

新型氨法捕碳体系中介稳区宽度的调控机制

张宇¹, 张哲成¹, 高建民¹, 李鋈芝¹, 谢敏², 杜谦¹, 秦裕琨¹

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨电气股份有限公司 哈电研究院, 哈尔滨 150028)

摘要: 碳酸氢铵的介稳区宽度是影响其结晶过程的重要因素, 为进一步解析其具体调控机制, 运用动态法探究温度、磁场、搅拌速率及溶剂剂滴定速率等关键参数对碳酸氢铵介稳区的影响机制, 并对操作条件进行优化调控。结果表明: 随着温度升高和乙醇摩尔分数增大, 碳酸氢铵的成核能垒降低, 介稳区宽度呈变窄趋势; 当温度相同时, 在磁场条件下, 超溶解度曲线呈下降趋势, 介稳区变窄, 但是随着乙醇摩尔分数的增大, 其下降趋势减弱; 搅拌速率从 200 r/min 增加到 600 r/min 的过程中, 介稳区宽度先下降后上升; 介稳区宽度随着溶剂剂滴加速率的增加而增加, 滴加速率提高到 8 mL/min 后, 介稳区变化趋于平缓。升高温度, 增加磁场, 一定范围内增加搅拌速率, 取适当滴加速率均能促进结晶过程。本研究可为氨法结晶捕碳工艺提供数据支持及优化策略。

关键词: 氨法捕碳; 溶剂法; 介稳区; 强化结晶; 碳酸氢铵

中图分类号: TU398

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2023)01-0019-05

Regulation mechanism of intermediate stable zone width of new ammonia carbon capture system

ZHANG Yu¹, ZHANG Zhecheng¹, GAO Jianmin¹, LI Yunzhi¹, XIE Min², DU Qian¹, QIN Yukun¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Harbin Electric Company Limited, Harbin 150028, China)

Abstract: The metastable zone width of ammonium bicarbonate is an important factor affecting its crystallization process. To further analyze its specific regulation mechanism, this paper uses dynamic method to explore the influence mechanism of key parameters such as temperature, magnetic field, stirring rate and solvent titration rate on the metastable zone of ammonium bicarbonate and optimize the operation conditions. The results showed that with the increase of temperature, Molar fraction of ethanol increased, the nuclear energy barrier of ammonium bicarbonate decreased, and the width of metastable zone became narrower. At the same temperature, under the condition of magnetic field, the super solubility curve showed a downward trend and the metastable zone narrowed, but the trend weakened with the increase of Molar fraction of ethanol. When the stirring rate increased from 200 r/min to 600 r/min, the metastable zone width decreased first and then increased. The width of metastable zone increased with the increase of the droplet acceleration rate of solvent. When the droplet acceleration rate increased to 8 mL/min, the change of metastable zone tended to be flat. Increasing the temperature, increasing the magnetic field, increasing the stirring rate within a certain range, and taking the appropriate drop acceleration rate can promote the crystallization process.

Keywords: ammonia carbon capture; dissolution method; metastable zone; strengthening crystallization; ammonium bicarbonate

联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)发布的《全球 1.5 °C 温升特别报告》指出^[1], 只有在 21 世纪中叶实现全球范围内的净零碳排放, 才有可能将全球变暖幅度控制在 1.5 °C 以内, 从而减缓气候

变化带来的极端危害。2020 年 9 月 22 日, 习近平总书记在联合国大会上提出“二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和”的发展目标。因此, 为了实现“双碳”目标, 减少

收稿日期: 2022-02-25; 录用日期: 2022-05-25; 网络首发日期: 2022-07-07

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20220706.1139.003.html>

基金项目: 国家自然科学基金(52006047)

作者简介: 张宇(1988—), 女, 讲师, 硕士生导师;

高建民(1977—), 男, 教授, 博士生导师;

杜谦(1973—), 男, 教授, 博士生导师;

