



移动扫码阅读

阮志勇,黎柳升,陈阳,等.烧结烟气氨法脱硫副产物氧化系统的优化研究[J].能源环境保护,2020,34(1):54-59.

RUAN Zhiyong, LI Liusheng, CHEN Yang, et al. Study on optimization of the oxidation system for the byproduct of ammonia-based desulfurization of sintering flue gas[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 54-59.

烧结烟气氨法脱硫副产物氧化系统的优化研究

阮志勇¹,黎柳升²,陈阳²,韦晋科²,蒋进³,春铁军³,贾勇^{3,*}

(1.广西柳州钢铁集团有限公司技术中心,广西柳州 545002;2.广西柳州钢铁集团有限公司烧结厂,广西柳州 545002;3.冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室,安徽工业大学,安徽马鞍山 243032)

摘要:柳钢 1[#]360 m²烧结机氨法脱硫系统正四价硫氧化率低,易造成硫酸铵产率低及气溶胶二次污染等问题。在正四价硫氧化动力学研究的基础上,结合氨法脱硫工艺特点建立喷淋塔底部持液槽正四价硫氧化系统的数学模型。利用该模型对喷淋塔底部持液槽内正四价硫的氧化过程进行数值模拟,计算不同空气量、总硫浓度和 pH 值等工艺条件对正四价硫的影响规律。根据计算结果对柳钢 1[#]360 m²烧结机氨法脱硫正四价硫氧化系统进行改造,通过空气鼓风实现正四价硫的强制氧化。系统改造后的运行结果表明,正四价硫的氧化率为 94.3%~97.8%,氨法脱硫系统运行的稳定性和经济性得以提高。

关键词:氨;脱硫;正四价硫;氧化;模型

中图分类号:X701.3

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0054-06

Study on optimization of the oxidation system for the byproduct of ammonia-based desulfurization of sintering flue gas

RUAN Zhiyong¹, LI Liusheng², CHEN Yang², WEI Jinke², JIANG Jin³, CHUN Tiejun³, JIA Yong^{3,*}

(1. Guangxi Liuzhou Iron and Steel Group Company Limited, Technology Center, Liuzhou 545002, China;

2. Guangxi Liuzhou Iron and Steel Group Company Limited, Sintering Plant, Liuzhou 545002, China;

3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The low oxidation rate of positive tetravalent sulfur in the ammonia desulfurization system of 1[#] 360 m² sintering machine in Liuzhou Iron and Steel Co., Ltd., causes low ammonia sulfate production and aerosol secondary pollution. A mathematical model of positive tetravalent sulfur oxidation in the liquid holding tank was established based on the dynamic theory of positive tetravalent sulfur combining the characteristics of ammonia desulfurization process. This model is used to simulate the oxidation process of positive tetravalent sulfur, and to evaluate the influences of oxidized air, total sulfur concentration and pH value on the oxidation rate of positive tetravalent sulfur. The calculation results can provide theoretical reference for reforming the process of positive tetravalent sulfur oxidation in the ammonia desulfurization system. The forced oxidation of positive tetravalent sulfur was realized by air blast. The operation results showed that the oxidation rate of positive tetravalent sulfur was 94.3% to 97.8%, and the stability and economic benefit was improved.

Key Words: Ammonia; Desulfurization; Tetravalent Sulfur; Oxidation; Model

收稿日期:2019-09-04

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0601805)

