

磷铵管式反应器气液传质的研究*

刘国际 王光龙 许秀成

(磷肥研究室)

摘 要: 本研究为磷铵管式反应器冷模试验的一部分。笔者通过在实验室对磷铵管式反应器传质特性的研究,提出在反应器内增加缩口,使气液进行二次混合以强化气液传质的方法;同时发现,管式反应器采用垂直安装型式其传质效果优于水平安装。对于 CO_2 -水体系,约增大 2~3 倍,而且随着管径的增大,这种差异更加明显,因而推荐工业过程中采用垂直或倾斜安装。气体分布器的型式对传质也有很大影响,实验可见,双侧开孔式要比单孔喷嘴式好。

关键词: 复合肥料, 反应器, 传质, 实验

中国图书分类号: TQ44

磷铵管式反应器是一种高效、节能的反应装置,已越来越多的取代传统的予中和—转鼓氨化粒化流程,并广泛应用于 NPK 复合肥料的生产,目前全世界已有 300 余台在运行^[1]。

随着我国人口增多、耕地面积减少以及土地单产和复种指数的提高,肥料的作用更加重要,有资料表明,肥料在粮食增产保产中的作用已达 50%。因而国家在“七·五”、“八·五”期间将大力发展肥料工业,特别是复合肥料工业。磷铵类肥料由于其养分含量高,性能优良,已成为世界上最受欢迎的复肥品种。我国的磷铵生产尚处起步阶段,国产装置中还没有管式反应器流程。本实验即通过磷铵管式反应器气液传质特性的研究,为其工业实施提供依据。

1 实验条件的选择

磷铵管式反应器是气液传质设备,传质系数是表征其传质效率的重要参数。由于气液在管内呈两相流动,因而气液的流速、反应管的安装型式、管的内部结构、管径大小及气体分布器的形式对两相流的传质系数均有影响。

1.1 流速是影响流况进而影响传质的重要因素之一。磷铵管式反应器的液速通常在 0.2

* 收稿日期: 1990.08.02

~0.6m/s, 若气氨中惰气按 0.5~1.5% 计, 尾管气速为 0.1~0.3m/s。但实际反应器中会因水分蒸发而产生大量蒸汽, 使尾管气速远大于 0.3m/s, 综合液、气情况, 实验所选流速范围为:

表观液速: 0.1~0.5m/s; 表观气速: 0.1~14m/s。

1.2 研究表明^[2], 对不同的气液并流流向(水平、竖直、倾斜), 流型的转变线和位置有很大变化, 而流型改变对传质系数影响甚大。本实验选定两种极端情况(水平和竖直), 考察安装形式对传质系数的影响。

1.3 实际管式反应器过十字管段后为一等径空管。实验室观察发现, 气液经过渡段之后开始分层, 影响了气液之间的混合和传质。为增强传质, 根据气液文氏混合器的原理, 实验考察在反应管内增加一个缩口的情况, 其安装位置选在气液明显分层处(0.1~0.2L), 结构如图 1 所示。

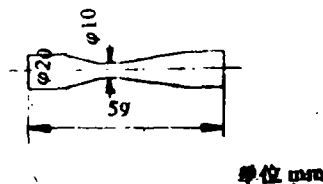


图 1 缩口结构示意图

1.4 为考察管径变化对传质的影响, 根据国产磷铵装置的生产能力(1万吨/a和3万吨/a), 由美国戴维公司 24 万吨/a 磷铵管式反应器推算, 选定 φ20 (1 万吨/a) 和 φ58 (3 万吨/a) 管式反应器作对比实验。(表 1)

表 1 管式反应器尺寸一览表

安装形式	结 构	气体分布器	反应器尺寸
水平	空管	φ40	φ58 × 5000
水平	空管	φ14	φ20 × 1200
	加缩口		
竖直	空管	φ14	φ20 × 1200
	加缩口		

1.5 气体分布器结构不同, 使气体在液体中的分布情况不一样, 从而影响气液间的传质。参考国外报道, 并根据实际生产中所用分布器型式, 本实验选用三种分布器作比较。具体见图 2。

