

膜吸收法脱除电厂模拟烟气中的 CO₂

杨明芬, 方梦祥*, 张卫风, 王树源, 徐志康, 骆仲决, 岑可法

(浙江大学能源洁净利用与环境工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 以氨基乙酸钾、一乙醇胺和甲基二乙醇胺水溶液为吸收液, 研究了聚丙烯膜接触器分离模拟烟气中 CO₂ 的技术. 分析了气液流速、吸收剂浓度、烟气 CO₂ 浓度和吸收液 CO₂ 负荷等对传质速率和脱除率的影响. 结果表明: 1 mol·L⁻¹ MEA 在流速 0.1 m·s⁻¹, 烟气流速 0.211 m·s⁻¹ 时, CO₂ 传质速率高达 7.1 mol·(m²·s)⁻¹; 1 mol·L⁻¹ 氨基乙酸钾在流速 0.05 m·s⁻¹, 烟气流速 0.211 m·s⁻¹ 时, 脱除率为 93.2%; 4 mol·L⁻¹ 氨基乙酸钾在同样条件下脱除率达 98%; 而且在试验的较广烟气 CO₂ 浓度范围内, 氨基乙酸钾 CO₂ 脱除率保持在 90% 以上. 试验证明膜吸收法既适合目前最为普遍的 PF 和 NGCC 烟道气脱除 CO₂, 也是一种应用广泛、有良好发展前景的 CO₂ 分离法.

关键词: 膜基气体吸收; CO₂; 膜接触器; 电厂; 模拟烟气

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0024-06

Removal of CO₂ from Simulated Flue Gas of Power Plants by Membrane Based Gas Absorption Processes

YANG Ming-fen, FANG Meng-xiang, ZHANG Wei-feng, WANG Shu-yuan, XU Zhi-kang, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Environment Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Three typical absorbents such as aqueous of aminoacetic acid potassium (AAAP), monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) are selected to investigate the performance of CO₂ separation from flue gas via membrane contactors made of hydrophobic hollow fiber polypropylene porous membrane. Impacts of absorbents, concentrations and flow rates of feeding gas and absorbent solution, cyclic loading of CO₂ on the removal rate and the mass transfer velocity of CO₂ are discussed. The results demonstrate that the mass transfer velocity was 7.1 mol·(m²·s)⁻¹ for 1 mol·L⁻¹ MEA with flow rate of 0.1 m·s⁻¹ and flue gas with that of 0.211 m·s⁻¹. For 1 mol·L⁻¹ AAAP with flow rate of 0.05 m·s⁻¹ and flue gas of 0.211 m·s⁻¹, CO₂ removal rate (η) was 93.2% and η was 98% for 4 mol·L⁻¹ AAAP under the same conditions. AAAP being absorbent, η was higher than 90% in a wider range of concentrations of CO₂. It indicates that membrane-based absorption process is a widely-applied and promising way of CO₂ removal from flue gas of power plants, which not only appropriates for CO₂ removal of flue gas of widely-used PF and NGCC, but also for that of flue gas of IGCC can be utilized widely in future.

Key words: membrane-based gas absorption process; carbon dioxide; membrane contactors; power plant; simulated flue gas

众所周知, CO₂ 是主要的温室效应气体, 对温室效应的贡献在 55% 左右^[1]. 化石燃料燃烧产生的 CO₂ 占人类活动引起的碳排放量的 80%, 电厂烟道气 CO₂ 排放量占 30%^[2], 因此电厂烟道气脱 CO₂ 是削减温室效应的关键.

烟道气脱 CO₂ 理论上具有吸收分离法、吸附法、膜分离法、膜基吸收法和低温蒸馏法^[3]; 另外, 日本、美国等学者还研究了海洋藻类脱 CO₂^[4]. 国际能源署在上世纪 90 年代对上述几种脱 CO₂ 法的调查研究表明, 对烟道气脱 CO₂ 较有前途的是膜基气体吸收法^[3].