秦裕琨(1933—), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士

通信作者: 高建民, yagjm@hit.edu.cn

碳排放,需要对二氧化碳进行捕集。

CO₂的捕集技术路线可以分为 3 种^[2],分别为燃烧前捕集、富氧燃烧和燃烧后捕集。其中,燃烧后捕集技术的技术成熟度及适用性均为最佳,且具有净化效果彻底,选择性和捕集率较高的特点。化学吸收法是现行燃烧后碳捕集路线中最为可行的技术。工业上主要采用醇胺溶液-单乙醇胺(MEA)吸收的方法,但在实际应用中存在再生能耗过高,设备腐蚀严重,溶剂易挥发分解等诸多难以克服的问题^[3-4]。

为此,高建民等^[5-8]在前期研究中提出基于溶析法强化结晶工艺的氨法捕碳技术,用结晶再生降低再生能耗,通过降低碳化富液碳化度的方式提高吸收塔内吸收效率。捕碳产物(碳酸氢铵)的结晶过程是该工艺的核心环节,深入解析该过程的机理可实现对捕碳产物结晶的定向调控,进而提高碳捕集效率并降低再生能耗。结晶过程可以分为 3 个部分:首先是生成晶体成长的基础核心,该过程称为成核;之后不稳定的小核心逐步长成清晰可见的稳定晶体,这个过程称为晶体生长过程;最后一个过程被称为二次成核。过饱和度可为整个结晶过程提供推动力,在溶析结晶过程中根据饱和度及稳定性可将溶液分为 3 种状态,即不稳态、稳定态和介稳态。如图 1 所示,当溶液过饱和时,其可能处于介稳态或者非稳定状态。因此,获悉溶析结晶的介稳态控制机理对探明结晶动力学特性有重要意义。介稳态可采用介稳区宽度和诱导期两个重要参数进行研究。介稳区宽度是指当溶液即将开始自发成核时的最大溶解度与溶解度之差值。诱导期是指溶液从过饱和到产生可检出晶体的时间差。介稳区的宽度是解析结晶过程控制规律的重要参数。

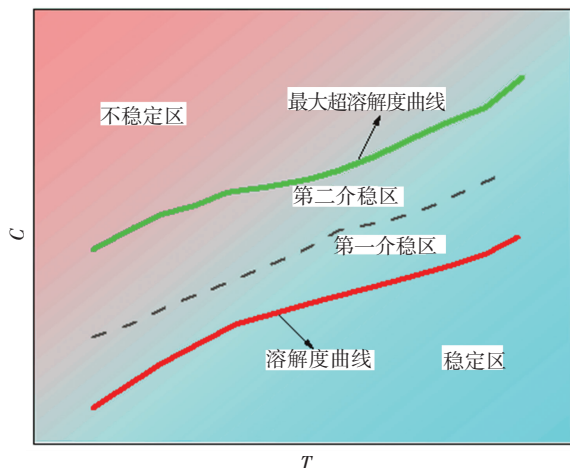


图 1 介稳区分区

Fig.1 Partition of metastable zone

周梨等^[9]研究发现饱和曲线向稳定区偏移,可以改善羟甲基磷酸钙(HAP)诱导结晶的除磷效果,

提高 HAP 诱导结晶对低磷污水的适应性,并且增加类介稳区的宽度,能有效抑制均相结晶的发生,改善结晶产物的固液分离性能,实现对磷的高效回收利用。张平等^[10]研究发现蔗糖过饱和溶液的介稳区范围增宽,能够明显抑制蔗糖自发成核。李露等^[11]也在研究中发现,介稳区宽度减小时硫酸铵的成核速率明显增加。上述研究结果表明介稳区的宽度与结晶过程有密切联系,介稳区越窄,溶液越容易自发结晶。

本文通过控制变量,实验探究温度、磁场、搅拌速率及溶析剂滴定速率等关键参数对碳酸氢铵结晶的介稳区宽度的影响机制,获得实现最佳结晶状态的调控策略,为氨法结晶捕碳工艺的实际应用提供数据支持及优化指导。

