

DOI:10.19666/j.rlfd.202605011

二氧化碳载荷对烟气脱碳胺液离子 交换净化的影响探讨

赖信可, 庄烨, 赵亚飞, 林志福
(福建龙净环保股份有限公司, 福建 龙岩 364000)

[摘要] 【目的】针对烟气脱碳胺液离子交换净化过程中, 贫胺液 CO_2 载荷导致热稳定性盐 (HSS) 净化效果差、胺损失高的现象, 探究 CO_2 载荷对 HSS 去除、胺损失的影响机制, 为离子交换法胺液净化工艺优化提供理论与试验支撑。【方法】以模拟带 CO_2 载荷的含 HSS 的贫胺液为研究对象, 开展静态与动态离子交换试验探究 CO_2 载荷对净化过程的影响, 并结合物料衡算解析胺迁移规律与损失机制; 构建数学模型量化胺损失量与 HSS 去除量的关系, 对比不同优化工艺的降损效果。【结果】静态离子交换试验表明, CO_2 载荷升高会显著降低树脂对 HSS 的去除效果; 动态离子交换试验表明, 树脂对 CO_2 载荷阴离子与 HSS 阴离子无显著吸附选择性; 胺液净化后, HSS 质量分数从 5% 降至 1.4% 的同时产生 2.90% 质量分数的胺损失, 其中 96.72% 来自氨基甲酸根的吸附损失; 构建模型量化分析胺损失与 HSS 去除量的关系并绘制成图, 可实现工艺横向比较和预测趋势目的; 提出前置加碱转化、二次解吸及内循环 3 种优化工艺并与传统工艺通过模型进行比较, 结果显示三种优化工艺对比传统工艺均能实现降损。【结论】烟气脱碳胺液中的高 CO_2 载荷是制约离子交换法对其净化的核心因素, CO_2 载荷阴离子与 HSS 阴离子的竞争吸附会降低净化效率, 树脂对 CO_2 载荷阴离子中氨基甲酸根的吸附导致胺损失。

[关键词] 碳捕集; 化学吸收; 离子交换; 热稳定盐; CO_2 载荷; 胺损失

[引用本文格式] (本段作者勿动) 作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码.

Discussion on the effect of carbon oxide loading on ion exchange purification of flue gas decarbonization amine solution

Lai Xinke, Zhuang Ye, Zhao Yafei, Lin Zhifu
(Fujian Longking Co., Ltd., Longyan 364000, China)

Abstract: [Objective] Aiming at the phenomena of poor purification efficiency of Heat-Stable Salts (HSS) and high amine loss caused by CO_2 loading in lean amine solutions during the ion exchange purification process of flue gas decarbonization amine liquid, this study investigates the influence mechanism of CO_2 loading on HSS removal and amine loss. The primary goal is to provide comprehensive theoretical and experimental support for the optimization of the amine liquid purification process using the ion exchange method. [Methods] Taking the simulated amine solution containing heat-stable salts (HSS) and specific CO_2 loadings as the research object, both static and dynamic ion exchange experiments were conducted to thoroughly explore the specific impacts of CO_2 loading on the purification process. In conjunction with comprehensive mass balance calculations, the migration patterns of amine species and the underlying loss mechanisms behind them were systematically analyzed. Furthermore, a mathematical model was constructed to precisely quantify the relationship between the amount of amine loss and the amount of HSS removal. This model was subsequently utilized to compare the loss-reduction performance

收稿日期: 2026-05-07 修回日期: 2026-06-06 接受日期: 2026-06-11 网络首发日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 福建龙净环保股份有限公司科技基金项目 (202202)

Supported by: Science and Technology Fund of Fujian Longking Co., Ltd. (202202)

第一作者简介: 赖信可 (1990), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为二氧化碳捕集技术及材料开发, laixinke@longking.com.cn.

通信作者简介: 庄烨 (1969), 男, 高工, 研究方向为二氧化碳捕集技术及材料开发, zhuangye@longking.com.cn.

brought by various optimized processes under different operational conditions. [Results] Static ion exchange experiments indicated that an increase in CO₂ loading significantly reduces the effectiveness of the resin in removing HSS from the solution. Dynamic ion exchange experiments further revealed that the resin exhibits no significant adsorption selectivity between CO₂-loaded anions and HSS anions, leading to competitive adsorption. Following the amine liquid purification process, while the HSS mass fraction was successfully reduced from 5% to 1.4%, a concurrent amine loss of 2.90% by mass fraction was generated. Detailed analysis showed that 96.72% of this total loss originated from the adsorption loss of carbamate species onto the resin. The constructed model for quantifying the relationship between amine loss and HSS removal was plotted into analytical charts, enabling the objectives of horizontal process comparison and trend prediction. Three optimization processes—namely pre-alkalization transformation, secondary desorption, and internal circulation—were proposed and compared with the traditional process through model simulation, and the results demonstrated that all three optimized processes could achieve loss reduction compared to the traditional process. [Conclusion] High CO₂ loading in flue gas decarbonization amine liquid is the core factor restricting the effectiveness of the ion exchange purification method. The competitive adsorption between CO₂ loading anions and HSS anions inevitably reduces purification efficiency. Crucially, the adsorption of carbamate from the CO₂ loading anions onto the resin is the direct cause of significant amine loss. These findings underscore the necessity of managing CO₂ levels prior to ion exchange to ensure process sustainability.

Key words: carbon capture; chemical absorption; ion exchange; heat stable salt; CO₂ loading; amine loss

在国家提出碳达峰和碳中和的“双碳”目标背景下, CO₂ 捕集利用与封存 (CCUS) 是我国控制化石能源碳排放、实现绿色低碳转型的关键途径^[1-3]。在众多碳捕集方法中, 化学吸收法凭借烟气适应性广、捕集效率高、技术成熟等优势, 成为当前烟气 CO₂ 捕集工程应用的主流技术。有机胺吸收剂是化学吸收法的核心, 其性能直接决定了碳捕集系统的运行效率与经济性。

但烟气中除 CO₂ 外, 还存在 SO_x、NO_x、H₂S 等酸性气体, 在系统长期循环运行过程中, 有机胺吸收剂与这些酸性气体或自身氧化产物 (如甲酸、乙酸等) 发生不可逆化学反应生成热稳定性盐类 (heat stable salt, HSS)。HSS 结构稳定, 无法被热解吸, 会在系统中持续累积, 继而引发一系列问题: 束缚胺分子, 导致胺液 CO₂ 吸收容量持续衰减, 加剧胺液发泡倾向, 增加吸收塔液泛风险与胺液逃逸损失, 显著提升胺液腐蚀性, 造成设备腐蚀, 严重时甚至引发非计划停机^[4-6]。

针对胺液中 HSS 问题, 目前已开发多种净化方法, 包括蒸馏法^[7]、电渗析法^[8]、吸附法^[9]、离子交换法^[10]等。其中, 离子交换法是目前胺液净化的主流技术, 通过阴离子交换树脂将 HSS 中的阴离子与树脂中的氢氧根离子进行交换, 从而使束缚胺阳离子的“束缚”解除, 恢复为自由胺, 实现净化目的。在天然气脱硫、合成氨脱碳、焦化干气/液化气脱硫所使用胺液的净化中有大量应用, 但在烟气碳捕集有机胺吸收剂净化领域, 离子交换法多见于实验室/中试阶段的研究报道^[11-12], 鲜见成功投运的工程项

目。挪威蒙斯塔德技术中心 (TCM)^[12-15], 美国能源部国家碳捕集中心 (NCCC)^[16-17], 加拿大 SaskPower 碳捕集测试装置以及中国国能锦界能源有限责任公司^[18-20]等世界范围内标志性的 CCUS 碳捕集示范项目, 或曾经试验过, 或选择其它净化方式, 目前均未采用离子交换法。

