DOI:10.11918/202505005

新型氨法的燃煤烟气脱碳特性

吕 刚[1],李鋆芝[2],夏金松[1],张 微[2],张 宇[2],陈艳艳[1],冯冬冬[2]

(1.西安航天源动力工程有限公司,西安 710100;2.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要:氨法捕碳作为最具应用潜力的烟气碳捕集技术,高再生能耗是限制其工业化的瓶颈之一。为此,采用新型氨法捕碳技术,溶析剂乙醇代替吸收剂中的部分水以促进 NH_4HCO_3 溶析结晶,晶体再生能够降低 CO_2 再生能耗。烟气 CO_2 体积分数14%、氨浓度4.16 mol/L条件下,通过鼓泡反应研究不同温度和不同乙醇体积分数的 CO_2 吸收特性,探究停留时间对溶析结晶粒径分布的影响规律,并对结晶产物进行理化分析。结果表明:10~15 ℃是新型氨法捕碳技术的较佳反应温度,反应进行到稳定段的 CO_2 脱除率为64.8%,总体积传质系数达 3.44×10^{-4} mol/(m^3·s·Pa);随着乙醇体积分数从30%提高到50%,吸收剂的 CO_2 脱除率提升了10.44%,总体积传质系数提升8.86%;乙醇添加有利于烟气-氨水-乙醇体系中溶析结晶的发生,反应进行60 min出现爆发成核现象,此时吸收剂的 CO_2 担载度高达0.521 7,单位质量 NH_3 的 CO_2 吸收能力为1.35 kg/kg;延长结晶停留时间能够改善晶体的表面形貌和晶体生长,有利于晶体稳定及固液分离,扫描电镜结果表明,晶体生长30 min后仍存在部分缺陷。X射线衍射光谱分析表明,结晶产物的成分主要为碳酸氢铵。

关键词:二氧化碳捕集;燃煤;氨法;混合结晶;碳酸氢铵

中图分类号:TK534.9 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2026)10-0162-09

Decarbonization characteristics of coal combustion flue gas based on a novel ammonia method

Lü Gang[1], Li Yunzhi[2], Xia Jinsong[1], Zhang Wei[2], Zhang Yu[2], Chen Yanyan[1], Feng Dongdong[2]

(1. Xi'an Aerospace Source Power Engineering Company Limited, Xi'an 710100, China;
2. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Ammonia-based carbon capture is among the most promising flue-gas CO_2 capture technologies, yet high energy consumption for solvent regeneration remains a key barrier to industrial deployment. To address this, a novel ammonia-based process was investigated in which ethanol is used to partially replace water in the solvent to promote the solvo-crystallization of NH_4HCO_3; crystalline regeneration is expected to reduce the energy required for CO_2 recovery. Under the concentration of 14% CO_2 and 4.16 mol/L of ammonia, the CO_2 absorption characteristics at different temperatures and ethanol concentrations were studied by bubble reactor. The physicochemical structure of crystallization was analyzed and the influence of residence time on the particle distribution was explored. The results show that 10 – 15 ℃ is the optimal temperature for the new ammonia-based method. The CO_2 removal rate is 64.8% and the volumetric mass transfer coefficient reaches 3.44×10^{-4} mol/(m^3·s·Pa) at the stable absorption section. Increasing the ethanol volume fraction from 30% to 50% enhanced the solvent CO_2 removal efficiency by 10.44% and increased the overall volumetric mass transfer coefficient by 8.86%. The addition of ethanol is beneficial for the occurrence of crystallization in the flue gas-ammonia-ethanol system. Spontaneous nucleation occurred after 60 minutes of reaction, and a CO_2 loading capacity of the absorbent reaches 0.521 7, equivalent to a CO_2 absorption capacity of 1.35 kg CO_2 per kg NH_3; extending the residence time of crystallization can improve the surface morphology and growth of crystals, which is beneficial for crystal stability and solid-liquid separation. Scanning electron microscopy (SEM) results show that defects exist after 30 minutes of crystal growth. The XRD analysis indicates that the main component of the crystallization product is ammonium bicarbonate.

Keywords: carbon capture; coal combustion; ammonia method; mixed crystallization; ammonium bicarbonate

化学吸收法是应用最广泛的碳捕集技术[1],其中,氨水具有反应能耗低、吸收效率高[2]等优点,工业中可实现酸性污染物的联合脱除,有效降低改造成本[3-4]。因此,氨法是最可能应用于燃煤烟气的

收稿日期:2025-05-06;**录用日期**:2025-06-18;**网络首发日期**:2025-08-26
网络首发地址:https://link.cnki.net/urlid/23.1235.t.20250825.1833.002
基金项目:国家自然科学基金(52376102);国家重点研发计划(2022YFE0204100)
作者简介:吕 刚(1982—),男,博士,研究员;张 宇(1988—),女,副教授,博士生导师
通信作者:张 宇,zhang.y@hit.edu.cn

碳捕集技术之一。目前，国内外只有少数几套全流程示范装置，阻碍氨法脱碳技术工业化的问题之一在于再生能耗，中试实验中单位 CO_2 能耗高达 4 ~ 4.2 MJ/kg，导致落地速度远远滞后[4-6]。

富液再生的解吸能耗占系统能耗的 52%，主要用于加热溶剂水[7]，用比热容小的有机溶剂（如乙醇）替换吸收剂中的部分水可大幅降低再生能耗[8-9]。乙醇[10]、乙二醇[11]、丙三醇[12]等醇类添加剂对氨逃逸有明显抑制作用[13-14]。羟基能与 NH_3 分子形成氢键，并增强 NH_3 与 H_2O 的相互作用，从而降低氨的挥发[10]。但低比热容溶剂依旧无法避免热再生过程中升温显热和汽化潜热的能耗，并且再生后的吸收效率和吸收能力并不理想，较低的 CO_2 解吸率及吸收剂挥发会导致吸收剂损耗，不能达到“高效脱除”及“低损失循环”的要求。

余景文[15]提出在吸收过程产生固体结晶以增大其循环容量。Pellegrini 等[9]认为氨水-乙醇溶液（EAA）能够降低铵盐的溶解度，且低温条件更易得到固体产物。新型氨法捕碳技术采用氨水-乙醇混合吸收剂，因为产物碳酸氢铵、中间产物氨基甲酸铵和碳酸铵均不溶或微溶于乙醇。在乙醇的作用下，产物以晶体的形式从溶液中析出，只对晶体进行加热再生或利用，省去加热溶剂所消耗的能量[16]。张宇[17]采用 Aspen Plus 进行新型氨法捕碳全流程模拟，晶体完全分解的再生能耗极大降低，仅为 1.011 6 MJ/kg，有望突破氨法脱碳技术发展的瓶颈。

