

# 用鼓泡反应器吸收燃煤烟气中 $\text{CO}_2$ 的实验研究

秦 勤<sup>1</sup>, 何丹妮<sup>1</sup>, 于庆波<sup>1</sup>, 李 俊<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 湖北三江航天江北机械工程有限公司, 湖北 孝感 432000)

**摘 要:** 以燃煤烟气为研究对象, 利用鼓泡反应器进行化学法吸收  $\text{CO}_2$  的半连续实验研究. 通过正交试验及脱除率的计算, 考察了吸收剂种类、吸收剂浓度、烟气流量、烟气温度及液面高度对  $\text{CO}_2$  吸收效果的影响. 结果表明: 氨水吸收剂的吸收效果最好, 烟气温度对  $\text{CO}_2$  的脱除率影响较小. 选择氨水作为吸收剂进行单因素实验研究, 得到了吸收剂浓度、入口处  $\text{CO}_2$  浓度、烟气流量、液面高度与脱除率、吸收能力及吸收速率之间的关系.

**关 键 词:** 鼓泡反应器; 正交实验; 单因素实验; 二氧化碳; 吸收

中图分类号: X 701.7

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0665-05

## Experimental Studies on Removal of $\text{CO}_2$ from Gas by Absorption Employing a Bubble Column

QIN Qin<sup>1</sup>, HE Dan-ni<sup>1</sup>, YU Qing-bo<sup>1</sup>, LI Jun<sup>2</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Hubei Sanjiang Space Jiangbei Machinery Engineering Co., Ltd., Xiaogan 432000, China. Corresponding author: HE Dan-ni, E-mail: hdn1991@163.com)

**Abstract:** In order to absorb the  $\text{CO}_2$  in coal-fired flue gas, semi-continuous experimental studies for  $\text{CO}_2$  capture using chemical method were carried out with bubbling column reactor. According to the orthogonal experiment and the calculation of the removal rate, the research focused on the effect of absorbent type, gas temperature, flow rate,  $\text{CO}_2$  content, liquid level and absorbent concentration on the  $\text{CO}_2$  absorption. The results showed that the ammonia is one of the best absorbent, and the impact of the gas temperature is minimal. The influences of ammonia concentration, liquid level, flow rate and  $\text{CO}_2$  concentration on removal rate, absorption capacity and absorption rate are obtained by single factor experiments using ammonia solution.

**Key words:** bubble column reactor; orthogonal experiment; single factor experiment; carbon dioxide; absorption

全球气候变化问题日益严峻, 削减温室气体排放以减缓气候变化成为当今国际社会关注的热点. 世界每年  $\text{CO}_2$  的排放总量将从 2002 年的 23.6 Gt 增加至 2030 年的 38.0 Gt, 年平均增长率达 1.7%<sup>[1]</sup>. 发展中国家的电力需求发展使  $\text{CO}_2$  减排成为严峻的挑战, 因此控制和减缓电力生产中  $\text{CO}_2$  排放对于解决全球变暖、温室效应问题具有重要意义<sup>[2]</sup>.

用于  $\text{CO}_2$  分离捕集的方法主要有低温蒸馏法、离子液体法、膜吸收法、吸附法、化学吸收法

等. 在众多的脱除  $\text{CO}_2$  技术中, 化学吸收法以其选择性高、应用范围广、技术较为成熟、稳定且处理量大等特点被认为是短期内最具有可能大规模推广应用的脱碳技术. 目前国内外主要针对氨水、混合胺、离子液体、活化剂等对  $\text{CO}_2$  的吸收特性进行了一些研究. 1997 年, Bai 等提出氨法吸收  $\text{CO}_2$ <sup>[3]</sup>. Yeh 等研究表明, 使用氨水脱除  $\text{CO}_2$  时, 脱除效率可高达 95% ~ 99%<sup>[4]</sup>. Storaloff 等研究了在 NaOH 喷雾反应器中吸收空气中  $\text{CO}_2$  的可行性<sup>[5]</sup>. 有机胺的利用非常广泛<sup>[6]</sup>, Chakma 提出混

合胺吸收剂,此法吸收速率高,再生热耗低<sup>[7]</sup>.

