

一种改进的二氧化碳吸收减排法

李青, 余云松, 姜钧, 张早校

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了研究利用乙醇胺(MEA)溶液从化石燃料燃烧电厂的尾气中分离 CO_2 来减小温室气体的排放, 采用 ASPEN PLUS 软件结合电厂参数建立了 MEA 溶液吸收 CO_2 的流程. 流程中的反应采用 Eleetrolyte-NRTL 模型, 吸收塔、解吸塔采用 RADFRAC 模型. 通过模拟分析操作参数变化对 CO_2 减排流程的影响, 获得了最优操作点, 同时对流程进行了改进, 对压缩机级间热能回收进行了探讨. 通过优化得到流程的最优操作点: MEA 的质量分数为 40%, CO_2 的回收率为 99.2%, 解吸塔操作压力为 0.2 MPa, 贫液负载量为 0.131. 回收压缩机级间热能及改进操作条件后, 最优操作工况下 CO_2 的解吸能耗为 2.947 GJ/t, 减排成本为 344.0 元/t, 电厂效率由减排前的 45% 仅降为 32.75%.

关键词: 乙醇胺; 二氧化碳; 减排; 能耗; 热能回收

中图分类号: TQ 021.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)11-1413-05

Improved CO_2 Capture Method by Absorption

LI Qing, YU Yunsong, JIANG Jun, ZHANG Zaoxiao

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710079, China)

Abstract: A process of CO_2 capture was built based on an existing power plant by ASPEN PLUS for studying CO_2 capture from flue gas of fossil fuel-fired power plant. Eleetrolyte-NRTL model was used for the reaction of the process, and the absorber and stripper were built by RADFRAC model. The effect on CO_2 removal by changing the operation parameters was analyzed, and the optimal operation condition was found. In addition, the performance was improved by recycling the interstage thermal energy of the compressors. The optimal operation condition was obtained when monoethanolamine(MEA) mass fraction was 40%, CO_2 removal rate was 99.2%, operation pressure of stripper was 0.2 MPa, and lean solvent loading was 0.131. The results show that by combining the optimal operation condition with recycling interstage energy, the thermal energy requirement of the process is 2.947 GJ/t, the cost of CO_2 removal is 344.0 RMB/t, and the efficiency of power plant decreases from 45% to 32.75%.

Keywords: monoethanolamine; CO_2 ; removal; thermal energy requirement; recycling energy

随着全球变暖趋势的加剧, 减排温室气体特别是 CO_2 意义重大. 从集中排放源如火电厂排放烟气中分离利用 CO_2 , 被认为是现阶段最具有操作性的 CO_2 减排方法^[1].

对于以乙醇胺(MEA)为溶剂的捕获 CO_2 化学吸收法, 已经有很多研究. Chakma 通过对 MEA

吸取流程的优化, 减小了分离 CO_2 的能耗^[2]. Rao 等人建立了利用 MEA 吸收烟气中 CO_2 、 SO_2 的基本模型^[3]. Sigh 分析了 400 MW 的燃煤电厂中 MEA 吸收 CO_2 的效果^[4]. Freguia 利用 ASPEN PLUS 建立了开环吸收的流程, 并研究了其反应机理^[5]. Oyenekan 等人利用 ASPEN PLUS 在吸收

塔、解吸塔上进行了改进,并分析了改进后的能耗^[6].

本文通过分析流程的贫液负载量 a (单位 MEA 中吸收的 CO_2 量)、 CO_2 回收率、MEA 的质量分数以及解吸塔操作压力对于整个流程的影响,得到了最优的操作条件,同时改进了流程,回收了压缩过程中的压缩级间热能,并通过能量集成的分析计算,指明了 MEA 溶液吸收 CO_2 的节能潜力.

1 流程模型的建立

循环流程基于 MEA 溶液吸收、解吸 CO_2 的原理而建立. 吸收、解吸是在填料吸收塔和填料解吸塔中完成的,从吸收塔和解吸塔出来的贫液和富液在贫富液换热器中进行换热,分离的 CO_2 经过多级压缩机压缩,最终得到符合要求的液态 CO_2 (见图 1).

