

基于钙法的燃煤烟气中 CO₂ 混合富液解吸及再生研究

张卫风^{1*}, 李娟¹, 王秋华¹, 马伟春²

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013;

2. 中国人民武装警察部队工程大学装备管理与保障学院, 陕西 西安 710086)

摘要:钙法是一种利用 Ca(OH)₂ 夺取 MDEA/PG 富液中 CO₂ 并以 CaCO₃ 的形式解吸富液、固定 CO₂ 的一种低能耗、低成本的一体化化学再生方法。针对其工艺过程,通过单因素试验分析并考察投加方式、投加量、CO₂ 负荷、解吸温度、搅拌速率对 CO₂ 解吸率的影响。结果表明,解吸效果最佳工况为 CO₂ 负荷为 0.8 mol/L、0.5 mol Ca(OH)₂+0.5 mol Ca(OH)₂、CO₂ 与 Ca(OH)₂ 摩尔比为 1:1、反应时间为 15 min、解吸温度为 20℃ 及搅拌速率为 800 r/min。

关键词:二氧化碳; 氢氧化钙; 胺溶液; 矿化; 解吸率; 再生工艺

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0115-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.024

Desorption and regeneration of CO₂ rich mixture in coal-fired flue gas based on calcium method

ZHANG Wei-feng^{1*}, LI Juan¹, WANG Qiu-hua¹, MA Wei-chun²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2. School of Equipment Management and Support, Engineering University of CAPF, Xi'an 710086, China)

Abstract: Calcium method, which uses Ca(OH)₂ to capture CO₂ from MDEA/PG rich solution and fix CO₂ in the form of CaCO₃, is a low energy consumption and low-cost chemical regeneration method. In view of the process of coupled desorption and mineralization, the effects of Ca(OH)₂ dosage, CO₂ loading amount, temperature and stirring speed on desorption rate are analyzed and explored through single factor test. It is indicated that the best desorption rate can be reached under the conditions that the loading amount of CO₂ is 0.8 mol·L⁻¹, 0.5 mol Ca(OH)₂+0.5 mol Ca(OH)₂, the molar ratio of CO₂ to Ca(OH)₂ is 1:1, the reaction lasts for 15 min, the temperature is at 20℃ and the stirring speed is 800 r·min⁻¹.

Key words: carbon dioxide; calcium hydroxide; amine solution; mineralization; desorption rate; regeneration process

CO₂ 排放量的急剧增加导致全球气温不断变暖,对人类生产生活产生巨大影响。为了控制和减少碳排放,中国承诺将于 2030 年左右使 CO₂ 排放达到峰值^[1]。目前燃煤电厂碳排放量约占全国碳排放总量的 40%^[2],因此,有必要采取措施脱除燃煤电厂烟气中 CO₂。

目前,对燃煤电厂燃烧后烟气中 CO₂ 进行捕集的方法主要有化学吸收法^[2-5]、膜法^[6-7]、吸附分离法^[8-9]、低温蒸馏法^[10-11]。其中,化学吸收法已经成为烟气中 CO₂ 捕集的主要方法,尤其是醇胺法脱除 CO₂ 发展迅速^[12]。但因传统热解吸的解吸能耗过高以及投资成本过大,限制其广泛工业应用^[13]。因此,迫切需要开发出一种新型技术来解决传统热解吸的各种问题。

对 CO₂ 吸收富液进行解吸矿化可以将 CO₂ 捕集和封存一步完成,不仅能实现 CO₂ 的永久封存,还可以缩短二氧化碳捕集、利用与封存(CCUS)技术链,降低能源消耗及成本^[14-15]。Arti 等^[16]提出在醇胺富液中加入氯化钙(CaCl₂),CaCl₂ 与富液之间发生碳酸化反应,使 CO₂ 被化学解吸出来。Kang 等^[17]提出了在 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)富液中加入氧化钙(CaO),CaO 与 AMP 富液之间发生碳酸化反应,AMP 溶液在没有额外输入能量条件下得到再生。叶龙波等^[18]以三丁胺为萃取剂将 HCl 从水相萃取到有机相,在固定 CO₂ 的同时可实现 CaCl₂ 的碳酸化。马伟春等^[19]在 MEA 富液中加入氢氧化钙[Ca(OH)₂],Ca(OH)₂ 与富液之间发生碳酸化反应,富液得到再生,同时 CO₂ 得到矿化固定。

