

工艺与设备

CO₂ 吸收富液膜法解吸的研究

桂霞¹, 姜忠义², 汤志刚¹, 吴洪², 费维扬¹

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 为大幅降低溶剂再生过程中的解吸能耗, 提出了膜解吸再生新工艺。考察了交联剂类型及其质量分数、温度、流速等工艺条件对解吸效果的影响。结果表明, 当解吸温度为 35℃, CO₂ 吸收富液流速为 1 709 mL/min 时, 以 N-β(氨乙基)-γ 氨丙基三甲氧基硅烷(质量分数 50%) 为交联剂的甲基聚硅烷-聚丙烯腈复合膜, 实现了 CO₂ 从解吸富液中的有效分离, CO₂ 富集因子达 24.4, 渗透通量为 969.6 g·m⁻²·h⁻¹。

关键词: 膜解吸; CO₂ 吸收; 溶剂再生

中图分类号: TQ013.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0069-03

Study on desorption of CO₂-rich solution by membrane

GUI Xia¹, JIANG Zhong-yi², TANG Zhi-gang¹, WU Hong², FEI Wei-yang¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to reduce the energy consumption for desorption process, a new regeneration method using a polymer membrane is proposed in this paper. The influence of types of crosslinking agent and its content, operating temperature, feed flux, absorbent compositions, etc., on desorption effect of CO₂ enrichment solution is investigated. The results show that, when the PDMS-PAN composite membrane with 50% wt TSD content is operated at 35℃, the CO₂ enrichment factor and the permeation flux can reach 24.4 and be up to 969.6 g·m⁻²·h⁻¹, respectively.

Key words: membrane desorption; absorption of CO₂; solvent regeneration

CO₂ 作为主要的温室气体, 其排放量正以惊人的速度不断增加, 减排问题刻不容缓^[1]。碳捕集与封存(CCS)技术作为 CO₂ 气体深度减排的重要路径之一, 具有很大的发展潜力。但由于 CO₂ 捕集成本很高, 迄今为止都没有得到大规模的广泛应用^[2-5]。因此, 迫切需要在溶剂吸收性能、溶剂再生工艺、设备与系统优化等方面加强研究。本文主要针对传统热解吸工艺加热能耗大, 且不适用于沸点较低溶剂回收的缺陷, 提出了新型膜解吸再生工艺。

1 实验部分

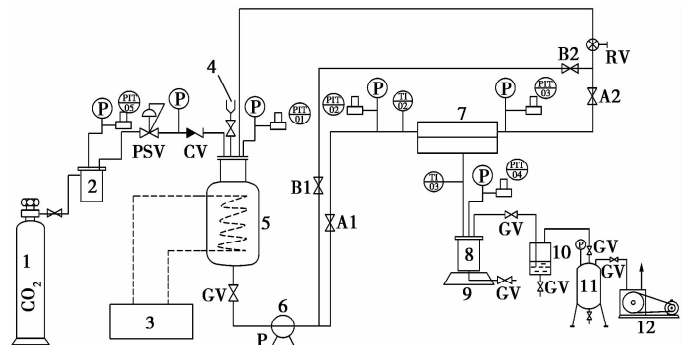
1.1 实验试剂

碳酸二甲酯(DMC), AR, 上海 Aladdin 公司生产; 乙二醇丁醚醋酸酯(DEGBEA), AR, 上海 Aladdin 公司生产; CO₂, 体积分数 >99.95%, 北京北温气体厂生产; 实验所用复合膜均由天津大学化工学院提供, 以聚丙烯腈为支撑膜, 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为交联预聚体, 以硅酸甲酯(TMOS)、硅酸乙酯(TEOS)、γ-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、聚多巴胺(DA)和 N-β(氨乙基)-γ 氨丙基三甲氧基

硅烷(TSD)为交联剂, 通过改变交联剂和含量, 制成结构和性能不同的高分子复合膜。

1.2 实验步骤

采用如图 1 所示的吸收-解吸小型装置, 对 CO₂ 吸收富液进行了解吸实验, 过程如图 1。



1—CO₂ 钢瓶; 2—气体室; 3—恒温槽; 4—进液管;
5—反应釜; 6—液体泵; 7—平板膜池; 8—气液分离器;
9—电子天平; 10—碱液罐; 11—缓冲罐; 12—真空泵

图 1 CO₂ 吸收富液膜法解吸实验装置

开启真空泵, 将气体室、反应釜及各管路均抽真空至极限压力; 关闭膜分离器两侧阀门 A1 和 A2, 开

收稿日期: 2011-03-23; 修回日期: 2011-05-20

作者简介: 桂霞(1983-), 女, 博士生, 研究方向为二氧化碳捕集, 010-62785495, guix08@mails.tsinghua.edu.cn; 汤志刚(1970-), 男, 博士, 副教授, 二氧化碳捕集, 通讯联系人, 010-62785495, zhg-tang@mail.tsinghua.edu.cn。

