

DOI:10.12374/j.issn.1001-4357.2024.05.002

# 纳米颗粒强化船舶烟气 CO<sub>2</sub> 吸收解吸性能实验

李倬毅<sup>1</sup>, 孟 骏<sup>1</sup>, 郭姜敏<sup>2</sup>, 杨晓冬<sup>3</sup>, 马 钢<sup>3</sup>, 刘少俊<sup>1,2</sup>, 郑成航<sup>2</sup>

- 浙江大学工程师学院, 杭州 310015;
- 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027;
- 中国石油集团电能有限公司, 大庆 163453)

**摘要:** 利用鼓泡吸收和解吸实验装置研究 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对质量分数为 30% 的单乙醇胺 (monoethanolamine, MEA) 溶液 CO<sub>2</sub> 吸收-解吸性能的影响。结果表明, 质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub>-MEA 吸收剂的吸收增强因子最佳, 可以达到 1.095。吸收前后纳米颗粒的粒径分布和 Zeta 电位基本保持不变, 具有较好的稳定性。在解吸过程中, 相较质量分数为 30% 的 MEA 吸收剂, 质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub>-MEA 和质量分数为 0.10% 的 SiO<sub>2</sub>-MEA 吸收剂相对热损耗分别降低 7.1% 和 7.0%, 解吸容量分别提升 7.69% 和 7.53%。此外, 纳米颗粒对其他有机胺吸收剂也具有一定作用, 在解吸过程中, 显著提高有机胺吸收剂解吸速率的峰值, 缩短达到解吸速率峰值的时间, 提高解吸效率。

**关键词:** 船舶柴油机; 烟气; CO<sub>2</sub> 捕集; 纳米流体; 传质增强

中图分类号: TQ028.1\*7 文献标志码: A 文章编号: 1001-4357(2024)05-0008-09

## Experiment of the Absorption and Desorption Performance of CO<sub>2</sub> in Ship Flue Gas Enhanced by Nanoparticles

LI Zhuoyi<sup>1</sup>, MENG Jun<sup>1</sup>, GUO Jiangmin<sup>2</sup>, YANG Xiaodong<sup>3</sup>, MA Gang<sup>3</sup>,  
LIU Shaojun<sup>1,2</sup>, ZHENG Chenghang<sup>2</sup>

- Polytechnic Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310015, China;
- State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
- CNPC Electric Energy Company, Daqing 163453, China)

**Abstract:** A bubbling absorption and desorption experimental device was used to study the effect of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the CO<sub>2</sub> absorption and desorption performance of MEA (monoethanolamine) absorbent with mass quality fraction of 30%. The results show that TiO<sub>2</sub>-MEA absorbent with mass fraction of 0.10% has the best absorption enhancement factor, which can reach 1.095. The particle size distribution and Zeta potential of the nanoparticles remain basically unchanged before and after absorption, indicating good stability. During the desorption process, compared with MEA absorbent with mass fraction of 30%, the relative heat duty of TiO<sub>2</sub>-MEA and SiO<sub>2</sub>-MEA absorbent both with mass fraction of 0.10% was reduced by 7.1% and 7.0% respectively, and the desorption capacity was increased by 7.69% and 7.53% respectively. In addition, nanoparticles also have a certain effect on other amine absorbents. During the desorption process, it significantly increases the peak value of the desorption rate of amine absorbent, shortens the time to reach the peak value of the desorption rate,

and improves the desorption efficiency.

**Key words:** marine diesel engine; flue gas; CO<sub>2</sub> capture; nanofluid; mass transfer enhancement

## 0 引言

近年来,随着全球工业化进程日趋加速和全球经济的飞速发展,煤和石油等化石燃料被大量利用,产生的温室气体对大气环境造成了严重影响。由于全球80%的贸易量都由船舶运输完成,我国90%的进出口贸易由船舶运输承担<sup>[1]</sup>,船舶运输业的CO<sub>2</sub>排放日益受到关注。船舶碳减排主要从源头和后处理两个方面来进行:源头侧减少碳排放应推进清洁能源动力变革,促进船舶节能装置发展,但是发动机兼容性、长期存储和燃料基础设施等难题严重限制了其应用潜力,这将不可避免地导致系统复杂性和投资运营成本的增加;后处理以CO<sub>2</sub>捕集为主,有机胺化学吸收是目前较为常用的CO<sub>2</sub>捕集方法,主要基于烟气中的CO<sub>2</sub>与有机胺之间的选择性反应<sup>[2]</sup>,船舶有限的空间操作环境和能源供给<sup>[3]</sup>,急需高吸收速率、低能耗的有机胺吸收剂。

自JIANG等<sup>[4]</sup>提出纳米流体以来,纳米材料

由于具有促进CO<sub>2</sub>吸收和解吸过程中的气液传质的优势<sup>[5]</sup>,在CO<sub>2</sub>化学吸收领域具有潜在的工业应用价值<sup>[6]</sup>。各种金属、金属氧化物和非金属纳米颗粒,例如SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Cu、CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和CNT等,已被用于增强CO<sub>2</sub>的吸收<sup>[6]</sup>。表1展示了部分学者的研究,不同反应器,不同类型的纳米颗粒对原始基液的CO<sub>2</sub>吸收均有一定的促进作用。CO<sub>2</sub>吸收性能受到纳米颗粒固质量分数的影响。HAGHTALAB等<sup>[7]</sup>在准静态等温高压搅拌反应器上研究了ZnO和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收的影响。结果表明,温度的提高略微降低了CO<sub>2</sub>的吸收,而添加0.1% (质量分数)的ZnO和SiO<sub>2</sub>可分别提高14%及7%的CO<sub>2</sub>吸收率。NABIPOUR等<sup>[8]</sup>研究了MWCNTs的影响,结果表明在吸收液中添加0.02% (质量分数)的MWCNTs,CO<sub>2</sub>的平衡溶解度提高了23.2%。KIM等<sup>[9]</sup>利用鼓泡反应器评估了SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收的影响,与纯水相比,0.21% (质量分数)的纳米颗粒提高了24%的CO<sub>2</sub>吸收性能。

