

磷石膏悬浮液强化氨法脱碳尾气微量氨吸收

张趁华 李季 朱家骅* 周加贝 夏素兰 银登国

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要 以强化氨法脱碳尾气微量氨吸收为目的,提出了以磷石膏悬浮液代替清水吸收尾气微量氨的新方法。分析了磷石膏悬浮液强化吸收氨与二氧化碳过程的热力学机理,绘制了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解影响下常温常压低浓度 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系气液平衡分压相图,并开展了模拟实验进行验证。实验结果表明,吸收过程中磷石膏悬浮液可改变吸收液的热力学性质,使吸收剂的平衡氨分压 $\leq 1\text{ Pa}$,从而以较小的液气比、常温常压实现尾气氨 $\leq 10 \times 10^{-6}$ 。

关键词 磷石膏悬浮液;强化吸收;氨法脱碳;尾气微量氨

中图分类号 X383 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)08-4377-05 DOI 10.12030/j. cjee. 201503172

Enhanced absorption of dilute ammonia emission from ammonia-based CO_2 capture process by gypsum slurry

ZHANG Chenhua LI Ji ZHU Jiahua* ZHOU Jiabei XIA Sulan YIN Dengguo

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Gypsum slurry was utilized as a new solvent and substitute for water to achieve enhanced absorption of dilute ammonia emitted from the ammonia-based CO_2 capture process. The dilute concentration gas-liquid equilibrium pressure of the $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, affected by dissolution of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was calculated under room temperature and atmospheric pressure conditions. The thermodynamic mechanism of the simultaneous absorption of ammonia and carbon dioxide into gypsum slurry was analyzed and validated using simulated experiments. Compared with pure water, the gypsum slurry (as a solvent with different thermodynamic characteristics) was found to decrease the equilibrium pressure of ammonia to below 1 Pa during the absorption process, and then achieve the super-low ammonia emission with relative low liquid-gas ratio.

Key words gypsum slurry; enhanced absorption; ammonia-based CO_2 capture process; dilute ammonia emission

CO_2 过度排放引起的全球气候变暖问题已成为 21 世纪人类面临最严峻的挑战之一^[1]。 CO_2 源头减排^[2]被公认为是减缓全球气候变化的有效途径。氨法脱碳^[3]具有能耗低、腐蚀性小、可以同时捕集多种污染物等优点^[4-6],被认为是最具前景的 CO_2 减排途径。但 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系弱电解质易挥发性质导致氨法烟气 CO_2 捕集尾气 NH_3 含量高的问题,从成本或二次污染控制的角度均不可忽视^[7]。

目前,工业上采用的尾气脱氨方法主要有水洗法^[8]和酸洗法^[9-10]等。近年来,美国 Alston 公司提

出降低烟气 CO_2 捕集系统温度减小 NH_3 平衡分压的冷氨法(chilled ammonia process, CAP)烟气 CO_2 捕集工艺^[11-12],以高冷冻能耗为代价达到氨法脱碳尾气 NH_3 含量 $\leq 10 \times 10^{-6}$ 的挑战性目标^[13]。但减排不节能,难以为工业界所接受。经济、高效的尾气脱氨方法已成为氨法脱碳技术发展的瓶颈。

本研究基于低浓度烟气 CO_2 直接矿化磷石膏联产硫酸基肥的循环利用路线^[14],提出利用工业固废磷石膏改变吸收剂的热力学平衡限制,以废治废,常温、常压强化吸收,经济高效地脱除氨法脱碳尾气微量氨。本研究的对比实验使该方法得到了验证。

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC12B01)

收稿日期:2015-03-20;修订日期:2015-04-12

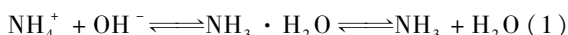
作者简介:张趁华(1988—),女,硕士研究生,研究方向:化工清洁生产多相流技术及 CO_2 减排。E-mail: zchedu86@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jhzh@scu.edu.cn