收稿日期:2019-12-10;修回日期:2020-08-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0209300)

作者简介:张卫风(1977-),男,博士,副教授,研究方向为大气污染与控制,通讯联系人,wfzhang2002@126.com。

基于此,笔者选取 *N*-甲基二乙醇胺 (MDEA)、甘氨酸钾 (PG) 作为 CO_2 吸收剂,对钙法解吸固定 MDEA 单一吸收富液和 MDEA/PG 混合吸收富液中的 CO_2 进行小试试验,探讨了投加方式、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量、 CO_2 负荷、溶液温度及搅拌速率对 CO_2 解吸率的影响。

1 工艺介绍

首先将 CO_2 气体经缓冲瓶后通入 MDEA 单一溶液和 MDEA/PG 混合溶液中,制得某一 CO_2 负荷的吸收液作为解吸富液,然后采用水力混合器投加一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,与富液一起加入三口反应瓶中进行解吸-矿化反应生成碳酸钙沉淀,而上清液(即解吸后的贫液)重新回到 CO_2 吸收反应器中继续使用,如图 1 所示。

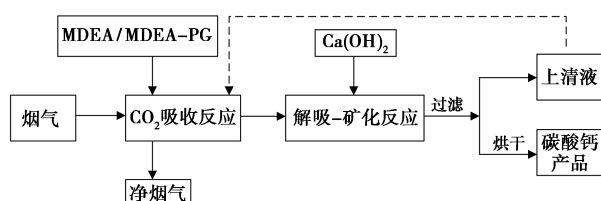
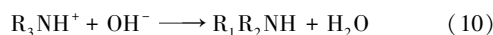
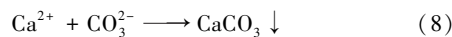
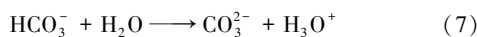
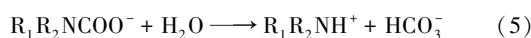
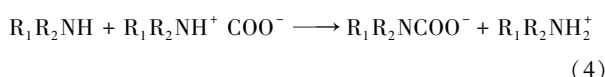
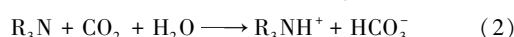
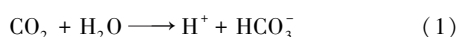


图 1 钙法解吸并固定富液中 CO_2 工艺流程

其中, CO_2 吸收过程和解吸-矿化反应过程如下:



2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

仪器:电子分析天平 (AL204 型)、二联磁力搅拌器 (HJ-2 型)、恒温油浴箱 (HH-S 型)、气体流量计 (LZB-2 型)、孟氏洗气瓶 (500 mL)、碱式滴定管 (50 mL)、温度计等。

试剂:*N*-甲基二乙醇胺、甘氨酸、氢氧化钙、氢氧化钾,均为分析纯;浓硫酸,质量分数为 98.0%;

