

文章编号: 1008-1542(2012)02-0179-05

# 可再生有机胺烟气脱硫试验研究

张亚通, 王晓承, 李 立

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

**摘 要:**介绍了一种新型的自制有机胺脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的方法。通过对一系列有机胺类吸收剂对  $\text{SO}_2$  吸收能力和吸收率的比较, 结果显示自制有机胺对  $\text{SO}_2$  有较高的吸收容量和吸收率, 所以选其作为最佳吸收剂进行工艺研究。通过改变自制有机胺浓度、吸收剂的初始 pH 值、吸收温度和解吸温度, 确定了自制有机胺吸收  $\text{SO}_2$  的工艺参数: 自制有机胺浓度为 1.0 mol/L, pH 值为 8, 吸收温度为 50  $^\circ\text{C}$ , 解吸温度和解吸时间分别为 110  $^\circ\text{C}$  和 60 min。

**关键词:** 烟气脱硫; 有机胺; 吸收; 解吸

中图分类号: X701.3 文献标志码: A

## Flue gas desulfurization test by using reproducible organic amine

ZHANG Ya-tong, WANG Xiao-cheng, LI Li

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** A novel self-made organic amine used for removing  $\text{SO}_2$  from exhaust gas is introduced. Through contrasting absorptive capacity and the absorption rate of a series of organic amines, self-made organic amine was selected as the main part of flue gas desulfurization because of its higher capacity for absorption of  $\text{SO}_2$  and better absorption rate. By changing the organic amine concentration, the initial absorber pH value, the absorption temperature and the desorption temperature, the test results show that the desulfurization liquid concentration is 1.0 mol/L, desulfurization liquid pH value is 8, absorption temperature is 50  $^\circ\text{C}$ , the desorption temperature is 110  $^\circ\text{C}$ , and the most appropriate desorption time is 60 min.

**Key words:** flue gas desulfurization; organic amine; absorption; desorption

根据国家环保部 2010 年对大气污染减排核算工作的统计, 中国 2010 年上半年  $\text{SO}_2$  排放量为 1 133.9 万 t<sup>[1]</sup>, 仍居世界前列。目前, 中国使用的湿法或半干法脱硫技术都存在一定的问題<sup>[2-4]</sup>。例如: 石灰石膏法脱硫的最终产物为石膏, 难以重新利用<sup>[5]</sup>; 氧化镁法脱硫副产物硫酸镁利用价值不高, 且运行成本大<sup>[6]</sup>; 氨法脱硫的安全性存在一定的问题, 而且氨气的蒸发会造成环境的污染<sup>[7]</sup>。所以, 研究出适合中国国情的烟气脱硫技术刻不容缓。

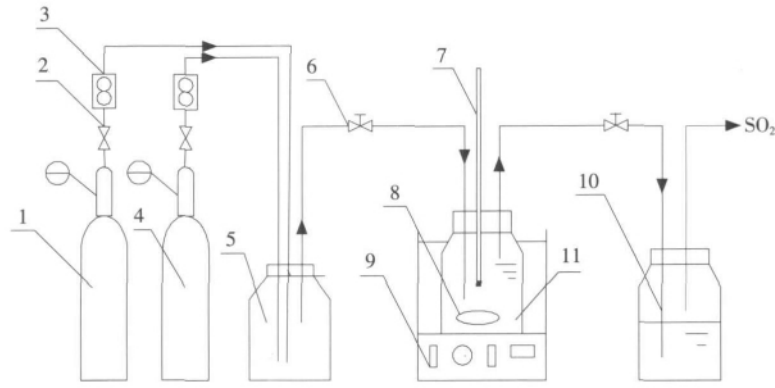
有机胺湿法烟气脱硫比传统的湿法烟气脱硫具有更高的脱硫效率, 吸收剂可循环使用, 且副产物可回收利用<sup>[8-10]</sup>, 符合绿色化学的要求, 在中国其应用前景非常广阔。目前国内外关于有机胺烟气脱硫的研究主要集中在 2 个方面: 一是寻找合适的吸收剂主体; 二是寻找适宜工业化生产的工艺条件<sup>[11-13]</sup>。笔者以自制有机胺为吸收剂, 采用烟气脱硫模拟装置, 对有机胺烟气脱硫的工艺参数进行了系统研究。