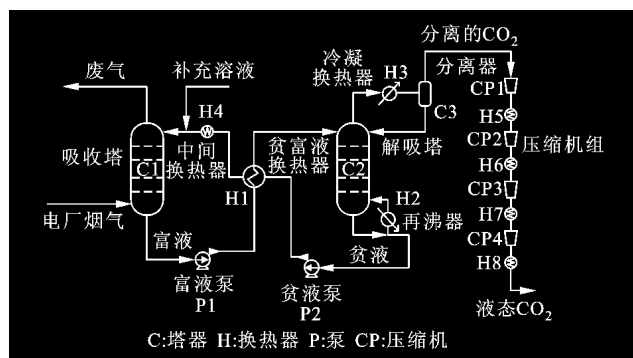
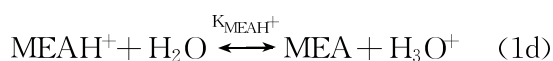
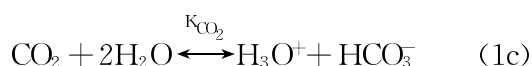
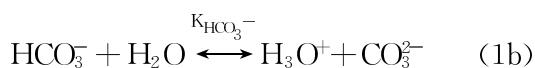
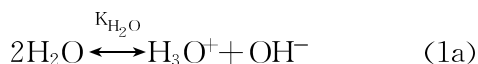


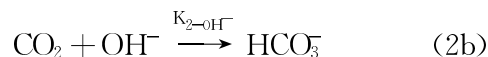
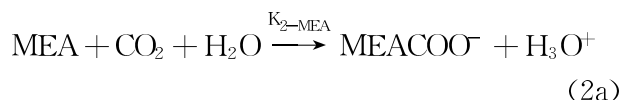
图1 MEA溶液吸收 CO_2 流程

1.1 反应模型的建立

CO_2 在解吸塔中的反应是基于热力学模型和物料守恒建立的,吸收塔则是基于反应速率的模型. 热力学模型是基于 Elettrolyte-NRTL 物性方程,由 Freguia 改进后用于 MEA 吸收 CO_2 流程^[5]. 解吸塔热力学模型的反应电离方程为



吸收塔中反应速率模型是结合 Elettrolyte-NRTL 物性方程和质量传递的准一级反应模型建立的,其他电离方程与解吸塔类似,只是把式(1c)、式(1d)替换为下列电离方程



1.2 ASPEN PLUS 模拟流程设定

选定从 600 MW、热效率为 45% 的燃煤火电厂排放的烟气中分离 CO_2 ,采用 ASPEN PLUS 模拟分析 MEA 吸收 CO_2 的能耗、成本及对电厂的影响,电厂烟气的温度为 48°C ,压力为 101.6 kPa,质量流率为 616 kg/s,成分见表 1^[1].

表1 电厂烟气成分^[1]

成分	摩尔分数/%
$\text{N}_2 + \text{Ar}$	71.62
CO_2	13.30
H_2O	11.25
O_2	3.81
SO_2	0.005

首先利用 ASPEN PLUS 的单元操作模型,按图 1 建立 MEA 吸收 CO_2 的循环流程,其中塔器采用 RADFRAC 严格计算模型,相关参数由 MEA 与 CO_2 的热力学和反应动力学模型计算得到^[7]. 解吸塔选用釜式再沸器,贫富液中间换热器的换热温差设定为 10°C . 考虑到 MEA 的降解和挥发,按物料守恒要求加入 MEA 的补充溶液. 最后,对分离的 CO_2 进行压缩,得到 12.1 MPa、 40°C 的液态 CO_2 . 压缩采用四级压缩机等比压缩和级间水冷却方式.

1.3 流程的评价标准

评价 MEA 溶液吸收、解吸 CO_2 流程的主要指标是整个过程的能耗,同时还要考虑流程的冷却能和溶液循环速率. 冷却能影响冷却水的用量,而循环流率主要影响泵功.

由热力学模型和反应速率模型理论,可得设计初始状态 CO_2 的能耗为 4.386 GJ/t,这是优化的基准. 文献[2]优化得到的最小能耗为 3.0 GJ/t,这是比较的基准.

2 操作参数的优化

利用 ASPEN PLUS 建立循环模拟流程,通过改变相关的操作参数,可研究操作参数对回收 CO_2 流程的影响,得到最优的操作参数.

