

基于胺法的旋流喷淋气液吸收烟气 CO₂ 的性能

何书申, 赵兵涛, 俞致远

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了强化 CO₂ 捕集过程的气液传质, 设计了一类多级旋流喷淋反应器, 实验研究了典型的醇胺(乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA))脱除 CO₂ 的分离效率和传质系数, 并分析了操作条件的影响。结果表明: 在相同的实验条件下, MEA 的脱碳效率(最大值 95%) 大于 DEA 的脱碳效率(最大值 92.3%)。与相关研究数据的对比表明, 多级旋流喷淋可以有效增强醇胺-CO₂ 喷淋反应系统的传质过程。醇胺溶液旋流气液吸收烟气 CO₂ 的脱碳效率受操作条件的影响, 其随着吸收剂质量分数、吸收剂流量和反应温度的增加而提高, 随着烟气中 CO₂ 体积分数和烟气流量的增加而降低。

关键词: 旋流喷淋; 醇胺; 气液吸收; CO₂ 捕集; 分离效率; 传质系数

中图分类号: X 701

文献标志码: A

Performance of CO₂ Capture from Flue Gas with Amines in Vortex Flow Spraying Scrubber

HE Shushen, ZHAO Bingtao, YU Zhiyuan

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A multistage vortex flow spraying scrubber was designed to enhance the gas-liquid transfer for CO₂ capture. The CO₂ capture efficiency and mass transfer coefficient of typical alcohol amines (MEA and DEA) were experimentally investigated and the effect of operating conditions on efficiency was analyzed. The results show that the efficiency of CO₂ capture by MEA (maximum value 95%) is higher than that by DEA (maximum value 92.3%) under the same experimental conditions. The comparison of the results with literature data demonstrates that the multistage vortex flow spraying scrubber enhances the mass transfer process of amines-CO₂ reaction system. The CO₂ removal efficiency increases with the increase of the mass fraction of amines, liquid flow rates and reaction temperature. The lower CO₂ inlet volume fraction and gas flow rate are beneficial to promote CO₂ removal efficiency.

Keywords: vortex flow spraying; alcohol amine; gas-liquid absorption; CO₂ capture; removal efficiency; mass transfer coefficient

收稿日期: 2014-11-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50806049); 上海市自然科学基金资助项目(08ZR1415100)

第一作者: 何书申(1989-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 燃烧污染物控制. E-mail: heshushen01@163.com

通信作者: 赵兵涛(1976-), 男, 副教授. 研究方向: 大气污染物控制. E-mail: zhaobingtao@usst.edu.cn

体采用模拟烟气. 首先,不同体积分数的 CO₂ 与 N₂ 混合气经流量计控制其流量,从反应器底部切向进入反应器,与顶部喷淋向下的吸收剂旋流逆向接触吸收后从反应器顶部解旋排出. 吸收剂采用分析纯(纯度大于等于 99%)的 MEA 和 DEA,配成不同质量分数的溶液,经流量计控制其流量,由耐腐蚀化工泵送入反应

器各级喷淋层,经高压雾化喷头在反应器内均匀良好雾化. 完成吸收后的废液流入底部液体收集槽,定期排出. 经吸收后的模拟烟气部分经过稀硫酸溶液吸收气体中携带的碱性液体成分,再经干燥器干燥后,通入烟气分析仪,测试出口 CO₂ 体积分数. 烟气分析仪测量 CO₂ 的体积分数精度为 0.01%.

