

SO₂对钾基吸收剂干法脱除CO₂反应的影响机制

吴焯, 陈晓平, 赵传文, 董伟

(东南大学能源与环境学院, 江苏省南京市 210096)

Influencing Mechanism of SO₂ on the Process of CO₂ Capture Using Dry Potassium-based Sorbents

WU Ye, CHEN Xiao-ping, ZHAO Chuan-wen, DONG Wei

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: The carbonation reactivities of dry potassium-based sorbents in the simulated flue gases with a little SO₂ were investigated. With thermogravimetric apparatus (TGA), X-ray diffraction (XRD) methods and barium sulfate gravimetric methods, the effects of SO₂ on the dry potassium-based sorbents K₂CO₃ for CO₂ capture were investigated and the reaction equation are inferred. Results show that KHCO₃ and a little K₂SO₃ are generated in the simulated gas with a little SO₂. The product K₂SO₃ reduces the utilization rate of K₂CO₃. KHCO₃ or K₂CO₃·1.5H₂O cannot react with SO₂ alone. The reaction between K₂CO₃ with SO₂ goes on slowly, and K₂SO₃ is generated. In the reaction among K₂CO₃, SO₂ and H₂O, besides the reaction product of K₂CO₃·1.5H₂O, K₂SO₃ and K₄H₂(CO₃)₃·1.5H₂O are generated. It can be thought that the existence of H₂O accelerates the failor process of analytical reagent (AR) K₂CO₃.

KEY WORDS: CO₂ capture; potassium-based sorbents; carbonation; SO₂

摘要: 对钾基吸收剂在含有微量SO₂气氛下的碳酸化反应特性进行研究。利用热重分析仪(thermogravimetric apparatus, TGA)、X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)以及硫酸钡重量法分析了烟气中的SO₂对KHCO₃分解生成的K₂CO₃吸收CO₂的影响, 导出了反应方程式。在含有微量SO₂的模拟烟气中, K₂CO₃反应的产物为KHCO₃和少量K₂SO₃。K₂SO₃的生成直接影响到K₂CO₃的利用效率以及循环利用次数。KHCO₃、K₂CO₃·1.5H₂O均不与SO₂单独发生反应。K₂CO₃与SO₂反应缓慢, 其产物为K₂SO₃; K₂CO₃与SO₂和H₂O的反应中, 除有K₂CO₃·1.5H₂O生成外, 也有K₂SO₃和

K₄H₂(CO₃)₃·1.5H₂O生成, 水蒸气的存在加速了分析纯(analytical reagent, AR)K₂CO₃的失效过程。

关键词: CO₂捕集; 钾基吸收剂; 碳酸化; SO₂

0 引言

随着世界经济的发展, 能源使用带来的环境问题不断为人们所熟知, 大气中二氧化碳(CO₂)浓度升高带来的全球气候变化也已被确认为不争的事实。限制各国温室效应气体排放为目的的《京都议定书》于2005年正式生效。因此, 二氧化碳减排已成为各个国家的研究热点。我国主要的化石燃料是煤炭, 其燃烧产物主要以二氧化碳为主。因此, 研究和开发适用于燃煤电厂的二氧化碳减排技术显得尤其重要。燃烧后烟气脱除二氧化碳技术在我国具有广泛的市场前景。其中, 利用碱金属吸收剂干法脱除二氧化碳技术已成为目前的研究热点之一^[1-8]。

碱金属碳酸盐如Na₂CO₃、K₂CO₃作为吸收剂脱除CO₂的干法技术具有原料成本低、反应能耗低、循环利用效率高、对设备无腐蚀、无二次污染等优点, 引起人们的极大关注。美国研究三角学院、切迟杜威公司、路易斯安那州立大学在美国能源部的资助下, 开展了钠基吸收剂干法脱除烟气CO₂研究^[2-6]。韩国的Lee、Ryu等人也进行了相关研究, 将K₂CO₃负载于多种载体, 研究其在固定床、鼓泡床及循环流化床内的脱碳特性^[7-15]。东南大学^[16-21]在K₂CO₃碳酸化反应机制方面也作了相应的研究, 并将K₂CO₃负载于多种载体上, 研究其脱碳机制。

实际燃煤电厂烟气中存在少量的酸性气体(SO₂、NO_x等)可能对K₂CO₃脱除CO₂产生一定的

基金项目: 国家 863 高技术基金项目(2009AA05Z311); 国家自然科学基金项目(50876021)。

The National High Technology Research and Development of China 863 Program (2009AA05Z311); Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50876021).

