

旋转填充床吸收模拟工业废气中 SO_2 的研究

师彬 王俊芳 陈建峰 邵磊*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要 选择 3% SO_2 作为模拟工业废气, 一乙醇胺(MEA)作为吸收剂在超重力条件下对模拟工业废气中脱硫工艺进行了实验研究, 考察了旋转填充床转速、气液比、吸收剂入口温度以及吸收剂浓度对脱硫率的影响, 确定了 MEA 作为吸收剂时适宜的操作条件。同时在旋转填充床中考察了几种不同吸收剂对 3% SO_2 脱除率的影响。研究表明, 1 mol/L 呋喃(PZ)的脱除率最优, 1 mol/L N-甲基乙醇胺(MDEA)的脱除率最低。

关键词 超重力 一乙醇胺 工业废气 脱硫

中图分类号 TQ028 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)01-0141-05

Study on removing SO_2 from simulated industrial waste gas by rotating packed bed

Shi Bin Wang Junfang Chen Jianfeng Shao Lei

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The removal of 3% SO_2 in the rotating packed bed was studied by using monoethanolamine (MEA) as the absorbent. The effect of rotating speed, gas-liquid ratio, absorbent temperature and absorbent concentration on SO_2 removal efficiency was investigated. SO_2 removal efficiency in different absorbents was also explored and it was found that 1 mol/L piperazine (PZ) and 1 mol/L methyldiethanolamine (MDEA) exhibited best and poorest removal effects, respectively.

Key words high gravity; monoethanolamine; industrial waste gas; SO_2 removal

SO_2 产生的大气污染是世界范围内的严重公害之一。不同行业尾气中的 SO_2 浓度差异较大, 波动范围可达 0.2% ~ 50%, 如酸厂废气中 SO_2 浓度可达 6.5%, 焚化尾气中 SO_2 浓度可达 2%, 铅冶炼厂中 SO_2 浓度可达 1%, 直接进入大气或烟气中 SO_2 的不达标排放造成大面积的酸雨, 对农业、工业和人类生态产生了巨大影响, 因此, 严格控制工业废气中 SO_2 的排放是当前刻不容缓的环保课题^[1]。

19 世纪初, 英国率先进行 SO_2 烟气治理, 发展至今脱硫方法约有几十种^[2-5]。目前应用相对较广的是湿法脱硫。湿法脱硫工艺的主体设备为吸收塔、有板式塔、填料塔和喷淋塔等几种形式。在吸收塔中, 烟气和吸收剂逆流接触, 烟气中的 SO_2 从气相扩散到液相中完成气液两相传质。传质效果的好坏除与气液接触面积大小、气液流动状况、气液自身物化性质等因素有关外, 还与重力加速度的大小有关。在传统的吸收塔中由于重力场较弱, 液膜流动缓慢, 单位体积内有效接触面积小, 由液膜控制的传质过

程的体积传质系数低, 故这类设备体积庞大, 空间利用率和设备生产强度低, 设备投资大^[6]。

超重力技术是通过旋转填充床(RPB)来实现的一种高新技术^[7-8]。超重力技术是利用离心力模拟超重力环境, 使液膜的流动速度加快, 液膜的厚度大大减薄, 以此来强化传质过程。超重力设备中传质单元高度仅 1 ~ 3 cm, 从而极大地缩小了设备尺寸与重量, 且气体通过设备的压降与传统设备相近, 显示出许多传统设备所完全不具备的优点。国内^[9-11]将超重力技术应用在尾气脱硫上取得了较好的效果, 处理后尾气中 SO_2 含量达到 700 mg/m³ 以下, 并且具有设备体积小、占地面积少、节省基建投资等诸

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676006, 20990221); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目(NCET-07-0053)

收稿日期: 2009-11-05; 修订日期: 2010-01-06

作者简介: 师彬(1984~), 女, 硕士研究生, 主要从事超重力法工业废气脱硫脱碳研究工作。E-mail: 2007000104@grad.buct.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: shaol@mail.buct.edu.cn