1 氨法脱碳工艺二次污染控制分析

1.1 气相微量氨控制性因素

氨是密度小沸点低的挥发性物质。在氨法脱碳过程中,氨从液相逃逸到气相不可避免。氨水是弱电解质,存在如下可逆平衡反应:



气相氨的平衡分压取决于液相中可挥发氨浓度。吸收过程中氨的质量传递如图1所示^[15]。

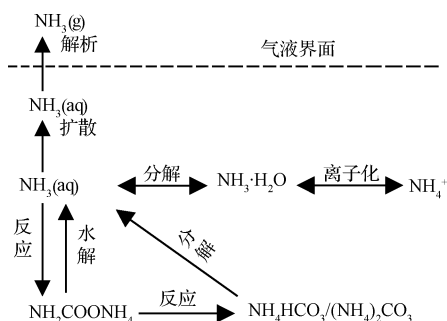
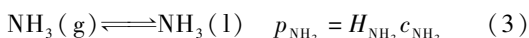
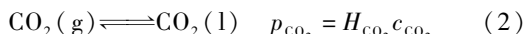


图1 氨吸收过程质量传递

Fig.1 Mass transfer of ammonia in absorption process

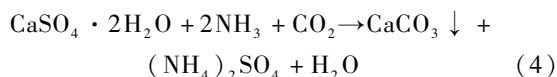
NH_3 和 CO_2 在气液界面平衡分压可以通过亨利定律表述为^[16]:



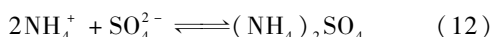
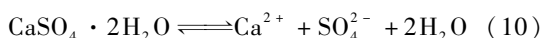
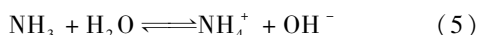
通过氨逃逸过程机理分析可知,减少氨逃逸的控制性因素在于气液平衡分压的控制。

1.2 热力学机理

尾气 NH_3 和 CO_2 与磷石膏悬浮液的总反应方程式:



该气-液-固三相反应过程,主要化学反应如下:



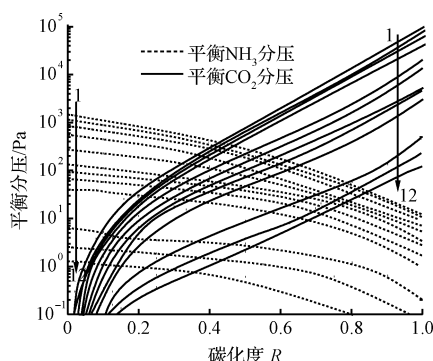
磷石膏悬浮液总氨浓度 c_a ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与其对应的平衡氨分压 p_a^* (Pa) 的关系为:

$$p_a^* = m_a c_a \quad (13)$$

式中: m_a 为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解影响下 NH_3 - CO_2 - H_2O 体系相平衡常数,对低浓度溶液而言,在一定温度 T ($^\circ\text{C}$) 下,其为溶液中可挥发氨浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 及碳化度 R 的函数:

$$m_a = f(c_{\text{NH}_3}, R) \quad (14)$$

相平衡常数的计算需基于反应(4)~(12)建立:化学反应平衡方程、物质守恒方程以及溶液的电中性方程^[17-18];利用 Aspen Plus 软件^[19],计算并绘制得到 25°C , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解影响下的 NH_3 - CO_2 - H_2O 体系气液平衡分压相图,如图2所示。



($T = 25^\circ\text{C}$; 1~12: $c_{\text{NH}_3} = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1, 0.07, 0.05, 0.03, 0.005, 0.003, 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

图2 NH_3 - CO_2 - H_2O 体系气液平衡分压相图

Fig.2 Vapor-liquid equilibrium diagram of NH_3 - CO_2 - H_2O system

磷石膏悬浮液中 SO_4^{2-} 的存在使可挥发 NH_3 转变为 NH_4^+ ,在总氨浓度一定的条件下,降低可挥发 NH_3 浓度可降低气相 NH_3 平衡分压,控制尾气 NH_3 排放。

