

沼 气 中 CO₂ 化学吸收传质性能分析与传质系数建模

晏水平^{1,2} 余 歌^{1,2} 浦吉成^{1,2} 周洪亮^{1,2} 贺清尧^{1,2} 王 明^{1,2}

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 以气相总体积传质系数为指标,在乱堆鲍尔环填料吸收塔内研究了乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)和哌嗪(PZ)4种典型吸收剂对模拟沼气中CO₂的吸收传质性能,考察了吸收剂浓度、吸收剂温度、吸收剂体积流量、CO₂负荷、气体流量与CO₂分压的影响,并建立了MEA、DEA和PZ的气相总体积传质系数的计算经验模型。结果表明,相同吸收剂浓度条件下,PZ具有最优的CO₂传质性能,MEA和DEA次之,TEA最差。随着吸收剂浓度的增加,除TEA外,其他3种吸收剂的气相总体积传质系数均大幅增加,填料塔出口CO₂体积分数大幅下降,且MEA在3.27 mol/L时可获得最高的气相总体积传质系数(1.37 kmol/(m³·h·kPa));提升吸收剂体积流量、吸收剂温度、气体流量及降低吸收剂初始CO₂负荷均可有效增加吸收剂的气相总体积传质系数,但CO₂分压变化对气相总体积传质系数影响不显著。最后,建立了MEA、DEA和PZ吸收剂的气相总体积传质系数的计算经验公式,且气相总体积传质系数的试验值与计算值之间的绝对平均误差均小于14%。

关键词: 沼气提纯; CO₂吸收; 性能分析; 传质系数; 数学模型

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)07-0311-08

Mass Transfer Performance and Modeling of CO₂ Chemical Absorption from Simulated Biogas

YAN Shuiping^{1,2} YU Ge^{1,2} PU Jicheng^{1,2} ZHOU Hongliang^{1,2} HE Qingyao^{1,2} WANG Ming^{1,2}

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one of the robust CO₂ separation technologies, CO₂ chemical absorption method can fully meet the requirement of CO₂ capture from biogas, which is deserved to pay more attention. In a chemical absorption process, CO₂ absorption always happens in a packed column called CO₂ absorber, and therefore the mass transfer performance of CO₂ absorption into absorbent is of importance for the design of absorber. However, the study on CO₂ mass transfer characteristics and correlations in a packed column under the biogas circumstance is relatively rare. Therefore, the mass transfer performance of CO₂ absorption into monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and piperazine (PZ) from the simulated biogas was investigated in a random pall ring packed column in terms of the overall gas phase volumetric mass transfer coefficient ($K_G a_v$). Additionally, the effects of the key operation parameters, including absorbent concentration, temperature, liquid flow rate, CO₂ loading, gas flow rate and CO₂ partial pressure in gas on $K_G a_v$ values were experimented. Based on these influences, the empirical correlations of the operation parameters on $K_G a_v$ for MEA, DEA and PZ were erected. Results showed that PZ possessed the best CO₂ mass transfer performance under the same conditions, followed by MEA, DEA and TEA. With the increase of absorbent concentration, $K_G a_v$ values of MEA, DEA and PZ were risen greatly. Accordingly, CO₂ volumetric fractions in the gas exiting the absorber decrease gigantically. If CO₂ volumetric fraction of the outlet gas less than 1% was targeted, the concentrations of MEA, DEA and PZ should be increased to 1.38 mol/L, 1.43 mol/L and 0.88 mol/L, respectively. However, the $K_G a_v$ value of TEA was dropped slightly due to the increase of solvent viscosity. Among all the absorbents, MEA achieved the highest $K_G a_v$ value with about 1.37 kmol/(m³·h·kPa) at 3.27 mol/L. In addition, $K_G a_v$ values of all the absorbents tested were increased with the increase of

收稿日期: 2017-11-24 修回日期: 2017-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51676080)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2015PY077)

作者简介: 晏水平(1980—),男,教授,博士生导师,主要从事沼气高值化利用及气体CO₂分离研究,E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

liquid flow rate, liquid temperature and gas flow rate. However, the initial CO_2 loading of absorbent had a negative impact on $K_G a_v$. It should be noted that the influence of CO_2 partial pressure in gas on $K_G a_v$ was not significant. Furthermore, the simplified empirical correlations for $K_G a_v$ as a function of the key operation parameters were proposed for MEA, DEA and PZ, and most of the calculated $K_G a_v$ values were in agreement with the experimental data with an absolute average deviation less than 14%. According to the individual degree of operation parameters on $K_G a_v$, the rank order was liquid temperature, liquid flow rate, active MEA concentration and gas flow rate for MEA case. As for DEA, active DEA concentration was the most important, followed by liquid flow rate, gas flow rate and liquid temperature. And for PZ, the most important factor was the active PZ concentration, followed by liquid temperature, liquid flow rate and gas flow rate.

