

低能耗 CO₂ 混合胺吸收剂复配筛选与工业验证

徐冬¹, 黄艳², 宋俊朝³, 史晓宏¹, 王涛^{3,4}, 曾伟强³,
张帅¹, 李水飞², 方梦祥^{3,5}, 高翔³

(1. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 国能锦界能源有限责任公司, 陕西 榆林 719319;
3. 浙江大学 能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江 杭州 310000; 4. 浙江大学 浙江省清洁能源与碳中
和重点实验室, 浙江 杭州 310000; 5. 浙江大学 青山湖能源研究基地, 浙江 杭州 310000)

摘要:在如今温室效应日益严重背景下, 化学吸收法作为当前最具应用前景的燃煤烟气脱碳技术, 受国内外广泛关注, 开发低再生能耗、高稳定、易工程化应用的吸收剂是目前研究热点。提出了以高容量、低能耗三级胺为吸收剂主剂, 高动力学一级胺和高稳定环状胺为辅剂吸收剂方案; 并形成了从实验室配方遴选、百标方时中试工艺匹配到万 t/a 级规模工业装置运行优化的工程化开发体系。通过鼓泡吸收试验与吸收-再生循环试验对吸收剂进行快速筛选, 初筛获得一种性能好的吸收剂配方, 通过 200 m³/h 中试与万吨级工业装置测试优化运行参数并完成工业验证。测试结果表明, 笔者开发的 CEU 型吸收剂 CO₂ 脱除率达 90%, 最优再生热耗达 2.42 GJ/t CO₂, 在工业装置上完成了 >700 h 稳定运行。

关键词:碳捕集; 化学吸收; 工程化开发; 混合胺; 燃煤烟气

中图分类号: TE **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)08-0090-09

Screening and engineering verification of a low energy consumption CO₂ mixed amine absorbent

XU Dong¹, HUANG Yan², SONG Junchao³, SHI Xiaohong¹, WANG Tao^{3,4},
ZENG weiqiang³, ZHANG Shuai¹, LI shuifei², FANG Mengxiang^{3,5}, GAO Xiang³

(1. China Energy Corporation New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China;
2. Guoneng Jinjie Energy Co., Ltd., Yulin 719319, China; 3. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China; 5. Qingshan Lake Energy Research Base, Zhejiang University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: With the increasingly serious greenhouse effect, chemical absorption method, as the most promising technology for decarbonization of coal-fired flue gas, has received wide attention of China and abroad. The development of absorbents with low energy consumption, high stability and easy engineering application is a research hotspot at present. An absorbent scheme was proposed with high capacity and low energy consumption tertiary amine as the main absorbent, high kinetic primary amine and high stable cyclic amine as the auxiliary agent. An engineering development system has been formed, ranging from the selection of laboratory formula, the matching of 100 standard square meters per hour pilot energy-saving process to the optimization of the operation of 10 000 standard square meters per hour scale industrial devices. Through the quick screening of absorbents was carried out through bubbling absorption experiment and absorption-regeneration cycle experiment, and an absorbent formula with excellent performance was obtained through primary screening. Further, the energy-saving process was optimized and its operation stability was verified through the test of 200 m³/h pilot plant and 10 000 tons of industrial plant. The test results show that the CO₂ removal rate of the CEU type absorbent developed in this study reaches 90%, and the optimal energy consumption reaches 2.42 GJ/t CO₂, and it has completed 700 hours of stable operation on the industrial device.

Key words: carbon capture; chemical absorption; engineering development; mixed amine; coal-fired flue gas

收稿日期: 2023-12-04; 责任编辑: 戴春雷 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.LC23120401

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101700); 中央高校基本科研业务费专项资助项目(2022ZJFH004); 国家能源集团 2022 年度科技创新资助项目(GJNY-22-99)

作者简介: 徐冬(1982—), 男, 辽宁盘锦人, 高级工程师, 博士。E-mail: 12000185@ceic.com

通讯作者: 王涛(1980—), 男, 山东济南人, 教授, 博士。E-mail: oatgnaw@zju.edu.cn

引用格式: 徐冬, 黄艳, 宋俊朝, 等. 低能耗 CO₂ 混合胺吸收剂复配筛选与工业验证[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(8): 90-98.

XU Dong, HUANG Yan, SONG Junchao, et al. Screening and engineering verification of a low energy consumption CO₂ mixed amine absorbent[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(8): 90-98.



移动阅读

0 引言

随着世界经济不断发展,全球温室效应也在不断加剧,而在引发温室效应的多气体中,CO₂的贡献约占74%^[1],是引发温室效应的主因^[2-4],在众多减少碳排放技术中,碳捕集利用与封存技术(CCUS),可大规模减少化石燃料利用的碳排放^[5-6]。其中化学吸收法有烟气适应性好、方便现有机组改造等优势,是目前火电、钢铁、水泥等燃煤烟气脱碳应用最广泛的技术。化学吸收法目前存在的主要挑战在于捕集能耗和捕集成本高,其中CO₂化学吸收剂是取得突破的关键。

CO₂吸收剂实验室研究经历了从第1代烷醇胺单一吸收剂,到第2代复合胺吸收剂,到近年来开展的少水型第3代吸收剂^[7]。目前混合胺吸收剂研究思路主要有2种,一种是选择吸收速率快但反应热高、再生速率慢、吸收容量小的一级胺与二级胺作为吸收剂主剂,添加再生能耗低、再生速率快、吸收容量大的三级胺或空间位阻胺作为辅剂,来改善吸收剂整体的再生性能。常见一级胺与二级胺包括乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、哌嗪(PZ)等^[8]。AROONWILAS等^[9]研究以MEA+MDEA、MEA+AMP、DEA+MDEA、DEA+AMP体系的混合胺吸收剂吸收性能,通过CO₂捕集率、吸收塔高度要求、传质系数等研究并与单一胺进行比较,建立了吸收剂传质系数模型。张新军等^[8]研究分别以MEA、DEA、TEA作为主剂,PZ、N-甲基哌嗪(N-MPP)、氨乙基哌嗪(AEP)分别作为辅剂混合胺吸收剂配方,通过吸收再生试验,发现所有体系中MEA+AEP体系有最优的性能,且最优配比为2 mol/L MEA+0.7 mol/L AEP。