Wang^[21]、Handagama^[22]、ElMoudir^[23]等人的研究均提到, 胺液净化方法的处理对象是解吸后的贫胺液, 比较烟气脱碳与其它脱碳脱硫项目, 前者贫胺液 CO₂ 载荷通常可达 20 mL/mL, 是后者的 10-20 倍, 这可能是造成离子交换法在烟气脱碳胺液净化中净化效果不理想的原因。贫胺液中的 CO₂ 载荷 (包括碳酸根/碳酸氢根和氨基甲酸根等阴离子) 与 HSS 阴离子竞争阴离子交换树脂的活性吸附位点降低 HSS 脱除效率。此外, Plantz^[16]等人在通过离子交换法净化烟气碳捕集过程中使用的哌嗪 (PZ) 时发现, 氨基甲酸根是由 PZ 与 CO₂ 发生专属亲核加成反应的特征产物, 其被树脂吸附导致 PZ 损失。Moser^[13]等人的研究则发现在应用阴离子交换树脂后, 复配胺中的胺比例发生变化。但目前关于 CO₂ 载荷对离子交换净化过程的影响仅限于理论推理, CO₂ 载荷对 HSS 去除率及胺损失的量化关系仍缺乏独立试验验证与机理解析。

基于上述问题, 本文以模拟有机胺化学吸收碳捕集系统的含变质胺液 (含 HSS 的贫胺液) 为研究对象, 开展静态与动态离子交换试验, 探究离子交换净化过程中贫胺液 CO₂ 载荷对 HSS 去除、胺损失的影响, 揭示 CO₂ 载荷引发胺损失的核心机制。

提出优化措施并通过计算模型予以分析，以期为含 HSS 贫胺液的离子交换净化工艺设计提供新思路。

1 试验部分

1.1 试验材料与装置

1.1.1 模拟含 HSS 贫胺液

为更直观地量化分析，避免真实变质胺液中杂质组分干扰，使用模拟含 HSS 贫胺液为研究对象，模拟胺液中 HSS 的配比参考浙江省某发电厂碳捕集示范工程项目后进行简化。

本研究中的有机胺选择含伯/仲胺的复配胺体系，参考有长期工业应用案例的欧盟“凯撒一号”（CESAR-1）吸收剂^[13-14]进行配制：模拟胺液中有有机胺质量分数为 30%，含 20% AMP（空间位阻胺）和 10% PZ（仲胺）。

HSS 阴离子则选取硝酸根（NO₃⁻）、硫酸根（SO₄²⁻）、乙酸根（CH₃COO⁻）和草酸根（C₂O₄²⁻），分别代表一/二价无机酸阴离子和一/二价有机酸阴离子。HSS 阴离子质量分数设置 1%和 5%两个梯度，前者表示实际碳捕集工程常态胺液中 HSS 浓度，后者表示变质胺液中 HSS 浓度。

CO₂ 载荷通过向胺液中通入不同体积的纯 CO₂ 气体调节，配制 3 个 CO₂ 载荷梯度，分别对应化学吸收法碳捕集过程中胺液的 3 种工况：新鲜胺液、解吸后贫胺液和吸收后富胺液。

综上，模拟含 HSS 贫胺液的组成及浓度如表 1 所示。编号 1、2、3 胺液用于静态离子交换试验，编号 4 胺液用于动态离子交换实验。其中，1 号样品模拟新鲜胺液、2 和 4 号样品模拟贫胺液，3 号样品模拟富胺液。

表 1 模拟胺液的成分及含量
Tab.1 Composition and content of simulated amine solvent

编号	CO ₂ 载荷/(mL·mL ⁻¹)	NO ₃ /	SO ₄ ²⁻ /	CH ₃ COO/ (mg·L ⁻¹)	C ₂ O ₄ ²⁻ /	AMP/ %	PZ/
1	0	2 000	4 000	2 000	2 000	20	10
2	19	2 000	4 000	2 000	2 000	20	10
3	73	2 000	4 000	2 000	2 000	20	10
4	22	10 000	20 000	10 000	10 000	20	10

1.1.2 阴离子交换树脂

从江苏某公司采购商业阴离子交换树脂，型号及主要参数如下表 2 所示。本研究不涉及阳离子交换树脂，为简化表述，下文中用“树脂”统一指代阴离子交换树脂。

表 2 阴离子交换树脂型号及参数
Tab.2 Model and parameters of the anion exchange resin

型号	D201
树脂特性	强碱性、I 型、苯乙烯系、氢氧型、大孔型
外观	黄色球状颗粒
结构	多孔、含微/大孔
分子间隙/nm	>1 000
离子交换速度	快（孔道迁移）
含水率/%	50~60
体积全交换容量/(mmol·mL ⁻¹)	≥1.2

注：树脂预处理按《离子交换树脂预处理方法》（GB/T 5476—2013）^[24]进行。

1.1.3 单柱连续离子交换试验装置

搭建自动化单柱动态离子交换试验装置（如图 1 所示），由 PLC 控制箱、蠕动泵、电磁阀、储液罐、树脂柱（置于恒温箱内）、恒温箱及储液罐等组成。

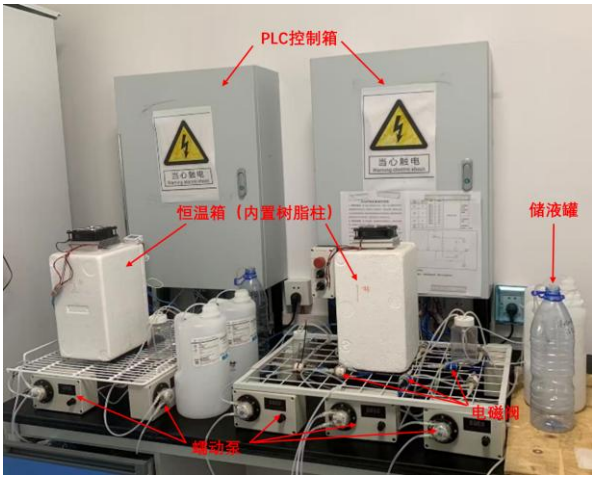


图 1 离子交换试验装置
Fig.1 Ion exchange experimental setup

该装置工艺流程图见图 2，工艺流程可分为 4 个阶段：1）胺液净化，胺液进入树脂柱进行离子交换；2）水洗胺，去离子水进入树脂柱清洗残留胺液；3）树脂再生，再生液进入树脂柱再生树脂；4）水洗碱，去离子水进入树脂柱清洗残留碱。运行过程中，净化后胺液和水洗胺尾液净化回收液罐，再生后碱液和水洗碱尾液进入外排液罐。

CO₂ 发生量测定装置搭建, 如图 3 所示。

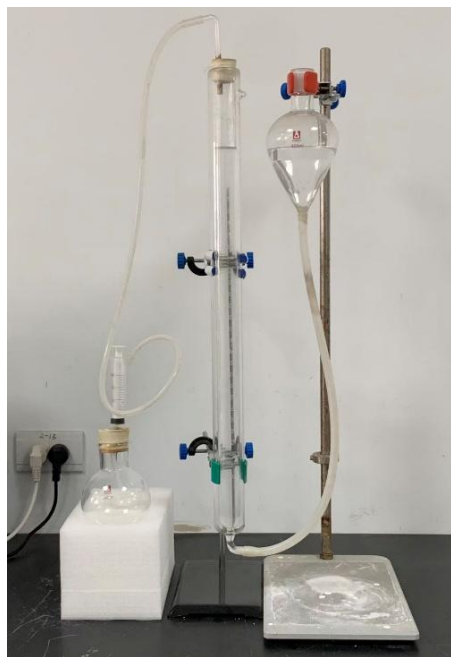


图 3 CO₂ 发生量测定装置
Fig.3 CO₂ production measuring device

1) 绘制 CO₂ 载荷-非束缚胺浓度曲线

按照设计胺配方分别配制总胺浓度为 5%、10%、15%、20%、30% 等 5 个浓度的胺液并按 1) 流程测定其饱和 CO₂ 载荷, 将 CO₂ 载荷与非束缚胺浓度的曲线绘制成图 4。