CO_2 瓶气,纯度 $\geq 99.9\%$; PG 由甘氨酸和氢氧化钾按摩尔比 1:1 配制而成;蒸馏水自制。

2.2 实验方法

CO_2 吸收实验装置如图 2 所示。 CO_2 气体经缓冲瓶后通入摩尔比为 1:1 的 MDEA/PG 混合胺溶液和 MDEA 单一吸收液中(总浓度为 2 mol/L),制得某一 CO_2 负荷的吸收液作为解吸富液。将制备好的富液转移到如图 3 所示的碳酸化反应试验系统中,按 4 种投加方式将再生剂投加到富液中:①投加方式 1:0.5 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +0.5 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$;②投加方式 2:0.5 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ +0.5 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$;③投加方式 3:0.5 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +0.5 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$;④投加方式 4:0.5 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ +0.5 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。再生剂添加量定义为每摩尔 CO_2 的再生剂摩尔量。分别测定不同操作参数下解吸前后富液中 CO_2 负荷 (mol/L)。每次时间间隔为 5 min 对上清液采样 (2 mL),测定其 CO_2 负荷,计算富液解吸率 ($\eta, \%$)^[20-21]:

$$\eta = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (11)$$

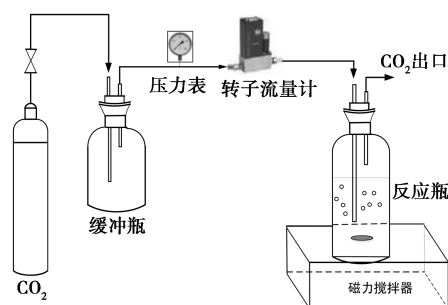


图 2 CO_2 吸收实验装置

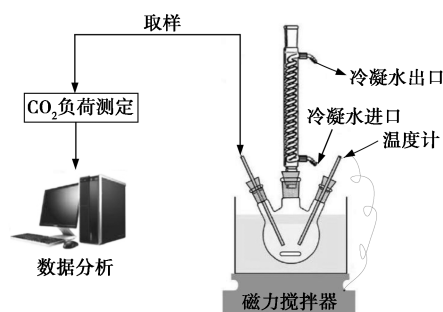


图 3 胺溶液再生实验装置

3 实验结果与讨论

3.1 投加方式对解吸率的影响

在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 1:1、 CO_2 负荷为 0.2 mol/L、反应时间为 30 min、解吸温度为 20℃、搅拌速率为 200 r/min 的条件下,投加方式对 CO_2 解

吸率的影响如图4所示。

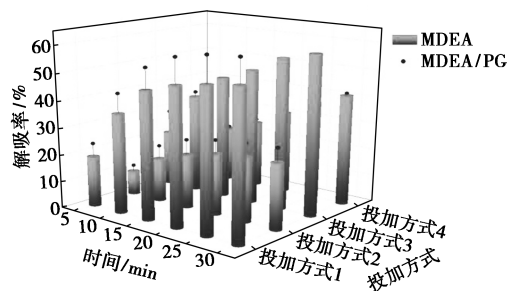


图4 投加方式对CO₂解吸率的影响

从图4中可以看出,随着反应时间增加,CO₂解吸率先增大后趋于平稳。在投加方式1的条件下,当反应时间为5 min时,MDEA和MDEA/PG的解吸率分别为18.79%和23.68%;当反应时间增加到15 min,MDEA和MDEA/PG的解吸率分别为46.94%和54.73%;然而当反应时间从15 min增加到30 min时,CO₂解吸率仅仅增加6.82%~7.96%,CO₂解吸率增加幅度很小。主要是由于醇胺溶液为弱电解质,在水溶液中不完全解离。胺富液与Ca(OH)₂的反应实质是胺富液解离的CO₃²⁻与Ca(OH)₂反应。随着反应时间的进行,OH⁻不断消耗,胺富液解离反应正向进行,解离度逐渐增大,CO₂解吸率增加。当解吸反应进行一段时间后,溶液中累积的R₁R₂NCOO⁻抑制醇胺富液的解离,使反应逐渐达到平衡。即在富液解吸过程中存在一个最佳反应时间,时间过短则解吸未进行完全,反应时间过长则会提高处理成本。因此,推荐反应时间为15 min。

