

# 石灰石脱硫动力学模型的优选

(哈尔滨理工大学, 黑龙江 哈尔滨 150080) 翟忠和 靳铁林\* 李磊

**摘要:** 模拟烟气石灰石脱硫系统, 进行不同工况条件下的石灰石热解产物脱硫实验, 建立和筛选出脱硫最佳动力学模型, 由于脱硫反应过程复杂, 动力学模型的种类较多不易分辨, 本文采用序贯实验设计的方法, 以获得实验的信息量最大来安排实验点, 按后验概率最大的标准进行筛选, 获得最佳动力学模型, 为石灰石脱硫的机理研究以及炉内加钙脱硫技术提供重要的科学依据。

**关键词:** 石灰石脱硫; 序贯实验设计; 动力学模型  
后验概率

中图分类号: TQ013.2; TQ015.9

文献标识码: A

## 1 引言

我国环境保护防止大气污染已提到重要日程, 其中SO<sub>2</sub>是主要的大气环境污染物之一, 控制SO<sub>2</sub>排放量尤其重要。石灰石价格低廉、资源丰富、脱硫效果较好, 是符合中国国情的首选脱硫剂。近几年来石灰石脱硫注重在应用效果研究上, 脱硫机理研究较少, 实际上石灰石脱硫是一种较为复杂的物理化学过程, 具体的反应机理符合于哪种化学动力学模型一直存在着争议。人们也试图通过实验值与理论模型计算的残差和的大小来分辨各种动力学模型, 但由于残差的差别很小难以分辨模型的优劣。

采用序贯实验设计方法, 应用数学上信息论的知识。拟定实验设计方法和程序, 在部分实验后, 可通过设计式的计算求得使其信息量最大的下一个实验点的位置, 使得上述序贯实验变成一个数学求解问题, 通过一系列计算、逻辑判断, 并在计算机上执行, 选出最佳动力学模型, 为石灰石脱硫的机理研究及炉内加钙脱硫技术提供了科学依据。

## 2 序贯实验设计的原理及应用

传统的实验设计方法都是一次完成实验安排, 在这些实验完成以后, 再进行分析整理, 显然这样“先实验, 后整理”的工作不尽合理。序贯实验设计是从实验过程中不断的获得信息, 以求得信息量最大来安排实验点, 使实验计划不断地改变, 实验方案不断地修正, 这是一个“边实验, 边整理, 边改进”的实验设计方法。其设计计算过程见图1。

### 2.1 反应机理的备选模型

石灰石脱硫机理模型一般为动力学方程。选择和利用机理模型是研究石灰石脱硫系统的重要内容。目前, 国内外对石灰石热解产物(氧化钙)吸硫反应机理的解释各异, 研究最终得出的动力学方程也不同, 8种动力学模型作为备选模型, 列入表1。

表1 备选动力学模型

序号	动力学方程式	对应固相试样重模型	参数估计 $K = (K_0, K_1)^T$	残差平方和
1	$F_1(\alpha) = \alpha^2$	$y_1(t) = 5.9 + 8.43(K_0 + K_1 t)^{\frac{1}{2}}$	$(-0.0168, 0.0174)^T$	0.0294
2	$F_2(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$y_2(t) = 14.31 - 8.43(1 - K_0 - K_1 t)^2$	$(2.0095, -0.0050)^T$	0.0301
3	$F_3(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	$y_3(t) = 14.31 - 8.43(1 - K_0 - K_1 t)^3$	$(1.0075, 0.0035)^T$	0.0407
4	$F_4(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$	$y_4(t) = 14.31 - 8.43e^{-(K_0 + K_1 t)}$	$(-0.0286, 0.0112)^T$	0.0468
5	$F_5(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$y_5(t) = 14.31 - 8.43e^{-(K_0 + K_1 t)^{\frac{2}{3}}}$	$(0.4522, 0.0119)^T$	0.0316
6	$F_6(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2}}$	$y_6(t) = 14.31 - 8.43e^{-(K_0 + K_1 t)^2}$	$(0.1766, 0.0116)^T$	0.0431
7	$F_7(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}}$	$y_7(t) = 14.31 - 8.43e^{-(K_0 + K_1 t)^3}$	$(0.3589, 0.0094)^T$	0.1235
8	$F_8(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$	$y_8(t) = 14.31 - 8.43e^{-(K_0 + K_1 t)^4}$	$(0.4804, 0.0078)^T$	0.1516

收稿日期: 1999-12-21; \*哈尔滨第七三研究所

基金项目: 国家95攻关子专题(96-A19-02-01-02); 黑龙江省自然科学基金奖励项目(B9804)