第一作者简介:阮志勇(1971-),男,广西柳州人,博士,教授级高工,主要研究方向为大气污染控制技术。E-mail:lguanzhiyong@sina.com

通讯作者简介:贾勇(1982-),男,湖南常德人,博士,副教授,主要研究方向为大气污染控制技术。E-mail:jjayong2000@163.com

0 引言

钢铁工业烟气是除燃煤烟气外的又一主要 SO_2 排放源^[1]。烟气脱硫是控制 SO_2 排放的有效手段,其中氨法脱硫以氨 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为脱硫剂吸收烟气中的 SO_2 ,在控制 SO_2 污染的同时可实现硫资源的回收,应用前景广阔^[2-6]。柳钢 1#360 m^2 烧结机脱硫采用氨法脱硫技术,利用焦化厂副产物氨为脱硫剂吸收烟气中的 SO_2 ,实现以废治废。新出台的《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662—2012)^[7] 和《钢铁企业超低排放改造工作方案(征求意见稿)》等标准对钢铁烧结烟气中 SO_2 、颗粒物等污染物的排放浓度限值有了更为严格的规定。柳钢氨法脱硫系统建成于 2007 年,尽管脱硫效率能够满足当前的排放标准,但是喷淋塔底部的持液槽未设置空气鼓泡氧化系统,脱硫副产物正四价硫 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3) 的氧化率不高(约 70%)。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_4HSO_3 的热稳定性较差,分解温度约 60~70 $^\circ\text{C}$,当循环喷淋浆液在吸收区与热烟气接触时,液相中的正四价硫受热分解成为 SO_2 和 NH_3 ,一方面造成脱硫效率和硫酸铵产率的下降,另一方面 SO_2 、 NH_3 和水蒸气在净烟气中反应生成气溶胶颗粒,形成二次污染。因此,对柳钢 1#360 m^2 烧结机配套的氨法脱硫正四价硫氧化系统进行改造,是提高该氨法脱硫系统运行稳定性及抑制气溶胶逃逸的关键。

为了防止液相中颗粒物沉积,柳钢烧结烟气氨法脱硫系统的喷淋塔底部持液槽中设有脉冲悬浮管,在此脉冲悬浮管的基础上增设氧化风机即可实现副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_4HSO_3 的强制氧化。氨法脱硫副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 和 NH_4HSO_3 的氧化受氧化空气量、浆液 pH 值、浆液浓度和停留时间等因素的综合影响。课题组前期结合氨法脱硫工艺特点,对正四价硫氧化动力学过程进行了实验研究,建立了正四价硫氧化动力学方程,明确了各主要因素对正四价硫氧化速率的影响规律^[8]。另外,为了推进氨法脱硫正四价硫氧化系统设计和运行的精确化控制,建立了氨法脱硫持液槽正四价硫的数学模型,计算不同正四价硫浓度、总硫浓度、停留时间和氧化空气量等条件下正四价硫的氧化率^[9-10]。

因此,本文在前期氨法脱硫正四价硫氧化动力学研究的基础上^[8-11],建立了数学模型对柳钢

1#360 m^2 烧结机配套的氨法脱硫系统正四价硫氧化过程进行数值模拟,为氨法脱硫正四价硫氧化系统的改造和运行提供理论和技术基础。

1 柳钢 1#360 m^2 烧结烟气氨法脱硫系统

柳钢 1#360 m^2 烧结机配套建设的氨法脱硫系统由预洗涤塔和喷淋吸收塔组成。烧结烟气从顶部进入预洗涤塔并与喷淋而下的浆液顺流接触,浆液与热烟气发生热量交换而被蒸发、浓缩,烟气温从 100~140 $^\circ\text{C}$ 下降至 55~70 $^\circ\text{C}$,降温后的烟气接着进入喷淋吸收塔并折转向上与喷淋而下的浆液逆流接触,烟气中的 SO_2 被吸收进入液相,净烟气经除雾后排入大气,吸收了 SO_2 的浆液落入喷淋塔底部的持液槽。柳钢 1#360 m^2 烧结烟气氨法脱硫系统主要结构和运行参数如表 1 所示。

表 1 柳钢 1#360 m^2 烧结烟气氨法脱硫系统主要结构和运行参数

参数	预洗涤塔	喷淋吸收塔
直径(m)	12.0	14.8
喷淋量(m^3/h)	1 150	1 600
液位(m)	5~6	6~7
密度(g/cm^3)	1.14	1.08
pH	3~4	5~6
烟气流(Nm^3/h)	140×10^4	140×10^4

