

试验研究

单一与复合固体吸收剂去除低浓度 CO₂ 的性能比较

周国丰¹, 白杉¹, 黄永雄¹, 董振营¹, 张志翔², 龚有为¹, 王超¹

(1.中广核研究院有限公司,广东深圳,518120;2.上海交通大学,燃烧与环境技术研究中心,上海,200240)

摘要:低浓度放射性 ¹⁴CO₂ 废气,越来越受到人们的关注,基于酸碱中和反应原理的碳酸化技术具有高效、快速的优点,是解决这一问题的主要技术之一。NaOH、CaO 和 Na₂CO₃ 等常见吸收剂,在单独使用时存在着吸收能力不足、用量大等问题,本研究模拟低浓度放射性 ¹⁴CO₂ 气体,制备了 NaOH-Na₂CO₃ 和 CaO-Na₂CO₃ 复合吸收剂。结果表明,NaOH-Na₂CO₃ 具有最高的吸收性能(1639.06 mg/mol),相比单一吸收剂,复合吸收剂明显提高了对 CO₂ 的吸收能力;复合吸收剂在吸收过程中,除了气体直接与吸收剂组分发生反应以外,Na₂CO₃ 与 CO₂ 反应生成的 NaHCO₃,与 NaOH 或 Ca(OH)₂ 反应生成 Na₂CO₃ 或 CaCO₃,促进对 CO₂ 的吸收反应。

关键词:放射性 CO₂;碳酸化;复合吸收剂;NaOH-Na₂CO₃

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)03-04

REMOVAL OF LOW-CONCENTRATION RADIOACTIVE ¹⁴CO₂ BY SINGLE AND COMBINED SOLIDS ABSORBENTS

ZHOU Guo-feng¹, BAI Shan¹, HUANG Yong-xiong¹, DONG Zhen-ying¹,
ZHANG Zhi-xiang², GONG You-wei¹, WANG Chao¹

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518120, China

2. Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong
University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Owing to the high-efficiency and fast-curing, the carbonation technology based on the reactions between solid alkalis (e.g., NaOH, CaO and Na₂CO₃) and gaseous low-concentration CO₂ is believed to be utilized in practice. In case of separate usage of solid alkalis, limited absorptive capability and vast consumption cannot be ignored. In this study, combined NaOH-Na₂CO₃ and CaO-Na₂CO₃ were prepared to absorb low-concentration CO₂. The experimental results showed that the NaOH-Na₂CO₃ was the best absorbent with molar absorption capability of 1639.06 mg/mol. The combined absorbents had better absorbing capability than separate absorbents because of further reaction between NaOH or Ca(OH)₂ and NaHCO₃, which was first formed by Na₂CO₃ and CO₂.

Key words: radioactive CO₂, carbonation, combined adsorbent, NaOH-Na₂CO₃

随着放射性碳分析设备的推广应用[1]以及核电发展的需要,低浓度放射性 ¹⁴CO₂ 的安全及环境问题逐渐突出,由于 ¹⁴C 的半衰期约为 5730 年,放射性污染持续时间很长,引发人们越来越多的关

注,针对放射性 ¹⁴CO₂ 废气,需要开发快速、有效的废气处理技术。

CO₂ 作为一种最主要的温室气体,被普遍认为是导致全球气候变化的元凶,是各国政府和研究机构关注的焦点^[2]。对 CO₂ 的各种处理技术的研究,已成为相关科学领域的热点,并已有碱吸收、有机胺富集吸收、氨吸收、活性炭或分子筛吸附等技术得到了成功应用^[3,4]。按照工作原理、CO₂ 捕集技术有着不同的分类(图 1),但是该类技术所针对的目标气体多为燃烧工业的废气排放,其 CO₂ 成分通常处于中高浓度(千 ppm 级以上,甚至 10 v/v % 以上),每小时处理量在千级立方米以上,很多还伴随着高温、粉尘等极端条件。具有放射性的 ¹⁴CO₂ 废气,通常具有气量小(<100 m³/h)、浓度低(几个 ppm,甚至 ppb 级)、组成特殊(伴随 H₂、He 等)等特点,但是其对人体和生态的危害却非常明显,用于普通 CO₂ 工况的捕集技术不能够直接使用,需要在此基础上,研究和开发具有更高适用性的 CO₂ 处理技术。

