

文章编号: 2095—0411 (2012) 01—0042—05

# 膜蒸馏 MDEA 脱硫剂再生技术实验研究<sup>\*</sup>

王树立<sup>1</sup>, 马 路<sup>1</sup>, 江光世<sup>2</sup>, 李恩田<sup>1</sup>, 周诗崇<sup>1</sup>

(1. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 中国石化管道储运分公司 华东管道设计研究院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 利用 MDEA 溶液脱除烟气中的酸性气体在工业中得到广泛的应用, 但富液再生过程中, 温度过高会加速 MDEA 的氧化降解, 增强解析出来的酸性气体对设备的腐蚀。而且回收再利用技术不足始终是束缚该技术发展的最大问题。本文分别采用汽提法和膜蒸馏技术再生 MDEA 富液。从两种再生实验的结果可以得出: MDEA 再生率都会随着温度的升高不断增大, 当升高到一定温度时, 其再生率各趋于一定值; 两种方法的最大再生率相近, 且此时膜蒸馏再生的最佳温度比汽提法再生的温度低 47.8%。从对比试验中可以看出, 膜蒸馏再生 MDEA 富液可以降低能耗, 产生很高的经济效益, 在今后工业中的大规模应用具有指导意义。

**关键词:** 膜蒸馏; MDEA 溶液; 再生; 烟气脱硫

**中图分类号:** TQ 028.8

**文献标识码:** A

## Study on Regeneration MDEA Solution Using Membrane Distillation

WANG Shu—li<sup>1</sup>, MA Lu<sup>1</sup>, JIANG Guang—shi<sup>2</sup>, LI En—tian<sup>1</sup>, ZHOU Shi—dong<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Sinopec PSTC, Pipeline Design Institute of East China, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Cleaning acid gases in flue gas by MDEA is used widely. But during the regeneration of MDEA, the temperature of MDEA solution is higher which will not only accelerate the oxidative degradation of MDEA, but also enhance the corrosion of equipment by gases which are resolved from the solution. The deficiency of the technology of regeneration is also the biggest restriction for its use. Technologies of stripping and membrane distillation are introduced in this paper. Conclusions can be made from the two experiments that the regeneration rates of MDEA rise with the increase of temperature. But the rate increased slowly when the temperature arrived at one value. The optimum temperature of membrane distillation is 59% more than that of stripping when the maximum regeneration rates of the two are close. So the regeneration of MDEA by membrane distillation can reduce energy and produce much economic benefit which can be largely used as a guideline for industries in the future.

**key words:** membrane distillation; MDEA solution; regeneration; flue gas desulfurization

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2011—11—01

基金项目: 江苏省高校自然科学基金 (04KJB440030); 中石油科技创新基金 (2010D—5006—0605)

作者简介: 王树立 (1957—), 男, 辽宁抚顺人, 教授, 博士, 从事气体脱硫的技术研究。

我国是一个以煤炭为主要能源的国家,我国煤炭占一次能源消费总量的 75%。目前,煤炭消耗量在我国一次能源消费中约占 75%,其中 4/5 用于直接燃烧<sup>[1]</sup>,致使我国大气出现严重煤烟型污染,主要污染物为烟尘和 SO<sub>2</sub>,其中 SO<sub>2</sub> 排放总量的 90% 来自燃煤过程,燃煤发电厂的排放量占据首位。目前,在工业上广为采用的烟气脱硫方法为湿法脱硫,使用的脱硫液为胺类溶液。其中,由于 MDEA 具有腐蚀性低、溶剂使用浓度高、循环量小、不易降解等特点而备受青睐。MDEA 溶液在净化过程中通常是稳定的,但通常烟气温度在 200℃ 左右,且烟气中携带一定量的氧气、CO<sub>2</sub> 和灰尘等<sup>[2]</sup>,会造成 MDEA 发生热降解(超过 125℃ 时)、化学降解(与 CO<sub>2</sub>、有机硫化物反应生成碱性产物)和氧化降解(生成酸性的 HSAS)等。MDEA 的变质不仅造成胺的损失使吸收液的有效胺浓度下降,增加了溶剂消耗费用,而且不少变质产物使溶液腐蚀性增强、易发泡并增加了溶液粘度、加剧了能源消耗<sup>[3]</sup>。每年因污染严重被废弃的 MDEA 不但对环境造成严重影响,而且大大增加生产成本。