新型氨法的关键问题之一在于控制 NH_4HCO_3 结晶的产率及晶粒尺寸。不稳定晶核生长成稳定晶体的过程是成核与生长的竞争过程，二者之间相互消长[18-19]。结晶过于细小不利于液固相的分离，分离后的液体中含细小晶体过多，会导致吸收剂的 CO_2 吸收能力降低，还会导致晶体中溶剂含量高，分解时水分及乙醇的升温挥发需要消耗多余的能量，从而解吸能耗高[17]。工艺条件与溶液结晶过程密切相关，影响晶体生长的因素有温度、过饱和度、晶体粒度等，过饱和度作为结晶推动力，其变化对结晶过程影响显著[20-21]。溶液过饱和度大，虽有利于晶体生长，但会形成更多的晶核，结晶更分散，晶粒小。反之则会得到较粗的颗粒。

为探究混合结晶的新型氨法捕碳技术对燃煤烟气 CO_2 的吸收能力及产物的溶析结晶特性，采用氨水-乙醇吸收剂，通过鼓泡实验探究温度、乙醇体积分数对 CO_2 吸收过程的影响规律，并在典型的温度和吸收剂配比条件下，结合液相吸收剂的变化，研究停留时间对晶体的粒度、形貌及结晶规律的影响，明晰产物的结晶机制。运用新型氨法捕碳技术，以晶体再生代替富液再生可大幅降低再生能耗，实现 CO_2 的低能耗解吸。本文可为强化结晶工艺的优化及新型氨法捕碳技术的推广提供指导。

1　新型氨法捕碳原理

氨法捕碳的反应机制如图 1，反应过程归纳为式（1）。烟气 CO_2 由气相扩散至气液界面，与 NH_3 反应生成 NH_2COONH_4，这个过程属于快速且不可逆的二级反应（25 ℃的正反应速率 k 为 431 L/（mol·s）），同时可以与 OH^- 反应生成 HCO_3^-。

$$NH_3(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \leftrightarrow NH_4HCO_3(aq) \quad (1)$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad (2)$$

$$2NH_3(aq) + CO_2(g) \leftrightarrow NH_2COONH_4(aq) \quad (3)$$

$$CO_2(g) + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-(aq) \quad (4)$$

若 CO_2 扩散至气液界面的量大于 NH_3 补充的量，多余的 CO_2 将扩散至液相主体，NH_2COO^- 和 HCO_3^- 不断通过气液界面向液相传输。CO_2 在水中的溶解度很低，且 NH_3 为弱电解质，生成 NH_2COONH_4 的程度远大于生成 HCO_3^-，因此，反应（4）几乎可以忽略。吸收过程伴随着 NH_2COO^- 的水解，其先在液体膜中以相对缓慢的速度产生，对 CO_2 的吸收率影响较大[22-23]。碳化度分为扩散和化学动力学等不同因素控制的两个阶段，碳化度小于 0.5，主要由氨基甲酸盐在膜内生成反应（式（3））控制；碳化度大于 0.5，主要由水解过程（式（5））控制。

$$NH_2COO^-(aq) + H_2O(aq) = HCO_3^-(aq) + NH_3(aq) \quad (5)$$

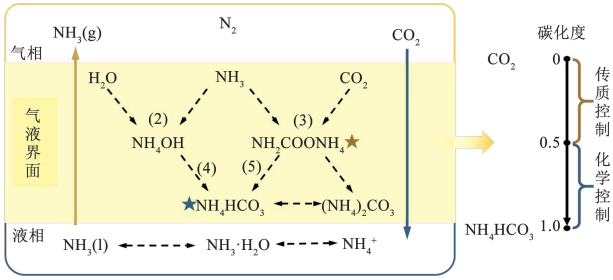


图 1　氨法脱碳反应原理

Fig. 1　Mechanism of ammonia-based decarbonization

溶析剂能够改变混合溶剂的宏观状态，降低溶质的溶解度。富液碳化度为 0.45 ~ 0.50 时，在溶解度差异的驱动下，液相中不断累积的捕碳产物以晶体形式连续沉淀，从而分离溶剂和溶质[21]。结晶析出促使 CO_2 吸收反应正向移动，进一步维持液相有效游离氨浓度以保持高效的 CO_2 吸收速率。

2 实验系统和方法

2.1 实验系统

某化工厂的燃煤锅炉脱硫烟气参数如表 1 所示。图 2 为新型氨法捕集烟气 CO_2 的工业技术路线。采用氨水–乙醇吸收剂对烟气 CO_2 进行捕集,实现低碳排放。吸收过程中,捕碳产物主要以 NH_4HCO_3 晶体析出,吸收剂浆液经固液分离装置得到结晶产物,送至再生塔直接加热实现 CO_2 解吸,NH_4HCO_3 晶体在 60 ℃即可完全分解为 CO_2、NH_3 和 H_2O。经分离装置分离出 H_2O 和 NH_3,与固液分离装置残余的液体一起送入吸收塔循环。新型氨法捕碳工艺的再生过程只需对晶体产物进行加热,能极大降低再生能耗,对氨法捕碳技术具有明显的改善效果。

表 1 脱硫烟气参数

Tab. 1 Parameters of desulfurization flue gas

压力/MPa	$\varphi(N_2)$/%	$\varphi(CO_2)$/%	$\varphi(O_2)$/%	$\varphi(H_2O)$/%
0.1	67.31	10.85	5.17	16.67

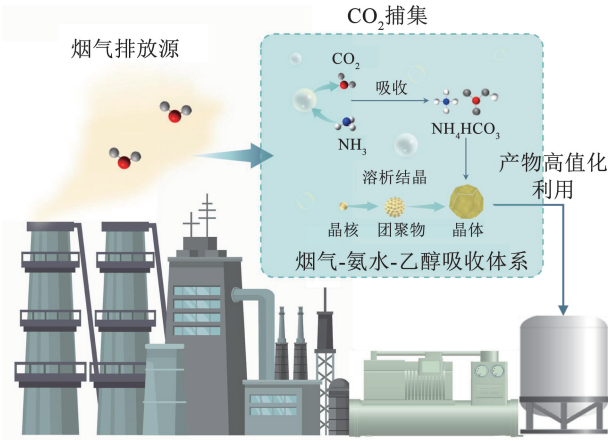


图 2 新型氨法的技术路线

Fig. 2 Process of the new ammonia-based method

鼓泡吸收实验系统如图 3 所示。CO_2 吸收在 250 mL 洗气瓶中进行,并维持吸收剂的总体积(100 mL)和总氨量一致。作为一种小型鼓泡反应器,其实验结果具有普遍代表性。实验参数如表 2 所示。