相比普通的 CO₂ 捕集技术,低浓度放射性 ¹⁴CO₂ 的处理应该更注重安全性和可靠性,在处理效率和安全防护等方面有着更高的要求,当然也应考虑经济性。在核电厂,由于操作简易、效果明显,活性炭或分子筛等固体吸附剂,已被广泛用来处理含放射性组分废水。但是,如果用于放射性废气的处理,吸附剂在温度或压力变化时会发生解吸现象,使得污染成分被重新释放,将带来更多的安全隐患问题。而使用固体碱(含 Na、K、Ca 类的碱性物质)作为吸收剂,可通过与 CO₂ 发生酸碱中和反应,即通过碳酸化过程转化为相对稳定的碳酸盐类,不仅通过化学反应提高了处理能力,更重要的是避免了因吸附剂释放带来的二次污染这一敏感问题,已成为该类研究的一个重要技术路线^[5]。

本文在前期研究的基础上,利用实验室模拟放射性 CO₂ 配气装置,通过在线色谱、质谱测试手段,选取 NaOH、CaO、Na₂CO₃ 三种常见的固体碱作为吸收剂,并进一步制备了具有更高吸收能力的复合吸收剂,分别进行了吸收实验,对不同吸收剂的碳酸化能力及吸收特性进行了综合评价及分析,为采用固体吸收剂去除低浓度放射性 CO₂ 废气提出了一种新的思路。

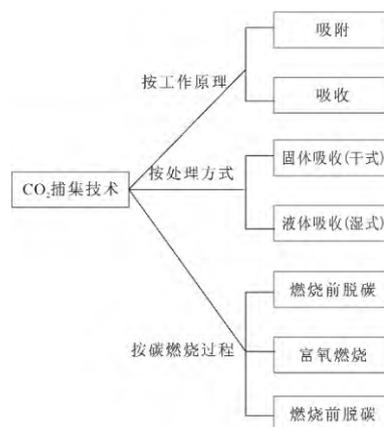


图 1 工业 CO₂ 捕集技术的不同分类方法

1 实验部分

1.1 实验材料及制备

实验用 NaOH、CaO、Na₂CO₃, 均为国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯度分别为 96%、98%、99.8% 以上。除对以上三种吸收剂进行测试以外,还另外制备了 NaOH-Na₂CO₃ 和 CaO-Na₂CO₃ 吸收剂,在干燥箱内使用研钵进行物理搅拌。每次实验时,将大颗粒块首先制成粉末,定量称取后放入 U 型管(内径 6mm)内,管内两端分别用石英棉进行堵塞。

表 1 不同吸收剂的吸收反应实验

吸收剂	使用量 (g)	穿透时间 ¹ (h)	理论吸收量, CO ₂ (g)	实验吸收量, CO ₂ (g)	比较率 (%)
100% NaOH	2.36	13	1.30	4.59×10 ⁻³	0.35
100% CaO	1.87	24	1.47	8.63×10 ⁻³	0.59
100% Na ₂ CO ₃	1.45	41.5	0.60	1.49×10 ⁻²	2.48
10% NaOH-90% Na ₂ CO ₃	1.41	70	0.60	2.54×10 ⁻²	4.23
10% CaO-90% Na ₂ CO ₃	1.45	66	0.66	2.38×10 ⁻²	3.66

注 1: 穿透点浓度为 3 ppmv。

1.2 实验及方法

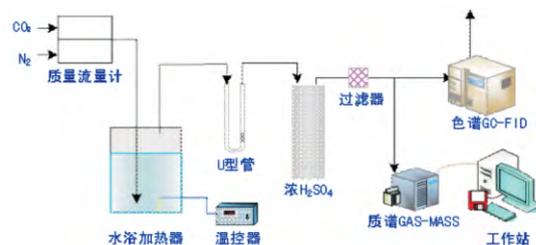


图 2 模拟低浓度放射性 CO₂ 吸收实验及测试装置

图2是模拟低浓度放射性CO₂吸收实验及测试装置图,通过两路质量流量计分别控制N₂和CO₂的流量(100 mL/min),调节反应气体的CO₂浓度为30 ppmv。反应气体首先通过水浴加热器(设置温度25–30 ℃),进行加湿后,通入浓硫酸溶液对气体进行干燥,减少对后续分析设备的影响。在气路末端,并联使用气相色谱(华爱色谱GC9160, FID检测器)和气体质谱(AMETEK, Dycor2000)对气体吸收反应进行监测。

在吸收实验中,当反应出口的CO₂浓度超过进气浓度的10%时(>3 ppmv),停止吸收实验,即设定3 ppmv为本吸收实验的吸收穿透点。

通过比较不同吸收剂的实验吸收量,评价吸收剂对低浓度CO₂的吸收性能,在吸收穿透之前的CO₂吸收量称为实验吸收量,与按照化学反应方程式完全吸收CO₂的理论计算值进行比较,定义实验吸收量与理论吸收量的比值为比吸收率,用%表示。

