所以本发明为这种处理工艺提供可行性。例如,图17显示了是否有尾气控制对硫单质参量的影响。

[0381] 同时本发明可以适用于这种无添加的吸收和氧化工艺但不只限于此,因为常规的富集和处理(克劳斯法和LO-CAT法)工艺也同样需要考虑吸收效率和传质平衡问题。通过本算法可以有效的降低成本使得处理量最大化同时避免由于进气浓度突变导致的处理不及时问题而导致尾气超标,由此带来环境危害。

[0382] 上述对实施例的描述是为方便本技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于本文公开的具体实施例,本领域技术人员根据本发明的原理,在不脱离本发明范畴的情况下所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

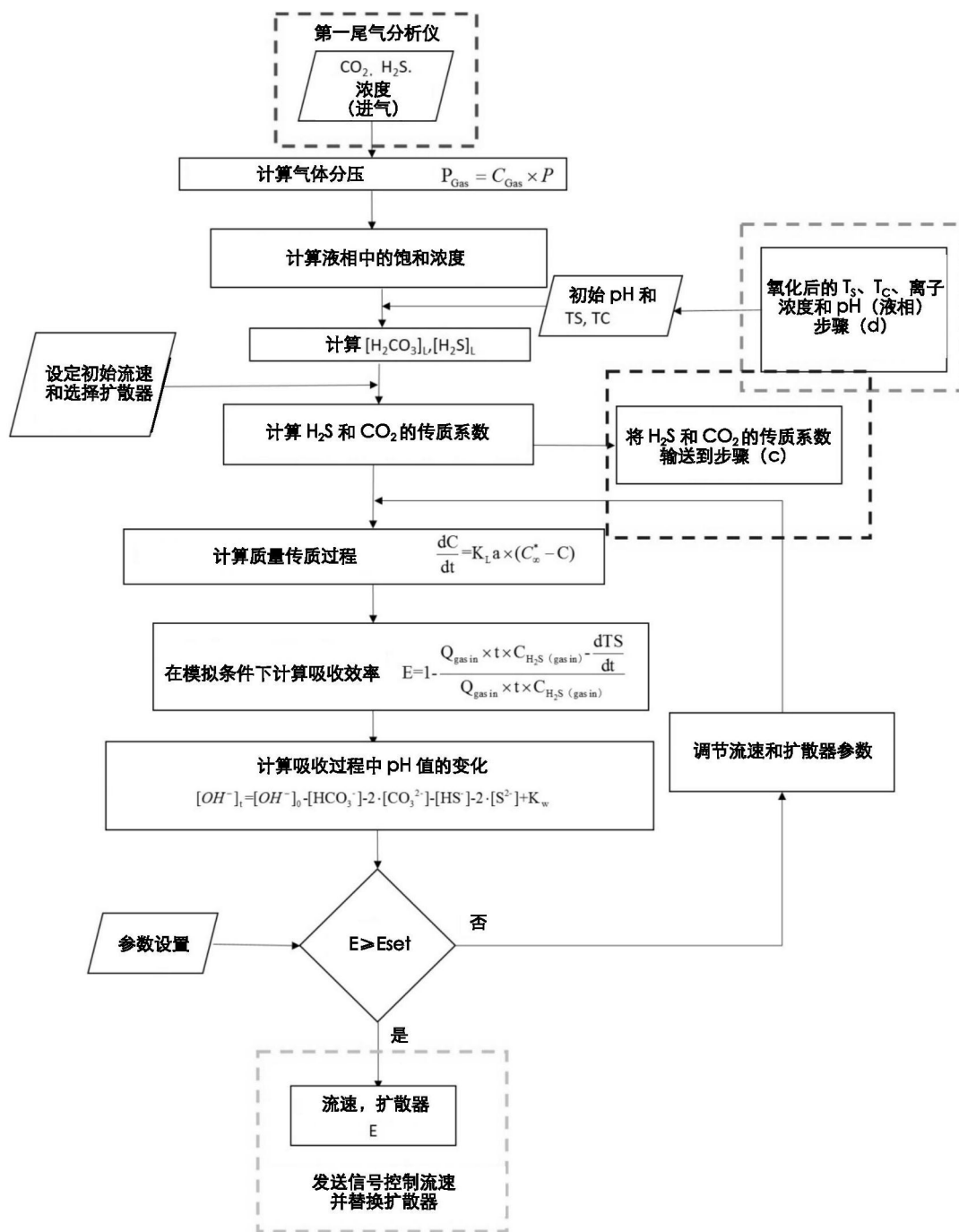


图1

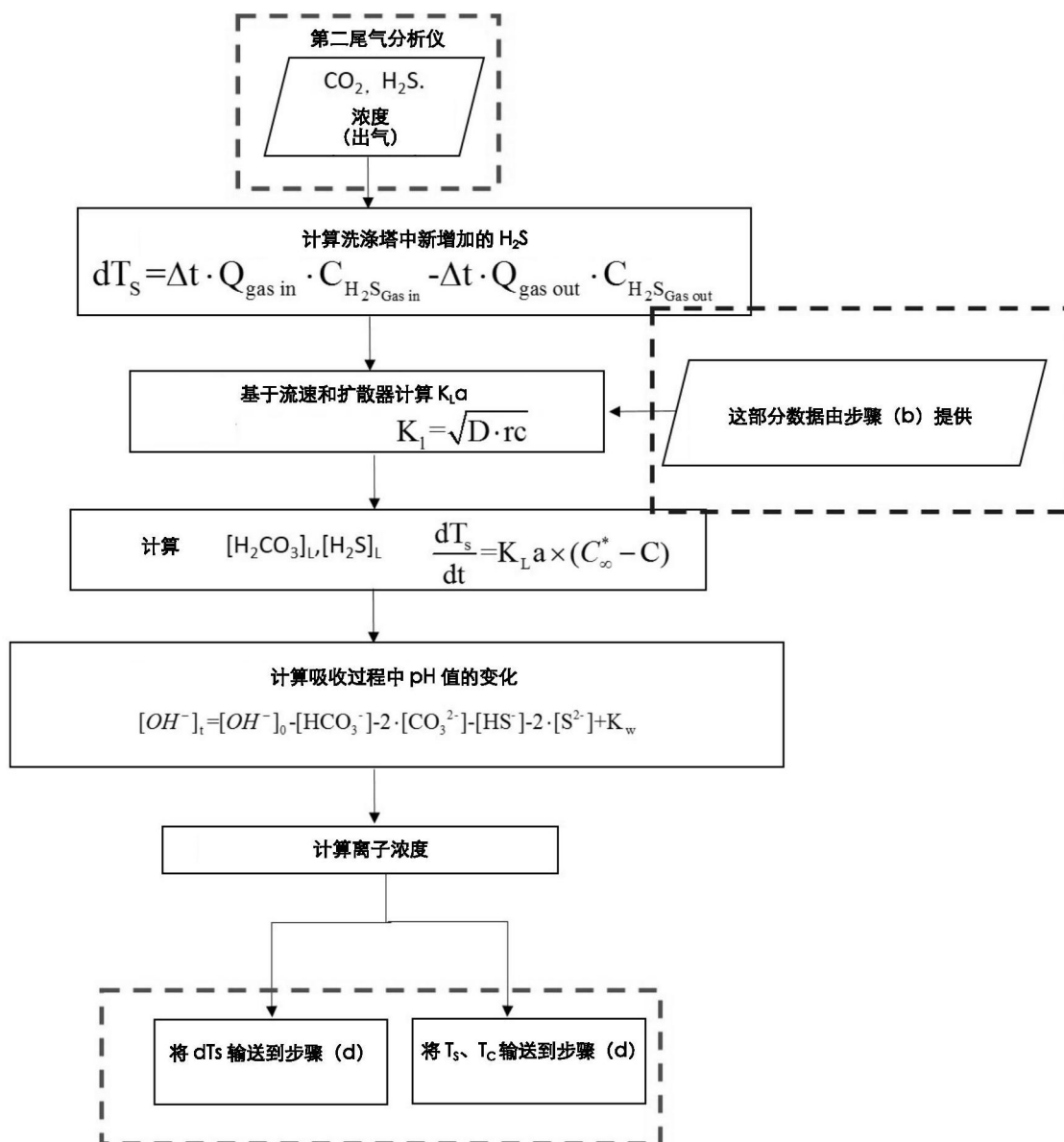


图2