另一种配方思路为选取反应热低、再生速率快、吸收容量大但吸收速率慢的三级胺或空间位阻胺作为吸收剂主剂,添加吸收速率快的一级胺或二级胺作为添加剂提高吸收剂整体的吸收性能。在三级胺中,N-甲基二乙醇胺(MDEA)有极低反应热,因此很多学者选择MDEA作为吸收剂主剂,添加其他物质来组成混合胺吸收剂配方。周旭萍^[10]研究20% MDEA+10% PZ+70% H₂O吸收剂,发现其再生能耗3.16 GJ/t CO₂,相较30% MEA降低21%。AHMAD等^[11]研究MDEA+MEA混合胺吸收剂与MEA、DEA等单一胺吸收剂性能,发现20% MDEA+10% MEA+70% H₂O吸收剂与10% MDEA+20% MEA+70% H₂O吸收剂对于酸性气体的选择最好,且相较单一胺腐蚀也低。空间位阻胺相较三

级胺有高反应热,但其吸收速率相比三级胺明显提高,因此也有学者研究以空间位阻胺为主剂混合胺吸收剂配方,NWAOHA等^[12]研究AMP+MEA+PZ三元混合胺吸收剂性能,研究表明,相比单一胺吸收剂与二元胺吸收剂,AMP+MEA+PZ三元吸收剂有高循环容量、高再生速率及低加热负荷,三元混合胺吸收剂有高发展潜力。随着近年来烟气碳捕集吸收塔、换热器等主体设备热质传递性能大幅提升,包括填料有效面积与塔内传质系数的提高^[13]、贫富液换热器端差不断下降等^[14],以低反应热吸收剂为主剂,并通过高吸收速率辅剂进行整体性能优化的复合胺设计思路^[15-22]有更广阔的工程应用潜力。

笔者分别选取再生热耗低空间位阻胺AMP(A)和三级胺MDEA(C)作为主剂,添加一级胺(E)与环状胺(U)来改善吸收剂整体吸收性能,并对多种配方进行筛选,得到性能最优的配方,测试其再生能耗与工业装置运行稳定性。

1 试验

CO₂吸收剂工程化配方的开发实质上是一个由小试到工业验证逐级放大,从配方确定到较优工艺参数确定的过程。小试鼓泡试验主要通过基础吸收特性测量进行吸收剂大范围筛选,中试平台验证主要为在确定配方基础上,初步确定较优工况参数;而万吨级工业试验主要目的是验证在真实燃煤烟气时的配方和工艺稳定性。

1.1 鼓泡吸收试验装置

吸收剂筛选试验主要包括鼓泡吸收试验与热再生试验。其中鼓泡吸收试验模拟实际工艺流程中吸收塔,通过研究吸收剂吸收CO₂的情况,可得出吸收剂吸收速率及吸收容量等数据;热再生试验对应是实际工艺中再生塔,通过对吸收满负荷CO₂的吸收剂进行加热再生,可知吸收剂再生速率及再生程度。通过上述2种试验可快速对多种混合胺吸收剂进行筛选与比较分析。

吸收试验系统如图1所示,N₂与CO₂通过质量流量计(精度±0.5%)控制流量后以一定比例混合,用来模拟烟气,混合后气体进入鼓泡吸收瓶中,鼓泡吸收瓶中装有一定体积的混合胺吸收剂,且鼓泡瓶在恒温水浴加热状态,混合气体中CO₂与吸收剂在其中反应;反应后气体进入冷凝管,冷凝回流部分水和吸收剂;冷凝后气体进入干燥管除水后进入CO₂分析仪,每隔一定时间测定一次CO₂的浓度,至出口气体CO₂浓度近似等于入口气体的浓度时试验结束,并绘制出此段时间内CO₂浓度与时间关系曲线,

即吸收曲线。

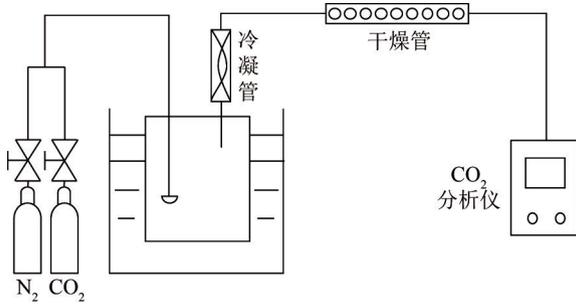


图1 鼓泡吸收试验装置

Fig.1 Bubble absorption experimental setup

试验中控制 CO_2 流量 0.12 L/min , N_2 流量 0.88 L/min , 水浴加热温度设置为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 冷凝水温度设置为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸收剂质量约 100 g (具体质量称重), 每隔 5 s 记录一次出口 CO_2 浓度, 可知吸收剂吸收曲线, 通过对吸收曲线进行处理可知吸收剂吸收速率。

鼓泡吸收试验主要研究吸收剂吸收速率 v_t 及去除率 ε 。瞬时吸收速率 v_t 定义为在 t 时刻, 1 kg 吸收剂 1 s 内吸收 CO_2 量^[23]。

$$v_t = \frac{1000 \times 273.15(q_{in} - q_{out})}{60 \times 22.4 m_a T}, \quad (1)$$

式中, v_t 为 t 时刻吸收速率, $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$; q_{in} 为入口气体中 CO_2 流量, L/min ; q_{out} 为出口气体中 CO_2 流量, L/min ; m_a 为吸收液质量, kg ; T 为试验中吸收液温度, K 。

1.2 热再生试验装置

再生试验系统如图2所示, 将进行过吸收试验后吸收剂(下文称为吸收剂富液)置于三颈烧瓶中, 将三颈烧瓶置于油浴锅中, 油浴锅设置一定加热温度和搅拌速率进行恒温加热, 使用温度传感器测量瓶内溶液的温度; 富液加热后析出 CO_2 和水蒸气, 析出的气体进入冷凝管中冷凝回流水蒸气, 冷凝后气

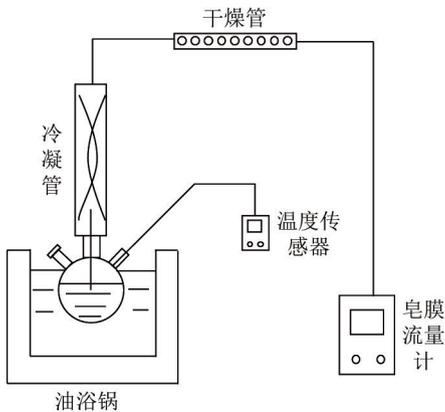


图2 再生试验装置

Fig.2 Regeneration experimental device

体进入皂膜流量计中测定其流量, 每隔一定时间测量一次析出气体的流量并记录, 至几乎不再析出 CO_2 时停止试验, 根据数据可绘制出析出 CO_2 的量与时间关系, 即再生曲线。