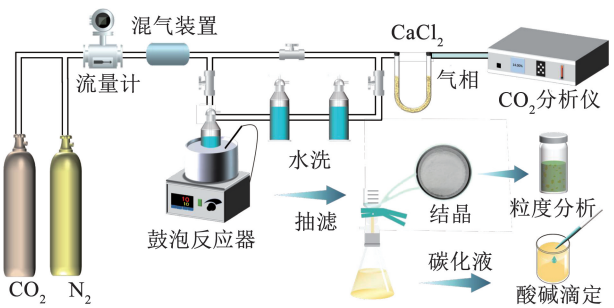


图 3 实验流程

Fig. 3 Experiment process

表 2 实验参数

Tab. 2 Experimental parameters

$\varphi(CO_2)$/%	c(氨)/(mol·L^{-1})	温度/℃	φ(乙醇)/%	停留时间/min
14	4.16	10、15	30 ~ 50	5 ~ 30

实验开始前在气体旁路通入 N_2 吹扫,通过质量流量计(北京七星华创)控制模拟烟气浓度(1 L/min),流经混气装置后通入主反应器,在磁力搅拌器内将碳化浆液搅拌至结晶充分析出,浆液进行固液分离,采用真空冷冻干燥机(FD-1-50)对固相结晶进行干燥。此外,通过外接恒温水循环控制反应温度,并采用二级水洗法脱除烟气中逃逸氨。

2.2 分析方法

CO_2 分析仪:测量尾部烟气中 CO_2 体积分数,量程为 0 ~ 20%,精度≤0.4%,重复性误差≤1%,进入分析仪(Gasboard-3100)前需对脱碳烟气进行干燥,使用在线监测软件进行控制并实时记录实验结果。

扫描电子显微镜(SEM):用于观察晶体的微观形貌,采用 220 V ~ 30 kV 加速电压,2.5 ~ 99 mm 焦距范围,束流 > 100 nA 的场发射扫描电镜(Quanta 400 FEG),最大放大倍数约为 200 万倍,并对典型微观区域进行重点表征。

X 射线衍射光谱(XRD):使用 X 射线衍射仪(Rigaku Smart Lab)对样品晶型进行分析表征,采用 Cu 靶 Kα 射线,波长 0.15 ~ 406 nm,测试条件为扫描角度 5° ~ 80°,扫描速率 2(°)/min。

酸碱滴定仪:采用自动滴定仪(雷磁 ZDJ-5)测定碳化液中的总氨量和总碳量,其测量范围为电势差 –1 999.0 ~ 1 999.0 mV,测量过程中保证仪器管路内无气泡存在。

粒度分析仪:采用激光粒度分析仪(BT-9300H)测量产物在 0.1 ~ 300 μm 的粒径分布,样品需使用无水乙醇作为分散剂并进行超声预处理。

2.3 相关参数

1) CO_2 吸收速率

$$r=\frac{\dfrac{\varphi_{CO_2,in}\times v_{N_2,in}}{\varphi_{N_2,in}}-\dfrac{\varphi_{CO_2,out}\times v_{N_2,out}}{\varphi_{N_2,out}}}{1\ 344V_A} \tag{6}$$

式中:$\varphi_{CO_2,in}$、$\varphi_{CO_2,out}$、$\varphi_{N_2,in}$、$\varphi_{N_2,out}$ 分别为系统进、出口 CO_2 和 N_2 的体积分数,$v_{N_2,in}$、$v_{N_2,out}$ 分别为系统进出口 N_2 的体积流率,V_A 为吸收剂体积。

2) CO_2 脱除效率

$$\eta=\frac{\varphi_{CO_2,in}-\varphi_{CO_2,out}}{\varphi_{CO_2,in}(100-\varphi_{CO_2,out})}\times 100\% \tag{7}$$

3）总体积传质系数[24]

$$K_{GA}=\frac{Q_{N_2}(Y_{CO_2,in}-Y_{CO_2,out})}{V_A(P_{CO_2,G}-P_{CO_2,L})} \tag{8}$$

式中：Q_{N_2}为 N_2 的摩尔流率，$Y_{CO_2,in}$和$Y_{CO_2,out}$分别为入口和出口气体中 CO_2与 N_2摩尔比，$P_{CO_2,L}$为液相主体的 CO_2 分压，$P_{CO_2,G}$为气相主体的 CO_2 分压，由式(9)进行计算。

$$P_{CO_2,G}=\frac{P(\varphi_{CO_2,in}-\varphi_{CO_2,out})}{\ln(\varphi_{CO_2,in}/\varphi_{CO_2,out})} \tag{9}$$

式中：P 为大气压，使用标准大气压 $1.013\ 25\times10^5$ Pa。

4）碳担载度

$$B=n_C/n_N \tag{10}$$

式中：n_C为吸收液中碳的摩尔浓度，n_N为吸收液中剩余的氨的摩尔浓度。

$$n_N=0.1(V_1+V_2)\times2/1\ 000 \tag{11}$$

$$n_C=0.1V_2\times2/1\ 000 \tag{12}$$

式中：V_1为向待测液中滴加 0.1 mol/L 的标准稀硫酸，电位达到第 1 个突跃值时的耗酸量，此时含碳离子全部转化为 HCO_3^-；V_2为第 2 个突跃值时的耗酸量，此时 HCO_3^- 全部转化为 CO_2，mL。

5）晶体累积质量分数

$$P=\sum_{\min}^{L}x_j\times100\% \tag{13}$$

式中：L 为粒径，x_j为某粒径段内晶体的质量分数。

3　结果与讨论

3.1　温度对 CO_2吸收的影响

温度是影响吸收过程的主要因素之一，图 4 研究了温度对 CO_2吸收能力的影响规律。在反应初期（图 4(a)中Ⅰ区），吸收剂的氨浓度较大，烟气与吸收剂接触后在极短时间内达到最佳 CO_2吸收速率。此时吸收液中游离氨的浓度远超过扩散至液相中的 CO_2量，CO_2在浓度差的推动下具有很高的传质效率，单位时间内消耗更多的 CO_2，化学反应速率较快。液相中含碳物质不断累积导致气液相传质速率与化学反应速率均变缓慢（图 4(a)中Ⅱ区），CO_2脱除率也随之下降（图 4(b)）。随着氨水被大量消耗，吸收剂不能及时吸收气相扩散至液相中的 CO_2，导致气液两相间的传质过程及液相化学反应过程均大幅减弱，总反应速率降低（图 4(a)中Ⅲ区）。在相当长一段时间内，氨水与 CO_2的反应在一个较为稳定的范围内缓慢减弱，直至氨水失效。

