





## 北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

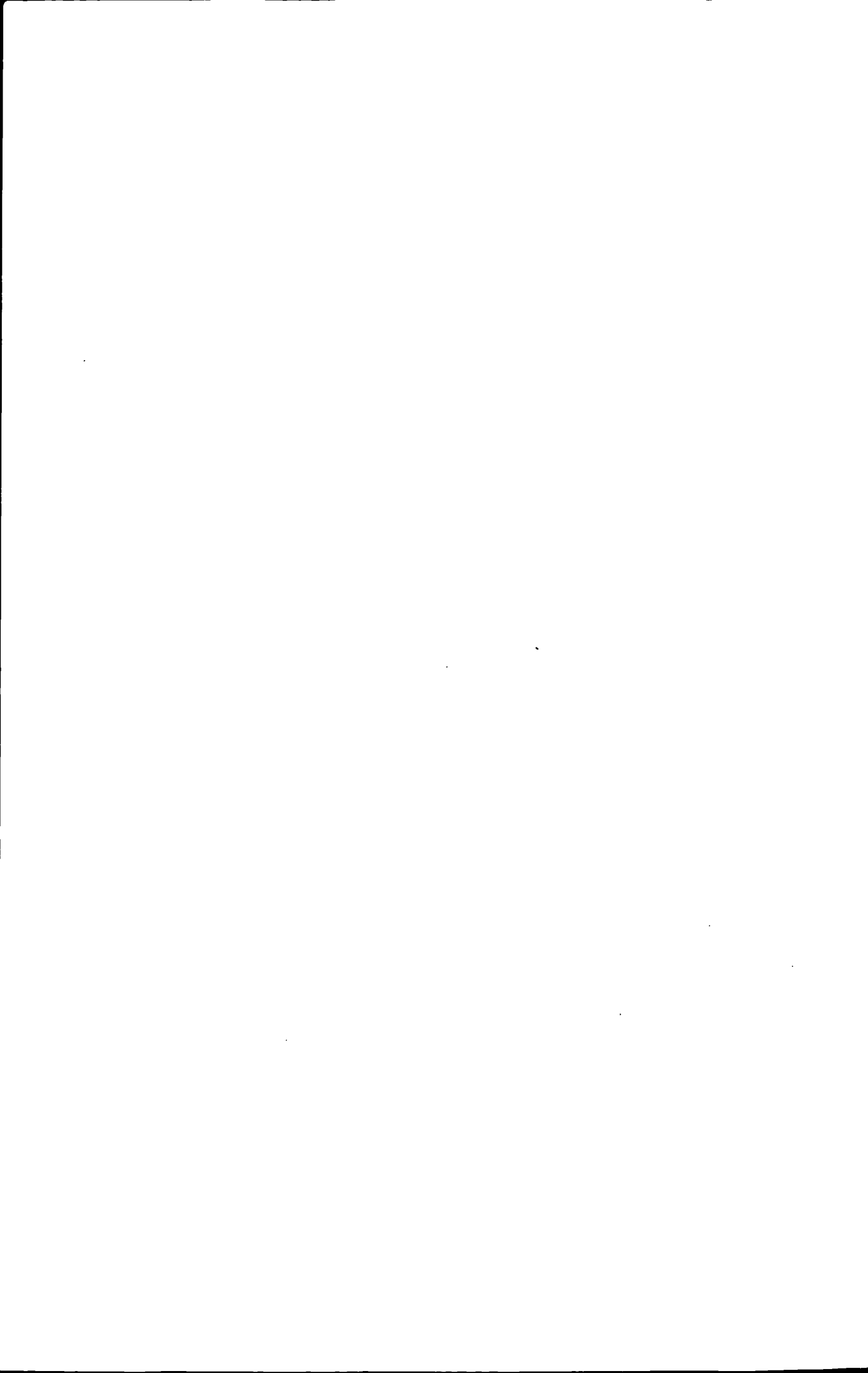
作者签名： 李瑜辉                      日期： 2011.5.30

### 关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在 2 年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 李瑜辉                      日期： 2011.5.30  
导师签名： [Signature]                      日期： 2011.5.30



## 学位论文数据集

中图分类号	TQ028.2	学科分类号	530.2120
论文编号	1001020110009	密 级	公开
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学
作者姓名	李瑜辉	学 号	20090010009
获学位专业名称	化学工程	获学位专业代码	430117
课题来源	中央高校科研业务费	研究方向	超重力技术及应用
论文题目	超重力法脱除高浓度二氧化碳的研究		
关键词	超重力, 醇胺, 哌嗪, 碳酸钾, 脱除率, CO <sub>2</sub>		
论文答辩日期	2011.05.31	* 论文类型	应用研究
学位论文评阅及答辩委员会情况			
	姓名	职称	工作单位
指导教师	邵磊	教授	北京化工大学
评阅人 1	毋伟	教授	北京化工大学
评阅人 2	戴伟	教授	中国石化北京化工 研究院
评阅人 3			
评阅人 4			
评阅人 5			
答辩委员会主席	郭锴	教授	北京化工大学
答辩委员 1	刘辉	教授	北京化工大学
答辩委员 2	徐联斌	教授	北京化工大学
答辩委员 3	密建国	教授	北京化工大学
答辩委员 4	张润铎	教授	北京化工大学
答辩委员 5			

注：一. 论文类型：1.基础研究 2.应用研究 3.开发研究 4.其它

二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。

三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准 (GB/T 13745-9) 《学科分类与代码》查询。

四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。



## 超重力法脱除高浓度二氧化碳的研究

### 摘要

二十世纪以来,世界人口迅速地增加,导致能源极大地消耗;随着越来越多的国家进入工业化,预计在二十一世纪将有更多的能源被利用。高浓度二氧化碳主要集中在炼钢炉气、高含碳天然气、沼气及垃圾填埋气体等混合气体中,所以对高浓度二氧化碳气体的脱除可以进一步减少对大气的污染,同时提高燃气的热值,增加对能源的利用。

超重力旋转床作为新型高效的多相流接触装置,可以极大地强化传质过程,已被广泛应用于化工分离和制备纳米材料领域。本课题在超重力条件下,使用不同醇胺吸收剂脱除 30%volCO<sub>2</sub>,采用单因素分析法研究了逆流旋转填充床转速、吸收液温度、吸收液浓度、液体流量、总气体流量对脱除效果的影响规律,并且对比了使用不同吸收剂时旋转填充床的传质单元高度。

研究表明:脱除效率随着胺浓度、液体流量的增大而增大,随着气体流量的增加而减小。在温度 30~70℃ 范围内,温度对脱除率的影响并不明显。当转速低于 1000rpm 时,脱除率随着转速的增加而增加。当转速到达 800~1000rpm 时,脱除率达到最大,当转速继续增大后,脱除率下降明显。通过对比不同吸收剂对 30%volCO<sub>2</sub> 脱除率的影响,研究表明单一吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的脱除效果:DEA>MEA>MDEA;混合吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的脱除效果:MEA+PZ、DEA+PZ 两种混合溶液最优,其次:MDEA+PZ>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+PZ>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+DEA>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+MEA。计算旋转填充的传

质单元高度(HTU), 发现传质单元高度(HTU)随着气体流量的增加而下降, 且 DEA+PZ 体系中的旋转填充的传质单元高度最小。

**关键字:** 超重力, 醇胺, 哌嗪, 碳酸钾, 脱除率, CO<sub>2</sub>

## STUDY ON ABSORPTION OF HIGH CONCENTRATIONS OF CARBON DIOXIDE IN ROTATING PACKED BED

### ABSTRACT

The 20th century has seen the rapid increase of population and explosive growth in energy consumption. As more countries becoming industrialized, it is expected that more energy will be consumed in 21st century. High concentrations of carbon dioxide, mainly in steel-making furnace gas, natural gas, biogas and landfill gas and other gas mixture, so the removal of high concentrations of carbon dioxide gas can further reduce pollution of the atmosphere, while increasing the heat value of gas to increase energy.

As an entirely new type and efficient multiphase flow contact device, Rotating Packed Bed can greatly enhance the process of mass transfer and has been widely used in chemical separation and the preparation of nano-materials. This work studied the capture of 30%volCO<sub>2</sub> in the rotating packed bed by using different amine aqueous as the absorbent, using single factor analysis of the effect of rotating speed, absorbing liquid temperature, concentration of absorbent, liquid flow rate, total gas flow rate on the removal effect, and comparing different mass transfer unit height in rotating packed bed.

Experimental results indicated that the capture efficiency increases with amine concentration, the increase of liquid flow, with the gas flow increases. In the temperature range of 30~70°C, the temperature on the removal rate is not obvious. When the rotating speed is 1000rpm, the capture efficiency reached the maximum. By comparing the different absorbers on the capture efficiency of 30%volCO<sub>2</sub> effect, research shows that the removal of a single absorbent effect of CO<sub>2</sub>: DEA>MEA>MDEA; mixed absorbent of CO<sub>2</sub>



capture efficiency: MEA+PZ, DEA+PZ Optimal mixture of two, followed by: MDEA+PZ>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+PZ>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+DEA>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+MEA. Calculation of mass transfer unit height (HTU) in rotating packed, found a high degree of mass transfer unit height (HTU) with the increase of gas flow decreases, and the DEA + PZ system filled with the minimum height of transfer unit.

**KEY WORDS:** High Gravity, Alkamine, Piperazine, Potassium Carbonate, Capture Efficiency, CO<sub>2</sub>

## 符号说明

$r_i$	填料内径, m
$r_o$	填料外径, m
$R$	填料半径, m
$T$	操作温度, °C
$y_i$	进口气体中 CO <sub>2</sub> 的体积含量
$y_o$	出口气体中 CO <sub>2</sub> 的体积含量
$z$	填料厚度, m
$Z$	旋转床厚度, m
$K_{Ga}$	总体积传质系数 mol·Pa <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup>
$HTU$	传质单元高度, cm

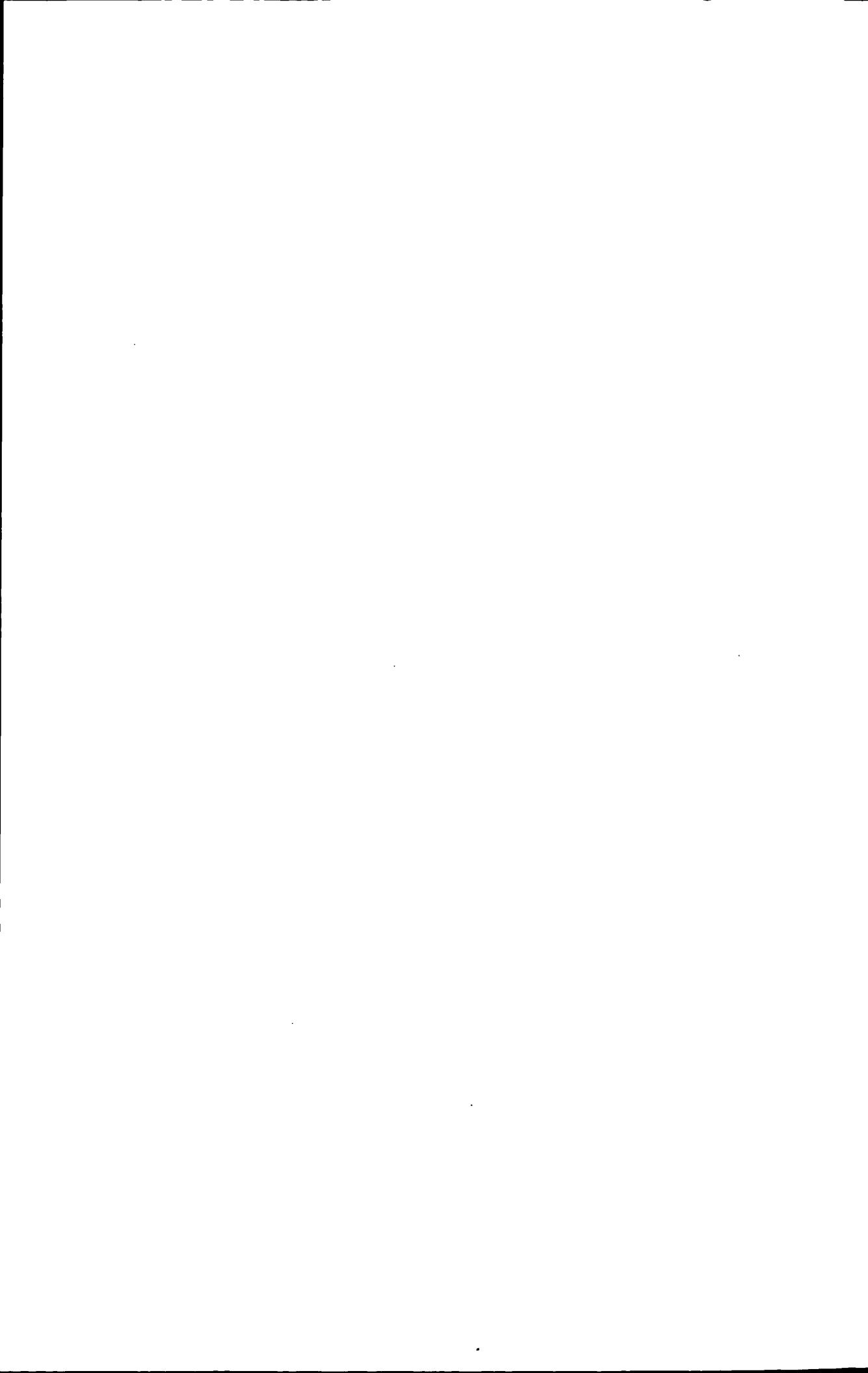


# 目 录

<b>第一章 文献综述</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 超重力技术简介.....	2
1.2.1 超重力技术的发展背景.....	2
1.2.2 超重力机的基本结构和工作原理.....	2
1.2.3 超重力机的主要特点.....	4
1.2.4 超重力技术的应用研究进展.....	4
1.2.4.1 国内应用研究进展.....	5
1.2.4.2 国外应用研究进展.....	6
1.3 处理二氧化碳的方法.....	7
1.3.1 物理方式.....	7
1.3.2 化学方式.....	9
1.4 工业上脱碳的工艺.....	11
1.4.1 MEA 工艺.....	12
1.4.2 活化 MDEA 工艺.....	12
1.4.3 塞勒克索尔工艺(Selexol).....	13
1.4.4 低温甲醇工艺(Rectisol).....	14
1.4.5 碳酸钾工艺.....	15
1.5 旋转床吸收二氧化碳的实验研究.....	16
1.6 本课题的研究目的和内容.....	18
1.6.1 本论文的研究目的.....	18
1.6.2 本论文的主要研究内容.....	18
<b>第二章 实验装置、药品及实验方法</b> .....	19
2.1 实验流程及装置.....	19
2.1.1 实验流程.....	19
2.1.2 实验装置与仪器.....	20
2.1.3 填料与装填.....	21
2.2 实验药品及气体分析仪器.....	21
2.2.1 实验药品.....	21

2.2 气体分析仪器.....	21
2.3 实验方案.....	24
2.4 吸收特性参数.....	24
2.4.1 二氧化碳脱除率.....	24
2.4.2 旋转填充床传质单元高度(HTU).....	25
<b>第三章 超重力法单一醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究.....</b>	<b>27</b>
3.1 醇胺水溶液吸收二氧化碳的实验原理.....	27
3.1.1 二氧化碳与水的反应机理.....	27
3.2.2 二氧化碳与醇胺的反应机理.....	28
3.2.3 二氧化碳与哌嗪水溶液的反应机理.....	28
3.2 旋转填充床中单一醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究.....	28
3.2.1 转速对二氧化碳脱除率的影响.....	29
3.2.2 温度对二氧化碳脱除率的影响.....	30
3.2.3 浓度对二氧化碳脱除率的影响.....	31
3.2.4 液体流量对二氧化碳脱除率的影响.....	32
3.2.5 气体流量对二氧化碳脱除率的影响.....	33
3.3 本章小结.....	34
<b>第四章 超重力法哌嗪混合醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究.....</b>	<b>35</b>
4.1 MEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响.....	35
4.1.1 温度对二氧化碳脱除率的影响.....	35
4.1.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响.....	38
4.2 DEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响.....	40
4.2.1 温度对二氧化碳脱除率的影响.....	40
4.2.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响.....	42
4.3 MDEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响.....	43
4.3.1 温度对二氧化碳脱除率的影响.....	44
4.3.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响.....	45
4.4 不同哌嗪混合醇胺水溶液中旋转填充床传质单元高度的对比.....	47
4.5 本章小结.....	48
<b>第五章 超重力法碳酸钾醇胺混合水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究.....</b>	<b>49</b>

5.1 碳酸钾水溶液和二氧化碳反应的原理.....	49
5.2 温度对碳酸钾醇胺水溶液吸收脱除二氧化碳的影响.....	49
5.3 气体流量对碳酸钾醇胺水溶液吸收脱除二氧化碳的影响.....	51
5.4 碳酸钾醇胺水溶液中旋转填充床传质单元高度的对比.....	53
5.5 本章小结.....	54
<b>第六章 结论与建议</b> .....	<b>55</b>
6.1 结论.....	55
6.2 建议.....	55
<b>参 考 文 献</b> .....	<b>57</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>61</b>
<b>作者和导师简介</b> .....	<b>63</b>



## CONTENTS

<b>Chapter 1 Literature review .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction .....	1
1.2 Introduction to HIGEE technology .....	2
1.2.1 Development course of RPB .....	2
1.2.2 Structure and working principle of RPB .....	2
1.2.3 Characteristics of PRB .....	4
1.2.4 Development of RPB .....	4
1.2.4.1 Development situation of domestic.....	5
1.2.4.2 Development situation of abroad .....	6
1.3 Method of dealing with carbon dioxide .....	7
1.3.1 Physical methods.....	7
1.3.2 Chemical methods.....	9
1.4 Decarbonization of the precess in dustry .....	11
1.4.1 MEA process.....	12
1.4.2 Activaed MDEA process .....	12
1.4.3 Selexol process.....	13
1.4.4 Rectisol process.....	14
1.4.5 Potassium carbonate process.....	15
1.5 Experimental research of removal carbon dioxide in RPB.....	16
1.6 Significance and centents of this study .....	18
1.6.1 Significance of this study.....	18
1.6.2 Centents of this study.....	18
<b>Chapter 2 Experimental details.....</b>	<b>21</b>
2.1 Experimental equipment and procedures .....	21
2.1.1 Experimental procedures.....	21
2.1.2 Experimental equipment and apparatus .....	22
2.1.3 Packing and loading .....	23
2.2 Experimental materials and analysis of gases.....	23
2.2.1 Experimental materials .....	23



2.2.2 Analysis of gases.....	23
2.3 Experimental plan .....	26
2.4 Absorption parameters .....	26
2.4.1 Capture efficiency of carbon dioxide.....	26
2.4.2 Rotating packed bed height of transfer unit.....	27

### **Chapter 3 Removal of high concentrations of carbon dioxide by using a single alkanolamine aqueous solutions in RPB .....**

29

3.1 Experimental principle of the absorption of CO <sub>2</sub> by using amine solution .....	29
3.1.1 Experimental principle of the absorption of CO <sub>2</sub> by using water .....	29
3.2.2 Experimental principle of the absorption of CO <sub>2</sub> by using amine .....	30
3.2.3 Experimental principle of the absorption of CO <sub>2</sub> by using piperazine .....	30
3.2 Study on absorption of CO <sub>2</sub> by using a single amine aqueous solutions.....	30
3.2.1 The effect of rotating speed.....	31
3.2.2 The effect of temperature .....	32
3.2.3 The effect of concentration .....	33
3.2.4 The effect of liquid flow rate .....	34
3.2.5 The effect of gas flow rate .....	35
3.3 Summary .....	36

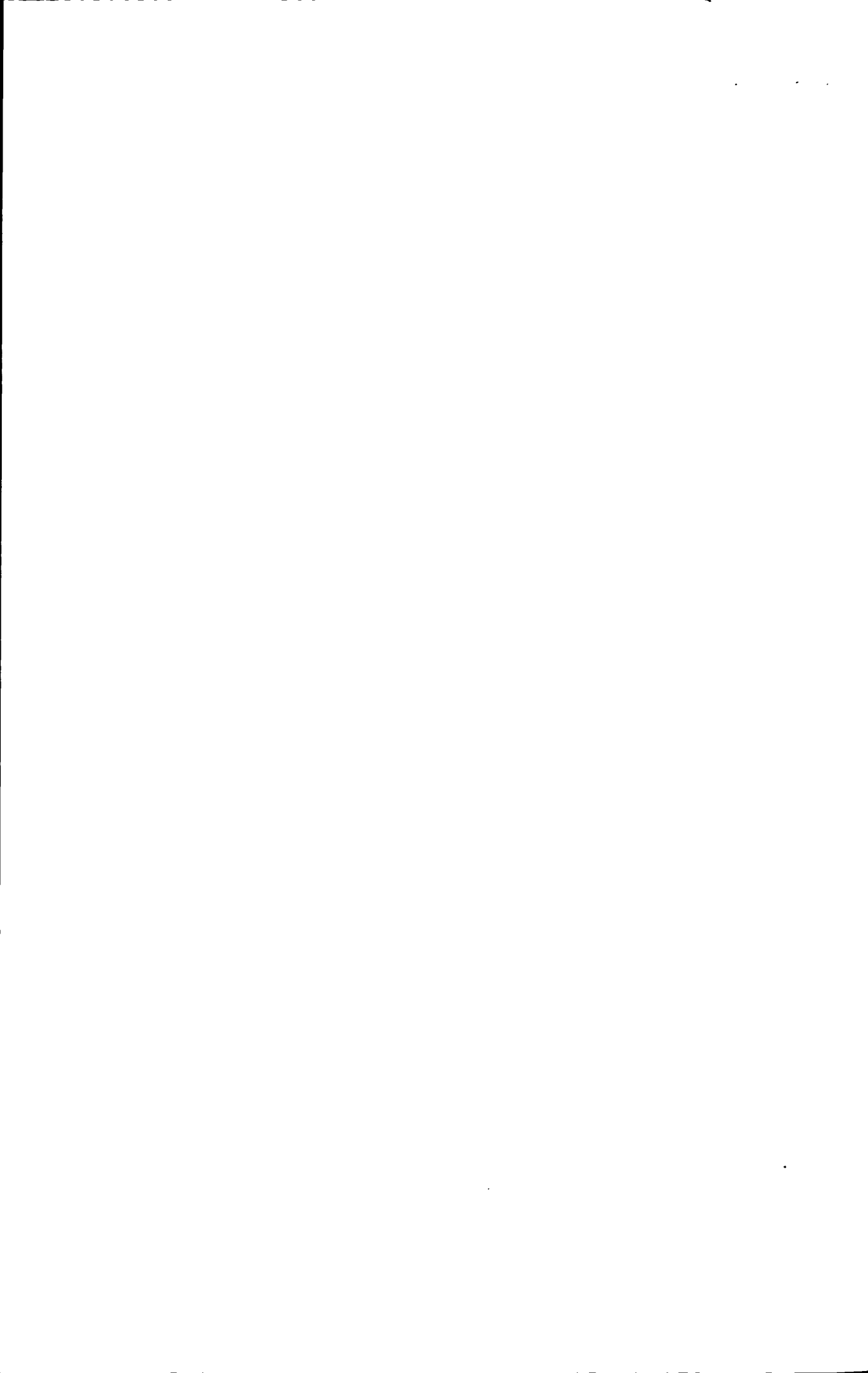
### **Chapter 4 Removal of high concentrations of carbon dioxide by using aqueous solution of mixed amines piperazine in RPB.....**

