

MA-2 吸收剂在国能锦界电厂 15 万 t/a 碳捕集装置上的应用研究

黄钟斌, 陈曦, 叶宁, 郭本帅, 周志斌, 毛松柏, 汪东, 江洋洋*
(中石化南京化工研究院有限公司, 江苏南京 210048)

摘要: 由中石化南京化工研究院开发的 MA 系列(用于低分压碳捕集)吸收剂已经在国内近 10 套万吨级碳捕集示范装置上成功运行。较为详细地讨论了该系列中 MA-2 吸收剂在国能锦界电厂 15 万 t/a 碳捕集装置上的运行情况,在设计进气量条件下,考察了气液比、捕集率等因素对再生能耗的影响并确定了较优值分别为 $34 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 及 95.2%,对应再生能耗最低为 $2.72 \text{ GJ}/\text{t}$ 。在上述条件下又逐步考察半富液级间冷却、富液分流、贫液 MVR 等节能工艺对再生能耗的影响并确定较优值,即当富液分流比为 5%,级间冷却为 40°C ,MVR 压差为 50 kPa 时,装置再生能耗最低仅为 $2.30 \text{ GJ}/\text{t}$ 。考察了不同工况下 MA-2 吸收剂的逃逸情况为 $31\sim 59 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

关键词: 有机胺;二氧化碳;碳捕集;MA 吸收剂;节能工艺

中图分类号:TE0

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0243-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.043

Application of MA-2 absorbent in 150 000 t/a carbon capture unit

HUANG Zhong-bin, CHEN Xi, YE Ning, GUO Ben-shuai, ZHOU Zhi-bin, MAO Song-bai,
WANG Dong, JIANG Yang-yang*

(Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: MA series absorbers developed by Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Company Limited for low partial pressure carbon capture have been successfully operated on nearly 10 carbon capture units with a scale more than 10 000 t/a in China. This paper discusses in detail the operation of MA-2 absorbent in the 150 000 t/a carbon capture unit of Guoneng Jinjie Power Plant. Under the design air intake conditions, the effects of gas-liquid ratio, capture rate and other factors on regeneration energy consumption are investigated, and their optimal values are determined as $34 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ and 95.2%, respectively, with the corresponding lowest regeneration energy consumption of $2.72 \text{ GJ}/\text{t-CO}_2$. Under the optimal conditions, the influences of semi-rich liquid inter-stage cooling, rich liquid diversion and lean liquid MVR on regeneration energy consumption is gradually investigated, and better values are determined, that is, the minimum regeneration energy consumption of the unit is only $2.30 \text{ GJ}/\text{t-CO}_2$ when the rich liquid diversion ratio is 5%, the inter-stage cooling temperature is 40°C , and MVR pressure difference is 50 kPa . In addition, the escape loss of MA-2 absorbent under different working conditions is in the range of $31\sim 59 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$.

Key words: amine; carbon dioxide; carbon capture; MA absorbent; energy-saving technology

近几年来,特别是在 2020 年 9 月中国政府正式提出“碳达峰、碳中和”目标之后,作为实现“双碳目标”的重要措施之一的 CO_2 捕集技术成为了炙手可热的研究焦点^[1]。在各种二氧化碳排放气源中,化石燃料燃烧后所产生的烟气占比最大,同时其压力低、浓度低的特点使得捕集能耗居高不下,也成为了主要的技术难点^[2]。

湿法碳捕集技术作为目前仅有的能够大规模工业应用的技术,捕集技术的核心为吸收剂^[3]。国内较早提出并已较大规模应用的吸收剂有^[4];中石化南京化工研究院有限公司(以下简称南化院)的 MA

系列吸收剂、华能 HNC 吸收剂、大连理工 DGEA 吸收剂等,均已在万吨级的装置上开车运行。其中 MA 系列吸收剂在胜利电厂 4 万 t/a 碳捕集示范装置、四川维尼纶厂 5 万 t/a 装置、华电句容 1 万 t/a 示范装置、华润海丰 1.5 万 t/a 试验平台上成功运行,均取得了较好的效果。