Key words: biogas upgrading; CO_2 absorption; performance analysis; mass transfer coefficient; mathematical model

0 引言

生物天然气的大规模利用不仅可缓解我国天然气的供需矛盾,还能实现能源利用过程中 CO_2 的近零排放^[1-2]。同时,如果能将生物天然气生产过程中的 CO_2 进行储存固定,还可实现 CO_2 净负排放^[3],利于减小全球气温升幅^[4]。生物天然气生产的关键之一在于沼气中 CO_2 的高效低成本分离。众多沼气 CO_2 分离技术^[5-8], CO_2 化学吸收法具有技术成熟、操作简便、 CO_2 吸收效率高、净化气中目标气纯度高及目标气损失可忽略等综合优势,受到了广泛重视^[9]。在沼气 CO_2 化学吸收设备中, CO_2 吸收塔是最重要的设备之一,其投资可占系统总设备投资的 50% 以上^[10]。吸收塔的投资与塔直径和填料高度有关,这些参数主要由 CO_2 从气相向液相的传质系数决定。因此,有必要掌握吸收塔内吸收剂对沼气中 CO_2 的吸收传质特性,探究关键参数对传质系数的影响规律,从而建立传质系数的计算公式。目前,国内外研究者在沼气 CO_2 化学吸收方面的研究主要集中于各类吸收剂对沼气 CO_2 的吸收性能与操作参数对传质特性的影响规律等方面^[11-15],很少有研究者关注沼气氛围下 CO_2 传质系数计算公式的构建。在 CO_2 传质系数经验公式构建方面,研究者针对的均是烟气条件^[16-17], CO_2 分压低,且大多研究均忽略了气相参数的影响,但对于高 CO_2 分压的沼气而言,烟气条件下建立的经验公式适用性尚未确定。

基于此,本文在沼气 CO_2 化学吸收试验系统中首先研究乙醇胺 (Monoethanolamine, MEA)、二乙醇胺 (Diethanolamine, DEA)、三乙醇胺 (Triethanolamine, TEA) 和哌嗪 (Piperazine, PZ) 等 4 种吸收剂的沼气 CO_2 吸收传质特性,考察吸收剂浓度、吸收剂温度、 CO_2 负荷、吸收剂体积流量、沼气 CO_2 分压和气体流量等参数对传质系数的影响,然后构建传质系数的数学模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选择分析纯级别的 MEA、DEA、TEA 和 PZ 与蒸馏水混合配制成吸收剂溶液。其中,MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 5% ~ 20%, PZ 质量分数为 2% ~ 8%。MEA、DEA 和 TEA 购置于上海凌峰化学试剂有限公司,纯度分别为 99.89%、99.99% 和 99.99%。PZ 购置于国药集团化学试剂有限公司,纯度为 99.69%。

由于 CH_4 和 N_2 均不与吸收剂发生化学反应,且在水中的溶解度均非常低,同时为避免出现安全事故,试验采用 N_2 替代 CH_4 与 CO_2 混合组成模拟沼气。 CO_2 和 N_2 钢瓶气购置于武钢氧气气瓶检验厂东新分部,纯度均在 99% 以上。模拟沼气气体流量范围为 17.76 ~ 44.40 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对应为 0.5 ~ 1.25 m^3/h 。

1.2 试验系统

模拟沼气中 CO_2 填料塔吸收试验系统如图 1 所示。其中,填料塔尺寸及系统操作参数如表 1 所示。试验中, CO_2 和 N_2 经质量流量计 (CO_2 , D07-19 型; N_2 , D07-7B 型; 北京七星华创电子股份有限公司) 调节流量后在气体混合箱中充分混合, 然后从吸收塔底部进入吸收塔向上运动。在贫液罐内被加热到合适温度后的贫液由隔膜泵 (KD06/0.6 型, 浙江力高泵业科技有限公司) 泵送到吸收塔上部, 并从喷头雾化后喷出, 充分浸润填料后沿填料向下运动, 与向上运动的沼气形成逆向接触。吸收了 CO_2 后的吸收剂溶液从塔底排入富液罐, 净化后的气体则从塔顶排出, 经过干燥后由沼气分析仪测试 CO_2 体积分数 (Gas-board 3200L 型红外沼气分析仪, 武汉四方光电科技有限公司)。

每次试验前, 均采用“先稀酸、后蒸馏水”的方式对填料塔及液相管道进行洗涤, 消除上次试验的影响。每次试验先运行 15 min, 待系统稳定后再进行气相采样分析, 且采样 3 次以上, 每次至少间隔 2 min。

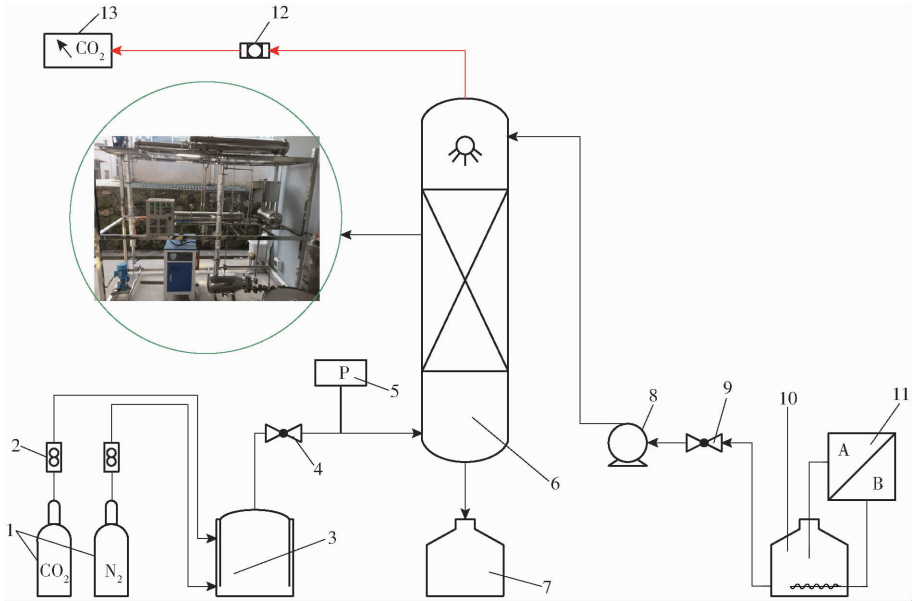


图 1 模拟沼气中 CO₂ 填料塔吸收试验系统

Fig. 1 Experimental setup of CO₂ absorption from simulated biogas in a random packed column