膜基气体吸收目前仅仅处于基础研究阶段, 基本处于寻找合适的吸收液、建立数值模型计算传质系数、设计合理的气液流动形式阶段. 荷兰 TNO^[5]

在膜器件设计和吸收液配制方面处于国际领先地位, 并取得了一系列以氨基酸盐为基本成分命名为 CORAL 的专利. 荷兰 Kumar 博士^[6]以牛黄酸钾和氨基乙酸钾为主进行了一系列如吸收液粘度、气体溶解度和扩散系数等基础研究. 加拿大学者^[7]用 NaOH 和 DEA 为吸收液, 对气液有效接触面积、气液相传质系数和体积传质系数进行了分析. 新加坡学者^[8]以 AMP、DEA、MDEA 为吸收液, 研究了膜内径、膜长度、吸收液等对传质的影响, 并建立数值模型描述了吸收剂和 CO₂ 在吸收边界层的浓度分布情况.

收稿日期: 2004-09-13; 修订日期: 2004-12-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA529190)

作者简介: 杨明芬(1976-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为工程热物理, E-mail: ymf@zju.edu.cn

* 通讯联系人

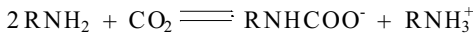
国内叶向群^[9]等以醇胺水溶液为吸收液,讨论了膜吸收法脱除空气中 CO₂ 的可行性,并建立数值模型加以验证.朱宝库^[10]等以 MEA、DEA、NaOH 为吸收液研究了膜的透气性、流程、吸收剂种类对分离效率和传质系数的影响.

本文对聚丙烯中空纤维膜接触器脱除模拟烟道气中的 CO₂ 进行了研究,实验模拟工程操作条件,选用氨基乙酸钾(aminoacetic acid potassium, AAAP)、一乙醇胺(monoethanolamine, MEA)、甲基二乙醇胺(methyldiethanolamine, MDEA)水溶液为吸收液,测试 30℃ 到 50℃ 范围内气液流体力学条件、吸收剂浓度、烟气 CO₂ 浓度及吸收液 CO₂ 负荷等对 CO₂ 脱除率和传质速率的影响,并在此基础上得出有意义的结论,以便为将来工程设计积累数据和经验.

1 吸收反应机理

1.1 氨基乙酸钾和 MEA 的反应机理

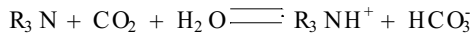
氨基乙酸钾和 MEA 分子结构类似, N 原子周围都有 2 个活泼氢,以 R 代表 N 周围氢以外的基团,则两者和 CO₂ 发生如下反应^[11]:



该反应属于快速反应,氨基乙酸钾和 MEA 反应活性差不多(MEA 为 9.62,氨基乙酸钾 9.14),但两者在常温下和 CO₂ 反应速率常数差别较大^[6]:氨基乙酸钾 12.60 m³ · (mol · s)⁻¹, MEA 为 4.94 m³ · (mol · s)⁻¹.

1.2 MDEA 反应机理

MDEA 为叔胺, N 原子周围没有活泼氢,以 R₃ 表示 N 原子周围的 3 个基团,则 MDEA 和 CO₂ 发生如下反应^[11]:



CO₂ 先溶入水才能和 MDEA 反应,本反应属于慢速反应.

2 流程及装置

2.1 实验流程

模拟烟气是工业用 O₂、N₂、CO₂ 按照烟气成分混合成的, O₂ 3%、N₂ 84%、CO₂ 13%. 烟气走壳程,吸收液走管程,两相逆流通过膜器件,均为层流流动.烟气压力接近 10⁵ Pa,液侧压力大约 1.5 × 10⁵ Pa.净化后的模拟烟气排空,吸收了 CO₂ 的富液进入解析槽加热到 105℃ 进行解吸,解吸后的贫液

进入冷凝器冷却到需要的温度,再通过泵泵入膜柱循环利用,如图 1 所示.

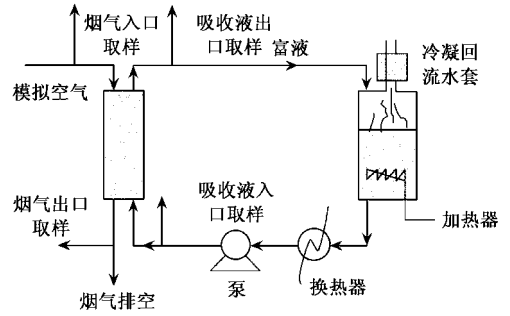


图 1 实验流程

Fig.1 Flow chart of the experiment

2.2 膜柱尺寸和结构

实验用膜是聚丙烯中空纤维膜,价格便宜,疏水性强,且有较高的破裂强度,由浙大凯华膜工程公司制作.表 1 是膜柱的尺寸,图 2 是膜柱子的具体结构.