### 1 试验部分

试验装置如图 1 所示。

收稿日期: 2011-11-07; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 张亚通(1968-), 男, 河北晋州人, 副教授, 硕士, 主要从事环境化学及有机合成方面的研究。



1—SO<sub>2</sub> 钢瓶;2—减压阀;3—流量计;4—压缩空气瓶;5—缓冲瓶;6—控制阀;  
7—温度计;8—磁力搅拌器;9—磁力加热搅拌器;10—碱液吸收瓶;11—吸收瓶

图1 吸收和解吸试验装置

Fig.1 Absorption and desorption test device

模拟烟气由SO<sub>2</sub>钢瓶和压缩空气瓶提供,通过减压阀和流量计进入缓冲瓶。模拟烟气经缓冲后进入装有吸收剂的吸收瓶。将吸收瓶置于磁力加热搅拌器中,在一定温度及磁力搅拌条件下吸收SO<sub>2</sub>气体。将逸出气体通入碱液吸收瓶进行吸收。试验时,每隔10 min采样,并用SO<sub>2</sub>快速监测管(北京劳保所发展有限公司提供)监测进口和出口SO<sub>2</sub>气体的浓度并记录。

解吸试验则把SO<sub>2</sub>钢瓶关闭,只通入压缩空气,起到保护作用。把磁力加热搅拌器提高到一定的温度,把吸收瓶改为四口烧瓶,并加入冷凝装置。高温可将富胺液中的SO<sub>2</sub>解吸出来,试验时每隔10 min采样,用碘量分析法<sup>[14]</sup>测定解吸前后富胺液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的含量。

模拟烟气采用的压缩空气量为400 mL/min,SO<sub>2</sub>流量为15 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收效果和解吸效果的评价

吸收效果(吸收率,脱硫率)用 $A_E$ 表示:

$$A_E = \frac{G_i - G_o}{G_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $G_i$ 表示进口处SO<sub>2</sub>的浓度; $G_o$ 表示出口处SO<sub>2</sub>的浓度。

解吸效果(解吸率)用 $D_E$ 表示:

$$D_E = \frac{W_i - W_o}{W_o} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $W_i$ 表示解吸前富胺液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的量; $W_o$ 表示解吸后富胺液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的量。

### 2.2 吸收剂的筛选结果

#### 2.2.1 吸收能力的比较

吸收剂脱除SO<sub>2</sub>的能力是指在一定温度、压力和气体组成下,将模拟烟气不断地与吸收剂接触,并充分反应,当溶液达到吸收平衡时,测定此时吸收剂吸收SO<sub>2</sub>的总量,即该种吸收剂的吸收能力。

试验条件如下:在50℃、常压下,将模拟烟气通入吸收瓶中与吸收剂充分接触,当达到吸收平衡时,用碘量分析法测定富胺液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的含量。

试验结果表明,吸收能力(以mg/L计)的顺序如下:自制有机胺(643.2 mg/L) > 乙二胺(603.4 mg/L) > 三乙醇胺(587.2 mg/L) > 甲基二乙醇胺(424.5 mg/L) > 尿素(401.6 mg/L)。

#### 2.2.2 脱硫效果的比较

采用自制有机胺、乙二胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、尿素作为SO<sub>2</sub>的吸收剂。不同吸收剂的吸收效果随时间变化曲线如图2所示。试验条件为吸收温度为50℃,常压,吸收液质量分数全部为10%。