试验中设置油浴加热温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 磁力搅拌转速 20% , 吸收剂富液用量约 100 g (准确数值称重), 冷凝水温度设置为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$, 再生流量低于 20 mL/min 时, 吸收剂基本不析出 CO_2 , 此时认为 CO_2 已完全析出, 停止试验, 通过对吸收曲线进行处理可知吸收剂再生速率及循环容量。

再生试验主比较的不同吸收剂有效解吸量 α 及瞬时再生速率 v_n 。

有效解吸容量指单位质量吸收剂富液从试验初始时刻至析出气体量小于 20 mL/min 时刻溶液析出 CO_2 量, 计算式如下:

$$a_t = a_{t-1} + \frac{273.15\Delta t(q_t + q_{t-1})}{60 \times 22.4 \times 1000 \times 2 T m_t}, \quad (2)$$

式中, a_t 为至 t 时刻, 单位质量吸收剂富液解析出 CO_2 的量, 单位 mol/kg ; a_{t-1} 为至 $t-1$ 时刻, 单位质量吸收剂富液解析出 CO_2 的量, mol/kg ; Δt 为 t 时刻与 $t-1$ 时刻时间间隔, s ; q_t 为 t 时刻测量析出 CO_2 的流量, mL/min ; q_{t-1} 为 $t-1$ 时刻测量析出 CO_2 的流量, mL/min ; m_t 为吸收液富液质量, kg 。

瞬时再生速率定义为 t 时刻每千克吸收剂富液单位时间内析出 CO_2 体积, 瞬时再生速率 v_n 计算式如下:

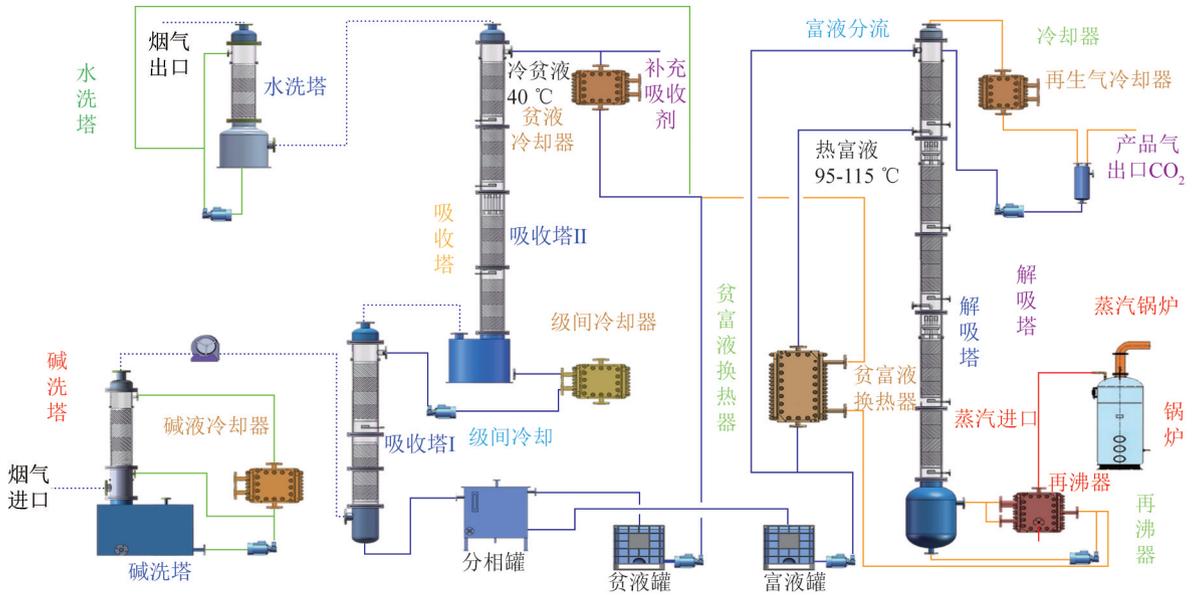
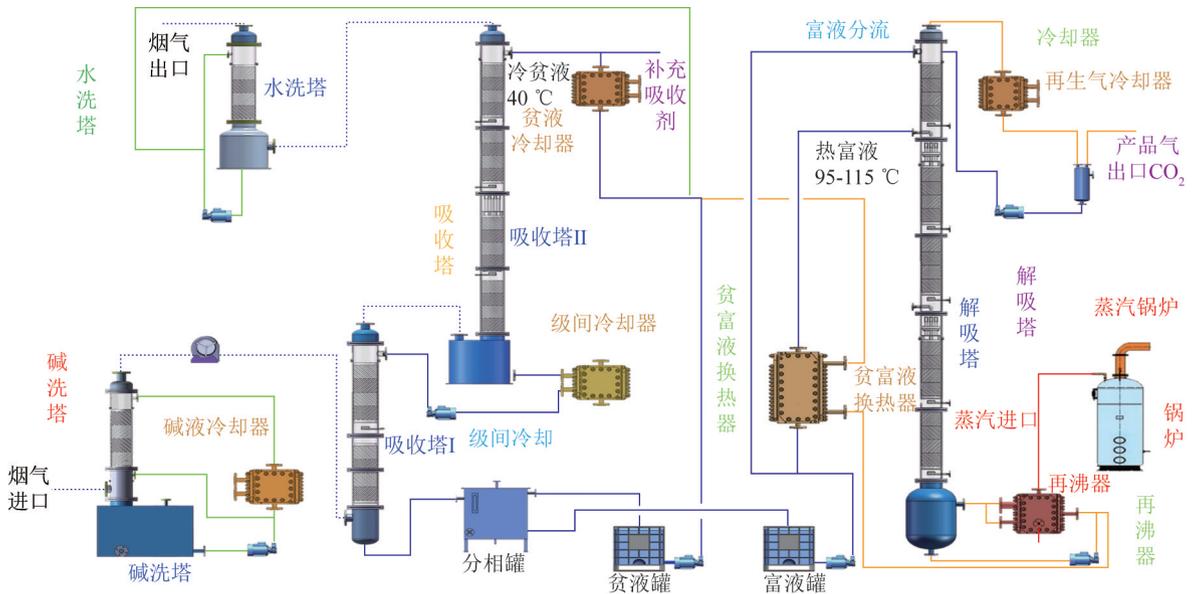
$$v_n = \frac{1000q_t}{60m_t}, \quad (3)$$

