

文章编号: 0253-2409(2013)04-0477-07

液相共存成分对氨法脱碳吸收液解吸 CO₂ 的影响研究

马双忱, 王梦璇, 宋卉卉, 藏斌

(华北电力大学 环境学院, 河北 保定 071003)

摘要: 考察了烟气中 SO₂、NO_x 和 CO₂ 与氨水的反应机理, 研究了模拟解吸液解吸过程中主要液相共存成分, 如 (NH₄)₂SO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NaCl、NH₄Cl 和 (NH₄)₂CO₃ 对 CO₂ 解吸的影响。研究表明, 不同液相共存成分、质量分数、pH 值、表面张力等对 CO₂ 解吸产生一定影响, 大部分液相共存成分的存在, 会降低脱碳溶液 CO₂ 的解吸量。质量分数低于 10% 的液相共存组分对脱碳吸收液 CO₂ 解吸过程的制约作用依次为 (NH₄)₂SO₃ > NH₄NO₃ > (NH₄)₂SO₄ > NaCl > (NH₄)₂CO₃。因此, 在碳捕集前应对烟气中的杂质成分进行脱除, 减少其对解吸液理化特性的影响。

关键词: 氨法; 液相共存成分; 解吸; CO₂

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A

Influence of liquid coexisting components on CO₂ desorption from decarburization absorbing solution by ammonia method

MA Shuang-chen, WANG Meng-xuan, SONG Hui-hui, ZANG Bin

(School of Environment, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The reaction mechanisms of SO₂, NO_x, CO₂ with ammonia solution were described. And the liquid coexisting components related to the desorption of simulated decarburization solution, including (NH₄)₂SO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NaCl, NH₄Cl and (NH₄)₂CO₃, were analyzed. The results show that the desorption of CO₂ is affected by the mass fraction of liquid phase coexistence components, pH of solution and surface tension. Most of liquid coexisting components could reduce CO₂ desorption of decarburization solution. The restraining effect of liquid coexisting components with the mass fraction less than 10% in the decarburization absorbent liquid on CO₂ desorption is as follows: (NH₄)₂SO₃ > NH₄NO₃ > (NH₄)₂SO₄ > NaCl > (NH₄)₂CO₃. It is necessary to remove the impurities in flue gas before CO₂ capture, because the purities are harmful for CO₂ desorption due to the hazardous effects on the physical and chemical characteristics of decarburization solution.

Key words: ammonia method; liquid phase coexistence components; desorption; CO₂

近年来,随着煤炭、石油、天然气等化石燃料的大量使用,燃烧所产生的 CO₂ 大量增加,温室效应所导致的全球变暖现象已成为世界各国关注和讨论的热点问题。CO₂ 的排放直接关系到世界的可持续发展,碳减排是社会解决环境污染的必经之路。因此,在以化石燃料为主的能源社会中,如何高效地捕集和利用 CO₂ 已成为当务之急^[1,2]。作为未来最有潜力的减排技术,碳捕集与封存技术(CCS)可从根本上解决电力等行业的碳排放问题,是全球应对气候变化的重要战略选择^[3,4]。国际能源机构预计,在全球升温控制在 2℃ 以内的情景下,CCS 在碳减排方面的贡献将从 2020 年的 3% 升至 2030 年的 10%,并在 2050 年达到 19%,成为减排份额最大的单项技术^[5,6]。

化学吸收法作为当前最有效的 CO₂ 捕集方法之一,是利用吸收剂与 CO₂ 反应实现碳捕集,并用

可逆反应对吸收剂进行再生^[7,8]。而氨法吸收 CO₂ 目前已成为了化学吸收法碳捕集研究的一个重要方向,与传统乙醇胺(MEA)方法相比,氨水作为脱碳吸收剂在脱除率、吸收容量、设备腐蚀、副产物资源化等方面均优于 MEA 溶液,并具有良好的应用前景^[9,10]。但在工程应用过程中,氨水脱碳溶液容易受到各种杂质的污染,尤其是电厂烟气中多种酸性气体组分可与弱碱性吸收剂氨水发生化学反应。这些酸性气体形成的液相组分在解吸过程中可能与 CO₂ 发生副反应,使溶液降解变质。若继续反应形成的副产物不能分解,在循环中不断积累,会造成解吸液的损失,影响后续循环利用。目前,液相共存成分对解吸 CO₂ 的影响报道极少,因此,本实验考查烟气中 S、N、Cl、C 物种的影响,选取具有代表性的 (NH₄)₂SO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NaCl 和

