



**Y1895947**

**Removal Efficiency of Magnesium Base-Seawater**

**Desulfurization for Marine Flue Gas**

**A thesis Submitted to**

**Dalian Maritime University**

**In partial fulfillment of the requirements for the degree of**

**Master of Engineering**

**by**

**Hao Yang**

**(Environmental Science and Engineering)**

**Thesis Supervisor: Professor Zhu Yimin**

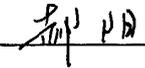
**May 2011**



# 大连海事大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

本人郑重声明：本论文是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，撰写成博/硕士学位论文“镁基—海水法船用废气脱硫效率研究”。除论文中已经注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含任何未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表或未公开发表的成果。本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名： 

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解大连海事大学有关保留、使用研究生学位论文的规定，即：大连海事大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连海事大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。同意将本学位论文收录到《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》（中国学术期刊（光盘版）电子杂志社）、《中国学位论文全文数据库》（中国科学技术信息研究所）等数据库中，并以电子出版物形式出版发行和提供信息服务。保密的论文在解密后遵守此规定。

本学位论文属于： 保 密  在 \_\_\_\_\_ 年解密后适用本授权书。

不保密  （请在以上方框内打“√”）

论文作者签名： 

导师签名：



日期： 2011 年 10 月



## 摘要

随着航运事业的快速发展,来自船舶柴油机排放的废气大量增加,SO<sub>2</sub>污染日益严重。MARPOL73/78 防污公约附则 VI 最新要求,在排放控制区内,2010年7月1日起船用燃油含硫量从现在的1.5%<sub>m/m</sub>降至1.0%<sub>m/m</sub>,2015年1月1日起再降至0.1%<sub>m/m</sub>。

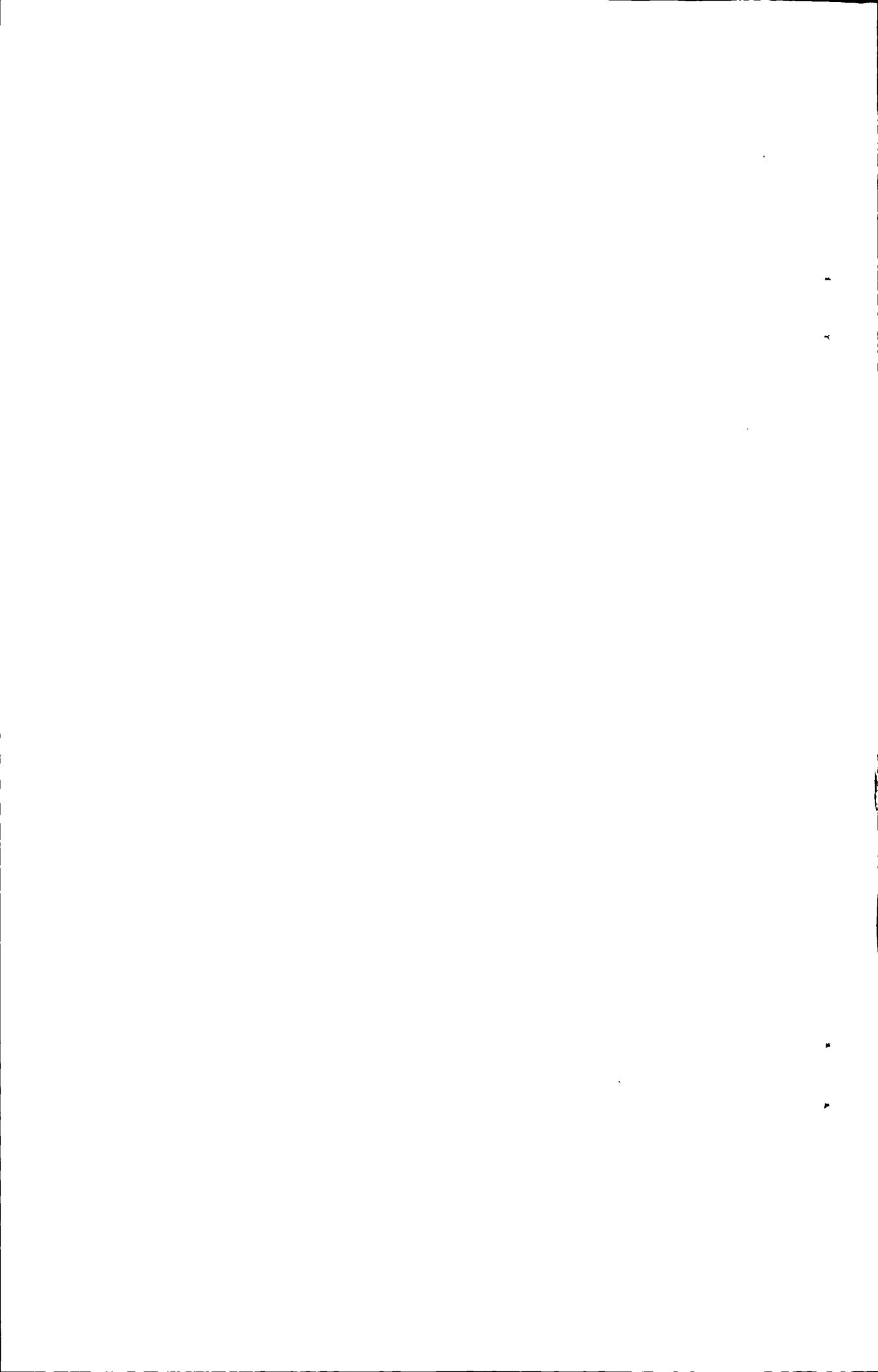
通过比较循环流化床干法、石灰石—石膏法、镁法、海水法、氨法和等离子体法脱硫技术优缺点,并考虑船上特定条件,认为镁基—海水法最适合船用脱硫。以湿法脱硫普遍脱硫机理和镁法脱硫和海水法脱硫各自独特机理为理论基础,针对镁基—海水法进行脱硫机理总结,得到影响镁基—海水法脱硫效率最重要因素为烟气流量、循环喷淋量和 pH 值。

本实验室于某集装箱船上自行设计和建立镁基—海水法船用脱硫处理装置进行实船试验,实验装置包括:引风系统、喷淋脱硫反应系统、浆料制备装置、pH 调节、液位调节和 SO<sub>2</sub> 测试等电控系统。具有占地面积小、脱硫效率高、无二次污染等优点。

Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料制备实验中,选用 200 目 MgO 粉末以水合法进行制备 Mg(OH)<sub>2</sub>,通过正交法分析,确定最佳制备条件下制备 Mg(OH)<sub>2</sub> 转化率为 97%。

镁基—海水法脱硫试验中,探讨烟气流量、循环喷淋量和 pH 值对脱硫效率的影响,进行单因素对比研究。进而采用正交法对影响脱硫效率因素进行正交优化,得出最优脱硫方案。结果得出:脱硫处理效率高达 90%以上,处理后 SO<sub>2</sub> 浓度<30ppm,符合燃油含硫量 0.1%<sub>m/m</sub> 的严格标准。

**关键词:** 船用废气脱硫; 镁基—海水法脱硫; Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料活性; 脱硫效率



## ABSTRACT

With Shipping development, waste gas from diesel engine increases greatly, the environment has been badly polluted by the SO<sub>2</sub> emission. Annex VI of MARPOL73/78 recently proposed strict standards that the sulfur content of fuel oil will reduce from 1.5% m/m to 1.0% m/m since the July 1, 2010, and further to 0.1% m/m since the January 1, 2015 in the Sulfur Emission Control Area.

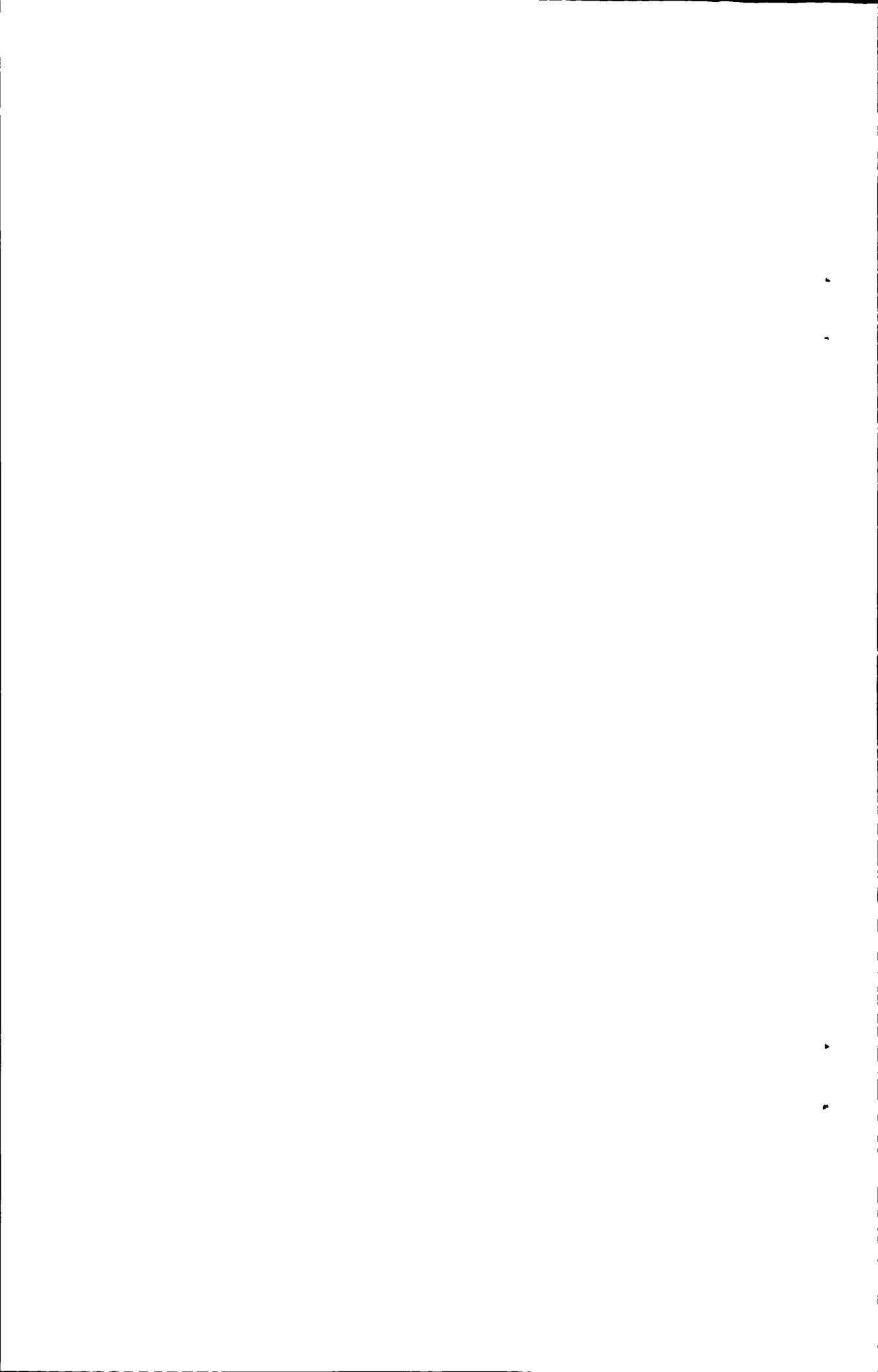
The traditional technologies for flue gas desulfurization (FGD) include dry circulating fluidized bed FGD, limestone-gypsum FGD, magnesium FGD, seawater FGD, plasma FGD and ammonia FGD, which are the most common treatments for removal of sulfur dioxide. Comparing with the advantages and disadvantages of them, and considering marine specific condition, it is believed that magnesium base-seawater desulfurization (M&S DeSO<sub>x</sub>) is the best method for processing marine flue gas. Summarizing common mechanism of wet desulfurization and the unique mechanism of magnesium desulfurization and seawater desulfurization, it is concluded that the main factors for removal efficiency of SO<sub>2</sub> are flue flow, spray flow and pH value.

The test system of M&S DeSO<sub>x</sub> has been established on a container ship, which includes an induced draft fan system, a spray system, pH control system and SO<sub>2</sub> test system and etc. It is suitable for marine flue gas desulfurization with small footprint, high efficiency, no secondary pollution, and etc.

In the experiment, MgO powder with the size of 200 meshes is used to obtain Mg(OH)<sub>2</sub> serosity by hydration. Using orthogonal experiment to clarify the serosity activity, the conversion rate of Mg(OH)<sub>2</sub> is up to 97% under optimal condition.

In the M&S DeSO<sub>2</sub> test, the effects of flow rate, spray flow rate and pH value on the removal efficiency of SO<sub>2</sub> is studied experimentally. Beside of single factor analysis, orthogonal experiment is used to obtain optimal program. The results show that the removal efficiency of SO<sub>2</sub> is greater than 90%, and the concentration of SO<sub>2</sub> is less than 30ppm in the exhaust gases. It meets the new standard (sulfur content less than 0.1% m/m).

**Key words:** Marine desulfurization; M&S DeSO<sub>x</sub>; Mg(OH)<sub>2</sub> serosity activity;  
Removal efficiency of SO<sub>2</sub>



## 目 录

第1章 绪论.....	- 1 -
1.1 船舶硫排放及其危害.....	- 1 -
1.1.1 船舶硫排放现状.....	- 1 -
1.1.2 SO <sub>x</sub> 的危害.....	- 2 -
1.2 有关法律发展进程.....	- 2 -
1.3 脱硫方法对比.....	- 5 -
1.3.1 循环流化床干法脱硫.....	- 5 -
1.3.2 石灰石—石膏法脱硫.....	- 6 -
1.3.3 镁法脱硫.....	- 7 -
1.3.4 海水法脱硫.....	- 8 -
1.3.5 氨法脱硫.....	- 9 -
1.3.6 等离子法脱硫.....	- 10 -
1.4 课题提出及其意义.....	- 10 -
第2章 脱硫机理研究概述.....	- 12 -
2.1 传统湿法脱硫普遍机理.....	- 12 -
2.1.1 物质传递机理.....	- 12 -
2.1.2 吸收反应机理.....	- 12 -
2.2 镁法脱硫化学反应机理.....	- 14 -
2.3 海水法脱硫化学反应机理.....	- 15 -
2.4 镁基—海水法脱硫机理及脱硫效率影响因素.....	- 16 -
2.4.1 镁基—海水法脱硫机理.....	- 16 -
2.4.2 脱硫效率影响因素.....	- 17 -
2.5 小结.....	- 17 -
第3章 实验装置与方法建立.....	- 19 -
3.1 实验装置建立.....	- 19 -
3.2 实验方法.....	- 22 -
3.2.1 取海水方法.....	- 22 -
3.2.2 实验方法.....	- 23 -
3.3 检测方法.....	- 23 -
第4章 活性 Mg(OH) <sub>2</sub> 浆料制备研究.....	- 26 -
4.1 实验仪器及材料.....	- 26 -
4.2 实验设计.....	- 26 -

4.3 实验结果.....	- 28 -
4.4 讨论.....	- 29 -
4.5 小结.....	- 30 -
第 5 章 脱硫效率影响因素研究.....	- 31 -
5.1 实验参数.....	- 31 -
5.2 烟气流量对脱硫效率影响.....	- 31 -
5.2.1 实验结果.....	- 32 -
5.2.2 分析与讨论.....	- 34 -
5.3 循环喷淋量对脱硫效率影响.....	- 34 -
5.3.1 实验结果.....	- 35 -
5.3.2 分析与讨论.....	- 37 -
5.4 pH 值对脱硫效率影响.....	- 37 -
5.4.1 实验结果.....	- 38 -
5.4.2 分析与讨论.....	- 40 -
5.5 镁基—海水法脱硫效率正交优化.....	- 41 -
5.5.1 正交表表头设计.....	- 41 -
5.5.2 实验结果.....	- 42 -
5.5.3 讨论.....	- 43 -
5.6 小结.....	- 44 -
第 6 章 结论与展望.....	- 45 -
6.1 结论.....	- 45 -
6.2 展望.....	- 45 -
参 考 文 献.....	- 47 -
攻读学位期间公开发表论文.....	- 50 -
致 谢.....	- 51 -

## 第1章 绪论

### 1.1 船舶硫排放及其危害

#### 1.1.1 船舶硫排放现状

海洋污染主要来自五个方面：船舶引起的污染、海洋倾倒、海底活动的污染、陆源污染、人类活动引起的大气污染。由此可见，船舶是主要污染源之一。

自1892年柴油机问世以来，世界上超过99%的高船均使用柴油机作为动力源。但于此同时，船舶柴油机排放对环境和人类健康的影响非常严重，其主要排放的污染物有硫氧化物( $\text{SO}_x$ )、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、碳氧化物( $\text{CO}_x$ )、碳氢化合物(HC)、烟尘、噪声等。 $\text{NO}_x$ 、HC和氧在阳光照射下会发生光化学反应生成臭氧( $\text{O}_3$ )，同时产生大量烟雾； $\text{CO}_2$ 、CO和HC均会引起温室效应，其中 $\text{CO}_2$ 为最主要的温室气体； $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 则是形成酸雨的主要因素<sup>[1]</sup>。船舶柴油机排放的废气主要以 $\text{NO}_x$ 和 $\text{SO}_x$ 对环境和人类的影响最为直接。

近年来，随着国际原油价格的不断攀升，船舶经营者面临的成本压力越来越大，0号柴油的价格从2004年10月的4000元/吨左右涨至2007年6月的5200元/吨左右，而同期千秒油的价格分别为2200元/吨(2004年10月)与3450元/吨(2007年6月)，差价基本稳定在1800元/吨左右，因此，某些船东通过改进传统的船舶燃油系统，使用千秒油(或1500秒油)作为船舶柴油机的燃料，产生显著经济效益。但采用千秒油作为船舶燃料，又会带来增加 $\text{SO}_2$ 排放污染空气环境的问题<sup>[2]</sup>。

