

烟道气低浓度二氧化碳的变压吸附法富集研究

刘应书, 郑新港, 刘文海, 张德鑫, 张 辉
(北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

摘要:建立了 3 塔变压吸附分离装置, 对烟道气中的低浓度二氧化碳(体积分数 12% 左右)的富集进行了实验研究, 考察了吸附压力和吸附时间、置换压力和置换时间及解吸压力对产品气浓度和回收率的影响。结果表明: 基于硅胶的 PSA 技术能够对炉窑尾气中的低浓度二氧化碳气体进行浓缩; 吸附压力和吸附时间对变压吸附回收浓缩烟道气中低浓度的二氧化碳有着重要的影响, 为了得到较高浓度的二氧化碳气体, 吸附压力不能太低, 不同的吸附压力下有着不同的最佳吸附时间; 一定条件下提高置换气的流量和压力会提高二氧化碳气体的浓度, 但是回收率会下降。

关键词:二氧化碳富集; 低浓度烟道气; 变压吸附

中图分类号: TQ028.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0076-04

Low concentration carbon dioxide enrichment from flue gas by pressure swing adsorption

LIU Ying-shu, ZHENG Xin-gang, LIU Wen-hai, ZHANG De-xin, ZHANG Hui

(School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A three-bed pressure swing adsorption(PSA) separative device is established and the enrichment processes of low concentration CO₂ from flue gas are studied. The influence of adsorption pressure and time, purge pressure and time, and desorption pressure on the concentration of CO₂ and recovery are investigated. The results show that: ① The PSA technology based on silica gel can be used to enrich the carbon dioxide from flue gas. ② The adsorption time and pressure have great effects on the enrichment of carbon dioxide and the adsorption pressure should not be too low to get higher concentration of carbon dioxide. ③ There are optimal period of time of adsorption at different adsorbing pressures. ④ Under certain conditions, to increase the purge time and pressure will increase the concentration of carbon dioxide, but the recovery will be decreased. These results may be meaningful to capture low concentrated CO₂ from flue gas.

Key words: carbon dioxide enrichment; low concentrated flue gas; pressure swing adsorption

对二氧化碳的减排, 各种分离方法起到了重要作用, 变压吸附法(PSA)、膜法、溶剂吸收法、低温分馏法都是目前研究的热点^[1-4]。有很多学者对 PSA 法分离二氧化碳做了研究, 如 Vincent 等^[5-6]用 13X 沸石吸附剂对烟道气中的二氧化碳气体进行了富集研究, 考察了穿透曲线及氮气产品的浓度和回收率; Zou Yong 等^[7]考察了高温下各种吸附剂的吸附特性; Jose 等^[8]对二氧化碳与氮气及 He 等气体在硅胶上的吸附性能进行了研究, 他们的研究多集中于对较高浓度的二氧化碳(体积分数 $\geq 20\%$) 的分离。由于烟道气(如电厂、炉窑厂等化石燃料工厂)是二氧化碳气体的一个很大排放源(2003 年全球由化石燃料燃烧释放的二氧化碳高达 250 多亿 t, 约占全球年二氧化碳排放总量的 95%^[1]), 所以该领域也是目前二氧化碳减排的一个热点, 又由于其中二氧化碳分压较低, 所以对二氧化碳分离也是目前研究的难点。

本文中分析了硅胶对二氧化碳、氮气组分平衡吸附特性, 建立了 PSA 分离二氧化碳、氮气的实验装置。以烟道气为原料气(二氧化碳体积分数约为 12%, 氮气等其他气体体积分数约 88%), 研究工艺参数对产品浓度和回收率的影响, 旨在探索硅胶富集烟道气低浓度的二氧化碳气体的工艺流程参数, 为采用 PSA 方法大规模分离富集或提纯烟道气技术提供依据。

1 硅胶平衡吸附二氧化碳、氮气机理

硅胶的基本结构是由原硅酸的聚合体以链和网的形式构成, 每个微粒通过相邻两微粒之间的羟基消去一个水而相连, 最终形成物理结构很强的多孔物质。硅胶的孔径为 1~20 nm^[9]。二氧化碳、氮气分子在尺寸及形状上存在一定差异, 从而导致二氧化碳在硅胶上的饱和吸附量远大于氮气的饱和吸附

收稿日期: 2009-03-10; 修回日期: 2009-05-22

作者简介: 刘应书(1960-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事变压吸附气体分离相关工作; 郑新港(1980-), 男, 博士生, 通讯联系人, zxcg8181@163.com。

量,二氧化碳、氮气组分在硅胶上的特性参数见表1。当混合气体的组成已知的条件下,可以根据吸附等温线求得混合气体中各组分的平衡吸附量。本文采用 langmuir 吸附等温线^[10],其方程如式(1)。

$$q_i = q_{mi}b_i p_i / (1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j) \quad (1)$$