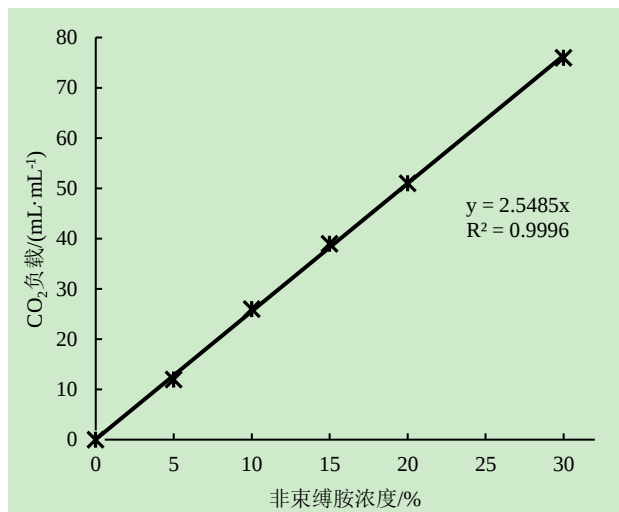


图 4 CO₂ 载荷-非束缚胺浓度曲线
Fig.4 CO₂ loading-unbound amine concentration curve

2) 饱和 CO₂ 载荷测定

测定流程: 1) 向待测胺液中持续 CO₂ 直至胺液吸收饱和; 2) 使用移液枪量取 V₀ 体积的待测胺液加入圆底烧瓶, 量气瓶液位示数稳定后将水位瓶与量气瓶中的液面进行调平, 记下水位刻度 V₁; 3) 使用

橡胶塞上的注射器向圆底烧瓶内注入 V₂ 体积的稀硫酸进行解吸, 待量气瓶液位示数稳定后调整水位瓶高度与量气瓶液面持平, 记下水位刻度 V₃, 同时记录下室温 T, 每个样品测 3 次取平均值。

根据上述测定流程, 待测样品中 CO₂ 物质的量浓度为 C_{CO₂}, mol/L:

$$C_{CO_2} = \frac{(V_3 - V_1 - V_2)}{V_m' V_0} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

式中: V₀ 为待测样品体积; V_m 为气体摩尔体积, 标准状态 (0 °C, 101 kPa) 下为 22.4 L/mol; T₀ 为标准状态下的温度, 273.15 K。

3) CO₂ 载荷测定

取消“a、向待测胺液中持续 CO₂ 直至胺液吸收饱和”步骤, 其余测定流程同饱和 CO₂ 载荷测定。

1.3.2 HSS 阴离子浓度

HSS 阴离子浓度检测采用离子色谱 (IC) 法, 使用赛默飞 ICS 5000+ 型离子色谱仪。

待测样品经稀释、振荡、超声分散、固相萃取后进样检测; 使用淋洗液发生器, KOH 为淋洗液 (等度洗脱: 浓度为 30 mmol/L), 使用阴离子抑制器, 泵流速为 1.00 mL/min; 检测结果采用单标外标法二次拟合标准曲线完成定量。

1.3.3 CO₂ 载荷衍生阴离子浓度

由于 CO₂ 被有机胺吸收后在胺液中主要以碳酸根 (CO₃²⁻)、碳酸氢根 (HCO₃⁻) 和氨基甲酸根 (RNHCOO⁻) 3 种阴离子形式存在且每个 CO₂ 分子不论转化为哪种阴离子, 其碳原子与阴离子的比例关系是确定的。因此, 无论阴离子形态如何分配, CO₂ 衍生阴离子的总摩尔浓度, 在数值上就等于溶解的 CO₂ 摩尔浓度, CO₂ 摩尔浓度等于 CO₂ 载荷即:

$$C_{anions} = C_{CO_2} = \frac{L_{CO_2}}{V_m} \quad (2)$$

式中: C_{anions} 和 C_{CO₂} 分别为 CO₂ 衍生出阴离子的总摩尔浓度和 CO₂ 摩尔浓度, mol/L; L_{CO₂} 为胺液中的 CO₂ 载荷, mL/mL; V_m 为实验室环境下的 CO₂ 摩尔体积, 根据理想气体状态方程 (PV = nRT), 可以推导出任意压力和温度下的摩尔体积计算公式:

$$V_m = \frac{R' T_m}{P_m} \quad (3)$$

式中: R 为理想气体常数, R = 8.314 kPa·L/(mol·K); T_m 和 P_m 为 CO₂ 载荷测试环境下的温度和气压, 其中, T_m = 25 °C (即 298.15 K), P_m = 101.325 kPa; 已知标

况下 CO_2 的摩尔体积为 22.414 L/mol ，则可计算出 V_m 得：

$$V_m = 8.314' \frac{25' 273.15}{101.325} = 24.47 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 V_m 代入式(2)得：

$$C_{\text{anions}} = \frac{L_{\text{CO}_2}}{V_m} = \frac{L_{\text{CO}_2}}{24.47} \quad (4)$$

根据式(4)，通过测试得到的 CO_2 载荷可计算出其衍生阴离子的总摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 静态离子交换试验

静态离子交换试验结果见图 5。由图 5 可知，当胺液中无 CO_2 载荷时，树脂对 4 种 HSS 阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 的去除率均在 60% 以上，遵循价态主导规律：二价阴离子 (SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 电荷密度更高，树脂对其吸附选择性高于一价阴离子 (NO_3^- 、 CH_3COO^-)。其中， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 去除率最高 (67.7%)， CH_3COO^- 去除率最低 (60.3%)，树脂对 4 种 HSS 阴离子去除效果差异不大。

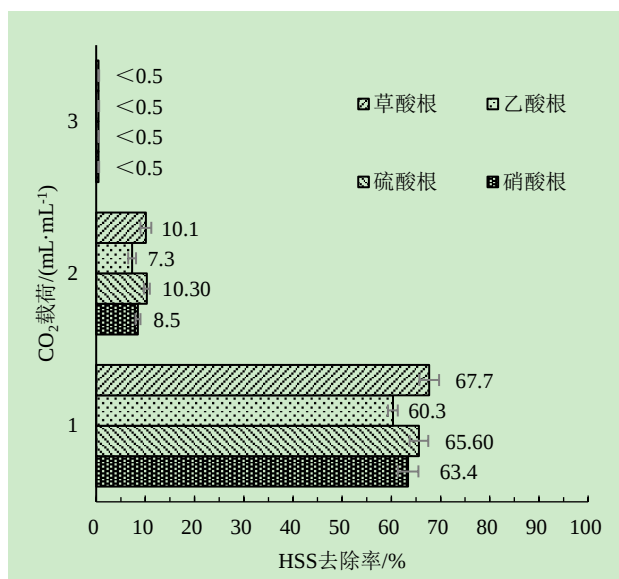


图 5 树脂对不同 CO_2 载荷胺液中 HSS 阴离子的去除率
Fig.5 Removal efficiencies of HSS anions by resin in amine solvent with different CO_2 loadings

随着 CO_2 载荷升高，树脂对 HSS 去除率呈极显著下降趋势，当 CO_2 载荷升至 19 mL/mL 时，4 种 HSS 阴离子去除率降至 7.3%~10.3%；当胺液中的 CO_2 载荷达 73 mL/mL 时，所有 HSS 阴离子去除率均趋近 0，树脂净化能力基本完全丧失。在静态离子交换试验中，胺液中的 CO_2 载荷量与树脂对 HSS 的

净化效率呈强负相关。 CO_2 载荷对 HSS 去除的抑制源于胺液 CO_2 载荷主要以碳酸根 (CO_3^{2-})、碳酸氢根 (HCO_3^-) 和氨基甲酸根 (RNHCOO^-) 等阴离子形式存在，与 HSS 阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 形成竞争吸附。阴离子吸附亲和力取决于电荷数、水合自由能 ΔG_{hyd} 及空间位阻（受离子构型及离子半径的共同影响）的综合作用（见表 4）。