由于世界船舶吨位急剧增长，其废气污染物的排量已占全世界污染物总排量的10%左右<sup>[3]</sup>。挪威1998年向国际海事组织提供的估计：船舶年排放 $\text{SO}_x$ 达634万吨，占世界排放总量的4%<sup>[4]</sup>。根据有关机构最新的一项研究统计，从事国际贸易的船舶柴油机所产生 $\text{SO}_x$ 占世界总量的7%，而近年来由于世界贸易的需要，大量新造各类大型船舶投入到营运中，由此来推算，每年由船舶柴油机产生的 $\text{SO}_x$ 超过900万吨<sup>[1]</sup>。在交通密集的海峡、港口，船舶柴油机有害排放造成的空气污染越来越严重，并随着对外贸易的急剧增长而不断加重。如今在很多城市，船舶运输业已成为造成空气恶化的最大污染源。在洛杉矶这个既是美国最繁忙的港口又是美国污染最严重的地区，问题尤为严重。据当地空气质量管理区(AQMD)的

报告：该地区排放的  $\text{SO}_2$  有 70% 来自船舶和港口设施<sup>[5-6]</sup>。

国际社会对船舶造成大气污染议题的关注由来已久，随着海上运输船舶数量的日益增加，船舶大气污染已经到了不容忽视的地步。国内情况更加不容乐观，我国船舶不仅数量多，而且船舶状况又较差，如何防止船舶造成空气污染，还人们一个碧海蓝天，成为了更加严峻的焦点问题。

### 1.1.2 $\text{SO}_x$ 的危害

燃料中的硫燃烧时主要生成  $\text{SO}_2$ ，另有 1%~5% 氧化成  $\text{SO}_3$ 。 $\text{SO}_2$  是无色有强烈气味的气体，在浓度低时，主要是刺激上呼吸道粘膜；浓度高时，对呼吸道深部也有刺激作用。当人体长期暴露在低浓度  $\text{SO}_2$  环境会发生慢性中毒，使嗅觉和味觉减退，产生萎缩性鼻炎、慢性支气管炎、结膜炎和胃炎。吸入较高浓度的  $\text{SO}_2$  时，会发生急性支气管炎、哮喘、意识障碍等症状，有时还会引起喉头痉挛而窒息。此外，大气中含  $\text{SO}_2$  过多则会溶于水蒸汽而形成酸雨，造成大片农作物及树木叶子变黄，还会加速许多物质的腐蚀，从而影响自然界的生态平衡<sup>[7]</sup>。

$\text{SO}_x$  在温度较低时容易和水蒸气结合成硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )，使设备发生腐蚀。由于一般硫酸在低温处存积，因此也叫低温腐蚀。故燃用含硫量高的劣质燃油的机器，需采用高碱性气缸油相匹配，这样可以保护发动机免遭  $\text{SO}_x$  冷凝后形成的硫酸的腐蚀。然而这仅仅将  $\text{SO}_x$  中很少一部分转变为硫酸钙，不能看成是减少  $\text{SO}_x$  含量的办法，排入大气的  $\text{SO}_x$  最终将被雨水洗出<sup>[8-9]</sup>。

## 1.2 有关法律发展进程

在国际海事组织 (IMO)，海洋环保委员会 (MEPC) 于 80 年代中期就曾审议过与附则 I 中排放要求有关的燃油质量问题，并对大气污染问题进行过专门研究。

MEPC 于 1987 年就北海的保护问题专门召开的第二次国际会议上，曾发表过一份声明。在该声明中，北海沿岸国的部长们一致同意在适当的机构内如 IMO，发起一场旨在“提高燃油质量，积极支持减少海洋和大气污染”的行动<sup>[10]</sup>。1988 年 3 月第 26 次 MEPC 会议挪威政府代表提出船舶造成空气污染内容，经研究同意将大气污染问题列入其专项工作计划。

在 1989 年 3 月召开的 MEPC 会议上，各国都提交了有关燃油质量和大气污染的提案，一致同意从 1990 年 3 月起将防止船舶大气污染和燃油质量问题视为 MEPC

长期工作计划的部分。

1990年,挪威向MEPC提交一系列关于评估船舶大气污染的提案,这些提案称:船舶硫排放每年估计为450-650万吨,约占全球硫排放总量的4%。在公海上排放硫可以逐步消散,影响不大,但如果一些固定航线上排放,譬如英吉利海峡,马六甲海峡或南中国海等,将势必造成严重的环境污染。

MEPC经反复研究,并确定工作组进行起草工作计划,终于在1991年IMO第17次大会上对防止船舶造成空气污染形成大会决议案,大会要求MEPC将防止船舶造成空气污染规则以MARPOL73/78公约新增附则的形式处理。在此后的几年内MEPC对附则的具体技术条款展开了研究和讨论<sup>[11]</sup>。IMO根据《环境和发展里约宣言》第15条原则,于1997年制定《MARPOL73/78防污公约1997年议定书》,并在该议定书中以附件形式新增加MARPOL73/78防污公约附则VI—《防止船舶造成大气污染规则》<sup>[12]</sup>。

附则VI的生效条件为加入国不少于15个国家且其合计商船总吨位不少于世界商船总吨位的50%,签署后12个月生效。2004年5月18日萨摩亚(Samoa)群岛被批准加入MARPOL73/78防污公约附则VI,至此有15个国家(表1.1)加入MARPOL73/78防污公约附则VI且合计商船总吨位为世界商船总吨位的54.64%,达到了MARPOL73/78防污公约附则VI的生效条件,因此MARPOL73/78防污公约附则VI从2005年5月19日起生效<sup>[13]</sup>。

MARPOL73/78防污公约附则VI规定了船舶废气中SO<sub>x</sub>的排放限制,并禁止有意排放损耗臭氧的物质。该附则规定燃油含硫量不超过4.5%<sub>m/m</sub>的总上限,并要求IMO在该议定书生效后应在全球范围内对燃油的平均含硫量进行严格监控。

附则还包括一些允许建立硫氧化物特殊排放控制区的条款,要求对硫的排放不能超过1.5%<sub>m/m</sub>,或者船舶必须安装一个废气清洁系统,或采用其他技术性措施控制来限制硫氧化物的排放。在该议定书中,波罗的海被制定为硫氧化物排放控制区。

表 1.1 附则 VI 的 15 个加入国名单

Tab.1.1 Annex VI of the 15 acceding country

序号	加入国名称	商船吨位%	加入时间
1	瑞典	0.54	1998 年 5 月 18 日
2	挪威	3.79	1998 年 12 月 21 日
3	新加坡	3.61	2000 年 8 月 10 日
4	巴哈马	6.11	2001 年 11 月 8 日
5	马绍尔群岛国	2.51	2002 年 3 月 7 日
6	利比里亚	8.61	2002 年 8 月 28 日
7	孟加拉	0.07	2002 年 12 月 18 日
8	丹麦	1.26	2002 年 12 月 18 日
9	巴拿马	21.30	2003 年 5 月 13 日
10	希腊	4.92	2003 年 5 月 28 日
11	德国	1.12	2003 年 6 月 17 日
12	西班牙	0.40	2003 年 9 月 26 日
13	瓦努阿图	0.24	2004 年 3 月 15 日
14	巴巴多斯	0.06	2004 年 4 月 5 日
15	萨摩亚	0.00	2004 年 5 月 18 日

附则还包括一些允许建立硫氧化物特殊排放控制区的条款，但要求对硫的排放不能超过 1.5% m/m，或者船舶必须安装一个废气清洁系统，或采用其他技术性措施来控制来限制硫氧化物的排放。在该议定书中，波罗的海和北海被制定为硫氧化物排放控制区。该建议案期待在 2005 年中期召开的第 53 届会议上获得通过。

我国于 2006 年 8 月 23 日加入 MARPOL73/78 防污公约附则 VI，所有 400 总吨及以上的国际航行船舶和所有固定式和浮动式钻井平台均应按照 MARPOL73/78 防污公约附则 VI 第 5 条接受法定检验并取得《国际防止大气污染证书》（简称 IAPP 证书）<sup>[14]</sup>。

2008 年 IMO 进一步限制船舶 SO<sub>x</sub> 排放，MARPOL 公约附则 VI 新修正案将进一步限制船舶 SO<sub>x</sub> 排放：燃油含硫量控制区 SECAs，2010 年 7 月 1 日起从现在的 1.5% m/m 降至 1.0% m/m，2015 年 1 月 1 日起再降至 0.1% m/m；非控制区，2012 年 1 月 1 日起从现在的 4.5% m/m 减少到 3.5% m/m，然后随着不迟于 2018 年的可

行性评审 (feasibility review), 2020 年 1 月 1 日再减少到 0.5% $m/m$ 。该修正案于 2008 年 10 月 6~10 日 MEPC 第 58 次会议讨论并通过, 按照默认接受程序将于 2010 年 7 月 1 日生效。目前, 欧洲水域已经确定了一些排放控制区, 欧盟少数国家确定为排放控制区。

### 1.3 脱硫方法对比

而无论国外还是国内, 船用脱硫技术尚未形成, 这也是之所以 MEPC 对 MARPOL 公约附则 VI 修改中, 只规定船用油硫含量标准, 而未对排放尾气中  $SO_2$  浓度做出具体规定的原因之一。

我国是航运大国, 大型远洋公司船只往返于世界各大港口。严格的  $SO_2$  排放控制标准将严重制约我国的航运事业, 迫切需要相应技术支持应对 IMO 新标准。采用含硫低的燃料油将大幅提高船舶的营运成本, 低硫燃油较贵, 若油柜少, 进入 SECA 前就要开始混油 (时间长短取决于两种油的含硫量, 日用柜和沉淀柜的剩油量, 以及机器的耗油量); 混和的两种燃油若兼容性不良, 可能威胁船舶安全, 特别是在拥挤水道如英吉利海峡, 或海况恶劣水如北海、比斯开湾等。所以采用目前工业应用脱硫技术成为应对新标准最为切实可行的选择。

二氧化硫控制技术的研究, 从上世纪初至今已有 90 多年的历史。自 60 年代起, 一些工业化国家相继制定了严格的法规和标准, 限制煤炭燃烧过程中  $SO_2$  等污染物的排放, 这一措施极大地促进了二氧化硫控制技术的发展。进入 70 年代以后, 二氧化硫控制技术逐渐由实验室阶段转向应用性阶段。据美国环保署 (EPA) 1984 年统计, 世界各国开发、研制、使用的  $SO_2$  的控制技术已达 184 种, 而目前的数量已超过 200 种。

$SO_2$  的控制技术基本上可以分为三类: 燃烧前脱硫、燃烧中脱硫及燃烧后脱硫即烟气脱硫, 目前烟气脱硫被认为是控制  $SO_2$  排放的最行之有效的途径。烟气脱硫方法甚多, 一般可按脱硫剂的形态分为干法, 半干法, 湿法三类。主要的脱硫技术有: 循环流化床干法脱硫、石灰石—石膏湿法脱硫、镁法脱硫、海水法脱硫、氨法脱硫。另外还有等离子体法, 双碱法等。

#### 1.3.1 循环流化床干法脱硫

干法烟气脱硫是指应用粉状或粒状吸收剂、吸附剂或催化剂来脱除烟气中的

SO<sub>2</sub>。它的优点是工艺过程简单,无污水、无酸处理问题、能耗低,特别是净化后的烟气温度较高,有利于烟囱排气扩散,不会产生“白烟”现象,净化后的烟气不需要二次加热,腐蚀性小。干法烟气脱硫工艺以循环流化床干法烟气脱硫技术(CFB-FGD)最为先进,目前最大应用机组达到660MW机组<sup>[15]</sup>。典型的循环流化床干法脱硫工艺原理是采用消石灰作为脱硫吸收剂,在脱硫塔内与预除尘后的烟气接触混合,烟气中的SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>与Ca(OH)<sub>2</sub>进行化学反应,最后生成相应的副产物CaSO<sub>3</sub>·1/2H<sub>2</sub>O和CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O等,从而达到脱除二氧化硫的目的。净化后的含尘烟气从脱硫塔顶部进入布袋除尘器进行气固分离,再通过引风机经烟囱排放。烟气循环流化床脱硫工艺副产物是一种干态的混合物,它包含飞灰、消石灰反应后产生主要成分为CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>3</sub>·1/2H<sub>2</sub>O的钙基化合物<sup>[16-17]</sup>。CFB-FGD系统由预电除尘器、脱硫塔、吸收剂制备及供应、物料再循环系统、流化风系统、脱硫后除尘器以及仪表控制系统等组成<sup>[18]</sup>。

干法脱硫虽具有无脱硫废水产生的优点,但对吸收剂要求较高,脱硫剂利用率低,副产品难以得到综合利用是干法脱硫技术中存在的重要问题<sup>[19-20]</sup>。仅适用于缺水或取水受限制地区,适合中低硫煤、300MW及以下机组、老机组脱硫改造。

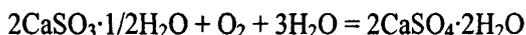
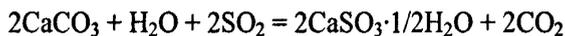
由于干法脱硫工艺在无液相介入,完全干燥的状态下进行,所以效率较湿法低<sup>[21]</sup>。随着国家对SO<sub>2</sub>排放的要求越来越严格,对于燃用高硫煤(≥2%)的电厂,如果单纯采用CFB干法脱硫无法满足排放标准时,应考虑附加采用其他低成本的二次脱硫工艺,或者直接采用效率更高的工艺。

### 1.3.2 石灰石—石膏法脱硫

石灰石—石膏脱硫法属于湿法脱硫技术范畴,是利用石灰石或生石灰对烟气中SO<sub>2</sub>进行有效地吸收分离,将其转化成为一种长期稳定物质—石膏的方法。由于石灰石—石膏湿法烟气脱硫吸收剂吸收能力高、选择性能好、脱硫剂来源丰富、价格便宜、脱硫效率高、技术可靠、运行成熟稳定,使得该法目前我国燃煤火电厂得以普遍应用<sup>[22-25]</sup>。

石灰石—石膏湿法脱硫工艺系统主要有:引风系统、吸收系统、浆液制备系统、石膏脱水系统、排放系统以及热工自控系统。吸收系统的主要设备是吸收塔,它是烟气脱硫设备的核心装置,系统在塔中完成对SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等有害气体的吸收。

湿法脱硫吸收塔有许多种结构，如湍球塔、填料塔、喷淋塔、喷射鼓泡塔等等，其中喷淋塔因为具有脱硫效率高、阻力小、适应性、可用率高等优点而得到较广泛的应用，因而目前喷淋塔是石灰石—石膏湿法烟气脱硫工艺中的主导塔型。它的工作原理是：将石灰石粉加水制成浆液作为吸收剂泵入吸收塔与烟气充分接触混合，烟气中的  $\text{SO}_2$  与浆液中的碳酸钙反应生成亚硫酸钙，从塔下部鼓入的空气将亚硫酸钙氧化生成硫酸钙，硫酸钙达到一定饱和度后，结晶形成二水石膏。这两个过程的化学反应方程式如下<sup>[26]</sup>：



脱硫后烟气经过除雾器除去雾滴，再经过换热器加热升温后，由烟囱排入大气，吸收塔排出的石膏浆液经浓缩、脱水，使其含水量小于 10%，然后用输送机送至贮仓堆放。石灰石—石膏湿法脱硫工艺适合大、中、小各类机组的烟气脱硫治理，尤其适合大容量、大机组的烟气脱硫治理。湿法脱硫效率最高可达 95% 以上。

尽管具有技术成熟、脱硫效率高、运行可靠、吸收剂易获得、对电厂燃煤含硫量变化具有良好的适应性，但石灰石—石膏法要消耗大量的工艺水（一台 600MW 机组有 GGH 时约耗水 60-100t），石灰石作为吸收剂搬运困难，而且，反应后产生大量含硫石膏渣（视煤种及气候不同儿差异），实际综合利用率不高，堆弃中不仅产生“二次污染”，又浪费了大量的硫资源，还增加淡水资源的消耗。在北方地区天气温度低的季节，石膏会结晶堵塞管道，造成运行困难的问题。北方地区和缺水地区不适合选用石灰石—石膏法烟气脱硫。

### 1.3.3 镁法脱硫

镁法脱硫是一种更优于钙法脱硫方案的湿法烟气脱硫技术，二者脱硫原理相似，脱硫塔的结构也基本相同，其区别在于脱硫剂选择、制浆技术、 $\text{SO}_2$  吸收过程和副产品处理方案。

镁法脱硫的制浆系统是利用氧化镁和水按一定固液比混合，加热进行熟化反应，使其生成氢氧化镁。一般采用蒸汽辅助加热以加快反应速度，熟化时间一般需要 2h~3h。制成一定浓度的氢氧化镁浆液通过循环泵打入吸收塔喷淋层与烟气

接触，吸收烟气中的二氧化硫。

镁法脱硫需在脱硫塔底部设穿孔曝气管，一方面以空气搅动液相，促进新鲜  $Mg(OH)_2$  浆液与吸收液的混合加速反应；另一方面使吸收  $SO_2$  后的烟气洗涤液中生成的  $MgSO_3$  氧化为易溶于水的更稳定终产物  $MgSO_4$ 。为避免吸收液中盐份及悬浮物浓度过高，系统自动外排废水以保持液相浓度平衡，保证脱硫效率。

氢氧化镁比碳酸钙与二氧化硫反应速度快，氧化镁分子量（41）比碳酸钙的分子量（100）小，镁法的液/气比仅为钙基脱硫的  $1/3\sim 1/6$ ，所以氧化镁法脱硫工艺的系统（包括吸收塔、循环浆量、工艺系统等）比石灰石—石膏法小，吸收剂用量少，设备占地面积小，反应所需的停留时间短，投资费用相对较低。该工艺运行稳定可靠，不易堵塞，而且反应终产物易溶于水，相关法律规定在大型水体或海域中  $MgSO_4$  可以作为无污染排放物，无需对其进行较为复杂或困难的后续处理。

实践表明：镁法比石灰石—石膏法有更高的脱硫效率，可达 99%以上；氧化镁脱硫设备的造价一般可比石灰石—石膏法低 20%~30%。另外，由于镁法脱硫的耗电量比石灰石—石膏法低约 50%，综合脱硫成本一般比石灰石—石膏法低 10%~15%<sup>[27]</sup>。因此镁法脱硫更具竞争力。

镁法烟气脱硫较之传统的用石灰石—石膏法进行烟气脱硫在技术经济方面具有无可比拟的优越性。加之，我国拥有丰富的镁质资源，可以预料采用镁法进行烟气脱硫的规模和范围必将日趋增长，同时镁法脱硫具有脱硫效率高，运行可靠稳定，可以长期稳定运行等优点，有着广阔的发展空间。

