



杨清健¹ 任蕤霆¹ 许燕¹ 邢钰媛¹ 李杨¹
张婧婕¹ 徐家慧¹ 陆建刚¹

[Bmin] [BF₄] +AMP 复合溶液捕集温室气体 CO₂

摘要

采用基于离子液体[Bmin][BF₄]+AMP作为捕集CO₂的复合溶液,在膜吸收-热再生循环装置上,研究了该复合溶液捕集CO₂的过程和传质性能;通过阻力层传质模型,比较了预测值与实验值.结果表明:在相同条件和较高负载下,复合溶液具有较高的传递推动力和更高的传质系数;模型预测值和实验值符合较好,平均误差为12.8%.实验证明复合溶液的传质性能优于单一溶液.

关键词

复合溶液;CO₂;膜吸收;模型

中图分类号 X511;TQ028.8

文献标志码 A

收稿日期 2016-07-07

资助项目 江苏省高等学校品牌专业建设工程项目(PPZY2015C222);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(201610300097);南京信息工程大学实验室开发项目(2016年度)

作者简介

杨清健,男,本科生.578951699@qq.com
陆建刚(通信作者),男,教授,主要从事大气环境与大气污染研究.jglueng@126.com

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 南京,210044

0 引言

随着世界经济的迅猛发展,人类排入大气的CO₂等强吸热性温室气体逐年增加,并由其引发了一系列环境问题,如全球变暖、土地荒漠化、气候反常、海平面上升、沙尘暴灾害激增等,其中占总温室气体一半以上的CO₂起主要作用^[1],已引起了世界各国的高度关注.为了改善温室效应的影响,各种高效低能耗CO₂回收技术引起了人们的广泛兴趣.用来分离和回收CO₂的技术包括各种物理和化学处理方法,如吸收吸附法、膜分离法、低温蒸馏法和深冷法等^[2].其中,采用离子液体及其复合溶液的技术,因其具有效益高、速度快、操作不繁琐、低消耗、对环境友好和成本低等特点,广受关注^[3-4].复合溶液是在一种主溶剂中添加另一种溶剂形成的水溶液,它的吸收性能优于单一溶液^[5-6].近年来,采用膜法回收CO₂的研究有许多报道^[7-8],但多数采用单一组分溶液,对复合溶液的考察较少.

本研究采用一种基于离子液体的复合溶液[Bmin][BF₄]+AMP,在膜吸收-热再生循环装置上,研究捕集CO₂的过程和传质性能,开发了数学模型预测总传质系数,结合实验结果对复合溶液进行分析,比较模型计算值和实验值,得出相关结论.

1 传质数学模型

膜传质过程处于稳定状态时,在微孔膜两侧分别形成气相边界层和液相边界层,气相组分CO₂从气相主体扩散至气相边界层,再通过膜孔扩散至液相边界层,与溶液发生化学反应,进入液相主体.传质过程经历了气相边界阻力层(1/k_g)、膜相阻力层(1/k_m)和液相边界阻力层(1/(EHk_l)),总阻力方程描述如下:

$$1/K_{ov} = 1/k_g + 1/k_m + 1/(EHk_l), \quad (1)$$

式中K_{ov}、k_g、k_m和k_l分别为总传质系数、气相传质系数、膜相传质系数和液相传质系数,膜相传质系数k_m可通过Fick定律推导出计算式,气液相传质系数k_g和k_l通过无因次准数Sh、Re和Sc以Sh = aRe^bSc^c形式关联得到,E和H分别为液相化学反应增强因子和Henry常数.各参数的详细计算和取值可以查看先前的研究工作^[9-10].

实验上总传质系数K_{ov}由下式计算^[10]:

$$K_{ov} = \frac{V_{g,in}C_{g,in} - V_{g,out}C_{g,out}}{A_m(\Delta C_m)}, \quad (2)$$

式中 $C_{g,in}$ 和 $C_{g,out}$ 分别为膜组件气相进出口 CO₂ 浓度, $V_{g,in}$ 和 $V_{g,out}$ 分别为膜组件气相进出口流速, A_m 为膜传质面积, ΔC_m 为浓度平均推动力.