表1 不同纳米颗粒的影响

纳米颗粒	基液	反应器	增强率	参考文献
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MEA	鼓泡反应器	9%/4%	[10]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	DEA	湿壁柱	33%/40%	[11]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MDEA	湿壁柱	90%	[12]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	MEA	湿壁柱	7%/10%	[13]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	MDEA	搅拌式反应器	16.36%	[14]
TiO <sub>2</sub> /ZnO/ZrO <sub>2</sub>	PZ	搅拌式反应器	14.7%/16.6%/3.7%	[15]
SiO <sub>2</sub> /CNT	水	中空纤维膜气液反应器	20%/40%	[16]
TiO <sub>2</sub>	碳酸丙烯酯	搅拌式反应器	60%	[17]
CNT/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水	搅拌式反应器	100%/5%	[18]

本研究以质量分数为30%的单乙醇胺(monoethanolamine, MEA)溶液为基液,分别添加TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒,在CO<sub>2</sub>鼓泡吸收和解吸系统中探讨不同质量分数的纳米颗粒对吸收速率、容量、解吸速率和相对热损耗等的影响,并对纳米颗粒的强化机理进行分析。同时,基于优选质量分数的纳米颗粒,对不同有机胺基液的吸收和解吸速率进行研究,以期高吸收速率、低解吸能耗的船舶柴油机CO<sub>2</sub>捕集吸收剂的设计提供支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

选用的材料见表2。

表2 试验用材料

序号	材料	生产企业
1	TiO <sub>2</sub> 纳米颗粒	上海麦克林生化科技股份有限公司
2	SiO <sub>2</sub> 纳米颗粒	阿法埃莎(中国)化学有限公司
3	MEA, 纯度为99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
4	2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP), 纯度为90%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
5	N-甲基二乙醇胺(MDEA), 纯度为98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
6	CO <sub>2</sub> 混合气	杭州今工物资有限公司

## 1.2 制备方法

纳米流体的制备采用两步法，将纳米颗粒分散在基液中，不添加表面活性剂，减少对CO<sub>2</sub>吸收的影响。具体制备方法如图1所示，将纳米颗粒和有机胺溶液按照一定质量分数混合，采用磁力搅拌4 h，将纳米颗粒在溶液中初步分散，再将混合液超声分散1 h，得到稳定的纳米颗粒悬浮液。

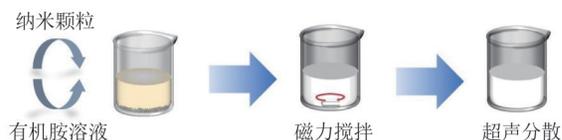


图1 纳米流体制备方法

图2为质量分数为0.10%的悬浮液在室温下静置24 h后的结果，TiO<sub>2</sub>纳米颗粒悬浮液未观察到明显沉淀，SiO<sub>2</sub>纳米颗粒悬浮液底部会有少量沉积，总体而言纳米颗粒分散良好，具有较好的稳定性，可以用于实验测试。

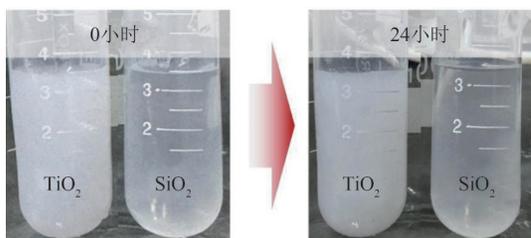


图2 纳米流体悬液可视化结果

## 1.3 CO<sub>2</sub>吸收解吸装置

CO<sub>2</sub>吸收在鼓泡反应器进行，实验装置如图3(a)所示。取20 mL的吸收剂于鼓泡反应器内，将其置于恒温水浴中升温至40 ℃，在恒温状态下进行CO<sub>2</sub>吸收实验。为模拟船舶柴油机烟气CO<sub>2</sub>排放<sup>[19]</sup>，设置混合气为15% CO<sub>2</sub>+85% N<sub>2</sub>。通过质量流量控制器控制混合气流速为200 mL/min，混合气通过进口管持续流入鼓泡反应器。气体从鼓泡反应器流出后，进入干燥装置，消除溶剂蒸发对气体流速测定的影响。电子皂膜流量计测量并记录不同吸收时间下的出口气体流速，当出口端的气体流速保持10 min稳定不变时，则认为吸收剂达到吸收饱和的状态，CO<sub>2</sub>吸收负荷达到最大值。

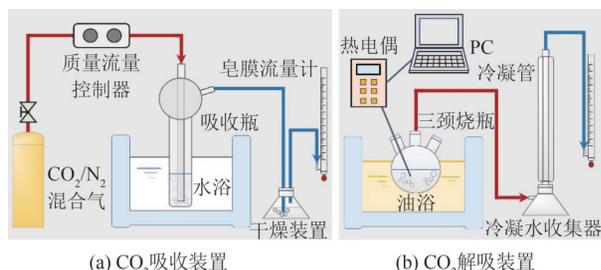


图3 CO<sub>2</sub>吸收解吸装置流程图

CO<sub>2</sub>解吸装置如图3(b)所示，CO<sub>2</sub>解吸反应器为三颈玻璃烧瓶，解吸温度通过油浴控制在120 ℃。在实验开始时，首先利用油浴对空反应器加热，待反应器内温度稳定后，快速将50 mL饱和吸收剂转移至反应器中，避免吸收剂提前解吸。在CO<sub>2</sub>解吸过程中无额外气体吹扫。反应器底部利用磁力转子控制搅拌速度，约为200 r/min。解吸的CO<sub>2</sub>经冷凝后，分离水蒸气和胺蒸气。CO<sub>2</sub>气流速通过电子皂膜流量计测量并记录数据，待出口处10 min无气体流出时，解吸反应结束。