表 4 阴离子参数表
Tab.4 Experimental parameters of ion exchange

阴离子	构型	电荷数	$\Delta G_{\text{hyd}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	离子半径/ $\text{\AA}$
SO_4^{2-} [27-28]	Tetrahedral	2	-1 083	—
NO_3^- [27]	Trigonal planar	1	-306	1.99
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [29]	Pseudo-planar	2	—	—
CO_3^{2-} [30]	Trigonal planar	2	-1 315	—
HCO_3^- [30]	Non-symmetric planar	1	-335	—
RNHCOO^- [29]	Distorted planar	1	—	—

注：表中数据来源于纯水溶液体系，胺液中各阴离子以质子化胺离子对形式存在，吸附亲和性排序可能有所差异。

由表 4 中看出，在 CO_2 载荷衍生阴离子中，由于胺液 pH 在 11 左右，因此碳酸根主要以 CO_3^{2-} 的形式存在， HCO_3^- 占比低。 CO_3^{2-} 电荷数高，有利于提高吸附亲和性，但 Trigonal planar 构型和极高的 ΔG_{hyd} 使其 CO_3^{2-} 在与 HSS 阴离子的竞争中并不占优。而 R-NHCOO⁻ 的电荷数为 1 且具有空间位阻效应高的 Distorted planar 构型，其吸附亲和力较 CO_3^{2-} 更低。由此可知， CO_2 载荷衍生阴离子能够与 HSS 形成竞争吸附并非得益于其自身性质，而在于其在胺液中浓度远高于其它 HSS 阴离子。需指出的是，表 4 数据来自盐溶液体系，胺液中阴离子以质子化胺离子对形式存在，因此实际吸附亲和性可能与上述分析存在差异。

2.2 动态离子交换试验

2.2.1 胺液净化过程中 HSS 和 CO_2 载荷变化

测定净化前后胺液中各阴离子浓度，包括 HSS 阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 和 CO_2 载荷，结果如图 6 所示。

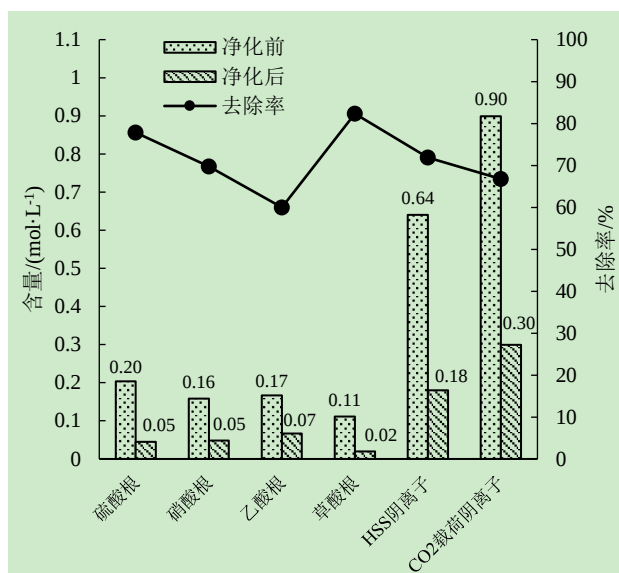


图 6 胺液净化前后的阴离子去除量

Fig.6 Anion removal in amine solvent before and after purification

净化前,胺液中 5% HSS 和 22 mL/mL CO₂ 载荷衍生的阴离子含量分别为 0.640 mol/L 和 0.899 mol/L。净化后,胺液中总 HSS 阴离子含量从 0.640 mol/L 降 0.180 mol/L,去除率为 71.88%,胺液中 CO₂ 载荷衍生的阴离子含量从 0.899 mol/L 降至 0.299 mol/L,去除率为 66.74%。可以看出,树脂对 CO₂ 载荷衍生阴离子与 HSS 阴离子的去除率接近,表明树脂对二者的吸附选择性相近。

进一步分析树脂对 4 种 HSS 阴离子的去除效果,胺液中 SO₄²⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻ 和 C₂O₄²⁻ 的去除率分别为 77.84%、69.75%、59.99% 和 82.34%。可以看出,树脂对二价阴离子 (SO₄²⁻ 和 C₂O₄²⁻) 去除率高于一价阴离子 (NO₃⁻ 和 CH₃COO⁻),符合树脂“电荷数高、吸附亲和力强”的规律,但树脂对 4 种 HSS 阴离子去除率同样无数量级差异。

2.2.2 净化过程中胺损失机制分析

胺液净化过程中的胺损失是净化工艺是否具有经济性的关键因素。对净化前的贫胺液,净化后的回收液及外排液中的束缚胺、非束缚胺含量进行测定和物料衡算,绘制出净化过程胺平衡图,如图 7 所示。

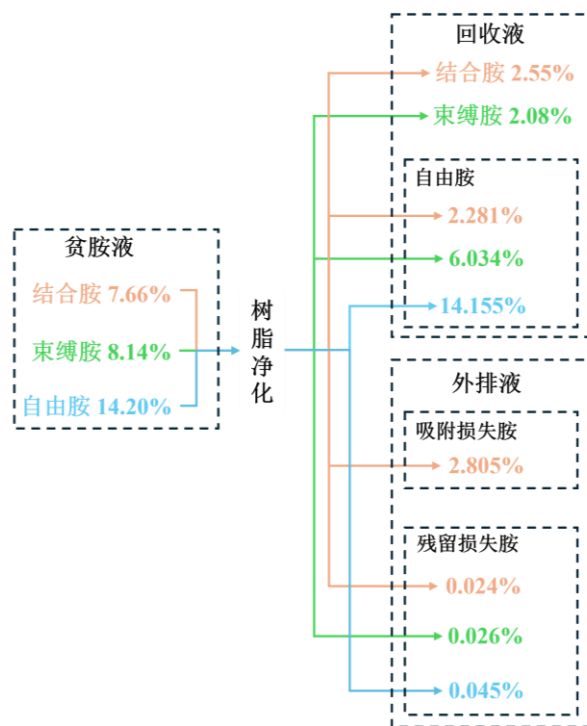


图 7 胺液净化过程胺平衡图

Fig.7 Amine balance for amine solvent purification

净化前贫胺液中总胺质量分数为 30%,其中束缚胺为 8.14%,非束缚胺为 21.86%。经离子交换净化后,回收液和外排液中的胺质量分数分别为 27.1% 和 2.9%,其中,回收液中仍存在部分束缚胺,具有 CO₂ 吸收活性的非束缚胺质量分数提升至 25.02%。胺液净化恢复了 3.16% 非束缚胺的同时产生 2.90% 胺损失,工艺经济性差。

分析束缚胺和非束缚胺的迁移,进一步解析胺损失机制:

1) 束缚胺

初始束缚胺质量分数为 8.14%,根据其在树脂净化过程中是否参与离子交换,可分为 3 条迁移路径:未参与离子交换仅发生物理相态迁移,包括进入回收液的束缚胺(质量分数为 2.08%,占初始束缚胺的 25.55%)及被树脂物理截留最终进入外排液中的微量束缚胺(质量分数为 0.026%,占初始束缚胺的 0.32%),两者共占初始束缚胺的 25.87%;参与离子交换为束缚胺迁移的主要组成,HSS 阴离子被 OH⁻ 交换,束缚胺中阳离子(即质子化有机胺阳离子)恢复为自由胺进入回收液(质量分数为 6.034%,占初始束缚胺的 74.13%)。

2) 非束缚胺

(1) 结合胺

初始结合胺质量分数为 7.66%,根据其在树脂净化过程中是否参与离子交换,可分为 4 条迁移路

径, 未参与和参与离子交换的各 2 条: 未参与离子交换仅发生物理相态迁移, 包括进入回收液的结合胺(质量分数为 2.55%, 占初始结合胺的 33.29%)及被树脂物理截留最终进入外排液的微量结合胺(质量分数为 0.024%, 占初始结合胺的 0.31%), 两者共占初始结合胺的 33.6%; 参与离子交换为结合胺迁移的主要组成部分, 经阴离子交换后, 结合胺中阳离子(即质子化有机胺阳离子)恢复为自由胺进入回收液(质量分数为 2.281%, 占初始结合胺的 29.78%); 当结合胺中阴离子为氨基甲酸根时, 经离子交换后氨基甲酸根进入树脂, 随再生和水洗碱过程进入外排液, 这部分胺为吸附损失胺(质量分数为 2.775%, 占初始结合胺的 36.22%), 占总胺损失的 96.72%, 为胺损失主要来源。