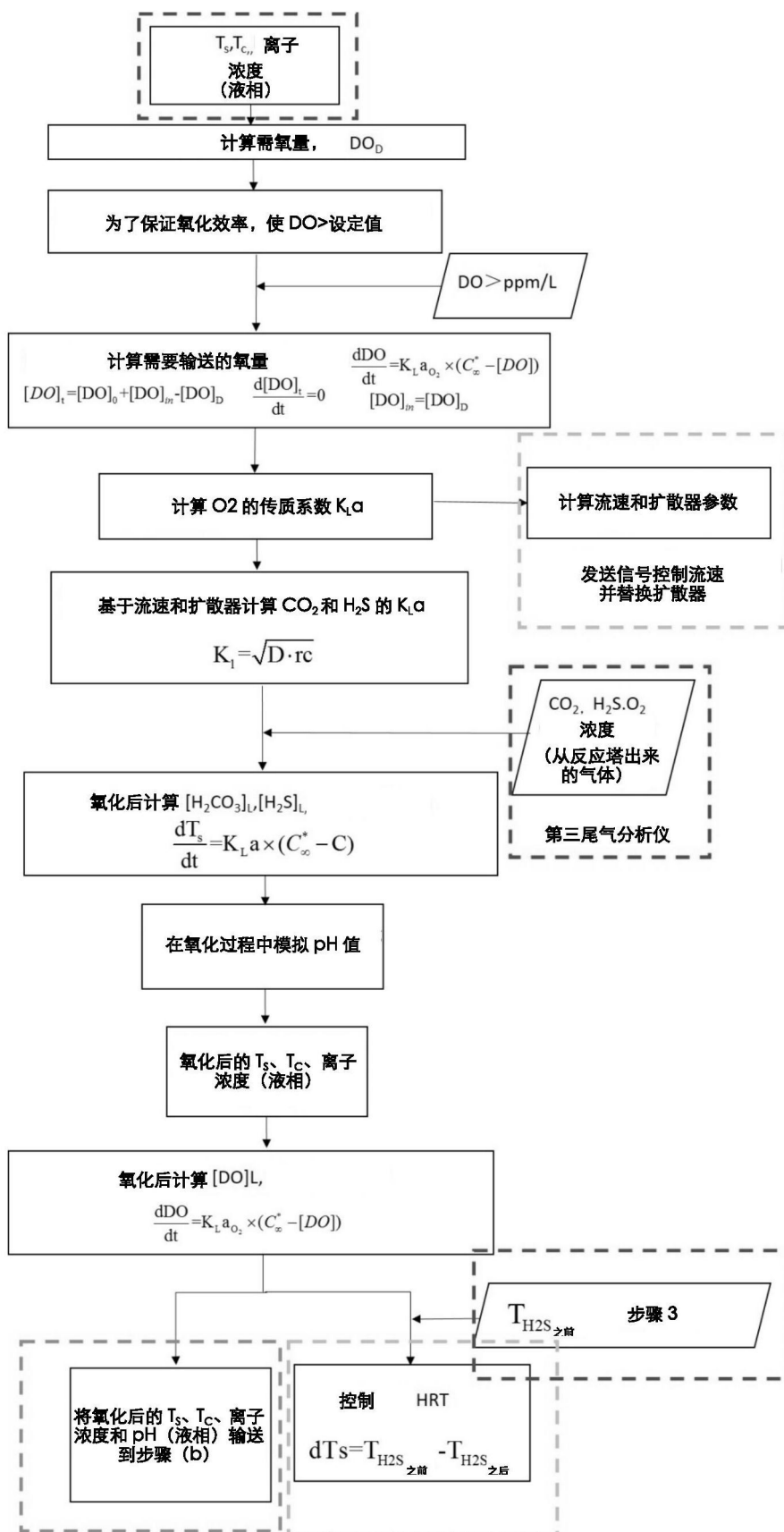


图3

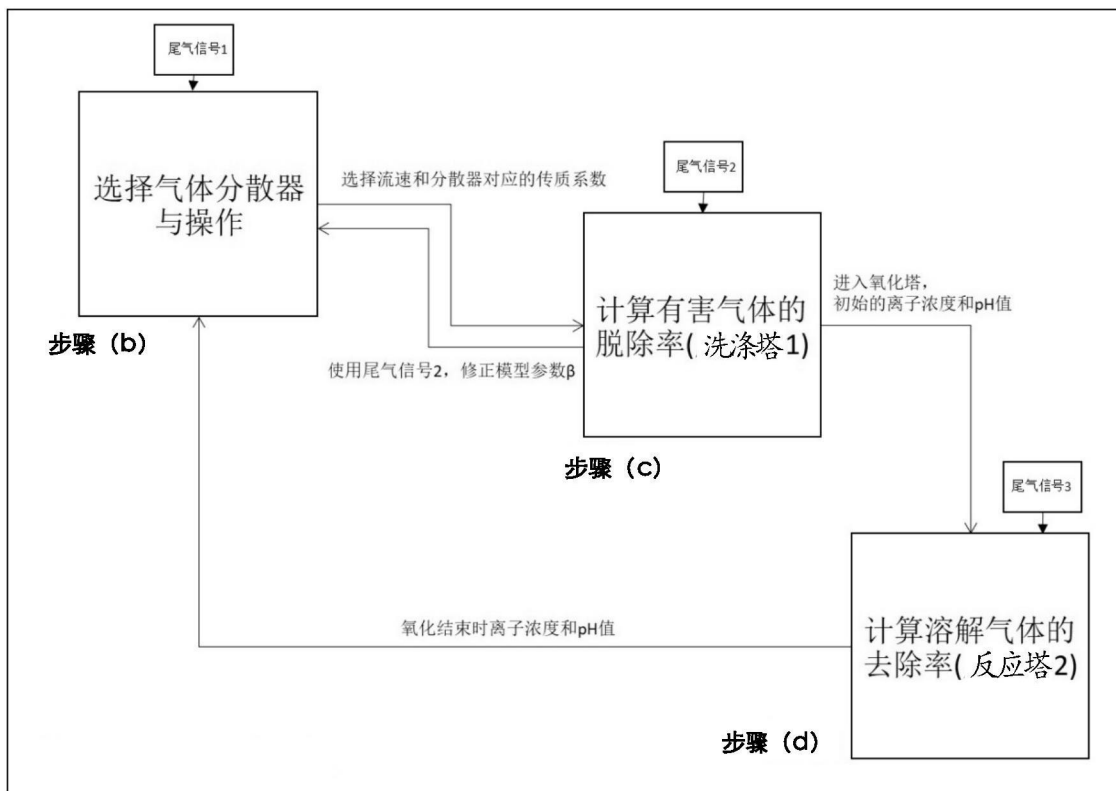


图4

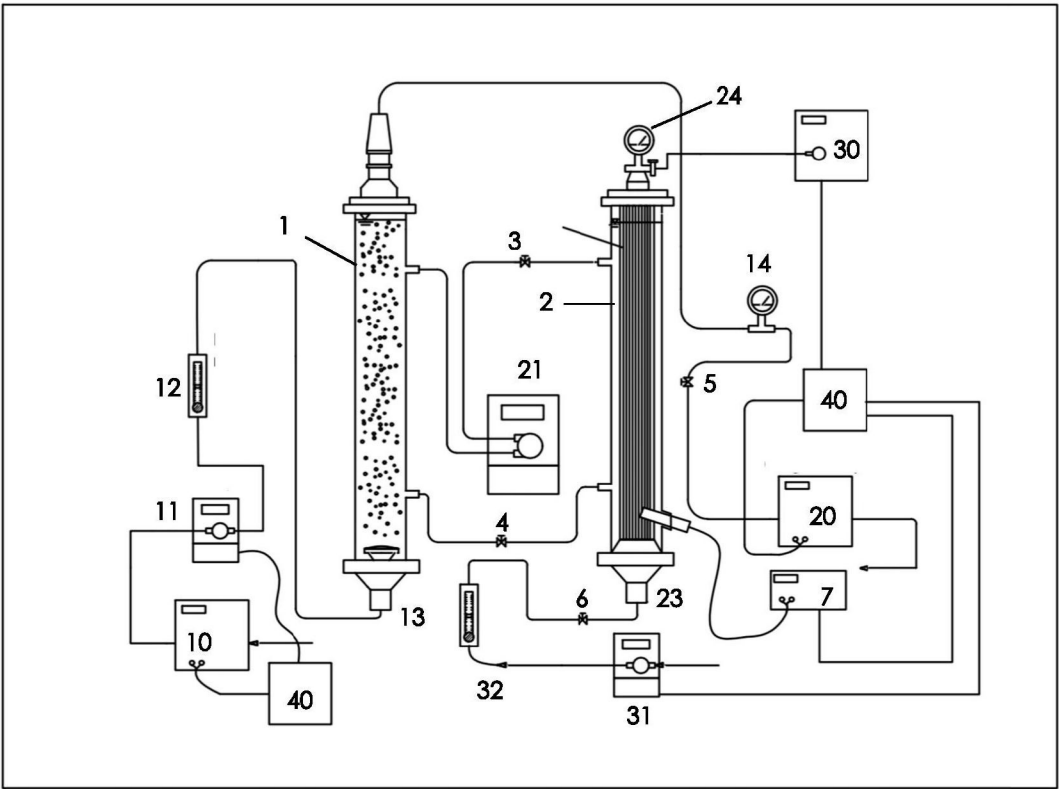


图5

