

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.06.015

利用 NaOH 溶液吸收捕集烟气中的 CO₂

童震松¹ 赵志龙¹ 牛元吉² 王湘宇²

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 天德(威海)工业装备股份有限公司, 山东 威海 264400)

摘 要: 利用 NaOH 溶液吸收捕集模拟烟气中的 CO₂, 重点考察了 NaOH 溶液浓度、烟气中 CO₂ 浓度、NaOH 溶液温度、烟气流量等对 CO₂ 脱除效率的影响规律, 并考察了烟气中 SO₂ 的存在对 CO₂ 吸收的影响。结果表明, 在实验室条件下, 通过鼓泡反应装置, 利用 NaOH 溶液吸收模拟烟气中的 CO₂, CO₂ 脱除效率随着 NaOH 溶液浓度、烟气流量和鼓泡气管插入深度的增加先增加后降低, 随着 CO₂ 浓度、NaOH 溶液温度的增加逐渐降低。在优化工艺条件下, CO₂ 脱除效率可达 97%。

关键词: CO₂; NaOH; 吸收; 碳捕集

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)06-0109-06

The absorption and capture of CO₂ in flue gas by NaOH solution

TONG Zhensong¹ ZHAO Zhilong¹ NIU Yuanji² WANG Xiangning²

(1. BGIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Tiande(Weihai) Industrial Equipment Co. Ltd., Weihai 264400, Shandong, China)

Abstract: An experiment was conducted to simulate the absorption and capture of CO₂ in flue gas using NaOH solution, focusing on the effects of NaOH solution concentration, CO₂ concentration in flue gas, NaOH solution temperature, and flue gas flow rate on CO₂ removal efficiency. The influence of the presence of SO₂ in flue gas on CO₂ absorption was also investigated. The results show that under laboratory conditions, the CO₂ removal efficiency first increases and then decreases with the increase of NaOH solution concentration, the flue gas flow rate and the bubble tracheal insertion depth, and gradually decreases with the increase of CO₂ concentration and NaOH solution temperature. The CO₂ removal efficiency can reach 97% under optimized process conditions.

Key words: CO₂; NaOH; absorption; carbon capture

CO₂ 是造成全球变暖的主要温室气体, CO₂ 的减排、治理及资源化利用已成为国内外研究的热点和重点^[1-3]。以有色金属行业为例, 2020 年, 我国有色金属行业 CO₂ 排放量约 6.7 亿 t, 占全国总排放量的 4.7%, 其中有色金属冶炼业 CO₂ 排放量 5.88 亿 t, 占有色金属行业总排放量的 88.2%^[4]。

随着国家双碳目标的提出和践行, 各行业均将减污降碳作为行业绿色可持续发展的重点内容加以落实和推进。

要有效减少工业 CO₂ 的排放, 改善能源消费结构、节能降耗以及在生产过程中通过技术创新和工艺优化减少碳排放被认为是切实可行的, 而对燃烧后烟气中的 CO₂ 进行捕集、封存和资源化利用也是实现双碳目标重要而不可或缺的方法^[5-8]。

目前, 对 CO₂ 进行捕集主要有三类方法: 燃烧前捕集、燃烧中捕集和燃烧后捕集, 研究较多的是燃烧后捕集^[9]。作为目前最重要、技术相对最成

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(JBSTZX-3)

第一作者: 童震松, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气污染治理及环境功能材料。E-mail: tongzhensong@163.com

熟、应用最多的燃烧后碳捕集技术,化学吸收技术是通过吸收剂与 CO_2 发生化学反应,从而实现碳捕集。捕集后的副产物一般易于在特定的条件(如高温、低压)下解析,从而分离出高浓度 CO_2 气体,并同时实现吸收剂溶液的再生^[10]。

通过多年的研发,目前采用的化学吸收液主要有有机胺吸收剂、碳酸盐溶液吸收剂、氨水吸收剂、离子液体吸收剂等,目前有实际工程应用的主要是有机胺吸收剂和氨水吸收剂^[11-14]。但是化学吸收法的高能耗与高昂成本,限制了其大规模发展,研究和开发高效、低能耗的化学吸收工艺和新型吸收剂成为备受瞩目的热点。