由图 2 可知:反应开始 20 min 时,5 种吸收剂的吸收率几乎在 85% 以上;20 min 后尿素的吸收作用急剧下降,而自制有机胺、乙二醇和三乙醇胺在长时间内都保持较好的吸收率;乙二醇有毒,易挥发<sup>[15]</sup>,会造成吸收剂的浪费,而且挥发出来的乙二醇会对工作人员的健康产生不利的影响;三乙醇胺对 CO<sub>2</sub> 吸收率也很大<sup>[16]</sup>,但所吸收的 CO<sub>2</sub> 会在解吸过程中随着 SO<sub>2</sub> 一起解吸出来,使回收的 SO<sub>2</sub> 不纯,在后续的 SO<sub>2</sub> 纯化过程中造成处理困难;甲基二乙醇胺的黏度较大,对设备管道会有腐蚀且在循环吸收过程中会消耗较多的能量,不宜采用;自制有机胺可以在很长的时间内保持较好的吸收率,且吸收能力也较好,所以选择自制有机胺作为吸收剂。

### 2.3 脱硫工艺的选择

#### 2.3.1 吸收剂浓度对吸收率的影响

试验条件如下:配制浓度为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mol/L 的自制有机胺吸收液,在温度为 50 °C,常压下,烟气流量为 415 mL/min,筛选最佳的吸收剂浓度。吸收剂浓度对吸收率的影响见图 3。

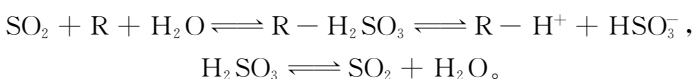
由图 3 可知,脱硫效果随着吸收剂浓度的增大而提高。这是由于,吸收剂的浓度越高,溶液的活度就越高,吸收 SO<sub>2</sub> 的能力就越高。但当浓度升到 1.0 mol/L 时,再升高浓度吸收率提高的趋势减缓。其原因在于自制有机胺的浓度过高时,活度增大不再明显,而黏度逐渐增大,导致 SO<sub>2</sub> 无法与吸收剂充分接触,此时吸收率反而会下降。而且如果浓度过高,溶液的碱性就越强,这会使 SO<sub>2</sub> 与吸收剂生成难以解吸的铵盐,影响后期的解吸,造成吸收剂的浪费和脱硫费用的增加。综合吸收和解吸的效果,确定自制有机胺的适宜浓度为 1.0 mol/L。

#### 2.3.2 吸收液 pH 值对吸收率和解吸率的影响

试验条件如下:吸收温度为 50 °C,常压下,烟气流量为 415 mL/min,自制有机胺浓度为 1.0 mol/L。解吸时把温度提高到 90 °C,其余条件不变。测定不同 pH 值下吸收剂的吸收率和解吸率,试验结果见图 4。

从图 4 可以看出:吸收率随着 pH 值的增大而增大,当 pH 值大于 8 后,吸收率增长缓慢;解吸率则随着 pH 值的增大而减小。发生这种现象的原因可从自制有机胺吸收 SO<sub>2</sub> 的机理中找到答案。

自制有机胺对 SO<sub>2</sub> 的吸收及解吸反应机理如下(R 表示自制有机胺):



当 pH 值低时,溶液中存在大量 H<sup>+</sup>,抑制了 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的解离,SO<sub>2</sub> 的溶解度相应降低,而且溶液中存在大量的

H<sup>+</sup> 离子,就会与氨基发生反应,与 SO<sub>2</sub> 发生反应的氨基相应减少,吸收效果自然降低。当 pH 值大于 8 后,吸收率增长缓慢。这是因为随着 pH 值的增大,液相传质系数的增大不再明显,SO<sub>2</sub> 的溶解空间变小。pH 值高的吸收液中 H<sup>+</sup> 浓度小,反应向左的推动力就小,吸收率就会减慢,而且游离的自制有机胺增多,容易吸收空气