37

4.1 Study on absorption of CO <sub>2</sub> by using MEA+PZ aqueous solutions.....	37
4.1.1 The effect of temperature.....	37
4.1.2 The effect of gas flow rate .....	40
4.2 Study on absorption of CO <sub>2</sub> by using DEA+PZ aqueous solutions.....	42
4.2.1 The effect of temperature.....	42
4.2.2 The effect of gas flow rate .....	44
4.3 Study on absorption of CO <sub>2</sub> by using MDEA+PZ aqueous solutions .....	45
4.3.1 The effect of temperature.....	46
4.3.2 The effect of gas flow rate .....	47
4.4 Mixture of different amine piperazine aqueous solution of mass transfer unit height in rotating packed bed .....	49

---

4.5 Summary .....	50
<b>Chapter 5 Removal of high concentrations of carbon dioxide by using Mixed solution of potassium carbonate alkanolamine in RPB.....</b>	<b>51</b>
5.1 Experimental principle of the absorption of CO <sub>2</sub> by using potassium carbonate solution .....	51
5.2 The effect of temperature.....	51
5.3 The effect of gas flow rate .....	53
5.4 Mixed solution of potassium carbonate alkanolamine of mass transfer unit height in rotating packed bed .....	53
5.5 Summary .....	55
<b>Chapter 6 Conclusion and suggestion.....</b>	<b>56</b>
6.1 Conclusion .....	57
6.2 Suggestion.....	57
<b>References .....</b>	<b>59</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>63</b>
<b>Introduction of author and supervisor.....</b>	<b>65</b>



# 第一章 文献综述

## 1.1 引言

一般来说,造成全球气候温暖化的自然界所存在气体主要有五种,包括二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、甲烷( $\text{CH}_4$ )、一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )、臭氧( $\text{O}_3$ )、及水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ )等。这些自然界的温室气体维持着地表温度,使地球适合人类及其他生物居住,二氧化碳气体浓度在公元 1860 年一直维持着平衡的状态。然而,自 19 世纪工业革命起,由于全世界人口的急剧增加以及人类大量使用化石燃料的结果,已逐渐破坏此长期以来稳定的平衡<sup>[1-3]</sup>。图 1-1 为近 1000 年来大气中  $\text{CO}_2$  气体浓度变化情况。

根据政府间气候变化专业委员会(IPCC)组织的结论,由于人类活动所产生的温室气体主要有四种,分别为: $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、及氟氯碳化合物(CFCs),这些温室气体在大气中的浓度以  $\text{CO}_2$  居首。预测到 2100 年,大气中含有的  $\text{CO}_2$  将达到 570ppmv,届时全球气温将上升约  $1.9^\circ\text{C}$ ,海平面也将平均上升  $38\text{m}$ <sup>[4-5]</sup>。由于  $\text{CO}_2$  在大气中的浓度远高于其他温室气体,且其对温室效应的贡献量所占比例也最大(超过 60%),大气中  $\text{CO}_2$  含量过高造成温室效应问题,容易引起冰川融化、北极层缩减、降雨形态改变等异常的现象,导致飓风、干旱,海啸、土地沙漠化等自然灾害。因此,如何减少其排放量,避免全球温度持续上升,海平面进一步升高破坏生态环境,是世界各国关注的课题。

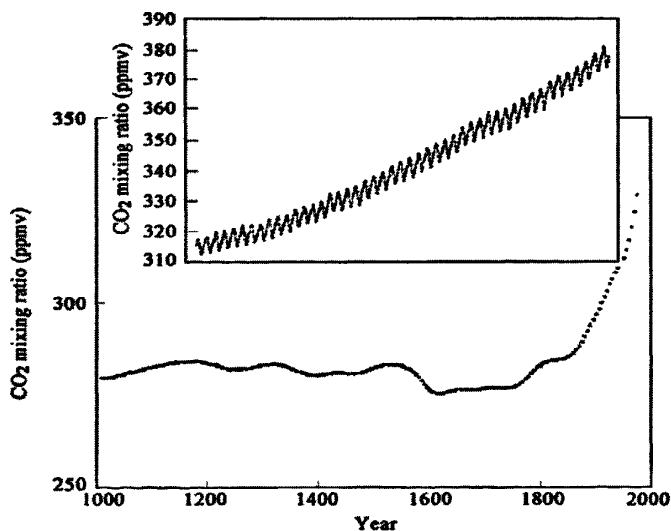


图 1-1 近 1000 年大气中  $\text{CO}_2$  气体浓度变化

Fig 1-1 Trend in  $\text{CO}_2$  Concentration for past 1000 years

## 1.2 超重力技术简介

所谓超重力技术, 具体来说就是利用高速旋转产生 100 倍以上的重力场, 以提升化工生产中不同相间传质效率的革命性技术, 是一项新颖且潜力无穷的高效化工分离技术。人类进入 21 世纪以来, 科技的发展对人类经济发展、生存环境改善及健康保障等都带来了极大的贡献, 并且对传统工业的转型与升级、新兴产业的形成也有相当程度的影响。在化工工业中使用的传质原理能广泛应用于能源、环保、制药和生物工程中, 但受限于地球重力场强度的作用, 以至于传统设备为了达到一定的效率, 导致设备体积庞大, 空间利用率低以及生产效率低; 而超重力技术具有传质效率、小设备尺寸、高处理量、低能耗、低投资与低操作成本等优点。

### 1.2.1 超重力技术的发展背景

1976 年美国太空计划征求微重力场试验项目, 英国 ICI 公司的科学研究小组 Ramshaw 等<sup>[6,7]</sup>人以理论研究获得在微重力场下不利于蒸馏、吸收等结论, 反而在超重力环境下有利于这些基本化学单元操作; 继而一系列的实验研究验证这一现象, 因此要缩小传统设备体积且强化传质, 就必须突破重力的限制。由于地球重力无法增加, 只能由高速旋转以产生超重力, 于是超重力技术(HIGEE)孕育而生。此创新的技术随后由英国 ICI 公司的 Ramshaw 和 Mallinson 在 1981 年首先发表专利, 并将其应用于蒸馏和吸收过程, 从此也开启了研究超重力技术的时代。

1983 年, ICI 公司使用超重力机进行了乙醇与异丙醇、苯和环己烷的实验, 并且与平行进行的传统板式塔实验做了对比, 发现使用超重力机的传单元高度仅为 1~3cm, 较传统填料塔的 1~2m 下降了两个数量级, 且极大地降低了能耗。1984 年 5 月, ICI 与美国 Glitsch 公司达成协议, ICI 公司将 HIGEE 的全部专利与开发销售权转让给 Glitsch 公司<sup>[8]</sup>。此后, Glitsch 公司与 Case Western Reserve 大学、Texas-Austin 大学等大学合作对超重力技术进一步研究和发展。

### 1.2.2 超重力机的基本结构和工作原理

超重力技术主要的设备是超重力机, 它主要使用一个转筒, 并在转筒内装入填充物, 再利用马达带动转筒高速旋转, 进而产生离心力也就是超重力, 这种设备称之为旋转填充床, 它主要有转子、液体分布器、和外壳组成; 其中转子是核心部分, 主要作用是固定和带动填料旋转, 实现良好的气液接触和微观混合。

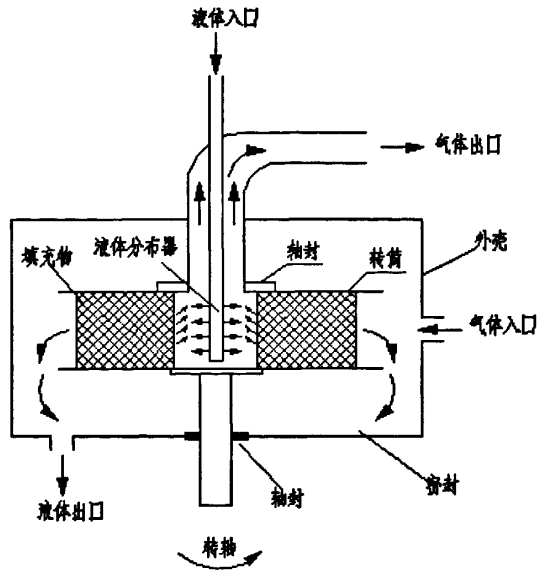


图 1-2a 逆流旋转填充床结构图

Fig 1-2a Structure of Counter-current rotating packed bed

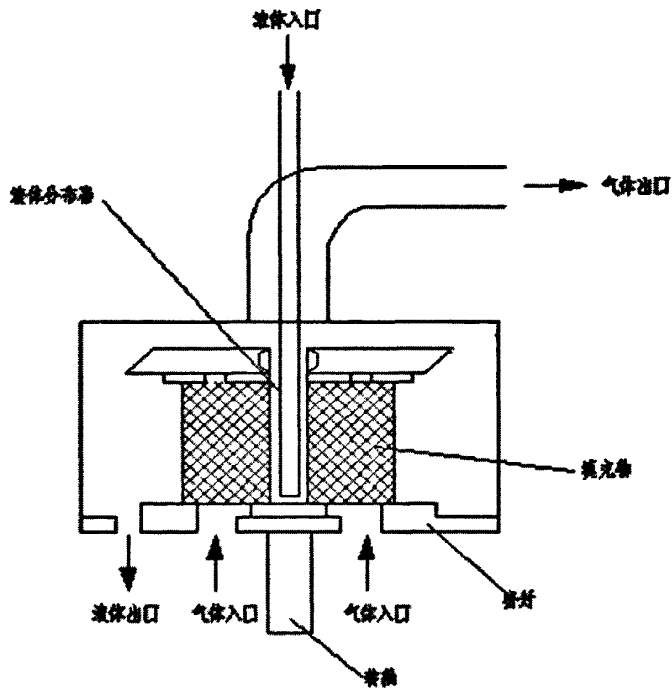


图 1-2b 错流旋转填充床结构图

Fig 1-2b Structure of Cross-flow rotating packed bed

目前，旋转填充床根据气液接触方式的不同，有逆流式旋转填充床和错流式旋转填充床两种，如图 1-2a、1-2b 所示。这两种旋转填充床的液体都是由中央的液体分布器喷入旋转填充床内，主要区别在于逆流式旋转填充床的气体由旋转填充床侧边进入，而错流式旋转填充床则是由旋转床底部进入，两者的气体最后都是由床体上方排出。

气相经气体进口管由切向引入旋转填充床外腔,在气体压力的作用下由转子外缘处进入填料,在填料中发生气液接触;液体由液体进口管引入转子内腔,经液体分布器淋洒在转子的内缘上,进入转子的液体受到转子内填料的作用,周向速度增加,所产生的离心力将其推向转子外缘,在整个过程中,液体被填料破碎分散形成极大的、不断更新的表面积,曲折的流道加剧了液体表面的更新。最后,气体从转子中心由气体出口离开转子,液体被转子抛到外壳汇集后,经液体出口管离开旋转填充床,从而完成传质与反应的过程。

### 1.2.3 超重力机的主要特点

旋转填料床的结构和工作原理决定了它具有如下的特点<sup>[9]</sup>

- (1) 极大地强化了传递过程(传质单元高度仅 1~3cm);
- (2) 不易起泡以及较高的离心力,适用于处理表面活性物质和高粘性物质;
- (3) 物料在设备内的停留时间极短(10-100ms),适用于热敏性物料的处理和选择性吸收;
- (4) 泛点高,适用于大气量、高气速的场合;
- (5) 气体通过设备的压降与传统设备相近;
- (6) 易于操作,易于开停车。由启动到进入定态运转时间极短(1min 内);
- (7) 运转维护与检修方便的程度可与离心机或离心风机相比;
- (8) 可垂直、水平或任意方向安装,不怕振动与颠簸。可安装于运动物体如舰船、飞行器、及海上平台;
- (9) 用于处理腐蚀性介质时,可大大节省价格昂贵的耐腐蚀材料。

### 1.2.4 超重力技术的应用研究进展

近几十年来超重力技术得到了长足的发展,由于其在强化传质方面的独特优势,越来越多的学者对其进行了应用方面的研究。国外对超重力技术的应用研究主要集中在<sup>[10]</sup>精馏、吸收、解析、化学热泵、聚合物脱除挥发物等方面;而国内超重力技术发展较晚,汪家鼎院士曾在 1984 年的第二届高校化学工程会议上作过关于超重力技术及其应用前景的报告,从 1988 年开始,北京化工大学教育部超重力工程研究中心与 Case Western Reserve 大学合作进行了超重力技术的开发研究,并在北京化工大学建立了国内第一套超重力实验装置,开始进行超重力技术的基础及应用研究,此后,浙江大学、中北大学、天津大学等大学也展开了超重力技术的研究工作。国内的研究工作主要集中在脱硫,纳米材料制备,油田注水脱氧等方面,十几年来,我国超重力技术得到了大力地发展,并取得了一些显著地成果。

### 1.2.4.1 国内应用研究进展

#### (1) 纳米超细粉体制备

北京化工大学教育部超重力工程研究中心利用超重力法制备纳米材料主要体现在无机纳米材料和有机纳米材料两个方面, 在无机材料方面, 使用超重力技术制备出了纳米碳酸钙、纳米碳酸锶、纳米碳酸钡、纳米氢氧化铝等无机纳米材料<sup>[11-14]</sup>; 有机材料方面, 周敏毅等<sup>[15]</sup>采用超重力结晶法得到了平均粒度为  $1.5\mu\text{m}$  的解热镇痛消炎药布洛芬; 马静等<sup>[16]</sup>在超重力环境下制得粒度小于  $500\text{nm}$  的硫酸沙丁胺醇颗粒, 其通用性、混悬效果、溶出速度及溶解度要明显优于常规法产品。此外, 超重力技术在阿齐霉素、头孢拉定等药物的纳米化制备中也显示出极大的优越性。

#### (2) 烟道气脱硫

万冬梅等<sup>[17]</sup>在超重力机中, 使用氨或碳酸铵溶液作吸收剂脱除硫酸厂尾气中的  $\text{SO}_2$ , 所得产物可用作化肥; 潘朝群等<sup>[18]</sup>使用旋转床脱除烟道气中的  $\text{SO}_2$ , 并且研制一种新型的气液旋转床反应器-多级雾化超重力旋转床, 使用此设备脱硫效果明显。张艳辉等<sup>[19]</sup>利用旋转填料床对南方化工集团和太原二电厂的灰尘进行处理, 实验证明, 在旋转填料床中利用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  悬浮液吸收剂时, 脱除效率可达到 95% 以上。

#### (3) 除尘过程强化

张健等<sup>[20]</sup>使用超重力除尘, 实验结果为: 超重力脱除效率高达 99.9%, 切割粒径达到  $10\sim 8\mu\text{m}$  的数量级。张海峰<sup>[21]</sup>使用超重力旋转床除尘, 其效果显著, 对灰尘的捕集效率达到 99% 以上, 能够完全除去  $3\mu\text{m}$  以上的颗粒, 实验中分别使用了尼龙丝网和 RS 钢纹丝网填料。张艳辉<sup>[22]</sup>利用旋转床对太原二电厂及南风集团的灰尘进行处理研究, 试验结果表明, 旋转床的液气比为  $0.21\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$ , 液体用量低于任何湿法除尘, 但其除尘效率可达 99.9% 以上, 达到了工业除尘装置的气体排放标准。

#### (4) 生物化工

传统的生化反应一般在发酵罐中进行。由于物料的粘度不断增加, 生化反应的速率受氧的传递控制, 表观速率很低, 为了达到一定的生产能力, 发酵罐的体积较大。应用超重力技术可以加快氧的传递, 降低表观粘度, 从而提高了传质系数, 研究表明拟塑性流体在超重力机中的氧传递速率较鼓泡搅拌釜中快  $6\sim 20$  倍<sup>[9]</sup>。李巧英<sup>[23]</sup>使用超重力技术处理 3 种豆类并对其生理生化机理进行了研究, 结果表明, 超重力处理后, 绿豆、大豆和小红豆 3 种材料的基因表达和代谢过程发生了变化, 各种材料的代谢水平也发生变化, 超重力处理可作为一种新的育种方法应用于豆类作物育种; 杨美红<sup>[24,25]</sup>等在超重力环境下对苜蓿幼苗、绿豆抗盐性进行研究, 发现合适的重力加速度可提高苜蓿幼苗抗盐性。



### (5) 油田、锅炉注水脱氧

在通常情况下,水总会暴露在空气当中,空气中的氧会有一部分溶解于水中;但是,水中所含的氧,在许多情况下是有害的.北京化工大学超重力工程研究中心将超重力技术应用于油田、锅炉注水脱氧,研制的超重力脱氧机可以将氧含量分别到达小于  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、小于  $7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的要求,均能达到国家制定的水中含氧量小于  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  注水脱氧标准.此工艺可以节省大量的高品位蒸汽,因而产生了巨大的经济和社会效益<sup>[26]</sup>.

## 1.2.4.2 国外应用研究进展

### (1) 精馏

Richard D. Baker<sup>[27]</sup>使用两台旋转床串联,通过改变转速、液体流量、气体流量等操作条件,对异丙醇-乙醇体系进行了精馏实验,实验表明,转速在 1500~3000rpm 范围内时,超重力系统相当于 40 层理论塔板,整套装置精馏效率高,占地面积小. Martin 等<sup>[28]</sup>以环己烷-正庚烷为物系,以金属网为填料的旋转床为装置进行了实验,结果表明,设备的理论塔板数在 4~6 之间.

### (2) 聚合物挥发组分脱除

HawJK 等<sup>[29]</sup>在真空条件下,利用小型超重力机脱除聚苯乙烯中的苯乙烯单体,实验取得了良好的效果,原料中聚合物中含乙苯  $320 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,苯乙烯单体  $900 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;经超重力机处理后,乙苯含量下降到  $<5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,苯乙烯单体含量下降到  $22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,达到了食品级的要求.

### (3) 地下水中有有机挥发物的脱除

1985 年美国海岸警卫队使用超重力设备、以空气为吹脱介质对地下污水挥发组分进行脱除,可将污染物(苯、甲苯、二甲苯等)含量从  $500\sim 3000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  降到  $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  左右,该装置成功地运行了六年将被污染的地下水全部处理完毕.

### (4) 选择性吸收 $\text{H}_2\text{S}$

1987 年,美国 Flour Daniel 公司在 New Mexico 州的 EL Paso 天然气公司建立了利用二乙醇胺对含有硫化氢和二氧化碳的天然气进行选择脱除硫化氢的超重力旋转床装置<sup>[30]</sup>.试验结果表明,二乙醇胺对硫化氢选择性很高,  $\text{CO}_2$  的进出口浓度变化不超过 0.7%.同年 7 月 Glitsch 公司在 Louisiana 州进行了利用二乙醇胺吸收不含硫化氢气体的二氧化碳和用三甘醇进行天然气干燥两项试验,并都获得了成功<sup>[31]</sup>.

