

氨法脱除燃煤烟气中 CO₂ 的实验研究

张 茂¹, 赛俊聪¹, 吴少华¹, 李振中²

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 国家电网燃烧工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: 利用氨水喷淋脱除燃煤烟气中的 CO₂ 温室气体是一种新的 CO₂ 捕集方法。为研究氨水浓度、CO₂ 浓度及温度等参数对 CO₂ 脱除率的影响, 以稀氨水为吸收剂, 采用 CO₂ 连续在线检测, 在阶梯环填料塔内进行了不同参数下的喷淋实验研究。结果表明, 稀氨水同样具有较高的脱除率, 随着氨水浓度的增加, 反应达到平衡状态所需的时间和平衡状态时的 CO₂ 脱除率也逐渐增大; 随着烟气中 CO₂ 初始浓度的增大, CO₂ 脱除率将随之减小; 在 22~50 °C 的温度区间内, CO₂ 脱除率受反应温度的影响显著, 波动比较明显, 并在 40 °C 附近达到最大值。

关 键 词: CO₂ 温室气体; 氨水喷淋; 填料塔; 碳酸氢铵

中图分类号: X773 文献标识码: A

引 言

由温室效应导致的气候变暖已成为全球性的环境问题。由于 CO₂ 的总量巨大、生命周期长^[1], 因此 CO₂ 对温室效应的贡献最大。2003 年全球 CO₂ 排放总量为 $2.5028 \times 10^{10} \text{ t}^2$, 其中火电厂的排放量占 30% 左右, 由此可见, 脱除火电厂烟气中的 CO₂ 对于控制和减缓全球温室效应有重要意义。CO₂ 捕集方法有吸收法、吸附法、膜分离法和低温蒸馏法等^[3~5], 但目前世界上所有商业化应用的方法都是以单乙醇胺 (MEA) 溶剂为基础的化学吸收法, 化学吸收法也被认为是目前最有效的捕集技术^[6]。但是, MEA 法也有许多不足之处^[7], 有必要开发一种新的、更加理想的吸收剂。

Hsunling Bai 和 An Chin Yeh 于 1997 年提出采用氨水喷淋来脱除 CO₂ 的想法^[5, 8], 采用直接鼓泡法吸收模拟烟气中 CO₂ 并生成碳酸氢铵, 同时还得出了氨水在脱除率、吸收容量等方面均优于 MEA 溶液的结论。Xiaonian Li 等人将氨气和带水蒸气的模拟烟气混合直接喷入模拟烟道气中与 CO₂ 反应^[9]; 国家电网燃烧工程技术研究中心 (NPCC) 和美国国家能源技术研究院 (NETL) 合作进行了在煤粉燃烧产

生的实际烟气中喷淋氨水吸收 CO₂ 及其产物分析的试验研究^[10]; Diao Yongfa 等人在筛板塔内采用氨水逆流, 常压吸收模拟烟气中的 CO₂^[11]; 张君等人采用碟片式旋转超重力场强化氨水常压吸收烟道气中低浓度 CO₂^[12]。

目前, 采用填料塔作为氨法脱碳反应器的研究还比较少, 因此, 本文采用 CO₂ 连续在线检测, 研究了在填料塔中喷淋稀氨水时氨水浓度、CO₂ 初始浓度及反应温度等因素对 CO₂ 脱除率的影响, 并利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对反应产物成分进行了分析。

1 基本原理

在烟气中喷淋氨水吸收 CO₂ 形成碳酸氢铵是一个复杂的气-液化学反应^[8, 13], 其总的化学反应过程为:



实际反应过程比较复杂, 要经过一系列中间阶段。其反应过程大致为:



NH₂COONH₄ 进一步水解:



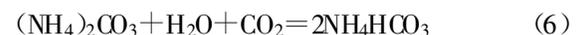
同时, NH₃ 和 H₂O 反应生成 NH₄OH:



水解产生的 NH₄HCO₃ 与 NH₄OH 反应生成 (NH₄)₂CO₃:



(NH₄)₂CO₃ 吸收 CO₂ 形成碳酸氢铵:



以上反应均为可逆。

随着吸收不断进行, 水解生成的 NH₄HCO₃ 浓度不断增大, 当超过它在氨水中的饱和溶解度时, 就会

结晶析出,从而获得副产品碳酸氢铵。

2 实验系统及实验方法

2.1 实验台系统

实验系统如图 1 所示,其主体为填料吸收塔,塔体为有机玻璃材料,内径 190 mm,高 692 mm,其中填料层高度为 300 mm,选用 Φ16 聚丙烯阶梯环填料^[4]。