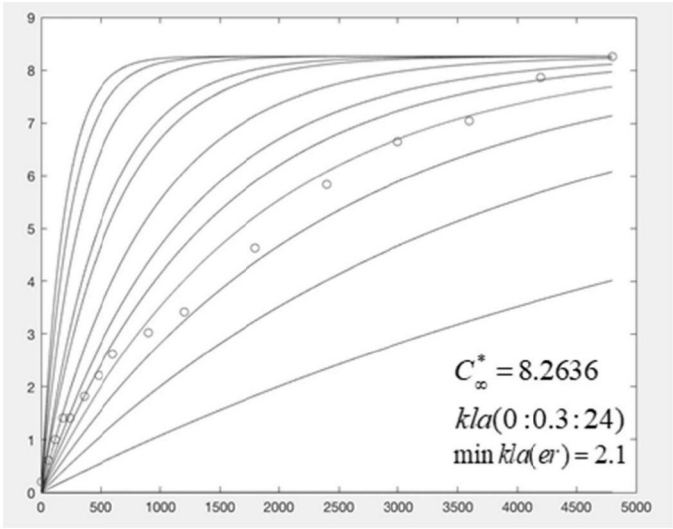


图6

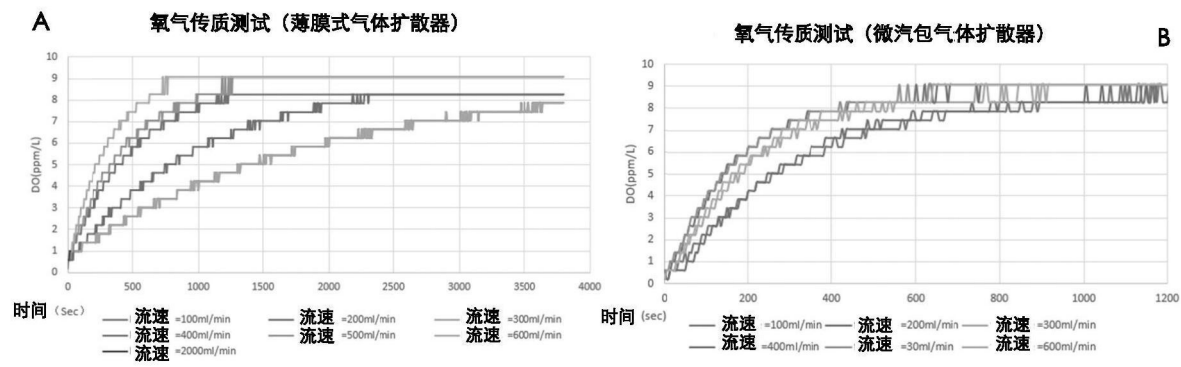


图7A-B

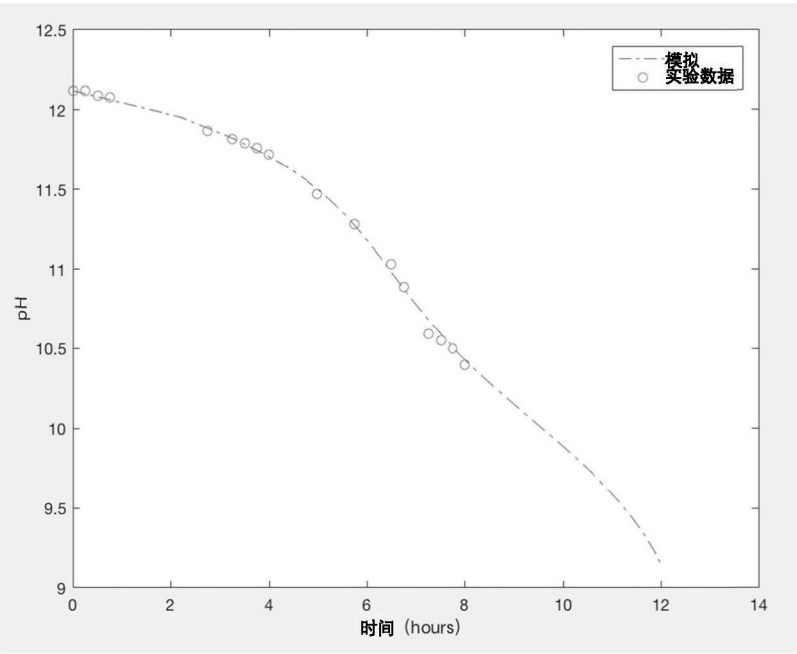


图8A