本文采用鼓泡反应器,以  $N_2$  和  $CO_2$  气体模拟燃煤烟气,利用正交实验的方法,对多种吸收剂的吸收特性进行了对比分析;以氨水作为吸收剂,研究了  $CO_2$  脱除效率、吸收速率、吸收能力与吸收剂浓度、烟气流量、烟气温度等因素的关系,旨在得出操作参数对吸收效果的影响.

## 1 实验装置与考察参数

实验装置及检测仪表如图 1 所示. 实验选取 NaOH、氨水、乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA) 和碳酸钾 5 种物质,按不同的浓度进行配比作为吸收试剂. 实验过程中需测定的参数有:  $N_2$  和  $CO_2$  气体的流量、模拟烟气中  $CO_2$  体积分数、烟气进入反应器的温度、反应器液面高度、反应后烟气中  $CO_2$  的体积分数和反应前后用电子天平称量吸收剂的质量.

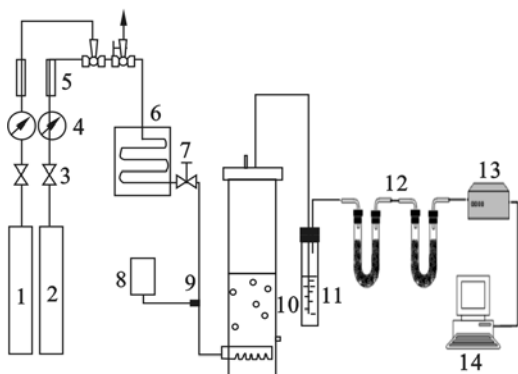


图 1 实验系统装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1— $N_2$  瓶, 2— $CO_2$  瓶, 3—减压阀, 4—压力表, 5—转子流量计, 6—加热器, 7—截止阀, 8—温度显示器, 9—热电偶, 10—鼓泡反应器, 11—酸洗瓶, 12—干燥器, 13—便携式  $CO_2$  测定仪, 14—计算机.

根据所测参数,可以通过计算  $CO_2$  脱除效率、吸收能力和吸收速率获得  $CO_2$  吸收效果,  $CO_2$  脱除效率为

$$\eta_{CO_2} = \frac{c_{CO_2, in} - c_{CO_2, out}}{c_{CO_2, in}}. \quad (1)$$

单位时间吸收剂对  $CO_2$  的吸收能力:

$$\alpha = \frac{m' - m}{m \cdot t} (g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}). \quad (2)$$

$CO_2$  吸收能力与  $CO_2$  脱除率的关系:

$$\alpha = \frac{1000 \times 20 \times \rho \eta_{CO_2} c_{CO_2, in} L}{60 \times V m}. \quad (3)$$

$CO_2$  吸收速率:

$$N = \frac{\varphi_{CO_2, in} - \varphi_{CO_2, out}}{22.4 \cdot t} (mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}). \quad (4)$$

其中:  $\varphi_{CO_2, in}$  为入口烟气  $CO_2$  体积分数, %;  $\varphi_{CO_2, out}$  为出口烟气  $CO_2$  体积分数, %;  $m'$  为反应后每 20 mL 吸收剂的质量, g;  $m$  为反应前每 20 mL 吸收剂的质量, g;  $\rho$  为  $CO_2$  气体密度, g/L;  $L$  为模拟烟气流量, L/min;  $V$  为吸收剂溶液体积, mL;  $m$  为反应前每 20 mL 吸收剂的质量, g;  $t$  为反应时间, s.