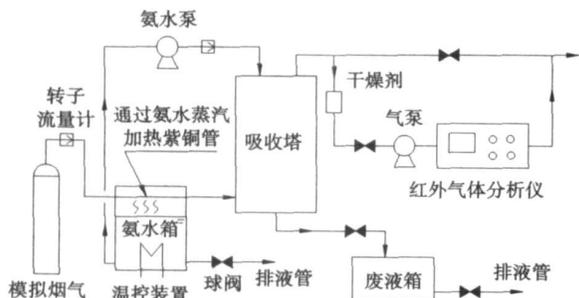


图 1 氨法脱碳的实验系统图

模拟烟气为 N₂ 和 CO₂ 的混合气,按预设浓度配制。因为从化学反应热力学分析,燃煤烟气中 SO₂、CO₂、NO_x 与氨水的反应优先级别为 SO₂> CO₂> NO₂,而占 NO_x 绝大部分的 NO 不溶于水,在填料塔中含氧量极低的环境下几乎不与氨水反应。同时由于 SO₂ 和 NO_x 等气体的浓度与 CO₂ 相比都非常低,与氨水反应的量微乎其微,因此在本实验中 SO₂ 和 NO_x 对 CO₂ 的脱除不会产生大的影响,在配制模拟烟气时可将这两种气体忽略^[10]。

氨水箱主要用于配制氨水,其底部设有温控系统,以保证实验过程中氨水保持预设温度不变。气体及液体流量均通过转子流量计控制。通过红外气体分析仪测得的 CO₂ 浓度可判断反应进行的速度和程度。

2.2 实验方法

实验开始前先配制好一定量预设浓度的氨水,并打开温控装置将氨水加热到预设温度;开启红外气体分析仪预热 0.5 h 以上;打开气泵和模拟烟气钢瓶,将流量控制在正常状态的 1/10 左右,观察红外气体分析仪显示的 CO₂ 浓度变化,待浓度达到气瓶中 CO₂ 的初始浓度时,调整流量到正常数值。待 CO₂ 浓度稳定后打开水泵并开始计时,氨水从填料塔顶部喷入。氨水与 CO₂ 在吸收塔内逆流充分混合反应,经洗涤后的烟气从填料塔顶部排出,一部分进

入红外气体分析仪进行在线分析,同时每隔 30 s 记录一次 CO₂ 浓度。

3 实验结果及分析

3.1 氨水浓度对二氧化碳脱除率的影响

设定反应温度为 30 ℃,模拟烟气中 CO₂ 浓度为 12.0%,烟气流量为 4 L/min;氨水质量浓度分别为 0.02%、0.05%、0.075% 和 0.1%,泵入流量为 5 L/min。根据红外气体分析仪测得的反应后烟气中 CO₂ 浓度可以计算出 CO₂ 的脱除率:

$$\epsilon = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}(1 - C_{out})} \times 100\% \quad (7)$$

式中:ε—CO₂ 的脱除率;C_{in}—CO₂ 的进口体积分数;C_{out}—反应后烟气中 CO₂ 的体积分数。

图 2 为不同氨水浓度下各时刻 CO₂ 脱除率曲线,图 3 为最终脱除率与氨水浓度的关系曲线。由图 2 和图 3 可以看出,在 10 min 内各工况反应基本达到平衡,其脱除率最高可达 85% 以上,说明稀氨水也能实现较高的脱除率;同时,随着氨水浓度的增加,反应达到平衡状态所需的时间和平衡状态时的脱除率也逐渐增加。因为增大氨水浓度相当于增大了 NH₃/CO₂ 摩尔比值,从化学平衡的角度分析,这必将导致化学平衡向正反应方向移动,从而提高 CO₂ 脱除率。因此,提高氨水的质量分数有利于 CO₂ 的脱除。

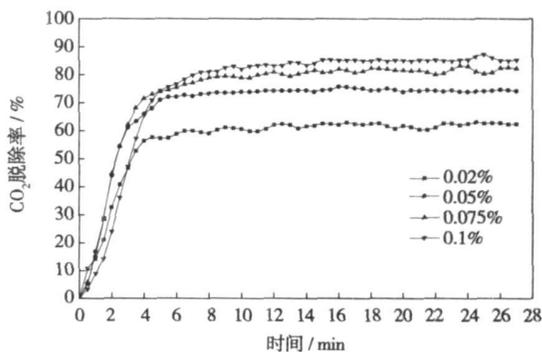


图 2 不同氨水浓度下 CO₂ 脱除率与反应时间的关系

氨水浓度并非越高越好。因为氨水浓度过高会导致氨损失增加,当氨水浓度超过 20.2% 时,在吸收塔正常操作温度下,会生成一种复盐结晶,即 2NH₄HCO₃·(NH₄)₂CO₃·H₂O。该铵盐的稳定性比 NH₄HCO₃ 还差,更易分解而损失氨;并且该盐一个