收稿日期: 2012-09-11; 修回日期: 2012-11-23。

基金项目: 国家自然科学基金(21176064)。

联系作者: 马双忱(1968-),男,辽宁大连人,教授,博士,主要从事燃煤烟气污染控制方面的研究。Tel: 0312-7522714; E-mail:

msh1225@163.com。

(NH_4) $_2\text{CO}_3$ 液相组分对氨法脱碳吸收液解吸过程的影响进行探究,以期氨法脱碳吸收液解吸工业提供相关信息。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

碳酸氢铵分析纯、碳酸铵分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司);氨水分析纯(天津(香港)新通精细化工有限公司);硝酸铵分析纯(天津市四通化工厂);硫酸铵分析纯(天津市福晨化学试剂厂);亚硫酸铵分析纯(天津市华东试剂厂);去离子水(自制)。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南予华仪器有限公司),无级调速 0 ~ 2 600 r/min,恒温数显室温 ~ 100 °C;红外 CO_2 CopanelTP07 触屏 WO-CO_2 烟气分析仪(深圳昂为公司),测量 CO_2 0 ~ 100% (体积比),测试精度 $\pm 0.3\%$;雷磁 pHs-3C pH 剂(上海精科),pH 值为 0.00 ~ 14.00,误差 ± 0.01 ;ZBY-1 全自动表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂),可测表面张力 -5 ~ 110 °C 的液体,量程 0 ~ 400.0 mN/m,精度 0.1 mN/m。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制与使用方法

脱碳吸收液配制时,以去离子水将分析纯级碳酸氢铵、碳酸铵、氨水等试剂溶解,待溶液达到电离平衡状态后待用,每次实验待测液体积取 100 mL。脱碳吸收液加热由电热恒温水槽完成,反应器内温度计进行实时监测。实验中,为保证反应器内溶液受热均匀,利用搅拌器以 200 r/min 转速加以搅拌。

1.2.2 实验步骤

实验开始前先预设电热恒温水槽实验温度,当反应器内温度达到设定温度值并稳定时,密闭整个

系统。开通 N_2 吹扫整个系统,其流量控制在 0.08 m^3/h 。待红外 CO_2 分析仪显示出口气体中 CO_2 浓度降为仪器本底值 0.3% (仪器测量实验室空气中 CO_2 含量)左右时停止吹扫。启动实时温度,开启气体浓度记录按钮。向反应器内注入 100 mL 的待测液,打开循环水泵与搅拌器,实验开始。待实验结束时,关闭仪器。红外 CO_2 烟气分析仪可测定碳化氨溶液解吸出 CO_2 的实时体积浓度,根据 CO_2 浓度与 N_2 体积流量,可计算 CO_2 实时体积流量。再通过 CO_2 体积流量随反应时间的变化曲线进行积分,除去本底值后可得到 CO_2 解吸总量。通过计算得到 CO_2 解吸比例和解吸速率等参数值。

1.2.2.1 实验前准备工作

连接实验系统,检查系统完好性与密闭性。预设电热恒温水槽实验温度,加热水浴锅。反应前测定溶液 pH 值、表面张力。随反应进行,解吸气中 CO_2 浓度逐渐增加,而后缓慢下降,实时采集。

1.2.2.2 实验中操作顺序和注意事项

N_2 流量 0.08 m^3/h 吹扫整个系统。向反应器内注入 100 mL 的待测液,打开循环水泵与搅拌器。启动实时温度,开启气体浓度记录。待红外 CO_2 分析仪显示出口气体中 CO_2 浓度降到接近 0 时实验结束,关闭仪器。随着加热溶液而蒸发出的少量液体,经冷凝管冷却后绝大部分回流,由于此反应为液相反应,故认为反应前后反应溶液的体积不变。

1.2.2.3 实验后物料处理与分析计算

取脱碳吸收液留样,待溶液自动降温到室温后进行测定。根据 CO_2 红外分析仪记录数据和溶液产物进一步分析。

实验装置示意图见图 1。

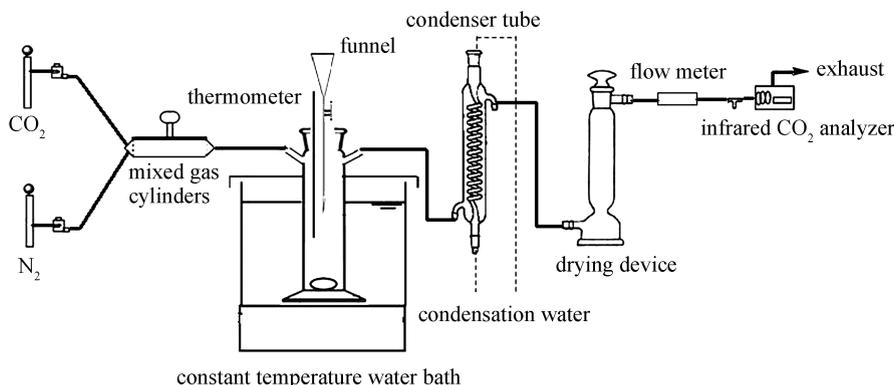


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Experimental setting drawing

