

Study on CO₂ Absorption with Aqueous Potassium Carbonate Solution Promoted by Boric Acid*

Shufeng Shen[#], Xiaoxia Feng

Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering, School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,
Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang
Email: [#]shufengshen@gmail.com

Received: Aug. 8th, 2012; revised: Sep. 3rd, 2012; accepted: Sep. 10th, 2012

Abstract: The addition of promoter into aqueous potassium carbonate solution is one of the effective ways to enhance the CO₂ absorption rate. In this work, the CO₂ absorption rates were investigated for aqueous carbonate solution promoted by different additives in a wetted wall column. The effect of concentration of boric acid on the overall gas-phase mass transfer coefficient and vapor-liquid equilibrium data was discussed. Results showed that the addition of boric acid can significantly enhance the CO₂ absorption rate. The overall mass transfer coefficient increased by 80% with the addition of 3 wt% boric acid. CO₂ partial pressure increased with the increasing temperature of aqueous potassium carbonate. However it decreased when boric acid was added, which would be favorable for CO₂ absorption.

Keywords: Carbon Dioxide Absorption; Potassium Carbonate; Boric Acid; Vapor-Liquid Equilibrium

硼酸活化碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的研究*

申淑锋[#], 冯晓霞

河北科技大学化学与制药工程学院, 河北省药物化工工程技术研究中心, 石家庄
Email: [#]shufengshen@gmail.com

收稿日期: 2012年8月8日; 修回日期: 2012年9月3日; 录用日期: 2012年9月10日

摘要: 加入活化剂是提高碳酸钾溶液吸收 CO₂ 速率的有效方法。在湿壁柱中研究不同活化碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的效果基础上, 考察了不同硼酸浓度对碳酸钾吸收 CO₂ 速率的影响, 测定了活化液的气液平衡数据。结果表明加入硼酸能够明显提高 CO₂ 吸收速率, 3 wt% 硼酸可将总传质系数提高约 80%; 碳酸钾溶液随着温度升高 CO₂ 平衡分压升高, 加入硼酸后比相同条件下碱液的 CO₂ 平衡分压略低, 有利于二氧化碳吸收。

关键词: 二氧化碳吸收; 碳酸钾; 硼酸; 气液平衡

1. 引言

以温室气体排放引起的全球气候变化问题日益严重, 成为当今国际社会关注的热点。据国际能源署报道, 2010 年世界 CO₂ 排放量达到 331.6 亿吨, 约 60% 的温室效应由 CO₂ 引起。CO₂ 捕获和封存作为 2050 年温室气体减排目标最重要的技术方向。化学溶剂吸

*资助项目: 河北省自然科学基金(B2012208022)和国家自然科学基金(21206029)。

[#]通讯作者。

收法是近期燃煤电厂有望实现 CO₂ 捕获的有效途径之一^[1]。采用碳酸钾溶液(钾碱液)体系捕获 CO₂ 在很多方面具有明显的优势^[2-5]: 具有低吸收热; 溶剂成本低; 耐氧化及 SO_x、NO_x 杂质能力强; 无毒、无化学降解、无挥发性等。但是在常压和较低温度范围内存在吸收反应速率慢的限制^[2]。开发性能良好的活化剂是该领域一直关注的焦点。有机胺类活化剂如乙醇胺、哌嗪等在常温下能与二氧化碳迅速反应, 促进了钾碱液吸

收过程^[4-6]。但是存在溶剂成本高、吸收热和再生能耗高、易热降解、热稳定盐形成和腐蚀性等不利因素的影响。一些无机活化剂如亚砷酸、五氧化二钒等尽管能够明显提高反应速率,但由于溶液的高毒性和致癌作用,在推广应用上受到了一定的限制^[7,8]。硼酸具有低毒、无降解、环境友好等优点,广泛地存在于自然界中。近年来对硼酸的研究受到了重视,也进行了硼酸对碳酸盐溶液吸收 CO₂ 速率的影响和部分基础研究的工作^[9-12]。但是有关硼酸活化钾碱液的动力学、气液平衡及物性数据等仍非常缺乏,开展这方面的基础研究有重要的意义。

本研究考察了硼酸与其它活化剂的活化效果,同时考察了不同温度下硼酸的加入对碳酸钾溶液气液平衡的影响。研究结果对于计算硼酸本征动力学、动力学模型的建立以及相应的工艺的设计、优化和操作将有很大的帮助。