2.1 贫液负载量和 CO_2 回收率的影响

贫液负载率是指从解吸塔塔底出来的解吸后的 MEA 溶液中 CO_2 的含量. CO_2 回收率表示吸收

塔对烟气中 CO_2 的回收程度. 当溶液中 MEA 的质量分数为 30% 时, 可由模拟结果考察贫液负载量和回收率变化对流程的影响(见图 2).

如图 2a 所示, 当 CO_2 回收率一定时, 若贫液负载量逐渐增大, 解吸塔的能耗将发生波折变化, 在贫液负载量为 0.12~0.15 和 0.21~0.24 的 2 个区域有极值, 但最小值出现在前一个区域内. 当 MEA 的质量分数为 30%、回收率为 90%、贫液负载量为 0.146 时, CO_2 的能耗最小, 为 4.18 GJ/t, 此时的最小能耗比设计能耗 4.386 GJ/t 下降了 4.2%. 当 CO_2 的回收率变化时, 能耗在贫液负载量为 0.1~0.16 范围内随回收率增大而略有下降, 而在 0.16~0.35 内随回收率增大而增加.

随着贫液负载量增大, 溶液循环流率逐渐增大. 随着回收率增大, 溶液循环流率也在一定的范围内增加(见图 2b). 流程中的冷却能是流体降温的冷凝器(见图 1 中的 C3)和冷却器(见图 1 中的 H4)的冷却能之和. 当贫液负载量增大时, 溶液流率增加, 需冷却溶液的流量加大, 故冷却能随之增大, 而当回收率增大时, 需冷凝的气体更多, 冷却能增大(见图 2c).

2.2 MEA 质量分数对流程的影响

吸收溶液中的 MEA 质量分数越高, 单位体积溶液吸收的 CO_2 就越多, 流程的溶液循环流率就越小, 能耗也越小. 但是, 溶液中 MEA 的质量分数过高会加剧对设备的腐蚀, 同时 MEA 在解吸塔内也越容易降解. 本文考虑在合理的 MEA 质量分数范

围($w(\text{MEA})=20\%\sim 40\%$)、 CO_2 全部回收(回收率为 99.2%)的情况下, 分析 MEA 质量分数对流程的影响. 当 MEA 的质量分数一定时, 能耗随着贫液负载量的变化会出现 2 个极值区域, 但能耗最小值出现在前一个范围内(见图 3a). 流程使用 $w(\text{MEA})=20\%, 30\%, 40\%$ 的溶液, 对应最小的减排能耗分别为 5.17、4.18、3.12 GJ/t. $w(\text{MEA})$ 为 40% 的最小能耗比 $w(\text{MEA})$ 为 30% 的降低了 25.4%, $w(\text{MEA})$ 为 30% 的比 $w(\text{MEA})$ 为 20% 的降低了 19.2%.

当 MEA 的质量分数增加时, 溶液循环流率减小. 冷却能受循环流率的影响, 随着 MEA 质量分数的增加而降低(见图 3b、图 3c).

2.3 解吸塔操作压力对流程的影响

解吸塔的操作压力越高, 整个塔的平均温度也越高, 因此解吸塔中 CO_2 从 MEA 溶液中解吸的传质速率增加, CO_2 更容易解吸. 表 2 为 $w(\text{MEA})$ 为 30%、 CO_2 的回收率为 90% 时, 解吸塔操作压力对分离 CO_2 的影响. 当解吸塔压力增加时, 泵功增加, 回收 CO_2 的能耗下降, 压力为 0.2 MPa 条件下的能耗相对于 0.12 MPa 下的能耗下降了 20.7%. 随着压力的增大, 整个流程的冷却能略有增加, 但溶液循环流率 L 受解吸塔压力的影响不大.

增大解吸塔压力可以有效地减小能耗, 但随着操作压力加大, 将提高对解吸塔材料和结构的要求, 也会加大 MEA 在解吸塔中的降解. 本文采用工业常用的解吸塔操作压力(0.12~0.20 MPa).