1.2.3 数据分析与计算方法

CO₂解吸比例 η_{CO_2} 反映脱碳吸收液解吸 CO₂ 的程度。定义如下:

$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{1000 \times M_{\text{CO}_2}}{[c]_0 \times V_{\text{A0}}} \quad (1)$$

式中, M_{CO_2} 为解吸 CO₂ 总量, 单位 mol; $[c]_0$ 为初始碳化氨溶液中的碳浓度, 单位 mol/L; V_{A0} 为初始溶液体积, 单位 mL。

CO₂ 担载程度为溶液中的碳浓度与氨浓度之比, CO₂ 担载程度越低, 可用来吸收 CO₂ 的能力越大。定义如下:

$$\frac{[c]}{[A]} = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{NH}_3}} \quad (2)$$

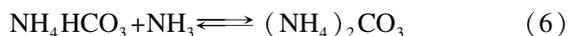
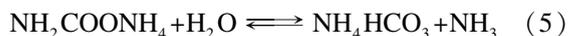
式中, $[c]/[A]$ 单位是 mol (CO₂)/mol (NH₃)。对于新鲜氨水溶液, CO₂ 担载程度为 0 mol (CO₂)/mol (NH₃), 而 NH₄HCO₃ 溶液的 CO₂ 担载程度为 1 mol (CO₂)/mol (NH₃)。

2 液相组分产生机理

烟气中 SO₂ 水溶性强, 首先通过吸收反应进入氨溶液^[11-13] 形成 (NH₄)₂SO₃ 和 NH₄HSO₃。

由于烟气中 O₂ 的存在, SO₃²⁻ 和 HSO₃⁻ 将被部分氧化, 形成更稳定的副产物 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄。烟气中 NO_x 实际上是由 NO₂、NO 等组成的混合物, 少部分 NO_x 通过吸收反应进入液相^[14]。在水蒸气存在的条件下, NO_x 气相组分中就会有 HNO₂ 和 HNO₃ 生成。通过研究水溶性及平衡组分与吸收的关系, NO_x 各组分的水溶性为 NO < NO₂ < N₂O₃ < N₂O₄。由于 SO₃²⁻ 和 HSO₃⁻ 的存在, NO_x 会与其不断反应, 经多次中间反应后生成 HNO₃、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等^[15-17]。

氨与 CO₂ 可在不同温度下进行反应, 首先进行的是 NH₂COONH₄ 的生成与水解过程, 在反应过程中, NH₂COONH₄ 的生成是不可逆的二级反应, 反应速率很快^[16-18]。



在此过程中, 溶液中可能存在的成分有 CO₂、H₂O、H₂CO₃、NH₃·H₂O 等分子及 H⁺、OH⁻、NH₄⁺、HCO₃⁻、NH₂COO⁻ 等离子。其中, NH₂COO⁻、HCO₃⁻ 的含量比 CO₃²⁻ 高很多。在低浓度氨水中主要生成碳

酸氢盐或碳酸盐, 在高浓度氨水中主要是氨基甲酸盐。

3 结果与讨论

3.1 液相共存成分的 pH 值

脱碳吸收液浓度过高时溶液容易产生结晶, 为远离结晶区, 需将高浓度氨吸收液的 CO₂ 担载程度控制在 0.6 mol (CO₂)/mol (NH₃) 以下。又因在电厂烟气脱碳流程中, 作为主塔溶液 CO₂ 担载程度约为 0.5 mol (CO₂)/mol (NH₃), 因此, 本实验采用 CO₂ 担载程度为 0.556 mol (CO₂)/mol (NH₃) 的脱碳吸收液作为反应液主体。实验前在反应液主体中分别加入 2%、4%、6%、8% 和 10% 的液相组分 (NH₄)₂SO₃, 定容为 100 mL 的混合溶液, 研究液相成分 (NH₄)₂SO₃ 对脱碳吸收液解吸 CO₂ 的影响。(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NH₄Cl、NaCl 和 (NH₄)₂CO₃ 混合溶液同法配制。在 26 °C 条件下测定溶液 pH 值, 结果见图 2。