氢氧化钠由于其良好的反应性能,也得到了不少碳捕集研究者的重视和青睐。王忠诚等进行了利用 NaOH 溶液吸收 CO_2 的研究,重点分析了初始反应温度、 NaOH 溶液浓度等对 CO_2 吸收效率的影响,并认为对于船舶尾气中 CO_2 的吸收治理,该技术不仅吸收效率较高,而且成本较低^[15,16]。为了提高 CO_2 的吸收效率,师小杰等^[17]、景旭亮等^[18]等均在 NaOH 溶液吸收 CO_2 的基础上引入了超重力,希望通过超重力的施加,加强吸收反应过程中的传质。结果表明,超重力条件下传质过程得到增强, CO_2 的吸收效率也得到了提升。

但目前关于 NaOH 溶液吸收 CO_2 的研究仍相对较少,且相关结果尚不够全面。本研究以 NaOH 溶液为吸收剂,重点考察了 NaOH 溶液浓度、 CO_2 浓度、 NaOH 溶液温度、烟气流量、鼓泡气管插入深度以及烟气中可能存在的 SO_2 等对 CO_2 吸收效率的影响,优化了相关吸收工艺参数,以期为该技术的应用奠定理论和实用基础。

1 试验部分

1.1 试验材料与设备

试验所需试剂 NaOH 为分析纯级别, N_2 、 CO_2 、 SO_2 气体纯度为 99.9%。

不同 CO_2 、 SO_2 浓度的混合气体利用贝意克 GMF-8Z-D 型配气系统进行配气。 NaOH 溶液的加热通过水浴恒温装置实现。

模拟烟气中 CO_2 浓度的测定采用崂应便携式烟气分析仪进行测定。

1.2 试验方法

分别采用 N_2 和 CO_2 气瓶模拟烟气组成, CO_2 的体积百分含量分别控制在 1%、5%、10%、

15%、20%。为考量 SO_2 气体对 CO_2 吸收的影响,可掺入一定浓度的 SO_2 。选取 NaOH 溶液的浓度分别为 1%、5%、10%、15%、20%,温度分别为 25、35、45、55、65 $^{\circ}\text{C}$,分别进行吸收试验。采用鼓泡反应装置进行吸收反应,烟气流量分别为 500、1 000、1 500、2 000、2 500 mL/min,鼓泡气管插入溶液中的深度分别为 1、3、5、7、9 cm。将含 CO_2 的模拟烟气通入吸收液,经反应后在出口利用烟气分析仪测定外排烟气中的 CO_2 浓度,待读数稳定后,即为反应平衡后的出口 CO_2 浓度,并进而通过与进口 CO_2 浓度的比较和计算,得到 CO_2 的脱除效率,从而研究和分析 NaOH 溶液浓度对于 CO_2 脱除效率的影响规律。通过计算得出的 CO_2 脱除率遵循公式 1,式中 $C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ 代表的是入口 CO_2 的浓度,式中 $C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ 代表了出口 CO_2 浓度。

$$\text{CO}_2 \text{ 脱除率}(\%) = 100 \times \frac{C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 NaOH 溶液浓度对 CO_2 吸收(脱除)率的影响

设定模拟烟气流量为 1 000 mL/min,烟气中 CO_2 的体积浓度为 10%, NaOH 溶液温度为室温,鼓泡气管插入深度为 5 cm,配制 NaOH 溶液浓度分别为 1%、5%、10%、15%、20%,研究 NaOH 溶液浓度对于 CO_2 吸收率的影响规律,结果如图 1 所示。