2 数学模型

2.1 模型假设

- (1) 持液槽液相中离子均匀混合;
- (2) 持液槽液相中离子及化学反应处于平衡状态;
- (3) 氧化空气气泡直径分布均匀。

2.2 数学模型

喷淋塔底部持液槽示意图如图 1 所示。

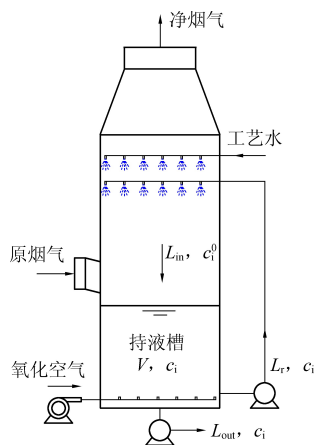


图 1 持液槽示意图

稳态运行条件下,持液槽内物料守恒:

$$L_{in} = L_r + L_{out} \quad (1)$$

式(1)中, L_{in} 为流入持液槽浆液量, $L \cdot \text{min}^{-1}$; L_r 为循环喷淋浆液量, $L \cdot \text{min}^{-1}$; L_{out} 为排出至预洗塔浆液量, $L \cdot \text{min}^{-1}$ 。 L_{out} 可按式(2)进行计算。

$$L_{out}(c_{S^{4+}} + c_{S^{6+}}) = m_{SO_2} \quad (2)$$

式(2)中, $c_{S^{4+}}$ 为四价硫 S^{4+} (H_2SO_3 , HSO_3^- , HSO_3^-) 浓度, $\text{mol} \cdot L^{-1}$; m_{SO_2} 为单位时间被脱除的 SO_2 的量, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。持液槽浆液中含硫离子的浓度 c_i 随时间 t 的变化速率为:

$$\frac{dc_i}{dt} = (M_i + r) \quad (3)$$

持液槽中,含硫离子的累计量 M_i 可按式(4)进行计算:

$$M_i = L_{in}c_{i,in} - L_r c_i - L_{out} c_i \quad (4)$$

式(4)中, $c_{i,in}$ 为落入持液槽浆液中的离子浓度, $\text{mol} \cdot L^{-1}$;为持液槽内浆液中的离子浓度 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 。

持液槽中离子反应速率 r ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) 可按式(5)进行计算:

$$r = r_{IV} V \quad (5)$$

上式中, V 为持液槽体积, L ;正四价硫氧化速率 r_{IV} 可按式(6)进行计算^[8]:

$$r_{IV} = c_{O_2}^* \left/ \left(\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_0 \exp\left(\frac{-2.8 \times 10^4}{RT}\right)} \cdot \frac{1}{10^{-0.39pH-1.14}} \cdot \frac{1}{c_{SO_2}^{-0.5}} \cdot \frac{1}{-4 c_{SO_4} + 9} \right) \right. \quad (6)$$

式(6)中, a 为持液槽内气-液接触比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$; k_0 为常数; R 为气体状态常数, $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为温度, K ;氧气界面浓度 $c_{O_2}^*$ ($\text{mol} \cdot L^{-1}$) 可按式(7)进行计算^[12-13]:

$$c_{O_2}^* = H p_{O_2}^* \quad (7)$$

式(7)中, $p_{O_2}^*$ 为 O_2 在气-液界面处的平衡分压, Pa ; H 为 O_2 在浆液中的溶解度系数, $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 可按下式计算:

$$\log\left(\frac{H_0}{H}\right) = h_{1/1} + h_{2/2} + \dots + h_{i/i} + \dots \quad (8)$$

式(8)中, H_0 为 O_2 在水中的溶解度系数, $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; 比例系数 h 可按式(9)进行计算:

$$h = h^+ + h^- + h_c \quad (9)$$

O_2 的液相传质系数 k_L 可按式(10)进行计算^[13]:

$$k_L = 0.5g^{5/8} D_{O_2}^{1/2} \rho^{-3/8} \sigma^{-3/8} d_{vs}^{1/2} \quad (10)$$

式(10)中, g 为重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; D_{O_2} 为 O_2 在浆液中的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ρ 和 σ 分别为浆液密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$); d_{O_2} 为气泡平均直径, m 。

$$D_{O_2} = \frac{7.4 \times 10^{-12} (\alpha M)^{0.5} T}{\mu v^{0.6}} \quad (11)$$

