

# 海水脱硫工艺的研究

孙双双<sup>1</sup>, 张少峰<sup>1,2\*</sup>, 唐猛<sup>1</sup>, 刘燕<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 河北工业大学海水资源  
高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130)

**摘要:**介绍了海水脱硫技术的基本原理、研究进展。为了开发适合更大液气比的脱硫塔, 基于并流操作适合高液气比, 大气速的特点, 提出了一种新型双效并流海水脱硫吸收塔工艺。该工艺具有气液处理量大、传质效率高、操作弹性大的特点, 而且有效地避免了逆流吸收塔液泛、雾沫夹带等现象的发生。

**关键词:**海水脱硫; 气液并流; 吸收塔; 脱硫效率

**中图分类号:** TQ053.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0131-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.032

## Study on seawater desulfurization technology

SUN Shuang-shuang<sup>1</sup>, ZHANG Shao-feng<sup>1,2\*</sup>, TANG Meng<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>

(1. Chemical Engineering Institute, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Engineering Reserch Center of Seawater Utilization Technology, Ministry of Education, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** The basic principles and development of seawater desulfurization technology are introduced. To develop a desulfurization tower with large liquid gas ratio, a new double-effect and gas-liquid co-current flow seawater desulfurization absorber column is proposed based on the cocurrent flow operation which is suitable for the characteristics of high liquid gas ratio and high gas velocity. This process has the characteristics of large quantity, high mass transfer efficiency and large operation elasticity. It can avoid the liquid flooding and smuggling with foam fog in countercurrent absorber column effectively.

**Key words:** seawater desulfurization; gas-liquid co-current flow; absorber column; desulfurization efficiency

随着工业的迅速发展, 工业含硫燃料燃烧后排放烟气中的 SO<sub>2</sub> 含量增多, 导致酸雨污染越来越严重, 极大地破坏了生态的平衡, 对于淡水资源缺乏的中国, 在沿海城市, 海水丰富, 利用海水对火力发电厂的烟气脱硫, 成本比较低廉, 脱硫效率较高, 对海洋环境的影响较小, 是现代一种较先进的脱硫方法<sup>[1-3]</sup>。

美国加州伯克利大学 Bromley 教授于 20 世纪 60 年代末首次提出海水脱硫技术<sup>[4]</sup>, 经过 40 多年的发展研究, 海水脱硫技术已成为工业应用前景较好较成熟的一种湿法烟气脱硫技术。近年来, 海水脱硫技术在中国沿海地区应用规模不断扩大, 成为了沿海地区烟气脱硫的主要的工艺技术。本文中主要介绍了该技术的研究进展, 并提出了新型双效并流海水脱硫吸收塔工艺。

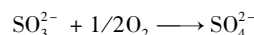
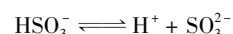
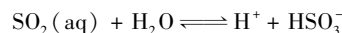
## 1 海水脱硫基本原理及工艺流程

### 1.1 海水脱硫基本原理

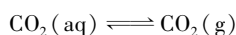
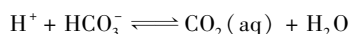
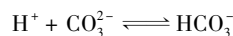
海水烟气脱硫主要是利用海水的弱碱性吸收酸性成分二氧化硫的一种湿法脱硫工艺, 海水的碱度

为 1.2 ~ 2.5 mmol/L, pH 在 8.0 左右, 海水中含有大量的碳酸根和碳酸氢根, 因而具有很好的酸碱缓冲能力和吸收 SO<sub>2</sub> 的能力, 在吸收塔中, 烟气中的 SO<sub>2</sub> 首先成为可溶解的 SO<sub>2</sub>, 逆流与喷淋而下的海水接触, 进而转化成亚硫酸氢根离子和硫酸氢根离子, 最后与空气中的氧气接触反应, 最终经氧化成为硫酸根离子, 从而达到净化烟气的目的, 主要反应如下<sup>[5-6]</sup>。

海水吸收 SO<sub>2</sub> 及氧化:



海水的缓冲作用:



### 1.2 海水脱硫工艺流程

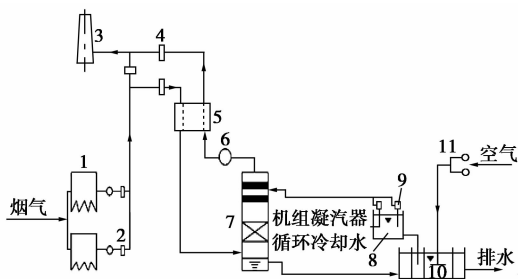
海水脱硫工艺主要由烟气系统、吸收系统、供排

收稿日期: 2015-03-04; 修回日期: 2015-07-07

基金项目: 河北省科技计划项目(14273105D)

作者简介: 孙双双(1988-), 女, 硕士生; 张少峰(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化工过程多相流技术研究, 通讯联系人, 022-60204596, E-mail: shfzhang@hebut.edu.cn.