#### 1.3.4 海水法脱硫

海水脱硫工艺是利用天然海水的碱度中和烟气中的酸性气体二氧化硫。天然海水中含有大量的可溶盐，其主要成分是氯化物，碳酸盐和硫酸盐。海水通常呈碱性，海水 pH 值的正常范围在 7.3~8.6 之间，自然碱度为 1.2~2.5mmol/L，海水中所含的大量  $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  是控制海水 pH 值的主要因素<sup>[28]</sup>，这使得海水具有天然的酸碱缓冲能力及吸收  $SO_2$  能力，即成为海水烟气脱硫的关键。海水法脱硫正是利用海水这种特性洗涤并吸收烟气中的  $SO_2$ ，达到烟气净化之目的。

海水脱硫工艺主要由烟气系统、供排海水系统、海水恢复系统、电气、控制

系统等组成。其主要流程是：锅炉排出的烟气经除尘器后，由 FGD 系统增压风机送入气—气换热器降温，然后进入吸收塔，在吸收塔中被来自循环冷却系统的部分海水洗涤，吸收塔内洗涤烟气后的海水呈酸性，并含有较多的  $\text{SO}_3^{2-}$ ，不能直接排放到海水中去。吸收塔排出的废水流入海水处理厂，与来自冷却循环系统的海水混合，用鼓风机鼓入大量空气，使  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ；并驱赶出海水中的  $\text{CO}_2$ ，使处理后海水的 pH 值、COD 等达到同类海水水质标准后排入海域，净化后的烟气通过 GGH 升温后经烟囱排入大气。

海水脱硫工艺具有以下优点：（1）以海水作为吸收剂，节约淡水资源；（2）被吸收的  $\text{SO}_2$  转化成海水中的天然组分—硫酸盐，不存在废弃物处理等问题；（3）脱硫效率高，一般可达 90% 以上；（4）不结垢堵塞设备；（5）建设和运行费用较低，可直接将凝汽器下游循环水引入脱硫装置，无须专门取水设施，建设投资大大降低<sup>[29]</sup>。

海水烟气脱硫虽具有投资和运行费用低、工艺简单、脱硫效率高等众多优点，但其占地面积太大，且只能应用于沿海地区，受到很大地域因素制约。这成为海水法脱硫在工业应用方面最大的瓶颈，另外，海水天然的酸碱缓冲能力有限，对于低浓度烟气脱硫效果不错，但对于中、高浓度烟气脱硫效果表现的不尽如人意。需辅以其他方法来进行综合处理。

### 1.3.5 氨法脱硫

氨法脱硫工艺的原理是：氨与  $\text{SO}_2$ 、水反应生成相应的脱硫产物。目前氨法脱硫主要的工艺有电子束氨法、脉冲电晕氨法、简易氨法和湿式氨法等。

简易氨法中技术比较成熟的有 TS、PS 等工艺，其原理是气体状态的氨、水蒸气与二氧化硫的快速反应。简易氨法属抛弃法，其脱硫产物是气溶胶状亚铵盐，不宜进行回收，因此不能显示出回收法的优越性；同时随烟气排放的亚铵盐在空气中又会生成  $\text{SO}_2$ ，给大气造成二次污染。所以，该技术只适用于氨水供应稳定、对  $\text{SO}_2$  去除率要求不高、短期运行的场所上。

湿式氨法是研究时间较长、工程上应用最为广泛的氨法类脱硫技术，其最大的优势在于可在一套装置实现同时脱硫脱氮。湿式氨法脱硫工艺主要包括  $\text{SO}_2$  吸收和吸收后溶液的处理两大部分。根据对脱硫后浆液的不同处理方法，可分为氨

—酸法、氨—硫酸铵法及氨—亚硫酸氨法。

尽管氨法脱硫有着系统简单、设备体积小、能耗低等优点，但其脱硫效率仍不能和传统的湿法脱硫相比。且由于技术尚不十分成熟，系统运行不稳定，目前还不能大规模工业化。

### 1.3.6 等离子法脱硫

等离子体干法脱硫是利用高能电子使烟气中的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  等分子被激活、电离甚至裂解，产生大量电子及自由基等活性粒子，由于它们的强氧化性，使  $\text{SO}_2$  被氧化，在注入  $\text{NH}_3$  的情况下，生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。该方法是 20 世纪 70 年代发展起来的新技术。根据高能电子的来源可分为电子束法和脉冲电晕等离子体法。

电子束法是利用高能电子束辐照烟气，使之产生多种活性基团（ $\text{OH}$ ， $\text{O}_2\text{H}$ ， $\text{O}$ ， $\text{O}_3$  等）来氧化烟气中的  $\text{SO}_2$ ，生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，最后与加入烟气中的  $\text{NH}_3$  反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ <sup>[30]</sup>，产物可以回收。20 世纪 70 年代，日本 Ebara 公司首先提出电子束法烟气脱硫技术。1982 年，德国 Karlsruhe 核研究中心和 Karlsruhe 大学共同进行了电子束法脱硫工艺的研究<sup>[31]</sup>，电子束法的脱硫率通常超过 90%<sup>[32]</sup>。上海交通大学刘琰等研究表明<sup>[33]</sup>，脱除每个  $\text{SO}_2$  分子的能耗仅为 0.563eV。因此看来，电子束法烟气脱硫技术在能耗方面表现出优势。

脉冲放电法脱硫的基本原理与电子束法几乎相同，不同之处在于前者是脉冲放电使烟气产生自由基，后者则通过电子束照射来实现。脉冲放电法的优势在于可同时脱除粉尘，并生成可回收的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。该方法是 Masuda 等根据电子束法特点首先提出的<sup>[34]</sup>。脉冲放电法可以集脱除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和粉尘三种污染物于一体。

尽管电子束法和脉冲电晕法在低能耗性和广泛性方面均有不俗的表现，但由于电子束管和脉冲元件价格的昂贵和运行中的稳定性不高的原因，目前还不能被广泛接受，工业应用也是少之又少，其技术还有待进一步提高和改进。近期来说还不能成为脱硫工艺的主流技术。

## 1.4 课题提出及其意义

一方面，面对 MARPOL73/78 防污公约附则 VI 最新提出的 2010 年 7 月 1 日起船用燃油含硫量从现在的 1.5% $\text{m}/\text{m}$  降至 1.0% $\text{m}/\text{m}$ ，2015 年 1 月 1 日起再降至 0.1% $\text{m}/\text{m}$  的严格标准。另一方面，考虑船上特定的条件，主要体现在：可利用空

间小、淡水资源缺少、烟气温度高（大于 200℃）、不允许有较大体积的除尘设备、不允许大量堆积耗材和副产物等。所以船用脱硫不同于一般工业脱硫，具有鲜明的自身特色。对于一种新的脱硫效率高、易工业化应用、造价低廉的船用脱硫技术的出现，已成为一种迫在眉睫的需求。

经过对现有较为成熟的脱硫技术研究分析，我们认为镁法脱硫优势显著。其系统简单、运行安全、可靠性高、运行成本低、脱硫效率高、适用范围广、不易结垢、无二次污染、副产品利用价值相对较高。又考虑船上海水获取十分方便，辅以海水法进一步优化脱硫工艺，克服了单纯海水法中装置占用面积大、脱硫反应时间长等缺点。二者相辅相成使脱硫效率更高，同时二者都不产生二次污染，既节省占用船上空间，又提高系统运行效率。所以，本实验室提出镁基—海水法（简称 M&S 法），并认为其是适用于船舶特定工况的一种新型脱硫技术。

为了完成镁基—海水法船用脱硫技术持续、高效、经济脱硫的要求，需对其脱硫影响因素进行分析和优化。根据在各因素影响下脱硫效率发生的表观变化，研究分析其内在导因，并以正交方式找出几种影响因素共同作用的最佳组合。

其研究意义在于保持高效脱硫和经济性的前提下，对镁基—海水法船用脱硫技术进行运行参数优化。为整个脱硫系统达标、高效、经济运行，应对 IMO 要求执行的船用油硫含量新标准做好坚实的技术准备和理论支持。

## 第2章 脱硫机理研究概述

镁法脱硫和海水法脱硫同属于湿法脱硫技术范畴,皆符合湿法脱硫的一般理论。本章通过调研传统湿法脱硫的两种目前普遍公认的机理,再分别调研镁法脱硫和海水法脱硫各自独特机理,分析影响两种脱硫技术脱硫效率的关键因素。总结出镁基-海水法脱硫机理和重要的影响因素,为以后实验和试验开展提供的理论基础。

### 2.1 传统湿法脱硫普遍机理

#### 2.1.1 物质传递机理<sup>[35]</sup>

(1) 分子扩散。当流体内部存在着某一组分的浓度差,则因分子的无规律热运动使该组分由浓度较高处传递至浓度较低处,这种现象称为分子扩散。分子扩散也可由温度梯度、压力梯度产生,由温度梯度产生的分子扩散叫热扩散。脱硫关注的是浓度梯度引起的分子扩散。

(2) 对流扩散。在流动的流体中的传质不仅会有分子扩散,而且还有流体的宏观运动(如涡流扩散)也将导致物质的传递,这种现象称为对流扩散。对流扩散是指流体与某一界面之间的传质。分子扩散发生在静止或滞流流体中,两处的浓度差,便成了扩散的推动力。对流扩散是湍流主体与相界面之间的涡流扩散和分子扩散这二种传质作用的总称。

#### 2.1.2 吸收反应机理

(1) 物理吸收。在吸收过程中,溶质与溶剂之间不发生显著的化学反应,气体溶质单纯地溶解于液相溶剂的过程,称为物理吸收。物理吸收的特点是随着温度的升高,被吸收气体的吸收量减少。物理吸收的程度,取决于气-液平衡,只要气相中被吸收的分压大于液相呈平衡时该气体分压,吸收过程就会进行。由于物理吸收过程的推动力很小,吸收速率较低,因而在工程设计上要求被净化气体的气相分压大于气液平衡时该气体的分压。

(2) 化学吸收。是指溶质与溶剂发生化学反应的吸收操作,化学吸收可大幅度提高溶剂对溶质组分的吸收能力。在化学吸收过程中,被吸收气体与液体相组分发生化学反应,有效地降低了溶液表面上被吸收气体的分压,增加了吸收过程

的推动力，既提高了吸收效率又降低了被吸收气体的气相分压，因此，化学吸收速率比物理吸收速率大得多。烟气脱硫技术中大量采用的是化学吸收法。SO<sub>2</sub>的吸收过程的实质是物质由气相转入液相的传质过程，水吸收 SO<sub>2</sub> 属于中等溶解度的气体组份的吸收。目前普遍公认利用双膜理论建立脱硫过程的数学模型，该理论是刘易斯（WK·Lewis）和怀特曼（W·gWhieman）提出的。图 2.1 为双膜理论模型，直线表示双膜理论模型两相中浓度分布；虚线表示扩散边界层理论模型两相中浓度分布<sup>[36]</sup>。

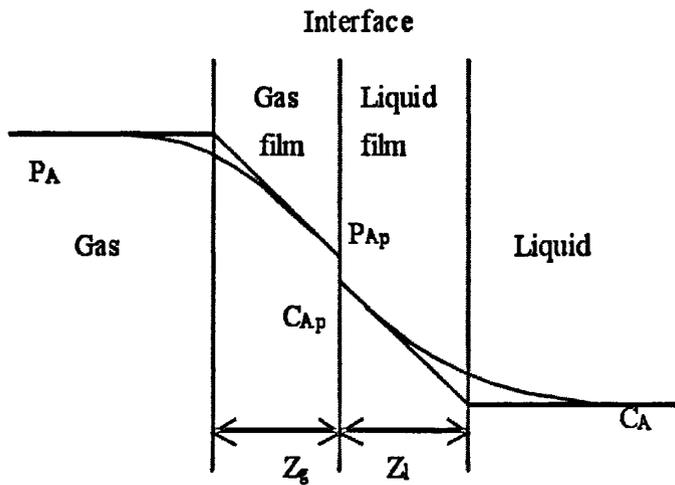


图 2.1 双膜理论模型

Fig.2.1 Matrix of two-film theory

基本理论：

a) 在气液两相接触时，两相间有个相界面。在相界面附近两侧分别存在一层稳定的滞留膜层（不发生对流作用的膜层）——气膜和液膜；

b) 气液两个膜层分别将各项主体流与相界面隔开，滞留膜的厚度随各项主体的流速和湍流状态而变，流速愈大，膜厚度愈薄。气液相质量传递过程是：



直到达到平衡为止；

c) 在界面上，气液两相呈平衡态，即液相的界面浓度和界面处的气相组成呈平衡的饱和状态，也可理解为在相界面上无扩散阻力；

d) 两相主体中吸收质的浓度均匀不变，因而不存在传质阻力，仅在薄膜中发

生浓度变化；存在分子扩散阻力，两相薄膜中的浓度差等于膜外的气液两相的平均浓度差。

通过上述分析可以看出，传质的推动力来自可溶组分的分压差和在溶液中该组分的浓度差，而传质阻力主要来自气膜和液膜，通过这两层膜的分子扩散阻力就是吸收过程的总阻力。

根据双膜理论，物理吸收和化学吸收的速率都受气相扩散速度（或气膜阻力）和液相扩散速度（或液膜阻力）的影响：

吸收速率=吸收推动力/吸收系数（吸收系数为传质阻力的倒数）

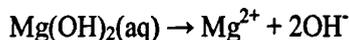
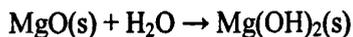
根据以上机理分析，采取如下措施来强化吸收反应：

- (1) 提高  $\text{SO}_2$  在气相中的分压力（浓度），提高气相传质动力；
- (2) 采用逆流传质，增加吸收区平均传质动力；
- (3) 增加气相与液相的流速，高的  $\text{Re}$  数改变了气膜和液膜的界面，从而引起强烈的传质；
- (4) 强化氧化反应，加快已溶解  $\text{SO}_2$  的电离和氧化。当亚硫酸被氧化以后，它的浓度就会降低，会促进  $\text{SO}_2$  的吸收；
- (5) 提高 pH 值，减少电离的逆向过程，增加液相吸收推动力；
- (6) 在总的吸收系数一定的情况下，增加气液接触面积，延长接触时间，如：增大液气比，减小液滴粒径，调整喷淋层间距等；
- (7) 保持均匀的流场分布和喷淋密度，提高气液接触的有效性。

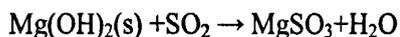
## 2.2 镁法脱硫化学反应机理

镁法烟气脱硫的基本原理是将  $\text{MgO}$  或者  $\text{Mg(OH)}_2$  制备成  $\text{Mg(OH)}_2$  浆料<sup>[37]</sup>，用  $\text{Mg(OH)}_2$  的浆料喷淋吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ，生成亚硫酸镁和少量硫酸镁，再经过曝气氧化将亚硫酸镁氧化成硫酸镁，达到无害排放的效果。化学反应表述如下<sup>[38]</sup>：

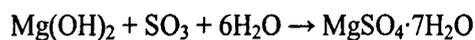
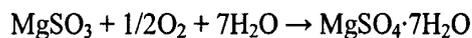
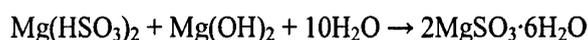
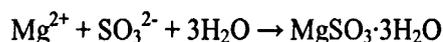
$\text{Mg(OH)}_2$  浆料制备：



SO<sub>2</sub>的吸收:



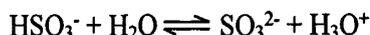
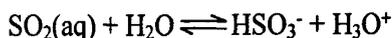
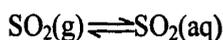
脱硫副产物氧化:



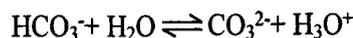
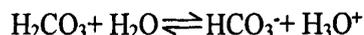
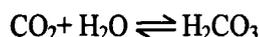
### 2.3 海水法脱硫化学反应机理

国内外学者对海水脱硫原理进行了大量研究<sup>[39-46]</sup>。一般认为影响 SO<sub>2</sub> 在海水中吸收量的主要因素有:海水的碱度、盐度、反应温度和烟气中 SO<sub>2</sub> 的浓度。此外,海水中含有的 Cl<sup>-</sup>和 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等痕量金属离子对 SO<sub>2</sub> 的吸收也有一定的促进作用。其中,反应温度和烟气中 SO<sub>2</sub> 的浓度主要取决于实际生产情况。海水的天然碱度是影响脱硫效率的主要因素。海水 pH 值的正常范围在 7.3~8.6 之间。海水中存在着相当数量的碳酸根、碳酸氢根和硼酸根等弱酸阴离子,这些阴离子在海水中同相应的弱酸分子保持一定的电离平衡。他们之间的数量大小和比例调节了海水的 pH 值。海水呈碱性一方面是由于强碱阳离子(如碱金属和碱土金属离子)在数量上略超过强酸阴离子(如 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等),另一方面是由于弱酸平衡的调节作用的缘故<sup>[47]</sup>。因而该体系具有较大的抗 pH 值变化的缓冲能力,这是海水烟气脱硫的关键。烟气中 SO<sub>2</sub> 被海水吸收转化为 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,此过程所产生的 H<sup>+</sup>与海水中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应生成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O,这就使得海水具有较大的 SO<sub>2</sub> 吸附容量。这一过程可用以下化学反应方程式表示:

海水吸收  $\text{SO}_2$ :



海水缓冲能力:



天然海水平均盐度为 35, 具有较高的离子强度。脱硫过程中, 烟气中的  $\text{SO}_2$  首先溶于海水生成  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$ ; 海水的高离子强度有利于离子化的稳定<sup>[48]</sup>, 这就加强了  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  的生成, 使  $\text{SO}_2$  的溶解度增大, 促进对  $\text{SO}_2$  的吸收。Cl<sup>-</sup> 和  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的痕量金属离子对海水吸收  $\text{SO}_2$  的影响主要表现在 S(IV) 氧化为 S(VI) 过程中的催化作用<sup>[49]</sup>。这一作用的结果使  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  生成  $\text{SO}_4^{2-}$  的转化率增加, 从而促进对  $\text{SO}_2$  的吸收。海水对烟气中  $\text{SO}_2$  的脱除是在以上三种因素协同作用下实现的。这三种因素对海水脱除烟气中  $\text{SO}_2$  影响程度的大小顺序为: 海水天然碱性 > Cl<sup>-</sup> 和  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等痕量金属离子的催化作用 > 离子强度。海水脱硫主要利用海水的天然碱度这一特点决定了该工艺不适用于高含硫烟气的处理, 为了增加海水对  $\text{SO}_2$  的脱除量, 可以添加少量碱性物质 (如石灰), 提高海水碱度。