2. 实验部分

2.1. 化学试剂

硼酸(以 H₃BO₃ 计)为分析纯,购买于上海晶纯实业有限公司。碳酸钾、氢氧化钾、硅酸钾、钼酸钠、硫酸(98%)均为分析纯试剂。N₂ 和 CO₂ 为高纯气体购于石家庄西三教制氧站。

2.2. 实验装置及流程

试验采用湿壁柱研究不同吸收液吸收 CO₂ 的速率,装置示意图如图 1 所示。

N₂ 和 CO₂ 分别由质量流量控制仪(D07-7B/北京七星华创)控制得到混合气体(约 18% CO₂)依次进入置于超级恒温槽(CH30/上海方瑞)中的缓冲罐、饱和器后,由湿壁柱底部进入与不锈钢管内的顶部溢流吸收液逆流接触后由上部流出,经过两次冷凝后进入 CO₂ 红外气体分析仪(H3860/北京华和天地)。反应后吸收液从湿壁柱低部流出经泵打入贮槽中。

气液平衡数据测定实验流程示意图如图 2 所示。控制 N₂ 流量为 1.0 L/h,经水饱和器后在串联的平衡罐内与一定 CO₂ 负载的吸收液接触,当气相与液相达到平衡后(约 2 h),经过冷凝后使用红外气体分析仪(H3860/北京华和天地)分析气相的组成,并采用酸碱滴定的方法确定平衡液相中 CO₂ 的负载量。

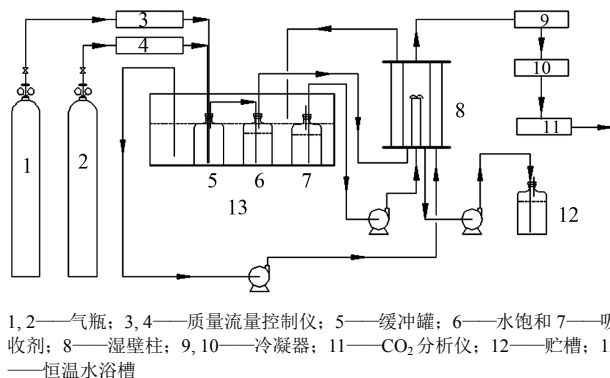


Figure 1. Schematic diagram for carbon dioxide absorption in a wetted-wall column

图 1. 湿壁柱吸收 CO₂ 流程示意图

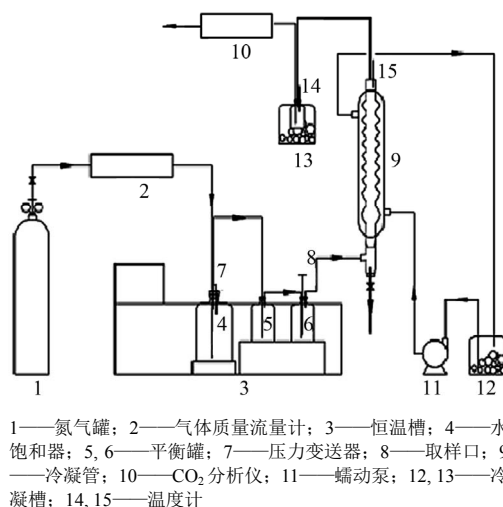


Figure 2. Vapor-liquid equilibrium apparatus

图 2. 气液平衡试验装置

2.3. 分析方法

钾碱液吸收 CO₂ 过程的反应速率大小可由总传质系数 K_G 表示,即:

$$N_{CO_2} = K_G (P_{CO_2,b} - P_{CO_2}^*) \quad (1)$$

式中: N_{CO_2} : CO₂ 的吸收速率, mol/(m²·s); $P_{CO_2}^*$: CO₂ 在吸收溶液体系中的平衡分压, Pa; $P_{CO_2,b}$: CO₂ 在湿壁柱中的分压,可用对数平均分压 P_{lm} 代替, Pa; K_G : 以气相分压差为推动力表示的总传质系数, mol/(m²·s Pa)。

气液平衡时气相中 CO₂ 分压 ($P_{CO_2,T}^*$) 是基于红外气体分析仪测定的混合气体中 CO₂ 的干基含量 ($y_{CO_2,d}$) 由公式(2)计算获得。假定经水饱和器后平衡罐中水份已达到测定温度 (T) 和压力 (P) 下的饱和状