式中, v_n 为吸收剂瞬时再生速率, $\text{mL}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ 。

1.3 化学吸收循环性能试验装置

$4 \text{ m}^3/\text{h}$ 模拟烟气 CO_2 化学吸收循环试验装置主要工艺流程如图3所示。烟气由 CO_2 与空气混合形成, 空气经空压机、干燥管与气瓶中 CO_2 气混合, 得到指定配比的干燥气; 干燥气在喷淋塔中温水接触传热传质, 达到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 湿饱和状态, 即为本系统模拟烟气。模拟烟气从吸收塔下部进入, 在填料塔内与塔顶喷射的吸收剂溶液逆相接触, 脱除 CO_2 的烟气从吸收塔上部被排出吸收塔。吸收了 CO_2 的吸收剂(简称富液)由富液泵抽离吸收塔并送入再生塔中解吸再生。

$200 \text{ m}^3/\text{h}$ 中试试验装置如图4所示, 系统主要由吸收塔、再生塔、水洗塔、碱洗塔、贫富液换热器、锅炉、储液罐及液体气体管路组成, 流体循环主要分为烟气循环和吸收剂循环2部分。

图3 4 m³/h CO₂化学吸收循环试验系统Fig.3 Chemical absorption cycle experimental system of 4 m³/h CO₂图4 200 m³/h CO₂化学吸收系统工艺流程Fig.4 Chemical absorption system technological process of 200 m³/h CO₂

烟气由柴油锅炉产生;产生的烟气在碱洗塔中与小苏打水接触传热传质,达40℃湿饱和状态。湿饱和烟气从下段吸收塔下部进入,在填料塔内与塔顶喷射的吸收剂溶液逆相接触。然后进入上段吸收塔继续脱除CO₂。烟气中CO₂与吸收剂发生化学反应,脱除气体中CO₂,脱除CO₂的烟气从吸收塔上部被排出吸收塔,经水洗塔、烟气中吸收剂成分,最后将净化后烟气排出。

经吸收塔吸收了CO₂的吸收剂(简称富液)由富液泵抽离吸收塔,经富液分级流装置分流,部分吸

收剂经贫富液换热器预热后送入再生塔中解吸再生,另一部分直接进入吸收塔再生。富液在再生塔受热发生逆反应释放CO₂,CO₂再生气流经冷凝、干燥和计量后排空。再生塔底再生完成的吸收剂(简称贫液)在贫液泵作用下,经贫富液换热器、贫液冷却器冷却到所需温度,从吸收塔顶喷入,进行下一次的吸收。

以上循环性能试验装置主要用于验证吸收剂在烟气条件的循环运行情况、比较不同吸收剂再生能耗与液气比的关系、贫富液负荷与再生能耗关系及

节能工艺对吸收剂影响。4 m³/h 模拟烟气装置溶液装载量小,测试时间短,适用于在理化特性初步筛选基础上对吸收剂循环性能进行快速测试。循环性能试验装置主要测定参数 CO₂ 捕集率、CO₂ 负荷及再生能耗。CO₂ 捕集率 ε 定义为吸收剂吸收 CO₂ 量与烟气 CO₂ 总量比值计算式如下:

$$\varepsilon = \left[c_{in} - \frac{(1 - c_{in})c_{out}}{1 - c_{out}} \right] \frac{1}{c_{in}}, \quad (4)$$

式中, ε 为吸收剂 CO₂ 捕集率; c_{in} 为进入吸收塔前烟气中 CO₂ 体积分数; c_{out} 为经吸收塔后排出的气体中 CO₂ 浓度体积分数。

CO₂ 再生热耗 Q 定义为再生塔输入的能量总量与吸收剂再生 CO₂ 量比值,计算式如下^[24]:

$$Q = \frac{E}{m(\text{CO}_2)}, \quad (5)$$

式中, Q 为吸收剂 CO₂ 再生能耗, GJ/t CO₂; E 为再生塔输入的热能总量,通过再沸器输入蒸汽量计算, GJ/d; $m(\text{CO}_2)$ 为吸收塔吸收 CO₂ 总质量,通过吸收塔进出口的气量及 CO₂ 体积分数计算, t/d。

$$E = \frac{24 m_s (H_s - 4.2 T_{out})}{10^6}, \quad (6)$$

式中, E 为再生塔输入的能量总量,通过再沸器输入蒸汽量计算, GJ/d; m_s 为进入再沸器的蒸汽总量; H_s 为再沸器进口蒸汽焓值,通过再沸器进口蒸汽温度压力计算, kJ/kg; T_{out} 为再沸器出口水的温度, °C。

吸收塔吸收 CO₂ 总质量 ($m(\text{CO}_2)$) 计算公式如下:

$$m(\text{CO}_2) = \frac{44 \times 24 q_{\text{smoke}} \left(c_{in} - \frac{(1 - c_{in})c_{out}}{1 - c_{out}} \right)}{22.4}, \quad (7)$$

式中, q_{smoke} 为吸收塔进口烟气总量, m³/h。

1.4 万吨级试验验证系统

华润海丰燃煤烟气捕集 1 万 t CO₂/a 规模工业验证系统如图 5 所示,烟气从电厂 1 号机组的湿式除尘器后烟道引出后从洗涤塔底部进入,烟气自下往上流动,与从洗涤塔上部进入的冷却工艺水逆流接触,降温及洗涤净化后烟气由洗涤塔顶部进入屋脊式除雾装置除去烟气中携带的游离态水分,经预处理系统出来后烟气进入胺法碳捕集系统。在一个垂直的多层填料吸收塔中,烟气与胺溶液逆向接触,其中二氧化碳被溶液吸收,吸收后烟气从吸收塔排至烟囱顶部排放出。贫胺液泵将二氧化碳贫胺液从储槽流经冷却器再到二氧化碳吸收塔顶部。二氧化碳吸收塔底部集液槽中富胺液通过二氧化碳富胺液泵送到二氧化碳贫/富胺液交换器中进行加热,以回收利用解吸塔底部的高温贫胺液的热量。加热后富胺液进入二氧化碳解吸塔上部,进行胺液再生和二氧化碳回收。再生塔利用二氧化碳解吸再沸器中产生的水蒸气向上对流加热富胺液,其中二氧化碳被分离出来。

