

# 湿法烟气脱硫系统中 ALS 式氧化装置性能的试验研究

朱群益, 钱林峰, 杜 谦, 赛俊聪

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 采用通气式搅拌釜模拟湿法烟气脱硫系统中搅拌器和空气喷枪组合(ALS)式氧化装置, 进行了曝气器开孔方向、开孔直径(0.5~1.5 mm)、搅拌转速(150~350 r/min)和表观气速( $0.8 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$  m/s)等因素对 ALS 式氧化装置氧化性能影响的试验研究。结果表明, 曝气器开孔方向、开孔直径对氧化速率的影响较小; 随着搅拌转速、表观气速的增加, 氧化速率增加, 但当表观气速增大到一定值后, 氧化速率增加的趋势减缓。采用双膜模型对氧化速率进行了理论分析及计算, 计算结果与试验结果吻合较好。

**关键词:** ALS 式氧化装置; 氧化性能

中图分类号: TK223.23 文献标识码: A

## 1 引言

石灰石湿法烟气脱硫技术(WFGD)得到了广泛的应用, 其中就地强制氧化的湿法烟气脱硫在 WFGD 中占主导地位, 即将氧化系统组合在脱硫塔底的浆池内。根据空气导入和分散方式不同有多种强制氧化方式, 其中常用的有: 固定式空气喷射器, 搅拌器和空气喷枪组合式(agitator air lance assembly, ALS)等。本文拟对 ALS 式强制氧化装置的氧化性能进行试验研究。

## 2 氧化槽中的气液反应

氧化槽内有氧气溶解、石灰石溶解、亚硫酸钙氧化、石膏结晶等过程。pH 值变化时, 四价硫  $S_{IV}$  在溶液中存在形式的摩尔浓度份额不同<sup>[1~2]</sup>, pH < 5 时,  $S_{IV}$  以亚硫酸氢根  $HSO_3^-$  形式存在; pH > 9 时,  $S_{IV}$  以亚硫酸根  $SO_3^{2-}$  形式存在。实际氧化槽中 pH 值为 5 左右, 所以  $S_{IV}$  主要以  $HSO_3^-$  的形式存在。

液相中亚硫酸盐的氧化过程相当复杂,  $HSO_3^-$  或  $SO_3^{2-}$  的氧化是一个中慢速反应, 受两方面因素影响, 一是本征动力学因素, 如反应物浓度、温度、pH 值和催化剂的浓度等; 二是传质因素, 如气、液传质过程, 所以反应跨越了动力学区和传质控制区。石

灰石中含有杂质, 其对化学反应的影响很大, 如金属离子  $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  等能使反应速率大大加快<sup>[3]</sup>。

## 3 试验装置及试验方法

### 3.1 试验装置

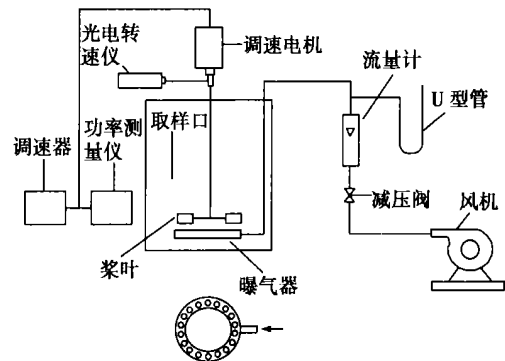


图 1 试验装置图

试验装置如图 1, ALS 式氧化装置设计见文献[4~5]。氧化槽为圆柱型, 内径为 300 mm, 高为 400 mm, 试验时, 实际持液高度为 300 mm; 直叶搅拌桨叶, 桨叶直径为槽内径的 1/3; 圆环式曝气器, 直径为 80 mm; 曝气器均匀开孔, 孔径( $d_k$ )分别为 0.5、1.0 及 1.5 mm, 孔距为 15 mm。为防止浆液打漩, 在氧化槽的内壁上装有四个挡板, 挡板宽度约为槽径的 1/10, 相邻两个之间呈  $90^\circ$ 。