影响。然而有关酸性气体对碱金属吸收剂失效机制的研究未见报道。

本文主要从分析纯 KHCO_3 分解产物 K_2CO_3 的碳酸化反应入手,分析了烟气中 SO_2 对钾基吸收剂脱除 CO_2 的影响。通过对产物成分的分析,详细研究了反应过程。为抑制 SO_2 导致吸附剂失效的研究提供了一定的基础数据。

1 试验

试验用分析纯(analytical reagent, AR) KHCO_3 的纯度为 99.5%, 平均粒径 $600\ \mu\text{m}$ 。试验在美国 Thermo Cahn 公司生产的 TherMax 500 型加压热重分析仪上进行,该仪器的重量测量范围为 0~10 g,最大误差小于 0.001%;温度的控制精度为 $\pm 0.03\ ^\circ\text{C}$ 配气系统已经过改造,可以通入水蒸气。由文献[18]可知, KHCO_3 分解生成的 K_2CO_3 , 发生碳酸化反应的最佳温度为 $60\ ^\circ\text{C}$, 所以本试验所有工况均为 $60\ ^\circ\text{C}$, 试验压力为常压。试验主要过程为:将 60 mg KHCO_3 样品放入炉膛后,先在 200 mL/min 纯 N_2 的气氛下以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{s}$ 将温度从室温升至 $200\ ^\circ\text{C}$ 。待 KHCO_3 分解完全后,在该气氛下将温度降至 $60\ ^\circ\text{C}$ 。待热天平稳定后,通入反应气体,反应总气量为 1 000 mL/min。

采用日本 D/max2500 VL/PC 型阳极转靶 X 射线衍射仪及硫酸钡重量法对各种工况下的反应产物进行相关测试。其中,硫酸钡重量法的测量精度为 $\pm 0.01\ \text{mg}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SO_2 对碳酸钾碳酸化特性影响

根据 GB 13223—2003 中对火力发电厂锅炉二氧化硫最高允许排放浓度的规定,燃煤电厂烟气经脱硫脱硝后,二氧化硫允许排放浓度为 $400\sim 1\ 200\ \text{mg}/\text{m}^3$, 本实验取 SO_2 的体积分数为 0.05%。研究 SO_2 存在条件下的碳酸化反应时,气氛定为: $15\%\ \text{CO}_2 + 15\%\ \text{H}_2\text{O} + 0.05\%\ \text{SO}_2 + 69.95\%\ \text{N}_2$, 试验结果如图 1 中的实心方点所示。 K_2CO_3 在 $15\%\ \text{CO}_2 + 15\%\ \text{H}_2\text{O} + 70\%\ \text{N}_2$ 气氛下的碳酸化反应实验结果如图 1 中圆点所示。

由图 1 可知,与气氛中未含 SO_2 时的 K_2CO_3 碳酸化过程相比,当反应气氛中含有 SO_2 时,反应时间变长(由 20 min 变为 40 min),反应产物质量增加(由 57.70 mg 变为 59.44 mg),可以判断 SO_2 影响了 K_2CO_3 的碳酸化反应过程。为探明反应产物的化

