

溶剂吸附法回收熟料窑尾气中CO<sub>2</sub>刘昌俊<sup>1, 2</sup>

(1 中南大学, 湖南 长沙 410083; 2 山东铝业股份有限公司 研究院, 山东 淄博 255052)

摘要: 为回收利用熟料窑尾气中CO<sub>2</sub>, 使其浓度达到氧化铝碳分工艺生产的要求, 试验研究了MEA法回收CO<sub>2</sub>的工艺条件和指标, 包括在CO<sub>2</sub>吸附阶段和解析阶段, 温度、压力、搅拌方式、MEA浓度、时间、CO<sub>2</sub>吸附程度对该工艺的影响, 试验证明, MEA溶液对浓度为熟料窑尾气中的CO<sub>2</sub>气体有良好的吸附性能, 18%的MEA溶液饱和吸附CO<sub>2</sub>后在常压下解析率达98%以上。

关键词: 一乙醇胺; CO<sub>2</sub>; 熟料窑尾气; 解析; 吸附

中图分类号: 0647.3; TF805.3 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620 (2004) 05-0056-03

Ecovery of CO<sub>2</sub> from Grog Kiln Tail Gas by Solvent AdsorptionLIU Chang-jun<sup>1, 2</sup>

(1 The Central South University, Changsha 410083, China;

2 Research Institute of Shangdong Aluminum Corporation, Zibo 255052, China)

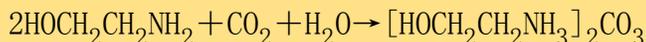
Abstract: In order to recover and use CO<sub>2</sub> in grog kiln tail gas and make its concentration meet the requirement of carbonation precipitation in alumina production, the technology conditions and indexes of CO<sub>2</sub> recovery by MEA method are studied in detail, including influence of temperature, pressure, agitation, MEA concentration, time and CO<sub>2</sub> adsorption degree on the technology at the stage of CO<sub>2</sub> adsorption and resolution. It is proved that MEA liquor has good adsorption capability to CO<sub>2</sub> in grog kiln tail gas and resolution rate of 18% MEA liquor saturated by CO<sub>2</sub> can reach to 98% under normal pressure.

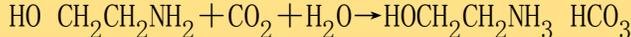
Keywords: monoethanolamine; carbon dioxide; grog kiln tail gas; resolution; adsorption

氧化铝熟料窑在熟料的过程中释放出大量尾气(约3300m<sup>3</sup>/t), 尾气中CO<sub>2</sub>的湿气浓度在12%左右, 干气浓度在20%左右, 若能将这部分CO<sub>2</sub>回收利用, 不仅可以解决目前碳分用气紧张的局面, 而且会大大降低氧化铝生产中CO<sub>2</sub>排放量<sup>[1]</sup>。国内现用溶剂法回收CO<sub>2</sub>的方法已十分成熟, 与变压吸附法、固体吸附法相比更能适应烟道中CO<sub>2</sub>浓度较低的特点, 而且更加经济<sup>[2]</sup>。通过综合比较, 决定采用一乙醇胺(MEA)法进行回收CO<sub>2</sub>的试验。

## 1 一乙醇胺的物理化学性质

一乙醇胺(MEA)是无色具有氨样气味的粘稠液体, 可以任何比例溶于水。MEA吸收CO<sub>2</sub>时发生如下反应:





此外，CO<sub>2</sub>还可以与一乙醇胺生成胺基甲酸盐，这些反应均为可逆反应，此反应平衡状态与溶液的温度及CO<sub>2</sub>分压有关。

## 2 试验内容

### 2.1 MEA对CO<sub>2</sub>吸附性试验

分别用浓度为18%、20%、30%、40%的MEA溶液进行CO<sub>2</sub>吸附试验。CO<sub>2</sub>浓度为12%，试验过程中保持水浴温度40℃。试验结果见表1。

表1 不同浓度MEA吸附试验

MEA/%	吸收程度	原液CO <sub>2</sub> 浓度/g.L <sup>-1</sup>	吸收液CO <sub>2</sub> 浓度/g.L <sup>-1</sup>
18	饱和	7.4	74.05
20	饱和	5.59	78.91
30	饱和	0.47	109.65
40	饱和	0.17	135.58