表 1 膜柱尺寸

Table 1 Specifications of the membrane contactor

接触面积 / m ² · m ⁻³	膜柱内径 / mm	膜长度 / mm	装填率 / %	膜外径 / μm	平均孔径 / μm	膜壁厚 / μm
970	80	1000	10.68	442	0.02 × 0.2	49

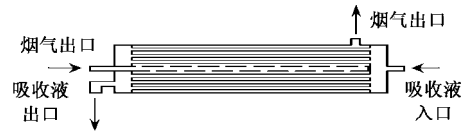


图 2 膜柱结构

Fig.2 Configurations of the membrane contactor

2.3 实验方法及参数测量

实验测试不同操作条件下(吸收液种类、浓度、流量和温度)烟气入口出口 CO₂ 浓度、流量和压力;吸收液入口出口 CO₂ 负荷、流量及压力.烟气成分用奥氏气体分析仪分析^[13],吸收液 CO₂ 负荷用化学滴定法确定.

2.4 氨基酸盐和链烷醇胺对疏水膜的润湿性

膜的润湿取决于吸收液和膜的特性.最小润湿压力由 Laplace-Young 方程^[14]确定:

$$\Delta p = - \frac{2\gamma}{r} \cos \theta$$

式中, r 是膜的最大孔半径, θ 吸收液和膜接触角, γ 吸收液表面张力.

3 种吸收液中,氨基乙酸钾表面张力最大,对聚

四氟乙烯膜 (PTFE) 的润湿压力超过 25kPa, 其中, PTFE 膜的孔径 $3.5\mu\text{m}$. 烯炔膜的典型孔径是 $0.2\mu\text{m}$, 所以, 估计聚丙烯膜和氨基乙酸盐的润湿压力超过 250kPa, MDEA 表面张力最小, 和聚丙烯膜的润湿压力在 130kPa 左右^[2].

本实验操作条件下, 气液压差最大是 0.5kPa, 不论是何种吸收液都不会由于压差问题使吸收液润湿膜孔.

气液侧压差对传质系数影响不明显^[9], 理论上有利于传质速率和脱除率的提高.

3 结果与讨论

3.1 气液流速对传质速率和脱除率的影响

图 3 为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA 在不同气液流速下传质速率和脱除率变化曲线, 实验在室温下进行. 低吸收液流速 ($\leq 0.04\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 下, 提高气速, 传质速率几乎没什么增加, 此时液膜阻力是控制因素; 液速大于 $0.05\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 后, 适当提高气速到 $0.422\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 传质速率平均提高 16%. 这是由于提高气速, 会降低气

膜层厚度, 加强湍流扰动, 改善气相和膜相 CO_2 扩散, 从而增大 CO_2 在液相的溶解, 提高传质速率, 可见气相和膜相阻力对传质影响较大. 但是进一步提高气速到 $0.528\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 传质速率几乎没什么增加, 此时液膜阻力是控制因素. 在气速为 $0.317\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 提高液速到 $0.1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 传质速率仅提高 13.6%; 气速达到 $0.422\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 后, 随着液速的提高, 传质速率提高了 33.7%, 结果非常可观. 液速一定时, 气速从 $0.317\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 开始, 每提高 $0.1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 脱除率平均下降 18%. 气速提高, 烟气在膜柱内停留时间从 6.7s 缩短到 3.7s, CO_2 与吸收液反应时间缩短, 因此脱除率大幅度降低. 总之, 在本实验条件下, 气相和膜相阻力对传质影响较大, 液相阻力在三相阻力中起主导作用; 传质速率最大 $7.11\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$ 时, CO_2 脱除率并不令人满意, 仅 61.4%; 对于快速反应 (氨基酸钾和 MEA), 烟气在膜柱内停留 5s 以上才可获得可观的 87.8% 以上的脱除率.

