

DOI: 10.19666/j.rlfed.202412268

喷淋塔内醇胺溶液吸收二氧化碳热质交换 与化学反应特性

祝洪青, 郭 锋, 曲江源

(国核电力规划设计研究院有限公司, 北京 100095)

[摘 要] 以工业规模喷淋塔内醇胺溶液吸收 CO₂ 为研究对象, 基于欧拉-拉格朗日方法建立了烟气-液滴气液两相流动、相间传热传质和液相化学反应耦合的计算流体力学 (CFD) 模型。通过与乙醇胺 (MEA) 溶液吸收 CO₂ 实验数据对比验证了 CFD 模型可靠性, 在此基础上分析了 CO₂ 吸收过程所伴随热质交换和化学反应的基本规律, 以及吸收剂化学组成、气液两相流动特性和操作压力对喷淋塔内 CO₂ 脱除效率的影响。模拟结果表明: 随塔体高度增加烟气中 CO₂ 体积分数下降, 而烟温和水蒸气体积分数均呈先上升后下降趋势; 当贫液中 CO₂ 负荷由 0.1 增至 0.4, 塔内烟温最大值由 70 °C 降至 54 °C, 贫液负荷大于 0.25 时喷淋塔脱碳效率显著下降; 表观气速大于 2.5 m/s 时烟气停留时间显著缩短且液相侧传质系数减小, 传质比表面积的增加对 CO₂ 吸收效率提升作用减弱; 喷淋塔操作压力由 101 kPa 降至 70 kPa, CO₂ 脱除效率降低约 15.9 百分点。

[关 键 词] 燃煤机组; 碳捕集; 气液两相流; 化学吸收; 数值模拟

[引用本文格式] 祝洪青, 郭锋, 曲江源. 喷淋塔内醇胺溶液吸收二氧化碳热质交换与化学反应特性[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 139-147. ZHU Hongqing, GUO Feng, QU Jiangyuan. Heat-mass transfer and chemical reaction characteristics during carbon dioxide absorption by amine solution in spray scrubber[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 139-147.

Heat-mass transfer and chemical reaction characteristics during carbon dioxide absorption by amine solution in spray scrubber

ZHU Hongqing, GUO Feng, QU Jiangyuan

(State Nuclear Electric Power Planning Design & Research Institution Co., Ltd., Beijing 100095, China)

Abstract: Taking CO₂ absorption by amine solutions in industrial-scale spray towers as the research object, a computational fluid dynamics (CFD) model is established to describe the gas-liquid two-phase flow, interphase heat and mass transfer, and chemical reaction process in industrial-scale spray scrubber, based on the Euler-Lagrange method. The reliability of the CFD model is validated by experimental data of CO₂ absorption by monoethanolamine (MEA) solution. On this basis, the fundamental laws of heat and mass transfer and chemical reactions accompanying the CO₂ absorption process, as well as the effects of the absorbents' chemical composition, gas-liquid phase flow characteristics, and operating pressure on the efficiency of CO₂ removal in a spray tower were investigated. The numerical results indicate that, the volume fraction of CO₂ in flue gas decreases with the increase of scrubber height, while both the gas temperature and water vapor pressure firstly increase and then decrease with the increase of elevation. With the increase of CO₂ load in lean solution from 0.1 to 0.4, the highest gas temperature in the scrubber declines from 70 °C to 54 °C. The overall decarbonization efficiency for the spray scrubber significantly decreases when the load of lean solution is greater than 0.25. When the superficial gas velocity is greater than 2.5 m/s, the enhancement of increased mass transfer specific interface area on CO₂ absorption is restricted ascribed to the declines of gas residence time and mass transfer coefficient. For the decrease of operating pressure in spray scrubber from 101 kPa to 70 kPa, the CO₂ removal efficiency decreases by about 15.9 percentage points.

收稿日期: 2024-12-29

第一作者简介: 祝洪青 (1972), 男, 教授级高级工程师, 主要研究方向为电力能源技术, zhuHongqing@snpdri.com。

通信作者简介: 曲江源 (1993), 男, 博士, 主要研究方向为电力能源技术, qujiangyuan@spic.com.cn。

Key words: coal-fired power unit; carbon capture; gas-liquid two-phase flow; chemical absorption; numerical simulation

煤炭是我国的主体能源,其中以燃煤为主的火力发电是耗煤大户^[1-2]。2020年我国正式提出的“双碳”目标,明确要继续打好污染防治攻坚战,实现减污降碳协同效应。2024年国务院印发《2024—2025年节能降碳行动方案》,提出加强煤炭清洁高效利用,推动煤电低碳化改造和建设,推进煤电节能降碳改造的要求。然而煤炭自身高碳属性决定了燃煤发电机组向基础保证性和系统调节性电源并重转型任重道远,突破碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术和经济瓶颈是未来应用的关键^[3]。

碳捕集技术路线可分为燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集,其中基于化学吸收法的燃烧后捕集技术是一种技术成熟度高、应用最广泛的商业化碳捕集技术,适合于电力等行业的低浓度烟气碳捕集及现役机组改造^[4-5]。化学吸收法 CO₂ 捕集通常以醇胺溶液为吸收剂,并利用填料塔、板式塔或喷淋塔完成烟气净化^[6-8]。前述反应器类型中,喷淋塔具有结构简单、烟气侧压降低、传质效率高和负荷适应性强等优点^[9-14]。Kuntz 等人^[12]利用高度 0.55 m 吸收装置开展了乙醇胺(MEA)溶液吸收 CO₂ 实验研究,通过对比发现喷淋塔在高液气比条件下相比填料塔具有更高的体积传质系数。Koller 等人^[13]以实验规模喷淋塔为研究对象,分析了操作条件对 MEA 溶液吸收 CO₂ 性能的影响。Seyboth 等人^[14]分别以单一 MEA 溶液液滴和设有单喷嘴的喷淋塔为研究对象开展 CO₂ 化学吸收实验研究,结果表明表观气速为 0.3 m/s 条件下 CO₂ 脱除效率达到 90% 所需塔体高度为 50 m。