2 实验部分

2.1 实验装置及流程

实验装置如图3所示。空气、 NH_3 与 CO_2 气体经充分混合后进入湍球塔塔底,被磷石膏悬浮液逆流吸收后由塔顶排出。在塔顶与塔底设有气体取样口,在取样口处连接 POT-400 型 NH_3 与 CO_2 在线分析仪,同时检测塔顶与塔底 NH_3 与 CO_2 的浓度;在塔底设有液体取样口,检测经由逆流吸收后液相离子组成与含量。

2.2 实验试剂与条件

实验试剂:磷石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 98%);盐酸(浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。主要仪器:

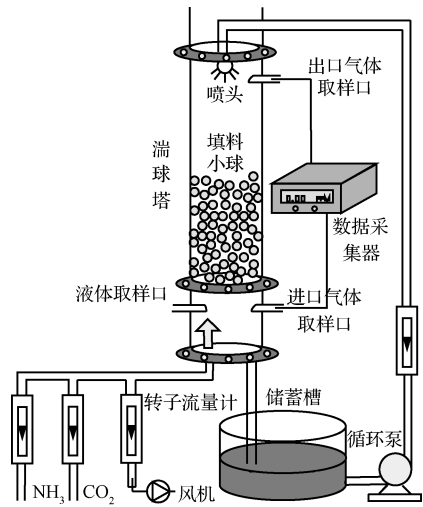


图 3 实验装置图

Fig.3 Schematic diagram of experimental set-up

POT-400 在线 NH₃ (量程 0 ~ 100 × 10⁻⁶、0 ~ 7 000 × 10⁻⁶) 和 CO₂ 气体分析仪 (量程 0 ~ 5 000 × 10⁻⁶、0 ~ 50 000 × 10⁻⁶);玻璃转子流量计 (LZB-6WB, 1.5 ~ 15 L · min⁻¹, 0.3 ~ 3 L · min⁻¹)。

实验条件:入口烟气温 25 ℃;入口烟气压力 101.325 kPa;气体摩尔流率 0.45 ~ 1.25 kmol · h⁻¹;液体摩尔流率 0.5 ~ 5 kmol · h⁻¹;进口氨浓度 0.27、0.45 mol · m⁻³;进口 NH₃ 体积分数 4 000 × 10⁻⁶ ~ 7 000 × 10⁻⁶;进口 CO₂ 体积分数 10 000 × 10⁻⁶ ~ 25 000 × 10⁻⁶。

为保证实验的可重复性,每组实验重复操作 3 ~ 4 次,测得 NH₃ 的出口浓度标准偏差为 1%。实验过程中,主要测量误差来源于气体流量计、液体流

量计、NH₃ 和 CO₂ 在线分析仪;精度分别为 ±2.5%、±1.5% 和 ±3%。

3 结果与讨论

实验利用磷石膏悬浮液作为湍球塔深度脱氨的吸收剂,通过气-液-固三相反应,促使液相可挥发 NH₃ 转化为 NH₄⁺,液相保持有过量的 SO₄²⁻ 离子抑制平衡氨分压 ≤ 1 Pa,从而强化尾气微量氨吸收。通过实验测得的部分实验数据如表 1 所示。

从表 1 可以看出,反应过程中离子满足质量守恒;纯水作为吸收剂,在液气摩尔比为 3 左右,尾气 NH₃ 排放 ≤ 10 × 10⁻⁶,而磷石膏悬浮液作为吸收剂,液气比在 1.2 左右,尾气 NH₃ 排放 ≤ 10 × 10⁻⁶。