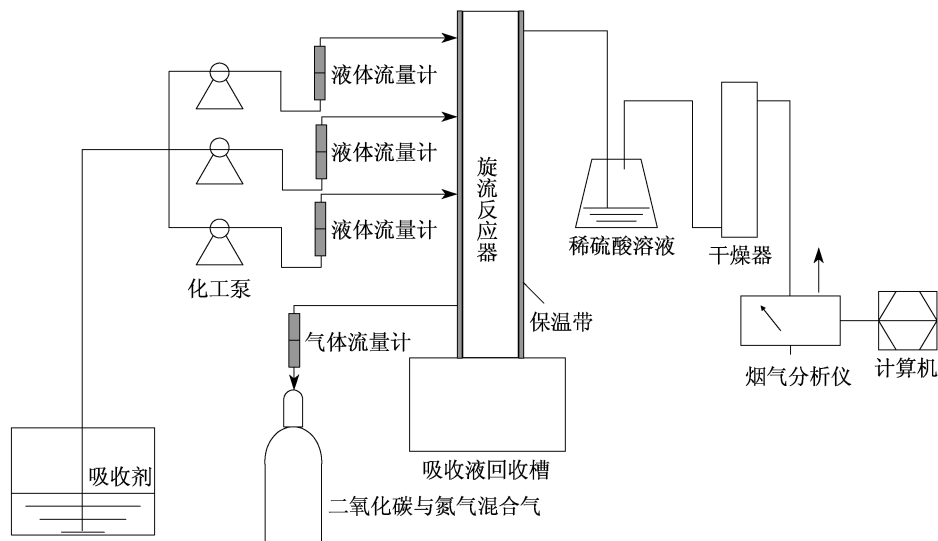


图3 实验流程图

Fig.3 Schematic diagram of experiment

2.3 工况设计

实验研究了 5 个操作工况对胺法吸收烟气 CO₂ 脱除效率和传质性能的影响,分别为吸收剂质量分数 C_L 、吸收剂流量 Q_L 、模拟烟气 CO₂ 体积分数 C_g 、模拟烟气流量 Q_g 、反应温度 T ,其具体数值如表 1 所示.

表 1 实验参数

Tab.1 Experimental parameters

工况	$C_L/\%$	$Q_L/(\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$	$C_g/\%$	$Q_g/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$
1	7,14, 21,28	120	10	10	30
2	14	90,120, 150,180	10	10	30
3	14	120	5,10, 15,20	5	30
4	14	120	10	5,10, 15,20	30
5	14	120	10	10	20,30, 40,50

2.4 性能参数

实验研究较多采用脱碳效率和气相总体积传质系数作为评价吸收设备脱除烟气 CO₂ 的性能参数^[5-6,11,17]. 脱碳效率根据惰性气体物料衡算可表示为

$$\eta = \frac{C_i - C_o}{C_i(1 - C_o)} \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_i 为入口气体 CO₂ 体积分数; C_o 为出口气体 CO₂ 体积分数.

根据双膜理论,化学吸收 CO₂ 的总体积传质速率

$$N = K_g a P (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*)$$

由物料平衡建立化学吸收基础方程^[18]

$$K_g a P (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^*) dZ = G d\left(\frac{C_{\text{CO}_2}}{1 - C_{\text{CO}_2}}\right) \quad (5)$$

式中: K_g 为气相总传质系数; a 为单位体积的气液界面面积; $K_g a$ 为总体积传质系数; P 为气相绝对压力; C_{CO_2} 为 CO₂ 在模拟烟气中的摩尔分数; $C_{\text{CO}_2}^*$ 为与液相主体中 CO₂ 成相平衡的气相中 CO₂ 的摩尔分数; Z 为塔高; G 为惰性气体的流速.

乙醇胺和二乙醇胺吸收 CO₂ 的反应是快速反应,因此,可以认为 $C_{\text{CO}_2}^* = 0$,将式(5)积分整理得气相总体积传质系数的表达式为

$$K_g a = \frac{G}{ZP} \ln \left[\frac{C_i(1 - C_o)}{C_o(1 - C_i)} \right] \quad (6)$$

3 实验结果与讨论

3.1 吸收剂质量分数的影响

脱碳效率和总体积传质系数随着吸收剂质量分

数变化的关系如图4所示. 实验操作条件如工况1所示(见表1). 由图4(a)可见, MEA的脱碳效率和总体积传质系数比DEA的高. 脱碳效率和总体积传质系数随着吸收剂质量分数的提高均增加. 吸收剂质量分数从7%增至21%时, 脱碳效率显著增大. MEA脱碳效率增加了10%, DEA脱碳效率增加了29.4%. 这是因为提高吸收剂质量分数, 增加了气液界面中与 CO_2 反应的活性醇胺分子的数量, 提高了化学增强因子, 液相分传质系数提高, 从而提高了总体积传质系数和脱碳效率. 当吸收剂质量分数从21%增至28%时, 脱碳效率增加不明显. 此时, 液侧的反应进行得比较彻底, 再增加吸收剂质量分数, 液侧传质阻力降低较小. 而且吸收剂质量分数的提高增加了溶液的粘度, 影响了吸收产物在液相中的扩散速度. 图4(b)中选取了直流进气吸收设备胺法脱除 CO_2 的传质系数进行比较, 其中, 直流喷雾塔的传质系数是根据文献中脱碳效率计算所得. 在相近的吸收剂质量分数范围内, MEA直流喷淋(喷雾)脱除 CO_2 的总体积传质系数低于本文旋流气液多级接触的传质系数. 其中, 牛振祺的模拟烟气 CO_2 体积分数为15%, 流量为7.6 L/min; 吸收剂流量为10.8 L/h, 吸收剂质量分数为5%~40%, 反应温度为28℃^[12]. Kuntz的模拟烟气 CO_2 体积分数为15%, 流速为382 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 吸收剂流速为1.9 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 吸收剂浓度为3~7 mol/L, 反应为常温^[11].

