

哌嗪水溶液脱硫性能的研究

许 贤¹ 蔡振云^{1*} 梁 坤²

(1 浙江大学化学工程系, 杭州, 310027; 2 茂名市安全生产宣教中心, 茂名, 525000)

摘 要 提出了一种有机胺吸收二氧化硫的烟气脱硫工艺. 采用填充柱常压吸收常压再生操作流程, 以解吸率和有效吸收 SO_2 容量为评价指标, 研究了哌嗪水溶液的脱硫性能, 并将其与甲基二乙醇胺 (MDEA) 和乙二胺 (EA) 溶液作了比较. 实验表明, $0.3\text{--}0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的哌嗪水溶液在 30°C 的温度下能达到较佳的吸收效果, 而在 85°C 的温度下解吸能有效地减少富液挥发损失并达到 95% 以上的解吸率. 哌嗪水溶液的单位有效脱硫容量达到了 $3.49\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于 MDEA 和 EA.

关键词 二氧化硫, 哌嗪水溶液, 吸收, 解吸率, 有效脱硫容量.

酸性气体的主要成分 SO_2 被认为是形成酸雨灾害的罪魁祸首, 其主要产生于火电厂及金属冶炼厂烟气. 电厂烟气在排放之前都必须经过净化处理, 除去其中的 SO_2 、 CO_2 等酸性气体, 以满足环保排放标准. 与传统的脱硫方法相比^[1, 2], 有机胺溶液吸收酸性气体技术是目前电厂烟气脱硫净化领域最环保的方案之一, 其不仅可以有效地脱除造成严重污染的酸性气体, 还可以通过吸收液再生技术回收利用 SO_2 用于后续加工, 达到社会、经济效益双赢, 有机胺溶液因其高选择性、大吸收容量、低再生能耗等特点在酸性气体脱除领域中正在被广泛开发.

目前用于烟气脱硫脱碳的有机胺有 N-甲基二乙醇胺 (MDEA)、二乙醇胺 (DEA) 及乙二胺 (EA) 等. Winsto Ho^[3] 等人研究了在 MDEA 中添加位阻胺盐或位阻氨基酸的溶液吸收酸性气体, 对 H_2S 具有相当高的选择性; 清华大学汤志刚^[4] 等则尝试建立了乙二胺吸收二氧化硫气液平衡模型, 用乙二胺作吸收剂并加入磷酸溶液以降低其蒸气压, 得到很好的结果; van Dam^[5] 等用多种方法研究了 SO_2 溶解在 N-甲基二乙醇胺、N-甲基吡咯烷酮等有机胺溶剂中的参数, 分析比较从而发现它们对二氧化硫的吸收都具有相当高的选择性, 而且证明吸收液可以再生; Bishnoi^[6] 等研究了哌嗪 (PZ) 水溶液对二氧化碳的吸收反应, 并阐述了其反应动力学及传质过程和溶解度. 而哌嗪水溶液作为活性剂经常被用来与 MDEA 等溶液组成复合吸收液, 该类溶液对二氧化碳等酸性气体的吸收性能极佳^[7, 8].

本实验在一套二氧化硫吸收解吸装置上, 考察了哌嗪水溶液吸收二氧化硫气体的性能, 同时在填料塔中进行了解吸实验, 获得了一组基础数据, 并与 MDEA、EA 等有机胺溶液的脱硫性能作比较, 得出相关结论.

1 实验部分

1.1 实验方法

吸收反应: 来自高压钢瓶的 SO_2 、 CO_2 、空气以一定比例压入钢瓶储罐模拟烟气, 电厂烟气 SO_2 含量 $0.2\%\text{--}0.5\%$, 实验室模拟烟气 SO_2 浓度控制在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 调节各组分在罐中的分压即可初步控制模拟烟气的组成并用碘量法^[9] 标定 SO_2 浓度. 烟气从吸收塔底部通入, 并与吸收剂在填料中接触.

解吸反应: 吸收后, 富液转移到解吸塔. 高压氮气以一定的流速 (G) 从解吸塔底部鼓入, 与吸收剂富液在填料中逆流接触并控制解吸塔的夹套油浴加热温度, 使溶解在富液中的 SO_2 由塔顶脱除.

原料气和吸收贫、富液液相中 SO_2 采用碘量法分析, SO_2 吸收尾气采用二氧化硫分光光度检测法分析^[10], 气相中的 CO_2 采用 CYCK-401 二氧化碳气体分析仪进行分析.

1.2 吸收性能评价指标

2009 年 8 月 28 日收稿.

