

文章编号:1008-1542(2023)04-0374-10

CY-700 型填料塔中乙醇胺水溶液捕集 CO₂ 性能研究

崔广毅, 申淑锋

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 为了提高填料塔的传质性能, 对比研究新型 CO₂ 吸收剂, 在 CY-700 型不锈钢规整填料中试吸收和解吸塔内, 研究了不同操作条件下乙醇胺 (MEA) 水溶液吸收 CO₂ 的总体积传质系数 $K_G a_v$ 和捕集率, 并对连续捕集 CO₂ 工艺的再生能耗进行了分析。结果表明, $K_G a_v$ 随液体流量的增大而增大, 随溶液 CO₂ 负载和 CO₂ 分压的增大而减小, 但是气体流量的增加对 $K_G a_v$ 有不利影响; 中试连续循环运行结果表明, 液气比和塔顶溶剂回流量对体系操作循环负载和再生能耗均有较大影响, 在目标 CO₂ 吸收率 $\geq 90\%$ 、吸收剂流量为 5 L/h、气体流量为 0.48 m³/h 的操作条件下, 捕集 CO₂ 再生能耗约为 8.5 MJ/kg, 循环负载约为 0.67 mol/kg。研究结果验证了装置运行的稳定性和可重复性, CY-700 填料塔的传质性能较好, 为下一阶段探索新型贫水有机胺吸收剂捕集 CO₂ 的性能提供重要的对比参考数据。

关键词: 吸收; CO₂ 捕集; 填料塔; 乙醇胺; 传质性能; 再生能耗

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: A

DOI: 10.7535/hbkd.2023yx04006

Pilot test of CO₂ capture performance of aqueous MEA in packed columns with CY-700 structured packing

CUI Guangyi, SHEN Shufeng

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: In order to improve the mass transfer performance of packed column and investigate comparatively different absorbents, a monoethanolamine (MEA)-based lab pilot plant with CO₂ absorption and desorption packed columns with CY-700 structured packings was built. The volumetric mass transfer coefficient ($K_G a_v$) and CO₂ capture rate of monoethanolamine (MEA) aqueous solution absorbing CO₂ under different operating conditions were investigated, and the regeneration energy

收稿日期: 2023-05-25; 修回日期: 2023-08-02; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省硕士在读研究生创新能力培养资助项目 (CXZZSS2023094); 河北省科技厅重点研发计划 (21373703D)

第一作者简介: 崔广毅 (1999—), 男, 福建南平人, 硕士研究生, 主要从事化学吸收法捕集 CO₂ 方面的研究。

通信作者: 申淑锋教授。E-mail: sfshen@hebust.edu.cn

崔广毅, 申淑锋. CY-700 型填料塔中乙醇胺水溶液捕集 CO₂ 性能研究 [J]. 河北科技大学学报, 2023, 44(4): 374-383.

CUI Guangyi, SHEN Shufeng. Pilot test of CO₂ capture performance of aqueous MEA in packed columns with CY-700 structured packing [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2023, 44(4): 374-383.

consumption was also evaluated. The results show that K_{Ga_v} increases with the increasing liquid flow rate and decreases with the increase of lean CO₂ loading and CO₂ partial pressure. However, the increasing gas flow rate has negative effect on K_{Ga_v} . Liquid-to-gas ratios and reflux rate of condensate back to the desorber have significant effect on the working cyclic capacity and regeneration energy. Specifically, under the conditions with CO₂ capture rate $\geq 90\%$, 5 L/h liquid flow rate and 0.48 m³/h gas flow rate, the regeneration energy and the cyclic capacity were about 8.5 MJ/kg CO₂ and 0.67 mol/kg respectively. The findings verify the stability and repeatability of the CO₂ capture pilot plant, and the good mass transfer performance of CY-700 packing, which also provide important comparative reference data of the baseline solvent for comparison with novel water-lean amine-based absorbents in the next step of work.

Keywords: absorption; CO₂ capture; packed column; monoethanolamine; mass transfer performance; regeneration energy consumption

国际能源署(IEA)指出,到 2030 年,化石燃煤、石油和天然气在能源结构上仍将占据主导地位^[1],CO₂ 作为主要的温室气体,控制碳排放至关重要。中国政府承诺争取在 2060 年前实现碳中和目标。CO₂ 捕集、利用和封存(CCUS)被认为是众多减排技术路线中最为有效的手段^[2],其中,使用有机胺类溶剂(如乙醇胺(MEA))燃烧后捕获 CO₂ 是目前最成熟的技术方法,但面临的关键瓶颈是碳捕集能耗和成本过高,开发新一代低能耗碳捕集技术是目前研究和示范的热点方向。

填料塔是燃烧后 CO₂ 捕集应用的重要气液传质设备,具有处理能力大、操作弹性大等优点^[3]。不同填料类型对传质分离性能有重要影响,针对吸收剂的性质优化填料类型将有利于改善捕集效果。目前,人们基于 MEA 水溶液体系已开展了大量研究工作,针对 DX^[4-6]和 Dixon 环^[7]、拉西环^[8]、鲍尔环^[9]等填料中的传质性能进行了报道。为了获得较高的 CO₂ 吸收能力和较低的再生能耗,在 DX 填料塔中也考察了混合胺如 MEA 和 N,N-二乙基乙醇胺^[10]、N,N-二甲基乙醇胺^[11]、1-二甲基氨基-2-丙醇^[12]的传质效果。另外,一些研究人员在 MEA 水溶液中加入不同溶剂(如甲醇、环丁砜、甘油等),分别在鲍尔环、Dixon 环和拉西环等填料塔中进行了对比研究,发现加入有机溶剂能大幅提高传质系数和 CO₂ 吸收率^[13-15]。相对于流体在散装填料中分布不均,易产生沟流、放大效应显著等不良影响,规整填料具有气液分布较均匀、压降低、通量大等优势,能明显提高传质性能。AROONWILAS 等^[16]对比考察了一些吸收剂在不同填料中的传质性能,发现 Gem-pak 4A 规整填料的传质系数约为相同实验条件下鲍尔环和 IMTP 散装填料的 2 倍。GAO 等^[17]分别在 Sulzer BX500, Mellapale Y500 和鲍尔环 16×16 填料中研究 MAE-甲醇吸收剂对 CO₂ 的吸收性能,发现 Sulzer BX500 规整填料的传质效果较好。