从实验结果可以看出,15 min取样下不同投加方式的解吸率的顺序为:0.5 mol Ca(OH)₂+0.5 mol Ca(OH)₂>0.5 mol Ca(OH)₂+0.5 mol Mg(OH)₂>0.5 mol Mg(OH)₂+0.5 mol Ca(OH)₂>0.5 mol Mg(OH)₂+0.5 mol Mg(OH)₂。这是由于原有的吸收体系呈弱碱性,投加钙镁离子后,反应体系中pH增大,R₁R₂NH⁺COO⁻去质子化反应得到增强,中间产物RNHCOO⁻增加,因而HCO₃⁻释放量也随之增多。另一方面,在此强碱性氛围下可强化CO₂转化为CO₃²⁻,能迅速达到碳酸钙和碳酸镁沉淀所需的CO₃²⁻浓度,大部分钙镁离子能在短时间内沉淀。此外,Ca(OH)₂和Mg(OH)₂的解吸效果不同可用溶度积理论来解释,由于CaCO₃·H₂O的溶度积常数比MgCO₃·3H₂O的溶度积常数要小,CaCO₃·H₂O在反应体系中比MgCO₃·3H₂O更容易析出,所以Ca(OH)₂的解吸效果要优于Mg(OH)₂。综合上

述,后续实验采用投加方式1。

同时从图4中可见,在投加方式1的条件下,MDEA溶液的解吸率大约比MDEA/PG的解吸率至少低2.79%。原因是:一方面,MDEA与CO₂反应不形成R₁R₂NH⁺COO⁻,而是生成稳定的碳酸氢盐^[22]。而PG与CO₂反应通过反应(3)形成极不稳定R₁R₂NH⁺COO⁻,可水解转化为氨基甲酸酯(R₁R₂NCOO⁻)。空间位阻效应可以增加R₁R₂NCOO⁻的不稳定,促进其向HCO₃⁻转化并形成R₁R₂NH,从而捕集更多的CO₂^[23];另一方面,与PG相比,MDEA溶液有更低的pH,低pH会使反应(7)的平衡的反向移动,从而降低了溶液中的CO₃²⁻浓度,阻碍了CaCO₃的沉淀。

3.2 投加比例对解吸率的影响

Ca(OH)₂投加量从0.8:1到1.2:1,采用投加方式1,在CO₂负荷为0.2 mol/L、反应时间为30 min、解吸温度为20℃、搅拌速率为200 r/min的条件下,Ca(OH)₂投加比对CO₂解吸率的影响如图5所示。

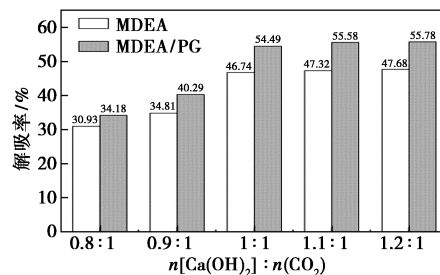
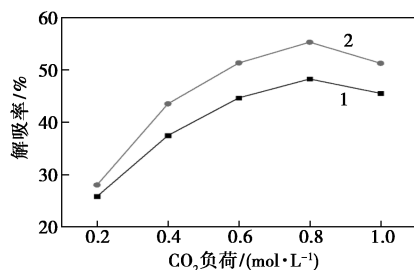