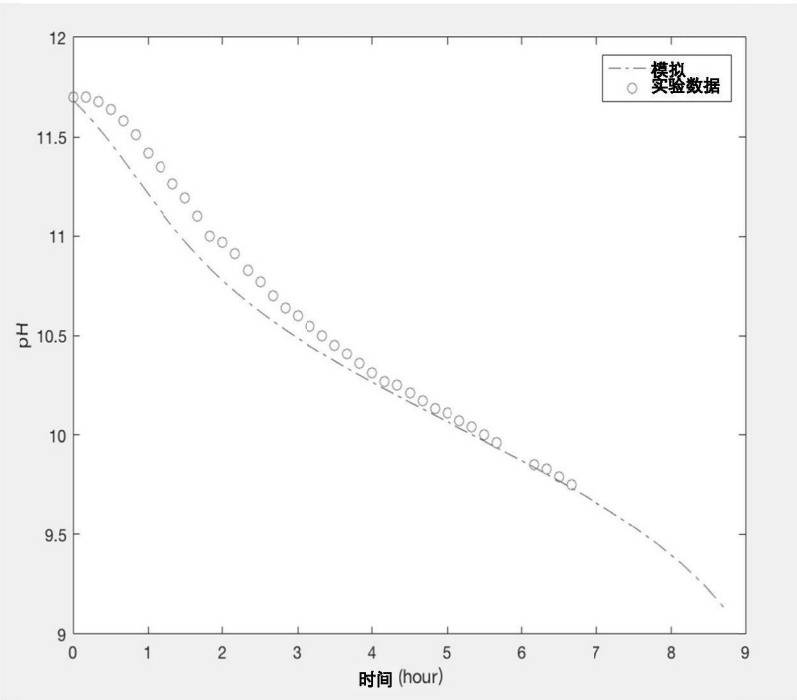


图8B

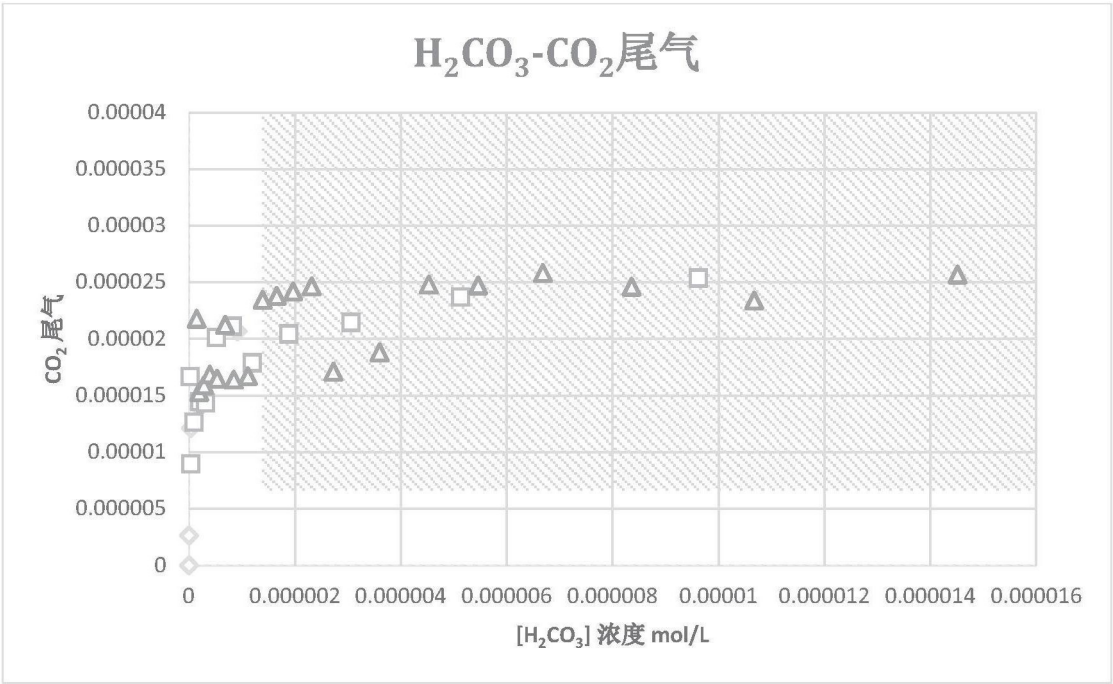


图9

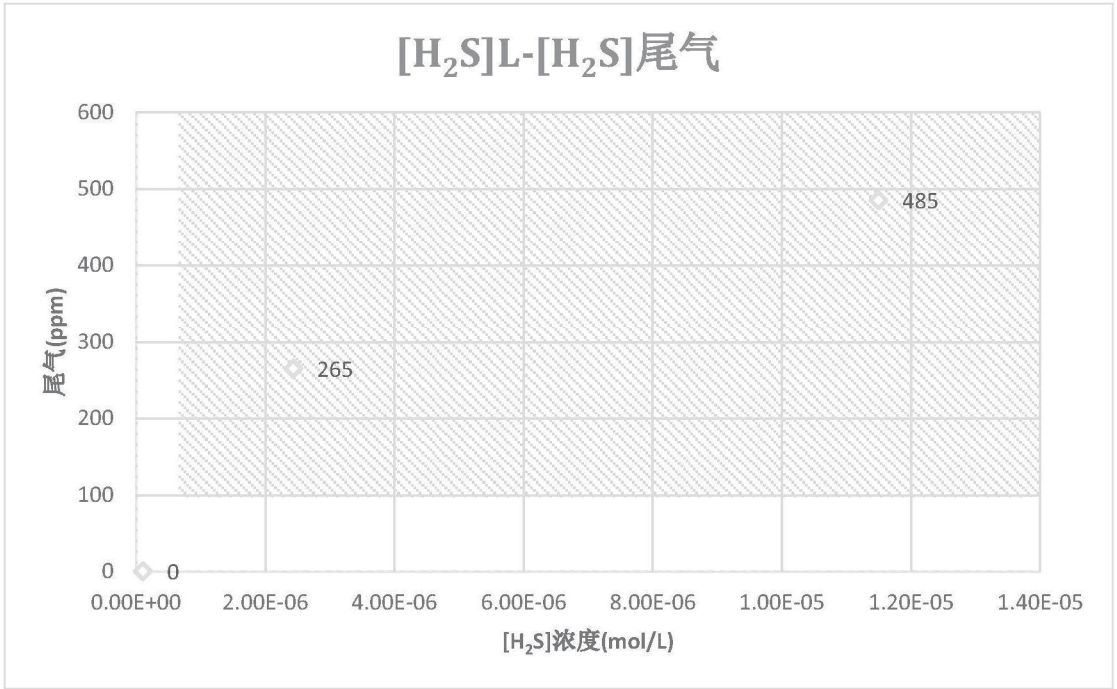


图10

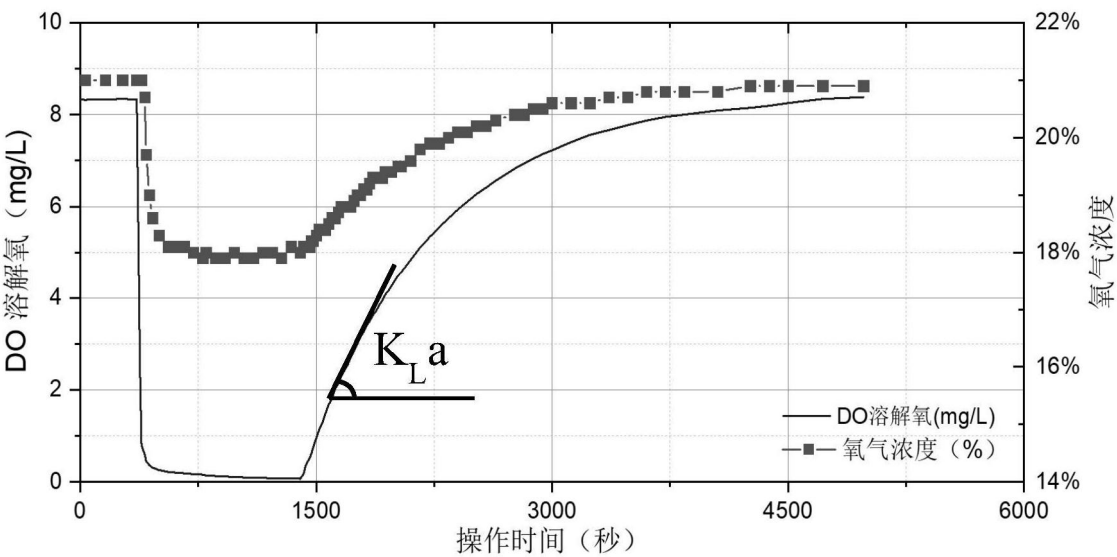