压缩空气经减压阀后进入曝气器, 用转子流量计测量曝气量; 搅拌电机调速范围 0~360 r/min, 由光电转速仪测量搅拌转速。

### 3.2 试验方法

用不同试验条件下  $SO_3^{2-}$  的氧化速率来反应氧化槽的性能。为简化试验, 采用蒸馏水溶解亚硫酸钠得到的气液两相体系来代替实际氧化槽中的亚硫酸氢钙的气固液三相体系。

试验时, 先打开搅拌装置, 将转速调至最大, 加入化学纯亚硫酸钠, 待亚硫酸钠完全溶解后, 关闭搅

拌器,采用碘当量滴定法测量  $\text{SO}_3^{2-}$  的浓度。然后打开空气压缩机,先将空气通过三通排入大气,当流量调到试验所需的值后,将空气引入氧化槽,同时打开搅拌器,调节转速至所需范围,并记录时间。

试验中,温度和 pH 值需要相对恒定,且溶液的  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度应控制在传质控制区,以防止溶液浓度偏小时氧化速率随  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的变化而变化。滴定过程对试验结果有很大影响。由于  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化速率较慢,所以每次取样时,  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度变化较少。由此分析可知,试验都在传质控制区内进行,为减少误差,每个工况下,每隔 10 min 取样一次,连续取样 3 次,并进行滴定,得到  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度变化的平均值,由此值及时间间隔,可以得到氧化速率。

## 4 试验结果及讨论

### 4.1 $\text{SO}_3^{2-}$ 氧化反应传质控制区的确定

图 2 为室温下 ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化反应传质区的测定。曝气量 ( $Q_G$ ) 分别为 1.0、2.0  $\text{m}^3/\text{h}$ ,  $d_k$  为 1.0 mm; 搅拌转速 ( $N$ ) 为 330  $\text{r}/\text{min}$ 。可见,在动力学控制区,氧化速率随着  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的增加而增加,当

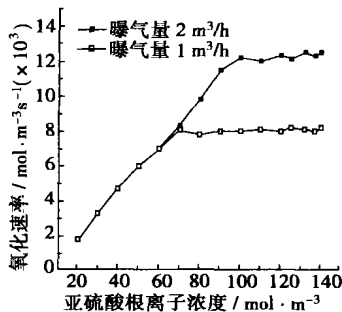


图 2 传质控制区的测定

$\text{SO}_3^{2-}$  浓度达到一定值后,反应速率随  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的增加趋于平缓,进入传质控制区。由试验可知,在不同试验条件下,进入传质控制区所需的  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度也有所变化。

当溶液中存在某些金属离子,如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等,对  $\text{SO}_3^{2-}$  的氧化速率有很大影响。图 3 为溶液中加入  $\text{Mn}^{2+}$  时氧化速率的变化,  $Q_G$  为 1.0  $\text{m}^3/\text{h}$ ,  $d_k$  为 1.0 mm,  $N$  为 330  $\text{r}/\text{min}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度为 10  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。可见,在动力学反应区,反应速率受催化剂影响很大,进入传质控制区,氧化速率基本没有变化,实际上,催化剂的存在就是加大了传质控制区域,使之在较低浓度时有较高的氧化速率。

本试验中,  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度均大于 100  $\text{mol}/\text{m}^3$ , 因此试验都在传质控制区内进行。

### 4.2 开孔方向对氧化速率的影响

开孔方向不同时,会影响曝气器附近气液两相

流场的分布,对氧化性能有一定的影响,采用三种开孔方向,垂直向上、垂直向下及两侧水平开孔,进行了开孔方向对氧化速率影响的试验。试验中  $Q_G$  为 1.0  $\text{m}^3/\text{h}$ ,  $d_k$  为 1.0 mm,  $N$  为 330  $\text{r}/\text{min}$ ; 前两种开孔方向,孔间距为 15 mm; 两侧水平开孔时,孔间距为 30 mm。试验观察到,在不同的开孔方向下,气泡形成后都是迅速向上运动,喷射深度不大,由试验结果可知(试验结果略),开孔方向对氧化性能的影响很小,可以忽略,但开孔方向为垂直向下或两侧水平时,可有效地避免小孔堵塞。