如图 1 所示,CY-700 填料属于金属丝网波纹规整填料,具有良好的可润性、比表面积和空隙率大、理论板数高、操作弹性大等特点,有利于在实验室中试规模的填料中对比吸收剂捕集效果。目前第 1 代吸收剂 MEA 水溶液仍然是开发新型吸收剂和技术对比标准,但有关其在 CY-700 填料中 CO₂ 传质性能的研究报道较少。本文在 CY-700 规整填料塔中研究了 30% (质量分数,下同) MEA 水溶液吸收 CO₂ 的传质性能,评估其在连续吸收-解吸操作下捕集 CO₂ 的循环容量和再生能耗,为下一阶段考察新型贫水有机胺吸收剂在该填料中的 CO₂ 传质和捕集性能提供重要的对比数据。

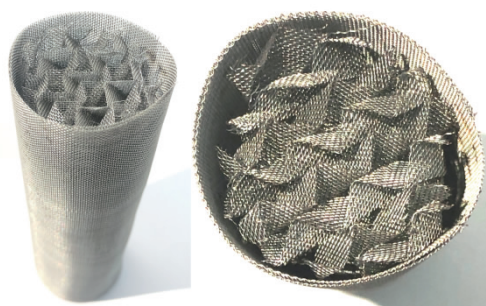


图 1 CY-700 不锈钢丝网波纹规整填料
Fig.1 CY-700 stainless steel wire mesh corrugated structured packing

1 实验部分

1.1 试剂和材料

乙醇胺(MEA,分析纯,纯度 99%),购自上海麦克林生化科技股份有限公司;水,由实验室纯水机(Merck-Millipore Aquelix 5)生产;硫酸(优级纯,纯度 98%),购自天津科密欧化学试剂有限公司;N₂($\geq 99.5\%$),由 PSA 制氮系统制备(石家庄东创空分公司);高纯 CO₂(纯度 99.99%)和标准气体(19.90% CO₂ 与 N₂ 平衡),购自石家庄西三教制氧站。采用质量法配置 30% MEA 水溶液用于实验测试研究,系统吸收剂的总体积约为 20 L。

1.2 CO₂ 捕集性能评价装置

吸收剂碳捕集性能评价系统为实验室自主设计,主要由吸收塔、解吸塔、流量控制单元、温度控制单元、气体分析单元、电能测量单元等组成,其中塔内均安装 15 节高为 100 mm 的 CY-700 规整填料,材料参数由浙江嘉兴旭东化工填料公司提供(见表 1)。装置中容器和管路的材质为 316L 不锈钢,填料塔外壁均安装保温层来减少热损失。该系统使用远程 PLC 终端控制,能实时检测工艺流程及参数。表 2 是主要的设备规格和操作条件。

表 1 CY-700 规整填料的几何特性参数

Tab.1 Geometric characteristic parameters of CY-700 structured packing

参数	数值
比表面积/(m ² ·m ⁻³)	700
峰高/mm	4.3
波纹倾角/(°)	45
空隙率/%	87
压降/(kPa·m ⁻¹)	0.45~0.65
1 m 理论板数	8~10
干填料 F 因子	1.3~2.4

注:填料参数的来源由厂家提供。

表 2 填料塔的设备规格和操作条件范围

Tab.2 Equipment specifications for packed columns and the range of operating conditions

项目	参数	范围/规格
吸收塔	填料	CY-700, 规整
	内径/mm	32
	填料高度/mm	1 500
	操作温度/°C	20~60
再生塔	填料	CY-700, 规整
	内径/mm	32
	填料高度/mm	1 500
	操作温度/°C	80~140
操作条件	操作压力/kPa	100~110
	CO ₂ 进口浓度/%	8~20
	贫液进料温度/°C	40.0±1.5
	贫液 CO ₂ 负载/(mol·kg ⁻¹)	1.00~1.30
	富液进料温度/°C	95.0±1.5
	再生塔底温度/°C	105.0±1.0
	混气体流量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.48~0.60
	液体流量/(L·h ⁻¹)	2.0~10.0
	液气比	3.0~8.5

图 2 为该评价装置的工艺流程示意图。N₂ 和 CO₂ 混合气模拟经过脱硫、脱硝后的电厂烟道气,流量由质量流量计控制(N₂: 0~10 L/min, CO₂: 0~5 L/min,北京七星华创流量计有限公司提供),在缓冲罐混合后经 CO₂ 红外分析仪(GXH-3011N,量程 0~20%,北京华云分析仪器研究所提供)测定浓度,加热到一定温度后进入吸收塔底部。原料储

罐的吸收剂由变频泵控制一定液体流量,经预热器后进入吸收塔顶部。塔内上升的混合气与润湿填料的吸收剂逆流接触传质,大部分 CO₂ 由气相转移到液相中。离开塔顶的尾气经深冷和气液分离器后,采用 CO₂ 分析仪(量程 0~20%)检测浓度,测量流量后排出系统。吸收 CO₂ 后的富液由塔底经泵控制排出,预热到一定温度后进入解吸塔顶部。再生塔塔釜采用电加热的方式提供热量,电能消耗由智能电力监控表(SMT08E-M3,精度:0.001 kW·h,北京斯达森电器有限公司提供)计量,富液在塔内高温再生释放出 CO₂。再生后的溶液经冷凝器降温后泵入吸收剂储罐,塔顶气相经冷凝冷却后,冷凝液回流至塔内,气体经深冷后由 CO₂ 分析仪(量程 0~100%)测定 CO₂ 浓度和流量后排出系统。图 2 流程图中标记了主要的液体取样点(A*/S*)和系统测温点(T*)。

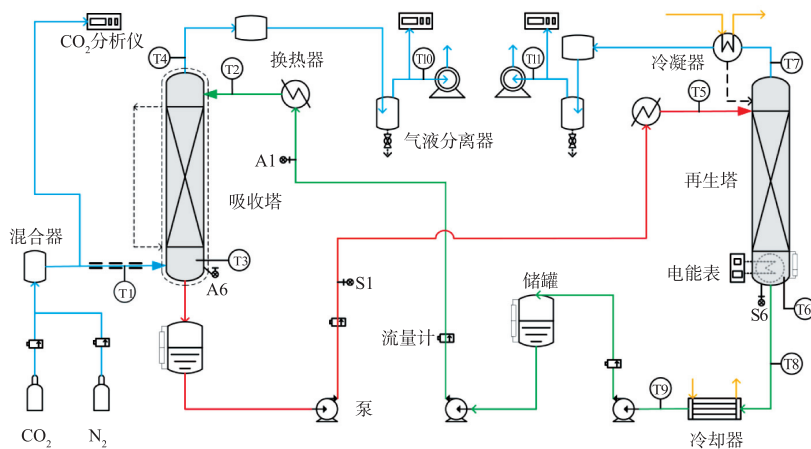


图 2 CO₂ 吸收剂捕集性能评价装置的工艺流程示意图

Fig.2 Process flow diagram of CO₂ capture pilot plant for performance evaluation of absorbents