前述针对喷淋塔内醇胺溶液吸收 CO₂ 的研究^[11-14] 主要集中于单元操作层级反应器体积传质系数和整体脱碳性能分析,喷淋塔内复杂相间传递和反应特性,部分研究者引入基于计算流体动力学(computational fluid dynamics, CFD)的数值模拟方法描述了塔内吸收剂与烟气中 CO₂ 的相互作用机制^[15-18]。Zhao 等人^[15]建立了旋流式喷淋塔内氨基吸收剂捕集 CO₂ 的 CFD 模型,分析了气液流动特性对 CO₂ 化学吸收性能的影响,结果表明增加气体旋流可将喷淋塔脱碳效率提高约 7%至 15%。Xu 等人^[16]以高度 1.5 m 喷淋塔为研究对象,基于 CFD 数值模拟方法

预测了氨水与哌嗪混合吸收剂对 CO₂ 的脱除性能,在随后针对 MEA 溶液吸收 CO₂ 的研究中^[17-18]考察了单喷嘴中试规模装置吸收性能,并以 330 MW 燃煤机组喷淋塔为研究对象,分析了塔内气液流动特性对 CO₂ 传递过程的影响。综上所述,已有研究主要集中于实验或中试规模喷淋塔内操作条件对醇胺溶液吸收 CO₂ 性能的影响,或喷淋条件对工业规模装置内 CO₂ 体积分数分布特性的影响,而吸收剂化学组成、气液流动条件等因素对工业规模装置内温度、烟气组分浓度等关键过程参数变化规律涉及较少;此外,考虑到目前我国部分在役或新建燃煤发电机组位于中、高海拔地区,其大气压力与标况压力存在较大差异,并主要影响喷淋塔操作压力,而目前已有研究中关于操作压力对工业规模喷淋塔吸收 CO₂ 性能影响鲜有报道。

为此本文针对喷淋塔内醇胺溶液吸收 CO₂ 建立了气液两相复杂传递与化学反应耦合的 CFD 模型,以 MEA 溶液吸收剂为例,基于 CFD 数值模拟方法分析了工业规模喷淋塔内 CO₂ 吸收所伴随热质交换和化学反应的基本特性及其相互作用机制,考察了吸收剂化学组成、气液两相流动特性和操作压力对工业规模喷淋塔内 CO₂ 化学吸收特性的影响,旨在为 CCUS 系统 CO₂ 吸收反应器设计开发、过程强化工艺选择(如中间冷却、富液再循环、烟气增压等)及工业应用提供一定理论支撑和必要的基础数据。

1 模拟方法

1.1 模拟对象

本文主要关注工业规模喷淋塔内醇胺溶液吸收 CO₂ 过程气液相间传热、传质和化学反应的基本特性,将喷淋塔简化为图 1 所示理想平推流反应器,其中喷淋层高度 H 为 50.0 m,塔体直径 D 为 2.5 m。烟气由底部进入喷淋塔,而醇胺溶液雾化液滴由喷淋塔上部喷淋层产生,烟气与雾化液滴逆流接触完成 CO₂ 吸收,模拟计算中选取 MEA 溶液为吸收剂。为满足工程精度要求并兼顾计算用时经济性,数值模型建立中主要做如下假设: 1) 将喷淋塔烟气来流视为多组分均匀混合牛顿流体; 2) MEA 溶液雾化液滴视为无旋刚性球体; 3) 忽略 MEA 溶液一次破碎及液滴二次破碎、碰撞和聚并; 4) 忽略 CO₂ 吸收过程中喷淋塔自身散热。

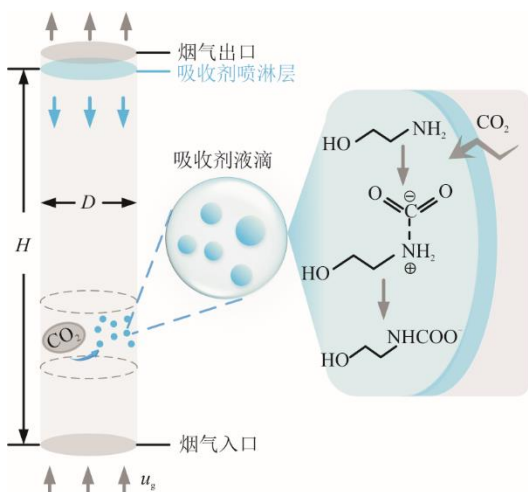


图1 喷淋塔计算域与醇胺溶液吸收CO₂过程示意
Fig.1 Schematic diagram of computational domain of the spray scrubber and CO₂ absorption by amine solution

1.2 CFD 模型

为明确喷淋塔内醇胺溶液吸收CO₂的气液相间传递和反应特性,通过耦合烟气-液滴两相流动、相间传热、CO₂吸收、H₂O蒸发和液相内化学反应过程构建CFD模型,其中建立的化学反应模型以MEA溶液为吸收剂。

1.2.1 化学反应

目前对于有机胺吸收CO₂反应过程的解释主要包括两性反应机理、三分子反应机理和碱催化水合反应机理^[7]。MEA等伯胺和二乙醇胺(DEA)等仲胺与CO₂反应可采用两性离子反应机理描述(式(1)和式(2)),其中CO₂由液滴吸收溶解后首先与吸收剂反应生成两性离子(R¹R²NH⁺COO⁻),随后两性离子与溶液中碱性物质B进行去质子化反应并生成氨基甲酸根离子(R¹R²NCOO⁻)。

基于两性离子反应机理的MEA与CO₂反应过程如图1所示。研究表明MEA溶液中CO₂负荷(CO₂与MEA摩尔浓度之比) $\alpha < 0.4$ 时去质子化反应(式(2))可视为瞬时反应^[19],则式(1)逆向反应速率近似为0,因此MEA与CO₂反应速率、式(1)反应物浓度均呈一阶关系,且该反应可视为准二级快速反应。