## 2 正交实验设计与结果分析

本实验选取 6 因素 (吸收剂种类 (A)、烟气温度 (B)、液面高度 (C)、烟气流量 (D)、烟气浓度 (E)、吸收剂浓度 (F)) 5 水平的正交实验  $L_{25}(5^6)$ , 研究  $CO_2$  在反应器中的吸收特性, 以  $CO_2$  的脱出效率为目标探索最优反应条件, 实验结果见图 2. 极差分析可以确定各因素对  $CO_2$  吸收效果的影响程度. 由正交表计算出各因素的极差,  $R_A = 0.61268$ ,  $R_B = 0.06602$ ,  $R_C = 0.15027$ ,  $R_D = 0.13724$ ,  $R_E = 0.19001$ ,  $R_F = 0.20636$ . A 因素的极差最大, 表明吸收剂种类对  $CO_2$  的脱除率影响最大; 因素 F, E 即吸收剂浓度、烟气浓度极差也较大, 会对脱除效率有一定影响; 因素 B, C, D 即烟气温度、液面高度、烟气流量的极差较小, 其中烟气温度对脱除率的影响最小. 由此看出, 在未来的工业应用中可不必对温度进行严格的控制.

从正交实验效应曲线图中可以直观地看出, 本实验范围内最优方案组合为  $A_2B_1C_5D_1E_2F_4$ . 氨水的脱除效果最好, 其次是 NaOH, MEA, DEA, 碳酸钾; 温度升高对脱除率不利; 液面高度、吸收剂浓度的升高利于脱除率的提高; 随着烟气流量、烟气浓度的提高脱除率呈下降趋势. 所以有必要进行下一步实验, 证明单一因素变化时各因素的实际发展趋势, 是否会出现最佳条件等.

## 3 单一因素实验设计与结果分析

本文单一因素实验只针对由正交实验得出的吸收效果最好的氨水吸收剂进行热力学实验研究, 研究吸收剂浓度、液面高度、烟气流量、烟气浓度对  $CO_2$  脱除率、 $CO_2$  的吸收能力、 $CO_2$  的吸收速率 3 个指标的影响.

### 3.1 氨水体积分数的影响

本实验的实验条件是烟气温度  $20^\circ C$ , 烟气中  $CO_2$  体积分数 16%, 烟气流量 1.5 L/min, 液面高度 150 mm, 吸收剂体积分数 2% ~ 18%. 如图 3 所

示,随着氨水体积分数从2%增加到18%, $\text{CO}_2$ 脱除率显著升高.这是因为增大氨水体积分数,溶液的气液界面将有更多的 $\text{NH}_3$ ,促进化学反应的进行.根据化学热力学原理,反应物浓度增加,反应向正向进行,从而提高化学反应增强因子,而且氨水体积分数增大,就代表单位体积内吸收 $\text{CO}_2$ 有效溶质含量就越多,相应的气液两相间的接触面积就越大,因此脱除率就越大<sup>[8]</sup>.另一方面,氨水浓度越大吸收液黏度越高,由于湍流强度的降低,削弱了气液间的传质作用,所以随着氨水体积分

数的增大, $\text{CO}_2$ 脱除率增速减慢.并且,由于氨水体积分数越高,氨气的挥发泄露越严重,因此建议实际应用中在满足工艺要求的情况下,应该尽量减小氨水体积分数.从图3中可知,随着氨水体积分数的增加吸收能力出现逐渐降低的趋势.根据式(3),作为分母的吸收剂质量随着氨水体积分数的增加而增加,而分子中 $\text{CO}_2$ 脱除率也在不断上升,但是随着氨水体积分数的增加溶液密度变化很快,大于脱除率变化,所以吸收能力逐渐下降.