3.2 吸收剂流量的影响

脱碳效率和总体积传质系数随吸收剂流量变化的关系如图5所示. 实验操作条件如工况2所示. 由图5(a)可见, 吸收剂流量增加, MEA和DEA的脱碳效率和总体积传质系数升高, 随后逐渐趋于平稳. 吸收剂流量从90 L/h增至150 L/h时, MEA脱碳效率增加了7.1%, DEA的脱碳效率增加了25.7%. 吸收剂流量从150 L/h增至180 L/h时, MEA的脱碳效率增加了0.6%, DEA的脱碳效率增加了2.5%. 首先, 吸收剂流量增加使喷淋塔液滴粒径更细, 增加了单位体积内液滴表面积和气液有效界面面积, 增强了传质; 其次, 流量增加使液相流速加快, 液相边界层厚度和液相传质阻力降低, 从而增加了总体积传质系数. 吸收剂流量增加使得液相中的活性吸收剂分子得到及时更新, 气液两相界面具有较高的吸收剂浓度, 吸收产物能被吸收剂快速带走, 提高了脱碳效率. 图5(b)中对比了塔截面单位面积吸收剂流量约为本实验2倍的直流喷淋塔的传质系数.

V_L 为吸收剂流速. 在低的吸收剂喷淋流速下, 旋流多级喷淋具有较高的总体积传质系数. 其中, Kuntz的模拟烟气 CO_2 体积分数为15%, 流速为382 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 吸收剂浓度为5 mol/L, 流速为1.9~4.58 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 反应为常温^[11].

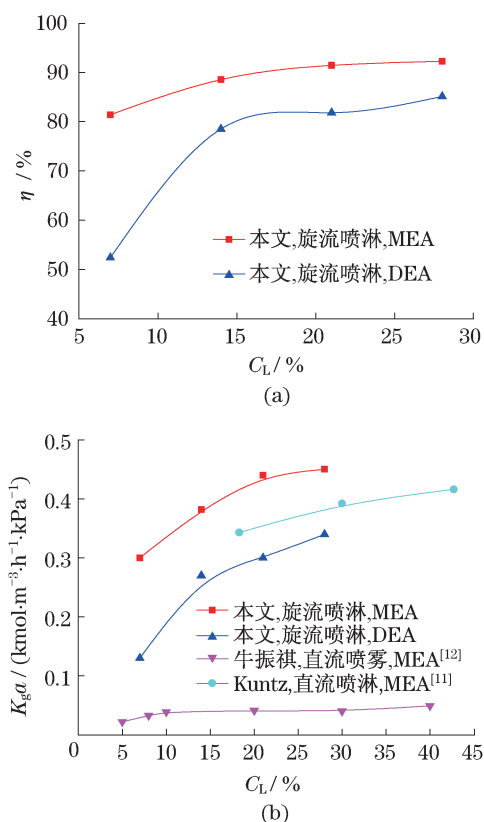


图4 吸收剂质量分数对于脱碳效率和传质系数的影响

Fig.4 Effect of the absorbent mass fraction on efficiency and mass transfer coefficient