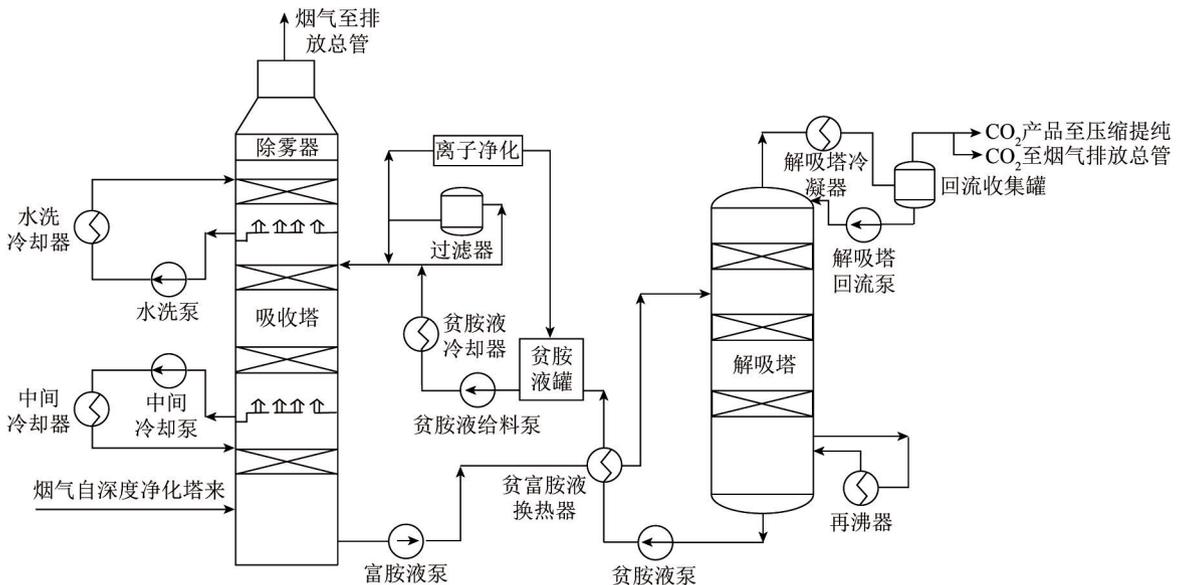


图 5 万吨级胺法碳捕集系统工艺流程

Fig.5 Process flow diagram of ten-thousand tons amine carbon capture system

工业装置中吸收剂循环负荷 α_c 用来评价吸收剂循环工作性能,公式如下:

$$\alpha_c = \alpha_{cr} - \alpha_{cl}, \quad (8)$$

式中, α_{cr} 为富液中 CO₂ 负荷, L/L; α_{cl} 为贫液中 CO₂

负荷, L/L。

溶液再生率 η 用来评价再生塔内 CO₂ 解析与溶液再生情况, 公式如下:

$$\eta = 1 - \alpha_{cl} / \alpha_{cr}, \quad (9)$$

2 混合胺吸收剂初步筛选结果与分析

AEU、CEU 2 个系列吸收剂质量分数均为 40%, 其吸收剂各自分为 4 种质量分数配比见表 1。表中, A、C、E、U 分别为空间位阻胺 AMP、三级胺 MDEA、一级胺和环状胺。

表 1 吸收剂配比表

Table 1 Absorbent ratio table

吸收剂	配比
AEU-1	25.3% A+12.7% E+2% U
AEU-2	24% A+12% E+4% U
AEU-3	22.7% A+11.3% E+6% U
AEU-4	21.3% A+10.7% E+8% U
CEU-1	25.3% C+12.7% E+2% U
CEU-2	24% C+12% E+4% U
CEU-3	22.7% C+11.3% E+6% U
CEU-4	21.3% C+10.7% E+8% U
30% MEA	30% MEA+70% H ₂ O

AEU、CEU 2 个系列吸收剂在 1.01×10^5 Pa 下的密度、比热容及黏度等物性参数见表 2, 其物性与质量分数 30% 的 MEA 标准溶液相差较小。

表 2 吸收剂物性参数

Table 2 Absorbent physical properties parameters

温度/°C	吸收剂	密度/ (kg · m ⁻³)	比热容/ (kJ · kg ⁻¹)	黏度/ (Pa · s)
40	AEU-1	980.18	3.51	2 270
40	AEU-2	980.24	3.46	2 390
40	AEU-3	979.87	3.58	2 050
40	AEU-4	980.74	3.59	1 880
40	CEU-1	1 019.60	3.37	970
40	CEU-2	1 028.64	3.33	1 490
40	CEU-3	1 016.33	3.48	910
40	CEU-4	1 016.44	3.34	950
80	AEU-1	950.45	3.59	750
80	AEU-2	950.41	3.55	780
80	AEU-3	950.91	3.66	700
80	AEU-4	952.21	3.69	670
80	CEU-1	991.47	3.45	460
80	CEU-2	990.60	3.44	460
80	CEU-3	989.22	3.55	440
80	CEU-4	988.64	3.42	450

2.1 吸收特性分析

图 6 为 AEC、CEU 2 个系列吸收剂 CO₂ 吸收速率随吸收时间变化。可知由于主剂组分 AMP

或 MDEA 其本证动力学性能均弱于 30% MEA, 导致该 2 个系列吸收剂 CO₂ 吸收速率反应初始阶段较慢。试验进行至约 80 min 左右时, 对照组 30% MEA 吸收剂吸收速率开始与 2 个系列吸收剂相当。值得一提的, 虽然 AMP 属于一级胺, 其 CO₂ 吸收速率高于三级胺, 但 AEU 系列的动力学行为仅略低于 CEU 系列; 而由于用三级胺为主剂, CEU 系列还有额外降低能耗的潜力。