试验发现，MEA对浓度在12%左右的CO<sub>2</sub>具有很好的吸附性能，饱和吸附时溶液中CO<sub>2</sub>的浓度与MEA浓度呈明显的直线关系。

在试验条件十分简单的情况下(用玻璃管插入广口瓶中通气)，用30%的MEA做吸附试验，通气量为150~200L/h，进气CO<sub>2</sub>浓度12%~13%，前60min内出气的CO<sub>2</sub>浓度在2%~4%，吸附反应比较迅速。120~150min后达到饱和吸附(见图1)，此时MEA与CO<sub>2</sub>的分子比为1: 1.98，基本达到[HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的分子比。其它浓度的MEA吸附CO<sub>2</sub>时也有相同规律。

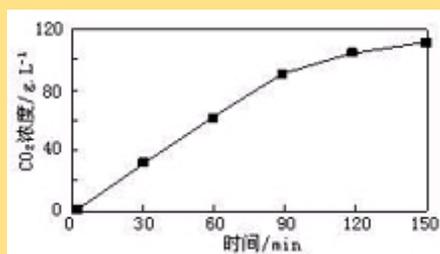


图1 30%MEA吸附曲线

### 2.2 MEA溶液对CO<sub>2</sub>的解析性能

由于MEA溶液对CO<sub>2</sub>的吸附性能较好，所以试验的重点是MEA溶液的解析性能。试验发现，MEA的解析性能受压力、MEA吸附程度、加热方式、搅拌方式、沸腾状态与温度的影响很大。

#### 2.2.1 压力对MEA解析性能的影响 18%MEA负压解析试验结果见表2。

表2 18%MEA负压解析试验结果

序号	负压/Pa	温度/℃	时间/min	CO <sub>2</sub> 浓度/g.L <sup>-1</sup>	解析率/%	沸腾状态
1	0	95	0.8	75.64	0	平稳沸腾
		103	8	34.91	53.85	间歇暴沸
		104	38	13.53	82.13	
			68	8.04	89.37	
			128	1.03	98.64	

2	$-0.2 \times 10^5$	90	0	73.24	0	平稳沸腾 间歇暴沸
		97	8	36.19	50.58	
			30	22.07	69.86	
			60	15.06	79.44	
			120	9.07	87.62	
3	$-0.4 \times 10^5$	82	0	73.24	0	平稳沸腾
		89	8	37.98	48.14	间歇暴沸
			38	21.39	70.8	
			68	18.99	74.07	
			128	14.72	79.9	

试验中观察到，MEA解析时可分为两个阶段，当溶液上升到一定温度时，开始平稳冒泡沸腾，CO<sub>2</sub>气均匀析出；随着温度继续上升，溶液沸腾加剧，达到某一温度时，由于溶液过热而出现间歇暴沸现象。在常压下，此温度为103~105℃，此时CO<sub>2</sub>大量析出，之后温度基本保持不变，直到解析反应结束。

由表2可以看出，压力对MEA解析性能影响较大。18%的MEA饱和吸附液解析试验证明，负压越大，MEA解析率越低，其原因在于：虽负压使解析平衡反应向有利于CO<sub>2</sub>析出的方向移动，但是同时也降低了反应的温度，在负压情况下，18%MEA饱和吸附液的剧烈沸腾的温度从常压下的103℃下降到 $-4 \times 10^4$ Pa压力下的88℃，而MEA溶液在解析时需要大量热量，才能使[HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> HCO<sub>3</sub>中MEA分子和CO<sub>2</sub>分子之间的化合键断开，温度的降低使得解析反应得不到所需的大量热量，因而解析率反而降低。

2.2.2 MEA溶液浓度对解析率的影响 不同浓度的MEA对解析率的影响结果见表3。

表3 不同浓度MEA的解析率（起始CO<sub>2</sub>浓度相似）

序号	MEA/%	时间/min	CO <sub>2</sub> 浓度/g.L <sup>-1</sup>	解析率/%	条件
1	18	0	41.96	0	常压沸腾
		30	13.16	68.64	
		60	8.83	78.96	
		120	5.34	87.29	
2	20	0	46.2	0	常压沸腾
		30	17	63	
		120	7.31	84.18	
		240	3.41	92.63	
3	30	0	37.33	0	常压沸腾
		60	14.39	61.44	
		120	8.3	77.77	
4	40	0	38.27	0	常压沸腾
		60	18.84	50.77	
		120	12.75	66.7	

