

曾庆, 郭印诚, 牛振祺, 等. 2011 喷雾塔中氨水吸收  $\text{CO}_2$  的速率 [J]. 环境科学学报, 31(2): 381-387

Zeng Q, Guo Y C, Niu Z Q, et al. 2011. The absorption rates of  $\text{CO}_2$  by aqueous ammonia solution in a spray column [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(2): 381-387

## 喷雾塔中氨水吸收 $\text{CO}_2$ 的速率

曾庆, 郭印诚\*, 牛振祺, 林文漪

清华大学航天航空学院工程力学系, 北京 100084

收稿日期: 2010-05-17 修回日期: 2010-06-28 录用日期: 2010-07-18

**摘要:** 为考察氨水细喷雾吸收  $\text{CO}_2$  的能力, 对喷雾塔中氨水细喷雾吸收  $\text{CO}_2$  的反应过程进行了实验研究, 测定了氨水吸收  $\text{CO}_2$  的速率. 实验结果表明,  $\text{CO}_2$  的吸收速率随着氨水浓度、气体流量的升高而明显增大, 随氨水流量升高也有所增加,  $\text{CO}_2$  的吸收速率随  $\text{CO}_2$  进口浓度的升高呈线性增加. 当喷雾塔中温度低于  $40^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  的吸收速率随着塔内温度的升高而增加, 当温度超过  $40^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  的吸收速率开始下降. 实验结果表明, 氨水吸收  $\text{CO}_2$  的速率与  $\text{CO}_2$  的浓度呈线性变化规律, 即对  $\text{CO}_2$  呈一级反应.

**关键词:**  $\text{CO}_2$ ; 氨水; 喷雾; 吸收; 吸收速率

文章编号: 0253-2468(2011)02-381-07 中图分类号: X701 文献标识码: A

## The absorption rates of $\text{CO}_2$ by aqueous ammonia solution in a spray column

ZENG Qing GUO Yin Cheng NIU Zhenqi LIN Wenyi

Department of Engineering Mechanics School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 17 May 2010 received in revised form 28 June 2010 accepted 18 July 2010

**Abstract** The absorption of  $\text{CO}_2$  into aqueous ammonia was studied in a spray column at atmospheric pressure. The specific flux per unit volume of  $\text{CO}_2$  absorption into aqueous ammonia was measured. Experimental results show that the absorption rate of  $\text{CO}_2$  increases remarkably with the ammonia concentration and the gas flow rate. The absorption rate of  $\text{CO}_2$  increases linearly with the  $\text{CO}_2$  inlet concentration. The experimental results also show that the temperature affects the absorption rate of  $\text{CO}_2$ . When the temperature in the spray tower is lower than  $40^\circ\text{C}$ , the absorption rate increases with temperature, whereas when the temperature in the spray tower is higher than  $40^\circ\text{C}$ , the absorption rate decreases with increasing temperature.

**Keywords** carbon dioxide; ammonia; spray; absorption; absorption rate

### 1 引言 (Introduction)

二氧化碳对气候变化的影响已经成为世界关注的焦点, 而我国现有的能源结构主要以煤炭为主, 将面临越来越大的二氧化碳减排压力 (李永等, 2009). 作为  $\text{CO}_2$  的排放大户, 电厂烟气中  $\text{CO}_2$  的减排控制一直受到广泛关注 (刘芳等, 2009). 近年来,  $\text{CO}_2$  捕集与封存技术 (CCS-Carbon Capture and Storage) 被认为是减少  $\text{CO}_2$  排放的极有潜力的技术 (胥蕊娜等, 2009).  $\text{CO}_2$  捕集技术包括化学吸收法、物理吸收法、吸附法、膜分离法、低温蒸馏法、生物固碳等 (Liu et al., 2009). 其中化学吸收法被视为目前较为适合的方法之一 (张卫风等, 2006). 目前, 吸收二氧化碳主要的化学试剂是醇胺溶液, 国内外

对醇胺溶液吸收二氧化碳做了大量的研究, 比如 MEA (monoethanolamine) 法吸收烟道气  $\text{CO}_2$  已经成功应用于合成氨工艺中. 近年来, 国内外开始关注氨水吸收  $\text{CO}_2$ , 相对于传统的 MEA 法吸收  $\text{CO}_2$ , 氨水洗涤技术具有材料成本低, 对吸收塔的腐蚀小以及节约能源等优点 (Huang et al., 2002). Bai 等 (1997; 1999) 将氨法与 MEA 法脱除  $\text{CO}_2$  的吸收效率和吸收能力进行了对比, 得出了氨水优于 MEA 溶液的结论. 刁永发等 (2003) 研究了筛板塔中氨法吸收  $\text{CO}_2$  脱除率, 在适当条件下, 脱除率可保持在 95% 至 99% 之间, 并且氨法吸收  $\text{CO}_2$  的再生能耗低于 MEA (Diao et al., 2004). 张茂等 (2008) 研究了填料塔中稀氨水 (0.02% ~ 0.1%) 吸收二氧化碳的能力, 发现也能得到较高的脱除率. Kun tz 等 (2008) 对喷雾