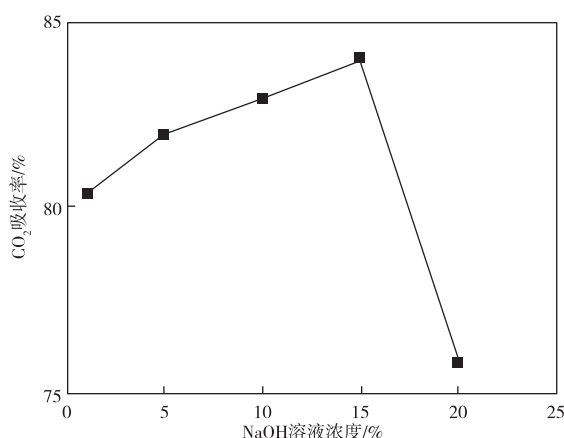


图 1 NaOH 溶液浓度对 CO_2 吸收效率的影响规律

Fig. 1 Effect of NaOH solution concentration on CO_2 absorption efficiency

从图 1 可以看出,当 NaOH 溶液浓度从 1% 增加到 15% 时, CO_2 吸收率随之增加,当 NaOH 溶液浓度达 15% 时, CO_2 吸收率最高达 84.1%; 当

NaOH 溶液浓度继续增加到 20% 时, CO₂ 吸收率迅速下降, 降到 76.8%。分析其原因, 当 NaOH 溶液浓度从 1% 增加到 15% 时, 从热力学角度分析, NaOH 溶液浓度的增加有利于吸收反应向正向进行, 但由于 NaOH 溶液吸收 CO₂ 的反应主要是受 CO₂ 在液膜中的扩散控制, NaOH 溶液浓度影响相对有限, 因而 CO₂ 吸收效率随着 NaOH 溶液浓度的增加而略有增加, 基本变化不大; 但是, 当 NaOH 溶液浓度从 15% 增加到 20% 时, 虽然 NaOH 溶液浓度的增加有利于吸收反应向正向进行, 但随着 NaOH 溶液浓度的增加, NaOH 溶液的黏度也随之增大。而溶液黏度的增大不利于扩散和气液传质的进行, 因而不利于 NaOH 溶液对模拟烟气中 CO₂ 的吸收, 从而使得 CO₂ 吸收效率出现了较为明显的下降趋势。

2.2 CO₂ 浓度对 CO₂ 吸收率的影响

设定模拟烟气流量为 1 000 mL/min, NaOH 溶液浓度为 15%, NaOH 溶液温度为室温, 曝气管插入深度为 5 cm, 烟气中 CO₂ 的体积浓度分别为 1%、5%、10%、15% 和 20%, 研究 CO₂ 浓度对于 CO₂ 吸收率的影响规律, 结果如图 2 所示。

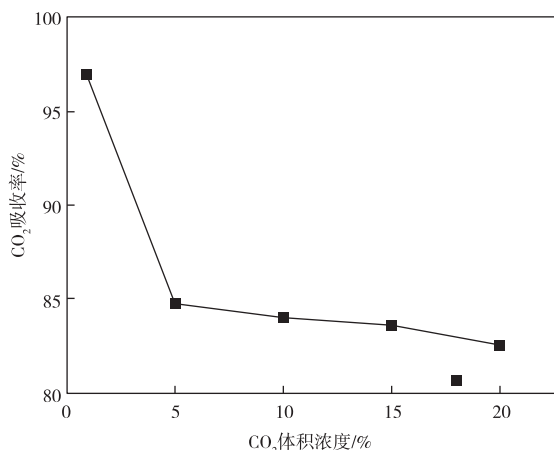


图 2 CO₂ 浓度对 CO₂ 吸收效率的影响规律

Fig. 2 Effect of CO₂ concentration on CO₂ absorption efficiency

从图 2 可以看出, 当模拟烟气中 CO₂ 体积含量从 1% 增加到 5% 时, CO₂ 吸收率随之迅速降低, 当模拟烟气中 CO₂ 体积含量为 1% 时, CO₂ 吸收率最高达 97%; 当模拟烟气中 CO₂ 体积含量继续增加到 20% 时, CO₂ 吸收率变化不明显。分析其原因, 当模拟烟气中 CO₂ 体积含量从 1% 增加到 5% 时, 尽管从热力学角度分析, 模拟烟气中 CO₂ 体积分含量的增加有利于吸收反应向正向进行, 但此时