## 2.4 镁基—海水法脱硫机理及脱硫效率影响因素

### 2.4.1 镁基—海水法脱硫机理

镁基—海水法以镁法脱硫为主体, 辅以海水法进行船用烟气脱硫处理。其脱硫机理也可分为物理过程和化学过程两个层面:

#### (1) 物理过程

脱硫处理的物理过程中最具影响的是分子扩散作用, 通过传质理论体现。当气相与液相发生混合时, 混合相内部存在着某一组分的浓度差, 而产生压力梯度, 形成扩散作用的推动力。两处的浓度差越大, 扩散作用越强烈。气相和液相以对流方式混合, 扩散作用最强, 称为对流扩散。因而在工程实际设计上往往采用此方式, 大大提高反应速率。

## (2) 化学反应

镁法脱硫和海水法脱硫的化学反应过程,前面已经做过详细论述。镁基-海水法主要化学反应表现为:当提供足够浆料时,主要反应为  $Mg(OH)_2$  与  $SO_2$  反应,生成  $MgSO_3$  和  $Mg(HSO_3)_2$ ,再将其氧化成  $MgSO_4$  作为无害排放。海水只作为反应载体同时冷却烟温,排放废液几乎对水体不造成任何影响;当供给浆料不足时,首先发生  $Mg(OH)_2$  吸收  $SO_2$  的反应,剩余  $Mg(OH)_2$  量不足以继续维持  $SO_2$  吸收时,海水中  $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  可继续与  $SO_2$  反应,将其氧化成  $SO_3^{2-}$ ,曝气反应液,使  $SO_3^{2-}$  氧化成  $SO_4^{2-}$ 。

### 2.4.2 脱硫效率影响因素

通过机理分析可知,影响镁基-海水法脱硫效率因素主要为:烟气流量、喷淋量和 pH 值。

#### (1) 烟气流量对脱硫效率影响

烟气流量大小直接关系到烟气中  $SO_2$  量的多少,即脱硫负荷大小。烟气流量越大,  $SO_2$  量越高,带来的脱硫负荷越大;反之,脱硫负荷减小。另外,增大烟气流量,会增加烟气在脱硫通道中流速,尽管会增加物理吸收过程中推动力,但同时也会带来化学反应时间短,不够彻底的问题。

#### (2) 喷淋量对脱硫效率影响

改变喷淋量,实际上是改变液气比 ( $V_L/V_G$ ),喷淋量增大,则喷淋密度增大,气相与液相反应的接触面积增加,脱硫负荷降低;喷淋量减小,则反之。

#### (3) pH 值对脱硫效率影响

改变 pH 值,导致  $SO_2$  吸收化学反应发生变化。在不同 pH 范围,不同反应占主导地位。反应离子体系中主要由  $HSO_3^-$  和  $SO_3^{2-}$  共存,循环反应达到  $SO_2$  吸收效果。当 pH 值较低时,  $HSO_3^-$  占主导,反应无法向生成  $SO_3^{2-}$  并将其氧化成  $SO_4^{2-}$  的方向顺势进行,故而脱硫效率受影响。当 pH 值较高时,虽  $SO_3^{2-}$  有利于脱硫反应进行,脱硫效率较高,但增加设备磨损,而且造成脱硫剂资源浪费,且增加后续废液处理的困难。

## 2.5 小结

(1) 传统湿法脱硫机理主要包括物理传质和双模吸收理论。镁法脱硫化学吸

收主要是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  与  $\text{SO}_2$  反应, 生成  $\text{MgSO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ , 再将其氧化成  $\text{MgSO}_4$ 。  
海水法脱硫的化学吸收主要是利用  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  将  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$ 。

(2) 影响镁基—海水法脱硫效率因素主要为: 烟气流量、喷淋量和 pH 值。

### 第 3 章 实验装置与方法建立

#### 3.1 实验装置建立

本实验室于 2010 年 6 月在某集装箱船上自行建立起一套镁基—海水法船用脱硫装置。该装置主要包括给喷淋脱硫系统、给水控制系统、pH 调节系统、浆料熟化系统、电气控制系统四个部分。该装置可通过电控实现多路喷淋、pH 自动调节，给排水平衡、浆料制备。确保整个脱硫过程持续、稳定、高效进行。

实验装置为一套最大处理风量 10000m<sup>3</sup>/h 的脱硫处理系统。图 3.1 为实验装置图，图 3.2 为电控面板图。实验前需要预先制备浆料。图 3.3 为实验处理流程图，浆料罐（图 3.3-12）容积为 1m<sup>3</sup>。把海水由海水泵（图 3.3-16）定量泵入浆料罐（图 3.3-12）中，向浆料罐壳体（夹层结构）通入蒸汽加热，待温度达到 60℃ 左右时，按比例投放氧化镁粉，电机（图 3.3-13）充分搅拌，熟化 2~3 小时制备成活性 Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料。

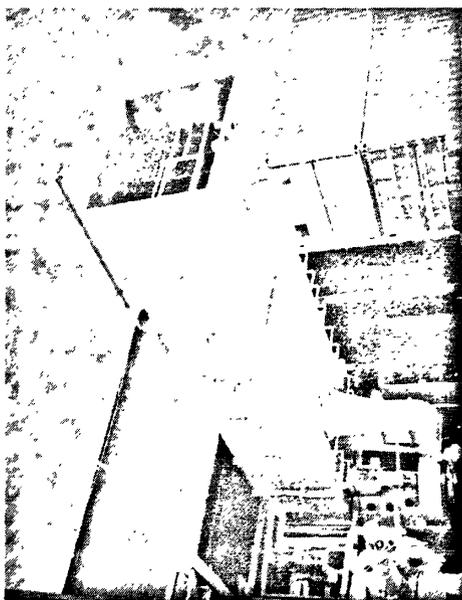


图 3.1 实验装置图

Fig.3.1 Chart for experimental facility

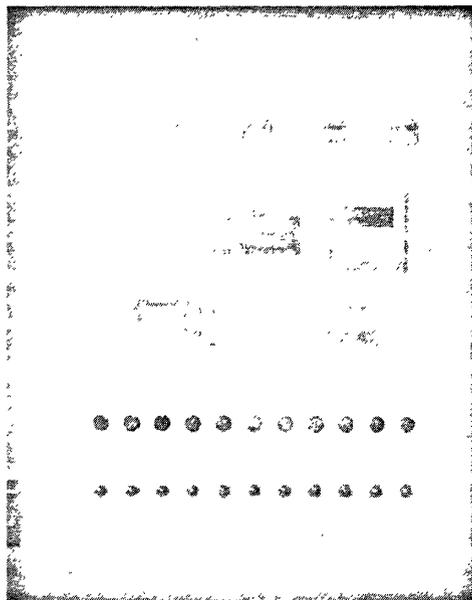


图 3.2 电控面板图

Fig.3.2 Chart for electric control panel

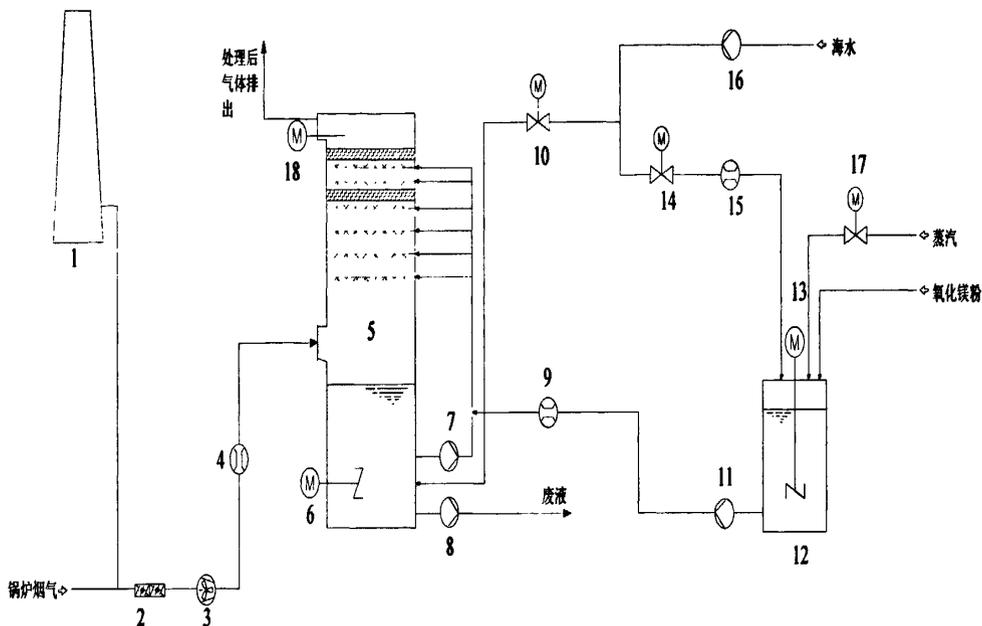


图 3.3 实验流程图

1) 烟囱; 2) 电动蝶阀; 3) 变频风机; 4) 涡街流量计; 5) 脱硫塔; 6) pH 计; 7) 变频喷淋泵; 8) 泥浆泵; 9,15) 流量计; 10,14,17) 阀; 11) 浆料提升泵; 12) 浆料罐; 13) 搅拌电机; 16) 海水泵; 18) SO<sub>2</sub> 分析探头

Fig.3.3 Flow chart for experiments

1) Chimney; 2) Butterfly bamber; 3) Blower; 4) Flowmeter; 5) Desulfurizing tower; 6) pH meter; 7) Spray pump; 8) Slurry Pumps; 9,15) Flowmeter; 10,14,17) Valve; 11) Pulp pump; 12) Pulp jar; 13) Motor; 16) Pump; 18) SO<sub>2</sub> detector

进行实验时通过电动蝶阀(图 3.3-2)和变频风机(图 3.3-3)联动控制,从主烟道引出烟气船舶烟气至脱硫塔(图 3.3-5)中,引风风量由涡街流量计(图 3.3-4)显示,经海水喷雾冷却,烟气温度降至 100℃ 以下。浆料通过浆料泵(图 3.3-11)从浆料罐下端出料口分多路向各反应池中提供浆料,采用阀门和流量计(图 3.3-9)准确控制浆料供给量,通过喷淋泵(图 3.3-7)提升作用进行多级 Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料循环冷却喷淋与烟气中的 SO<sub>2</sub> 反应,形成冷却液和喷雾液在重力作用下降落至浆料池,反应产物 MgSO<sub>3</sub> 通过氧化形成 MgSO<sub>4</sub>, 反应后废液由泥浆泵(图 3.3-8)泵出排放。脱硫塔顶部设有除雾网和新水喷淋装置,通过烟气流量测定控制新水喷淋的开启以及时清洗除雾网。排烟口侧壁设有 SO<sub>2</sub> 分析仪探头(图 3.3-18),用于 SO<sub>2</sub> 浓度测定。根据排放的 SO<sub>2</sub> 浓度值改变浆料喷淋反应级数,通过变频喷淋泵调

节喷雾液流量，保持  $\text{SO}_2$  浓度至达标排放。

在整个装置运行过程中都由 PLC 模块自动控制完成，图 3.4 为镁基—海水法船用脱硫监测和自动控制系统总示意图。该控制系统分执行机构和监测机构两大部分组成。执行机构中只要是控制设备运行部件，包括循环喷淋泵、排水泵、电动蝶阀、引风机、浆料泵、电动阀、变频器和开关；监测机构主要是监测装置运行状态和实验数据得出的仪表组合，包括热电偶、pH 计、 $\text{SO}_2$  分析仪、涡街烟气流量计、浆料流量计和液位计。PLC 通过监测仪表的信息反馈控制执行机构中某些部件达到对浆料池液位和 pH 调节。这是实现脱硫实验最重要的组成部分。

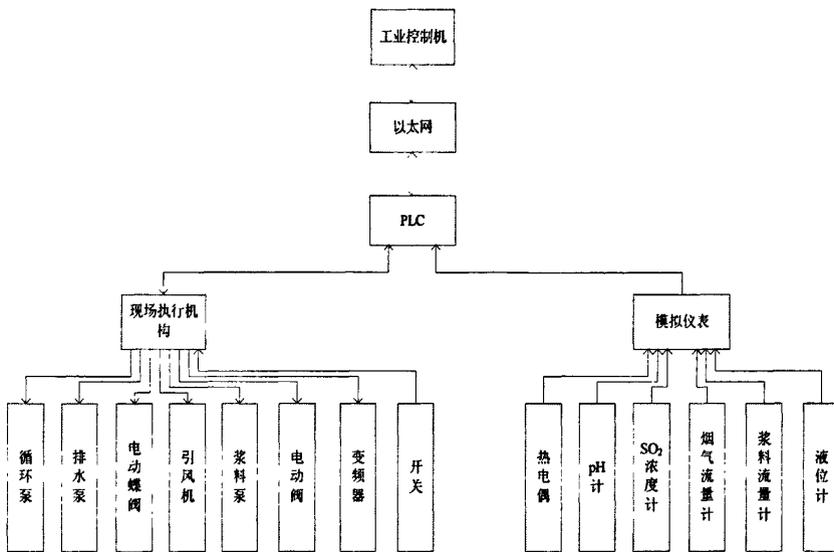


图 3.4 镁基—海水法船用脱硫监测和自动控制系统示意图

Fig.3.4 Chart for autocontrol of M&S DeSO<sub>x</sub>

### (1) 液位控制

实验时，需保持浆料池液位恒定在 1m 左右。浆料池液位因烟气冷却过程中的蒸发作用而逐渐降低，在侧壁安装浮子式液位计反映冷却过程中的蒸发水量，按照一定流量补充新水、排放反应液。图 3.5 为脱硫塔液位控制回路示意图。通过 PLC 的反馈作用实现液位控制，液位计实测液位反馈于 PLC，若液位高于 1m，则控制排水泵，排放反应废液；反之，则补充新水，保持浆料池液位恒定在 1m 左右。

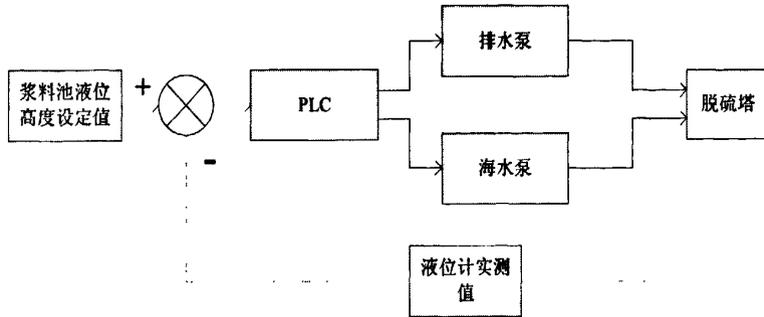


图 3.5 脱硫塔液位控制回路示意图

Fig.3.5 Chart for autocontrol of liquid level

## (2) pH 控制

随反应进行，浆料池中浆料 pH 逐渐下降，为保证高效脱硫，根据浆料 pH 变化情况和应用要求，控制浆料供给量和供给频率，从而确定 6.5-11 之间的浆料 pH 变化范围，配备 pH 计（图 3.3-6）进行实时监控。图 3.6 为 pH 控制回路示意图。根据 PLC 根据 pH 计实测值控制变频器，调节浆料泵转速，从而控制浆料供给量，实现对 pH 调节。

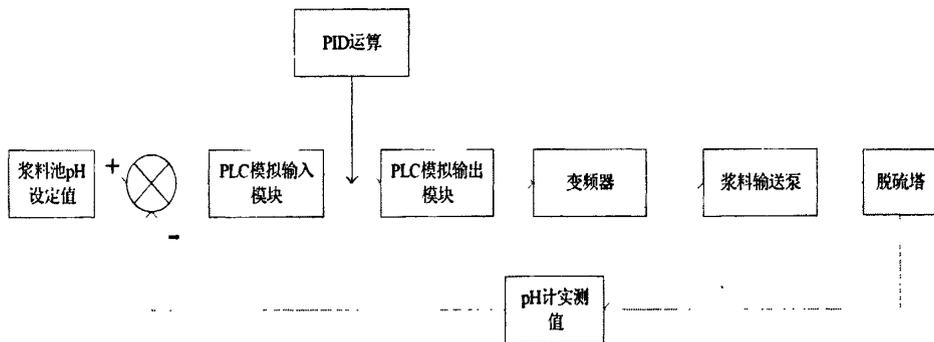


图 3.6 pH 控制回路示意图

Fig.3.6 Chart for autocontrol of pH

## 3.2 实验方法

### 3.2.1 取海水方法

实验选择在船正常航行在较深海域时进行，这样取海水时可以做到尽可能远离海岸线，特别要避免有淡水注入的河口及排污口；另外取水口也尽可能离海平面较近，这样能够保证海水碱度和盐度浮动范围减小，同时保证实验用海水具有较高的碱度。避免其他因素干扰，缩小相同实验条件下误差范围。

### 3.2.2 实验方法

预先于反应池中注入 90cm 高的海水，反应池横截面为 160cm×160cm。开启喷淋泵，再打开电动蝶阀和引风风机，使烟气由塔底自下而上流过整个喷淋通道。此流程可保护喷淋塔内部喷漆，防止烟气温度过高使其脱落，保证设备长期运行，不被海水和反应废液腐蚀。再开启浆料泵，通过流量计控制把浆料输送至喷淋管道中，在循环喷淋泵提升作用自上而下逆流循环喷淋，增加吸收区平均传质动力，保持均匀的流场分布和喷淋密度，提高气液接触的有效性，达到脱硫效果。

整个实验过程中，由液位计实时监测反应池中水位。当蒸发量>进水量液位下降时，控制新水泵由塔顶自上而下逆气流喷淋新水；当蒸发量<进水量液位上升时，控制反应池底部泥浆泵排除反应废液，维持液位始终 100cm 左右。每组实验即保持上述状态持续运行 10 个小时进行脱硫效率的测试。