1. CO₂、N₂ 钢瓶气 2. 质量流量计 3. 气体混合箱 4、9. 阀门 5. 压力表 6. 填料吸收塔 7. 富液罐 8. 隔膜泵 10. 贫液罐 11. 温控仪 12. 气体干燥器 13. 红外沼气分析仪

表 1 填料塔关键尺寸及试验系统操作参数

Tab.1 Key sizes and operation conditions of packed column

特性参数		数值
塔	内径/mm	40
	总高/m	2.0
	填料高度/m	1.5
不锈钢鲍尔环填料	尺寸/(mm×mm×mm)	Φ6×6×0.3
	比表面积/(m ² ·m ⁻³)	273
	空隙率	0.914
操作参数	吸收剂浓度 C/(mol·L ⁻¹)	0.82~3.27(MEA);0.48~1.90(DEA);0.34~1.34(TEA);0.23~0.93(PZ)
	吸收剂体积流量 q _l /(m ³ ·(m ² ·h) ⁻¹)	9.55~23.87
	吸收剂温度 T _L /℃	20~50
	初始 CO ₂ 负荷 α ₀ /(mol·mol ⁻¹)	0~0.3(MEA、DEA、TEA);0~0.7(PZ)
	气体流量 q _G /(kmol·(m ² ·h) ⁻¹)	17.76~44.40
	CO ₂ 分压 p _{CO₂} /kPa	24~60
	气体总压 p/kPa	120
	气体温度 T _G /℃	25±1

1.3 数据分析方法

填料塔吸收过程中,气液间的接触面积 a_v 并不为定值,因而较难计算出气相总传质系数 (K_G),故一般选择 CO₂ 吸收过程中气相总容积传质系数 ($K_G a_v$, kmol/(m³·h·kPa)) 作为主要指标来表征吸收剂对 CO₂ 的吸收传质性能。 $K_G a_v$ 计算公式为^[8,18]

$$K_G a_v = \frac{q_l}{p(y_{CO_2,G} - y_{CO_2,G}^*)} \frac{dY_{CO_2,G}}{dH} = \frac{q_l (Y_{CO_2,G,in} - Y_{CO_2,G,out})}{pH} \cdot \frac{\ln \frac{y_{CO_2,G,in} - y_{CO_2,G,in}^*}{y_{CO_2,G,out} - y_{CO_2,G,out}^*}}{y_{CO_2,G,in} - y_{CO_2,G,in}^* - (y_{CO_2,G,out} - y_{CO_2,G,out}^*)}$$

(1)

式中 q_l ——惰性气体(N₂)流量,kmol/(m²·h)

$y_{CO_2,G,in}$ 、 $y_{CO_2,G,out}$ ——吸收塔进、出口气体中 CO₂ 物质的量比,mol/mol

$y_{CO_2,G,in}^*$ 、 $y_{CO_2,G,out}^*$ ——与吸收剂溶液中溶解的 CO₂ 浓度平衡时填料塔进、出口气体中 CO₂ 的物质的量比,对于与 CO₂ 发生快速反应的吸收剂而言, $y_{CO_2,G}^* \approx 0$,mol/mol

$Y_{CO_2,G,in}$ 、 $Y_{CO_2,G,out}$ ——以惰性气体(N₂)为基准时,填料塔进、出口气体中 CO₂ 的物质的量比,mol/mol

H ——填料层有效高度, m

2 结果与讨论

2.1 沼气 CO₂吸收传质特性

2.1.1 吸收剂浓度

$q_L = 23.87\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_0 = 0\text{ mol/mol}$ 、 $q_G = 35.52\text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $p_{\text{CO}_2} = 48\text{ kPa}$ 、气体温度为 25°C 的条件下,吸收剂浓度对 $K_G a_v$ 与塔顶出口气体中 CO_2 体积分数的影响如图 2 所示。

$K_G a_v$ 被定义为单位传质驱动力 $p(y_{\text{CO}_2,\text{G}} - y_{\text{CO}_2,\text{G}}^*)$ 下的 CO_2 吸收速率^[8]。显然, $p(y_{\text{CO}_2,\text{G}} - y_{\text{CO}_2,\text{G}}^*)$ 固定时, CO_2 吸收速率越大, $K_G a_v$ 越大。根据两相理论, CO_2 吸收主要发生在液相边界层^[19]。对

于 MEA、DEA 和 PZ 此类与 CO_2 发生快速反应的吸收剂而言^[8, 20-21], CO_2 从气相边界层一进入液相边界层, 会迅速被吸收剂吸收。因此, 吸收剂浓度越大, 液相边界层中活性吸收剂分子数量越多, CO_2 溶解度越高, CO_2 吸收速率越大, 因而 $K_G a_v$ 越大, 如图 2a 所示。这与文献[8, 11-13]的结论一致。但是, TEA 主要是催化 CO_2 的水解反应, CO_2 反应速率小^[20], 因而其吸收 CO_2 的过程主要是由反应速率控制^[8]。因此, 提升 TEA 浓度对 $K_G a_v$ 的影响并不明显。同时, TEA 浓度提高时, 吸收剂体系黏度将大幅增加, 导致 CO_2 在体系内的扩散系数下降, 吸收速率下降, 从而导致 $K_G a_v$ 略微下降, 如图 2a 所示。

