DOI: 10.19666/j.rlfd.202605075

二氧化碳捕集工艺的脱碳尾气中挥发性有机溶剂排放控制模拟研究

李 媛[1,2]，雷文灏[1]，薛 磊[3]，黄子真[1]，薛庆伟[4]
（1. 西安航空学院航空材料与新能源学院，陕西 西安 710077；
2. 西安交通大学化学工程与技术学院，陕西 西安 710049；
3. 西安热工研究院有限公司，陕西 西安 710054；
4. 北京石油化工工程公司西安分公司，陕西 西安 710061）

［摘 要］【目的】本文针对燃煤电厂 CO_2 捕集工艺中，脱碳尾气中携带的挥发性有机胺溶剂的排放控制，【方法】开发了以脱盐水为洗涤溶剂的 Aspen Plus 水洗塔的稳态和动态模型，以控制化学吸收法二氧化碳捕集工艺脱碳尾气中含有的挥发性有机胺。在稳态工艺中，建立了水洗塔的热力学模型并确定了水洗塔的内部结构，通过灵敏度分析过程获得了水洗塔控制挥发性有机物（VOCs）排放的最佳操作参数。由动态控制模型得到了扰动下的动态响应过程。【结果】建模结果表明，当水洗塔塔板数为 16 块和脱盐水用量为 1.5 t/h 时，VOCs 质量浓度可由水洗前的 4 377 mg/m^3 下降至至 25.85 mg/m^3，满足国家排放标准。敏感性分析结果表明水洗塔理论塔板数对于挥发性有机物排放质量浓度的敏感性要大于脱盐水的用量。水洗塔的设备设计和动态控制模拟结果均表明，在进料流量和组成的扰动下，水洗塔的气相出口挥发性有机物的排放质量浓度不超过干扰前的±5%，表明水洗塔在稳态和动态条件都能实现对 VOCs 的有效控制。【结论】验证了本文所提出的水洗工艺用于二氧化碳捕集工艺的脱碳尾气挥发性有机物控制的有效性。

［关 键 词］化学吸收；碳捕集；水洗塔；挥发性有机物；Aspen Plus

［引用本文格式］（本段作者勿动）作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码.

Simulation study on emission control of volatile organic solvents in decarbonization tail gas of carbon dioxide capture process

Li Yuan[1,2], Lei Wenhao[1], Xue Lei[3], Huang Zizhen[1], Xue Qingwei[4]
(1. School of Aeronautical Materials and New Energy, Xihang University, Xi'an 710077, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
4. Beijing Petrochemical Engineering Co., Ltd. Xi'an Branch, Xi'an 710061, China)

Abstract: [Objective] This work focuses on the emission control of volatile organic amine solvents carried in the decarbonization tail gas of coal-fired power plants. [Methods] A steady-state and dynamic model of Aspen Plus water washing tower using desalinated water as the washing solvent was developed to control the volatile organic amines contained in the decarbonization tail gas of chemical absorption carbon dioxide capture process. In the steady-state process, a thermodynamic model of the water washing tower was established and the internal structure of the water washing tower was determined. The optimal operating parameters for controlling volatile organic compounds emissions in the water washing tower were obtained through sensitivity analysis. The dynamic response process under disturbance was obtained from the dynamic control model. [Results] The simulation results show that the removal rate of VOCs from the tail gas of the water washing tower is 99.41%. The modeling results show that

收 稿 日 期：2026-05-22 修 回 日 期：2026-07-03 接 受 日 期：2026-07-09 网络首发日期：XXXX-XX-XX
基 金 项 目：陕西省教育厅科学研究计划项目（25JK0517）
Supported by: Scientific Research Program Funded by Education Department of Shaanxi Provincial Government (25JK0517)
第一作者简介：李媛（1992），女，博士，工程师，主要研究方向为二氧化碳捕集与利用，liyuan2017@126.com。
通信作者简介：黄子真（1996），女，博士，讲师，主要研究方向为综合能源系统开发与优化，zizhen_huang@163.com。

when the number of washing tower plates is 16 and the amount of desalinated water is 1.5 t/h, the concentration of volatile organic compounds can be reduced from 4 377 mg/m^3 before washing to 25.85 mg/m^3, which meets the national emission standards. The sensitivity analysis results indicate that the theoretical number of trays in the water washing tower is more sensitive to the concentration of volatile organic compounds emissions than the amount of desalinated water used. The hydraulic calculation results show that the maximum flooding factor is 55.8%, and the maximum limit value of the washing tower system is 32.03%, which proves the reliability of the washing tower equipment design. The equipment design and dynamic control simulation results of the water washing tower indicate that under disturbances in feed flow rate and composition, the emission concentration of volatile organic compounds at the gas phase outlet of the water washing tower does not exceed ± 5% of the pre disturbance level, and the emission concentration of volatile organic compounds under all disturbances is less than 30mg/m^3, indicating that the water washing tower can effectively control VOCs under both steady-state and dynamic conditions. [Conclusion]The effectiveness of the water washing process proposed in this article for controlling volatile organic compounds in decarbonization tail gas of carbon dioxide capture process has been verified. The research results of this work can provide technical support for achieving standard emissions of volatile organic compounds in carbon dioxide capture processes. The control of volatile organic compounds in decarbonized exhaust gas will become an essential component of advanced carbon capture technology systems.

Key words: chemical absorption; carbon capture; water washing tower; volatile organic compounds; Aspen Plus

基于有机胺溶液的化学吸收法因其技术成熟度高、吸收效果好、对低浓度 CO_2 烟气适应性强等优势，被公认为是目前处理燃煤电厂化石燃料燃烧产生的 CO_2 排放最接近商业化应用的技术方案。化学吸收法是工业烟气碳捕集领域应用最多且最具推广潜力的 CO_2 捕集技术。

化学吸收法二氧化碳捕集工艺所使用的化学溶剂是目前“双碳”背景下的研究热点之一，已经从第一代的乙醇胺溶剂，发展到混合胺、相变溶剂、离子液体和具有催化功能的含有金属单原子的溶剂[1]。有机胺溶剂具有较强的挥发性，应用于烟气中 CO_2 捕集时，溶剂在储存中不可避免的会发生降解，或在吸收塔塔顶被脱碳尾气携带排出，直接排空的脱碳尾气中挥发性有机污染物（VOCs）排放浓度将不满足环保要求。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中明确规定要求放空废气中苯胺类污染物排放限制为 50 mg/m^3，二甲基甲酰胺排放限制为 50 mg/m^3，废气中胺类物质需要满足国标 GB 31571—2015 的限制要求才能允许排放。因此，脱碳尾气的 VOCs 治理已成为制约胺法 CO_2 捕集技术大规模推广的关键瓶颈之一。

