

工艺与设备

烟道气中二氧化碳回收技术的研究

肖九高

(南化集团研究院,江苏南京 210048)

摘要:介绍了一乙醇胺(MEA)法回收烟道气中二氧化碳的基本原理和工艺流程,指出 MEA 法具有蒸汽消耗量高、溶液腐蚀性强、MEA 易与氧气发生降解反应等缺点。开发了一种从烟道气中回收二氧化碳的新技术,采用的吸收剂是在 MEA 水溶液中添加了活性胺、抗氧化剂和防腐剂的复合溶液。将新技术应用于赤天化集团有限公司烟道气中二氧化碳的回收装置上,试验结果表明,二氧化碳年平均产量提高了 25.8%, 1 m^3 二氧化碳的蒸汽消耗量可减少 3.23 kg,并可解决 MEA 对设备的腐蚀问题。

关键词:烟道气;二氧化碳;一乙醇胺

中图分类号:X783;TQ127.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)05-0047-03

Recovery of carbon dioxide from flue gas

XIAO Jiu-gao

(Research Institute of Nanjing Chemical Industrial Group, Nanjing 210048, China)

Abstract: The basic principle and process of monoethanolamine(MEA) method for recovering CO_2 from flue gas were introduced, and the shortcomings of it such as high vapor consumption and heavy solution's corrosion, reaction activeness between MEA and O_2 , etc, were pointed out. An alternative process was developed, which used an aqueous absorbent consisting of MEA, activated amine, antioxidant and corrosion inhibitor. This new process adopted in recovery devices of CO_2 from flue gas was applied in Guizhou Chitianhua Co., Ltd. The results show that the new process can increase the average production capacity of CO_2 by 25.8%, reduce vapor consumption by 3.23 kg/m^3 , with no corrosion.

Key words: flue gas; carbon dioxide; monoethanolamine

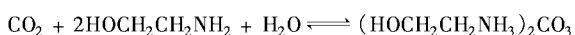
常规燃气、燃油、燃煤烟道气的组成(体积分数)如下: N_2 82%~89%, CO_2 8%~15%, O_2 3%~5%, 少量 SO_2 。全球矿物燃料燃烧每年约产生 200 亿 t CO_2 , 仅利用了不到 1 亿 t。市场对 CO_2 的需求量很大,如可用于生产干冰、食品 CO_2 气、焊接保护气、烟丝膨胀剂、强化石油开采(EOR)等方面。在化学工业中, CO_2 已大量用于生产甲醇、尿素、纯碱等产品。因此,从环保和碳源利用的角度考虑,开发经济、实用的 CO_2 回收新技术十分必要。

1 MEA 法回收烟道气中二氧化碳概况

由于烟道气气量大、 CO_2 分压低、气体中含有氧等原因,故可供选择的 CO_2 回收技术很少。可用于从烟道气中回收二氧化碳的技术主要有 BV 法、一乙醇胺(MEA)法、KS 法(尚未工业化)等^[1-5],目前,工业上使用最为广泛的是 MEA 法。

1.1 基本原理

MEA 水溶液与二氧化碳能发生如下化学反应:



上述反应是可逆放热反应,在温度较低时,反应

由左向右进行;温度较高时,反应由右向左进行。工业上利用 MEA 与二氧化碳反应的特性,实现二氧化碳回收(或脱除)的目的。

1.2 MEA 法的优缺点

MEA 法具有吸收速度快、吸收能力强、设备尺寸小等特点^[1,5]。但是,该法也存在很多问题,如蒸汽消耗量大,溶液腐蚀性强,MEA 易与烟道气中氧气发生不可逆反应(以下简称胺降解)。回收烟道气中的 CO_2 时,MEA 易被烟道气中的 O_2 氧化生成氨基乙酸、乙醛酸和草酸等副产物^[5],这些副反应造成了胺的大量损耗,同时生成的副产物又加剧了设备的腐蚀,腐蚀产物再进一步促进胺的降解,由此形成恶性循环,影响了生产的正常进行。

针对 MEA 法存在的上述缺点,20 世纪 90 年代初,南化集团研究院开始对 MEA 法回收 CO_2 技术进行了系统的研究,1998 年,在解决 MEA 溶液降解问题等方面取得突破性进展,随后该技术成功应用于 3 家大型石化企业。笔者开发的从烟道气中回收二氧化碳的新技术是一种改进的 MEA 技术,采用的吸收剂是在 MEA 水溶液中添加了活性胺、抗氧化剂和防

腐剂的复合溶液。

2 试验

2.1 防降解剂的筛选

2.1.1 基本原理

采用 MEA 法回收烟道气中的 CO_2 时,烟道气中的 O_2 很容易与 MEA 发生氧化降解反应,这种现象发生后,在工业生产中表现为溶液吸收 CO_2 的能力大幅度降低,溶液变稠,设备腐蚀严重,需停车更换溶液后才能正常生产。