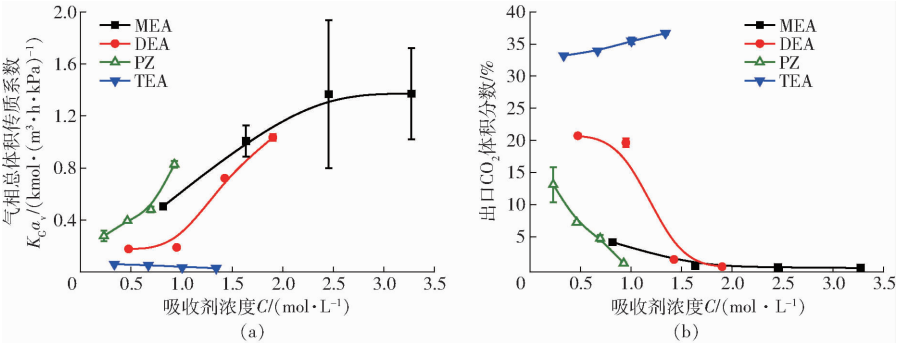


图 2 吸收剂浓度对气相总体积传质系数 $K_G a_v$ 与填料塔出口 CO_2 体积分数的影响

Fig. 2 Effect of solvent molar concentration on overall gas phase volumetric gas phase mass transfer coefficient ($K_G a_v$) and outlet CO_2 volumetric fraction

由图 2a 还可知, 相同浓度下 4 种吸收剂的 $K_G a_v$ 从大到小依次为: PZ、MEA、DEA、TEA, 这与吸收剂与 CO_2 的二级反应速率常数关系一致^[20-21], 因为反应速率常数越大, CO_2 吸收速率越大, $K_G a_v$ 越大。在试验浓度范围内, MEA 在 3.27 mol/L 时可获得最高的 $K_G a_v$, 为 $1.37\text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。由图 2b 可看出, 随着浓度的增加, 填料塔出口的 CO_2 体积分数急剧下降(除 TEA 外), 如 MEA、DEA、PZ 的浓度达到 1.38 、 1.43 、 0.88 mol/L 时, 出口 CO_2 体积分数将低于 1% , 意味着此时净化气中模拟甲烷(由 N_2 替代)的体积分数已超过 99% , 应用价值大幅提升。

2.1.2 吸收剂体积流量

MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 10% 、PZ 质量分数为 8% 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_0 = 0\text{ mol/mol}$ 、 $q_G = 35.52\text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $p_{\text{CO}_2} = 48\text{ kPa}$ 时, 吸收剂体积流量 q_L 对 $K_G a_v$ 的影响如图 3 所示。 q_L 对 $K_G a_v$ 的影响主要体现在 3 个方面: q_L 越大, 吸收塔内液相流速越大, 液膜层内溶液的更新速度越快, 液相边界层中吸收剂活性分子数量越多^[19], 单位时间内参与 CO_2 反应的吸收剂分子数量越多, 化学反应增强因子越大^[22], 因而 CO_2 吸收速率越大^[23], $K_G a_v$ 越大; q_L 越大, 液膜层厚度越

小, 液相传质阻力越小, $K_G a_v$ 越大^[23]; 增加 q_L , 有利于提高液相的喷淋密度, 加大填料的有效传质比表面积^[24], 因而 $K_G a_v$ 增加。

从图 3 还可知, 在试验 q_L 范围内, MEA 和 PZ 的 $K_G a_v$ 均要远高于 DEA 和 TEA, 这也可由吸收剂与 CO_2 的二级反应速率常数的差异来解释。虽然 PZ 具有比 MEA 更高的 CO_2 二级反应速率常数, 但在不同 q_L 下, 两者的 $K_G a_v$ 差却截然不同, 这可能是由吸收剂浓度不同所导致的。虽然 PZ 浓度 (0.93 mol/L) 低于 MEA (1.64 mol/L), 但在 $q_L \leq 14.32\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的低液相流量情形时, 液膜层内溶液的更新速度较慢, PZ 高的 CO_2 反应速率足可以弥补液膜层内活性吸收剂分子数量的不足, 因此 $K_G a_v$ 差别并不明显, 甚至 PZ 的 $K_G a_v$ 略高于 MEA。而当 $q_L > 14.32\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, 液膜层更新速度加快, 液膜层内活性分子数量则主要受制于吸收剂浓度, 导致 MEA 具有更大的 $K_G a_v$ 。

2.1.3 吸收剂温度

MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 10% 、PZ 质量分数为 8% 、 $q_L = 23.87\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $\alpha_0 = 0\text{ mol/mol}$ 、 $p_{\text{CO}_2} = 48\text{ kPa}$ 和 $q_G = 35.52\text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 条件下, 吸

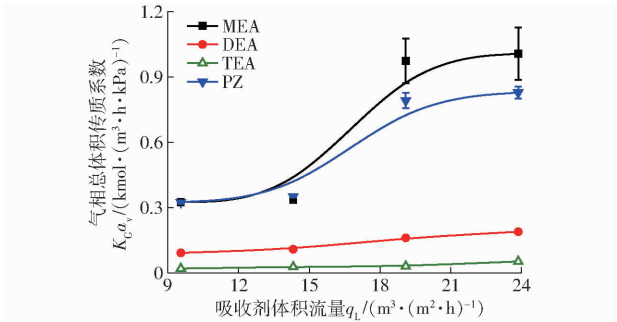


图 3 吸收剂体积流量对 $K_G a_v$ 的影响

Fig. 3 Effect of liquid flow rate on $K_G a_v$

收剂温度 T_L 对 $K_G a_v$ 的影响如图 4 所示。 T_L 的影响主要体现在:由阿累尼乌斯公式可知, T_L 越高,吸收剂对 CO_2 的反应速率常数越大^[21],且 CO_2 在溶液内的扩散系数也越大^[25],越有利于 CO_2 的传质; T_L 越高,吸收剂体系的黏度越小,越有利于液体在填料表面的铺展、增加气液接触面积^[26],越有利于 CO_2 的传质;吸收剂与 CO_2 之间的化学反应属于可逆反应, T_L 越高,逆向反应速率也越大,越不利于 CO_2 吸收反应; T_L 越高,溶液内 CO_2 溶解度越小^[27-28],越不利于 CO_2 吸收。因此,需要考量上述 4 种因素的综合影响。由图 4 可知, T_L 升高时, T_L 对 CO_2 吸收的正面影响效果要更显著,因此 $K_G a_v$ 增加,这与其他研究者的结论基本一致^[11-12, 17]。