1 实验设备及方法

1.1 溶解度测定

溶解度测定包括静态法及动态法,静态法的数据可靠性较高,故使用静态法测定二元溶剂体系中碳酸氢铵的溶解度,测试系统如图 2 所示。具体流程为:在玻璃夹套结晶器中放入不同溶剂组成的混合溶剂,将超级恒温水浴设定为特定温度,打开搅拌器,当混合溶剂温度与设定温度一致时,将过量碳酸氢铵放入混合溶剂中搅拌 24 h 后,关闭搅拌器,当固液态出现清晰的分层时,取上层澄清液进行滴定^[12],确定溶液中碳酸氢铵含量。为了提高测定效率及准确度,每个实验点至少重复 3 次,在合理的相关系数平方(R^2)范围内,对 3 次平行实验数据取平均值,此平均值即为二元溶剂体系中碳酸氢铵的溶解度。

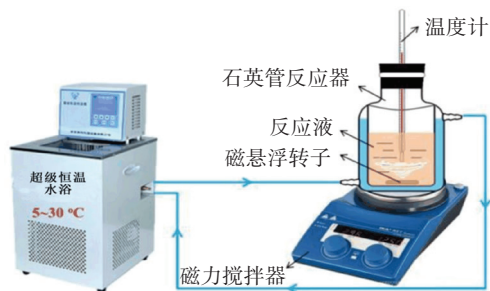


图 2 溶解度测定系统

Fig.2 Solubility measurement system

溶质碳酸氢铵在二元混合溶剂(水+乙醇)中的摩尔分数溶解度(X_A)采用下式计算:

$$X_A = \frac{m_A / M_A}{m_A / M_A + m_B / M_B + m_C / M_C} \quad (1)$$

X_C 为溶析剂乙醇占混合溶剂的摩尔分数,且

$$X_C = \frac{m_C / M_C}{m_B / M_B + m_C / M_C} \quad (2)$$

式中: m_A 为溶质碳酸氢铵的质量, m_B 为溶剂水的质

量, m_c 为溶剂乙醇的质量; M_A 为溶质碳酸氢铵的相对分子质量, M_B 为溶剂水的相对分子质量, M_c 为溶剂乙醇的相对分子质量。

1.2 介稳区测定

碳酸氢铵在乙醇-水二元体系中的介稳区可由动态法测定, 其测定装置如图 3 所示。定量称取特定配比的溶剂加入结晶器, 开启超级恒温水浴, 之后称取一定质量溶质, 加入到结晶器溶剂中并开启搅拌器, 待溶质完全溶解。开启激光发射器和记录仪, 待水浴温度达到设定温度, 恒温 30 min, 通过蠕动泵将溶剂以一定的速率滴加到乙醇-水的二元混合溶剂中, 搅拌速率恒定, 并根据工况设定改变搅拌速率。当激光记录仪的数据突变时, 停止滴加溶析剂, 同时记录量筒中溶剂的含量的变化。改变溶剂的配比、固体溶质的添加量及水浴温度, 重复上述实验过程, 继续测定不同溶剂组成以及不同温度下的超溶解度。综合静态法测得的溶解度数据以及本实验测得的超溶解度数值即可绘制得到介稳区^[13]。