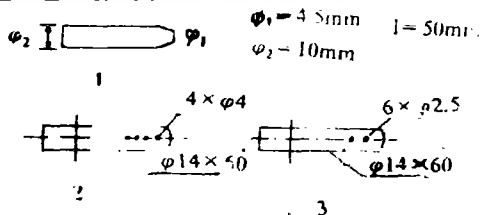


图 2 气体分布器结构

1-单孔喷嘴式; 2-对称双侧开孔; 3-对称双侧开孔

2 气液传质系数测定原理及实验装置

2.1 测定原理

本实验采用水—CO₂ 体系测定管式反应器气液传质系数。吸收过程中, 液膜阻力起决定作用, 传质速率方程为:

$$N_A = k_L a (C^* - C) \quad (1)$$

这里: N_A — 传质速率, $\text{mol}/\text{S} \cdot \text{m}^3$;

$k_L a$ — 液相体积传质分系数, S^{-1} ;

C — 液相主体中 CO_2 浓度, mol/m^3 ;

C^* — 液相中 CO_2 平衡浓度, mol/m^3 。

在本实验条件下, CO_2 溶解于水遵循亨利定律^[3]:

$$P_c = H \cdot x \quad (2-a)$$

如果以浓度表示, 则(2-a)式变为:
$$P_c = \frac{H \cdot M_1}{\rho_1} \cdot C^* \quad (2-b)$$

P_c — CO_2 的平衡分压, Pa;

H — 亨利常数, Pa;

M_1 、 ρ_1 — 溶剂(水)的分子量和密度;

x — CO_2 在液相中的摩尔分率。

在整个实验过程中, 温度为常数; 实验段内压降很小, 相应地 CO_2 的平衡浓度在整个测定段变化也很小。此外被水吸收的 CO_2 相对于总气量很小, 可以近似认为在整个反应管中气量保持不变。

自反应器任取两截面作物料衡算(见图3), 结合传质速率方程可得:

$$G_A = k_L a \frac{(C_1^* - C_1) - (C_2^* - C_2)}{\ln \frac{C_1^* - C_1}{C_2^* - C_2}} \cdot V \quad (3)$$

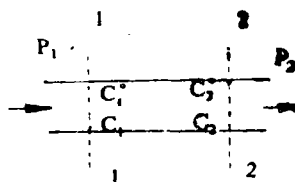


图3 传质衡算图

式中: G_A — 单位时间内的传递量, mol/S ;

C_1^* — 1-1截面 CO_2 平衡浓度, mol/m^3 ;

C_2^* — 2-2截面 CO_2 平衡浓度, mol/m^3 ;

C_1 、 C_2 — 1-1和2-2截面 CO_2 浓度, mol/m^3 ;

V — 1-1、2-2截面间反应器体积, m^3 。

在1-1和2-2之间单位时间内由气相向液相的总传递量为:

$$G_A = Q_L (C_2 - C_1) \quad (4)$$

Q_L — 液相体积流量, m^3/S 。

(3)式与(4)式结合得:

$$Q_L \cdot (C_2 - C_1) = k_L a \frac{(C_1^* - C_1) - (C_2^* - C_2)}{\ln \frac{C_1^* - C_1}{C_2^* - C_2}} \cdot V \quad (5)$$

$$\text{由此得到: } k_L a = \frac{Q_L (C_2 - C_1) \ln \frac{C_1^* - C_1}{C_2^* - C_2}}{[(C_1^* - C_1) - (C_2^* - C_2)]V} \quad (6)$$

如果1-1截面选为反应器物料入口处, 由于水中不含 CO_2 , 因此 $C_1 = 0$, 故(6)式变为:

$$k_L a = \frac{Q_L \cdot C_2 \cdot \ln \frac{C_1^*}{C_2^* - C_2}}{V[(C_1^* - C_2^*) + C_2]} \quad (7)$$

如前所述, 忽略前后两截面 CO_2 平衡浓度之间的差异, 即 $C_1^* = C_2^*$, 则上式简化为:

$$k_L a = \frac{Q_L \cdot \ln \frac{C_1^*}{C_2^* - C_2}}{V} \quad (8)$$

2.2 实验装置

实验装置流程见图4, 液相中 CO_2 的分析方法为: 将取样注入盛有过量标准 NaOH 溶液的三角瓶中, 然后用标准盐酸溶液返滴, 可得到 CO_2 在液相中的浓度⁽⁴⁾, 气相采用奥氏气体分析仪。