图5 投加比例对CO₂解吸率的影响

由图5可见,15 min取样下,在Ca(OH)₂投加量0.9:1~1:1范围内,CO₂解吸率随Ca(OH)₂投加量的增大而增大,且Ca(OH)₂投加量从0.9:1到1:1时解吸率变化幅度较显著,在投加量0.8:1、0.9:1、1:1时,MDEA和MDEA/PG的解吸率分别为30.93%和34.18%,34.81%和40.29%,46.74%和54.49%,主要原因是增加Ca(OH)₂的投加量,溶液中Ca²⁺的量也随着增加,同时大量的OH⁻的引入可强化水解反应,增强了矿化反应^[24];但Ca(OH)₂投加量从1:1增加到1.2:1,MDEA和MDEA/PG的解吸率仅增加了0.94%和1.29%,说明Ca(OH)₂投加量超过1:1后对解吸率影响不大。这是由于其在富液中的溶解度较低,无法体现Ca(OH)₂过量投加的优势。同时考虑到再生之后的贫液中存在一定浓度的Ca²⁺,从而影响贫液的二次吸收效果,因而推荐Ca(OH)₂的最佳投加量为n(C):n(Ca)=1:1。

3.3 CO₂ 负荷对解吸率的影响

采用投加方式 1, 在 Ca(OH)₂ 投加量为 1:1、反应时间为 30 min、搅拌速率为 200 r/min、解吸温度为 20℃ 时, CO₂ 负荷对 CO₂ 解吸率的影响如图 6 所示。



1—MDEA; 2—MDEA/PG

图 6 CO₂ 负荷对 CO₂ 解吸率的影响

从图 6 中可知, 随着富液中 CO₂ 负荷的升高, CO₂ 解吸率呈现先增加后降低的趋势。富液中 CO₂ 负荷为 0.2 mol/L 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率分别为 25.87% 和 28.06%。当富液中 CO₂ 负荷达到 0.8 mol/L 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率达到最大, 分别为 48.28% 和 55.31%, 随着负荷进一步升高到 1.0 mol/L, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率降低, 分别为 45.55% 和 51.28%。这是因为随着 CO₂ 负荷的升高, PG 与 CO₂ 反应生成的两性离子增加, 高浓度时 R₁R₂NCOO⁻ 不稳定, 通过反应(5)分解为碳酸氢根(HCO₃⁻)和 R₁R₂NH, 促进 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 反应生成 CaCO₃。MDEA 与 CO₂ 反应生成亚稳态的碳酸氢盐, 随着 CO₂ 吸收量的增加, H⁺ 也逐渐增加, 水解作用加强, 从而促进矿化进程。但随着 CO₂ 负荷的进一步升高, CO₂ 与 PG 之间的反应机理发生改变, 开始由两性机理向三分子机理转变, 其机理如图 7 所示。

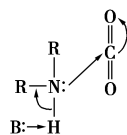


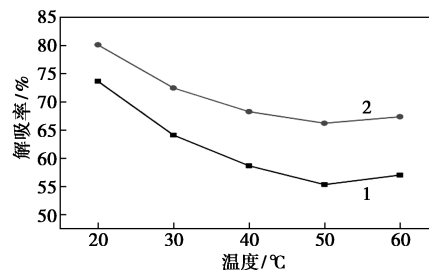
图 7 三分子反应机理

生成的松散化学键连接的化合物大多数会断裂重新生成新的溶质分子, 只有一小部分会和胺分子或者水分子发生反应, 导致参与矿化固定的 CaCO₃ 减少^[25]。而溶液中的 MDEA 有效组分被逐渐消耗, CO₂ 解吸率也随之下降。综上, 钙法解吸富液的最佳 CO₂ 处理负荷为 0.8 mol/L。