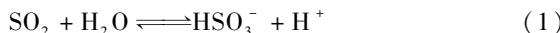
多优点。

有机胺湿法烟气脱硫技术是一种新兴的烟气脱硫技术,具有处理二氧化硫浓度低、脱硫效率高、吸收剂可以循环利用、不产生二次污染、能有效解决烟气制酸的稳定性问题等优点,具有广泛的应用前景^[12]。

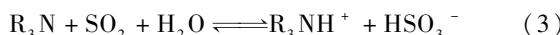
本实验首次将有机胺湿法烟气脱硫与超重力技术结合起来,利用超重力技术高度强化传质的特征对高浓度SO₂烟气进行处理,取得了良好的效果。

1 有机胺脱硫化学原理

在水溶液中,溶解的SO₂会发生式(1)、(2)所示的可逆水合和电离过程:



在水中加入缓冲剂,可以增加SO₂的溶解量。例如有机胺,通过和水中的氢离子发生反应,形成胺盐,使反应(1)、(2)向右移动,增大了SO₂的溶解量,如反应(3)所示。



反应(1)~(3)为可逆反应,采用蒸气加热,反应逆向进行,可以再生吸收剂,并得到高浓度的SO₂气体。

2 实验部分

2.1 实验装置与试剂

实验RPB转子内径为40 mm,外径90 mm,轴向有效高度15 mm。采用不锈钢丝网作为填料。操作参数:气相流量(Q)1~1.6 m³/h,液相流量(L)2~4 L/h,转速100~1 500 r/min,SO₂体积分数3%。

所用试剂一乙醇胺(MEA)为分析纯;N-甲基二乙醇胺(MDEA)为化学纯,哌嗪(PZ)为化学纯,各试剂生产厂家均为国药集团化学试剂有限公司。

2.2 工艺流程

RPB强化吸收烟气中SO₂的工艺流程如图1所示。

气相流量由转子流量计控制,SO₂经流量计后与N₂混合,N₂做为惰性气体稀释混合气体。混合气体在缓冲罐中充分混合均匀后经气体进口管由切向引入超重力机外腔,在气体压力的作用下由转子外缘处进入填料并向内缘流动。液体经蠕动泵由液体进口管引入转子内腔,经喷头淋洒在转子内缘上。

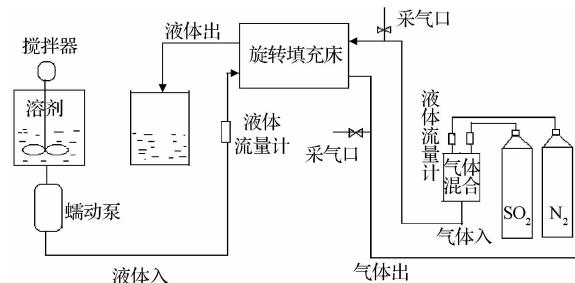


图1 旋转填充床脱除SO₂实验流程图

Fig. 1 Experimental setup for SO₂ removal in RPB

进入转子的液体受到转子内填料的作用,周向速度增加,所产生的离心力推动其向转子外缘流动,气液两相在转子中进行逆流接触,完成传质与反应过程。在此过程中,液体被填料分散、破碎形成极大的、不断更新的表面,曲折的流道更加剧了表面的更新,从而大大强化了气液传质效果^[13]。而后,液体被转子甩到外壳汇集后经液体出口管流出超重力机。气体自转子中心离开转子,由气体出口管引出。在气体的进口和出口分别设置采气口以便测量混合气体组分含量,计算吸收率。吸收剂在郑州长城科工贸有限公司生产的DF-101SDF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器中水浴加热和磁力搅拌。本实验流量控制通过玻璃转子流量计控制,吸收剂温度通过恒温磁力搅拌器控制,旋转填充床温度由上海浦东荣丰科学仪器有限公司501A型超级数显恒温水浴器控制。

2.3 分析测试方法

实验中吸收剂和烟气流量由转子流量计测定;RPB气相进出口SO₂质量分数由英国KANE公司生产的GA94/SGA94PRO SO₂烟气分析仪测定;SO₂脱除效率定义为RPB气相进出口SO₂浓度之差与RPB气相进口SO₂浓度的比值,即:

$$\eta = (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) / C_{\text{in}} \times 100\%$$