1.3 评价方法

吸收剂中CO₂负载(α)定义为1 kg无负载溶液含有CO₂的物质的量, mol/kg。其测定利用酸碱反应原理,在装置中将一定浓度的稀硫酸滴加到称重的样品中计量释放CO₂的体积,计算公式如式(1)所示^[18-19]。循环负载定义为吸收后与吸收前溶液负载之差。本实验在常压下操作,气体按理想气体处理。

$$\alpha = \frac{n}{m_s} = \frac{PV}{RTm_s}, \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{cyc}} = \alpha_{\text{rich}} - \alpha_{\text{lean}}. \quad (2)$$

式中: P 是测定时的大气压力, kPa; V 是溶液中释放出的CO₂气体体积, mL; R 是气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 是测量时的室温, K; m_s 是无负载的溶液质量(称取的样品质量与所含CO₂质量的差), kg; α_{rich} 是吸收后富液负载; α_{lean} 是吸收前贫液负载; α_{cyc} 是溶液的循环负载。

CO₂吸收率(η)定义为被溶液吸收的CO₂摩尔量占进塔混合气中CO₂总摩尔量的百分数:

$$Y = \frac{y}{1-y}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{Y_{\text{in}} - Y_{\text{out}}}{Y_{\text{out}}} \times 100\%. \quad (4)$$

式中: y 是混合气中CO₂的摩尔分数; Y 是指CO₂与N₂的物质的量比; Y_{in} , Y_{out} 分别是进塔气和尾气的物质的量比。

在逆流接触的填料塔中任意横截面取 dh 的微元高度,采用气相浓度差为推动力的总传质速率方程,由物料平衡关系式转换后可得:

$$dh = \frac{G_B}{K_G a_v P} \frac{dY}{(y - y^*)}. \quad (5)$$

混合气中惰性气体(N₂)的摩尔分数基本维持在80%以上,假设在吸收过程中总流量沿塔高的变化很小,且吸收剂含量充足,可认为总体积传质系数($K_G a_v$)不发生显著变化。MEA吸收CO₂为快速反应,根据该体系的气液平衡文献数据^[20],沿塔液相主体相平衡的气相CO₂浓度(体积分数,下同) y^* 与气相主体浓度 y 相比可近似忽略,积分整理后得到 $K_G a_v$ 。

$$K_G a_v = \frac{G_B}{Ph} \left[\ln \frac{Y_{\text{in}}}{Y_{\text{out}}} + (Y_{\text{in}} - Y_{\text{out}}) \right]. \quad (6)$$

式中: G_B 是惰性气体流量, kmol/(m²·h); K_G 是气相总传质系数, kmol/(m²·h·kPa); P 是系统压力, kPa; a_v 是有效气液界面面积, m²/m³; y^* 是与液相平衡的气相摩尔分数; h 是填料塔有效高度, m。

再生能耗(Q)定义为在一定再生条件下富液释放出单位质量CO₂所需的热量,单位为MJ/kg。实验中根据系统在一段稳定运行时间内的解吸塔釜耗电总量 W_{reb} (kW·h)与CO₂解吸总质量 m (kg)的比值作为计算标准,其中电热转换系数按100%计算。