式中:R¹和R²为有机胺氨基上的基团,其中MEA分子式为C₂H₄OHNH₂;B为质子受体,即溶液中的布朗斯特碱,MEA溶液中B为MEA本身。

1.2.2 控制方程

喷淋塔内烟气与MEA溶液雾化液滴两相流动

及传递过程描述采用欧拉-拉格朗日模型,其中烟气为连续相,采用欧拉模型建立控制方程;MEA溶液雾化液滴为离散相,采用离散相模型(discrete phase model, DPM)描述其流体力学行为。

烟气流视为N₂、H₂O和CO₂组成的均匀混合气体,其状态参数满足理想气体状态方程,其质量、能量动量和组分输运方程为:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g) = S_{mass} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho_g \vec{g} + \vec{S}_{mom} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g e) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{e}_g) = -p_g \nabla \cdot \vec{u}_g + \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T + \vec{\tau}_{eff} \vec{g} - \sum h_k \vec{J}_k) + S_{en} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_k) + \nabla \cdot (\rho \vec{u}_g Y_k) = \nabla \cdot \vec{J}_k + S_{k, mass} \quad (6)$$

式中: ρ_g 为烟气密度,kg/m³,采用各组分质量分数加权平均值表征; \vec{u}_g 为烟气流速,m/s; S_{mass} 为质量守恒方程源项,其数值由1.2.3节气液两相间质量传递模型确定,包括H₂O及CO₂的相间质量传递; p_g 为压力,Pa; \vec{g} 为重力加速度,m/s²; \vec{S}_{mom} 为动量守恒方程源项,其数值由气液两相间能量传递模型确定; $\vec{\tau}$ 为应力张量; e 为单位质量流体内能,kJ/kg¹; λ_{eff} 有效导热系数,W/(m·K); $\vec{\tau}_{eff}$ 为偏应力张量; h_k 为气相中k组分焓值,kJ/kg; \vec{J}_k 为k组分质量流量,kg/(m²·s); S_{en} 为能量守恒方程源项,其数值由气液两相间能量传递模型确定; Y_k 为k组分气体在烟气中的质量分数; D_k 为扩散系数,m²/s。

烟气湍流模拟方面,兼顾工程精度要求和计算用时经济性,本文采用基于雷诺时均N-S方程(RANS)并选取基于双方程的Realizable k- ϵ 湍流模型封闭方程组。

对于离散相MEA溶液雾化液滴,可视为MEA、CO_{2,aq}和水组成的均匀混合物,其物性参数采用各组分质量分数加权平均值表征,基于朗格朗日方法描述的轨迹、速度、温度和能量守恒为:

$$m_d \frac{d\vec{u}_d}{dt} = \vec{S}_{i, mom} + m_d \vec{g} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_d} \right) \quad (7)$$

$$m_d c_d \frac{dT_d}{dt} = S_{i, en} \quad (8)$$

$$\frac{dm_d}{dt} = S_{i, mass} \quad (9)$$

式中: m_d 为离散相质量,kg; c_d 为离散相比热容,kJ/(kg·K); $\vec{S}_{i, mom}$ 、 $S_{i, en}$ 与 $S_{i, mass}$ 分别为气、液相间

动量、能量与质量传递产生的控制方程源项。

1.2.3 气液相间传递

本节通过建立烟气与 MEA 溶液液滴间动量交换、热量传递、H₂O 蒸发和 CO₂ 化学吸收模型，求解 1.2.2 节连续相与离散相控制方程。

对于气液相间动量交换，喷淋塔内烟气密度远小于液滴密度，因此忽略虚拟质量力、Basset 力与压力梯度力；由于本文所研究喷淋雾化液滴粒径为 10⁻¹ m 量级，因此忽略 Saffman 升力及 Magnus 升力作用，即液滴所受曳力是决定相间动量交换特性的主要作用力。文献[9]在类似喷淋操作条件的气液两相流动特性研究中验证了上述模型简化的适用性，因此单一液滴动量守恒方程（式(7)）中 $\vec{S}_{i,mom}$ 可采用以下关系式描述。

$$\vec{S}_{i,mom} = \frac{1}{2} \rho_g C_D |\vec{u} - \vec{u}_d| (\vec{u} - \vec{u}_d) A_D \quad (10)$$

式中：A_D 为液滴迎风面积，m²；C_D 为曳力系数，主要由液滴雷诺数（Re_d）决定。

对于气液相间能量交换，烟气与 MEA 溶液接触伴随显热交换、H₂O 相变潜热交换和 CO₂ 与 MEA 间反应热，其中显热交换由相间温度差驱动，H₂O 蒸发或凝结潜热交换主要由气相主体与吸收剂表面水蒸气压力差驱动，CO₂ 与 MEA 间反应热主要由吸收剂对 CO₂ 的化学吸收速率决定，由此得单一液滴热通量为：

$$S_{i,en} = h(T - T_d) A_d + L_{H_2O} S_{i,H_2O} / M_{H_2O} + L_{CO_2} S_{i,CO_2} / M_{CO_2} \quad (11)$$

式中：L_{H₂O} 与 L_{CO₂} 分别为 H₂O 气化潜热和 CO₂ 与 MEA 间反应热，模拟计算中分别取 40.6 kJ/mol 和 85.0 kJ/mol；S_{i,H₂O} 和 S_{i,CO₂} 分别为水分蒸发和 CO₂ 吸收速率，其表达式详见质量传递模型；M_{H₂O} 和 M_{CO₂} 分别为 H₂O 和 CO₂ 相对分子质量；h 为对流换热系数。

对于气液相间质量交换，喷淋塔内醇胺溶液吸收 CO₂ 过程主要伴随 H₂O 蒸发、凝结和 CO₂ 化学吸收，单一吸收剂液滴质量通量为：

$$S_{i,mass} = S_{i,H_2O} + S_{i,CO_2} \quad (12)$$

吸收剂溶质 H₂O 在烟气与液滴间传质推动力为烟气主体水蒸气分压与液滴表面温度对应饱和水蒸气分压的差值，其传质速率表达式为：

$$S_{i,H_2O} = k_{H_2O,g} (p_{H_2O,\infty} - p_{H_2O,i}) A_d M_{H_2O} \quad (13)$$