CO₂ 气体在 NaOH 溶液中的扩散和传质已经成为影响 NaOH 溶液吸收 CO₂ 气体的关键制约因素, 当 CO₂ 体积分含量增加时, CO₂ 在 NaOH 溶液中的扩散和传质受到阻滞, 部分 CO₂ 气体来不及扩散和传质并与 NaOH 发生化学反应即被排出, 因而 CO₂ 吸收率随着模拟烟气中 CO₂ 体积分含量的增加而降低; 但是, 当模拟烟气中 CO₂ 体积分含量继续增加时, 虽然 CO₂ 在 NaOH 溶液中的扩散和传质仍受到阻滞, 但已基本达到平衡, 因此 CO₂ 吸收率变化不明显。

2.3 NaOH 溶液温度对 CO₂ 吸收率的影响

设定模拟烟气流量为 1 000 mL/min, 烟气中 CO₂ 的体积分浓度为 10%, NaOH 溶液浓度为 15%, 曝气管插入深度为 5 cm, NaOH 溶液温度分别控制为 25、35、45、55、65 °C, 研究 NaOH 溶液温度对于 CO₂ 吸收效率的影响规律, 结果如图 3 所示。

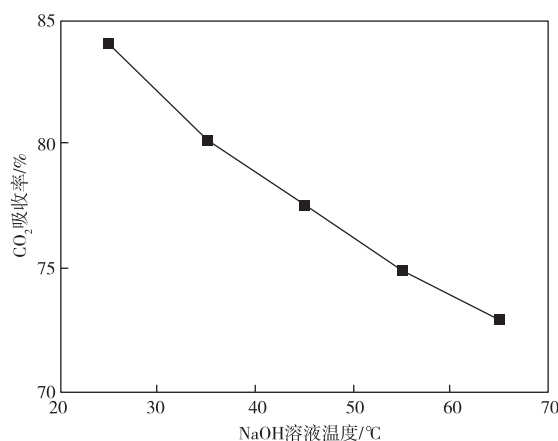


图 3 NaOH 溶液温度对 CO₂ 吸收效率的影响规律

Fig. 3 Effect of NaOH solution temperature on CO₂ absorption efficiency

从图 3 可以看出, 随着 NaOH 溶液温度的升高, CO₂ 吸收率呈现逐渐下降的趋势, 当温度为 65 °C 时, 其吸收率降低到仅为约 73%。分析其原因, 尽管随着溶液温度的升高, NaOH 溶液的黏度随之下降, 从而有利于扩散和气液传质的进行, 但同时由于 CO₂ 与 NaOH 的反应属于酸碱中和反应, 反应过程中会有热量产生, 属于放热反应, 温度的升高不利于反应向正向进行, 因此随着 NaOH 溶液温度的升高, CO₂ 吸收率呈现逐渐下降的趋势。

2.4 模拟烟气流量对 CO₂ 吸收率的影响

设定烟气中 CO₂ 的体积分浓度为 10%, NaOH

溶液温度为室温, NaOH 溶液浓度为 15%, 曝气管插入深度为 5 cm, 模拟烟气流量分别为 500、1 000、1 500、2 000、2 500 mL/min, 研究模拟烟气流量对于 CO₂ 吸收率的影响规律, 结果如图 4 所示。