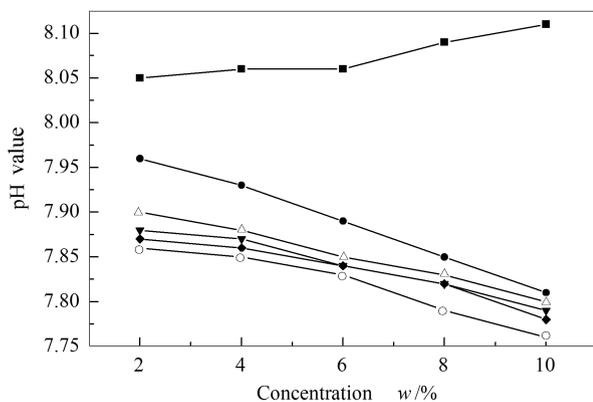


图2 不同质量分数液相共存组分的 pH 值

Figure 2 pH of different concentrations of solution with coexistence components

■: (NH₄)₂CO₃ solution; ●: NaCl solution;
 △: (NH₄)₂SO₃ solution; ▼: NH₄NO₃ solution;
 ◆: (NH₄)₂SO₄ solution; ○: NH₄Cl solution

由图 2 可知, 液相共存成分为 2% ~ 10% 不同质量分数的 (NH₄)₂SO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NaCl、NH₄Cl 混合溶液, pH 值均大于 7 呈碱性, 且随着液相共存成分质量分数的不断增加而减小。(NH₄)₂CO₃ 混合溶液 pH 值亦呈碱性, 但其溶液 pH 值随着液相共存成分质量分数的不断增加而略微增大, 且大于其他混合溶液的 pH 值。NH₄Cl、NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 混合溶液 pH 值降低趋势相同, 数值相差不大。在相同质量分数条件下, 各混合溶液 pH 值比较结果为 pH_{(NH₄)₂CO₃} > pH_{NaCl} > pH_{(NH₄)₂SO₃} > pH_{NH₄NO₃} ≥ pH_{(NH₄)₂SO₄} ≥ pH_{NH₄Cl} ○。

在随着质量分数的增加 pH 值有降低趋势的五种溶液中, 仅 NaCl 不含 NH_4^+ , 且其混液 pH 值最高。而在剩余 NH_4^+ 的这四种混液中, 其电离时产生的 H^+ 会促进脱碳吸收液中 CO_3^{2-} 反应解吸出 CO_2 , 而中性 NaCl 混合溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 离子自身均不能水解产生 H^+ , 所以 NaCl 的 pH 值均大于其他四种混合溶液的 pH 值。pH 值影响 CO_2 解吸比例还可从全碳浓度分布寻找原因, 溶液中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量受 pH 的影响, 随 pH 值的变化而变化。由文献^[19]可知, pH 值越小溶液越偏酸性, 溶液中 H_2CO_3 含量越高, H_2CO_3 极易分解, 越易产生 CO_2 。pH 值越大溶液越偏碱性, 溶液中 CO_3^{2-} 的含量越高, CO_3^{2-} 继续解吸出 CO_2 时还需要 H^+ 的存在, 解吸 CO_2 相对困难。

3.2 液相共存成分的表面张力

在 26℃ 条件下, 测定质量分数为 2%、4%、6%、8% 和 10% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、NaCl、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合溶液液相表面张力 (γ), 结果见图 3。

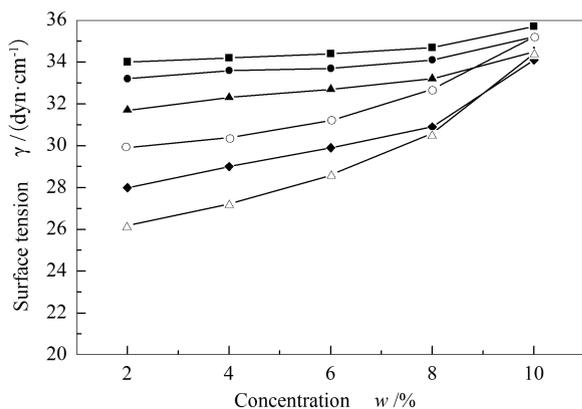


图 3 不同质量分数液相共存组分的液相表面张力

Figure 3 Surface tensions of different concentrations of solution with coexisting components

■: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ mixed solution; ●: NH_4NO_3 mixed solution;
▲: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixed solution; ○: NH_4Cl mixed solution;
◆: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mixed solution; △: NaCl mixed solution