### 3.3 检测方法

#### (1) SO<sub>2</sub> 检测方法

利用 MIC 系列有毒有害智能气体变送器现场即时测试最终排放 SO<sub>2</sub> 浓度。该分析测试仪采用电化学原理，待测气体在工作电极上的电化学氧化反应所产生的电流与其浓度成正比并遵循法拉第定律。这样，通过待测电流的大小就可确定待测气体浓度。技术参数见下表：

表 3.1 技术参数  
Tab.3.1 Technical parameters

名称	参数	名称	参数
量程	0~200ppm	精度	<±3% (F.S)
最小读数	0.01ppm	响应时间	≤30s
工作环境温度	-20~50℃	工作环境湿度	10~95%RH 非凝露
工作电压	24VDC	防护等级	IP66

其特点：低功耗、高精度、高灵敏度、线性范围宽、抗干扰能力强、优异的重复性和稳定性，便于现场实验数据取得。

#### (2) 烟气流量检测方法

烟气流量采用 LUGB 系列涡街流量计进行测量,该流量计根据卡门(Karman)涡街原理测量气体的体积流量,当流体流经漩涡发生体时,它的两侧就形成交替变化的两排旋涡,成为卡门旋涡。这些交替变化旋涡形成了一系列交替变化的负压力,该压力作用在检测探头上,产生交变电信号,经前置放大器转换、整形、放大处理后,输出与旋涡同步成正比的标准信号。技术参数见下表:

表 3.2 技术参数

Tab.3.2 Technical parameters

名称	参数	名称	参数
量程比	1:15	精度等级	示值的±1.0
被测介质温度	-40~+350℃	阻力损失系数	Cd<2.6
防护等级	IP65	工作电压	24VDC

其特点:量程范围宽、测量精度高、抗环境振动性能强、便于安装和维护。

### (3) 温度检测方法

温度采用 SBWY 系列温度变送器进行测量,该传感器受温度影响产生电阻或电势变化效率,经过转换电器和运算放大后,送出与量程相对应的 4~20mADC(或 1~5VDC)。技术参数见下表:

表 3.3 技术参数

Tab.3.3 Technical parameters

名称	参数	名称	参数
量程	K 分度 0~1200℃	精度	±1%~2%
温度漂移	±0.025%/℃	工作电压	24VDC±10%
工作环境温度	-10~50℃	负载能力	0-600 欧姆

其特点:安装方便、精度高、稳定性好、免维护、可远传(小于 1000m)等。

### (4) 液位检测方法

液位采用 MTUHZ-53 系列浮子液位计进行测量,该液位计基于阿基米德定理,磁性浮子在液体中产生的浮力和重力平衡,浮子浮在液面上。当被测容器中的液

位升降时，液位主导管中的浮子也随之升降，浮子内的永磁钢通过磁耦合驱动指示器内的红白翻柱翻转 180° 实现液位指示。技术参数见下表：

表 3.4 技术参数

Tab.3.4 Technical parameters

名称	参数	名称	参数
量程	200~6000mm	精确度	≤±10mm
介质密度	0.5~2.0g/cm <sup>3</sup>	工作温度	- 80~400℃
工作电压	24VDC±10%	信号传输距离	1000m

(5) 浆料流量检测方法

液位采用一体式电磁流量计进行测量，该液位计根据法拉第电磁感应定律工作的，技术参数见下表：

表 3.5 技术参数

Tab.3.5 Technical parameters

名称	参数	名称	参数
量程	0.03~10m/s	精确度	0.5 级
重复性	±0.1%	励磁方式	1) 三幅值低频励磁、2) 高频励磁
励磁频率	1/16、1/8、1/4、1/2	励磁电流	160mA 或指定
工作电压	18~36VDC	额定功率	<10W

(6) Mg(OH)<sub>2</sub> 转化率检测方法

称取定量氧化镁粉末溶于海水中，配置成悬浮液，然后在一定温度的恒温水浴中分别反应定量时间。反应过程中利用电动搅拌机快速搅拌，过滤后的样品在 105℃ 下烘干，干燥完全后准确称重，然后在 500℃ 煅烧 2h，使氢氧化镁完全分解，取出后冷却、称重，由此计算出氧化镁的水化率。

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times \frac{M_{MgO}}{M_{H_2O}} \times 100\% \quad (3.1)$$

其中， $\eta$ —Mg(OH)<sub>2</sub> 转化率，

$m_1$ —水化产物干燥完全后段烧前重量， $m_2$ —水化产物煅烧后的重量。

## 第4章 活性 $Mg(OH)_2$ 浆料制备研究

$Mg(OH)_2$  浆料的活性是镁基—海水法船用脱硫实验一个主要的工艺参数，直接影响脱硫效率和脱硫系统中的结垢、堵塞等问题。本章利用氧化镁水合法制得  $Mg(OH)_2$  浆料，并在四种不同因素影响下进行  $Mg(OH)_2$  浆料制备正交实验，分析各因素对  $Mg(OH)_2$  转化率影响程度大小，确定最佳活性  $Mg(OH)_2$  浆料制备方案，以备脱硫实验之用。

### 4.1 实验仪器及材料

实验用主要仪器设备见表 4.1 所示。

表 4.1 主要实验仪器

Tab. 4.1 Experimental apparatus

设备名称	产地
电热恒温干燥箱	龙口市先科仪器设备公司
程控箱式电炉	上海市精宏设备有限公司
坩埚	大连石英玻璃仪器厂
电子分析天平	Mettler-Toledo Group
干燥器	大连石英玻璃仪器厂
电动搅拌机	杭州仪器电机厂
数显式恒温水浴锅	常州国华电器厂

本实验采用 200 目  $MgO$  粉末进行  $Mg(OH)_2$  浆料制备，其主要成分见表 4.2。

表 4.2  $MgO$  矿粉各成分含量

Tab. 4.2 Components of  $MgO$

化学成分	NaOH	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$MgO$
百分比(%)	8.49	4.27	0.25	0.75	1.24	85

### 4.2 实验设计

实验采用氧化镁水合法制备  $Mg(OH)_2$  浆料，在海水中加入  $MgO$  粉末，于一定

一定温度下恒温水浴加热，不断搅拌，反应一段时间后制得  $Mg(OH)_2$  浆料。 $MgO$  水化属于固液异相反应，随着水化反应进行， $MgO$  颗粒逐步缩小，生成  $Mg(OH)_2$ ，看似简单的缩壳过程实际上包括下述几个步骤：（1）表面的  $MgO$  分子水化生成  $Mg(OH)_2$ ；（2） $Mg(OH)_2$  微晶向水溶液中的扩散；（3）水分子穿过颗粒表面的  $Mg(OH)_2$  层与  $MgO$  接触；（4） $Mg(OH)_2$  晶体的长大和团聚<sup>[50-51]</sup>。

考虑此法中影响  $Mg(OH)_2$  转化率的因素有液固比、温度、反应时间、搅拌速率四个因素。由于实验用  $MgO$  粉末有 15% 杂质存在，所以出于对设备长期运行流畅性和经济性考虑，配置浓度范围在 5%~10% 之间的浆料进行实验。较低反应温度不利于  $Mg(OH)_2$  生成，反应速度迟缓，影响脱硫进度，但较高温度会使  $MgO$  板结成块，更不可取，选取温度在  $60^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$  之间为佳。对于反应时间的选择，若时间太短，水化反应不彻底， $Mg(OH)_2$  转化率不高；若反应时间过长，不能达到持续脱硫的要求，同时造成资源浪费，因此选择反应时间为 1h~3h。对于搅拌速率，出于同样理由考虑选择在 200r/min~400r/min 之间进行。

实验设计为：称取定量氧化镁粉末与不等量海水混合，分别配置液固质量比为 10:1、15:1 和 20:1 的悬浮液，在  $60^{\circ}C$ 、 $70^{\circ}C$  和  $80^{\circ}C$  的温度下恒温水浴加热，反应时间为 1h、2h 和 3h，反应过程中利用电动搅拌机进行 200r/min、300r/min 和 400r/min 不等速搅拌。在上述条件下进行一组四因素三位级的  $L_9(3^4)$  正交实验。反应后产物过滤后送至烘箱中在  $105^{\circ}C$  下烘干，干燥完全后准确称重，然后在马弗炉中  $500^{\circ}C$  煅烧 2h，使氢氧化镁完全分解，取出后冷却、称重，根据前后质量变化计算出氧化镁的水化率。以正交得出最佳活性  $Mg(OH)_2$  的制备条件。在确定的各因素的变化范围后， $L_9(3^4)$  正交表设计如表 4.3。

表 4.3 因素位级表  
Tab. 4.3 Factor-bit Scale

项 目	因 素				
	(A) 液固比	(B) 熟化温度	(C) 熟化时间	(D) 搅拌速率	
		( $^{\circ}C$ )	(h)	(r/min)	
水 平	1	20:1	60	1	200
	2	15:1	70	2	300
	3	10:1	80	3	400

## 4.3 实验结果

表 4.4 中项目 1~9 为 9 组实验,  $K_1$  为各因素水平 1 实验结果相加的值, 同理,  $K_2$ ,  $K_3$  分别为各因素水平 2, 3 实验结果相加的值,  $\bar{K}_1$ 、 $\bar{K}_2$ 、 $\bar{K}_3$  分别为  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  的平均值。R 值为极差, 为各因素  $\bar{K}$  最大值与最小值之差, R 值越大的因素重要程度越高。

表 4.4  $Mg(OH)_2$  转化率实验正交表Tab.4.4 Orthogonal experimental results of  $Mg(OH)_2$  conversion rates

项 目	因 素				$Mg(OH)_2$ 转 化率 (%)	
	A	B	C	D		
1	20:1	60	1	200	65.7	
2	20:1	70	2	300	97.1	
3	20:1	80	3	400	93.6	
4	15:1	60	2	400	71.8	
5	15:1	70	3	200	97.7	
水	6	15:1	80	1	300	89.2
	7	10:1	60	3	300	75.4
	8	10:1	70	1	400	86.0
平	9	10:1	80	2	200	84.9
$K_1$	256.4	212.9	240.9	248.3		
$K_2$	258.7	280.8	253.8	261.7		
$K_3$	246.3	267.7	266.7	251.4		
$\bar{K}_1$	85.5	71.0	80.3	82.7		
$\bar{K}_2$	86.2	93.6	84.6	87.2		
$\bar{K}_3$	82.1	89.2	88.9	83.8		
R	4.1	22.6	8.6	4.5		

在表 4.4 中, 通过 R 值的比较:  $R(B) > R(C) > R(D) > R(A)$ , 可以看出在本实验中各因素对  $Mg(OH)_2$  转化率影响的强弱为: 熟化温度 > 熟化时间 > 搅拌速率 > 液固比。其中熟化温度极差值为 22.6, 远远大于其他因素的极差值, 因此为主要影响因素。为了直观起见, 用因素的水平变化为横坐标,  $Mg(OH)_2$  转化率平均值为纵坐标, 给出水平与  $Mg(OH)_2$  转化率的关系, 见图 4.1。

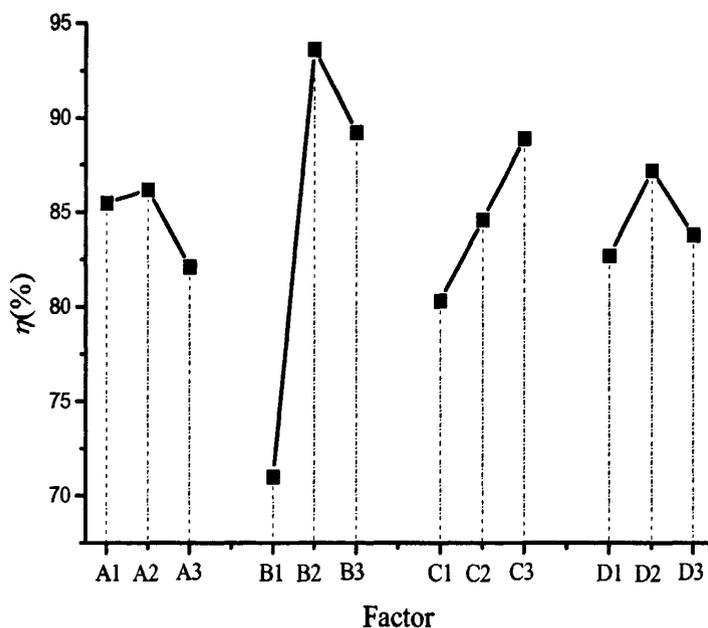

 图4.1 因素与 $Mg(OH)_2$ 转化率关系图

 Fig. 4.1 Impact of factors on  $Mg(OH)_2$  conversion rates

#### 4.4 讨论

由图 4.1 可以看出, 因素 B 即熟化温度对  $Mg(OH)_2$  转化率影响远大于其他因素, 在  $60^\circ\text{C}$  时由于温度条件没有达到  $MgO$  水合反应的最佳温度, 所提供的能量低于  $MgO$  水合反应活化能, 故而其转化率不高。当温度  $70^\circ\text{C}$  时, 提供能量使水合反应充分活化, 反应彻底, 使得  $MgO$  转化率陡增, 达到峰值。可以认为  $70^\circ\text{C}$  为制备  $Mg(OH)_2$  浆料的最佳反应温度。反应温度升高至  $80^\circ\text{C}$  时,  $MgO$  转化率降低, 分析其原因: 由于温度过高, 导致  $MgO$  在反应过程中板结成块, 使反应表面积减小, 随反应进行, 外层  $MgO$  逐渐反应为  $Mg(OH)_2$  包裹在外表面无法脱落, 使内部  $MgO$  不能与水充分反应, 转化率降低。

相比之下, 熟化时间、搅拌速率和液固比对  $Mg(OH)_2$  转化率的影响要小得多。在熟化时间的选择上, 尽管随反应时间延长,  $Mg(OH)_2$  转化率升高但并不明显。考虑经济性可以选择 2h 作为熟化时间。液固比为 20:1 和 15:1 对  $Mg(OH)_2$  转化率的影响差距甚小, 考虑到有实验误差存在, 可以认为两者无差别。液固比为 10:1 时, 由于投放  $MgO$  量过多, 使得在反应过程中, 水分子和氧化镁分子的碰撞机会减少,  $Mg(OH)_2$  转化率降低。同时 10:1 的固液比在实际工程应用中, 也是不可取

的,不但  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转化率不高而且造成原料浪费。搅拌速率是影响  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转化率的 因素之一。低转速搅拌时,因为颗粒流动速度慢,碰撞机会少而反应不够彻底。但高转速搅拌时阻碍  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  长大、结晶过程的发生,未能达到较高的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转化率。所以选择合适的搅拌速率,即 300r/min。

由上述分析知,制备  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料最佳方案为 A2B2C3D2,即液固比 15:1、水合温度 70℃、熟化时间 3h、搅拌速率 300r/min。但在实际工程和应用上,我们选择 A1B2C2D2,即液固比 20:1、水合温度 70℃、熟化时间 2h、搅拌速率 300r/min,更为合适,能达到效应和经济上的双赢组合。

#### 4.5 小结

本章实验研究与制备活性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料相关的影响因素优先等级及最佳制备方案,实验结果如下:

(1)通过对极差比较,各影响因素优先等级为:熟化温度>熟化时间>搅拌速率>液固比,其中熟化温度极差值为 22.6,远远大于其他因素的极差值,为最重要的影响因素。

(2)考虑效应和经济性双重因素,实际应用中制备  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料最佳方案为:液固比 20:1、水合温度 70℃、熟化时间 2h、搅拌速率 300r/min。

## 第 5 章 脱硫效率影响因素研究

由于本研究是在某集装箱船上的实船试验,无法选择确定的海水特性,所以对海水法脱硫效率的影响因素不做细致研究。在镁基—海水法脱硫中,本章首先研究三个主要因素:烟气流量、喷淋流量和 pH 值,探讨各因素对脱硫效率的影响作用。对比研究海水法和镁基—海水法的脱硫效果,利用正交法对影响脱硫效率的因素进行正交优化,旨在得出最优脱硫方案。

### 5.1 实验参数

在某集装箱船上,实船进行本装置脱硫效果测试,实验参数见表 5.1。正常海上航行时,在 10 小时内持续运行装置,测试各影响因素下 SO<sub>2</sub> 的去除率变化。

表 5.1 实验参数

Tab.5.1 Parameters of experiment

序号	名称	单位	数据
1	燃料含硫量	m/m	0.93%
2	主机排放废气风量	m <sup>3</sup> /h	50000
3	船电电压	V	440
4	船电频率	Hz	60
5	烟气温度	℃	230~260
6	运行时间	h	10
7	SO <sub>2</sub> 初始浓度	ppm	280~320
8	引风风机功率	kW	10~30
9	循环喷淋泵功率	kW	<30
10	浆料流量	m <sup>3</sup> /h	0.1~1.0

### 5.2 烟气流量对脱硫效率影响

利用最大量程为 200ppm 的 SO<sub>2</sub> 分析测试仪监测 SO<sub>2</sub> 最终排放浓度值,镁基—海水法选用实验条件见表 5.2。海水法选用相同循环喷淋量进行脱硫效果对比。实验中,控制浆料流量,使 pH 保持实验要求范围内。烟温由初始 230℃~260℃降至 50℃~55℃,符合脱硫要求。

表 5.2 镁基—海水法实验条件

Tab.5.2 Experimental conditions of M&S DeSO<sub>x</sub>

序号	名称	单位	使用前	使用后
1	循环喷淋量	m <sup>3</sup> /h		40
2	pH			7.0~8.0
3	烟气温度	℃	230~260	50~55

## 5.2.1 实验结果

实验中利用 SO<sub>2</sub> 分析测试仪测量海水法和镁基—海水法两种处理方法在不同烟气流量下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度见表 5.3。

表 5.3 不同烟气流量下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度Tab.5.3 SO<sub>2</sub> concentration at different flue flow rates

烟气流量 (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h)	SO <sub>2</sub> 浓度 (ppm)	
	海水法	镁基—海水法
2	27	4.8
2.5	39	8.4
3	57	11.4
3.5	54	13.8
4	81	12.9
4.5	99	19.8
5	129	20.1
6	138	24.3
7	171	43.2
8	—	48.9