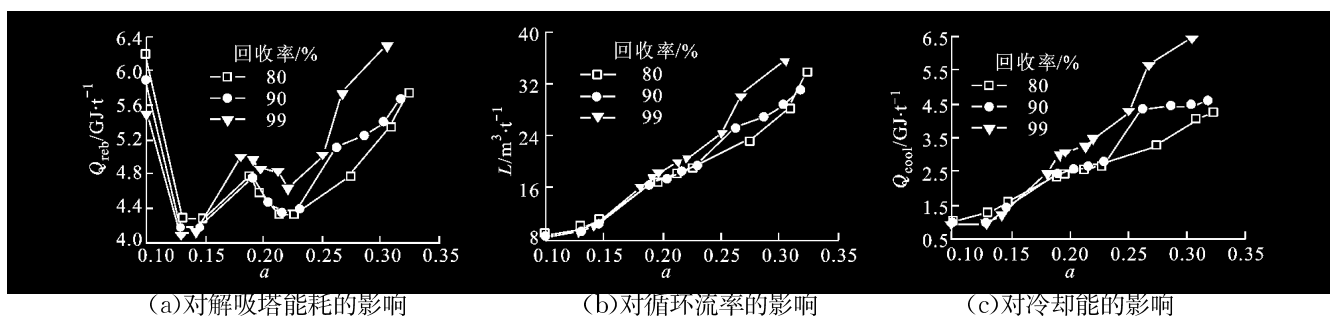


图 2 贫液负载量和回收率对解吸 CO_2 流程的影响

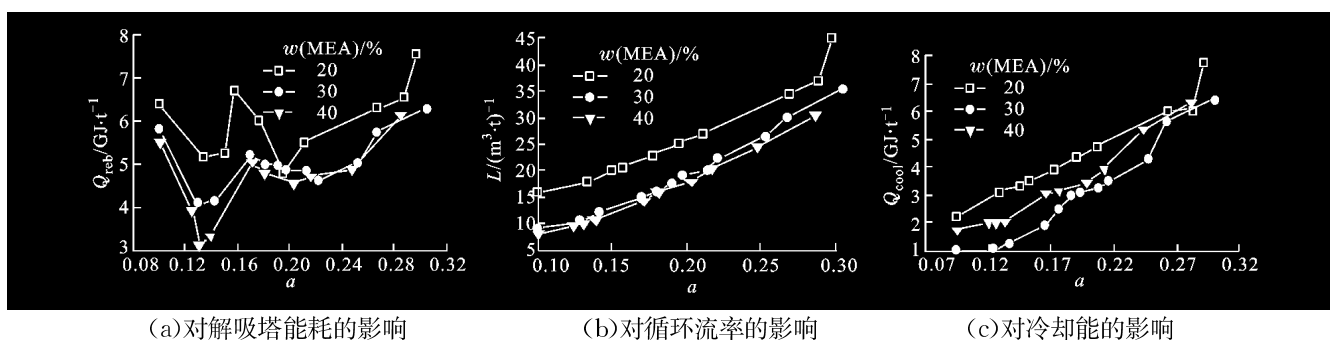


图 3 贫液负载量和 MEA 质量分数对解吸 CO_2 流程的影响

3 流程的改进

由于要将从解吸塔回收的 CO_2 压缩到液态便于输送,需要多级压缩,且级间需要冷却^[8]. 处于压缩机每级出口的 CO_2 温度较高,要将其冷却到下一级入口所需的温度,将释放出一定的热量,此热量可回收利用,从而降低整个流程的能耗(见图4).

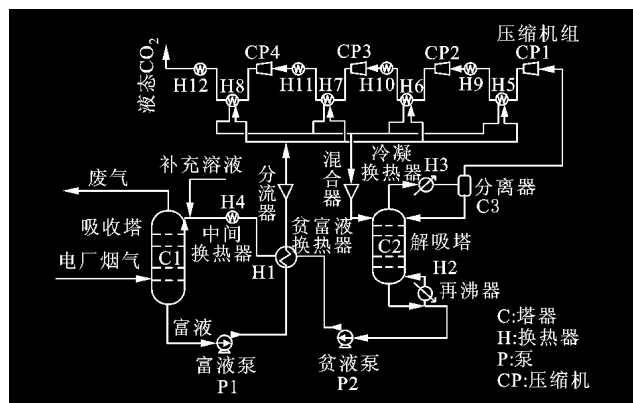


图4 回收压缩机级间热能的 MEA 吸收 CO_2 流程

从解吸塔分离的 CO_2 最终要被压缩为 12.1 MPa、40 °C 的液态 CO_2 . 为达到要求,采用四级等比压缩,级间冷却. 改进流程将从贫富液换热器出来的富液平分 4 股,送至各级级间换热器使压缩的 CO_2 部分冷却,尽量多地回收热能. 部分冷却的 CO_2 再送至水冷换热器,冷却至 40 °C 后送至下级压缩机压缩. 最终回收了各级间热量的各股富液混合后再送入解吸塔,压缩机最后出口的是压力和温度符合规定的 CO_2 .