3.3 烟气中 CO_2 体积分数的影响

脱碳效率和总体积传质系数随烟气中 CO_2 体积分数变化的关系如图6所示. 实验操作条件如工况3所示. 由图6(a)可见, CO_2 体积分数增加, 脱碳效率稍有升高后逐渐降低, 总体积传质系数不断降低. CO_2 体积分数对MEA脱碳效率的影响弱于对DEA的影响. CO_2 体积分数从5%增至20%时, MEA的脱碳效率降低了5.1%, DEA的脱碳效率降低了18.5%. CO_2 体积分数的增加可以提高 CO_2 的溶解度, 但是, 在吸收剂浓度和流量一定的情况下, 液膜内吸收剂的 CO_2 吸收容量恒定, 此时随着 CO_2 分压升高, 溶液化学吸收趋于饱和. 根据双膜理论, CO_2 体积分数的提高导致气相边界层增厚, 增大了气相边界层阻力, 降低了总体积传质系数^[19]. 图6(b)中对比了MEA直流喷淋(喷雾)脱除相同 CO_2 体积分数

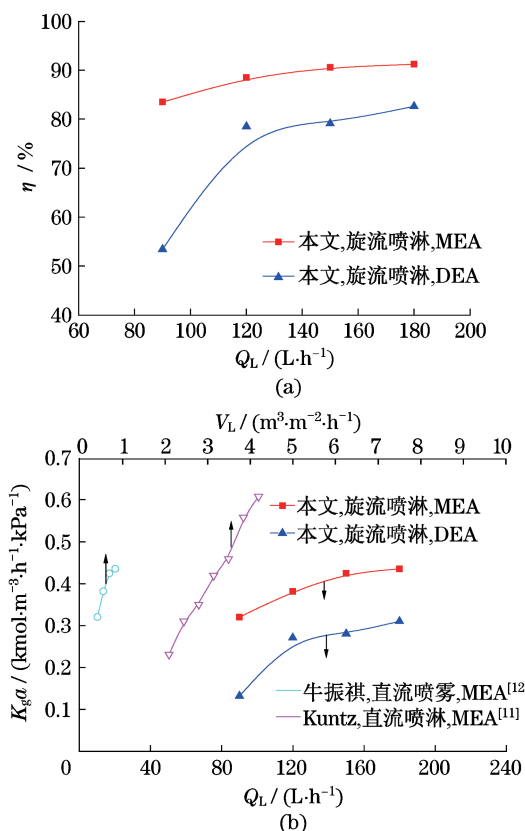


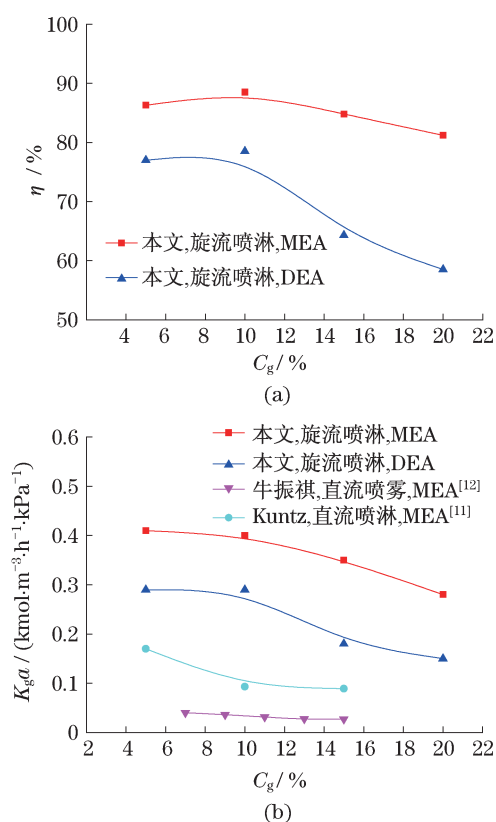
图5 吸收剂流量对于脱碳效率和传质系数的影响

Fig.5 Effect of the absorbent flow rate on efficiency and mass transfer coefficient

烟气的总体积传质系数,可以看出,在脱除高 CO₂ 体积分数的烟气时,旋流喷淋具有较好的传质性能. DEA 旋流喷淋脱除 CO₂ 的总体积传质系数高于填料塔的总体积传质系数. 其中,牛振祺的模拟烟气 CO₂ 体积分数为 7%~15%,流量为 7.6 L/min;吸收剂流量为 10.8 L/h,吸收剂质量分数为 5%,反应温度为 32 °C^[12]. Kuntz 的模拟烟气 CO₂ 体积分数为 5%~15%,流速为 764 m³/(m²·h);吸收剂流速为 1.53 m³/(m²·h),吸收剂浓度为 5 mol/L,反应温度为常温^[11].