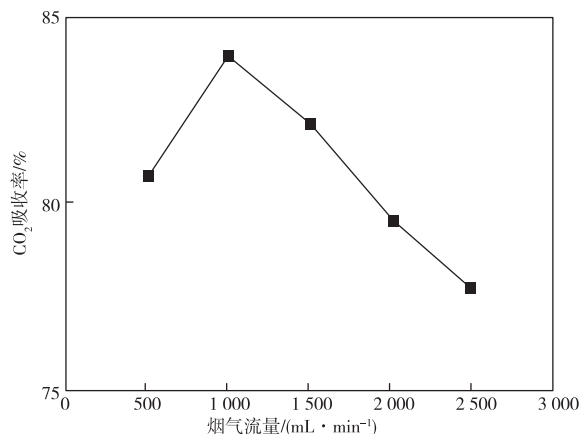


图 4 烟气流量对 CO₂ 吸收效率的影响规律

Fig. 4 Effect of flue gas flow rate on CO₂ absorption efficiency

从图 4 可以看出, 当烟气流量从 500 mL/min 增加到 1 000 mL/min 时, CO₂ 吸收率随之增加, 当烟气流量达 1 000 mL/min 时, CO₂ 吸收率最高, 达 84.1%; 当 NaOH 溶液浓度继续增加到 20% 时, CO₂ 吸收率逐渐下降, 降到 77.8%。分析其原因, 随着烟气流量的增加, 相对应的烟气流速也随之增加, 同时 CO₂ 在 NaOH 溶液中的扩散和气液传质得到增强, 从而使得 CO₂ 吸收率得到提升; 但是, 当烟气流量从 500 mL/min 继续增加时, 随着烟气量的进一步增加, 烟气流速也随之进一步增加, 则相应的接触和反应时间也逐渐降低; 同时随着烟气流量的增加, 烟气中 CO₂ 的量也随之增加, 尽管扩散和传质得到增强, 但部分 CO₂ 气体来不及扩散和传质并与 NaOH 发生化学反应即被排出, 因而 CO₂ 吸收率出现了较为明显的下降趋势。

2.5 鼓泡气管插入深度对 CO₂ 吸收率的影响

设定模拟烟气流量为 1 000 mL/min, 烟气中 CO₂ 的体积浓度为 10%, NaOH 溶液温度为室温, NaOH 溶液浓度为 10%, 曝气管插入深度分别为 1、3、5、7、9 cm, 研究曝气管插入深度对于 CO₂ 吸收率的影响规律, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 当鼓泡气管插入深度从 1 cm 逐渐增加到 5 cm 时, CO₂ 的吸收率随之逐渐增

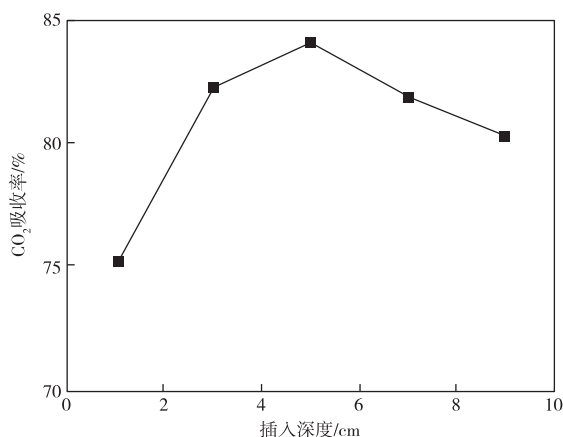


图 5 鼓泡气管插入深度对 CO₂ 吸收效率的影响规律

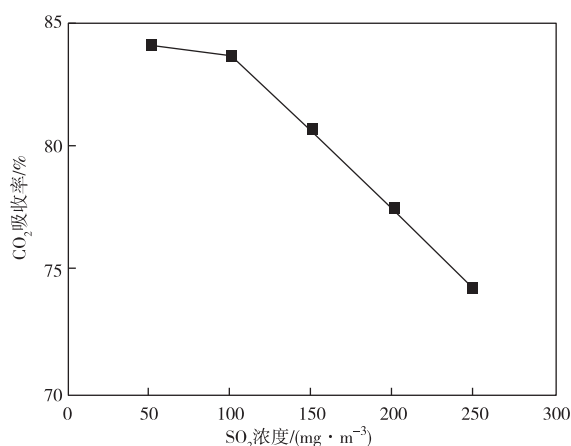
Fig. 5 Effect of bubble tracheal insertion depth on CO₂ absorption efficiency