## 1.4 数据处理

在吸收实验过程中，持续通入的N<sub>2</sub>不参与反应，且进出口的流速为定值。吸收剂的CO<sub>2</sub>吸收速率可以通过进出口的气体流量差值表示。实时对实验环境的温度和气压进行测量，修正实际进出口的气流流速，将其转换为标况下的流速。CO<sub>2</sub>吸收速率和CO<sub>2</sub>吸收容量分别由式(1)和(2)表示。

$$r_a = \frac{V_{in} - V_{out}}{m_{sol} \times 22.4 \times 1000} \left( \frac{PT_0}{P_0T} \right) \quad (1)$$

$$L_a = \int_0^{t_a} r_a dt \quad (2)$$

式中： $r_a$ 为吸收剂吸收CO<sub>2</sub>的吸收速率，mol/(kg·min)； $V_{in}$ 和 $V_{out}$ 分别为入口和出口的气体流速，mL/min； $m_{sol}$ 为吸收剂的质量，kg； $P$ 和 $P_0$ 分别为实际和标准状态下的大气压力，kPa； $T$ 和 $T_0$ 分别为实际和标准状态下的温度，K； $L_a$ 为吸收剂的吸收容量，由CO<sub>2</sub>吸收速率积分得到； $t_a$ 为吸收饱和时间，min。

为了更直观地表示纳米颗粒添加对吸收剂的吸收增强作用，进一步定义了吸收增强因子 $E_{ab}$ 用于评估纳米颗粒的影响， $E_{ab}$ 如式(3)所示，表示一定时间内平均吸收率的增加比率。

$$E_{ab} = \frac{N'}{N} \quad (3)$$

$$N = \frac{L_a}{t_a} \quad (4)$$

式中： $N$ 为对照基液的平均吸收率； $N'$ 为加入纳米颗粒后的平均吸收速率； $t_a$ 为吸收饱和时间。

在解吸实验过程中，无N<sub>2</sub>通入三颈烧瓶，出口端的气体流速为解吸CO<sub>2</sub>气体流速，将气体流速转换为标况下的流速。CO<sub>2</sub>解吸速率和CO<sub>2</sub>解吸容量分别由式(5)和(6)表示。

$$r_{des} = \frac{V_{out}}{m_{sol} \times 22.4 \times 1000} \left( \frac{PT_0}{P_0T} \right) \quad (5)$$

$$L_{des} = \int_0^{t_a} r_{des} dt \quad (6)$$

式中： $r_{des}$ 为吸收剂吸收CO<sub>2</sub>的解吸速率，mol/(kg·min)； $V_{out}$ 为出口端的气体流速，mL/min； $L_{des}$ 为吸收剂的解吸容量，由CO<sub>2</sub>解吸速率积分得到； $t_d$ 为解吸时间，min。

解吸过程中的热损耗 $H$ 如式(7)所示。由于在解吸反应过程中整个系统的热量来源于油浴锅的电加热且电加热功率恒定，可以通过解吸反应结束时间来间接估算热损耗<sup>[20]</sup>。此外，纳米颗粒的添加对解吸热损耗的影响程度可以通过相对热损耗 $H_R$ 来表示，如式(8)所示。

$$H = \frac{P_{heat} t_d}{L_{des}} \quad (7)$$

$$H_R = \frac{H'}{H} \quad (8)$$

式中： $P_{heat}$ 为油浴锅恒定的加热功率； $H$ 为对照吸收剂的解吸热损耗； $H'$ 为添加了纳米颗粒后的解吸热损耗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收的影响

以质量分数为30%的MEA溶液为基液，对TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>两种纳米颗粒的强化效果展开研究。图4(a)反映了不同TiO<sub>2</sub>纳米颗粒质量分数下CO<sub>2</sub>吸收速率的变化。其中，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>的添加对吸收增强影响最大。在前40 min吸收时间内，初始吸收速率高于对照吸收剂。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒属于活性纳米颗粒，本身具备对CO<sub>2</sub>的吸附性，且单个颗粒密度较大，在悬浮液中运动时存在较大惯性，容易对边界层产生较大扰动，使得纳米颗粒与液相之间的相对运动变得剧烈，促进了CO<sub>2</sub>传质的作用。吸收反应初始阶段，吸收剂中的CO<sub>2</sub>负荷较低，MEA本身具有较强的吸收动力，基于传质强化的作用，相较对照吸收剂，初始吸收速率得以提升。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的加入对吸收剂的初始吸收速率具有不同程度的增强作用，且增强效果随着质量分数的增加先增大后减小。在低质量分数时，纳米流体中分散介质间的相互作用较小，颗粒可以自由移动，传质增强作用有限，则吸收增强效果不明显。随着质量分数的增加，相对运动效应增强，传质作用增强，吸收总面积随着质量分数的增大而增大，促进了MEA对CO<sub>2</sub>的吸收。当体系中纳米颗粒质量分数超过一定阈值后，由于分散的纳米颗粒较多，分散相间的距离减小，颗粒的相对运动受到阻碍，纳米颗粒间产生团聚现象。这种现象是不可逆的，且随着质