挥发性有机物的控制方法一般可分为回收法[2]和销毁法[3]。回收法包括吸收、吸附和膜分离等方法[4]。销毁法包括催化氧化、催化燃烧和等离子体催化法等[5]。从投资成本来看，销毁法远高于回收法[6]。因此，工业上常常采用操作条件更加温和的回收法分离或富集挥发性有机物。水洗工艺是回收法中的典型的工艺，水洗法在初始投资、操作条件和关键设备投资方面都具有显著优势，已成为胺法 CO_2 捕集系统的标准配置。研究表明，单级水洗可将尾气中胺的体积分数从约 2.5×10^{-5} 降低至 8×10^{-6} 左右，多级水洗或优化操作条件可进一步降低排放水平[7]。然而，传统水洗工艺也存在一些局限性，如水洗效率受气液平衡限制，对于挥发性较强的胺类去除效果有限；将回收的稀胺溶液直接返回系统可能导致水平衡失调，影响系统稳定运行[8]。

随着计算机技术和过程系统工程的发展，工艺模拟已成为 CO_2 捕集系统设计与优化的重要手段。基于 Aspen Plus、ProSim 等商业流程模拟软件，Afkhamipour 等[9]建立了胺法 CO_2 捕集过程的稳态和动态模型，分析了系统能量消耗、物质平衡、设备尺寸优化及操作参数的敏感性。模拟研究中，水洗塔通常被简化为平衡级模型或速率级模型，与吸收塔、再生塔进行集成模拟，以评估整体系统的排放特性和能效表现[10]。

然而，实际工业运行中，上游烟气流量、CO_2 浓度、温度等参数随电厂负荷波动而动态变化，导致脱碳尾气的 VOCs 排放呈现非稳态特征。传统的稳态模拟难以准确预测瞬态排放行为和系统响应特性。因此，动态模拟与控制策略研究日益受到重视。Cormos 等[11]开发了基于速率模型的胺法 CO_2 捕集动态模拟，设计了基于 PI 控制的分散控制系统，通过调节再沸器热负荷和溶剂循环量来维持 CO_2 捕集率和能量效率。Sahraei 等[12]建立了中阶吸收塔动态模型和低阶全流程模型，提出了基于模型预测控制（MPC）的高级控制策略，显著改善了系统在负荷波动下的动态响应性能。在 VOCs 治理的动态控制方面，现有研究多集中于 CO_2 捕集主系统的控制优

化，对水洗段尾气治理单元的动态建模与控制关注相对不足。实际上，水洗塔作为尾气直接排放的最后一道处理工艺，其操作参数的实时优化对于确保排放达标至关重要。特别是在电厂调峰运行模式下，尾气负荷的频繁波动要求水洗系统具备快速响应和自适应调节能力，这对传统的固定参数的稳态操作模式提出了挑战[13]。

综上所述，本文提出以单原子溶剂为吸收溶剂的脱碳尾气 VOCs 处理工艺的建模与动态控制，单原子溶剂是以氮，氮二甲基甲酰胺（DMF）、乙醇胺（MEA）为基的化学溶剂，基于 Li 等[14]对于单原子溶剂二氧化碳捕集工艺模拟结果，在设置吸收塔塔顶设置尾气分离罐之后，排入大气的吸收塔尾气中仍含有 0.136%（体积分数，下同）DMF 和 0.001 39%MEA。因此，本文设置水洗塔对吸收塔脱碳尾气进行严格处理，利用稳态模拟和动态模拟相结合的方法，建立水洗塔的工艺稳态与动态模型，确定水洗塔的最佳操作参数，并分析在进料扰动条件下吸收塔尾气中 VOCs 达标排放的动态稳定性。本文针对脱碳尾气的 VOCs 控制的研究结果可以为燃煤电厂 CO_2 捕集技术大规模推广应用提供技术支撑。

1 CO_2 捕集工艺中 VOCs 处理

1.1 模型描述

含有挥发性有机物的碳捕集工艺尾气（主要包含 N_2、O_2、CO、DMF、MEA 等）进入水洗塔下部，脱盐水作为吸收剂进入水洗塔的上部。尾气在水洗塔内自下而上流动，与自上而下的脱盐水逆流接触。水洗塔的各塔板的降液管均呈 S 型。尾气和脱盐水在塔板上发生气液传质。脱碳尾气中的 VOCs 溶解在脱盐水中。VOCs 组分脱除后，净化尾气满足排放标准，排入大气。吸收 VOCs 的塔底富液进入碳捕集系统循环利用。根据文献[14]对于单原子溶剂二氧化碳捕集工艺模拟结果中的吸收塔脱碳尾气组成，水洗塔尾气和脱盐水的入口进料条件设置如表 1 所示，水洗塔模型示意如图 1 所示。

表 1 进料条件
Tab.1 Feed conditions

名称	温度/℃	压力/MPa	流量	组成	VOCs 质量浓度/(mg·m^{-3})
GAS-IN	20	0.1	65 000 m^3/h	88.021%(N_2)，11.697%(O_2)，0.136%(CO)，0.134%(DMF)，0.001 39%(MEA)，0.000 1%(H_2O)	4 377
LIQUID-IN	30	0.2	1 500 kg/h	100% (H_2O)	0