通过再生 MDEA 富液来回收贵重的吸收液和对硫化物进行深入加工处理。目前,国内外普遍采用汽提法再生 MDEA<sup>[4]</sup>,即在再生塔内采用大量热气把硫化物吹脱出吸收液,能耗相当高,再生 1m<sup>3</sup> 的吸收剂需要耗费 100~200kg 蒸汽。虽然多年来通过大量的工业实践及实验室研究对吸收塔的结构、填料品种和吸收剂成分进行了大量的改进,但是收效不大。

膜蒸馏技术提出于 1967 年,20 世纪 80 年代开始发展,是一种新型的膜分离技术。该技术同时具有渗透蒸发和膜蒸馏分离技术的优点,如操作方便、节能、占地面积小、对环境污染小等。此项技术已在海水淡化、水处理、超纯水制备、非挥发性物质水溶液的浓缩和结晶等方面取得了不少可喜的研究成果<sup>[5]</sup>,特别是近些年来适合膜蒸馏用的疏水膜的研制成功,使膜蒸馏过程的开发和应用得到了进一步的发展<sup>[6]</sup>。

采用膜蒸馏技术再生 MDEA,由于中空纤维膜接触器的装填密度大,单位体积的接触面积达 3 000~5 000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,比再生塔高 30~50 倍。膜接触器作为一个单元设备,可以任意组合,既可串联,也可并联,可放大性好,易于工业化;且设备紧凑占地小,投资少,操作简单费用低。

本文通过理论分析,得出 MDEA 的吸收和再生机理。利用模拟再生器再生 MDEA 富液,对再生率和温度的关系进行研究,并确定最佳的再生温度。在膜蒸馏再生实验中,设定系统压力为 10KPa,利用模拟再生器中得到的最佳温度,由减压蒸馏系统内的压力和温度之间的关系,选取几个实验温度用于蒸馏再生 MDEA 富液,对再生率和温度的关系进行研究,并确定最佳的再生温度。最后将上述两种实验结果进行对比分析,得出两种方法再生率相近时所需温度的大小情况。

## 1 理论分析

### 1.1 吸收反应机理

CO<sub>2</sub> 和醇胺溶液的反应机理已经研究过<sup>[7]</sup>。根据 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 性质和结构的相似性,所以主要存在以下化学反应:



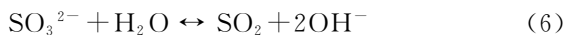
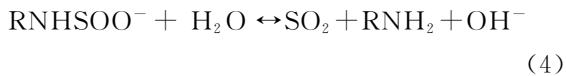
另外,Caplow 在 1968 年提出两性离子机理,1979 年由 Danckwerts 引申,并利用两性离子机理建立了醇胺溶液吸收 SO<sub>2</sub> 的模型。一般将上述反应表示为一级反应和二级反应,用两性离子机理表示为:



其中 B 主要是溶液中的胺分子、水分子和氢氧根离子。

### 1.2 再生反应机理

再生过程中,吸收反应所产生的副产品 RNH-COO<sup>-</sup> 受热分解释放出 SO<sub>2</sub>。



从反应过程可以看出,MDEA 不能与 SO<sub>2</sub> 直接反应生成氨基甲酸酯,在与 SO<sub>2</sub> 反应中水参与了反应,故采用水蒸汽解吸 MDEA 溶液中 SO<sub>2</sub> 比解吸 H<sub>2</sub>S 困难。

上述反应在低温时向左进行,当在常压下温度达到 105℃ 以上时则向右进行;高压时向左进行,低压时向右进行。所以综上可得低温高压吸收,高温低压解吸。

MDEA 的主要物化参数如表 1 所示。通过其

物化参数可以知道，MDEA 的沸点为 230.6℃，  
比其常压理论降解温度 126.7℃ 高，但当蒸馏系统  
内的压力降低后，其沸点便会降低。这样不仅可以  
降低各物质的沸点，并且溶液也很难降解。减压蒸  
馏时的温度和压力之间的关系可以由式（7）表示：  
 $\lg p = A + B/T$  （7）  
其中  $p$  为压力， $T$  为绝对温度， $A$ ， $B$  为常数。如  
以  $\lg p$  为纵坐标， $1/T$  为横坐标作图，可以近似  
地得到一直线。因此可以从两组不同的压力和温  
度算出  $A$  和  $B$  的数值，再计算出选择温度下的压  
力值。