态, 水饱和蒸汽压为($P_{H_2O,T}^*$)。

$$P_{CO_2,T}^* = \frac{P^2 y_{CO_2,d}}{P + P_{H_2O,T}^*} \quad (2)$$

当气液两相达到平衡后, 吸收溶液中二氧化碳的负载量(α)由酸碱电位滴定测定。取平衡罐 II 中的溶液用 0.4207 mol/L 的硫酸溶液进行滴定。滴定至第一(pH 8.2~8.4)和第二终点(pH 3.8~4.0)时, 消耗酸总体积分别为 V_1 和 V_2 , 则 α 可由公式(3)获得。

$$\alpha = \frac{HCO_3^-}{K^+} = \frac{V_2 - V_1}{V_2 + V_1} \quad (3)$$

3. 结果与讨论

3.1. 不同活化剂对碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的总传质速率的影响

在湿壁柱中温度为 40℃, 吸收液流量为 4.1 L/h, 混合气体流量为 240 L/h(其中 CO₂ 体积分数约为 18%)条件下, 测定不同活化剂对 30 wt%碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的总传质速率的影响。其中溶液中活化剂及用量分别为 3 wt%硼酸、1 wt%钼酸钠和 1 wt%硅酸钾。不同条件下吸收总传质系数比较如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 30 wt%碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的总传质系数约为 $8.6 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。在其它条件一定时, 加入其它三种活化剂后均使气相总传质系数明显增大。加入 1 wt%硅酸钾和 3 wt%硼酸后的活化液可将总传质系数分别提高约 60%和 80%。在考察的条件下, 气相传质阻力低于过程总阻力的 5%(未列出数据), 因而活化剂的加入提高了碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的反应速率。由于硼酸具有低毒、耐氧化和热降解、环境友好等优点, 是燃烧后燃煤电厂采用钾碱液常压吸收 CO₂ 的优良活化剂之一。

3.2. 不同硼酸加入量对碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的总传质速率影响

在温度为 43℃, 吸收液流量为 4.2 L/h, 混合气体流量为 246 L/h(其中 CO₂ 体积分数约为 18%)条件下, 测定 30 wt%碳酸钾溶液中分别加入 0~5 wt%硼酸时的动力学数据, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 加入硼酸后总传质系数明显提高, 加入 1 wt%硼酸时, 总传质系数增加约 1 倍。但

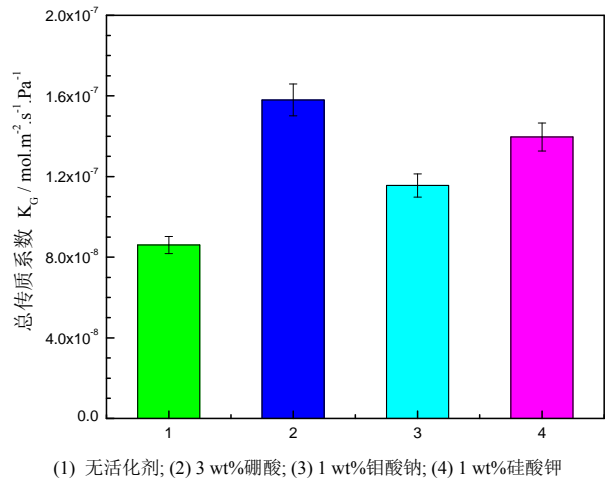


Figure 3. Comparison on the gas phase overall mass transfer coefficients in different promoted carbonate solutions
图 3. 活化碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的气相总传质系数比较

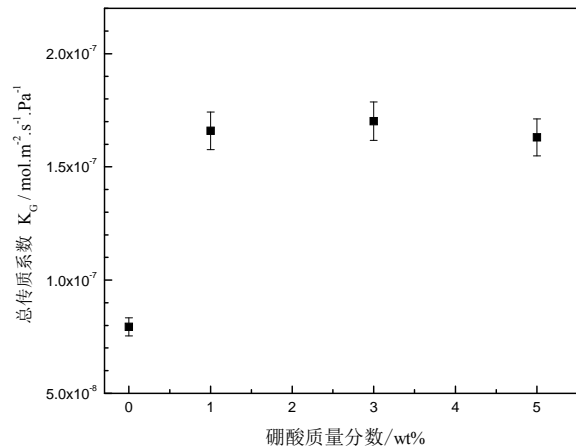


Figure 4. Effect of boric acid in carbonate solution on the gas phase overall mass transfer coefficients
图 4. 硼酸加入量对碳酸钾溶液吸收 CO₂ 总传质系数的影响