2 实验结果与讨论

2.1 单一吸收剂的吸收实验分析

从单一吸收剂NaOH、CaO和Na₂CO₃的吸收效果来看,虽然1.87 g CaO与2.36 g NaOH的理论吸收量相差约10%,但是实验吸收量为NaOH的1.88倍。Na₂CO₃拥有最高的比吸收率2.48%,分别是NaOH和CaO的7.1倍和4.2倍。此外,从单一吸收剂的反应结果(图3)来看,Na₂CO₃的吸收能力(摩尔吸收CO₂量1089.24 mg/mol)最强,明显高于CaO(258.4 mg/mol)和NaOH(77.80 mg/mol)。

需要指出的是,CaO在吸收CO₂后形成的CaCO₃很容易形成板结,会导致气体形成偏流,影响实验评价结果,因此,在本文的复合吸收剂实验研究中,选取具有较高比吸收率的Na₂CO₃作为吸收剂主要成分,分别与NaOH和CaO按照9:1的质量比进行混合,比较并评价其吸收CO₂的综合性能。

2.2 复合吸收剂的吸收实验分析

由图3可见,复合吸收剂NaOH–Na₂CO₃和CaO–Na₂CO₃对CO₂的摩尔实验吸收量明显高于单一吸收剂,前者表现出了最高的吸收性能,这与按化学反应方程式计算而得的理论吸收量相差很大。

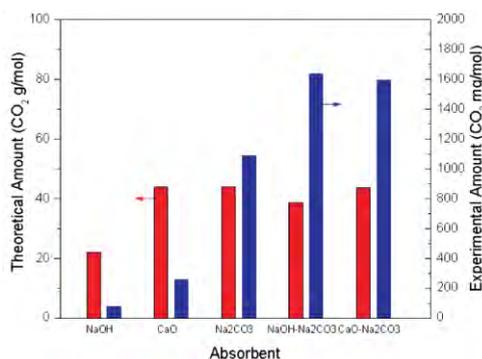


图3 不同吸收剂对CO₂的摩尔吸收量的比较

关于复合吸收剂的吸收性能明显高于单一吸收剂的原因,可以从吸收反应的步骤来讨论。如图4所示,在水蒸气的促进下,部分复合吸收剂的组分与CO₂直接发生反应,即按照I步骤进行,直接生成Na₂CO₃或CaCO₃;同时,另一部分复合吸收剂,可能按照II步骤进行反应,首先Na₂CO₃与CO₂生成NaHCO₃^[2],继而NaHCO₃与Ca(OH)₂或NaOH反应,生成最终产物Na₂CO₃或CaCO₃。

本文所有吸收剂中,NaOH–Na₂CO₃对CO₂的吸收能力最好,NaOH不断被转化成Na₂CO₃,便能与CO₂之间发生更多的中和反应,这有利于提高NaOH–Na₂CO₃复合吸收剂的吸收性能。复合吸收剂NaOH–Na₂CO₃和CaO–Na₂CO₃相比单一吸收剂组分来说,除了具有更大的吸收能力之外,还避免了单一Na₂CO₃吸收产物NaHCO₃(分解温度50~440 ℃)的不稳定性问题,更适合在实际工程中应用。这与Mohsen等^[6]在研究中的结论一致,复合吸收剂具有比单一吸收剂更高的CO₂吸收性能。不同的复合吸收剂组成对吸收效果的影响,将在今后实验中进一步进行讨论。

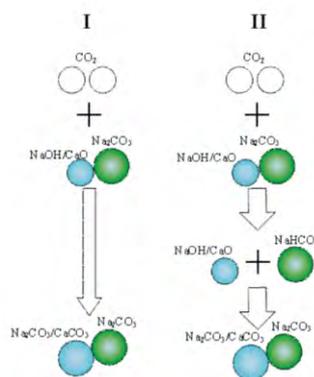


图4 吸收反应步骤

3 结论

本文以常用的碱性化合物NaOH、CaO和

Na₂CO₃ 作为 CO₂ 气体的吸收剂,并制备了复合吸收剂 NaOH-Na₂CO₃ 和 CaO-Na₂CO₃, 处理模拟低浓度放射性 CO₂ 气体。研究发现:

(1) Na₂CO₃ 在单一吸收剂中,具有最高的实验吸收量(摩尔吸收 CO₂ 量 1089.24 mg/mol),超过了与之理论吸收量接近的 CaO;

(2) NaOH-Na₂CO₃ 和 CaO-Na₂CO₃ 复合吸收剂的吸收能力均显著超过单一吸收剂,其中 NaOH-Na₂CO₃ 表现出最高的吸收能力(1639.06 mg/mol),分别是单一吸收剂 NaOH 和 Na₂CO₃ 的 21.1 倍和 1.5 倍;

(3) 在水蒸气存在的条件下,复合吸收剂的吸收过反应中存在两个过程:

I. CO₂ 与吸收剂之间发生吸收反应,直接生成 Na₂CO₃ 或 CaCO₃;

II. Na₂CO₃ 与 CO₂ 生成 NaHCO₃, 同时与 NaOH 或 Ca(OH)₂ 反应生成 Na₂CO₃ 或 CaCO₃。这一步骤,也是复合吸收剂碳酸化性能明显高于单

(上接第 47 页)

通过调查发现安溪县剑斗镇北侧为永春县牛姆林旅游景区(景区方圆最近的地热水资源),直线距离约 10 km,省道 307 将其连接,剑斗镇往南约 2 km 有 S10 莆永高速。而永春县境内距牛姆林旅游景区最近的地热田为蓬壶镇温泉,距景区直线距离约 24 km,剑斗镇的 2.4 倍。牛姆林景区(H:400 m)与剑斗镇(H:250 m)高程差为 150 m,与蓬壶镇(H:300 m)高程差为 100 m(如图 4 所示)。



图 4 牛姆林景区与地热水点区位图

据《福建省永春县地热能的分布及开发利用研究》^[4]可知,永春县蓬壶镇有三个温泉出露点分别为魁都村有两个出露点,出露点 1,温度 68 °C,流量 3.0 l/s,氟离子 6.8 mg/l,氟水,可溶性二氧化硅 95 mg/l,硅水;出露点 2,温度 64 °C,流量 1.2 l/

一吸收剂的机理解释。

参考文献

- [1]Wacker L, N.M., Bourquin J., A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple. Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research B 2010. 268(7-8): p. 931-934.
- [2]董伟,陈晓平,吴焯, TiO₂ 掺杂对 Na₂CO₃/Al₂O₃ 吸收剂 CO₂ 捕捉性能的影响. 化工学报, 2014. 65(9): p. 3617-3625.
- [3] 二氧化碳捕集技术的最新研究进展. 环境保护科学, 2010. 36(5): p. 7-10.
- [4]Cheng-Hsiu Yu, C.-H.H., Chung-Sung Tan, A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. Aerosol and Air Quality Research, 2012. 12: p. 745-769.
- [5]Dong Wei, C.X., Wu Ye, Zhao Chuanwen, Liang Cai, Liu Daoyin, Carbonation Characteristics of Dry Sodium-Based Sorbents for CO₂ Capture. Energy & Fuels, 2012. 26(9): p. 6040-6046.
- [6]Mohsen Kianpour, M.A.S., Shahrokh Shahhosseini, Experimental and modeling of CO₂ capture by dry sodium hydroxide carbonation. Chemical Engineering Research and Design, 2012. 90: p. 2041-2050.

s;汤城村,温度 45 °C,流量 2.1 l/s。

永春县牛姆林,被誉为“闽南西双版纳的生态旅游度假区”,是国家 4A 级旅游区,福建省首批自然保护区,福建省生态教育基地科普教育基地及小公民道德建设示范基地,是泉州十八景之一。但冬季是旅游的淡季,旅游人员稀少,景区冷清。

在永春县牛姆林风景区开发温泉度假中心,将充实景区旅游项目,丰富娱乐活动,提高景区旅游价值度。同时,充分开发利用了安溪县剑斗镇的地热资源,避免溢流浪费,增加剑斗镇经济收入。永春县牛姆林风景区温泉度假中心的开发是一举两得的事,将形成一个双赢的局面。

综上考虑牛姆林景区发展及比较分析周边地热水水质水量及理疗功效、热水运输距离,剑斗镇的地热水资源将是牛姆林景区配套开发温泉度假中心地热水来源的首选。

6 结语

通过调查分析,安溪县地热水大部分出露于北西向 F2 清流-安溪断裂带上,孔口温度在 38.0 至 75.0 °C 之间,全县温泉流量达 81.49 l/s 以上,水量相对丰富,均为硅水和氟水,具有良好的理疗

(下转第 9 页)