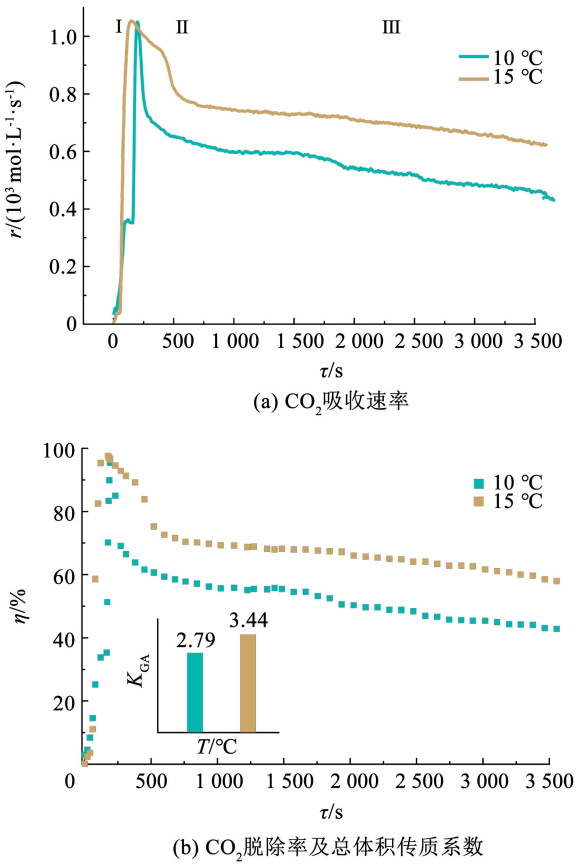


图 4　反应温度对 CO_2 吸收能力的影响

Fig. 4　Effect of reaction temperature on CO_2 absorption capacity

从 CO_2吸收效率的角度分析，化学反应速率因温度的升高而升高，反应进行 40 min 后，10、15 ℃条件下的 CO_2脱除率分别为 48.8% 和 64.87%，总体积传质系数分别为 2.79×10^{-4}、3.44×10^{-4} mol/(m³·s·Pa)。温度对 CO_2吸收的促进作用表现在两个方面：一是高温有助于化学反应速率的提高，二是温度升高降低了溶液的黏度，能够增强气液间的传质作用。“液相中的化学反应”与“气液间的传质特性”共同控制着吸收速率[25]，因此，适当的高温有助于氨水吸收 CO_2的过程[26-27]。但是温度对 CO_2吸收也具有抑制作用，高温会降低 CO_2的溶解度（10 ℃时 CO_2在水中的溶解度为 0.231 8 g，15 ℃时为 0.197 0 g[2]），削弱气液间的传质过程，温度升高会促进反应平衡向 NH_4HCO_3 分解为 CO_2的方向移动，降低 CO_2吸收能力。

目前，对氨法捕碳温度的研究集中在 0～40 ℃，CO_2的脱除率在 33 ℃时达到峰值，在此范围内升温有利于提高 CO_2吸收效率[22,28]，但也同样会带来逃逸氨的捕集和污染物处理问题。吸收剂中氨大部分以 NH_3分子的状态存在，只有少数与 H_2O 分子以氢键结合生成的 $NH_3\cdot H_2O$ 电离为 NH_4^+ 和 OH^-，故氨

分子很容易从液相逃逸[29]。氨-水-空气体系的亨利系数与温度近似指数关系,随着温度升高,亨利系数升高伴随着氨气剧烈逃逸,同为易挥发物质的乙醇也会发生逃逸现象[30]。因此,实际工况应采用较低温度抑制挥发性物质的逃逸,如冷冻氨工艺采用 0 ~ 10 ℃作为 CO_2 的吸收温度,但低于常温的温度在实际运行中较难获取。

Feng 等[31]发现在 10 ~ 25 ℃内,氨水-乙醇吸收剂的 CO_2 体积传质系数随温度升高而降低。同样,结晶产率也随温度升高而降低,10 ℃时碳化液具有较好的结晶效果,15 ℃条件下的结晶产量略微下降,而 20 ℃时的晶体量急剧降低,在 25 ℃时,相同反应时间内未观察到结晶析出[9,32]。低温有利于晶体的析出,因为温度降低会减小溶质的溶解度,以碳酸氢铵在水中的溶解度为例,10 ℃时为 16.1 g,25 ℃时为 24.8 g[33]。在工业场景中,综合考虑经济成本、系统能耗、余热利用等多种因素,新型氨法捕碳技术的最佳反应温度为 10 ~ 15 ℃,能够实现高效 CO_2 捕集并有利于产物溶析结晶。

3.2 乙醇体积分数对 CO_2 吸收的影响

乙醇体积分数对 CO_2 吸收能力的影响如图 5 所示。在吸收液中总氨量相同的条件下,较高的乙醇体积分数在 CO_2 吸收方面具备明显优势,CO_2 吸收效率随着吸收液中乙醇加入比例的提高而有所增大(图 5(a)),与于萌萌[32]的研究结果一致。相应地,高比例乙醇的吸收速率在后期下降较快,这是因为前期的高吸收率使得高比例乙醇吸收剂中的氨消耗较多。当反应进行到 40 min 较为稳定的阶段(图 5(b)),3 种吸收剂的脱除率分别为 58.74%、62.53%、64.87%,总体积传质系数分别为 3.16×10^{-4}、3.33×10^{-4}、3.44×10^{-4} mol/(m^3·s·Pa)。

