

胺法碳捕集过程胺气溶胶形成与排放研究现状

杨正大^{1,*}, 贤振楠¹, 邵凌宇², 郑成航²

(1. 中国石油大学(华东) 新能源学院, 山东 青岛 266580; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310058)

摘要: 燃烧后胺法吸收 CO₂ 极具规模化碳捕集和工业化推广潜力, 但在高效吸收 CO₂ 的同时, 部分吸收剂会以气溶胶的形式随烟气离开碳捕集系统, 不仅导致设备异常运行还会引发环境污染问题, 因此胺气溶胶排放控制已成为胺法碳捕集工业化推广亟待解决的新问题。然而, 胺法碳捕集技术目前仍处于示范阶段, 尽管国内外已开始关注胺气溶胶排放控制, 但胺气溶胶形成和演变是一个受吸收参数和烟气组分等多因素影响的复杂过程, 实际胺气溶胶排放的数据差异较大, 为发展高效低成本控制技术及其制定排放限值提出了挑战。论文介绍了异质核在胺气溶胶非均相成核中的诱导作用, 总结了胺气溶胶浓度和粒径测试的主要手段, 对比了不同研究机构实测的胺气溶胶排放数据, 明确了异质核条件下胺气溶胶粒径分布的特征, 分析了烟气异质核、CO₂ 浓度、贫液温度、溶剂负荷等参数对胺气溶胶形成和排放的影响, 最后对凝聚预处理、塔内调控和高效末端控制等三类胺排放控制技术的优缺点和适用条件进行了总结。未来胺法碳捕集系统胺气溶胶的排放控制应融入燃煤烟气末端减污降碳的全过程, 从减少胺气溶胶的形成再到促进胺气溶胶的凝聚长大, 最后实现多污染物的协同控制。

关键词: 胺法碳捕集; 有机胺; 胺气溶胶; 协同控制

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research status of amine aerosol formation and emission in amine carbon capture process

YANG Zhengda^{1,*}, XIAN Zhennan¹, SHAO Lingyu², ZHENG Chenghang²

(1. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Post-combustion CO₂ absorption by amine has great potential for large-scale carbon capture and industrial promotion. However, in the process of efficiently absorbing CO₂, part of the absorbers will leave the carbon capture system in the form of aerosol along with the flue gas, which will not only lead to abnormal operation of the equipment but also cause environmental pollution. Therefore, the emission control of amine aerosol has become a new issue to be solved urgently in the industrial promotion of amine carbon capture. However, the amine carbon capture is still in the demonstration stage. Although attention has been paid to the emission control of amine aerosols at home and abroad, the formation and evolution of amine aerosols is a complex process affected by many factors such as absorption parameters and flue gas components. The actual emission of amine aerosols is quite different, which poses a challenge for the development of efficient and low-cost control technology and the establishment of emission limits. This paper introduces the significance of heterogeneous nuclei in heterogeneous nucleation of amine aerosols. The test methods of amine aerosol concentration and size are summarized. The emission of amine aerosols measured by different research institutions are compared. The size distribution characteristics of amine aerosols under different heterogeneous nuclei are determined. The effects of het-

收稿日期: 2023-04-02

DOI: 10.20078/j.eep.20230407

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51906258); 国家重点研发计划项目(2022YFC3701500); 校自主创新科研计划项目(21CX06012A)

作者简介: 杨正大(1991—), 男, 山东青岛人, 副教授, 从事能源清洁低碳利用相关研究。E-mail: yzd019@upc.edu.cn

erogeneous nuclei, CO₂ concentration, lean liquid temperature and solvent load on the formation and emission of amine aerosols are analyzed. Finally, the advantages and disadvantages of three types of amine emission control technologies, such as condensation pretreatment, in-tower regulation and efficient tail control, are summarized. In the future, the emission control of amine aerosols in amine carbon capture system should be integrated into the whole process of pollution reduction and carbon reduction, from reducing the formation of amine aerosols to promoting the aggregation and growth of amine aerosols, and finally realizes the collaborative control of multiple pollutants.

Keywords: Amine carbon capture; Organic amine; Amine aerosol; Simultaneous control

0 引言

化石能源利用产生的 CO₂ 约占碳排放总量的 90%，“先立”后破地推进化石能源减污降碳和新能源开发利用，已成为我国实现双碳目标的重要共识。胺法吸收 CO₂ 具有吸收效率高、适应性好、工艺成熟等特点，是现阶段最具工业应用潜力的 CO₂ 捕集技术，近年来在基础理论与技术研究等方面均取得了长足发展，正逐渐发展成未来化石能源在火电、钢铁、水泥等行业低碳清洁利用的托底技术之一。

能耗高是胺法碳捕集技术面临的重要挑战之一，已有研究致力于通过开发高效吸收剂或优化吸收工艺降低系统运行成本，目前最先进的胺法碳捕集系统运行成本已降低到 200 元/吨 CO₂ 以内。除了能耗高之外，最新应用发现，胺法碳捕集过程有机胺吸收剂及其降解产物会随烟气排入大气（如图 1 所示），浓度最高可达 3 500 mg/m³ [1]，不仅直接造成吸收剂的运行损耗，还带来环境二次污染问题 [2]。因此，胺法碳捕集系统的有机胺排放问题正成为其规模化推广面临的新挑战。