基金项目: 北京市科委科技计划课题 (No Z08040902950803)

Supported by the Beijing Municipal Commission for Science & Technology (No Z08040902950803)

作者简介: 曾庆 (1984-), 男, E-mail zengqing1027@126.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail guoyc@mails.tsinghua.edu.cn

Biography: ZENG Qing (1984-), male E-mail zengqing1027@126.com; \* Corresponding author E-mail guoyc@mails.tsinghua.edu.cn

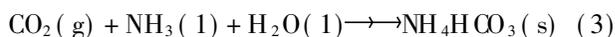
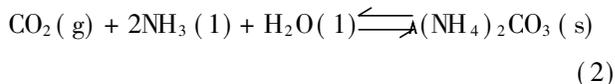
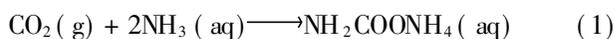
塔中 MEA 吸收二氧化碳的体积传质系数作了实验研究, 通过与填料塔对比, 得出喷雾塔是很有潜力的二氧化碳吸收装置. 本研究组 Ni 等 (2010) 研究了喷雾塔中氨水对二氧化碳的脱除率, 实验结果表明, 氨水浓度对二氧化碳的脱除率影响较大, 在一定的条件下, 当氨水浓度由 0.8% 增加到 8% 时, CO<sub>2</sub> 的脱除率从 43.4% 上升到 98.4%.

氨法脱碳是一种全新的方法, 还需要深入研究氨水对二氧化碳的脱除率、吸收速率、吸收过程的传质系数、吸收剂的再生和氨气泄漏等等. 本文着重研究了氨法吸收二氧化碳的速率, 对脱除二氧化碳的快慢有了定量的分析, 对吸收塔的设计提供了参考依据. 此外, 目前氨法脱碳有 3 种技术方案 (Yang *et al.*, 2006): ①添加适量 NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> (或 H<sub>2</sub>), 在催化剂作用下将烟气中的 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 转化为 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 肥料, 该方案尚未见相关试验研究报告, 且工艺复杂. ②浓氨水洗涤脱碳生成 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 热解再生得到纯 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>, 然后 NH<sub>3</sub> 循环使用. ③浓氨水喷淋烟气吸收 CO<sub>2</sub> 并生产碳酸氢铵肥料. 为了考察方案 ② 和方案 ③ 中氨水浓度对氨水吸收二氧化碳的影响, 本文在喷雾塔中对氨水细喷雾吸收 CO<sub>2</sub> 速率进行了实验研究. 通过改变氨水浓度、氨水流量、CO<sub>2</sub> 进口浓度、气体流量、温度等条件, 考察了不同操作条件对单位体积吸收速率的影响, 以便进一步研究碳酸氢铵的再生.

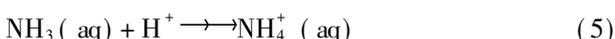
## 2 反应机理和吸收速率 (Reaction mechanism and absorption rate)

### 2.1 氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的反应机理

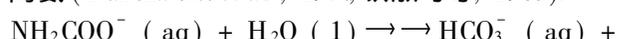
氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的反应主要发生在气液界面的液膜中, 液相中主要的化学反应式为 (Li *et al.*, 2009; Bai *et al.*, 1997):



其中反应 (1) 实际上可以写成以下两个反应 (钦淑均等, 1983):



然后生成的 NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> 在溶液中部分水解生成游离氨 (Danckwerts *et al.*, 1970; 钦淑均等, 1983).



对于纯氨水吸收 CO<sub>2</sub>, 碳化度很低, 溶液中 CO<sub>2</sub> 主要以氨基甲酸铵 (NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>) 的形式存在 (钦淑均等, 1983), 反应 (6) 进行得很慢, 对 CO<sub>2</sub> 的吸收过程没有直接影响 (Danckwerts *et al.*, 1970), 因此, 氨水吸收二氧化碳的反应主要进行到反应 (1). 又因为反应 (1) 由反应 (4) 和反应 (5) 两步完成, 其中反应 (4) 是快速不可逆反应, 反应 (5) 是离子反应, 瞬间即能完成, 所以氨水吸收二氧化碳的反应速率由反应 (4) 控制, 且反应 (4) 是对 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 分别为一级的二级反应 (钦淑均等, 1983). 另外, 反应 (2)、(3) 是可逆反应, 在常温下以正向反应为主, 生成 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 当反应温度升高到 38~60°C, 将发生逆向反应, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 将分解 (Bai *et al.*, 1997).

