

文章编号:1000-582X(2010)08-123-07

pH 值调节剂对 CO₂ 吸收富液解吸能耗的影响

杜 敏¹, 张 力¹, 冯 波²

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2 昆士兰大学, 澳大利亚 4072)

摘 要:在 0.2 mol/L MEA、DEA 和 MDEA 吸收 CO₂ 饱和溶液的解吸过程中加入一定量的己二酸和辛二酸, 对解吸能耗和 CO₂ 析出速率的影响进行了实验。发现加酸后在其它解吸实验条件不变情况下, CO₂ 析出速率加快, 且加酸剂量在 0~0.6 g 范围内, CO₂ 解吸速率与加酸量成正比。对加酸前后的 CO₂ 解吸能耗进行了计算和比较, 发现在解吸过程加酸后解吸 CO₂ 的能耗率明显减少, 且能耗减少量随加酸量的增加而增大。研究表明, 采用 pH 值调节法可降低 CO₂ 解吸过程的能耗, 加快解吸速率。

关键词:CO₂ 吸收; CO₂ 解吸; 液体吸收法

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

Effect of pH controlling method on energy consumption of CO₂ desorption from rich-solvent

DU Min¹, ZHANG Li¹, FENG Bo²

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. School of Mechanical and Mining Engineering, University of Queensland, St Lucia Qld4072, Australia)

Abstract: Solvent absorption is one of the main commercial methods for CO₂ capture. However, the process of solvent regeneration is energy intensive and constitutes the main cost in the whole process. The paper investigates the feasibility of a new method, which is, to control the pH value of solvent in reducing the energy consumption in solvent regeneration. Some Selected weak organic acids are added into typical solvents which are MEA, DEA and MDEA. It is found that the energy requirement for the release of CO₂ is significantly reduced, which however is sensitive to the type of acid added. Meanwhile, CO₂ releases faster as more amount of acids added. PH controlling method is thus potentially applicable in solvent technology.

Key words: CO₂ absorption; CO₂ desorption; solvent absorption

CO₂ 捕集技术按照捕集时段可以分为以下 3 种: 燃烧前捕集、燃烧中捕集和燃烧后捕集。当前应用较为广泛的是燃烧后捕集。其中的液体吸收法得到广泛的应用。目前工业上采用的液体吸收剂以醇胺类溶液为主, 这些吸收剂因其吸收快、吸收量大、易解吸

以及价格低廉等优势, 成为目前工业上用作 CO₂ 吸收剂的主要来源。但也存在一些瓶颈问题, 如溶液的氧化导致吸收能力下降, 腐蚀容器等, 其中尤为关键的问题是解吸过程的高能耗, 溶液吸收法中 50%~80% 的能量都用于溶液解吸 CO₂ 过程^[1], 降低解吸能

收稿日期: 2010-03-28

基金项目: 重庆市重点基金资助项目 (CSTC, 2009BA6067)

作者简介: 杜敏 (1979-), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事 CO₂ 捕集方向研究。

张力 (联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (E-mail) Lizhang@cqu.edu.cn.

耗成为当前亟需解决的问题。目前工业上采用的液体吸收-解吸 CO_2 流程为： CO_2 在吸收塔中 ($40 \sim 60^\circ\text{C}$) 被吸收, 吸收过程包含化学吸收和物理吸收, 随后 CO_2 饱和溶液经泵送入解吸塔中 ($100 \sim 150^\circ\text{C}$) 进行 CO_2 的解吸和解吸溶液的还原。还原后的吸收液又被送入吸收塔进行循环使用。关于 CO_2 解吸能耗的降低, 常用的方法有, 采用新的混合吸收液^[2-3], 进行变压解吸^[4], 以及采用不同的吸收方式如薄膜吸收等^[5-6]。笔者提出一种新的降低解吸能耗的方法, 即在解吸过程中进行溶液 pH 值的调节。流程为: 向解吸液中加入少量的 pH 值调节剂降低溶液 pH 值, 随后在溶液还原过程中通过冷却降温析出等手段, 将其中加入的 pH 值调节剂回收。该方法基于 CO_2 与醇胺类溶液的反应机理^[7-9], 尝试增加解吸液 H^+ 浓度的方法降低 CO_2 的解吸能耗。将 pH 值摆动法应用于 CO_2 捕集技术, 需解决以下几点关键问题:

