

船舶烟气海水脱硫工艺模拟与优化

冷 洽, 崔锦泉, 赵 超, 刘国臣, 王廷勇*

(青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要:运用化工流程模拟技术对船舶烟气海水脱硫过程进行模拟。结果表明,在相同的操作条件下,脱硫效率随烟气中 SO_2 体积分数及海水温度的升高而减小,而随填料高度及液气比的增加而增加;脱硫后的海水 pH 波动较小,通常在 3.7~4.3 之间;与海水直接喷淋相比,增加预喷淋脱硫效果更好。

关键词:船舶烟气;海水;脱硫;模拟;优化

中图分类号:X701.3;TQ113.264.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0296-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.067

Simulation and optimization on desulfurization of shipborne flue gas by seawater

LENG Qia, CUI Jin-quan, ZHAO Chao, LIU Guo-chen, WANG Ting-yong*

(SunRui Marine Environment Engineering Company Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract:The desulfurization process of shipborne flue gas by seawater is simulated by means of chemical process simulation technology. Simulation results show that under the same operating conditions, the desulfurization efficiency decreases with the increases of SO_2 concentration in shipborne flue gas and seawater temperature, but increases with the increases of packing height and liquid-gas ratio. The pH value of seawater after desulfurization changes a little, between 3.7 and 4.3 usually. Compared with seawater directly spraying, adding pre-spraying has better desulfurization efficiency.

Key words:shipborne flue gas; seawater; desulfurization; simulation; optimization

根据国际海事组织(IMO)海上环境保护委员会(MEPC)《废气清洗系统导则(2015)》规定,从2020年1月1日起船舶燃油硫含量限值为0.5%,在硫排放限制区(SECA)硫含量限值为0.1%^[1]。可采用燃烧低硫油和尾气后处理方式达到硫排放标准。由于低硫油成本较高,通常采用尾气后处理方式处理船舶烟气,因此船舶烟气脱硫技术的研究是必要的。

目前,烟气脱硫技术主要包括传统脱硫技术(如湿法脱硫、干法脱硫、半干法脱硫等)和新型脱硫技术(如微生物脱硫、膜吸收脱硫技术等)两大类^[2]。湿法脱硫技术具有工艺简单、设备投资费用低、脱硫效率高等优点^[3],是目前处理船舶烟气广泛使用的方法。湿法脱硫主要包括开式系统、闭式系统和混合系统^[4],其中,开式系统以海水作为洗涤水,利用天然海水的碱性对船舶废气中的 SO_2 进行吸收,喷淋需要的海水直接取自海洋,喷淋后的海水直接排入海洋,系统运行成本较低,吸收效果好,是现在海水脱硫主要采取的方式^[5]。

目前对船舶烟气海水脱硫过程模拟与优化的研

究相对较少^[6],本文运用流程模拟软件对该工艺的相关影响参数进行研究,对工艺方案进行了优化,为实际工程设计提供理论依据。

1 工艺设计及计算

1.1 工艺设计

为了提高脱硫效率,模拟设计选用填料塔,运行时海水和烟气在填料塔中逆流吸收,吸收过程包括化学吸收和物理吸收,由于 SO_2 和海水的反应是放热反应,且 SO_2 在水中的溶解度随着温度的升高而减小,所以温度升高不利于脱硫,因此在烟气进入主喷淋塔前进行预喷淋,以降低烟气进入主喷淋塔的温度并吸收部分 SO_2 ,提高 SO_2 总的吸收效率,减少海水喷淋量。模拟设计预喷淋量为总喷淋量的10%,流程简图见图1。

1.2 设计参数

根据理论计算,2.7%的重质燃油产生的烟气经过洗涤填料塔后,如果想达到0.1%的硫排放限制区排放标准,脱硫塔的脱硫效率应达到96.3%,因此模拟过程设计脱硫效率为97%。