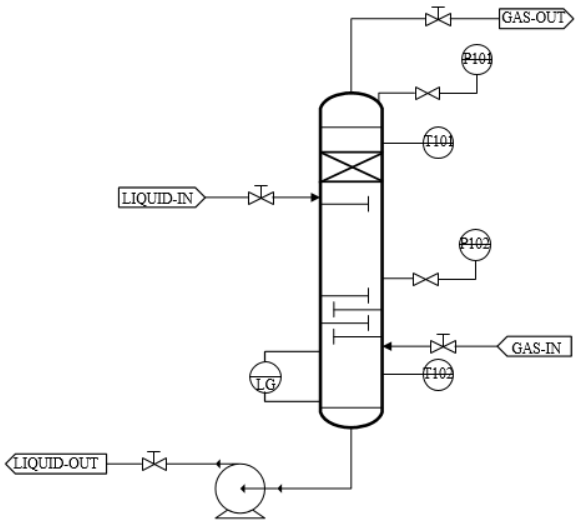


图 1 水洗塔模型
Fig.1 Model of water washing tower

水洗塔内的气液组成主要是 DMF/MEA/N_2-水，属于极性非电解质体系，压力不超过 1 MPa。采用 NRTL-RK 热力学方法计算水洗塔内的汽液相平衡，以确保模拟结果的准确性。液相使用 NRTL 活度系数模型来计算部分相互溶解系统的液体平衡。气相使用 Redlish Kwong（RK）状态方程计算气相逸度系数并关联汽液平衡数据[15]。表 2 列出 NRTL-RK 模型中温度相关的二元交互作用参数。

为简化计算、突出本文针对脱碳尾气中的挥发性有机物 DMF/MEA 处理过程的工艺建模，同时保证模拟的精度，建模过程做出以下合理假设：

1）CO_2 捕集前烟气来自脱硫脱硝除尘之后进入烟囱前的工业烟气，从而水洗塔系统的脱碳尾气默认为仅由 N_2/O_2/CO/DMF/MEA 组成，忽略 SO_2、NO_x、粉尘等杂质影响；

2）仅考虑目标 VOCs（如 DMF、MEA）的物理吸收过程；

3）采用 NRTL-RK 物性方法计算水洗工艺的气液平衡，假设体系满足理想溶液行为或采用修正的活度系数模型，不考虑颗粒物表面吸附对气相 VOCs 质量浓度的影响。

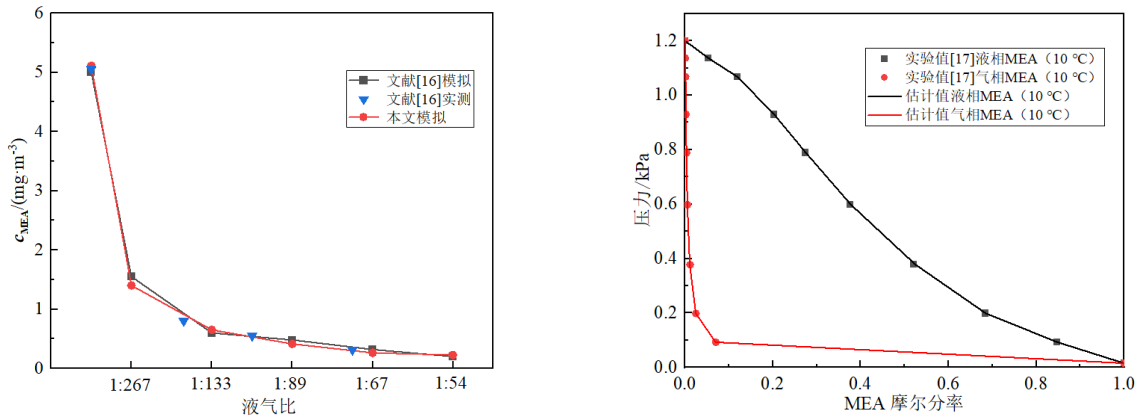
4）稳态模拟系统处于稳态运行，各物流参数不随时间变化。

表 2 二元交互作用参数
Tab.2 Binary interaction parameters

组分 *i*	组分 *j*	来源	单位	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij
CO_2	H_2O	APV110 ENRTL-RK	℃	10.064	10.064	-3 268.14	-3 268.14	0.2
H_2O	DMF	APV110 VLE-RK	℃	1.141 9	-1.149 9	59.942 5	174.1188	0.3
H_2O	MEA	APV110 ENRTL-RK	℃	1.438 498	-1.046 6	99.021 04	-337.546	0.2

1.2 模型验证

将本文的模型验证分为流程层面的验证和热力学层面的模型气液平衡验证。流程层面将模拟结果与文献[16]的模拟和实测数据作对比，以验证本文水洗塔模型的准确性。定义水洗脱盐水流量与进入水洗塔脱碳烟气流量之比为水洗液气比，获得了不同水洗液气比工况下的模拟值数据。本文与文献[16]中不同液气比工况下水洗塔净化尾气的 MEA 质量浓度对比及热力学气液平衡数据验证见图 2。



a) 不同液气比工况下水洗塔出口尾气的 MEA 质量浓度　　b) 热力学气液平衡数据验证

图 2 模型验证
Fig.2 Model validation

由图 2a)可以看出，水洗液气比的升高可以降低脱碳尾气的胺排放质量浓度，但是，随着液气比的进一步升高，会导致边际效应递减。在 5 个液气比工况下，本文建立的水洗塔的模拟结果与文献值基本一致，证明了本节所建立的水洗塔模型工艺流程层面的准确性。此外，将 Aspen Plus 中 NRTL-RK 模型预测的 MEA-H_2O 二元体系汽液平衡数据与文献实验数据[17]对比（图 2b)），可以看出模型估计的气液相 MEA 数值与实验值吻合良好，说明了模拟选择 NRTL-RK 热力学模型的准确性。

1.3 模拟结果

RADFRAC 模块的 ABSBR 吸收塔被用作水洗塔的模型基础。水洗塔的流股模拟结果如表 3 所示。可以看出，净化尾气中 c_{VOCs} 从 4 377 mg/m^3 降至 25.85 mg/m^3。这符合国家标准《石油化工污染物排放标准》（GB 31571—2015）中挥发性有机化合物的排放质量浓度小于 50 mg/m^3 的规定。

表 3 模拟结果
Tab.3 Simulation results

名称	温度/℃	压力/MPa	流量	组成	VOCs 质量浓度/(mg·m^{-3})
GAS-OUT	10.6	0.15	65 532 m^3/h	87.440%(N_2)，11.617%(O_2)，0.135%(CO)，0.000 8%(DMF)，0(MEA)，0.807%(H_2O)	25.85
LIQUID-OUT	15.4	0.165	1 369 kg/h	0.003% (N_2)，0.141% (O_2)，6.046% (DMF)，0.062 8% (MEA)，93.747% (H_2O)	1.97×10^5