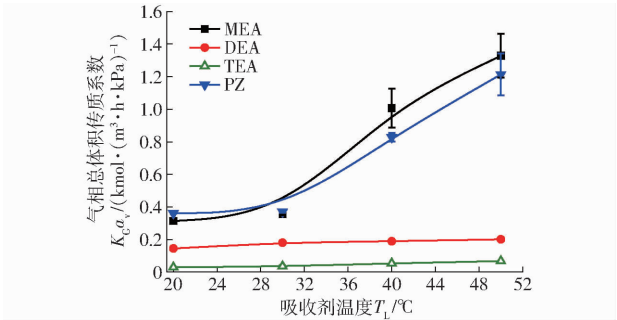


图 4 吸收剂温度对 $K_G a_v$ 的影响

Fig. 4 Effect of liquid temperature on $K_G a_v$

2.1.4 初始 CO₂ 负荷

MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 10%、PZ 质量分数为 8%、 $q_L = 23.87 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ 、 $q_G = 35.52 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $p_{\text{CO}_2} = 48 \text{ kPa}$ 条件下,初始 CO_2 负荷 α_0 对 $K_G a_v$ 的影响如图 5 所示。试验初,吸收剂溶液中未参与 CO_2 吸收的活性吸收剂浓度可采用 $(1 - 2\alpha_0)C$ (MEA 和 DEA 情形) 或 $(1 - \alpha_0)C$ (TEA 和 PZ 情形) 来计算。显然,吸收剂初始 CO_2 负荷 α_0 越大,液膜层内可参与 CO_2 吸收的活性分子数量越少, CO_2 吸收能力越低, $K_G a_v$ 越小(图 5),与文献[8,12]的结果一致。尽管 $\alpha_0 = 0$ (新鲜吸收剂) 时 PZ 的 $K_G a_v$ 要低于 MEA 情形,但随着 α_0 的增加,PZ 的 $K_G a_v$ 逐渐超过 MEA,如 $\alpha_0 = 0.3 \text{ mol/mol}$ 时,PZ 和

MEA 的 $K_G a_v$ 分别为 0.238 、 $0.173 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。此时,两者的活性吸收剂浓度相当,分别为 0.651 mol/L (PZ) 和 0.656 mol/L (MEA),但因 PZ 具有更高的 CO_2 二级反应速率常数,因而 $K_G a_v$ 更高。

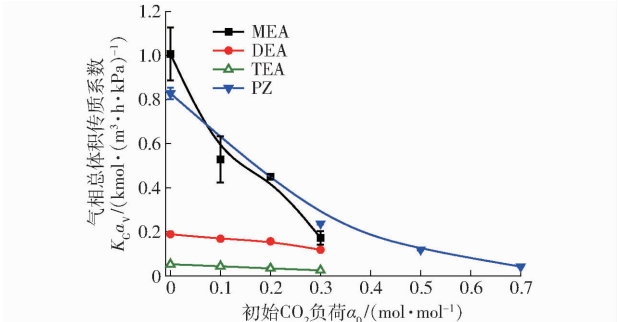


图 5 初始 CO₂ 负荷对 $K_G a_v$ 的影响

Fig. 5 Effect of initial CO₂ loading of absorbent on $K_G a_v$

2.1.5 气体流量

MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 10%、PZ 质量分数为 8%、 $q_L = 23.87 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_0 = 0 \text{ mol/mol}$ 和 $p_{\text{CO}_2} = 48 \text{ kPa}$ 条件下,气体流量对 $K_G a_v$ 的影响如图 6 所示。显然,无论何种吸收剂, $K_G a_v$ 均会随 q_G 的增加而增加,与文献[16-17,22]基本一致。其主要原因在于,气液接触面的传质阻力随 q_G 增加而降低,有利于提升 $K_G a_v$ ^[17,22]。同时,填料的传质比表面积也会随 q_G 的增加而加大,有助于扩大气液之间的接触面积,利于 CO_2 吸收^[24]。在烟气氛围下,研究者报道的结果显示 q_G 变化对 $K_G a_v$ 的影响并不显著,因此认为可以忽略气相阻力的影响^[17,29-30]。但在沼气氛围下,MEA 和 PZ 的 $K_G a_v$ 随 q_G 的变化幅度更大,这说明传质过程中气相阻力并不可忽视。因此,沼气氛围下 $K_G a_v$ 的估算并不能简单地选用现有的在烟气氛围下拟合的传质系数计算模型^[16-17],需要重新构建合适的数学模型。

2.1.6 CO₂ 分压

MEA、DEA 和 TEA 质量分数为 10%、PZ 质量分数为 8%、 $q_L = 23.87 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_0 = 0 \text{ mol/mol}$ 和 $q_G = 35.52 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 条件下, CO_2 分