收稿日期:2020-04-03;修回日期:2020-06-08

作者简介:冷洽(1992-),男,硕士,助理工程师,研究方向为船舶废气处理、化工过程系统工程, lengqia@sunrui.net;王廷勇(1970-),男,硕士,研究员级高级工程师,研究方向为金属腐蚀与防护、环境工程,通讯联系人, wangty@sunrui.net。

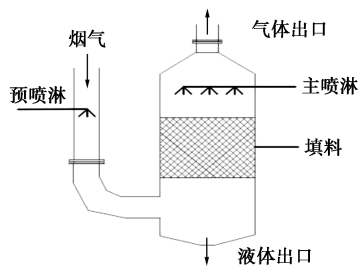


图1 设计工艺流程简图

1.2.1 烟气参数

对船用柴油机 6S35ME-B9 产生的烟气进行模拟,柴油机产生的烟气体积为 $20\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$,标况下烟气压强为 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$,烟气密度按空气密度 1.293 kg/m^3 计,烟气的初始温度为 230°C ,模拟烟气组成见表 1。

表 1 烟气组成

烟气成分	SO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O/g
体积分数/%	0.06	13	76.94	5	5

1.2.2 海水参数

海水组成根据 Lyma 配方^[7]计算得到,pH 7.9~8.4 时 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 总量为 2.2 mol/m^3 ,海水进塔温度为 25°C ,海水密度为 $1\,025\text{ kg/m}^3$,海水表面张力为 0.072 N/m ,海水黏度为 $7 \times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

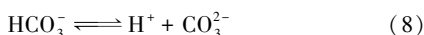
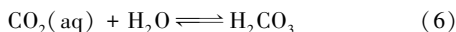
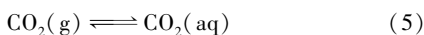
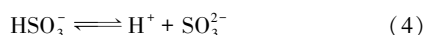
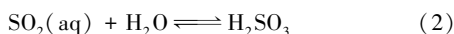
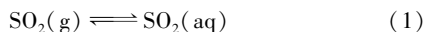
1.2.3 填料参数

选用 DN76 环矩鞍填料,比表面积为 $55\text{ m}^2/\text{m}^3$,空隙率为 97%,填料因子为 $58.45/\text{m}$ 。

1.3 模拟假设

海水吸收 SO₂ 的过程会有少量 SO₃²⁻ 被氧化为 SO₄²⁻,但反应时间很长,故不考虑整个过程的氧化作用,只考虑吸收作用^[8]。

模拟过程假设如下:①不考虑 SO₂ 的自然氧化和强制氧化;②不考虑海水中相关离子的催化氧化作用;③主要考虑以下反应:



1.4 填料塔参数计算

在标准大气压下, 25°C 时 SO₂ 在海水中相平

衡曲线方程为式(9)^[9]:

$$y = -2 \times 10^{12}x^4 + 7 \times 10^8x^3 - 13\,490x^2 + 0.7212x + 6 \times 10^{-7} \quad (9)$$

式中: y 表示气相中 SO₂ 摩尔分数; x 表示液相中 SO₂ 摩尔分数。

计算时,下标 1 表示填料塔下端,下标 2 表示填料塔上端。 $y_1 = 6 \times 10^{-4}$,由公式(9)计算得 $x_1 = 9.31 \times 10^{-5}$,当脱硫效率为 97% 时, $y_2 = 1.8 \times 10^{-5}$, $x_2 = 0$,计算求得最小液气比为 6.25。

模拟过程中液气比取最小液气比的 1.5 倍,用式(10)将液气比换算成体积比:

$$L/G = 6.25 \times 1.5 \times (18.29 \times 1\,000/1\,025) / (29/1.293) = 7.46(\text{L/m}^3) \quad (10)$$