量分数的增加，发生的可能性越大。团聚和沉积现象使得颗粒粒径变大，吸收总面积减小，反而阻碍了传质过程，不利于吸收。随着吸收反应进入到中后期，吸收剂吸收速率降低。

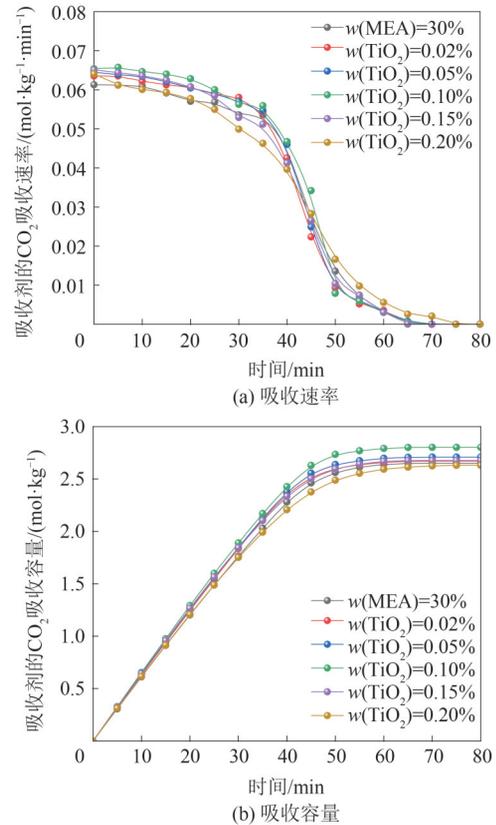


图4 不同TiO<sub>2</sub>纳米颗粒质量分数对CO<sub>2</sub>吸收的影响

由图4(b)可知，在反应的中后期阶段，低质量分数的纳米流体吸收剂CO<sub>2</sub>负荷相对较高，MEA本身的吸收速率降低，此时，虽然纳米颗粒仍具有传质增强的作用，但是其影响程度小于MEA吸收速率降低的影响。质量分数为0.20%的吸收剂初始吸收速率受颗粒团聚等因素影响，相较对照吸收剂偏低，但是由于CO<sub>2</sub>吸收容量相对较低，所以在中后期阶段的吸收速率甚至高于对照吸收剂。在低浓度CO<sub>2</sub>下，质量分数为30%的MEA吸收CO<sub>2</sub>容量为2.65 mol/kg，而质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的吸收CO<sub>2</sub>容量为2.80 mol/kg，吸收容量提升5.66%。

图5(a)和(b)分别表示不同质量分数的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收的影响。与TiO<sub>2</sub>纳米颗粒类似，吸收速率随SiO<sub>2</sub>纳米颗粒质量分数先增加后减少，且在吸收反应中后期均表现出降低的趋势。当吸收剂质量分数为0.15%时，初始吸收速率最高，质量分数为0.15%的吸收剂吸收至饱和后，吸收CO<sub>2</sub>的

容量为 2.75 mol/kg, 吸收容量提升 3.77%。SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒是非金属氧化物, 相较于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的密度较小, 在相同质量分数下, SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒数量较多, 单个纳米颗粒的质量较小, 纳米颗粒的相对运动受阻碍, 且运动惯性相对较小, 不利于传质的进行, 吸收增强效果有限。

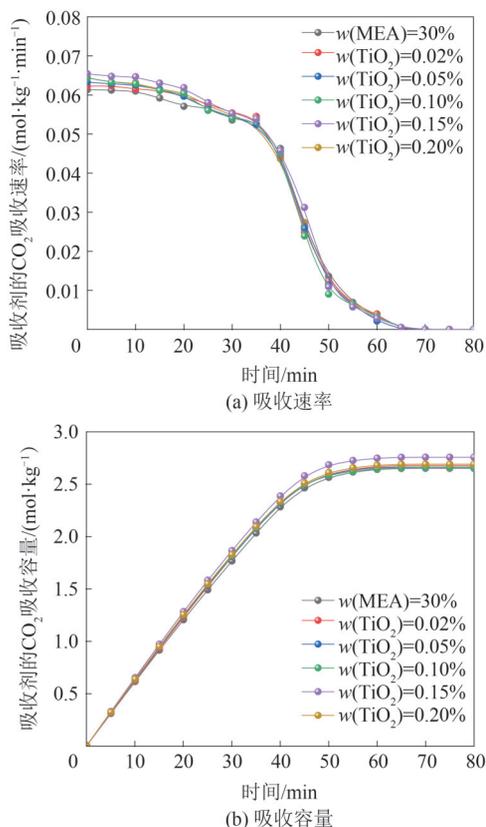


图5 不同 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒质量分数对 CO<sub>2</sub> 吸收的影响

图 6 表明了 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 两种纳米颗粒质量分数对 CO<sub>2</sub> 吸收增强因子的影响。从图 6 可以看到,  $E_{ab}$  随着 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 两种纳米颗粒质量分数的增加均呈现出先增加后减少的趋势。其中, 质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub> 的增强因子可达 1.095, 而质量分数为 0.15% 的 SiO<sub>2</sub> 的增强因子可达 1.085。