由图 3 可知, 存在液相共存成分的混合溶液表面张力随液相共存成分质量分数的增加, 即浓度的增加而增大。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 混液的表面张力值差别不大, NaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合溶液的表面张力均低于上述四种混液。在相同质量分数条件下, 表面张力大致比较结果为 $\gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3} > \gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > \gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} > \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}} > \gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} > \gamma_{\text{NaCl}}$ 。

在六种被测溶液中有五种含 NH_4^+ 的混液由于液相组分的阳离子相同, 不同阴离子与 NH_4^+ 结合时形成的离子键结构和键能大小不同, 导致溶液表面张力不同, 表面张力越小, 反应需克服的传质阻力越小, 越易反应。

3.3 液相硫物种对脱碳吸收液解吸的影响

加热恒温 80℃, 磁力搅拌 200 r/min, 流量 0.08 m³/h 的氮气作为载气条件下, 测定质量分数 2%、4%、6%、8% 和 10% 的液相硫物种解吸 CO_2 比例, 结果见图 4。图 5 为不含任何相共存组分的原始氨水脱碳吸收液在解吸过程中的 CO_2 释放量。

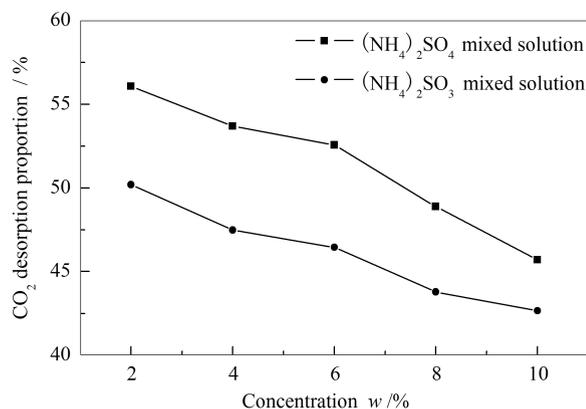


图 4 液相共存组分为 S 物种的 CO_2 解吸比例

Figure 4 CO_2 desorption proportion of solution with S as coexisting component

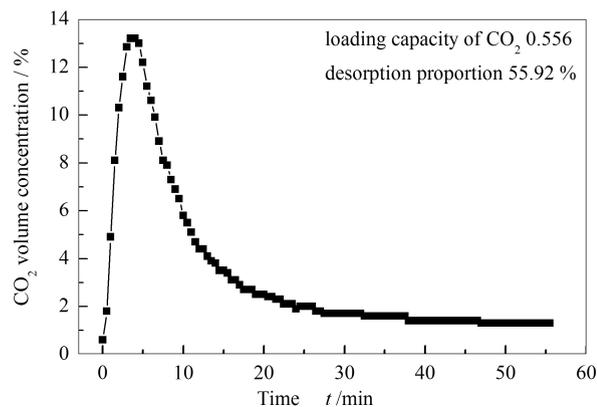


图 5 不含液相共存组分的解吸 CO_2 比例

Figure 5 Desorption proportion of CO_2 without coexisting component

由图 4 可知, 液相共存成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合溶液 CO_2 解吸比例随液相组分质量分数的增加而减小。相同质量分数下, CO_2 解吸比例比较结果为 $\eta_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} > \eta_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3}$ 。由图 5 可知, 不含液相共存成分的脱碳吸收液 CO_2 解吸比例为 55.92%, 大于加入硫物种后的解吸比例。由图 2

和图3可知,在S物种质量分数相同时,(NH₄)₂SO₄混合溶液的pH值和 γ 均小于(NH₄)₂SO₃混合溶液,如S物种质量分数为2%时,(NH₄)₂SO₃混液pH值为7.90, γ 为34.0;(NH₄)₂SO₄混液pH值为7.87, γ 为31.7。又由于pH值越小溶液碱性越小, γ 越小越易反应,解吸出CO₂的量越多,所以液相共存成分为(NH₄)₂SO₄的混液CO₂比例高。随着硫物种质量分数的增加,溶液 γ 越大,溶液解吸时受到的阻力越大,CO₂解吸比例逐渐减小。

3.4 液相氮物种对脱碳吸收液解吸的影响

氨吹流量0.08 m³/h,磁力搅拌200 r/min,加热恒温80℃条件下,进行质量分数为2%、4%、6%、8%和10%的液相氮物种的解吸CO₂实验,测得典型液相共存成分为NH₄NO₃的混液CO₂解吸比例,结果见图6。