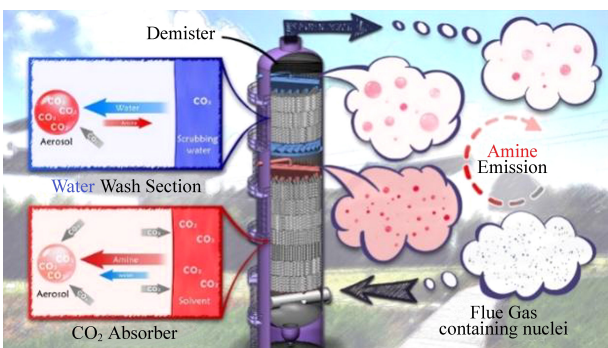


图 1 胺法碳捕集吸收工艺及胺排放 [3]

Fig. 1 Amine carbon capture process and amine emission [3]

胺法碳捕集系统排放的有机胺包括气体、夹带液滴和气溶胶等三种形式，传统的水洗塔和除雾器仅对气相胺或夹带液滴有较好的控制效果，

而对二次形成的小粒径胺气溶胶脱除效率较低。最新研究发现，当烟气中存在一定的硫酸雾、碳烟等异质核时，胺气溶胶排放浓度会急剧增长并且成为有机胺排放的主要排放形式。鉴于此，近年来国内外对于有机胺排放的研究重点开始由有机胺气体和夹带胺液滴的排放控制转为胺气溶胶的排放控制，发展了湿式静电、注蒸汽和胶质泡沫等胺气溶胶专用控制技术。然而，以上技术难以同时实现三种形态有机胺的高效脱除，尤其是在胺排放形态变化的复杂工况下，若要实现总胺排放的大幅降低，仍需多种技术进行组合，进一步增加碳捕集系统的复杂性。因此，开发适用于多形态胺的高效协同控制技术，既可以作为单独的控制技术，也可以作为后续除雾器等的预处理技术，将成为未来建立先进胺法碳捕集工艺系统的关键环节。为此，亟需对现有胺法碳捕集系统的有机胺排放特征进行探究，尤其是深入揭示胺气溶胶的形成与演变机制，为外场调控不同形态有机胺的迁移与转化提供支撑。因此，本文结合国内外最新研究和应用数据，对胺法碳捕集系统的胺气溶胶形成与演变机制、排放特征以及脱除技术进行总结对比，并对相关方向发展思路进行展望，以期降低胺法碳捕集系统的有机胺排放损耗与污染物控制水平提供指导。

1 气溶胶成核与长大机理

1.1 胺气溶胶成核机理

吸收塔内 CO₂ 捕集是一个涉及多相流动、传热、传质和化学反应耦合的复杂过程（如图 2 所示）。燃烧后含 CO₂ 烟气自下而上流经吸收塔，与吸收塔内填料层中的吸收液逆流接触，CO₂ 与胺基吸收剂发生反应并释放热量。在此过程中，液相中的有机胺会在相平衡的驱动下向气相转移，当满足临界成核条件时，气相中的有机胺和水汽等可凝组分会成核产生胺气溶胶，伴随着进一步的

凝结和团聚现象,胺气溶胶尺寸不断增长。因此,有机胺以液相、气相和气溶胶三种相态同时存在于吸收塔中,物理夹带的胺液滴属于液相形态的一种^[4]。

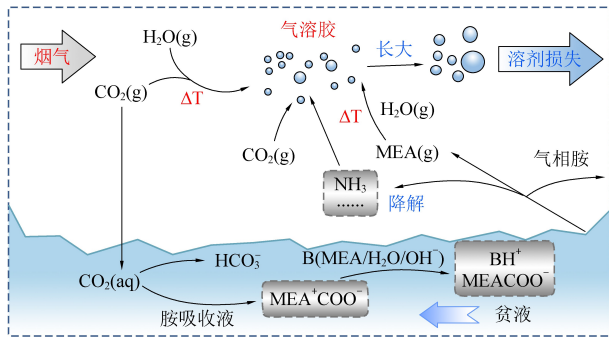


图2 吸收塔内有机胺迁移转化过程示意

Fig. 2 The migration and transformation of amine in absorber

胺气溶胶的成核是影响后续演变和脱除的关键过程。在 CO₂ 吸收过程,胺气溶胶可由气相组分自发冷凝生成(均相成核,饱和度 $S > 2$)^[5],也可由气相成分在飞灰、酸雾等异质核表面凝结生成(异相成核,饱和度 $S < 1$)^[6]。通过对比有无异质核条件下胺气溶胶的排放差异,发现胺法碳捕集过程的胺气溶胶生成主要由异相成核主导,异质核为异相成核提供了充足的冷凝表面,特别是硫酸雾表面的有机胺蒸汽压力较低^[7],气相中的有机胺更易进入胺气溶胶。与水汽在飞灰表面发生的异相成核不同,胺气溶胶的异相成核伴随着有机胺和 CO₂ 的反应。烟气中游离的 CO₂ 分子与气溶胶中的有机胺发生反应生成不易挥发的氨基甲酸盐,气溶胶内盐浓度上升的同时降低了表面的水汽分压^[8],烟气中的水汽进入胺气溶胶从而使其粒径不断增长。目前,胺气溶胶成核的研究主要针对大气环境,而针对烟气中胺气溶胶成核机理的研究较少。Shah 等^[9-10]首次通过分子动力学模拟对胺气溶胶成核过程中团簇结构、成核速率和分子间相互作用等进行了定性和定量分析,揭示了分子团簇的演化过程,胺气溶胶的成核速率高达 $10^{30} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。然而,该研究仍以均相成核为基础,虽然可为胺气溶胶的形成提供分子层面的机理认识,尤其是不同分子间的相互作用机制,但并不能完全反映胺气溶胶的非均相成核过程,未来仍需建立基于非均相成核的分子动力学模型,对胺气溶胶的成核过程开展研究,为抑制胺气溶胶的生成和降低胺排放提供调控的理论基础。