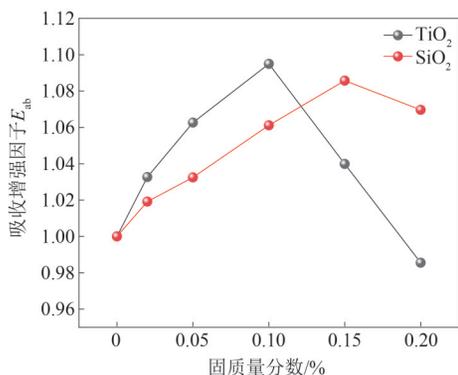


图6 不同纳米颗粒质量分数对 CO<sub>2</sub> 吸收影响因子的影响

由于当质量分数为 0.10% 时具有较好的吸收增强效果, 分别以质量分数为 30% 空间位阻胺 AMP 和叔胺 MDEA 溶液作为基液继续研究。图 7 (a) 和图 7 (b) 分别表示质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 对质量分数为 30% 的 AMP 和 MDEA 溶液吸收速率的影响。两种纳米颗粒对 AMP 和 MDEA 溶液的吸收性能均有增强, 在吸收反应初期, 纳米颗粒对初始吸收速率有明显的提升作用, 且作用效果 TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>。随着吸收反应的进行, 吸收剂 CO<sub>2</sub> 负荷升高, 吸收速率逐渐降低。

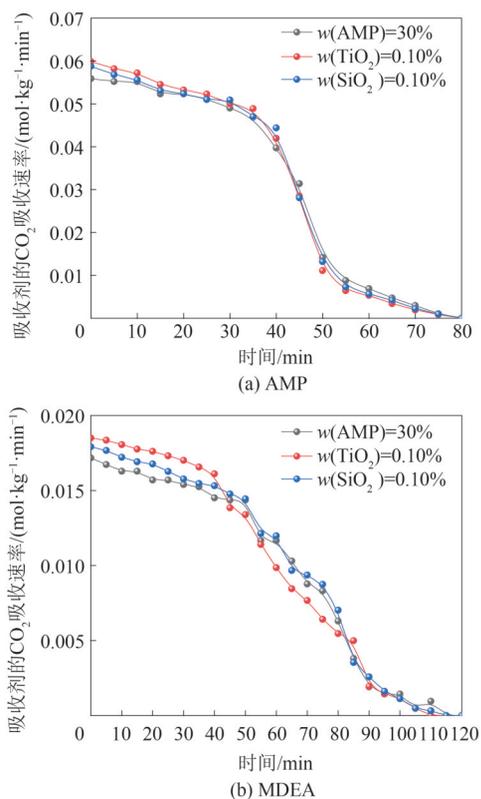


图7 纳米颗粒对不同胺基吸收液 CO<sub>2</sub> 吸收的影响

## 2.2 纳米颗粒对 CO<sub>2</sub> 解吸的影响

基于新鲜饱和吸收剂, 对不同固质量分数纳米流体吸收剂的解吸反应展开研究。图 8 (a) 和图 8 (b) 表示不同质量分数 TiO<sub>2</sub> 吸收剂解吸速率和解吸容量的变化。结果显示, 在解吸反应过程中, 吸收剂的解吸速率呈现先增大后减小的趋势。质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub> 的添加对解吸速率的增强最大, 解吸速率最大值出现在第 4 min, 吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 容量为 0.134 mol/kg, 而对照吸收剂解吸速率最大值出现在第 5 min, 吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 容量为 0.106 mol/kg。质量分数为 0.10% 的 TiO<sub>2</sub>-MEA 吸收剂的解吸速率最大值较对照吸收剂提高 26.42%, 且在时间上有所提前。在解吸初期, 吸

收剂温度在外部热源的加热下不断升高，加速了吸收剂中氨基甲酸盐的分解；随着解吸反应的进行，吸收剂中CO<sub>2</sub>负荷降低，解吸速率不断下降。纳米颗粒在解吸过程中强化了传热传质，加速了反应初期吸收剂温度的提升，同时提供了大量的核心，促进了CO<sub>2</sub>的解吸。

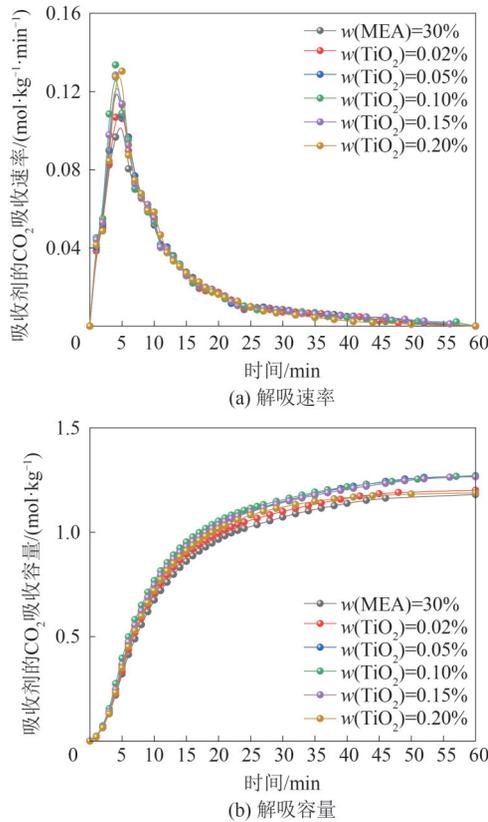


图8 不同质量分数的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CO<sub>2</sub>解吸的影响

与吸收过程类似，TiO<sub>2</sub>纳米颗粒对解吸的增强作用随着质量分数的增加先增大后减小，在60 min解吸时间内，CO<sub>2</sub>解吸容量排序为质量分数为0.10%>0.05%>0.15%>0.02%>0.20%>对照吸收剂，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的解吸容量相较对照吸收剂提升了7.69%。质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>质量分数的吸收剂在吸收过程中吸收了最多的CO<sub>2</sub>，因此在解吸过程中具有最大的解吸驱动力。当质量分数较低时，纳米颗粒在体系中布朗运动较弱，气液界面的扰动较小，对解吸的增强效果较小。随着纳米颗粒质量分数的增加，纳米颗粒相对运动增加，有效表面积逐渐增大，增强了气液界面的扰动，优化了吸收剂的传热传质，促进了CO<sub>2</sub>的解吸。当质量分数超过阈值时，纳米颗粒更易于团聚，吸收剂的黏度增大，