*通讯联系人, Tel: 0571-87952586, E-mail: zycail@zju.edu.cn

脱硫率 (AE)和解吸率 (DE)的计算公式为：

$$AE = (y_i - y_0) / y_i \times 100\%$$
$$DE = (x_i - x_0) / (x_i - x_{0-1})$$

式中， y_i 是吸收塔入口处气相 SO_2 浓度， y_0 为吸收塔出口尾气 SO_2 浓度。 x_i 是解吸塔入口处富液 SO_2 的浓度， x_0 为解吸塔出口贫液中 SO_2 的浓度， x_{0-1} 则是富液吸收前的浓度即上一次解吸前的贫液浓度。

有效脱硫容量 E ：吸收液的有效脱硫容量是指一定的吸收溶剂进行重复脱硫吸收操作过程中所能吸收的二氧化硫的总量。单位有效脱硫容量表征了吸收液的利用效率，反映其经济利用价值。

溶液负载 L ：溶液的负载是指 SO_2 酸性气体组分溶解在吸收富液中的量，为物理溶解和化学吸收的和。溶液的负载表征了吸收液在某一操作条件下吸收酸性气体的能力及有效脱硫容量。而溶液饱和负载即指模拟烟气经过脱硫吸收后出口浓度达到国家排放标准^[11] ($0.8\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时的溶液负载。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

操作过程中，温度越低越有利于脱硫吸收反应的进行^[12]。图 1 为哌嗪吸收液浓度 $0.52\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、气速 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 下，200ml 吸收液的饱和负载 L 随操作温度的变化情况，随着温度上升吸收液的饱和负载随之下降，由于吸收操作温度是由烟气的初始温度决定，烟气经过换热后进入吸收塔，过低的吸收操作温度将造成能耗成本的提升，所以本文认为，适合的吸收温度为 $30 \sim 50$ 。

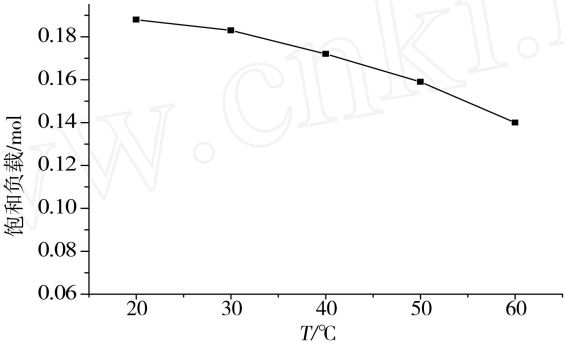


图 1 温度对溶液饱和负载的影响

Fig. 1 Effect of temperature on solution saturated loading

图 2 为相同哌嗪水溶液的吸收富液在不同温度下的解吸率，包括首次解吸率及第二到第六次的平均解吸率。图 3 为不同氮气流量 (G) 下的吸收液再生温度对吸收液体积损失的影响。

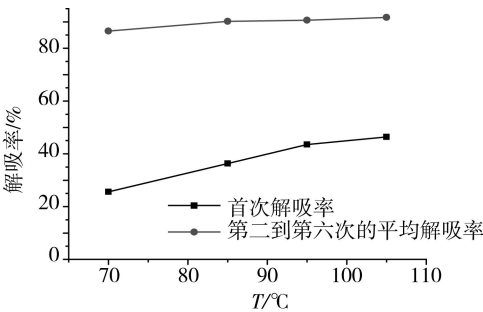


图 2 解吸温度对解吸率的影响

Fig. 2 Effect of regeneration temperature on desorption efficiency

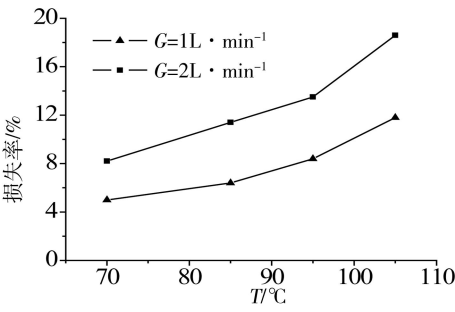


图 3 解吸温度对损失率影响

Fig. 3 Effect of regeneration temperature on solution loss rate

SO_2 饱和负载的富液在高温下再生时, 溶液再生越彻底, 解吸贫液的 SO_2 负载就越低, 二次吸收的性能越好. 随着温度的不断升高, 溶液吸收富液解吸更完全, 但同时能耗将增大, 溶液体积损失率也随之上升. 在本实验条件下, 吸收液再生温度控制在 85 左右为宜.