依托“十三五”国家重点研发专项—煤炭清洁高效利用和新型节能技术—低能耗 CO_2 吸收/吸附技术工业示范和验证,由中石化主持设计、浙江大学技术支持的国能锦界 15 万 t/a 碳捕集装置是目前国内最大的已开车装置。该装置在传统的湿法工艺

收稿日期:2023-07-10;修回日期:2024-03-19

作者简介:黄钟斌(1984-),男,硕士,工程师,研究方向为二氧化碳捕集与利用,hzblycfe@sina.com;江洋洋(1981-),女,博士,高级工程师,研究方向为二氧化碳捕集、气体脱硫脱碳等,通讯联系人,yjjiangcas@126.com。

基础之上,增加了级间冷却、富液分级、贫液 MVR 等节能工艺^[5]。所采用的吸收剂为南化院提供的 MA-2 吸收剂。

1 装置情况

1.1 设计参数

设计规模 15 万 t/a,烟气进气量 100 000 m³/h, CO₂ 含量 11.1%,捕集率 90%,运行时间 8 000 h/a,再生能耗 < 2.4 GJ/t。

1.2 化学吸收剂

本装置采用化学吸收法,进行烟气 CO₂ 捕集,所采用的吸收剂由中石化南京化工研究院所提供,即 MA-2 吸收剂,纯度 > 98%。

2 捕集工艺

锦界碳捕集工艺如图 1 所示。来自脱硫吸收塔出口的烟道气,经碱洗预处理后,进入捕集纯化装置进行脱碳处理,选用不同的捕集吸收剂(包括复合胺吸收剂、相变吸收剂、离子液体等)吸收烟气中的 CO₂ 烟道气由塔底进入吸收塔,与吸收液逆向接触,利用级间冷却工艺降低反应热、提高吸收效率,吸收 CO₂ 后的富液由塔底经泵送入贫富液换热器,回收热量后送入再生塔。解吸出的 CO₂ 连同水蒸汽分离除去水分后得到纯度 99.5%(干基)以上的产品 CO₂ 气,进入后续压缩流程。再生气中被冷凝分离出来的冷凝水回地槽,采用补液泵定期给再生塔补液。

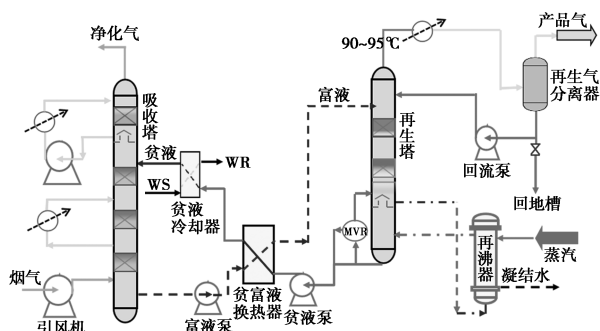


图 1 锦界 15 万 t/a 碳捕集装置捕集段示意图

富液从再生塔上部和中部分流进入,通过汽提解吸部分 CO₂,然后进入再沸器,使其中的 CO₂ 进一步解吸。解吸 CO₂ 后的贫液由再生塔底流出,经闪蒸罐闪蒸出部分蒸汽加压回收回到解吸塔回收热量。闪蒸罐流出贫液经贫富液换热器回收热量后,用泵送至贫液冷却器,冷却后进入吸收塔。溶剂往

返循环构成连续吸收和解吸 CO₂ 的工艺过程,CO₂ 的捕集率在 90% 以上。另外,该项目新上超重力再生机,与再生塔并行设计,两者具有相同的处理量。超重力再生机不在本次试验中启用。

3 结果与分析

3.1 气液比对捕集率的影响

气液比作为工艺条件优化最重要的参数之一,也是衡量装置设计以及吸收剂能力的重要指标。由于实际烟气中二氧化碳含量会有一定范围波动,故此处将气液比中的气定义为烟气中 CO₂ 的体积流量,即气液比 = CO₂ 的体积流量/贫液体积流量, m³/m³。试验中保持进气量基本不变(以 CO₂ 计),调整贫液流量以获得不同气液比。