### (5) 海水脱氧

英国 Newcastle 大学的 Colin Ramshaw 教授领导的小组,多年来一直致力于海水脱氧的研究.他们利用超重力旋转填充床把  $166\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$  海水中的氧脱除至  $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 1.3 处理二氧化碳的方法

目前处理 CO<sub>2</sub> 的方法可以分为物理方式与化学方式两大类。物理方式可区分为物理吸收、物理吸附、低温冷凝、薄膜分离；化学方式则是指化学吸收。以下针对各分离方式提出说明。

### 1.3.1 物理方式

#### (1) 物理吸收

物理吸收是指利用 CO<sub>2</sub> 在有机或者无机溶剂中溶解度随压力变化的原理进行吸收的，一般情况下，CO<sub>2</sub> 的溶解度随着压力的增加而增加，随着温度的升高而降低，所以根据亨利定律，此法适用于 CO<sub>2</sub> 分压较高且去除率要求不高的条件<sup>[32]</sup>。目前常用的物理溶剂有：低温甲醇、聚乙二醇二甲醚、碳酸丙烯酯、N-甲基-2-吡咯烷酮和环丁砜。物理吸收优点是在高压及低温下进行吸收，吸收容量大，吸收液用量少，吸收耗能小，且吸收效率随着压力增加或温度降低而增加。而在吸收达到饱和之后，采用降压或常温气体的方式将 CO<sub>2</sub> 分离而使溶液再生。但物理溶剂易受到氯化物和硫化物的影响，且对 SO<sub>2</sub> 的吸收能力更强，约是 CO<sub>2</sub> 的 100 倍，所以在吸收 CO<sub>2</sub> 之前要把 SO<sub>2</sub> 的含量减小至 1ppm，才可有较好的吸收效果。

#### (2) 物理吸附

物理吸附是通过存在于气体与某些固体表面的分子作用力来实现的。所以具有高比面积的固体材料可以有效地吸附混合气体中的 CO<sub>2</sub>，这些材料如活性炭、分子筛等。物理吸附工艺主要是在有球形颗粒的填充床中进行的，当二氧化碳和其他混合气体通过填料床，特定的固体对 CO<sub>2</sub> 进行吸附，当吸附剂饱和时，混合气体就被切换到另一吸附床进行吸附，此吸附床中的球型固体颗粒进行再生，去除 CO<sub>2</sub>。物理吸附可以通过控制温度、局部压力、表面作用力、吸收孔径等方法进行气体纯化和混合气体分离<sup>[33]</sup>。

在变压吸附(PSA)过程中，混合气体流经填料床，通过加压从而到达吸附平衡条件完成吸附过程，再生吸附剂一般在低压下实现；变温吸附过程(TSA)主要是利用往填料床中，通入高温惰性气体或提高吸附物质温度的方法来实现的，对于吸附剂再生还可以使用电力变压吸附(ESA)法，即往填料床中通入低压电流，且电力变压过程具有比变温吸附过程消耗的能量少，再生速度的优点。但是目前物理吸附并没有在工业上得到应用，主要局限于吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的选择性吸附率比较低，然而如果与其他技术联合应用，此技术将得到进一步发展<sup>[34]</sup>。

#### (3) 低温冷凝

低温冷凝一种低温分离技术，主要是利用压缩和冷凝改变操作条件，从使  $\text{CO}_2$  发生相变从而液化或是固化成干冰，然后以蒸馏方式将液态或固态  $\text{CO}_2$  中的不纯物分离出来，使  $\text{CO}_2$  纯化，不纯物包括  $\text{SO}_x$  及  $\text{NO}_x$  等，纯化后的  $\text{CO}_2$  可经储存于深海或者再利用。这种方法的重要缺点是，设备价格昂贵、维修不易、且极为耗能，尤其不适合处理低浓度  $\text{CO}_2$ ；另外，冷凝后的  $\text{CO}_2$  易使管道中的水蒸气固化堵塞管道。

低温冷凝技术在商业上被广泛应用于高浓度  $\text{CO}_2$  (含量高于 90%) 的捕集，尽管有文献报道，此技术可用于烟道气中  $\text{CO}_2$  的脱除，但是低温冷凝技术还是极少用于低浓度  $\text{CO}_2$  的脱除。另外，低温冷凝技术可用于处理高压气中的  $\text{CO}_2$ ，并有着不错的前景。

#### (4) 薄膜分离

薄膜分离技术是利用不同气体与膜之间的物理或化学作用的不同，从而达到分离气体的目的；常用的薄膜有无机膜、高分子膜以及沸石等。这种方法需在高压下进行，压力约在 17~35atm，主要优点是操作简单，但缺点是薄膜耐久性差，且分离效率低，因此需要使用两段以上的薄膜分离程序，才能达到一定的分离效率；此外，当薄膜分离技术用于多级气体时，要求达到一定的分离程度，其耗能很高，且工艺复杂，因此在工业上没有大规模的应用。

薄膜分离技术又可分为气体离膜技术和气体吸附膜技术。在气体膜分离技术中，混合物中具有渗透性的物质优先通过多孔结构的薄膜，当含有  $\text{CO}_2$  的混合气体通过薄膜分离器时， $\text{CO}_2$  组分在加压的条件下优先渗透过薄膜，并在分离器的减压回收。目前，此技术还没有应用于吸收烟道气中的  $\text{CO}_2$ ，这是因为脱除常压下烟道气中的  $\text{CO}_2$  需要加压，而这样会增加的能耗相当于传统醇胺吸收法的 2 倍<sup>[35]</sup>。气体吸附膜技术使用多孔固体在接触器中分离气固两项， $\text{CO}_2$  气体通过薄膜被选择性吸收，相比于气体膜分离技术，气体吸附膜技术是溶液具有选择吸附性，如常用胺液，而不是薄膜具有选择吸附性，这是两者的主要区别。

#### (5) 化学循环燃烧法

化学循环燃烧法是利用某金属氧化物作为载氧气体，避免燃料与氧直接接触，从而促进气体燃料的燃烧<sup>[50]</sup>这种方法的主要流程是：首先在还原反应器中，燃料与金属氧化物发生反应，被还原到较低的氧化态，然后产物转移至氧化反应器中，通过与空气中的氧直接反应重新被氧化。但是此方法的主要缺点是载氧的金属氧化物容易随着循环次数的增加，产生机械性能降低、结块及共沉淀等现象，所以制备性能良好的载氧金属体是此方法亟待解决的问题。化学循环燃烧法能够提高能源的利用效率，降低能耗，所以很多学者已经把化学循环燃烧法作为一种新型的  $\text{CO}_2$  补集和  $\text{NO}_x$  控制工艺进行开发和研究，在未来此工艺有很好的发展前景。

## 1.3.2 化学方式

化学方式主要是化学吸收。化学吸收是利用吸收剂与  $\text{CO}_2$  产生化学反应来达到  $\text{CO}_2$  回收，并利用你反应使吸收剂再生，因此化学吸收是最有效率的回收  $\text{CO}_2$  方法。此法不但可以获得高的  $\text{CO}_2$  脱除率，且适合处理  $\text{CO}_2$  分压低的混合气体<sup>[36]</sup>。但其主要缺点有：第一，吸收剂与其他气体( $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_x$  或  $\text{COS}$ )发生不可逆的化学反应，使吸收剂再生次数减少，因而增加操作成本；第二，由于吸收剂均为碱液，会对吸收塔、再生塔及周边管线造成腐蚀作用；第三，操作影响因素多，因此操作较为繁琐<sup>[37]</sup>。表 1-1 为常用的二氧化碳吸收剂优缺点比较图。

表 1-1 常用二氧化碳吸收剂优缺点比较图

Table 1-1 Advantages and disadvantages of carbon dioxide absorbent comparison chart

吸收剂种类	优点	缺点
一级醇胺 MEA	吸收速率快 价格便宜 对碳氢化合物吸收极少	吸收容量低 不适用于有 $\text{COS}$ 及 $\text{CS}_2$ 的废气 具有腐蚀性 热容量高 容易被烟道中的 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 毒化 吸收容量低
二级醇胺 DEA、DIPA	吸收速率快 腐蚀性小 适用于含有 $\text{COS}$ 及 $\text{CS}_2$ 的废气 热容量低	吸收速率慢
三级醇胺 MDEA、 TEA	吸收容量高 热容量低 对 $\text{H}_2\text{S}$ 具有选择性吸收 气体性能好	热容量高
空间位阻胺 AMP	吸收容量高 吸收速率快 对 $\text{H}_2\text{S}$ 具有较高的选择性吸收	热容量高
$\text{K}_2\text{CO}_3$	价格便宜 溶剂再生	吸收速率慢 腐蚀性较高
$\text{NaOH}$	去除率佳	价格昂贵 溶剂无法

## (1) 醇胺吸收法

醇胺吸收法：醇胺剂的一种，在化学结构上具有至少一个羟基与一个胺基<sup>[38,39]</sup>。一般常用的醇胺有一级醇胺乙醇胺(MEA)、二级醇胺二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)及三级醇胺 N-甲基二乙醇胺(MDEA)、三乙醇胺(TEA)。由于醇胺与水混合而成的水溶液呈弱碱性，可与酸性气体产生酸碱化学反应，因此，适用于酸性气体的吸收，如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体吸收。在吸收酸性气体  $\text{CO}_2$  方面，一级和二级醇胺的碱性较强，故与其吸收容量限制于  $0.5\text{mol-CO}_2/\text{mol-醇胺}$ 。三级醇胺因碱性较弱而降低与  $\text{CO}_2$  反应的速率，然而其吸收容量却能达到  $1\text{mol-CO}_2/\text{mol-醇胺}$ <sup>[40-42]</sup>。相

对于 KOH、NaOH 等强碱无机盐类化学吸收, 也由于醇胺水溶液弱碱性的特点, 在回收再利用上, 减少了许多成本, 因此, 工业上较常使用醇胺水溶液或者碳酸盐类等碱性较小的水溶液, 来作为吸收酸性气体的化学吸收剂。

一级醇胺:乙醇胺(MEA)与二甘醇胺(DGA)为常被使用的一级醇胺。MEA 很早就被当作吸收剂使用, 因为 MEA 具有很快的反应速率, 可以有效地去除等酸性气体, 但因其分子量小, 蒸汽压高, 容易汽化流失, 而且具有强腐蚀性。DGA 与 MEA 有很多相似的特性, 但因 DGA 的蒸汽压较小, 因此可以配制成较高浓度的醇胺水溶液。

二级醇胺: 常被使用的二级醇胺包括二乙醇胺(DEA)与二异丙醇胺(DIPA)<sup>[43]</sup>。DEA 在石化工业的酸性气体处理程序中已被使用很久, 除了可以处理 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 外, 还可以来处理 COS 与 CS<sub>2</sub><sup>[44]</sup>, 而且 DEA 蒸汽压较低, 不易有汽化损失的现象, 但是 DEA 在再生温度时会产生裂解, 所以必须使用真空蒸馏来回收利用。

三级醇胺: 常用的三级醇胺包含三乙醇胺(TEA)与 N-甲基二乙醇胺(MDEA)<sup>[45]</sup>。MDEA 对于吸收 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 混合气体时, 会选择性的先吸收 H<sub>2</sub>S, 并且可将 H<sub>2</sub>S 降至 5ppm 的微量状态, 而对于 CO<sub>2</sub> 吸收可降至原来的 30%左右, 所以 MDEA 不但可以用于吸收 CO<sub>2</sub>, 也是相当好的 H<sub>2</sub>S 吸收剂, 而且 MDEA 具有低蒸汽压、低比热容等性质, 低蒸汽压较不易造成汽化损失, 而低比热容可减少再生程序上的能源消耗。但是, 三级醇胺缓慢的吸收速率, 也限制了它部分的实用性<sup>[46]</sup>。

空间位阻醇胺: 空间位阻醇胺是在近现代才被积极发展与应用的醇胺, 其中 2-胺基-2-甲基-1-丙醇(AMP)是最常被使用的。因为空间位阻的特性, 使其与 CO<sub>2</sub> 形成的胺基甲酸根(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NCOO<sup>-</sup>), 容易产生逆反应生成自由醇胺, 此自由醇胺即可再与 CO<sub>2</sub> 反应, 大幅度增加了吸收量, 而且在吸收量很大的同时, 亦可保有不错的吸收速率, 不过 AMP 也存在热容量高的缺点<sup>[47]</sup>。

混合醇胺: 由于各级种类不同的醇胺, 具有其在吸收效果上不同的特性与优点。因此, Chankracarty et al<sup>[48]</sup>首先提出, 将不同特性的醇胺进行混合, 使混合液具有高吸收速率与高吸收负载量的优点, 达到取长补短的最佳效果。而德国 BASF(Badische Anilin-und-Soda-Fabrik)公司将哌嗪(PZ)作为醇胺水溶液的促进剂, 加入 MDEA 水溶液中增加其吸收速率, 此混合方式的水溶液, 随即被许多石油化学工业制造工厂广泛地适用于去除合成气中残余的 CO<sub>2</sub><sup>[49]</sup>。因此, 在 MDEA 水溶液中加入少许的 PZ, 可增加醇胺水溶液的吸收速率, 弥补了 MDEA 水溶液在吸收速率上缓慢的缺点。

## (2) 碳酸钾吸收法

碳酸钾吸收法: 碳酸钾法主要是利用碳酸钾溶液吸收 CO<sub>2</sub> 成碳酸氢钾, 然后碳酸氢钾加热分解, 再将分解得到的碳酸钾再利用。此法的吸收温度一般为 70~110℃, 但是低温反应速率慢, 吸收速率低; 后来这种方法发展为活化热碳酸钾

法, 将吸收温度提高至 105~120℃, 压力提高至 2.3MPa, 但吸收速率仍慢, 而且由于温度的提高会造成严重腐蚀, 故加入活化剂来提高吸收与再生速率并减轻腐蚀, 常用的活化剂有无机活化剂(砷酸盐, 磷酸盐和硼酸盐)和有机活性剂(有机胺和醛酮等有机物)。

易飞<sup>[51]</sup>研究了在旋转填充床中使用碳酸钾溶液脱除 CO<sub>2</sub> 的实验, 并且使用本菲尔溶液脱除 CO<sub>2</sub> 进一步检验了旋转床的气液传质模型。通过改变各个操作参数的变化, 发现 CO<sub>2</sub> 的脱除率随着液体流量的增加、转速的提高、温度的升高和吸收液浓度的增加而增加, 但是高压下 CO<sub>2</sub> 的脱除率明显好于低压下的。文章中建立的模型能很好的与实验数据吻合, 同时很好的解释了旋转床的端效应。

### (3) 氢氧化钠吸收法

氢氧化钠吸收法: 利用强碱溶液作为吸收剂, 氢氧化钠是常使用的化学溶剂, 已有相当多的研究探讨氢氧化钠浓度对 CO<sub>2</sub> 吸收效率的影响, 并也常以此系统比较不同企业接触吸收的效能。

## 1.4 工业上脱碳的工艺

物理性方法(包括物理吸收、物理吸附、低温冷凝及薄膜分离法)若要实际应用于大规模回收 CO<sub>2</sub> 时, 必须耗费较其他技术更多的能源, 为目前此类方法尚未突破的关键, 因此工业上最常被使用的方法即为化学吸收法。国外对于化学吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 的研究始于上世纪七十年代, 目前国外工业上化学吸收法回收 CO<sub>2</sub> 工艺的情况如下表 1-2 所示。

表 1-2 国外工业上化学吸收回收二氧化碳工艺应用情况<sup>[46]</sup>

处理流程图名称	吸收剂	专利者	装置数 (1998 止)
Activated MDEA	MDEA	BASF (德国)	90
Amine Guard FS	MEA	UOP (美国)	500
Benfield	Hot Potassium Carbonate	UOP (美国)	675
Carsol	Hot Potassium Carbonate	Carbochim (比利时)	31
Catacarb	Hot Potassium Carbonate	Eichmeyer Associata (美国)	100
Flexsorb	Hot Potassium Carbonate	Exxon's (美国)	35
Fluor	Propylene Carbonate	Fluor (美国)	13
G-V	Hot Potassium Carbonate	Giammarco (意大利)	200
Purisol	N-methy-pyrrolidone	Lurgi (德国)	7
Rectisol	Cold Methanol	Linde 与 Lurgi (德国)	100
Selexol	dimethyl ether of polyethylene glycol	Union Carbide Corporation (美国)	50
Sulfinol	alkanolamine and tetrahydrothiophene dioxide	Shell (美国)	200

化学吸收法的差异在于所使用的吸收剂种类不同或者搭配一些增加吸收  $\text{CO}_2$  速率的活化剂。为了使吸收  $\text{CO}_2$  方法更具有经济性与应用性，目前研发需要考量如何增加  $\text{CO}_2$  吸收速率、提升  $\text{CO}_2$  回收效率及降低处理成本等，在此仅介绍其中五种工业上回收  $\text{CO}_2$  的方法

### 1.4.1 MEA 工艺

MEA 工艺：使用 MEA 醇胺水溶液吸收  $\text{CO}_2$  是最早的化学吸收方法，经过六十多年的发展，MEA 工艺已经在工业上得到了成熟地应用，并且得到了广泛地发展。国外福陆丹尼尔公司，陶氏化学公司，科麦奇化学公司等是最早的几个对该工艺做出系统研究的公司，对脱碳工艺研究做出了很大贡献。一般来说，全世界 75~90% 的脱碳流程都是使用的 MEA 脱碳工艺，因为此工艺对  $\text{CO}_2$  的脱除可达到 99%<sup>[52,53]</sup>。MEA 工艺具有吸收  $\text{CO}_2$  能力大，解析彻底，吸收过程循环量小等优点；然后由于混合气体一般会含有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ ，容易使 MEA 发生氧化分解，造成  $\text{CO}_2$  吸收能力降低，且再生溶剂量变少，同时再生耗能较大也是 MEA 工艺主要缺点。图 1-3 为使用 MEA 工艺的典型脱碳流程图。

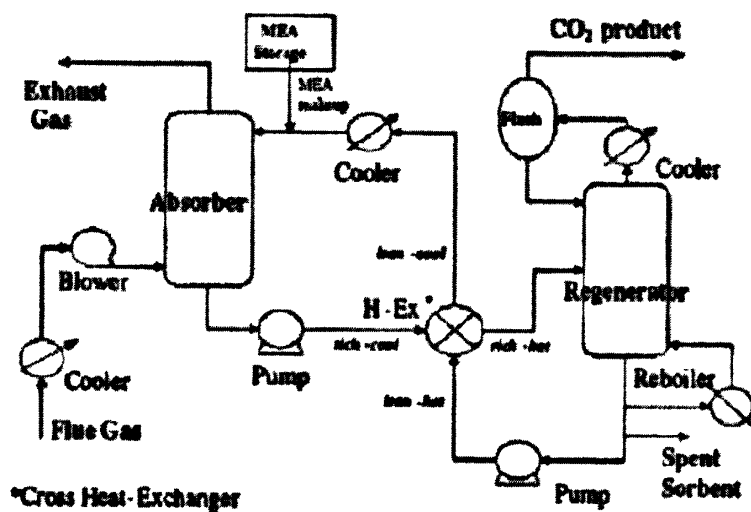


图 1-3 MEA 工艺流程图

Fig.1-3 Flowsheet for  $\text{CO}_2$  Capture process from flue from gases using MEA solvent

### 1.4.2 活化 MDEA 工艺

活化 MDEA 工艺<sup>[55-58]</sup>：活性 MDEA 由德国 BASF 公司开发并申请专利，自 1971 年问世以后，由于其能耗低，溶液稳定、挥发性低、损失小，且能够同时吸收  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$ ，在全世界范围内得到了广泛应用，被誉为“现代低能耗脱碳法”。我国

目前有 200 多套装置，活化 MDEA 工艺吸收剂为 MDEA 水溶液，含量约为 45~50%，并添加 3% 的活化剂以增加  $\text{CO}_2$  的吸收速率。MDEA 水溶液吸收  $\text{CO}_2$  过程具有物理吸收和化学吸收的特点，吸收  $\text{CO}_2$  后所产生的碳酸氢盐，可加热再生。此法的操作条件为：吸收压力  $<12\text{MPa}$ ； $\text{CO}_2$  分压  $>0.05\text{MPa}$ ；吸收温度  $50\sim 90^\circ\text{C}$ ；再生压力  $0.05\sim 0.19\text{MPa}$ 。此法能达到  $\text{CO}_2$  纯度  $>99.5\%$ ， $\text{CO}_2$  回收率  $>99\%$ ，净化气中  $\text{CO}_2$  含量最低可至  $5\text{ppm}$ <sup>[54]</sup>。流程图如下 1-4。

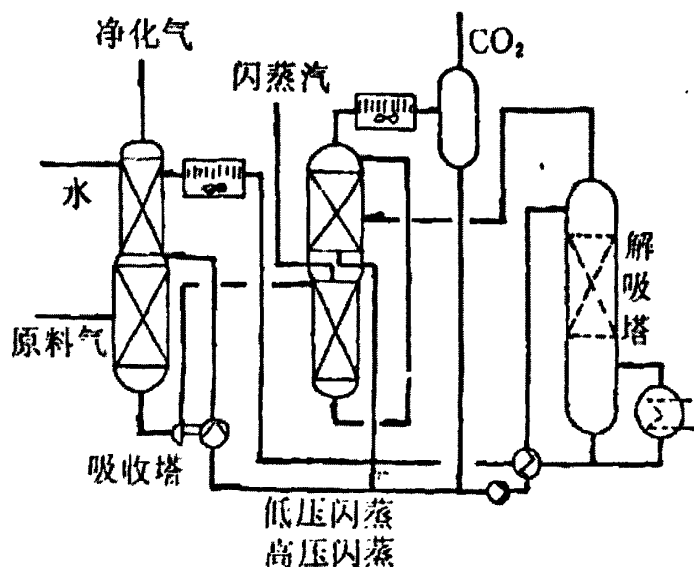


图 1-4 活化 MDEA 法工艺流程图

Fig.1-4 Flow diagram of Activated MDEA process

### 1.4.3 塞勒克索尔工艺(Selexol)

Selexol 工艺：二十世纪六十年代 Allied 化学公司研究开发开发 Selexol 工艺，主要应用于高压、含高酸气体的天然气田，目前世界上有 48 套装置<sup>[59,60]</sup>。此方法可以有效地大量地脱除  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ ；经过 Selexol 工艺装置的酸性气体， $\text{H}_2\text{S}$  含量可以降到  $1\text{ppm}$  以下， $\text{CO}_2$  含量可以降至  $10\text{ppm}$ 。此工艺使用聚乙二醇二甲醚(Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol)为吸收剂，其优点有：热稳定性好、吸收热及解析热低、无毒、闪点高、无腐蚀性、贮存安全,缺点为：吸收溶剂价格高、吸收速率慢、流程较复杂。我国南化集团公司研究院以此工艺为基础开发了新一代的 NHD 净化技术，在我国得到了广泛地应用。而后来转入 UCC 公司，在 1965 年首次工业性试验，目前世界上有 50 套装置。Selexol 工艺的操作条件为吸收温度  $-5\sim 0^\circ\text{C}$ ，且  $\text{CO}_2$  回收率可达 95%。流程图如 1-5 所示。



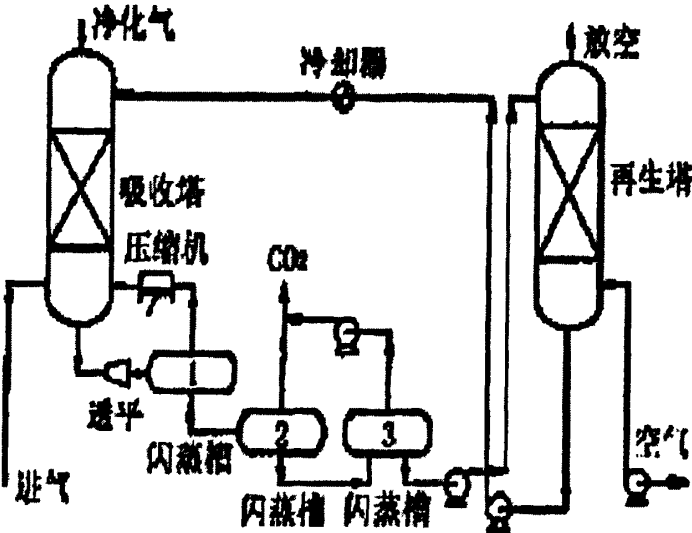


图 1-5 Selexol 工艺流程图  
Fig. 1-5 Flow diagram of Selexol process

#### 1.4.4 低温甲醇工艺(Rectisol)

低温甲醇工艺(Rectisol): 低温甲醇工艺由德国的 Linde 公司与 Lurgi 公司于上世纪五十年年代联合开发的, 主要采用甲醇作为溶剂脱除酸性气体, 适合用于含硫重油或煤部分氧化所生成含有  $\text{CO}_2$  和硫化物的气体中。低温甲醇工艺具有气体净化度高、选择性好等特点, 使用此工艺, 净化气体中总硫含量可降至小于  $0.15\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\text{CO}_2$  含量被脱除到  $3.9\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  [61]。由于本工艺中甲醇蒸汽压较高, 所以要在低温下( $-55\sim-35^\circ\text{C}$ )操作; 且在低温条件下,  $\text{CO}_2$  的溶解度随着温度下降而显著地增加[63-64]。图 1-5 为典型的低温甲醇工艺流程图。