式(11)中, α 为系数; M 为溶剂水的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; μ 为浆液粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; v 为 O_2 的摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$d_{vs} = 26D \left(\frac{gD^2}{\sigma}\right)^{-0.5} \left(\frac{gD^3}{\mu^2}\right)^{-0.12} \left(\frac{u}{\sqrt{gD}}\right)^{-0.12} \quad (12)$$

式(12)中, D 为持液槽直径, m ; u 为氧化空气表观气速, $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

式(6)中,持液槽内气-液接触比表面积 a 可按式(13)计算:

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_{vs}} \quad (13)$$

气含率 d_{vs} 可按式(14)进行计算:

$$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^4} = 0.25 \times \left(\frac{\mu\mu}{\sigma}\right) \left(\frac{\rho\sigma^3}{g\mu^4}\right)^{7/24} \quad (14)$$

2.3 计算方法

稳态运行条件下,持液槽内离子反应速率 r 与 SO_2 吸收率 m_{SO_2} 的比等于正六价硫与总硫浓度的摩尔比。当总硫浓度 (c_s)、浆液 pH 值、停留时间和氧化空气量等条件一定的条件下,正四价硫的氧化率也是定值。输入模型参数计算 $r_{IV} V$, 调节正四价硫和正六价硫的数值,直至 $r_{IV} V / m_{SO_2}$ 与正六价硫浓度比上总硫浓度的值的绝对误差小于 0.001, 此时正六价硫与总硫浓度的比即为该条件下正四价硫的氧化率。模型参数如表 2 所示。

表 2 模型参数

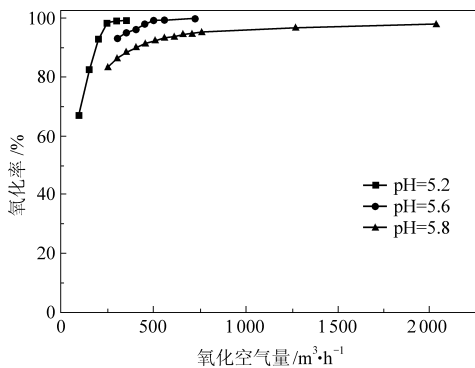
参数	烟气量 ($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	塔直径 (m)	SO_2 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	喷淋量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	液位 (m)	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH
数值	140×10^4	14.8	2 000	1 600	6.5	1.08	5~6
参数	T (K)	σ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	μ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	R ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$)	α	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
数值	323.15	67.8	0.55	8.31	2.6	18	16.6

3 结果与讨论

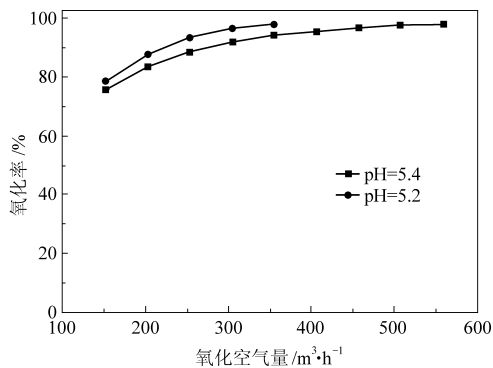
3.1 氧化空气量的影响

利用上述模型计算不同 pH 值和总硫 (SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 和 SO_4^{2-}) 浓度条件下, 持液槽内正四价硫的氧化率随氧化空气量的变化情况, 结果如图 2 所示。从图 2(a~c) 中可以看出, 正四价硫的氧化率随着空气量的增加而增大。图 2a 中, pH 值为 5.2, 当氧化空气量为 $102 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 持液槽中正四