作者简介: 翟忠和(1942-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要从事系统工程与决策支持系统的研究。

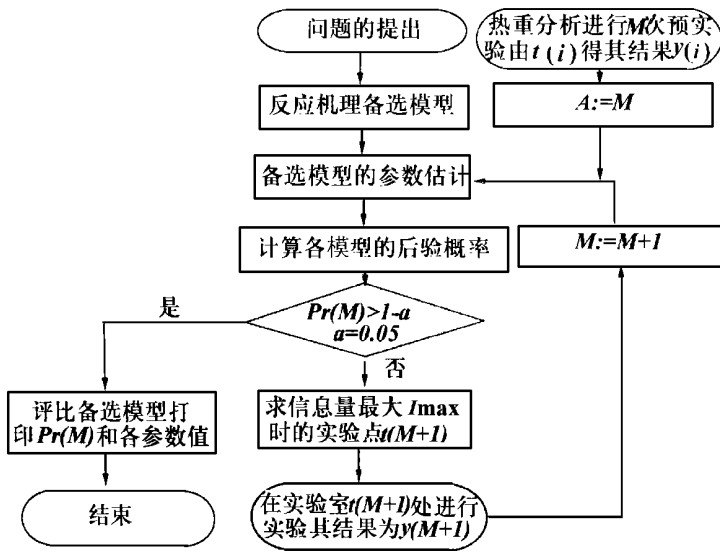


图 1 系统设计计算框图

引起预计值的方差。由于随机事件实验的结果是不肯定的，它以一定的概率分布出现，只能在其取值范围内求其数学期望后再进行评价。为此，第  $M$  次实验以后的熵  $H(M)$  (不肯定性的度量) 和第  $M+1$  次实验以后的熵  $H(M+1)$  之差为熵差 (即信息量) 可以写为：

$$I = H(M) - H(M+1) = - \sum_{r=1}^m P_r(M) \ln P_r(M) - [- \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{r=1}^m P_r(M+1) \ln P_r(M+1) q(y) dy] \quad (1)$$

式中， $M$  表示备选模型个数， $P_r(M+1)$  表示第  $M+1$  次实验后，模型  $r$  正确的概率。 $P_r(M+1)$  可以通过 Bayes 定理来计算：

$$P_r(M+1) = \frac{P_r(M) P_r(y(M+1))}{\sum_{r=1}^m P_r(M) P_r(y(M+1))} \quad (2)$$

$q(y)$  为全概率，可用下式计算：

$$q(y) = \sum_{r=1}^m P_r(M) P_r(y(M+1)) \quad (3)$$

经化简式(1)为：

$$I = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^m \sum_{s<r}^m P_r(M) P_s(M) [ \frac{(\sigma_r^2 - \sigma_s^2)^2}{(\sigma_y^2 + \sigma_r^2)(\sigma_y^2 + \sigma_s^2)} + (y_r^*(M+1) - y_s^*(M+1))^2 (\frac{1}{\sigma_y^2 + \sigma_r^2} + \frac{1}{\sigma_y^2 + \sigma_s^2}) ] \quad (4)$$

由式(4)是求信息  $I$  最大的实验点  $t(M+1)$ ，即为模型筛选序贯实验设计式。

具体步骤如下：

(1) 进行一组预实验，时间  $t(\text{min}) \in [0, 35]$ ，以 5(min) 的等间隔选取 8 个实验点，得到观察值  $y(i) (i = 1, 2, \dots, 8)$ ；

(2) 估计实验误差方差  $\sigma_y^2$  来代替  $\sigma_y^2$ ；

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (y(i) - \bar{y})^2}{n - 1} \quad (5)$$

(3) 用网格法粗估计给定模型的初始参数值  $K_r^{(0)} = (K_{0r}^{(0)}, K_{1r}^{(0)})^T (r = 1, 2, \dots, 8)$ ，再根据预实验结果用单纯形法精估求得各个模型的参数  $K_r = (K_{0r}, K_{1r})^T (r = 1, 2, \dots, 8)$

(4) 计算各个模型在  $M$  次实验后的  $P_r$  (参数协方差矩阵) 和  $\sigma_r^2$ ；

$$P_r = [ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M (\frac{\partial y_i}{\partial K_r})_{K_r}^T (\frac{\partial y_i}{\partial K_r})_{K_r} ]^{-1} (r = 1, 2, \dots, 8) \quad (6)$$