表 1 MDEA 主要物化参数

Table 1 Physics and chemistry parameters of MDEA

项目	物化参数
分子式	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
相对分子质量 (g/mol)	119.17
凝固点 (℃)	-14.6
蒸汽压 (Pa)	<1.33
沸点 (℃)	230.6
闪点 (℃)	260
密度 (101.3 Kpa, 20 ℃)	1.041 8 g/cm <sup>3</sup>
水中溶解度 (20 ℃)	完全互溶
常压理论热分解温度 (℃)	126.7
粘度 (20) mPa·S	101

## 2 实验研究

### 2.1 最佳解吸温度的确定

通过模拟再生器在一定条件下对 MDEA 溶液  
的再生温度进行实验研究，实验装置如图 1 所示。  
通过一个高效冷凝器预防由于水蒸发引起的干扰。  
在吸收瓶中装入氢氧化钙，当 SO<sub>2</sub> 解吸反应发生  
后，吸收瓶中液体变浑浊，氢氧化钙转变成成为硫酸  
钙固体。解吸实验研究了 85℃、95℃、105℃、  
115℃、125℃ 和 135℃ 温度时 SO<sub>2</sub> 的解吸情况。

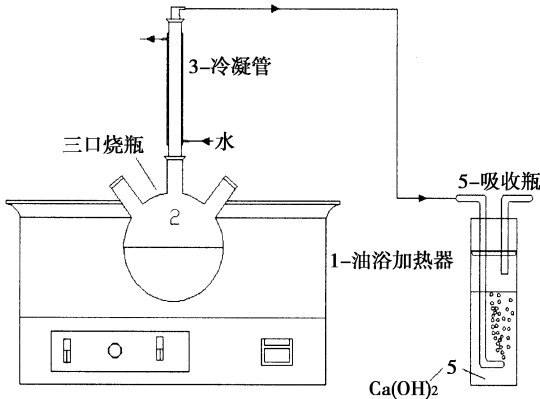


图 1 再生模拟实验流程图

Fig. 1 Process chart of amine regeneration

图 2 表明了 SO<sub>2</sub> 的析出时间与温度的关系。  
再生率随着温度的增加而提高。随着温度从 85℃  
升高到 115℃，再生率从 86.2% 提高到了 98.3%；  
而温度超过 115℃ 后再生率增长缓慢。然而随着温  
度的升高，SO<sub>2</sub> 的产生周期缩短，当温度从 85℃  
变化到 115℃，SO<sub>2</sub> 的产生周期从 170min 缩短到  
41min。当温度超过 115℃ 时，变化曲线变得平滑。  
对再生处理来说，能源消耗量是最重要的参数。温  
度在 115℃ 时再生率较高并且时间短，所以是最适  
宜的。

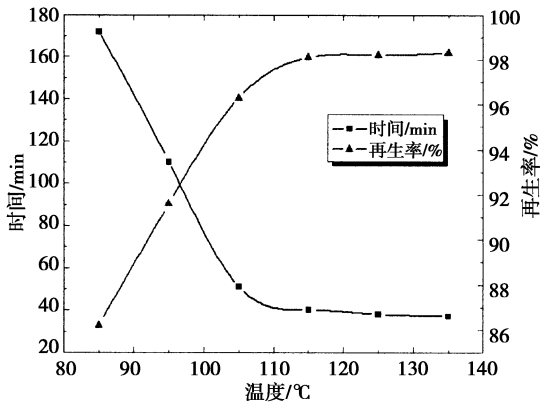


图 2 温度对 SO<sub>2</sub> 析出时间和再生率的影响

Fig. 2 Effect of regeneration temperature on producing SO<sub>2</sub> time and regeneration rate

