

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.015

强化吸附捕获烟气二氧化碳的方法及模拟

国丽荣^{1,2}, 谭羽非¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 东北林业大学 土木工程学院, 150040 哈尔滨)

摘要: 为提高吸附捕获烟气 CO₂ 的吸脱附率, 在分析了吸脱附各影响因素和吸脱附过程热效应的基础上, 设计并提出在吸附器外设置套管的套管式吸附器, 建立套管式吸附器的数学模型并进行求解, 模拟计算了套管内通入不同温度水时, 吸附器的吸附量和脱附率. 研究表明, 本文提出的套管式吸附器能够强化吸附捕获烟气中的 CO₂.

关键词: 吸附; 捕获; 二氧化碳; 套管式吸附器; 数值模拟

中图分类号: TK172

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)08-0075-04

Measure simulation of enhancing adsorption and capture carbon dioxide from flue gas

GUO Lirong^{1,2}, TAN Yufei¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 2. School of Civil Engineering, Northeast Forestry University, 150040 Harbin, China)

Abstract: Tube-in-tube type adsorber was designed and proposed based on analyzing various influencing factors as well as heat effect in the process of adsorption and desorption. And then its mathematical model was established and solved. Finally, the adsorbing capacity and desorption rate of adsorber were simulated at the condition of different temperatures of water bubbled into it. Results showed that tube-in-tube type adsorber could enhance carbon dioxide adsorption and capture from flue gas, which are helpful for potential engineering application.

Keywords: adsorption; capture; carbon dioxide; extension-type adsorber; numerical simulation

中国是以化石燃料为重要能源的国家, CO₂ 排放总量居世界之首, 燃煤电厂排放烟气中所含 CO₂ 是造成温室效应的主要因素, 分离烟气混合气体中的 CO₂ 是一个迫切需要解决的问题.

混合气体的分离方法包括吸收法、吸附法、膜分离法等, 其中吸附法以设备简单、无腐蚀和能耗低等优势, 成为研究应用焦点^[1-2]. 在捕获烟气中 CO₂ 的研究方面, 主要是利用吸收法进行 CO₂ 捕获^[3-4], 只有少数采用变温吸附法和变压吸附法捕获 CO₂ 的研究^[5-6], 但还处于起步阶段, 需进一步探索和研究物理吸附法用于 CO₂ 捕获的吸附剂材料和吸附系统型式. 若采用吸附法捕获烟气中 CO₂, 由于燃煤电厂中烟气具有较高流速和温度, 且所含的 CO₂ 体积分数较低, 致使吸附法捕获烟气中 CO₂ 的研究, 存在诸多

技术难点, 目前尚无法获得工程应用^[7].

本文在分析了吸脱附各影响因素和吸脱附过程热效应的基础上, 设计并提出在吸附器外设置套管的套管式吸附器, 模拟计算了套管内通入不同温度水时, 吸附器的吸附量和脱附率.

1 强化吸附方法的提出

影响吸附剂对 CO₂ 吸附过程的因素是多方面的, 主要有吸附材料的传热传质性能、烟气温度、流量及烟气中 CO₂ 体积分数、吸附温度以及吸附器壁的换热系数等, 另外, 吸附过程释放热量的吸附热效应也会对吸附器内的吸附过程产生重大影响. 文献[8]研究表明, 吸附过程中壁面温度呈直线上升, 壁面有热量交换时吸附器轴向温度整体低于绝热情况下的轴向温度, 有热交换时的吸附量大于绝热时的吸附量, 吸附过程是一个放热过程, 放热导致吸附器内温度升高对吸附过程进行不利. 在脱附初期, 脱附的量多, 脱附过程的吸热量多, 脱附器中心点吸附剂的温度降低的快; 而脱附 250 s 后, 温度降低的速度变缓, 脱附率升

收稿日期: 2014-08-25.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(DL12BB15).

作者简介: 国丽荣(1981—), 女, 博士, 讲师;

谭羽非(1963—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 国丽荣, guolironghu@163.com.

高速度也变缓.可见,吸附过程的放热对吸附进行是不利的,吸附过程放出的热量,会降低吸附过程的速度,也会降低饱和吸附量,所以及时移除吸附过程产生的热量很有必要.在脱附过程中,脱附的吸热效应和脱附本身紧密联系在一起,及时向系统补充热量,对脱附过程尤为重要^[8].