- 1) 解吸过程加酸能否显著降低能耗, 是否存在这样的 pH 调节剂;
- 2) pH 调节剂的回收;
- 3) 采用该方法是否会引起溶液循环使用吸收能力下降。

作为该研究的前期阶段, 针对第一个问题进行了实验验证, 选择了几种不同的酸对几种醇胺类溶液解吸阶段的影响进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 CO_2 吸收剂的选择

醇胺类 CO_2 吸收剂分为伯胺、仲胺和叔胺 3 类, 取 MEA (Monoethanolamine), DEA (Diethanolamine) 以及 MDEA (Methyldiethanolamine) 进行 CO_2 的吸收-解吸实验, 验证采用 pH 值调节法能否降低 CO_2 解吸能耗。

1.2 pH 值调节剂的选择

选择 pH 值调节剂, 首先是看这些酸本身的化学结构确定其是否有良好的 pH 值调节能力; 其次陡的溶解度曲线, 有可能通过辅助手段将其在回收过程降温析出得到还原。如图 1 为几种酸在水中的溶解度曲线^[10], 这几种酸在水中的溶解度都随温度升高有显著升高, 在低温时溶解度接近零。另外从 CO_2 捕集成本考虑, 其价格合理。此处选择其中溶解度曲线较陡, 价格较为低廉的己二酸和辛二酸。

1.3 试剂与仪器

己二酸(Fluka Chemie GmbH; $\geq 99.5\%$), 辛二酸(SIGMA-ALDRICH; $\geq 99\%$), MEA(SIGMA-ALDRICH; $\geq 99\%$), DEA(SIGMA-ALDRICH; \geq

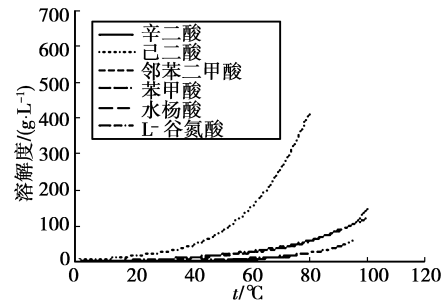


图 1 几种酸在水中的溶解度曲线

98%), MDEA (SIGMA-ALDRICH; $\geq 99\%$), CO_2 和 N_2 ($\geq 99\%$)。傅立叶红外光谱仪 (Thermo Nicolet FTIR 5700), 恒温油浴 (德国优莱博公司)。

1.4 实验过程

实验分吸收和解吸过程。吸收过程配置了浓度为 0.2 mol/L 的 MEA、DEA 和 MDEA 溶液进行 CO_2 吸收, 得到 CO_2 饱和溶液, 将其分为 20 mL 的等分, 分别用于不同的解吸过程, 解吸过程加入不同量的己二酸和辛二酸作为 pH 值调节剂。

吸收过程目的是制取体积均为 200 mL 的 MEA、DEA 和 MDEA 3 种 CO_2 饱和溶液。实验装置如图 2 所示。

用 FTIR 进行 CO_2 的浓度实时监测。首先量取 200 mL 浓度均为 0.2 mol/L 的 MEA、MDEA 和 DEA 水溶液, 依次接入 CO_2 吸收部分。通入 N_2 , 调节流量至 480 mL/min , 此处 N_2 作为辅助气体促使析出的 CO_2 的流动。被吸收液部分吸收 CO_2 后的混合气体通入 FTIR 观测 CO_2 浓度, 当 CO_2 浓度足够接近零点 (500×10^{-6} 以下) 时, 开始通入 CO_2 , 保持起始 CO_2 流量为 72 mL/min 。开始实时监测并保存 CO_2 的浓度曲线。当 CO_2 浓度曲线达到混合气体通入吸收装置前浓度并维持该值不再上升时, 认为 CO_2 吸收液已经饱和, 关闭 N_2 和 CO_2 通气阀。