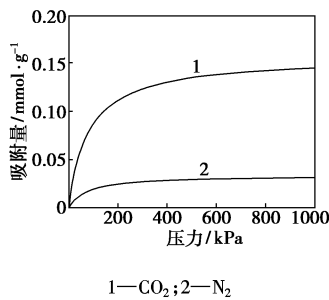
式中 q_i 指组分 i 平衡吸附量, q_{mi} 为饱和吸附量, b_i 是 Langmuir 常数, p_i 指组分 i 的分压。

表1 硅胶吸附等温线常数

组分	饱和吸附量 $q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Langmuir 常数 b/kPa^{-1}
CO ₂	2.61	0.0062
N ₂	0.036	0.0145

注:温度为 30℃。

根据 langmuir 吸附等温线可以给出混合气体中各组分在硅胶上的吸附平衡等温线,见图1。由图1可见混合气体中二氧化碳在硅胶上的平衡吸附量远



1—CO₂; 2—N₂

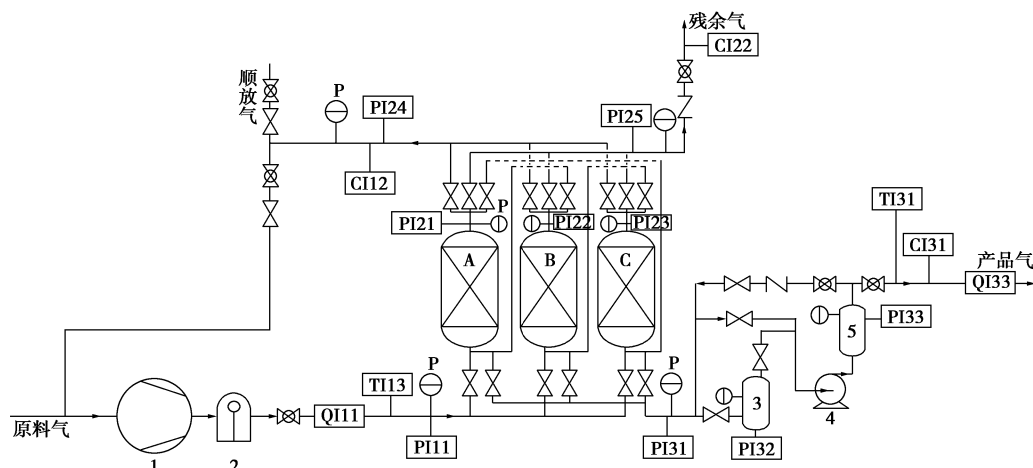
图1 体积分数 13% CO₂ 和 87% N₂ 在硅胶上吸附平衡等温线

大于氮气的平衡吸附量,并且随着压力的升高这种差值越大,因此,利用二氧化碳、氮气分子在硅胶的平衡吸附量的差异,有可能实现这2种组分的有效分离,从而实现对二氧化碳的捕集。从图1还可以看出,当吸附压力为 500 kPa 左右时,二氧化碳、氮气在硅胶上的吸附量趋于恒定。

2 实验装置及内容

2.1 实验装置

根据二氧化碳、氮气组分在硅胶上的吸附特性,即二氧化碳属于强吸附组分,氮气属于弱吸附组分,建立了如图2所示的实验装置。在加压的条件下,二氧化碳被硅胶吸附床吸附,而氮气穿过床层,从吸附床出口排出。床层解吸可以得到高浓度二氧化碳气体。吸附床由壁厚为 4 mm 的钢管制作,高径比为 5,内装某型硅胶。利用电磁阀的切换实现实验设定的变压吸附循环。为提高解吸气的浓度,装置中增加了产品气置换步骤。从吸附床解吸的产品气首先进入缓冲罐,然后经真空压缩机升压后进入产品气缓冲罐,作为吸附床的置换气。达到饱和的吸附床在解吸之前,利用产品气缓冲罐储存的产品气对床层进行置换清洗。实验过程中,二氧化碳的浓度采用 HGS-CO₂ 红外线气体分析仪检测,其测量范围为 0~99.9%,测量精度为 1%;压力采用 PTX7500 压力变送器测量,精度 0.2%;流量采用金属管流量计测量,精度 1%。



1—压缩机;2—冷干机;3—真空缓冲罐;4—真空泵;5—产品气缓冲罐;QI—流量变送器;TI—温度变送器;
PI—压力变送器;P—压力表;◇—程控阀;⊗—球阀;┆—单向阀