结合优化参数中的最优操作点,对改进后的流程进行模拟,结果见表3. 从表3可以看出,回收压

缩机级间热能后, CO_2 的最低能耗为 2.949 GJ/t. 回收级间热能的流程与直接压缩的流程相比,压缩功不变,但减排能耗下降 5.6%,冷却能也减少 7.2%. 流程改进后 CO_2 减排成本下降,电厂减排后的效率上升.

4 热力学和经济性能分析

4.1 热力学和经济分析模型

为了分析减排 CO_2 对火电厂热力学性能的影响,可将整个流程中的能耗都转化为等量功的形式加以分析.

解吸塔的能耗 Q_{reb} 由外界做功获得,可通过卡诺循环将热能与对应的等量功联系起来. 由热力学原理可知,做功得到热能的理想卡诺循环效率可由温度来表示. 假设加热端与解吸塔底有 10 °C 的传热温差,冷端为环境平均温度 T_b (取 25 °C),实际效率取理想卡诺循环效率的 0.9 倍. 由下式可得解吸塔加热功率对应的等量功率

$$P_w = Q_{\text{reb}} / \left(\frac{T_b + 10}{T_b + 10 - 298.15} \times 0.9 \right) \quad (3)$$

冷却能可等量为冷却水循环的泵功. 整个流程总等量功的功率 P_{total} 可以表示为解吸塔等量功率 P_w 、冷却能等量功率 P_{cool} 、泵功率 P_{pump} 、压缩机功率 P_{com} 之和

$$P_{\text{total}} = P_w + P_{\text{cool}} + P_{\text{pump}} + P_{\text{com}} \quad (4)$$

电厂的功率为 600 MW,热效率为 0.45,减排后的热效率 η' 可以表示为

$$\eta' = \frac{6 \times 10^8 - P_{\text{total}}}{6 \times 10^8 / 0.45} \quad (5)$$

回收每吨 CO_2 的费用由等量功的费用 C_{work} 、冷却水

表2 解吸塔操作压力对分离 CO_2 的影响

解吸塔压力 p/MPa	减排能耗 $Q_{\text{reb}}/\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	冷却能 $Q_{\text{cool}}/\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	溶液循环速率 $L/\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	泵功 $Q_{\text{pump}}/\text{MJ} \cdot \text{t}^{-1}$	温度 $t/^\circ\text{C}$
0.12	5.532	2.578	19.1	0.498	110
0.15	4.782	2.625	19.1	1.224	116
0.18	4.434	2.750	19.3	2.012	122
0.20	4.386	2.784	19.6	2.554	125

表3 直接压缩流程与回收压缩机级间热能流程的性能对比

贫液负载量 a	减排能耗 $Q_{\text{reb}}/\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	冷却能 $Q_{\text{cool}}/(\text{GJ} \cdot \text{t})^{-1}$	压缩功 $Q_{\text{com}}/\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	电厂热效率 $\eta'/\%$	减排成本 $C_{\text{total}}/\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$	减排后电价 $C_{\text{elec}}/\text{元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$
0.131 [#]	3.124	2.452	0.345	32.21	352.6	0.770
0.131 [*]	2.949	2.275	0.345	32.75	344.0	0.759

注: * 表示利用压缩机级间热能; # 表示直接压缩; 模拟条件为 $w(\text{MEA})=40\%$, CO_2 的回收率为 99.2%.

