

三乙醇胺强化 Na_2SO_3 脱硫性能研究*

马永鹏^{1,2} 袁东丽¹ 徐腾飞¹ 张肖静¹ 王力臻¹ 瞿 赞² 贾金平²

(1. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南 郑州 450002;

2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要 循环 Na_2SO_3 法常用于有色金属冶炼烟气脱硫, 但由于烟气含氧量高而使 Na_2SO_3 易被氧化导致脱硫效果不佳。因此, 考察了三乙醇胺强化 Na_2SO_3 脱硫的效果。结果表明: 在一定范围内, 添加三乙醇胺浓度越高, Na_2SO_3 吸收液的脱硫效果越好; 在添加一定量的三乙醇胺的条件下, Na_2SO_3 质量分数增加, 脱硫效果增强, 并且三乙醇胺显现出明显的强化效果。三乙醇胺由于含有羟基与氨基也具有吸收 SO_2 的作用, 能与 Na_2SO_3 起协同脱硫作用。对于 SO_2 质量浓度为 $5\,000\text{ mg/m}^3$ 、 O_2 体积分数为6%、载气 N_2 作为平衡气的情况, 建议用 $0.226\,2\text{ mol/L}$ 三乙醇胺强化质量分数为3%的 Na_2SO_3 进行脱硫。

关键词 有色金属冶炼烟气 脱硫 Na_2SO_3 三乙醇胺

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.10.002

Study on sodium sulfite desulfurization performance with triethanolamine enhancement MA Yongpeng^{1,2}, YUAN Dongli¹, XU Tengfei¹, ZHANG Xiaojing¹, WANG Lixhen¹, QU Zan², JIA Jinping². (1. Henan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan 450002; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: The cyclic Na_2SO_3 process is often used for desulfurization of non-ferrous smelting flue gas, but since the flue gas contains high oxygen, Na_2SO_3 is easily to be oxidized, leading to bad desulfurization efficiency. Therefore, the triethanolamine was added to the sodium sulfite solution to enhance the desulfurization performance. Results showed that within a certain range, as triethanolamine increased, desulfurization effect enhanced; adding triethanolamine within a certain concentration, Na_2SO_3 mass percentage increased, desulfurization effect enhanced; at the same time, triethanolamine showed significant enhancement. The triethanolamine could absorb SO_2 because of its hydroxyl and amino, so it could synergistically react with Na_2SO_3 for desulfurization. For the flue gas that contained $5\,000\text{ mg/m}^3$ SO_2 and 2% (volume fraction) O_2 with N_2 as balance gas, it was suggested that $0.226\,2\text{ mol/L}$ triethanolamine could be used to enhance 3% (mass fraction) Na_2SO_3 to achieve desulfurization effect.

Keywords: non-ferrous metal smelting flue gas; desulfurization; sodium sulfite; triethanolamine

近年来,我国时常发生大范围持续雾霾天气^[1-2]。硫酸盐是雾霾污染元凶细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中的主要二次无机化学组分^[3-6],因此控制大气中硫酸盐的前驱物气态 SO_2 对雾霾污染的治理至关重要^[7-9]。工业源排放依然是我国大气 SO_2 的最主要来源,也是目前大气 SO_2 污染治理的关键^[10]。目前,我国在火电行业及中小燃煤锅炉烟气脱硫方面取得了一定的成效^[11-14],然而有色金属冶炼行业的烟气 SO_2 排放问题日益凸显^[15-16]。最近,我国又对有色金属冶炼行业工业炉窑烟气净化提出了超低排放要求,使得该行业烟气 SO_2 减排压力越来越大,尤其是对于含中浓度 SO_2 的冶炼烟气。