乙醇能够通过调控并缓冲吸收剂的游离氨浓度提高传质系数,从降低氨逃逸和提高 CO_2 吸收速率两方面对纯氨水进行改良[14,31]。通过“氢键或络合”的方式,羟基可与游离氨的氮(—N)以氢键作用形成中间产物 OHN,液相传质推动力减小,有效降低氨逃逸[12,34]。而且乙醇能与 H_2O 形成氢键,并增强 NH_3 与 H_2O 的相互作用,吸收体系的范德华效应得到改善,更有利于 NH_2COOH 的形成[10]。但乙醇与 NH_3 均为易挥发物质,乙醇会降低 NH_3 的气相分压以增加氨逃逸量。因此,当乙醇对氨逃逸的抑制作用大于促进作用时,有利于中间产物逆向分解以补充游离氨 NH_3。一方面,化学增强因子促进液相传质,另一方面,体积分数增加推动 CO_2 吸收的正反应速率增加,加快吸收速率和反应进行程度。

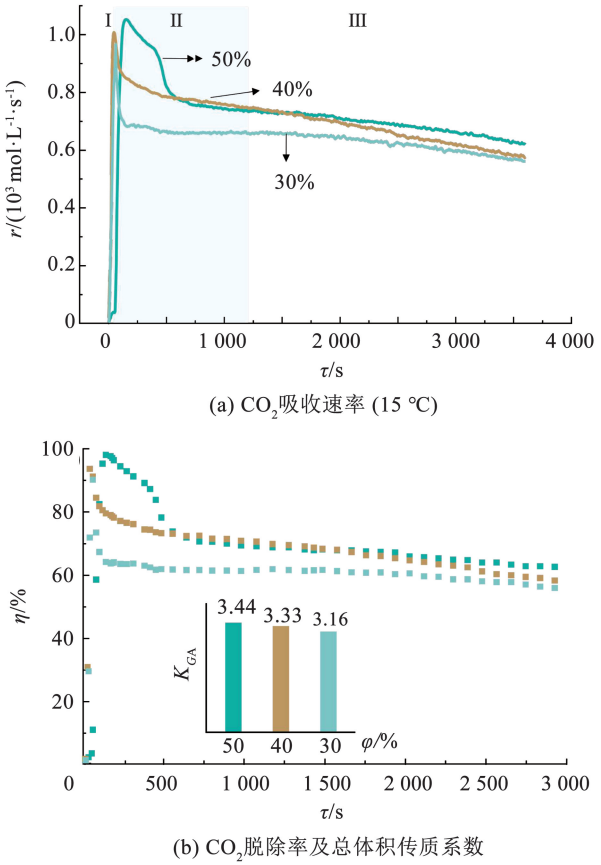


图 5 乙醇体积分数对 CO_2 吸收能力的影响

Fig. 5 Effect of ethanol concentration on CO_2 absorption capacity

难溶气体 CO_2 的相际传质过程由液膜阻力控制。乙醇有利于保留 CO_2 和 NH_3/H_2O 构建的氢键网络,从而降低 CO_2 的扩散阻力[35],有利于传质过程。液体黏度 μ_L 也会影响传质系数 k_L,根据 $k_L \propto D_L^{0.5}\mu_L^{-0.5}$[36],15 ℃时水和乙醇的黏度分别为 1.14、0.64 mPa·s,CO_2 在水和乙醇中的扩散系数 D_L 分别为 1.67×10^{-5}、2.92×10^{-5} cm^2/s[37]。乙醇能够提高液相传质系数,增强传质效果。Feng 等[31]的研究结果表明,与纯氨水相比,体积比为 1∶1 的氨水-乙醇吸收剂中 CO_2 的传质效率提高了 7.1%。

反应进行到一定程度时溶液处于介稳状态,液相中的离子浓度已经达到其平衡浓度并趋向于极限浓度。乙醇的溶析作用可使溶析结晶在较高 pH 的情况下提前发生,液相体系的稳定性被破坏而进入结晶期,在过饱和度的推动下结晶不断析出。同时,吸收剂保持着一定的 CO_2 吸收能力,并随着氨逃逸和结晶氨的损失缓慢降低。

3.3 液相吸收能力变化

以乙醇代替部分水制备氨水-乙醇混合吸收剂,维持吸收剂单位体积内的总氨量一致,分析添加乙醇后液相滴定方法的可靠性,结果如表 3 所示。

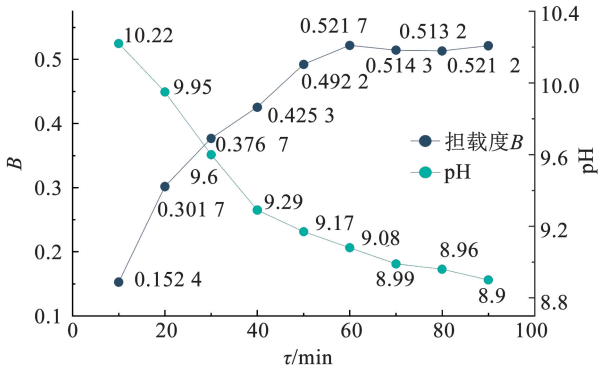
可以看出，平均误差为 4.03%，精确度为 2.31%，满足实验要求。

表 3　有无乙醇条件下氨物质的量滴定结果对比

Tab. 3　Comparison of ammonia concentration titration results with and without ethanol conditions

溶质	溶剂	氨物质的量 n_N/mol					
氨	水	0.863	1.517	1.674	1.967	2.177	2.221
氨	水+乙醇	0.810	1.466	1.701	1.920	2.013	2.153

图 6 为碳化液的 CO_2 担载度及 pH 随反应时间的变化。氨水吸收 CO_2 后，随着游离氨减少且酸性物质不断积累，吸收剂的碱性逐渐减弱，pH 降低。反应前期吸收速率较快，液体中游离氨的浓度足以消耗液相中的 CO_2，含碳物质的量快速增长。反应过程中氨逃逸导致含氮量降低，因此，pH 急剧下降而 CO_2 担载度迅速升高，吸收剂的 pH 不断靠近终产物 NH_4HCO_3 的 pH 范围 8.6 ~ 9.0。



注：15 ℃，φ = 50%。

图 6　液相碳担载度及 pH 随时间的变化

Fig. 6　Liquid carbon loading capacity and pH changes with reaction time

乙醇的溶析作用降低了产物的液相溶解度[38]，反应进行约 60 min，在过饱和度的推动下发生晶体爆发性成核（图 7），较短时间内出现大量晶核，明显优于纯氨水的结晶情况（2 h 内未结晶）。此时 CO_2 担载度最高达 0.521 7，对应的氨的 CO_2 吸收能力为 1.35 kg/kg，优于 Yeh 等[2]的结果 1.2 kg/kg。但在结晶过程中，溶质溶解度饱和后不会立刻产生可被检测到的晶体，而是存在一个诱导期，包括反应体系达到分子簇的准稳态所需的弛豫时间、构成稳定晶核所需时间以及晶核生长到可探测大小所需的生长时间[17]。因此，结晶产生的时间要早于被观察到的时间，一般认为碳担载度在 0.45 ~ 0.50 即可结晶。