$$Q = \frac{3.6 \times 10^6 W_{\text{reb}}}{m}. \quad (7)$$

2 结果与讨论

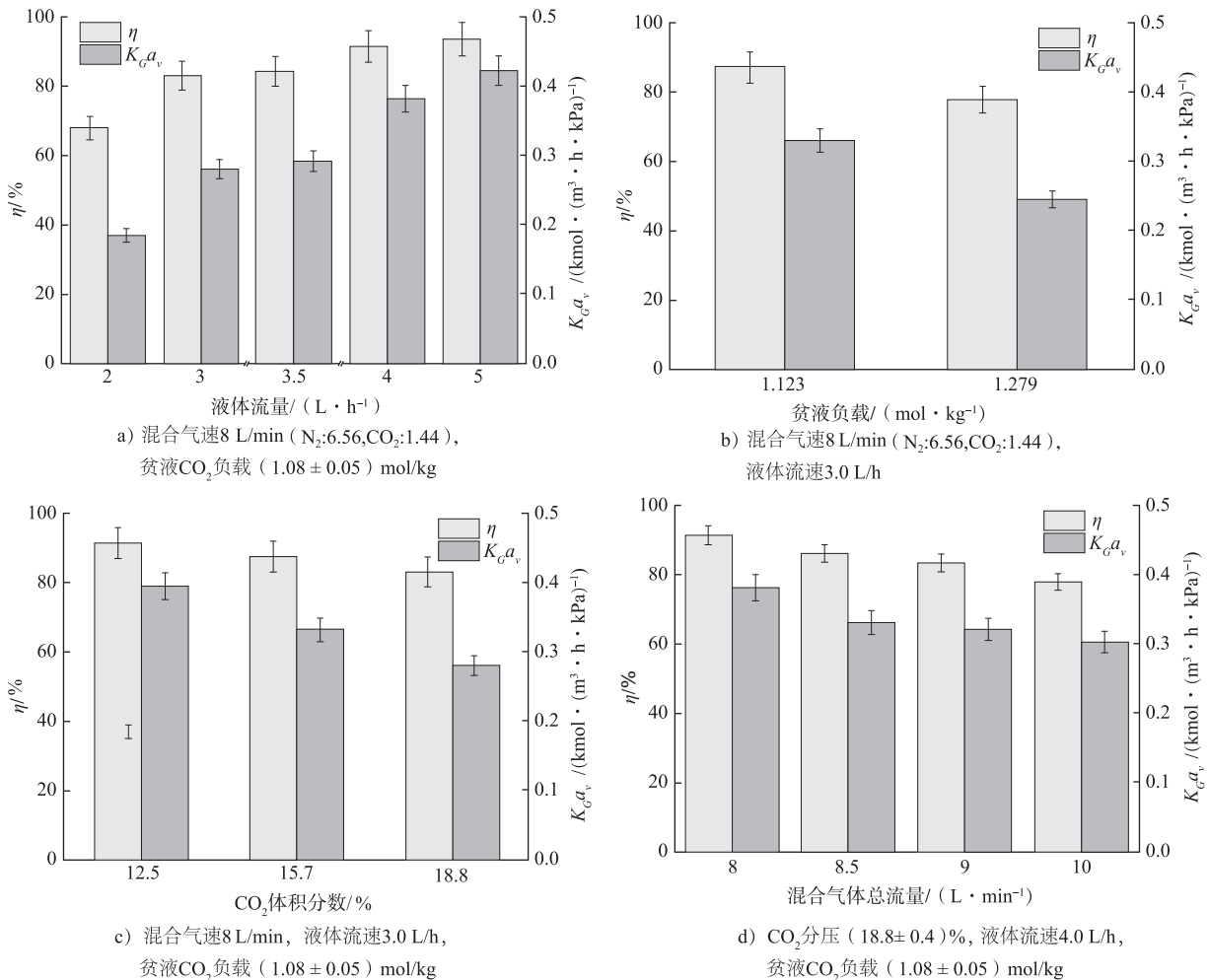
2.1 填料塔操作条件对30% MEA吸收CO₂传质性能的影响

为了提供具有对比参考价值的中试数据,本实验规定了基本条件:吸收剂为传统质量分数30% MEA水溶液,气/液入塔温度均为40℃。在此基础上考察了CY-700填料塔中液体流速2~5 L/h、贫液CO₂负载1.000~1.400 mol/kg、混合气流速8.0~10.0 L/min以及CO₂体积分数12%~20%等处理条件下,各因素变量对CO₂吸收率 η 和 $K_G a_v$ 的影响。编号1—编号15批次吸收实验结果列于表3,各因素对吸收传质影响效果见图3。其中 $K_G a_v$ 的范围为0.17~0.53 kmol/(m³·h·kPa),与文献报道的MEA水溶液在其他填料中的 $K_G a_v$ 如DX^[6](0.07~3.59), Dixon环^[7](0.26~0.40)、拉西环^[8](0.08~0.59)、鲍尔环^[9](0.60~2.42)有所差别,主要是由于吸收剂浓度、填料塔高度以及惰性气速的不同所致。

表3 吸收实验的主要操作条件和结果

Tab.3 Main operating conditions and results of absorption experiments

实验 编号	气体流量/ (L · min ⁻¹)			液体 流量/ (L · h ⁻¹)	液气比	贫液负载/ (mol · kg ⁻¹)	富液负载/ (mol · kg ⁻¹)	循环负载/ (mol · kg ⁻¹)	进口 浓度/ %	出口 浓度/ %	吸收 率/ %	总体积 传质系数/ (kmol · (m ³ · h · kPa) ⁻¹)
	N ₂	CO ₂	总流量									
1	6.80	1.20	8.00	3.0	4.79	1.279	2.049	0.770	15.76	3.98	77.8	0.245
2	6.80	1.20	8.00	2.0	3.19	1.282	2.153	0.871	15.74	6.22	64.5	0.172
3	6.80	1.20	8.00	4.0	6.39	1.318	1.931	0.613	16.16	3.00	84.0	0.296
4	6.56	1.44	8.00	5.0	7.86	1.081	1.787	0.706	18.74	1.48	93.5	0.422
5	6.80	1.20	8.00	5.0	7.98	1.052	1.681	0.629	15.67	0.84	95.4	0.485
6	7.08	0.96	8.04	5.0	8.07	1.064	1.556	0.492	12.70	0.55	96.2	0.527
7	6.56	1.44	8.00	4.0	6.29	1.032	1.820	0.788	19.02	2.00	91.3	0.381
8	6.56	1.44	8.00	3.0	4.72	1.117	2.012	0.895	18.93	3.85	82.9	0.280
9	6.80	1.20	8.00	3.0	4.79	1.123	1.936	0.813	15.59	2.28	87.4	0.331
10	7.04	0.96	8.00	3.0	4.87	1.082	1.824	0.742	12.44	1.23	91.2	0.394
11	7.38	1.62	9.00	4.0	5.59	1.089	1.923	0.834	18.84	3.71	83.4	0.321
12	8.20	1.80	10.00	4.0	5.03	1.087	1.950	0.863	19.04	4.94	77.9	0.303
13	6.97	1.53	8.50	4.0	5.92	1.100	1.962	0.862	18.84	3.13	86.1	0.331
14	6.56	1.44	8.00	2.0	3.14	1.102	2.098	0.996	19.25	7.14	67.8	0.185
15	6.56	1.44	8.00	3.5	5.50	1.063	1.889	0.826	18.65	3.51	84.1	0.291

图3 CY-700 填料塔中操作条件对 MEA 水溶液吸收 CO₂ 的 η 和 $K_G a_v$ 的影响Fig.3 Effect of operating factors on η and $K_G a_v$ for CO₂ absorption using aqueous MEA in a CY-700 packed column

2.1.1 液体流量

固定操作条件:30% MEA,气/液入塔温度 40 °C,CY-700 填料塔中操作条件对 MEA 水溶液吸收 CO₂ 的 η 和 $K_G a_v$ 的影响如图 3 所示。根据第 4、第 7、第 8、第 14 和第 15 组这 5 组实验,发现 $K_G a_v$ 和 η 随着液体流量的增加而显著增加,将液体流量从 2.0 L/h 提高到 5.0 L/h,CO₂ 吸收率提高约 26%, $K_G a_v$ 从 0.185 增大至 0.422 kmol/(m³·h·kPa)。这主要是因为塔内液体流速提高,填料表面液膜更新速度变快,导致自由胺分子数增多,有助于吸收传质过程的进行;液体流量的增大使得填料层表面的流体湍动程度更加剧烈,促进了有效气液相界面 a_v 的增加,填料表面润湿更完全,液膜传质系数增大^[7,21]。同时发现液体流量增加时,塔底吸收富液的 CO₂ 负载降低,其对应的平衡气相分压降低,因而增加了塔底处及沿塔方向上气液传质的总推动力,增强了 CO₂ 吸收效果,CO₂ 吸收率显著提高。当液体流量提高到 4.0 L/h 时,CO₂ 吸收率超过 90%。

尽管增加液体流量有利于碳捕集效果,但当液体流量提高到一定程度时,填料表面液膜急剧增厚,易造成液泛现象。在本实验装置,当 MEA 流量达到 10.0 L/h 时,未出现压降急剧变化和液泛现象。另外,较高的液体流量需要泵提供更大的输送功率,这会提高系统的运行成本。