改变内换热系数 h_i 、外换热系数 h_f 、轴向扩散系数 D_{ax} 和传质系数 k_f 都会对吸附过程中的 CO_2 吸附量及吸附器内温度分布产生影响.增大内换热系数和外换热系数,能使吸附释放的热量更容易散失到外界环境中,所以出口温度以及吸附器轴向温度均会降低,吸附过程也能够更快达到饱和.显然,增大换热系数是减小热效应不利影响的有效措施.另外,降低吸附器周围的环境温度,能够加强吸附器向外散热,也能减小吸附热效应的影响.

当吸附剂选定并且装填入吸附器后,吸附剂的导热系数及内换热系数就确定了,在吸附进行的过程中是定值,唯一能够进行改善的就是采取措施增大外换热系数.可在吸附器外壁面采取强迫对流的方式来增加外换热系数,如在吸附器壁面外布置套管,往套管内通入冷水以冷却吸附器,加强吸附器向外的传热以带走吸附过程释放的热量.

为降低吸脱附过程中的热效应对过程的影响,对吸附器外壳结构进行如图 1 的改进,在吸附器壁面外再做一个管径稍大的套管,与吸附器壁面组成了近似套管换热器的结构,形成一个新式的套管式吸附器.在吸附器进行吸附操作的过程中,通过设置的给水管向套管和吸附器组成的通道通入冷水来冷却吸附器壁面,加强壁面向外的传热效果,达到降低吸附器内部温度的效果;脱附时,再向套管内通入热水加热脱附器壁,以补充脱附过程所必须的吸热量.

2 数理模型

将吸附系统看作一个套管换热器,假设套管外壁面绝热,冷水进口温度 T_0 ,吸附器外径 R_1 ,套管内径 R_2 ,见图 2,对吸附器内吸脱附过程做几点假设:

- 1) 吸附剂考虑为多孔介质,且均质各向同性,任一截面处气流(吸附质)与多孔介质(吸附剂)之间处于局部非热平衡而各自温度不同;
- 2) 吸附过程烟气中各组分气体按理想气体处理;
- 3) 不考虑吸附过程中的热质耦合效应.

通道内水的能量方程:

$$d(m_{o,J}C_{py}T_{o,J}) = \dot{m}_0C_{py}T_{o,J-1} - \dot{m}_0C_{py}T_{o,J} - (-1)^{k-1}Q_{o,J}, \quad (1)$$

式中: $m_{o,J}$ 为微元体内水的质量,kg; C_{py} 为水的比定压热容,J/(kg·K); \dot{m}_0 为单位时间内流过水的质

量,kg/s; $Q_{o,J}$ 为吸附器壁面与水流的对流换热功率,W; $T_{o,J}$ 为J点水温,K.

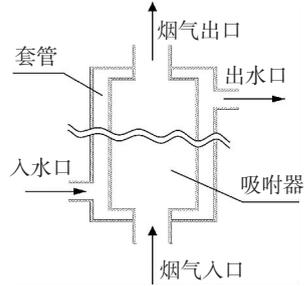


图 1 套管式吸附器示意

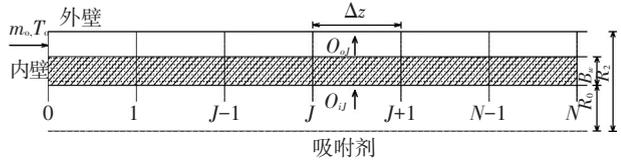


图 2 吸附系统换热壁面的网格划分示意

吸附阶段,向套管通入冷水时,吸附器壁面的能量方程为

$$d(m_{w,J}C_{pw}T_{w,J}) = -(-1)^{k-1}(Q_{o,J} - Q_{l,J}). \quad (2)$$

式中: C_{pw} 为管壁的比定压热容,J/(kg·K); $m_{w,J}$ 为微元质量,kg; $Q_{l,J}$ 为吸附剂与管壁的换热功率,W; $T_{w,J}$ 为J点壁温,K.