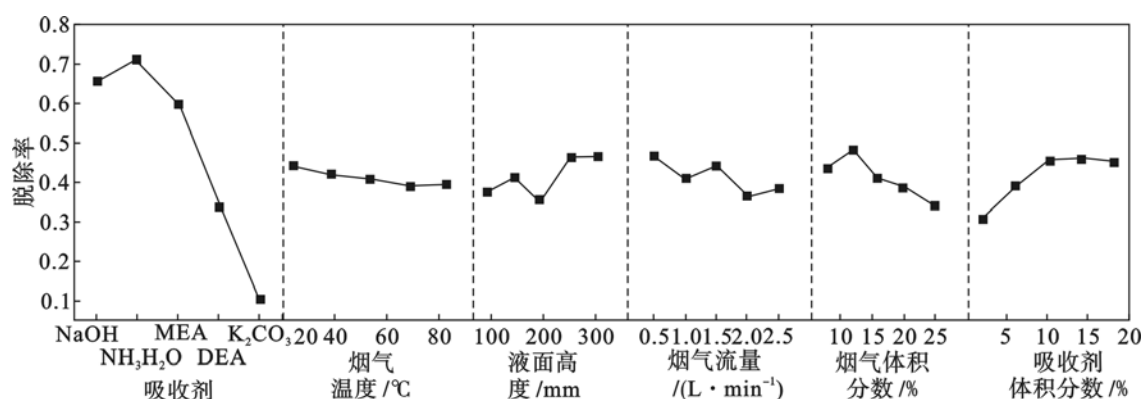


图2 正交实验效应曲线图

Fig. 2 Effect curves diagram of orthogonal experiments

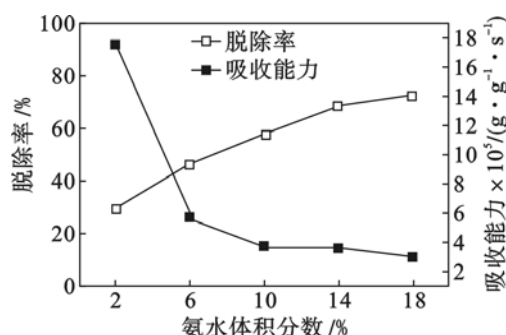


图3 脱除率和吸收能力与氨水体积分数关系

Fig. 3 Relation of removal rate absorption capacity and ammonia

图4为不同氨水体积分数下吸收速率与时间的关系.由图4可知,随氨水体积分数增加,吸收速率升高,高体积分数氨水的吸收速率始终大于低体积分数氨水的吸收速率.虽然单位时间消耗了大量的吸收剂,但是由于溶液初始质量分数高,对吸收速率一直有促进作用.

### 3.2 液面高度的影响

实验条件是烟气温度20℃,烟气中 $\text{CO}_2$ 体积分数16%,吸收剂体积分数14%,烟气流量1.5 L/min,液面高度范围是100~300 mm, $\text{CO}_2$ 脱除率随着液面高度的变化如图5所示.由图可知,随着液面高度的增加, $\text{CO}_2$ 的脱除率逐渐增

加.这是由于,随着液面高度的增加,烟气的停留时间增加,使得 $\text{CO}_2$ 与氨水的反应时间增加,因而提高了 $\text{CO}_2$ 的脱除效果.但在实际工程中,要综合考虑 $\text{CO}_2$ 吸收时能耗,因而液面高度应有一个合适的值,保持整个系统的低能耗并保证吸收剂被有效利用.

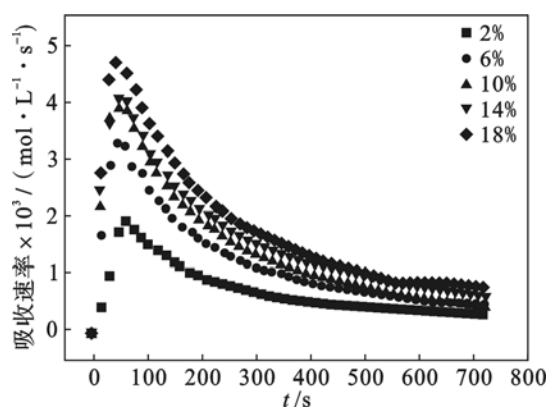


图4 不同氨水体积分数下吸收速率与时间关系

Fig. 4 Relation of absorption rate and time under different ammonia concentration

吸收能力与液面高度关系见图5.随着液面高度的增加吸收能力在逐渐下降,根据式(3),液面高度升高即吸收剂体积增大,而脱除率随液面高度缓慢升高,体积变化幅度明显更大,所以这种

结果是合理的. 因此在工业应用中, 吸收塔的高度无需过高.