2.2 浓度的影响

吸收液中哌嗪浓度对吸收的影响如图 4 所示, 随着吸收液中哌嗪浓度的增加, 溶液的 SO_2 饱和负载也将增大, 吸收速率与哌嗪浓度也接近成正比, 但溶液的单位饱和负载如图 4 所示并没有明显增加, 而且吸收液浓度的提高对溶液的物化性能 (如黏度、扩散系数等) 有一定影响, 当吸收液浓度超过 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时伴随有少量结晶出现. 实验表明, 动力学因素对吸收传质具有本质的作用. 哌嗪浓度同时对解吸率产生影响, 如图 5 所示. 哌嗪对 SO_2 的吸收主要发生在哌嗪分子其中一个 $-\text{NH}$ 基团上, 所以溶液的首次解吸率并不高, 而当循环使用时, 其解吸效果越来越好. 由于高浓度哌嗪有利于吸收但对解吸不利, 因此, 为了使得溶液能较好地吸收和解吸, 增加有效脱硫容积, 需要寻求一个合适的溶液浓度. 本实验条件下, 哌嗪浓度在 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ — $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜, 此时首次解吸率能达到 30%—40%, 2—6 次重复解吸率平均能达到 95% 以上.

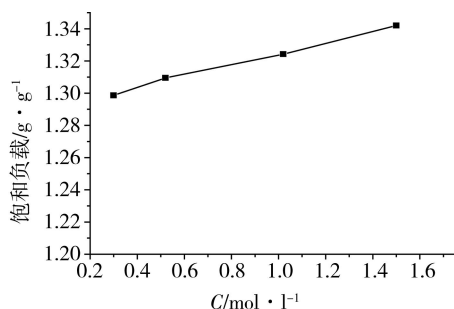


图 4 哌嗪浓度对吸收的影响

Fig. 4 Effect of PZ concentration on sorption

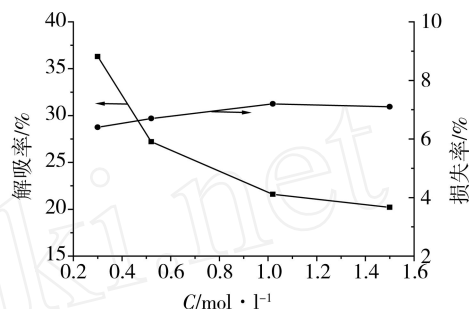


图 5 哌嗪浓度对解吸的影响

Fig. 5 Effect of PZ concentration on desorption

2.3 pH 值的变化

图 6 所示为哌嗪水溶液在首次吸收过程中 pH 的变化情况. 实验结果表明, 溶液脱硫率随 pH 的增加而增加, pH 变低使得吸收 SO_2 的基团变少, 吸收能力下降, 而当 pH 过高时吸收液挥发损失严重, 且对 CO_2 的选择率也明显下降, 如果能通过吸收剂溶液复配或添加解吸助剂^[13], 维持溶液 pH 值在 4—7 时^[4], 则能有效地抑制 CO_2 的吸收. 而解吸率则随 pH 的增加降低, 因为 pH 的升高增加了吸收富液结合 SO_2 的能力, 故解吸率降低. 本实验综合考虑溶液选择率及有效吸收容量, 维持 pH 值在 4—6 时最适合.

由图 7 可见, 哌嗪水溶液在多次解吸吸收过程中, 能保持 pH 值在 4—6 之间变化, 既维持了较高的选择性也能保证较高的有效脱硫容量. 而 MDEA 吸收液则在重复吸收解吸几次后, pH 值波动迅速减小, 不能保证足够的有效脱硫容量, 脱硫率和解吸率也急剧下降.

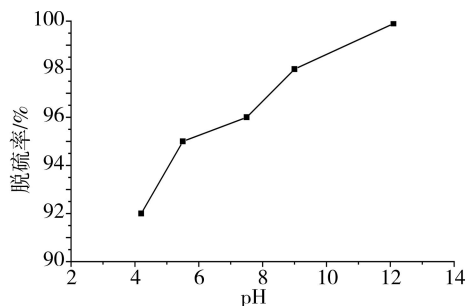


图 6 pH 值对吸收的影响

Fig. 6 Effect of pH on absorption

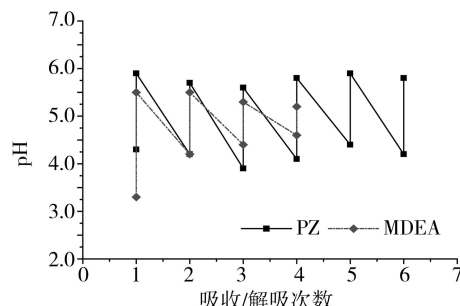


图 7 重复吸收过程的 pH 值变化比较

Fig. 7 The pH evolution of PZ and MDEA in multi-absorption

2.4 吸收液 SO_2 负载的变化

哌嗪水溶液在首次解吸后其解吸率能维持在 95%—98%之间,这就大大地增加了吸收液的有效吸收容量,而同样浓度的 MDEA 水溶液则在首次解吸之后解吸率急剧下降,三次之后则基本失去脱硫和再生能力.