分子的 CO_2 要结合一个或两个分子的 NH_3 , 不仅增加了氨损失, 还易导致氨水不平衡^[13]。另外, 氨水浓度增大必然会导致吸收剂成本的上升。所以, 在选择氨水浓度时应综合考虑脱除率、经济成本和氨损失等问题, 选择合理的氨水浓度。

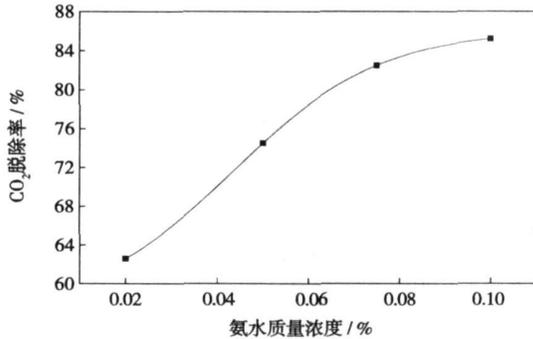


图 3 氨水浓度对 CO_2 脱除率的影响

3.2 烟气中二氧化碳浓度对脱除率的影响

设定反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 氨水质量浓度为 0.075% , 泵入流量为 5 L/min ; 模拟烟气中 CO_2 浓度分别为 8.4% 、 10.1% 、 12.0% 、 14.2% 和 17.1% , 烟气流量为 4 L/min ; 反应时间为 30 min 左右。根据红外气体分析仪所测得的 CO_2 浓度算得 CO_2 最终脱除率与 CO_2 初始浓度的关系如图 4 所示。

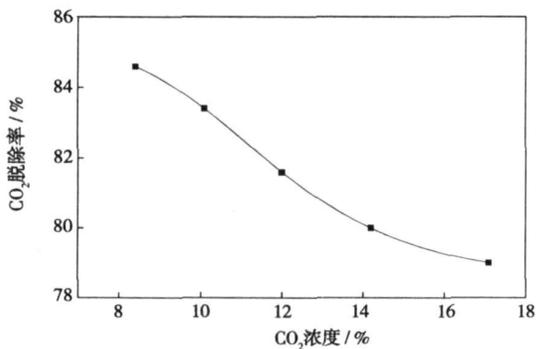


图 4 烟气中 CO_2 初始浓度对脱除率的影响

由图 4 可以看出, 随着 CO_2 初始浓度的增大, 其脱除率逐渐降低, 其原因主要是在氨水流量及浓度不变的情况下, 氨水吸收容量恒定, 而 NH_3/CO_2 摩尔比值将减小, 反应推动力随之降低, 这将不利于 CO_2 的吸收, 导致 CO_2 脱除率下降。

3.3 反应温度对二氧化碳脱除率的影响

设定氨水质量浓度为 0.075% , 泵入流量为 5 L/min ; 模拟烟气中 CO_2 浓度为 12.0% , 烟气流量为

4 L/min ; 反应温度为 $22\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。同样, 由计算可得各反应温度下 CO_2 的最终脱除率同温度的关系曲线, 如图 5 所示。

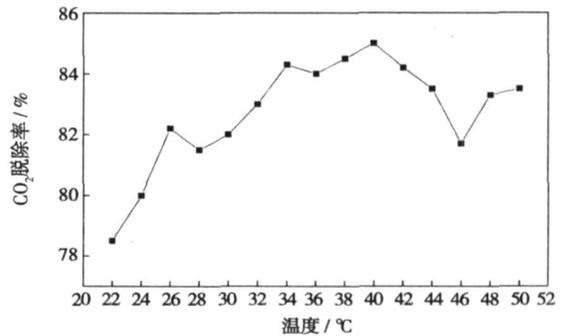


图 5 反应温度对 CO_2 脱除率的影响

由图 5 可以看出, 温度对 CO_2 脱除率有着显著的影响。最高脱除率出现在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 附近; 从 $22\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, 虽然脱除率有小的波动, 但大体趋势为逐渐升高, 这主要是因为吸收剂溶液中 NH_4HCO_3 尚未饱和, 使总反应向正方向进行, 不断吸收 CO_2 , 脱除率升高; 从 $40\text{ }^\circ\text{C}\sim 46\text{ }^\circ\text{C}$, 由于 NH_4HCO_3 开始大量分解, 使总反应逆向进行, 不断放出 CO_2 , 脱除率降低; 从 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 由于反应器中 CO_2 浓度不断增大, 化学反应平衡开始向正方向移动, CO_2 吸收增强, 脱除率再次升高。