水系统、海水恢复系统、电气控制系统等组成<sup>[7]</sup>, 主要流程如图 1。



1—电除尘器;2—引风筒;3—烟囱;4—挡板门;  
5—气-气换热器;6—增压风机;7—吸收塔;8—混合器;  
9—海水升泵机;10—曝气池;11—曝气风机

图 1 海水脱硫工艺流程

含硫烟气经过增压风机增压并经过电除尘器除尘,然后经过(GGH)气气换热器降温。降温后的烟气进入吸收塔底部,自下而上经过吸收塔,与自吸收塔顶部喷入的新鲜海水逆流接触传质,烟气中的 $\text{SO}_2$ 首先转化成液相,由于海水的弱碱性和缓冲作用,烟气中 $\text{SO}_2$ 迅速被海水吸收。洗涤烟气后酸性海水在吸收塔底部聚集并排除塔外,清洁烟气在塔顶部再次经过(GGH)气气换热器升温后经烟囱排入环境中。酸性海水与来自机组凝汽器的循环冷却水混合进入曝气池,大量空气经曝气风机鼓入曝气池中,氧化亚硫酸根离子,并吹脱海水中的二氧化

碳,经过曝气处理海水 COD 和 pH 均达到标准后排入大海中<sup>[3,8]</sup>。

海水脱硫技术是一种新型的湿法烟气脱硫技术,利用丰富的海水资源,节约淡水资源,脱硫效率高,其技术成熟、工艺简单、设备投资少、运行维护方便;天然海水作为脱硫剂,不存在副产物以及废弃物,无二次污染,可应用于沿海电厂。

## 2 海水脱硫工艺研究进展

### 2.1 海水脱硫基础研究

海水脱硫工艺中关键化学过程之一是吸收塔中 $\text{SO}_2$ 的吸收,学者们对海水吸收 $\text{SO}_2$ 做了大量的研究,Zhao等<sup>[9]</sup>通过实验研究了影响 $\text{SO}_2$ 吸收率的主要因素,实验结果表明,海水碱度、离子强度,以及 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 离子催化作用对脱硫效率有很大的影响。赵伟等<sup>[10]</sup>实验研究了二氧化硫在海水中的溶解性,在总气压为 100.8 ~ 102.3 kPa、温度为 3 ~ 33℃、二氧化硫分压为 55 ~ 124 Pa 时的实验条件下,以 $\text{N}_2$ 为惰性载气,实验研究了 $\text{SO}_2$ 在不同盐度的海水中的溶解度,实验得到,温度降低增大 $\text{SO}_2$ 浓度及海水盐度有利于增加 $\text{SO}_2$ 在海水中的溶解度。Ghazi等<sup>[11]</sup>实验测定了 $\text{SO}_2$ 在海水、蒸馏水以及海水和蒸馏水混合液中的溶解度,结果显示,随着盐度的增加 $\text{SO}_2$ 的溶解速度和溶解度呈上升趋势。

(上接第 130 页)

## 3 应用情况及效益分析

目前本技术在整个行业处于领先地位,已在唐山三友氯碱有限责任公司等多家 PVC 企业得到成功应用,突破了技术壁垒,促进了产品结构的优化,提高了公司的市场竞争力,取得了良好的经济效益和社会效益。

本项技术在 20 万 t/a PVC 生产中进行了成功的工业应用。PVC 浆料残存 VCM 采用折流式导向筛板的塔式汽提技术,塔板数为 7 块,孔径 5 mm,导向孔高度为 1.5 mm,开孔率为 10%,板间距 1 500 mm。塔底流出的 PVC 浆料中残留 VCM 质量分数在 $10^{-6}$ 以下,可回收单体 100 t/a,按单体价格 6 000 元/t 进行计算,折合经济效益为 60 万元/a。原来生产 1 t PVC 耗蒸汽为 0.4 t,现在只需 0.12 t,节省蒸汽消耗 5.6 万 t/a,若平均蒸汽单价为 100 元/t,仅蒸汽一项节省了 560 万元/a。上述 2 项合计,总的经济效益为 620 万元/a。