此外, LC-MS 测试结果显示: 回收液中 AMP 和 PZ 浓度分别为 38.20 mg/L 和 17.61 mg/L, 质量比为 2.16, 与净化前 AMP/PZ 质量比为 2 相比显著升高。推测是由于 AMP 吸收 CO_2 后产生的氨基甲酸根快速水解成 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ [11], 因此 CO_2 载荷衍生阴离子中的氨基甲酸根均来自于 PZ[16], 由于氨基甲酸根被树脂吸附最终进入外排液中, 导致净化后胺液中 PZ 占比下降, AMP/PZ 比例升高[13]。

(2) 自由胺

初始自由胺质量分数为 14.20%, 自由胺不参与离子交换, 因此其迁移路径仅包括进入回收液的自由胺(质量分数为 14.155%, 占初始自由胺的 99.68%)及被树脂物理截留最终进入外排液中的微量自由胺(质量分数为 0.045%, 占初始束缚胺的 0.32%)。

2.2.3 胺损失与 HSS 去除的相关性分析

动态离子交换试验获得单一工况的完整数据集, 基于该数据集可构建动态离子交换过程中胺损失量与 HSS 去除量的关系曲线。进一步地, 在不影响该工况核心参数(树脂量、胺液量、树脂工作容量等)的前提下, 通过改变一部分参数模拟不同工艺条件下胺损失量与 HSS 去除量的关系曲线, 从数学层面分析工艺条件对二者相关性的影响。

为便于理解, 以本研究中的动态离子交换试验为例展示模型构建过程。

1) 计算所需参数

计算参数表见表 5。

表 5 计算参数表
Tab.5 Summary of input parameters

项目	取值	来源
吸收剂胺质量分数/%	30	工况
净化前 HSS 质量分数/%	5.00	工况
树脂用量/L	0.03	工况
胺液净化量/L	0.12	工况
新鲜胺液密度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1 033.7	实测
净化后 HSS 质量分数/%	1.4	计算
净化前 CO_2 衍生阴离子浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.899	计算
净化后 CO_2 衍生阴离子浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.299	计算
净化前 HSS 阴离子浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.640	计算
净化后 HSS 阴离子浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.180	计算
树脂工作容量/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ¹	0.849	计算
HSS 阴离子去除率/%	71.88	计算
CO_2 衍生阴离子去除率/%	66.74	计算
氨基甲酸根去除率/%	60	推测
氨基甲酸根在 CO_2 衍生阴离子中占比/% ²	54.3	计算
哌嗪(PZ) 相对分子质量/($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	86.14	查询
每轮净化残留损失胺质量分数/% ³	0.019	计算

注: 1. 经过 5 轮净化, 30 mL 树脂去除 1.061 mol/L 阴离子, 计算得树脂工作容量为 0.849 mol/L;

2. 吸附损失胺 2.805%(质量分数)均来自氨基甲酸根, 7.66%(质量分数)结合胺中的 66.74%被树脂吸附, 计算得氨基甲酸根占 CO_2 衍生阴离子的 54.9%;

3. 经过 5 轮净化后进入外排液中的残留损失胺为 0.095%, 计算得每轮净化残留损失胺为 0.019%。

2) 计算过程

以胺液中 HSS 质量分数为自变量, HSS 每降低 1%所对应的胺损失量为因变量, 建立二者间的函数关系。以 HSS 质量分数等于 5%时“瞬间”的计算为例, 说明计算过程。

(1) 树脂对 HSS 阴离子选择性 S_{HSS} 可按式(5)计算。

$$S_{\text{HSS}} = \frac{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}} + C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

式中: C_{HSS} 、 C_{CO_2} 和 η_{HSS} 、 η_{CO_2} 分别为 HSS 阴离子和 CO_2 衍生阴离子的摩尔浓度及树脂对二者的去除率, 由表 5 可知, C_{HSS} 、 C_{CO_2} 和 η_{HSS} 、 η_{CO_2} 分别为 0.640 mol/L、0.899 mol/L 和 71.88%、66.74%。

将上述数据代入式(5)计算得:

$$\begin{aligned} S_{\text{HSS}} &= \frac{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}} + C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}} \\ &= \frac{0.640 \times 71.88\%}{0.640 \times 71.88\% + 0.899 \times 66.74\%} = 0.434 \end{aligned}$$

(2) 树脂对氨基甲酸根选择性 S_{RNHCOO^-} 可按式(6)计算。

$$S_{\text{RNHCOO}^-} = \frac{C_{\text{RNHCOO}^-} \times \eta_{\text{RNHCOO}^-}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}} + C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}} \quad (6)$$

式中, C_{HSS} 、 η_{HSS} 、 C_{CO_2} 和 η_{CO_2} 的定义和取值同上, C_{RNHCOO^-} 、 η_{RNHCOO^-} 为氨基甲酸根的摩尔浓度和树脂对其的去除率, 由表 5 可知, η_{RNHCOO^-} 为 60%。

C_{RNHCOO^-} 则由式(7)计算得到:

$$C_{\text{RNHCOO}^-} = C_{\text{CO}_2} \times \omega_{\text{RNHCOO}^-} \quad (7)$$

式中, C_{CO_2} 的定义和取值同上; ω_{RNHCOO^-} 为氨基甲酸根在 CO_2 衍生阴离子中占比, 由表 5 可知, ω_{RNHCOO^-} 为 54.9%。将数据代入式(7)得:

$$\begin{aligned} C_{\text{RNHCOO}^-} &= C_{\text{CO}_2} \times \omega_{\text{RNHCOO}^-} \\ &= 0.899 \times 54.9\% = 0.494 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

将上述数据代入式(6)得:

$$\begin{aligned} S_{\text{RNHCOO}^-} &= \frac{C_{\text{RNHCOO}^-} \times \eta_{\text{RNHCOO}^-}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}} + C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}} \\ &= \frac{0.494 \times 60\%}{0.640 \times 71.88\% + 0.899 \times 66.74\%} = 0.280 \end{aligned}$$

(3) 每轮净化产生胺损失量(质量分数) W_{loss} 可由式(8)计算。

$$W_{\text{Loss}} = W_{\text{Adsorption loss}} + W_{\text{Rdesidual loss}} \quad (8)$$

式中, $W_{\text{Adsorption loss}}$ 和 $W_{\text{Rdesidual loss}}$ 为每轮净化产生的吸附损失胺量(质量分数)和残留损失胺量(质量分数)。其中, 由表 5 可知, $W_{\text{Rdesidual loss}}$ 为 0.019%, $W_{\text{Adsorption loss}}$ 由式(9)计算:

$$W_{\text{Adsorption loss}} = \frac{W_{\text{RNHCOO}^-}}{W_{\text{Aminesolvent}}} \quad (9)$$

式中: W_{RNHCOO^-} 为每轮氨基甲酸根被树脂吸附而损失的量; $W_{\text{Aminesolvent}}$ 为新鲜胺液的质量。 W_{RNHCOO^-} 和 $W_{\text{Aminesolvent}}$ 分别采用式(10)和式(11)计算。

$$W_{\text{RNHCOO}^-} = Q_{\text{Resin}} \times V_{\text{Resin}} \times S_{\text{RNHCOO}^-} \times M_{\text{PZ}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} W_{\text{Aminesolvent}} &= V_{\text{Aminesolvent}} \times \rho_{\text{Aminesolvent}} \\ &= 0.12 \times 1033.7 = 124.044 \text{ g} \end{aligned} \quad (11)$$