同一溶液六次重复吸收实验表明(图 8), 250ml $0.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的哌嗪水溶液的有效脱硫容量为 22.53g, 即单位质量哌嗪的有效脱硫容量为 3.49g, 远高于乙二胺和甲基二乙醇胺.

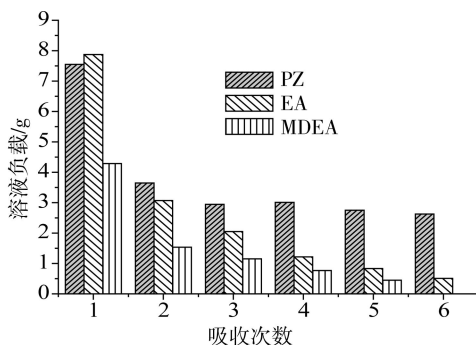


图 8 重复吸收过程的 SO_2 负载变化比较

Fig. 8 Comparison of SO_2 loading evolution in multi-absorption process

3 结论

(1) 采用高压混合气模拟烟气进行吸收实验, 在烟气二氧化硫浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的情况下控制气体流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行吸收, $0.3\text{—}0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的哌嗪水溶液在 30 的温度下吸收能达到较佳的吸收效果, 而在 85 的前提下解吸能有效地减少富液挥发损失并达到较高的解吸率.

(2) 比较同样摩尔浓度的哌嗪水溶液和 MDEA、EA 溶液的吸了解吸特性可知, 哌嗪水溶液具有远大于其它两种溶液的单位有效脱硫容量, 且重复利用率更高, 也是目前用于脱除酸性气体的有机胺溶液中选择性较高的溶剂之一.

参 考 文 献

- [1] 肖文德, 吴志泉, 二氧化硫的脱除 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [2] 郝吉明, 王书肖, 陆永琪, 燃煤二氧化硫污染控制技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [3] Winston Ho W S, Sartori G, Addition of Severely-Hindered Amine Salts and/or Amino-Acids to Non-hindered Amine Solutions for the Absorption of H_2S US, 4892674 [P]. 1990
- [4] Tang Z G, Zhou C C, Chen C, Studies on Flue Gas Desulfurization by Chemical Absorption Using an Ethylenediamine-Phosphoric Acid Solution [J]. *Ind Eng Chem. Res*, 2004, **43** (21) 6714—6722
- [5] Van D, Lamine A S, Roizard D et al, Selective Sulfur Dioxide Removal Using Organic Solvents [J]. *Ind Eng Chem. Res*, 1997, **36** (11) 4628—4637
- [6] Bishnoi S, Rochelle G T, Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility [J]. *Ind Eng Chem. Res*, 2000, **55** (22) 5531—5543
- [7] Sun W C, Yong C B, Li M H, Kinetics of the Absorption of Carbon Dioxide into Mixed Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Piperazine [J]. *Ind Eng Chem. Res*, 2005, **60** (2) 503—516
- [8] Bishnoi S, Rochelle G T, Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous Piperazine and Methyldiethanolamine [J]. *AIChE JOURNAL*, 2002, **48** (12) 2788—2799
- [9] 固定污染源排气中二氧化硫的测定——碘量法 [S]. 中国国家环境保护总局, HJ/T56-2000, 2000
- [10] 环境空气二氧化硫的测定——甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 [S]. 中国国家环境保护总局, GB/T15262—94, 1994
- [11] 火电厂大气污染物排放标准 [S]. 中国国家环境保护总局, GB13223-2003, 2003
- [12] Hakka, Removal and Recovery of Sulphur Dioxide from Gas Streams US, 5019361 [P]. 1991
- [13] 刘金龙, 可再生烟气脱硫吸收剂及其工艺研究 [J]. 炼油设计, 2002, **32** (8) 38—40

A STUDY ON FLUE GAS DESULFURIZATION USING AQUEOUS PIPERAZINE

XU Xian¹ CAI Zhen-yun¹ LIANG Kun²

(1 Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China;

2 Maoming Safety in Production Propaganda Center, Maoming, 525000, China)

ABSTRACT

A flue gas desulfurization (FGD) process was proposed, in which organic amine is used as absorbent to absorb the sulfur dioxide in flue gas. Using a packed column at atmospheric pressure, absorption performance of aqueous piperazine was studied and compared with MDEA and EA in terms of desorption rate and effective absorption capacity of SO₂. The results show that 0.3—0.5 mol · l⁻¹ piperazine provides good absorption at 30 °C, and achieves a desorption rate up to 95% at 85 °C and meanwhile reduces the loss rate of feed-in solution. It shows that the effective desulfurization capacity of aqueous piperazine reaches 3.49 g · g⁻¹, which is much higher than MDEA and EA.

Keywords: sulfur dioxide, aqueous piperazine, absorb, desorption rate, effective desulfurization capacity

www.cnki.net