## 4 结语

折流式导向筛板技术在原有的小孔溢流汽提塔的基础上引入了导向筛板技术与液体挡流板,工业应用后有效避免了堵塔,提高了浆料汽提工序汽提塔的运行效率,使浆料中 VCM 质量分数降至 $10^{-6}$ 以下,完全符合国家级 PVC 树脂产品指标,在提高产品质量的同时实现了生产过程的节能降耗。

## 参考文献

- [1] 王世良. PVC 汽提技术的改进[J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(3): 11 - 14.
- [2] 李春江, 杨友信, 魏家福. 穿流式和折流式汽提塔的运行对比[J]. 中国氯碱, 2014, (5): 24 - 28.
- [3] 刘岭梅. PVC 浆料汽提回收氯乙烯技术进展[J]. 中国氯碱, 2001, (5): 18 - 19.
- [4] 邵涓林, 黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 232 - 235.
- [5] 李群生, 张满霞. 高效导向筛板塔的特点及其工业应用[J]. 精细与专用化学品, 2009, 17(23): 13 - 15. ■

Ellestad 等<sup>[12]</sup>开发了增加海水碱度的新型海水脱硫方法,在海水中增加石灰石、氧化钙等碱性物质提高SO<sub>2</sub>的吸收率。

## 2.2 膜吸收法海水脱硫

传统的湿法烟气脱硫技术通过核心设备吸收塔来实现气液接触,气液逆流传质吸收,逆流操作容易受雾沫夹带、漏液、液泛等流体力学条件的制约,对于海水脱硫吸收系统的研究不少学者对其进行了探索,20世纪80年代有学者提出了膜吸收法脱硫技术,膜吸收法海水烟气脱硫技术有效地避免传统吸收塔的优点,气液两相不互相干扰,膜组件提供了很高气液传质的比表面积。

大连理工大学孙雪雁等<sup>[13]</sup>对膜吸收法海水脱硫进行了试验研究,实验采用疏水性聚丙烯中空纤维组件为膜吸收器,研究结果显示,海水是一种对脱硫二氧化硫缓冲能力很大的吸收剂,以较低流量的海水吸收较高流量低浓度的SO<sub>2</sub>时,脱硫效率较高,可以达到90%以上,膜吸收法海水脱硫技术在沿海地区具有广阔的应用前景;随后中国海洋大学崔振东等<sup>[14]</sup>采用膜吸收法对浓海水烟气脱硫进行了试验研究,采用疏水性聚丙烯中空纤维膜接触器对烟气脱硫工艺进行探索研究,结果表明,浓海水作吸收剂与原海水相比,吸收SO<sub>2</sub>缓冲能力更大,脱硫效率更高,相同的操作方式下,浓海水的脱硫率是原海水的2倍,表明膜吸收器在高碱度、高盐度、高浊度的浓海水介质条件下操作稳定,具备很好的工业化应用前景。

关毅鹏等<sup>[15]</sup>对膜吸收法海水烟气脱硫进行了中试实验,采用自行研发的错流式气液膜接触器,以天然海水作为吸收剂,对电厂实际烟气进行了中试实验研究,进行了中试装置稳定运行试验、技术经济性分析以及环境影响分析,结果显示,膜吸收法海水烟气脱硫技术经济优势明显,有非常广阔的应用前景。

## 2.3 海水脱硫塔内件的研究

海水烟气脱硫核心设备吸收塔分为板式塔和填料塔2种<sup>[16]</sup>,1967年,Reiss<sup>[17]</sup>对并流填料塔进行了实验研究,并提出了压降模型公式,填料塔填料性能对于SO<sub>2</sub>的吸收率具有重要的影响,高梅杉等<sup>[18]</sup>探索了活性炭填料对海水脱硫的催化氧化作用,并进行了试验研究,分析了以拉西环和活性炭为填料时的脱硫效率以及排除液中亚硫酸根离子残余率的变化规律;同时研究了SO<sub>2</sub>入口浓度和填料高度对脱硫效率以及排除液中亚硫酸根离子残余率的影响。结果显示,相同的操作工况条件下,以活性炭为填料