从图 2 中,在各气液比条件下,捕集率均能够达到较高的水平,最低为 87.3%,其余均在 90% 以上。随着气液比增大,捕集率呈现先缓慢上升后较快下降的趋势,当气液比为 34 m³/m³ 时,捕集率达到最高的 95.2%,表明此时吸收剂已经发挥出最佳的捕集能力(贫富液酸气含量差值)。在气液比 34 m³/m³ 降至 28 m³/m³ 过程中,即贫液流量增大提高了喷淋密度,有利于对 CO₂ 的吸收,但由于流量增大需增加相应的冷却水量以保证其进吸收塔的温度,则系统被冷却水带走更多热量,在相同蒸汽量条件下,再生塔温度下降或沸腾不剧烈,进而使得贫液再生不充分,当再次进吸收塔后对 CO₂ 的吸收效果略有变差。故而总体表现为捕集率略有下降;在气液比由 34 m³/m³ 升至 40 m³/m³ 过程中,贫液流量减小,降低了喷淋密度,而此时吸收剂的最佳捕集能力已达上限,故而对 CO₂ 的捕集率下降较快。

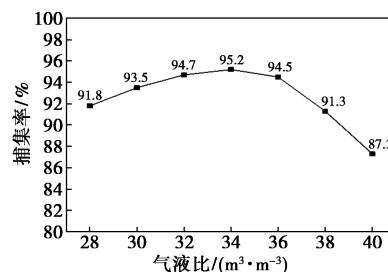


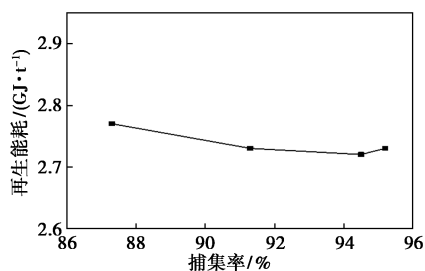
图 2 气液比对捕集率的影响

3.2 不同捕集率对再生能耗的影响

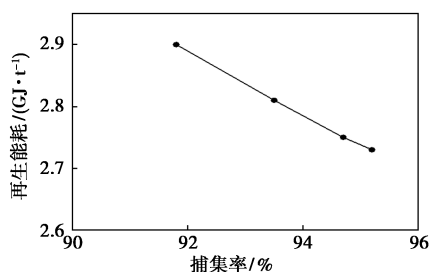
通常工业装置由于规模较大,传质传热均有一定规律性的影响。在较优条件下,考察捕集率与再生能耗的关系,能够衡量一套碳捕集装置运行过程

中较佳工况的区间。

从图3中,在87.3%~95.2%的捕集率下,再生能耗均小于2.9 GJ/t,且当捕集率在95.2%左右时,再生能耗处于最低2.72 GJ/t。如图3(a),是通过在较高的气液比($34\sim 40\text{ m}^3/\text{m}^3$)下减小循环量来实现降低捕集率,对应再生能耗缓慢增大。这是由于捕集率尽管下降,产品气量下降,但同时由于系统热损失也相应减少,故而保持相同的再生塔温所用蒸汽使用量也略有减少,总体而言再生能耗略有增加;如图3(b)是通过较低的气液比($34\sim 28\text{ m}^3/\text{m}^3$)下增大循环量而实现捕集率的下降,对应再生能耗较快增大,这由于循环量的增大需对应增加贫液冷却水用量,从而热损失变大。同时二氧化碳产品气量也变少导致单位再生能耗显著增大。