2.1.2 CO₂ 负载

贫液 CO₂ 负载是吸收过程的重要参数之一,通常由溶剂在再生塔中的再生效果决定。通过比较第 1 组和第 9 组负载相差较大的吸收贫液可知,当 CO₂ 负载从 1.12 mol/kg 增加到 1.28 mol/kg 时, $K_G a_v$ 和 η 均有下降趋势,结果如图 3 b)所示。CO₂ 负载大小反映了吸收剂中已反应的有机胺分子的比例,负载越大,表明溶液中能吸收 CO₂ 游离活性胺分子越少,不利于吸收反应过程。CO₂ 负载过高,还会导致气液两相间的传质驱动力变小,即使大幅提高液体流量也难以达到理想的脱除效果。

在全流程捕集工艺中,解吸塔需要更大的热负荷才能得到较低负载的贫液,但吸收剂再生能耗占总捕集能耗的主要部分,为 60%~80%^[22-24]。通常为满足吸收效果获得较低的负载(1.0~1.2 mol/kg),大规模示范项目 MEA 水溶液体系的再生能耗较高,一般在 3.2~5.0 GJ/t^[18-19]。因而开发低能耗的新型吸收剂、降低捕集成本是当前的研究热点。

2.1.3 混合气中 CO₂ 分压

增大 CO₂ 分压,气相内传质阻力减小,且增大了气液相间的传质推动力,总 CO₂ 吸收量将会增加。由双膜理论可知,MEA 溶液吸收 CO₂ 是液膜阻力控制的反应^[5,8],其中液膜主要由反应区和扩散区组成,气膜阻力的减小对 $K_G a_v$ 的影响不大。根据第 8、第 9 和第 10 组实验,当入口混合气中 CO₂ 体积分数从约 12.5%增大到 18.8%时,总 CO₂ 吸收量由 0.91 L/min 增加到 1.27 L/min,但 $K_G a_v$ 和 η 均呈逐渐降低趋势,如图 3 c)所示。因为在气液流量一定的情况下,CO₂ 分压的增大使得更多的 CO₂ 分子从气相主体移动至气液界面处,在界面反应区内消耗大量的活性游离 MEA 分子,从而界面反应膜内对 CO₂ 的反应速率变慢,因而导致 $K_G a_v$ 和 η 出现减小的趋势。

2.1.4 混合气体总流量

气体流量对 CO₂ 的传质性能影响复杂,不同体系受气体流量的影响不完全一致^[6,11,25]。理论上增大气体流速能够提高气相湍动程度,增加气膜传质系数、降低阻力对传质过程有利。从表 3 发现,增加气体总流量,可以提高单位时间内吸收剂对 CO₂ 的吸收量。根据第 7、第 11、第 12、第 13 组实验发现,在 8~10 L/min 的范围内, $K_G a_v$ 和 η 均随着气体流量的增大而略有降低,但下降幅度不如液体流量影响显著,如图 3 d)所示。这与混合气中 CO₂ 分压的影响类似,主要是因为 MEA 吸收 CO₂ 受液膜控制,提高气体流量对 $K_G a_v$ 和 η 的影响较小。相反,流量过大会缩短气体组分在填料塔内的停留时间,增加了持液量和填料表面液膜的厚度,导致表现的 $K_G a_v$ 降低。

2.2 CO₂ 吸收-解吸连续捕集工艺性能

为了获得不同工况下的连续运行数据,在符合吸收率大于 85%的基础实验条件下,将富液在解吸塔内进行不同控制参数下的连续再生,再生后的贫吸收液继续进入吸收塔以实现液体的循环。富液进入再生塔的温度与再生塔釜温差均保持约 10 °C^[18-19],运行期间解吸塔顶气相经冷却系统和气液分离工艺,冷凝液经流量测定后返回至塔内。为了获得不同循环工艺在稳态下的参数,总操作时间不低于 6 h,系统达到稳态所需时间约为 3 h,其中再生能耗计算取一定的稳定运行时间段,获取解吸塔釜耗电总量与 CO₂ 解吸总质量。不同实验批次的连续捕集实验的主要条件和结果见表 4。

表4 CY-700 填料塔连续 CO₂ 吸收-解吸工艺的操作条件和性能评价
Tab.4 Main operating conditions and performance evaluation of the continuous CO₂ absorption-desorption process using CY-700 packed columns

项 目	实验编号									
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
MEA 质量分数/%	30.75	30.85	30.85	30.58	30.58	30.42	29.52	29.44	29.52	
气体流量/(m ³ ·h ⁻¹)	0.48	0.48	0.48	0.60	0.60	0.48	0.48	0.48	0.48	
液体流量/(L·h ⁻¹)	5.00	5.00	5.00	6.00	6.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
吸收温度/℃	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
吸收塔 CO ₂ 进口浓度/%	17.38	17.30	17.46	17.50	17.56	17.63	18.33	15.66	10.68	
贫液负载/(mol·kg ⁻¹)	1.244	1.225	1.174	1.349	1.315	1.317	1.241	1.244	1.227	
液气比	7.86	7.86	7.86	7.54	7.54	7.86	7.86	7.98	8.20	
CO ₂ 出口浓度/%	2.32	1.95	1.68	3.06	2.73	1.97	2.08	1.42	0.77	
富液负载/(mol·kg ⁻¹)	1.839	1.858	1.920	1.996	2.041	2.002	1.903	1.793	1.628	
富液进塔温度/℃	94.0	95.4	95.7	94.3	94.7	95.0	94.8	95.0	94.9	
塔釜控制参数	135	140	145	140	145	140	140	140	140	
回流量/(L·h ⁻¹)	0.165	0.254	0.303	0.238	0.276	0.234	0.234	0.216	0.214	
解吸塔 再生温度/℃	105.8	104.8	105.1	105.2	105.3	105.5	105.4	105.7	105.8	
稳定区间/h	2	3	3	3	3	6	4	4	5	
塔釜总耗电量/(kW·h)	0.595	1.082	1.283	1.121	1.260	2.238	1.490	1.449	1.756	
CO ₂ 总解吸量/kg	0.297	0.484	0.501	0.535	0.559	0.943	0.626	0.539	0.473	
CO ₂ 吸收率/%	88.7	90.5	91.9	85.1	86.8	90.6	90.5	92.2	93.5	
性能 再生能耗/(MJ·kg ⁻¹)	7.22	8.05	9.22	7.54	8.12	8.55	8.56	9.68	13.36	
评价 循环负载/(mol·kg ⁻¹)	0.595	0.633	0.746	0.647	0.726	0.685	0.662	0.549	0.401	
总操作时间/h	7.5	11 (7+4)		14 (8+6)		12	12	10	11	