3.2 吸收液浓度对传质速率和脱除率的影响

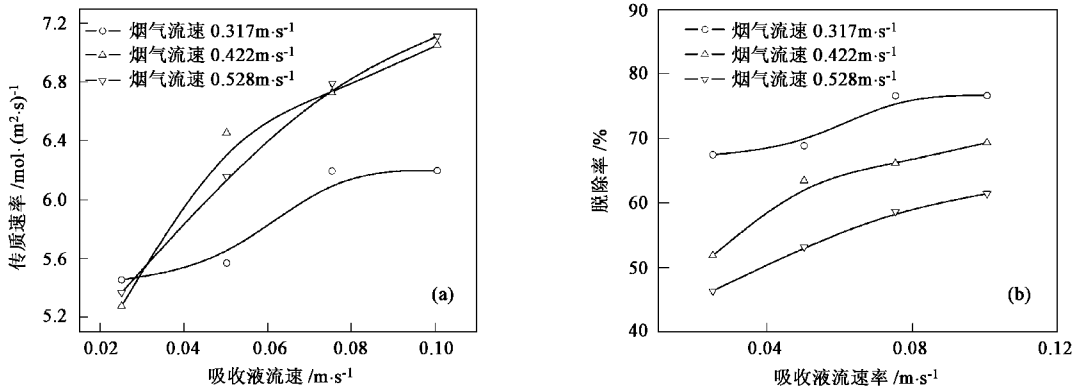


图 3 气液流速对传质速率(a)和脱除率(b)的影响

Fig.3 Influence of gas and liquid flow rate on the removal rate and the mass transfer velocity

图 4 为吸收液浓度对传质速率和脱除率的影响, 实验条件如下: 吸收液流速 $0.05\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 烟气流速 $0.211\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 气液温度均为室温.

由图 4 可以看到, 吸收液浓度对传质速率和脱除率的影响趋势是一致的. 吸收反应发生在液相大约 $34\mu\text{m}$ 的薄层内^[8]. 吸收液浓度升高, 液相主体有效组分浓度增大, 薄层内反应速率增加, CO_2 溶解加速, 气液界面 CO_2 浓度降低, 增大了气液两相 CO_2 浓度梯度, 理论上吸收速率和脱除率一直增加.

但氨基酸钾在浓度高于 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 受气相和膜相传质制约, 传质速率和脱除率并没提高;

MEA 和 MDEA 在浓度高于 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 吸收速率反而分别降低了 4%、19.7%, 脱除率 MEA 降低 2.5%, MDEA 下降 5.4%. 这主要是因为浓度升高, 后 2 种吸收液粘度增加, 吸收剂和反应后产物在反应薄层和液相主体之间扩散速率减小, 反而不利于吸收进行. 实验结果说明: 并非吸收剂浓度越高越有利于传质速率和脱除率的提高; 对于氨基酸钾, 浓度 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时脱除率就可以达到 92.5%, 再提高浓度传质速率和脱除率均没什么提高, 但考虑到吸收液循环解吸热耗, 浓度高些有利于节能 (水分蒸发^[15] 占能耗的 30%~40%; MEA 和 MDEA 比热容

小于水^[16]); 对于后两者浓度不宜高于

2.0 mol·L⁻¹.

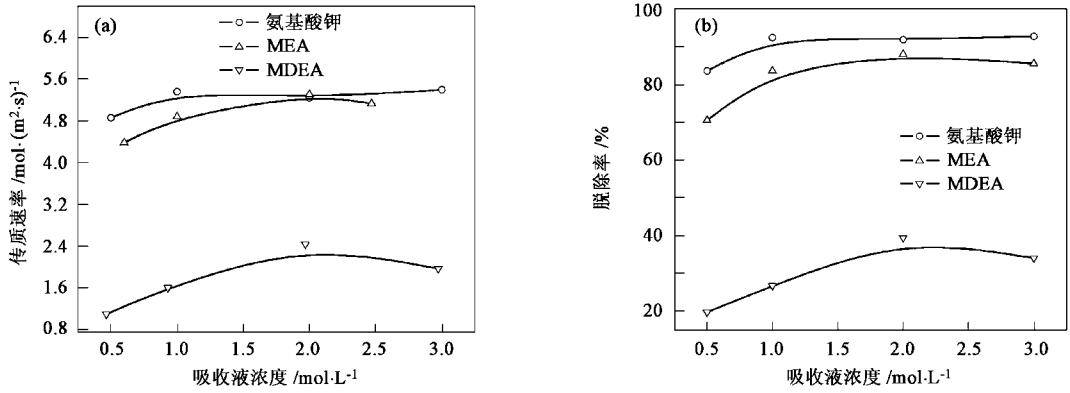


图 4 吸收液浓度对传质速率(a)和脱除率(b)的影响

Fig.4 Influence of concentration of absorbent liquid on the removal rate and the mass transfer velocity

3.3 烟气 CO₂ 浓度对传质速率和脱除率的影响

图 5 为烟气 CO₂ 浓度对传质速率和脱除率的影响,实验条件:烟气流速 0.211 m·s⁻¹,吸收液流速 0.05 m·s⁻¹,气液温度均为室温.