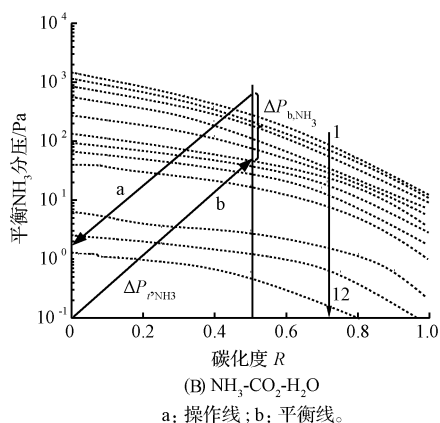
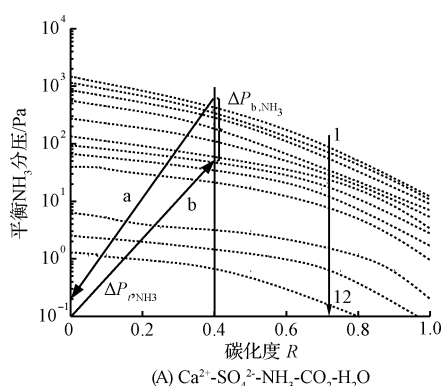
根据实验数据在气液平衡分压曲线上绘制吸收过程的操作线与平衡线,如图 4 所示。图 4(A) 表示磷石膏悬浮液作为吸收剂时吸收过程的平衡线与操作线,图 4(B) 表示纯水作吸收剂时吸收过程的平衡线与操作线。图中 ΔP_{b,NH₃} 表示塔底吸收 NH₃ 推动力,ΔP_{t,NH₃} 表示塔顶 NH₃ 吸收推动力。可以看出,进口 NH₃ 浓度相同,纯水作为吸收剂使得塔顶推动力 17 Pa,很快失去深度脱氨的能力;而磷石膏悬浮液在吸收过程中保持深度脱氨能力,因此塔顶处推动力降为 2 Pa 左右。

对比图 4(A) 和图 4(B),磷石膏悬浮液作为吸收剂使尾气 NH₃ 从 613 × 10⁻⁶ 减排为 2 × 10⁻⁶,而相同液气比下纯水作为吸收剂,尾气 NH₃ 排放则为 17 × 10⁻⁶。这是由于磷石膏悬浮液的存在打破了反应热力学平衡,降低体系的平衡 NH₃ 分压,从而强化尾气微量 NH₃ 吸收。

表 1 湍球塔实验数据

Table 1 Experiment data in turbulent bed contactor

吸收剂	液气摩尔比	进口 NH ₃	出口 NH ₃	进口 CO ₂	出口 CO ₂	出口液相 NH ₃	出口液相 CO ₂	出口固相 CaCO ₃
		浓度/ × 10 ⁻⁶	浓度/ × 10 ⁻⁶	浓度/ × 10 ⁻⁶	浓度/ × 10 ⁻⁶	浓度/ (mol · kg ⁻¹)	浓度/ (mol · kg ⁻¹)	浓度/ (mol · kg ⁻¹)
纯水	0.749 4	6 048	43.21	21 786	20 884	0.435 4	0.066 8	—
纯水	1.405 0	6 048	32.46	21 786	20 103	0.228 5	0.067 1	—
纯水	2.585 3	6 048	16.80	21 786	18 568	0.126 9	0.069 5	—
纯水	3.112 1	6 048	11.00	21 786	17 811	0.098 6	0.071 2	—
纯水	3.750 0	6 048	6.00	21 786	16 923	0.088 8	0.072 1	—
磷石膏 悬浮液	0.597 0	6 048	27.01	21 786	18 940	0.443 9	0.212 3	0.041 8
悬浮液	1.195 7	6 048	11.05	21 786	19 237	0.204 3	0.081 1	0.032 7
悬浮液	1.793 6	6 048	5.52	21 786	19 125	0.123 5	0.051 0	0.028 2
悬浮液	2.391 5	6 048	2.16	21 786	19 104	0.074 1	0.029 4	0.030 4
悬浮液	2.989 3	6 048	2.00	21 786	19 000	0.048 2	0.019 8	0.029 9
悬浮液	3.597 2	6 048	2.00	21 786	18 933	0.030 3	0.012 7	0.029 8