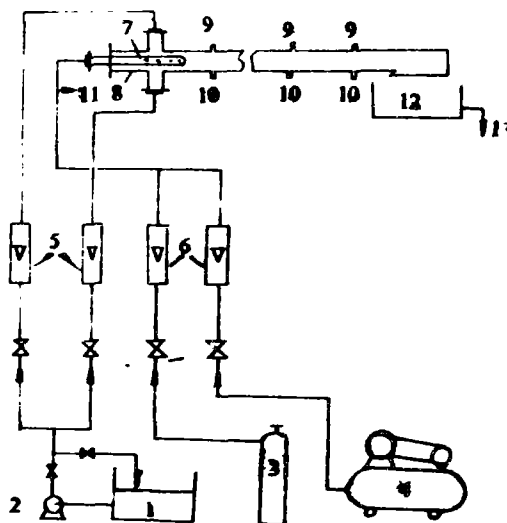


图4 实验装置流程图

3 实验结果及讨论

1-循环池; 2-泵; 3- CO_2 钢瓶; 4-空压机;

5、6-转子流量计; 7-气体分布器; 8-管式反应器; 9-取样点;

实验结果见表2、3、4、5。

10-测压孔; 11-气体取样点; 12-水池; 13-地沟

表2 $u_L = 0.354 \text{ m/s}$, $\phi 20$ 水平管反应器 $k_L a - u_g$ 数据

$\phi 20$ 水平管反应器(带缩口)		$\phi 20$ 水平管反应器(空)	
$u_g \text{ (m/s)}$	$k_L a \text{ (S}^{-1}\text{)}$	$u_g \text{ (m/s)}$	$k_L a \text{ (S}^{-1}\text{)}$
0.195	0.0185	0.195	0.0158
0.318	0.0363	0.318	0.0212
0.584	0.0700	0.584	0.0239
0.743	0.0919	0.743	0.0308

表 3 安装形式不同时的 k_La-u_g 数据 ($u_L=0.451\text{m/s}$, $\phi 20$)

$\phi 20$ 水平(缩口)反应器		$\phi 20$ 竖(空)反应器		$\phi 20$ 竖(缩)反应器	
u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})
0.195	0.0429	0.195	0.0784	0.195	0.1013
0.318	0.0698	0.318	0.1158	0.317	0.1441
0.584	0.0877	0.584	0.1685	0.407	0.2100
0.743	0.1221	0.743	0.2231	0.584	0.2626
				0.725	0.3316

表 4 反应管径对传质系数的影响

$\phi 20$ 水平管式反应器(空)		$\phi 58$ 水平管式反应器(空)	
$u_L = 0.34\text{m/s}$		$u_L = 0.34\text{m/s}$	
u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})
1.59	0.0630	1.68	0.0240
4.95	0.1195	2.47	0.0332
5.31	0.1506	3.37	0.0513
7.25	0.2422	4.00	0.0870
—	—	5.36	0.1406
$u_L = 0.45\text{m/s}$		$u_L = 0.158\text{m/s}$	
u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})
1.77	0.1205	2.10	0.0187
4.42	0.1972	3.05	0.0305
7.08	0.2608	3.16	0.0394
—	—	4.21	0.0529
—	—	5.79	0.1238

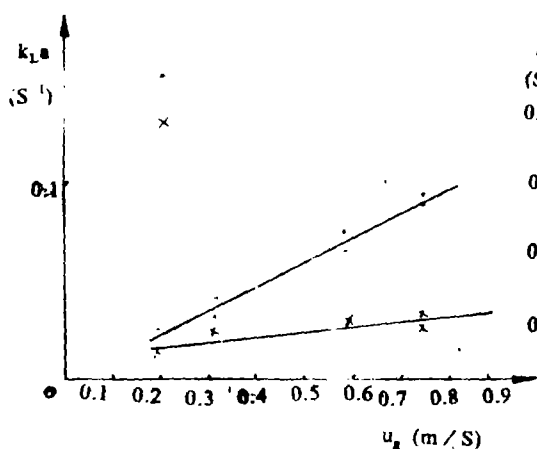
表 5 气体分布器对 k_La 的影响*

单孔喷嘴式气 体分布器 (1)		对称双侧开孔 (2)分布器		对称双侧开孔 (3)分布器	
u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})	u_g (m/s)	k_La (S^{-1})
0.195	0.0432	0.195	0.0945	0.195	0.0795
0.318	0.0551	0.318	0.1310	0.318	0.1094
0.566	0.138	0.566	0.1866	0.566	0.1952
0.743	0.171	0.743	0.2625	0.743	0.2475

* 竖直管式反应器中测定, $u_L=0.45\text{m/s}$.