加, 当插入深度为 5 cm 时, CO₂ 吸收率最高, 达 84.1%; 而当插入深度继续增加时, CO₂ 的吸收率随之逐渐下降。分析其原因, 当鼓泡气管插入深度过短时, 鼓入的 CO₂ 来不及与碱液发生反应就被排出, 因而吸收率较低, 随着插入深度的增加, 鼓入的 CO₂ 与碱液能够充分接触反应, 同时 CO₂ 在溶液中的扩散和传质得到增强, 因此吸收率随着插入深度的增加而增加; 但是, 随着鼓泡气管深度的不断增加, 扩散和传质的阻力也随之增加, 因此 CO₂ 吸收率又随着插入深度的增加而逐渐降低。

2.6 模拟烟气中 SO₂ 浓度对 CO₂ 吸收率的影响

设定模拟烟气流量为 1 000 mL/min, 烟气中 CO₂ 的体积浓度为 10%, NaOH 溶液浓度为 15%, 温度为室温, 曝气管插入深度为 5 cm, SO₂ 浓度分别为 50、100、150、200 mg/m³。将含 CO₂ 和 SO₂ 的模拟烟气通入吸收液中, 研究 SO₂ 浓度对于 CO₂ 吸收率的影响规律。结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 随着模拟烟气中 SO₂ 浓度的升高, CO₂ 脱除率开始基本未受明显影响, 当模拟烟气中 SO₂ 浓度达到 100 mg/m³ 以上时, CO₂ 脱除率受到较为明显的影响, 呈现逐渐下降的趋势。究其原因, 分析认为主要是由于: 一方面, SO₂ 在水中的溶解度要远远大于 CO₂ 的 (25 ℃ 时 100 mL 水中可溶解 9.43 g SO₂, 而 CO₂ 仅可溶解 0.145 g); 另一方面, H₂SO₃ 的酸性明显要强于 H₂CO₃, NaOH 会优先和烟气中的 SO₂ 发生化学反应。因此, 为了获得较好的 CO₂ 脱除效果, 入口烟气中的 SO₂ 应尽量保持在较低的水平。

图 6 SO₂ 对 CO₂ 吸收效率的影响规律Fig. 6 Effect of SO₂ on CO₂ absorption efficiency

3 结论

1) CO₂ 脱除率随着 NaOH 溶液浓度、烟气流量和鼓泡气管插入深度的增加先增加后降低, 随着 CO₂ 浓度、NaOH 溶液温度的增加逐渐降低。

2) 当烟气流量为 1 000 mL/min, NaOH 溶液浓度为 15%, NaOH 溶液温度为室温, 曝气管插入深度为 5 cm, 且烟气中 CO₂ 体积浓度为 1% 时, CO₂ 脱除率最高可达 97%。