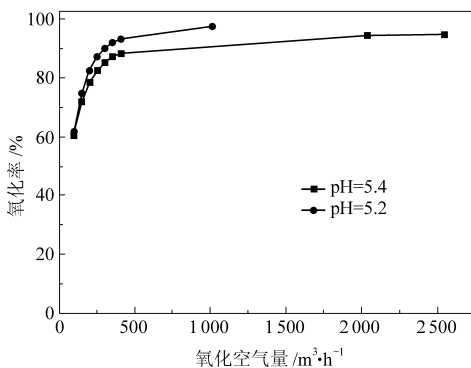
价硫的氧化率为 66.7%; 当氧化空气量增加到 $254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 正四价硫的氧化率增加到 98%。此后, 继续增加氧化空气量, 正四价硫的氧化率增长缓慢。氧化空气量越大, 参与氧化反应的 O_2 的量也越多, 当氧化空气量增大到一定程度时, 气泡之间聚合现象加剧, 且停在持液槽内的留时间变短^[10]。因而, 正四价硫的氧化率随着氧化空气量的增加而增大, 当氧化空气量增大到一定程度后, 正四价硫的氧化率增加缓慢。



a ($c_s=1.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=323.15 \text{ K}$)



b ($c_s=1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=323.15 \text{ K}$)



c ($c_s=2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=323.15 \text{ K}$)

图 2 空气量对正四价硫氧化率的影响

从图 2a 中还可以看出, 正四价硫的氧化率随浆液 pH 值的升高而下降, 图 2b、2c 中也具有类似的趋势。浆液中的正四价硫主要有 H_2SO_3 、 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 三种形式, 对应的分布系数如式 (15) ~ (17) 所示^[8]:

$$\delta_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15)$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (16)$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17)$$

δ_0 、 δ_1 和 δ_2 随 pH 值的变化如图 3 所示。

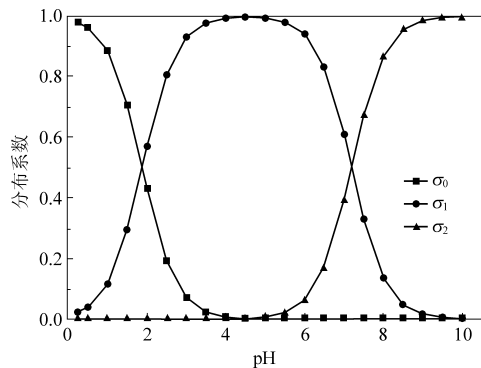


图 3 不同 pH 下正四价硫的分布系数

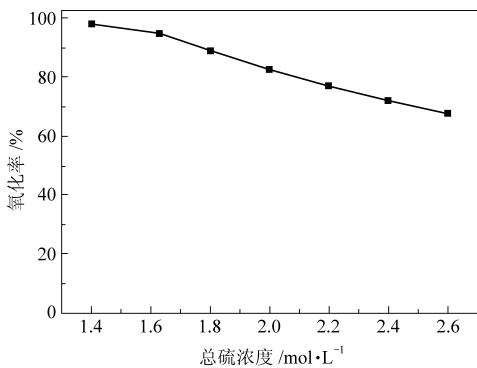
氨法脱硫浆液 pH 值控制范围 (5.0~6.0) 内, 浆液中的正四价硫主要以 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 的形式存在。pH 值越低, 正四价硫中 HSO_3^- 的比例越高, 且

HSO_3^- 较 SO_3^{2-} 更容易被氧化^[3,10,13]。因此,正四价硫的氧化率随 pH 值的升高而降低。

此外,从图 2(a~c)中可以看出,正四价硫的氧化率随着总硫浓度 c_s 的增大而降低。式(6)表明,正四价硫的氧化速率随着 SO_3^{2-} 浓度和 SO_4^{2-} 浓度的增大而降低。另外,结合式(7)~(9)可以看出,总硫 c_s 浓度越高,浆液中的离子强度越大,而氧气的溶解度系数 H 则越低,进而降低了液相中氧气的浓度。

3.2 总硫浓度的影响

控制浆液 pH 值为 5.4,氧化空气量为 $254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,浆液温度为 323.15 K,利用上述模型计算总硫浓度对正四价硫氧化率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,正四价硫的氧化率随着总硫浓度 c_s 的增加而下降。当总硫浓度为 $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,正四价硫的氧化率为 98%,当总硫浓度增加到 $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,正四价硫的氧化率下降为 67.8%。从式(6)中可以看出, r_{IV} 随着 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度的增加而下降,另外,从式(8)中可以看出, O_2 的溶解度系数随着离子强度的增加而下降,这与图 4 中的计算数据相吻合。