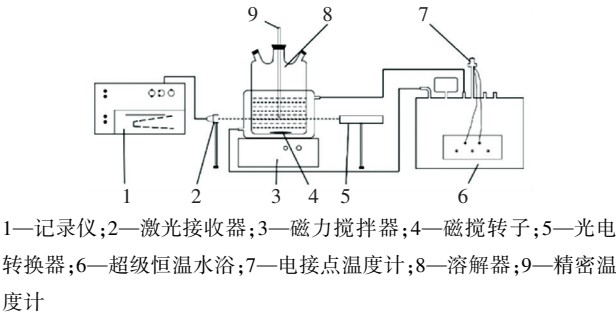


图 3 介稳区测定系统

Fig.3 Metastable zone measurement system

1.3 实验参数设定

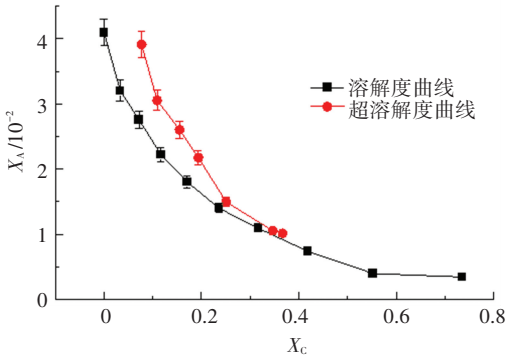
当溶剂组成、温度、压强一定时, 溶解度曲线是固定的, 但是晶种、溶析剂滴加速率以及搅拌速率等因素均可影响超溶解度曲线, 因此超溶解度曲线不是固定的, 表现为一簇曲线。本实验均是在常压下进行的, 主要考察不同搅拌速率、不同过饱和度、不同温度、磁场等工况对超溶解度的影响规律, 进而评估对介稳区的具体影响。搅拌速率分别为 200、250、300、350、400、450、500、550 和 600 r/min, 其中常规搅拌速率为 300 r/min; 温度分别为 15、20、25 °C, 其中常规温度为 20 °C; 溶析剂滴加速率分别为 0.2、0.4、0.6、1.0、2.0、4.0 和 8.0 mL/min, 其中常规滴加速率为 2.0 mL/min。对温度分别为 15、20、25 °C 的工况进行增设磁场的对照实验。

2 实验结果对比与讨论

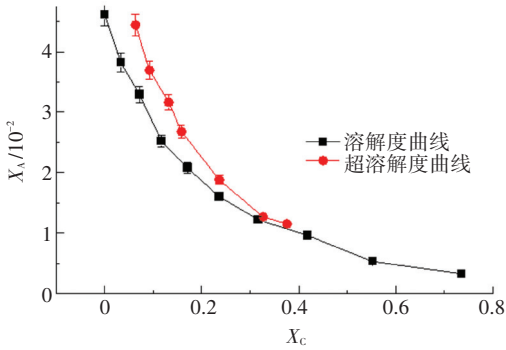
2.1 温度对介稳区的影响

比较在 15、20、25 °C 的介稳区 (图 4), 发现随着

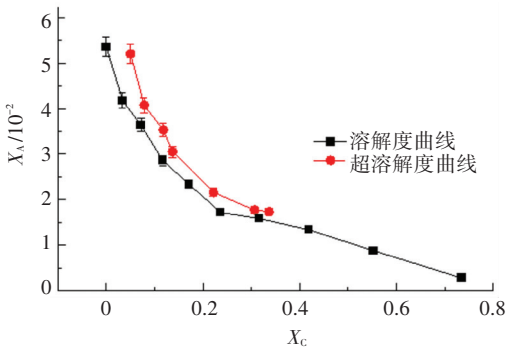
温度升高, 介稳区宽度有变窄趋势, 在不同温度下, 随 X_c 增大, 即混合溶剂中溶析剂含量增大, 介稳区均呈变窄趋势。此现象表明, 碳酸氢铵在“乙醇水”二元溶剂体系中随温度升高, 成核能垒降低, 更容易自发成核。因为温度升高, 溶质分子的分子热运动增强, 溶质分子碰撞在一起的概率增大, 分子扩散和溶液中分子的热传递过程加剧, 晶核的形成过程加速, 从而增加了成核速率, 因此介稳区宽度减小。溶析剂在混合溶剂中的含量对介稳区的影响更为明显, 当水溶剂含量较高时, 介稳区较宽, 随水含量降低和溶析剂含量升高, 介稳区明显变窄。此现象说明在溶析结晶初期, 溶析剂含量较低, 介稳区较宽, 不易于自发成核, 因此可通过添加晶种的方式强化结晶过程。