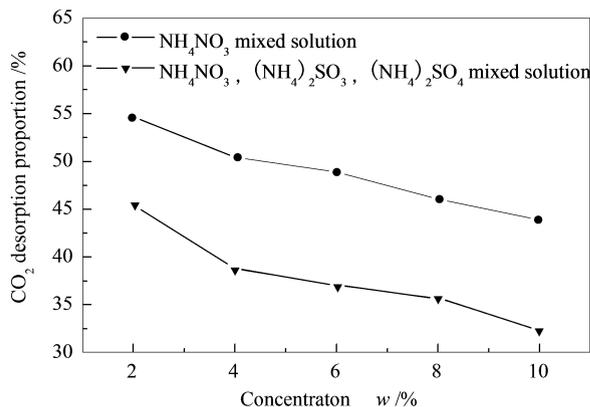


图6 液相共存组分为N物种的CO₂解吸比例

Figure 6 CO₂ desorption proportion with N as the coexisting component

由图6可知,NH₄NO₃混合溶液和三种组分(按1:1:1添加)共存混合溶液的CO₂解吸比例随液相组分质量分数的增加而减小。相同质量分数时CO₂解吸比例为 $\eta_{\text{NH}_4\text{NO}_3} > \eta_{\text{三种组分共存溶液}}$ 。这反映了三种液相共存成分的存在加大了反应的解吸难度,降低了CO₂的解吸比例。

3.5 液相氯物种对脱碳吸收液解吸的影响

氨吹流量0.08 m³/h,磁力搅拌200 r/min,加热恒温80℃条件下,测定质量分数2%、4%、6%、8%和10%的液相Cl物种(NaCl和NH₄Cl)解吸CO₂比例,结果见图7。

由图7可知,液相组分为2%~10%的NH₄Cl混合溶液其溶液CO₂解吸比例随液相组分的质量分数的增加而减小,近似于线性减小,CO₂解吸比例从52.66%降低48.14%。含NaCl为2%~10%的

混液CO₂解吸比例均在50%~56%,各自相差不大,虽然均低于未加任何液相共存组分的原始解吸液CO₂解吸比例55.92%,但与其相差也甚微。质量分数2%~8%时,CO₂解吸比例随着质量分数的增加降低较缓慢,CO₂解吸比例从54.6%~53.85%,仅降低了1%左右,而当质量分数为10%时,CO₂解吸比例为50.74%,相对下降明显。由图3可知,含NaCl的解吸液溶液表面张力最小,解吸相对最容易。而从图2可知,NaCl的解吸液溶液同浓度条件下pH值较高,理论上应该解吸CO₂更困难。但从图7可知,CO₂解吸比例受共存成分NaCl的存在影响较小。由此可见,其他条件不变的情况下,表面张力对CO₂解吸的影响更突出。另外,从载碳溶液的解吸平衡来看,NH₄Cl的加入向液相引入较多的NH₄⁺,NH₄⁺过多会对CO₂解吸产生抑制作用。

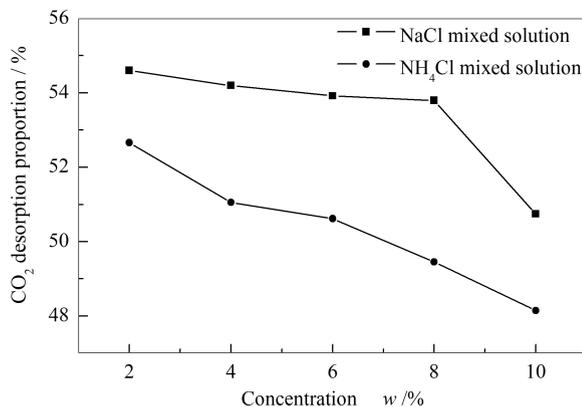


图7 液相共存组分为Cl物种的CO₂解吸比例

Figure 7 CO₂ desorption proportion with Cl as the coexisting component

3.6 液相碳物种对脱碳吸收液解吸的影响

前期研究表明^[18],氨水吸收大量电厂燃煤烟气中CO₂后,溶液中主要组分为大量NH₄HCO₃和少量(NH₄)₂CO₃。由于NH₄HCO₃为反应液主体,保持同样实验条件,将(NH₄)₂CO₃作为外加成分,测定质量分数2%、4%、6%、8%和10%的液相(NH₄)₂CO₃解吸CO₂比例,结果见图8。

由图8可知,(NH₄)₂CO₃混合溶液的CO₂解吸比例随液相组分质量分数的增加而略微增大,从54.06%到57.18%,CO₂解吸比例与未加任何液相共存组分的原始解吸液的CO₂解吸55.92%相差不大。解吸过程中4.0~5.0 min时达到解吸峰值,CO₂解吸峰值随着液相中(NH₄)₂CO₃含量的增加而增大,但幅度不大。由于(NH₄)₂CO₃中含有