定义尾气 VOCs 的去除率 R_M 如式(1)所示：

$$R_M = \frac{m_b - m_a}{m_b} \times 100\% \quad (1)$$

式中：m_b 是 GAS-IN 流股中 VOCs 的含量，kg/h；m_a 是 GAS-OUT 流股中 VOCs 的含量，kg/h。

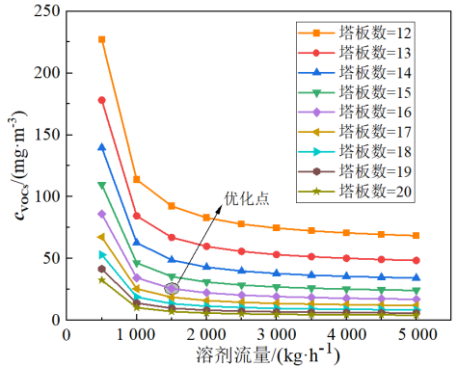
根据模拟结果计算得到水洗塔尾气 VOCs 去除率 99.41%，显著高于文献中吸收法酸性气体脱除结

果[18-19]。

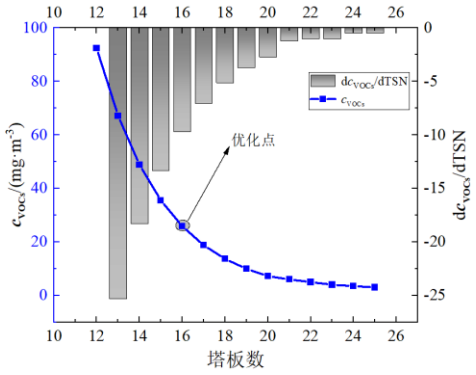
2 稳态模拟结果分析

2.1 参数敏感性分析

理论塔板数（TSN）和水洗塔脱盐水流量（FR_{dw}）是水洗塔的 2 个重要参数，这 2 个参数不仅影响吸收效果，且 TSN 与设备投资直接相关，FR_{dw} 与运行操作费用直接相关。因此，在满足水洗效果的前提下，确定最佳 TSN 和 FR_{dw} 的有助于控制水洗塔初始投资和运行费用。根据 Aspen Plus Model analysis Tools 的灵敏度分析单元，研究了 FR_{dw}、TSN 与净化尾气中 VOCs 质量浓度之间的关系。获得了如图 3 所示的 FR_{dw}、TSN 对排放浓度影响的灵敏度分析图。



a) FRdw/TSN 与排放浓度的关系



b) 塔板数及其变化率与排放浓度的关系

图 3 FRdw/TSN 对排放浓度影响的灵敏度分析

Fig.3 Sensitivity analysis of FRdw/TSN's influence on c_{VOCs}

如图 3a)所示，水洗塔出口 VOCs 质量浓度随塔板数 TSN 的增加而降低，这是由于随着 TSN 增加，可以气液接触面积增加，从而增强了气液相之间的相间传质，相应的 c_{VOCs} 越小。同理，FR_{dw} 增加直接导致液气比增加，而增大的液气比使气液传质推动力增加，进而提高了吸收速率使得 c_{VOCs} 越小，该结果与浙江大学 300 m^3/h 烟气碳捕集中试装置和国华锦界 15 万吨/年碳捕集项目的利用水洗装置去除脱碳尾气有机胺的研究结果一致[20]。如图 3b)所示，当 TSN 超过 16 块时，c_{VOCs} 随 TSN 增加降低幅度明显减小。因此水洗塔的最佳操作参数为 TSN 为 16 块，FR_{dw} 的为 1.5 t/h，此时 c_{VOCs} 为 25 mg/m^3。

FR_{dw} 是影响操作负载和运行成本的重要因素。水洗塔的 FR_{dw} 也与污水处理负荷直接相关。在固定目标下，TSN 和 FR_{dw} 之间存在明确的约束关系。c_{VOCs} 设置为 30 mg/m^3 时，TSN 和 FR_{dw} 之间的关系如图 4 所示。如图 4 所示，当设计目标一定时，所需的 FR_{dw} 随着 TSN 的增加而减少。然而，FR_{dw} 的减小幅度随着 TSN 的增加而减小。由于 FR_{dw} 的运行成本费用远低于 TSN 增加带来的设备投资。因此，减少 FR_{dw} 显然不经济。同样，随着 FR_{dw} 的增加，汽液相传质增强。TSN 可以在既定的 c_{VOCs} 目标下适当降低，从而控制初始投资成本。

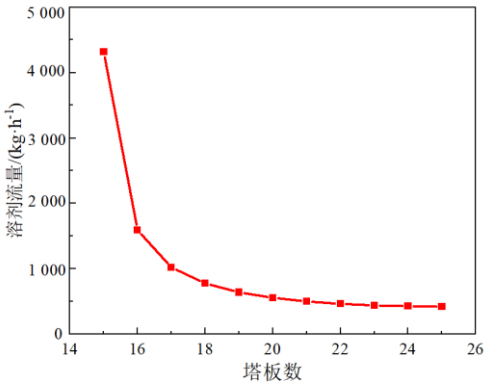


图 4 设计要求下 TSN 和 FR_{dw} 的约束关系

Fig.4 The constraint relationship between TSN and FR_{dw} under design requirements

图 5 显示了 TSN 和 FR_{dw} 的敏感性分析结果，TSN 和 FR_{dw} 的波动范围为-12.5%至 12.5%。从图 5 中 2 条曲线的斜率对比可以看出，c_{VOCs} 对 TSN 的变化更敏感。这是因为 TSN 对传质的影响大于 FR_{dw}[21]。因此，TSN 的变动更适合水洗塔的初始工艺设计时的调整，对处理效果的影响比 FR_{dw} 的变动更大。相比之下，当确定 TSN 时，FR_{dw} 的调整更灵活，更适合投入运行时的实时优化。