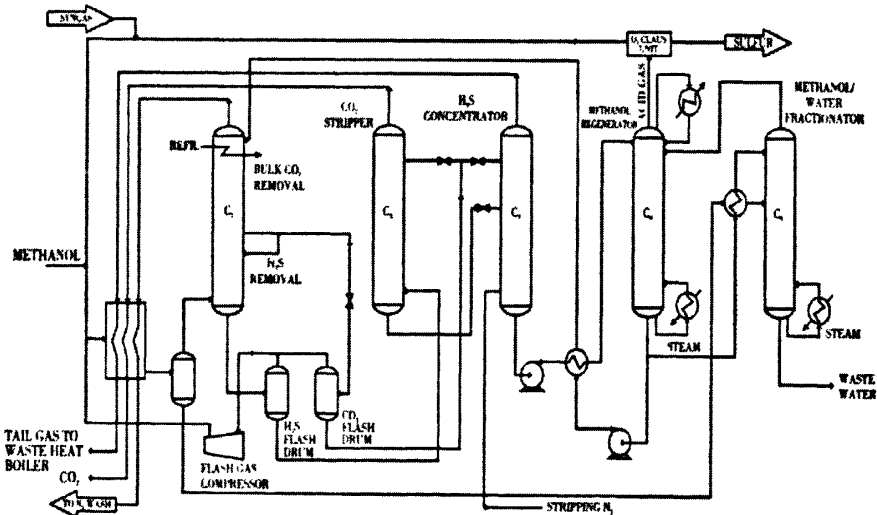
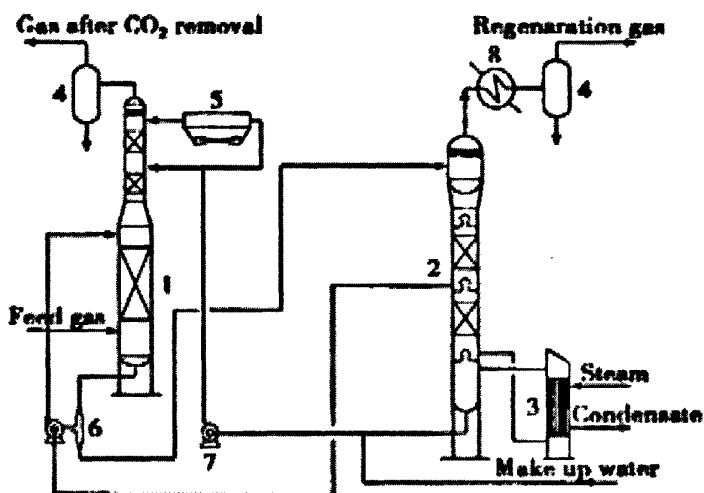


图 1-6 典型低温甲醇工艺流程图  
Fig. 1-6 Flow diagram of typical Rectisol process

## 1.4.5 碳酸钾工艺

碳酸钾工艺：传统热钾法是由美国宾夕法尼亚布罗西顿矿务局在研究煤中合成液体燃料方案中发展起来的<sup>[65]</sup>，其主要使用碳酸钾与  $\text{CO}_2$  发生反应，从而脱除  $\text{CO}_2$ ，工艺流程如图 1-7；但是此工艺存在很大缺陷，这是因为温度较高时，碳酸钾溶液对反应器有很大的腐蚀性，所以人们在此工艺基础上进行了改进，出现了改良碳酸钾工艺<sup>[66,67]</sup>。各种改良碳酸钾工艺的主要区别是不同工艺采用了不同的活化剂，目前主要使用烷基醇胺类活化剂，使用活化剂可以加快碳酸钾溶液与  $\text{CO}_2$  的反应速率以及再生速率，降低能耗。早期的 G-V 工艺又称改良砷碱法，在碳酸钾溶液中加入  $\text{As}_2\text{O}_3$  作为活化剂和防腐剂，但有由于  $\text{As}_2\text{O}_3$  有毒且污染环境，此法已被淘汰；近年来已改用无毒的胺基乙酸活性剂代替<sup>[68-70]</sup>。现在常用的有本菲尔法(Benfield process)、Catacarb 法、空间位阻胺法等。



1-吸收塔 2-再生塔 3-再沸器 4-气液分离器 5-空气冷凝器 6-水轮机 7-循环泵 8-冷凝器  
图 1-7 传统热碱钾法工艺流程图

Fig. 1-7 Conventional process for  $\text{CO}_2$  removal using aqueous potassium carbonate system

本菲尔法：本菲尔工艺的吸收剂是在  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液中加入二乙醇胺(DEA)作为活化剂，使用  $\text{V}_2\text{O}_5$  为缓冲剂。由于碳酸钾溶液具有强碱性， $\text{CO}_2$  与之反应生成  $\text{KHCO}_3$ ，在减压受热的情况下，又可放出  $\text{CO}_2$ ，重新生成碳酸钾，因而可以重复利用。此工艺的反应温度一般为  $90\sim 110^\circ\text{C}$ ，同时再生温度与吸收温度相近，从而可以增加吸收能力，降低再生能耗，简化工艺流程；在高温下进行运行时，要加入防腐剂  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，减少对设备的腐蚀，但是工艺要求较高。图 1-8 为本菲尔法典型流程图。

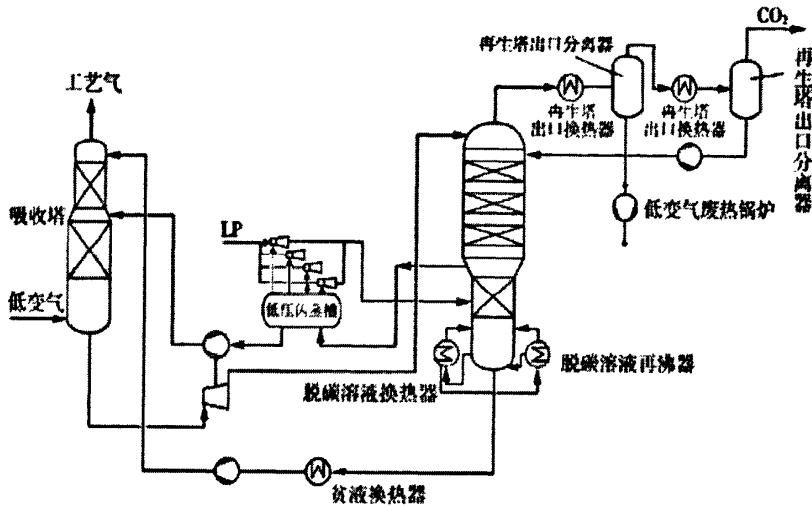


图 1-8 典型本菲尔法工艺流程图  
Fig. 1-8 Flow diagram of typical Benfield process

## 1.5 旋转床吸收二氧化碳的实验研究

盖群英等<sup>[71]</sup>研究了使用合成氨工艺中的变换气体(18%~19%)为原料气,在超重力反应器中脱碳的实验。实验中主要吸收剂为 N-甲基二乙醇胺(MDEA),活性剂为二乙基胺( $R_3NH$ )。操作条件为:液体流量  $50\sim 110L\cdot h^{-1}$ ,气体流量  $1000\sim 1600L\cdot h^{-1}$ ,转速  $700\sim 1300rpm$ ,温度  $50\sim 110^\circ C$ ,通过改变各个操作条件发现转速在  $1200rpm$ ,脱碳温度  $80\sim 90^\circ C$ ,液体流量  $80\sim 90L\cdot h^{-1}$ 时为最适宜的操作条件,此时  $CO_2$ 的脱除率最高。并且与传统塔设备做了对比,发现使用超重力技术,设备的占地面积更小,且操作费用低,具有很好的工业应用前景。

Chia-Chang Lin<sup>[73]</sup>等讨论了在超重力旋转床里,以乙醇胺(MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、NaOH 等吸收液吸收  $CO_2$  的情形。操作条件在气体流量  $4.4\sim 11.4L\cdot min^{-1}$ ,液体流量  $42\sim 108mL\cdot min^{-1}$ ,吸收液浓度  $0.2\sim 2M$ ,转速在  $1735rpm$ ,研究指出与传统填充式吸收塔的总传质系数( $K_{Ga}$ )相比,若以 NaOH 为吸收液,填充式吸收塔把持液量也列入考虑,则两者  $K_{Ga}$  值相当;若以 AMP 为吸收液,则超重力系统的  $K_{Ga}$  值是传统填充式吸收塔值的 2 倍。Lin 也指出 MEA 是这三种吸收液里吸收效果做好的,原因是由于 MEA 溶液的表面张力较小,因此可以拥有较多的气液接触面积,可增加吸收效率。

Chung-Sung Tan 和 Jung-En Chen<sup>[74]</sup>考察了在超重力旋转床里,分别使用  $0.3\sim 0.5(kmol\cdot m^{-3})$  哌嗪(PZ)与乙醇胺(MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)混合吸收剂吸收  $10\%CO_2$  的情况。研究表明,温度在  $305K\sim 315K$  范围内,总体积传质系数( $K_{Ga}$ )与气体流量,液体流量紧密相关;研究发现,由于 PZ 与  $CO_2$  具有极快的反应速率,确实可以有效得促进醇胺水溶液对于  $CO_2$  的吸收速率,

而且 PZ 浓度含量越高, 操作温度越低, 效果越显著。实验结果显示, PZ+MEA 和 PZ+AMP 吸收剂的吸收效果明显好于 PZ+MDEA 吸收剂, 并且 PZ 的含量越高, 混合吸收剂对  $\text{CO}_2$  的吸收效果越好。

Hsu-Hsiang Cheng 和 Chung-Sung Tan<sup>[75]</sup>做了在超重力旋转床中使用锌-空气电池吸收低浓度  $\text{CO}_2$  吸收的研究。操作条件气体流量  $12.9\sim 20.6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 转速  $1000\text{rpm}$ , 温度  $283\sim 313\text{K}$ , 分别使用哌嗪(PZ)、乙醇胺(MEA)、羟基乙二胺(AEEA)吸收剂 2L, 实验表明, 含有  $500\text{ppm}$   $\text{CO}_2$  的气体通过旋转床,  $\text{CO}_2$  浓度降为  $20\text{ppm}$ 。通过该实验可以看出, 超重力旋转床对去除低浓度  $\text{CO}_2$  也有明显的效果。

孙宝昌<sup>[72]</sup>以水为吸收剂, 通过改变旋转床的各个操作条件, 研究了水耦合吸收  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  的效果, 并且模拟了气液传质模型(如图 1-9), 还与实验结果做了对比。实验表明, 耦合吸收时,  $\text{CO}_2$  的总体积传质系数( $K_{Ga}$ )是单独吸收时 5-6 倍。 $\text{NH}_3$  的气相体积传质系数也略有增加。拟合的气液传质模型与实验结果吻合度很高, 为进一步使用旋转床研究水耦合吸收  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  及工业应用做了理论基础。

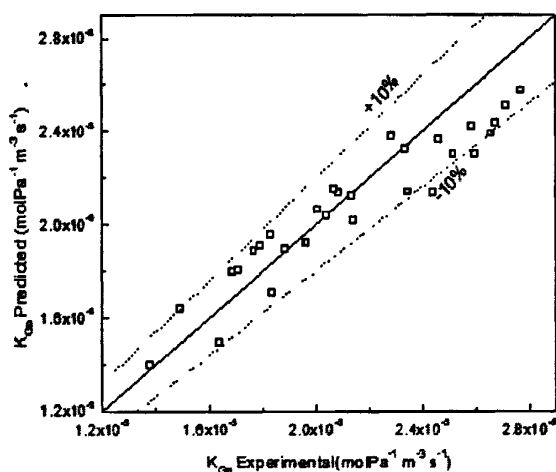


图 1-9  $K_{Ga}$  的实验值和模型值的对角线图

Fig.1-9 Diagonal graph of experimental and predicted  $K_{Ga}$

Jassim<sup>[76]</sup>等研究了在超重力错流旋转床中, 使用乙醇胺(MEA)对  $3.5\sim 4.5\%$   $\text{CO}_2$  吸收和解析, 计算了传质单元高度, 并且与吸收塔做了对比, 实验流程图如图 1-9 所示。该研究指出, 该实验旋转床的传质单元高度为  $14\sim 27\text{cm}$ , 远远低于传统吸收塔的传质单元高度。通过该研究可以看出, 超重力旋转床可以很大程度上减小操作设备的体积, 对于工厂规模的降低有很大的意义。

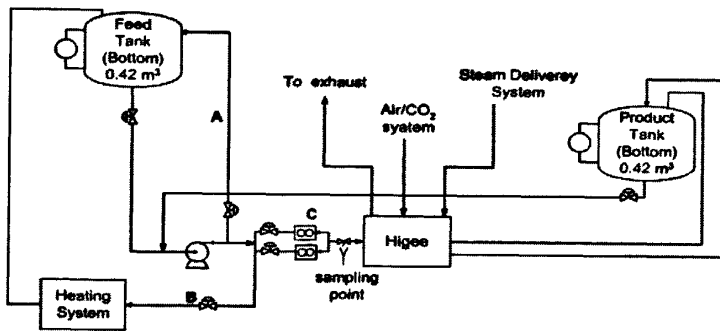


图 1-10 实验设备流程图  
Fig. 1-10 Flow diagram of experimental facility

## 1.6 本课题的研究目的和内容

### 1.6.1 本论文的研究目的

高浓度二氧化碳是指混合气体中  $\text{CO}_2$  体积含量高于 30%，随着全世界工业化节奏的加快，也产生越来越多的  $\text{CO}_2$  气体。高浓度  $\text{CO}_2$  主要集中在：炼钢炉气、高含碳天然气、沼气及垃圾填埋气体等混合气体中，所以对高浓度二氧化碳气体的有效脱除可以进一步减少对大气的污染，在天然气，沼气及垃圾填埋气中，还可以减少对管道的腐蚀，增加燃气的热值，防止在深冷设备的堵塞以及引发深冷加工的不稳定；另一方面，对于脱除  $\text{CO}_2$  后富液的解析再生，也可以充分利用得到的  $\text{CO}_2$  于食品添加剂、焊接工艺中的绝缘剂和净化剂、以及制造纯碱、化肥等工艺中。

本课题将旋转填充床作为反应装置，探索了不同操作条件以及不同吸收液对 30%vol $\text{CO}_2$  的脱除和旋转床传质单元高度的影响，为下一步的富液解析打下基础；同时为以后的工业化应用提供实验依据和理论基础，为传统的化工流程的改造和简化提出一个新的方向。

### 1.6.2 本论文的主要研究内容

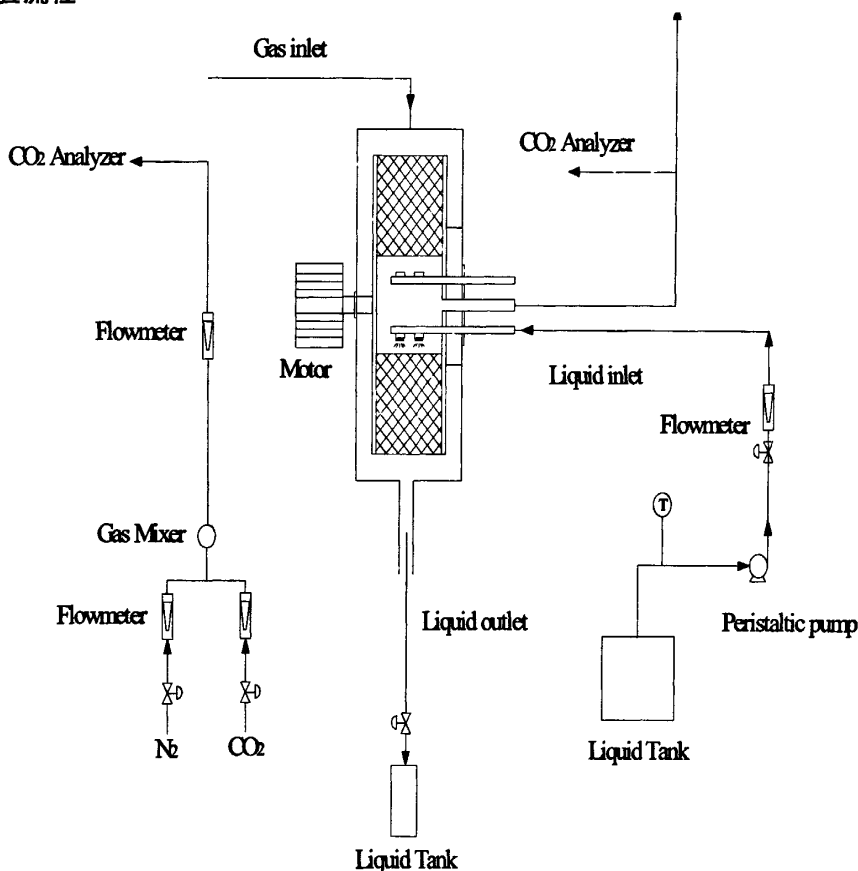
本论文的研究主要包括以下几个方面：

1. 设计实验流程，搭建实验装置，确定准确有效地分析手段；
2. 在旋转填充床中，使用不同单一吸收液及其混合吸收液对 30%vol $\text{CO}_2$  脱除的实验研究；探索不同条件下对 30%vol $\text{CO}_2$  脱除率的影响；
3. 讨论操作条件对不同吸收溶液脱除 30%vol $\text{CO}_2$  旋转填充床传质单元高度的影响。

## 第二章 实验装置、药品及实验方法

## 2.1 实验流程及装置

## 2.1.1 实验流程

图 2-1 RPB 中脱除  $\text{CO}_2$  的实验流程图Fig. 2-1 Experimental setup for  $\text{CO}_2$  absorption in RPB

流程简介：本实验中，以旋转填充床(RPB)作为反应装置，吸收液和混合气体以逆流方式流经反应器。 $\text{N}_2$  与  $\text{CO}_2$  经混合器充分混合后进入旋转床，液体由蠕动泵打入反应器，二者由反应器流出后均直接排放而不采取循环的方式。在适当位置安装四个流量计以控制  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、混合气体和液体的流量，各气体进气口均与钢瓶相连。在气体进口和出口附近设有采样口，用来在线测量气体。图 2-2 为实验设备图。

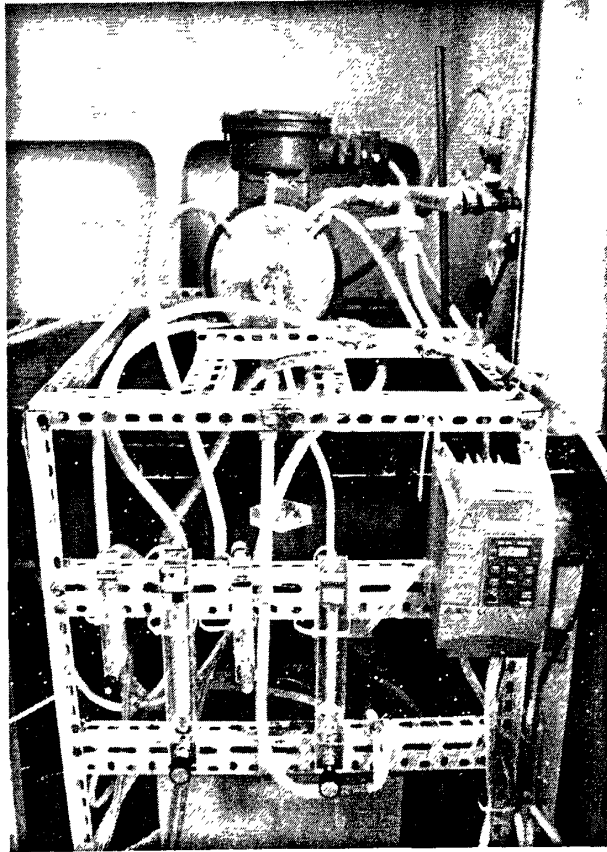


图 2-2 实验设备图

Fig. 2-2 Photo of equipments

### 2.1.2 实验装置与仪器

实验中所用的装置与仪器以及其数量如表 2-1 所示:

表 2-1 辅助装置与仪器

Table 2-1 Experimental device and apparatus

主要实验设备	型号	生产厂家	数目
旋转填充床(RPB)		北京化工大学	1
蠕动泵	BT-DG-2	天津市协达电子有限公司	
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司	1
超级数显恒温水浴器	501A 型	上海浦东荣丰科学仪器有限公司	1
氮气, 二氧化碳钢瓶	20kg	天佑气体有限公司	各 1
$1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 气体转子流量计	LZB-10	常州市成丰流量仪表有限公司	1
$2.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 气体转子流量计	LZB-10	常州市成丰流量仪表有限公司	2
$100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 气体转子流量计	LZB-2F	常州市成丰流量仪表有限公司	1
$16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 液体转子流量计	LZB-4F	常州市成丰流量仪表有限公司	1
便携式红外线 $\text{CO}_2$ 气体分析器	GXH-3010E	北京华云分析仪器研究所	1
变频式马达控速器	N2-201-H	台安科技(无锡)有限公司	1
电子天平	AR-2140	OHAUS GORP.	1
各种锥形瓶, 玻璃管, 容量瓶, 烧杯			若干

### 2.1.3 填料与装填

实验中采用 RS 钢波纹丝网填料，其横截面为直径 0.22mm 的圆，该丝网被压制成正弦波形状，缠绕在填料内支撑上。填料规格及装填情况如下表所示。

表 2-2 旋转填充床及填料参数

Table 2-2 Specifications of the RPB used in this study

项目		单位	RPB
旋转床直径,	R	mm	120
旋转床高度,	Z	mm	120
填料内径,	$r_i$	mm	40
填料外径,	$r_o$	mm	90
填料的轴向厚度,	z	mm	15
填料体积,	$V_B$	$m^3$	$0.77 \times 10^{-4}$
填料的比表面积,	$a_f$	$m^2 \cdot m^{-3}$	909
填料的孔隙率	$\varepsilon$	$m^3 \cdot m^{-3}$	0.95

## 2.2 实验药品及气体分析仪器

### 2.2.1 实验药品

本论文实验所用主要原料及试剂如表 2-3 所示。

表 2-3 实验原料与化学试剂

Table 2-3 The raw materials and chemical reagents

试剂名称	规格	生产厂家
乙醇胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二乙醇胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
N-甲基二乙醇胺	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
哌嗪六水	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钾	分析纯	北京化工厂
去离子水		自配