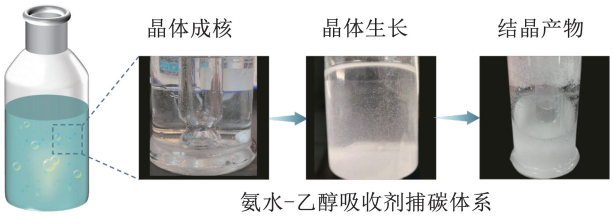


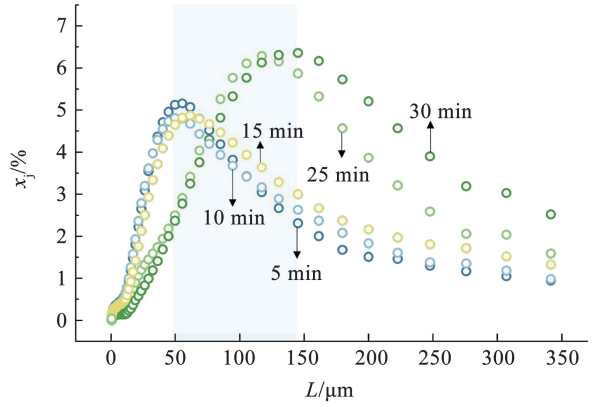
图 7　结晶生长现象

Fig. 7　Crystallization growth phenomena

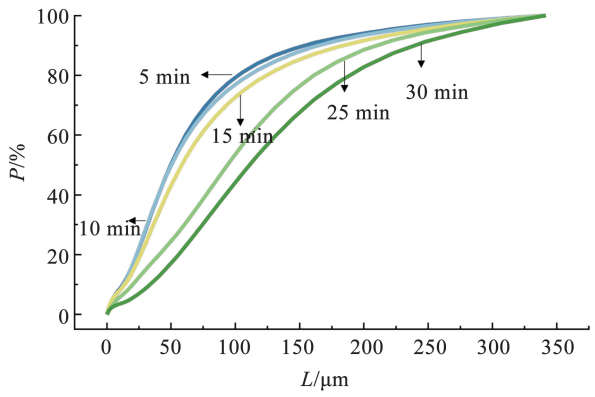
结晶期的吸收剂具有较高的碳担载度，受限于溶液的化学平衡和物理溶解度，CO_2 的吸收效率不高，但随着大量晶体持续析出，溶解平衡促进 NH_2COO^- 水解生成 HCO_3^-，反应体系的吸收和结晶过程达到一种动态的“碳收支平衡”状态，碳化液的担载度处在一个较为稳定的范围[39]。

3.4　溶析结晶的生长规律

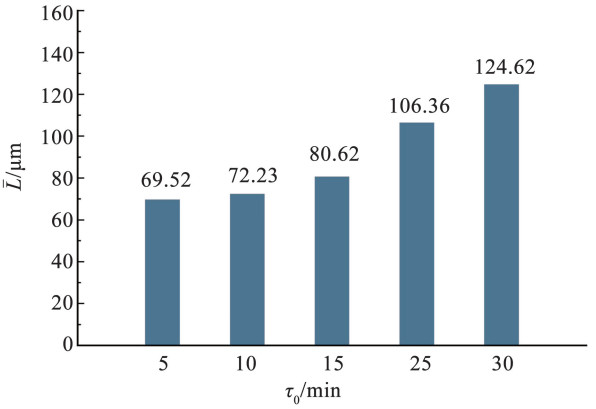
目前，占据主导地位的是扩散学说，将晶体生长分为两个过程：溶质分子从溶液主体扩散通过晶体表面的边界层，到达晶体表面；溶质到达晶体表面后嵌入晶面，晶体长大，释放结晶热[40]。无论是溶质分子的转移、嵌入还是结晶热的传导，都需要一定的时间。因此，停留时间对碳化液结晶生长具有非常重要的影响。结晶停留时间 τ_0 对晶体粒径分布的影响如图 8 所示。此时 30 min 对应图 5 的 τ = 90 min，根据图 8（a），结晶初期微小颗粒（粒径 < 50 μm）占比较大，处于爆发性成核时期。溶析结晶的过饱和度主要靠溶析剂，晶核分布到溶液主体中，为低过饱和度处溶液提供生长面。随着结晶持续发生，晶体质量分数曲线向右移，表明小粒径晶体逐渐减少，粒径分布得到改善。停留时间为 5 ~ 15 min 时，粒径分布曲线的波动较小，经过 10 min 的生长，在 25 ~ 30 min 时，晶体质量分数的最高点由 50 μm 移至 125 μm，大颗粒的占比迅速增加。图 8（b）为晶体累积质量分数，停留时间为 5 ~ 15 min 时分布较密，并且曲线随停留时间的延长而下移，50 μm 以下的晶体占比超 50%，而大于 150 μm 的占比小于 10%。当停留时间延长至 30 min 后，超过 30% 的晶体粒径达到 150 μm 以上。由图 8（c）可知，结晶停留时间为 5 ~ 30 min 时，晶体平均粒径明显增加，最高可达 124.62 μm。因为结晶本质是成核与生长的竞争过程，初期的晶体成核速率较快，在过饱和度作用下，溶液中会形成更多的结晶核心。随着时间延长，晶核为结晶生长提供了基础，液相中的溶质分子可以附着在晶核的晶面上进行生长，促使晶体平均粒径增大，有利于晶体粒径的改善[41]。