时的脱硫效率明显高于拉西环填料,并且排除液亚硫酸根离子残余率明显降低,证明了活性炭填料对于海水脱硫具有催化氧化作用,对于海水脱硫技术在工业中的应用具有指导意义。

规整填料塔具有阻力小、操作弹性大、通量大、分离效率高等特点<sup>[19]</sup>,青岛科技大学李红海等<sup>[20]</sup>实验研究了规整填料在海水脱硫塔中的流体分布以及传质性能,研究表明,安装规整填料,流速和液速的变化不会对床层液流分布造成较大的影响,海水对二氧化硫的吸收率可以达到95%,规整填料在海水脱硫填料塔中有很好的应用前景。

高梅杉等<sup>[21]</sup>对海水脱硫散堆填料塔进行了数值模拟及传质计算,模拟结果显示,靠近壁面处存在着明显的壁流现象,在沿流方向上液体有向壁面区积聚的趋势,壁流现象变得更严重,为散堆填料塔在海水脱硫中应用提供方向,更加深入地认识海水脱硫气液传质过程,对影响海水脱硫效率的因素有更深入地了解,为工程设计提供指导依据。

## 2.4 并流操作海水脱硫塔的研究

气液传质吸收的操作方式主要有气液逆流和气液并流2种,目前,海水烟气脱硫技术大多采用ALSTOM公司的Flakt-Hydro工艺,其核心设备脱硫塔多采用气液两相逆流操作,容易受液泛、雾沫夹带、漏液、气速等流体力学条件的限制,有压降阻力大、操作弹性小、设备投资高等缺点<sup>[22]</sup>。与逆流操作相比,并流操作具有处理量大、无液泛、压降小等优点,气液并流从设备入口到设备出口两相的状态变化类似于单级接触操作,其实质是单级接触连续进行,两者的操作线相同,单级接触操作的吸收极限是两相平衡,即达到理论级的分离程度,气液并流的分离极限也是一个理论级,而且气液并流比错流接触时间长,故传质效率高<sup>[23]</sup>。

天津大学何杰等<sup>[24]</sup>实验研究了并流填料塔中水吸收SO<sub>2</sub>压降的变化规律,并与逆流操作比较,填料层的压降随着气相动能因子 $F$ 的增大呈指数型增长,随着液气比的增加而升高,与逆流操作相比变化幅度较小。

河北工业大学李卫娟等<sup>[22]</sup>、荆瑞静等<sup>[25]</sup>对气液并流海水脱硫吸收塔的压降和海水烟气脱硫特性进行了实验研究,塔内安装其自行研发的立体悬液式并流塔板,结果显示,在全塔并流操作方式下,避免了液泛、返混等不利现象的发生,在塔板叶片扭转角度为60°、液气比为19.07 L/m<sup>3</sup>时,双板异向安装,吸收率可以达到85%,满足工业设计要求。

### 3 新型海水脱硫吸收塔

### 参考文献

#### 3.1 双效气液并流海水脱硫吸收塔

基于并流操作的大通量、大液气比、高气速的特点,为了进一步提高并流工艺的海水脱硫效率,提高海水资源的利用率,优化工艺设备,本文中针对海水脱硫工艺吸收系统提出了新型气液并流海水脱硫吸收工艺,将并流脱硫塔设备中间加一隔板,单塔设备分成上下 2 部分,气液两相 2 次并流经过塔设备,双效串联,故将此工艺命名为双效气液并流工艺,流程简图见图 2。

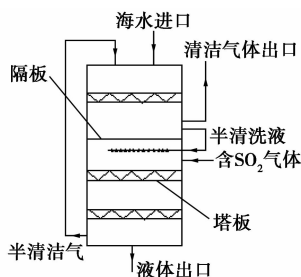


图 2 双效气液并流塔

工艺流程:含硫烟气首先进入下塔与海水并流经过传质元件,初次净化,降温;而后半清洁的气体与新鲜的海水进入上塔塔顶,再次并流经过传质元件净化,净化后烟气经上塔排出,海水经下塔底排出。

#### 3.2 双效气液并流海水脱硫吸收塔的特点

双效并流吸收塔借鉴了传统并流塔的优点,并在此基础上进行了改进,每单效气液两相并流接触传质,双效串联,塔外气相逆流,使塔设备同时具备并流塔和逆流塔的优点,气速不受严格的限制,气速较大时不会出现液泛或带水现象,压降低,传质效率高,适合大通量,而且在一定的气量下需要的设备直径和高度较逆流小。烟气经 2 次洗涤,第一次洗涤后的海水循环利用,避免了一次洗涤吸收不完全,使海水高效利用,烟气经过第一次洗涤后烟气温度降低,有利于二次的吸收,双效洗涤使烟气洁净度提高。