注：“—”为 SO<sub>2</sub> 浓度超分析仪器量程，无读数。

为直观反映两种不同处理方法的脱硫效率变化趋势，根据表 5.3 中实验数据，图 5.1 给出两种脱硫方法脱硫效率随烟气流量的变化，同时给出趋势线。表 5.4 给出拟合方程和相关系数  $R^2$ 。

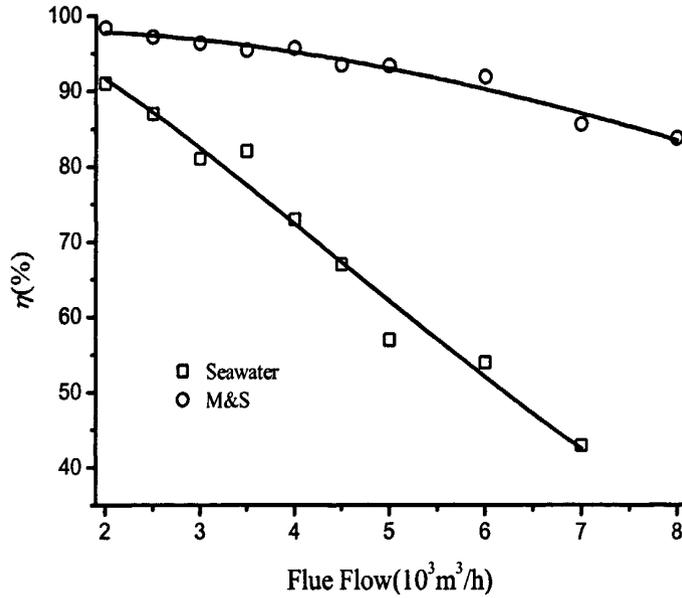


图 5.1 烟气流量与脱硫效率关系

Fig.5.1 Influence of flue flow rates on desulfurization

表 5.4 拟合方程

Tab.5.4 Fitted equations

处理方法	拟合方程	$R^2$
M&S	$y = \exp(4.6 + 0.005x - 0.003x^2)$	0.96
Seawater	$y = \exp(4.7 - 0.05x - 0.01x^2)$	0.97

注 1) 线性方程系数和数值保留小数点后一位有效数, 注 2)  $R^2$  保留小数点后两位有效数。

从图 5.1 中可以明显看出, 镁基—海水法对  $SO_2$  的去除率要明显优于单纯采用海水法。两条拟合曲线相关系数  $R^2$  均  $> 0.95$ , 拟合度较高。当  $x > 2$  时  $y$  为减函数, 即在图 5.1 中反映出脱硫效率随烟气流量增大而降低。

单纯采用海水法时, 在整个实验过程中,  $SO_2$  去除率变动较大,  $SO_2$  去除率从初始的 91%(对应烟气流量  $2 \times 10^3 m^3/h$ ) 迅速下降至 43%(对应烟气流量  $7 \times 10^3 m^3/h$ ), 当烟气流量继续增大时, 最终排放的  $SO_2$  浓度已经超过  $SO_2$  分析仪的量程, 表现出较差的脱硫持续性。

而采用镁基—海水法时脱硫效率整体水平都在 90% 以上, 只当烟气流量过大时 ( $7.5 \times 10^3 m^3/h \sim 8 \times 10^3 m^3/h$ ) 脱硫效率才下降至 90% 以下。但仍处于 80% 以上的

状态(当烟气流量为  $8 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  时,  $\text{SO}_2$  去除率为 83.7%)。整体而言,对烟气流量变化,镁基—海水法能保持住相当高的脱硫效率,表现较强缓冲能力和较宽容量范围。

### 5.2.2 分析与讨论

分析产生以上结果的原因如下:(1)增大烟气流量,相当于减小液气比( $V_L/V_G$ ),根据传质理论,液气反应传质面积相对减少,使反应速率降低,所以  $\text{SO}_2$  去除率降低。同时增大烟气流量,排放  $\text{SO}_2$  总量也随之增加,脱硫负荷增大,所以在未改变其他实验情况下,  $\text{SO}_2$  去除率持续下降。(2)当烟气流量增加时,烟气流速也随之增大,使得  $\text{SO}_2$  未能与喷淋液充分反应,即  $\text{SO}_2$  化学吸收反应未能充分进行,反应时间短。

利用海水法脱硫主要是由于海水中含有大量  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  等弱酸阴离子,使海水显弱碱性,可以吸收  $\text{SO}_2$  达到脱硫效果。由实验结果看出,烟气流量的变化对海水法脱硫有很大影响,随烟气流量增加,  $\text{SO}_2$  去除率迅速下降。大量研究表明温度对脱硫效率会产生较大影响,低温利于  $\text{SO}_2$  吸收,较高温度下吸收的  $\text{SO}_2$  会被重新释放。温度在  $50^\circ\text{C}$ ~ $60^\circ\text{C}$  之间,是吸收  $\text{SO}_2$  的最佳温度。本实验过程中,为了排除温度对脱硫影响,并且保证最佳脱硫状态,冷却控制烟温恒定在  $50^\circ\text{C}$ ~ $55^\circ\text{C}$  之间。实验证明海水法自身的酸碱缓冲系统无法满足较高烟气流量时的脱硫要求。表明海水仅适用于含较低浓度  $\text{SO}_2$  的烟气处理。

烟气流量变化对镁基—海水法产生的影响不大,说明该法对烟气流量变化有较大的容量范围,相比较于单纯采用海水法来看,镁基—海水系统有很好的缓冲能力。两者对比恰恰说明镁基—海水法中,镁法脱硫起关键作用,是脱硫主体,海水法起辅助作用。同时也说明,在较低  $\text{SO}_2$  浓度下,镁基—海水法表现出很好脱硫效率,但对  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料利用率不高;在较高  $\text{SO}_2$  浓度下,镁基—海水法脱硫效率低于 90% 以下,不能满足船用脱硫的要求指标。所以要寻求适当的条件,达到经济性和实用性的平衡。

### 5.3 循环喷淋量对脱硫效率影响

利用最大量程为 200ppm 的  $\text{SO}_2$  分析测试仪监测  $\text{SO}_2$  最终排放浓度值,镁基—海水法选用实验条件见表 5.5。海水法选用相同烟气流量进行脱硫效果对比。实验

中，控制浆料流量，使 pH 保持实验要求范围内。烟温由初始 230℃~260℃降至 50℃~55℃，符合脱硫要求。

表 5.5 镁基—海水法实验条件

Tab.5.5 Experimental conditions of M&S DeSO<sub>x</sub>

序号	名称	单位	使用前	使用后
1	烟气流量	m <sup>3</sup> /h		4500
2	pH			7.0~8.0
3	烟气温度	℃	230~260	50~55

### 5.3.1 实验结果

实验中利用 SO<sub>2</sub> 分析测试仪测量海水法和镁基—海水法两种处理方法在不同循环喷淋量下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度见表 5.6。

表 5.6 不同循环喷淋量下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度

Tab.5.6 SO<sub>2</sub> concentration at different spray flow rates

循环喷淋量 (m <sup>3</sup> /h)	SO <sub>2</sub> 浓度 (ppm)	
	海水法	镁基—海水法
20	—	52.8
25	171.3	47.4
30	143.9	23.7
35	132.2	18.3
40	92.7	12.9
45	87.1	13.5
50	80.6	14.4
55	66.0	9.9
60	57.4	10.8
65	42.1	9.9

注：“—”为 SO<sub>2</sub> 浓度超分析仪量程，无读数

为直观反映两种不同处理方法的脱硫效率变化趋势，根据表 5.6 中实验数据，图 5.2 给出两种脱硫方法脱硫效率随循环喷淋量的变化，同时给出趋势线。表 5.7

给出拟合方程和相关系数  $R^2$ 。

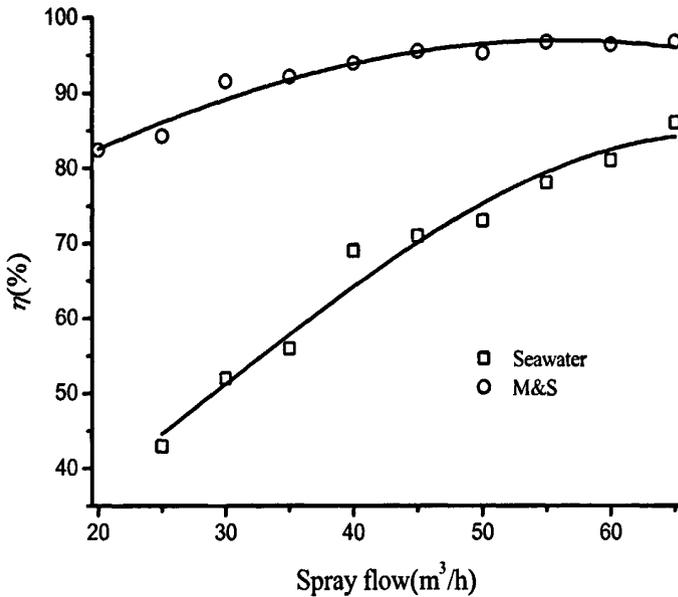


图 5.2 循环喷淋量与脱硫效率关系

Fig.5.2 Influence of spray flow on desulfurization

表 5.7 拟合方程

Tab.5.7 Fitted equations

处理方法	拟合方程	$R^2$
M&S	$y = \exp(4.2 + 0.01x - 3.4 \times 10^{-4}x^2)$	0.94
Seawater	$y = \exp(2.9 + 0.05x - 1.2 \times 10^{-4}x^2)$	0.97

注 1) 线性方程系数和数值保留小数点后一位有效数, 注 2)  $R^2$  保留小数点后两位有效数。

从图 5.2 可以明显看出, 镁基—海水法对  $\text{SO}_2$  的去除率要明显优于单纯采用海水法。脱硫效率随循环喷淋量增大而升高。并且两条拟合曲线相关系数  $R^2$  均  $> 0.94$ , 拟合度较高。 $x$  二次项系数远小于  $x$  一次项系数, 可以忽略不计。指数部分可看成线性变化。

单纯采用海水法进行处理时, 随喷淋量持续增大,  $\text{SO}_2$  去除率变化较为明显, 当喷淋量为  $20\text{m}^3/\text{h}$  时,  $\text{SO}_2$  浓度超量程。当喷淋量为  $25\text{m}^3/\text{h}$  时,  $\text{SO}_2$  去除率为 43%, 随喷淋量不断增大,  $\text{SO}_2$  去除率一直显示明显上升趋势, 喷淋量为  $65\text{m}^3/\text{h}$  时,  $\text{SO}_2$

去除率为 86% 达到最高。

采用镁基—海水法整体脱硫效率无明显变化, 均在 82% 以上, 当喷淋量在  $25\text{m}^3/\text{h}\sim 30\text{m}^3/\text{h}$  时,  $\text{SO}_2$  去除率出现上升趋势。当喷淋量达到  $40\text{m}^3/\text{h}$ , 并继续增大时,  $\text{SO}_2$  去除率趋于平稳, 都保持在 94% 以上, 表现出稳定较高的脱硫效率。

### 5.3.2 分析与讨论

分析产生以上结果的原因如下: 增大循环喷淋量, 相当于增大液气比 ( $V_L/V_G$ ), 根据传质理论, 液气反应传质面积相对增加, 提高反应速率, 喷淋密度也相应增大, 所以  $\text{SO}_2$  去除率升高。同时增大循环喷淋量, 喷淋浆料总量也随之增加, 脱硫负荷减小, 所以在未改变其他实验情况下,  $\text{SO}_2$  去除率持续升高。

由实验结果可以看出, 循环喷淋量的变化对海水法脱硫有很大影响。当喷淋量较小时, 海水法表现出很低的  $\text{SO}_2$  去除率。由于海水自身  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  浓度低, 不足以反应掉所有的  $\text{SO}_2$ 。此时, 反应池中 pH 值偏酸性, 说明还有大量  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  存在, 反应不彻底。随着喷淋量不断增大, 海水自身酸碱缓冲能力增强, 对  $\text{SO}_2$  吸收效果也越来越好, 即脱硫效率升高。此时, 反应池中 pH 值逐渐上升, 说明反应逐渐完全化。

采用镁基—海水法处理时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料和海水一起循环喷淋, 随着循环量增大, 在脱硫塔整个吸收通道中每次与烟气中  $\text{SO}_2$  反应的离子增多, 主要是  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料中提供的  $\text{OH}^-$  增多,  $\text{SO}_2$  去除率升高。当喷淋量在  $25\text{m}^3/\text{h}\sim 30\text{m}^3/\text{h}$ ,  $\text{SO}_2$  去除率出现整个曲线中最为明显上升趋势, 此状态下认为处于一个临界状态, 外界条件出现很小变化, 脱硫效率就会出现大范围变化, 此时对吸收剂  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  利用率处于最大化的阶段。此后, 对  $\text{SO}_2$  吸收作用已接近饱和状态, 继续增大喷淋量, 脱硫效率提高较为缓慢, 几乎趋于平稳。

### 5.4 pH 值对脱硫效率影响

利用最大量程为 200ppm 的  $\text{SO}_2$  分析测试仪监  $\text{SO}_2$  终排浓度值, 镁基—海水法选用实验条件见表 5.8。海水法选用相同烟气流量和喷淋量进行脱硫效果对比。实验中, 控制浆料流量, 使 pH 保持实验要求范围内。烟温由初始  $230^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$  降至  $50^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ , 符合脱硫要求。

表 5.8 镁基—海水法实验条件

Tab.5.8 Experimental conditions of M&S DeSO<sub>x</sub>

序号	名称	单位	使用前	使用后
1	烟气流量	m <sup>3</sup> /h	4500	
3	循环喷淋	m <sup>3</sup> /h	40~50	
4	烟气温度	℃	230~260	50~55

## 5.4.1 实验结果

实验中利用 SO<sub>2</sub> 分析测试仪测量海水法和镁基—海水法两种处理方法在不同 pH 值下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度见表 5.9。

表 5.9 不同 pH 值下排放的 SO<sub>2</sub> 浓度Tab.5.9 SO<sub>2</sub> concentration at different pH

pH	SO <sub>2</sub> 浓度 (ppm)			
	海水法 45 m <sup>3</sup> /h	镁基—海水法		
		40m <sup>3</sup> /h	45m <sup>3</sup> /h	50m <sup>3</sup> /h
6	140.7	148.2	165.0	127.8
6.3	118.5	133.5	116.1	111.0
6.6	93.6	104.7	94.2	89.4
6.9	79.2	80.4	74.7	68.1
7.1	#	56.4	49.8	50.4
7.3	#	36.9	29.7	30.3
7.7	#	21.9	20.1	13.5
8.1	#	13.8	11.7	9.0
8.4	#	11.4	8.4	4.2

注：利用海水法 pH 无法达到 7.1~8.5，用“#”表示。

为直观反映两种不同处理方法的脱硫效率变化趋势，根据表 5.8 中实验数据，图 5.3 给出两种脱硫方法脱硫效率随 pH 的变化，同时给出趋势线。表 5.10 给出拟合方程和相关系数  $R^2$ 。

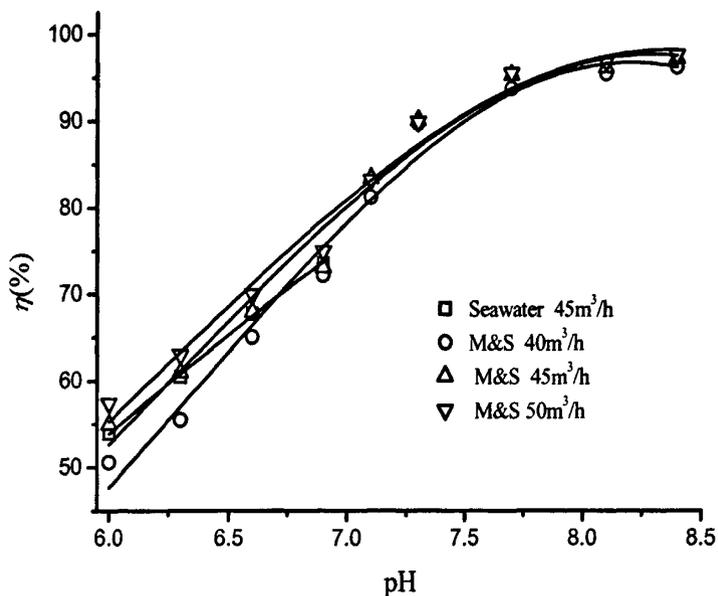


图 5.3 pH 对脱硫效率影响曲线图

Fig.5.3 Influence of pH on desulfurization

表 5.10 拟合方程

Tab.5.10 Fitted equations

处理方法	拟合方程	$R^2$
M&S 50 m³/h	$y = \exp(-2.5 + 1.7x - 0.1x^2)$	0.98
M&S 45 m³/h	$y = \exp(-3.5 + 1.9x - 0.1x^2)$	0.97
M&S 40 m³/h	$y = \exp(-5.2 + 2.4x - 0.2x^2)$	0.98
Seawater 45 m³/h	$y = \exp(-2.0 + 1.5x - 0.1x^2)$	1.0

注 1) 线性方程系数和数值保留小数点后一位有效数, 注 2)  $R^2$  保留小数点后两位有效数。

由图 5.3 可以明显看出, 随着 pH 值增大两种脱硫方法对于  $SO_2$  去除率均出现逐渐升高的趋势, 并且镁基—海水法对  $SO_2$  的去除率明显优于单纯采用海水法。相关系数  $R^2$  均  $> 0.97$ , 拟合度较高。

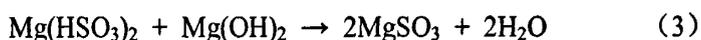
当  $6 < pH < 7$  时, 两种脱硫方法的  $SO_2$  去除率随 pH 升高近似直线增长, 并且喷淋量越大,  $SO_2$  去除率越高。在循环喷淋量为  $45m^3/h$  时, 两种处理方法脱硫效率相当。当  $7 < pH < 8.4$  时, 仅对镁基—海水法进行研究, 其脱硫效率仍随 pH 升高而升高, 但并非近似直线变化, 在 pH 值升至 7.7 以后, 曲线上升速度减缓。pH 值为 7.7 时, 喷淋量为  $40m^3/h$  时对应镁基—海水法的  $SO_2$  去除率为 92.7%, 喷淋量为