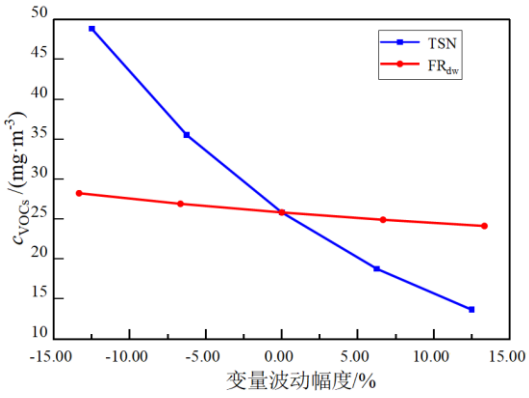


图 5 TSN 和 FR_{dw} 的敏感性分析

Fig.5 Sensitivity analysis of TSN and FR_{dw}

2.2 水力学性能分析

利用 Aspen Plus 设计水洗塔塔板并计算其水力学性能，水力学计算结果证实了水洗塔设备参数设计的合理性。结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出，塔的最大液泛因子为 55.8%，液泛因子小于 80%表明水洗塔可处于正常运行状态[22-23]，这表明水洗塔不会出现液泛现象。干压降和总压降分别为 0.58 kPa 和 0.79 kPa。此外，接近系统极限最大值（%)为 32.03，这保证了水洗塔设备设计的可靠性。

表 4 水力学性能计算结果

Tab.4 Results of hydraulic performance calculations

项目	数值	项目	数值
塔盘类型	筛板	最大液泛因子/%	55.8
塔板直径/m	3.20	降液管最大充气持液量/%	21.42
塔板间距/mm	650	降液管最大负荷/(m³·(h·m²)⁻¹)	8.18
塔高/m	10.40	降液管阻塞最大液泛/%	0.40
溢流数	1	最大堰负荷/(m³·(h·m)⁻¹)	0.48
堰高/mm	54.17	堰上最大充气高度/mm	6.0
堰长/mm	2 160	最大%系统极限接近值/%	32.03
孔个数	5 367	基于鼓泡面积的最大 Cs/(m·s⁻¹)	0.079
塔盘厚度/mm	3.40	最大降液管停留时间/s	135.3
降液管宽度/mm	419	最大降液管速度/(m·s⁻¹)	0.000 67
降液管底隙高度/mm	41.47	最大侧降液管出口速度/(m·s⁻¹)	0.067
横截面积/m²	8.04	最大液相质量率/塔面积/(kg·(h·m²)⁻¹)	185.5
有效面积/m²	6.80	最大干板压降/kPa	0.58
净面积/m²	7.42	最大总压降/kPa	0.79

3 稳态模拟结果分析

上在实际操作条件下，脱碳尾气和脱盐水的流量和成分通常会发生变化。气相进料的流量和成分受到捕集性能的影响，因此它们在运行中通常会处于波动状态。因此，如何保水洗塔在进料参数波动时仍能高效运行是工程应用中的关注点。为了解决这个问题，本节建立了水洗塔的动态数学模型，详细分析了水洗塔的动态变化过程。

3.1 数学模型

水洗塔各级塔板的非稳态平衡级模型如图 6 所示。

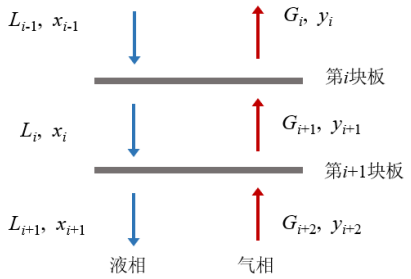


图 6 塔板的非稳态平衡级模型

Fig.6 Unsteady equilibrium stage model of the trays

第 i 块塔板的物料平衡及气液相平衡表示如下：

$$\frac{dH_i x_i}{dt}+\frac{dh_i y_i}{dt}=L_{i-1}x_{i-1}+G_{i+1}y_{i+1}-L_i x_i-G_i y_i \tag{2}$$

$$y_i=mx_i \tag{3}$$

式中：L_i 为第 i 块塔板的液相流率，mol/s；x_i 为组分 i 的液相摩尔分数；y_i 为组分 i 的气相摩尔分数，G_i 为第 i 块塔板的气相流率，mol/s；H_i 为第 i 块塔板的持液量，mol/s；h_i 为第 i 块塔板的持气量，mol/s；m 为相平衡常数。

假设每一级塔板上的液相和汽相相同，每一级的气相和液相流量相等，则有：

$$H_i=H,i=1,2,3..... \tag{4}$$

$$h_i=h,i=1,2,3..... \tag{5}$$

$$L_i=L,i=1,2,3..... \tag{6}$$

$$G_i=G,i=1,2,3..... \tag{7}$$

描述组成部分和流量变化的动态数学模型描述如下：

$$H\frac{dx_i}{dt}=Lx_{i-1}-(L+mG)x_i+mGx_{i+1} \tag{8}$$

线性化模型表示为：

$$\frac{dx_i}{dt}=\frac{mG}{H}x_{i+1}-\frac{L+mG}{H}x_i+\frac{L}{H}x_{i-1}+\frac{m(\bar{x}_{i+1}-\bar{x}_i)}{H}G-\frac{\bar{x}_i-\bar{x}_{i-1}}{H}L \tag{9}$$

同样，第 1 块板数学模型描述和线性化模型表示如下：

$$\frac{dx_1}{dt}=\frac{mG}{H}x_2-\frac{(L+mG)}{H}x_1 \tag{10}$$

$$\frac{dx_1}{dt}=\frac{mG}{H}x_2-\frac{L+mG}{H}x_1+\frac{m(\bar{x}_2-\bar{x}_1)}{H}G-\frac{\bar{x}_1}{H}L \tag{11}$$

类似地，第 N 块板数学模型描述为：

$$\frac{dx_N}{dt}=\frac{mG}{H}x_{N+1}-\frac{L+mG}{H}x_N+\frac{L}{H}x_{N-1}+\frac{m(\bar{x}_{N+1}-\bar{x}_N)}{H}G-\frac{\bar{x}_N-\bar{x}_{N-1}}{H}L \tag{12}$$

由式(13)~(16)可得到矩阵形式的状态空间方程：

$$\dot{x}=Ax+Bu \tag{13}$$

$$\dot{y}=mx \tag{14}$$

$$x^T=[x_{N+1},\ x_N,\ldots,\ x_1] \tag{15}$$

$$u^T=[G,\ L] \tag{16}$$

$$A=\begin{bmatrix}\frac{mG}{H} & -\frac{L+mG}{H} & \frac{L}{H} & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0\\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \cdots & 0\\ 0 & 0 & \frac{mG}{H} & -\frac{L+mG}{H} & \frac{L}{H} & \cdots & 0 & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 0 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0\\ 0 & 0 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \frac{mG}{H} & -\frac{L+mG}{H}\end{bmatrix} \tag{17}$$

$$B^T=\begin{bmatrix}\frac{m(\bar{x}_{N+1}-\bar{x}_N)}{H} & \cdots & \frac{m(\bar{x}_{i+1}-\bar{x}_i)}{H} & \cdots & \frac{m(\bar{x}_2-\bar{x}_1)}{H}\\ -\frac{(\bar{x}_N-\bar{x}_{N-1})}{H} & \cdots & -\frac{(\bar{x}_i-\bar{x}_{i-1})}{H} & \cdots & -\frac{\bar{x}_1}{H}\end{bmatrix} \tag{18}$$