### 4.3 曝气器开孔孔径对氧化速率的影响

图 4 为开孔孔径对氧化速率的影响。  $N$  为 280  $\text{r}/\text{min}$ ,  $d_k$  为 0.5、1.0、1.5 mm, 垂直向下开孔。由图可见,  $d_k$  为 0.5 mm 时,当空气流量较小时,氧化速率较高,这是由于孔径较小,气泡直径较小,分散均匀,随着曝气量的增加,孔径对氧化速率的影响减小。

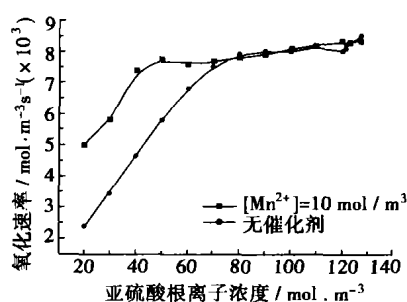


图 3  $\text{Mn}^{2+}$  催化剂对氧化速率的影响

实际氧化装置中,气泡平均直径受  $d_k$  的影响较小,主要取决于搅拌功率<sup>[5]</sup>,因此  $d_k$  可大一些,可有效地避免小孔堵塞。

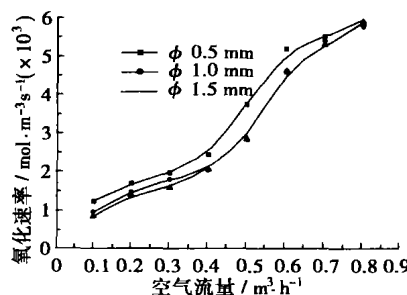


图 4 孔径对氧化速率的影响

### 4.4 表观气速及搅拌转速对氧化速率的影响

表观气速  $V_G$  ( $\text{m}/\text{s}$ ) 是气液反应中一个很重要的参数:

$$V_G = Q_G / A_t \tag{1}$$

式中:  $Q_G$  — 曝气量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;

$A_t$  — 氧化槽截面积,  $\text{m}^2$ 。

$V_G$  和  $N$  共同决定了氧化槽中的气液分散状态。

图 5 为改变  $Q_G$  及  $N$  时氧化速率的变化,  $d_k$  为 1.0 mm; 图 6 为  $V_G$  对氧化速率的影响,  $N$  为 300  $\text{r}/\text{min}$ ,  $d_k$  为 1.0 mm。可见,随着  $N$  及  $V_G$  增加,氧化速率增加,这是由于增强了液体扰动,气泡直径减小,气泡

分散效果变好, 增加了气、液传质面积。由图 6 可知, 当  $V_G < 0.004$  m/s 时, 氧化速率随  $V_G$  的增大而迅速加快, 当  $V_G > 0.004$  m/s 时, 氧化速率变化趋于平缓。这是由于在一定的搅拌转速下, 随着  $V_G$  增大, 局部成气泛状态, 一部分气体未得到有效的分散; 另外, 由于氧化槽中气含量增大, 搅拌输入功率相对减小, 气液传质面积增幅变小。