(a) 15 °C 的介稳区



(b) 20 °C 的介稳区



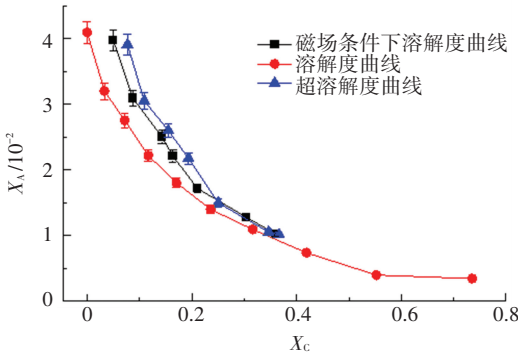
(c) 25 °C 的介稳区

图 4 不同温度条件下的介稳区

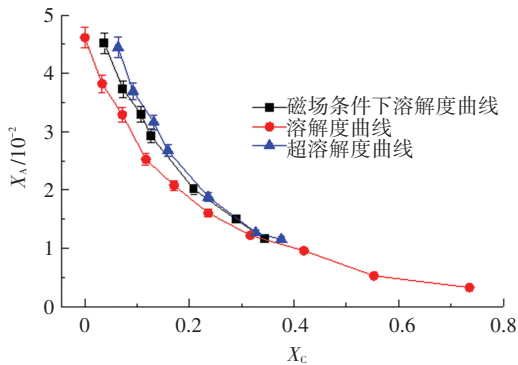
Fig.4 Metastable zone at different temperatures

2.2 磁场对介稳区的影响

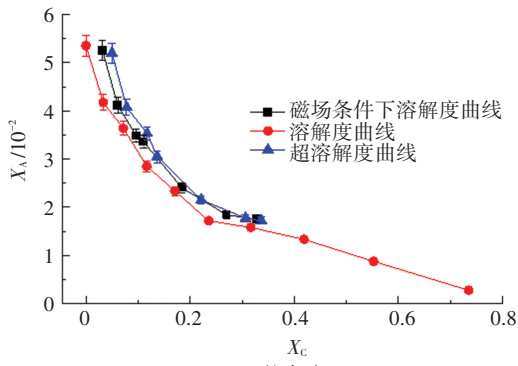
图 5 是温度分别为 15、20、25 ℃ 时,有磁场作用以及无磁场作用条件下不同溶剂组成时的介稳区。由图 5 可知,当温度相同时,磁场条件下超溶解度曲线下降,介稳区变窄,并且随着 X_c 的增大这种趋势减弱。造成这种现象的主要原因是磁场的存在改变了水分子中氢键的作用,水的极性加强,水的黏度降低^[14],因此在静磁场的作用下溶质的扩散过程被加速,溶质分子运动范围更大,溶质分子碰撞的机会更多,有效碰撞增加,促进成核过程;另一方面磁场的存在同时降低溶液的表面张力和结晶过程液固转换的自由能,使临界晶核半径缩小,综上,磁场的存在可以使介稳区变窄,这与杨筠^[15]对磁场条件下对纯碱以及 Madsen^[16]等对很多无机盐结晶行为的研究结果一致。



(a) 15 ℃ 的介稳区



(b) 20 ℃ 的介稳区



(c) 25 ℃ 的介稳区

图 5 有无磁场条件下的介稳区

Fig.5 Metastable zone with or without magnetic field

比较图 5(a) ~ (c) 的可以发现,随着温度的升高,磁场缩短诱导期的这种影响越来越弱。主要是因为当温度较低时,分子之间平均间距较小,水分子通过氢键牢固地键结在一起,水分子被束缚在一起;当温度升高时,首先磁化率随温度升高呈现降低趋势,并且分子间距增大,水分子磁矩间相互作用减弱,同时随温度升高分子热运动加剧,分子磁矩取向被打乱,最终导致磁场对溶液的作用被弱化,因此磁场缩短诱导期的作用随温度升高减弱。

2.3 搅拌速率及溶析剂滴定速率对介稳区的影响

图 6 为搅拌强度变化时介稳区的变化情况。当搅拌速率从 200 r/min 增加 600 r/min 时,介稳区宽度呈现先下降再上升的趋势。可见搅拌对于介稳区宽度的影响是双方面的,即搅拌速度既有积极的影响又有消极的作用。首先,随着搅拌强度的增加,溶液的传热和传质两个过程均被促进,这有益于结晶过程中产生热量的快速分散,增加碰撞成核的可能性,促进结晶成核,使介稳区变小;当搅拌速率进一步升高时,分子碰撞进一步剧烈并且对晶核产生的剪切力越来越大,使微小晶体容易破碎很难进一步长大,因此无法被激光仪记录下来,此时结晶的介稳区开始变宽。因此,要使自发成核提前产生,可适当增加搅拌速率,但不能过大,本实验中 450 r/min 为降低介稳区宽度最适合的搅拌速率。