阻碍了CO<sub>2</sub>气泡的上升路径，削弱了吸收剂的传热传质能力，对解吸过程有负面影响。

实验也对不同质量分数的SiO<sub>2</sub>饱和和吸收剂的解吸性能进行了研究，如图9所示。SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的增强效果较TiO<sub>2</sub>弱，总体仍呈现出先增大后减小的趋势。在60 min解吸时间内，CO<sub>2</sub>解吸容量排序为质量分数为0.10%>0.15%>0.05%>0.20%>0.02%>对照吸收剂，质量分数为0.10%的SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的解吸CO<sub>2</sub>容量为1.27 mol/kg，相较对照吸收剂提升7.53%。

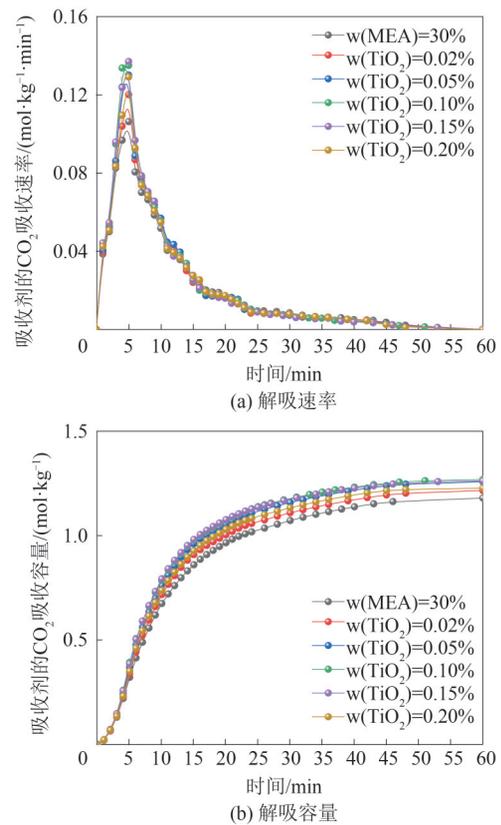


图9 不同质量分数的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对CO<sub>2</sub>解吸的影响

实验也对比了TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒质量分数对解吸热损耗的影响，如图10所示。结果表明，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂分别具有较低的相对热损耗，分别降低了7.1%和7.0%。在相同热源和相同搅拌条件下，纳米流体吸收剂的热导率高于对照吸收剂，且纳米颗粒的传热效果更强，有更多的热量用于加热吸收剂温度，而减少了向周围环境的耗散。解吸开始时的温度上升较对照吸收剂更快，降低了气体的溶解度，促进了CO<sub>2</sub>解吸。

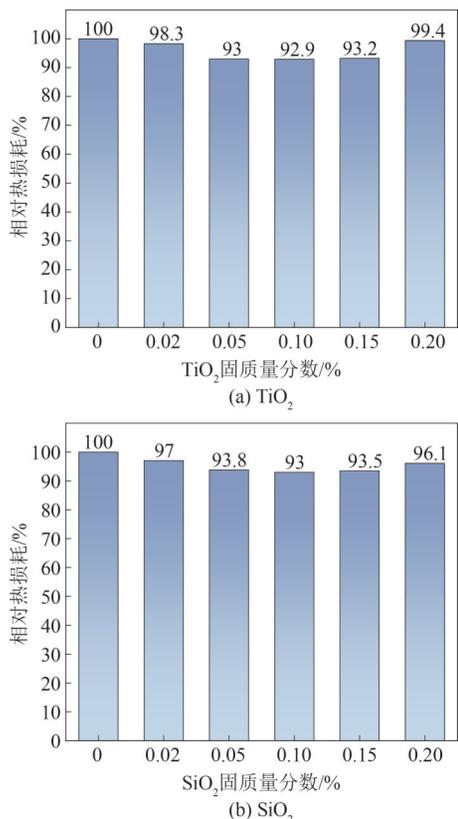


图10 不同纳米颗粒质量分数对CO<sub>2</sub>解吸热损耗的影响

图11(a)和图11(b)分别表示质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>对质量分数为30%的AMP和MDEA溶液解吸速率的影响。由于AMP和MDEA本身的解吸能力要强于MEA，所以AMP和MDEA对于吸收剂温度升高的响应要更快一些。纳米颗粒的添加提高了AMP和MDEA溶液解吸速率的峰值，并减少了达到解吸速率峰值的时间，其作用效果表现为TiO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>。这是由于纳米颗粒的加入使得吸收剂的导热性得到了增强，缩短了解吸所需要的时间，提高了解吸的效率。