在溶液中添加少量防降解剂(抗氧化剂)可以防止溶液的降解,其机理如下^[6]:MEA 与 O_2 反应的初始产物是胺的过氧化物,这是一个自动催化过程,当胺的过氧化物达到一定的浓度时,降解反应就大量发生了。防降解剂的作用是分解这种胺的过氧化物,降低其浓度,从而阻止或减少降解反应的发生。

2.1.2 抗氧化剂的筛选

配制含一定添加剂的 MEA 水溶液,放入高压反应釜中,在温度为 110°C 、 O_2 分压为 0.6 MPa 的强化试验条件下,测定胺的氧化降解速率。

表 1 列出了在浓度为 5 mol/L 的 MEA 水溶液中添加二甘醇(DEG)、 CuCO_3 、 NaVO_3 、MS 后,MEA 与 O_2 的氧化降解强化试验结果。

表 1 几种添加剂抗氧化试验结果

添加剂 (质量分数)	空白	0.15% DEG	0.15% DEG 0.07% CuCO_3	0.16% NaVO_3	0.16% MS
反应时间/min	180	180	180	60	360
MEA 降解速率/%	5.2	4.8	4.7	3.0	0

由表 1 可知,在 MEA 水溶液中加入抗氧化剂 MS 后,360 min 内 MEA 与 O_2 不发生氧化反应,其他添加剂在较短的时间内均有氧化反应发生,由此可看出 MS 抗氧化效果相当好。

2.1.3 抗氧化剂质量分数的确定

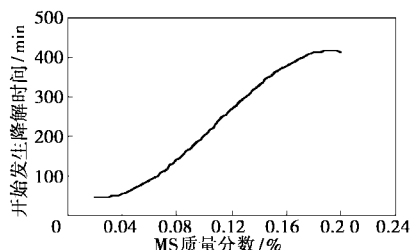


图 1 MS 质量分数与 MEA 开始发生氧化降解的时间关系

在 5 mol/L MEA 溶液中进行胺氧化降解试验。添加不同质量分数的 MS,溶液发生氧化降解的时间

见图 1。

由图 1 可以看出,MS 质量分数为 0.08% ~ 0.16% 时,开始发生氧化降解的时间明显延长。当 MS 质量分数大于 0.16% 时,开始发生氧化降解的时间延长趋势变缓,故 MS 质量分数以 0.16% 较适宜。

2.2 缓蚀剂的筛选

MEA 水溶液本身对碳钢并不腐蚀,但当溶解了 CO_2 气体,尤其是在溶液被加热后,它对碳钢的腐蚀就相当严重,降低腐蚀速率最经济最有效的方法是在 MEA 溶液中加入少量的缓蚀剂。笔者采用失重法筛选缓蚀剂,在 CO_2 和 O_2 存在的条件下,测定浸泡在溶液中的 A_3 钢挂片试验前后的质量损失,计算其腐蚀速度,以此为依据,确定缓蚀剂的最佳组成和用量。通过大量的筛选试验,确定了 3 个系列的缓蚀剂组成,其试验结果见表 2。根据表 2 的试验结果,选择 2# 样品作为防腐剂。

表 2 缓蚀剂的防腐效果

缓蚀剂	空白	1#	2#	3#
腐蚀速率/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	> 1.27	< 0.08	< 0.04	< 0.31

2.3 活性胺

工业上采用的 MEA 质量分数通常小于 18% (3 mol/L),由于溶液中 MEA 质量分数低,故脱除相同量的 CO_2 将需要更多的溶液,从而导致工业生产中电耗和蒸汽消耗较大。在 MEA 溶液中加入一种活性胺,组成一种复合胺溶液,从而提高溶液吸收 CO_2 的能力。表 3 是 3 种溶液在不同温度下吸收 CO_2 能力的比较,从表 3 可见,添加活性胺后溶液吸收 CO_2 的能力大幅度提高。

表 3 MEA 与复合胺吸收 CO_2 能力的对比

	40°C	60°C
3 mol/L MEA	35.40	30.84
5 mol/L MEA	62.34	53.99
3.2 mol/L MEA + 1.8 mol/L 活性胺	69.96	62.20

注:吸收能力指每升溶液吸收 CO_2 的体积。

2.4 综合试验

考察了在溶液中同时加入缓蚀剂、活性胺、防降解剂后,溶液的降解、腐蚀情况。综合试验后确定的溶液配方为: 3.2 mol/L MEA + 1.8 mol/L 活性胺 + 0.08% 缓蚀剂 + 0.16% 抗氧化剂。该溶液具有吸收速度快、吸收能力大、胺氧化降解量少、腐蚀性小等优点。