3.4 烟气流量的影响

脱碳效率和总体积传质系数随烟气流量变化的关系如图 7 所示(见下页). 实验操作条件如工况 4 所示. 由图 7(a)可见,随着烟气流量的增加,MEA 和 DEA 的脱碳效率迅速减小,总体积传质系数不断增加. 这是因为烟气流量增加,提高了烟气流速,使其在塔内的停留时间变短,气液接触时间减小. CO₂ 没来得及充分扩散和吸收就被带走,从而降低了 CO₂ 脱碳效率. 气体流量增加,使气体流速加快,气液界面传质阻力减小,从而提高了总体积传质系数. 因此,在确定烟气流量时,应根据吸收塔尺寸充分考虑

图6 CO₂ 体积分数对于脱碳效率和传质系数的影响Fig.6 Effect of the CO₂ volume fraction on efficiency and mass transfer coefficient

传质和停留时间的综合影响. 图 7(b)中对比了塔截面单位面积烟气流量相似的直流喷淋(喷雾)的总体积传质系数. V_g 为烟气流速. 其中,本文的烟气旋流接触反应器具有高的总体积传质系数,旋流增加了气相湍流强度,旋流湍动流场的剪切作用可使液相形成更细的液滴和更薄的边界层. 根据双模理论,气液间的传质阻力减小,从而强化了气液间的传质. 其中,牛振祺的模拟烟气 CO₂ 体积分数为 15%,流量为 7.6~32.8 L/min;吸收剂流量为 9.6 L/h,吸收剂质量分数为 20%,反应温度为 28 °C^[12]. Kuntz 的模拟烟气 CO₂ 体积分数为 15%,流速为 153.7~748.5 m³/(m²·h);吸收剂流速为 1.53 m³/(m²·h),吸收剂浓度为 5 mol/L,反应温度为常温^[11].

3.5 反应温度的影响

脱碳效率和总体积传质系数随反应温度变化的关系如图 8 所示(见下页). 实验中反应温度变化范围为 20~50 °C,其他操作条件如工况 5 所示. 由图 8(a)可见,相同的温度下,MEA 的脱碳效率和总体积传质系数比 DEA 的高. 随着温度的升高,脱碳效率和总体积传质系数均增大. 温度升高,有利于增大

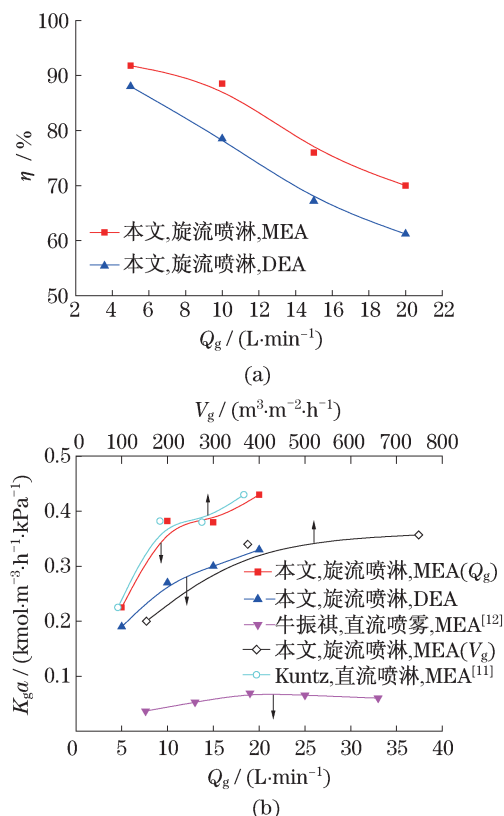


图7 烟气流量对于脱碳效率和传质系数的影响

Fig.7 Effect of the fuel gas flow rate on efficiency and mass transfer coefficient