### 2.2 膜蒸馏技术实验研究

#### 2.2.1 实验设备

建立实验室膜蒸馏实验装置，流程如图 3 所  
示。取用膜吸收实验时使用过的吸收剂，处理前后  
吸收剂中 MDEA 含量采用 GC-920 气相色谱毛细  
管法测定。

利用疏水性聚丙烯中空纤维膜进行膜蒸馏再生  
MDEA 脱硫剂的实验，研究不同温度对再生率的  
影响。MDEA 富液经过恒温水浴加热到设定的温  
度，经液体流量计和压力计测定后进入再生膜组  
件，MDEA 中解吸出来的气体通过膜进入到另一  
侧并被真空泵抽走，通过气体流量计和真空表测  
定压力，剩余的液体由储液罐收集并进行采样测  
定。其中设备的主要参数如表 2。

#### 2.2.2 膜组件

用于膜蒸馏实验的膜组件为疏水性聚丙烯中空  
纤维膜，由天津蓝十字膜技术有限公司提供，结  
构参数如表 3。

表 2 实验设备表  
Table 2 Equipments of experiment

名称	基本参数	备注
恒温水浴	型号: DKB-1906 型。电源电压: 220V; 消耗功率: 900W; 温度波动: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ; 温度范围: $5\text{--}99^{\circ}\text{C}$	上海精宏实验设备有限公司
液体流量计	玻璃转子流量计: LZB-4WB 工作范围 ( $20^{\circ}\text{C}$ ): $40\text{--}400\text{mL/min}$	常州月恒仪器仪表有限公司
压力表	量程: $0\text{--}0.16\text{MPa}$	杭州鹤山仪表厂
碱泵	型号: MP-6RM。额定流量: $2.8\text{L/min}$ 扬程: $1.4\text{m}$ ; 转速: $2\,600\text{r/min}$	KEYUAN MAGNET PUMP
气体流量计	玻璃转子流量计: LZB-3WB 工作范围 ( $20^{\circ}\text{C}$ , $101\,325\text{Pa}$ ): $0.3\text{--}3\text{L/min}$	常州月恒仪器仪表有限公司
真空表	量程: $-0.1\text{--}0\text{--}0.08\text{MPa}$	杭州鹤山仪表厂
真空泵	型号: SHZ-D 循环水式真空泵。最大真空度: $0.1\text{MPa}$ 抽气速率: $10\text{L/min}$ ; 功率: $370\text{W}$	河南巩义市英峪豫华仪器厂

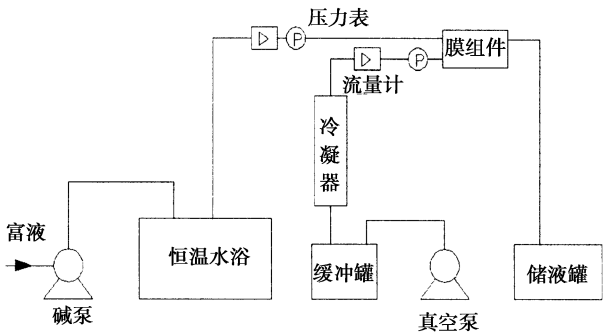


图 3 膜蒸馏实验流程图

Fig. 3 Flow diagram of membrane distillation experiment

表 3 实验用膜再生器结构参数

Table 3 Characteristic parameters of membrane module

壳体内 径/mm	纤维 根数	有效长 度/mm	纤维内 径/mm	纤维外 径/mm	膜孔径 / $\mu\text{m}$
50	3 200	300	0.38	0.5	$0.01\sim 0.1$

说明: 表中数据为厂商提供。

2.2.3 实验工况安排及操作参数设置

使用 GC-920 气相色谱仪的 FID 检测器配毛细管色谱柱 SE-54 ( $30\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 1.0\mu\text{m}$ ) 对处理前后的吸收剂进行 MDEA 含量测定, 使用浙江大学提供的 N3000 色谱数据工作站进行数据后处理。该方法能够准确、快速、简便测定 MDEA 的方法。该仪器最小检测量达到  $1\times 10^{-11}\text{g/s}$ , 完全能够满足本研究的要求<sup>[8]</sup>。