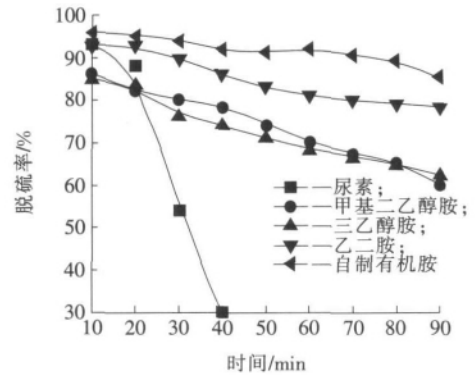


图 2 时间对吸收率的影响

Fig. 2 Effect of time on absorption efficiency

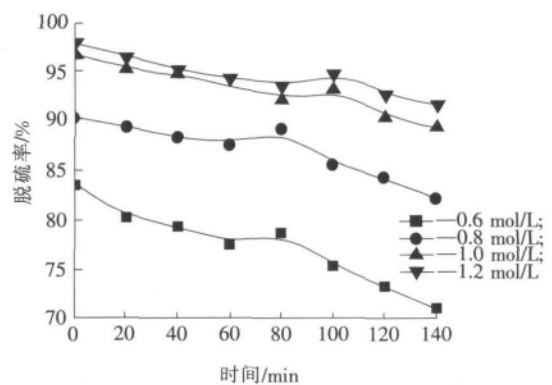


图 3 吸收剂浓度对吸收率的影响

Fig. 3 Effect of triethylenetetramine concentration on absorption efficiency

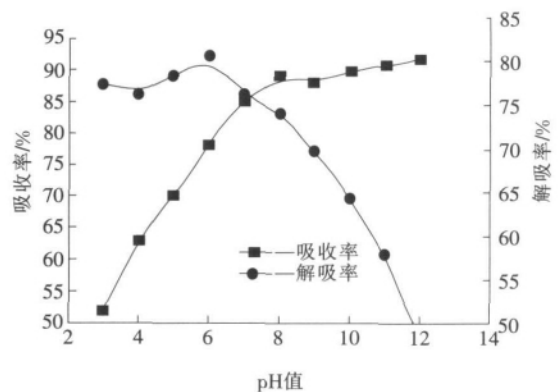


图 4 吸收剂 pH 值对吸收率和解吸率的影响

Fig. 4 Effect of pH on absorption efficiency and desorption efficiency

中的  $\text{CO}_2$ ，造成吸收  $\text{SO}_2$  的有效成分减少，而且碱性过强对设备的腐蚀性就强，长此以往就会降低设备的寿命。综合上述因素，pH 值选择 8 较为合适。

### 2.3.3 吸收温度对吸收率的影响

试验条件如下：模拟烟气流量为 415 mL/min，自制有机胺浓度为 1.0 mol/L，吸收液 pH 值为 8，测定在 30, 40, 50, 60, 70 °C 下吸收率随时间的变化曲线。试验结果见图 5。

由图 5 可以看出，反应开始时，吸收率受温度的影响不明显，当反应进行 20 min 后，随着温度的升高吸收率下降，且温度越高达到吸收平衡就越快。其原因：一是温度越低， $\text{SO}_2$  的溶解度越高，达到吸收平衡时吸收  $\text{SO}_2$  的量增大；二是根据双膜理论，温度越高，气膜传质速率越大，相同条件下达到吸收平衡的时间缩短，吸收率下降加快，所以低温有利于  $\text{SO}_2$  的吸收。但考虑到烟气进入吸收系统时的温度为 200 ~ 300 °C，需冷却降温。如果吸收液温度过低，降温所需能耗就会增加，而富热解吸过程中温度会有所提高；如果贫液温度低，在富液预热阶段又会消耗大量的能量。所以，考虑到整个吸收和解吸过程，确定适宜的吸收温度为 50 °C 左右。

### 2.3.4 解吸温度对解吸效果的影响

试验条件如下：模拟烟气流量为 415 mL/min，自制有机胺浓度为 1.0 mol/L，pH 值为 8，测定解吸温度为 50, 70, 90, 110, 130 °C 时解吸率随时间的变化曲线，结果见图 6。

由图 6 可以看出，温度越高解吸效果越好。当温度在 50, 70, 90 °C 时解吸 60 min 后，解吸率仅能达到 60% ~ 90%；当解吸温度为 110 °C 时解吸 60 min 后解吸率就能达到 90% 以上；温度为 130 °C 时的解吸率比 110 °C 时的解吸率提高不大，考虑到加热会消耗能量，选取最佳解吸温度为 110 °C。