图11

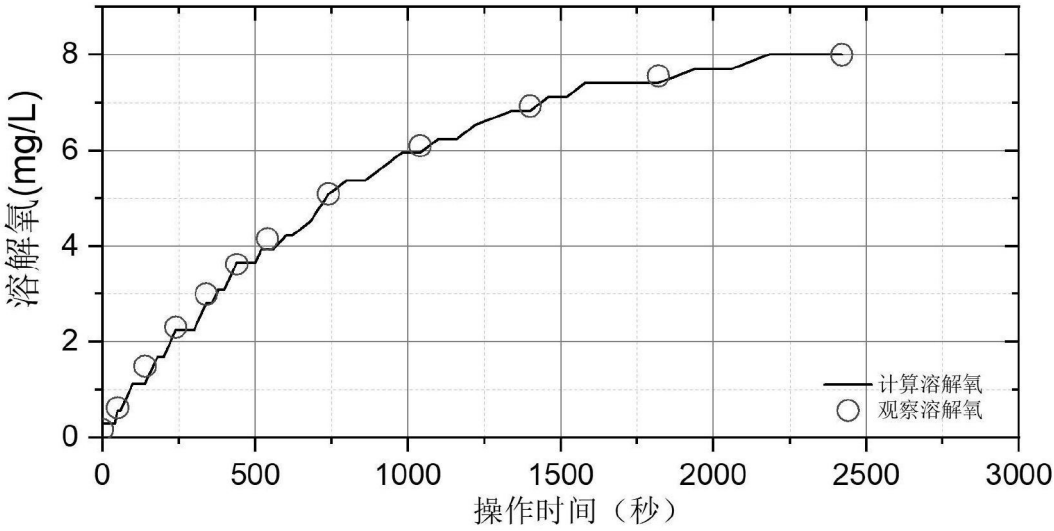


图12

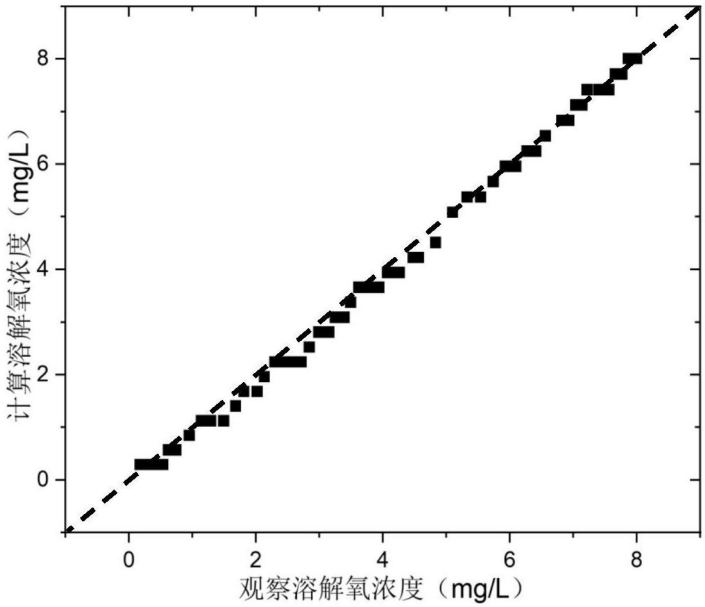


图13

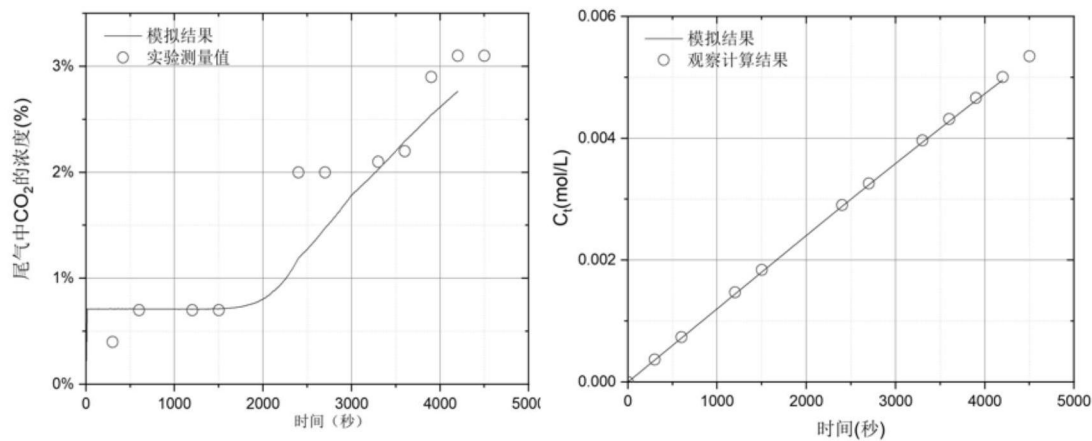