### 2.2 气液反应吸收速率

当化学反应 A + zB → Q 为不可逆 m、n 级反应, 其反应速率为:

$$r_A = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (8)$$

根据双膜理论, 气液反应的总吸收速率方程为:

$$N_A = K_G (P_A - P_A^*) = \beta_{k_L} (C_{A_i} - C_{A_L}) \quad (9)$$

对于快速化学反应, 可以认为液相中 C<sub>AL</sub>, P<sub>A</sub><sup>\*</sup> (deMontigny *et al.*, 2005).

$$N_A = K_G P_A = \beta_{k_L} C_{A_i} \quad (10)$$

基于双膜理论, 当 C<sub>AL</sub> = 0 时, 可以得到增大因子的近似解 (Danckwerts *et al.*, 1970), 即:

$$\beta = \frac{\sqrt{M} \eta}{h (\sqrt{M} \eta)} \quad (11)$$

其中

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{2 k_{mn} D_{AL} C_{A_i} C_{B_L}^n}}{\sqrt{n+1}} \quad (12)$$

$$\eta = \left( \frac{\beta_i - \beta}{\beta_i - 1} \right)^{n/2} \quad (13)$$

$$\beta_i = 1 + \frac{D_{BL} C_{BL}}{D_{AL} C_{A_i}} \quad (14)$$

当 1 ≪ √M ≪ β<sub>i</sub>, 反应位于快速虚拟 m 级区域, 此时近似认为:

$$\beta = \sqrt{M} \quad (15)$$

联合 (10) 式、(12) 式和 (15) 式, 气体 A 的吸收速率可表示为:

$$N_A = \beta_{k_L} C_{A_i} = \sqrt{M} k_L C_{A_i} \frac{\sqrt{2 k_{mn} D_{AL} C_{A_i}^{m+1} C_{B_L}^n}}{\sqrt{n+1}} \quad (16)$$

在喷雾塔中,单位体积的有效传质面积  $a_v$  很难确定,所以采用单位体积的吸收速率 (Benadda *et al.*, 1996; Maalet *et al.*, 2003)  $\Phi$  来表征反应的快慢,即定义:

$$\Phi = N_A a_v = a_v \sqrt{\frac{2}{n+1} k_{mn} D_{AL} C_{Ai}^{m+1} C_{BL}^n} \quad (17)$$

$\Phi$  可以通过下式测定 (Benadda *et al.*, 1996; Maalet *et al.*, 2003):

$$\Phi = \frac{G_1 \Omega (Y_1 - Y_2)}{V_r} = \frac{q_C (Y_1 - Y_2)}{V_r} \quad (18)$$

### 3 实验部分 (Experimental setup)

#### 3.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,整个装置主要包含气液反应器、氨水配送系统、模拟烟气配送系统、气体采样及成分分析系统。

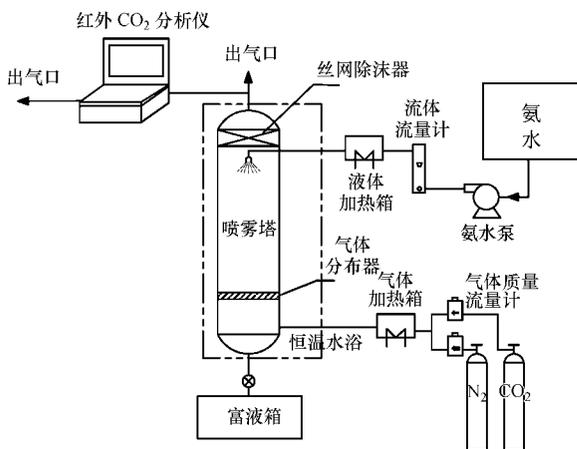


图 1 喷雾法吸收 CO<sub>2</sub> 的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> absorption apparatus

气液反应器是由内径 100 mm 的不锈钢圆筒制成的喷雾塔,其工作段高度为 400mm。所采用的压力式喷嘴正常工作压力为 0.7~1.5MPa。液滴雾化的平均直径为 30~40 $\mu$ m。为保证吸收过程中塔内温度保持稳定,喷雾塔置于恒温水浴中。氨水配送系统包括氨水储液罐、氨水泵、液体流量计、液体恒温加热器。模拟烟气由 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 配制,为配制一定浓度的混合气体,采用质量流量控制器设定 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的气体流量,然后同时进入气体混合器混合均匀,经过气体恒温加热器后进入反应器底部。气体采样及成分分析系统的主要装置为红外线 CO<sub>2</sub> 在线分析仪。

#### 3.2 实验方法

试验前预先配制一系列不同浓度的氨水溶液,

静置一段时间后再用于实验中,实验开始后,先通入一定浓度的模拟烟气,同时红外线二氧化碳分析仪监测出口处二氧化碳的浓度,当二氧化碳的浓度达到稳定状态后,开启氨水泵,氨水经恒温加热后通过喷嘴雾化,进入塔体顶部,与模拟烟气逆流接触发生反应。这时二氧化碳分析仪的显示值开始降低,当二氧化碳浓度再次达到稳定状态,表明塔内吸收过程已经达到平衡,此时记录并保存红外线二氧化碳分析仪在线监测的数据。