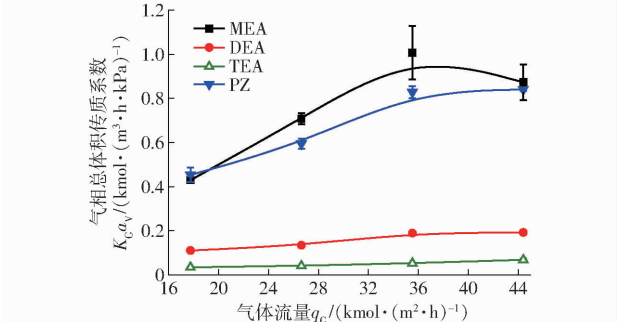


图 6 气体流量对 $K_G a_v$ 的影响

Fig. 6 Effect of gas flow rate on $K_G a_v$

压 p_{CO_2} 对 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的影响如图7所示。总体而言, p_{CO_2} 对 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的影响并不显著,这与文献[16-17,29-30]基本一致,但与刘应书等^[11]在沼气氛围下的研究结果有一定差别,这可能是因为它所选择的液相温度较低,因而 p_{CO_2} 的影响更为显著。虽然增加 p_{CO_2} 有助于降低气膜层的传质阻力和增强传质推动力^[16-17],有助于更多的 CO_2 进入液相,但是在胺- CO_2 吸收体系中, CO_2 在液相中的扩散系数及液相中吸收剂的活性分子数量会限制 CO_2 的吸收,从而导致吸收剂对 CO_2 的吸收量基本处于相对平稳的状态^[17]。因此, p_{CO_2} 增加时, CO_2 吸收速率的增加量有限,其幅度与传质推动力的增幅相当,甚至略低,因而 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的变化并不明显。

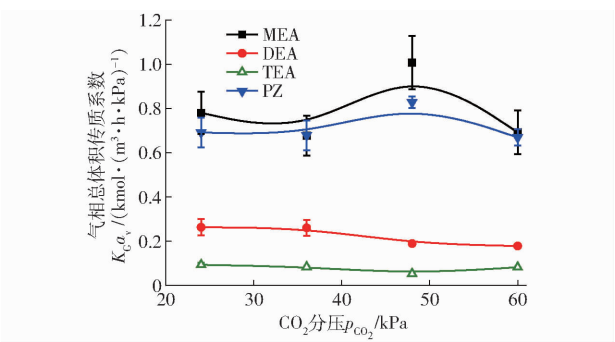


图7 CO_2 分压对 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的影响

Fig. 7 Effect of CO_2 partial pressure in gas phase on $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$

2.2 沼气氛围下 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的经验公式

由2.1节的结论可知,吸收剂浓度 C 、 q_{L} 、 T_{L} 、 q_{G} 等对 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 影响较大,而 p_{CO_2} 影响较小。因此,在构建 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 的经验公式时,可不考虑 p_{CO_2} 的影响。同时,由于TEA的 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 非常小,因而未构建其经验公式。

以MEA为例,进一步分析 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 与主要操作参数之间的关系,如图8所示。将单一参数和 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 均以对数值来表示时,发现 $\ln K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 与各单一操作参数的对数值均呈现较好的线性相关性,如 $\ln K_{\text{G}}a_{\text{v}} = -0.831 + 1.169 \ln((1 - 2\alpha_0)C)$ ($R = 0.924$),这说

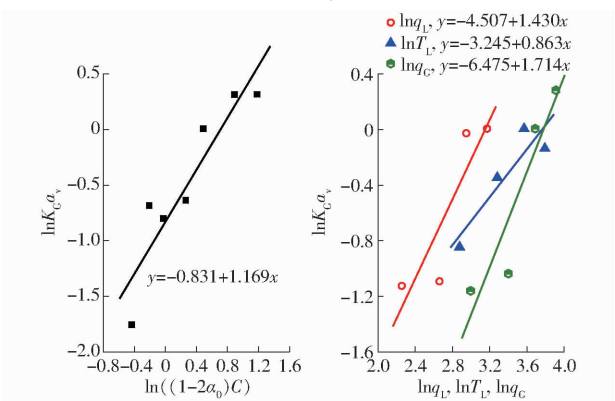


图8 单一操作参数与 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 之间的关系

Fig. 8 Relationship between $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ value and single operating parameter

明 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 与 $[(1 - 2\alpha_0)C]^{1.169}$ 近似成正比关系。同样, $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 与 $q_{\text{L}}^{1.43}$ 、 $T_{\text{L}}^{1.714}$ 和 $q_{\text{G}}^{0.863}$ 也分别近似成正比关系。因此,综合考虑各种参数影响时, $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 与近似 $[(1 - 2\alpha_0)C]^{1.169} q_{\text{L}}^{1.43} T_{\text{L}}^{1.714} q_{\text{G}}^{0.863}$ 成正比关系,即

$$K_{\text{G}}a_{\text{v}} \propto [(1 - 2\alpha_0)C]^{1.169} q_{\text{L}}^{1.43} T_{\text{L}}^{1.714} q_{\text{G}}^{0.863} \quad (2)$$

因此,以 $[(1 - 2\alpha_0)C]^{1.169} q_{\text{L}}^{1.43} T_{\text{L}}^{1.714} q_{\text{G}}^{0.863}$ 为横坐标、 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 试验值为纵坐标时,两者关系如图9所示。显然,两者呈现良好的线性相关关系($R = 0.911$),由此可获得用于 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 计算的经验公式

$$K_{\text{G}}a_{\text{v}} = 0.123 + 3.369 \times 10^{-7} [(1 - 2\alpha_0)C]^{1.169} q_{\text{L}}^{1.43} T_{\text{L}}^{1.714} q_{\text{G}}^{0.863} \quad (3)$$