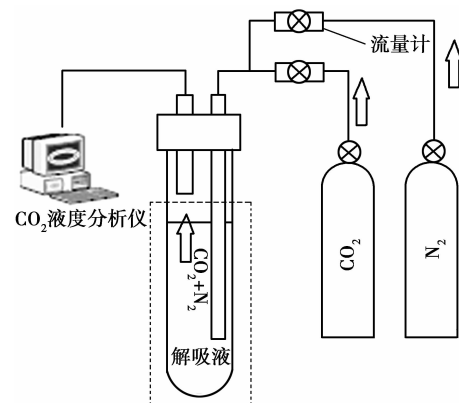


图 2 吸收过程实验装置示意图

解吸过程的实验装置如图 3 所示,解吸过程实验目的是确定不同解吸过程析出单位摩尔数 CO₂ 所需的能量。解吸部分置于恒温油浴中,油浴温度控制为 95 ℃,同时监测溶液的温度和 pH 值变化,通入 N₂。与吸收部分相同,该处 N₂ 同样作为辅助气体促使析出的 CO₂ 的流动,经解吸后的混合气体经过冷凝器干燥后通入 FTIR 进行 CO₂ 浓度分析,最后得到溶液的温度变化、pH 值变化以及 CO₂ 浓度的变化曲线,解吸过程 N₂ 流量恒定为 480 mL/min。

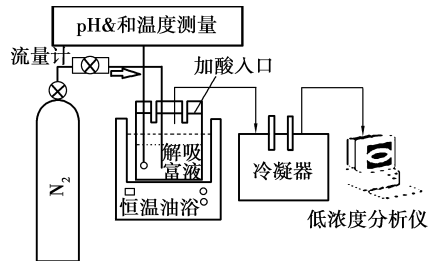


图 3 解吸过程实验装置示意图

2 结果和讨论

2.1 实验结果

2.1.1 吸收过程

吸收过程制取的 3 种 CO₂ 饱和溶液如表 1 所示。CO₂ 吸收量可根据 N₂ 和 CO₂ 流量以及 CO₂ 浓度曲线确定。由此可以确定分别用于不同解吸过程饱和溶液样本中的 CO₂ 吸收量。

2.1.2 解吸过程

将 3 种吸收饱和溶液分为 20 mL 的等分,分别用于不同的解吸过程。在解吸过程实验过程发现:加酸后马上有少量 CO₂ 析出;几种酸在高温下会被完全溶解;解吸完毕后自然冷却过程,溶液 pH 值有回升;相同实验条件下,对同一样品加酸后解吸过程 CO₂ 析出速度加快。实验数据如表 2~4 所示。

表 1 吸收过程实验数据

样本号	吸收剂	浓度/ (mol · L ⁻¹)	体积/mL	吸收时间/s	CO ₂ 吸收量/mol
1	MEA	0.2	200	3 067	813.792
2	DEA	0.2	200	3 118	1 272.32
3	MDEA	0.2	200	3 432	456.96

表 2 MEA 富液解吸过程的实验数据

酸名称	加酸量/g	解吸前溶液体积 /mL	解吸后溶液体积 /mL	解吸后溶液 pH 值	N ₂ 流量/ (mL · min ⁻¹)
无	0.0	20	16.4	9.95	480
己二酸	0.1	20	16.6	9.74	480
己二酸	0.2	20	17.0	9.27	480
己二酸	0.3	20	18.6	6.24	480