### 4 结语

双效并流工艺提高了海水利用率,增加了烟气与海水的接触时间,传质效率高。本文中提出的双效气液并流海水脱硫吸收塔工艺创新之处在于,双效串联,塔设备同时具备逆流塔和并流塔的操作特性,清洁液洗半清洁气,脏液洗脏气的工艺特点,节约大量的吸收剂,该吸收塔工艺集预洗涤和喷淋吸收于一体,此工艺符合当前研究的大趋势,提高了吸收效率,降低塔阻力,避免了结垢和阻塞,相信此吸收塔能在海水脱硫工艺中有很好的应用前景。

- [1] Radoyavii M. The use of seawater for flue gas desulfurization[J]. Environ Tech Letter, 1989, 10(1): 71-76.
- [2] 吕慧, 兰凤春. 海水法烟气脱硫工艺在国内火电厂的应用研究[J]. 吉林电力, 2007, 35(4): 23-26.
- [3] 吕宏俊, 吴迅海. 海水脱硫技术的应用与发展[J]. 节能与环保, 2005, 18(4): 21-23.
- [4] 郭鲁钢, 王海增, 朱培怡, 等. 海水脱硫技术现状[J]. 海洋技术, 2006, 25(3): 10-14.
- [5] 金平正. 海水脱硫工艺[J]. 纯碱工业, 2009, 22(5): 3-7.
- [6] 严峻. 海水烟气脱硫[J]. 华东电力, 2001, 10(4): 42-44.
- [7] 周超炯. 海水烟气脱硫技术研究[J]. 化学工程与装备, 2009, 13(9): 163-164.
- [8] 郑安荣, 巩磊. 海水烟气脱硫及应用前景[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(10): 8-10.
- [9] Zhao Yi, Ma Shuangchen, Wang Xiaoming, et al. Experimental and mechanism studies on seawater flue gas desulfurization[J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, 15(1): 123-128.
- [10] 赵伟, 彭乔. 二氧化硫在海水中的溶解性研究[J]. 热力发电, 2009, 38(4): 35-38.
- [11] Ghazi Al-Enezi, Hisham Ettouney, Hisham Eldessouky, et al. Solubility of sulfur dioxide in seawater[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(5): 1434-1441.
- [12] Ellestad Arne, Tokerud Arvid. Method of absorbing sulfur oxides from flue gases in seawater: US, 4337230[P]. 1982-12-16.
- [13] 孙雪雁, 杨凤林. 膜吸收法海水脱硫研究[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(1): 66-71.
- [14] 崔振东, 侯纯扬, 陈颖, 等. 膜吸收法浓海水烟气脱硫试验研究[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(1): 84-88.
- [15] 关毅鹏, 刘国昌, 张召才. 膜吸收法海水烟气脱硫中试研究[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 73-77.
- [16] 路秀林, 王者相. 化工设备设计全书—塔设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] Reiss L P. Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1967, 6(4): 486-499.
- [18] 高梅杉, 王世和, 王小明. 活性炭填料在海水脱硫中催化氧化作用的试验研究[J]. 动力工程学报, 2010, 30(9): 700-704.
- [19] 李红海, 王伟文, 王立新, 等. 填料塔基础理论研究新进展[J]. 化学工程, 2007, 35(8): 74-78.
- [20] 李红海, 王伟文, 李建隆. 规整填料在海水脱硫中的流体分布与吸收传质性能研究[J]. 现代化工, 2008, 28(1): 50-52.
- [21] 高梅杉, 王世和, 王小明, 等. 海水脱硫散堆填料塔数值模拟及传质计算[J]. 现代化工, 2011, 31(3): 77-81.
- [22] 李卫娟, 王晋刚, 陈建民, 等. 立体旋液式并流塔板压降试验研究[J]. 河北工业大学学报, 2011, 40(4): 29-31+44.
- [23] 蒋维钧, 雷良恒, 刘茂林. 化工原理(下册)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [24] 何杰, 单鹏飞, 谭长斌, 等. 填料塔气液并流接触时压降的研究[J]. 化学工业与工程, 2012, 29(4): 45-49.
- [25] 荆瑞静, 王晋刚, 张少峰. 立体旋液式并流塔板的海水脱硫特性[J]. 化工学报, 2012, 63(8): 158-162. ■