#### 3.3 误差分析

在实验前验证了实验系统的重复性,通过 3 次重复实验测得出口二氧化碳浓度值的标准误差为 0.14%,说明实验重复性良好。在试验中主要的测量误差主要来源于气体质量流量控制器和红外线二氧化碳分析仪,其中气体质量流量控制器精度为  $\pm 1.0\%$  S.P. (设定点);红外线二氧化碳分析仪的型号为 GXH-3011N,精度为  $\pm 2\%$  F.S. (量程为 0~20.0%),因此,出口 CO<sub>2</sub> 浓度的 B 类标准不确定度为  $0.40\% \sqrt{3} = 0.23\%$ 。

### 4 实验结果 (Experimental results)

实验中通过改变进口气体中 CO<sub>2</sub> 进口浓度、气体流量、氨水流量、氨水浓度、温度等条件,得到各组实验数据,再利用式 (18) 进行计算,便得到不同操作条件下的单位体积的吸收速率  $\Phi$ 。实验条件如表 1 所示。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

实验参数	实验条件
气体流量 / (L·m <sup>-1</sup> )	8~28
CO <sub>2</sub> 进口浓度	5%~15%
氨水流量 / (L·h <sup>-1</sup> )	8~24
氨水质量浓度	2%~16%
温度 / °C	15~55

#### 4.1 氨水浓度的影响

为考察氨水浓度对 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  的影响,实验中保持氨水流量为 8 L·h<sup>-1</sup>,进口气体流量为 20 L·m<sup>-1</sup>,CO<sub>2</sub> 进口浓度为 15%,图 2 给出了氨水浓度对 CO<sub>2</sub> 吸收速率的影响,在温度为 20°C 的条件下,随着氨水质量浓度由 2% 增长到 16%, $\Phi$  增加了 1.7 倍。随着氨水质量浓度升高,氨水的摩尔浓度  $C_{BL}$  也增大,根据式 (17),在其它条件不变的情况, $\Phi$  值与  $\sqrt{C_{BL}^n}$  成正比,而以氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的反应满足对

$\text{NH}_3$ 呈一级反应(钦淑均等, 1983), 即  $n$  等于 1 所以通过增加氨水浓度可以有效地提高  $\Phi$  值. 从化学平衡的角度分析, 增大氨水浓度相当于增大了  $\text{NH}_3 / \text{CO}_2$  摩尔比值, 这将促进化学平衡向正反应方向移动, 从而增大化学反应增强因子  $\beta$ , 而根据式 (10), 增大  $\beta$  值可以提高  $\text{CO}_2$  吸收速率. 综上所述, 提高氨水浓度对加快  $\text{CO}_2$  吸收速率有利, 但随着氨水浓度的进一步增加,  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  的增幅会逐渐减缓, 而且氨水浓度越高, 氨的挥发损失也越严重, 因此在实际应用中, 应该综合考虑各方面因素, 氨水浓度并非越高越好.

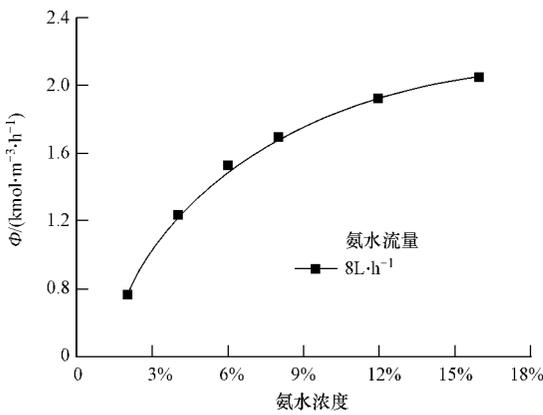


图 2 氨水浓度对  $\Phi$  的影响

Fig 2 Effect of ammonia concentration on  $\Phi$

### 4.2 氨水流量的影响

为考察氨水流量对  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  的影响, 实验中保持进口气体流量为  $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  进口浓度为 15%, 在温度为  $20^\circ\text{C}$  的条件下, 对  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  进行了测量. 图 3 给出了氨水流量对  $\text{CO}_2$  吸收速率的影响, 在不同氨水浓度下 (分别为 4%、6%、

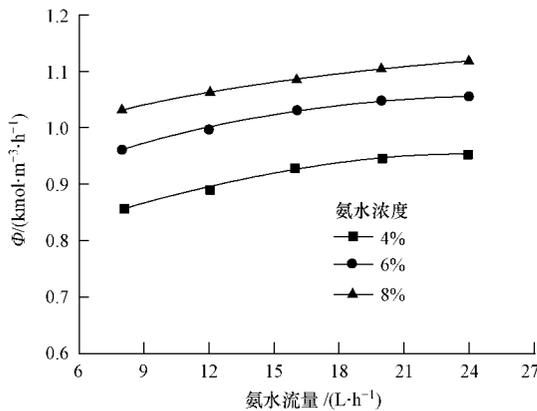


图 3 氨水流量对  $\Phi$  的影响

Fig 3 Effect of ammonia flow rate on  $\Phi$

8%), 随着氨水流量的增大,  $\Phi$  值均逐渐上升. 这是因为在喷雾塔中, 将氨水雾化与烟气逆向接触的气液吸收过程为对流传质过程. 而增加氨水流量, 会加剧气液两相界面的湍动程度, 使气液界面传质阻力减小, 从而增大界面的气相总传质系数  $K_G$ , 另一方面, 增加氨水流量, 会增加氨水雾滴的数量, 从而增大气液间的有效相界面  $a_v$ , 根据式 (10) 和式 (17),  $\Phi$  与传质系数  $K_G$  和有效相界面  $a_v$  成正比, 因此增加氨水流量可以提高  $\Phi$  值.