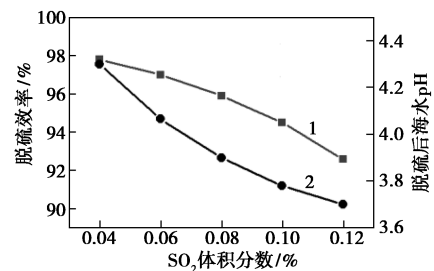
实际所需海水流量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$,根据相关经验公式及梯级图解法^[10]求得理论级数 $N_T = 4$,填料高度 1.6 m 。

2 工艺参数对脱硫的影响

根据设计计算结果,对喷淋填料塔进行模拟,总喷淋量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$,其中预喷淋量占总喷淋量的 10%,理论板数为 4,模拟得到 SO₂ 的脱除率为 97.01%,塔径为 2 m ,填料高度为 1.6 m ,塔内压降为 261 Pa ,模拟结果与计算结果基本一致,模拟结果可信。

2.1 SO₂ 体积分数对脱硫的影响

模拟海水流量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$,温度为 25°C ,初始 pH 为 8.3,填料高度为 1.6 m ,改变烟气中 SO₂ 体积分数,模拟结果见图 2。



1—脱硫效率;2—脱硫后海水 pH

图 2 SO₂ 体积分数对脱硫效率和 pH 的影响

由图 2 可知,随着 SO₂ 体积分数的升高,脱硫效率由 97.8% 降到 92.8%,脱硫后海水 pH 由 4.3 下降到 3.7。由于海水的总流量一定,随着 SO₂ 体积分数的升高,海水吸收 SO₂ 的效率降低,而吸收 SO₂ 的总量增加,海水中 H⁺ 浓度增加,pH 下降,海水中的 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 具有缓冲能力,使 pH 下降

趋势变缓。

2.2 填料高度对脱硫的影响

模拟烟气中 SO_2 体积分数为 0.06%，海水流量为 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ ，温度为 25°C ，初始 pH 为 8.3，改变填料高度，模拟结果见图 3。

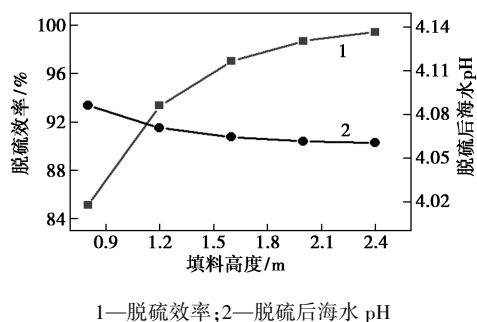


图 3 填料高度对脱硫效率和 pH 的影响

由图 3 可知，随着填料高度的增加，脱硫效率逐渐升高且上升幅度逐渐减小，在填料高度增加到 1.6 m 后，脱硫效率增加不明显；脱硫后海水 pH 逐渐减小且减小幅度缓慢。随着填料高度的增加，传质面积增加使气液两相接触更充分，脱硫效率提高，脱硫后海水 pH 减小。在实际应用过程中可依据所需脱硫效率选择合适的填料高度。

2.3 海水温度对脱硫的影响

模拟烟气中 SO_2 体积分数为 0.06%，海水流量为 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ ，初始 pH 为 8.3，填料高度为 1.6 m，改变海水温度，模拟结果见图 4。

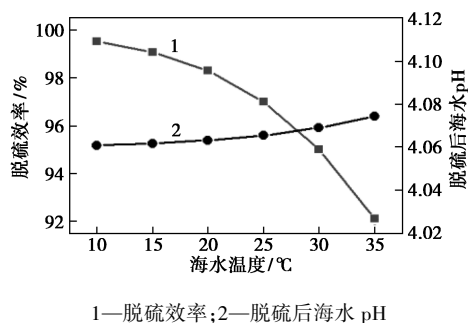


图 4 海水温度对脱硫效率和 pH 的影响

由图 4 可知，随着海水温度的升高，脱硫效率逐渐降低且下降速率加快，温度大于 25°C ，脱硫效率下降明显；脱硫后海水 pH 逐渐上升，但变化不大。这是由于海水温度升高 SO_2 在水中的溶解度减小， SO_2 的物理吸收减少； SO_2 和海水的化学反应为放热反应，温度升高，化学吸收减少，脱硫效率下降明显。