适合有色金属冶炼行业含中浓度 SO_2 烟气的脱硫技术主要有钠碱法、有机胺法、离子液法、循环 Na_2SO_3 法等^[17-18]。钠碱法由于脱硫副产物易结晶且难以回收利用,因此运行成本较高;有机胺法存在脱附困难、再生效率低、运行费用高等缺点;离子液法因钠离子及重金属离子易富集造成损耗,需定期更换^[19]。相对而言,循环 Na_2SO_3 法可以再生 Na_2SO_3 ,能循环使用^[20-22],是目前最具前景的脱硫技术之一。然而,由于有色金属冶炼过程产生的烟气中氧气体积分数为3%~16%,平均为6%,会导致脱硫液中 Na_2SO_3 被氧化成 Na_2SO_4 ,从而影响脱硫效果,因此限制了其在该行业中的推广应用。在

第一作者:马永鹏,男,1984年生,博士,副教授,主要从事大气污染控制技术研究。

* 中国博士后基金第64批面上项目(No.2018M640393);河南省高等学校重点科研项目(No.20A610011)。

湿法脱硫工艺中常通过加入合适的添加剂来提高脱硫效果^[23]。其中常用的无机添加剂有H₂O₂、NaClO₂、KMnO₄、HClO₃等,有机添加剂包括有机酸类和有机胺类^[24-26]。无机添加剂基本都是强氧化剂,其作用原理是利用强氧化性将SO₂氧化成SO₃后形成硫酸盐,从而提高脱硫效率,但这些强氧化剂也能使Na₂SO₃氧化成Na₂SO₄,因此不适用于循环Na₂SO₃法脱硫工艺。有机酸类添加剂的酸性会阻碍SO₂溶解,因此也不适用于循环Na₂SO₃法脱硫工艺。有机胺类属于碱性物质且经常在工业领域中作为抗氧化剂使用,本研究尝试选用三乙醇胺来强化Na₂SO₃脱硫。

综上,本研究针对有色金属冶炼行业含中浓度SO₂烟气特点和循环Na₂SO₃脱硫工艺缺陷,利用三乙醇胺作为添加剂来强化Na₂SO₃的脱硫效果,研究添加剂的作用机理,为有色金属冶炼行业烟气脱硫提供技术支撑。

1 研究方法

1.1 实验装置

图1为实验装置示意图,主要由模拟烟气配气系统、吸收反应系统、在线监测系统、尾气处理系统4大部分组成。烟气流量为1.0 L/min,烟气组成为:SO₂质量浓度5 000 mg/m³、O₂体积分数6%、载气N₂作为平衡气。各种组分气体在混气装置内充分混合后,通入装有50 mL吸收液的常压鼓泡反应器中进行SO₂的吸收实验,吸收液有效成分为Na₂SO₃和三乙醇胺溶液。通过伴热带加热控制管路温度为50℃,反应器置于油浴锅中并设置温度为25℃。鼓泡反应器进口和出口SO₂浓度通过烟气分析仪(Testo-350)进行监测,出口烟气分别通过空瓶、NaOH和KMnO₄进行尾气净化。

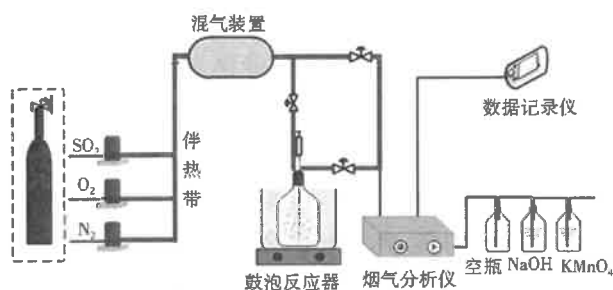


图1 三乙醇胺强化Na₂SO₃脱硫实验装置

Fig.1 Experimental device of sodium sulfite desulfurization with triethanolamine enhancement

1.2 评价方法

本研究用SO₂吸收容量、有效脱硫时间来评价

脱硫性能。

SO₂吸收容量以每升吸收液可吸收的SO₂质量计,计算公式如式(1)所示。

$$\tau = \frac{1}{V} \int_0^t (c_{in} - c_{out}) \times f \times dt \quad (1)$$

式中: τ 为SO₂吸收容量,mg/L; c_{in} 、 c_{out} 分别为鼓泡反应器进口和出口SO₂质量浓度,mg/m³;V为吸收液的体积,mL; t 为有效脱硫时间,min; f 为烟气流量,L/min。