### 4.3 气体流量的影响

为考察气体流量对  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  的影响, 在  $20^\circ\text{C}$  的条件下, 保持氨水流量为  $8 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  进口浓度为 15%.  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  值随着气体流量的变化如图 4 所示, 在不同氨水浓度下 (分别为 6%、8%、12%、16%), 随着气体流量的增大,  $\Phi$  值均明显上升. 当氨水浓度为 16% 时, 将气体流量从  $8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1}$  增加到  $28 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\Phi$  值增加了 1.8 倍. 根据气液反应的传质理论, 增加气体流量, 气体流速加快, 氨水雾化颗粒与气体湍动加剧, 使气液界面传质阻力大大减小, 从而有效增大气相传质分系数  $k_G$ , 因此会增大气相总传质系数  $K_G$ , 另一方面, 增大气体流量可以在气液界面上迅速补充被氨水吸收的  $\text{CO}_2$ , 使气液界面上维持较高的  $\text{CO}_2$  分压  $P_A$ , 根据式 (10) 可知,  $N_A$  与气相总传质系数  $K_G$  和  $\text{CO}_2$  分压  $P_A$  成正比, 因此增加气体流量, 可以提高  $\text{CO}_2$  的吸收速率. 但增加气体流量时会减小液气比, 从而导致  $\text{CO}_2$  脱除率降低 (Ni et al., 2010). 所以, 在实际应用中, 要首先保证  $\text{CO}_2$  脱除率, 在满足  $\text{CO}_2$  脱除率要求的情况下, 可以尽量增大烟气流量, 以提高  $\text{CO}_2$  吸收速率以及总体脱除效率.

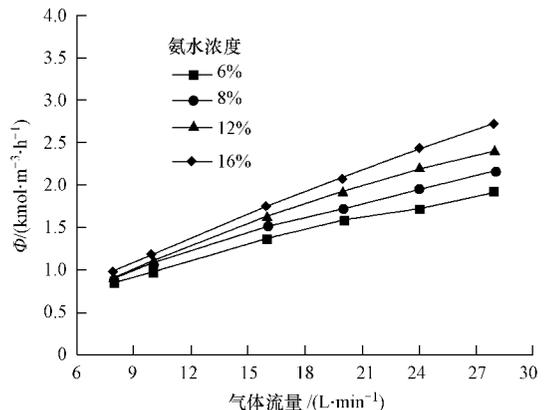


图 4 气体流量对  $\Phi$  的影响

Fig 4 Effect of gas flow rate on  $\Phi$

图 5 比较了氨水流量和气体流量对  $\Phi$  的影响. 在 20°C 的条件下, 氨水浓度为 8%, CO<sub>2</sub> 进口浓度为 15%. 当气体流量从 10 L·m<sup>-1</sup> 增加到 28 L·m<sup>-1</sup>,  $\Phi$  值增长了将近一倍; 而氨水流量从 8 L·h<sup>-1</sup> 增加到 16 L·h<sup>-1</sup>,  $\Phi$  值增加不到 4%. 这是因为为了保证 CO<sub>2</sub> 脱除率, 所有实验均处于氨水远远过量的情况下进行, 经过吸收反应, 氨水浓度变化很小, 出口 CO<sub>2</sub> 浓度已经很低. 在这种条件下, 即使继续增加氨水流量, 出口 CO<sub>2</sub> 浓度也不会低于 0. 因此, 增加氨水流量, 进口与出口气体中 CO<sub>2</sub> 的摩尔比之差 ( $Y_1 - Y_2$ ) 的变化很小. 再根据式 (18),  $\Phi$  与 ( $Y_1 - Y_2$ ) 成正比关系, 所以当 CO<sub>2</sub> 脱除率已经较高时, 增加氨水流量对 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  的作用很小, 此时提高吸收速率有效的方法是增加烟气流量. 同时, 增加烟气流量还意味着单位时间内处理的烟气量升高.