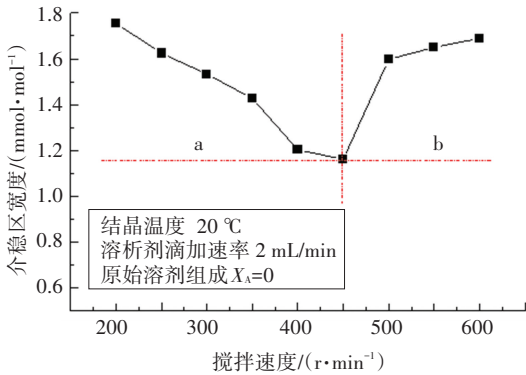


图 6 不同搅拌速率下介稳区的宽度

Fig.6 Width of metastable zone at different stirring rates

图 7 为随溶析剂滴加速率变化时介稳区的变化情况。可以看出,介稳区宽度随溶析剂滴加速率的增加而增加,滴加速率提高到 8 mL/min 后,介稳区变化趋于平缓。在本工艺条件下介稳区窄有助于均相成核,可进一步降低开始产生晶体碳化液的碳化度,但是如果滴定速率太小会导致结晶过程耗时过长,因此衡量滴定速率对介稳区的影响以及结晶耗时的问 题,本实验中选择 2 mL/min 的滴定速率是较为适宜的。

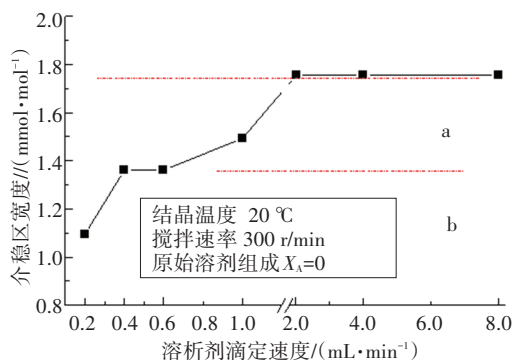


图7 不同溶剂滴定速率下介稳区的宽度

Fig.7 Width of metastable zone at different solvent titration rates

3 结 论

1)随着温度的升高,介稳区宽度变窄并且溶液更易自发结晶,在不同温度下随着混合溶剂中溶析剂含量增大,介稳区均呈变窄趋势,表明溶析结晶初期,溶析剂含量较低,介稳区较宽,不易自发成核。

2)当温度相同时,磁场条件下超溶解度曲线下下降,介稳区变窄,磁场有促进溶析结晶的作用,但随着混合溶剂中溶析剂含量的增大,这种促进作用减弱。

3)随着温度的升高,溶液磁化率变弱,磁场缩短诱导期的作用越来越弱。温度抑制了磁场对溶析结晶的抑制作用。

4)搅拌速率对介稳区宽度有着双面影响。搅拌速率在200~450 r/min时,搅拌速率增大,介稳区宽度下降;速率超过450 r/min后,介稳区宽度随速率增加而变宽。

5)介稳区宽度随溶析剂滴加速率的增加而增加,滴加速率提高到8 mL/min后,介稳区变化趋于平缓。

6)提高溶析结晶效率的策略为升高温度、增加磁场、选择适当的搅拌速率及滴加速率。

参考文献

- [1] CHRISTENSEN J M, OLHOFF A. Emissions gap report 2019[R]. Nairobi: United Nations Environment Programme (UNEP), 2019
- [2] 赵志强,张贺,焦畅,等.全球CCUS技术和应用现状分析[J].现代化工,2021,41(4):5
ZHAO Zhiqiang, ZHANG He, JIAO Chang, et al. Review on global CCUS technology and application [J]. Modern Chemical Industry, 2021,41(4):5. DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2021.04.002
- [3] BAI H, YEH A C. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(6): 2490. DOI:10.1021/ie960748j
- [4] ZHAO Bingtan, SU Yaxin, TAO Wenwen, et al. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: a state-of-the-art review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control,2012,9: 355. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.05.006
- [5] GAO Jianmin, ZHANG Yu, FENG Dongdong, et al. A new technique of carbon capture by ammonia with the reinforced