(a) 晶体质量分数



(b) 晶体累积质量分数



(c) 平均粒径

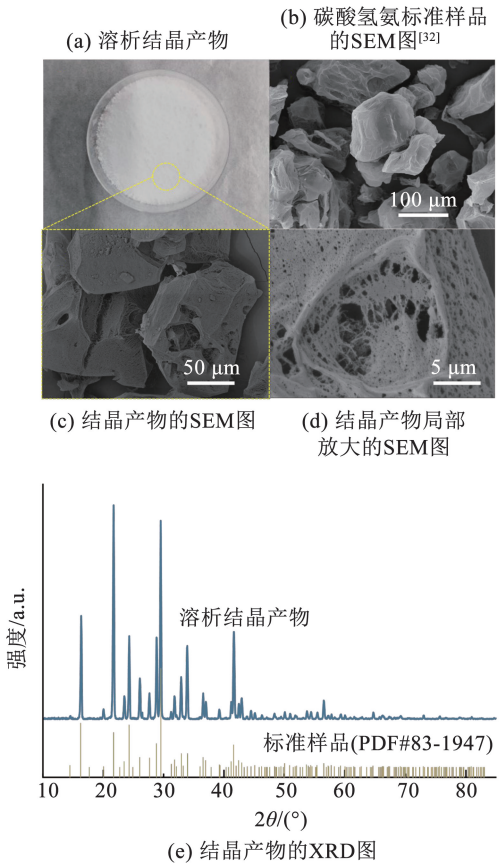
图 8　停留时间对粒径分布的影响

Fig. 8　Effect of residence time on particle size distribution

3.5　晶体产物成分分析

图 9 为结晶产物的结构分析，图 9(c)为结晶停留时间为 30 min 时晶体的形貌特征，晶体为比较完整的不规则块状结构，晶粒之间具有良好的分散性，晶体各表面呈现出相对成熟的形貌。与碳酸氢铵标准样品的 SEM 图(图 9(b))对比可知，标准的碳酸氢铵晶体呈现出具有光滑表面的不规则块状，与混合法产生的溶析结晶产物形貌一致。然而由于结晶生长过程尚不充分，部分表面还存在未完全长成的缺陷结构。图 9(d)将缺陷部位进行放大观察，呈现出密集的空洞，内部为疏松的骨架结构，还处在无定形态向稳定晶体结构转变的过程。基于晶体的稳定性考虑，需进一步延长停留时间，促进晶体的成长以及晶体形貌的完善。

图 9(e)对比了结晶产物的 XRD 图谱与碳酸氢铵的标准 XRD 图谱，结晶产物在 16.542°、24.520°、29.723°处的 3 个主峰与标准碳酸氢铵图谱完全一致，在 21.936°、27.831 9°、29.032°、41.866°处的峰也与碳酸氢铵标样图谱相吻合，并没有其他物质的杂峰值出现。结合晶体的 SEM 分析可以得出：采用混合结晶的新型氨法捕碳技术，其捕碳产物的主要成分为碳酸氢铵，与国家电站燃烧工程中心、清华大学等[42-43]相关结论一致。



(e) 结晶产物的XRD图

图 9　晶体结构分析

Fig. 9　Structure analysis of crystal

4　结　论

1)针对新型氨法捕碳技术，综合考虑 CO_2 吸收、氨逃逸及产物溶析结晶等因素，10 ~ 15 ℃为较佳反应温度。在“碳收支平衡”条件下，10、15 ℃吸收剂的 CO_2 脱除率分别为 48.8% 和 64.8%，总体积传质系数分别为 2.79×10^{-4}、3.44×10^{-4} mol/(m^3·s·Pa)。

2)乙醇添加剂能促进氨水－乙醇体系中 NH_4HCO_3 结晶的发生，较高的乙醇比例有利于增强吸收剂的 CO_2 吸收能力。乙醇体积分数 50% 的吸

收剂，其 CO_2 脱除率比 30% 的吸收剂提升 10.44%，总体积传质系数提升 8.86%。

3）晶体成核时期氨水–乙醇吸收剂的 CO_2 吸收能力最高，可达 1.35 kg/kg，优于纯氨水。延长结晶停留时间有利于改善晶体粒径分布，停留时间延长至 30 min，晶体的质量平均粒径增长至 124.62 μm。SEM 图像表明，结晶体的表面形貌趋于光滑完整，但存在部分缺陷。XRD 测定表明，溶析结晶产物主要为碳酸氢铵。

参考文献

[1] Lu Shijian, Yang Fei, Zhang Juanjuan, et al. Research and design experience of a 150 kt/a CO_2 capture and purification project in the Shaanxi Guohua Jinjie power plant[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 320(18): 124089. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124089

[2] Yeh A C, Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO_2 greenhouse gas emissions[J]. Science of the Total Environment, 1999, 228(2/3): 121. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00025-X

[3] Ma Shuangchen, Yu Linzhu, Jiang Haoxuan, et al. Coal-fired power plants using ammonia for flexibility enhancement under carbon control strategies: status, development and perspectives[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(6): 4946. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c05091

[4] Yu Hai, Scott M, Andrew A, et al. Results from trialling aqueous NH_3 based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah power station: absorption[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(8): 1204. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.02.036

[5] Yu Hai, Qi Guojie, Wang Shujuan, et al. Results from trialling aqueous ammonia-based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah Power Station: gas purity and solid precipitation in the stripper[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10(5): 15. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.04.014

[6] Wang Fu, Zhao Jun, Miao He, et al. Current status and challenges of the ammonia escape inhibition technologies in ammonia-based CO_2 capture process[J]. Applied Energy, 2018, 230(22): 734. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.08.116

[7] Alivand M S, Mazaheri O, Wu Yue, et al. Catalytic solvent regeneration for energy-efficient CO_2 capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(51): 18755. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c07066

[8] Yeh J T, Pennline H W, Resnik K P. Study of CO_2 absorption and desorption in a packed column[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(2): 274. DOI: 10.1021/ef0002389

[9] Pellegrini G, Strube R, Manfrida G. Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO_2 capture[J]. Energy, 2010, 35(2): 851. DOI: 10.1016/j.energy.2009.08.011

[10] Du Jiaxing, Yang Wu, Xu Linlin, et al. The promotion mechanism of ammonia-based CO_2 capture by hydroxyl and amine additives: a molecular dynamics and DFT study[J]. Fuel, 2025, 387(9): 134425. DOI: 10.1016/j.fuel.2025.134425

[11] Czaplicka N, Dobrzyniewski D, Dudziak S, et al. Improvement of CO_2 absorption and inhibition of NH_3 escape during $CaCO_3$ precipitation in the presence of selected alcohols and polyols[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 62(12): 102085. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102085

[12] Rashidi H, Rasouli P, Azimi H. A green vapor suppressing agent for aqueous ammonia carbon dioxide capture solvent: microcontactor mass transfer study[J]. Energy, 2022, 244(17): 122711. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122711

[13] 乔琨，吕泽宁，杨立军，等. 氨法捕碳技术再生过程无机添加剂效应研究进展[J]. 无机盐工业，2022，54(10)：79
Qiao Kun, Lü Zening, Yang Lijun, et al. Research progress on effect of inorganic additives on regeneration process of carbon capture by ammonia[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(10): 79. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0684