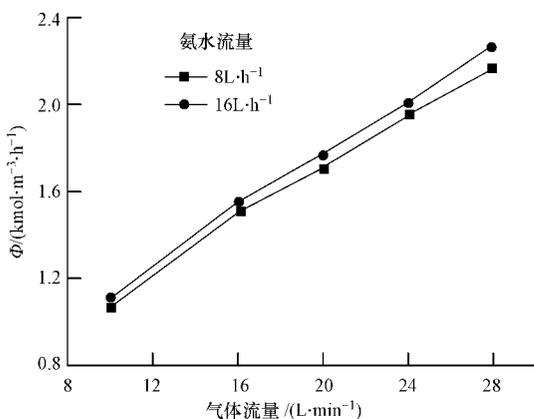


图 5 气体流量和氨水流量对  $\Phi$  的影响

Fig 5 Effect of gas flow rate and ammonia flow rate on  $\Phi$

#### 4.4 CO<sub>2</sub> 进口浓度的影响

图 6 为吸收速率  $\Phi$  随着 CO<sub>2</sub> 进口浓度的变化关系. 气体流量为 20 L·m<sup>-1</sup>, 氨水流量为 8 L·h<sup>-1</sup>, 反应温度控制在 20°C. 随着 CO<sub>2</sub> 进口浓度从 5% 增加到 15%,  $\Phi$  值线性递增. 根据双膜理论, 气相中 CO<sub>2</sub> 浓度越高, 气相分压  $P_A$  越高, 气相总传质推动力 ( $P_A - P_A^*$ ) 越强. 根据式 (9), 增强气相总传质推动力 ( $P_A - P_A^*$ ), 可以直接提高 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  的值. 另外, 对于快速化学反应的吸收过程, 液相主体中 CO<sub>2</sub> 浓度近似为零值 (deMontigny *et al.*, 2005; Benadda *et al.*, 1996), 由式 (10) 可知  $\Phi$  值随  $P_A$  线性递增. 从图 6 还可以看出,  $\Phi$  随 CO<sub>2</sub> 进口浓度的变化图线的反向延长线均过坐标原点, 这符合  $P_A = 0$  时, 吸收速率  $\Phi$  为零的基本要求. 通过  $\Phi = N_A a_v = K_G a_v P_A$  可得图线斜率为总体积传质系数  $K_G a_v$ . 这

也说明当 CO<sub>2</sub> 进口浓度在 5% ~ 15% 范围内,  $K_G a_v$  受 CO<sub>2</sub> 进口浓度的影响很小. 当气体流量为 20 L·m<sup>-1</sup>, 氨水流量为 8 L·h<sup>-1</sup>, 反应温度为 20°C 时, 对于浓度为 4% 的氨水, 体积传质系数  $K_G a_v$  为 0.091 kmol·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>·kPa<sup>-1</sup>, 对于浓度为 6% 的氨水, 体积传质系数  $K_G a_v$  为 0.107 kmol·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>·kPa<sup>-1</sup>.

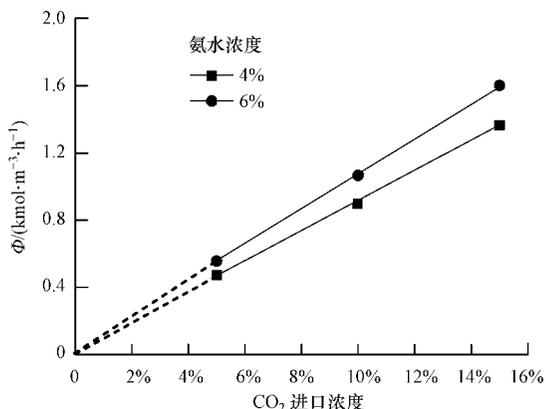


图 6 CO<sub>2</sub> 进口浓度对  $\Phi$  的影响

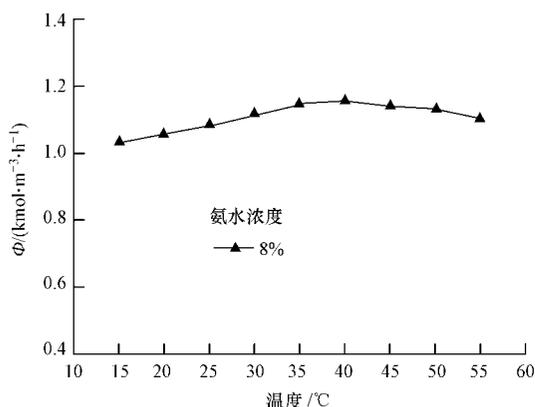
Fig 6 Effect of CO<sub>2</sub> inlet concentration on  $\Phi$

如上所述, 氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的速率  $\Phi$  与 CO<sub>2</sub> 进口浓度成正比. 当气体流量、氨水流量和氨水浓度都保持不变时, 认为气液间有效相界面  $a_v$  不变; 如果忽略气膜阻力, 气液界面 CO<sub>2</sub> 分压等于气相 CO<sub>2</sub> 分压. 因此,  $N_A$  与  $C_A$  成正比. 氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的反应满足对 CO<sub>2</sub> 为一级的反应. 当氨水远远过量时,  $C_{BL}$  视为常量, 氨水吸收 CO<sub>2</sub> 为快速拟一级反应. 令  $k_1 = k_{mn} C_{BL}^n$ , 则 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  可表示为:

