

文章编号:1005-0523(2009)04-0030-04

吸收法分离 CO₂ 的吸收液试验研究

王秋华¹,张卫风¹,袁爱军²

(1. 华东交通大学 土木建筑学院,江西 南昌 330013; 2. 杭州绿城西子房地产集团有限公司,浙江 杭州 330006)

摘要:在小型试验装置上,利用模拟烟气针对不同浓度下 MEA(一乙醇胺)、MDEA(甲基二乙醇胺)和 AAP(氨基乙酸钾)吸收剂的水溶液进行分离 CO₂ 试验,考察了三种吸收液对 CO₂ 吸收和解吸能力。试验结果表明:三种吸收液在吸收 CO₂ 时,其碳化度都随时间的增加而上升,MEA 和 AAP 吸收液的吸收能力要远远好于 MDEA 吸收液;对于三种吸收液的解吸,MDEA 吸收液在较短的时间内,其解吸就达到了一个稳定状态,表现出良好的解吸效果,而 MEA 和 AAP 吸收液解吸所需时间较长,解吸效果弱于 MDEA 吸收液。
关键词:环境工程学;化学吸收;二氧化碳;吸收液
中图分类号:X701.7 **文献标识码:**A

随着各国对全球温室效应的日益重视,各种温室气体减排的研究得到了很大的发展,由于在产生温室效应的温室气体中,CO₂ 对温室效应的贡献最大^[1],CO₂ 的减排问题尤其得到了人们的关注。

利用有机胺溶液脱除 CO₂ 的文献最早见于上世纪 20 年代^[2,3],经过 80 多年的发展,现在有机胺溶液已经成为应用最广泛的 CO₂ 吸收剂^[4]。工业上应用最多的是 MEA(一乙醇胺),随着研究的深入,其它有机胺溶液也开始逐渐成为研究的热点。目前大部分研究者选用的吸收液是 MEA, MDEA, DEA, AMP 等有机胺^[5],而氨基酸盐吸收液如丙氨酸、二甲基氨基酸、二乙基氨基酸等逐渐引起人们的关注,但目前研究较少^[6]。

本文主要是进行单一有机胺和氨基酸盐类吸收液对 CO₂ 的吸收和解吸的试验。采用的胺溶液主要是 MEA 和 MDEA 的水溶液,氨基酸盐类吸收液为 AAP 的水溶液,通过鼓泡式的直接接触装置进行吸收液吸收和解吸测试分析,研究不同吸收剂、不同浓度的吸收液的吸收和解吸特性,为进一步的研究和应用积累数据和经验。

1 吸收液与 CO₂ 反应机理

CO₂ 与 MEA 的反应机理已经得到公认,这种机理首先是由 Caplow^[7]于 1968 年提出来的, Danckwerts^[8]在 1979 年又再次提到了它。目前普遍认为 CO₂ 与 MEA 反应会生成一种两性离子(zwitterion)中间产物:



然后溶液中的其它 MEA 分子将两性离子去质子化,形成一种质子化的产物(基物)和氨基甲酸盐离子:



总反应式:



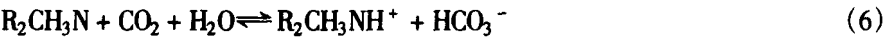
MDEA 是一种叔胺,其分子结构的氮原子上没有氢,无法反应生成两性离子,因此 MDEA 溶液不像

收稿日期:2009-05-16
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50676083);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ08249)
作者简介:王秋华(1977-),女,山东临清人,讲师,硕士,主要研究方向为环境微生物和大气污染及其控制。

MEA 那样能直接和 CO₂ 进行反应,Bosch 等人^[9]认为 MDEA 与 CO₂ 的反应如下所示:



总反应式:



以上反应中 MDEA 与 CO₂ 不能直接反应,仅仅起到催化 CO₂ 水解的作用。反应(4)是 CO₂ 的水解反应,该反应属于慢反应,是 MDEA 与 CO₂ 反应的前提,反应(5)是瞬间可逆反应,因此反应(4)就是 MDEA 与 CO₂ 反应的控制步骤。