### 2.3.5 时间对解吸率的影响

试验条件如下：模拟烟气流量为 415 mL/min，自制有机胺浓度为 1.0 mol/L，pH 值为 8，解吸温度为 110 °C，在连续解吸的过程中每隔 10 min 取 5 mL 溶液，用碘量分析法测定富胺液中  $\text{SO}_3^{2-}$  的质量浓度，得到时间与解吸率的关系，如图 7 所示。

由图 7 可知，解吸率随着时间的延长而提高，这是由于  $\text{SO}_2$  与自制有机胺阳离子上的氨基作用的化学键比较弱，加热就会断裂，而解吸时间越长吸收的热量越多，断裂也就越彻底。在解吸初期， $\text{SO}_3^{2-}$  质量浓度下降较快。这是因为此时 pH 值比较小， $\text{SO}_2$  属于物理解吸，在加热条件下，气泡迅速溢出，而 60 min 以后解吸曲线趋于平缓，这时已经接近气液平衡。所以最佳解吸时间为 60 min。

## 3 结 论

- 1) 自制有机胺吸收剂能够实现烟气吸收效果，并且吸收剂可再生并循环使用。
- 2) 通过对不同吸收剂的筛选，最终确定采用自制有机胺。
- 3) 在吸收剂的吸收过程中，温度越低， $\text{SO}_2$  溶解度越高，对  $\text{SO}_2$  的吸收越有利。在吸收剂的解吸过程中，

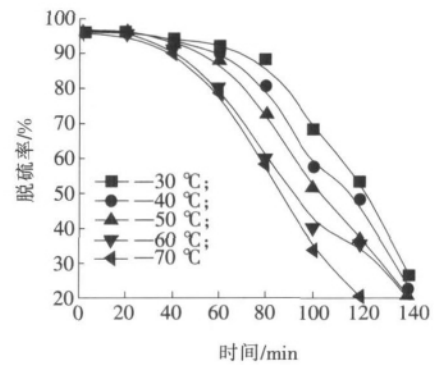


图 5 吸收温度对吸收效果的影响

Fig. 5 Effect of temperature on absorption efficiency

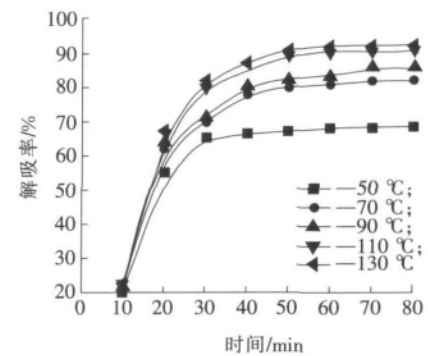


图 6 解吸温度对解吸效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on desorption efficiency