2.2.1 CO₂ 捕集率和 MEA 浓度

在不同批次的连续运行中,通过在线分析仪测定吸收塔和解吸塔中气体进出口的流量和 CO₂ 浓度,并计算吸收剂的捕集率,将结果绘制在图 4 中。可以发现,整个运行期间捕集工艺系统未发生严重干扰,CO₂ 吸收率基本维持在 90% 附近。其中第 19 和第 20 组实验中,解吸塔出口分析仪显示浓度大于 100%,主要是 CO₂ 气体分析仪产生了零点漂移,返厂进行了校正处理。运行期间解吸塔尾气 CO₂ 浓度均大于 98%。图 5 描述了运行期间吸收剂中 MEA 的质量分数变化。在系统运行约 40 h 后,由于取样导致系统内吸收剂体积较少,补加了新配置的 MEA 溶液,但在整个测试期间 MEA 浓度和水平能基本保持稳定。

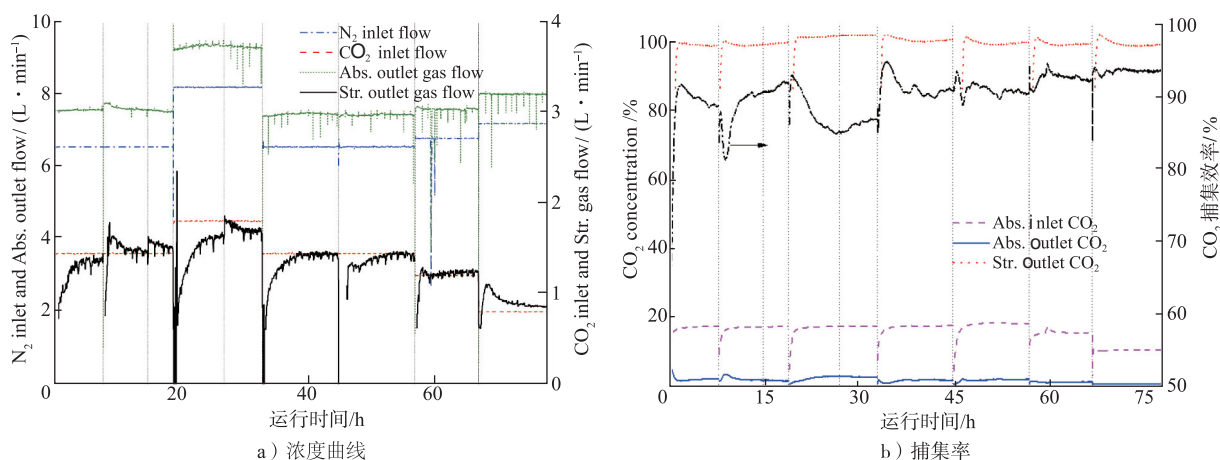


图4 批次实验连续捕集运行期间 CO₂ 浓度曲线和捕集率

Fig.4 CO₂ concentration profiles and capture efficiency during continuous process operation

2.2.2 填料塔进出口的吸收剂溶液负载

等时间间隔对吸收塔和再生塔进出口的液体取样分析,溶液的 CO₂ 负载如图 6 所示,其中 A1, A6, S1 和 S6 分别代表吸收前、吸收后、解吸前、解吸后的样品。每批次运行条件在稳定期间的循环负载变化不大,说明系统能达到较好的稳定运行状态。值得注意的是,富液负载基本低于 2.00 mol/kg,达不到文献中小试

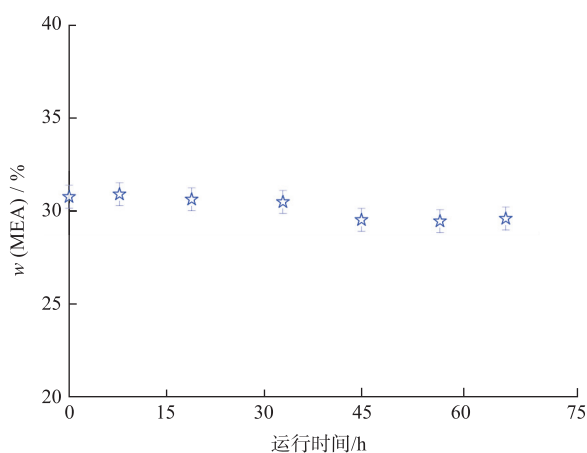


图5 运行期间吸收剂中MEA质量分数变化

Fig. 5 Variation of mass fraction of MEA in the solution during process operation

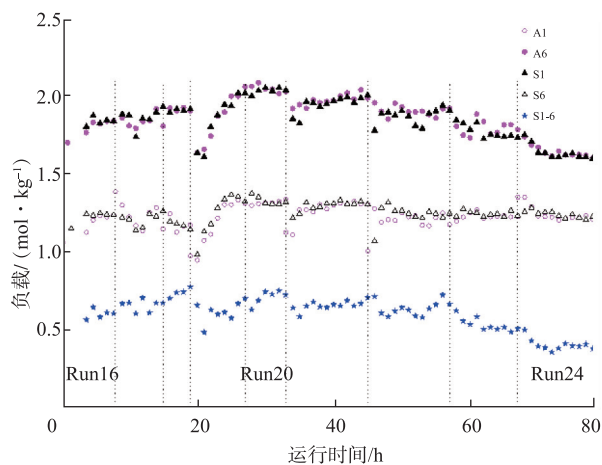
图6 连续运行期间溶液CO₂负载的稳定性

Fig. 6 Stability of CO₂ loading of solution at different sampling ports during process operation

实验条件下MEA吸收CO₂的吸收容量^[26-27]。这主要是因为所设计的塔高及有效填料高度(约1.5 m)相对较小,气液在填料中的停留时间较短,且受MEA传质速率影响,在吸收塔底部溶液黏度增加,影响了吸收传质效果。

比较第16、第17、第18组和第19、第20组实验,提高解吸塔釜的电加热控制参数即增加控制参数将提高加热功率,增大溶剂汽化量,发现再生后贫液负载降低,循环负载明显增大,同时CO₂吸收率也会上升,这在图5中也能观察到。将塔釜加热控制参数从135增加到145时(实验第16组和第18组),塔顶冷凝液塔外回流量约增加1倍(由0.165 L/h增加到0.303 L/h),CO₂解吸速率增加,而且吸收率和循环负载量均有增加。从第22、第23、第24组实验发现,降低混合气中CO₂浓度,尽管捕集率上升,但吸收富液负载偏低,溶剂循环捕集能力较小。可见,在满足CO₂捕集率的基础上,权衡好气体处理量、液气比以及再生温度等参数匹配至关重要。