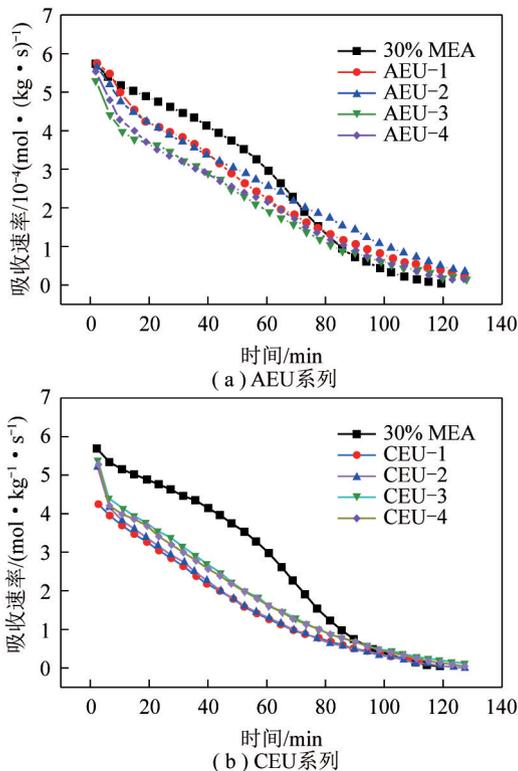


图 6 CO₂ 鼓泡吸收速率随吸收时间变化

Fig.6 Rate of bubble absorption varies of CO₂ with absorption time

2 个系列吸收剂内部比较, 主剂含量对 CO₂ 吸收速率影响并不明显。对于 AEU 系列, 随着空间位阻胺、一级胺含量下降, 其 CO₂ 吸收速率略下降; 对于 CEU 系列, 随着低动力学三级胺含量下降与高动力学环状胺含量提高, 其 CO₂ 吸收速率略上升。

2.2 再生特性分析

图 7 为 AEU、CEU 2 个系列吸收剂 CO₂ 再生速率随吸收时间变化, 可见解吸速率随着时间增加, 先增大再降低。由图可知 CEU 系列吸收剂再生速率优于 AEU 系列, 并明显高于 30% MEA 吸收剂再生速率。其主要原因应为 CEU 系列使用的主剂 MDEA 为三级胺, 再生性能好, 反应生成易分解的碳酸氢盐更易再生出 CO₂, 而且吸收剂浓度高, 可携带更多 CO₂, 再生时更易释放 CO₂。而 MEA 为一级胺, 再生性能差, 因此 CEU 系列吸收剂在再生速率

方面远优于30% MEA吸收剂。各CEU系列吸收剂在再生速率方面差异小。

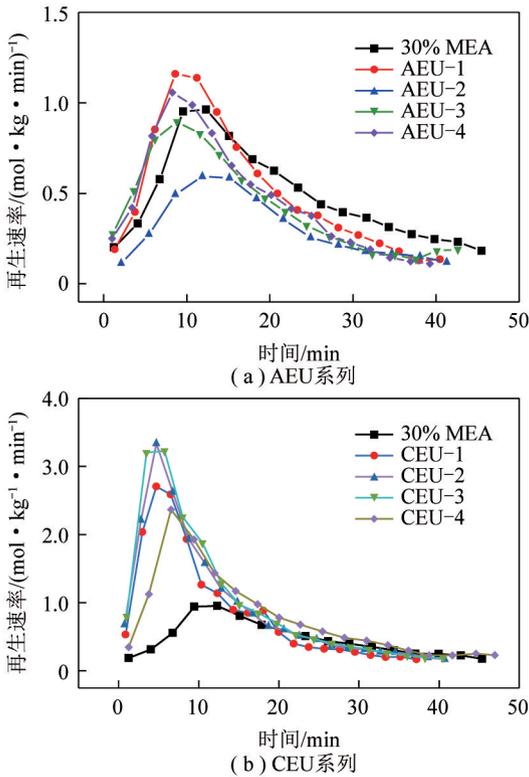


图7 CO_2 再生速率随吸收时间变化

Fig.7 Regeneration rate varies of CO_2 with absorption time

2.3 有效解吸量分析

图8为AEU、CEU系列吸收剂 CO_2 有效解吸容量比较。由图可知CEU系列吸收剂有效解吸容量远高于AEU系列和30%MEA吸收剂,主要由于CEU系列使用的主剂C为三级胺,再生性能好,再生程度高,且吸收剂浓度较高可携带更多 CO_2 ,而MEA或空间位阻胺AMP均为一级胺,再生性能差。CEU系列吸收剂吸收容量从大到小分别为 $\text{CEU-3}>\text{CEU-2}>\text{CEU-4}>\text{CEU-1}$ 。其中CEU-3吸

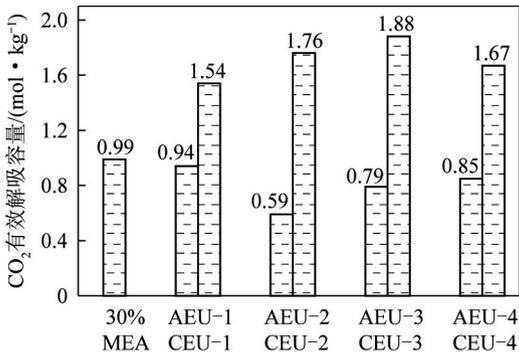


图8 CO_2 有效解吸量比较

Fig.8 Comparison of effective CO_2 desorption capacity

剂有效解吸量达 1.88 mol/kg ,比30%MEA吸收剂 0.99 mol/kg ,高89%。

3 化学吸收循环性能试验结果与分析

针对上文吸收、再生速率,有效解析量等基础特性的分析,初步筛选AEU-1和CEU-32种吸收剂配方,在浙江大学 $4 \text{ m}^3/\text{h}$ 试验装置上开展吸收-解吸循环试验。保证90%捕集率时,液气比与再生能耗(以 O_2 计)的关系如图9所示。液气比定义为吸收剂循环量与烟气量之比。

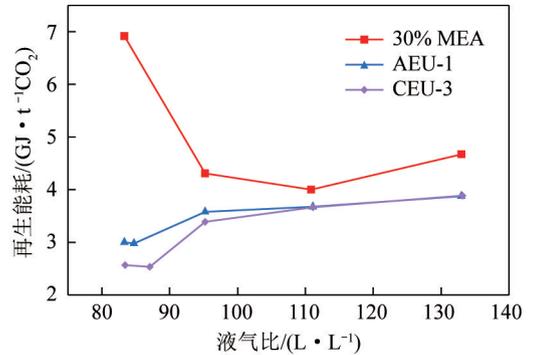


图9 循环装置再生能耗测试

Fig.9 $4 \text{ m}^3/\text{h}$ recycling device regeneration energy consumption test

液气比过高,吸收剂贫富液间换热损失增加,导致系统显热需求高;液气比过低,易导致吸收剂解吸过度,单位质量 CO_2 蒸汽耗量增加,系统潜热需求增加;因而会存在最佳操作液气比。由于本试验规模小,最佳液气比对工程实践的指导价值小,但可用于评价吸收剂最优再生能耗。相比而言,由于用三级胺做为主剂,CEU-3配方吸收剂再生能耗最低,为 2.54 GJ/t CO_2 。相较30%MEA降低36.5个百分点。