CO_3^{2-} 增加了溶液中的含碳量,在恒温 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 解吸时有更多 CO_2 释放出来。但随着 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 质量分数的增加,到 8% 和 10% 时, CO_2 解吸比例基本相近,没有继续增加的趋势。加入含量较少的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 由于增加了 CO_3^{2-} 的含量使得 CO_2 解吸比例提高。但当 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 含量增加时,由于 pH 值、表面张力等因素的影响,制约了 CO_2 的解吸。因此,在实际工况中,解吸液应控制 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的比例,避免对解吸造成更大影响。

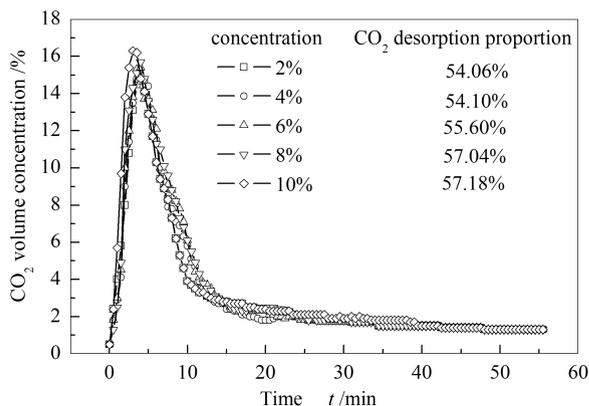


图8 液相共存组分为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的 CO_2 解吸比例
Figure 8 CO_2 desorption proportion with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as the coexisting component

实际上,氨法脱碳后的解吸液中主要成分为 NH_4HCO_3 ,其浓度对 CO_2 解吸有着重要的影响。按同样实验条件,分别取 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 mol/L NH_4HCO_3 溶液进行解吸实验研究,实验结果见图9。

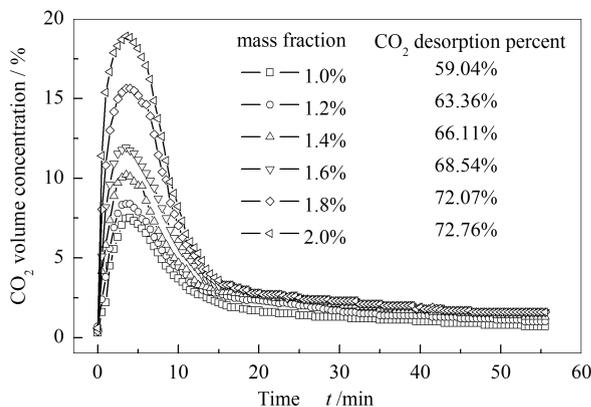


图9 NH_4HCO_3 溶液 CO_2 解吸比例

Figure 9 CO_2 desorption proportion in NH_4HCO_3 solution

由图9可知,随着 NH_4HCO_3 溶液浓度的增加, CO_2 体积浓度先升高后降低。 CO_2 的解吸比例逐渐

提高,但增速逐渐下降,升高的幅度在不断减缓,逐渐趋于定值,原溶液浓度为 1.8 mol/L 时解吸比例为 72.07%,原溶液浓度为 2.0 mol/L 解吸比例为 72.76%。由化学反应动力学可知,增加反应物浓度可提高反应正向进行的推动力,其浓度越接近饱和和浓度时, CO_2 的解吸能力越高,但这种能力增高的趋势在变缓。

3.7 比较各种液相共存成分

由不同质量分数的各种液相共存组分的 CO_2 解吸比例可知,除 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混液 CO_2 解吸比例随着共存成分质量分数的增加而略微增加外,其他混液均随着共存成分质量分数的增加, CO_2 解吸比例不断减小。共存成分为 2% 时各组分的 CO_2 解吸比例较接近,相差不大,均在 50% 以上,接近未加任何液相共存组分的原始解吸液的 CO_2 解吸比例 55.92%。由此可见,当液相共存组分含量微少时对 CO_2 解吸比例影响不大。

在随着质量分数的增加, CO_2 解吸比例有降低趋势的溶液中,除 NaCl 混液外,其他混液 CO_2 解吸比例均随质量分数升高而下降的趋势明显。质量分数 10% 以下液相共存组分的存在,对氨法碳捕集脱碳吸收液的 CO_2 解吸过程的制约作用从大到小依次为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