上述公式中的换热功率为:

$$Q_{o,J} = h_{y,J}A_{o,J}(T_{o,J} - T_{w,J}). \quad (3)$$

$$Q_{l,J} = \lambda_e A_{l,J} \frac{(T_{w,J} - T_{wout})}{\Delta r}. \quad (4)$$

式中: $h_{y,J}$ 为J点的对流换热系数,W/(m²·K); λ_e 为吸附剂的导热系数,W/(m·K); T_{wout} 为控制容积内靠近壁面处的温度,K; $A_{o,J}$ 为J点吸附器外壁的换热面积,m²; $A_{l,J}$ 为J点吸附器内壁的换热面积,m²; Δr 为差分距离,m;

脱附过程向套管通入热水时的壁面能量方程形式相同,壁面热量传递的方向发生改变,即 $Q_{l,J}$ 和 $Q_{o,J}$ 项的正负号发生变化,具体方程不再列出.

对流换热系数由换热准则关联式确定:

$$h_y = \frac{Nu_f \lambda}{d_e}, \quad (5)$$

套管换热器对流换热准则关联式为

$$Nu_f = 0.023 Re_f^{0.8} Pr_f^{0.3}. \quad (6)$$

其中雷诺数为

$$Re_f = \frac{ud_e}{\nu}, \quad (7)$$

当量直径为

$$d_e = \frac{4\pi(R_2^2 - R_1^2)}{2\pi(R_2 + R_1)} = 2(R_2 - R_1). \quad (8)$$

3 实验验证

实验系统见图 3.整个系统包括:CO₂和 N₂气体

配比器、CO₂气瓶、N₂气瓶、LBZ-3 转子流量计、气体混合室、XMTD 型数字温度计、加热装置、吸附器、GC-4000 型气相色谱仪、储气罐和真空泵, 以及各种阀门。气相色谱仪由重庆川仪九厂提供, 型号为 GC-4000, 用以检测吸附器出口的气体成分及体积分数; 气体配比器为捷锐企业(上海)有限公司的 6900 型气体配比器, 其输入压力为 0.007~0.69 MPa, 配比精度为 ±2%, 能够完成任意比例的 CO₂ 和 N₂ 的混合气体的配比。

其他主要仪器: 1) 转子流量计 LZB-3, 沈阳市北

星流量计厂, 量程 0~80 L/min, 精度 ±2%; 2) 电热加热器 DZ403 型, 天津天巴仪器, 电压 220 V, 功率 1 000 W; 3) 真空泵 PM7002, 成都锐意机械设计公司, 抽气速率 20 L/s, 极限压力 55 kPa, 功率 4 kW。

用混合的 CO₂ 和 N₂ 模拟烟气, 通过气体配比器, 将 CO₂ 和 N₂ 以一定的比例通入气体混合室 3; 用电加热器控制混合气体的温度, 温度升高到一定程度时将混合气体送入吸附器, 在吸附器内经历吸附过程, 出口处设置气相色谱仪检测出口 CO₂ 的体积分数, 当出口与入口体积分数相同时, 吸附饱和。

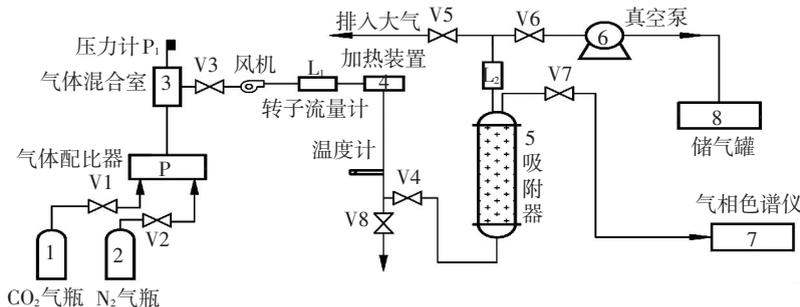


图 3 吸附捕获 CO₂ 实验台示意

为直观看出实验值和模拟值的变化趋势和差异, 将该实验数据和模拟数据绘制成曲线, 图 4 给出流量 50 L/min, CO₂ 体积分数 15% 条件下, 混合气体温度 330 K 下吸附量的实验值和模拟值随时间的变化情况。可看出, 模拟结果与实验结果趋势相同, 且数值相近。说明模型基本反映了变压吸附捕获 CO₂ 过程的规律。在吸附饱和时, 吸附量的实验值和模拟值的差值达到最大, 因为在模拟计算过程中, 将各换热系数和传质系数都作为定值, 而实际中, 随着吸附过程的进行, 温度及压力发生变化, 这些系数相应地发生变化, 从而产生上述影响。到吸附饱和以后, 吸附量不再变化, 所以误差在饱和后不再变大。