1.2 胺气溶胶长大机理

胺气溶胶生成后通过进一步的凝结和团聚发

生长大^[11],目前对胺气溶胶长大的研究主要基于气溶胶通用动力学方程,近年来国内外学者建立和发展了一系列模型。Fulk 等^[12]为了预测气溶胶的生长,基于质量和能量守恒构建了胺气溶胶长大模型,并在传质过程中考虑小粒径胺气溶胶表面的分压效应和开尔文效应。Kang 等^[13]将上述模型进行了改进,考虑了气溶胶长大过程中气相中有机胺的消耗,并研究了有机胺挥发性对气溶胶长大的影响,胺挥发性越强胺气溶胶的生长越快。虽然胺气溶胶粒径增长主要源于水汽凝结,但水汽凝结过程受气相中有机胺向气溶胶表面传质的影响显著。Majeed 等^[14]将气溶胶动力学模型与反应、传热和传质模型进行耦合,基于正交搭配法建立了更全面的气溶胶动力学模型,实现了吸收塔不同位置处胺气溶胶粒径和塔内组分分布的预测,发现在吸收塔下部有机胺浓度较低,气溶胶粒径会内部水分蒸发而逐渐减小。随着吸收塔高度的增加有机胺浓度增加,气溶胶达到稳定尺寸后逐渐增大,相较于粒径较大的气溶胶,粒径越小的气溶胶生长更快,但最终的气溶胶组成基本相同。以上模型主要针对单粒径气溶胶,在此基础上 Majeed 等^[8, 15]建立了多分散气溶胶动力学模型,探究了不同数浓度下胺气溶胶的生长及粒径分布,发现随着气溶胶数浓度的增加,粒径分布和峰值粒径均向小粒径方向移动,这主要是因为气溶胶数目增加后,气相中有机胺的消耗加快从而降低了气溶胶的长大速率。Svendsen 等^[7]将 MEA 的 e-NRTL 平衡模型扩展到含硫酸气溶胶,发现初始气溶胶中硫酸浓度对出口气溶胶粒径分布的影响较小,但胺排放量会随初始硫酸浓度的增加而增加。上述研究中同时考虑了气溶胶的凝结长大和团聚长大两种机制,但实际上气溶胶的长大以凝结机制为主^[16-17],因此在实际工程中应重点考虑凝结过程的参数调控。

2 胺气溶胶测试与排放特征

2.1 胺气溶胶测试方法

在实际胺法碳捕集系统中,吸收塔出口的净烟气含有有机胺、CO₂、SO₂、NH₃ 和水等多种组分,采用傅里叶变换红外气体分析仪 (FTIR) 可对包括有机胺在内的不同烟气组分进行检测,也可以采用硫酸吸收再由离子色谱 (IC) 检测胺离子获得有机胺浓度。前者可实现有机胺和其他烟气成分的在线检测,而后者需在线采样后离线进行检测,

操作相对繁琐但对测试条件要求较低。以上方法在采样过程中均需对探枪进行 180 °C 的伴热,导致胺气溶胶蒸发气化,因此难以测得胺气溶胶的浓度。目前,针对胺气溶胶的测试包括浓度和粒径分布,采用的测试仪器主要包括相位多普勒干涉仪(PDI)和静电低压撞击器(ELPI),两者的对比见表 1。PDI 采用激光原理测量,可测量浓度在 $10^6/\text{cm}^3$ 的胺气溶胶。ELPI 采用静电感应原理测量,测量的胺气溶胶浓度可达 $10^8/\text{cm}^3$ 以上,但在电流信号检测时,为了保证颗粒荷电和内部构件绝缘,需要对烟气进行稀释,因此会产生稀释损失从而引起测量误差。尽管如此,这两种方法在研究胺气溶胶粒径分布和演变方面均得到了广泛应用^[18]。

表 1 胺气溶胶粒径测试仪器对比

Table 1 Comparison between two devices for the measurement of amine size distribution

对比项目	PDI	ELPI
工作原理	通过测量多普勒信号的相移来确定颗粒的粒径和分布	通过撞击使颗粒分级,测量带电颗粒感应电荷确定浓度
检测信号	激光信号	电流信号
粒径范围	0.1~12 μm	6 nm ~ 10 μm
浓度范围	$>10^6/\text{cm}^3$	/

2.2 胺气溶胶排放特征

近年来,国内外针对胺气溶胶的排放特征进行了大量研究,胺气溶胶粒径分布结果总结如图 3 所示。可以发现,不同机构给出的胺气溶胶排放数据差异显著,胺气溶胶的数目浓度涵盖 10^4 个/ cm^3 到 10^8 个/ cm^3 ,甚至同一研究机构测得的胺气溶胶数目浓度也存在较大波动,这一差异与烟气

中存在的亚微米级异质核(硫酸雾、碳烟、飞灰等)直接相关。

Fujita 与 Mertens 等^[17, 19]强调烟气中含有粉尘和碳烟会导致吸收塔胺气溶胶数浓度显著增加。Kamiyo 等^[20]首次在中式规模下探究了胺排放浓度与初始 SO_3 /硫酸雾浓度的相关性,当 SO_3 初始浓度由 0 提高至 3 ppm 时,有机胺的排放量由 $2.18 \text{ mg}/\text{m}^3$ 提高至 $183 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。Khakharia 与 Majeed 等^[1, 6-7]探究了胺排放浓度与初始异质核数目浓度的关系,当烟气中存在碳烟($\sim 10^6$ 个/ cm^3)和硫酸雾($\sim 10^8$ 个/ cm^3)时,胺排放浓度由 $45 \text{ mg}/\text{m}^3$ 左右分别跃升至 $100 \sim 200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $600 \sim 1100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。由此可见,当烟气中存在异质核时,有机胺的排放形态逐渐由有机胺气体转为胺气溶胶,尤其是胺法碳捕集系统均配备水洗塔和除雾器等,胺气溶胶已成为有机胺排放的主要形式^[6, 12, 20-21]。