2 结果与讨论

2.1 三乙醇胺对Na₂SO₃脱硫效果的影响

固定吸收液Na₂SO₃质量分数为2%,考察0.075 4、0.150 8、0.226 2、0.301 6 mol/L的三乙醇胺对Na₂SO₃脱硫效果的影响,结果如图2所示。从图2可以得出,当吸收液中分别添加0.075 4、0.150 8、0.226 2 mol/L的三乙醇胺时,有效脱硫时间从无添加三乙醇胺时的49.0 min分别延长到75.0、176.0、207.0 min;Na₂SO₃对SO₂的吸收容量从无添加三乙醇胺时的8.72 g/L分别提高到12.43、16.93、20.12 g/L。由此可见,添加三乙醇胺对Na₂SO₃脱硫有明显的促进作用,随着三乙醇胺浓度的增加,Na₂SO₃脱硫效果逐渐增强,这是因为Na₂SO₃容易被氧化为Na₂SO₄而失去脱硫能力,而三乙醇胺与SO₃²⁻结合生成络合物,抑制了Na₂SO₃被氧化为Na₂SO₄,络合物与热烟气中的SO₂接触反应再生成NaHSO₃和三乙醇胺,可以继续发挥脱硫效果,从而提高了有效脱硫时间,增大了SO₂吸收容量;此外,三乙醇胺分子中存在的羟基与氨基也能够吸收一部分SO₂。但三乙醇胺摩尔浓度增加到0.301 6 mol/L时,吸收液的有效脱硫时间与SO₂吸收容量几乎不再增加。因

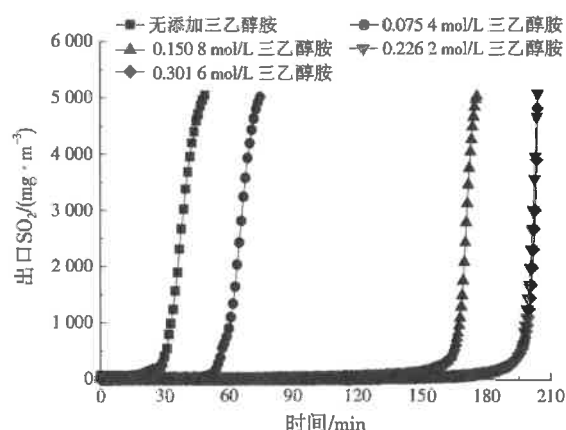


图2 三乙醇胺对Na₂SO₃脱硫效果的影响

Fig.2 Effect of triethanolamine on sodium sulfite desulfurization

此,0.226 2 mol/L 三乙醇胺是提高 SO_2 的吸收容量,延长有效脱硫时间的最佳剂量。

2.2 Na_2SO_3 浓度对脱硫效果的影响

分别考察了无添加三乙醇胺和 0.150 8 mol/L 三乙醇胺时,1%、2%、3% 的 Na_2SO_3 对脱硫效果的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以得出,无添加三乙醇胺时, Na_2SO_3 质量分数从 1% 增加到 3%,有效脱硫时间从 42.0 min 延长到 132.0 min, SO_2 吸收容量从 3.77 g/L 提高到 11.69 g/L;三乙醇胺摩尔浓度为 0.150 8 mol/L 时, Na_2SO_3 质量分数从 1% 增加到 3%,有效脱硫时间从 122.0 min 延长到 215.0 min, SO_2 吸收容量从 11.71 g/L 提高到 20.78 g/L。由此可见,随着 Na_2SO_3 质量分数从 1% 增加到 3%,有效脱硫时间和 SO_2 吸收容量都显著提高,添加三乙醇胺可以有效强化 Na_2SO_3 脱硫效果。