试验用 AAP 与 CO₂ 的反应机理与 MEA 的类似,均为快速反应。

试验采用的 AAP、MEA 和 MDEA 与 CO₂ 的反应均为放热可逆反应,因此在高温条件下,上述反应可以向逆反应方向进行,将 CO₂ 从吸收液中释放出来,达到将吸收液解吸的效果。

2 试验设备和试验方法

2.1 试验设备

采用自制的吸收和再生小型试验装置,对吸收液的吸收和再生特性进行了研究:吸收装置采用特制的尖嘴玻璃管进行鼓泡,如图 1 所示;再生装置采用控温电炉(1 000 W)作为加热源进行加热再生,如图 2 所示,再生过程中蒸发水经冷凝收集后返回吸收液中。

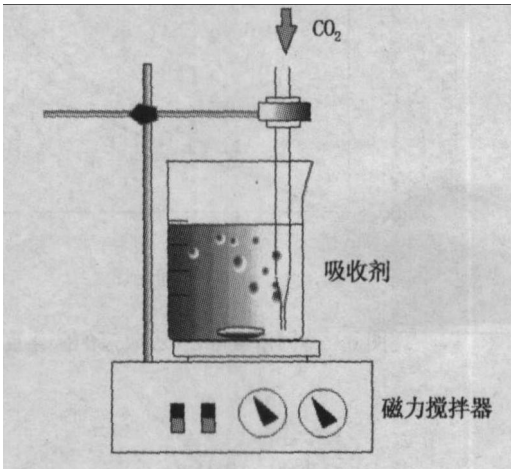


图 1 直接接触装置的吸收装置图

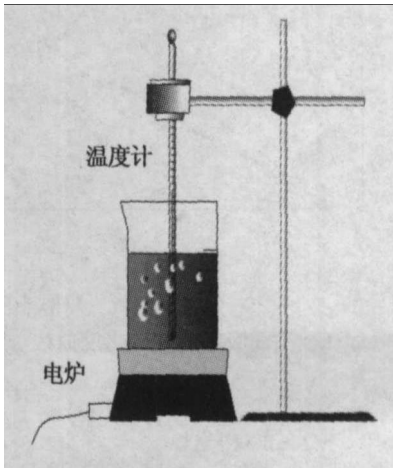


图 2 直接接触装置的解吸部分

2.2 试验方法

主要考察在 MEA、MDEA 和 AAP 的单一水溶液对 CO₂ 的吸收速率、吸收容量和吸收液富液的解吸再生情况,试验条件为温度 298 K 下,大气压力 1 atm,控制 CO₂ 流量为 100 mL·min⁻¹,为了便于对比,直接采用纯 CO₂ 进行吸收,鼓泡的同时开动磁力搅拌器,以恒定的搅拌速率进行搅拌,以促进 CO₂ 的分散和吸收。

定义吸收液中 CO₂ 的含量为吸收液碳化度,即单位体积吸收液吸收的 CO₂ 的物质的量,采用吸收液碳化度来表征吸收液对 CO₂ 的吸收情况。吸收液碳化度采用酸解溢法测定。

3 试验结果与分析

3.1 吸收液对 CO₂ 的吸收能力的测定

图 3、图 4 和图 5 为相同浓度下不同吸收液碳化度曲线的比较。图中的碳化度均为绝对碳化度,绝对碳化度是表观碳化度与吸收液碳化度空白值的差值。

由图可以看出,在三种吸收液中,MDEA 吸收液的碳化度曲线增长最慢,尤其是在较高浓度下,远远低

于 MEA 和 AAP 吸收液,这与 MDEA 与 CO_2 的反应原理有关,而对于 MEA 和 AAP 吸收液,在较低浓度下,MEA 吸收液的碳化度的增长要高于 AAP 吸收液,即 MEA 吸收液对 CO_2 的吸收能力要高于 AAP 吸收液,而较高浓度下,MEA 吸收液和 AAP 吸收液在试验开始的前 40 min 内碳化度相近,在 40 min 后 MEA 吸收液的碳化度的增长要高于 AAP 吸收液,这说明在较高浓度下,MEA 吸收液也优于 AAP 吸收液的吸收能力,这点在实际应用中需要综合经济性和实用性进行考虑。