2.2.3 再生能耗

图7为连续测试期间一定时间间隔计算的再生能耗变化趋势,每次运行初期的能耗偏大主要是由于富液升温 and 再生塔控温过程中,CO₂解吸量较少的缘故。当每批操作运行稳定时,再生能耗趋于平缓稳定。不同批次稳定阶段的再生能耗基本为7~9 MJ/kg,这与工业规模的报道数据有很大差异^[28-29]。值得注意的是,这些结果与其他实验室中试规模装置测定MEA的结果相近(11.7 MJ/kg)^[30]。能耗偏高主要是因为:1)本中试装置再生塔釜采用电加热的方式,电热转换有效用于溶液加热的能量效率需考虑,这在其他文献中也出现类似情况^[31];2)塔段采用外层保温措施,但塔径比较小,沿塔热散损失较大;3)本实验操作液气比相对比较大,这与模型预测的能耗结果趋势呈现一致性^[32]。因此,为客观比较不同吸收体系的捕集性能,需要在相同的操作设备和环境中进行对比研究。

实验发现在相同条件下提高塔釜加热控制参数,能耗呈上升趋势,这表明在一定再生温度下溶剂汽化量的提高对耗电量的影响要大于对CO₂解吸量的影响。另外,研究发现,降低混合气CO₂分压对能耗的影响比较明显,对比第22和第24组实验,当进口浓度从18%减少至10%时,再生能耗显著增加,然而捕集率仅提高3%。第21、第22组实验为相同条件下的2个批次运行,其稳定状态下的关键性能参数相接近,也验证了该装置的运行稳定性和可重复性。在液体流量为5

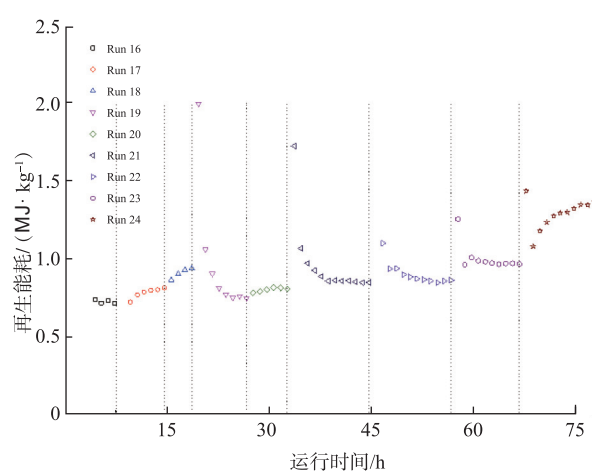
图7 不同工况下MEA连续捕集CO₂工艺运行的再生能耗

Fig. 7 Regeneration energy for CO₂ capture using aqueous MEA in a continuous operation mode

L/h、气体流量为 8 L/min(N_2 :6.56, CO_2 :1.44)、塔釜加热控制参数 140、再生温度 105.5 °C 的操作条件下,吸收率可达 90%以上,循环负载约为 0.67 mol/kg,再生能耗约为 8.5 MJ/kg。此结果可为后续进行新型吸收剂测试和对比研究提供重要的数据支撑。

3 结 语

1)以 CO_2 吸收率 η 和总体积传质系数 $K_G a_v$ 作为评价指标,在 CY-700 丝网规整填料中试塔内评价了主要操作条件对 30% MEA 水溶液吸收 CO_2 传质性能的影响。在考察的条件范围内,增大液体流量和降低吸收剂贫液负载对低浓度 CO_2 混合气进行处理,有利于增强塔内传质性能,但气体总流量对 $K_G a_v$ 和 η 的影响并不显著。

2)连续吸收-解吸捕集工艺装置在约 80 h 循环中系统稳定运行,未产生明显扰动。系统内气体流量和 CO_2 进出口浓度平稳,优化方案可实现 90%吸收率的基本捕集指标;在模拟干烟气吸收时,运行期间 MEA 浓度基本保持稳定,增加塔釜加热参数提高了溶剂汽化量,循环负载和再生能耗均显著增加。

3)在优化的操作条件下(即液体流量为 5 L/h、液气比为 7.86 kg/kg、塔釜控制参数为 140、再生温度为 105.5 °C), CO_2 捕集率 $\geq 90\%$,再生能耗约为 8.5 MJ/kg,循环负载约为 0.67 mol/kg。实验数据可作为在该 CY-700 填料塔装置中考察新一代吸收剂的对比参考依据。

4)MEA 吸收剂作为对比基准体系,其浓度和温度均采用工业常用的参数;另外,采用的模拟气源中不含水气,长期运行中水分损失应加以考虑,这些可在后续研究中采用模拟湿烟气并控制水的平衡,进一步完善捕集性能实验方案。

参考文献/References:

- [1] QUANG D V, MILANI D, ABUZHARA M. A review of potential routes to zero and negative emission technologies via the integration of renewable energies with CO_2 capture processes[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, 124: 103862.
- [2] GAO Wanlin, LIANG Shuyu, WANG Rujie, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(23): 8584-8686.
- [3] 王煦清, 严圣林, 朱礼涛, 等. 填料塔中有机胺吸收 CO_2 气液传质的研究进展[J]. 化工学报, 2023, 74(1): 237-256.
WANG Xuqing, YAN Shenglin, ZHU Litao, et al. Research progress on the mass transfer process of CO_2 absorption by amines in a packed column[J]. CIESC Journal, 2023, 74(1): 237-256.
- [4] AROONWILAS A, VEAAB A. Characterization and comparison of the CO_2 absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 2228-2237.
- [5] SETAMETEEKUL A, AROONWILAS A, VEAAB A. Statistical factorial design analysis for parametric interaction and empirical correlations of CO_2 absorption performance in MEA and blended MEA/MDEA processes[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1): 16-25.
- [6] MANEETR K, IDEM R O, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Comparative mass transfer performance studies of CO_2 absorption into aqueous solutions of DEAB and MEA[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2857-2863.
- [7] FU Kaiyun, SEMA T, LIANG Zhiwu, et al. Investigation of mass-transfer performance for CO_2 absorption into diethylenetriamine (DETA) in a randomly packed column[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(37): 12058-12064.
- [8] LIMLERTCHAREONWANIT T, MANEETR K, CHARINPANITKUL T. Measurement of mass transfer coefficient of CO_2 -amine system from absorption process[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 859. DOI:10.1088/1757-899X/859/1/012011.
- [9] RASHIDI H, VALEH-E-SHEYDA P, SAHRAIE S. A multiobjective experimental based optimization to the CO_2 capture process using hybrid solvents of MEA-MeOH and MEA-water[J]. Energy, 2020, 190. DOI:10.1016/j.energy.2019.116430.
- [10] LIAO Huiying, GAO Hongxia, XU Bin, et al. Mass transfer performance studies of aqueous blended DEEA-MEA solution using orthogonal array design in a packed column[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 183: 117-126.
- [11] LING Hao, LIU Sen, WANG Tianyu, et al. Characterization and correlations of CO_2 absorption performance into aqueous amine blended solution of monoethanolamine (MEA) and N,N-dimethylethanolamine (DMEA) in a packed column[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(8): 7614-7625.
- [12] LING Hao, LIU Sen, GAO Hongxia, et al. Solubility of N_2O , equilibrium solubility, mass transfer study and modeling of CO_2 absorption into aqueous monoethanolamine (MEA)/1-dimethylamino-2-propanol (1DMA2P) solution for post-combustion CO_2 capture[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 232: 115957.
- [13] FU Kaiyun, RONGWONG W, LIANG Zhiwu, et al. Experimental analyses of mass transfer and heat transfer of post-combustion CO_2