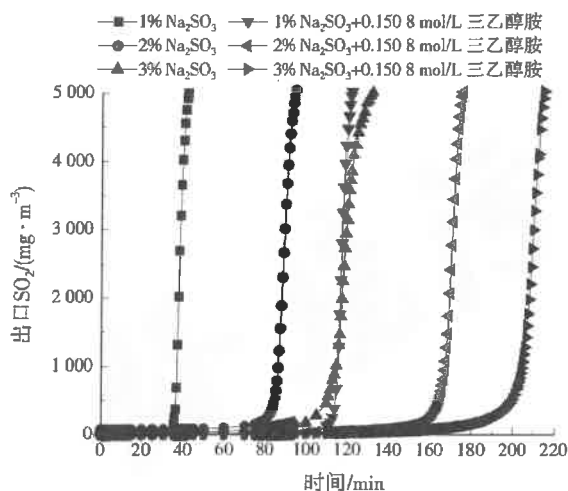


图 3 Na_2SO_3 质量分数对脱硫效果的影响

Fig.3 Effect of Na_2SO_3 mass percentage on desulfurization

2.3 三乙醇胺自身脱硫效果探究

吸收液单纯为三乙醇胺时,考察不同浓度三乙醇胺对 SO_2 的吸收效果,结果如图 4 所示。由图 4 可以得出,当三乙醇胺摩尔浓度分别为 0.037 7、0.075 4、0.150 8、0.226 2、0.301 6 mol/L 时,三乙醇胺的有效脱硫时间分别为 30.0、53.0、83.0、132.5、134.5 min, SO_2 吸收容量分别为 2.01、4.23、7.33、12.10、12.41 g/L。由此可见,随着三乙醇胺浓度的增加,其脱硫效果明显增强,如前文所述,这是由于三乙醇胺自身含有羟基和氨基,能与 SO_2 发生反应。但当三乙醇胺摩尔浓度增加到 0.226 2 mol/L 以上时,三乙醇胺的脱硫效果基本不再增强,与 2.1 节的分析结果一致。这说明单纯靠增加三乙醇胺不能无限地提高 SO_2 吸收容量。

综合以上实验结果发现,添加少量三乙醇胺就

能大幅提高 Na_2SO_3 脱硫效果,且比单纯用 Na_2SO_3 和三乙醇胺的脱硫效果都好,说明三乙醇胺与 Na_2SO_3 具有协同脱硫作用,两者复合使用效果更佳。对于 SO_2 质量浓度为 5 000 mg/m^3 、 O_2 体积分数为 6%、载气 N_2 作为平衡气的情况,建议用 0.226 2 mol/L 三乙醇胺强化质量分数为 3% 的 Na_2SO_3 进行脱硫。

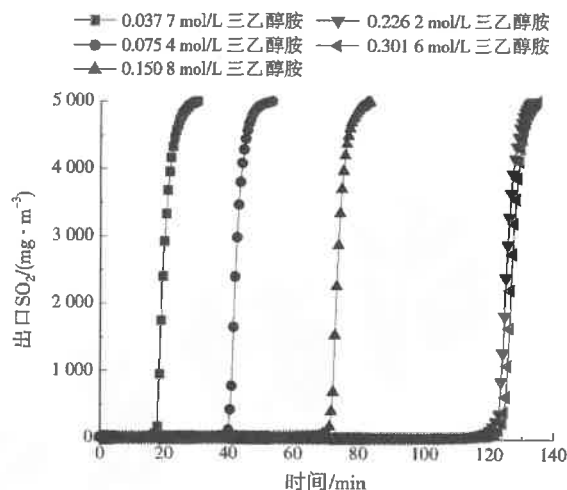


图 4 三乙醇胺脱硫效果

Fig.4 Desulfurization effect of triethanolamine

3 结 论

(1) 在 Na_2SO_3 吸收液中添加三乙醇胺对脱硫效果有明显的促进作用,并且在一定范围内随着添加的三乙醇胺浓度增加, Na_2SO_3 脱硫效果增强。

(2) 在添加一定量的三乙醇胺的条件下, Na_2SO_3 质量分数从 1% 增加到 3%,有效脱硫时间和 SO_2 吸收容量都会显著提高,并且添加三乙醇胺显现出明显的强化 Na_2SO_3 脱硫的效果。