3.4 温度对解吸率的影响

采用投加方式 1, 在 Ca(OH)₂ 投加量为 1:1、

CO₂ 负荷为 0.2 mol/L、反应时间为 30 min、搅拌速率为 200 r/min 时, 温度对 CO₂ 解吸率的影响如图 8 所示。



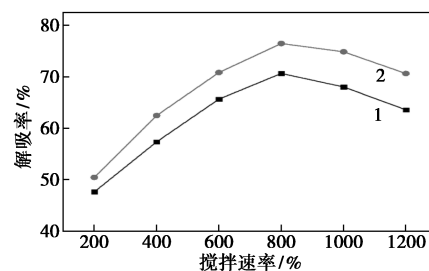
1—MDEA; 2—MDEA/PG

图 8 温度对 CO₂ 解吸率的影响

从图 8 可以看出, 随着溶液温度的升高, CO₂ 解吸率呈现先降低后升高的趋势。当溶液温度从 20℃ 升高至 50℃ 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率分别降低了 18.34% 和 14.91%; 然而当溶液温度从 50℃ 升高到 60℃ 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率有所降低, 分别为 1.7% 和 1.16%。这是因为 Ca(OH)₂ 的溶解度随温度的增加而降低, 从而降低再生工艺的解吸率。但随着溶液温度的进一步增加, 富液开始以热解吸的方式释放 CO₂, 矿化固定 CO₂ 的数量减少, 增加了富液再生能耗。因此, 最佳的解吸温度为 20℃。

3.5 搅拌速率对解吸率的影响

采用投加方式 1, 在 Ca(OH)₂ 投加量 1:1、CO₂ 负荷 0.2 mol/L、反应时间 30 min、解吸温度为 20℃ 时, 搅拌速率对 CO₂ 解吸率的影响如图 9 所示。

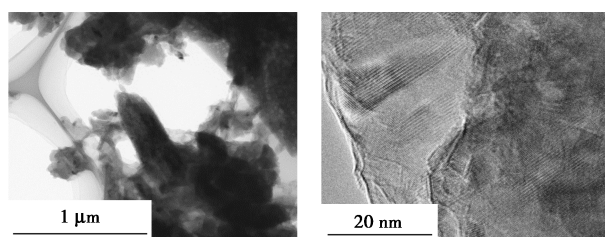


1—MDEA; 2—MDEA/PG

图 9 搅拌速率对 CO₂ 解吸率的影响

从图 9 可以看出, 随着搅拌速率的增加, CO₂ 解吸率呈现先增加后降低的趋势。当搅拌速率为 200 r/min 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率分别为 47.67% 和 50.48%; 当搅拌速率增加到 800 r/min 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率分别为 70.67% 和 76.48%; 当搅拌速率增加到 1 200 r/min 时, MDEA 和 MDEA/PG 的解吸率降低至 63.59% 和 70.64%。

这是由于当Ca(OH)₂的投加量一定时,搅拌速率较小(400 r/min)时,溶液中的各反应物接触不充分,碳酸化后的产物出现轻微的团聚,如图10所示。随着搅拌速率的增加,各反应物之间接触频率增大,液固传质过程得到强化,传质速率增大,加快了Ca(OH)₂的溶解,因此CO₂解吸率增加。但继续增大搅拌速率,整个反应体系受到扰动过大,产物沉淀时间被延长。在实际运行过程中,考虑到搅拌需要消耗能耗,宜将搅拌速率控制在800~850 r/min之间。



(a)放大倍数(1 μm)

(b)放大倍数(20 nm)

图10 Ca(OH)₂碳酸化后产物的TEM图

4 结论

(1)再生过程中各因素对解吸率的影响结果表明,改变投加方式、Ca(OH)₂投加量、CO₂负荷、解吸温度、搅拌速率等6种操作参数可有效提高解吸效果。

(2)解吸效果最佳时的反应条件为CO₂负荷为0.8 mol/L、投加方式1、CO₂与Ca(OH)₂摩尔比为1:1、反应时间为15 min、解吸温度为20℃及搅拌速率为800 r/min。