(a) 较高气液比



(b) 较低气液比

图3 捕集率对再生能耗的影响

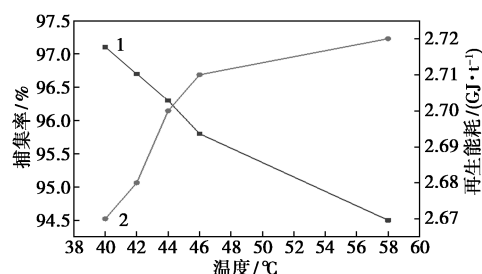
3.3 工艺优化

3.3.1 级间冷却

在典型工艺条件中,气液比为 $34\text{ m}^3/\text{m}^3$,贫液进吸收塔温度为 40°C ,但由于吸收过程为放热过程,吸收塔的塔温会显著升高,温度升高则不利于 CO_2 进入液相吸收剂,故而采用级间冷却吸收剂的方式,控制半富液的温度,同时也优化吸收塔的温度场,使得吸收剂发挥出最佳的吸收能力。

如图4,级间冷却的温度从 46°C 降至 40°C ,对比不开级冷时 58°C ,所对应的捕集率均有上升,从94.5%上升到97.1%,增加了2.75%,这是由于级间冷区优化了吸收塔的温度分布,使得 CO_2 平衡倾向

于液相吸收剂,从而捕集率有所升高;同时,再生能耗从 $2.72\text{ GJ}/\text{t}$ 下降至 $2.67\text{ GJ}/\text{t}$,下降了1.84%,这是由于捕集率的上升可增加 CO_2 产品气的量,故而在再生蒸汽量不变的条件下,二氧化碳再生能耗有所下降。



1—捕集率;2—再生能耗

图4 级间冷却温度对捕集率及再生能耗的影响

3.3.2 富液分级流

富液出吸收塔后分流,分别进贫富液换热器换热升温以及进再生塔顶(称为冷液)冷却再生气减少水蒸汽带出热量。在气液比 $34\text{ m}^3/\text{m}^3$,级间冷却 40°C 条件下,考察富液分流比(冷液/总富液)对再生能耗的影响。

从图5中,随着富液分流比的增大,再生能耗逐渐增大,当分流比为10%,再生能耗为 $2.68\text{ GJ}/\text{t}$,比未开分级流能耗 $2.67\text{ GJ}/\text{t}$ 大,这表明分流比小于10%时该工艺才能发挥出效果。在本试验中分流比为5%时,再生能耗最低可达 $2.62\text{ GJ}/\text{t}$,下降了1.87%。这是由于冷富液可降低再生塔顶部温度从而减少水蒸汽热量的溢出,同时分流比较小,则对贫富液换热影响不大,不会明显增加贫液冷却水用量。

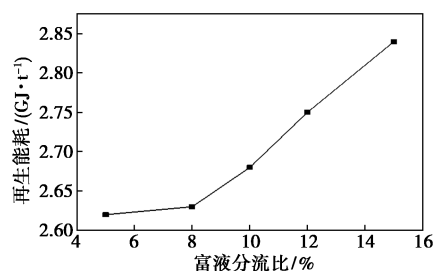


图5 富液分流比对再生能耗的影响

3.3.3 贫液MVR

机械蒸汽再压缩热泵技术(MVR)是蒸发领域已知的最先进高效环保的节能技术。通过对贫液闪蒸出的蒸汽进行压缩,提高温度后再回至再生塔内以提高再生塔内温度,则可减少一部分的蒸汽用量,从而达到降低再生能耗的目的。

在气液比 $34 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、级间冷却 40°C 、富液分流比 5% 条件下,考察贫液 MVR 压差对再生能耗的影响。从图 6 中,随着 MVR 压差的增大,再生能耗快速下降,当压差为 50 kPa 时,能耗仅为 2.30 GJ/t,较未开 MVR 时,下降了 0.32 GJ/t,即下降了 12.2%。

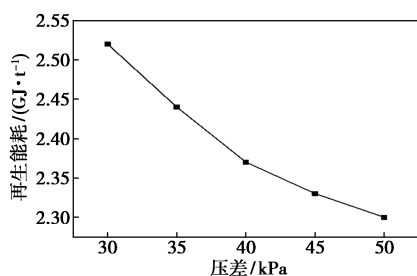


图 6 MVR 压差对再生能耗的影响

3.4 分析胺逃逸情况

有机胺作为吸收剂在运行过程中会有一些的损失,包括降解、挥发夹带、烟气中 SO_x 对有机胺中和损耗等^[6]。有研究表明^[7-8],挥发夹带由于其饱和蒸汽压的存在往往难以避免,并且实际装置运行时夹带也难以完全控制^[9]。这不仅带来吸收剂的损耗,还会引起环境不友好的问题。