4 结论

液相共存成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 的混合溶液, CO_2 解吸比例随液相组分质量分数的增加而减小,其 pH 值越小,表面张力越小, CO_2 解吸量越多,解吸比例越高。相同质量分数对 CO_2 解吸的影响顺序为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 > \text{三种组分共存溶液}$ 。

大部分液相共存成分的存在,会降低液相 CO_2 解吸量,对混液解吸制约作用从大到小依次为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。因此,在实际解吸工况条件下,为得到更高的 CO_2 解吸量,应尽量减少溶液中 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl 的含量,适当调节溶液的 pH 值,即在解吸前就对烟气中的杂质成分进行脱除,减少其与解吸液的反应,尽量减小后续影响,从而得到更高含量的 CO_2 。

参考文献

- [1] REINER D, LIANG X. Opportunities and hurdles in applying CCS technologies in China-with a focus on industrial stakeholders[J]. Energy Procedia, 2009, **1**(1): 4827-4834.
- [2] DERKS P W J, VERSTEEG G F. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions[J]. Energy Procedia, 2009, **1**: 1139-1146.
- [3] PEHNT M, HENKEL J. Life cycle assessment of carbon dioxide capture and storage from lignite power plants[J]. Int J Green Gas Con, 2009, **3**(1): 49-66.
- [4] IPCC, IPCC Fourth Assessment Report (AR4)[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [5] SCHIMMEL D S, HOUSE J I, HIBBARD K A. Recent patterns and mechanisms of carbon exchange by terrestrial ecosystems[J]. Nature, 2001, **414**: 169-172.
- [6] THE CLIMATE GROUP. CCS in China: Status, challenges and opportunities [R]. Beijing, 2010
- [7] RUBIN E S, CHEN C, RAO A B. Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage[J]. Energy Policy, 2007, **35**: 4444-4454
- [8] IPCC. Carbon dioxide capture and storage[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [9] PAZUKI G R, PAHLEVANZADEH H and MOHSENI AHOOEI A. Solubility of CO₂ in aqueous ammonia solution at low temperature[J]. Calphad, 2006, **30**(1): 27-32.
- [10] RESNIK K R, YEH J T, PENNLINE H W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x[J]. Envir Technol Manag, 2004, **4**(1/2): 89-103.
- [11] 蒋丽芬, 娄爱娟. 多功能脱硫塔在氨法烟气脱硫中的应用[J]. 化工进展, 2011, **30**(12): 2804-2808.
(JIANG Li-fen, LOU Ai-juan. Application of multifunctional desulphurization tower in flue gas desulphurization by ammonia method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, **30**(12): 2804-2808.)
- [12] AHMED A B, OSAMA I F, NOUSHAD K, SERAJ A G, ANDRZEJ C, JANUSZ L, ANDRZEJ P, BOGDAN T, ZBIGNIEW Z. Electron beam flue gas treatment technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels[J]. Fuel, 2008, **28**(3): 1446-1452.
- [13] WHITTAKER A G, MOUNT A R, HEAL M R. Physical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [14] PRADHAN M P, JOSHI J B. Absorption of NO_x gas in aqueous NaOH solutions: Selectivity and optimization[J]. AIChE J. 1999, **45**(1): 38-50.
- [15] THOMAS D, VANDERSCHUREN J. Analysis and prediction of the liquid phase composition for the absorption of nitrogen oxides into aqueous solutions[J]. Se Purif Technol, 2000, **18**(1): 37-45.
- [16] AOKI M, TNAKA H, KOMIYAMA H, NOUE H. Simultaneous absorption of NO and NO₂ into alkaline solutions[J]. J Chem Eng Jpn, 1982, **15**(5): 362-367.
- [17] DE PAIVA J L, KACHAN G C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column[J]. Chem Eng Process, 2004, **43**(7): 941-948.
- [18] 马双忱, 孙云雪, 赵毅, 方文武, 韩剑, 梁丕昭. 氨水捕集模拟烟气中二氧化碳的实验与理论研究[J]. 化学学报, 2011, **69**(12): 1469-1474.
(MA Shuang-chen, SUN Yun-xue, Zhao Yi, FANG Wen-wu, HAN Jian, LIANG Pi-zhao. Experimental and mechanism research on CO₂ capture from simulating flue gas using ammonia solution[J] Acta Chim Sinica, 2011, **69**(12): 1469-1474.)
- [19] 刘少敏. 碳酸平衡规律在水质分析中碱度测定的应用[J]. 淮南职业技术学院学报, 2002, **2**(2): 75-77.
(LIU Shao-min. Application on the balance of carbonic acid in the alkalinity measurement of the water analysis[J]. Journal of Huainan vocational & technical college, 2002, **2**(2): 75-77.)