2.4 液气比对脱硫的影响

模拟烟气中 SO_2 体积分数为 0.06%，海水温度

为 25°C ，初始 pH 为 8.3，填料高度为 1.6 m，改变总喷淋量调节液气比，模拟结果见图 5。

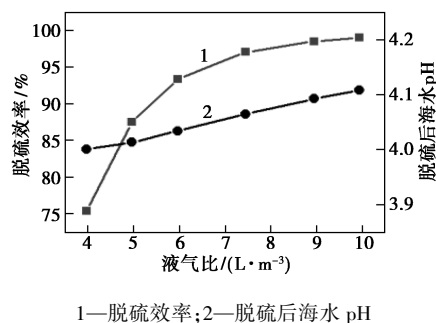


图 5 液气比对脱硫效率和 pH 的影响

由图 5 可知，随着液气比的增加，脱硫效率和 pH 都升高，当液气比从 3.9 提高到 7.5 时，脱硫效率从 75% 增长至 97%，增长迅速，当液气比高于 7.5 时，脱硫效率增长缓慢。这是由于当液气比较低时，提高液气比，气液接触增多，传质推动力增大，脱硫效率增加；当液气比增大到一定程度，传质推动力增长不明显， SO_2 基本都被吸收，脱硫效率增长放缓。

2.5 预喷淋对脱硫的影响

模拟烟气中 SO_2 体积分数为 0.06%，海水流量为 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ ，温度为 25°C ，初始 pH 为 8.3，改变填料高度，分析直接喷淋和增加预喷淋操作两种方式对脱硫效率的影响，模拟结果见图 6。

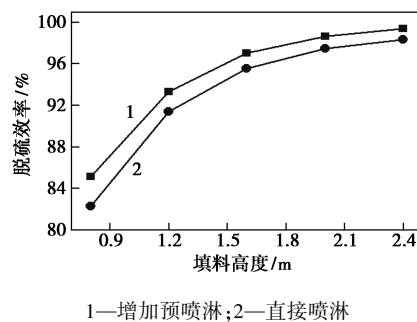


图 6 增加预喷淋对脱硫的影响

由图 6 可知，在操作条件相同时，有预喷淋操作比直接喷淋的吸收效果好。这是由于 SO_2 和海水的反应是放热反应，且 SO_2 在水中的溶解度随着温度的升高而减小，温度升高不利于 SO_2 的脱除，增加预喷淋可以有效地降低烟气进入填料塔的温度，提高 SO_2 的吸收效率。在总喷淋量一定时，若要达到相同的吸收率，直接喷淋比预喷淋需要更高的填料高度，增加了投资成本，所以增加预喷淋是必要的。

3 脱硫实验与模拟结果对比

对船用柴油机 6S35ME-B9 进行实验研究,以硫含量为 2.7% 的重质燃油为燃料,产生烟气量为 20 000 Nm³/h, SO₂ 的体积分数为 0.06%, 温度为 230℃, 填料塔塔径为 2 m, 填料高度为 1.6 m, 采用 DN76 环矩鞍填料, 改变喷淋总量调节液气比, 通过测量吸收后烟气中 SO₂ 的体积分数, 计算得到实验脱硫效率。不同液气比下脱硫效率实验值和模拟结果对比如表 2 所示。

表 2 脱硫率实验值与模拟结果对比

液气比/(L·m ⁻³)	实验脱硫率/%	模拟脱硫率/%	结果偏差率/%
3.98	74.7	75.4	0.9
4.97	87.0	87.5	0.6
5.97	92.9	93.3	0.4
7.46	96.5	97.0	0.5
8.95	98.1	98.5	0.4