由图 5(a)可以看到,随烟气 CO₂ 浓度增加,传质速率明显线性增加.烟气 CO₂ 浓度从 7.6 % 增加到 18.2 %,意味着 CO₂ 分压从 0.76kPa 增加到 1.82kPa,气液两相 CO₂ 浓度梯度增大,分子扩散加强,传质速率增加.氨基乙酸钾传质速率从 2.90 mol·(m²·s)⁻¹ 提高到 6.36 mol·(m²·s)⁻¹,增加了 120 %,MEA 增加了 102 %,MDEA 增加 125 %.图 5 (b)说明,随 CO₂ 浓度增加,氨基乙酸钾脱除率仅有些微降低,从 92.7 % 降到 91.2 %,MEA 基本维持在 88.8 % 的水平, MDEA 脱除率下降最多,从 22.3 %

降到 18.8 %. MDEA 脱除率下降较大,主要原因是 CO₂ 溶解的慢,其次是 MDEA 和生成产物分子较大,扩散困难.同一烟气 CO₂ 浓度下, MDEA 吸收速率最慢,仅为 MEA 和氨基乙酸钾的 26 % 左右.对于 MDEA, CO₂ 只有先溶于水生成 H₂CO₃ 才能和 MDEA 反应, CO₂ 溶于水属于慢速反应,是 MDEA 吸收反应控制因素;后 2 种吸收剂的吸收反应是快速反应,因此,吸收速率相差很大.氨基乙酸钾和 MEA 反应活性差不多,但前者反应速率常数几乎是 MEA 的 3 倍,所以, 1 mol·L⁻¹ 氨基乙酸钾的传质速率大于 2.47 mol·L⁻¹ MEA 的传质速率.以上分析说明:随烟气 CO₂ 浓度增加,传质速率线性增加,而且在较广烟气 CO₂ 浓度范围内脱除率维持 90 % 以上水平;氨基乙酸钾吸收速率最快.

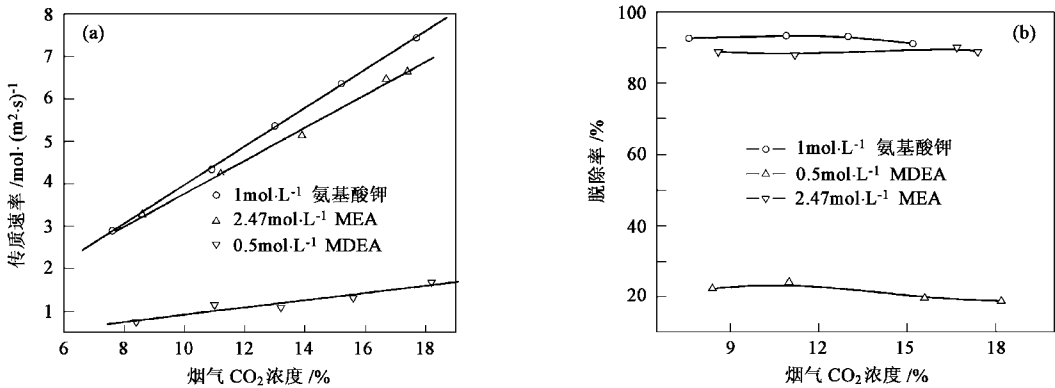


图 5 烟气 CO₂ 浓度对传质速率(a)和脱除率(b)的影响

Fig.5 Influence of concentration of CO₂ on the removal rate and the mass transfer velocity

3.4 温度对传质速率和脱除率的影响

图 6 为吸收液温度对传质速率和脱除率的影

响,实验条件如下:烟气流速 0.211 m·s⁻¹,吸收液流速 0.05 m·s⁻¹,烟气温度室温.