(3) 三乙醇胺自身由于含有羟基与氨基也能够吸收 SO_2 。三乙醇胺与 Na_2SO_3 具有协同脱硫作用,两者复合使用效果更佳。

(4) 对于 SO_2 质量浓度为 5 000 mg/m^3 、 O_2 体积分数为 6%、载气 N_2 作为平衡气的情况,建议用 0.226 2 mol/L 三乙醇胺强化质量分数为 3% 的 Na_2SO_3 进行脱硫。

参考文献:

- [1] JIANG B F, XIE Y L, XIA D H, et al. A potential source for $\text{PM}_{2.5}$: analysis of fine particle generation mechanism in Wet Flue Gas Desulfurization System by modeling drying and breakage of slurry droplet[J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 249-256.
- [2] 邹佳乐, 林尧林, 杨薇. 中国近年 $\text{PM}_{2.5}$ 污染研究进展[J]. 环境

- 污染与防治, 2019, 41(3): 357-361, 366.
- [3] 刘艳萍, 王明仕, 桂晨露, 等. 中国工业基地城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 时空分布特征及相关性分析[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(15): 184-189.
 - [4] DUAN L, WANG X H, WANG D F, et al. Atmospheric mercury speciation in Shanghai, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 460-468.
 - [5] 汪鹏, 熊春, 吴育杰, 等. 杭州市 2017 年冬季一次重灰霾过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子特征、来源及成因分析[J]. 浙江大学学报(理学版), 2019, 46(3): 345-353.
 - [6] 朱彤, 尚静, 赵德峰. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(12): 1731-1740.
 - [7] LI K W, CHEN L H, WHITS S J, et al. Effect of nitrogen oxides (NO and NO_2) and toluene on SO_2 photo oxidation, nucleation and growth: a smog chamber study[J]. Atmospheric Research, 2017, 192: 38-47.
 - [8] GE X L, LI L L, CHEN Y F, et al. Aerosol characteristics and sources in Yangzhou, China resolved by offline aerosol mass spectrometry and other techniques[J]. Environmental Pollution, 2017, 225: 74-85.
 - [9] GUO S, HU M, ZAMORA M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(49): 17373-17378.
 - [10] 胡建辉. 中国工业 SO_2 排放分解因素效应分析——基于考虑环境规制的 LMDI 方法[J]. 政府管制评论, 2018(2): 49-66.
 - [11] MA S H, WEN Z G, CHEN J N. Scenario analysis of sulfur dioxide emissions reduction potential in China's iron and steel industry[J]. Journal of Industrial Ecology, 2012, 16(4): 506-517.
 - [12] MILLER M J. Retrofit SO_2 and NO_x control technologies for coal-fired power plants[J]. Environmental Progress, 1986, 5(3): 171-177.
 - [13] MENG Z H, WANG C Y, WANG X R, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x from coal-fired flue gas using steel slag slurry[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(2): 2028-2036.
 - [14] MA Y P, YUAN D L, MU B L, et al. Synthesis, properties and application of double salt $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wet magnesium-ammonia FGD process[J]. Fuel, 2018, 219: 12-16.
 - [15] LI G, LI Y, HE J. Intensifying effects of zinc oxide wet flue gas desulfurization process with citric acid[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102831.
 - [16] 刘智哲. 高浓度有色金属冶炼烟气脱硫方法研究[J]. 世界有色金属, 2016(17): 27-28.
 - [17] WANG X S, HUANG Y B, LIN Z J, et al. Phosphotungstic acid encapsulated in the mesocages of amine-functionalized metal-organic frameworks for catalytic oxidative desulfurization[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(31): 11950-11958.