式中：p_{H₂O,∞} 为连续相主体水蒸气分压力，由烟气

组分输运方程（式(6)）解得；p_{H₂O,i} 为液滴表面水蒸气分压力；k_{H₂O,g} 为在烟气中 H₂O 对流传质系数，kmol/(m²·s·Pa)

对于 CO₂ 化学吸收过程（图 1），根据 1.2.1 节 MEA 与 CO₂ 反应特性，CO₂ 质量传递速率主要由传质和液相反应速率控制。其中，传质过程传递阻力由气相侧和液相侧传质阻力构成，而化学反应发生于液相并促进 CO₂ 吸收，且认为气相侧 CO₂ 分压力与 MEA 溶液表面 CO₂ 浓度满足相平衡且服从亨利定律，由此单一液滴表面 CO₂ 传质通量为：

$$S_{i,CO_2} = K_{CO_2,tot} (p_{CO_2,\infty} - H_{CO_2} C_{CO_2,\infty}) A_d M_{CO_2} \quad (14)$$

式中：p_{CO₂,∞} 为烟气主体 CO₂ 分压力，由烟气组分输运方程（式(6)）解得；C_{CO₂,∞} 为液相主体内 CO₂ 浓度，kmol/m³；K_{CO₂,tot} 为总传质系数，kmol/(m²·s·Pa)，其表达式为：

$$K_{CO_2,tot} = \left(\frac{1}{k_{CO_2,g}} + \frac{H_{CO_2}}{E_{CO_2} k_{CO_2,l,0}} \right)^{-1} \quad (15)$$

式中：E_{CO₂} 为 MEA 溶液吸收 CO₂ 传质增强因子；H_{CO₂} 为 CO₂ 亨利系数，Pa/(m³·kmol)；k_{CO₂,g} 和 k_{CO₂,l,0} 分别为 CO₂ 在气相侧与液相侧物理吸收过程传质系数，kmol/(m²·s·Pa) 和 m/s。

化学反应增强因子 E_{CO₂}，基于 1.2.1 节两性离子反应机理，CO₂ 与 MEA 反应过程主要由二级快速反应式（式(1)）控制，根据 Xu 等人^[17] 研究结果其表达式为：

$$E_{CO_2} = \frac{1}{k_{CO_2,l}} \sqrt{k_{CO_2,l,0}^2 + k_{CO_2,R1} C_{MEA} D_{CO_2,l}} \quad (16)$$

式中：k_{CO₂,R1} 为式(1)反应速率常数，根据 Hikita 等人^[20] 所获得反应动力学参数确定，m³/(kmol·s)；C_{MEA} 为溶液中 MEA 摩尔浓度，kmol/m³。

1.3 边界条件与数值求解

本文以图 1 所示准平推流喷淋塔为计算域。对于连续相，烟气通过计算域底部速度入口进入喷淋塔，各工况所选取流速范围为 0.5~3.5 m/s；喷淋塔来流烟气为 N₂、H₂O 和 CO₂ 组成的均匀混合气体，初始烟气温度为 40 °C，H₂O 和 CO₂ 体积分数分别为 7.2% 和 15.0%；喷淋塔壁面为无滑移、绝热壁面边界，近壁区域烟气流动采用标准壁面函数方法求解；经化学吸收后烟气由喷淋塔顶部压力出口流出，所选操作压力范围为 70~101 kPa。

对于离散相，MEA 溶液雾化液滴由喷淋塔上部喷淋层产生，喷淋层为向下喷射且初始流速为

3 m/s; MEA 溶液初始状态(贫液)中吸收剂质量分数均为 30%, 而各工况中贫液 CO_2 负荷所选取范围为 0.1~0.4; 喷淋塔壁面对离散相为理想弹性碰撞(reflect)边界, 液滴撞击壁面后切向和法向恢复系数分别为 1.0 和 0.5; 喷淋塔底部或顶部对离散相为逃逸(escape)边界, 液滴接触此边界即终止其轨迹追踪; 液滴粒径选取方面, 由于本文模拟对象为工业规模喷淋装置, 综合考虑雾化液滴所需能耗和气液相间传质面积, 已有研究表明工业规模喷淋吸收装置雾化液滴粒径主要为 1~3 mm^[9], 因此本文选取 2 mm 为特征尺寸表征液滴粒径。

采用六面体网格实现对喷淋塔计算域离散, 选取网格总数为 42 万~202 万共 5 组进行网格无关性验证, 网格划分参数见表 1。其中离散相轨道总数由喷淋塔横截面网格数量决定, 计算域内追踪轨道数量随径向尺寸增加而增加。

表 1 计算域离散网格划分参数与网格数量

Tab.1 The discrete mesh generation parameters and grid numbers of the calculation domain

序号	径向最大尺寸/mm	轴向最大尺寸/mm	网格数量/($\times 10^4$)
1	60	130	42
2	50	100	77
3	40	100	119
4	40	75	164
5	32	75	202

为考察网格数量对气液相间传递和化学反应特性的影响, 图 2 给出了不同网格总数下 CO_2 脱除效率和喷淋塔进、出口烟气压降。由图 2 可知, 表观气速 u_g 为 1.0 m/s, 液滴粒径 d_p 为 2.0 mm, 液气比 L/G 为 5.0, 贫液中 CO_2 负荷 $a_{\text{CO}_2, \text{lean}}$ 为 0.2 条件下, 随网格数量增加 CO_2 脱除效率逐渐下降而烟气压降逐渐上升, 且两参数均随网格数量增大趋于平稳, 以 202 万网格计算结果为基准, 当网格数量至 119 万时 CO_2 脱除效率和烟气压降偏差分别为 0.005% 和 0.05 Pa, 并认为该偏差满足计算精度要求。此外, 选取液滴粒径为 1、2、3 mm 考察不同网格尺寸条件下液滴粒径的影响。模拟结果表明, 网格总数为 119 万时不同粒径对应计算结果均满足前述精度要求, 综合所获得无关性验证结果确定计算网格数量为 119 万。