图 6、图 7 和图 8 分别为不同浓度的 MEA、MDEA 和 AAP 吸收液吸收 CO_2 的碳化度曲线。

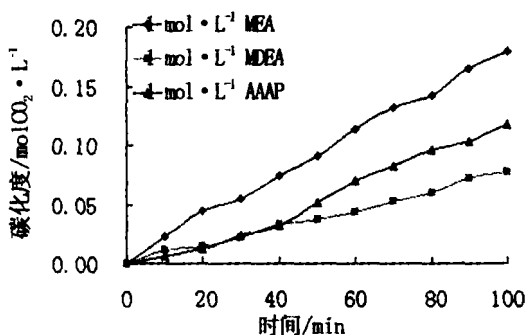


图 3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同吸收液的碳化度曲线

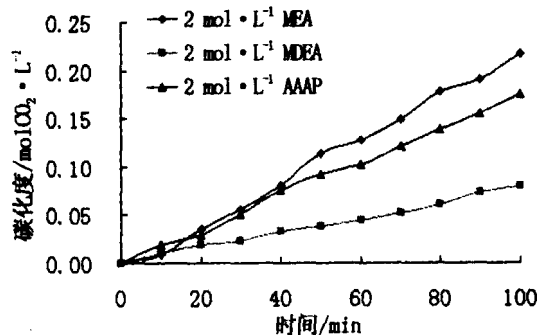


图 4 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同吸收液的碳化度曲线

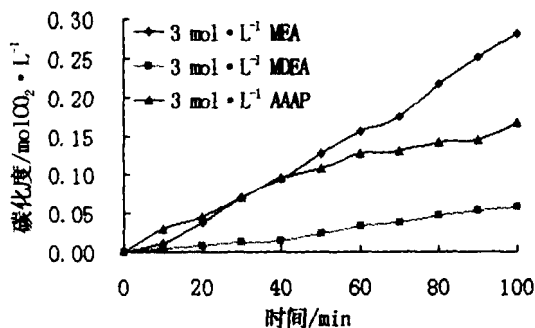


图 5 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同吸收液的碳化度曲线

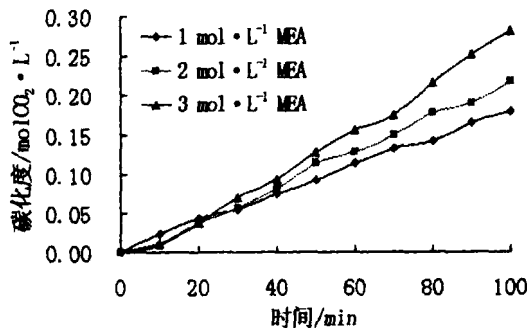


图 6 不同浓度 MEA 吸收液的碳化度曲线

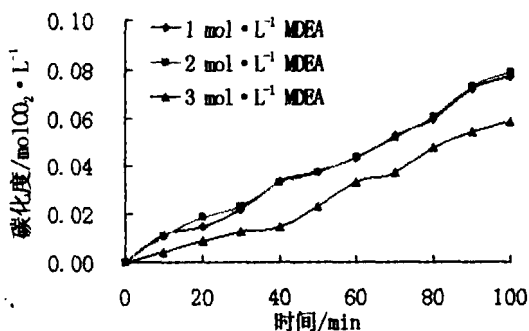


图 7 不同浓度 MDEA 吸收液的碳化度曲线

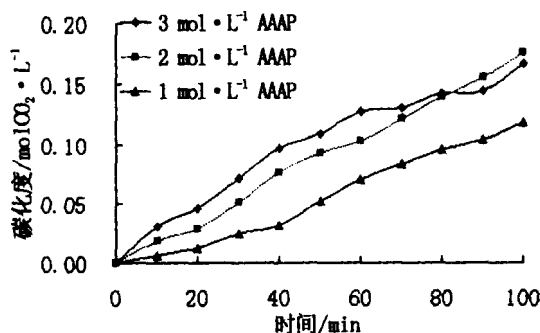


图 8 不同浓度 AAP 吸收液的碳化度曲线

由图可以看出,三种吸收液对 CO_2 的碳化度都随时间的增加而呈上升趋势。同时也可以看出,对 MEA 和 AAP 这样的吸收能力强的吸收液而言,随着吸收液浓度的增加,吸收液的碳化度曲线有所增加,也就是说其吸收能力随浓度的增加而增加,但是对于 MDEA 吸收液而言,其浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸收液碳化度的增长速率虽然高于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸收液,但是这两种浓度下的吸收液碳化度曲线却几乎