试验发现，在CO<sub>2</sub>吸附程度基本相同的条件下，MEA溶液的解析率随MEA溶液浓度的上升而下降，解析效果最好的是18%的MEA溶液。

2.2.3 MEA溶液吸附程度对解析率的影响 分别用三种吸附程度的18%MEA溶液进行解析试验，初始CO<sub>2</sub>浓度分别为20.5、41.9、71.50g/L。试验结果见表4。

表4 MEA溶液吸附程度对解析率的影响

序号	MEA/%	时间/min	CO <sub>2</sub> /g.L <sup>-1</sup>	解析率/%
1	18	0	20.5	0
		30	10.68	47.89
		60	6.78	66.93
		120	4.24	79.34
2	18	0	41.96	0
		30	13.16	68.65
		60	8.83	78.96

3	18	120	5.33	87.3
		0	71.59	0
		30	<b>17</b>	<b>76</b>
		60	9.23	87.03
		120	5.48	92.35

由表4可知，随着MEA溶液吸附程度的增加，在相同时间内，高饱和度的MEA溶液虽然最终的溶液含CO<sub>2</sub>量要稍高一点，但是其CO<sub>2</sub>相对解析率和绝对解析量都要大于低饱和度的MEA溶液。

2.2.4 MEA在其它加热和搅拌方式下的解析试验 由于MEA沸腾解析需要消耗大量热量，为了降低热量消耗，试验了MEA在温度接近沸点的条件下的解析试验。控制温度为102℃（在常压下，MEA沸点为103~105℃），在此条件下，用通气搅拌的方式来使溶液更好地传质传热。加热方式为电炉或盐浴加热，通气搅拌方式为：（1）通CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的混合气；（2）通N<sub>2</sub>气。试验结果见表5。

表5 加热和搅拌方式

序号	温度/℃	时间/min	CO <sub>2</sub> /g·L <sup>-1</sup>	解析率/%	辅助条件	加热方式
1	102	0	74.05	0	(2)	电炉
		60	10.84	85.36		
		120	7.06	90.46		
2	102	0	73.41	0	(1)	电炉
		60	20.95	71.43		
		120	19.96	72.82		
3	102	0	69.46	0	(2)	盐浴
		30	30.98	55.39		
		60	23.15	66.67		
4	102	0	69.46	0	(1)	盐浴
		30	40.35	41.92		
		60	38.68	44.32		
		120	36.94	46.78		

注：(1)通CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的混合气；（2）通N<sub>2</sub>

由表5可知，18%的MEA饱和吸附液在电炉加热、通N<sub>2</sub>搅拌的条件下解析效果最好，盐浴加热、通空气搅拌解析效果最差，其原因在于：（1）电炉加热与盐浴加热相比，前者的单位时间里提供的热量多，供热速度快，使底部靠近热源的MEA溶液可以较快地获得大量热量，因而解析速度较快。（2）空气与N<sub>2</sub>相比，前者含有12%的CO<sub>2</sub>，在不沸腾的条件下，CO<sub>2</sub>边解析边吸附，因而影响了解析效果。

## 4 结 论

4.1 MEA溶液对浓度为12%的CO<sub>2</sub>气体有良好的吸附性能，吸附速度很快，饱和吸附时，MEA与CO<sub>2</sub>的分子比基本达到[HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的分子比，接近2.0。

4.2 压力对MEA解析性能影响巨大，以常压下解析率最高。负压越大，MEA解析率反而降低。

4.3 MEA溶液的解析率随MEA溶液浓度上升而下降，浓度18%时效果最佳。

4.4 随着MEA溶液饱和程度的增加，在相同时间内，高饱和度的MEA溶液的CO<sub>2</sub>解析率和绝对解析量都要大于低饱和度的MEA溶液。

4.5 MEA溶液在低于沸点的温度下用气体进行搅拌，能够部分解析。

参考文献：

[1] 杨重愚. 氧化铝工艺学[M]. 北京：冶金工业出版社，1993.

[2] 肖望国. 化工生产流程图解（第三版）[M]. 北京：化学工业出版社，1997.