(pH=5.4, $Q=254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $T=323.15 \text{ K}$)

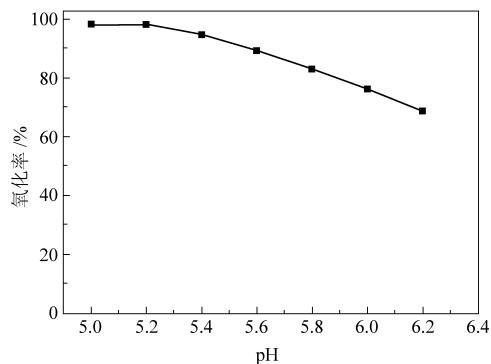
图 4 总硫浓度对正四价硫氧化率的影响

3.3 pH 值的影响

控制浆液总硫浓度为 $1.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,氧化空

气量为 $254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,浆液温度为 323.15 K,pH 值对正四价硫氧化率的影响如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,正四价硫的氧化率随着 pH 值的升高而降低。当 pH 值从 5.0 增加至 6.2 时,正四价硫的氧化率从 98% 下降至 68.8%。原因可能在于正四价硫中 HSO_3^- 与 SO_3^{2-} 的物质质量比随着 pH 值的降低而增加, HSO_3^- 较 SO_3^{2-} 更容易被氧化,原因与 3.1 中的解释相类似。



($c_s=1.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q=254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $T=323.15 \text{ K}$)

图 5 pH 对正四价硫氧化率的影响

3.4 氧化系统改造及运行

根据柳钢 1#360 m^2 烧结机排放烟气流、 SO_2 浓度和氨法脱硫喷淋塔结构尺寸,建立数学模型对正四价硫氧化系统进行了计算,结果显示:正四价硫的氧化率随氧化空气量的增大而增加,当 pH 值高于 5.8,总硫浓度高于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,正四价硫的氧化率随氧化空气量的增加上升缓慢。正四价硫的氧化率随 pH 值和总硫浓度的降低而增大,控制 pH 值为 5.4,总硫浓度为 $1.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,氧化空气量为 $254 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时,正四价硫的氧化率约 94.8%。基于上述模型计算结果,对柳钢 1#360 m^2 烧结机配套的氨法脱硫正四价硫氧化系统进行改造,在现有脉冲悬浮管的基础上增设了 OSR-150H 型高压风机(风量 $570 \sim 1\,740 \text{ m}^3/\text{h}$,风压 98 kpa),通过鼓空气实现正四价硫的强制氧化。氧化系统改造后的运行测试结果表 3 所示。

表 3 氧化系统改造后正四价硫氧化率

时间	+4 价硫浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	空气量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	氧化率 (%)
2019.07.13, 10:00	0.15	2.46	5.77	1 000	94.3
2019.07.13, 15:00	0.07	2.05	5.68	1 000	96.7
2019.07.14, 10:00	0.05	2.02	5.62	1 000	97.6
2019.07.14, 15:00	0.08	2.11	5.70	1 000	96.3
2019.07.15, 10:00	0.12	2.09	5.65	1 000	94.6

续表

时间	+4 价硫浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} 浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	空气量($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	氧化率(%)
2019.07.15, 15 : 00	0.11	2.16	5.70	1 000	95.2
2019.07.16, 10 : 00	0.05	2.21	5.58	1 000	97.8
2019.07.16, 15 : 00	0.12	2.01	5.64	1 000	94.4
2019.07.17, 10 : 00	0.11	2.05	5.41	1 000	96.7
2019.07.17, 15 : 00	0.08	1.95	5.50	1 000	95.5
2019.07.18, 10 : 00	0.13	2.15	5.36	1 000	97.5
2019.07.18, 15 : 00	0.15	2.08	5.42	1 000	95.3
2019.07.19, 10 : 00	0.09	2.05	5.56	1 000	96.6
2019.07.19, 15 : 00	0.13	1.94	5.48	1 000	97.2
2019.07.20, 10 : 00	0.15	2.03	5.52	1 000	96.5
2019.07.20, 15 : 00	0.14	2.18	5.46	1 000	96.2