胺法碳捕集系统胺气溶胶排放特征与异质核的复杂关联给我国未来推广胺法碳捕集技术提出了挑战。一方面,烟气中异质核的存在与初始燃料与燃烧状况相关,例如采用低硫煤产生的 SO_3 浓度低,对胺气溶胶的形成影响较小,但我国煤质复杂且高硫煤占比较高;另一方面,烟气中异质核的多少还与前序污染物控制水平直接相关,为了减少胺排放损失,未来对前序污染物控制装置的性能也将提出更高要求,尤其是我国目前对颗粒物的排放均采用质量浓度为标准,且缺乏 SO_3 等可凝结颗粒物的排放要求,若要有效控制胺法碳捕集系统的胺气溶胶排放,则有必要引入基于数目浓度的排放要求。

3 胺气溶胶形成及长大的影响因素

在实际工程中,胺气溶胶形成及长大同时受到烟气组分、吸收剂参数、吸收塔运行条件等多方面的影响,具体包括烟气颗粒、 CO_2 浓度、贫液温度、溶剂负荷和吸收剂类型等五个主要影响因素。以上因素对胺气溶胶形成及长大的影响较为复杂,不同影响因素之间存在耦合与协同效果,如烟气 CO_2 浓度变化会引起吸收塔内温度(胺吸收剂与 CO_2 为放热反应)及贫液负荷的变化。

3.1 烟气颗粒

胺气溶胶的形成主要由异相成核主导,因此烟气中硫酸雾、碳烟、飞灰等烟气异质颗粒是影响胺气溶胶形成的关键因素,不同颗粒浓度下胺排

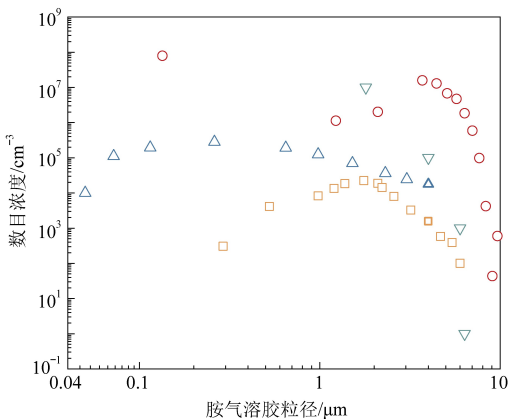


图 3 吸收塔后胺气溶胶粒径分布^[1, 7, 17, 19]

Fig. 3 Correlation between the aerosol number concentration and the amine mass concentration^[1, 7, 17, 19]

放的部分测试结果如图 4 所示。Majeed^[15] 和 Dhanraj^[22] 发现吸收塔出口处的胺气溶胶排放与进口烟气中颗粒数目浓度成正比, Kamijo^[20] 和 Harsha^[23] 在以 SO₃ 酸雾为异质颗粒时得到了相似的结论。Khakharia 等^[5-6] 在实际烟气条件下对比了飞灰颗粒与硫酸雾对胺气溶胶排放的促进作用, 发现飞灰颗粒比硫酸雾对胺气溶胶排放的影响更大。同时, 当烟气颗粒浓度低于 10⁶ 个/cm³ 时, 未观察到基于气溶胶的胺排放, 在颗粒浓度增加到 2×10⁶ 个/cm³ 时, 可观察到明显的胺气溶胶排放, 因此胺气溶胶的形成存在临界颗粒浓度。

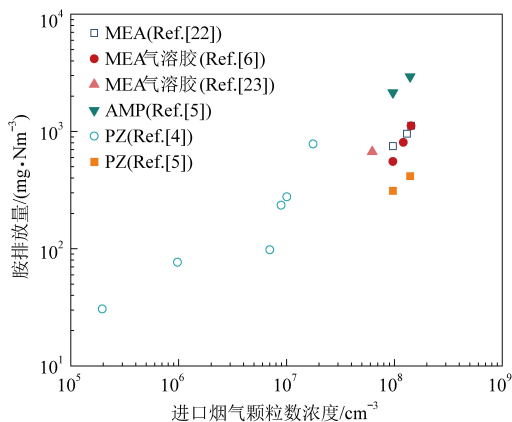


图 4 进口烟气颗粒浓度与胺排放的关系^[5-6, 22-23]

Fig. 4 Correlation between the amine emission and the inlet particle concentration^[5-6, 22-23]

除了烟气颗粒浓度之外, 颗粒粒径分布也会影响胺气溶胶的排放。Wix 等^[24] 通过数值模拟研究发现, 在增加 H₂SO₄ 浓度可使硫酸雾滴粒径增大而数目浓度基本保持不变, 对应的吸收塔出口胺气溶胶尺寸则越大, 胺排放量越多。Majeed^[15] 和 Dhanraj^[22] 等指出在烟气颗粒浓度相同的条件下, 具有较高几何标准偏差的颗粒粒径分布会导致较高的胺气溶胶排放。烟气颗粒还与其他烟气参数存在协同作用, 共同影响胺气溶胶的形成过程, 如易宁彤等^[3] 分别研究了三种烟气颗粒浓度下 CO₂ 浓度变化对胺排放的影响, 发现中颗粒浓度 (~10⁶ 个/cm³) 和高颗粒浓度 (~10⁷ 个/cm³) 条件下, 胺气溶胶排放随 CO₂ 浓度显著增加, 且分别在 CO₂ 浓度为 12% 和 8% 时胺排放达到最高, 而在低颗粒浓度 (~10⁵ 个/cm³) 条件下, CO₂ 浓度变化对胺排放的影响较小。总体来看, 胺气溶胶的形成存在临界的颗粒数目浓度, 在实际工程中应尽可能通过上游的污染物脱除装备使烟气中颗粒数目浓度降低该临界值以下。尽管不同的工程项目