基于有限体积法实现对连续相控制方程(式(3)一式(6))离散化, 并采用压力耦合方程的半隐式算法(SIMPLEC)求解离散方程组, 其中对流项离散采用二阶迎风差分格式; 通过求解常微分方

程(式(7)一式(9))获得离散相物理化学参数, 并通过求解相间传递模型实现气液相间传递与化学反应计算的双向耦合; 设置连续性方程、速度、能量、湍动能、湍流耗散率和各烟气组分质量分数残差收敛标准为 10^{-5} , 并选取烟气出口为特征截面, 以各网格面流量加权 CO_2 平均体积分数为监测值, 将前述各变量残差满足精度要求且监测值趋于平稳作为收敛标准。

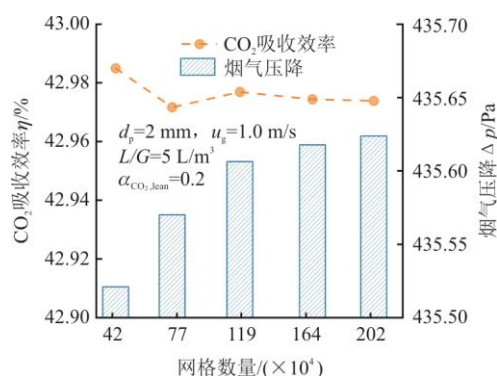


图 2 网格数量对 CO_2 吸收效率和烟气压降的影响
Fig.2 Effects of grid number on CO_2 absorption efficiency and pressure drop of flue gas

1.4 模型验证

为验证 1.2 节所建立气液两相传递与化学反应耦合 CFD 模型用于描述喷淋塔内 MEA 溶液吸收 CO_2 过程的适用性, 选取 Seyboth 等人^[14]所采用喷淋塔为模拟对象建立物理模型, 并参照其操作条件设定对应计算域边界条件。

图 3 为 CO_2 体积分数塔内分布和模拟值与实验值沿塔体高度分布对比, 模拟计算条件为: 表观气速 u_g 为 0.3 m/s, 烟气中 CO_2 初始体积分数 15%, 烟气与吸收剂初始温度均为 40 °C, 液气比 (L/G) 为 4.9 L/m^3 , 液滴粒径 d_p 为 1.1 mm, 贫液负荷 $a_{\text{CO}_2, \text{lean}}$ 为 0.2, MEA 质量分数 30%。

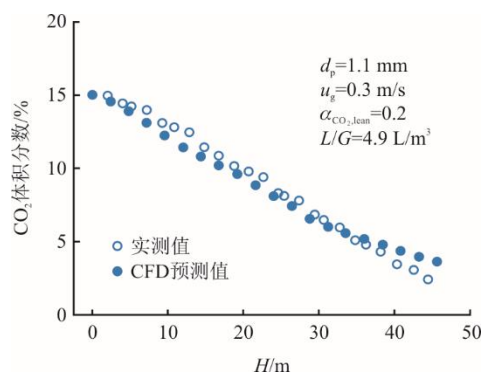


图 3 喷淋塔内 CO_2 体积分数模拟值与实验数据对比
Fig.3 Comparison of CO_2 volume fraction in spray scrubber between simulated and experimental data

由图3可知,随塔体高度 H 由0 m增加至48 m,烟气中 CO_2 体积分数由15%下降至约3%,且模拟值与实验值吻合较好,表明本文所建立CFD可用于描述喷淋塔内MEA溶液吸收 CO_2 的气液两相流动、热质交换和化学反应过程。

2 结果与讨论

以图1所示喷淋塔为研究对象,基于CFD数值模拟方法分析MEA溶液吸收 CO_2 所伴随气液两相流动、相间换热、 CO_2 与 H_2O 质量传递和化学反应过程的基本规律与耦合作用机制,考察贫液负荷、烟气表观气速液气比和喷淋塔操作压力对 CO_2 化学吸收特性的影响。

2.1 热质交换与化学反应特性

图4为烟气与MEA吸收剂接触过程中 CO_2 、 H_2O 体积分数和烟气温度随塔体高度变化规律,其中 CO_2 体积分数以干基计。由图4可知:塔体高度由0 m增加至50 m时烟气中 CO_2 体积分数由15%逐渐下降至约7%,而体积分数变化率随高度增加未有显著变化;烟气温度和水蒸气体积分数均呈现先上升后下降趋势,且烟温和水蒸气体积分数上升区域相似,均为0~16 m范围,其中烟气温度由初始40℃上升至约68℃并在随后下降至约40℃,而水蒸气体积分数由初始7%上升至约24%并在随后回落至约7%,这与Stec等人^[6]在中试规模吸收塔试验中获得的温度分布相似。

根据气液两相流动、热质交换和液相化学反应相互作用机制分析前述原因为:烟气自喷淋塔底部进入后与下落落的MEA溶液雾化液滴接触,随塔体高度增加烟气中 CO_2 由液滴吸收并与MEA反应并释放反应热。在 $0\text{ m} < H < 16\text{ m}$ 时,反应热释放使得塔内下溶液滴与上升烟气温度增大,同时气相侧水蒸气饱和分压力上升,传质推动力上升驱动液滴内水分蒸发使得烟气水蒸气体积分数增大; $H > 16\text{ m}$ 时,由于下溶液滴内MEA未充分反应,液滴温度未有显著变化,因此随塔体高度增加液滴对上升高温烟气的冷却作用占据主导地位,则烟气温度和水蒸气分压力逐渐下降。

对于 CO_2 化学吸收过程,其传质速率主要受传质系数 $K_{\text{CO}_2, \text{tot}}$ 和气液相间 CO_2 体积分数势差影响。一方面,随塔体高度增加气相侧 CO_2 分压力减小,同时反应热释放使得高温区内气液两相界面处 CO_2 平衡压力上升,均使得 CO_2 传质推动力下降;另一方面,液滴下落过程所吸收 CO_2 使得溶质组分MEA