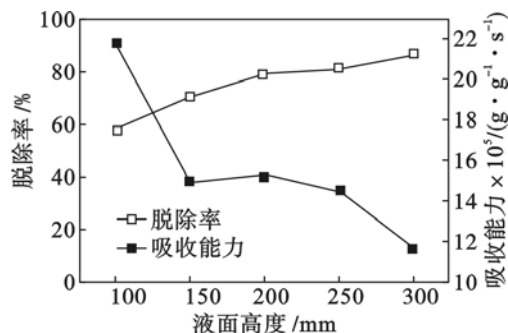


图 5 脱除率和吸收能力与液面高度关系

Fig. 5 Relation of removal rate with absorption capacity and liquid levels

图 6 表示不同液面高度吸收速率随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 液面高度为 200 mm 时吸收速率最高, 这是因为如果液面过低吸收剂的体积就会偏少, 氨水与  $\text{CO}_2$  的可接触面积降低, 反应速率就会偏慢; 由于鼓泡反应器下端鼓泡, 液面高度越高对气泡的压力越小, 气泡越大, 当达到一定高度时气泡聚并、破碎, 所以液面过高吸收速率反而变小<sup>[9]</sup>.

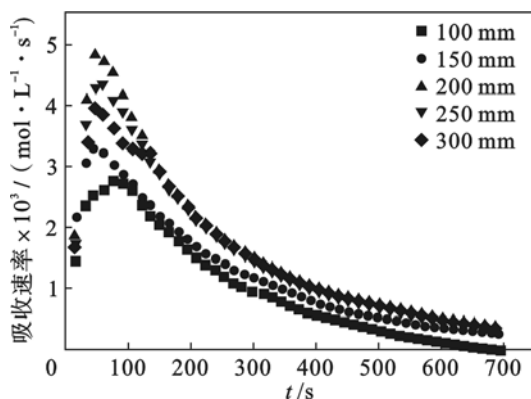


图 6 不同液面高度吸收速率与时间关系

Fig. 6 Relation of absorption rate and time under different liquid levels

### 3.3 烟气流量的影响

实验条件是烟气温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 烟气中  $\text{CO}_2$  体积分数 16%, 吸收剂体积分数 14%, 液面高度 150 mm, 烟气流量范围  $0.5 \sim 2.5\text{ L/min}$ .  $\text{CO}_2$  脱除率随着气体流量的变化如图 7 所示, 由图可以看出, 随着烟气流量的增大,  $\text{CO}_2$  脱除率下降. 这是因为气体流量的增大使得气体在反应器中的停留时间减少, 氨水与  $\text{CO}_2$  没有充分的时间进行化学反应; 气体流量的增大使得氨水和  $\text{CO}_2$  的摩尔比降低, 也不利于  $\text{CO}_2$  的吸收; 而且烟气流量的提高还会使反应器中的部分氨水被快速的气流带走, 浪费吸收剂, 因此, 气流速度不能过大.

吸收能力与烟气流量的关系, 随  $\text{CO}_2$  体积分数的提高, 吸收能力先升高后降低, 在  $1.5\text{ L/min}$  时达到最大值. 这是因为当烟气流量较小时,  $\text{CO}_2$  有充分的时间与吸收液接触反应, 当流量过大时导致气体在反应器内的停留时间变少, 没反应完全就被气流迅速带走, 导致流量过高吸收能力反而下降的情况出现.