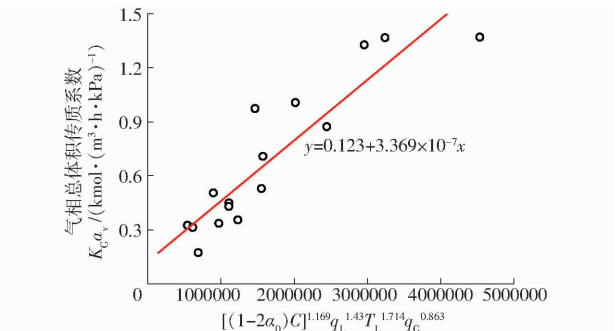


Fig. 9 Correlation of main operation parameters to $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$

由图10可知,采用式(3)所获得的 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 计算值与试验值之间吻合度较高,绝大多数 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 试验值均落在计算值的 $\pm 20\%$ 范围之内,且两者间的绝对平均误差为13.5%,证明采用式(3)计算 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 时具有较高的精度。

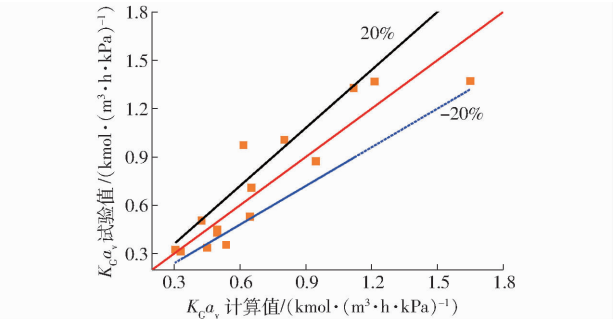


图10 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 计算值与试验值对比

Fig. 10 Comparison between $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ values calculated from empirical correlation and experiments

采用同样的方法也可获得DEA和PZ的 $K_{\text{G}}a_{\text{v}}$ 经验公式,如表2所示。关键操作参数对3种吸收剂的影响程度并不完全相同。对于MEA而言,参数的影响程度排序依次为: T_{L} 、 q_{L} 、 $(1 - 2\alpha_0)C$ 和 q_{G} ;PZ为: $(1 - \alpha_0)C$ 、 T_{L} 、 q_{L} 和 q_{G} ;DEA则为: $(1 - 2\alpha_0)C$ 、 q_{L} 、 q_{G} 和 T_{L} 。由此可推断,对于MEA和PZ,沼气氛围下 CO_2 的传质主要由液相传质阻力限制,气相传质阻力的影响相对较小,但不可忽视。

表 2 MEA、DEA 和 PZ 的 $K_G a_v$ 经验公式
Tab.2 Empirical correlations of $K_G a_v$ for MEA, DEA and PZ

吸收剂	传质系数拟合方程	R	绝对平均误差/%
MEA	$K_G a_v = 0.123 + 3.369 \times 10^{-7} [(1 - 2\alpha_0) C]^{1.169} q_L^{1.43} T_L^{1.714} q_G^{0.863}$	0.911	13.50
DEA	$K_G a_v = -0.153 + 8.827 \times 10^{-4} [(1 - 2\alpha_0) C]^{1.317} q_L^{0.82} T_L^{0.35} q_G^{0.666}$	0.925	7.85
PZ	$K_G a_v = 0.006 + 9.366 \times 10^{-6} [(1 - \alpha_0) C]^{1.47} q_L^{1.165} T_L^{1.397} q_G^{0.73}$	0.943	7.61

3 结论

(1)以气相总体积传质系数 $K_G a_v$ 为指标时,相同条件下 MEA、DEA、PZ 和 TEA 在乱堆鲍尔环填料塔内对模拟沼气中 CO₂ 的吸收传质性能优劣顺序为:PZ、MEA、DEA、TEA。

(2)除 TEA 外,其他 3 种吸收剂的 $K_G a_v$ 均随吸收剂浓度的增加而增加。同时,增大吸收剂体积流量、吸收剂温度和气体流量均有助于提升 $K_G a_v$ 。但随着吸收剂初始 CO₂ 负荷的增加, $K_G a_v$ 急剧下降。

而沼气中 CO₂ 分压变化对 $K_G a_v$ 的影响并不显著。

(3)在沼气氛围下,建立了基于初始活性吸收剂浓度、吸收剂温度和体积流量及气体流量 4 个关键参数影响的 MEA、DEA 和 PZ 的 $K_G a_v$ 经验公式,且 $K_G a_v$ 试验值与计算值之间的绝对平均误差均在 14% 以内。

(4)基于 $K_G a_v$ 经验公式,在沼气氛围下,吸收剂温度对 MEA 的传质影响最显著,而初始活性吸收剂浓度对 PZ 和 DEA 的传质影响最显著,且 MEA 和 PZ 的 CO₂ 吸收传质主要由液相传质阻力控制。

参 考 文 献

1 LEONZIO G. Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: simulation and environmental impact[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 131(9): 364–375.

2 郑戈,张全国. 沼气提纯生物天然气技术研究进展[J]. 农业工程学报,2013,29(17):1–8.
ZHENG Ge, ZHANG Quanguo. Review on biogas upgrading technologies for producing biomethane[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(17): 1–8. (in Chinese)

3 LAUDE A, JONEN C. Biomass and CCS: the influence of technical change[J]. Energy Policy, 2013, 60(9): 916–924.

4 ROGELJ J, HARE W, LOWE J. Emission pathways consistent with a 2°C global temperature limit[J]. Nature Climate Change, 2011, 1(8): 413–418.

5 ZHOU K, CHAEMCHUEN S, VERPOORT F. Alternative materials in technologies for biogas upgrading via CO₂ capture[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79(11): 1414–1441.