2 实验部分

2.1 实验原料及膜接触器特性

实验中采用的离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmin][BF₄]), 有机胺为 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP), 试剂相关信息如表 1 所示.

表 2 中空纤维膜组件特性

Table 2 Characteristics of hollow fiber membrane modules

膜组件直径 d_s/mm	膜丝数量 n	膜丝长度 L/mm	膜丝外径 $d_o/\mu\text{m}$	膜丝壁厚 $\delta/\mu\text{m}$	平均孔径 $d/\mu\text{m}$	孔隙率 ε
32	1 200	300	500	100	0.05	0.60

2.2 实验装置及分析方法

实验采用 N₂/CO₂ 混合气, 流程采用液相走壳程, 气相走管程, 气液相逆流运行. 实验装置、流程及操作过程参见先前的研究工作^[11].

膜组件进出口气相组成由 6890 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司) 分析测定, 溶液组成由 4890 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司) 分析测定, 液相 CO₂ 浓度采用化学分析法测定.

3 结果和讨论

3.1 气液流速对总传质系数的影响

图 1 和图 2 数据为气液两相流速分别对总传质系数 K_{ov} 的影响. 本实验复合溶液中 AMP 浓度为 0.5 mol/L, 总浓度 $C_M = 2.5$ mol/L. 随着液速的增大, K_{ov} 随之增大, 在实验条件下, $V_l > 110$ mL/min 时 K_{ov} 值上升趋势平缓. 在相同条件下, 复合溶液 [Bmin][BF₄]+AMP 的 K_{ov} 值明显增大, 平均增大 4~5 倍, 这是 AMP 活化效应的作用, 用双膜理论分析, 即增大了化学增强因子 E , 使液相分传质系数增大, 从而增大了 K_{ov} 值. 从气速数据发现曲线较平缓, 气速的增大对 K_{ov} 值影响不明显, 这主要是传质过程受液膜控制的缘故.

3.2 溶液浓度和混合气中 CO₂ 浓度对传质系数的影响

将溶液和混合气配制成各种浓度, 分别进行吸收性能的测定, 评价浓度对 K_{ov} 的影响. 数据如图 3 和图 4 所示. 实验表明溶液浓度增大则 K_{ov} 值增大. 在相同条件下, 复合溶液 K_{ov} 增大幅度远大于单一溶

表 1 试剂相关信息

Table 1 Reagents information

药品名称	纯度/%	生产厂家
[Bmin][BF ₄]	>99.0	中国科能材料有限公司
AMP	>99.5	国药集团化学试剂有限公司
二氧化碳	>99.99	南京特种气体有限公司
氮气	>99.99	南京特种气体有限公司

疏水性 PP 中空纤维膜接触器, 采用平行流结构, 相关特性参数如表 2 所示.