图2 吸附分离系统

2.2 实验内容

实验中考察的 PSA 流程循环包括升压、吸附、均压、顺向减压、置换、逆向减压及抽真空 7 个阶段。

1/3 循环周期各塔的操作参数如表 2 所示。在循环过程中,利用产品缓冲罐中的高压产品气对已经历顺向减压阶段的床层进行置换,目的是将床层颗粒

中不纯组分置换并吹出床层,从而提高二氧化碳气体的浓度^[11]。在 PSA 流程确定的条件下,本文考察了吸附压力和时间、置换压力和时间、解吸压力等关键参数对装置性能的影响。表 3 为硅胶分离二氧化碳、氮气过程的实验因素及水平。其中,产品气浓度指的是二氧化碳气体的体积分数。产品回收率为产品气中的二氧化碳气体量与进入吸附塔气体中的二氧化碳气体体积之比^[10-11]。

表 2 1/3 循环周期各塔的操作参数

	A 塔	B 塔	C 塔
T1	吸附	升压	←均压
T2			顺向减压
T3			置换
T4			逆减
T5			抽真空

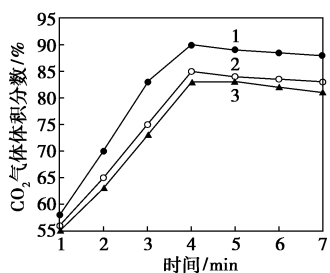
表 3 实验因素水平表

水平	因素				
	吸附压力/ kPa	吸附时间/ min	置换压力/ kPa	置换时间/ s	解吸压力/ kPa
1	250	1	30	5	-30
2	350	2	80	7	-50
3	450	3	—	10	-60
4	—	4	—	15	-70
5	—	5	—	—	-75
6	—	6	—	—	-80
7	—	7	—	—	-90

3 实验结果与讨论

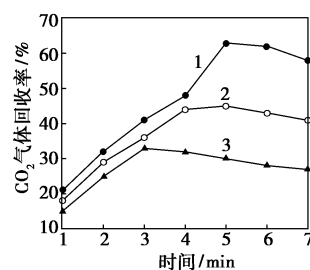
3.1 吸附压力和吸附时间的影响

吸附压力和吸附时间是变压吸附分离气体最重要的工艺参数,它直接影响着系统的运行效果。在原料气量、解吸压力、置换时间和压力、均压时间等保持不变的情况下,产品二氧化碳气体的浓度及回收率随吸附压力和吸附时间的变化曲线如图 3、图 4 所示。



吸附压力/kPa: 1—450; 2—350; 3—250

图 3 吸附压力和吸附时间对二氧化碳浓度的影响



吸附压力/kPa: 1—450; 2—350; 3—250

图 4 吸附压力和吸附时间对二氧化碳回收率的影响

由图 3、图 4 可知,随着吸附时间的增加,二氧化碳的浓度和回收率都是先增加而后缓慢减小,都存在一个极值点,此极值点对应的吸附时间为最佳吸附时间;此外还可得出随着吸附压力的升高,二氧化碳的浓度和回收率也在升高。从图 3 还可以看出,吸附压力不同,最佳吸附时间也不同。

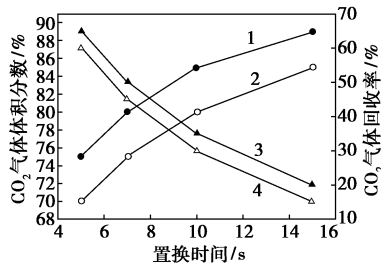
以上原因在于:①对浓度的影响。硅胶吸附二氧化碳、氮气的过程在宏观上是受平衡吸附控制的,但是微观上它们在硅胶微孔微粒内的扩散速率是不同的,由于二氧化碳气体高的扩散速率,在一定时间内它在吸附剂上先达到平衡吸附量,之后随着时间的加长,氮气也达到了平衡吸附量,这样在解吸气中二氧化碳气体的浓度也就先增加后减小了。压力对吸附的影响可以从图 1 上定性地看出,随着压力的升高,平衡吸附量也在升高,并且二氧化碳与氮气的平衡吸附量的差值也是在变大的,故随着压力的升高,产品气二氧化碳的浓度是在升高的^[10-11]。②对回收率的影响。吸附时间和吸附压力对二氧化碳回收率的影响类似于对浓度的影响,不同之处是在达到最佳吸附时间后,回收率下降较浓度下降略快。

由以上分析可以得出,为了得到较高浓度的二氧化碳气体,吸附压力不能太低,吸附时间应该选择在该压力下的最佳吸附时间。

3.2 置换压力和置换时间的影响

图 5 给出了二氧化碳气体浓度和回收率与置换压力和置换时间的关系。由图 5 可见,随着置换时间和置换压力的增加,二氧化碳气体的浓度迅速增加;而回收率则随着置换时间和置换压力的增加迅速下降,二氧化碳产品气体浓度与回收率两者呈现相反的变化趋势。其原因在于,置换时间的增加能够加大置换气量,这有利于将吸附床置换清洗的更彻底,使解吸得到的二氧化碳气体浓度升高,但是大的置换气量意味着产品二氧化碳气体流量的减少,也即降低二氧化碳气体的回收率;置换压力的提高