式中:

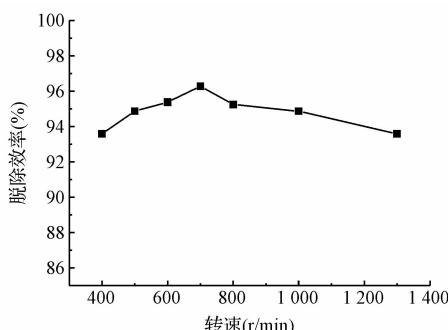
C_{in} —SO₂进口浓度(mg/m³);

C_{out} —SO₂出口浓度(mg/m³)。

3 结果与讨论

3.1 旋转填充床转速对SO₂脱除率的影响

吸收剂为1 mol/L的MEA溶液,固定液相温度为25℃,液相流量2 L/h,气相流量为1.6 m³/h,在旋转填充床中不同转速对SO₂吸收的影响如图2所示。

图2 转速对1 mol/L MEA吸收SO₂的影响Fig. 2 Effect of rotating speed on SO₂

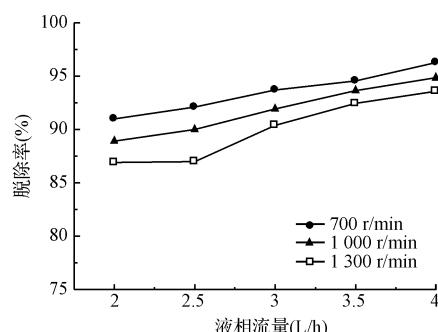
removal efficiency in RPB

由图2可以看出,SO₂脱除率随着RPB转速的增加先增大后降低。这是因为有机胺吸收SO₂受从气相到液相传质的限制,随着旋转床转速的增加,超重力水平增大,对液相的破碎和分散效果增强,气液两相传质效果增强,从而使SO₂脱除率增大,但随着转速的进一步增加,吸收剂在RPB中的停留时间缩短,SO₂的脱除效果随之降低,因而确定旋转床的适宜转速为700 r/min。

3.2 气液比对SO₂脱除率的影响

3.2.1 液相流量对SO₂脱除率的影响

吸收剂为1 mol/L的MEA溶液,固定液相温度为25℃,气相流量1.6 m³/h,液相流量2、2.5、3、3.5和4 L/h,旋转填充床中液相流量对SO₂吸收的影响如图3所示。

图3 液相流量对SO₂脱除率的影响Fig. 3 Effect of liquid flow rate on SO₂

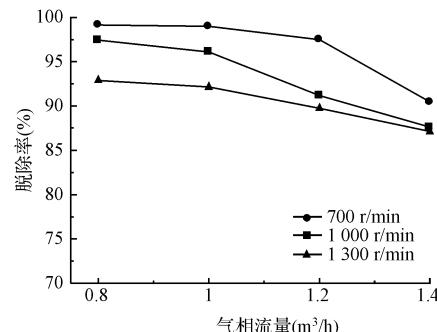
removal efficiency in RPB

由图3可知,在旋转床的不同转速下,固定气相流量,增加液体流量,SO₂的脱除率均有所增强。因为增加液相流量引起在相同条件下的液膜流速与厚度增加,填料的润湿程度增加,填料间隙以及外腔内的液滴增多,使传质系数及有效比表面积增大,同时

液相中SO₂的平衡分压降低,吸收推动力增大,强化了气液间的传质速率,因此脱除效率增大。

3.2.2 气相流量对SO₂脱除率的影响

吸收剂为1 mol/L的MEA溶液,固定液相温度为25℃,液相流量2 L/h,气相流量0.8、1、1.2、1.4和1.6 m³/h,考察旋转填充床中气体流量对SO₂脱除率的影响如图4所示。