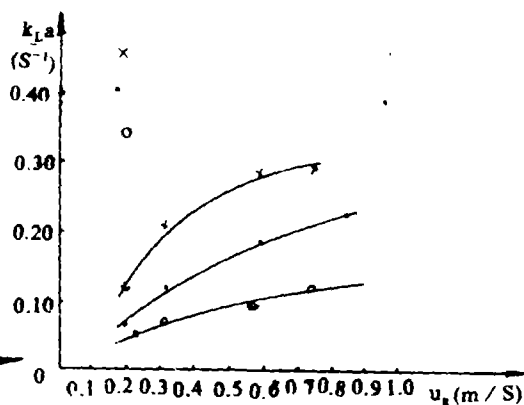
3.1 流体流速对管式反应器的液相体积传质分系数 k_La 有正的影响, 即随着流速、气速的增大, k_La 均增大。

3.2 在相同液、气速条件下, 管式反应器加缩口之后, k_La 比空管显著增大, 并且随气速的增高, 这种差异更加明显, 由 1.5~3 倍 (图 5、6), 结合实验观察, 加入缩口之后, 由于流道的突然缩小和扩大, 使液体受到扰动加剧, 从而导致 k_La 的增大。



• 带缩口; × 空管;

$\phi 20$, $u_l = 0.35 \text{ m/s}$



× 竖直管(缩口); • 竖直管(空)

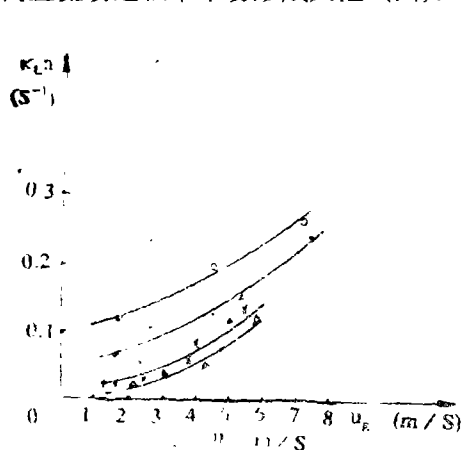
o 水平管(缩口); $u_l = 0.451 \text{ m/s}$

图5 水平管 k_La 与内部结构及 u_g 的关系

图6 安装形式内部结构对 k_La 的影响

3.3 从图6中可以看出, 竖直安装的管式反应器, 其传质系数远大于水平安装, 在实验所测范围内, 约增大2~3倍, 而且加缩口之后效果更明显。这是由于气液竖直向上流动时, 一方面流体向上流, 另一方面又由于重力作用有向下的趋势, 这两方面作用的结果使气液接触良好, 不象水平管式反应器那样会出现气液分层现象。

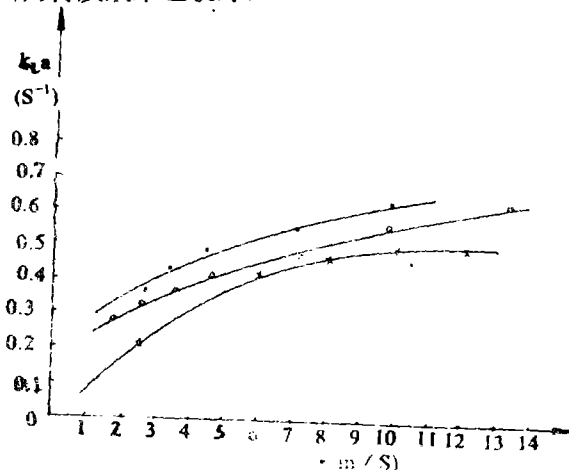
3.4 实验中测定了管径对传质的影响, 并且与文献值进行了比较。从图7中看出, 对于水平安装的管式反应器, 在相同气、液速下, 随着管径增大, 传质效果逐渐变差。而图8所示竖直安装时管径对传质的影响却与水平安装时的变化趋势正好相反。这是因为对水平管式反应器, 管径愈大, 气液相分层愈厉害, 气液传质效果越差, 而在竖直管式反应器中, 在相同气、液流速下, 随着管径增大, 管壁效应变小, 气液两相间分散变好, 气泡在向上流动过程中不易形成大泡(团), 因而传质效果也就好。