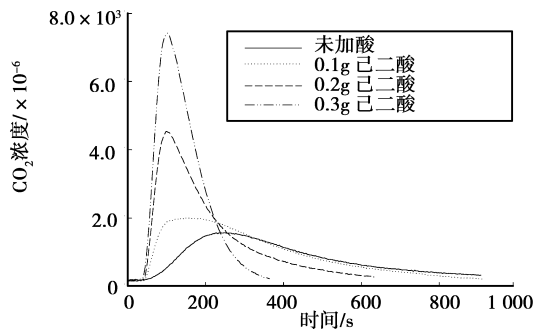
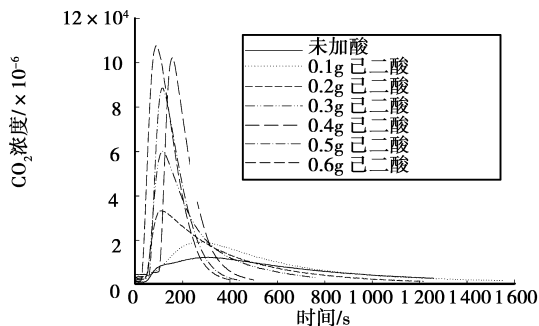
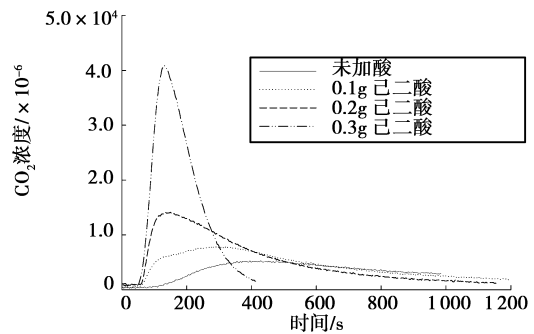
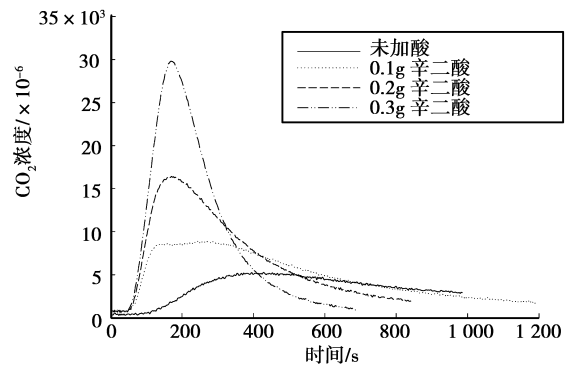
表 3 DEA 富液解吸过程的实验数据

酸名称	加酸量/g	解吸前溶液体积 /mL	解吸后溶液体积 /mL	解吸后溶液 pH 值	N ₂ 流量/ (mL · min ⁻¹)
无	0.0	20	15.5	9.897	480
己二酸	0.1	20	16.5	9.46	480
己二酸	0.2	20	17.5	9.2	480
己二酸	0.3	20	18.5	8.82	480
己二酸	0.4	20	18.8	7.08	480
己二酸	0.5	20	19.6	5.48	480
己二酸	0.6	20	19.7	5.01	480

表 4 MDEA 溶液实验数据

酸名称	加酸量/g	解吸前溶液体积 /mL	解吸后溶液体积 /mL	解吸后溶液 pH 值	N ₂ 流量/ (mL·min ⁻¹)
无	0.0	20	16.4	9.10	480
辛二酸	0.1	20	17.3	8.65	480
辛二酸	0.2	20	17.7	8.27	480
辛二酸	0.3	20	18.0	7.72	480
己二酸	0.1	20	17.5	8.63	480
己二酸	0.2	20	18.0	8.475	480
己二酸	0.3	20	18.2	6.10	480

图 4~7 为 3 种溶液解吸过程析出 CO₂ 的浓度曲线,可以表征 CO₂ 的实时析出速率。可以看出,在相同实验条件下,对于 3 种吸收液均有:加酸后 CO₂ 的析出速率显著增加,且随着加酸量的增大,从 CO₂ 的速率继续加大;加等量酸于 3 种解吸溶液,对 CO₂ 析出的影响,MEA 较 DEA 和 MDEA 更为强烈,在其解吸过程加入 0.3 g 己二酸后,析出 CO₂ 的峰值浓度可达 $73\ 276 \times 10^{-6}$,较未加酸时增加了 366%,同条件下 DEA 和 MDEA 解吸过程分别增加了 217% 和 154%;加等量不同酸于 0.2 mol/L⁻¹ MDEA 解吸过程,己二酸对析出 CO₂ 峰值浓度的影响大于辛二酸,分别较未加酸解吸过程增加了 167% 和 95%。