式(10)中, Q_{Resin} 、 V_{Resin} 为树脂的工作吸附容量和用量, M_{PZ} 为 PZ 的相对分子质量, 由表 5 可知, Q_{Resin} 、 V_{Resin} 和 M_{PZ} 分别为 0.849 mol/L、0.03 L 和 86.14 mol/L, S_{RNHCOO^-} 的定义和取值同上。代入上述数据计算得:

$$\begin{aligned} W_{\text{RNHCOO}^-} &= Q_{\text{Resin}} \times V_{\text{Resin}} \times S_{\text{RNHCOO}^-} \times M_{\text{PZ}} \\ &= 0.849 \times 0.03 \times 0.280 \times 86.14 = 0.614 \text{ g} \end{aligned}$$

式(11)中, $V_{\text{Aminesolvent}}$ 和 $\rho_{\text{Aminesolvent}}$ 为净化胺液的体积和密度(指新鲜胺液密度), 由表 5 可

知, $V_{\text{Aminesolvent}}$ 和 $\rho_{\text{Aminesolvent}}$ 分别为 0.12 L 和 1 033.7 g/L, 代入上述数据计算得:

$$\begin{aligned} W_{\text{Aminesolvent}} &= V_{\text{Aminesolvent}} \times \rho_{\text{Aminesolvent}} \\ &= 0.12 \times 1033.7 = 124.044 \text{ g} \end{aligned}$$

将式(10)和式(11)的计算结果代入式(9), 计算得:

$$\begin{aligned} W_{\text{Adsorption loss}} &= \frac{W_{\text{RNHCOO}^-}}{W_{\text{Aminesolvent}}} \\ &= \frac{0.614}{124.044} \times 100\% = 0.495\% \end{aligned}$$

将上述数据代入式(8), 计算得:

$$\begin{aligned} W_{\text{Loss}} &= W_{\text{Adsorption loss}} + W_{\text{Rdesidual loss}} \\ &= 0.495\% + 0.019\% = 0.514\% \end{aligned}$$

(4) 每去除 1% HSS 所需要的净化轮数 N 可按式(12)计算:

$$N = \frac{1\%}{\Delta W_{\text{HSS}}} \quad (12)$$

式中, ΔW_{HSS} 为每轮净化能够去除的 HSS 质量分数, 按式(13)计算:

$$\Delta W_{\text{HSS}} = \frac{Q_{\text{Resin}} \times V_{\text{Resin}}}{C_{\text{HSS}} \times V_{\text{Aminesolvent}}} \times W_{\text{HSS}} \times S_{\text{HSS}} \quad (13)$$

式(13)中, W_{HSS} 为 HSS 质量分数, 由表 5 可知, W_{HSS} 为 5%, Q_{Resin} 、 V_{Resin} 、 $V_{\text{Aminesolvent}}$ 、 C_{HSS} 、 S_{HSS} 的定义和取值同上。将数据代入式(13)计算得:

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{HSS}} &= \frac{Q_{\text{Resin}} \times V_{\text{Resin}}}{C_{\text{HSS}} \times V_{\text{Aminesolvent}}} \times W_{\text{HSS}} \times S_{\text{HSS}} \\ &= \frac{0.849 \times 0.03}{0.640 \times 0.12} \times 5\% \times 0.434 = 0.72\% \end{aligned}$$

将式(13)结果代入式(12)得:

$$N = \frac{1\%}{\Delta W_{\text{HSS}}} = \frac{1\%}{0.72\%} = 1.389 \text{ 轮}$$

(5) 去除 1% HSS 产生的胺损失量的“瞬时变化率” $R_{\text{loss}/1\% \text{HSS}}$ 可按式(14)计算:

$$R_{\text{Loss} / 1\% \text{HSS}} = \frac{W_{\text{HSS}} \times N}{1\%} \quad (14)$$

式中, W_{Loss} 和 N 的定义和取值同上, 代入数据计算得:

$$R_{\text{Loss} / 1\% \text{HSS}} = \frac{W_{\text{HSS}} \times N}{1\%}$$

$$= \frac{0.514\% \times 1.389}{1\%} = 0.714$$

该结果的物理含义是：当 HSS 质量分数 5% 时，胺损失量随 HSS 去除量变化的瞬时变化率为 0.714。该比值为无量纲数，为便于理解可写为 0.714（胺损失量）/（HSS 去除量）。

（6）由于内循环工艺中，胺液经过一轮净化后不回到碳捕集系统而是继续进入下一轮净化，胺液中 CO_2 衍生阴离子浓度与 HSS 阴离子浓度一样持续下降。因此需计算不同 HSS 质量分数所对应的 CO_2 衍生阴离子浓度。以计算 HSS 质量分数为 4% 时对应的 CO_2 衍生阴离子浓度 C'_{CO_2} 为例说明计算过程，其它 HSS 质量分数所对应的 CO_2 衍生阴离子浓度计算同理。

C'_{CO_2} 计算以 HSS 质量分数为 5% 时的数据集为基准，见式(15)：

$$C'_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2} - C_{\text{HSS}} \times \left(1 - \frac{W'_{\text{HSS}}}{W_{\text{HSS}}}\right) \times \frac{C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}}} \quad (15)$$

式中，已知 W'_{HSS} 为 4%， C_{CO_2} 、 C_{HSS} 、 W_{HSS} 、 C_{CO_2} 、 η_{CO_2} 、 C_{HSS} 、 η_{HSS} 定义及取值同上，代入数据计算得：

$$C'_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2} - C_{\text{HSS}} \times \left(1 - \frac{W'_{\text{HSS}}}{W_{\text{HSS}}}\right) \times \frac{C_{\text{CO}_2} \times \eta_{\text{CO}_2}}{C_{\text{HSS}} \times \eta_{\text{HSS}}}$$

$$= 0.899 - 0.640 \times \left(1 - \frac{4\%}{5\%}\right) \times \frac{0.899 \times 66.74\%}{0.640 \times 71.88\%}$$

$$= 0.732 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) 作图

使用 Microsoft Excel 将步骤 2) 中的计算过程编辑成计算表，计算 HSS 质量分数 5%、4.9%、4.8%...0.1%、0 时的 $R_{\text{Loss}/1\% \text{HSS}}$ ，并以 HSS 质量分数（HSS mass fraction）为横坐标，胺损失量随 HSS 去除量变化的瞬时变化率（ $R_{\text{Loss}/1\% \text{HSS}}$ ）为纵坐标绘制曲线图，如图 8 所示：

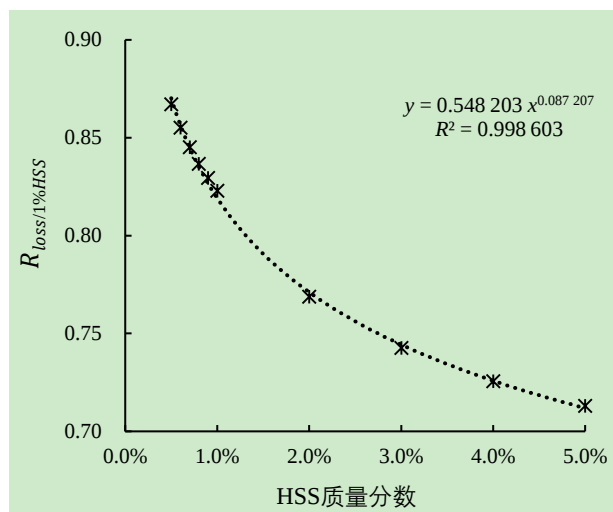


图 8 HSS 质量分数与胺损失量随 HSS 去除量变化的瞬时变化率的关系

Fig.8 Relationship between HSS mass fraction and $R_{\text{Loss}/1\% \text{HSS}}$