### 2.2 气体分析仪器

本实验中进气和出气的  $CO_2$  浓度皆有红外分析仪在线测量，并且采用的是北京市华云分析仪器研究所有限公司所生产的 GXH-3010E 型便携式红外  $CO_2$  分析仪，其主要参数如下：

#### 1、基本参数

- a) 测量范围：0-100%  $CO_2$ ;
- b) 电源电压：220V $\pm$ 22V AC (使用外接电源时);
- c) 消耗功率： $\leq 6w$ ;
- d) 仪器重量： $\leq 2kg$ ;



e) 外观大小 (mm): 210×172×85 (长×宽×高);

## 2、仪器技术指标

a) 线性误差:  $\pm 2\%F \cdot S$ ;

b) 重复性:  $0.5\%F \cdot S$ ;

c) 稳定性:

零点漂移:  $\leq \pm 2\%F \cdot S \cdot h^{-1}$ ;

量程漂移:  $\leq \pm 2\%F \cdot S \cdot 3h^{-1}$ ;

d) 响应时间:  $T_0 \sim T_{90} \leq 10s$ ;

e) 预热时间:  $\leq 5min$  (在实验室使用时要预热 30 分钟);

## 3、仪器额定工作条件(室内)

a) 环境温度:  $0 \sim 35^{\circ}C$ ;

b) 相对湿度:  $< 85\% RH$ ;

c) 大气压力: 当地大气压力( $70 \sim 106 KPa$ );

d) 电源电压:  $220 \pm 22V AC$  (外接电源供电时);

电源频率:  $50Hz \pm 1Hz$ ;

e) 工作位置: 水平或垂直位置;

f) 温度:  $0 \sim 40^{\circ}C$ ;

## 4、测量气体

进入仪器的被分析气体应符合下列条件:

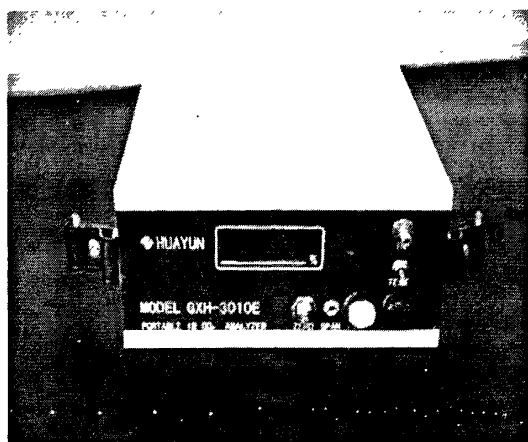
a) 含水量: 相对湿度 $< 85\%$ ;

b) 含尘量:  $< 0.1g/m^2$ ;

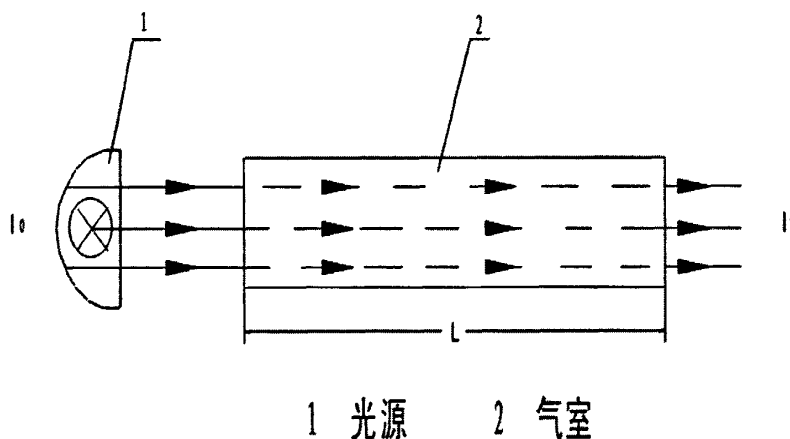
c) 腐蚀性气体: ( $SO_2$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ ……) $< 0.005\%$ ;

d) 温度:  $0 \sim 35^{\circ}C$ ;

e) 流量:  $0.5L/min \sim 2.0L/min$ ;

图 2-3 便携式红外线 CO<sub>2</sub> 气体分析仪Fig.2-3 Portable infrared gas analyzer of CO<sub>2</sub>

GXF-3010E 型便携红外线分析仪器是根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律和气体对红外线有选择性吸收的原理设计而成的。采用时间双光束系统, 气体滤波及 InSb 半导体检测器, 泵吸主动式方式。吸收关系如图 2-3:



1 光源 2 气室

图 2-4 吸收关系示意图

Fig2-4 Schematic diagram of absorption relation

红外光源发出的初始红外线能量为  $I_0$ 。它通过一个长度为  $L$  的气室之后, 能量变为  $I_1$ , 如果气室中有吸收红外线能量的气体时, 如果 CO<sub>2</sub>, 则能量  $I_1$  吸收特性满足下式:

$$I_1 = I_0 e^{-KCL}$$

式中:  $K$ —是气体的红外线吸收系数

$C$ —是被测气体的浓度

$L$ —是气体的吸收光程

$I$ —是衰减后的红外线能量

当气体的种类一定, 则  $K$  就确定,  $K$  表示的是气体吸收特性的一个系数。

二氧化碳气体的特性吸收波长是  $4.26\mu\text{m}$ ，也就是说二氧化碳对  $4.26\mu\text{m}$  的红外线能量有强烈的吸收，选定  $3.9\mu\text{m}$  波长为参比波长，因为二氧化碳气体在这一区域不吸收红外线能量。

当气室长度  $L$  一定时，从上式看出， $I_1$  的大小仅与气体浓度有关，测量出  $I_1$  的大小就等于测量出气体浓度的变化。

## 2.3 实验方案

根据研究内容的特点，设计如下三组实验：

实验一：单一醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究。分别使用 MEA、DEA、MDEA 三种单一醇胺水溶液脱除混合气体中含量为  $30\%\text{volCO}_2$ 。在其他条件不变的情况下，分别改变转速、液体流量、总气体流量、以及吸收液的温度和浓度，测量各操作条件对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响；并对比不同吸收剂对  $\text{CO}_2$  的脱除效果。

实验二：哌嗪混合醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究。分别使用 MEA+PZ、DEA+PZ、MDEA+PZ 三种哌嗪混合醇胺水溶液脱除混合气体中含量为  $30\%\text{volCO}_2$ 。在其他条件不变的情况下，分别改变吸收液温度、液体流量、气体流量，测量各操作条件对  $\text{CO}_2$  脱除率以及旋转床传质单元高度的影响；并对比不同吸收剂对  $\text{CO}_2$  的脱除效果。

实验三：碳酸钾混合醇胺水溶液脱出高浓度二氧化碳的研究。分别使用  $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{PZ}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{DEA}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{MEA}$  三种碳酸钾混合醇胺水溶液脱除混合气体中含量为  $30\%\text{volCO}_2$ 。在其他条件不变的情况下，分别改变吸收液温度、液体流量、总气体流量，测量各操作条件对  $\text{CO}_2$  脱除率以及旋转床传质单元高度的影响；并对比不同吸收剂对  $\text{CO}_2$  的脱除效果。

## 2.4 吸收特性参数

### 2.4.1 二氧化碳脱除率

本实验中进气口和出气口  $\text{CO}_2$  浓度使用 GXH-3010E 型便携式红外分析仪在线测量。脱除率的定义为旋转填充床中气相进出口气体体积分数之差与旋转填料床气相进口气体体积分数的比值，即为：

$$\text{Capture efficiency} = \left( \frac{Y_i - Y_0}{Y_i} \right) \times 100\% \quad (2-1)$$

$Y_i$ ：进气口  $\text{CO}_2$  的体积含量；

$Y_0$ ：出气口  $\text{CO}_2$  的体积含量；

### 2.4.2 旋转填充床传质单元高度(HTU)

旋转填充床与传统的吸收塔相比相比，可以有效得降低传质设备的高度，减少占地面积。而传质单元高度(HTU)是其中一个重要的参数，本实验中计算传质单元高度如下：

$$HTU = \frac{r_0 - r_i}{\ln(Y_i / Y_0)} \quad (2-2)$$

$r_i$ ：旋转填充床内径；

$r_0$ ：旋转填充床外径；



## 第三章 超重力法单一醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究

醇胺法脱碳工艺从 20 世纪 30 年代问世以来,已有 70 余年的发展历史。目前不仅广泛应用于天然气和炼厂气的净化,在合成氨工业以及通过合成气制备下游产品的工业中也经常使用。虽然其它脱碳工艺,如物理溶剂吸收法、氧化还原法、热钾碱法等,在特定的工况条件下也被采用,但是化学吸收法具有脱除效果好,技术成熟等特点,是脱除、回收低浓度气源中  $\text{CO}_2$  的主要方法。

本章讨论了在旋转填充床中分别使用乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和 N-甲基二乙醇胺(MDEA)三种醇胺水溶液脱除混合气体中 30%vol $\text{CO}_2$  的效果。主要研究了转速,温度、浓度、气体流量和液体流量对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响,以及最佳操作条件。

### 3.1 醇胺水溶液吸收二氧化碳的实验原理

醇胺水溶液溶液吸收  $\text{CO}_2$ ,主要是受醇胺有机溶剂上中氮原子的影响。醇胺分子在水溶液中电离,使溶液变为碱性,易于和  $\text{CO}_2$  酸性气体发生反应,从而达到脱除  $\text{CO}_2$  的目的。在研究混合醇胺水溶液吸收二氧化碳的原理中,探讨二氧化碳在醇胺水溶液里的化学反应机理,为一个必要的研究步骤,可以帮助了解二氧化碳在醇胺水溶液里,有哪些重要的反应存在。以下为二氧化碳与醇胺水溶液的各个重要的化学反应机理。

#### 3.1.1 二氧化碳与水的反应机理

因为水会与二氧化碳产生反应,而醇胺水溶液中具有水,所以必须考虑二氧化碳和水的反应机理:

碳酸氢根生成反应:



上式中为  $k_{\text{OH}^-}$  化碳水合物的速率常数。

二氧化碳水解反应:



因为二氧化碳水解反应很缓慢<sup>[7]</sup>,所以不考虑二氧化碳在醇胺水溶液中的水解反应。

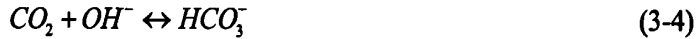
### 3.2.2 二氧化碳与醇胺的反应机理

当二氧化碳溶于一级或二级醇胺水溶液是，可能会发生以下的化学反应<sup>[78]</sup>。

胺基甲酸根生成反应：



碳酸氢根生成反应

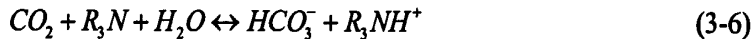


二氧化碳水解反应



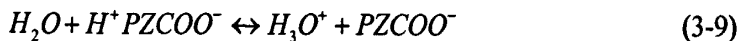
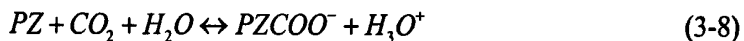
对于一级醇胺如 MEA 与二氧化碳的反应机理，文献上皆认为属于一级反应对于二级醇胺如 DEA 与二氧化碳的反应机理，文献上有多种不同的看法，分别为一级反应，二级反应或是两性离子反应机理。

对于三级醇胺而言，Donaldson and Nguyen<sup>[79]</sup>探讨二氧化碳与三级醇胺 TEA 的反应时，认为三级醇胺可以作为二氧化碳水解反应的催化剂；而对于三级醇胺 MDEA，许多学者还发现，MDEA 和 TEA 同样是作为二氧化碳水解反应的催化剂，Versteeg and Van Swaaij<sup>[80]</sup>更进一步发现，在二氧化碳与 MDEA 在乙醇溶液反应实验中，整体的反应只有物理吸收现象。因此，二氧化碳与三级醇胺的总反应，表示如下：



### 3.2.3 二氧化碳与哌嗪水溶液的反应机理

关于二氧化碳和 PZ 水溶液的反应机理<sup>[81]</sup>，Bishnoi and Rochell(2000)曾提出下列反应模式：



其中式(3-9)经由 NMR 光谱分析结果发现  $OOC PZCOO^-$  离子浓度很小，可以忽略不计，所以二氧化碳与 PZ 水溶液人反应只考虑(3-8)式。

## 3.2 旋转填充床中单一醇胺水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究

在旋转填充床中分别考察了醇胺溶液浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的单一吸收剂乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)吸收混合气体中 30%volCO<sub>2</sub> 的规

律。分别研究了转速、温度、浓度、气体流量、液体流量对混合气体中 30%volCO<sub>2</sub> 吸收的影响。

### 3.2.1 转速对二氧化碳脱除率的影响

在确定了浓度、吸收液温度、液体流量、气体流量的条件下，考察了转子转速对吸收效果的影响，实验结果如图 3-1。实验操作参数：温度 30℃，压力 0.1Mpa，气体流量 1m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>，液体流量 4L·h<sup>-1</sup>。由图 3-1 可以看出，对于 MEA、DEA 吸收剂，CO<sub>2</sub> 脱除率随着转速的提高而降低，当转速达到 800~1000rpm 之间时，脱除率最高；随后，转速的进一步的增加，脱除率下降，并在 1400rpm 时，CO<sub>2</sub> 脱除率突然下降到很低。而对于 MDEA 吸收剂，CO<sub>2</sub> 的脱除率随着转速的变化并不明显。

根据现有的超重力理论，转子的转速越高，其丝网填料对吸收液的切割力度越大，也就可以把液体切割成的液膜、液丝和液滴的尺寸变得更小，对于气液接触的吸收或再生过程，强化传质过程的效果就会更明显。而且转速提高使得表面更新速率加快，这强化了传质过程。

对于 MEA、DEA 吸收液，在 400rpm 之前，停留时间相对较长，吸收过程反应可以进行的比较充分，所以，随着转速的增加带来传质效果的强化，反应器出口气体中的 CO<sub>2</sub> 的含量逐渐降低，则 CO<sub>2</sub> 的脱除率逐渐提高；当转速在 400~1200rpm 之间时，CO<sub>2</sub> 的脱除率逐渐增加，但是变化不明显；而当转速超过 1200rpm 之后，液相极度破碎，在填料周围形成水雾，气体不仅过转子，直接通过填料与旋转床的空隙离开旋转床，因此，本实验中旋转床的转速对 CO<sub>2</sub> 的脱除率的影响表较明显，最佳转速 1000rpm 左右。

对于 MDEA 吸收液，由于 MDEA 与 CO<sub>2</sub> 的反应速率很低，并且主要的传质发生在液相，MDEA 溶液旋转床中停留时间较短，还未与 CO<sub>2</sub> 气体充分反应就被甩出填料层，造成脱除率很低。



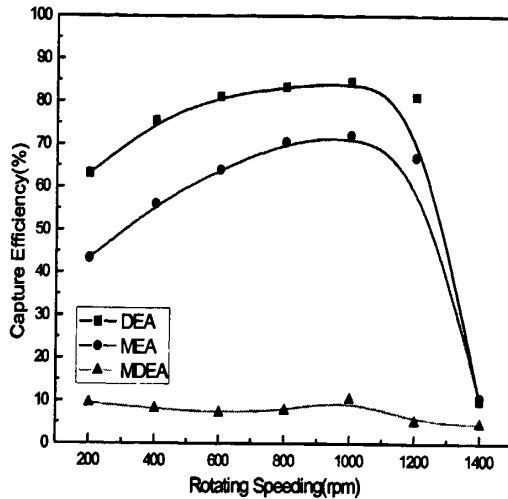


图 3-1 转速对脱除率的影响

Fig. 3-1 Dependence of the capture efficiency on rotating speed

### 3.2.2 温度对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 1000rpm，压力 0.1Mpa，总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，液体流量  $4\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。改变吸收液以及旋转填充床循环水温度，保持两者温度一致，温度范围为： $30\sim 70^\circ\text{C}$ 。图 3-2 为旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随温度变化的曲线。

由图 3-2 可以观察到，在相同实验条件下，吸收液温度的变化对单一醇胺水溶液吸收  $30\%\text{volCO}_2$  的影响效果并不明显，在  $30\sim 70^\circ\text{C}$  温度范围内， $\text{CO}_2$  脱除率变化很小，具体原因有：随着温度提高，根据 Arrhenius 公式，反应速率常数也随着温度的升高而增加，使化学吸收的速率加快，同时根据扩散理论，温度升高分子间运动加强；但是由于醇胺吸收  $\text{CO}_2$  的反应为水解放热反应，温度升高，使化学反应像相反的方向进行，不利于  $\text{CO}_2$  的吸收，同时，由 Henry 定律，温度升高又使  $\text{CO}_2$  的溶解度降低。综合以上分析，在本实验的实验条件下，选用 MEA、DEA、MDEA 三种醇胺吸收剂，温度的变化对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响并不明显，但考虑到，吸收剂的温度升高，实验设备耗能变大，所以低温更有利于  $\text{CO}_2$  的脱除。

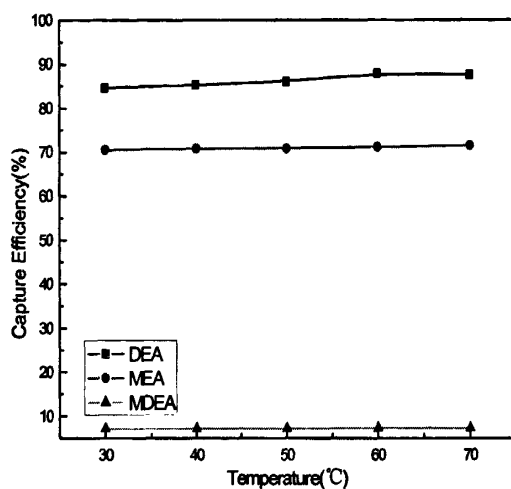


图 3-2 温度对脱除率的影响

Fig. 3-2 Dependence of the capture efficiency on temperature

### 3.2.3 浓度对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 1000rpm，温度 30℃，压力 0.1Mpa，总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，液体流量  $4\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。浓度范围为： $1.0\sim 3.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 3-2 为旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随浓度变化的曲线。

由图 3-3 可以看出，在实验条件下， $\text{CO}_2$  脱除效率随着吸收液中总胺浓度的增加而升高。对于 MEA、DEA 吸收液，当总胺浓度大于  $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，总胺浓度的增加对  $\text{CO}_2$  脱除效率影响效果趋于平缓；因为有机胺溶液吸收  $\text{CO}_2$  是液膜控制的化学反应，溶液中胺浓度的提高，使得液相反应速率加快，液相传质阻力减小， $\text{CO}_2$  被迅速消耗，导致液相中  $\text{CO}_2$  分压降低，从而增加了气液相间的传质推动力，提高了传质速率，增大了  $\text{CO}_2$  的脱除效率。而对于 MDEA 吸收液，由于其本身化学反应速率较慢，液相间的传质系数较小，所以浓度在  $1.0\sim 3.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  变化时，对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响并不明显。当溶液中的总胺浓度增大时，对设备的腐蚀作用也加大，所以在具体实验中，选择的醇胺吸收液中总胺浓度不宜过大。

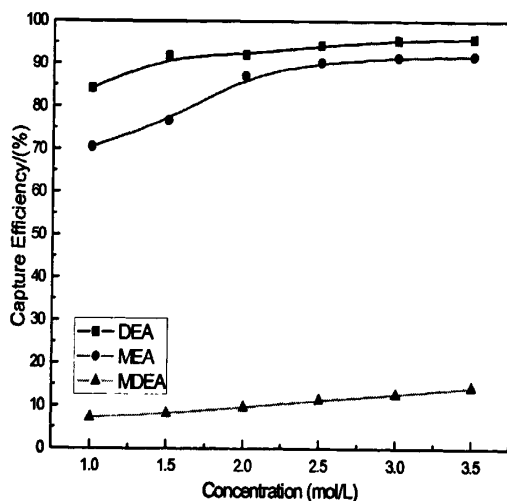


图 3-3 浓度对脱除率的影响

Fig. 3-3 Dependence of the capture efficiency on concentration

### 3.2.4 液体流量对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 1000rpm，温度为 30℃，压为 0.1Mpa，总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。液体流量范围为：2~10 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。图 3-4 为旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随液体流量变化的曲线。

实验中液体流量的增加，意味着在旋转填充床的气液接触时间内，有更多的吸收液进入旋转床填料中，另一方面，胺溶液吸收  $\text{CO}_2$  是液膜控制的化学反应，液体流量的增加，将降低液相的传质阻力，有利于  $\text{CO}_2$  的脱除。以上两方面都有助于提高  $\text{CO}_2$  的脱除率。但是液体流量增加，减少了停留时间，不利于气液传质过程。由图 3-4 可以看出，在实验条件下， $\text{CO}_2$  的脱除率随着液体流量的增加而增大，所以液体流量的增加对  $\text{CO}_2$  脱除率提高的促进因素明显大于其带来的不利因素。当液体流量大于  $4\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  时，脱除率的变化趋于平缓，主要由于吸收液中胺过量，接触时间内，吸收液对  $\text{CO}_2$  的吸收接近饱和。

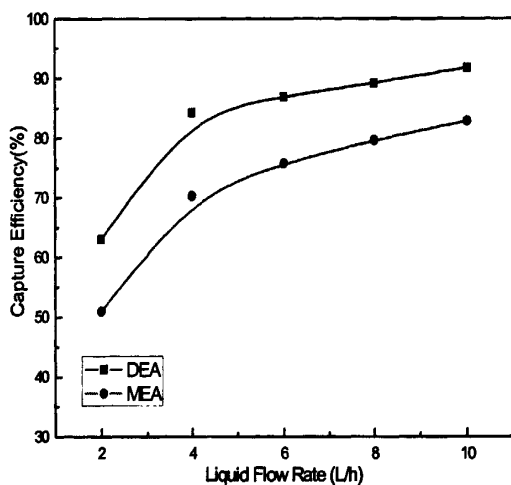


图 3-4 液体流量对脱除率的影响  
Fig. 3-4 Dependence of the capture efficiency on liquid flow rate

### 3.2.5 气体流量对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 1000rpm，温度 30℃，压力 0.1Mpa，液体流量 4L·h<sup>-1</sup>。总气体流量范围：0.5~2.5m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。图 3-5 为旋转填充床内 CO<sub>2</sub> 脱除率随气体流量变化的曲线。