- absorption using hybrid solvent MEA-MeOH in an absorber[J]. *Chemical Engineering Journal*,2015,260:11-19.
- [14] YIN Yihan, QIU Aoqian, GAO Hongxia, et al. Experimental study of the mass transfer behavior of carbon dioxide absorption into ternary phase change solution in a packed tower[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,2022,43:135-142.
- [15] VALEH-E-SHEYDA P, BARATI J. Mass transfer performance of carbon dioxide absorption in a packed column using monoethanolamine-glycerol as a hybrid solvent[J]. *Process Safety and Environmental Protection*,2021,146:54-68.
- [16] AROONWILAS A, VEA WAB A, TONTIWACHWUTHIKUL P. Behavior of the mass-transfer coefficient of structured packings in CO₂ absorbers with chemical reactions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,1999,38(5):2044-2050.
- [17] GAO Jie, YIN Jun, ZHU Feifei, et al. Orthogonal test design to optimize the operating parameters of a hybrid solvent MEA-methanol in an absorber column packed with three different packing: Sulzer BX500, Mellapale Y500 and Pall rings 16×16 for post-combustion CO₂ capture[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2016,68:218-223.
- [18] SHEN Shufeng, SHI Xiaoqin, LI Chenxu, et al. Nonaqueous (amine+glycol ether) solvents for energy-efficient CO₂ capture: New insights into phase change behaviors and assessment of capture performance[J]. *Separation and Purification Technology*,2022,300:121908.
- [19] LONG Qinghai, WANG Shuo, SHEN Shufeng. CO₂ capture using EGHE-based water-lean solvents with novel water balance design[J]. *Chemical Engineering Science*,2023,273:118658.
- [20] ARONU U E, GONDAL S, HESSEN E T, et al. Solubility of CO₂ in 15,30,45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 °C and model representation using the extended UNIQUAC framework[J]. *Chemical Engineering Science*,2011,66(24):6393-6406.
- [21] ZOU Liangyu, GAO Hongxia, WU Zeyang, et al. Fast screening of amine/physical solvent systems and mass transfer studies on efficient aqueous hybrid MEA/Sulfolane solution for postcombustion CO₂ capture[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,2020,95(3):649-664.
- [22] VEGA F, BAENA-MORENO F M, GALLEGRO FERNÁNDEZ L M, et al. Current status of CO₂ chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale[J]. *Applied Energy*,2020,260. DOI:10.1016/j.apenergy.2019.114313.
- [23] XU Bin, GAO Hongxia, CHEN Menglin, et al. Experimental study of regeneration performance of aqueous N,N-diethylethanolamine solution in a column packed with Dixon ring random packing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2016,55(31):8519-8526.
- [24] LUO Xiao, FU Kaiyun, YANG Zhen, et al. Experimental studies of reboiler heat duty for CO₂ desorption from triethylenetetramine (TETA) and triethylenetetramine (TETA) + N-methyldiethanolamine (MDEA) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2015,54(34):8554-8560.
- [25] ZENG Qing, GUO Yincheng, NIU Zhenqi, et al. Mass transfer coefficients for CO₂ absorption into aqueous ammonia solution using a packed column[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2011,50(17):10168-10175.
- [26] ZHAO Yue, BIAN Yangyang, LI Hui, et al. A comparative study of aqueous potassium lysinate and aqueous monoethanolamine for post-combustion CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*,2017,31(12):14033-14044.
- [27] GLADIS A, LOMHOLDT N F, FOSBOL P L, et al. Pilot scale absorption experiments with carbonic anhydrase-enhanced MDEA-benchmarking with 30% MEA[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*,2019,82:69-85.
- [28] 边阳阳, 申淑锋. 相变吸收剂捕集二氧化碳的研究进展[J]. *河北科技大学学报*,2017,38(5):460-468.
BIAN Yangyang, SHEN Shufeng. Research progress in carbon dioxide capture using phase-change absorbents[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*,2017,38(5):460-468.
- [29] NWAHOA C, TONTIWACHWUTHIKUL P, BENAMOR A. A comparative study of novel activated AMP using 1,5-diamino-2-methylpentane vs MEA solution for CO₂ capture from gas-fired power plant[J]. *Fuel*,2018,234:1089-1098.
- [30] QI Zhifu, LIU Fei, DING Haoran, et al. Bench-scale CO₂ capture using water-lean solvent of 2-(ethylamino) ethanol, 1-methyl-2-pyrrolidone, and water[J]. *Fuel*,2023,350:128726.
- [31] 张琪悦, 方梦祥, 周康, 等. 燃煤烟气碳捕集两相吸收剂开发及其性能研究[J]. *热力发电*,2023,52(4):24-33.
ZHANG Qiyue, FANG Mengxiang, ZHOU Kang, et al. Development and property study of two-phase absorbent for carbon capture in coal-fired flue gas[J]. *Thermal Power Generation*,2023,52(4):24-33.
- [32] NESSI E, PAPADOPOULOS A I, KAZEPIDIS P, et al. Pilot scale assessment of a novel phase-change solvent for energy efficient post-combustion CO₂ capture[J]. *Journal of Environmental Management*,2022,317:115489.