启吸收循环管路阀门 B1 和 B2; 向反应釜内注入 3 500 mL DMC 溶剂, 同时打开反应釜与气体室之间相连的进气阀门, CO₂ 气体在压力差的推动下进入釜内; 关闭进气阀门后, 开启恒温槽, 设定操作所需温度; 同时启动液体循环泵, 使气液充分接触, 当反应釜的温度、压力长时间稳定不变后, 即可认为釜内达到吸收平衡, 记录此时的温度, 溶剂中 CO₂ 质量分数可由恒定容积法间接计算得出^[6]。

关闭吸收循环管路阀门 B1 和 B2, 开启膜分离器两侧阀门 A1 和 A2, 吸收富液在液体泵作用下, 缓缓流过膜分离器, 解吸实验开始; 当气液分离器的质量和压力随时间不再变化时, 认为解吸过程结束。此时, 打开连接碱液罐阀门, 使 CO₂ 气体缓缓流入配好的碱液中; 观察分离器中压力变化, 当气液分离器的质量和压力再次不变时, 说明 CO₂ 已经被碱液完全吸收, 可通过碱液滴定法测定 CO₂ 质量分数。

2 结果与讨论

渗透通量和富集因子是评价解吸膜分离效果的两个重要参数。渗透通量 $J(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 定义为: 单位时间、单位膜面积的透过物质量, 即:

$$J = Q / (A \times t) \quad (1)$$

式中, Q 为时间 $t(\text{h})$ 内的总渗透量, g ; A 为膜的有效面积, m^2 。

CO₂ 的富集因子 β 定义为:

$$\beta = \omega^P / \omega^F \quad (2)$$

式中, ω^F 和 ω^P 分别为吸收富液和透过液中 CO₂ 的质量分数。

2.1 交联剂对解吸效果的影响

为验证膜法解吸的可行性, 实验考察了 23.3℃, 原料液流速为 491 mL/min 时, 交联剂结构对 CO₂ 吸收富液解吸效果的影响, 如表 1 所示。可以看出, 以 APTMS、TSD 和 DA 为交联剂的复合膜对 CO₂ 与 DMC 混合体系具有较高的选择性和较大的通量, 说明氨基是促进 CO₂ 吸收富液分离的重要

表 1 交联剂结构对解吸效果的影响

交联剂	原料液 CO ₂ 质量分数/%	透过液 CO ₂ 质量分数/%	通量/ kg·m ⁻² ·h ⁻¹	富集因子
TEOS	0.0279	0.1165	223.19	4.17
TMOS	0.0279	0.1358	384.78	4.86
APTMS	0.0279	0.2353	721.74	8.43
TSD	0.0279	0.3325	856.52	11.92
DA	0.0279	0.4621	989.85	16.57

注: 交联剂质量分数均为 50%。

基团, 有必要进行深入研究。

2.2 温度对解吸效果的影响

图 2、图 3 分别给出了料液流速 491 mL/min, 交联剂 TSD 质量分数为 50% 时, 操作温度对渗透通量和 CO₂ 富集因子的影响。由图 2 可以看出, 随着温度不断升高, 膜内高分子链段无规则热运动变剧, 导致解吸过程的传质阻力变小, 因此, 渗透通量逐渐变大。复合膜对混合体系的分离主要是通过 CO₂ 组分与高分子膜内氨基基团发生化学反应实现的, 由文献[7-8]可知, 氨基与 CO₂ 的最佳反应温度为 35℃, 此时, 膜内 CO₂ 质量分数最高, 富集因子最大, 如图 3 所示。

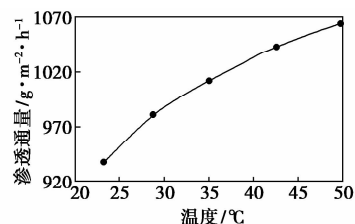


图 2 温度对渗透通量的影响

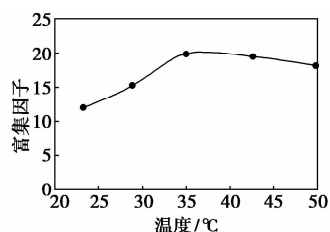


图 3 温度对富集因子的影响

2.3 流速对解吸效果的影响

图 4、图 5 给出了 23℃, 交联剂 TSD 质量分数为 50% 时料液流速对解吸效果的影响。可以看出, 随着原料液流量的增加, 原料液的湍流程度加剧, 液相边界层厚度随之减小, 导致传质阻力降低, 因此, 渗透通量和富集因子会逐渐变大。但当边界层厚度减小到一定程度后, 解吸过程的传质速率主要由高分子分离膜控制, 流速对渗透通量和富集因子的影响将趋于平缓。