[14] Dong Linhan, Feng Dongdong, Zhang Yu, et al. Effects of solubilizer and magnetic field during crystallization induction of ammonium bicarbonate in new ammonia-based carbon capture process[J]. Energies, 2022, 15(17): 6231. DOI: 10.3390/en15176231

[15] 余景文. 氨水溶液脱除燃煤电站烟气中二氧化碳能耗研究[D]. 北京：清华大学，2016
Yu Jinwen. Study on energy requirement for CO_2 capture with aqueous ammonia solution[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016

[16] Zhang Yu, Wang Shizhang, Feng Dongdong, et al. Functional biochar synergistic solid/liquid-phase CO_2 capture: a review[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(6): 2945. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c04372

[17] 张宇. 基于溶析法强化结晶的氨法捕碳过程研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2019
Zhang Yu. Research of carbon capture process using ammonia as absorbent based on antisolvent crystallization[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019

[18] Myerson A S. Handbook of industrial crystallization[M]. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2002: 33

[19] Li Junjie, Deepak F L. In situ kinetic observations on crystal nucleation and growth[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(23): 16911. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c01067

[20] Wang Xiaowei, Li Kangli, Qin Xueyou, et al. Research on mesoscale nucleation and growth processes in solution crystallization: a review[J]. Crystals, 2022, 12(9): 1234. DOI: 10.3390/cryst12091234

[21] Zhang Yu, Feng Dongdong, Gao Jianmin, et al. Thermodynamic properties in ternary system of NH_4HCO_3 – H_2O-ethanol based on antisolvent method to strengthen crystallization of carbonized ammonia[J]. Adsorption Science & Technology, 2019, 37(1/2): 127. DOI: 10.1177/0263617418817602

[22] Chen Haisheng, Dou Binlin, Song Yongchen, et al. Studies on absorption and regeneration for CO_2 capture by aqueous ammonia[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 6(1): 171. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.11.017

[23] 吕泽宁，乔琨，王韬，等. 低温条件下喷淋塔氨法脱碳实验研究[J]. 热力发电，2021，50(12)：115
Lü Zening, Qiao Kun, Wang Tao, et al. Experimental research on ammonia decarbonization in spray tower at low temperature[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(12): 115. DOI: 10.19666/j.rlfd.202104079

[24] Feng Dongdong, Li Yunzhi, Yan Peicheng, et al. Functionalized cross-linking mechanism of biochar "adsorption-reaction microunit" on the promotion of new ammonia-based CO_2 capture [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 317(14): 123865. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123865

[25] 姜信真. 气液反应理论与应用基础[M]. 北京: 烃加工出版社, 1989
Jiang Xinzheng. Theory and application fundamentals of gas-liquid reactions[M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1989

[26] 苏风民. 双组分纳米流体的物性测量和 NH_3/H_2O 泡状吸收强化的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009
Su Fengmin. Physical properties measurement and NH_3/H_2O bubble absorption enhancement of binary nanofluids[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009

[27] Ma Shuangchen, Zang Bin, Song Huihui, et al. Research on mass transfer of CO_2 absorption using ammonia solution in spray tower [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 67(12): 696. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.090

[28] 刁永发, 郑显玉, 陈昌和. 氨水洗涤脱除 CO_2 温室气体的机理研究[J]. 环境科学学报, 2003(6): 753
Diao Yongfa, Zheng Xianyu, Chen Changhe. Study on removal mechanism of CO_2 greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003(6): 753. DOI: 10.3321/j.issn:0253-2468.2003.06.010

[29] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14/15): 1533. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.01.015

[30] Darde V, Thomsen K, Van Well W J M, et al. Chilled ammonia process for CO_2 capture[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 1035. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.10.005

[31] Feng Dongdong, Zhang Zhecheng, Zhu Xishan, et al. Mechanism of CO_2 capture by ethanol-biochar functionalized cross-linking enhanced ammonia[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 247(9): 107796. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107796

[32] 于萌萌. 强化结晶氨法脱碳实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013
Yu Mengmeng. Experimental research on carbon capture on by ammonia with reinforced crystallization [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013

[33] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003
Dean J A. Handbook of blue chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003

[34] Jiang Kaiqi, Li Kangkang, Yu Hai, et al. Piperazine-promoted aqueous-ammonia-based CO_2 capture: process optimisation and modification[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347(17): 334. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.103

[35] Li Biwen, Wang Chenlu, Zhang Yaqin, et al. High CO_2 absorption capacity of metal-based ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. Green Energy & Environment, 2021, 6(2): 253. DOI: 10.1016/j.gee.2020.04.009

[36] 袁一. 化学工程师手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000
Yuan Yi. Chemical engineer handbook [M]. Beijing: China Machine Press, 2000

[37] Haynes W M. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016

[38] Strube R, Pellegrini G, Manfrida G. The environmental impact of post-combustion CO_2 capture with MEA, with aqueous ammonia, and with an aqueous ammonia-ethanol mixture for a coal-fired power plant[J]. Energy, 2011, 36(6): 3763. DOI: 10.1016/j.energy.2010.12.060

[39] Lee Z R, Quinn L J, Jones C W, et al. Predicting the mechanism and products of CO_2 capture by amines in the presence of H_2O[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, 125(45): 9802. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05950

[40] 徐良, 胡艳宏, 李梅, 等. 乙二胺四乙酸二钠模板调控碳酸铈粒子形貌的研究[J]. 稀土, 2019, 40(5): 84
Xu Liang, Hu Yanhong, Li Mei, et al. Study on control of morphology of cerium carbonate by ethylenediamine tetraacetic acid disodium[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(5): 84

[41] 李钿. 碳酸铈反应结晶过程及晶体形貌调控研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020
Li Tian. Research on the reactive crystallization process and morphology control of cerium carbonate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020

[42] 刘芳. 再生氨法脱除燃煤电厂烟气中二氧化碳的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2009
Liu Fang. Experimental study on CO_2 capturefrom flue gas of coal-fired power plant by regenerated aqua ammonia [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009

[43] Zhang Yun, Li Zhenzhong, Li Xin, et al. Preliminary study to capture CO_2 in flue gas by spraying aqueous ammonia to produce NH_4HCO_3 [D]. [S. l.]: National Power Plant Combustion Engineering Technology Research Center, China and National Energy Technology Laboratory, 2003

(编辑 刘 彤)