45m<sup>3</sup>/h 时对应的 SO<sub>2</sub> 去除率为 93.3%，喷淋量为 50m<sup>3</sup>/h 时对应的 SO<sub>2</sub> 去除率为 95.5%，相差不大。

纵观镁基—海水法的三条曲线，初始三者脱硫效率差异较大，喷淋量大者，脱硫效率高。pH 值逐渐上升，三者差距越来越小。最后 SO<sub>2</sub> 去除率趋于一致。说明当 pH 值较低时，浆料供给量不足，海水法起主要脱硫作用，喷淋量对脱硫效率影响较大。当 pH 值较高时，浆料供给量充足，镁法起主要脱硫作用，pH 值对脱硫效率影响较大。

#### 5.4.2 分析与讨论

pH 值是衡量脱硫能力的一项重要指标，直接关系到 SO<sub>2</sub> 吸收的化学反应过程。镁基—海水法控制 pH 值实际上就是控制浆料流量。在吸收 SO<sub>2</sub> 化学过程中，吸收液中主要离子存在形式为 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。吸收液与 SO<sub>2</sub> 烟气接触，会发生如下反应：



如果反应消耗吸收剂未能即时得到补充，则吸收液 pH 值降低，pH 值降低的程度取决于吸收液中 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度及循环液量。当 pH 值较小时，表明提供的吸收剂不能满足吸收烟气中 SO<sub>2</sub> 的需要，由于 Mg(OH)<sub>2</sub> 量不足，导致反应 (3) 就不能顺势进行，使 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的生成发生截流。吸收液的离子体系中，HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 大量剩余而 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 很少，反应不能单向朝着使 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 变成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的最终反应进行。因此反映脱硫效率不高，同时 pH 值呈酸性时会增大对设备的腐蚀。随着 pH 值上升，即 Mg(OH)<sub>2</sub> 浆料供给量提高，HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 继续反应生成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。这种 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 共存的离子体系慢慢朝着 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 占主导地位的方向发展，进而 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 被氧化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，完成镁法脱硫的全过程。所以此状态下，随 pH 值升高，反应液的离子体系发生变化很快，这也是图 5.3 中 pH 值在 6~7.3 范围脱硫效率直线上升的原因。

pH 值与脱硫效率和吸收剂利用率之间的关系如图 5.4 所示，pH 值越低，脱硫效率就越低，相反吸收剂的利用率越高；反之，pH 值越高，脱硫效率越高，吸收

剂利用率越低。两者交叉点即为 pH 值控制最优点。所以控制 pH 值对脱硫效率、 $Mg(OH)_2$  浆料利用率和设备维护都起到至关重要的作用。

高 pH 值的浆液环境虽然有利于  $SO_2$  吸收，但 pH 值过高时 ( $pH > 7.7$ )，即加入吸收剂过量时，浆液呈碱性，则会影响到反应中  $Mg(HSO_3)_2$  的生成， $SO_3^{2-}$  大量残留。脱硫反应已接近饱和，即使继续增加浆料流量提高 pH 值，脱硫效率也不会出现明显提高，脱硫效率的增速降低， $Mg(OH)_2$  利用率下降。如果不能及时将大量  $SO_3^{2-}$  氧化为易溶的  $SO_4^{2-}$  形式存在，时间久了会增加设备磨损和管道堵塞的可能。长时间在此状态下运行，对吸收剂的使用造成巨大浪费，是得不偿失的行为。因此，为了提高系统的运行经济性及所需要的脱硫率，需控制浆料流量在合理范围内。

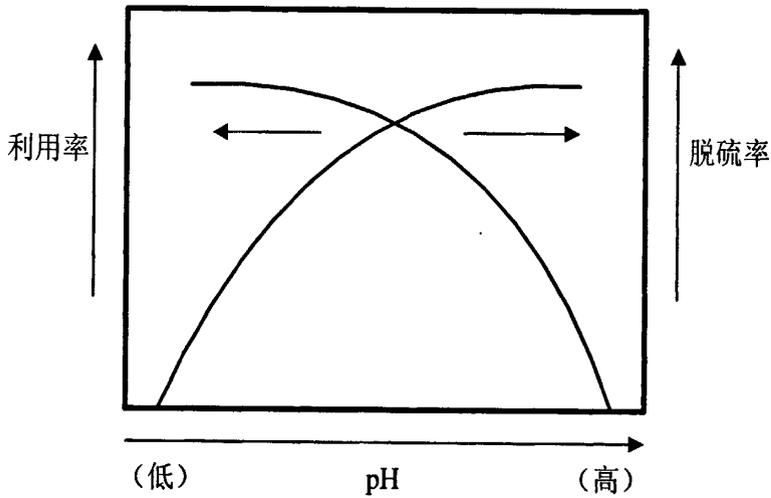


图 5.4 pH 值与脱硫率和吸收剂利用率之间的关系

Fig.5.4 Relation of efficiency and utilization ratio

## 5.5 镁基—海水法脱硫效率正交优化

在单因素实验基础上，本节对这三个因素进行正交，选择最佳运行参数优化脱硫实验方案，得到最优化脱硫效率，设计采用三因素三水平的  $L_9(3^3)$  正交实验。

### 5.5.1 正交表表头设计

对烟气流量、循环喷淋量和 pH 三个影响因素进行正交实验，选择  $SO_2$  去除率有明显变化的区间，设计实验水平见表 5.11。

表 5.11 因素位级表

Tab. 5.11 Factor-bit Scale

项 目	因 素			
	(A) 烟气流量 (m <sup>3</sup> /h)	(B) 喷淋流量 (m <sup>3</sup> /h)	(C) pH	
水 平	1	3000	35	6.5
	2	5000	45	7.5
	3	7000	55	8.5

## 5.5.2 实验结果

表 5.12 SO<sub>2</sub> 去除率正交实验表Tab.5.12 Orthogonal experiment of SO<sub>2</sub> removal

项 目	因 素			SO <sub>2</sub> 去除率 (%)	
	A	B	C		
水	1	3000	35	6.5	61.8
	2	3000	45	7.5	95.2
	3	3000	55	8.5	97.1
	4	5000	35	8.5	91.8
	5	5000	45	6.5	64.7
	6	5000	55	7.5	96.7
	7	7000	35	7.5	82.4
平	8	7000	45	8.5	96.8
	9	7000	55	6.5	65.3
	$\bar{K}_1$	84.7	78.7	63.9	
	$\bar{K}_2$	84.4	85.6	91.4	
	$\bar{K}_3$	81.5	86.4	95.2	
R	3.2	7.7	31.3		

在表 5.11 中, 通过  $R$  值的比较:  $R(C) > R(B) > R(A)$ , 可以看出在本实验中各因素对 SO<sub>2</sub> 去除率影响的优先级为: pH 值 > 循环喷淋量 > 烟气流量。其中 pH 值极差值为 31.3, 远远大于其他因素的极差值, 因此为主要影响因素。为了直观起见, 用因素的水平变化为横坐标, SO<sub>2</sub> 去除率平均值为纵坐标, 给出因素与 SO<sub>2</sub> 去除率的关系见图 5.5。

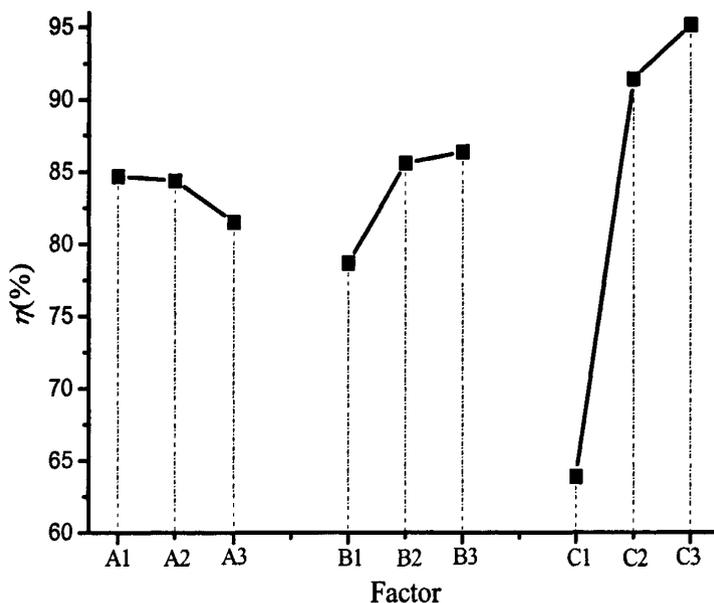


图5.5 因素与SO<sub>2</sub>去除率关系图

Fig. 5.5 Influence of factor on SO<sub>2</sub> removal

### 5.5.3 讨论

由图 5.5 可以看出，因素 C 即 pH 对 SO<sub>2</sub> 去除率影响远大于其他因素，SO<sub>2</sub> 去除率随 pH 值升高而增大。在 pH 值为 6.5 时，由于浆料供给量不足，导致吸收液的离子体系中 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 大量剩余而 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 很少，使反应受阻碍无法顺利进行，SO<sub>2</sub> 去除率非常低。当 pH 值为 7.5 时，打破这种不平衡的离子存在状态。使 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度相对平衡，SO<sub>2</sub> 吸收反应在两者间能不断循环进行。SO<sub>2</sub> 去除率迅速上升，达到 90% 以上。当 pH 值为 8.5 时，尽管 SO<sub>2</sub> 去除率仍有所升高，但幅度很小，而且较高 pH 值会增加设备磨损和管道堵塞。所以认为 pH 值选择 7.5 是最合适条件。

对 SO<sub>2</sub> 去除率影响次之的因素为循环喷淋量，同样，SO<sub>2</sub> 去除率随循环喷淋量升高而增大。当喷淋量为 40m<sup>3</sup>/h 时，SO<sub>2</sub> 去除率不够理想，是因为喷淋量较小，喷淋密度低，覆盖面不广，反应接触机会少所致。当喷淋量为 45m<sup>3</sup>/h 时，SO<sub>2</sub> 去除率明显上升，满足脱硫要求。当喷淋量为 50m<sup>3</sup>/h 时，SO<sub>2</sub> 去除率上升不明显，几乎与 45m<sup>3</sup>/h 时的脱硫效果持平。所以选择循环喷淋量为 45m<sup>3</sup>/h 为最佳喷淋条件。

对 SO<sub>2</sub> 去除率影响最小的因素为烟气流量。烟气流量为 3000m<sup>3</sup>/h 和 5000m<sup>3</sup>/h 时，SO<sub>2</sub> 去除率几乎不变，说明该设备满足 5000m<sup>3</sup>/h 风量的脱硫要求，脱硫负荷 ≥ 5000m<sup>3</sup>/h。当烟气流量增大至 7000m<sup>3</sup>/h，SO<sub>2</sub> 去除率才稍有较为明显下降，是由于

脱硫负荷增大, 烟气流速加快所致。所以选择风量为  $5000\text{m}^3/\text{h}$  为最佳烟气流量条件。

由上述分析, 理论上最佳脱硫方案为 A1B3C3, 但在实际工程和应用上, 我们选择 A2B2C2, 即烟气流量为  $5000\text{m}^3/\text{h}$ 、循环喷淋量为  $45\text{m}^3/\text{h}$ 、pH 值为 7.5 能达到最佳组合。

## 5.6 小结

(1) 镁基—海水法脱硫效率明显优于海水法。对环境变化体现出较强适应性和较宽容量范围。

(2) 烟气流量增大, 海水法和镁基—海水法脱硫效率下降。海水法脱硫效率降速快, 不适合高浓度烟气脱硫。镁基—海水法对烟气流量适应范围较宽, 表现较好脱硫特性。

(3) 喷淋量增大, 海水法和镁基—海水法脱硫效率上升。海水法增幅明显, 对喷淋量依赖性较大; 镁基—海水法增幅较小, 在较低喷淋流量下也能高效脱硫。

(4) pH 值增大, 海水法和镁基—海水法脱硫效率上升。海水法所能提供的 pH 值较低, 因而脱硫效率低。镁基-海水法能提供较高 pH 值, 脱硫效率高。

(5) 因素优先等级为: pH 值 > 循环喷淋量 > 烟气流量。pH 值极差值 31.3, 为镁基—海水法中影响脱硫效率最关键因素。

(6) 镁基—海水法最佳脱硫方案为烟气流量  $5000\text{m}^3/\text{h}$ 、循环喷淋量  $45\text{m}^3/\text{h}$ 、pH 值 7.5。最终排放  $\text{SO}_2$  浓度 < 30ppm,  $\text{SO}_2$  去除率高达 90% 以上。

## 第6章 结论与展望

### 6.1 结论

本论文利用实验室首次建立的镁基—海水法船用脱硫装置进行实船试验,对活性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料的制备及脱硫效率优化进行系统研究。同时考虑脱硫有效性、稳定性和经济性的因素,主要得出以下结论:

(1) 利用  $\text{MgO}$  水合法制备  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆料,其最佳方案为液固比 20:1、水合温度  $70^\circ\text{C}$ 、熟化时间 2h、搅拌速率 300r/min。通过对正交表极差比较,得出各影响因素优先等级为熟化温度>熟化时间>搅拌速率>液固比,其中熟化温度极差值为 22.6,远远大于其他因素的极差值,为最重要的影响因素。

(2) 在影响脱硫效率单因素实验中,镁基—海水法脱硫效率都明显优于海水法。对环境变化体现出较强适应性和较宽容量范围。

(3) 镁基—海水法脱硫效率影响因素优先等级: pH 值>循环喷淋量>烟气流量。pH 值极差值 31.3,为镁基—海水法中影响脱硫效率最关键因素。在实际应用中,控制 pH 在适当范围内是脱硫处理的重中之重。

(4) 镁基—海水法最佳脱硫方案为烟气流量  $5000\text{m}^3/\text{h}$ 、循环喷淋量  $45\text{m}^3/\text{h}$ 、pH 值 7.5。最终排放  $\text{SO}_2$  浓度  $<30\text{ppm}$ ,  $\text{SO}_2$  去除率高达 90%以上。满足 MARPOL73/78 防污公约附则 VI 最新提出的燃油中含硫量 0.1% $\text{m}/\text{m}$  的标准。

### 6.2 展望

本论文仅针对脱硫效率做了初步研究,通过实验虽然取得了一些成果,但由于受时间、实验设备及检测仪器的限制,对一些实验原理,实验条件研究还不够深入,要使本论文中实验工艺真正应用于船舶废气脱硫处理还有许多工作要做。

(1) 可以尝试继续增大烟气流量或减少浆料用量,来进行更大范围内脱硫效率优化实验,继续完善脱硫效率优化实验。

(2) 反应液中离子存在状态也是影响脱硫效率的重要因素,本论文中没有对其进行深入探讨,可在今后实验中系统研究离子存在形式变化与脱硫效率及吸收剂利用率之间的制约关系。