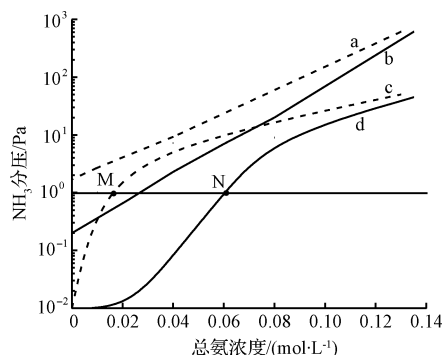


($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L/V=2.5$, $1\sim 12$: $=1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1, 0.07, 0.05, 0.03, 0.005, 0.003, 0.001\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

图4 平衡线与操作线对比

Fig.4 Comparison of operating line and equilibrium line

根据式(13),总氨浓度对 NH_3 分压的影响如图5所示。



(纯水:a-操作线,c-平衡线;磷石膏悬浮液:b-操作线,d-平衡线)

图5 总氨浓度对 NH_3 分压的影响

Fig.5 Effect of total ammonia concentration on partial pressure of ammonia

从图5纯水吸收过程的平衡线可知,纯水进塔后平衡 NH_3 分压很快大于 1 Pa ,从而失去深度脱氨

(小于 1 Pa) 的能力,除非增加吸收剂用量,降低吸收剂总氨浓度,使之小于 $0.015\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图中 M 点所示)才能满足尾气 $\text{NH}_3\leq 10\times 10^{-6}$ 的排放标准。而磷石膏悬浮液吸收过程中可将挥发 NH_3 转变成不可挥发的 NH_4^+ ,使得气液吸收平衡线能在吸收剂较高总氨浓度 $0.06\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图中 N 点所示)时,其平衡氨分压仍然 $\leq 1\text{ Pa}$ 。所以在相同液气比下,磷石膏悬浮液在常温常压下即可达到尾气 NH_3 浓度 $\leq 10\times 10^{-6}$ 的排放标准。

4 结 论

1)控制尾气微量氨排放的关键在于对尾气氨平衡分压的控制。通过 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解影响下常温常压低浓度 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系气液平衡分压相图分析得到,吸收剂可挥发氨浓度成为影响尾气氨平衡分压的控制性因素。

2)与纯水作为吸收剂吸收氨法脱碳尾气微量 NH_3 相比,磷石膏悬浮液改变吸收液的热力学性质,使可挥发 NH_3 转变成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,降低了可挥发 NH_3 浓度,使得平衡 NH_3 分压 $\leq 1\text{ Pa}$,在常温差压下即可达到尾气 $\text{NH}_3\leq 10\times 10^{-6}$ 的排放标准。

参 考 文 献

- [1] ROSENZWEIG C., HILLEL D. Climate Change and the Global Harvest: Potential Impacts of the Greenhouse Effect on Agriculture. Oxford: Oxford University Press, 1998
- [2] 谢和平,刘虹,吴刚. 中国未来二氧化碳减排技术应向 CCU 方向发展. 中国能源, 2012,34(10): 15-18
XIE Heping, LIU Hong, WU Gang. A new strategy idea of CCU technical for China to achieve CO_2 emission reduction. China Energy, 2012,34(10): 15-18(in Chinese)
- [3] 宋存义,周向. 捕集低浓度二氧化碳的化学吸收工艺及其综合比较. 环境工程学报, 2012,6(1): 1-8
SONG Cunyi, ZHOU Xiang. Chemical absorption processes for low concentration CO_2 and comprehensive comparison. Chinese Journal of Environment Engineering, 2012,6(1): 1-8(in Chinese)
- [4] MCLARNON C. R., DUNCAN J. L. Testing of ammonia based CO_2 capture with multi-pollutant control technology. Energy Procedia, 2009,1(1): 1027-1034
- [5] 朱家骅,姬存民,左启银,等. 氨法烟气 CO_2 捕集工艺二次污染控制研究. 四川大学学报(工程科学版), 2015,47(1): 173-179
ZHU Jiahua, JI Cunmin, ZUO Qiyin, et al. Study on the secondary pollution control in CO_2 capture by aqueous am-