实验操作条件为色谱柱起始温度:  $150^{\circ}\text{C}$ 、终温:  $240^{\circ}\text{C}$ , 采用程序升温; 进样口温度:  $280^{\circ}\text{C}$ ; FID 检测器温度:  $280^{\circ}\text{C}$ 。载气: 高纯氮; 柱内流量:  $5\text{mL/min}$ , 尾吹流量:  $30\text{mL/min}$ ; 燃气: 氢气,  $0.12\text{MPa}$ ; 助燃气: 空气,  $0.07\text{MPa}$ 。采用液体进样针适量进样。利用上述模拟再生器测的最佳再生温度  $115^{\circ}\text{C}$ , 根据减压蒸馏温度和压力的关

系, 将操作压力控制在  $10\text{KPa}$ , 液体温度分别加热到  $35^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ 、 $45^{\circ}\text{C}$ 、 $55^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $65^{\circ}\text{C}$  进行再生试验。

3 实验与结果分析

通过对实验数据的分析, 温度和回收率的关系如图 4 所示, 由结果可以看出, 回收率随着温度的升高不断提高, 而温度达到一定值后回收率上升缓慢。能源消耗是回收工艺的最主要的参数, 而温度的高低在能源消耗中占的比重较大。与汽提法再生 MDEA 所需的温度相比,  $60^{\circ}\text{C}$  的回收温度节能效果明显且此温度下的回收率也较高, 所以最适宜。

采用气相色谱分析常温下用于再生的 MDEA 富液, 其结果如图 5 所示。其中峰 [1] 为  $\text{SO}_2$ , 峰 [2] 为 MDEA, 其他为未知杂质。

图 6 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为再生温度在  $45^{\circ}\text{C}$ 、 $55^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $65^{\circ}\text{C}$  后 MDEA 溶液的色谱图。由色谱图可以明显看出, 采用膜蒸馏技术进行 MDEA 溶液的回收, 效果非常显著。

4 结 论

(1) 通过理论分析和实验室回收实验模拟, 表明回收再利用吸收剂的工艺是可以实现的, 其常压下的最佳回收温度为  $115^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 将膜蒸馏技术用于废 MDEA 回收, 并对实验数据进行分析, 结果表明: 采用膜蒸馏减压蒸馏技术回收废 MDEA 的方法是可行的, 回收率随着温度的升高而升高, 但是温度达到一定温度时上升速率有所放缓。利用实验室回收实验装置, 当系统压力处于  $10.0\text{kPa}$  时, 最佳的再生温度为  $60^{\circ}\text{C}$ , 此时回收率高达  $97\%$ 。

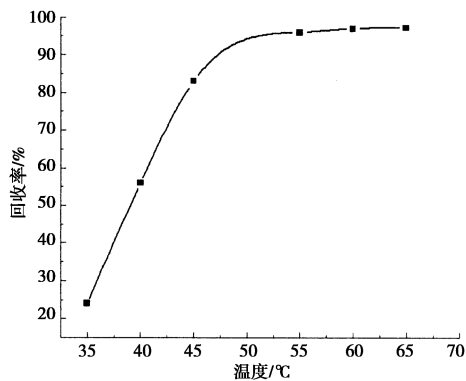


图 4 温度对回收率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on regeneration rate

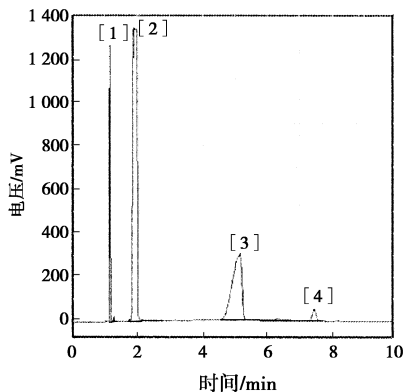


图 5 废 MDEA 气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram of waste MDEA