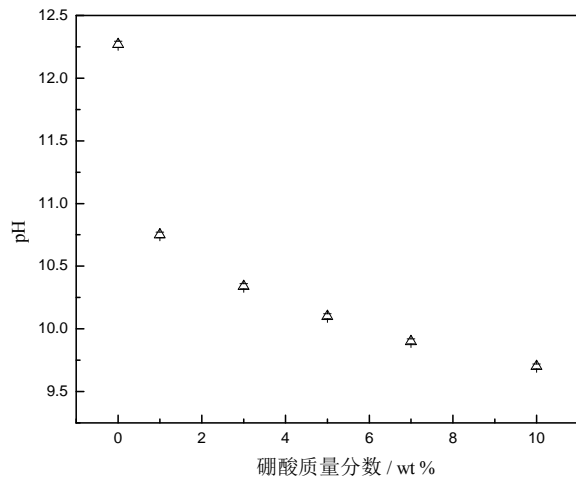
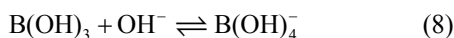
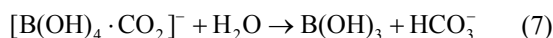
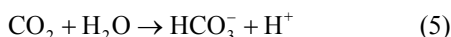
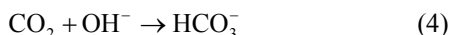


Figure 5. Effect of boric acid on pH of carbonate solutions
图 5. 硼酸加入量对碳酸钾溶液 pH 的影响

在考察的硼酸加入量范围内, 硼酸在溶液中的浓度变化对总传质系数无显著的影响。这可能是由于硼酸加入碳酸钾溶液后 pH 值的变化等综合因素影响的结果。图 5 为室温下碳酸钾溶液中加入 0~10 wt% 硼酸后 pH 的变化情况。

从图 5 可以看出, 随着硼酸加入量的增加, 碳酸钾溶液的 pH 值迅速降低, 当加入量超过 3 wt% 时, pH 变化幅度明显减小。由于硼酸(B(OH)₃)加入后在钾碱溶液中电离平衡主要以 B(OH)₄⁻ 存在, 进而使溶液中 OH⁻ 离子溶度变化导致溶液的 pH 值降低。硼酸活化钾碱液吸收 CO₂ 的主要反应机理^[2,12]可由式(4)~(8)表示。其中未添加活化剂的纯碳酸钾溶液通过反应(4)和(5)吸收 CO₂。在 pH > 10 的溶液中, 反应(5)比较慢(298 K 时 $k = 0.026 \text{ s}^{-1}$)通常可以忽略^[13], 此时反应(4)为主要反应, 溶液中 OH⁻ 浓度对 CO₂ 吸收有重要的影响。硼酸加入后主要通过穿梭机理(反应(6)和(7))加快 CO₂ 吸收。Guo 等人^[12]也指出硼酸在溶液中促进作用与 B(OH)₄⁻ 密切相关。硼酸加入量对总传质系数的影响是 B(OH)₄⁻ 和 OH⁻ 与 CO₂ 反应共同作用的结果, 因而表现传质速率变化不大(图 4)。



3.3. 活化碳酸钾溶液的气液平衡

在温度为 30℃~70℃ 范围内, 测定 30 wt% 碳酸钾溶液、加入 2.5 wt% 硼酸的 30 wt% 碳酸钾溶液和加入 2.2 wt% 硼酸的 35 wt% 碳酸钾溶液在不同负载条件下的气液相平衡数据。CO₂ 平衡分压与液相负载量关系的实验结果以及 ASPEN 模拟的平衡数据如图 6 所示。

图 6 可以看出, 保持氮气流量不变的条件下, 体系达到平衡后溶液的二氧化碳的平衡分压均随着温度升高而呈上升趋势。负载量低于 0.30 时, 考察溶液的平衡分压均低于 0.8 kPa, 远低于燃烧后燃煤电厂烟气中 CO₂ 分压(约 12 kPa)。30 wt% 碳酸钾溶液获得的平衡分压与文献报道的模拟数据接近^[11]。在 313 K 时, 加入 2.5 wt% 硼酸后二氧化碳的平衡分压与未活化溶