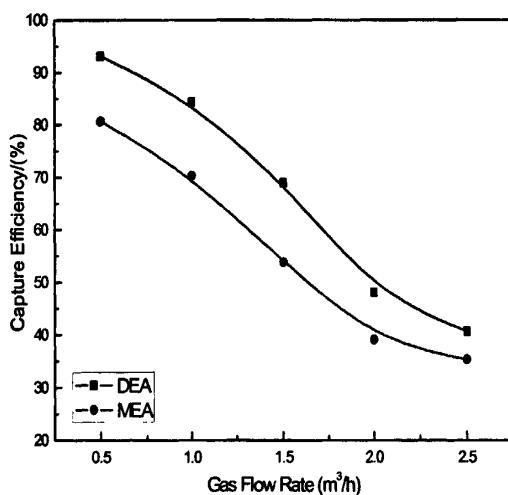


图 3-5 气体流量对脱除率的影响  
Fig. 3-5 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate

由图 3-5 可以看出，在只改变气体流量的实验条件下，当气体流量增大时，CO<sub>2</sub> 的脱除率随着气体流量的增大而减小。主要原因是，醇胺溶液与 CO<sub>2</sub> 的反应为液膜控制的反应，但是气体流量增加时气液传质阻力减小，有利于 CO<sub>2</sub> 的吸收；但是，

气体流量较大时，气液接触时间大大缩短，吸收液还没有在填料中与气体中的  $\text{CO}_2$  充分反应，就从气体出口排出了旋转填充床，不利于  $\text{CO}_2$  的脱除，与此同时，气体流量增加，吸收  $\text{CO}_2$  的相对胺量减少，造成  $\text{CO}_2$  的脱除率下降。

### 3.3 本章小结

本章考察了单一醇胺水溶液 MEA、DEA、MDEA 中，转速、温度、浓度、液体流量、气体流量五个参数对 30%vol $\text{CO}_2$  脱除率的影响

1. 当转速低于 1000rpm 时，脱除率随着转速的增加而增加。当转速到达 800~1000rpm 时，达到最大。当转速继续增大后，脱除率下降明显。脱除率还随着温度、液体流量的增加而提高，随着气体流量的增加而降低；但温度对脱除率的影响并不显著。所以最佳操作条件，应整合这几方面影响因素以及综合效益一起考虑。

2. 在旋转填充床中，相同条件下单一醇胺水溶液吸收 30%vol $\text{CO}_2$ ，脱除效果  $\text{DEA} > \text{MEA} > \text{MDEA}$ ；且 MDEA 水溶液单独对  $\text{CO}_2$  的脱除率很低，所以 MDEA 不宜单独使用脱除  $\text{CO}_2$ 。

## 第四章 超重力法哌嗪混合醇胺 水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究

醇胺法脱碳工艺已经在工业上得到了广泛应用,但是传统的醇胺吸收方法存在溶剂易降解、再生耗能高、腐蚀性强等缺陷,已经逐渐被新型的混合醇胺富集法所替代;由于哌嗪(PZ)具有与  $\text{CO}_2$  反应速率更快,再生耗能低等优点,其已作为主要的活化剂应用于醇胺混合溶液脱碳的工业中。

本章讨论了在旋转填充床中分别使用乙醇胺(MEA)和哌嗪(PZ)、二乙醇胺(DEA)和哌嗪(PZ)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)和哌嗪(PZ)这三种混合溶液脱除混合气体中 30%vol $\text{CO}_2$  的效果。主要研究了温度、气体流量、液体流量对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响,以及计算了旋转床的传质单元高度(HTU)。

### 4.1 MEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响

下面将考察分别从温度、气体流量、液体流量考察 MEA 体系对二氧化碳脱除率的影响,其中把醇胺溶液总胺定为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,分别研究  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA+ $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA+ $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ 这三种溶液脱除混合气体中 30%vol $\text{CO}_2$  的规律。

#### 4.1.1 温度对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数:转速 600rpm,压力 0.1Mpa,总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ,液体流量  $2\sim 10\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。改变吸收液以及旋转填充床循环水温度,保持两者温度一致,温度范围:  $30\sim 70^\circ\text{C}$ 。图 3-6、3-7、3-8 考察了  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA+ $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MEA+ $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ 三种溶液中,旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随温度变化的曲线。

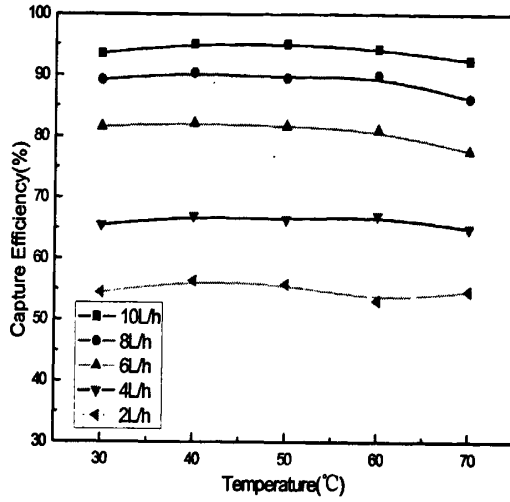


图 3-6 温度对脱除率的影响

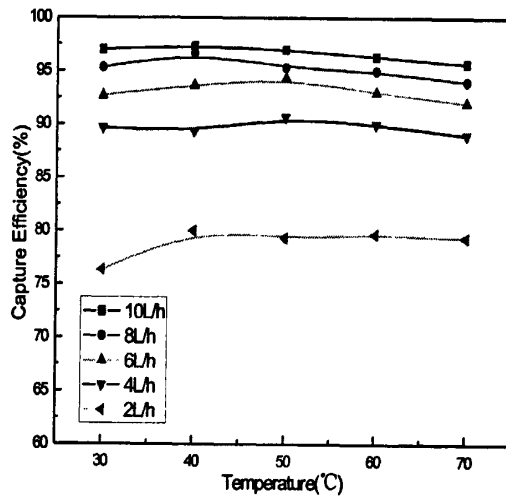
Fig. 3-6 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MEA solution

图 3-7 温度对脱除率的影响

Fig. 3-7 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MEA +  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  PZ solution

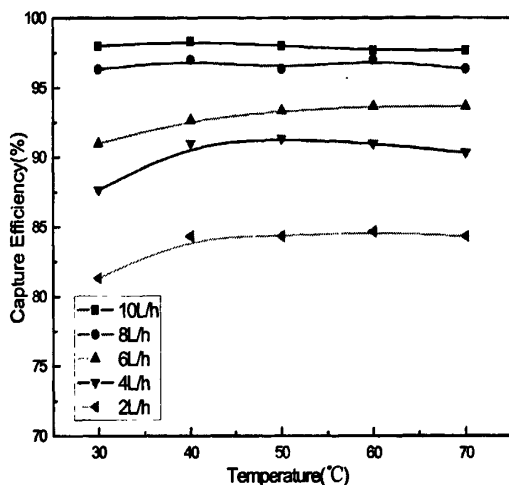


图 3-8 温度对脱除率的影响

Fig. 3-8 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

对比图 3-6、3-7、3-8 可以看出,随着混合溶液中 PZ 含量的增加,混合醇胺吸收液对  $\text{CO}_2$  的脱除率逐渐增加,在低液体流量下,PZ 对  $\text{CO}_2$  脱除率的促进作用更加明显。主要是因为 PZ 与  $\text{CO}_2$  的反应速率更高,其中醇胺吸收剂与  $\text{CO}_2$  的反应速率关系式如下<sup>[75]</sup> $\text{PZ} > \text{MEA} > \text{DEA} > \text{MDEA} > \text{AMP}$ 。旋转填充床中停留时间短,醇胺吸收剂与  $\text{CO}_2$  的反应速率越高,越有利于吸收。但是 PZ 却不能单独作为吸收剂来使用,只能作为活化剂在混合胺中使用,因为 PZ 在室温条件,PZ 溶解度只有  $120\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且富液再生耗能大。

在低液体流量情况下,随着 PZ 含量的增加,MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  的速率逐渐增加,更多  $\text{CO}_2$  可以被吸收,使 MEA 的吸收容量接近于饱和吸收容量,脱除效果明显;而在高液体流量下,PZ 含量的变化对 MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  的影响趋缓,一方面是因为在吸收酸性气体  $\text{CO}_2$  方面,一级醇胺 MEA 吸收容量限制于  $0.5\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}\cdot\text{醇胺}$ ,另一方面相对于固定气体流量的  $\text{CO}_2$ ,液体流量越大,相对于  $\text{CO}_2$  的含量,溶液中有效醇胺的含量是远远过量的,所以当也液体流量很大时, $\text{CO}_2$  的脱除率可以达到 90%以上。但是由于本实验中溶液是一次性通过,所以并不经济,造成未吸收饱和的醇胺溶液浪费,建议使用低液体流量下溶液循环进料脱除  $\text{CO}_2$ 。

观察温度对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响,我们发现在温度较高, $\text{CO}_2$  脱除率有轻微的下降,原因主要有:化学吸收为放热反应,温度较高时不利于反应,吸收效果不理想;同时温度升高,造成部分吸收剂挥发,也是造成高温下  $\text{CO}_2$  脱除率下降的原因。



## 4.1.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 600rpm，压力 0.1Mpa，温度 30℃，液体流量 2~10L h<sup>-1</sup>。调整吸收液以及旋转填充床循环水的温度，保持两者温度一致，总气体流量范围：0.5 ~ 2.5m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。图 3-9、3-10、3-11 考察了 1.0mol·L<sup>-1</sup>MEA、0.7mol·L<sup>-1</sup>MEA+0.3mol·L<sup>-1</sup>PZ、0.5mol·L<sup>-1</sup>MEA+0.5mol·L<sup>-1</sup>PZ 三种溶液中，旋转填充床内 CO<sub>2</sub> 脱除率随气体流量变化的曲线。

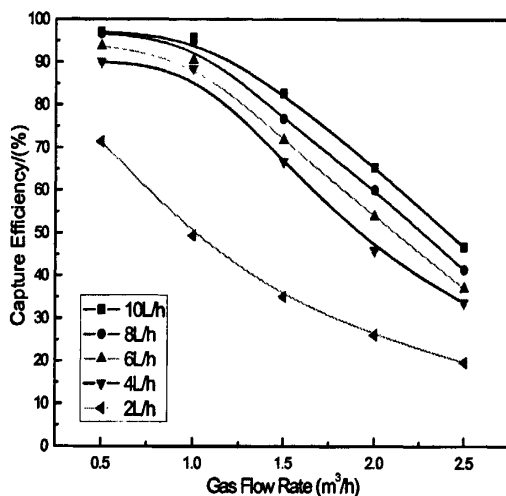


图 3-9 气体流量对脱除率的影响

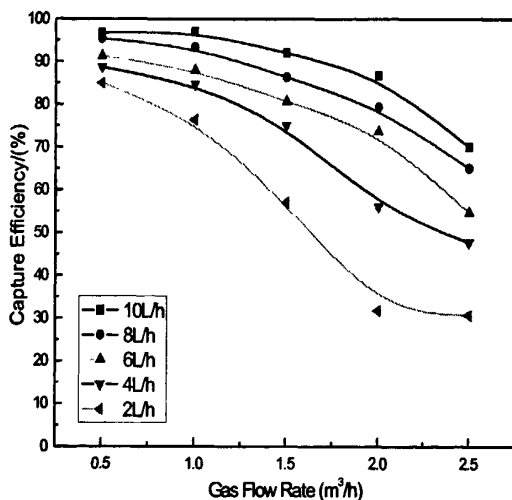
Fig. 3-9 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the 1.0mol·L<sup>-1</sup>MEA solution

图 3-10 气体流量对脱除率的影响

Fig. 3-10 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the 0.7mol·L<sup>-1</sup>MEA+0.3mol·L<sup>-1</sup>PZ solution

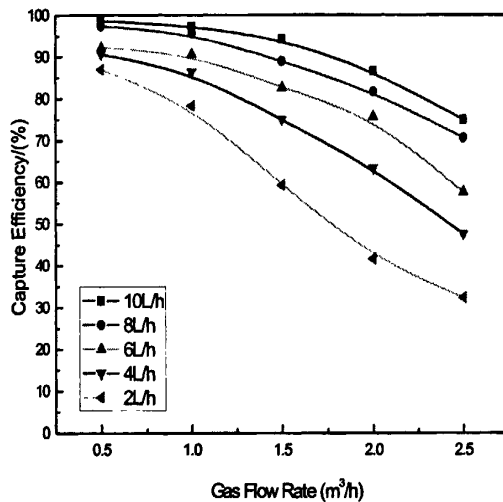


图 3-11 气体流量对脱除率的影响

Fig. 3-11 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

观察图 3-9、3-10、3-11 发现，在 MEA 溶液中，当溶液中加入 PZ 后， $\text{CO}_2$  的脱除率随着 PZ 含量的增加而逐渐增加，并且在高气体流量下对  $\text{CO}_2$  吸收效果影响好于高液体流量下对  $\text{CO}_2$  吸收效果影响。这是因为 PZ 与  $\text{CO}_2$  的反应速率更快，在旋转填充床中，相同的停留时间内有更多的醇胺溶液与  $\text{CO}_2$  反应，说明对于醇胺溶液脱出  $\text{CO}_2$  来说，PZ 是一种有效地活化剂。

对比 3-10、3-11 与 3-9 三个图还可以发现，在低液体流量下，PZ 加入对  $\text{CO}_2$  脱除效果更加明显，这是因为液体流量较小时，气体中  $\text{CO}_2$  过量，而局限于 MEA 溶液与  $\text{CO}_2$  的反应速率较低，旋转填充床中气液接触时间短，MEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  近于饱和，当 PZ 加入后，醇胺混合溶液与  $\text{CO}_2$  的反应速率提高，从而促进再停留时间内醇胺溶液吸收更多的  $\text{CO}_2$ ；而在高液体流量下，MEA 混合溶液相对于  $\text{CO}_2$  气体过量，但 MEA 属于一级醇胺，吸收容量限制于  $0.5\text{ mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}$ -醇胺，所以在液体流量较大时， $\text{CO}_2$  脱除率的增加并不明显，而且还可以看出当液体流量较大时，PZ 含量的增加对  $\text{CO}_2$  脱除率影响也较小。

在 MEA 体系中，随着总气体流量的增加， $\text{CO}_2$  的脱除率逐渐减小，并且随着 PZ 含量的增加，变化趋势平缓，这是因为总气体流量较大时， $\text{CO}_2$  的含量相对于胺量远远高于限制吸收容量  $0.5\text{ mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}$ -醇胺，相对接触时间变短，气液没有充分反应是主要原因，但可以看出含有 PZ 的溶液在高气体流量下  $\text{CO}_2$  的脱除率高于没有加入 PZ 的溶液；所以 PZ 在高气体量下对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响明显好于高液体流量下对  $\text{CO}_2$  脱除率的影响。

## 4.2 DEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响

下面将考察分别从温度、气体流量、液体流量考察 DEA 体系对二氧化碳脱除率的影响，其中把醇胺溶液总胺定为  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，分别研究  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA+ $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA+ $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ 这三种溶液吸收混合气体中  $30\%\text{volCO}_2$  的规律。

### 4.2.1 温度对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速  $600\text{rpm}$ ，压力  $0.1\text{Mpa}$ ，总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，液体流量  $2\sim 10\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。改变吸收液以及旋转填充床循环的水温度，保持两者温度一致，温度范围为： $30\sim 70^\circ\text{C}$ ，在旋转填充床中研究 DEA 体系对  $\text{CO}_2$  脱除效果的影响。图 3-12、3-13、3-14 考察了  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA+ $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA+ $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PZ 三种溶液中，旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随温度变化的曲线。

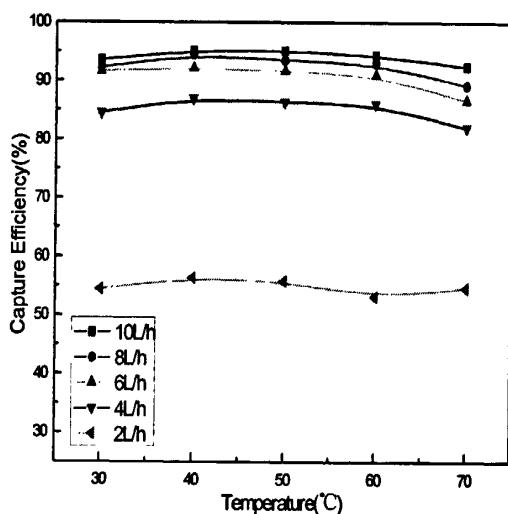


图 3-12 温度对脱除率的影响

Fig. 3-12 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DEA solution

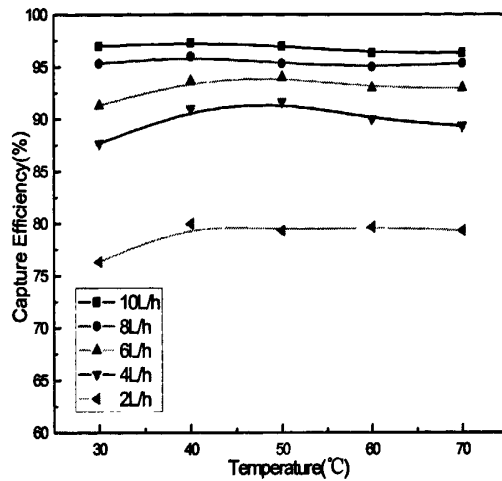


图 3-13 温度对脱除率的影响

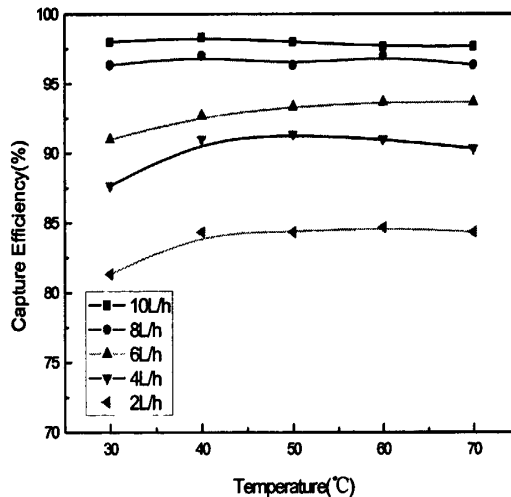
Fig. 3-13 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

图 3-14 温度对脱除率的影响

Fig. 3-14 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

由图 3-12、3-13、3-14 可以看出, 在体流量为  $2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  时, DEA 溶液中, 随着 PZ 的增加对  $\text{CO}_2$  脱除率的促进作用比较明显; 而在液体流量较大时, 溶液中 PZ 含量的增加对  $\text{CO}_2$  脱除率的促进作用并不明显。主要是因为 PZ 与  $\text{CO}_2$  的反应速率更高, 可以有效促进 DEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  气体, 与此同时, 二级醇胺 DEA 吸收容量为  $0.5\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}$ -醇胺, 在低液体流量下, DEA 溶液吸收的  $\text{CO}_2$  远没有达到吸收容量, 所以脱除率增加明显。而在高液体流量下, 相对于固定气体流量中的  $\text{CO}_2$ , 溶液中有效

醇胺是远远过量的，所以当也液体流量很大时， $\text{CO}_2$  的脱除率可以达到 95%以上。另外由图还可以看出，对于 DEA 醇胺溶液，高温时，由于部分吸收液挥发，造成  $\text{CO}_2$  的脱除率有轻微的降低。

#### 4.2.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 600rpm，压力 0.1Mpa，温度  $30^\circ\text{C}$ ，液体流量  $2\sim 10\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。调整吸收液以及旋转填充床循环水的温度，保持两者温度一致，总气体流量范围： $0.5\sim 2.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。图 3-15、3-16、3-17 考察了  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$ 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  三种溶液中，旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随气体流量变化的曲线。

对比图 3-15、3-16、3-17 可以看出，在 DEA 溶液中，随着溶液中 PZ 含量的增加， $\text{CO}_2$  的脱除率也逐渐增加，并且与 MEA+PZ 混合溶液类似，在 DEA 溶液中，随着 PZ 含量的增加，在高液体流量、低气体流量这个区域内， $\text{CO}_2$  的脱除率增加缓慢并且脱除率很高，主要因为这个区域内，混合吸收溶液的量相对于  $\text{CO}_2$  气体的含量是远远过量的，但由于本实验是一次性进料，所以此区域虽然  $\text{CO}_2$  的脱除率很高，但是容易造成吸收溶液的浪费。此外，在液体流量为  $2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  时，随着 PZ 含量的增加， $\text{CO}_2$  的脱除率提高明显。但在高气体流量下， $\text{CO}_2$  的脱除率却很低，这时大量  $\text{CO}_2$  气体没有反应就被甩出了旋转床；所以旋转填充床不适合在高气体流量情况下，脱除  $\text{CO}_2$ 。

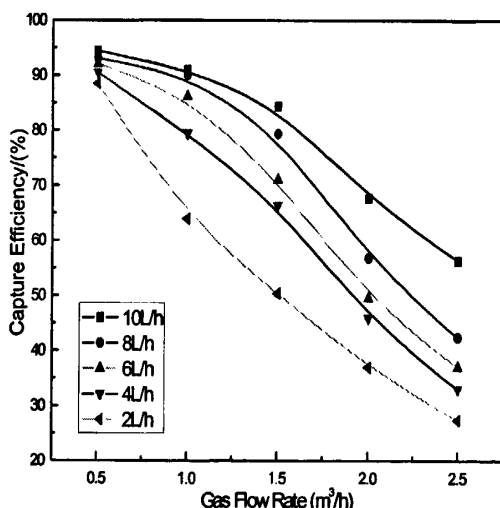


图 3-15 气体流量对脱除率的影响

Fig. 3-15 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$  solution

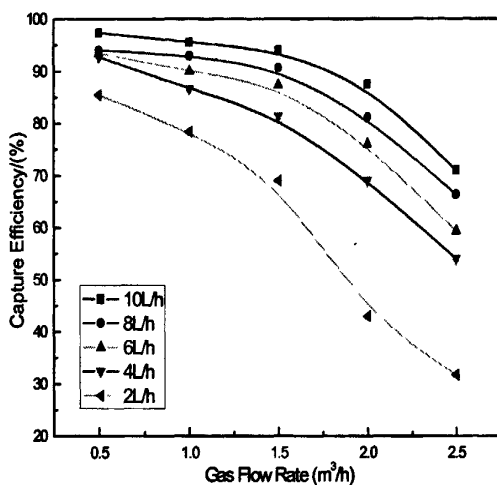


图 3-16 气体流量对脱除率的影响  
 Fig. 3-16 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