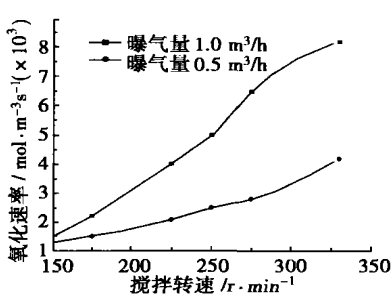


图 5 搅拌转速对氧化速率的影响

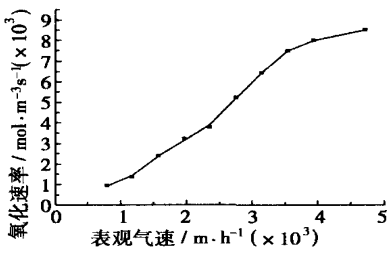


图 6 表观气速对氧化速率的影响

$V_G$  在氧化槽放大时是一个很重要的参数, 设计氧化槽时,  $V_G$  和搅拌功率的选取要相互匹配, 由试验可知,  $V_G$  过大、搅拌功率过小时, 气液分散均匀性变差, 氧化效率低; 同样,  $V_G$  过小、搅拌功率过大时, 氧化速率也较低。

### 5 理论计算与试验结果的比较

采用双膜模型, 则  $SO_3^{2-}$  氧化反应可分成三个过程: 氧气由气相主体进入气膜, 由气膜穿过气液界面进入液膜及由液膜进入液相主体, 最后完成氧化反应。由于氧气难溶于水, 所以阻力主要集中在氧气由液膜进入液相主体。

$SO_3^{2-}$  氧化反应:



$SO_3^{2-}$  氧化反应速率  $R$  ( $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$ ) 为:

$$R = 2k_L a (C_i - C_L) \quad (3)$$

式中:  $k_L$ —传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $a$ —气液传质面积,  $\text{m}^2$ ;  $C_i$ —相界面处氧浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $C_L$ —液相主体氧浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

根据 Hickman 经验公式<sup>[5]</sup>:

$$k_L a = 0.046 (P/V_L)^{0.47} V_G^{0.87} \quad (4)$$

$$P = P_G + P_A \quad (5)$$

式(4)、式(5)中,  $P$ —功率,  $W$ ;  $P_G$ —通气后的搅拌功率,  $W$ ;  $P_A$ —通气时的气体膨胀功耗,  $W$ ;  $V_L$ —浆液体积,  $\text{m}^3$ 。

20 °C 时氧气在水中的溶解度约为  $0.01 \text{ kg}/\text{m}^3$ , 即  $C_i$  可取为  $0.01 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。由于反应在传质控制区内完成, 计算时可假定亚硫酸钠水溶液中的氧浓度为零, 则:

$$R = 2k_L a C_i \quad (6)$$

氧化速率可由式(1)~式(6)计算得出, 当曝气量为  $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ , 改变搅拌转速, 理论计算与试验结果的比较见表 1。可见, 理论计算值能较好地预测试验结果。

表 1 理论计算与试验结果的比较

$R/\text{mol}^3 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$N/\text{r}^{\circ} \text{min}^{-1}$		
	250	300	330
计算值	$5.4 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$
试验值	$4.7 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$	$8.2 \times 10^{-3}$

### 6 结 论

(1) 曝气器开孔方向、开孔直径对氧化装置的氧化性能影响较小。

(2) 搅拌转速、表观气速增加时, 氧化速率增加; 当表观气速增大到一定值后, 氧化速率增加的趋势减缓。设计时搅拌转速和搅拌功率的选取要相互匹配, 搅拌转速过大、搅拌功率过小时, 气液分散均匀性变差, 氧化效率低; 同样, 搅拌转速过小、搅拌功率过大时, 氧化速率也较低。

(3) 采用双膜模型对氧化速率进行了理论分析及计算, 计算结果与试验结果吻合较好。

#### 参考文献:

[1] LINEK V, VACEK. Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas-liquid contactors[J]. *Chemical Engineering Science*. 1981, 36(3): 1747-1768

[2] LANCIA A. Calcium bisulfite oxidation rate in the wet limestone gypsum flue gas desulfurization process[J]. *Environ Sci Tech*. 1999, 33: 1931-1935.

[3] LANCIA A, MUSMARRA D. Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process[J]. *Chemical Engineering Science*. 1999, 54(4): 3019-3026.