吻合,这说明对于 MDEA 这样吸收能力不强的吸收液,在较低浓度下增加其浓度可以提高其对 CO₂ 的吸收效果,但在较高浓度下增加其浓度对吸收 CO₂ 的效果增加不大,这对以后的吸收试验具有一定的参考价值。

3.2 吸收液对 CO₂ 的解吸能力的测定

图 9 为不同吸收液解吸时的碳化度曲线。由图可以看出,在解吸试验开始的一段时间内,吸收液的碳化度变化很小,试验中这段时间吸收液处于加热阶段,一般加热 18 min 左右吸收液开始沸腾。由图可以看出,吸收液的碳化度出现下降一般在 18 min 后,这说明吸收液只有沸腾后才开始解吸。而在解吸进行一段时间后,MEA 和 AAP 吸收液的解吸碳化度曲线下降趋势均趋于平缓,MDEA 吸收液的碳化度曲线在吸收液沸腾 20 min 后趋于平稳;另外在试验进行的时间内,MEA 吸收液解吸出了 57% 的 CO₂,AAP 溶液解吸出了 60% 的 CO₂,并有进一步解吸的能力,而对于 MDEA 这样的易解吸的吸收液而言,虽然仅仅解吸出 71% 的 CO₂,但是在吸收液沸腾 20 min 后吸收液的碳化度几乎等于吸收液进行吸收试验前的碳化度空白值,因此可以认为 MDEA 吸收液在解吸开始的 20 min 内已经解吸完全。

由图 9 还可以看出,在吸收液沸腾后的 20 min 内,MDEA 吸收液中解吸出的 CO₂ 量占试验中解吸出的 CO₂ 量的 96%,而对于 MEA 和 AAP 而言,在这段时间内,这个比例分别为 70% 和 86%,这充分说明了在解吸开始的 20 min 是吸收液解吸的主要时间段;另外也可以看出,对于 MDEA 吸收液而言,只需要 20 min 就可以达到理想的解吸效果,而对于 MEA 和 AAP 而言,这个时间要根据实际运行时的工况和能耗决定。

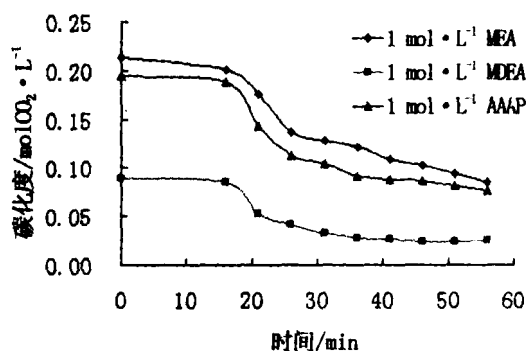


图 9 不同吸收液的解吸表观碳化度曲线

4 结论

(1) 三种吸收液在吸收 CO₂ 时,其碳化度都随时间的增加而呈上升趋势;对 MEA 和 AAP 这样的吸收能力较强的吸收液而言,其吸收能力随浓度的增加而增加,但是对于 MDEA 吸收液而言,增加浓度对吸收 CO₂ 的效果增加不大。