图 4 sample1 加己二酸解吸过程 CO₂ 浓度曲线图 5 sample2 加己二酸解吸过程 CO₂ 浓度曲线图 6 sample3 加己二酸解吸过程 CO₂ 浓度曲线图 7 sample3 加辛二酸解吸过程 CO₂ 浓度曲线

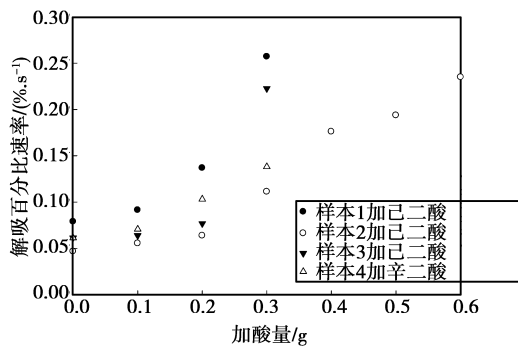
2.2 CO₂ 解吸百分比速率

此处定义的解吸百分比速率为单位时间解吸的 CO₂ 百分比,即:

解吸百分比速率 = (CO₂ 解吸量 / CO₂ 吸收量) % / 解吸时间。

各解吸过程解吸速率结果如图 8 所示,可看出:

1) 对 3 种溶液的解吸过程,加酸后其 CO₂ 解吸速率均有显著增加。MEA 溶液变化尤为明显,在加入 0.3 g 己二酸后解吸速率增加了 226%;DEA 溶液在加入 0.3 g 己二酸后解吸速率增加了 139%,加入 0.6 g 时增加了 404%;MDEA 溶液在加入 0.3 g 己二酸后解吸速率增加了 332%;

图 8 pH 值调节过程对 CO₂ 解吸速率的影响

2) 在加酸剂量为 0.1~0.6 g 时,3 种溶液的解吸速率均随加酸量增大而增加;

3) 对比 MDEA 加 2 种酸的解吸速率,发现在相同实验条件下,己二酸对解吸过程的影响优于辛二酸,在加入 0.3 g 辛二酸后上升了 168%,低于加己二酸后的 332%。

2.3 能耗分析

此处定义的能耗率为解吸单位摩尔数 CO₂ 所需能量 (kJ/mol)。解吸部分的能耗由以下几部分构成^[11-13]:

1) 打破吸收过程 CO₂ 与 MEA 反应结合的化学

键所需能量,即反应焓;

2) 将 MEA 溶液加热到解吸温度所需热量;

3) 解吸过程蒸发掉的水的汽化潜热。

总能耗计算如下:

总能耗 = 反应焓 + 加热溶液所需热 + 水的蒸发热,

能耗率 = 总能耗 / 解吸 CO₂ 的摩尔数。

2.3.1 反应焓(Q₁)的确定

关于 CO₂ 与 MEA 溶液的反应焓,此处采用文献[14-15]的数据,分别为 MEA 65 kJ/mol, DEA 60.65 kJ/mol, MDEA 50 kJ/mol。

2.3.2 加热溶液所需热(Q₂)

该部分热量为将解吸溶液由室温加热至解吸温度所需的热量。关于醇胺类溶液的比热 Chiu 和 Li 做了一系列浓度的相关研究^[16],此处采用的溶液因吸收剂质量百分比浓度仅为 0.122%,其比热近似于水的比热,为 4.2 kJ/(kg·K)。

2.3.3 水的蒸发热(Q₃)

该部分热量为解吸过程蒸发掉溶液中水的热量。冷凝器内水的增加量即为解吸过程溶液蒸发掉的水的量,将其乘以水的汽化潜热(2.26 kJ/kg)可得出各解吸实验过程的水蒸发热。