3.4 固体生成物分析

喷淋实验结束后得到的溶液经结晶、过滤及干燥后, 用研钵磨成粉末, 并与纯 KBr 粉末混合制成红外压片, 经 FTIR 分析得到红外吸收光谱, 如图 6 所示。对比分析各红外吸收谱图可知, 喷淋吸收反应产物主要成分为 NH_4HCO_3 。

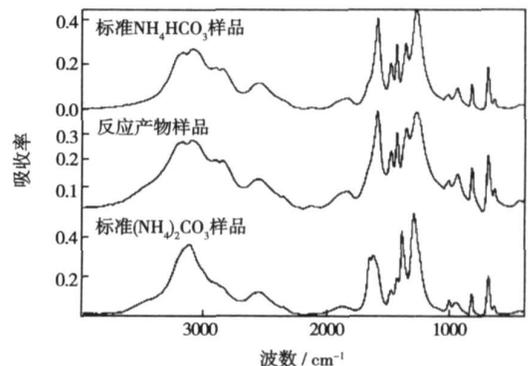


图 6 标准样品与反应产物的红外吸收光谱

4 结 论

本文进行了填料塔中氨水喷淋脱除燃煤烟气中 CO₂ 的实验研究, 主要研究了氨水浓度、烟气中 CO₂ 初始浓度和温度对 CO₂ 脱除率的影响规律, 并采用 FTIR 对反应产物成分作了定性分析, 主要得到以下结论:

(1) 当条件控制在合理的范围内时, 氨水喷淋法可实现较高的 CO₂ 脱除率(85%以上)和较快的脱除速率;

(2) 随着氨水浓度的增大, 反应达到平衡状态所需的时间和平衡状态时的脱除率都要增加。实验证明稀氨水完全可以实现高效脱除, 与合成氨工艺中 16.4%~19.3% 的氨水相比, 采用稀氨水作为吸收剂可大大降低运行成本;

(3) 随着烟气中 CO₂ 初始浓度的升高, CO₂ 脱除率逐渐降低;

(4) 温度对 CO₂ 脱除率的影响显著, 反应温度选择 40 °C 左右较为适宜: 最高脱除率出现在 40 °C 附近; 从 22 °C 到 40 °C, 虽然脱除率有小的波动, 但大体趋势为逐渐升高; 从 40 °C 到 46 °C, 脱除率随温度升高而降低; 从 46 °C 开始, 脱除率随温度升高而缓慢上升;

(5) 经 FTIR 分析证明反应产物为碳酸氢铵晶体, 该产物为我国农业上广泛应用的氮肥, 具有一定的经济效益。

参考文献:

[1] WHITE CURT M, STRAZISAR BRIAN R, GRANIT EVAN J, et al. Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations-coalbeds and deep saline aquifers[J]. Air & Waste Management Association, 2003, 53(1047-3289): 645-715.

[2] Energy Information Administration, Office of Integrated Analysis and Forecasting, U. S. Department of Energy. International Energy Outlook 2006[R]. Washington, DC: DOE/EIA, 2006.

[3] RIEMER P, AUDUS H, SMITH A. Carbon dioxide capture from power stations[R]. Cheltenham: IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 1994.

[4] DAVISON J, FREUND P, SMITH A. Putting carbon back into the ground[R]. Cheltenham: IEA Greenhouse Gas R & D Programme, 2001.

[5] IPCC. Carbon dioxide capture and storage[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[6] 陈梅倩, 何伯述. 氨法脱除烟气中气态污染物的应用分析[J]. 北方交通大学学报, 2003, 27(4): 69-74.

[7] AN CHIN YEH, HSUNLING BAI. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emission[J]. The Science of the Total Environment, 1999, 228: 121-133.

[8] HSUNLING BAI, AN CHIN YEH. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. American Chemical Society, 1997, 36(6): 2490-2493.

[9] LI XIAONIAN, EDWARD HAGAGAMAN, COSTAS TSOURIS, et al. Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(1): 67-74.