 - [18] 林敏清, 刘航. 离子液脱硫技术在环集烟气处理中的应用[J]. 有色冶金节能, 2018, 34(5): 43-47.
 - [19] 翟林智. 可再生胺类吸收剂烟气脱硫的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
 - [20] 王雯雯. 亚硫酸钠循环法锅炉烟气脱硫研究[D]. 西安: 西北大学, 2017.
 - [21] YAMAMOTO Y, YAMAMOTO H, TAKADA D, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas of a glass melting furnace using a combined ozone injection and semi-dry chemical process[J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(3): 211-218.
 - [22] 蒋利桥, 赵黛青, 陈恩鉴, 等. 亚硫酸钠循环法烟气脱硫工艺实验研究[J]. 热能动力工程, 2005, 20(4): 384-386.
 - [23] 谢红银, 熊源泉, 史占飞, 等. 添加剂对尿素/氨溶液同时脱硫脱硝特性影响的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(23): 51-55.
 - [24] WU Q, SUN C L, WANG H Q, et al. The role and mechanism of triethanolamine in simultaneous absorption of NO_x and SO_2 by magnesium slurry combined with ozone gas-phase oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 157-163.
 - [25] 李治国, 江博琼, 金东春, 等. 某脱硫添加剂在 600 MW 机组湿法烟气脱硫系统中的应用研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(11): 89-92.
 - [26] 陆雅静, 熊源泉, 高鸣, 等. 尿素/三乙醇胺湿法烟气脱硫脱硝的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 44-50.
- 编辑: 陈锡超 (收稿日期: 2019-10-29)
- +++++
- (上接第 1195 页)
- [3] 赵丽, 王长园, 杨志斌, 等. 毛白杨落叶溶解性有机质的紫外和荧光特征[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(2): 98-102.
 - [4] 邓天天, 李哈晟, 李义连, 等. $\text{Fe}(\text{III})$ 对含水层中 As 的固化过程与机理研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2018, 37(5): 77-84.
 - [5] 王世东. 骆驼山煤矿不同含水层水中荧光性 DOM 分布特征[J]. 煤田地质与勘探, 2015(2): 53-57.
 - [6] BIRDWELL J E, ENGEL A S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(3): 270-280.
 - [7] 杨建, 靳德武. 井上下联合处理工艺处理矿井水过程中溶解性有机质变化特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 439-444.
 - [8] QIAO W F, WANG X Y, LIU X M, et al. Characterization of dissolved organic matter in deep geothermal water from different burial depths based on three-dimensional fluorescence spectra[J]. Water, 2017, 9(4): 1-12.
 - [9] WANG X Y, ZHAO L, LIU X M, et al. Temperature effect on the transport of nitrate and ammonium ions in a loose-pore geothermal reservoir[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 124: 59-66.
 - [10] 张庆, 赵丽, 王心义. NH_4^+ 在孔隙型地热水中的运移机制研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(4).
 - [11] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 - [12] CHUN J A, COOKE R A, EHEART J W, et al. Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: I. laboratory-scale bioreactor[J]. Biosystems Engineering, 2009, 104(3): 384-395.
 - [13] QIAO J Z, WANG Z P, JIN S, et al. Nitrate removal from groundwater in columns packed with reed and rice stalks[J]. Environmental Technology, 2011, 32(14): 1589-1595.
 - [14] 赵丽, 田云飞, 王世东, 等. 煤矿中溶解性有机质(DOM)溶出的动力学变化[J]. 煤炭学报, 2017, 42(9): 2455-2461.
 - [15] 付坤. 超深层地下水中“三氮”的迁移转化规律研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018.
 - [16] 张云, 张胜, 刘长礼, 等. 包气带土层防护地下水污染的反硝化测定影响综述[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(2): 114-119.
- 编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2019-10-28)