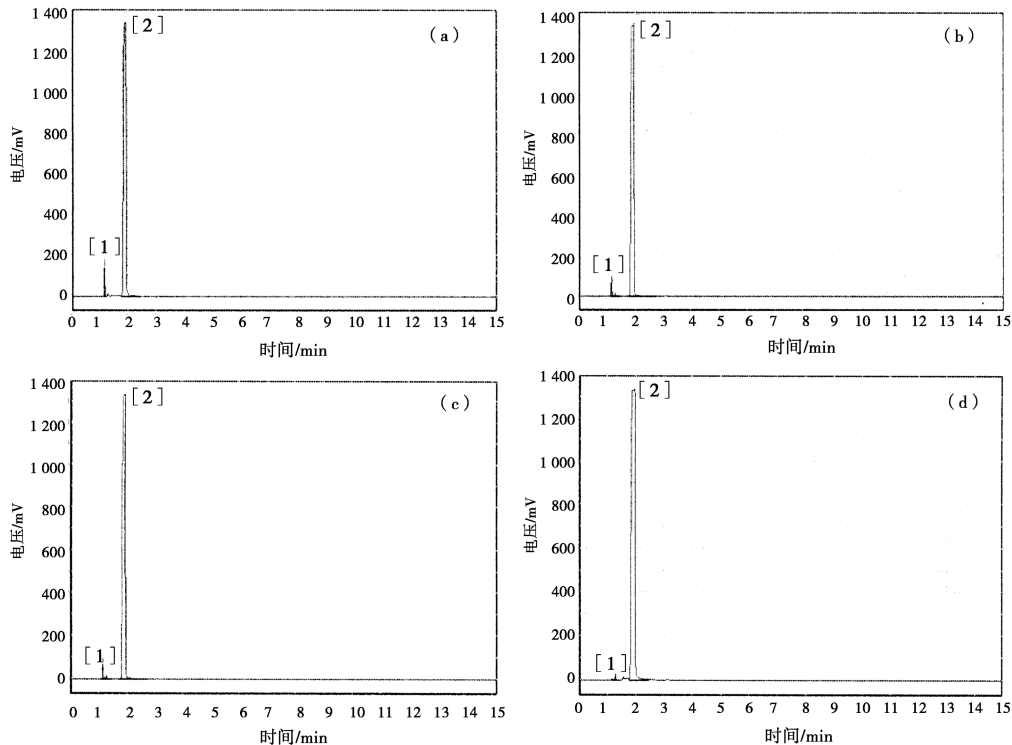


图 6 不同温度时回收液的色谱图

Fig. 6 Gas chromatogram of recovered MDEA in different temperatures

(3) 现在常用的减压再生工艺, 所需温度高, 接触面积小, 再生率不高, 设备复杂, 投资高等。膜蒸馏技术可以克服这些不足, 但是由于适用膜蒸馏的膜材料还比较少, 只是选用了一种材料进行工艺试验研究, 接下来需要选用不同的膜材料对膜蒸馏技术用于 MDEA 再生。另外, 还需加强膜吸收技术与膜蒸馏技术的集成工艺研究, 建立膜吸收和膜蒸馏集成的优化工艺, 并建立理论膜型。

参考文献:

[1] 蔡建海, 温广军, 黄子俊, 等. 烟气脱硫技术的现状与进展 [J]. 矿业快报, 2008, 467 (3): 12-15.

[2] 秦泗平, 孙文涛, 罗小斌. MDEA 再生塔腐蚀失效分析及维修 [J]. 石油化工设备, 2009, 38 (5): 104-107.

[3] 焦文霞. DEA 在气体净化领域的应用 [J]. 河南化工, 2003. (8): 8-10.

[4] 王艳锦, 郑正. 生物滴滤塔脱除 SO<sub>2</sub> 的填料选择研究 [J]. 安全与环境学报, 2008 (12): 47-49.

[5] 王许云, 张林, 陈欢林. 膜蒸馏技术最新研究现状及进展 [J]. 化工进展, 2007, 26 (2): 168-172.

[6] 吴国斌, 戚俊清, 吴山东. 膜蒸馏分离技术研究进展 [J]. 化工装备技术, 2006, 27 (1): 21-24.

[7] ZHANG Pei, SHI Yao, WEI Jian-wen, et al. Regeneration of 2-amino-2-methyl-1-propanol used for carbon dioxide absorption [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008 (20): 39-44.

[8] 韩永嘉, 王树立, 李辉, 等. 真空膜蒸馏法再生烟气脱硫废液的实验研究 [J]. 环境工程, 2010, 28 (2): 91-98.