$$\Phi = N_A a_v = a_v \sqrt{k_1 D_{AL} C_{A,i}} \quad (19)$$

#### 4.5 反应温度的影响

为考察反应温度对 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  的影响, 实验中保持进口气体流量为 10 L·m<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> 进口浓度为 15%, 氨水流量 8 L·h<sup>-1</sup>, 氨水浓度 8%. 图 7 给出了塔内温度对 CO<sub>2</sub> 吸收速率的影响, 在低温的条件下,  $\Phi$  随着温度升高而增大, 并且在 40°C 时达到最高点, 当温度超过 40°C 以后,  $\Phi$  开始下降. 根据式 (17), 影响 CO<sub>2</sub> 吸收速率  $\Phi$  的主要因素有: 氨水浓度  $C_{BL}$ , 气液界面 CO<sub>2</sub> 浓度  $C_{A,i}$ , 反应速率常数  $k_{mn}$ , 有效相界面  $a_v$  和 CO<sub>2</sub> 在氨水中的扩散系数  $D_{AL}$ . 其中  $k_{mn}$ 、 $D_{AL}$  会随着温度升高而增大, 这有利于  $\Phi$  值提高. 但当温度超过 38°C, 将发生逆向反应 (Bai *et al.*, 1997), 所以超过 40°C 对 CO<sub>2</sub> 吸收不利, 会导致氨水吸收 CO<sub>2</sub> 的速率  $\Phi$  降低.

图 7 温度对  $\Phi$  的影响Fig 7 Effect of temperature on  $\Phi$ 

## 5 结论 (Conclusions)

1)  $\Phi$  随着氨水浓度、气体流量的升高而明显增大; 随  $\text{CO}_2$  进口浓度的升高线性递增; 随氨水流量升高也有所增加. 其中, 氨水浓度是影响氨水吸收  $\text{CO}_2$  速率的最重要的因素. 选择合适的温度对提高氨水吸收  $\text{CO}_2$  的效率也很重要, 当温度低于  $40^\circ\text{C}$  时,  $\Phi$  随着反应温度升高而增加, 当温度超过  $40^\circ\text{C}$  时,  $\Phi$  值开始下降.

2) 在喷雾塔中, 氨水吸收  $\text{CO}_2$  的速率  $\Phi$  与  $\text{CO}_2$  进口分压成正比, 斜率即为体积总传质系数  $K_G a_v$ , 当  $\text{CO}_2$  进口浓度在  $5\% \sim 15\%$  范围内时,  $K_G a_v$  受  $\text{CO}_2$  进口浓度的影响很小. 且氨水吸收  $\text{CO}_2$  的反应满足对  $\text{CO}_2$  呈一级反应,  $\text{CO}_2$  吸收速率  $\Phi$  可表示为

$$\Phi = a_v \sqrt{k_1 D_{A1} C_A};$$

### 符号说明

- $a_v$ ——单位体积的有效相界面面积,  $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
- $C_{AL}$ ——气体 A 在液流主体的浓度,  $\text{kmol m}^{-3}$
- $C_{Ai}$ ——气体 A 在气液界面的浓度,  $\text{kmol m}^{-3}$
- $C_{BL}$ ——液相中溶剂的浓度,  $\text{kmol m}^{-3}$
- $D_{BL}$ ——组分 B 的液相扩散系数,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- $G_1$ ——惰性气体摩尔流速,  $\text{kmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$
- $\sqrt{M}$ ——化学吸收无因次准数
- $m$ ——对  $\text{CO}_2$  的反应级数
- $n$ ——对氨水的反应级数
- $k_1$ ——一级反应速率常数
- $K_G$ ——气相总传质系数,  $\text{kmol m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{kPa}^{-1}$
- $k_G$ ——气相传质分系数,  $\text{kmol m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{kPa}^{-1}$
- $k_L$ ——无化学反应时的液相传质分系数,  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
- $k_{int}$ ——化学反应速率常数

$N_A$ ——溶质 A 的吸收速率,  $\text{kmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$

$P_A$ ——气相  $\text{CO}_2$  的分压, kPa

$P_A^*$ ——与液相中  $C_{AL}$  所对应的平衡压力, kPa

$q_G$ ——气体摩尔流量,  $\text{kmol h}^{-1}$

$r_A$ ——反应速率,  $\text{kmol m}^{-3} \text{h}^{-1}$

$V_r$ ——反应器容积,  $\text{m}^3$

$Y$ ——混合气中溶质和惰性气体的摩尔比

$Y_b, Y_2$ ——进塔和出塔气体中溶质 A 的摩尔比

$z$ ——反应计量系数

$\Phi$ ——单位体积的吸收速率,  $\text{kmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$

$\beta$ ——化学反应增强因子

$\beta_i$ ——化学反应瞬间增大因子

$\Omega$ ——填料塔横截面积,  $\text{m}^2$

上角标:

\* ——平衡状态

下角标:

A ——  $\text{CO}_2$

G —— 气相

I —— 惰性气体

i —— 气液界面

L —— 液相

r —— 反应

责任作者简介: 郭印诚, 清华大学工程力学系, 博士, 副教授, 目前主要从事烟道气二氧化碳的捕集研究.