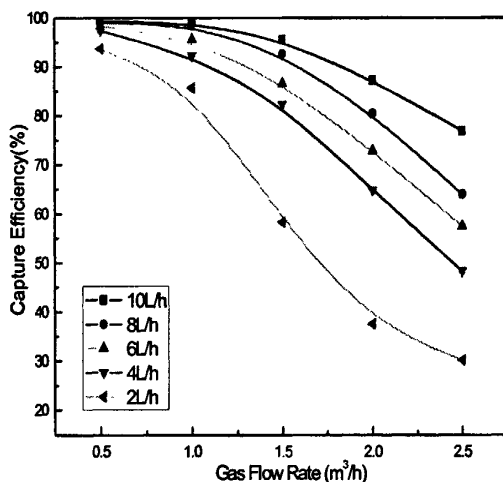


图 3-17 气体流量对脱除率的影响  
 Fig. 3-17 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

### 4.3 MDEA+PZ 体系对二氧化碳脱除率的影响

下面将考察分别从温度、气体流量、液体流量考察 MDEA 体系对二氧化碳脱除率的影响，把醇胺溶液总胺定为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，分别研究  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  这两种溶液吸收混合气体中  $30\% \text{ vol CO}_2$  的规

律。由于单一 MDEA 水溶液对  $\text{CO}_2$  的吸收效果并不好，所以此节将不再讨论 MDEA 单一吸收剂的温度、气体流量、液体流量对  $\text{CO}_2$  的吸收效果。

#### 4.3.1 温度对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数：转速 600rpm，压力 0.1Mpa，总气体流量  $1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，液体流量  $2\sim 10\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。改变吸收液以及旋转填充床循环的水温度，保持两者温度一致，温度范围： $30\sim 70^\circ\text{C}$ ，在旋转填充床中研究 MDEA 体系对  $\text{CO}_2$  脱除效果的影响。图 3-18、3-19、考察了  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$ 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  两种溶液中，旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随温度变化的曲线。

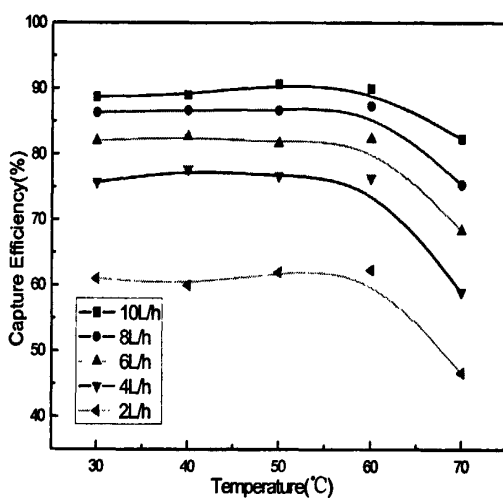


图 3-18 温度对脱除率的影响

Fig. 3-18 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

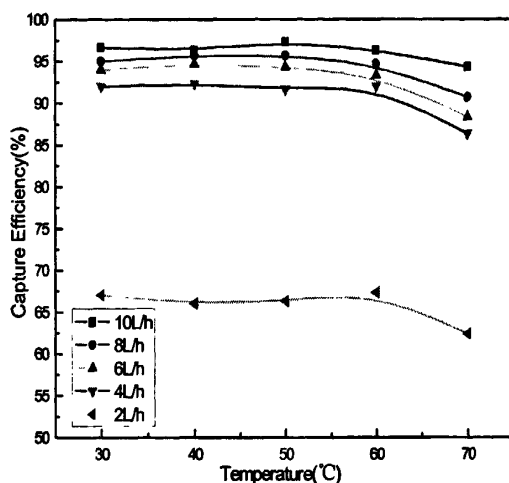


图 3-19 温度对脱除率的影响

Fig. 3-19 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

由图 3-18、3-19 可以看出, 在 MDEA 溶液中, 随着 PZ 含量的增加,  $\text{CO}_2$  的脱除率逐渐增加, 在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  混合醇胺溶液中,  $\text{CO}_2$  的脱除率在高液体流量下, 可以达到 95% 以上, 这不但与 PZ 对反应的促进作用有关, 更重要的是, MDEA 是三级醇胺, 吸收容量为  $1\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}\cdot\text{醇胺}$ , 高液体流量下, 溶液过量, 同时反应速率快, 在接触时间内, 可以有效地吸收  $\text{CO}_2$ 。另一方面, 由图我们还可以观察到, 与 MEA+PZ、DEA+PZ 混合溶液类似, PZ 在低液体流量下对反应的促进明显好于高液体流量下对醇胺和二氧化碳反应的促进。

此外, 从图 3-18、3-19 中可以观察到, MDEA+PZ 混合溶液相对对于 MEA+PZ、DEA+PZ 混合溶液, 在高温时 MDEA 溶剂更易挥发, 且由于反应放热, 高温不利于水解, 所以可以明显观察到在  $70^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  的脱除率显著下降, 所以对于 MDEA+PZ 混合溶液, 不适合在高温情况下脱除  $\text{CO}_2$ 。

#### 4.3.2 气体流量对二氧化碳脱除率的影响

实验操作参数: 转速 600rpm, 压力 0.1Mpa, 温度  $30^\circ\text{C}$ , 液体流量  $2\sim 10\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。调整吸收液以及旋转填充床循环水的温度, 保持两者温度一致, 总气体流量范围:  $0.5\sim 2.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。图 3-20、3-21 考察  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$ 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  两种溶液中, 旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随气体流量变化的曲线。

对比图 3-20、3-21 可以看出, 在 MDEA 溶液中, 随着溶液中 PZ 含量的增加,  $\text{CO}_2$  的脱除率也逐渐增加, 并且与 MEA+PZ、DEA+PZ 混合溶液类似, 在低液体流



量下,随着 PZ 含量的增加,在气体流量在  $0.5\sim 2.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  范围内,  $\text{CO}_2$  的脱除率明显增加。而在高液体流量下,由于 MDEA 是三级醇胺, PZ 的加入加快了反应速率,使得在旋转床中, MDEA 对  $\text{CO}_2$  吸收容量接近于  $1\text{mol}\cdot\text{CO}_2/\text{mol}\cdot\text{醇胺}$ , 所以此时  $\text{CO}_2$  的脱除率很高。

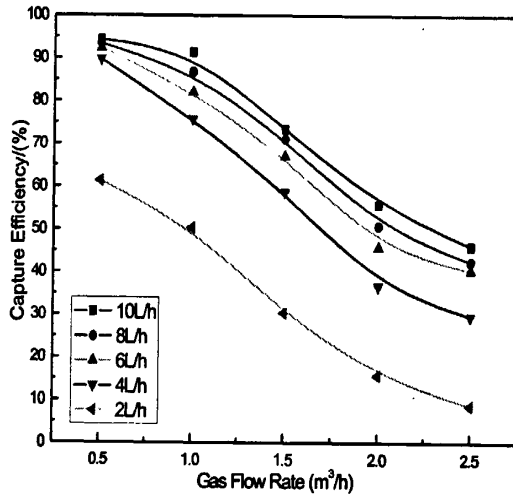


图 3-20 气体流量对脱除率的影响

Fig. 3-20 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

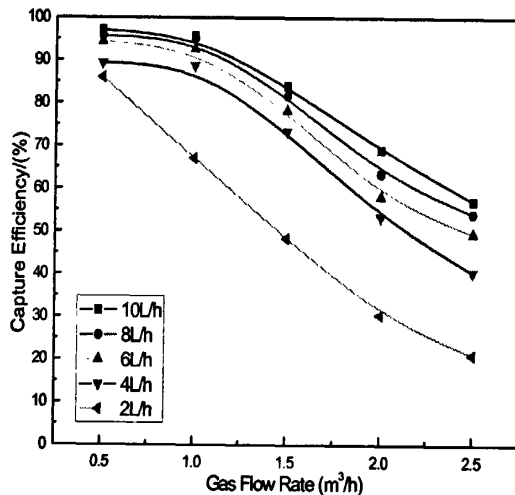


图 3-21 气体流量对脱除率的影响

Fig. 3-21 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MDEA}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

## 4.4 不同哌嗪混合醇胺水溶液中旋转填充床传质单元高度的对比

本节中主要研究了使用不同醇胺溶液脱除 30%volCO<sub>2</sub> 时, 旋转填充床的传质单元高度。主要选取了 MEA+PZ 体系、DEA+PZ 体系、MDEA+PZ 体系三种醇胺溶液, 操作条件: 转速 600rpm, 压力 0.1Mpa, 温度 30℃, 液体流量 2L·h<sup>-1</sup>。调整吸收液以及旋转填充床循环水的温度, 保持两者温度一致, 总气体流量范围: 0.5~2.5m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。分别绘制出传质单元高度与气体流量的关系, 如图 3-22、3-23、3-24 所示。

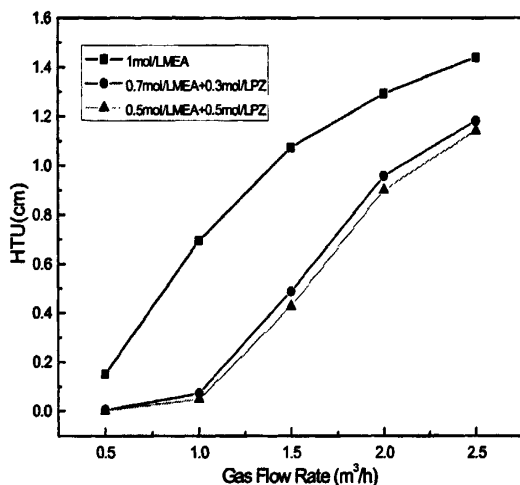


图 3-22 气体流量对传质单元高度的影响

Fig. 3-22 Dependence of the height transfer unit on gas flow rate for MEA and its mixtures

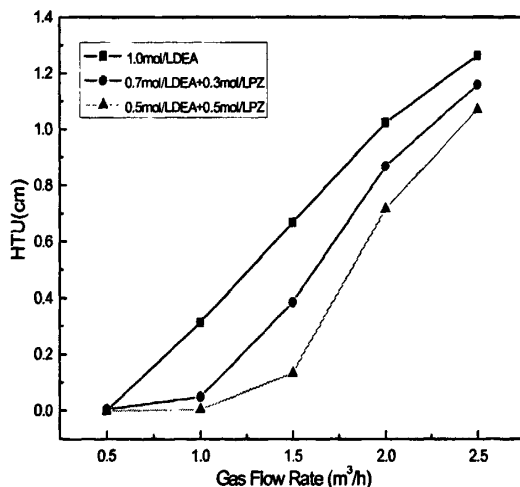


图 3-23 气体流量对传质单元高度的影响

Fig. 3-23 Dependence of the height transfer unit on gas flow rate for DEA and its mixtures

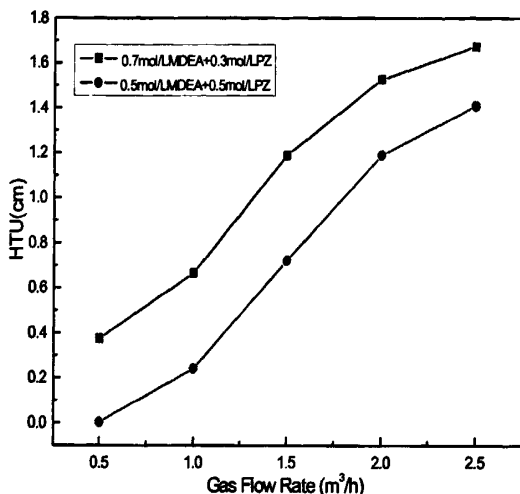


图 3-24 气体流量对传质单元高度的影响

Fig. 3-24 Dependence of the height transfer unit on gas flow rate for MDEA and its mixtures

从 3-22、3-23、3-24 图可以看出，传质单元高度随着气体流量的增加而增加。三个体系中传质单元高度都小于 2cm，远低于传统填料塔的传质单元高度，使用旋填充床有利于减小设备尺寸，缩减占地面积。对比以下三个图还可以发现，DEA+PZ 体系中的传质单元高度低于其他两个体系，所以，DEA+PZ 混合溶液更有利于脱除高浓度二氧化碳。

#### 4.5 本章小结

由本章研究得出以下结论：

1. 哌嗪(PZ)混合醇胺水溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 的脱除效果：MEA+PZ、DEA+PZ 混合溶液明显优于 MDEA+PZ 混合溶液，而 MEA+PZ 和 DEA+PZ 两者之间的差异并不突出。

3. 旋转填充床的传质单元高度随着气体流量的增加而增加。使用单一醇胺吸收剂时，旋转填充床的传质单元高度大小顺序为：DEA<MEA<MDEA；对比不同哌嗪混合醇胺溶液，发现旋转填充床的传质单元高度有所差别，其中 DEA+PZ<MEA+PZ<MDEA+PZ。所以 DEA+PZ 混合溶液更有利于吸收 30%volCO<sub>2</sub>。

## 第五章 超重力法碳酸钾醇胺混合水溶液脱除高浓度二氧化碳的研究

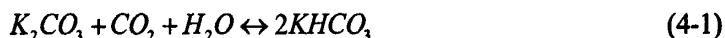
目前,碳酸钾溶液已被工业上广泛应用于热钾碱液脱碳工艺,随着添加的活化剂的不同,改良热钾碱法又可分为:本菲尔法(Benfield process)、复合催化法、空间位阻胺法和氨基乙酸法。其中本菲尔工艺在工业得到的广泛地应用,为了降低消耗、提高装置的效率,经过不断革新、改造后,本菲尔法新工艺主要为低能耗本菲尔工艺和变压本菲尔工艺。

本章讨论了在旋转填充床中分别使用碳酸钾( $K_2CO_3$ )和哌嗪(PZ)、碳酸钾( $K_2CO_3$ )和乙醇胺(MEA)、碳酸钾( $K_2CO_3$ )和二乙醇胺(DEA)这三种混合溶液脱除混合气体中30%vol $CO_2$ 的效果。主要研究了温度、气体流量、液体流量对 $CO_2$ 脱除率的影响,以及计算了旋转床的传质单元高度(HTU)。

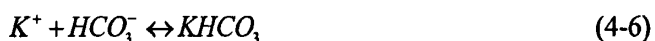
### 5.1 碳酸钾水溶液和二氧化碳反应的原理

碳酸钾水溶液吸收二氧化碳的过程为:气相中的二氧化碳扩散到溶液界面;二氧化碳溶解于界面的溶液中;溶解的二氧化碳在界面中与碳酸钾溶液反应;反应产物向液相主体扩散;反应过程如下:

总反应方程式为:



其中总反应又可以分为下面几步:



当少量的醇胺活化剂加入碳酸钾溶液中,吸收 $CO_2$ 的反应速率能够明显加快;这是因为醇胺活化剂与碳酸钾溶液反应生成的氨基甲酸盐,它是一种两性离子且可以 $OH^-$ 反应,再生出醇胺活化剂。

### 5.2 温度对碳酸钾醇胺水溶液吸收脱除二氧化碳的影响

实验操作参数:转速 600rpm,压力 0.1Mpa,总气体流量  $1m^3 \cdot h^{-1}$ ,液体流量  $2 \sim 10L \cdot h^{-1}$ 。温度范围:  $30 \sim 70^\circ C$ 。图 4-1、4-2、4-3 为  $0.7mol \cdot L^{-1}K_2CO_3 + 0.3mol \cdot L^{-1}PZ$ 、

$0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$  三种溶液中，旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随温度变化的曲线。

对比图 4-1、4-2、4-3 可以看出，在使用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液吸收  $\text{CO}_2$  的实验中，PZ 的活化作用明显好于 MEA 和 DEA，说明 PZ 溶剂是一种效果明显的活化剂。由图 4-2、4-3 可以发现，MEA、DEA 作为活化剂，两者之间的差距并不明显，主要因为这个两个醇胺溶剂本身与  $\text{CO}_2$  的反应速率就比较慢，而且受到吸收容量的限制，即 MEA、DEA 作为活化剂的吸收效果没有 PZ 明显。

观察图 4-1 可以发现，当吸收液温度为  $70^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}_2$  的脱除率明显下降，而对比 4-2、4-3 图，同样温度下， $\text{CO}_2$  的脱除基本没有变化。说明  $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{PZ}$  混合溶液不适于高温下脱除  $\text{CO}_2$ ，这是由于高温下，其混合溶液易挥发，且平衡反应为放热，温度升高，不利于平衡移动；而对于  $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{MEA}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{DEA}$  混合溶液，温度升高反应速率的加快，与上述不利因素相互抵制，趋于稳定。

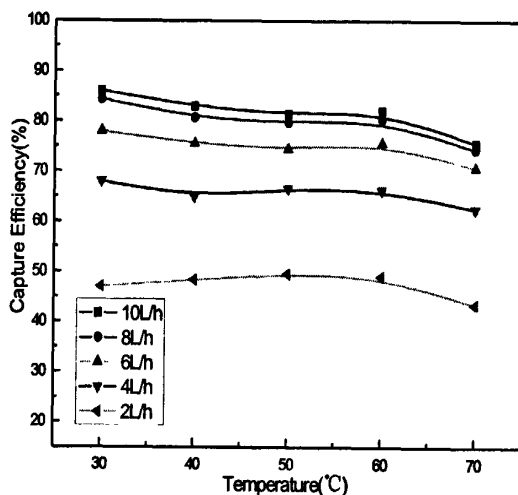


图 4-1 温度对脱除率的影响

Fig. 4-1 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

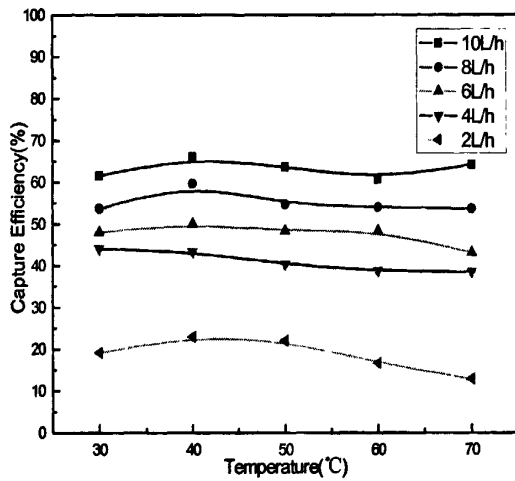


图 4-2 温度对脱除率的影响

Fig. 4-2 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}$  solution

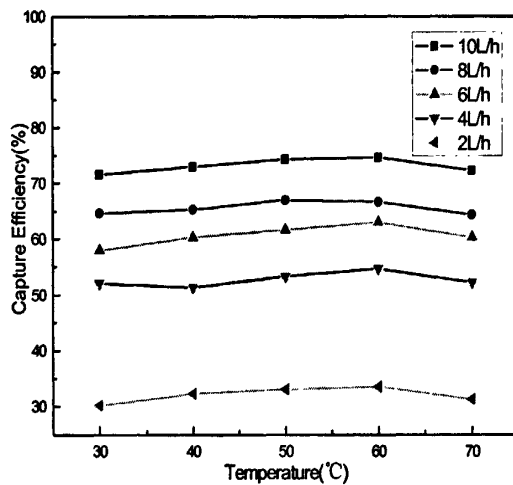


图 4-3 温度对脱除率的影响

Fig. 4-3 Dependence of the capture efficiency on temperature for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$  solution

### 5.3 气体流量对碳酸钾醇胺水溶液吸收脱除二氧化碳的影响

实验操作参数：转速 600rpm，压力 0.1Mpa，温度 30°C，液体流量 2~10L·h<sup>-1</sup>。  
 总气体流量范围：0.5~2.5m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。图 4-1、4-2、4-3 为  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$^1\text{PZ}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$  三种溶液中，旋转填充床内  $\text{CO}_2$  脱除率随气体流量变化的曲线。

从图 4-4、4-5、4-6 看出，随着碳酸钾醇胺水溶液的气体流量的增加， $\text{CO}_2$  的脱除率显著下降，并且气体流量对脱除率的影响远大于液体流量对其的影响。由于气体流量过大，气液接触时间变短，而  $\text{K}_2\text{CO}_3$  与  $\text{CO}_2$  的反应速率较慢，所以旋转床中使用碳酸钾醇胺水溶液脱除二氧化碳，应选取合适的气体流量。

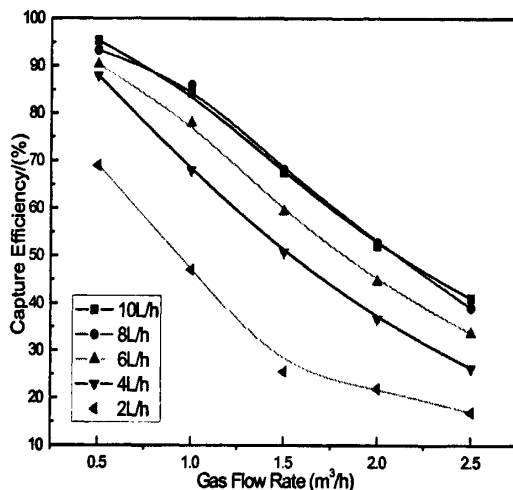


图 4-4 气体流量对脱除率的影响

Fig. 4-4 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$  solution

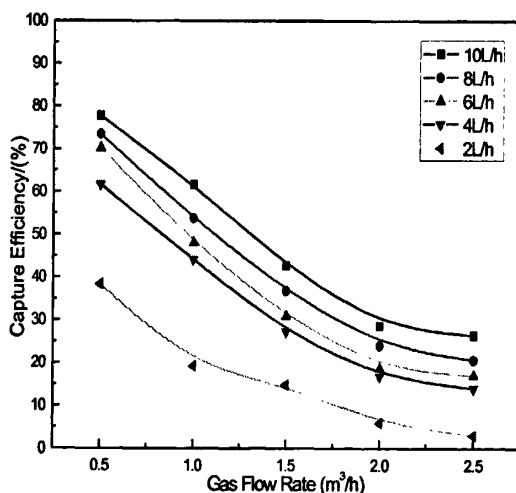


图 4-5 气体流量对脱除率的影响

Fig. 4-5 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}$  solution

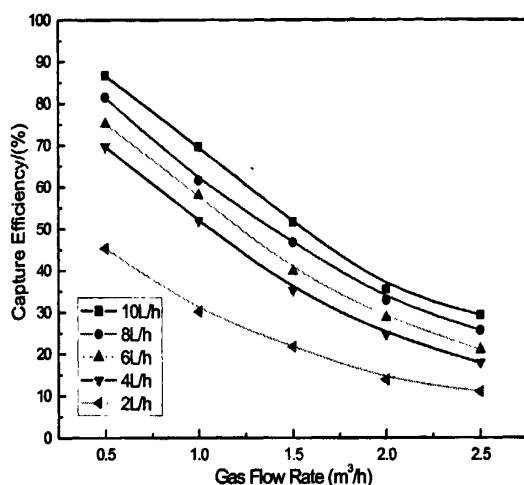


图 4-6 气体流量对脱除率的影响

Fig. 4-6 Dependence of the capture efficiency on gas flow rate for the  $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$  solution