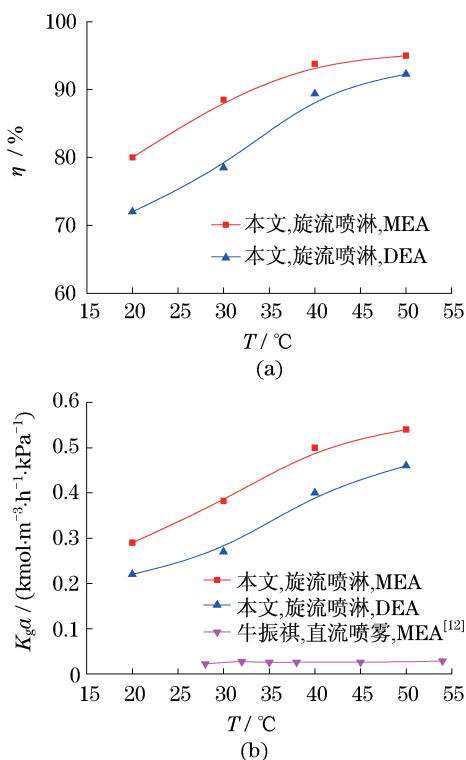


图8 反应温度对于脱碳效率和传质系数的影响

Fig.8 Effect of the absorbent temperature on efficiency and mass transfer coefficient

醇胺的扩散系数,提高反应速率,从而提高脱碳效率.但是,随着温度的继续升高,气体的溶解度会降低^[20],溶质解吸会抵消部分影响.通过与直流喷雾脱除 CO₂ 的总体积传质系数的对比可见如图 8(b),在相同温度条件下,旋流气液多级接触吸收具有高的总体积传质系数.其中,牛振祺的模拟烟气 CO₂ 体积分数为 15%,流量为 7.6 L/min;吸收剂流量为 10.8 L/h,吸收剂质量分数为 5%,反应温度为 28~54 °C^[12].

4 结 论

通过实验研究与数据的对比分析,可以得到以下结论:

a. 对于喷淋吸收塔,旋流逆向多级喷淋接触的方式可以有效增加气体旋流强度,同时增强液滴喷淋的均匀性,减小末端液滴凝并的机率,其在醇胺-CO₂ 反应系统中的传质性能优于直流喷淋反应系统.

b. 在相同实验操作条件下,基于醇胺法的强旋湍流气液吸收烟气 CO₂, MEA 吸收剂的分离效率和传质性能明显优于 DEA 吸收剂的.实验中, MEA 的最高脱碳效率为 95%,其对应的气相总体积传质系数为 0.56 kmol/(m³·h·kPa); DEA 的最高脱碳效率为 92.5%,气相总体积传质系数为 0.48 kmol/(m³·h·kPa).

c. 醇胺溶液旋流喷淋吸收烟气 CO₂ 的脱碳效率受实验操作条件的影响.脱碳效率随着吸收剂质量分数、吸收剂流量和反应温度的增加而提高,随着进口烟气 CO₂ 体积分数和烟气流量的增加而降低.烟气流量为一个特殊的影响因素.从传质动力学的角度而言,增加烟气流量可以提高气体的切向旋流速度和轴向排出速度,增加湍流强度,强化气液传质.但从实际情况来看,增加流量会缩短烟气在塔内的停留时间,降低设备整体的脱碳效率.因此,在实际应用中应综合考虑对传质系数与停留时间的影响来确定烟气流量.

参考文献:

- [1] 高凤玲,崔国民,陶乐仁,等.地表温度时空差异对温室效应影响的误差分析[J].上海理工大学学报,2014,36(2):158-162.
- [2] Wang M, Lawal A, Stephenson P, et al. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(9): 1609-1624.
- [3] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO₂ capture [J]. Science, 2009, 325(5948): 1652-1654.

(下转第 37 页)