通过求解状态空间方程(13)~(18)可以获得水洗塔的动态响应过程。

3.2 稳态模型到动态模型转化

Aspen Dynamic 是基于稳态过程模型的动态仿真软件，它在稳态模拟的基础上通过设置压力驱动装置（阀门、泵等)获取动态控制结构。通过计算水力学性能数据可以确定设备的详细设计尺寸参数[24,25]，从而基于上述转化方式可以得到如图 7 所示的添加了控制元件的水洗塔动态控制模型。水洗塔的压力驱动装置和设备尺寸参数如表 5 所示。

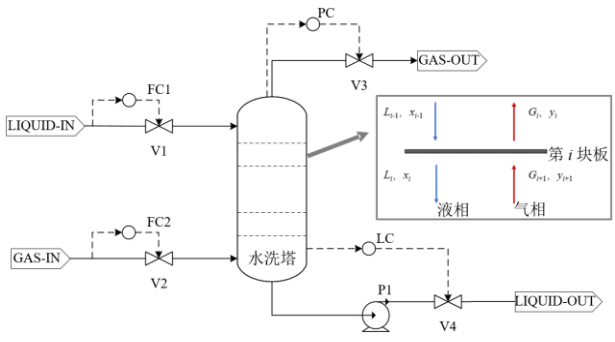


图 7 水洗塔动态控制模型

Fig.7 Dynamic control model of water washing tower

表 5 压力驱动装置和设备尺寸参数

Tab.5 Parameters of pressure driven devices and equipment dimensions

L 名称	设备	压力/尺寸	开度/高度
V1	阀门	出口压力 150 kPa	50%
V2	阀门	出口压力 150 kPa	50%
V3	阀门	压降 30 kPa	50%
V4	阀门	压降 300 kPa	50%
P1	泵	排放压力 1 200 kPa	—
HLG	回流罐	直径 1.25 m	2.50 m
SXT	水洗塔	直径 3.20 m	10.40 m

设备尺寸参数来自塔内件设计参数的结果（详见表 4)。塔内件的计算是通过脱碳尾气的参数和参考文献[26]中的数据分析确定。

3.3 控制结构

在构建动态模型时，需要搭建控制结构并整定控制器参数，例如压力控制器、液位控制器、流量控制器和温度控制器及控制器所在回路的建立。搭建并测试整定各控制器参数后，引入扰动操作变量对目标变量的响应曲线进行测试和分析，确定控制方案的可靠性和准确性。

在水洗塔中新增控制结构以模拟和分析实际的动态过程。设定控制参数以模拟输入流速的变动和进料成分的扰动。控制结构简述如下：

1）通过脱盐水进料阀 V1 控制水洗塔的液相进料流量（正向动作)；

2）通过脱碳尾气进料阀 V2 控制水洗塔的气相进料流量（正向动作)；

3）通过净化尾气排放阀 V3 控制水洗塔的塔顶压力（反向作用)；

4）通过底部吸收液排放阀 V4 控制水洗塔塔底的液位（反向作用)。

通过阶跃响应试验获得最终增益 K_u 和最终周期 P_u，并应用 Tyreus-luyben 准则（$K_C=K_u/3$，$\tau_I=2P_u$)计算 PID 控制器的比例增益 K_C 和积分时间 τ_I[27]。具体控制器参数见表 6。

表 6 控制器参数设置

Tab.6 Controller parameter settings

控制器	输入	输出	增益 K_C	积分时间 τ_I /min
FC1	LIQUID-IN 流率	V1 阀门打开	0.5	0.3
FC2	GAS-IN 流率	V2 阀门打开	0.5	0.3
PC	塔顶压力	V3 阀门打开	20	12
LC	液位	V4 阀门打开	2	9 999

3.4 扰动方案

脱盐水的流量和尾气的流量和成分是影响净化尾气中 c_{VOCs} 质量浓度的关键因素，因此确定将二者对应操作参数的波动作为动态模型的干扰。同时，脱碳尾气中 VOCs 含量对净化气中 c_{VOCs} 质量浓度能否符合排放标准也会产生影响。因此，脱碳尾气中的 VOCs 含量设定为进料成分的干扰。表 7 汇总了水洗塔动态运行过程中的预设干扰情况。

表 7 水洗塔动态运行的干扰汇总

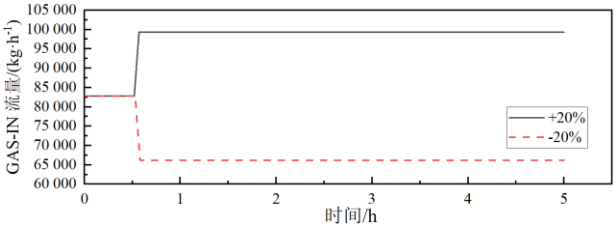
Tab.7 Interference summary of dynamic operation of water washing tower

扰动	描述	正常	数值	扰动后输入
D1	GAS-IN 流率	82 764 kg/h	+20%	99 317 kg/h
D2	GAS-IN 流率	82 764 kg/h	-20%	66 211 kg/h
D3	LIQUID-IN 流率	1 500 kg/h	+20%	1 800 kg/h
D4	LIQUID-IN 流率	1 500 kg/h	-20%	1 200 kg/h
D5	GAS-IN 组成	0.135 4%	+10%（脱碳尾气 VOCs 摩尔分数)	0.148 9%
D6	GAS-IN 组成	0.135 4%	-10%（脱碳尾气 VOCs 摩尔分数)	0.121 9%