将这 3 部分热量确定后,可得到解吸 CO₂ 总能耗以及能耗率,如表 5~7 所示。

表 5 Sample1 解吸能耗计算结果

酸名称	加酸量/g	CO ₂ 析出量/mol	Q ₂ /kJ	Q ₁ /kJ	Q ₃ /kJ	总能耗/kJ	能耗率/(kJ·mol ⁻¹)
无	0.0	0.002 6	5.04	0.169	8.136	13.345	5 132.692
己二酸	0.1	0.003 02	5.04	0.196 3	7.684	12.921	4 278.245
己二酸	0.2	0.003 14	5.04	0.204 1	6.780	12.024	3 829.331
己二酸	0.3	0.003 4	5.04	0.221	3.164	8.425	2 477.941

表 6 Sample2 解吸能耗计算结果

酸名称	加酸量/g	CO ₂ 析出量/mol	Q ₂ /kJ	Q ₁ /kJ	Q ₃ /kJ	总能耗/kJ	能耗率/(kJ·mol ⁻¹)
无	0.0	0.003 22	5.04	0.195 293	7.91	13.145	4 082.389
己二酸	0.1	0.004 885	5.04	0.296 275	10.17	15.506	3 174.263
己二酸	0.2	0.004 4	5.04	0.266 86	5.65	10.957	2 490.195
己二酸	0.3	0.004 85	5.04	0.294 153	3.39	8.724	1 798.794

续表

无	0.4	0.005	5.04	0.30325	2.71	8.053	1 610.65
己二酸	0.5	0.004 39	5.04	0.266 254	0.91	6.216	1 416.01
己二酸	0.6	0.005 35	5.04	0.324 478	0.68	6.044	1 129.81

表 7 Sample3 解吸能耗计算结果

酸名称	加酸量/g	CO ₂ 析出量/mol	Q ₂ /kJ	Q ₁ /kJ	Q ₃ /kJ	总能耗/kJ	能耗率/(kJ·mol ⁻¹)
无	0.0	0.001 786	5.04	0.089 3	8.136	13.265	7 427.386
己二酸	0.1	0.001 84	5.04	0.092	5.65	10.782	5 859.783
己二酸	0.2	0.002 13	5.04	0.106 5	4.52	9.667	4 538.263
己二酸	0.3	0.002 21	5.04	0.110 5	4.07	9.221	4 172.172
辛二酸	0.1	0.002 04	5.04	0.102	6.10	11.242	6 964.355
辛二酸	0.2	0.002 08	5.04	0.104	5.20	10.344	5 436.423
辛二酸	0.3	0.002 28	5.04	0.114	4.52	9.674	4 642.982

图 9 为 pH 调节剂用于不同解吸过程的能耗变化曲线,可以看出:3 种溶液加酸后解吸能耗明显降低,DEA 溶液在加入 0.6 g 己二酸时能耗下降了 72.3%,MEA 溶液加入 0.3 g 己二酸下降 51.7%,MDEA 溶液加入 0.3 g 己二酸下降 43.8%,解吸能耗随加酸量的增大而继续减小;2 种酸在同操作条件下对解吸过程的影响不同,其中己二酸影响较辛二酸影响显著;相同实验条件下,加入等量己二酸,MEA 溶液的能耗降低要大于 DEA 和 MDEA;对 0.2 mol/L DEA 的解吸实验,加入 0.4~0.6 g 己二酸后能耗的变化要较加入 0.1~0.3 g 己二酸时平缓。