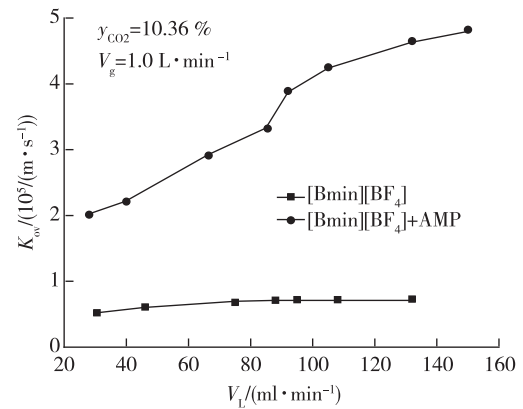


图 1 液相流速对总传质系数的影响

Fig. 1 Effect of liquid flow velocity on mass transfer coefficient

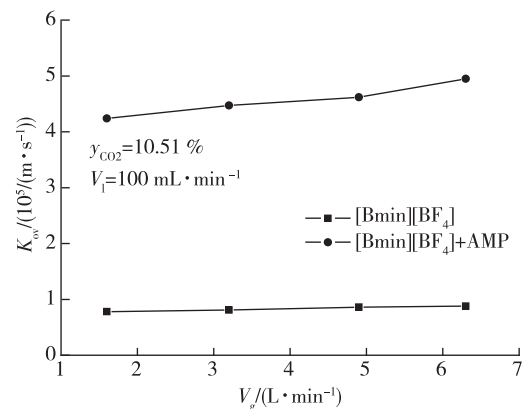


图 2 气相流速对总传质系数的影响

Fig. 2 Effect of gas flow velocity on mass transfer coefficient

液. 在实验条件下, 当溶液浓度提高到 2.5 mol/L 以上时, K_{ov} 的增幅趋缓, 这是由于浓度的提高改变了

溶液物化性能(如粘度、扩散系数等),从而影响传质性能.混合气 CO_2 浓度增大, K_{ov} 值升高,且上升趋势较快,这是气相远离理想状态引起的, CO_2 浓度的提高引起界面气膜层厚度减小,气膜阻力迅速减小也是原因之一.

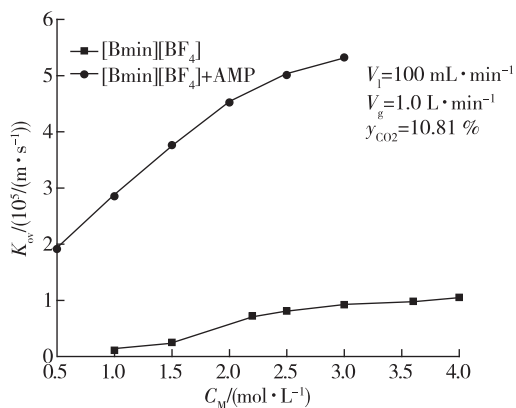


图3 溶液浓度对传质系数的影响

Fig. 3 Effect of absorbent concentration on mass transfer coefficient

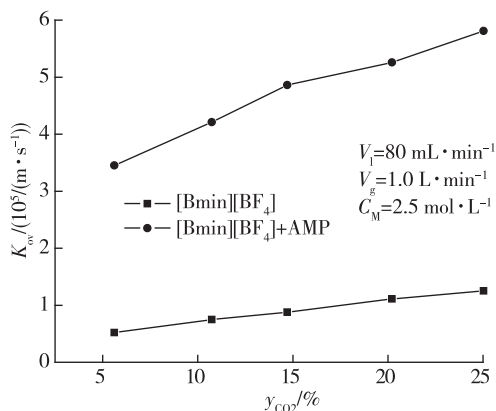


图4 混合气中 CO_2 浓度对传质系数影响

Fig. 4 Effect of CO_2 concentration on mass transfer coefficient

3.3 溶液负载 α 对吸收性能的影响

负载 α 为每摩尔溶液吸收 CO_2 的摩尔数.通过调节再生温度,可得到不同负载的溶液.图5反映了 α 同 C_{out}/C_{in} (气相进出口 CO_2 浓度之比) 和 K_{ov} 的关系.随着 α 值的增大,出口 CO_2 浓度增大, K_{ov} 值降低.负载的上升使界面液膜层溶液浓度降低,吸收速率下降,同时使液相边界层表面 CO_2 平衡压力上升,传质推动力降低.曲线也显示采用复合溶液后 C_{out}/C_{in} 上升和 K_{ov} 下降趋势缓于单一溶液,表明复合溶液传质性能优于单一组分的溶液.

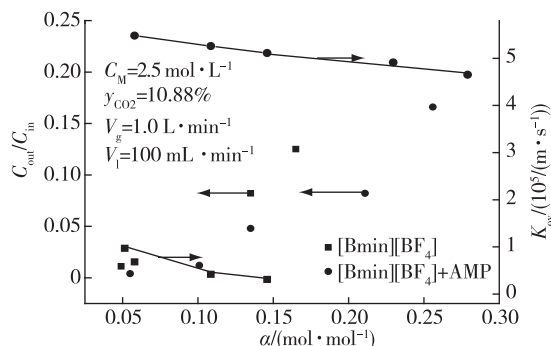


图5 溶液负载 α 对吸收性能的影响

Fig. 5 Effect of CO_2 loading on absorption performance

3.4 模型计算值与实验值比较

利用上述模型计算 K_{ov} 值,并与实验值进行比较,处理结果如图6所示.从结果看模型能较好地反映实验过程,对离子液体的预测相对误差在10%以内,对复合溶液预测最大相对误差为18.1%,平均相对误差在12.8%,后者预测值偏高于实验值.产生误差的主要原因是未考虑离子液体和AMP间的交互作用以及溶剂对膜孔的湿润.