该临界浓度会有一些偏差, 但为胺气溶胶的排放控制提供了重要的参考价值。

然而, 也有少数学者认为较高的颗粒数目浓度有助于后续胺气溶胶的脱除, 这主要归因于胺气溶胶形成后通过冷凝和团聚作用不断长大, 吸收塔出口的胺气溶胶数目浓度比入口处烟气颗粒浓度低, 但对应的胺气溶胶粒径更大^[17]。吸收塔入口的烟气颗粒浓度越高, 则吸收塔出口的胺气溶胶粒径分布更窄、峰值粒径更小^[25], 除雾器等颗粒捕集装置对大粒径的胺气溶胶脱除效率更高。

3.2 烟气 CO₂ 浓度

胺气溶胶的形成和长大过程伴随着 CO₂ 与有机胺的化学反应, 同时烟气 CO₂ 浓度显著影响吸收塔内的温度分布和饱和度分布^[26], 因此烟气 CO₂ 浓度是影响排放的重要因素, 不同烟气 CO₂ 浓度与胺排放量的结果如图 5 所示。

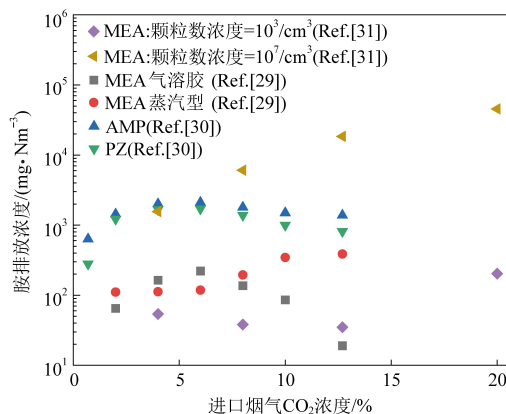


图 5 进口烟气 CO₂ 浓度与胺排放量的关系^[5-6, 22-23]

Fig. 5 Correlation between the amine emission and the inlet CO₂ concentration^[5-6, 22-23]

Fujita 与 Khakharia 等^[5-6, 22-23] 发现在高贫液负荷和低 CO₂ 浓度下仅产生少量的胺气溶胶排放, 但随着烟气 CO₂ 浓度增加, 胺气溶胶浓度增加、粒径变大。Majeed 与 Zhang 等^[29, 32] 认为吸收塔内胺气溶胶的长大速率受 CO₂ 转移而不是胺吸收的控制, 但 CO₂ 浓度与胺排放并不是简单的正比关系。随着烟气 CO₂ 浓度的升高, 一方面吸收反应释放的热量会使吸收塔内温度升高, 从而加剧液相中有机胺的挥发, 另一方面, 液相吸收剂吸收的 CO₂ 量增加, 增大了吸收剂的负荷, 使有机胺的活性和挥发性降低。在以上两方面的影响下, Khakharia^[5] 通过试验发现随着烟气 CO₂ 浓度的升高, 胺排放呈现先增加后降低的趋势, 并在 CO₂ 浓度为 6% 胺排放达到最大值, 即当入口烟气 CO₂ 浓

度低于6%时,吸收反应产生的温升影响占主导,当CO₂浓度为6%~12.7%时,溶剂负荷的影响占主导。在实际工程中,不同行业的CO₂浓度差异很大,如火电烟气CO₂浓度在10%~15%之间,而炼油烟气CO₂浓度低于10%,因此未来不同行业在推进碳减排的过程中,应进行针对性的方案设计,如若照搬可能出现严重的胺排放问题。

3.3 贫液温度

温度是影响气溶胶成核的重要因素,由于耦合了化学反应放热,因此吸收塔内的温度分布更加复杂。吸收塔内的温度不仅影响液相有机胺向气相的挥发,同时还影响气相组分的饱和度,前者本质上是影响液相-气相传质过程,而后者则影响气相-气溶胶传质过程,因此关于贫液温度对胺气溶胶排放的影响目前存在一定的争议。Kang^[32]与Svendsen^[11]等从贫液温度影响液相有机胺挥发的角度出发,认为较高的贫液温度提供了较大的胺挥发驱动力,从而导致胺排放增加。Majeed^[8]模拟发现胺挥发性增加会导致吸收塔出口胺气溶胶尺寸变大,但挥发性增加或降低并不显著改变吸收塔出口的胺气溶胶内部成分。易宇彤等^[4]认为贫液温度升高主要导致气相胺排放的增加,而胺气溶胶排放几乎不受溶剂温度的影响。Khakharia等^[5]则认为贫液温度升高会使吸收塔内气液温差减小并增大气相胺的平衡分压,导致吸收塔内气相过饱和度降低,不利于胺气溶胶的生长,因此当贫液温度从30℃升高到50℃时,胺气溶胶排放量从181 mg/m³降低到105 mg/m³。目前,关于贫液温度对胺气溶胶排放影响的认知尚未取得一致结论,而贫液温度不仅是影响排放的因素之一,更是决定胺法碳捕集系统运行能耗的重要指标,因此在未来应设计更加精密的实验,结合理论建模开展更加系统的研究。