浓度下降,因此随塔体高速增加液相侧传质系数增大,而气液两相温度上升使得 CO_2 液相内扩散系数和反应速率常数 $k_{\text{CO}_2, \text{R1}}$ 增大^[8],均有利于提高液相侧化学反应增强因子 E_{CO_2} 。

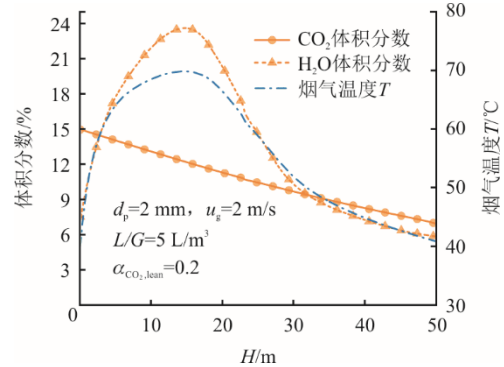


图4 喷淋塔内 CO_2 、 H_2O 体积分数和烟气温度轴向往分布
Fig.4 Axial distribution of volume fraction of CO_2 and H_2O , and gas temperature along the height of the spray scrubber

将喷淋塔视为整体,该单元操作对 CO_2 吸收效率可表达为^[10]:

$$\eta = [1 - \exp(-K'_G a' RT \tau_g)] \times 100\% \quad (17)$$

式中: K'_G 表征喷淋塔整体传质动力学特性,主要由吸收剂化学组成、气液两相流体动力学特性决定; a' 为单位空间内气液相间传质比表面积,主要由气-液两相流体动力学特性决定; τ_g 为烟气在喷淋塔内停留时间,主要由烟气流速和塔体结构特征决定。

2.2 吸收剂化学组成对吸收特性的影响

图5为贫液负荷 $\alpha_{\text{CO}_2, \text{lean}}$ 为0.1~0.4条件下喷淋塔内 CO_2 体积分数和烟气温度分布,各模拟工况吸收剂溶液中MEA质量分数均为30%。整体而言,随塔体高度增加 CO_2 体积分数逐渐降低,烟气温度均呈先上升后下降趋势,而 α_{lean} 对 CO_2 体积分数下降速率和烟气高温区具有显著影响。

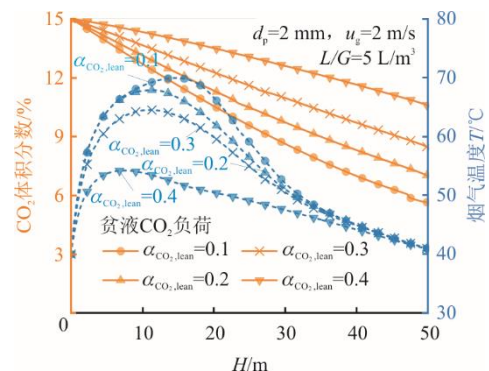


图5 贫液负荷对 CO_2 体积分数和烟气温度分布的影响
Fig.5 Effect of lean solvent loading on CO_2 volume fraction and flue gas temperature distribution

对于 CO_2 化学吸收过程, 当 α_{lean} 由 0.1 增大至 0.4, CO_2 体积分数沿喷淋塔高度的梯度逐渐降低, 且降幅逐渐增大, 其原因为贫液中可参与反应的有效 MEA 浓度 C_{MEA} 降低, 由式(15)和式(16)可知反应增强因子和液相侧传质系数减小, 致使传质速率下降; 对于烟气温度分布, 当 α_{lean} 由 0.1 增大至 0.4, 烟气温度上升区域减小且可达到最高烟温由 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下降至 $54\text{ }^\circ\text{C}$, 其原因为 α_{lean} 增大使得吸收剂液滴整体吸收容量降低且 CO_2 传质通量下降, MEA 与 CO_2 间化学反应过程伴随的热释放速率降低且总放热量减小。

图 6 给出了不同贫液负荷 α_{lean} 条件下喷淋塔对 CO_2 整体脱除效率和塔底富液负荷 α_{rich} 的影响。当 α_{lean} 由 0.1 增大至 0.4, 富液负荷 $\alpha_{\text{CO}_2, \text{rich}}$ 由约 0.27 上升至 0.48, 因液相侧传质系数降低导致吸收剂整体循环容量逐渐减小, 相应地 CO_2 脱除效率由约 61.4% 下降至 24.5%, 且 α_{lean} 大于 0.25 时脱除效率显著下降, Tamhankar 等人^[11]获得类似实验结果, 表明此时吸收剂化学组成是影响 CO_2 脱除效率的关键因素。

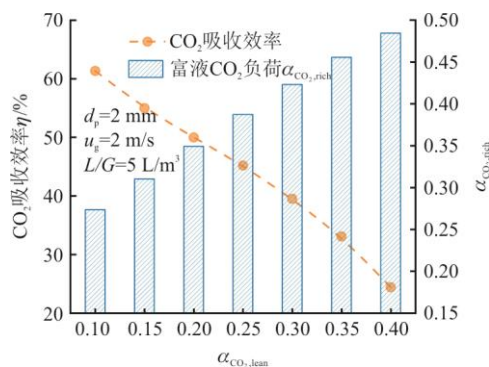


图 6 贫液负荷对 CO_2 吸收效率和富液负荷的影响
Fig.6 Effects of lean solvent loading on CO_2 absorption efficiency and rich solvent loading

2.3 气液两相流动特性对吸收特性的影响

由式(21)可知, 喷淋塔内气液相间传质比表面积和烟气停留时间是影响 CO_2 脱除效率的重要因素, 且主要由烟气与雾化液滴流体动力学特性决定^[9], 包括烟气流速、液滴粒径和液气比等参数。为此本节通过考察不同气液流动特性参数对传质比表面积和 CO_2 脱除效率的影响获得气液两相流动特性对喷淋塔吸收特性的影响规律。

图 7 给出了不同烟气流速条件下 CO_2 体积分数和液滴比表面积的塔内分布。由图 7 可知, 对于确定的初始表观气速 u_g 工况, 雾化液滴从高度 50 m 处进入喷淋塔与烟气接触并发生气、液相间的动量