(3) MARPOL73/78 防污公约中还对处理后排放废水水质提出要求。在后续实

验工作中会对出水水质 pH、COD 等指标进行测试和处理，使其达标排放。

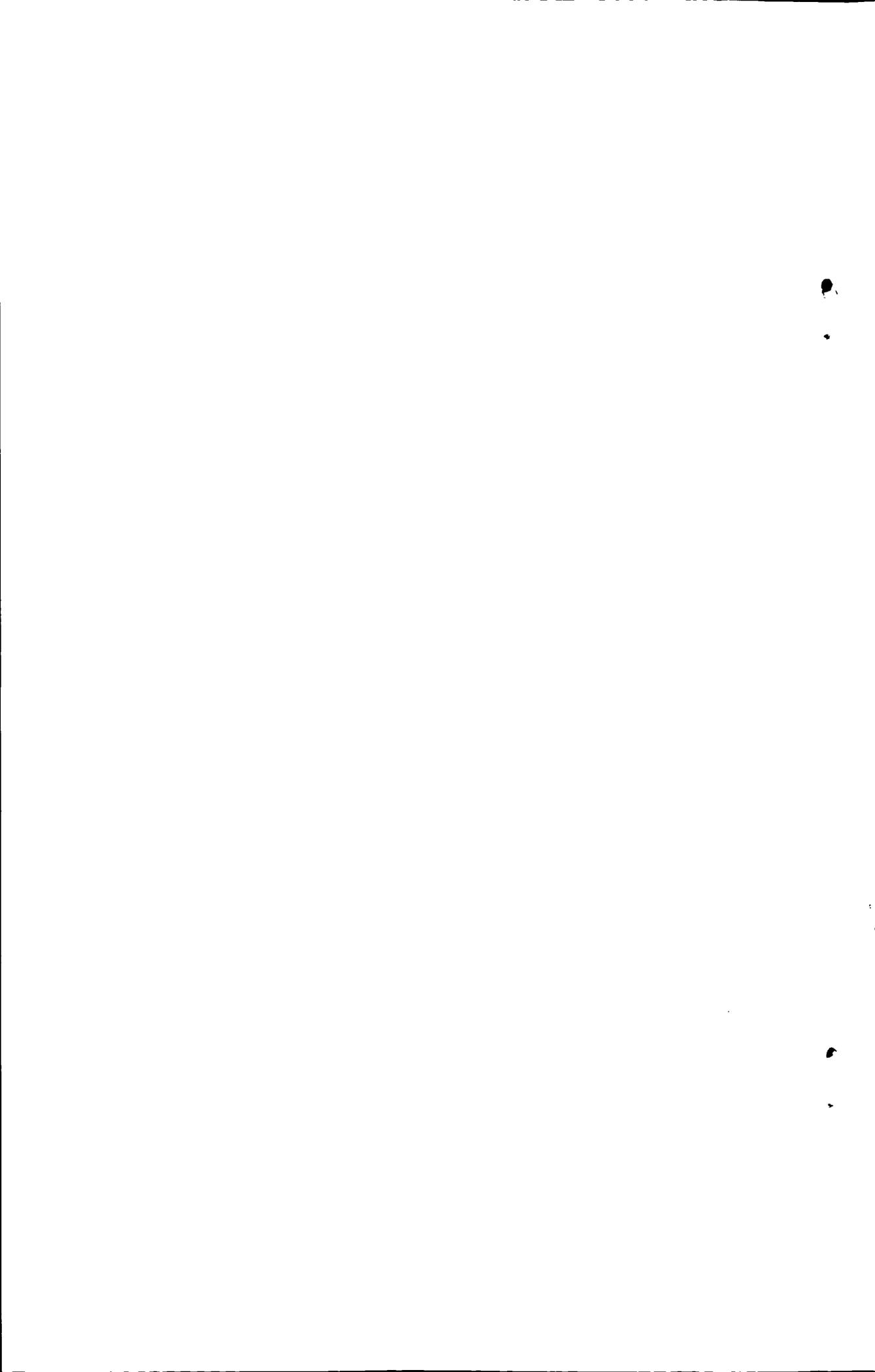
(4) 改进电控系统，提高设备自动化程度，使其操作更便捷，运行更稳定，更经济。

## 参 考 文 献

- [1] 范云志. 如何面对船舶大气污染. 中国船检, 2004.
- [2] 刘东发. 限制内河船舶硫排放迫在眉睫. 中国船检, 2007, 10:94-95.
- [3] 吴甲斌. 控制船舶对大气的污染—船舶防污染新课题. 交通环保, 2010.
- [4] 黄万能, 谢以超. 船舶污染大气及国外的控制措施. 航海技术, 2005, 4.
- [5] 周超结. 美国防止船舶造成大气污染规则实施对我国的启示.
- [6] W. Thomas. Legislative hearing on the marine vessel emissions reduction act of 2007. Committee on Environment and Public Works, 2008, 2
- [7] <http://wenku.baidu.com/view/50a81c244b35eefdc8d3337f.html>
- [8] 王晓中. 船舶柴油机废气的危害及排放限制. 科技资讯, 2010.
- [9] 江彦桥. 海洋船舶防污染技术. 上海交通大学出版社, 2000.
- [10] 林剑锋. 国际防污公约(MARPOL73/78)附则VI实施要求. 航海工程, 2006, 3:97-99
- [11] 郑俊义. MARPOL73/78防污公约附则VI在航运公司安全管理体系审核中的应用. 中国水运, 2008, 8(2).
- [12] 周防震, 张晓东. 实施MARPOL73/78公约附则VI的对策. 航海技术, 2006, 6:43-44
- [13] 劳辉. MARPOL73/78附则VI的生效及其相关问题. 交通环保, 2005, 26(1).
- [14] 李敏, 陈轩. MARPOL73/78附则VI的进展研究. 中国水运, 2008:18-19
- [15] 林春源. 大型火电厂烟气循环流化床脱硫系统的设计与应用. 能源与环境, 2005, (2):43-46.
- [16] 朱东升, 黄信胡, 海兰. 烟气脱硫工艺的研究. 安全科学技术, 2009, 3.
- [17] 张悦, 祁宁, 陆诗诣等. 关于循环流化床烟气脱硫机理的研究. 辽宁化工, 2003, 32(4).
- [18] 曾少雁, 罗海中. 300MW级燃煤机组干法和湿法烟气脱硫工艺比较.
- [19] 王乾, 段钰峰. 半干法烟气脱硫技术. 能源研究与利用, 2007, (4):1-4.
- [20] 朱振峰, 张建功, 李军奇等. 干法同时脱硫脱硝技术的研究进展. 广东化工, 2009, 36(7):80-81
- [21] 穆璐莹, 沈玉祥, 余学飞等. 干法脱硫除尘一体化技术的研究. 中国水泥, 2008, 7
- [22] 宪兵. 《燃煤二氧化硫排放污染防治技术政策》简介. 中国环保产业, 2002, 4:15-17.
- [23] 中国环境保护产业协会锅炉炉窑脱硫除尘委员会. “十五”期间我国火电厂脱硫设施建设与运行情况综述. 中国环保产业, 2006, 12:41~44.
- [24] 刘启贞, 胡敏, 魏海萍等. 石灰石-石膏湿法脱硫工艺在燃煤电厂的应用. 环境研究与监测, 2009, 22(2):18~20.
- [25] 谭忠. 化学分析参数在石灰石-石膏湿法烟气脱硫运行中的应用. 华电技术, 2010, 32(3).

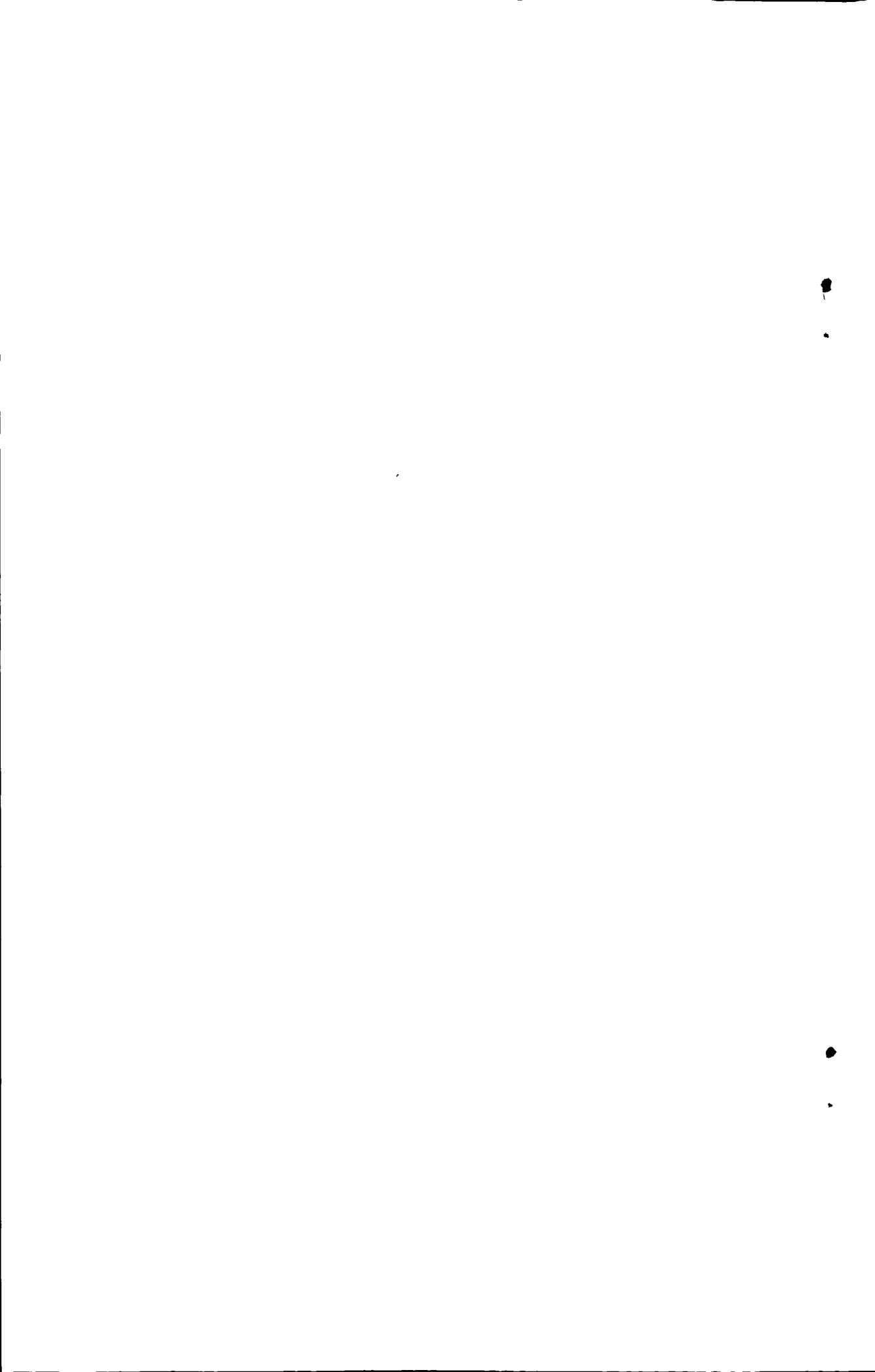
- [26] 孙瑞林, 罗军. 燃煤发电厂石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统日常运行环保监督考核方法探讨. 环境研究与监测, 2010, 1:43-47.
- [27] Manoj V. Dagaonkar, Antonie A. C. M. Beenackers, Vishwas G. Pangarkar. Enhancement of gas-liquid mass transfer by small reactive particles at realistically high mass transfer coefficients: absorption of sulfur dioxide into aqueous slurries of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  particles. Chemical Engineering Journal, 2001, 5:20-22.
- [28] 郭鲁钢, 王海增, 朱培怡等. 海水脱硫技术现状. 海洋技术, 2006, 25(3).
- [29] Flue gas desulfurization from scottish perspective. Balint S J Inst Chem Eng Symp SER 1995, 138:85-95.
- [30] 张桂鹏, 唐国瑞, 赵建. 烟气脱硫脱硝一体化的研究进展. 广州化工, 2008, 36(4):15-19.
- [31] Matzing H. Dynamics of particulate formation in the electron beam dry scrubbing process. Aerosol Science, 1988, 7(19):883-885.
- [32] Frank N W. Introduction and historical review of electron beam processing for environmental pollution control. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 45:989-1002.
- [33] 刘琰, 李格, 曹亮等. 电子束法脱 $\text{NO}_x$ 的能耗分析与脉冲电子束实验. 高电压技术, 2008, 5(34):1073-1076.
- [34] Lee Y H, Chung J W, Choi Y R.  $\text{NO}_x$  removal characteristics in plasma plus catalyst hybrid process. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004, 24(2):137-154.
- [35] 张静, 张育婵, 丁朋果. 湿法烟气脱硫机理与效率分析. 能源与环境, 2010
- [36] 蒲恩奇. 大气污染治理工程. 北京: 高等教育出版社, 1999, 275-332.
- [37] 景启国, 徐康富. 氧化镁 FGD 脱硫过程的建模及其应用. 环境污染治理技术及设备, 2005, 11(6):32-38.
- [38] 徐宏建, 张超, 葛红花. 镁法烟气脱硫工艺的实验室模拟及其优化. 上海电力学院学报, 2010, 4 26(2):145-146.
- [39] Ghazi Al-Enezi, Hisham Ettouney, Hisham El-Dessouky. Solubility of sulfur dioxide in seawater. Ind Eng Chem Res, 2001, 40:1434-1441.
- [40] Juan R S, Manuel A, Marla C D et al. Absorption equilibria of dilute  $\text{SO}_2$  in seawater. Journal of Chemical Engineering, 2004, 49:1710-1716.
- [41] F Vidalb, P Ollero. A kinetic study of the oxidation of S(IV) in seawater. Environ. Sci. Technol., 2001, 35:2792-2796.
- [42] Abdul H, Abdulsattar, Srinivasan Sridhar. Thermodynamics of the sulfur dioxide seawater system. A IChE J, 1977, 23:62-68.
- [43] 陈秋则, 顾印玉, 张大年. 海水烟气脱硫初探. 上海环境科学, 1994, 13(8):11-14.

- [44] 顾印玉, 陈秋则, 张大年. 海水烟气脱硫技术. 上海环境科学, 1995, 14(7):22-24.
- [45] 董学德, 李绍箕. 燃煤电厂海水烟气脱硫工艺原理初探. 环境工程, 1997, 15(4):20-24.
- [46] 赵毅, 张琼, 陈颖敏等. 海水烟气脱硫实验研究. 华北电力大学学报, 1999, 16(2):80-84.
- [47] <http://wenku.baidu.com/view/7d0f5992daef5ef7ba0d3cf8.html>
- [48] 杨颀. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程. 北京:冶金工业出版社, 2004, 171-173.
- [49] Zhao Yima, Shuang Chen, Wang Xiaoming. Experimental and mechanism studies on seawater flue gas desulfurization. Journal of Environmental Science, 2003, 16(1):123-128.
- [50] 陈树江, 程继健. 合成 MgO-CaO 砂的水化反应动力学研究. 耐火材料, 1999, 33(6):316-319.
- [51] 楼宗汉, 叶青, 陈胡星等. 水泥熟料中氧化镁的水化和膨胀性能. 硅酸盐学报, 1998, 26(4):430-436.



## 攻读学位期间公开发表论文

- [1] 朱益民, 唐晓佳, 郝阳, 刘爽. 镁基—海水法船用脱硫系统. 2011, 专利申请号:2011100395657
- [2] 朱益民, 张路, 郝阳, 唐晓佳, 李铁, 刘爽. 镁基—海水法船用脱硫系统中  $Mg(OH)_2$  浆料制备方法. 2011, 专利申请号:2011100395924
- [3] 朱益民, 郝阳, 唐晓佳, 刘爽, 李铁. 镁基—海水法船用脱硫系统中喷雾浆料 pH 控制方法. 2011, 专利申请号:2011100398320
- [4] Tang Xiaojia, Ma Lihui, Hao Yang, Liu Shuang, Wang Lili, Zhu yimin. Using modified bentonite coagulation-acidation for COD and color removal from scouring effluent. 2010 the International Conference on digital manufacturing and automation, 2010, (2):875-877 (EI)
- [5] 杨树, 张零零, 宓东, 朱益民, 郝阳, 刘爽. 多针对板电晕放电电离区微观特性分析. 高电压技术, 2010, 37(1):203-207(EI)



## 致 谢

本文是在朱益民教授精心指导下完成的，从实验装置的设计建立到论文选题、构思、分析、讨论无不倾注导师的心血。在此我谨向朱益民老师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢！朱老师是一位作风严谨、求真务实的教师。在朱老师的熏陶下，我在“做人、做事、做学问”等方面都受益非浅，这将是未来工作和生活中的宝贵财富。

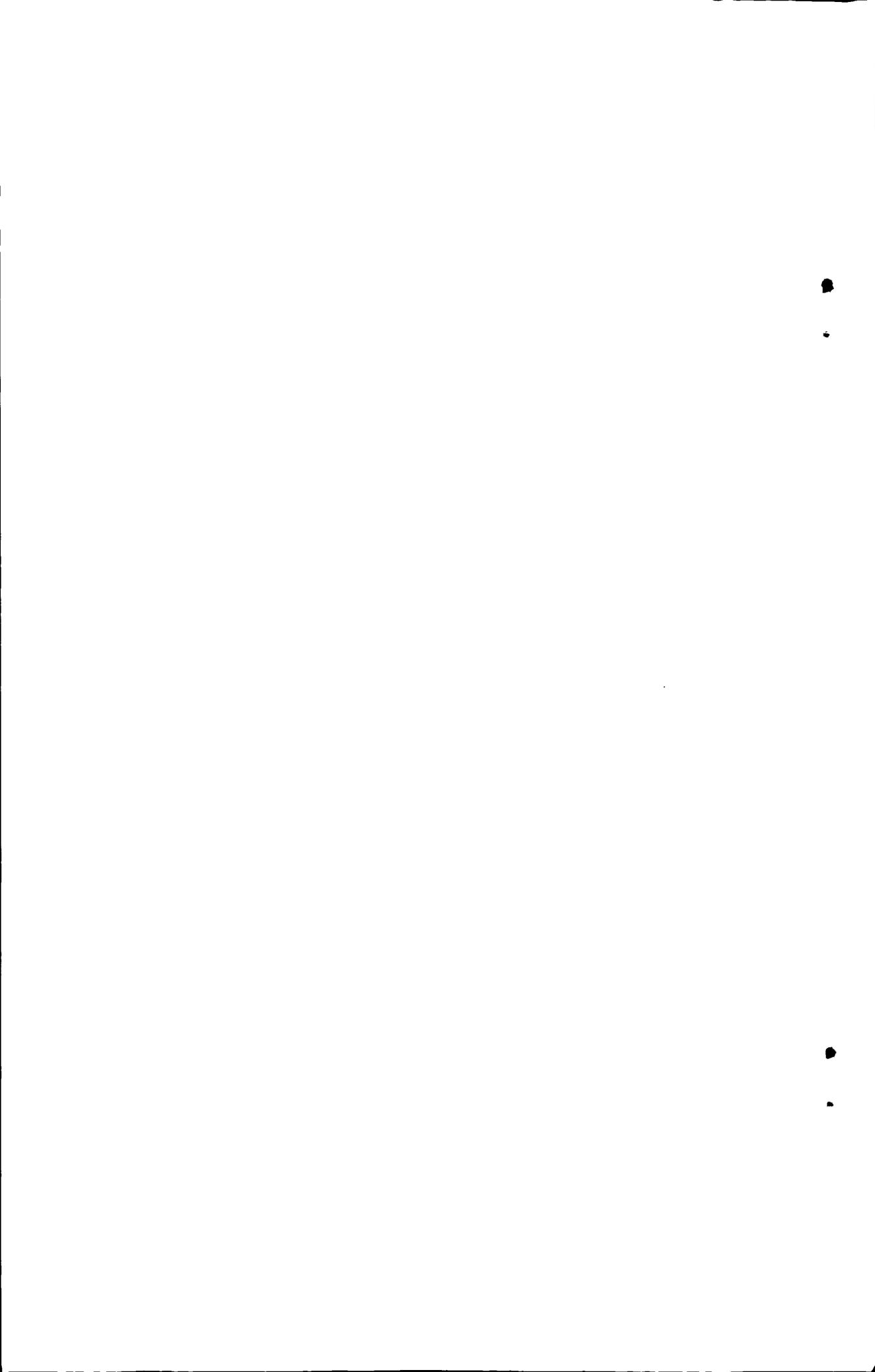
论文的顺利完成也离不开师兄唐晓佳和大连理工大学博士李铁在实验中给予的帮助。李铁指导并完成整套装置电路设计和调试；唐晓佳做事认真细致，帮助解决很多实验中遇到的困难，在这里对二位表示诚挚的谢意。

感谢在实船试验的集装箱船上船长、轮机长、电机师及全体船员在工作和生活上的给予的细心关怀。

此外，还要感谢、葛辉、张路师兄在学习上给予的热心帮助。感谢刘爽、王丽丽、闫伶同学和所有师妹陪我一起走过两年的研究生生活。

衷心感谢我的父母在我论文撰写期间对我关怀和支持，你们的鼓励一直是我前进的动力！

特别衷心感谢的是在百忙中细心评阅论文和参加答辩的各位专家教授。



研究生履历

姓 名	郝阳
性 别	男
出生日期	1985年4月10日
获学士学位专业及门类	理学
获学士学位单位	中国矿业大学
获硕士学位专业及门类	工学
获硕士学位单位	大连海事大学
通信地址	辽宁省大连市凌海路1号
邮政编码	116026
电子邮箱	hyt2003@163.com