- analysis; theory and practice [M]. Burlington: Elsevier, 2004.
- [3] Attardi L, Guida M, Pulcini G. A mixed-Weibull regression model for the analysis of automotive warranty data[J]. Reliability Engineering and System Safety, 2005, 87(2): 265–273.
- [4] 长春汽车研究所第五研究室疲劳强度组. 解放牌 CA10B 型汽车前轴、转向节工作载荷谱的测定[J]. 汽车技术, 1978, (2): 40–46.
- [5] 顾柏良, 鲁三才, Fischer G, 等. 在中国使用条件下汽车零部件设计谱和试验谱的确定[J]. 汽车工程, 1996, 18(2): 65–71.
- [6] 王德俊, 平安, 徐灏. 疲劳载荷谱编制准则[J]. 机械强度, 1993, 15(4): 37–40.
- [7] 高镇同, 熊骏江. 疲劳可靠性[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2000.
- [8] Zheng S L, Lu X. Lightweight design of vehicle components based on strengthening effects of low-amplitude loads below fatigue limit [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2012, 35(3): 269–277.
- [9] 郑松林, 邵晨, 卢曦. 汽车传动系齿轮低载强化的临界载荷研究[J]. 汽车工程, 2006, 28(5): 468–470.
- [10] 方晶, 郑松林, 冯金芝, 等. 汽车制动硬管随机振动环境的模拟与分析[J]. 上海理工大学学报, 2015, 37(3): 257–262, 268.
- [11] 王志福, 张承宁. 电动汽车电驱动理论与设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [12] 余卓平, 冯源, 熊璐. 分布式驱动电动汽车动力学控制发展现状综述[J]. 机械工程学报, 2013, 49(8): 105–114.
- [13] 陈辛波, 刘浩, 余卓平, 等. 具有动力切换装置的定轴齿轮减速式轮内驱动装置: 中国, CN202264634U[P]. 2015–09–16.
- [14] 杜爱民, 步曦, 陈礼璠. 上海市车辆实际运行工况的调查与分析[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(1): 52–57.
- [15] Sonsino C M. Fatigue testing under variable amplitude loading[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29(6): 1080–1089.
- [16] 赵少汴. 常用累积损伤理论疲劳寿命估计计算精度的试验研究[J]. 机械强度, 2000, 22(3): 206–209.
- [17] 卢曦, 徐艳. 典型表面工艺强化对材料强度特性的影响[J]. 上海理工大学学报, 2013, 35(2): 183–186.
- (编辑: 石 瑛)

(上接第 30 页)

- [4] Galindo P, Schäffer A, Brechtel K, et al. Experimental research on the performance of CO₂-loaded solutions of MEA and DEA at regeneration conditions[J]. Fuel, 2012, 101: 2–8.
- [5] Lin C C, Lina Y H, Tan C S. Evaluation of alkanolamine solutions for carbon dioxide removal in cross-flow rotating packed beds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 344–351.
- [6] 翁棣, 唐先进, 乔少华, 等. 旋流板塔吸收处理废气实验研究[J]. 实验技术与管理, 2006, 23(3): 25–28.
- [7] Javed K H, Mahmud T, Purba E. Enhancement of mass transfer in a spray tower using swirling gas flow [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(6): 465–477.
- [8] Javed K H, Mahmud T, Purba E. The CO₂ capture performance of a high-intensity vortex spray scrubber[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 448–456.
- [9] 李荫堂, 李安平, 王双, 等. 烟气脱硫喷淋塔气体旋流实验研究[J]. 环境技术, 2005, 23(1): 25–28.
- [10] 李正兴, 袁惠新, 曹仲文. 静态超重力器(旋流器)中吸收过程研究[J]. 煤矿机械, 2006, 27(1): 24–26.
- [11] Kuntz J, Aroonwilas A. Mass-transfer efficiency of a spray column for CO₂ capture by MEA [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 205–209.
- [12] 牛振祺, 郭印诚, 林文漪. 一乙醇胺喷雾吸收烟气中 CO₂ 的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(32): 41–45.
- [13] Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown [J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(24): 6795–6803.
- [14] Kothandaraman A. Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study [D]. India: Massachusetts Institute of Technology, 2010, 24: 263.
- [15] Danckwerts P V. The reaction of CO₂ with ethanolamines [J]. Chemical Engineering Science, 1979, 34(4): 443–446.
- [16] 吴开奇, 袁益超, 黄燕, 等. 弹簧喷嘴雾化性能试验研究[J]. 上海理工大学学报, 2014, 36(3): 255–259.
- [17] 朱玲, 於俊杰, 刘世鹏. 反应条件对 DEA 吸收 CO₂ 的影响研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2012, 25(1): 1–7.
- [18] 曾庆, 郭印诚, 牛振祺, 等. 氨水细喷雾吸收 CO₂ 的体积总传质系数[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(2): 45–50.
- [19] 叶向群, 孙亮, 张林, 等. 中空纤维膜基吸收法脱除空气中二氧化碳的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(3): 237–242.
- [20] 李小康, 刘应书, 张辉, 等. DEA 复配水溶液二氧化碳溶解度的测定实验[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 769–773.
- (编辑: 石 瑛)