交换, 液滴经历加速度快速变化直到满足受力平衡, 而液滴下落速度的变化引起高度 40~50 m 区域内气、液相界面比表面积 a 的剧烈变化, 这与 Wang 等人^[9]在喷淋塔模拟中得到的结论类似。此外, 由于气、液接触伴随 CO_2 吸收和液滴水分蒸发, 烟气在喷淋塔内体积和温度逐渐变化, 使得全塔范围内 a 仍有一定程度改变, 但该影响比 40~50 m 区域内 a 值变化小。

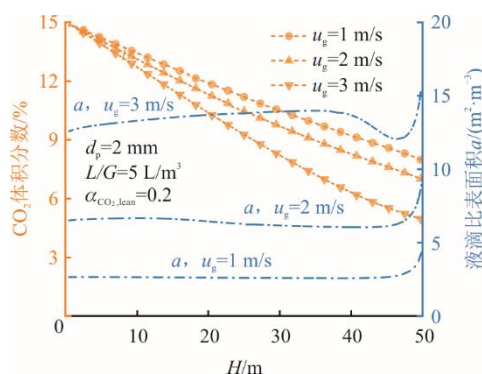


图 7 表观气速对 CO_2 体积分数和液滴比表面积的影响
Fig.7 Effects of superficial gas velocity on CO_2 volume fraction and specific gas-liquid interface area

整体而言, 不同表观气速 u_g 条件下 a 随塔高变化较小, 表明喷淋层所产生的雾化液滴进入喷淋塔后可快速接近于受力平衡状态, 本文选取喷淋塔底部 a 用于表征喷淋塔传质特性; 当 u_g 由 1 m/s 提高至 3.0 m/s 时, 尽管烟气停留时间减小, 但气液相间动量交换更为剧烈, 液滴达受力平衡状态时终端速度下降, 致使其平均停留时间提高, 喷淋塔单位体积持液量增加^[8], 液滴比表面积由约 $2.6\text{ m}^2/\text{m}^3$ 增大至 $12.6\text{ m}^2/\text{m}^3$, 所选取计算工况下更有利于 CO_2 吸收, 对应烟气出口处 CO_2 体积分数由 8.1% 下降至 4.8%。

为进一步明确喷淋塔内气液两相流动特性对 CO_2 吸收性能的影响, 图 8 给出了不同表观气速 u_g 和液气比 L/G 条件下特征截面液滴比表面积 a 和 CO_2 吸收效率 η 的变化。由图 8 可知, 不同 L/G 工况下 u_g 由 0.5 m/s 提高至 3.5 m/s 时液滴比表面积 a 增大且增幅逐渐增加, CO_2 吸收效率 η 相应增大但 u_g 大于 2.5 m/s 时其提升幅度增幅逐渐减小。分析其原因为: 如前文所述, 表观气速增大有利于提高喷淋塔内持液量从而提高 CO_2 传质相界面面积, 然而当气速较高时烟气停留时间显著减少, 同时液滴停留时间增大使得可参与反应的 MEA 浓度显著减少, 均限制了液滴对 CO_2 的化学吸收, 因此传质比表面积增加对 CO_2 吸收效率的提升作用减弱。

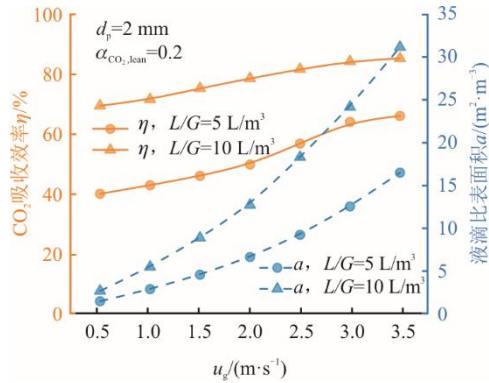


图8 表观气速和液气比对CO₂吸收效率和气液相间比表面积的影响

Fig.8 Effects of superficial gas velocity and liquid-to-gas ratio on CO₂ absorption efficiency and specific gas-liquid interface area

2.4 喷淋塔操作压力对吸收特性的影响

基于化学吸收法的碳捕集系统吸收装置一般布置于湿法烟气脱硫系统和烟囱之间,即原烟气由吸收塔洗涤净化后净烟气经烟囱排放至大气,因此吸收塔操作压力主要受大气压力影响。由于我国部分燃煤发电机组位于中、高海拔地区,其大气压力与标况压力存在较大差异,以青海省西宁市为例,其平均海拔约2 260 m,大气压力约77.27 kPa。为此本节分别模拟了喷淋塔操作压力为70~101 kPa共7个工况,以考察燃煤机组大气环境压力对喷淋塔内CO₂化学吸收特性影响,模拟计算中操作压力为计算域压力出口边界数值。

图9为喷淋塔操作压力对CO₂整体脱除效率 η 和塔底富液负荷 $\alpha_{\text{CO}_2,\text{rich}}$ 的影响,各工况烟气流质量流量相同,且CO₂初始体积分数均为15%。

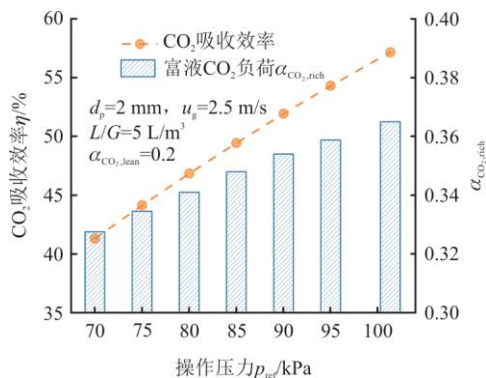


图9 操作压力对CO₂吸收效率和富液负荷的影响

Fig.9 Effects of operating pressure on CO₂ absorption efficiency and rich solvent loading