从表 1,对试验过程中不同工况下净化气中有机胺含量进行测定,含量范围在 $31 \sim 59 \text{ mg}/\text{m}^3$,随着气液比增大,则有机胺含量越高;节能工艺的开启对净化气中有机胺含量没有显著的影响。

表 1 不同工况下净化气中有机胺的含量 mg/m^3

测定工况	气液比 (m^3/m^3), 未开节能工艺				气液比 $34 (\text{m}^3/\text{m}^3)$ + 节能工艺		
	28	32	36	40	级间冷却+ 级间冷却+ 富液分级流	级间冷却+ 富液分级流+ 贫液 MVR	
有机胺含量	31	44	43	59	42	51	46

4 结论

采用南化院 MA-2 吸收剂在国能锦界电厂

15 万 t/a 碳捕集装置运行情况,主要有以下几点:①在设计进气量条件下,考察了气液比对捕集率的影响,气液比增大,捕集率呈现先缓慢上升后较快下降的趋势,当气液比为 $34 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 时,吸收剂对 CO_2 的捕集率达到最大 95.2%;②在不开节能工艺,在 87.3%~95.2% 的捕集率下,再生能耗为 2.72~2.9 GJ/t,且捕集率最高时,再生能耗最低,这表明本装置在较高的捕集率时仍能够保持最佳再生能耗运行;③在②基础上,开启节能工艺,级间冷却温度 40°C ,富液分流比为 5%,贫液 MVR (50 kPa),则再生能耗可达 2.3 GJ/t;④在满负荷下,初步考察了不同工况下吸收剂的逃逸损耗情况,逃逸量为 $31 \sim 59 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

参考文献

- [1] 生态环境部环境规划院,中国科学院武汉岩土力学研究所,中国 21 世纪议程管理中心.中国二氧化碳捕集利用与封存 (CCUS) 年度报告 (2021)——中国 CCUS 路径研究 [R/OL]. [2021-07-25]. <http://www.caep.org.cn/sy/dqhj/gh/202107/W020210726513427451694.pdf>.
- [2] 李海涛,毛松柏,陈曦,等.燃煤电厂烟气 CO_2 捕集过程中再生能耗的研究 [J].应用化工,2017,46(10):1925-1928.
- [3] Cummings A L, Smith G D, Nelsen D K. Advances in amine reclaiming-why there's no excuse to operate a dirty amine system; Laruan reid gas conditioning conference [C]. Norman, Oklahoma, USA: the university of Oklahoma, 2007.
- [4] 谢辉.二氧化碳捕集技术应用现状及研究进展 [J].化肥设计, 2021, 59(6): 1-9.
- [5] 毛松柏,江洋洋,叶宁,等.新型高效低耗 CO_2 捕集配方溶剂的开发及工业应用 [J].化学反应工程与工艺, 2016, 32(6): 559-564.
- [6] 林海周,杨辉,罗海中,等.烟气二氧化碳捕集胺类吸收剂研究进展 [J].南方能源建设, 2019, 6(1): 16-21.
- [7] 雷轩邈,王甫,朱先会,等.胺法碳捕集胺的降解与抑制方式的研究进展 [J].高校化学工程学报, 2021, 35(6): 966-978.
- [8] 方梦祥,狄闻韬,易宁彤,等. CO_2 化学吸收系统污染物排放与控制研究进展 [J].洁净煤技术, 2021, 27(2): 8-16.
- [9] Rao A B, Rubin E S, Keith D W. Evaluation of potential cost reductions from improved amine-based CO_2 capture systems [J]. Energy Policy, 2006, 34(18): 3765-3772. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>