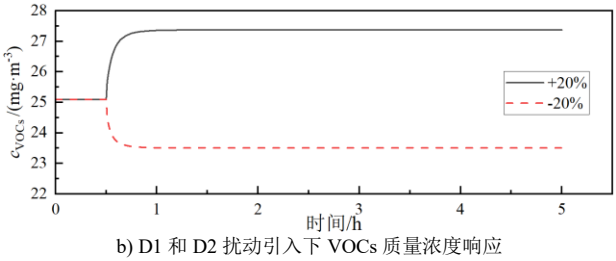
3.5 动态响应

3.5.1 进料流量扰动下的动态响应

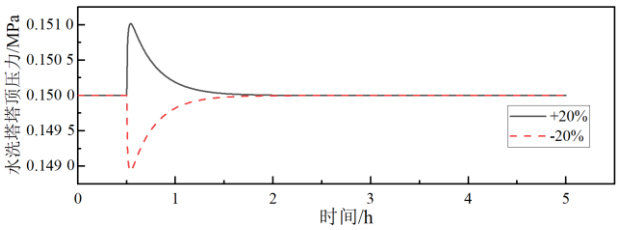
在实际运行过程中，塔的进料常常会因为上游原料供应波动或者动力设备运行不稳定导致进料流量发生波动。因此有必要分析进料扰动下的水洗塔动态响应过程。图 8a)显示了系统运行 0.5 h 后对 GAS-IN 流量引入±20%的扰动，图 8（b)显示了扰动下尾气中的 VOCs 质量浓度在 1 h 内达到稳定值。此外，c_{VOCs} 的最大和最小值分别为 27.37 mg/m^3 和 23.51 mg/m^3，符合国标中的排放标准。图 8（c)显示，在添加扰动后不到 1 小时，水洗塔的塔顶压力可迅速恢复到稳定状态。这表明系统在引入扰动 D1/D2 后仍然能够保证连续稳定运行，也能满足挥发性有机化合物的排放目标。



a) D1 和 D2 扰动引入



b) D1 和 D2 扰动引入下 VOCs 质量浓度响应

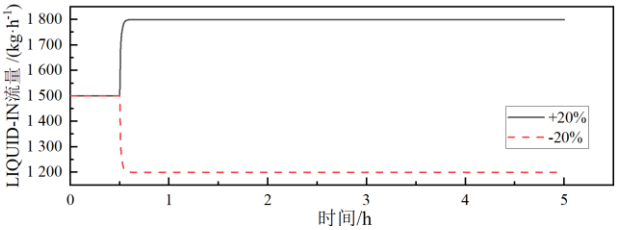


c) D1 和 D2 扰动引入下塔顶压力响应

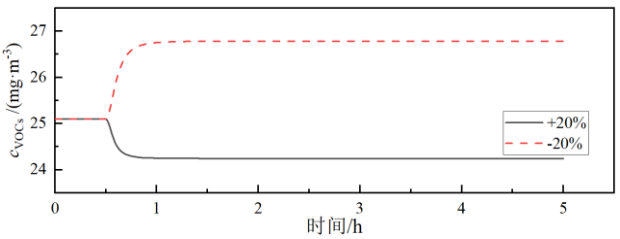
图 8 D1 和 D2 扰动下的动态响应

Fig.8 Dynamic responses under D1 and D2 disturbances

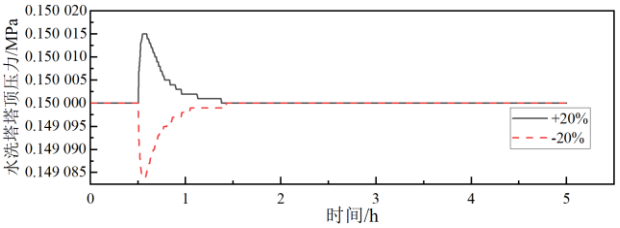
同样，图 9a)显示了系统运行 0.5 h 后，对 LIQUID-IN 流量引入±20%的干扰，图 9b)显示了，净化尾气 c_{VOCs} 在干扰下发生后，，可迅速在不到 0.5 h 内恢复稳定值，最大和最小 c_{VOCs} 分别为 24.24 mg/m^3 和 26.78 mg/m^3，符合国标中的排放浓度标准。图 9c)显示，在添加扰动后，水洗塔塔顶压力在干扰后 1 h 内迅速恢复到稳定状态，这表明系统在扰动 D3/D4 依然能够保证连续稳定运行，同时可满足挥发性有机化合物的排放目标。



a) D3 和 D4 扰动引入



b) D3 和 D4 扰动引入下 VOCs 质量浓度响应



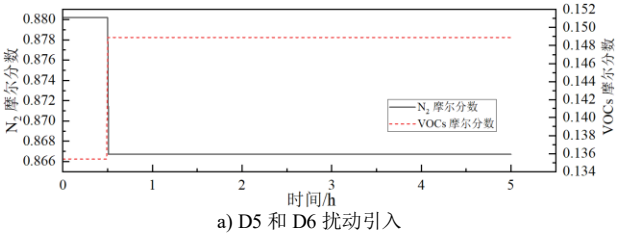
c) D3 和 D4 扰动引入下塔顶压力响应

图 9 D3 和 D4 扰动下的动态响应

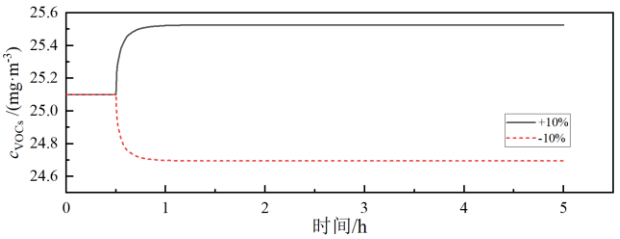
Fig.9 Dynamic responses under D3 and D4 disturbances

3.5.2 进料组成扰动下的动态响应

图 10a)显示了系统运行 0.5 h 后脱碳尾气中 VOCs 摩尔分数受到 10%干扰后的变化趋势。VOCs 摩尔分数从 0.135 4%增加到 0.148 9%，相应地将氮气摩尔分数根据 VOCs 摩尔分数变动。图 10b)显示，扰动后净化尾气中的 c_{VOCs} 可在 0.5 h 内恢复稳定，最大和最小 VOCs 质量浓度分别为 25.5 mg/m^3 和 24.7 mg/m^3，表明系统在扰动 D5/D6 后亦能够保证连续稳定运行。



a) D5 和 D6 扰动引入



b) D5 和 D6 扰动引入下 VOCs 质量浓度响应

图 10 D5 和 D6 扰动下的动态响应

Fig.10 Dynamic responses under D5 and D6 disturbances

4 小结

针对单原子溶剂用于CO_2捕集工艺模拟中出现的胺逃逸问题，本文基于有机挥发胺易溶于水的物理特性，提出了简单高效的水洗工艺，对新体系碳捕集与转化工艺末端的挥发性有机气态胺排放进行有效控制，处理后的净化尾气中挥发性有机物排放符合国家标准中的要求。结果表明：