考虑到CEU-3配方吸收剂虽有较低再生能耗与高循环容量,但其 CO_2 吸收速率相对低,在同样捕集效率时,需配套较大的吸收塔塔高与初投资。图10对比15与50万 t/a 2种烟气 CO_2 捕集规模下,几种典型吸收剂对塔高的要求,其捕集效率为90%。可见,在保证90%捕集率时,虽随着吸收剂本证动力学性能下降,吸收塔塔高逐渐增加;但相比30%MEA,在2种捕集规模下,CEU-3配方吸收剂对塔高设计要求仅增加4和6m,不会造成初投资明显增加。

综合以上数据,可知AEU与CEU系列吸收剂中,CEU-3吸收剂有最优的再生能耗与有效解吸容量;其吸收速率适中,略低于30%MEA且未对捕集设备造成明显投资增加,故选择其本研究系列吸收剂中最佳配方用于后续放大试验。

在浙江大学 $200 \text{ m}^3/\text{h}$ 中试平台开展CEU-3吸收剂捕集性能测试,不同液气比工况下捕集率与再

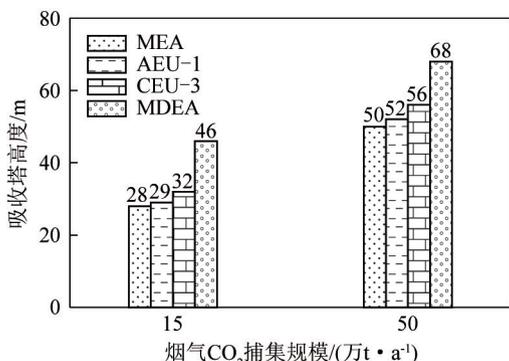


图10 吸收剂动力学性能对吸收塔塔高影响

Fig.10 Effect of absorbent kinetic performance on the height of absorption tower

生能耗(以 CO₂ 计))情况如图 11 所示。

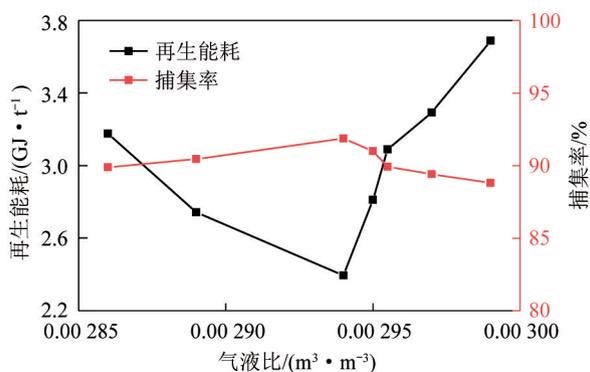


图11 CEU-3 吸收剂捕集性能中试

Fig.11 Pilot test of CEU-3 absorbent capture performance

由图 11 可知系统捕集率基本维持在 90% 以上, CEU-3 吸收剂再生能耗随着液气比升高先下降再升高。其原因在于,对于 CEU-3 吸收剂吸收 CO₂ 过程来说,为维持高捕集率,低液气比说明过长的再生塔内停留时间和过高的解吸深度;随着再生过程中大部分热量用于水的蒸发潜热,再生能耗逐渐提高。而液气比过高时,随液体循环流量增加,再生塔内停留时间过短,溶液单位质量解吸量降低,虽然单位质量吸收剂潜热与显热消耗变化小,但折算到每单位质量 CO₂ 的热耗则显著增加;因此 CEU-3 吸收剂再生能耗随着液气比升高先下降再升高。中试过程 CEU-3 吸收剂最低能耗 2.42 GJ/t CO₂, 相比 30% MEA 标准溶液在相同测试平台下测得的再生能耗 3.8 GJ/t CO₂, CEU-3 吸收剂再生能耗降低近 36.3%。

4 万吨级工业验证装置结果与分析

在华润海丰燃煤烟气 1 万 t/a 碳捕集工业验证装置上对新型低能耗吸收剂进行 720 h 测试,运行情况如图 12 所示,可见新型混合胺万吨级工业测试中,机组负荷稳定,胺法系统运行稳定。

长周期运行过程中,新型胺溶液循环负荷在

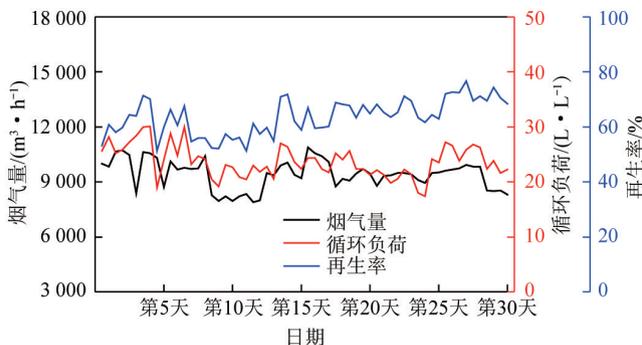


图12 万 t/a 级工业装置运行情况

Fig.12 Operation status of ten-thousand tons industrial equipment

20~30 L/L, 平均值约 25 L/L;随着运行工况烟气流量变化及 CO₂ 负荷变化,溶液再生率随烟气流量下降而下降,但总体再生率维持在 60% 以上,且随着系统经验丰富,呈现总体上述趋势,并维持在 70% 以上。

进一步对不同运行时间取样的吸收剂进行降解产物分析,不同 HSS-浓度变化见表 2,运行 1 个月后,甲酸根、乙酸根的浓度增长很明显,主要因为其成分 C 和 E 被氧化后,主要降解产物为甲酸根和乙酸根;氯离子浓度略微上升与设备、烟气组分、水质等有关,为外界引入,并非降解产生;硫酸根离子浓度上升与烟气组分有关,烟气中少量 SO_x 与吸收剂反应生成硫酸根,且抗降解剂中有 Na₂SO₃, 被氧化后产生硫酸根,进一步导致硫酸根含量增加。相比传统 MEA 工业降解数据^[25],本研究开发吸收剂降解损耗约 0.18 kg/t(以 CO₂ 计)。总体来看,运行一个月后吸收剂中降解产物增加少,运行稳定。

表3 不同取样时间吸收剂降解产物质量浓度

Table 3 Mass content of degradation products of absorbents at different sampling times