- crystallization at low carbonized ratio and initial experimental research[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 207. DOI:10.1016/j.fuproc.2015.02.008
- [6] 张宇,高建民,冯冬冬,等.碳化液组成对溶析结晶过程的影响[J].哈尔滨工业大学学报,2016,48(7):67
ZHANG Yu, GAO Jianmin, FENG Dongdong, et al. Effect of carbonized ammonia constituent on the crystallization process [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(7): 67. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.07.010
- [7] 张宇,高建民,冯冬冬,等.混合吸收剂氨法捕碳新工艺再生过程分析[J].哈尔滨工业大学学报,2018,50(1):96
ZHANG Yu, GAO Jianmin, FENG Dongdong, et al. Regenerative process analysis of the new carbon capture technique based on mixed absorbent [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(1): 96. DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201606075
- [8] ZHANG Yu, FENG Dongdong, GAO Jianmin, et al. Thermodynamic properties in ternary system of NH₄HCO₃ - H₂O - ethanol based on antisolvent method to strengthen crystallization of carbonized ammonia[J]. Adsorption Science & Technology, 2019, 37(1/2): 127. DOI:10.1016/j.fuproc.2015.02.008
- [9] 周梨,聂小保,金筱英,等. HAP 结晶类介稳区特性及其在低磷污水处理中的应用[J].环境科学与技术, 2020, 43(1): 181
ZHOU Li, NIE Xiaobao, JIN Xiaoying, et al. Characteristic of quasi-metastable zone during HAP crystallization and its use in treatment of low concentrated phosphate wastewater [J]. Environmental Science and Technology, 2020, 43(1): 181. DOI: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2020.01.026
- [10] 张平军,胡彪. 葡聚糖对蔗糖介稳区及成核过程影响研究[J]. 甘蔗糖业, 2018(5): 27
ZHANG Pingjun, HU Biao. Study on the effect of dextran on metastable zone and nucleation process of sucrose [J]. Sugarcane and Cane-sugar, 2018(5): 27. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9695.2018.05.006
- [11] 李露. 烧结烟气氨法脱硫副产物硫酸铵结晶主要影响因素及其优化研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2021
LI Lu. Study on main influencing factors and optimization of ammonium sulfate crystallization, by-product of ammonia desulfurization of sintering flue gas [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2021
- [12] ZHANG Yu, GAO Jianmin, FENG Dongdong, et al. Optimization of the process of antisolvent crystallization of carbonized ammonia with a low carbon-to-nitrogen ratio[J]. Fuel Processing Technology, 2017,155:59. DOI:10.1016/j.fuproc.2016.03.012
- [13] 张海涛. 头孢噻肟钠结晶技术研究[D].天津:天津大学, 2008
ZHANG Haitao. Research on crystallization technique of cefotaxime sodium [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008
- [14] 邓波,庞小峰. 静磁场作用下的水的性质改变[J].电子科技大学学报, 2008, 37(6): 959
DENG Bo, PANG Xiaofeng. Static magnetic field influence on properties of water [J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2008, 37(6): 959. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0548.2008.06.040
- [15] 杨筠,杨祖荣,史季芬,等. 磁场对碳酸氢钠结晶动力学的影响[J].北京化工大学学报, 1997, 24(2): 1
YANG Yun, YANG Zurong, SHI Jifen, et al. The effect of magnetic field on the crystalline dynamics with a new type of carbonating column [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1997, 24(2): 1
- [16] MADSEN H E L. Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 152(1/2): 94. DOI:10.1016/0022-0248(95)00103-4