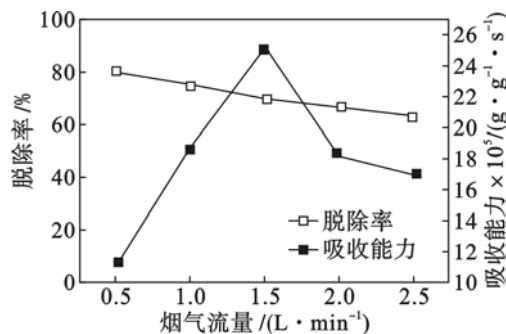


图 7 脱除率和吸收能力与烟气流量关系

Fig. 7 Relation of removal rate with absorption capacity and flow rate

如图 8 所示,  $\text{CO}_2$  的最大吸收速率随着模拟烟气流量的增大而逐渐增加. 由于新吸收剂溶液传质界面和液相主体存在一定的浓度差, 进而产生传质推动力, 使得  $\text{CO}_2$  分子由气相转至液相. 烟气流量的增大缩短了气液接触时间, 减小了传质阻力. 因此, 反应开始时烟气流量越大,  $\text{CO}_2$  的传质速率越高, 溶液中  $\text{CO}_2$  体积分数越高, 使吸收速率加快. 随着反应的继续进行, 液相中积累了一定量的  $\text{CO}_2$ , 降低了传质推动力; 同时随着化学反应的进行, 溶液浓度逐渐降低, 所以吸收速率呈下降趋势.

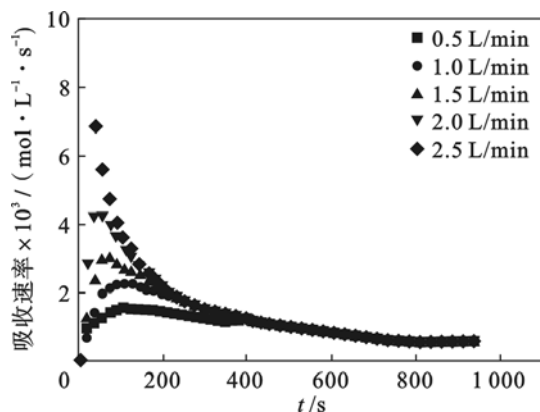


图 8 不同烟气流量吸收速率与时间关系

Fig. 8 Relation of absorption rate and time under different flow rates

### 3.4 烟气体积分数的影响

实验条件是烟气温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 烟气流量  $1.5\text{ L/min}$ , 氨水体积分数 14%, 液面高度 150 mm,  $\text{CO}_2$  的体积分数范围  $8\% \sim 25\%$ .  $\text{CO}_2$  脱

除率随着入口处 CO<sub>2</sub> 体积分数的变化如图 9 所示,随着进口 CO<sub>2</sub> 体积分数增加,CO<sub>2</sub> 脱除率逐渐下降.模拟烟气中 CO<sub>2</sub> 的体积分数的变化,使气相的 CO<sub>2</sub> 分压发生改变,进而使得传质过程中进入溶液的 CO<sub>2</sub> 的量改变.增加入口处 CO<sub>2</sub> 体积分数意味着氨水与 CO<sub>2</sub> 的摩尔比降低,这对氨水吸收 CO<sub>2</sub> 不利,故 CO<sub>2</sub> 脱除率出现下降的趋势.

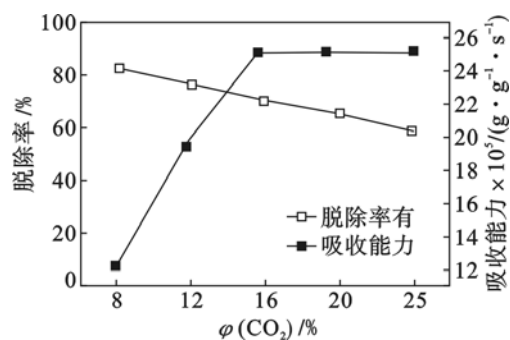


图9 脱除率和吸收能力与 CO<sub>2</sub> 体积分数关系

Fig. 9 Relation of removal rate with absorption capacity and CO<sub>2</sub> content

吸收能力与 CO<sub>2</sub> 体积分数有关,随着 CO<sub>2</sub> 体积分数逐渐提高,氨水的吸收能力是先升高后降低的,在 16% 时达到最优值.根据式(3),CO<sub>2</sub> 体积分数提高脱除率降低,但浓度变化要大于脱除率变化,出现下降现象的原因是由于 CO<sub>2</sub> 过多,使溶液负荷(CO<sub>2</sub> 与氨水的摩尔比)增加,部分碳酸铵转化成碳酸氢铵,碳酸氢铵在常温下极不稳定,易分解生成 CO<sub>2</sub> 脱离出去.