1）通过对水洗塔的工艺建模和敏感性分析，确定了塔板数和脱盐水用量对于挥发性有机物排放浓度的相互关系，在保证设备投资和操作费用的经济性条件下，当塔板数为 16 块和脱盐水用量为 1.5 t/h 时，VOCs 质量浓度为 25.85 mg/m^3。分析结果表明，理论塔板数对于挥发性有机物排放浓度的敏感性要大于脱盐水的用量。

2）水洗塔内部结构设计表明，全塔最大液泛系数为 55.8%。干板压降和总压降分别为 0.58 kPa 和 0.79 kPa，充分表明水洗塔设备设计的合理性。动态控制过程表明，水洗塔对干扰能迅速反应。在所有干扰下，有机物排放质量浓度的变化幅度不超过±5%且最大值均不超过 30 mg/m^3，充分说明了水洗塔在稳态和动态条件都能实现对 VOCs 的有效控制。

3）通过本文建模分析和结果讨论，证实水洗工艺能够有效控制工业CO_2捕集工艺末端挥发性有机胺的排放，而对于脱碳尾气中有机污染物的控制将成为先进碳捕集工艺系统的必备环节。

[参 考 文 献]

[1] Zhang C, Zhou C, Li Y, et al. Single atom solutions for carbon dioxide capture[J]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 158(8): 084309.

[2] 舒斌, 范茂琳, 熊健. CO2 加氢制绿色甲醇的成本测算及预测[J]. 电力科技与环保, 2024, 40(02): 191-197.
SHU Bin, FAN Maolin, XIONG Jian. Cost estimation and prediction of CO2 and hydrogenated to green methanol[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection 2024, 40(02): 191-197.

[3] Li G, Wei W, Shao X, et al. A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67(05): 78-88.

[4] Liu Z, Wang K, Chen Y, et al. Third-generation biorefineries as the means to produce fuels and chemicals from CO2[J]. Nature Catalysis, 2020, 3(3): 274-288.

[5] Wang H, Nie L, Li J, et al. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(7): 724-730.

[6] Galezowska G, Chraniuk M, Wolska L. In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2016, 77: 14-22.

[7] Khakharia P, Mertens J, Vansant K, et al. Evaluation of MEA and AMP solutions for CO2 capture from natural gas combined cycle power plants[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 7546-7553.

[8] Mertens J, Knudsen J N, Andersen J, et al. Water wash for post-combustion CO2 capture: Experimental and model analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 102: 443-451.

[9] Afkhamipour M, Zabihi R, Mofarahi M. Simulation of CO2 absorption/stripping by amine solution in a packed column[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 460-469.

[10] Faramarzi L, Morken A K, Svendsen H F. Investigation of the effect of water wash on the emission from post combustion CO2 capture plants[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 909-916.

[11] Cormos A M, Dinca C, Cormos C C. Process control strategy of amine-based post-combustion CO2 capture process[J]. Chemical Engineering Transactions, 2014, 39: 127-132.

[12] Sahraei M H, Ricardez-Sandoval L A. Dynamic modeling of post-combustion amine scrubbing for process control strategy development[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 25: 77-87.

[13] Lindeboom R, Mathisen A, Aronu U E, et al. Dynamic process model validation and control of the amine plant at CO2 Technology Centre Mongstad[J]. Energies, 2017, 10(10): 1527.

[14] Li Y, Zhang J, Yu Y, et al. Process optimization study on single atom solutions for CO2 capture and methanation based on experiment and simulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506.

[15] Groniewsky A, Imre A R. Prediction of the ORC Working Fluid's Temperature-Entropy Saturation Boundary Using Redlich-Kwong Equation of State[J]. Entropy, 2018, 20(2): 20020093.

[16] 狄闻韬. CO2 化学吸收系统胺排放特性及控制研究[D]. 杭州：浙江大学, 2022.
DI Wentao. Research on amine emission characteristics and control of CO2 chemical absorption system[D]. Hangzhou: Zhejiang university, 2022.

[17] Belabbaci A, Razzouk A, Mokbel I, et al. Isothermal Vapor−Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(8): 2312-2316.

[18] Xu B, Gao H, Luo X, et al. Mass transfer performance of CO2 absorption into aqueous DEEA in packed columns[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 51: 11-17.

[19] Rotkegel A, Ziobrowski Z. Removal of carbon dioxide from flue gases in packed column using ionic liquids[J]. Separation of Science and Technology, 2016, 51(18): 2913-2924.

[20] 易宁彤. 燃煤电厂 CO2 化学吸收系统烟气污染物排放机理与控制研究[D]. 杭州：浙江大学, 2023.
YI Ningtong. Study on mechanism and control of flue gas pollutants in the CO2 chemical absorption system of coal-fired power plants[D]. Hangzhou: Zhejiang university, 2023.

[21] Afkhamipour M, Mofarahi M. Review on the mass transfer performance of CO2 absorption by amine-based solvents in low- and high-pressure absorption packed columns[J]. RSC Advances, 2017, 7(29): 17857-17872.

[22] Zarei T, Rahimi R, Zarei A, et al. Hydrodynamic characteristic of Conical Cap tray: Experimental studies on dry and total pressure drop, weeping and entrainment[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2013, 64: 17-23.

[23] Mayer F D, Feris L A, Marcilio N R, et al. Review of Hydraulics Correlations for Sieve Trays without Downcomers[J]. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 2014, 53(20): 8323-8331.

[24] Peng Y, Zhu J, Dang L, et al. Plantwide control structure design of a complex hydrogenation process with four recycle streams[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 97: 24-46.

[25] Luyben W L. Aspen Dynamics simulation of a middle-vessel batch distillation process[J]. Journal of Process Control, 2015, 33: 49-59.

[26] Govindarajan A, Jayaraman S K, Sethuraman V, et al. Cascaded process model based control: Packed absorption column application[J]. ISA Transactions, 2014, 53(2): 391-401.

[27] Luyben W. Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control[M]. Taylor and Francis;CRC Press: 2014.

（责任编辑 XXX)