也有利于二氧化碳气体将已吸附的部分氮气置换出,同样会提高产品二氧化碳气体的浓度,但是置换压力的提高是通过减少产品气的流量实现的,所以提高置换压力会减少二氧化碳气体的回收率。



1—压力 30 kPa 时,CO₂ 含量;2—压力 80 kPa 时,CO₂ 含量;
3—30 kPa 时,CO₂ 回收率;4—80 kPa 时,CO₂ 回收率

图 5 置换时间和压力对二氧化碳气体纯度及回收率的影响

在浓度曲线和回收率曲线相交的点可以认为是一个理想的置换时间,如在 80 kPa 的置换压力下,理想的置换时间是 7.8 s,此条件下可以得到体积分数为 81% 和回收率为 43% 的二氧化碳气体。从图 5 上还可以看出在置换时间 15 s 时得到了体积分数为 89% 的二氧化碳气体,为进气浓度的 7.4 倍,但是回收率较低。

3.3 解吸压力的影响

二氧化碳气体是从吸附剂上解吸获得的,解吸压力直接影响着产品二氧化碳气体的浓度,图 6 给出了二氧化碳气体的浓度随着解吸压力的变化关系(吸附压力为 450 kPa)。实验条件:解吸前吸附塔经历逆向减压步骤,将吸附塔压力降到 -30 kPa,然后直接利用真空泵对吸附塔进行抽真空。由图 6 可见,随着解吸压力的降低,二氧化碳气体的浓度逐步升高,开始时随着压力的降低,二氧化碳气体的浓度变化较快,在压力降到 -75 kPa 后,二氧化碳气体的浓度变化缓慢。

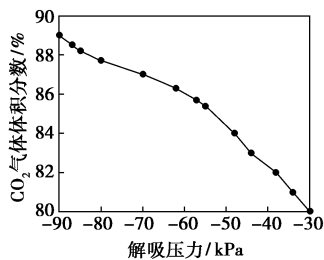


图 6 解吸压力对 CO₂ 气体的浓度的影响

其原因分析如下:根据硅胶在吸附过程中的不同阶段,吸附床内部空间可分为平衡区、传质区以及未吸附区,同样在解吸过程中床层内部空间也可分

为这 3 个区域,从解吸端可依次看作未吸附区、传质区和平衡区,即解吸的二氧化碳气体和氮气在沿着床层运动时又会发生吸附且二氧化碳气体优于氮气吸附,而这个吸附又会随着解吸压力的降低脱附出来,二氧化碳气体的脱附量是随着压力的降低增加的,压力越低解吸越彻底^[10-11]。

4 结论

(1) 针对燃煤烟道气建立了半工业化 PSA 分离二氧化碳实验装置,研究表明基于硅胶的 PSA 技术能够对炉窑尾气中的低浓度二氧化碳气体进行浓缩。

(2) 吸附压力和吸附时间对变压吸附回收浓缩烟道气中低浓度的二氧化碳有着重要的影响,为了得到较高浓度的二氧化碳气体,吸附压力不能太低,不同的吸附压力下有着不同的最佳吸附时间。

(3) 一定条件下提高置换气的流量和压力会提高二氧化碳气体的浓度,但是回收率会下降。

参考文献

- [1] 师春元,黄黎明,陈庚良. 机遇与挑战:二氧化碳资源开发与利用[M]. 北京:石油工业出版社,2006:3-5.
- [2] Tomio Mimura. Research and development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant [J]. Energy Convers Mgmt, 1995, 36(6):397-400.
- [3] Cavenati Simone, Grande Carlos. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas[J]. Chemical Engineering Science, 2006(61):3893-3906.
- [4] Gray M L, Soong Y, Champagne K J, et al. CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2004(35):31-36.
- [5] Gomes Vincent G, Yee Kevin. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases[J]. Separation and Purification Technology, 2002(28):161-171.
- [6] Chou ChengTung, Chen ChaoYuh. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2004(39):51-65.
- [7] Zou Yong, Mata V, Rodrigues A E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2002(26):195-205.
- [8] Jose Delgado, Maria Uguina, Jose Sotelo, et al. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets[J]. Separation and Purification Technology, 2006(49):91-100.
- [9] 陈道元. 变压吸附法脱出二氧化碳的研究[D]. 南京:南京工业大学,2003.
- [10] Ruthven Douglas, Farooq Shamsuzzaman, Knaebel Kent. Pressure Swing Adsorption[M]. New York: Wiley-VCH, 1994.
- [11] Yang R T. 吸附法气体分离[M]. 北京:化学工业出版社,1991:245-257. ■