- monia process. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), **2015**, 47(1): 173-179 (in Chinese)
- [6] 曾清华, 王亦飞, 吴颖, 等. 氨水土壤混合物脱除 CO₂ 温室气体的实验研究. 环境工程学报, **2009**, 3(9): 1630-1634
- ZENG Qinghua, WANG Yifei, WU Ying, et al. Study on removal of CO₂ greenhouse gas by mixture of ammonia and soil. Chinese Journal of Environment Engineering, **2009**, 3(9): 1630-1634 (in Chinese)
- [7] MATHIAS P. M., REDDY S., O'CONNELL J. P. Quantitative evaluation of the aqueous-ammonia process for CO₂ capture using fundamental data and thermodynamic analysis. Energy Procedia, **2009**, 1(1): 1227-1234
- [8] 刘时贤, 钦淑均, 汪玉晖, 等. 水洗分氨降膜塔的传质特性. 化学工程, **1983**(1): 67-68
- LIU Shixian, QIN Shujun, WANG Yuhui, et al. Research on mass transfer characteristics of falling film tower with ammonia water. Chemical Engineering, **1983**(1): 68-69 (in Chinese)
- [9] 季广祥. 喷洒饱和器的新发展. 煤气与热力, **1993**, 13(5): 18-21
- Ji Guangxiang. Spraying saturator has a new development. Gas & Heat, **1993**, 13(5): 18-21 (in Chinese)
- [10] MAIER E. E. Process for removing ammonia and acid gases from process streams: United States Patents, 4594131. **1986**-06-10
- [11] TELIKAPALLI V., KOZAK F., FRANCOIS J., et al. CCS with the Alstom chilled ammonia process development program: Field pilot results. Energy Procedia, **2011**, 4: 273-281
- [12] DARDE V., MARIBO-MOGENSEN B., VAN WELL W. J. M., et al. Process simulation of CO₂ capture with aqueous ammonia using the Extended UNIQUAC model. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2012**, 10: 74-87
- [13] HAN K., AHN C. K., LEE M. S., et al. Current status and challenges of the ammonia-based CO₂ capture technologies toward commercialization. International Journal of Greenhouse Gas Control, **2013**, 14: 270-281
- [14] 朱家骅, 郭鑫楠, 谢和平, 等. CO₂ 减排 CCS 与 CCU 路线的热力学认识. 四川大学学报(工程科学版), **2013**, 45(5): 1-7
- ZHU Jiahua, GUO Xinnan, XIE Heping, et al. Thermodynamics cognizance of CCS and CCU routes for CO₂ emission reduction. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), **2013**, 45(5): 1-7 (in Chinese)
- [15] MA Shuangchen, SONG Huihui, WANG Mengxuan, et al. Research on mechanism of ammonia escaping and control in the process of CO₂ capture using ammonia solution. Chemical Engineering Research and Design, **2013**, 91(7): 1327-1334
- [16] BUDZIANOWSKI W. M. Mitigating NH₃ vaporization from an aqueous ammonia process for CO₂ capture. International Journal of Chemical Reactor Engineering, **2011**, 9(1): 1542-1580
- [17] QUE Huiling, CHEN C. C. Thermodynamic modeling of the NH₃-CO₂-H₂O system with electrolyte NRTL model. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2011**, 50(19): 11406-11421
- [18] BIELING V., KURZ F., RUMPF B., et al. Simultaneous solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous solutions of sodium sulfate in the temperature range 313-393 K and pressures up to 3 MPa. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1995**, 34(4): 1449-1460
- [19] JILVERO H., JENS K. J., NORMANN F., et al. Equilibrium measurements of the NH₃-CO₂-H₂O system-measurement and evaluation of vapor-liquid equilibrium data at low temperatures. Fluid Phase Equilibria, **2015**, 385: 237-247