3.4 溶剂负荷

溶液吸收CO₂后生成不易挥发的氨基甲酸盐,使液相中有机胺的浓度降低,因此溶液中CO₂的负荷越高,胺溶剂的挥发性和反应性就越低。Khakharia^[28]发现溶剂负荷增加使胺气溶胶和总胺排放均减少,零负荷吸收液(不含CO₂)产生的胺气溶胶浓度远高于接近满负荷吸收液(0.54 mol/mol)产生的胺气溶胶浓度^[26],溶液满负荷时,CO₂和吸收剂之间的相互作用比较微弱。Steven等^[12]测量发现,当溶液中有机胺浓度较低时,CO₂浓度变化不会影响胺气溶胶的排放,吸收

液中低浓度有机胺难以发挥进入气相,从而无法为胺气溶胶的进一步长大提供驱动力。与贫液温度相似,溶剂负荷也是需要综合考虑吸收和解析过程的重要设计参数,因此在实际运行中应结合CO₂吸收、胺排放和系统能耗进行综合考虑。

3.5 吸收剂类型

实际应用中有有机胺种类繁多,不同分子结构和活性位点表现出的碱性、挥发性等物性差异很大,进一步增加了碳捕集过程的复杂性。高效率、低成本、高可靠是吸收剂开发的主要考虑,但随着对胺排放的重视,对各类吸收剂进行胺排放评价也是未来新型吸收剂开发的重要方面。Majeed等^[33]的测量结果表明,高挥发性吸收剂形成的胺气溶胶中氨基甲酸盐和有机胺的浓度更高,而低挥发性胺溶剂形成的胺气溶胶初始生长主要靠水汽在气溶胶表面凝结。日本东芝^[19]在相同烟气条件和运行参数下测试了不同吸收剂的排放情况,发现新型的TS-1的胺排放量远低于30%(质量分数)MEA溶液。Khakharia^[5]在小式碳捕集装置上对比了AMP-KTau和AMP-Pz两种混合吸收剂用于CO₂捕集时的气溶胶排放,结果表明以AMP-KTau作为吸收剂时,即使烟气中存在硫酸雾也未检测到胺气溶胶,而以AMP-Pz作为吸收剂时,烟气中较高浓度的硫酸雾可诱导形成明显的胺气溶胶排放,并指出在胺气溶胶形成阶段,与CO₂反应较慢的吸收剂组分(如AMP)需要通过反应较快的组分(如Pz)来促进气溶胶的显著生长。

4 胺气溶胶控制技术

胺气溶胶的控制思路主要有两大类,一类是通过新型吸收剂开发以及系统运行参数调控,减少胺气溶胶的生成量,另一类是通过发展专用的胺气溶胶排放控制技术从而降低其排放水平。现有示范项目应用的吸收剂均存在不同程度胺排放问题,因此开发胺气溶胶的高效控制技术是现阶段降低胺排放的重要手段。由于除雾器与水洗塔等传统脱除装置对小粒径胺气溶胶捕集效果较差,近年来国内外针对胺气溶胶脱除做了诸多努力,开发的高效控制技术主要包括:i)凝聚预处理技术;ii)塔内调控技术;iii)高效末端控制技术。

4.1 凝聚预处理技术

胺气溶胶的形成由异相成核主导,因此通过促进吸收塔入口异质核颗粒发生凝结团聚,从而使其粒径长大、数目浓度降低,可有效抑制胺气溶

胶的形成。Jan Mertens 等^[34]采用湿式静电除尘器(WESP)对进入吸收塔烟气中的硫酸雾进行高效脱除,并进一步耦合气-气换热器(GGH)促进硫酸雾的凝聚长大,实现了胺气溶胶排放的显著降低。值得注意的是,当烟气中存在SO₂时,高电压产生自由基会使部分SO₂氧化为SO₃,进而生成硫酸雾,不利于胺气溶胶的排放控制,因此若要采用WESP对吸收塔入口烟气进行预处理,需对烟气中的SO₂浓度和WESP的运行电压进行严格控制,而如果将WESP应用于吸收塔出口直接控制胺气溶胶,则无需考虑SO₂氧化的问题。除此之外,Peter Moser 等^[35]则采用注蒸汽的方式调节烟气过饱和度,进而通过冷凝使胺气溶胶长大到更易被除雾装置捕集的尺寸,该方法使胺气溶胶排放降低一个数量级。

4.2 塔内调控技术

塔内调控技术主要是在胺气溶胶形成后,在吸收塔内采取干床、调温、酸洗等方式对形成的胺气溶胶进行处理,实现胺气溶胶在塔内高效脱除,或者为塔后脱除提供有利条件。RWE Power AG公司在吸收塔内采用干床控制气溶胶,即在吸收塔内部增加多级逆流装置,水流润湿一方面降低气相中溶剂组分的浓度,另一方面使干床中烟气、颗粒和液滴的温度降低,水凝结在水洗段的颗粒和液滴上,使有机胺排放减小一个数量级^[35]。Hammad Majeed 等^[29]采用水洗段级间冷却的方式控制胺气溶胶排放,发现级间冷却可显著降低有机胺的分压,从而减少了胺气溶胶生长和有机胺含量,使胺排放大约减少80%~90%。三菱重工集团^[20]开发了特殊的多级洗涤系统,使胺排放由12~35 ppm降至0.7~3 ppm,吸收剂损耗也降为原来的1/4。Knudsen 等^[36]基于Aker Clean Carbon的200 kg/h移动碳捕集装置,开发了除雾与酸洗相结合的控制方案,胺/氨排放由3~4 ppm降至约1 ppm,酸洗后再经过除雾装置几乎可以完全消除胺气溶胶排放问题,但酸洗后的吸收剂无法再生的难题值得关注。