表中  $\alpha = \frac{7}{10} \left[ \frac{y(t) - y_0}{y_0} \right] \times 100\%$  为转换率， $t \in [0, 60]$  为时间 (min)， $K_0, K_1$  为参数， $y_0$  为煅烧后的热解固相产物重 (5.9 mg)， $y(t)$  为  $t$  时刻吸硫后的固相试样重 (mg)，由理论证明  $F(\alpha)$  与时间呈线性关系，即  $F(\alpha) = K_0 + K_1 t$ ，经过代换可以写出  $F(\alpha)$  对应的  $y(t)$  表达式列于表 1。

模拟烟气石灰石脱硫各种工况条件下的实验，以其中 950 °C 恒温工况条件为例给以说明动力学模型的优选过程。通过 8 次预实验，并进行参数估计及残差平方和计算列于表 1，由于这些模型的残差平方和相差很小，不易分辨，给模型筛选带来困难，故采用序贯实验设计的方法来进一步筛选模型。

## 2.2 序贯实验设计的原理及应用

精确的实验数据，加上统计分析方法，可以提高模型的筛选和鉴别能力，实践证明有时单靠已知实验点是不足以区分模型的，为了筛选模型必须进行很好的实验设计。

由序贯实验设计按最小体积判别设计 (MVD) 来对 8 个备选模型进行筛选。设  $P_r(M)$  表示在  $M$  个实验点后，模型  $r$  可能正确的概率 ( $r = 1, 2, 3 \dots 8$ )， $y(M+1)$  是在  $t(M+1)$  出的实验观察值，且  $y(M+1) \sim N(y(M+1), \sigma_y)$ ， $\hat{y}_r(M+1)$  是其模型预计值。

如果模型  $r$  是正确的，则  $E(y(M+1) - \hat{y}_r(M+1)) = 0$ ，可以认为  $y(M+1) \sim N(\hat{y}_r(M+1), \sigma_y^2 + \sigma_r^2)$ ，其中  $\sigma_y^2$  是实验观察值  $y$  本身的实验误差的方差， $\sigma_r^2$  是由模型  $r$  中估计参数偏离真值参数所

$$\sigma_r^2 = \left(\frac{\partial y_r}{\partial K_r}\right) P_r \left(\frac{\partial y_r}{\partial K_r}\right)^T \quad (r = 1, 2, \dots, 8) \quad (7)$$

(5) 估计在第  $M$  次实验后, 模型  $r$  可能正确的概率  $P_r(M)$  ( $r = 1, 2, \dots, 8$ )。当无任何先验信息时,

可令  $P_1(M) = P_2(M) = \dots = P_r(M) = \frac{1}{8}$ ;

(6) 用单纯形法在实验可行域内, 求  $I_{\max}$  处的  $t(M+1)$ ;

(7) 在  $t(M+1)$  点进行实验, 得其观察值  $y(M+1)$ ;

(8) 根据  $M+1$  个实验点, 重新计算各个模型的参数  $K_r(M+1)$  及  $P_r, P_r(M+1)$ ;

(9) 如果第  $r$  个模型的  $P_r(M+1) > 1 - \alpha$  ( $\alpha$  为置信水平, 本文  $\alpha = 0.05$ ), 则认为模型  $r$  是正确的, 否则令  $M := M+1$  返回(6);

关于模型筛选计算的结果见表 1。

### 3 模型的优选结果

由表 1, 通过 8 次预实验的观察值与各个模型的残差平方和相差甚微, 不能明确地排除哪一个模型, 用上述序贯实验的方法, 按  $I_{\max}$  选择设计实验点的位置, 共设计了 6 个实验点, 使  $P_2(14) = 0.9512$ , 说明总计进行 14 次实验, 模型 2 正确的概率明显高于其它各模型, 因此选择模型 2 为石灰石脱硫机理的动力学模型最为合适。具体筛选的个性指标对比

情况由表 2 列出。

表 2 序贯实验设计筛选模型结果

模型 序号	模型参数 $K = (K_0, K_1)^T$	残差 平方和	$R$ 相关系数	$F$ 检验值	后验概率 $P_r$
1	$(-0.0115, 0.0170)^T$	0.1658	0.9960	5775.68	$2.5 \times 10^{-19}$
2	$(2.0098, -0.0049)^T$	0.0777	0.9981	123.55	0.9512
3	$(-0.0800, 0.0034)^T$	0.0912	0.9978	105.24	0.0488
4	$(-0.0322, 0.0113)^T$	0.1795	0.9957	5333.76	$7.9 \times 10^{-7}$
5	$(0.0684, 0.0120)^T$	0.2770	0.9934	3448.36	$1.3 \times 10^{-20}$
6	$(0.1898, 0.0110)^T$	0.7239	0.9827	1305.40	$3.7 \times 10^{-26}$
7	$(0.3742, 0.0089)^T$	1.3246	0.9683	703.17	$1.2 \times 10^{-51}$
8	$(0.4949, 0.0073)^T$	1.6694	0.9601	533.70	$1.8 \times 10^{-66}$