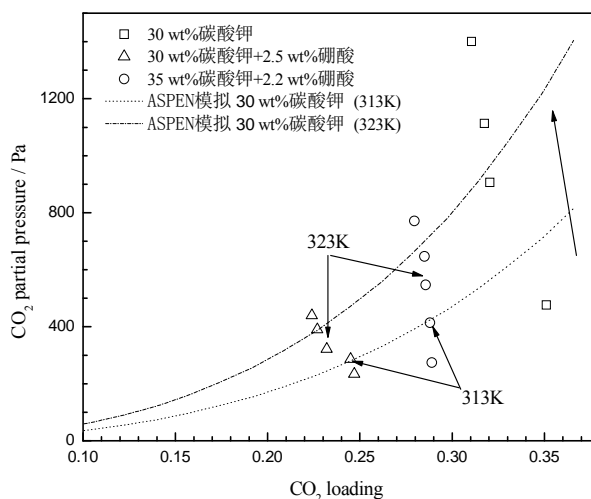


Figure 6. The partial pressure of CO₂ over promoted potassium carbonate solution with different CO₂ loading
图 6. 活化碳酸钾溶液的 CO₂ 平衡分压

液的平衡分压相当。但在平衡温度为 323 K 时, 加入硼酸后二氧化碳的平衡分压略低, 可提高过程推动力进而有利于传质过程。加入硼酸后平衡分压的变化对于过程设计、模拟传质和放大有很大的影响, 需要进一步完善数据以便用于实践。

4. 结论

本论文采用湿壁柱装置对比了不同活化剂加入碳酸钾溶液时吸收 CO₂ 的效果, 测定了部分气液相平衡数据, 结论如下:

1) 硼酸为钾碱液吸收 CO₂ 的良好活化剂。3 wt% 硼酸可将总传质系数提高约 80%。

2) 加入硼酸时吸收总传质系数明显增加, 溶液 pH 减低。当加入量超过 1 wt% 时对总传质系数无明显的影响。表观结果很可能是 B(OH)₄⁻ 和 OH⁻ 与 CO₂ 反应共同作用的影响。

3) 碳酸钾溶液随着温度升高 CO₂ 平衡分压明显升高, 与文献数据一致; 加入硼酸后比相同条件下碱液的 CO₂ 平衡分压略低, 有利于二氧化碳吸收。

参考文献 (References)

- [1] 李芬芬, 杨永红, 杨成, 张文郁, 吴晋沪. 电厂烟气中二氧化碳的捕获[J]. 化学工程与技术, 2011, 1(1): 4-10.
- [2] G. Astarita, D. W. Savage and J. M. Longo. Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions. Chemical Engineering Science, 1981, 36(3): 581-588.
- [3] A. Khodayari. Experimental and theoretical study of carbon dioxide absorption into potassium carbonate solution promoted

- with enzyme. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
- [4] G. T. Rochelle, F. Seibert, F. Cloosmann, T. Cullinane, J. Davis, G. Goff, M. Hilliard and J. McLees. CO₂ capture by absorption with potassium carbonate, final report. The University of Texas at Austin and the University of Regina, Saskatchewan, 2007.
- [5] 李建强, 张新军, 陆诗建等. 碳酸钾-二乙烯三胺复合溶液吸收烟气中 CO₂ 实验研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1501-1508.
- [6] J. T. Cullinane, G. T. Rochelle. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(17): 3619-3630.
- [7] M. M. Sharma, P. V. Danckwerts. Catalysis by brønsted bases of the reaction between CO₂ and water. *Transaction of the Faraday Society*, 1963, 59: 386-395.
- [8] 乐清华, 徐晋林, 施亚钧. 五氧化二钒催化钾碱液吸收二氧化碳的机理[J]. 物理化学学报, 1992, 8(6): 753-759.
- [9] M. Ahmadi, V. G. Gomes and K. Ngian. Advanced modelling in performance optimization for reactive separation in industrial CO₂ removal. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(1): 107-115.
- [10] U. K. Ghosh, S. E. Kentish and G. W. Stevens. Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium carbonate promoted by boric acid. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 1075-1081.
- [11] K. Endo, Q. S. Nguyen, S. E. Kentish and G. W. Stevens. The effect of boric acid on the vapour liquid equilibrium of aqueous potassium carbonate. *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 309(2): 109-113.
- [12] D. Guo, H. Thee, G. Silva, J. Chen, W. Fei, S. Kentish and G. W. Stevens. Borate-catalyzed carbon dioxide hydration via the carbonic anhydrase mechanism. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4802-4807.
- [13] S. Paul, K. Thomsen. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous potassium salt of praline. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 8: 169-179.