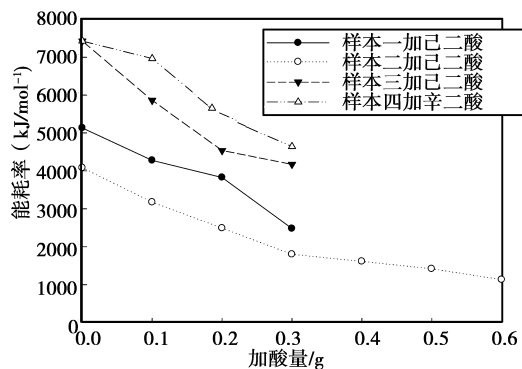


图 9 解吸过程能耗变化曲线

2.4 讨论

实验过程简化处理,与实际工业上解吸 CO₂ 加热方式有所不同,大部分热量用于蒸发热,能耗较当

前解吸 CO₂ 能耗标准值高出很多,但不影响采用 pH 调节法可以降低解吸能耗以及增加 CO₂ 解吸速率的结论;对于 0.2 mol/L DEA,由于解吸过程采用的时间不同,加酸量大时反而 CO₂ 析出量较少,但采用解吸速率为标准仍然可看出解吸速率随加酸量的增加而增加;溶液自然冷却过程,溶液 pH 值回升,只观测到 0.2 mol/L DEA 溶液加入 0.6 g 己二酸解吸并冷却至室温后有少量晶体析出,需进一步对 pH 值调节剂的回收进行研究。实验采用 2 种酸很好起到了降低 CO₂ 解吸能耗的效果,但酸回收未达到预期,仍有望找出性能更佳的酸以及更佳的 pH 值调节剂回收方法。

3 结论

在 CO₂ 吸收饱和后的 MEA、DEA 和 MDEA 溶液解吸过程加入不同量的辛二酸和己二酸进行实验研究,结果表明对 3 种 CO₂ 吸收液,采用 pH 值调节法均可以显著增加 CO₂ 的解吸速率,降低 CO₂ 解吸能耗。加入 20 mL 解吸液的 pH 值调节剂在 0~0.6 g 剂量内,随着加酸量的增大,CO₂ 析出量增加,析出速率加快,解吸能耗减少。不同的 pH 值调节剂在相同实验条件下,对 CO₂ 析出量、解吸能耗的影响不同,己二酸优于辛二酸。该方法对 CO₂ 的捕集技术有良好的应用前景。

参考文献:

[1] HONG-YANG QUN, ZHENG-HE XU, et al.

- Progress in carbon dioxide separation and capture: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008 (20): 14-27.
- [2] CHAKRAVARTI, S, GUPTA, A, HUNEK, B. Advanced technology for the capture of carbon dioxide from flue gases [C]//First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC; 2001: 1-10.
- [3] DIJKSTRA J W, JANSEN, D. Novel concepts for CO₂ capture[J]. *Energy*, 2004(29): 1249-1257.
- [4] IDEM R WILSON M, TONTIWACHWUTHIKUL P, A CHAKMA. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of regina CO₂ capture technology development plant and the boundarydam CO₂ capture demonstration plant [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006 (45): 2414-2420.
- [5] LIA JING-LIANG, CHEN BING-HUNG. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, (41): 109-122.
- [6] JASSIM M S, ROCHELLE G T. Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006 (45): 2465-2472.
- [7] SARTORI G, SAVAGE D. W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals*, 1983 (22): 239-249.
- [8] YOON S J, LEE H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous 2-amino-2-ethyl-1, 3-propanediol solutions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002(41): 3651-3656.
- [9] ANAND B RAO , EDWARD S RUBIN. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002 (36): 4467-4475.
- [10] SAMUEL H, YALKOWSKY, YAN HE. Handbook of aqueous solubility data[M]. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2003.
- [11] SHOLEH MA ' MUNA, HALLVARD F, SVENDSEN, et al. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture [J]. *Energy Conversion and Management*, 2007(48): 251-258.
- [12] OSCARSON, J L , CHEN, X, LZATT, R M. A thermodynamically consistent model for the prediction of solubilities and enthalpies of solution of acid gases in aqueous alkanolamine solutions [C]//GPA Research Report, Brigham Young University, Provo, UT, USA, 1995: 59.
- [13] INNA KIM, KARL A, HOFF, et al. Enthalpy of absorption of CO₂ with alkanolamine solution predicted from reaction equilibrium constants [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64 (9): 2027-2038.
- [14] AMITABHA CHAKMA, AXEL MEISEN. Solubility of carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine and N, N-bis (hydroxyethyl) piperazine solutions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1987 (26): 2461-2466.
- [15] COLDREY, P W; HARRIS I J. Kinetics of the liquid phase reaction between carbon dioxide and diethanolamine[J]. *The Canadian journal of Chemical Engineering*, 1976(54):286-291.
- [16] CHIU LI-Feng, LI MENG-HUI. Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions [J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1999, 44 (6): 1396 - 1401.

(编辑 陈移峰)