(2) 对于三种吸收液的解吸,MDEA 吸收液在较短的时间内,其解吸就达到了一个稳定状态,这充分说明 MDEA 在解吸方面具有优势,而 MEA 和 AAP 吸收液在解吸试验中一直都处解吸状态,并且在解吸开始的 20 min 内解吸速度最快。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Maddox R N. Gas conditioning and processing[M]. Norman: Campbell Petroleum Series, 1985.
- [3] Astarita G, Savage D W, Bisio A. Gas treating with chemical solvents[M]. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [4] Mandal B P, Bandyopadhyay S S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine[J]. Chem Eng Sci, 2006, 61(16): 5 440-5 447.
- [5] 张卫风,王秋华,方梦祥,等.膜吸收法分离烟气二氧化碳的研究进展[J].化工进展,2008,27(5):635-639.
- [6] 赵 伟,施 耀,魏建文.甘氨酸钠溶液吸收 CO₂ 及再生实验研究[J].高校化学工程学报,2008,22(4):690-696.
- [7] Caplow M. Kinetics of carbonate formation and breakdown[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90: 6 795-6 803.
- [8] Danckwerts P V. The reactions for CO₂ with ethanolamines[J]. Chem Eng Sci, 1979, 34: 443-446.
- [9] Bosch H, Versteeg G F, Swaaij W P M. Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reaction- I Absorption of CO₂ into solutions of sterically hindered amines[J]. Chem Eng Sci, 1989, 44(11): 2 723-2 734.

(下转第 62 页)

- [10] 王 涛,胡曙光,王发洲,刘志超,高 涛,邹进忠. 沥青乳液加料顺序影响 CA 砂浆早期强度的机理研究[J]. 铁道建筑技术, 2008, 48(1): 1-3.
- [11] 王 涛. 高速铁路板式无碴轨道 CA 砂浆的研究与应用[D]. 武汉理工大学, 2008.
- [12] 赫 丹,向 俊,郭高杰,等. 砂浆刚度和阻尼对高速列车一板式轨道时变系统竖向振动的影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2006, 3(3): 26-30.
- [13] 王发洲,胡曙光,王 涛,等. 一种可有效防止 CA 砂浆分层离析的复合添加剂[P]. 中国专利: CN1821157, 2006-08-23.
- [14] 胡曙光,王 涛,王发洲. 膨胀剂对 CA 砂浆依时变形特性的影响[J]. 西南交通大学学报, 2008, 55(3): 341-345.
- [15] 江 成,范 佳,王继军. 高速铁路无碴轨道设计关键技术[J]. 中国铁道科学, 2004, 26(2): 43-48.

Research and Progress on CA Mortar of Ballastless Slab Track Cushion

XU Jian, CHEN Zhi-hua, WANG Kai, YANG Yang

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: CA mortar is the most important component of flexible adjusting layer of ballastless slab track structure. In terms of the material physical and mechanical properties, durability and weather-durability of ballastless slab track of CA mortar, the paper elaborates its composition, structure and performance of the interaction, and points out the current ballastless slab track of CA mortar of freeze-thaw and aging of the mechanism of destruction, and puts forward the its mechanism and preventing measures.

Key words: ballastless slab track; CA mortar; research progress

(责任编辑:王全金)

(上接第 33 页)

Experimental Study of Absorption Solution of CO₂ Sequestration Using Chemical Absorption

WANG Qiu-hua¹, ZHANG Wei-feng¹, YUAN Ai-jun²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Hangzhou Lvcheng Xizi Real Estate Group Co., Ltd. Hangzhou 330006, China)

Abstract: The experiments of CO₂ separation from simulative flue gas are studied with the small scale experimental bench. Using different concentrations of aqueous MEA, MDEA and AAAP as absorption solutions, the absorption and regeneration of CO₂ by absorption solution are tested. The results show that the CO₂ absorption ability of aqueous MEA and AAAP are better than that of aqueous MDEA. The regeneration of aqueous MDEA can reach a stabilized state in a short time and aqueous MDEA is better for regeneration than aqueous MEA and AAAP.

Key words: environment engineering; chemical absorption; carbon dioxide; absorption solution

(责任编辑:刘棉玲)