由表 2 可知, 模拟结果与实验数据最大偏差率在 1% 之内, 模拟结果可靠, 可指导工程设计。

4 结论

(1) 在相同的操作条件下, 脱硫效率随烟气中 SO₂ 体积分数及海水温度的升高而减小, 随填料高度及液气比的增加而增加; 脱硫后的海水 pH 波动

较小, 通常在 3.7~4.3 之间。

(2) 预喷淋能有效降低烟气进入填料塔的温度, 提高 SO₂ 的吸收效率, 增加预喷淋比海水直接喷淋脱硫效果好。

(3) 模拟脱硫效率与实验测得的脱硫效率最大偏差率在 1% 之内, 可为工程设计提供指导依据。

参考文献

- [1] IMO. Resolution MEPC.259(68) - 2015 guidelines for exhaust gas cleaning systems[S]. IMO, 2015.
- [2] 运明雅, 辛清萍, 张玉忠. 烟气脱硫技术的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(7): 68-71.
- [3] 刘铭辉, 刘涛, 高艳玲, 等. 海上平台烟气海水脱硫技术应用研究与进展[J]. 工业催化, 2019, 27(5): 5-10.
- [4] 韩明洋. 船舶尾气脱硫设备与工艺的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [5] 吴斌, 李欣, 王怡. 船舶废气脱硫技术的应用[J]. 船海工程, 2019, 48(2): 48-50.
- [6] 马义平, 许乐平, 宿鹏浩, 等. 船舶烟气海水脱硫的模拟和设计[J]. 上海海事大学学报, 2013, 34(2): 41-45.
- [7] 张正斌. 海洋化学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2004.
- [8] 孙双双, 张少峰, 唐猛, 等. 双效气液并流工艺中海水脱硫特性的模拟研究[J]. 河北工业大学学报, 2016, 45(2): 55-61.
- [9] 赵文强, 李春虎, 王亮. 海水烟气脱硫工艺设计及优化[J]. 现代化工, 2010, 30(S2): 259-262.
- [10] 匡国柱, 史启才. 化工单元过程及设备课程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. ■

(上接第 295 页)

- [2] 张世良. 旋风分离器在多晶硅还原炉尾气除尘中的应用[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(4): 146, 194.
- [3] 周捍东. 木质碎料旋风-过滤除尘技术与装置的开发和应用[J]. 林产工业, 2002, 39(5): 40-42, 39.
- [4] Mariani F, Risi F, Grimaldi C N. Separation efficiency and heat exchange optimization in a cyclone[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 393-402.
- [5] Albluwi S F, Koleshwar V S, Shariff M M, et al. CFD improves water separation efficiency in wet crude tanks[J]. Oil & Gas Journal, 2020, 118(3): 43-47.
- [6] Misiulia D, Antonyuk S, Andersson A G, et al. High-efficiency industrial cyclone separator: A CFD study[J]. Powder Technology, 2020, 364: 943-953.
- [7] Wang P, Pan W, Dai G. A CFD-based design scheme for the perfor-

ated distributor with the control of radial flow[J]. AIChE Journal, 2020, 66(5). DOI: 10.1002/aic.16901.

- [8] Zhang X, Zhai G, Qian W, et al. Numerical simulation of effect of gas distributor on Fischer-Tropsch synthesis in fluidized-bed reactor[J]. Particuology, 2019, 45: 98-104.
- [9] Guo Y, Dai C, Lei Z. Hydrodynamics and mass transfer in multiphase monolithic reactors with different distributors: An experimental and modeling study[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 125: 234-245.
- [10] Lopes M G M, Santana H S, Andolphato V F, et al. CFD analysis of flow distributor designs for numbering-up of biodiesel synthesis[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 138: 458-471.
- [11] 张小龙, 李啸, 叶晗, 等. 基于 CFD 技术优化 50 L 发酵罐内气体分布器[J]. 农业技术与装备, 2020, (3): 28-29, 31. ■