[4] LU W, SHIN-JON J. Flooding and pumping capacity of disk-type turbines in aerated stirred tanks[J]. *Chemical Engineering Science*. 1989, 44(2): 333-342

[5] 王 凯, 冯连芳. 混合设备设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.

abatic combustion.

煤粉气流强迫点火特性试验研究= **Experimental Investigation of the Characteristics of Forced Ignition by Pulverized Coal-air Flows** [刊, 汉] / GU Zhong-zhu (Power Engineering Institute under the Nanjing Normal University, Nanjing, China, Post Code: 210042), WANG Zhi-bin (Jiangsu Provincial Electric Power Design Institute, Nanjing, China, Post Code: 210092), ZHANG Yong-lian (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Combustion and Power Generation Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 389 ~ 391.

On a small-sized combustion test rig for pulverized coal an experimental investigation was performed of the forced ignition characteristics of two types of pulverized coal-air flow under different conditions. The results of the investigation indicate that in case of igniting pulverized coal-air flows by torches there exists an optimum ignition speed corresponding to the minimum concentration of the pulverized coal. The pulverized coal-air flow ignition limit is mainly influenced by such parameters as initial temperature, ignition source temperature, coal rank and the fineness of the pulverized coal. The enhancement of the initial temperature of the pulverized coal-air flow, the ignition source temperature and the fineness of the pulverized coal can all widen the range of ignition. It is relatively easy to ignite coal with a high volatile content. Under the same conditions it is easier to ignite a straight pulverized coal-air flow than a swirling one. **Key words:** pulverized coal-air flow, ignition, ignition limit.

燃油烟管蒸汽锅炉热力设计优化数学模型的研究= **A Study of a Mathematical Model of Optimized Thermodynamic Design for an Oil-fired Smoke-tube Steam Boiler** [刊, 汉] / SONG Zheng-chang, GAO Jian-kang (College of Electro-mechanical Engineering under the China University of Mining Engineering, Xuzhou, China, Post Code: 211672) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 392 ~ 394, 432.

To optimize the thermodynamic design of an oil-fired smoke-tube steam boiler, optimized independent variables, relevant variables and objective functions were analyzed and determined on the basis of a thermal equipment optimization theory. In connection with a thermodynamic design process the intermediate variables in the objective functions were solved. The constraint conditions of optimization were determined and a complete mathematical model of optimization was set up. Furthermore, a computer program was prepared to solve the mathematical model. The results of optimization of a typical oil-fired smoke-tube boiler indicate that the optimization model and the computer program for mathematical solution are effective and practical for engineering applications. **Key words:** oil-fired boiler, thermodynamic design optimization, mathematical model, computer program.

湿法烟气脱硫系统中 ALS 式氧化装置性能的试验研究= **Experimental Study of the Performance of a ALS (Air Lance Assembly) Type Oxidation Device Used in a Wet Flue Gas Desulfurization System** [刊, 汉] / ZHU Qun-yi, QIAN Lin-feng, DU Qian, et al (College of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 395 ~ 397.

An oxidation device composed of an agitator and air lance assembly (ALS) and installed in a wet flue-gas desulfurization system underwent a simulation by using an aeration type of stirring reactor. An experimental study was conducted of the influence on oxidation performance of the ALS type oxidation device exercised by such factors as the hole opening direction and hole diameter (0.5 - 1.5 mm) of a sparger, stirring speed (150 - 350 r/min), apparent air velocity ( $0.8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$  m/s), etc. The results of the study indicate that the hole opening direction and the hole diameter of the sparger has a relatively small influence on the oxidation rate. With an increase in stirring speed and the apparent air velocity there will be an increase in oxidation speed. However, when the apparent air speed increased to a certain value, the oxidation rate increase tends to slow down. A theoretical analysis and calculation was conducted by using a two-film model. The calculation results are in relatively good agreement with test results. **Key words:** oxidation device of the air lance assembly type, oxidation performance.