由图9可知,相同气液流动和吸收剂化学组成条件下,随喷淋塔操作压力由101 kPa下降至70 kPa,喷淋塔对CO₂整体脱除效率由约57.2%降低至

41.3%,相应地富液负荷 $\alpha_{\text{CO}_2,\text{rich}}$ 由约0.37下降至0.33。分析其原因为:当喷淋塔操作压力下降,烟气主体CO₂分压力下降,致使气液相间CO₂传质推动力减小,MEA溶液对CO₂吸收性能下降,因此相比于标准大气压力条件,对建设于较高海拔地区的碳捕集系统喷淋吸收装置,需提高其全塔体积传质系数 $K_G a'$ 以保证其良好的CO₂脱除性能。

3 结 论

通过建立气液两相传质与化学反应耦合的CFD数值模型,考察了喷淋塔内醇胺溶液吸收CO₂过程的热质交换与反应特性,主要结论如下。

1) 随塔体高度增加,烟气中CO₂体积分数逐渐下降,而体积分数变化率随高度增加未有显著变化,而烟气温度和烟气中水蒸气体积分数均呈现先上升后下降趋势,且烟温和水蒸气体积分数上升区域相似。

2) 当贫液中CO₂负荷由0.1增大至0.4,烟气温度上升区域减小且可达到最高烟温由70℃下降至54℃,CO₂体积分数沿塔体轴向下速率逐渐降低,且贫液负荷大于0.25时CO₂脱除效率显著下降。

3) 表观气速增加有利于增加液滴平均停留时间和CO₂传质相界面面积,从而提高CO₂脱除效率,但表观气速大于2.5 m/s时烟气停留时间显著缩短且液相侧传质系数下降,传质比表面积增加对CO₂吸收效率的提升作用减弱。

4) 当喷淋塔操作压力由101 kPa降至70 kPa,烟气主体CO₂分压力下降使得气液相间CO₂传质推动力减小,喷淋塔对CO₂整体脱除效率由约57.2%降低至41.3%,对建设于较高海拔地区的碳捕集系统,需提高喷淋吸收装置全塔体积传质系数以保证其良好的CO₂脱除性能。

【参 考 文 献】

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023: 1.
National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2023: 1.
- [2] 严晓辉, 杨芊, 高丹, 等. 我国煤炭清洁高效转化发展研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(6): 19-25.
YAN Xiaohui, YANG Qian, GAO Dan, et al. Development of clean and efficient coal transformation in China[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(6): 19-25.
- [3] 谢克昌. 面向2035年我国能源发展的思考与建议[J]. 中国工程科学, 2022, 24(6): 1-7.
XIE Kechang. China's energy development for 2035: strategic thinking and suggestions[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(6): 1-7.

- [4] GÜR T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: review of materials, processes and technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 89: 100965.
- [5] 吴其荣, 陶建国, 范宝成. 燃煤电厂开展大规模碳捕集的技术路线选择及经济敏感性分析[J]. *热力发电*, 2022, 51(10): 28-34.
WU Qirong, TAO Jianguo, FAN Baocheng, et al. Technical route selection and economic analysis of large-scale carbon capture device in coal-fired power plant[J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(10): 28-34.
- [6] STEC M, TATARCZUK A, WIĘCŁAW-SOLNY L, et al. Pilot plant results for advanced CO₂ capture process using amine scrubbing at the Jaworzno II Power Plant in Poland[J]. *Fuel*, 2015, 151: 50-56.
- [7] 王煦清, 严圣林, 朱礼涛, 等. 填料塔中有机胺吸收 CO₂ 气液传质的研究进展[J]. *化工学报*, 2023, 74(1): 237-256.
WANG Xuqing, YAN Shenglin, ZHU Litao, et al. Research progress on the mass transfer process of CO₂ absorption by amines in a packed column[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(1): 237-256.
- [8] 李宁, 陈义峰, 叶南南, 等. CO₂ 在单乙醇胺溶液吸收塔中的传质阻力模拟研究[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 44, (1): 28-35.
LI Ning, CHEN Yifeng, YE Nannan, et al. Simulation study on the mass transfer resistance of CO₂ in the monoethanolamine aqueous solution absorption tower[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2022, 44, (1): 28-35.
- [9] WANG P H, DAI G C. Synergistic effect between spraying layers on the performance of the WFGD spray column[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2018, 13(6): e2266.
- [10] WANG H M, LI Q H, YOU C F, et al. An empirical model of absorption of nitric oxide with ammoniacal cobalt (II) solutions in a spray tower[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 148: 240-250.
- [11] TAMHANKAR Y, KING B, WHITELEY J, et al. Spray absorption of CO₂ into monoethanolamine: mass transfer coefficients, droplet size, and planar surface area[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 104, 376-389.
- [12] KUNTZ J, AROONWILAS A. Performance of spray column for CO₂ capture application[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(1): 145-153.
- [13] KOLLER M, WAPPEL D, TROFAIER N, et al. Test results of CO₂ spray scrubbing with Monoethanolamine[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1777-1782.
- [14] SEYBOTH O, ZIMMERMANN S, HEIDEL B, et al. Development of a spray scrubbing process for post combustion CO₂ capture with amine based solvents[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 1667-1677.
- [15] ZHAO B T, SU Y X, CUI G M. Post-combustion CO₂ capture with ammonia by vortex flow-based multistage spraying: process intensification and performance characteristics[J]. *Energy*, 2016, 102: 106-117.
- [16] XU Y, CHEN X, ZHAO Y L, et al. Modeling and analysis of CO₂ capture by aqueous ammonia+piperazine blended solution in a spray column[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 267: 118655.
- [17] XU Y, CHANG W J, CHEN X L, et al. CFD modeling of MEA-based CO₂ spray scrubbing with computational-effective interphase mass transfer description[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 189: 606-618.
- [18] XU Y, CHANG W J, CHEN X L, et al. CFD investigation of post-combustion CO₂ capture using an industrial spray tower: Regulation effects of spray schemes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 293: 120053.
- [19] LV B H, GUO B S, ZHOU Z M, et al. Mechanisms of CO₂ capture into monoethanolamine solution with different CO₂ loading during the absorption/desorption processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10728-10735.
- [20] HIKITA H, ASAI S, ISHIKAWA H, et al. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1977, 13(1): 7-12.

(责任编辑 邓玲惠)