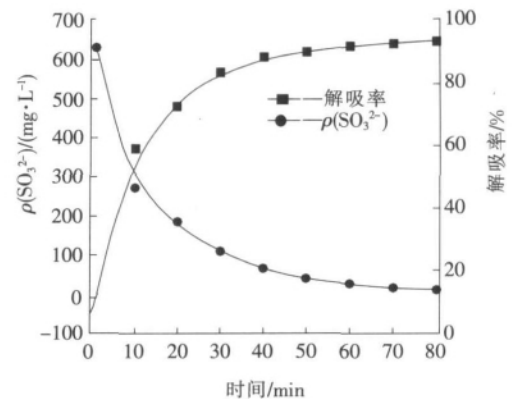


图 7 时间对解吸率的影响

Fig. 7 Effect of time on desorption efficiency

温度越高,解吸时间越长,对  $\text{SO}_2$  的解吸越有利。

4) 通过本试验可知,有机胺烟气吸收的最佳工艺条件如下:自制有机胺浓度为  $1.0 \text{ mol/L}$ , pH 值为 8, 吸收温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 解吸过程中最佳解吸温度为  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , 最佳解吸时间为  $60 \text{ min}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2010 年中国环境状况公报[EB/OL]. <http://house.ifeng.com/rollnews/detail,2011-06-03>.
- [2] 隋建才. 我国烟气脱硫技术现状与建议[J]. 能源技术(Energy Technology), 2008, 29(5): 277-280.
- [3] 韩永嘉. 烟气脱硫二氧化硫技术现状与发展趋势[J]. 过滤与分离(Journal of Filtration & Separation), 2009, 19(2): 23-27.
- [4] 刘征建. 烧结烟气脱硫技术的研究与发展[J]. 中国冶金(China Metallurgy), 2009, 19(2): 1-5.
- [5] MENG H, ZHANG S, LI C X, et al. Removal of heat stable from aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration eletrodialyzer[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 322(2): 437-441.
- [6] 张彦锋. 国内外主流烟气脱硫技术现状及发展趋势[J]. 辽宁城乡环境科技(Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology), 2004, 24(5): 53-56.
- [7] HAGHTALAB A, SHOJAEIAN A. Modeling of acid gases in alkanolamines using the nonelectrolyte Wilson-nonrandom factor mode[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 289(1): 6-14.
- [8] TANG Z G, XU W Q, ZHOU C C, et al. A nonequilibrium stage model to simulate the chemical absorption of  $\text{SO}_2$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 704-711.
- [9] JESSICA L A, JANEILLE K D, EDWARD J M. Measurement of  $\text{SO}_2$  solubility in ionic liquids[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(31): 1 559-1 562.
- [10] 翁淑容. 有机胺湿法烟气脱硫试验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [11] 刘金龙. 可再生烟气脱硫吸收剂及工艺研究[J]. 炼油设计(Petroleum Refinery Engineering), 2002, 32(8): 37-40.
- [12] 王伟峰, 张亚通, 李达志. 新型可再生有机吸收剂“秦治-1 号”脱除烟气中二氧化硫工艺技术的研究[J]. 除尘·气体净化(Precipitation and Gas Cleaning), 2010(5): 16-19.
- [13] 王智友. 有机胺烟气脱硫现状[J]. 云南冶金(Yunnan Metallurgy), 2009, 38(1): 39-41.
- [14] 张 龙. 气体脱硫过程分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] 周长城, 汤志刚. 乙二胺 / 磷酸溶液吸收  $\text{SO}_2$  的试验研究[J]. 精细化工(Fine Chemicals), 2003, 20(8): 142-147.
- [16] 杨会龙, 刘宝友, 王园园. 氨基功能化离子液体表征及吸收  $\text{SO}_2$  的实验研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2011, 32(3): 220-224.

#### (上接第 153 页)

#### 参考文献:

- [1] 刘 芳. 基于 CBR 的智能决策支持系统研究与应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [2] 陆汝钤. 世纪之交的知识工程与知识科学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [3] 陈文伟. 决策支持系统及其开发[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [4] 周 勇, 贾瑞玉. 范例推理在智能决策系统中的应用研究[J]. 电脑知识与技术(学术交流)(Computer Knowledge and Technology(Academic Exchange)), 2007(3): 824-829.
- [5] 王 伟, 许云峰, 高 凯. 基于哈希表的动态向量降维方法的研究及应用[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2011, 32(4): 360-365.

#### (上接第 160 页)

- [4] SARKAR B B, CHAKI N. High level net model for analyzing agent base distributed decision support system [A]. International Association of Computer Science and Information Technology - Spring Conference (IACSITSC) [C]. Singapore: [s. n.], 2009. 351-358.
- [5] ZAKARIA N, COGBURN D L. A culturally-attuned distributed decision making model of global virtual teams in world summit on the information society [A]. The 44th Hawaii International Conference on System Sciences (HICSS) [C]. Hawaii: [s. n.], 2011. 1-10.
- [6] SUN X L, HUANG M, WANG X W. The distributed decision making risk management model for virtual enterprise based on principal-agent theory [A]. Chinese Control and Decision Conference (CCDC) [C]. Mianyang: [s. n.], 2011. 467-472.
- [7] CHENG L, HOU Z G, TAN M, et al. Necessary and sufficient conditions for consensus of double-integrator multi-agent systems with measurement noises [J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2011, 56(8): 1 958-1 963.
- [8] XU H K, GUO J, ZENG H T, et al. Study on distributed cooperative maintenance decision supporting system for hydropower plant [A]. IEEE International Conference on Systems, Man and Cybernetics [C]. Montréal: [s. n.], 2007. 2 296-2 301.