### 参考文献 (References):

- Bai H L, Yeh A C. 1997. Removal of  $\text{CO}_2$  Greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. *Ind Eng Chem Res* 36: 2490-2493
- Benadda B, Otterbein M, Kafoufi K, *et al.* 1996. Influence of pressure on the gas/liquid interfacial area  $a$  and coefficient  $k_L a$  in a counter-current packed column [J]. *Chemical Engineering and Processing* 35: 247-253
- Dankwerts P V. 1970. *Gas liquid reactions* [M]. New York: McGraw-Hill
- d'Amontigny D, Tontiwachuthikul P, Chakma A. 2005. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors [J]. *Ind Eng Chem Res* 44: 5726-5732
- 刁永发, 郑显玉, 陈昌和. 2003. 氨水洗涤脱除  $\text{CO}_2$  温室气体的机理研究 [J]. *环境科学学报*, 23(6): 753-757
- Diao Y F, Zheng X Y, Chen C H. 2003. Study on removal mechanism of  $\text{CO}_2$  greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(6): 753-757 (in Chinese)
- Diao Y F, Zheng X Y, He B S, *et al.* 2004. Experimental study on capturing  $\text{CO}_2$  greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. *Energy Conversion and Management* 45: 2283-2296
- Huang H P, Chang S G, Dorcak T. 2002. Method to regenerate ammonia for the capture of carbon dioxide [J]. *Energy & Fuels* 16: 904-910

- Kuntz J, A roomwilas A. 2008. Performance of spray column for CO<sub>2</sub> capture application [J]. *Ind Eng Chem Res*, 47: 145-153
- 李永, 陈文颖, 刘嘉. 2009. 二氧化碳收集与封存的源汇匹配模型 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 49(6): 910-912 916
- Li Y, Chen W Y, Liu J. 2009. Source-sink matching model for CO<sub>2</sub> capture and storage [J]. *J Tsinghua Univ (Sci and Tech)*, 49(6): 910-912 916 (in Chinese)
- 刘芳, 王淑娟, 张曦, 等. 2009. 碳酸氢铵溶液解吸二氧化碳研究 [J]. *环境科学学报*, 29(9): 1886-1890
- Liu F, Wang S J, Zhang X, *et al*. 2009. Study on ammonium bicarbonate decomposition after CO<sub>2</sub> sequestration by ammonium method [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(9): 1886-1890 (in Chinese)
- Liu J Z, Wang S J, Zhao B, *et al*. 2009. Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia [J]. *Energy Proedia*, 1: 933-940
- Maalej S, Benadda B, Otterbein M. 2003. Interfacial area and volumetric mass transfer coefficient in a bubble reactor at elevated pressures [J]. *Chemical Engineering Science*, 58: 2365-2376
- Niu Z Q, Guo Y C, Lin W Y. 2010. Experimental studies on removal of carbon dioxide by aqueous ammonia fine spray [J]. *Sci China Tech Sci*, 53: 117-122
- 钦淑均, 郑志胜, 张成芳, 等. 1983. 纯氨水吸收二氧化碳的速率研究 [J]. *华东化工学院学报*, 2: 155-167
- Qin S J, Zheng Z S, Zhang C F, *et al*. 1983. A study on absorption rate of CO<sub>2</sub> into pure ammonia aqueous solutions [J]. *Journal of East China Institute of Chemical Technology*, 2: 155-167 (in Chinese)
- 胥蕊娜, 陈文颖, 吴宗鑫. 2009. 电厂中 CO<sub>2</sub> 捕集技术的成本及效率 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 49(9): 1542-1545
- Xu R N, Chen W Y, Wu Z X. 2009. Cost and performance of power plants with CO<sub>2</sub> capture [J]. *J Tsinghua Univ (Sci and Tech)*, 49(9): 1542-1545 (in Chinese)
- 杨林军, 张霞, 孙露娟, 等. 2006. 以长效碳铵为载体固定电厂烟气中二氧化碳的技术进展 [J]. *现代化工*, 26(9): 12-15
- Yang L J, Zhang X, Sun L J, *et al*. 2006. Advances in sequestration of CO<sub>2</sub> in gases from fossil fuel power plants with modified NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> production [J]. *Modern Chemical Industry*, 26(9): 12-15 (in Chinese)
- Yeh A C, Bai H. 1999. Comparison of Ammonia and Methanolamine Solvents to Reduce CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emission [J]. *The Science of the Total Environment*, 228: 121-133
- 张茂, 赛俊聪, 吴少华, 等. 2008. 氨法脱除燃煤烟气中 CO<sub>2</sub> 的实验研究 [J]. *热能动力工程*, 23(2): 191-194
- Zhang M, Sai J C, Wu S H, *et al*. 2008. Experimental study of the removal of CO<sub>2</sub> from coal-fired flue gas by using ammonia [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*, 23(2): 191-194 (in Chinese)
- 张卫风, 方梦祥, 骆仲决, 等. 2006. 中空纤维膜接触器分离烟气中 CO<sub>2</sub> [J]. *环境科学学报*, 26(5): 773-778
- Zhang W F, Fang M X, Luo Z Y, *et al*. 2006. Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(5): 773-778 (in Chinese)