取样时间/d	质量浓度/(mg · L ⁻¹)			
	氯离子	硫酸根	甲酸根	乙酸根
0	64.160 4	330.567 1	338.726 1	22.438 6
7	33.326 7	397.651 8	816.990 5	199.634 8
10	65.240 0	233.782 0	1214.379 0	290.362 0
18	72.030 0	184.408 0	2018.408 0	688.240 0
27	336.188 6	461.001 2	3 553.299 1	1 606.793 8

5 结 论

1) 提出以低能耗低反应速率的三级胺作为主剂、添加高反应速率的一级胺为辅剂及新型环状胺作为添加剂低能耗混合胺吸收剂配方,通过系统的吸收、再生性能等多方面评价和筛选,获得最优混合胺吸收剂配方。

2) 筛选获得的 CEU-3 型号吸收剂相比 30% MEA 传统溶剂,虽然其最高吸收速率略低,但

最高再生速率提高 236.4%，有效解吸量提高 89.9%。

3) 200 m³/h 中试平台验证表明, CEU-3 型号吸收剂可实现 CO₂再生能耗达 2.42 GJ/t, 比 30% MEA 标准吸收剂降低 36.3%, 并实现 720 h 万 t 级工业装置稳定运行。

参考文献 (References):

- [1] World Resources Institute. World greenhouse gas emissions; 2019 [EB/OL]. (2022-06-23) [2023-12-10]. <https://www.wri.org/data/world-greenhouse-gas-emissions-2019>.
- [2] BRICKETT L, MUNSON R, LITYNSKI J U S. DOE/NETL large pilot-scale testing of advanced carbon capture technologies [J]. Fuel, 2020, 268: 117169.
- [3] 何卉, 方梦祥, 王涛, 等. 燃煤烟气化学吸收碳捕集系统分析与优化 [J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2406-2412.
HE Hui, FANG Mengxiang, WANG Tao, et al. Analysis and optimization of post-combustion CO₂ capture system based on chemical absorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(6): 2406-2412.
- [4] 马双忱, 吕玉坤, 路通畅, 等. 填料塔中氨水脱除模拟烟气中 CO₂ 的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(26): 27-32.
MA Shuangchen, LYU Yukun, LU Tongchang, et al. Experimental research on CO₂ capture from simulated flues gas using ammonia solution in packed towers [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(26): 27-32.
- [5] 方梦祥, 周旭萍, 王涛, 等. CO₂ 化学吸收剂 [J]. 化学进展, 2015, 27(12): 1808-1814.
FANG Mengxiang, ZHOU Xuping, WANG Tao, et al. Solvent development in CO₂ chemical absorption [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(12): 1808-1814.
- [6] 谢和平, 刘虹, 吴刚. 中国未来二氧化碳减排技术应向 CCU 方向发展 [J]. 中国能源, 2012, 34(10): 15-18.
XIE Heping, LIU Hong, WU Gang. China's carbon dioxide emissions technology should be developed in the direction of CCU [J]. Energy of China, 2012, 34(10): 15-18.
- [7] 徐燕洁. 用于烟气 CO₂ 捕集的双胺类少水吸收剂性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [8] 张新军, 徐明海, 唐建峰, 等. MEA-AEP 混合胺液捕集烟气中 CO₂ 试验 [J]. 环境工程, 2018, 36(1): 71-76.
ZHANG Xinjun, XU Minghai, TANG Jianfeng, et al. CO₂ capture in flue gas experiment by mea-aep mixed amine solutions [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(1): 71-76.
- [9] AROONWILAS A, VEWAB A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 2228-2237.
- [10] 周旭萍. 氨基酸盐和混合 CO₂ 吸收剂的综合特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [11] AHMAD Z, KADIR N N A, BAHADORI A, et al. Optimization study on the CO₂ and H₂S removal in natural gas using primary, secondary, tertiary and mixed amine [C]//AIP conference proceedings [S.l.]. AIP Publishing, 2019, 2085(1).
- [12] NWAHOHA C, SAIWAN C, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 33: 742-750.
- [13] 董文峰. 基于低成本塑料填料和高效板式换热器的 CO₂ 化学吸收技术及工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [14] 刘珍珍. 燃煤烟气二氧化碳捕集吸收剂的研究及工艺优化运行模拟 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [15] WANG T, JENS K J. Oxidative degradation of AMP/MEA blends for post-combustion CO₂ capture [J]. Energy Procedia, 2013, 37: 306-313.
- [16] MAZARI S A, ALI B S, JAN B M, et al. Thermal degradation of piperazine and diethanolamine blend for CO₂ capture [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 47: 1-7.
- [17] FREEMAN S A, DAVIS J, ROCHELLE G T. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(5): 756-761.
- [18] ROCHELLE G T. Thermal degradation of amines for CO₂ capture [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2012, 1(2): 183-190.
- [19] 高涵, 郭亚平, 褚联峰, 等. 四乙烯五胺活化 N-甲基二乙醇胺溶液吸收 CO₂ [J]. 化学工程, 2011, 39(9): 30-33, 65.
GAO Han, GUO Yaping, CHU Lianfeng, et al. Absorption of CO₂ into solution of N-methyldiethanolamine activated by tetraethylenetetramine [J]. Chemical Engineering (China), 2011, 39(9): 30-33, 65.
- [20] HUEFFER S, SCHWAB P, FISCHER K, et al. Method for producing polyalkenyl succinimide products, novel polyalkenylsuccinimide products with improved properties, intermediate products: U.S. Patent 8263535 [P]. 2012-9-11.
- [21] YU K, CURCIC I, GABRIEL J, et al. Apology: Recent advances in CO₂ capture and utilization [J]. ChemSusChem, 2010, 3(6): 644.
- [22] FREDRIKSEN S B, JENS K J. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, pz: A review [J]. Energy Procedia, 2013, 37: 1770-1777.
- [23] 雷轩邈, 王甫, 朱先会, 等. 胺法碳捕集胺的降解与抑制方式研究进展 [J]. 高校化学工程学报, 2021, 35(6): 966-978.
LEI Xuanmiao, WANG Fu, ZHU Xianhui, et al. Review on degradation and inhibition of amine from amine carbon capture processes [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2021, 35(6): 966-978.
- [24] HU H, FANG M, LIU F, et al. Novel alkanolamine-based biphasic solvent for CO₂ capture with low energy consumption and phase change mechanism analysis [J]. Applied Energy, 2022, 324: 119570.
- [25] LIU F, QI Z, FANG M, et al. Pilot test of water-lean solvent of 2-(ethylamino) ethanol, 1-methyl-2-pyrrolidinone, and water for post-combustion CO₂ capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141634.