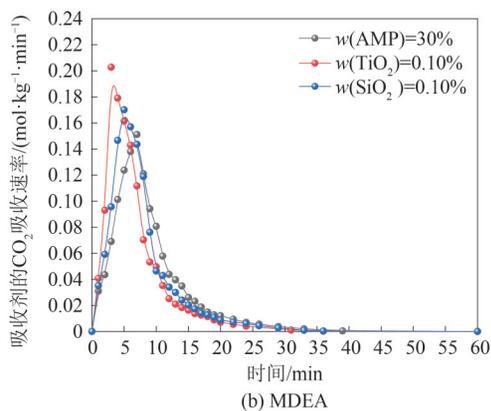
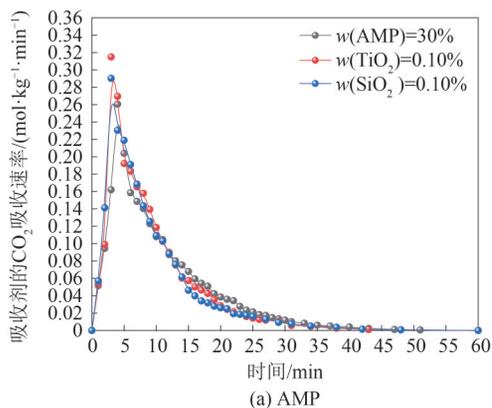


图11 纳米颗粒对不同胺基吸收液CO<sub>2</sub>解吸的影响

### 2.3 吸收剂稳定性

为了解纳米流体吸收剂的稳定性，利用马尔文粒径分析仪对质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂吸收前后的粒径以及Zeta电位进行分析。图12表示质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂吸收前后的粒径分布。结果表明，在吸收前后，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的粒径分布基本保持不变。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的密度比SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的要大，在相同质量分数下，TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的粒径比SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的大。Zeta电位是确定纳米颗粒稳定性的重要方法，Zeta电位的正负性表示溶液的酸碱性，且绝对值越大表示体系越稳定。图13表示质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂吸收前后的Zeta电位。质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂吸收前后Zeta电位绝对值有所减少，这表明吸收后的体系稳定性有所削弱。质量分数为0.10%的SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂相较TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂稳定性差，吸收后的SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂Zeta电位下降，更易发生纳米颗粒团聚的现象。从总体来看，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的Zeta电位变化较小，说明质量分数为0.10%的纳米流体吸收剂稳定性较好。

### 2.4 强化机理

上述实验结果表明，纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收和解吸都有增强作用。对于纳米颗粒的强化作用，主要由气泡破碎效应、穿梭和边界混合效应、表面效应和传热效应等机制解释<sup>[22]</sup>，如图14所示。在传质过程中，纳米颗粒附着在气泡表面，减小了气泡体积，增大了气液接触的有效表面积，有利于CO<sub>2</sub>随着体积分数梯度进行传质。此外，纳米颗粒的添加还优化了吸收剂本身的导

热性，纳米颗粒的布朗运动对吸收剂产生了扰动，使得液相边界层湍流程度加剧，减小了传

质阻力，加速了CO<sub>2</sub>的有效扩散，同时也优化了吸收剂的传热性能。

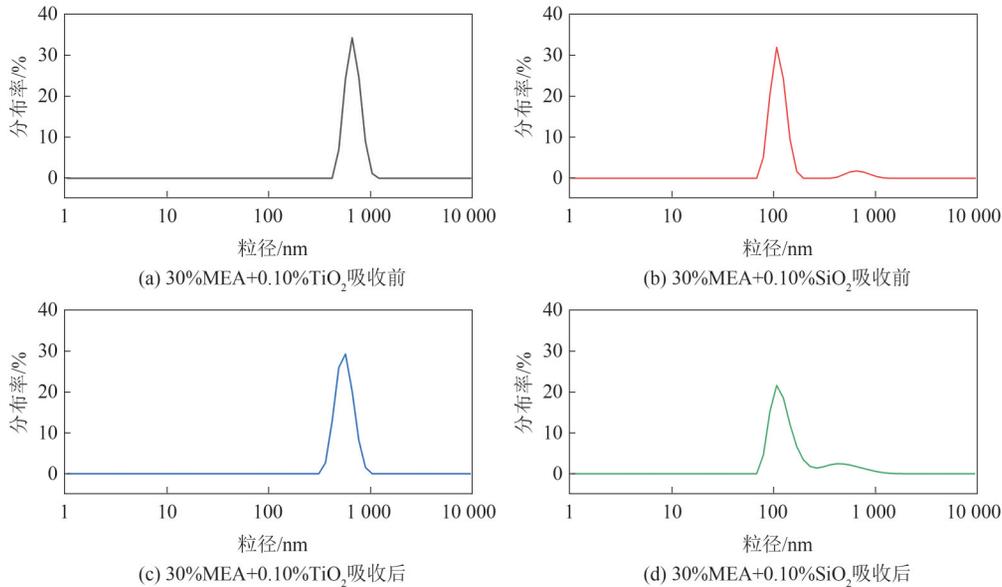


图 12 纳米流体吸收剂吸收前后粒径分布

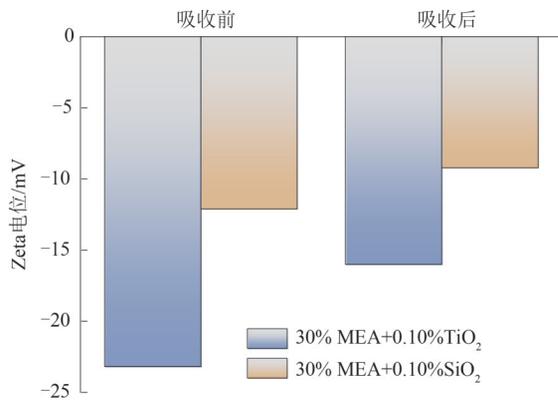


图 13 纳米流体吸收剂吸收前后 Zeta 电位变化

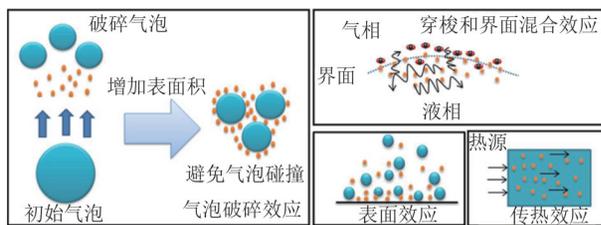


图 14 纳米颗粒强化机制<sup>[21]</sup>

### 3 结论

(1) 不同质量分数纳米颗粒对CO<sub>2</sub>吸收和解吸性能的强化效果不同，存在最佳值。质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的最佳吸收增强因子可以达到1.095；质量分数为0.15%的SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的最佳吸收增强因子可以达到1.085；相较质量分数为30%的MEA，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和质量分数为0.10%的SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的热