图 6 表明,温度对 3 种吸收液传质速率和脱除率的影响明显不同.3 个吸收反应均为放热反应,理论上,温度升高,不利于反应进行,传质速率和脱除率会降低.但仅氨基乙酸钾符合这个规律,MEA 和 MDEA 却恰恰相反.温度对 MDEA 的影响尤为明显,从 30 °C 到 50 °C, MDEA 传质速率提高了 86%,脱除率从 25.6% 提高到 47.6%; MEA 传质速率和脱除率仅提高了 3%、2.6%;氨基乙酸钾分别降低了 5.3%、4.3%.对于 MDEA,50 °C 以下,液相粘度和分子扩散是制约因素,因此,随着温度升高,传质速率明显增大.对于 MEA,温度升高,粘度降低分子扩散增强,但溶液 pH 降低,CO₂ 在液相溶解度也随

着温度的升高而减小,以上因素导致传质速率和脱除率均没有明显提高.对于氨基乙酸钾,温度对传质速率和脱除率影响趋势似乎不一致(估计是气路、液路出现脉动,致使试验数据有误).40 °C 前,温度升高,有利于传质,进一步提高温度,传质下降,脱除率随温度升高而下降.整体看来,温度高于 40 °C 对氨基乙酸钾的传质和脱除率是不利的.

虽然提高温度,有利于 MDEA 和 MEA 的传质,但温度高于 40 °C,实验过程中闻到很浓的氨味, MDEA 和 MEA 挥发严重,而且,挥发带出的水蒸气也容易润湿膜孔,大大降低传质速率.

3.5 吸收液 CO₂ 负荷和脱除率的关系

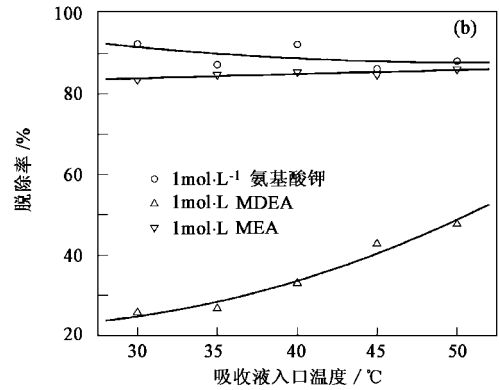
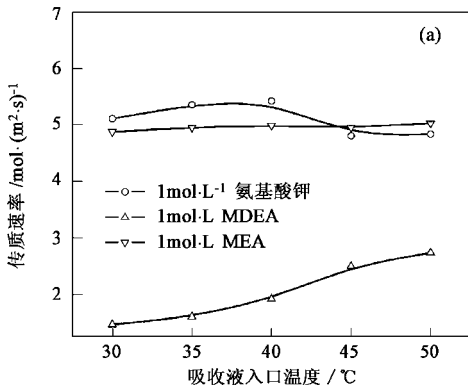


图 6 吸收液温度对传质速率(a)和脱除率(b)的影响

Fig. 6 Influence of temperature of absorbent liquid on the removal rate and the mass transfer velocity

图 7 是循环过程中吸收液 CO₂ 负荷和脱除率的变化曲线.氨基乙酸钾吸收液 20L, MEA 吸收液 30L, 吸收液循环流量均为 50L·h⁻¹, 模拟烟气流量 3.4 m³·h⁻¹, 实验进行 140 min, 每 10 min 取 1 次样.图 7 显示, MEA 脱除率随 CO₂ 负荷增加线性下降, 氨基乙酸钾脱除率开始下降缓慢, 50 min 后, 直线下降.

图 7 表明, 循环开始, MEA 和氨基乙酸钾脱除率分别高达 98.7%、96%; 循环进行 40 min 时, MEA CO₂ 负荷达到 0.233, 脱除率降到了 63.3%; 此时氨基乙酸钾 CO₂ 负荷仅 0.15, 脱除率 80.9%. 这个阶段氨基乙酸钾 CO₂ 负荷一直低于 MEA (因为氨基乙酸钾浓度比 MEA 高), 脱除率基本高于 MEA. 50 min 后, 两者脱除率相当, 最终两者脱除率在 46% 左右, MEA CO₂ 负荷维持在 0.27, 氨基乙酸钾稳定在 0.18. 随 CO₂ 负荷升高, MEA 脱除率明显线性下降; 氨基乙酸钾开始下降缓慢(有效组分在短时间没有反应尽), 50 min 后, 下降速率比 MEA 还快. 由此可见: 氨基乙酸钾降解更快, 解吸效果也不如 MEA.