模拟值和实测值的相对误差最高位 8.33%, 说明该模型模拟结果与实验测试数据相符, 所建立的数学模型在精度上满足要求。

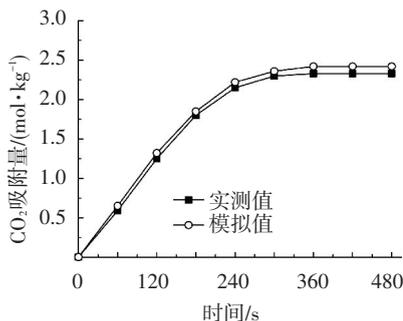


图 4 流量 50 L/min, 温度 330 K 时吸附量的变化

4 模拟分析

4.1 吸附过程

吸附时, 向套管式吸附器内通入 7 °C 冷水, 流量

100 L/min, 吸附器内初始压力为 0.1 MPa, 温度为环境温度 300 K。模拟烟气温度为 330 K, 流量 50 L/min, 烟气中 CO₂ 体积分数 15%。为便于分析, 将通冷水的套管式吸附器的吸附过程模拟结果与常规吸附器模拟结果一并绘制于图 5、6。

图 5 显示了通冷水的套管式吸附器吸附过程和原吸附器吸附过程中 CO₂ 吸附量随时间的变化曲线, 由于套管中冷水流动带走了部分吸附过程释放的热量, 所以吸附速度得到提升, 吸附达到饱和的时间由原来的 360 s 降到了 320 s, 吸附速度大大提升; 而饱和吸附量也从 2.42 mol/kg 上升到了 2.50 mol/kg, 可见设置冷却套管加强吸附器外壁的换热, 对提高吸附速度和饱和吸附量是有明显的效果的。

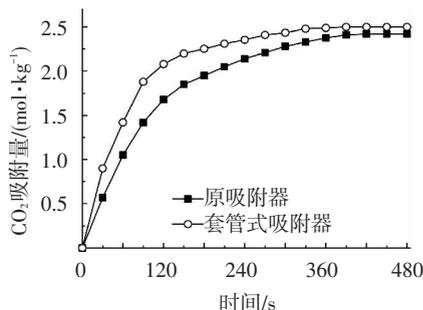


图 5 吸附量随时间的变化

图 6 表示吸附饱和时吸附器内轴向温度的变化情况, 可以看到, 套管式吸附器对降低吸附时吸附器内的温度有明显效果, 吸附剂轴向温度 T_s 平均降低 0.5 °C 左右, 这也解释了增设冷却套管后, 吸附速度和吸附量得到提高的原因: 冷却套管降低了吸附器内部温度场, 有利于吸附过程的进行。设计采用套管

式吸附器并通入冷水的方法,能够有效提高吸附速度和饱和吸附量.

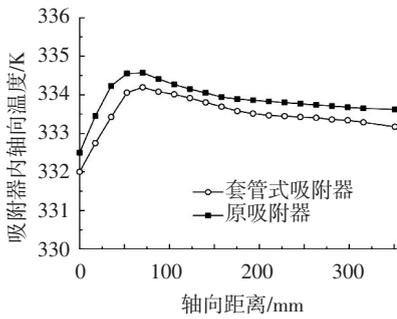


图 6 吸附饱和后的轴向温度分布

4.2 脱附过程

向套管空间通入的热水的温度为 340 K,流量 100 L/min,脱附的初始温度条件为正常变压吸附进行到饱和时的温度分布,脱附时吸附剂中所含 CO₂量为吸附饱和时的饱和吸附量 2.40 mol/kg,在脱附器套管内通入热水.图 7 显示了套管式吸附器的降压脱附与常规吸附器降压脱附的 CO₂脱附率随时间的变化曲线,由于套管中热水流动补充脱附过程需要的热量,所以脱附速度得到提升,脱附完全的时间由原来的 600 s 降到了 510 s 左右,脱附到达完全的速度大大提升;而脱附率也从 0.78 上升到了 0.81,可见设置加热套管加强脱附器外壁的换热,对提高脱附速度和脱附率有明显效果.