由表 2, 从相关系数  $R$ 、 $F$  检验值及残差平方和很难选出最佳模型, 从后验概率来考虑, 模型 2 明显大于其他模型, 故从 8 个备选模型中选取模型 2 为最佳。这是常用传统的统计量进行判别无法实现的。由于最佳机理模型的确定, 它对石灰石脱硫机理的深入研究以及实际工程中炉内加钙脱硫效率的提高有着重要意义。

### 参考文献

[1] 朱中南, 戴迎春. 化工数据处理预实验设计. 北京: 烃加工出版社, 1989.  
 [2] 张翠宝. 石灰石脱硫特性的评估准则. 大气污染防治技术研究, 北京: 科技出版社, 1993.  
 [3] 徐士良. C 语言算法程序集. 北京: 清华大学出版社, 1996.  
 [4] 黎志成. 管理系统模拟. 北京: 清华大学出版社, 1989.

(渠 源 编辑)

国产引进型 600 MW 锅炉过热器顶棚包墙系统的改进 = **The Improvement of a Boiler Superheater-roof Enclosure-wall System for an Imported Technology-based Domestic-made 600 MW Boiler** [刊, 汉] / Yu Hong, Qu Guobin, Yuan Meiyuan (Harbin Boiler Co. Ltd.) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2000, 15(2). — 142 ~ 144

A comparison was conducted of several versions of superheater-roof enclosure-wall system for a 600 MW boiler. On this basis proposed are some measures to decrease the steel consumption and flow resistance of the system as well as to ensure its operation reliability. **Key words:** boiler, roof enclosure-wall, superheater, flow resistance, improvement

无电晕式高温高压电除尘器阴极电发射特性试验研究 = **Experimental Study of the Cathode Electron-emission Characteristics of an Electron-emission Type High-temperature and High-pressure Electrical Precipitator** [刊, 汉] / Gu Zhongzhu, Wei Qidong, Yang Yaping, et al (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2000, 15(2). — 145 ~ 147

An experimental study was conducted under the condition of different temperatures, pressures and voltages with respect to a cathode material already developed. The results of study show that the temperature, pressure and voltage can exercise an influence on emission current to various degrees. Under a high temperature greater than 800 °C the current density resulting from the thermal emission of the cathode material is at least one order of magnitude higher than that obtained through a corona mode. The emission electrode features a fairly good stability and is fit for long-term use under a high temperature and pressure. The corona-absence type of electrical precipitator boasts a high dust-removal effectiveness under a high-temperature and high-pressure environment. **Key words:** corona, high temperature and high pressure, cathode, electrical precipitator, emission current

石灰石脱硫动力学模型的优选 = **The Optimal Selection of a Limestone Desulfurization Dynamics Model** [刊, 汉] / Zhai Zhonghe, Li Le (Harbin University of Science & Technology), Jin Tielin (Harbin No.703 Research Institute) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2000, 15(2). — 148 ~ 150

The simulation of a limestone desulfurization system is conducted along with a desulfurization experiment of limestone heat-decomposition products under various operating conditions. As a result, set up and selected is an optimum desulfurization dynamics model. Due to a complicated process of the desulfurization reaction there exist a relatively great variety of such dynamics models which are difficult to be differentiated. In the present paper a sequential-order experimental design method has been introduced to acquire a maximum quantity of experimental information and arrange on this basis the experimental points. By performing a screening-selection according to a standard of maximum posterior probability an optimum dynamics model was acquired. Such a model can provide an important scientific basis for the study of the limestone desulfurization mechanism and the desulfurization techniques based on a calcium-injection in a boiler. **Key words:** limestone desulfurization, sequential-order experimental design, dynamics model, posterior probability

正弯叶片降低叶栅内部损失的数值模拟 = **Numerical Simulation of the Decrease of Internal Losses in a Cascade with Positively-Curved Blades** [刊, 汉] / Wang Songtao, Wang Meng, Feng Guotai, Wang Zhongqi (Harbin Institute of Technology) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2000, 15(2). — 151— 152

The calculation results of a straight and a positively-curved blade flow field show that the positively-curved blades can create in the flow passage, especially at the suction side surface, a “C” shaped static-pressure distribution. The latter effectively suppresses radial secondary flows. Moreover, the abatement of a transverse pressure gradi-