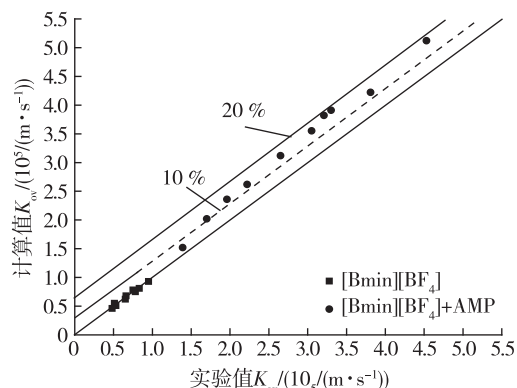


图6 模型计算值与实验值比较

Fig. 6 Comparison of K_{ov} between experimental value and calculation value

4 结束语

采用 $[\text{Bmin}][\text{BF}_4] + \text{AMP}$ 复合溶液,在膜吸收-热再生循环实验装置上,考察了其捕集 CO_2 的性能;采用阻力层传质模型,比较了计算值与实验值.1) 在相同条件和较高负载下,复合溶液具有较高的传递推动力和更高的传质系数;2) 溶液负载增大,传质推动力降低,传质系数降低;3) 采用阻力层关联方程模型预测 K_{ov} 值,计算值和实验值符合较好,平均误差12.8%.

参考文献

References

- [1] Kharseh M, Altorkmany L. How global warming and building envelope will change buildings energy use in central Europe[J]. Applied Energy, 2012, 97: 999-1004
- [2] MacDowell N, Florin N, Buchard A, et al. An overview of CO₂ capture technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(11): 1645-1669
- [3] Mondal M K, Balsora H K, Varshney P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review [J]. Energy, 2012, 46(1): 431-441
- [4] He X, Hägg M-B. Hollow fiber carbon membranes: Investigations for CO₂ capture [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 378(1/2): 1-9
- [5] Lu J G, Hua A C, Xu Z W, et al. CO₂ capture by membrane absorption coupling process: Experiments and coupling process evaluation [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 431: 9-18
- [6] Lu J G, Lu Z Y, Chen Y, et al. CO₂ absorption into aqueous blends of ionic liquid and amine in a membrane contactor [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 278-285
- [7] Zhang Y, Yu P, Luo Y B. Absorption of CO₂ by amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214: 355-363
- [8] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2 [J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3508-3576
- [9] Lu J G, Zheng Y F, Cheng M D. Membrane contactor for CO₂ absorption applying amino-acid salt solutions [J]. Desalination, 2009, 249(2): 498-502
- [10] Lu J G, Fan F, Liu C, et al. Membrane contactor as reactor for CO₂ capture [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2011, 9(1): A41, 1-20
- [11] 陆建刚, 张慧, 刘聪, 等. 膜吸收-再生循环技术捕集 CO₂ 操作性能及其参数优化研究 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(5): 631-635
LU Jiangan, ZHANG Hui, LIU Cong, et al. Effects of operation parameters on performance of membrane contactor for CO₂ capture and operation optimization [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(5): 631-635

Greenhouse gas CO₂ capture by a composite solution of [Bmin][BF₄]+AMP

YANG Qingjian¹ REN Ruiting¹ XU Yan¹ XING Yuyuan¹

LI Yang¹ ZHANG Jingjie¹ XU Jiahui¹ LU Jiangan¹

¹ School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract An ionic liquid-based composite solution, [Bmin][BF₄]+AMP was used to capture CO₂. Performance of the composite solution was studied in a circular system of membrane absorption-heat regeneration. A mass transfer model was developed to predict overall mass transfer coefficient. Results show that the composite solution has higher mass transfer driving force and higher mass transfer coefficient under the same conditions with higher loading. Prediction values are in good agreement with experimental values, with average error of 12.8%. It is demonstrated that the performance of the composite solution for CO₂ capture is superior to that of single solution.

Key words composite solution; CO₂; membrane absorption; model