图 8 中每个数据点为不同 HSS 质量分数下，胺损失量对 HSS 去除量的瞬时变化率。对该曲线函数积分，可得到 HSS 累积去除量与胺损失总量的关系曲线。如图 8 所示，曲线的拟合函数表达式为 $y = 0.548203x^{-0.087207}$ ，使用 MathDF 积分计算器求得其原函数表达式：

$$y = 0.600578x^{0.912793}$$

根据该函数表达式绘制曲线，如图 9 所示。

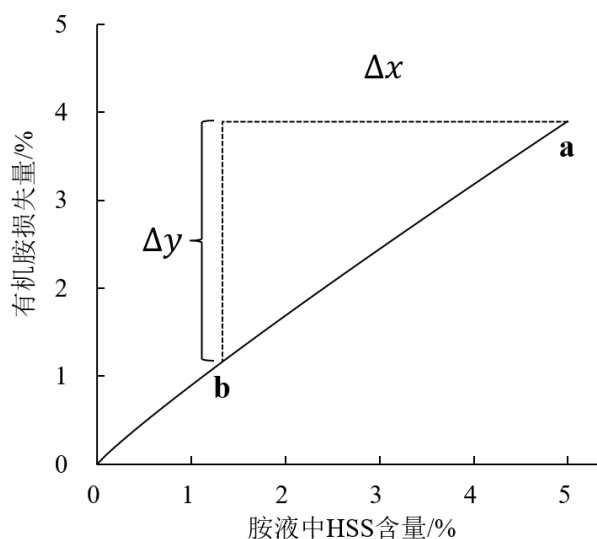


图 9 胺损失量-HSS 去除量曲线
Fig.9 Amine loss-HSS removal curves

图 9 曲线的物理含义是：胺液净化过程中，HSS 含量（ X ）由 a 降至 b 时，对应的有机胺损失量为 $Y(a)-Y(b)$ 。本试验中，胺液 HSS 含量由 5.0% 降至 1.4%，基于该曲线计算得到的理论胺损失量为 2.68%，与实测值 2.90% 吻合度良好。需注意，该模

型依托部分假设条件与简化算法建立,仅可用于相同工况下不同工艺的横向对比及变化趋势预判,不适用于实际工况的精准数值模拟。

此外,由于该曲线的函数表达式为幂函数且指数 <1 ,当 x 越接近0时,斜率 $\Delta y/\Delta x$ 越大,表明随着HSS净化终点值越低,去除单位HSS所带来的胺损失量越大。

2.3 离子交换法净化胺液工艺优化思路

由上述分析可知, CO_2 载荷衍生阴离子的氨基甲酸根是离子交换净化过程胺损失的核心来源。因此,降低净化前胺液中 CO_2 载荷或氨基甲酸根量,是控制胺损失的关键^[32,33],基于该认知提出3种工艺优化思路:

1) 二次解吸

净化前增设二次解吸单元,通过真空闪蒸(100℃、20 kPa绝压)降低胺液 CO_2 载荷^[22]。二次解吸温度应高于常规解吸温度、低于有机胺沸点。

2) 加碱转化

净化前增设加碱单元,根据PZ的初始质量分数计算,碱用量为46.4 g NaOH/kg 胺,使氨基甲酸根还原为自由胺,以本试验所用PZ为例,反应过程如下:

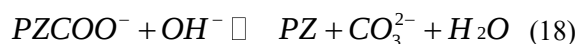
PZ吸收 CO_2 后产生 PZH^+ 和 PZCOO^- ,如式(16)所示:



通过向胺液中加 OH^- 使 PZH^+ 转化为PZ,如式(17)所示:



为了维持平衡,反应(见式(16))会向左移动, PZCOO^- 浓度下降,而游离PZ浓度增加,整个反应净效应如式(18)所示:



3) 内循环

传统胺液净化工艺中,HSS难以通过单次离子交换降至目标值,需循环多次净化,但胺液每次净化回到碳捕集系统后即会补充 CO_2 载荷,导致净化过程中HSS持续降低而, CO_2 载荷始终维持初始水平,导致总阴离子中 CO_2 载荷阴离子占比持续增加,加剧胺损失。

内循环工艺指胺液在净化工段内循环净化,待HSS浓度降至目标值后再返回碳捕集系统,可使 CO_2 载荷与HSS量同步降低,稳定体系阴离子占比,

规避问题,本研究中的动态离子交换试验即采用该方式。

应用本文2.2.3节的建模方法,在不改变该工况核心参数(如树脂量、胺液量、树脂工作容量等)前提下,通过调整部分参数模拟不同工艺条件,例如:通过去除净化前氨基甲酸根在 CO_2 衍生阴离子中占比(54.9%→0)并相应减少 CO_2 衍生阴离子浓度(0.899 mol/L→0.405 mol/L)模拟加碱转化工艺;降低净化前 CO_2 衍生阴离子30%的浓度(0.899 mol/L→0.762 9 mol/L)模拟二次解吸工艺;使 CO_2 衍生阴离子浓度恒定不随净化而降低即可模拟传统工艺。

将上述模拟不同工艺条件所修改的参数代入计算表计算,可得到传统工艺及三种改进工艺对应胺损失量-HSS去除量的函数表达式:

$$y = 2.290173x^{0.017560} \quad (\text{传统})$$

$$y = 1.176958x^{0.024854} \quad (\text{二次解吸})$$

$$y = 0.600578x^{0.912793} \quad (\text{内循环})$$

$$y = 0.021282x^{0.361804} \quad (\text{加碱转化})$$

根据函数表达式绘制四种工艺的胺损失量-HSS去除量曲线,如下图10所示。其中,设定二次解吸工艺减少30% CO_2 载荷,加碱转化工艺将氨基甲酸盐100%还原为自由胺。为便于对比,四条曲线分别进行一定量纵向平移使其能够同框显示。

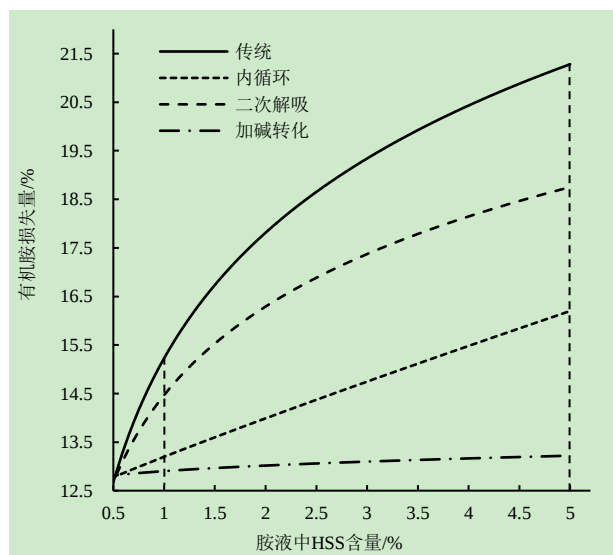


图10 胺损失量-HSS去除量曲线(四种工艺)
Fig.10 Amine loss-HSS removal curves (4 Processes)

由图10直观地看出,四种工艺条件对应的胺损失量-HSS去除量曲线的斜率,该斜率代表单位HSS去除量对应胺损失增量,说明在同等HSS去除量下,传统工艺胺损失最高,二次解吸工艺次之,内循

环工艺较二次解吸工艺略低,加碱转化工艺脱除氨基甲酸根,大幅抑制胺损失,因此胺损失水平最低,但高用碱量存在胺液中 Na^+ 剧增和胺液稀释等问题。以本研究动态离子交换试验工况为例,同样将HSS含量由5%降至1.4%时,计算得传统、二次解吸、内循环及加碱转化工艺的胺损失量分别为4.80%、3.40%、2.68%和0.266%。

3 结论

1) 胺液中的 CO_2 载荷是制约离子交换净化HSS效果的核心因素,其衍生阴离子与HSS阴离子形成强竞争吸附,HSS去除率随 CO_2 载荷升高大幅下降;

2) 树脂对 CO_2 载荷衍生阴离子与HSS阴离子的吸附选择性接近;