4.3 高效末端控制技术

考虑到实际烟气的复杂性,单一预处理技术和塔内调控技术难以完全避免胺气溶胶的生成,因此需开发针对胺气溶胶末端控制的专用技术,对整个胺法碳捕集系统的胺排放进行深度控制。挪威科技工业研究所^[37]开发了一种新型布朗扩散除雾器,由一个聚丙烯制成的过滤元件和一个

恒温外壳组成,本质为纤维除雾器,能够通过撞击和扩散的方式去除细小的胺气溶胶,小于1 μm的胺气溶胶脱除效率可达99.99%。然而,该纤维除雾器的压降高达5 Mbar,运行电耗较高。Li 等^[38]开发了一种采用阴离子表面活性剂制备带电胶体气泡(CGA)脱除胺气溶胶的新方法,通过优化表面活性剂浓度、CGA发生器搅拌速度和运行温度,使MEA排放量减少50%以上。上述方法脱除胺气溶胶均基于碰撞原理,还有学者采用静电迁移原理实现胺气溶胶的高效脱除,如Shao 等^[39]通过在WESP前安装冷凝换热器强化胺气溶胶生长,使胺气溶胶捕集效率提高至99%,排放浓度低于5 mg/m³。Fang 等^[26]提出惯电耦合脱除胺气溶胶的新方法,将惯性除雾器作为静电迁移的预处理手段,电除雾器起主要脱除作用,该方法对0.1~1 μm气溶胶脱除率可达90%,同时被捕集的吸收剂可回收循环利用。

5 结 论

胺法碳捕集技术在实际中除了能耗较高,还伴随着胺基吸收剂及其降解产物的大量排放。传统的水洗塔和除雾器仅对气相胺或夹带胺液滴有较好的控制效果,但对小粒径胺气溶胶的脱除效率极低,因此胺气溶胶已成为有机胺排放的主要形式。

烟气中存在硫酸雾、碳烟、飞灰等异质核时,胺法碳捕集的胺气溶胶生成由异相成核主导,成核过程伴随着有机胺和CO₂的反应,是多相流动、传热、传质和化学反应耦合的复杂过程,目前对于烟气条件下胺气溶胶的非均相成核研究主要基于宏观排放数据,缺乏分子层面的机理认识。而对于胺气溶胶长大过程的研究主要基于气溶胶通用动力学方程,通过考虑分压效应、开尔文效应、多分散粒径等对长大模型不断完善,明确了胺气溶胶的长大以凝结机制为主,因此在实际工程中应重点考虑凝结过程的参数调控。

FTIR和IC是测量总胺排放的有效手段,而PDI和ELPI是测量胺气溶胶粒径分布的主要手段,两者在测量浓度范围和测量精度方面各有优势,均是开展胺气溶胶排放特征研究的重要手段。由于烟气中异质核的不同,不同机构测试的胺气溶胶排放数据差异显著,胺气溶胶的数目浓度涵盖10⁴个/cm³到10⁸个/cm³,这一结果给我未来推广胺法碳捕集技术提出了挑战,既要考虑燃用复杂煤质条件下异质核的生成情况,又要

考虑前序污染物控制装置对异质核的脱除情况,同时还有必要引入基于数目浓度的排放要求。

在实际工程中胺气溶胶形成及长大同时受到烟气组分、吸收剂参数、吸收塔运行条件等多方面的影响,在以气溶胶为主要排放形式的胺法碳捕集系统,烟气异质颗粒是影响胺气溶胶排放的主要因素,同时 CO_2 浓度、贫液温度、溶剂负荷等因素之间存在耦合与协同效果,各因素之间相互影响难以简单评价单一因素的影响,未来不同行业在推进碳减排的过程中,应兼顾考虑捕集效率、系统运行能耗和有机胺排放数据进行针对性的方案设计和参数优化调控。

胺法碳捕集技术目前在国内外尚处于示范阶段,除雾器与水洗塔等传统脱除装置对小粒径胺气溶胶捕集效果较差,在新型吸收剂尚未取得突破的条件下,开发胺气溶胶的高效控制技术是现阶段降低胺排放的重要手段,主要包括凝聚预处理、塔内调控和高效末端控制等三大类技术。凝聚预处理技术主要通过注蒸汽和冷凝换热等方式使吸收塔入口烟气中异质颗粒粒径长大、浓度降低从而减少胺气溶胶的生成,塔内调控技术主要通过干床和级间冷却等降低气相有机胺的含量。然而,由于实际烟气的复杂性,单一预处理技术和塔内调控技术难以完全避免胺气溶胶的生成,因而开发了纤维除雾器、CGA 胶质泡沫、WESP 以及惯电耦合等针对胺气溶胶末端控制的专用技术。在面向未来的碳捕集系统设计中,应将胺气溶胶的排放控制融入燃煤烟气末端减污降碳的全过程,从减少胺气溶胶的形成再到促进胺气溶胶的凝聚长大,最后实现多污染物的协同控制。

参考文献 (References):

[1] Majeed H, Svendsen H. Effect of water wash on mist and aerosol formation in absorption column [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 636–648.

[2] Cai R, Yan C, Yang D, et al. Sulfuric acid-amine nucleation in urban Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(4): 2457–2468.

[3] Yi N, Fang M, Di W, et al. Aerosol emissions of amine-based CO_2 absorption system: Effects of condensation nuclei and operating conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5152–5160.

[4] Fulk S. Measuring and modeling aerosols in carbon dioxide capture by aqueous amines [D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2016.

[5] Khakharia P, Brachert L, Mertens J, et al. Understanding aerosol based emissions in a post combustion CO_2 capture process:

Parameter testing and mechanisms [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 34: 63–74.