图14

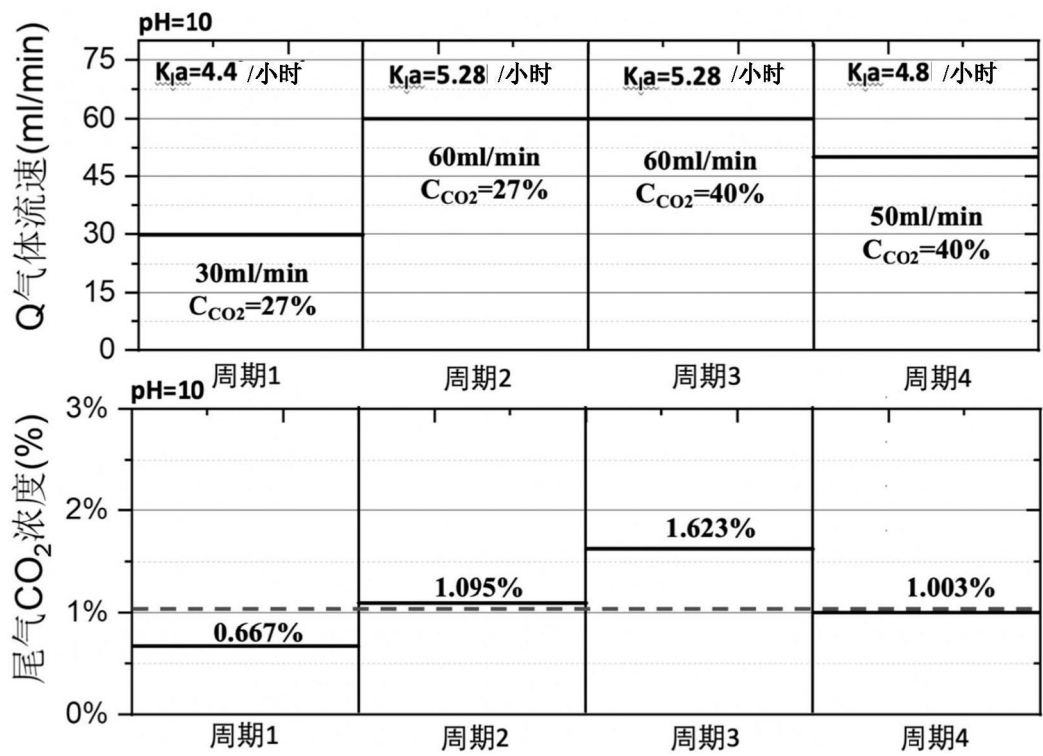


图15

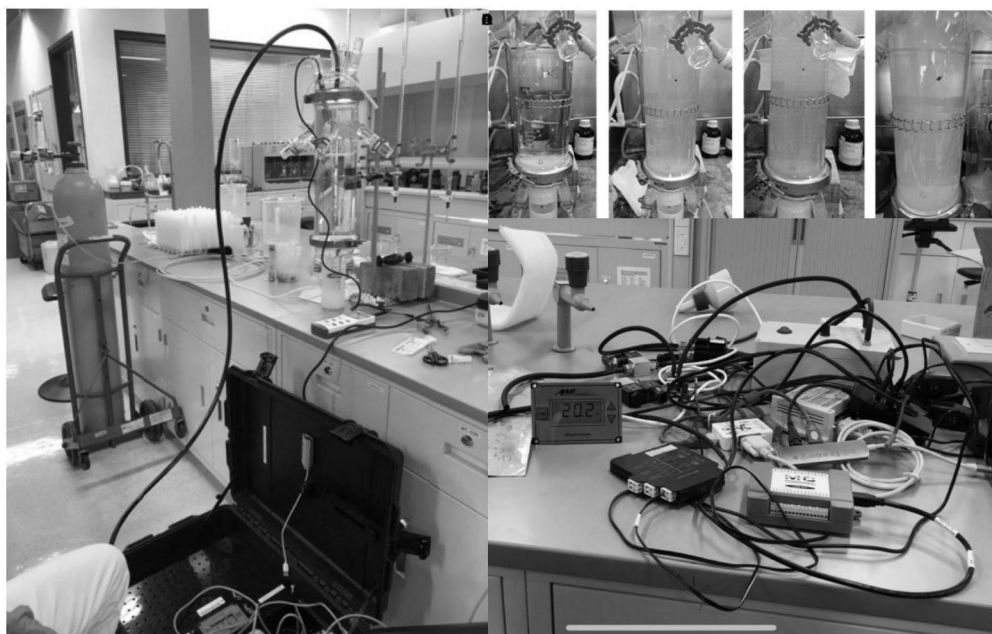


图16

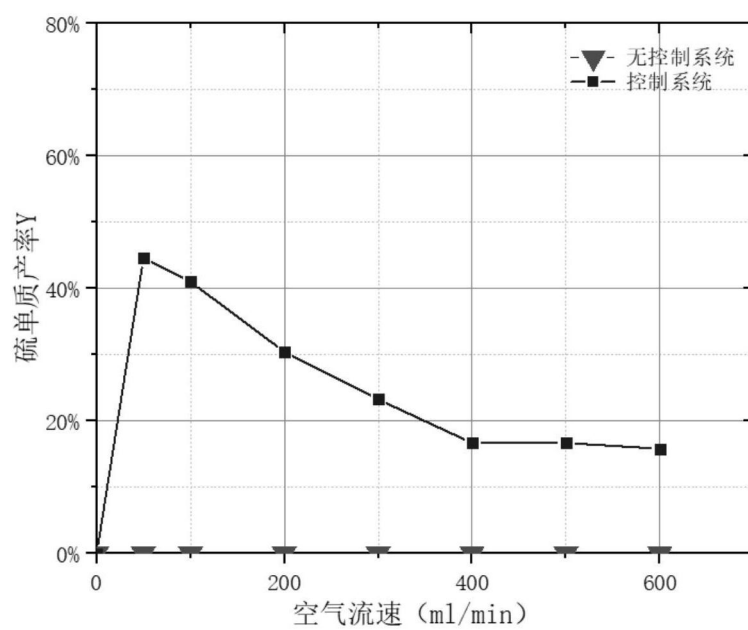


图17