图 10 显示了各 CO<sub>2</sub> 体积分数下吸收速率随时间的变化关系,随着烟气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的提高吸收速率升高.溶液中 CO<sub>2</sub> 体积分数提高,气相空间 CO<sub>2</sub> 分压提高,使得反应速度加快.此外 CO<sub>2</sub> 体积分数升高,增强了气体吸收的传质推动力,所以 CO<sub>2</sub> 吸收速率相应提高.

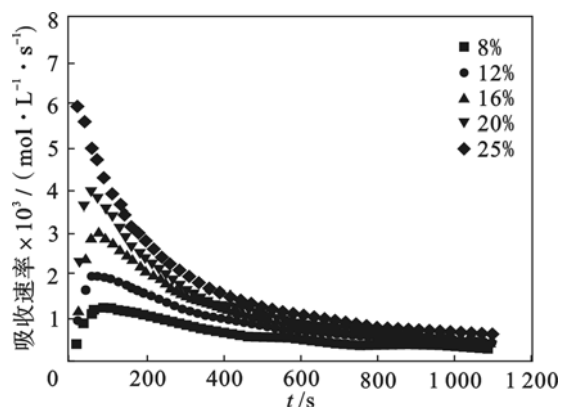


图 10 不同 CO<sub>2</sub> 体积分数吸收速率与时间关系

Fig. 10 Relation of absorption rate and time under different CO<sub>2</sub> content

## 4 结 论

1) 从正交实验中得到氨水是 5 种吸收剂中效果最好的,实验测得用氨水作为吸收剂最大脱除率已达到 98%. 烟气温度的变化对实验结果的影响很小,工业中可不必对温度进行严格要求.

2) 从单一因素实验中得到,随着氨水质量分数的增大,CO<sub>2</sub> 脱除率逐渐升高,吸收速率逐渐增加,CO<sub>2</sub> 的吸收能力的变化趋势是先增加后降低;随着液面高度的上升,CO<sub>2</sub> 脱除率逐渐升高,吸收速率在液面高度为 200 mm 最高,CO<sub>2</sub> 的吸收能力降低;随着烟气流量的加大,CO<sub>2</sub> 脱除率逐渐下降,吸收速率上升,吸收能力先升高后降低,在流量为 1.5 L/min 达到最高值;随着烟气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加,CO<sub>2</sub> 脱除率逐渐下降,吸收速率逐渐上升,吸收能力先升高后降低,在 CO<sub>2</sub> 体积分数为 16% 时达到最高值.

## 参考文献:

- [1] 汪家铭. CO<sub>2</sub> 捕集与利用技术研究进展[J]. 石油化工技术与经济,2012,28(6):43-47.  
(Wang Jia-ming. Study advance of CO<sub>2</sub> trapping and utilization technology [J]. *Technology & Economics in Petrochemicals*,2012,28(6):43-47.)
- [2] Gielen D, Podkański J. Prospects for CO<sub>2</sub> capture and storage [M]. Paris: International Energy Agency, 2004.
- [3] Bai H, Yeh A C. Removal of CO<sub>2</sub> greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 2490-2493.
- [4] Yeh A C, Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 228(2): 121-133.
- [5] Stolaroff J K, Keith D W, Lowry G V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2728-2735.
- [6] White C M, Strazisar B R, Granite E J, et al. Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations-coalbeds and deep saline aquifers [J]. *Air & Waste Management Association*, 2003, 53(6): 645-715.
- [7] Chakma A. An energy efficient mixed solvent for the separation of CO<sub>2</sub> [J]. *Energy Conversion and Management*, 1995, 36(6): 427-430.
- [8] 姜信真. 气液反应理论与应用基础 [M]. 北京: 烃加工出版社, 1989: 7-9.  
(Jiang Xin-zhen. Gas-liquid reaction theory and application [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1989: 7-9.)
- [9] 何广湘, 杨索和, 靳海波. 鼓泡床反应器内流动与传质行为的研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2007, 24(1): 75-80.  
(He Guang-xiang, Yang Suo-he, Jin Hai-bo. Progress in hydrodynamics and mass transfer in bubble column reactor [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2007, 24(1): 75-80.)