参考文献

- [1] 崔映红,杨勇平,杨志平,等.太阳能辅助燃煤一体化发电系统耦合机理[J].中国电机工程学报,2008,28(29):99-104.
- [2] Aaron D, Tsouris C. Separation of CO₂ from flue gas: A review[J]. Separation Science & Technology, 2011, 40(1-3):321-348.
- [3] Qing L I, Yun-Song Y U, Jiang J, et al. CO₂ Capture by chemical absorption method based on heat pump technology[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(1):29-34.
- [4] Zhang G, Yang Y, Gang X, et al. CO₂ capture by chemical absorption in coal-fired power plants: Energy-saving mechanism, proposed methods, and performance analysis [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 39:449-462.
- [5] Yan S, Fang M, Zhang W, et al. Technique analyses and research progress of CO₂ separation from flue gas by chemical absorption [J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2006, 25(9):1018-1024.
- [6] 晏水平,方梦祥,张卫风,等.烟气中CO₂化学吸收法脱除技术分析与发展[J].化工进展,2006,25(9):1018-1024.
- [7] Ansari-pour M, Haghshenasfard M, Moheb A. Experimental and numerical investigation of CO₂ absorption using nanofluids in a hollow fiber membrane contactor[J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 41(2):367-378.
- [8] Lv Y, Yu X, Tu S T, et al. Experimental studies on simultaneous removal of CO₂ and SO₂ in a polypropylene hollow fiber membrane contactor[J]. Applied Energy, 2012, 97:283-288.
- [9] 徐冬,张军,翟玉春,等.变压吸附分离工业废气中二氧化碳的研究进展[J].化工进展,2010,29(1):150-156.
- [10] Yin J, Qin C, Hui A, et al. High-temperature pressure swing adsorption process for CO₂ separation[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1):169-175.
- [11] Maqsood K, Ali A, Shariff A B M, et al. Process intensification using mixed sequential and integrated hybrid cryogenic distillation network for purification of high CO₂ natural gas[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 117:414-438.
- [12] Aaron D, Tsouris C. Separation of CO₂ from flue gas: A review [J]. Separation Science & Technology, 2005, 40(1-3):321-348.
- [13] 李小飞,王淑娟,陈昌和.胺法脱碳系统再生能耗[J].化工学报,2013,64(9):3348-3355.
- [14] 王宝群,李会泉,包炜军.燃煤电厂CO₂捕集与咸水层封存全过程经济性模型[J].化工学报,2012,63(3):894-903.
- [15] Ji L, Yu H, Li K, et al. Integrated absorption-mineralisation for low-energy CO₂ capture and sequestration[J]. Applied Energy, 2018, 225:356-366.
- [16] Arti M, Youn M H, Park K T, et al. Single process for CO₂ capture and mineralization in various alkanolamines using calcium chloride [J]. Energy & Fuels, 2017, 31:763-769.
- [17] Kang J M, Arti M, Youn M H, et al. Energy-efficient chemical regeneration of AMP using calcium hydroxide for operating carbon dioxide capture process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335:338-344.
- [18] 叶龙波,李爽,岳海荣,等.富钙溶液中萃取与反应耦合强化CO₂矿化过程[J].化工学报,2015,66:3511-3517.
- [19] 马伟春,张卫风,焦月潭,等.钙法解吸并固定乙醇胺富液中CO₂[J].环境科学学报,2018,38(1):109-114.
- [20] Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P. Mass transfer coefficients and correlation for CO₂ absorption into 2-amine-2-methyl-1-propanol (AMP) using structured packing [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37:569-575.
- [21] Yang Q, Puxty G, James S, et al. Toward intelligent CO₂ capture solvent design through experimental solvent development and amine synthesis [J]. Energy Fuels, 2016, 30:7503-7510.
- [22] Yan-Li Z. Experimental study on CO₂ fixation in the form of Ca/Mg carbonate precipitation in solutions [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33:1635-1638.
- [23] Crooks J E, Donnellan J P. ChemInform abstract: Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution [J]. ChemInform, 1989, 20:331-333.
- [24] 李莉,张赛,何强,等.响应面法在试验设计与优化中的应用 [J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8):41-45.
- [25] 莫淳,廖文杰,等.梁斌工业固废活化钾长石-CO₂矿化提钾的生命周期碳排放与成本评价 [J]. 化工学报, 2017(6):2501-2509. ■