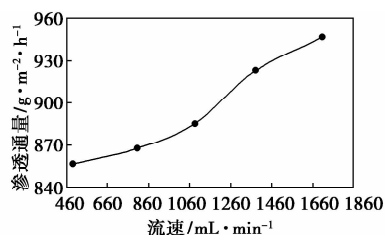


图 4 流速对渗透通量的影响

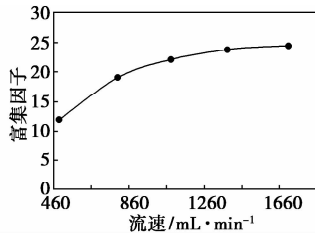


图5 流速对富集因子的影响

2.4 交联剂含量对解吸效果的影响

图6、图7给出了23.1℃,料液流速为491 mL/min时交联剂质量分数对混合体系分离效果的影响。可以看出,随着交联剂质量分数的不断增加,膜内部随机孔道也发生了改变,当膜内达到最佳结构分配后,若继续增加氨基化合物的质量分数,会促使膜的网状结构致密,导致分子动力学直径相对较高的DMC渗透速率开始下降,因此,渗透通量呈现先增后减的趋势。而由复合膜对混合体系的分离机理可知,膜对CO₂的选择性会随着氨基质量分数的增加而增加。

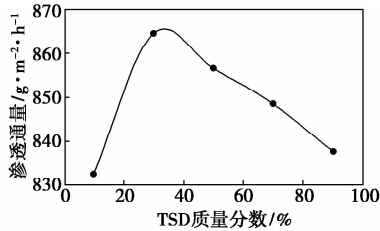


图6 TSD质量分数对渗透通量的影响

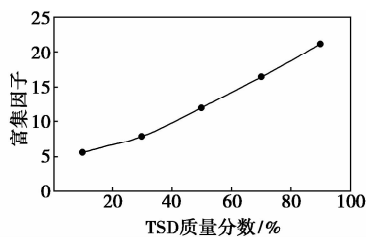
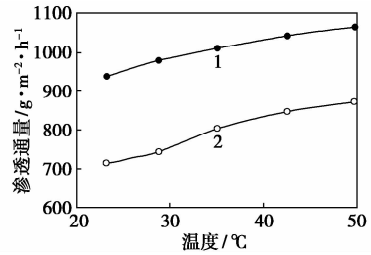


图7 TSD质量分数对CO₂富集因子的影响

2.5 原料液组成对解吸效果的影响

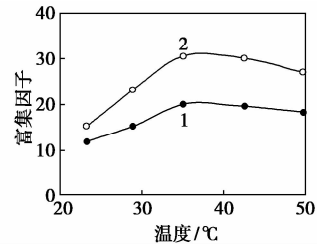
图8、图9给出了23.1℃,料液流速491 mL/min,TSD质量分数为50%时,不同吸收溶剂对分离效果的影响。

可以看出,相同条件下,复合膜对DEGBEA富液的解吸效果要明显优于DMC,但其渗透通量却相对较小。这主要是由于二者分子动力学直径有明显差异,透过组分的分子直径越大,越不易透过分离膜,从而导致其渗透通量变小,分离效果变差。



1—DMC;2—DEGBEA

图8 原料液组成对渗透通量的影响



1—DMC;2—DEGBEA

图9 原料液组成对CO₂富集因子的影响

3 结论

本文中提出了膜法解吸新工艺,大量实验数据表明,富含氨基官能团的高分子复合膜对CO₂吸收富液的解吸效果好,验证了膜法解吸的可行性,值得进一步研究。实验考察了交联剂类型、温度、原料液流速、氨基质量分数和富液组成等工艺条件对解吸效果的影响。结果表明,在膜解吸过程中,渗透通量随温度的升高和原料液流速的增加而不断增加,随吸收剂分子动力学直径的增加而逐渐变小;CO₂富集因子随交联剂的质量分数、原料液流速和吸收剂分子动力学直径的增加而不断增加。当解吸温度为35℃,CO₂吸收富液流速为1709 mL/min时,以N-β(氨乙基)-γ氨丙基三甲氧基硅烷(质量分数50%)为交联剂的甲基聚硅烷-聚丙烯腈复合膜的解吸效果最好,其CO₂富集因子可高达24.4,渗透总通量可达969.6 g · m⁻² · h⁻¹。

参考文献

[1] Sholeh M, Hallvard F S, Karl A H, et al. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 251-258.
 [2] Freund P. Making deep reductions in CO₂ emissions from coal-fired power plant using capture and storage of CO₂[J]. Proc Inst Mech Eng, 2003, 217(A): 1-7.