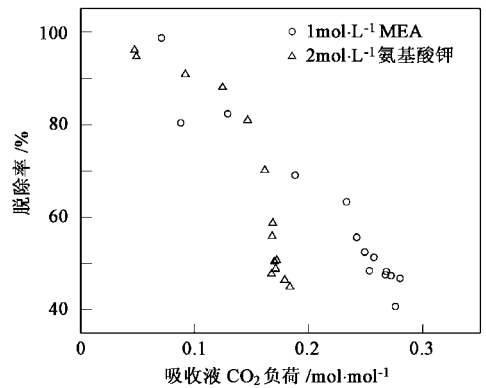


图 7 吸收液 CO₂ 负荷和脱除率的关系

Fig. 7 Relation between CO₂ loading of absorbent liquid and the removal rate

在循环运行一段时间后 MEA 出现膜浸润现象, 而氨基乙酸钾没有. 这是因为 MEA 水溶液的表面张力远小于氨基乙酸钾, 而且随着循环的进行, CO₂ 负荷越高的 MEA 溶液表面张力就越小^[12]; 而氨基乙酸钾正好相反. 氨基乙酸钾在聚丙烯膜浸润

方面优于 MEA.

4 结 论

(1) 3 种吸收液的吸收速率:氨基乙酸钾 > MEA > MDEA;但 MDEA 吸收容量大,且降解速率慢,解吸容易;MEA 比氨基乙酸钾解吸效果好,润湿性略逊于氨基乙酸钾.

(2) 吸收液浓度不宜高于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;实验范围内,传质速率随烟气 CO_2 浓度线性增加;吸收液温度以不超过 40°C 为宜;对于快速反应,液相传质阻力在三相阻力中起主导作用,气相和膜相阻力对传质也有较大影响,而不是象有的文献上说得可以忽略不计.

(3) 要获得持续 90% 以上的脱除率,应保持足够低($\leq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)的 CO_2 负荷.

参 考 文 献:

- [1] 李春鞠,顾国维. 温室效应与二氧化碳的控制[J]. 环境保护科学,26(98):13~15.
- [2] 曾宪忠,陈昌和,高保成. 烟气脱碳技术进展[J]. 化工环保,2000,20(6):12~17.
- [3] Pierce, Riemer W F, William, Ormerod G. International perspectives and the results of carbon dioxide capture disposal and utilization studies[J]. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36(6-9): 813~819.
- [4] 李天成,冯霞,刘鑫钢. 二氧化碳处理技术现状及发展趋势[J]. 化学工业与工程,2002,19(2):191~215.
- [5] Paul H M Feron, Albert E Jansen. CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects[J]. Separation and Purification

Technology, 2002, 27: 231~242.

- [6] Kumar P S. Development and design of membrane gas absorption processes [D]. Enschede, The Netherlands: University of Twente, 2002. 23~39.
- [7] Huseni A Rangwala. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 112:229~240.
- [8] Wang R, Li D F, Liang D T. Modeling of CO_2 capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors[J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43: 849~856.
- [9] 叶向群,孙亮,张林,等. 中空纤维膜基吸收法脱除空气中二氧化碳的研究[J]. 高校化学工程学报,2003,17(3):237~242.
- [10] 朱宝库,陈炜,王建黎,等. 膜接触器分离混合气中二氧化碳的研究[J]. 环境科学,2003,24(5):34~38.
- [11] 陈赓良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J]. 石油与天然气化工,2003,32(3):134~142.
- [12] Kumar P S, Hogendoorn J A, Feron P H M, Versteeg G F. New absorption liquids for the removal of CO_2 from dilute gas streams using membrane contactors[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 1639~1651.
- [13] 容奎恩,袁镇福,刘志敏,等. 电站锅炉原理[M]. 北京:中国电力出版社,1997.78~79.
- [14] Alan Gabelman, Sun Tak Hwang. Hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159: 61~106.
- [15] Feron P H M, Jansen A E. Capture of carbon dioxide using membrane gas absorption and reuse in the horticultural industry [J]. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36(6-9):411~414.
- [16] 李正西. 甲基二乙醇胺的物化性质[J]. 炼油设计,1995,25(6):55~61.
- [17] 郭占虎,史季芬,徐静年,等. 中空纤维组件分离酸性气体[J]. 化工冶金,2000,21(3):268~273.