[6] Khakharia P, Brachert L, Mertens J, et al. Investigation of aerosol based emission of MEA due to sulphuric acid aerosol and soot in a post combustion CO_2 capture process [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19: 138–144.

[7] Svendsen H, Majeed H, Knuutila H, et al. Aerosol growth in CO_2 absorption with MEA, modelling and comparison with experimental results [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 109: 103390.

[8] Majeed H, Knuutila H, Hillestad M, et al. Gas phase amine depletion created by aerosol formation and growth [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 64: 212–222.

[9] Mansurov U, Shah D, Bazybek N, et al. particulate matter formation in post-combustion CO_2 capture columns: Insights from molecular dynamics simulations [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12679–12688.

[10] Shah D, Saparov A, Mansurov U, et al. Molecular dynamics simulations to capture nucleation and growth of particulates in ethanolamine-based post-combustion CO_2 capture columns [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(7): 3213–3220.

[11] Schaber K. Aerosol formation in absorption processes [J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50(8): 1347–1360.

[12] Fulk S, Rochelle G. Modeling aerosols in amine-based CO_2 capture [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1706–17019.

[13] Kang J, Zhang Y, Fulk S, et al. Modeling amine aerosol growth in the absorber and water wash [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 959–976.

[14] Majeed H, Knuutila H K, Hillestad M, et al. Characterization and modelling of aerosol droplet in absorption columns [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 58: 114–126.

[15] Majeed H, Hillestad M, Knuutila H, et al. Predicting aerosol size distribution development in absorption columns [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 25–33.

[16] Mertens J, Brachert L, Desagher D, et al. Predicting amine mist formation based on aerosol number concentration and size measurements in flue gas [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 893–901.

[17] Mertens J, Brachert L, Desagher D, et al. ELPI+ measurements of aerosol growth in an amine absorption column [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 23: 44–50.

[18] Beaudry M, Fulk S, Rochelle G. Field measurement of amine aerosol by ftr and phase doppler interferometry [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 906–929.

[19] Fujita K, Muraoka D, Kaseda T, et al. Impact of the aerosol particle included in actual flue gas on amine mist formation/growth in the post-combustion capture pilot plant [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 930–938.

[20] Kamijo T, Kajiyu Y, Endo T, et al. SO_3 impact on amine emission and emission reduction technology [J]. *Energy Proce-*

- dia, 2013, 37: 1793–1796.
- [21] Mertens J, Lepaumier H, Desagher D, et al. Understanding ethanalamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: Lessons learned from field tests [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 13: 72–77.
- [22] Dhanraj D, Biswas P. Influence of particles on amine losses during CO₂ Capture: A process simulation coupled aerosol dynamics model [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 103: 103179.
- [23] Harsha S, Khakharia P, Huizinga A, et al. In-situ experimental investigation on the growth of aerosols along the absorption column in post combustion carbon capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 85: 86–99.
- [24] Wix A, Brachert L, Sinanis S, et al. A simulation tool for aerosol formation during sulphuric acid absorption in a gas cleaning process [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, 41 (12): 1066–1079.
- [25] 方梦祥, 狄闻韬, 易宁彤, 等. CO₂化学吸收系统污染物排放与控制研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(2): 8–16. FANG Mengxiang, DI Wentao, YI Nitong, et al. Research progress on pollutant emission and control from CO₂ chemical absorption system[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(2): 8–16.
- [26] 沈丹. 静电耦合脱除有机胺气溶胶效果研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 6–10. SHEN Dan. Study on the effect of inertial force combined with electric field force in removing organic amine aerosol [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 6–10.
- [27] Khakharia P, Mertens J, Abu Zahra M, et al. Overview of aerosols in post-combustion CO₂ capture[M]. *Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide*, 2016: 465–485.
- [28] Purvil Khakharia, Jan Mertens, Thijs J H Vlugt, et al. Predicting aerosol based emissions in a post combustion CO₂ capture process using an aspen plus model [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 911–925.
- [29] Majeed H, Svendsen H. Characterization of aerosol emissions from CO₂ capture plants treating various power plant and industrial flue gases [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 74: 282–295.
- [30] Fujita K, Muraoka D, Ogawa T, et al. Evaluation of amine emissions from the post-combustion CO₂ capture pilot plant [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 727–734.
- [31] Fujita K, Muraoka D, Ogawa T, et al. Experimental study of CO₂ impact on aerosol formation in post-combustion amine scrubbing process [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 863–870.
- [32] Zhang Y, Kang J L, Fulk S, et al. Modeling amine aerosol growth at realistic pilot plant conditions [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 1045–1060.
- [33] Majeed H, Knuutila H, Hillestad M, et al. Effect of amine volatility on aerosol droplet development in absorption columns [J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 977–986.
- [34] Mertens J, Anderlohr C, Rogiers P, et al. A wet electrostatic precipitator (WESP) as countermeasure to mist formation in amine based carbon capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 31: 175–181.
- [35] Moser P, Schmidt S, Stahl K, et al. Demonstrating emission reduction – results from the post-combustion capture pilot plant at niederaussem [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 902–910.
- [36] Knudsen J, Bade O, Anheden M, et al. Novel concept for emission control in post combustion capture [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1804–1813.
- [37] Da Silva E F, Kolderup H, Goetheer E, et al. Emission studies from a CO₂ capture pilot plant [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 778–783.
- [38] Jauregi P, Mitchell G, Varley J. Colloidal gas aphyrons (CGA): Dispersion and structural features [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(1): 24–36.
- [39] Shao L, Liu C, Wang Y, et al. Preventing aerosol emissions in a CO₂ capture system: combining aerosol formation inhibition and wet electrostatic precipitation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22): 16167–16177.