3) 氨基甲酸根在阴离子树脂上的吸附是胺损失的主导来源,占总胺损失的96.72%。结合AMP与PZ的 CO_2 反应特性推断,该部分胺吸附损失几乎全部来自PZ,进而改变净化后胺液中AMP与PZ的组分比例;

4) 胺损失量与HSS去除量呈显著正相关,基于树脂对阴离子无选择性吸附假设构建的幂函数模型,可有效量化二者的关联规律,模型计算值与试验实测值吻合度良好;

5) 降低净化前胺液 CO_2 载荷、减少氨基甲酸根含量可有效抑制胺损失,加碱转化、二次解吸、内循环工艺等优化措施均能实现降损。

【参考文献】

- [1] Chen Z P, Wang T, Li C, et al. Phase separation behavior and CO_2 absorption kinetic analysis of DETA/DEA/DMAC biphasic absorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 154002.
- [2] Gao Y K, Ning C J, Liu L J, et al. Research progress of CO_2 absorbent in postcombustion capture process[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2025, 20(2): e3172.
- [3] Pires J C M, Martins F G, Alvim-Ferraz M C M, et al. Recent developments on carbon capture and storage: an overview[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(9): 1446.
- [4] Gao J B, Wang S J, Wang J, et al. Effect of SO_2 on the amine-based CO_2 capture solvent and improvement using ion exchange resins[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 37: 38.
- [5] Ciferno J P, Fout T E, Jones A P, et al. Capturing carbon from existing coal fired power plants[J]. Chemical Engineering Progress, 2009, 105(4): 33.
- [6] Strazisar B R, Anderson R R, White C M. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO_2 capture facility[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(4): 1034.
- [7] Golubeva I A, Dashkina A V, Shulga I V. Demanding problems of amine treating of natural gas: analysis and ways of solution[J]. Petroleum Chemistry, 2020, 60(1): 45.
- [8] Dumée L, Scholes C, Stevens G, et al. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO_2 capture: a review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 10: 443.
- [9] Bazhenov S, Rieder A, Schallert B, et al. Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: results of ED pilot campaign at post-combustion CO_2 capture pilot plant[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 42: 593.
- [10] Morgan C, Klare T. Chloride removal from DEA by ion exchange[C]. Gas Conditioning Conference. Norman: University of Oklahoma, 1977.
- [11] 张小刚, 张一, 毛小雨, 等. 烟气 CO_2 捕集胺液净化回用技术[J]. 热力发电, 2014, 43(11): 75.
Zhang X G, Zhang Y, Mao X Y, et al. Amine purification technology for CO_2 capture system in coal-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(11): 75.
- [12] 张小刚, 武忠全, 李爽佩, 等. 基于离子交换法的燃煤电站烟气脱碳胺液再生工艺[J]. 热力发电, 2016, 45(1): 87.
Zhang X G, Wu Z Q, Li S P, et al. Ion exchange method based regeneration of used amine liquid from flue gas decarbonization in coal-fired power plants[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(1): 87.
- [13] Moser P, Wiechers G, Schmidt S, et al. Conclusions from 3 years of continuous capture plant operation without exchange of the AMP/PZ-based solvent at niederaussem—insights into solvent degradation management[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, 126: 103894.
- [14] Moser P, Wiechers G, Schmidt S, et al. Degradation of the AMP/PZ-based solvent CESAR1 and effects of solvent management in two longtime pilot plant tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 155928.
- [15] Campbell M, Akhter S, Knarvik A, et al. CESAR1 solvent degradation and thermal reclaiming results from TCM testing[C/OL]//Proceedings of the 16th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-16). Lyon: IEAGHG, 2022: 1-13.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.4286150>.
- [16] Plantz A Z, Wu Y, Rochelle G T. Purification of degraded aqueous piperazine by ion exchange and carbon treating[C/OL]//Proceedings of the 16th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-16). Lyon: IEAGHG, 2022: 1-18.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.4283149>.
- [17] Plantz A Z, Stevens C J, Rochelle G T. Thermal reclaiming on aqueous piperazine at the National Carbon Capture Center[C/OL]//Proceedings of the 17th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-17). Calgary: IEAGHG, 2024: 1-14.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.5068284>.
- [18] Wang Y, Lu X, Fang M, et al. Experimental study on electrodialysis reclaiming of degraded blended amine solvents in carbon capture process[C/OL]//Proceedings of the 17th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-17). Calgary: IEAGHG, 2024: 1-10.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.5015947>.
- [19] Wang Y W, Fang M X, Huang Y, et al. Removal of heat stable salts from degraded amine solvent by "BMED+ED" two-stage electrodialysis unit[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, 127: 103939.
- [20] 胡治平, 秦依婷, 付耀, 等. 燃煤电厂化学吸收碳捕集系统中胺基吸收剂净化回收装置性能研究[J/OL]. 热力发电, 2026-01-06.
<https://doi.org/10.19666/j.rlf.202511013>.

- Hu Z P, Qin Y T, Fu Y, et al. Research on the performance of purification and recovery unit of amine-based absorbent in chemical absorption carbon capture systems of coal-fired power plants[J/OL]. Thermal Power Generation, 2026-01-06. <https://doi.org/10.19666/j.rld.202511013>.
- [21] Wang T L, Hovland J, Jens K J. Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 27: 276.
- [22] Handagama N B, Baburao B, Vitse F, et al. Method for the removal of heat stable amine salts from an amine absorbent: US201113248344A[P]. 2012-09-20.
- [23] Elmoudir W, Supap T, Saiwan C, et al. Part 6: solvent recycling and reclaiming issues[J]. Carbon Management, 2012, 3(5): 485.
- [24] GB/T 5476—2013 离子交换树脂预处理方法[S]. GB/T 5476—2013 Methods of pretreating ion exchange resins[S].
- [25] Zeeshan M, Rugenyi F, Campbell M, et al. Design, development, and validation of analytical methods for the measurement of degradation products of CESAR1 solvent by LC-MS/MS[C/OL]//Proceedings of the 17th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-17). Calgary: IEAGHG, 2024:1-17. <https://doi.org/10.2139/ssrn.5024434>.
- [26] GB 1886.245—2016 食品安全国家标准 食品添加剂 复配膨松剂[S]. GB 1886.245—2016 National food safety standard—food additives—compound leavening agent[S].
- [27] Smith S S, Steinle E D, Meyerhoff M E, et al. Cystic fibrosis transmembrane conductance regulator. Physical basis for lyotropic anion selectivity patterns[J]. The Journal of General Physiology, 1999, 114(6): 799.
- [28] Marcus Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. — Gibbs free energy of hydration at 298.15 K[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87(18): 2995.
- [29] Pincus L N, Rudel H E, Petrovic P V, et al. Exploring the mechanisms of selectivity for environmentally significant Oxo-anion removal during water treatment: a review of common competing Oxo-anions and tools for quantifying selective adsorption[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(16): 9769.
- [30] Devlin S W, Jamnuch S, Xu Q, et al. Agglomeration drives the reversed fractionation of aqueous carbonate and bicarbonate at the air–water interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(41): 22384.
- [31] 安山龙, 王以群, 吴子健. 空间位阻胺 AMP 捕集 CO₂ 技术研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2636. An S L, Wang Y Q, Wu Z J. Research progresses in CO₂ capture technology using sterically hindered amine AMP[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(10): 2636.
- [32] 徐冬, 孟瑞红, 杜庶铭, 等. 脱碳胺液净化热稳定性盐和回收胺的方法: CN202411497148.0[P]. 2025-01-28. Xu D, Meng R H, Du S M, et al. Method for purifying heat stable salts and recovering amine from decarbonization amine solution: CN202411497148.0[P]. 2025-01-28.
- [33] 孟瑞红, 徐冬, 余学海, 等. 用于去除胺液热稳定性盐的改性阴离子交换树脂及其制备方法: CN202411360142.9[P]. 2025-01-10. Meng R H, Xu D, Yu X H, et al. Modified anion exchange resin for removal of heat stable salts from amine solution and its preparation method: CN202411360142.9[P]. 2025-01-10.

(责任编辑 李园)