6 MILTNER M, MAKARUK A, HARASEK M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 161(9): 1329–1337.

7 晏水平,贺清尧,蔡凯,等. 有机胺氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂ 分离特性[J/OL]. 农业机械学报,2014,45(6):199–205.
http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20140630&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.06.030.

YAN Shuiping, HE Qingyao, CAI Kai, et al. Performance of CO₂ removal from biogas by using amine-based amino acid salts[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 199–205. (in Chinese)

8 YAN S P, HE Q Y, ZHAO S F, et al. Biogas upgrading by CO₂ removal with a highly selective natural amino acid salt in gas-liquid membrane contactor[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 85: 125–135.

9 ROCHELLE G T. Amine scrubbing for CO₂ capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 1652–1654.

10 ABU-ZAHRA M R M, NIEDERER J P M, FERON P H M, et al. CO₂ capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(2): 135–142.

11 刘应书,魏广飞,张辉,等. 沼气提纯过程中醇胺溶液吸收 CO₂ 传质性能[J]. 化工学报,2013,64(11):4096–4104.
LIU Yingshu, WEI Guangfei, ZHANG Hui, et al. Mass transfer in CO₂ absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification[J]. CIESC Journal, 2013, 64(11): 4096–4104. (in Chinese)

12 李虎,刘应书,张辉,等. 反应条件对 MEA 溶液提纯沼气传质性能的影响[J/OL]. 农业机械学报,2015,46(1):185–191.
http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150127&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.01.027.

LI Hu, LIU Yingshu, ZHANG Hui, et al. Effect of reaction conditions on mass transfer performance of CO₂ absorption by monoethanolamine solution for biogas purification[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(1): 185–191. (in Chinese)

13 LIU Y S, LI H, WEI G F, et al. Mass transfer performance of CO₂ absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133(9): 476–483.

- 14 KAMOPS W, ASANAKHAM A, KIATSIROAT T. Absorption of CO_2 in biogas with amine solution for biomethane enrichment [J]. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 2016, 48(2): 231 – 241.
- 15 HE Q Y, YU G, WANG W C, et al. Once-through CO_2 absorption for simultaneous biogas upgrading and fertilizer production [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 166: 50 – 58.
- 16 ZENG Q, GUO Y C, NIU Z Q, et al. Mass transfer coefficients for CO_2 absorption into aqueous ammonia solution using a packed column[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(17): 10168 – 10175.
- 17 GAO H X, XU B, HAN L, et al. Mass transfer performance and correlations for CO_2 absorption into aqueous blended of DEEA/MEA in a random packed column[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(7): 3048 – 3057.
- 18 DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, CHAKMA A. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44 (15): 5726 – 5732.
- 19 LEWIS T, FAUBLE M, WINTER B, et al. CO_2 capture in amine-based aqueous solution: role of the gas-solution interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(43): 10178 – 10181.
- 20 DUBOIS L, THOMAS D. Comparison of various alkaline solutions for $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -selective absorption applied to biogas purification [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2010, 33(10): 1601 – 1609.
- 21 VAIDYA P D, KENIG E Y. CO_2 -alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2007, 30(11): 1467 – 1474.
- 22 曾庆,郭印诚,牛振祺,等. 填料塔中氨水吸收二氧化碳的传质性能[J]. *化工学报*, 2011, 62(增刊1): 146 – 150.
ZENG Qing, GUO Yincheng, NIU Zhenqi, et al. Mass transfer performance of CO_2 absorption into aqueous ammonia in a packed column[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(Supp.1): 146 – 150. (in Chinese)
- 23 晏水平,陈竞翱,艾平,等. 利用膜吸收技术分离沼气中 CO_2 [J]. *农业工程学报*, 2012, 28(11): 196 – 204.
YAN Shuiping, CHEN Jing'ao, AI Ping, et al. CO_2 removal from biogas by using membrane absorption technology [J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(11): 196 – 204. (in Chinese)
- 24 陈健,童川,彭勇,等. 多尺寸填料塔中 CO_2 吸收过程的实验和模拟[J]. *清华大学学报:自然科学版*, 2015, 55(12): 1348 – 1353.
CHEN Jian, TONG Chuan, PENG Yong, et al. Experiments and simulations of carbon dioxide absorption process in packed columns of different sizes [J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*, 2015, 55(12): 1348 – 1353. (in Chinese)
- 25 SNIJDER E D, TE RIELE M J M, VERSTEEG G F, et al. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1993, 38(3): 475 – 480.
- 26 童川,于笑丹,陈健,等. 液体黏度对 CO_2 吸收塔规整填料传质性能的影响[J]. *化学工程*, 2015, 43(9): 6 – 9, 57.
TONG Chuan, YU Xiaodan, CHEN Jian, et al. Influence of liquid viscosity on mass transfer of structured packing in CO_2 absorber[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2015, 43(9): 6 – 9, 57. (in Chinese)
- 27 MONDAL B K, BANDYOPADHYAY S S, SAMANTA A N. Equilibrium solubility and enthalpy of CO_2 absorption in aqueous bis (3-aminopropyl) amine and its mixture with MEA, MDEA, AMP and K_2CO_3 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 170(10): 58 – 67.
- 28 NAJAFLOO A, ZAREI S. Modeling solubility of CO_2 in aqueous monoethanolamine (MEA) solution using SAFT – HR equation of state[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 456(1): 25 – 32.
- 29 CHU F M, JON C, YANG L J, et al. CO_2 absorption characteristics in ammonia solution inside the structured packed column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(12): 3696 – 3709.
- 30 SHENG M P, LIU C G, GE C Y, et al. Mass-transfer performance of CO_2 absorption with aqueous diethylenetriamine-based solutions in a packed column with Dixon rings [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(40): 10788 – 10793.