损耗可以分别降低7.1%和7.0%，解吸容量分别提升7.69%和7.53%。

(2) TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对质量分数为30%的AMP和MDEA溶液的吸收速率和解吸速率都有增强作用，且作用效果TiO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>。尤其是在解吸过程中，纳米颗粒的添加提高了AMP和MDEA溶液解吸速率的峰值，并减少了达到解吸速率峰值的时间，提高了解吸的效率。

(3) 在吸收前后，质量分数为0.10%的TiO<sub>2</sub>-MEA和SiO<sub>2</sub>-MEA吸收剂的粒径分布基本保持不变，且Zeta电位变化较小，纳米流体吸收剂稳定性较好。

### 参考文献

- [1] 郑洁, 柳存根, 林忠钦. 绿色船舶低碳发展趋势与应对策略[J]. 中国工程科学, 2020, 22 (6): 94-102.
- [2] FERNANDEZ J R, GARCIA S, SANZ-PEREZ E S. CO<sub>2</sub> capture and utilization editorial [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59 (15): 6767-6772.
- [3] DAMARTZIS T, ASIMAKOPOULOU A, KOUTSONIKOLAS D, et al. Solvents for membrane-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture for potential application in the marine environment [J]. Applied Sciences, 2022, 12 (12): 121-126.
- [4] JIANG J Z, ZHANG S, FU X L, et al. Review of gas-liquid mass transfer enhancement by nanoparticles from macro to microscopic [J]. Heat and Mass Transfer,

- 2019, 55: 2061-2072.
- [5] 娄宝辉, 吴贤豪, 张驰, 等. 纳米流体用于二氧化碳吸收分离研究进展 [J]. 化工进展, 2023, 42 (7): 3802-3815.
- [6] 叶航, 刘琦, 彭勃, 等. 纳米颗粒强化胺法吸收CO<sub>2</sub>研究进展 [J]. 热力发电, 2021, 50 (1): 74-81.
- [7] HAGHTALAB A, MOHAMMADI M, FAKHROUEIAN Z, et al. Absorption and solubility measurement of CO<sub>2</sub> in water-based ZnO and SiO<sub>2</sub> nanofluids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 392: 33-42.
- [8] NABIPOUR M, KESHAVARZ P, RAEISSI S. Experimental investigation on CO<sub>2</sub> absorption in Sulfinol-M based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MWCNT nanofluids [J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 73: 1-10.
- [9] KIM W G, KANG H U, JUNG K M, et al. Synthesis of silica nanofluid and application to CO<sub>2</sub> absorption [J]. Separation Science and Technology, 2008, 43 (11): 3036-3055.
- [10] JIANG J, ZHAO B, ZHUO Y, et al. Experimental study of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MEA and MDEA solutions enhanced by nanoparticles [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 29: 135-141.
- [11] TAHERI M, MOHEBBI A, HASHEMIPOUR H, et al. Simultaneous absorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub> gas mixture using amine-based nanofluids in a wetted wall column [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 28: 410-417.
- [12] KOMATI S, SURESH A K. CO<sub>2</sub> absorption into amine solutions: a novel strategy for intensification based on the addition of ferrofluids [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008, 83 (8): 1094-1100.
- [13] WANG T, YU W, FANG M, et al. Wetted-wall column study on CO<sub>2</sub> absorption kinetics enhancement by additive of nanoparticles [J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2015, 5 (5): 682-694.
- [14] ELHAMBAKHSH A, KESHAVARZ P. Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles [J]. Energy & Fuels, 2020, 34: 7198-7208.
- [15] PASHAEI H, GHAEMIA, NASIRIM, et al. Experimental investigation of the effect of nano heavy metal oxide particles in Piperazine solution on CO<sub>2</sub> absorption using a stirrer bubble column [J]. Energy & Fuels, 2018, 32: 2037-2052.
- [16] GOLKHARA, KESHAVARZ P, MOWLAD. Investigation of CO<sub>2</sub> removal by silica and CNT nanofluids in microporous hollow fiber membrane contactors [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433: 17-24.
- [17] ZHANG Y, ZHAO B, ZHUO Y Q, et al. The use of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to enhance CO<sub>2</sub> absorption [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 50: 49-56.
- [18] LU S M, XING M, SUN Y, et al. Experimental and theoretical studies of CO<sub>2</sub> absorption enhancement by nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon nanotube particles [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21: 983-990.
- [19] AWOYOMI A, PATCHIGOLLA K, ANTHONY E J. Process and economic evaluation of an onboard capture system for LNG-fueled CO<sub>2</sub> carriers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 6951-6960.
- [20] YUAN B B, ZHAN G X, XING L, et al. Boosting CO<sub>2</sub> absorption and desorption of biphasic solvent by nanoparticles for efficient carbon dioxide capture [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 108-125.
- [21] WANG T, YU W, LIU F, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> absorption and desorption by monoethanolamine (MEA)-based nanoparticle suspensions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 7830-7838.