• $u_L = 0.34 \text{ m/s}$; o $u_L = 0.451 \text{ m/s}$; $\phi 20$ 水平管

× $u_L = 0.34 \text{ m/s}$; $\triangle u_L = 0.158 \text{ m/s}$; $\phi 58$ 水平管

图7 管径对 k_La 的影响



• $u_L = 0.451 \text{ m/s}$; o $u_L = 0.36 \text{ m/s}$; $\phi 20$ 竖管

× $u_L = 0.448 \text{ m/s}$; $\phi 6$ 竖管

图8 实验值同文献值的比较

3.5 气体分布器不同对传质的影响见图9, 从图上可以看出双侧开孔比单孔喷嘴式传质效果要好。这是由于双侧开孔的气泡较小, 在液体中分散好, 而单孔喷嘴式气泡大且易形成大泡(团)。此外, 在实验考察范围内, 双侧对称2孔或4孔之间的差异不大。

5 实验数据关联

4.1 水平管式反应器

对于传质系数的关联方程, 不同作者的结果各有出入。对水平管式反应器,

Jepsen^[6]将最初应用在气液搅拌槽及塔设备传质系数关联的“能量耗散”这一定义, 用于水平直管式气液反应器, 得出气液传质系数关联式:

$$k_L a = 0.1468 \varepsilon^{0.40} \quad (\varepsilon < 0.05 \text{ atm/s}) \quad (9)$$

$$k_L a = 0.653 \varepsilon^{0.79} \quad (\varepsilon > 0.05 \text{ atm/s}) \quad (10)$$

ε 称作能量耗散, 其定义为:

$$\varepsilon = \frac{\Delta P}{L} (u_L + u_g)$$

式中: $\Delta P/L$ 为单位管长的阻力降 (atm/m),

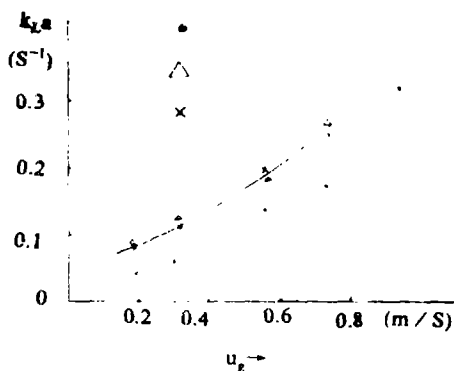
u_L 、 u_g 分别为气液表观速度 (m/s)。

本文对 $\phi 20$ 水平管式反应器在低气速 ($u_g < 0.75 \text{ m/s}$) 和高气速 ($u_g > 4 \text{ m/s}$) 下的 $k_L a$ 与 ε 进行关联, 得到如下两式:

$$u_g < 0.75 \text{ m/s 时, } k_L a = 0.868 \varepsilon^{0.61} \quad (\varepsilon < 0.04 \text{ atm/s}) \quad (11)$$

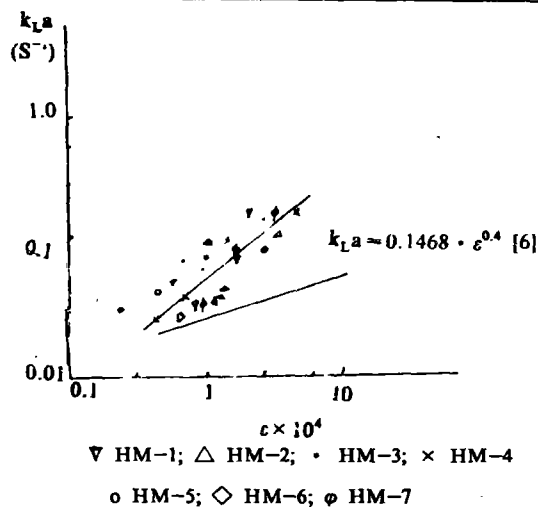
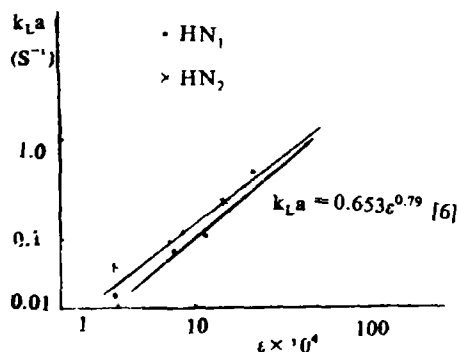
$$u_g > 4 \text{ m/s 时, } k_L a = 2.166 \varepsilon^{0.74} \quad (\varepsilon > 0.05 \text{ atm/s}) \quad (12)$$