[10] ZHANG YUN, LI ZHENZHONG, LI CHENGZHI, et al. Experimental study on sequestrating of CO₂ in the true flue gas by ammonia spray and producing NH₄HCO₃ //The fifth international symposium on coal combustion[C]. Nanjing 2003. 562-566.

[11] DIAO YONGFA, ZHENG XIANYU, HE BOSHU, et al. Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 2283-2296.

[12] 张 君, 公茂利, 英江露, 等. 超重场强化氨水吸收烟道气中 CO₂ 的研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2006, 26(1): 48-51.

[13] 朱世勇. 环境与工业气体净化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[14] 兰州石油机械研究所. 现代塔器技术[M]. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2005

(编辑 单丽华)

· 书 讯 ·

《蒸汽节能——应用技术及实施方案(节能减排技术丛书)》

本书着重介绍蒸汽节能系统的原理、蒸汽生产的节能、蒸汽配送系统的节能、蒸汽疏水节能、蒸汽泄漏的防护、蒸汽伴热节能、蒸汽计量节能、蒸汽减温减压节能、蒸汽温控节能、冷凝回收节能、蒸汽蓄热节能等实用技术和实施方案, 并附有实例的系统管线布置图、设备选用和加装指导及费用计算等内容。

读者对象: 能源用户设备管理、设计、使用维护、改造与技术人员。

2008 年 1 月出版。

distribution **Key words:** modified desulfuration agent, CaO, calcination, pore diameter distribution, fractal dimension

氨法脱除燃煤烟气中 CO₂ 的实验研究 = **Experimental Study of the Removal of CO₂ from Coal-fired Flue Gas by Using Ammonia**[刊, 汉] / ZHANG Mao, SAI Jun-cong, WU Shao-hua (College of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001), LI Zhen-zhong (National Research Center of Power Plant Combustion Engineering Technology, Shenyang, China, Post Code: 110034) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(2). — 191 ~ 194

The removal of CO₂ greenhouse gas from coal-fired flue gas by spraying ammonia water is a new kind of CO₂ trapping method. To study the influence of such parameters as ammonia water concentration, CO₂ concentration and temperature on the CO₂ removal rate, an experimental study of ammonia water spray has been performed by employing a continuous on-line CO₂ detection in a stepped-ring packed tower operating at different parameters with diluted ammonia water serving as an absorption agent. The study results show that the diluted ammonia water also enjoys a relatively high rate of CO₂ removal. With an increase of the ammonia water concentration, the time required by the reaction to attain an equilibrium state and the CO₂ removal rate achieved at an equilibrium state will also gradually increase. With an increase of the initial CO₂ concentration in the flue gas, the CO₂ removal rate will decrease accordingly. In a temperature range from 22 to 50 °C, the CO₂ removal rate is affected remarkably by the reaction temperature accompanied by a relatively conspicuous fluctuation of the rate in question. The removal rate will attain its maximum value at a temperature around 40 °C. **Key words:** CO₂ greenhouse gas, ammonia water spray, packed tower, ammonium bicarbonate

甲烷/空气在微小型 Swiss-roll 燃烧器内燃烧的实验研究 = **Experimental Study of Methane/air Combustion in a Swiss-roll Miniature Combustor**[刊, 汉] / LI Jun-wei, ZHONG Bei-jing, WANG Jian-hua (Aeronautics and Astronautics College, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(2). — 195 ~ 200

To understand the operation features of a miniature Swiss-roll combustor, a methane/air premixed combustion experiment has been performed with the combustion limit of the combustor being obtained. The influence of a heat recirculation on the combustion limit of the combustor has also been studied. The test results show that when the methane flow rate is between 0.8 and 2.7 mg/s, the miniature combustor thus designed can fulfill a stable methane/air combustion and guarantee that the flame is located at the combustor center. With the heat recirculation being enforced, the oxygen enrichment limit of the combustor will be decreased from 0.7 (without heat recirculation) to 0.5. However, the combustion limit is not symmetrical to ER (stoichiometric equivalence ratio) = 1. The fuel enrichment limit is small while the oxygen enrichment limit is large. At the same time, the authors have also conducted a numerical simulation of the miniature combustor. The simulation results show that the flow return zone at the combustor center enables the combustor to secure a stable operation in a relatively large range of combustion limit. **Key words:** miniature combustor, pre-mixed combustion, methane, combustion characteristics

高浓度水煤浆流变特性和稳定性试验研究 = **Experimental Study of High-concentration Coal-water slurry Rheological Properties and Stability**[刊, 汉] / ZHAO Guo-hua, DUAN Yu-feng, XU Feng, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(2). — 201 ~ 205