的费用 C_{H_2O} 、运行费用 C_{ope} 、补充 MEA 的费用 C_{dec} 共 4 部分构成

$$C_{total} = C_{work} + C_{H_2O} + C_{ope} + C_{dec} \quad (6)$$

流程中的运行成本包括设备投资费用和人工操作费用。将设备投资成本折算到单位减排成本中,约为 18.2 元/t,每年的人工操作成本约为 71.3 元/t^[2],MEA 补充溶液的成本为 24 元/t^[4]。等量功和循环水的费用可由电价和水价得到,结合电厂原电价 C_{ref} (0.5 元/(kW·h)) 和回收 CO_2 的质量 m_{CO_2} ,减排后的电价 C_{elec} 可表示为

$$C_{elec} = C_{ref} + \frac{C_{total} m_{CO_2}}{6 \times 10^5} \quad (7)$$

4.2 CO_2 减排对电厂的影响

结合热力学和经济分析模型,对 $w(MEA)$ 为 40%、 CO_2 回收率为 99.2% 的直接压缩流程进行分析。如图 5 所示,减排 CO_2 后,电厂热效率下降 28%~40%,电价上升 51%~76%,减排 CO_2 的成本约为 342~600 元/t。

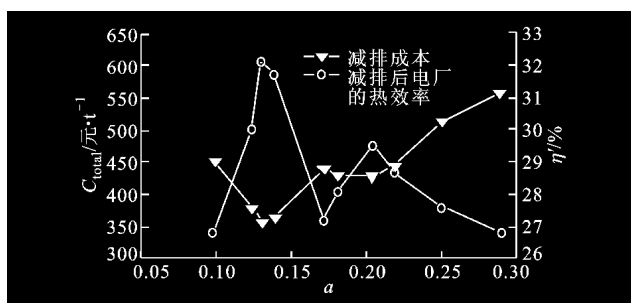


图 5 CO_2 的减排成本及电厂效率随贫液负载量的变化

当流程为最优操作点时,直接压缩 CO_2 的最小解吸能耗为 3.124 GJ/t,此时得到 CO_2 减排成本为 352.6 元/t,最低电价为 0.77 元/(kW·h),电厂热效率为 32.21%。回收压缩机级间热能后最小解吸能耗为 2.949 GJ/t,相应的最小减排成本为 344 元/t,最低电价为 0.759 元/(kW·h),电厂热效率最高为 32.75% (见表 3)。优化后 CO_2 最低解吸能耗为 2.949 GJ/t,比设计的解吸能耗 (4.386 GJ/t) 减小了 32.7%,比文献[2]的最低能耗 (3.0 GJ/t) 下降了 1.7%。

5 结 论

模拟分析结果表明,改变 MEA 溶液吸收 CO_2 流程的操作条件能够改善流程回收 CO_2 的性能。贫液负载量对整个流程的影响最大,在特定范围内可以找到能耗最小的最优操作点。在允许的 MEA 质

量分数范围内,提高溶液中 MEA 的质量分数可以有效节能。提高解吸塔的操作压力也可减少解吸塔的能耗,但操作压力受设备的限制。通过回收压缩机级间冷却的热能,也可有效减小能耗。

通过优化得到流程最优的操作点: $w(MEA)$ 为 40%, CO_2 的回收率为 99.2%,解吸塔操作压力为 0.2 MPa,贫液负载量为 0.131;回收压缩机级间热能后, CO_2 的解吸能耗为 2.949 GJ/t,对应减排成本为 344 元/t,电厂热效率为 32.75%。

参考文献:

- [1] ABU-ZAHRA M R, FERON P H. CO_2 capture from power plants, part I: a parametric study of the technical performance based on MEA [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007, 1(4): 37-46.
- [2] CHAKMA A. CO_2 capture process opportunities for improved energy efficiencies [J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38(S): 51-56.
- [3] RAO A B, RUBIN E S. A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control [J]. Environment Science and Technology, 2002, 36 (20): 4467-4475.
- [4] SIGH D, CROISSET E. Techno-economic study of CO_2 capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs O_2/CO_2 recycle combustion [J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44 (19): 3073-3091.
- [5] FREGUIA S, ROCHELLE G T. Modeling of CO_2 capture by aqueous MEA [J]. AIChE Journal, 2003, 49 (7): 1676-1686.
- [6] OYENEKAN B A, ROCHELLE G T. Energy performance of stripper configurations for CO_2 capture by aqueous amines [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2457-2464.
- [7] KOHL A L, RIESENFELD F C. Gas purification [M]. Houston, USA: Gulf Publishing Company, 1979.
- [8] 张早校, 冯霄. 二氧化碳输送过程的优化 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 274-277.
ZHANG Zaoxiao, FENG Xiao. Optimization of CO_2 transmission processes [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 274-277.

(编辑 王焕雪)