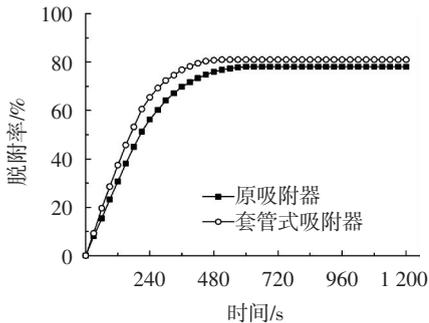


图 7 脱附率随时间的变化

图 8 显示了脱附 960 s 时吸附器内轴向温度的变化情况,套管式吸附器对升高脱附时吸附器的温度有明显效果,轴向温度平均升高 1 ℃ 左右,脱附过程是一个吸热过程,在脱附中会导致吸附器内温度下降,而加热套管向脱附系统补充热量,提高了脱附器内部温度场,有利于脱附快速进行.另外,脱附器出口(即 350 mm 处)的温度较低,比 z=0 的位置温度低 2.4 ℃ 左右,因为气体在移动到脱附器外的过程中会从吸附剂吸收热量,离出口越远的位置,吸附剂被吸收的热量越少,轴向温度越高;离出口越近的位置,被吸收的热量越多,温度越低.

另外,脱附过程通热水使轴向温度平均升高了 1 ℃,这个值比吸附时通冷水增加了 0.5 ℃ 左右的

轴向温度要低,这是因为吸附时通 280 K 的冷水,而原来环境温度的边界条件为 300 K,相当于增加了 20 K 的传热温差,而脱附时通 340 K 的热水,相当于增加了 40 K 的传热温差,对温度的改变更明显.

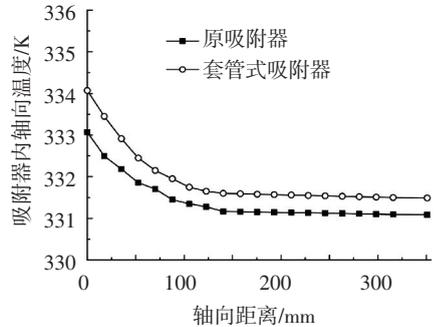


图 8 吸附器温度沿轴向的分布

5 结 语

通过对吸脱附过程吸脱附热效应的影响分析,设计并提出在吸附器外设置套管的套管式吸附器,通过模拟计算分析得出,套管式吸附器吸附过程中通入冷水,能够降低吸附饱和的时间并提高饱和吸附量,吸附饱和时吸附器内的轴向温度也有明显降低;套管式吸附器脱附时通热水,能够提升脱附速度、降低脱附时间并提高吸附器内温度.

参考文献

- [1] ANUPAM K, CHATTERJEE A. Experimental investigation of a single-bed pressure swing adsorption refrigeration system towards replacement of halogenated refrigerants[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 541-548.
- [2] WANG Dacheng, LI Yuhu. A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in physical adsorption systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(1): 344-353.
- [3] 张茂. 氨法脱除燃煤烟气中二氧化碳的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [4] 黄斌, 许世森, 鄧时旺. 华能北京热电厂 CO₂捕集工业试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 14-20.
- [5] 梅华, 陈道远, 姚虎卿, 等. 硅胶的二氧化碳吸附性能及其与微孔结构的关系[J]. 天然气化工, 2004, 29(5): 21-25.
- [6] 张辉, 刘应书. 烟气中低浓度二氧化碳吸附捕集中试试验研究[J]. 低温与特气, 2009, 27(1): 9-13.
- [7] KYAW T, ANUTOSH C. Thermo-physical properties of silica gel for adsorption desalination cycle[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 30: 1-7.
- [8] 国丽荣. 燃煤电厂烟气二氧化碳吸附脱附实验及热质传递性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

(编辑 赵丽莹)