#### 5.4 碳酸钾醇胺水溶液中旋转填充床传质单元高度的对比

这节对比了在旋转填充床中使用以下三种溶液： $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{PZ}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MEA}$ 、 $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CO}_3+0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{DEA}$ ，传质单元高度的大小。操作条件：转速 600rpm，压力 0.1Mpa，温度  $30^\circ\text{C}$ ，液体流量  $2\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。总气体流量范围： $0.5\sim 2.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。分别绘制出传质单元高度与气体流量的关系，如图 4-7 所示。

由图 4-7 看出，传质单元高度(HTU)随着气体流量的增加而增加，当气体流量大于  $1.5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  时，传质单元高度的变化并不明显，此时，相对应的  $\text{CO}_2$  的脱除率也较低，因为气体流量增加，气液停留时间变短，传质效果并不理想，造成大量气体位于吸收液接触就被排出旋转床。另一方面，三种混合吸收液中传质单元高度都小于 2cm，远低于传统填料塔的传质单元高度。其中  $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{PZ}$  混合溶液中的传质单元高度低于其他两个体系，所以， $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{PZ}$  混合溶液更有利于脱除高浓度二氧化碳。



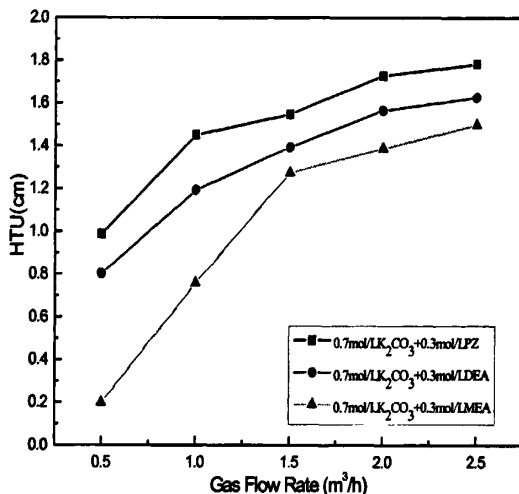


图 4-7 气体流量对传质单元高度的影响

Fig. 4-7 Dependence of the height transfer unit on gas flow rate for  $K_2CO_3$  and its mixtures

## 5.5 本章小结

由本章研究得出以下结论：

1. 碳酸钾醇胺水溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 脱除率随着气体流量的增加而降低，随着液体流量的增加而增加，但是温度对其影响并不明显。

2. 旋转填充床中，在相同条件下，碳酸钾醇胺混合溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 脱除效果各有不同，其中  $K_2CO_3+PZ > K_2CO_3+DEA > K_2CO_3+MEA$ 。

3. 旋转填充床的传质单元高度随着气体流量的增加而增加。对比不同碳酸钾醇胺混合溶液，发现旋转填充床的传质单元高度有所差别：其中  $K_2CO_3+PZ < K_2CO_3+DEA < K_2CO_3+MEA$ 。所以  $K_2CO_3+PZ$  混合溶液更有利于吸收 30%volCO<sub>2</sub>。

## 第六章 结论与建议

### 6.1 结论

本论文通过使用逆流旋转填充床为脱除装置,研究在超重力环境下单一醇胺水溶液、哌嗪混合醇胺水溶液以及碳酸钾醇胺混合水溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 脱除效果的影响,相比于对浓度小于 10%volCO<sub>2</sub> 脱除效果,得到以下建设性结论:

1. 研究了 MEA、DEA、MDEA 等醇胺溶液脱除 30%volCO<sub>2</sub> 的效果,考察了转速、温度、浓度、液体流量、气体流量等参数对脱除率的影响规律;实验表明: : 转速在 800~1000rpm 时,CO<sub>2</sub> 的脱除效果最优;脱除率还随着液体流量的增加而提高,随着气体流量的增加而降低;但温度对脱除率的影响并不显著。

2. 考察了哌嗪(PZ)与醇胺混合溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 的效果,发现 MEA+PZ、DEA+PZ 混合溶液明显优于 MDEA+PZ 混合溶液,而旋转填充床的传质单元高度  $DEA+PZ < MEA+PZ < MDEA+PZ$ , 因此 DEA+PZ 混合溶液更有利于吸收 30%volCO<sub>2</sub>。

3. 考察了碳酸钾与醇胺混合溶液对 30%volCO<sub>2</sub> 的效果,发现  $K_2CO_3+PZ > K_2CO_3+DEA > K_2CO_3+MEA$ , 而旋转填充床的传质单元高度  $K_2CO_3+PZ < K_2CO_3+DEA < K_2CO_3+MEA$ , 所以  $K_2CO_3+PZ$  混合溶液更有利于吸收 30%volCO<sub>2</sub>。

### 6.2 建议

为以后的研究提出以下建议:

1. 本实验中压力为常压,可以在一步工作中考察不同压力对 30%volCO<sub>2</sub> 脱除率的影响;其次,本文中 CO<sub>2</sub> 的体积含量定为 30%,下一步实验中可以考虑增大 CO<sub>2</sub> 的体积含量,考察各因素对脱除率的影响。

2. 本文中的吸收剂较为单一,下一步实验中可以研究 AEEA(羟基乙二胺),AMP(2-氨基-2-甲基-1-丙醇)等多种吸收剂脱除高浓度二氧化碳。

3. 对于高浓度二氧化碳本文只考察了对它的吸收,由于二氧化碳还是一种重要的资源,所以,下一步工作可以研究以上混合溶液吸收高浓度二氧化碳后富液的解吸。



## 参考文献

- [1] 郑楚光等. 温室效应及其控制对策[M]. 北京: 中国电力出版社, 2001.
- [2] 费维杨, 艾宁, 陈建. 温室气体 CO<sub>2</sub> 的捕集和分离—分离技术面临的挑战与机遇[J]. 化工进展, 2005, (24)1, 1-4
- [3] 李新春, 孙永斌. 二氧化碳捕集现状和展望[J]. 能源技术经济, 2010, (22)4, 21-26
- [4] Niall MacDowell, Nick Florin, Antoine Buchard, Jason Hallett, Amparo Galindo, George Jackson, Claire S. Adjiman, Charlotte K. Williams, Nilay Shah and Paul Fennell. An overview of CO<sub>2</sub> captures technologies [J]. Energy Environ. Sci., 2010, 3:1645-1669
- [5] Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Rajender Gupta, Rachid B Slimane, Alan E Blandand Ian Wright. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review [J]. Journal of Environmental Sciences. 2008. 20(1). 14-27
- [6] Ramshaw C. Mallism R H. European. Patent 0002568 [P]. 1979
- [7] Ramshaw C. Mallism R H. USA. Patent 4283255[P]. 1981
- [8] Mohr R J. The role HIGEE Technology in Gas Processing. Gas Processing Association meeting[R]. Dallas. USA. 1985
- [9] 王玉红, 郭锴, 陈建峰, 郑冲. 超重力技术及其应用[J]. 金属矿山. 1999, 274(4): 25-29
- [10] 王俊芳. 超重力法强化 O<sub>3</sub> 耦合 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理苯酚废水[D]. 北京: 北京化工大学, 2010
- [11] 王玉红, 陈建峰. 超重力反应结晶法制备纳米碳酸钙颗粒研究[J]. 粉体技术. 1998. 4(4): 5-11
- [12] 刘骥, 郑冲. 碳酸锶纳米粉体的制备研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(6): 3-4
- [13] 肖世新, 陈建铭, 郭锴, 陈建峰, 郭奋. 反应沉淀法制备碳酸钡纳米粉体的研究[J]. 无机盐工业. 2001, 35(5): 11-13
- [14] Chen J F, Shao L, Guo F. Synthesis of nano-fibers of aluminum hydroxide in novel rotating packed bed reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 569-575
- [15] 周敏毅, 陈建峰, 刘晓林. 重结晶法制备微粉布洛芬的初步探索 [J]. 化工进展, 2003, 22(5): 524 -527
- [16] 马静, 王玉红, 王丹梅等. 旋转填充床中反溶剂重结晶法制备超细硫酸沙丁胺醇实验研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 74-77
- [17] 潘朝群, 邓先和. 双碱法多级雾化超重力旋转床烟气脱硫研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 88-90
- [18] 张艳辉, 柳来栓, 刘有智. 超重力旋转床用于烟气除尘的实验研究[J]. 环境工程, 2003, 21(6): 42-44
- [19] 万冬梅. 超重力技术用于工业尾气脱硫化学吸收过程的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 1995
- [20] 张健. 旋转床超重力场分离气溶胶的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 1994
- [21] 张海峰. 旋转床除尘技术的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 1996
- [22] 张艳辉. 超重力旋转床用于烟气除尘的实验研究[J]. 环境工程, 2003, 21(6): 42 - 58
- [23] 李巧英. 超重力处理对三种豆类生理生化机理影响的研究[D]. 太谷: 山西农业大学, 2004
- [24] 杨美红, 郭春绒, 王金胜. 超重力处理及盐胁迫对绿豆幼苗生理生化指标的影响研究[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(2): 108-109
- [25] 杨美红, 郭春绒, 董宽虎等. 超重力处理对苜蓿幼苗抗盐性的影响[J]. 中国农学通报, 2005, 21(11): 16-18
- [26] 周绪美, 郭锴, 王玉红, 冯元鼎, 郑冲, 单永年, 张希俭, 周秋柱. 超重力场技术用于油田注水脱氧的工业研究[J]. 石油化工, 1994, 23(12): 807-812
- [27] Short H. New mass-transfer find is a matter of gravity [J]. The Chemical Engineer. 1983. 2: 13-14
- [28] Matin C. M Martelli. Preliminary Distillation Mass Transfer and Pressure Drop Results Using a Pilot Plant Scale High Gravity Contacting Unit. AIChE Spring National Meeting, New Orleans, LA, USA, 1992

- [29] Haw J K. Mass Transfer of Centrifugally Enhanced Polymer Devolatilization by Using Foam Metal Bed [D]. USA: Case Western Reserve University, 1995
- [30] Fowler R, Khans A S. VOC Removal with a Rotary Air Stripper [C]. AIChE Annual Meeting, 1987, 11: 15-17
- [31] Lower R, Gerdes K F, Nygaard H F. A Commercial Scale Demonstration of HIGEE for Bulk CO<sub>2</sub> Removal and Gas Dehydration [C]. 21st Annual Offshore Technology Conference. Houston, Texas, USA, 1989, 5: 1-4
- [32] 曾群英, 关伟宏, 王亚丽, 李文鹏, 李影辉. 二氧化碳分离回收技术及应用前景[J]. 化工科技市场, 2008. (31)6: 12-16
- [33] Meisen A, Shuai X. Research and Development Issued in CO<sub>2</sub> Capture Energy conversion and Management science Vol. 38 pp 37-42, 1997 PII S0196-8904(96)00242-7. 1997
- [34] Thambimuthu K V. et al. CO<sub>2</sub> Capture and Reuse CANMET Energy Technology Centre, Natural Resources Canada IEA Greenhouse Gas R&D. 2002
- [35] Douglas Aaron, Costas Tsouris. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A review [J]. Separation Science and Technology. 2005. (40)1: 321-348
- [36] Astarita G, Savage D M A. Gas treating with chemical solvents. John-Wiley and Sons :New York, 1983
- [37] 徐正斌, 颜映青. 二氧化碳脱除工艺的优选[J]. 国外油田工程. 2003. (19)1: 32-35
- [38] 宋微. 有机胺二氧化碳吸收剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010
- [39] 谭大志. 溶液法富集 CO<sub>2</sub> 的基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005
- [40] Pei-Cheng Luo, Zhi-Bing Zhang, Zhen Jiao, et al. Investigation in the design of a CO<sub>2</sub> cleaner system by using aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine [J]. Ind Eng Chem. Res, 2003, 42: 4861-4866
- [41] Aroonwilas A, Veawab A. Characterization and compares on of the CO<sub>2</sub> absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column [J]. Ind Eng Chem. Res, 2004, 43: 2228-2237
- [42] 钟战铁. 有机胺溶液吸收二氧化碳基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002
- [43] Laddha S S, Danckwerts P V. Reaction of carbon dioxide with ethanolamines Kinetics from gas-absorption [J]. Chem. Eng. Sci. 1981, 36: 479-482
- [44] Kohl A L, Nielsen R B. Gas purification; the d; Gulf; Houston, TX, 1997
- [45] Yu W C, Astarita G. Selective absorption of hydrogen sulphide in tertiary amine solutions [J]. Chem. Eng. Sci. 1987, 42: 419-424
- [46] Sartori G, Savage D W. Sterically hindered amines for carbon dioxide removal from gases [J]. Ind. Eng. Chem. Fund. 1983, 22: 239-249
- [47] Bishnoi S, Rochelle G T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility [J]. Chem. Eng. Sci. 2000, 55: 5531-5543
- [48] Chankracarty A K, Astarita, G, Bischoff K B. Carbon dioxide absorption in aqueous solutions of hindered amines [J]. Chem. Eng. Sci. 1986, 41: 997-1003
- [49] Appl M, Wagner U, Henrici H j, Kuessner K, Voldamer K, Fuerest E. Removal of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S and/or COS from gas containing these constituents [P]. U.S Patent. 4.336.233, 1982
- [50] 查像浩, 刘宗耀. 化学循环燃烧工艺中载氧体的研究进展[J]. 四川环境. 2006. (25)5: 65-69
- [51] 易飞. 超重力技术脱除二氧化碳的实验和模拟研究. 北京: 北京化工大学. 2009
- [52] 王波. 几种脱碳方法的分析比较[J]. 化肥设计. 2007. (45)2: 34-37
- [53] 姜鹏. 醇胺法脱碳工艺模拟与装置运行研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009
- [54] 郎剑峤. 二氧化碳吸收与电化学检测研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2007
- [55] Bobrova L N, Slavinskaya E M, Noskov A S, Matros Y S. Unsteady-state Performance of NO<sub>x</sub> catalytic reduction by NH<sub>3</sub> [J]. React Kinet. Catal Lett. 1988, 37: 267-272

- [56] 朱何涛. 脱碳系统生产中存在的问题及改进[J]. 化肥设计, 2000. 3:43-45
- [57] 徐国文, 张成芳. CO<sub>2</sub> 在 MDFA 水溶液中的溶解度测定及其数学模型[J]. 化工学报. 1993. (44)6: 677-684
- [58] 林明鸿. NHD 气体净化技术理论与实践(上)[J]. 化肥工业. 2007. (27)4: 17-21
- [59] 林明鸿. NHD 气体净化技术理论与实践(下)[J]. 化肥工业. 2007. (27)5: 33-35
- [60] 亢万忠, 唐宏青. 低温甲醇洗工艺技术现状及发展[J]. 大氮肥. 1999. (22)4: 259-262
- [61] Dirk Neumann, Gotz Vester. Catalytic partial oxidation of methane in a high-temperature reverse-flow reactor [J]. AIChE, 2005,51(1): 210-223
- [62] 刘建, 张述伟, 孙道青. 低温甲醇法净化天然气工艺流程图的研究[J]. 天然气化工. 2007. (32)5. 48-50
- [63] 颜廷昭. 用甲醇进行气体净化[J]. 天然气与石油. 1999. (17)1: 17-22
- [64] 南京化学工业公司, 吉林化学工业公司, 大连化学工业公司合编. 合成氨厂的工艺与操作[M]. 化学工业出版社. 1965
- [65] 高涵, 郭亚平, 褚联峰, 郭亚军. 醇胺法吸收二氧化碳在填料塔中的应用[J]. 过程工程报. 2010. (10)6: 1091-1097
- [66] 骆培成, 焦真, 张志炳. 填料塔中碳酸钾/哌嗪混合吸收液脱除 CO<sub>2</sub> 的体积传质系数[J]. 化工学报. 2005. (56)1: 54-57
- [67] 王绍贵. 二氧化碳脱除工艺及其发展趋势[J]. 沪天化科技. 2000.2: 100-104
- [68] 张尔荣, 胡亮, 施亚军. 改良型湿壁塔用于化学吸收的研究 - 热钾碱液与催化热钾碱液吸收 CO<sub>2</sub> 的速率系数测定[J]. 华东化工学院学报. 1987(2): 45-49
- [69] 盖群英, 白玉洁, 杨春基, 杜海, 关伟宏. 超重力法脱除变换气体中的 CO<sub>2</sub> 的实验研究及应用前景[J]. 天然气化工. 2010. (35)1.:23-25
- [70] 孙宝昌. 超重力环境下水耦合吸收 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的研究. 北京: 北京化工大学, 2009
- [71] Lin C C, Liu W T, Tan C S. Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2003. 42: 2381-2386
- [72] Tan C S, Chen J S. Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed [J]. Sep. Purify. Technology. 2006. 49: 174-180
- [73] Cheng H H, Tan C S. Reduction of CO<sub>2</sub> concentration in a zinc/air battery by absorption in a rotating packed bed [J]. Power Sources. 2006. 162: 1431-1436
- [74] Jassim M S, Rochelle D, Eimer D, Ramshaw C. Carbon dioxide absorption and desorption in aqueous monoethanolamine solutions in a rotating packed bed [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2007.46: 2823-2833
- [75] Pinsent B R W, Pearson L, Roughton F W J. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions[J]. Trans. Faraday Soc. 1956, 52: 1512-1520
- [76] Hikita.H. Ishikawa.H, Uku K, Murakami T. Diffusivities of mono-, di, and triethanolamines in aqueous solutions [J]. Chem. Eng. Data. 1980, 25: 324-325
- [77] Donaldson T L, Nguyen Y N. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes [J]. Ind. Eng. Chem. Fund. 1980, 19: 260-266
- [78] Ersteeg G G, Van Swaaij W P M. On the kinetics between carbon dioxide and alkanolamines both in aqueous and nonaqueous solutions- I Primary and secondary amines [J]. Chem. Eng. Sci. 1988b, 43: 573-585
- [79] Bishnoi S, Rochelle G, T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility [J]. Chem. Eng. Sci. 2000, 55: 5531-5543
- [80] Tseng P C, Savage D W. Carbon Dioxide Absorption into Promoted Carbonate Solution [J]. AIChE Journal, 1988, 34(6): 922-93



## 致 谢

本课题的研究工作和论文的撰写是在北京化工大学超重力中心邵磊教授的悉心指导下完成的。整个毕业设计过程中，邵老师都给予了极大的帮助。邵老师对学生严格要求的作风，渊博的知识和严谨缜密的治学态度让我受益匪浅，在我以后的学习、科研中，起到很大的推动作用。在此，向邵老师致以崇高的敬意和诚挚的感谢！

在实验过程中，我还得到了孙宝昌、曾泽泉师兄以及周海军的帮助。没有他们的帮助，我的实验不可能顺利完成，在这里郑重地向他们说声谢谢！同时感谢实验室的同学们，感谢他们为实验室营造了浓厚的学术氛围，对我在实验过程中的一些问题提供了力所能及的帮助。

在此，我还要感谢我的父母：是他们在身后一直默默地支持我、鼓励我为完成人生的梦想而不断地努力前进；没有他们经济上和物质上的支持，我不可能顺利完成学业。

研究生生活即将结束，谨以此论文感谢所有曾经帮助过我的人，我会尽最大努力，以优异的成绩回报他们。同时，向审阅本论文的各位老师和在座的各位老师及同学表示衷心地感谢。





## 作者和导师简介

导师：邵磊教授

性别：男

出生年月日：1968年10月16日

民族：汉

出生地：湖北大冶人

学位：博士

职称：教授

学历：博士后

工作经历：

1990.07-1996.08, 武汉钢铁公司大冶铁矿, 选矿车间调度、技术员、生产段长

2000.12-2002.12, 北京化工大学化学工程与技术博士后流动站, 博士后

2002.12-2003.09, 北京化工大学化工学院, 讲师

2003.10-2005.09, 北京化工大学化工学院, 副教授

期间：2004.03-2004.09, 美国新奥尔良大学(Univ. New Orleans), 访问学者

2005.10-现在, 北京化工大学化工学院, 教授

2006.07-现在, 北京化工大学化工学院, 博士生导师

2006.11-2007.11, 美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory), 访问学者

2005.01-现在, 北京化工大学, 教育部超重力工程研究中心, 副主任 期间：

2005.08-2006.10, 北京化工大学中新国际纳米技术工程研究中心研发经理(兼)

著作与成就：

1. Shao L, Caruntu D, Chen J F, O'Connor C J, Zhou W L. Fabrication of magnetic hollow silica nanospheres for bio-applications. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 10Q9082.

2. Shao L, Zhou Y, Chen J F, Wu W, Lu S C. Buffer behavior of brucite in removing copper from acidic solution. *Minerals Engineering*, 2005, 18: 639-6413.

3. Shao L, Yu Y X, Bian S G, Chen J F, Li X G. Synthesis of nanosized Y-type TiOPc by a high gravity method. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(16): 4373-43744.

4. Shao L, Fu J, Zhou Y, Chen J F, Lu S C. Lead removal from aqueous solution by employing natural brucite. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2004, 11(5):394-3975.

5. Ding H M, Shao L, Liu R J, Xiao Q G, Chen J F. Silica Nanotubes for Lysozyme Immobilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(1):102-1066.

6. Chen J F, Ding H M, Wang J X, Shao L. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application. *Biomaterials*, 2004, 25(4): 723-7277.

7. Chen J F, Shao L, Guo F, Wang X M. Synthesis of Nano-Fibers of Aluminum Hydroxide in Novel Rotating Packed Bed Reactor. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58: 569-575

8. Chen J F, Shao L, Zhang C G, Chen J M, Chu G W. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a rotating packed bed reactor. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(6): 437-4399.

9. Chen J F, Shao L. Mass production of nanoparticles by High Gravity Reactive Precipitation Technology with low cost. *China Particuology*, 2003, 1(2): 64-69

联系方式: 电话: 010-64421706; 传真: 010-64434784; 电子信箱:  
shaol@mail.buct.edu.cn

作者: 李瑜辉

性别: 男

出生年月日: 1986年05月08日

民族: 汉

出生地: 河北省邢台市

学位: 硕士

职称: 学生

学历: 研究生

工作经历: 无

联系方式: muyuhahaa@163.com