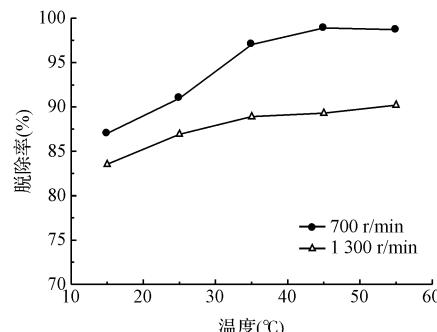
图4 气相流量对SO₂脱除率的影响Fig. 4 Effect of gas flow rate on SO₂

removal efficiency in RPB

由图4可知,固定液相流量,增加气相流量,SO₂的脱除率随气相流量增加而降低。因为增大气相流量,气速增加使气相在旋转床填料中的停留时间缩短,从而较大的气速使气液相的接触时间缩短,吸收剂来不及吸收原料气中的SO₂,部分SO₂没有经过充分反应就随气流排出旋转填充床,不利于SO₂脱除。

3.3 吸收剂入口温度对SO₂吸收效果的影响

吸收剂为1 mol/L的MEA溶液,固定气相流量1.6 m³/h,液相流量为2 L/h,改变进口液相温度15、25、35、45和55℃,考察旋转填充床中温度对SO₂脱除率的影响如图5所示。

图5 温度对SO₂脱除率的影响Fig. 5 Effect of temperature on SO₂

removal efficiency in RPB

吸收剂温度的影响比较复杂,温度升高,不仅可提高气、液相传质系数,而且会加快液相化学反应速率,这均有利于 SO_2 的吸收;但温度升高又会降低 SO_2 在液相中的溶解度,因而对吸收不利。由图5可知,在各转速下,其他条件一定时,吸收剂温度从15℃提高到45℃时, SO_2 脱除率随温度升高而升高,当吸收剂温度由45℃升高到55℃时, SO_2 脱除率变化不大。借鉴工业吸收操作温度,综合考虑各因素影响,适宜的吸收温度应在45℃以下。

3.4 吸收剂浓度对 SO_2 脱除率的影响

固定气相流量1.6 m³/h,液相流量2 L/h,液相入口温度25℃,配制质量浓度3%、5%、6%(1 mol/L)、7%、9%和12%的MEA溶液,考察旋转填充床中吸收剂浓度对 SO_2 脱除率的影响如图6所示。

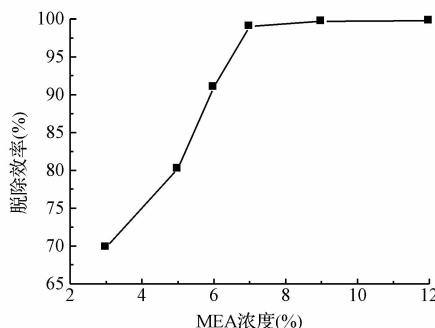


图6 吸收剂浓度对 SO_2 脱除率的影响

Fig. 6 Effect of concentration on SO_2 removal efficiency in RPB

由图6可知, SO_2 脱除效率随MEA溶液浓度的增加而提高,MEA溶液浓度增加到7%时趋于完全吸收,随浓度进一步增加脱除率变化不大。MEA浓度愈高,其吸收 SO_2 能力越大,这是因为浓度愈高,吸收剂吸收 SO_2 的吸收容量愈高。实验结果表明,浓度为7%的MEA溶液作为吸收剂时,出口 SO_2 浓度为750 mg/m³,低于国家标准GB16297-1996中规定的 SO_2 允许排放标准。因此,MEA溶液浓度在>7%时有较好的脱硫效果,过稀的吸收剂 SO_2 脱除率较低, SO_2 出口浓度达不到国家排放标准,不宜采用。

3.5 不同吸收剂对 SO_2 脱除率的影响

固定气相流量1 m³/h,液相流量为2 L/h,液相入口温度25℃,旋转填充床转速为1 000 r/min,考察1 mol/L MEA溶液,1 mol/L MDEA溶液,1 mol/L PZ溶液,0.5 mol/L MEA+0.5 mol/L MDEA溶液,