3) 随着 SO₂ 浓度的升高, CO₂ 脱除率逐渐下降, 但在 SO₂ 浓度低于 100 mg/m³ 时, 对 CO₂ 脱除率的影响不明显。

参考文献

- [1] 晏水平, 方梦祥, 张卫风, 等. 烟气中 CO₂ 化学吸收法脱除技术分析与进展[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 1018-1024.
YAN S P, FANG M X, ZHANG W F, et al. Technique analyses and research progress of CO₂ separation from flue gas by chemical absorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(9): 1018-1024.
- [2] 张艺峰, 王茹洁, 邱明英, 等. CO₂ 捕集技术的研究现状[J]. 应用化工, 2021, 50(4): 1082-1086.
ZHANG Y F, WANG R J, QIU M Y, et al. CO₂ capture technology research status [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(4): 1082-1086.
- [3] ZHANG Z E, WANG T, BLUNT M J, et al. Advances in carbon capture, utilization and storage[J]. Applied Energy, 2020, 278: 115627. DOI: 10.1016/j.apenergy. 2020.115627.
- [4] 郑诗礼, 叶树峰, 王倩, 等. 有色金属工业低碳技术分析[思考][J]. 过程工程学报, 2022, 22(10): 1333-1348.
ZHENG S L, YE S F, WANG Q, et al. Analysis and thinking of low-carbon technology in non-ferrous metal industry[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(10): 1333-1348.
- [5] 熊波, 陈健, 李克兵, 等. 工业排放气二氧化碳捕集与利用技术进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 9-18.
XIONG B, CHEN J, LI K B, et al. Technical progress in carbon dioxide capture and utilization of industrial vent gas[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(1): 9-18.
- [6] 谢辉. 二氧化碳捕集技术应用现状及研究进展[J]. 化肥设计, 2021, 59(6): 1-9.
XIE H. Application and research progress of CO₂ capture technologies[J]. Chemical Fertilizer Design, 2021, 59(6): 1-9.
- [7] LEUNG D Y C, CARAMANNA G, MAROTO-VALER M M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies[J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2014, 39: 426-443.
- [8] 于德龙, 吴明, 赵玲, 等. 碳捕捉与封存技术研究[J]. 当代化工, 2014, 43(4): 544-547.
YU D L, WU M, ZHAO L, et al. Research on carbon dioxide capture and storage technology [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43 (4): 544-547.
- [9] 温嵩, 韩伟, 车春霞, 等. 燃烧后二氧化碳捕集技术与应用进展[J]. 精细化工, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
WEN H, HAN W, CHE C X, et al. Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [10] 唐思扬, 李星宇, 鲁厚芳, 等. 低能耗化学吸收碳捕集技术展望[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1102-1106.
TANG S Y, LI X Y, LU H F, et al. Perspective on low-energy chemical absorption for CO₂ capture[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1102-1106.
- [11] 赵然磊, 马文涛, 徐晓, 等. 二氧化碳捕集化学吸收剂的研究进展[J]. 精细化工, 2023, 40(1): 1-9.
ZHAO R L, MA W T, XU X, et al. Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide

- capture[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(1): 1-9.
- [12] 张欢, 汪丽, 叶舢, 等. 乙二烯三胺与三乙醇胺混合胺溶液 CO₂ 吸收剂研究[J]. 发电技术, 2022, 43(4): 609-617.
- ZHANG H, WANG L, YE Y, et al. Study on CO₂ absorbent of DETA and TEA mixed amine solution[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(4): 609-617.
- [13] 陆诗建, 贡玉萍, 刘玲, 等. 有机胺 CO₂ 吸收技术研究现状与发展方向[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(9): 44-54.
- LU S J, GONG Y P, LIU L, et al. Research status and future development direction of CO₂ absorption technology for organic amine[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(9): 44-54.
- [14] 安山龙, 侯天锐, 臧欣怡, 等. 燃煤烟气 CO₂ 化学吸收剂研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(3): 19-21.
- AN S L, HOU T R, ZANG X Y, et al. Research progress on chemical absorbents for coal-fired flue gas CO₂ [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(3): 19-21.
- [15] 王忠诚, 周培林, 许乐平, 等. NaOH 溶液吸收 CO₂ 的试验研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 293-296.
- WANG Z C, ZHOU P L, XU L P, et al. Experimental study of CO₂ absorption by NaOH solution[J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(4): 293-296.
- [16] 王忠诚, 刘晓宇, 周培林, 等. 基于碱法机理减少船舶 CO₂ 排放研究[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(3): 241-246.
- WANG Z C, LIU X Y, ZHOU P L, et al. Reducing CO₂ emission from ship based on alkali mechanism[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2018, 38(3): 241-246.
- [17] 师小杰, 刘有智, 祁贵生, 等. 超重力法处理室内过量 CO₂ 的实验研究[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1050-1053.
- SHI X J, LIU Y Z, QI G S, et al. Experimental research on high gravity method treatment of excessive indoor CO₂ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 1050-1053.
- [18] 景旭亮, 高伟, 任虎彪, 等. 超重力条件下 NaOH 碱液脱除 CO₂ 的研究[J]. 当代化工, 2021, 50(11): 2554-2557.
- JING X L, GAO W, REN H B, et al. Study on removal of CO₂ with NaOH alkaline solution under high gravity environment [J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(11): 2554-2557.

(编辑: 王爱平)