将(11)、(12)式在图10、11上标绘, 同时将按(9)、(10)两式计算结果也分别标绘出以作比较。从图上看, 在低气速下 ($u_g < 0.75 \text{ m/s}$, $\varepsilon < 0.05 \text{ atm/s}$), 两者差异较大, 约在0.2~1倍左右; 而在高气速下差异较小。Jepsen^[6]研究发现, 当 $\varepsilon > 0.05 \text{ atm/s}$ 时 $k_L a$ 与直径无关, 而在 $\varepsilon < 0.05 \text{ atm/s}$ 下与直径就有关, 这就说明了为什么在低气速下, 本文同文献差别较大, 而高气速下差异较小。



• 分布器(1); Δ 分布器(2); \times 分布器(3)

图9 分布器对 $k_L a$ 的影响

图 10 $k_La \sim \epsilon$ 线图 11 $k_La \sim \epsilon$ 线

4.2 竖式管式反应器

在本文中, 由于流体物性未改变, 故对 $\phi 20$ 竖式管式反应器, 对其传质系数影响式可写为:

$$k_La = \varphi(u_L, u_g) \quad (13)$$

对实验数据进行关联并列在表 6、7 中。

表 6 本文关联式同文献比较(水平管)

文献推荐 ^[6]	范 围	本 文	范 围
$k_La = 0.1468\epsilon^{0.4}$	$\epsilon < 0.05 \text{ atm/s}$	$k_La = 0.868\epsilon^{0.61}$	$\epsilon < 0.04 \text{ atm/s}$
$k_La = 0.653\epsilon^{0.79}$	$\epsilon > 0.05 \text{ atm/s}$	$k_La = 2.166\epsilon^{0.74}$	$\epsilon > 0.05 \text{ atm/s}$
$\phi 20, \phi 100$		$\phi 20$	

表 7 $\phi 20$ 竖式管式反应器 k_La 关联式

u_L (m/s)	u_g (m/s)	关联式	相关系数
< 0.50	< 0.95	$k_La = 0.468u_g^{0.61}u_L^{0.33}$	0.94
< 0.50	> 1	$k_La = 0.397u_g^{0.40}u_L^{0.55}$	0.99

从这两公式可以看出, 在低气速下 ($u_g < 1 \text{ m/s}$), 液体对 k_La 的影响大而气速的影响小; 但在高气速下 ($u_g > 1 \text{ m/s}$) 恰好相反, 气速的影响大而液速的影响小。这是因为在低气速下, 气体在管式反应器中易凝聚成大泡 (团), 气液相分散差, 液速的影响占主导地位, 因而传质效果较差。而在高气速下, 气液相流动为泡沫状流动, 随着 u_g 进一步增大, 气液接触面增大, 因而传质效果好。

5 结 论

5.1 随着液速、气速的增大, k_La 增大。

- 5.2 垂直安装的反应器比水平安装传质效果好, 建议实际反应器采用垂直或倾斜安装。
- 5.3 在反应器内部加置缩口, 可有效地提高传质效率。
- 5.4 对水平管式反应器, 在操作范围内随着管径增大, 传质效果变差。而竖直管式反应器则相反, 即管径大传质效果好。
- 5.5 气体分布器应采用双侧开孔, 有利于气液的分散, 提高传质效果。

参 考 文 献

- (1) 成都化工工程公司. 管式反应器. 磷铵译文集, 化工设计情报专题资料, 第67号, 1986
- (2) J.F.Stanislay. Int.J.Multiphase Flow. Vol.12, No.3, P325-335, 1986
- (3) B.M拉姆著, 刘凤志等译. 气体吸收. 化学工业出版社, 1985
- (4) D.S.Scott and W.Hayduck. Can.J.Chem.Eng., June, 1966
- (5) G.Kasturi and J.B.Stepanek. Chem.Eng.Sci., Vol.29, P1849-1856, 1974
- (6) J.C.Jepsen. AIChEJ, Vol.16, No.5, 1970

Studies of Gas-Liquid Mass Transfer in Ammonium Phosphate Pipe-Line Reactor

Liu Guoji Wang Guanglong
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The study is one part of the model tests for ammonium phosphate pipe-line reactor. It is recommended that internal nuzzle would be used to remixing gas-liquid in order to increase mass transfer, and it is found that mass transfer result in vertical model is better than that of horizontal, to the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, is increased about three times. So it is recommended vertical or inclined model be used in pilot plant. The gas sparger has more influence on mass transfer, based on the testing resula, it is found that gas sparger with holes in symmetrical side face is better than that of one nuzzle hole's sparger.

Keywords: compound fertilizer, reactors, mass transfer, experiments