0.5 mol/L MEA+0.5 mol/L PZ溶液对 SO_2 脱除率的影响如图7所示。

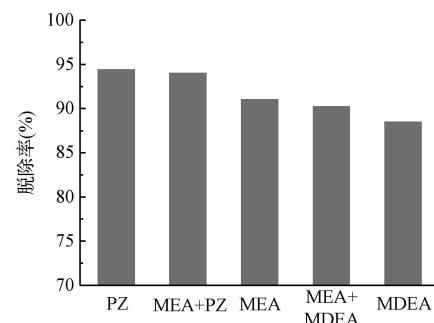


图7 不同吸收剂对3% SO_2 去除效果的影响

Fig. 7 Effect of various absorbents on SO_2 removal efficiency in RPB

由图7可知,不同吸收剂对于 SO_2 的脱除效率为1 mol/L PZ > 0.5 mol/L MEA + 0.5 mol/L PZ > 1 mol/L MEA > 0.5 mol/L MEA + 0.5 mol/L MDEA > 1 mol/L MDEA,表明PZ具有最优的 SO_2 吸收效果。

4 结论

(1)确定了MEA作为吸收剂时适宜的操作条件:旋转填充床转速为700 r/min,气相流量为1.6 m³/h,液相流量为2 L/h,吸收剂入口温度为45℃,MEA溶液质量浓度7%。在适宜的操作条件下, SO_2 的出口浓度低于国家排放标准;

(2)在气相流量1 m³/h,液相流量为2 L/h,液相入口温度25℃,旋转填充床转速为1 000 r/min的操作条件下,不同吸收剂 SO_2 脱除效率为1 mol/L PZ > 0.5 mol/L MEA + 0.5 mol/L PZ > 1 mol/L MEA > 0.5 mol/L MEA + 0.5 mol/L MDEA > 1 mol/L MDEA;

(3)旋转填充床由于能够高度强化气液传质而具有较高的脱硫效率,且可大幅度缩小脱硫装置的设备尺寸,降低投资,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 孙胜奇,陈荣永,王平.我国二氧化硫烟气脱硫技术现状及进展.中国钼业,2005,29(1):44-47
- [2] Slack A. V. Removing SO_2 from stack gases. Environmental Science & Technology,1973,7(2):110-119
- [3] van Dam M. H. H., Lamine A. S., Roizard D. Selective sulfur dioxide removal using organic solvents. Ind. Eng.

- Chem. Res., 1997, 36(11):4628-4637
- [4] Manoj V. Dagaonkar, Antonie A. C. M. Beenackers, Vishwas G. Pangarkar. Absorption of sulfur dioxide into aqueous reactive slurries of calcium and magnesium hydroxide in a stirred cell. Chemical Engineering Science, 2001, 56(3): 1095-1101
- [5] Paul M. Yavorsky, Nestor J. Mazzocco, Gerald D. Rutledge. Potassium formate process for removing SO₂ from stack gas. Environmental Science & Technohgy, 1970, 4(9):757-765
- [6] 白立远,姚淑华,宋守志.综合治理 SO₂ 烟气污染促进亚铵法造纸业发展.中国资源综合利用,2003,19(5):30-33
- [7] Chen Jianfeng. High Gravity Technology and Application—A New Generation of Reaction and Separation Technology. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 1-9
- [8] 郭锴,柳松华,陈建峰,等.超重力工程技术应用的新进展.化工进展,1997,(1):1-4
- [9] 陈昭琼,熊双喜,童志权.螺旋型旋转吸收器烟气脱硫.环境工程,1996,14(4):21-24
- [10] 万冬梅.超重机技术用于工业尾气脱硫化学吸收过程的研究.北京:北京化工大学硕士学位论文,1995
- [11] 张心亚,吴元欣,李定或.旋转填充床中 SO₂ 与 O₂ 同时吸收的扩散——反应模型.化工学报,2001,11(52): 1021-1025
- [12] 王智友,陈雯,耿家锐.有机胺烟气脱硫现状.云南冶金,2009,38(1):39-42
- [13] Fei Yi, Hai-Kui Zou, Guang-Wen Chu. Modeling and experimental studies on absorption of CO₂ by Benfield solution in rotating packed bed . Chemical Engineering Journal, 2009, 145(3):377-384