4 结论

(1) 针对柳钢 1[#]360 m² 烧结机氨法脱硫系统正四价硫氧化率低易导致硫酸铵产率低和气溶胶逃逸等不足, 本文基于前期正四价硫氧化动力学和数学模型的研究, 建立了持液槽正四价硫氧化数学模型。

(2) 利用建立的数学模型计算了不同氧化空气量、总硫浓度和 pH 等工艺条件下正四价硫的氧化率的变化规律。结果显示, 正四价硫的氧化率随氧化空气量的增大而增加, 当 pH 值高于 5.8, 总硫浓度高于 2.0 mol · L⁻¹ 时, 正四价硫的氧化率随氧化空气量的增加上升缓慢。正四价硫的氧化率随 pH 和总硫浓度的降低而增大, 当 pH 为 5.4, 总硫浓度为 1.63 mol · L⁻¹, 氧化空气量为 254 m³ · h⁻¹ 时, 正四价硫的氧化率约为 94.8%。氧化槽中浆液 pH 和总硫浓度的控制需综合考虑脱硫效率和结晶能耗。

(3) 结合模型计算结果对柳钢 1[#]360 m² 烧结机氨法脱硫正四价硫氧化系统进行改造, 在现有脉冲悬浮管的基础上增设了 OSR-150H 型高压风机(风量 570~1 740 m³/h, 风压 98 kpa), 通过鼓空气实现正四价硫的强制氧化。氧化系统改造后的运行测试结果显示, 正四价硫的氧化率为 94.3%~97.8%, 有效提高了该氨法脱硫系统的稳定性并在一定程度上可抑制二次污染。

参考文献

[1] 阮志勇. 柳钢烧结烟气氨法脱硫体系脱硝机理 [J]. 中国冶金, 2018, 28 (1): 61-65.

[2] 李一鸣, 刘思思, 张健, 等. 氨法烟气脱硫塔外氧化技术的模拟与优化 [J]. 化学工程, 2019, 47 (3): 7-11.

[3] YONG J, LIGUO Y, YALIN X, et al. Simulation of the ab-

sorption of SO₂, by ammonia in a spray scrubber [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, 116: 60-67.

- [4] RYASHENTSEV M S, TIMASHKOV K V, VOLODIN A M, et al. Investigation of the oxidation process of the absorption solution in ammonia flue gas desulfurization technology [J]. Power Technology & Engineering, 2018, 51 (6): 691-695.
- [5] HE R C, GU X J. Study of advanced process control technology and its application for ammonia-based flue gas desulfurization process [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1039: 338-344.
- [6] 张文武, 沙志强, 朱忠益, 等. 氨法脱硫工艺参数对气溶胶排放特性的影响 [J]. 热能动力工程, 2013, 28 (3): 281-287.
- [7] 环境保护部科技标准司. 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准: GB 28662-2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [8] YONG J, QIN Z, FAN X, et al. Kinetics of oxidation of total sulfite in the ammonia-based wet flue gas desulfurization process [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164 (1): 132-138.
- [9] YONG J, YIN L, XU Y, et al. A model for performance of sulfite oxidation of ammonia-based flue gas desulfurization system [J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, 6 (6): 997-1003.
- [10] 贾勇, 陈宜华, 丁希楼, 等. 喷淋塔氨法脱硫正四价硫氧化数学模型研究 [J]. 中国环境科学, 2017, 37 (4): 1291-1297.
- [11] 洪文鹏, 何慧颖, 刘广林, 等. 基于 Aspen Plus 的氨法脱硫单塔系统流程模拟 [J]. 动力工程学报, 2013, 33 (2): 141-146.
- [12] THOMAS D, COLLE S, VANDERSCHUREN J. Kinetics of SO₂ absorption into fairly concentrated sulphuric acid solution containing hydrogen peroxide [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 42 (6): 487-494.
- [13] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 187-210.