2 苯乙烯尾气压缩机防聚合技术

2.1 聚合原因分析

苯乙烯是一种容易聚合的化工产品,在很多环境状态下易产生自聚,轻微时在压缩机内部形成黏稠物,严重时造成螺杆转子咬死或管道堵塞,只能被迫停车清理。对于苯乙烯原料,产生聚合的因素主要有以下几方面:

(1) 在液态下,温度高于 85℃ 时易产生聚合。

(2) 在静止状态下,苯乙烯与氧气接触易产生聚合。

2.2 防聚合技术措施

根据苯乙烯的物性特点,本项目主要从结构设计、工艺布置及系统控制等方面采取合理的措施,以防止苯乙烯在尾气压缩机内聚合。

2.2.1 确定合理间隙

为满足苯乙烯尾气压缩机的各项主要性能要求,必须设计合理的结构参数及啮合间隙。压缩机的阴、阳螺杆转子采用滑动轴承支撑和定位,并通过同步齿轮的调整来保证阴阳转子之间、转子与气缸之间、螺杆转子端面与气缸壁之间均有较小的间隙。由于苯乙烯尾气中氢气组分含量较高,有时体积分率甚至高达 90% 以上,因氢气分子质量小、绝热指数高、内泄漏大,比乙烯、二氧化碳等工艺气体难于压缩,因此需要提高加工及装配精度,减小螺杆转子之间、转子与缸体之间的啮合间隙,提高容积效率,有效降低排气温度,从而有利于防止苯乙烯在压缩腔内产生聚合。

另外,为确保压缩机转子在热态下保持适当间隙,除了设计合理的冷态间隙外,还需对轴承负荷、转子横向一阶临界转速等做细致的计算与校核。在热力学第一定律及质量守恒定律的基础上,全面考虑了压缩过程的泄漏、传热等现象,建立了喷液螺杆压缩机热力学模型^[1],并采用数值算法进行求解,得到压缩机工作腔内压力 P 、介质质量流量 Q 随转

子转角 φ 的变化关系,并做出 P 与 V 的变化关系图,见图 1。由于螺杆压缩机的阴阳转子具有复杂的空间几何形状,需利用空间解析几何理论对螺杆转子进行受力分析^[2]。考虑转子气体作用力、齿轮作用力、转子自重等载荷,建立了转子的受力模型,计算出阴阳转子轴承负荷,见表 1。

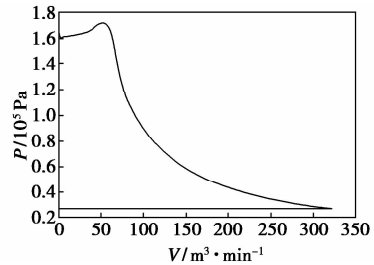


图 1 螺杆压缩机实际工作状态 P - V 图

表 1 尾气螺杆压缩机轴承负荷

转子	吸端径向轴承	排端径向轴承	轴向推力轴承
阴	9600	17300	2900
阳	6300	16100	7900

根据获得的轴承负荷,将转子计算模型简化为阶梯段圆轴,螺杆部分简化为当量直径圆柱轴段,采用 ANSYS 软件有限元结构动力计算程序进行分析,计算得出转子临界转速为 7 650 r/min,远高于压缩机正常运行转速,因此在机组启动和运行过程中可不必考虑临界转速的影响。

2.2.2 设计适合结构

当苯乙烯介质长时间停留在压缩腔内,则有可能在压缩腔内壁形成聚合物,因此压缩机的结构设计非常重要。螺杆压缩机的阴、阳螺杆转子水平且平行地配置在壳体内,靠进排气端座内的径向滑动轴承支撑。在阴、阳螺杆上的排气端外侧装有滑动止推轴承,承受由吸入和排出压力差产生的轴向推力。在轴承与压缩腔之间设有轴封装置,在轴封装置靠近压缩腔端充入蒸汽,靠近轴承端充入氮气

(上接第 71 页)

- [3] Anders L, Bo L, Tobias M. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation: Application of chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10): 3101-3013.
- [4] Singh D, Croiset E, Douglas P L, et al. Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion [J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44(19): 3073-3091.
- [5] Li Z S, Cai N S, Eric C. Process analysis of CO₂ capture from flue gas

using carbonation/calcination cycles [J]. AIChE Journal, 2008, 54(7): 1912-1925.

- [6] Gui X, Tang Z G, Fei W Y. CO₂ capture with physical solvent dimethyl carbonate (DMC) at high pressures [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(9): 3736-3741.
- [7] 宿辉, 崔旭光, 王丽雪. TETA 对 CO₂ 的吸收及其动力学参数的推导 [J]. 四川环境, 2010, 29(3): 35-38.
- [8] 赵伟, 施耀, 魏建文, 等. 甘氨酸钠溶液吸收 CO₂ 及再生实验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 2(4): 690-696. ■