学成分,对反应产物进行 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析,结果如图 2 所示。

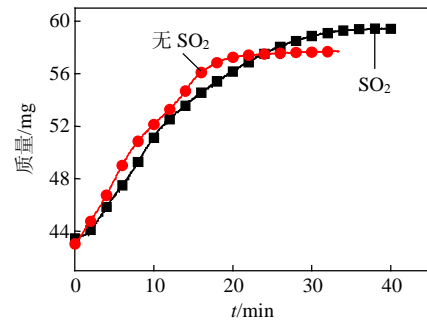


图 1 K_2CO_3 碳酸化过程对比

Fig. 1 Comparison of K_2CO_3 carbonation process with or without SO_2

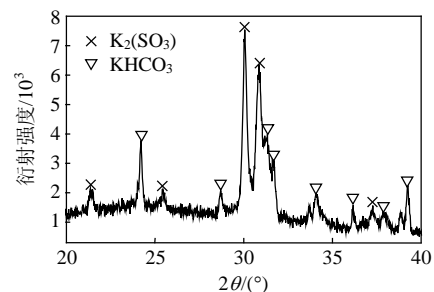


图 2 含有 SO_2 气氛下 K_2CO_3 碳酸化反应产物的衍射图谱

Fig. 2 The XRD pattern of carbonation production of K_2CO_3 in atmosphere with SO_2

由图 2 可知,反应产物除含有 KHCO_3 外,还含有 K_2SO_3 。将反应产物经硫酸钡重量法测得其含硫量为 2.37%,即碳酸钾的失效率约为 10.2%。 K_2SO_3 的生成途径可能有如下 3 种:1) 由 K_2CO_3 和 SO_2 反应生成;2) 由 K_2CO_3 和 SO_2 、 H_2O 反应生成;3) 由 KHCO_3 和 SO_2 反应生成。

为明确 K_2SO_3 的生成途径和相关反应机制,针对上述 3 种可能的反应途径,分别进行试验研究。

2.2 各生成途径试验结果分析

根据 2.1 节所述的 3 种途径,设定 3 种反应条件,反应温度为 $60\ ^\circ\text{C}$,压力为常压。如表 1 所示。

表 1 各反应工况

Tab. 1 Different working Condition

工况	样品	体积分数/%			
		CO_2	H_2O	SO_2	N_2
1	KHCO_3	0	15	0.05	84.95
2	K_2CO_3	0	0	0.05	99.95
3	K_2CO_3	0	15	0.05	84.95

表 1 所示的条件 1 反应结果如图 3 所示。

由图 3 可知,样品重量曲线一直维持在 65.6 mg 左右,表明 KHCO_3 不能和 SO_2 直接反应,即反应 3) 不存在,保证了 KHCO_3 的循环使用。

K_2CO_3 和 SO_2 的反应结果如图 4 所示。

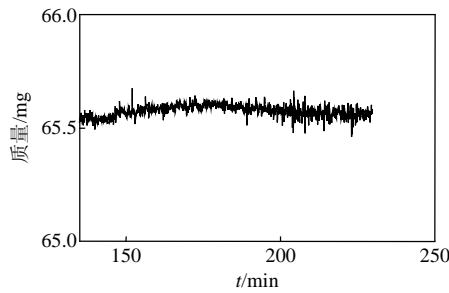


图 3 KHCO₃ 与 SO₂ 的反应曲线

Fig. 3 Result of reaction between KHCO₃ with SO₂

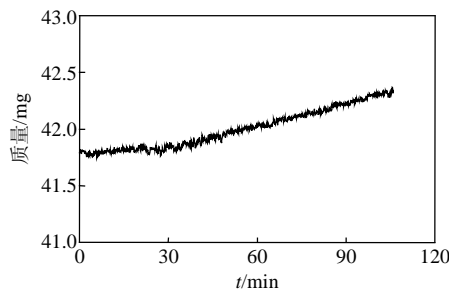


图 4 K₂CO₃ 和 SO₂ 的反应曲线

Fig. 4 Result of reaction between K₂CO₃ with SO₂

反应进行极其缓慢, 经过约 100 min 后, 结束试验, 样品增重 0.68 mg, K₂CO₃ 的转化率约为 12%。为确定产物成分, 将反应产物进行 XRD 测试, 如图 5 所示。

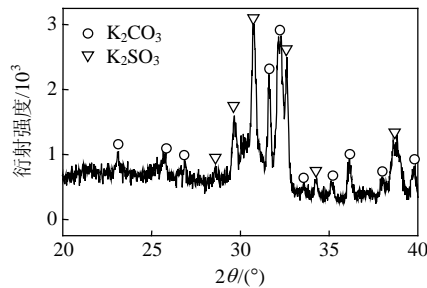


图 5 K₂CO₃ 和 SO₂ 反应产物的衍射图谱

Fig. 5 The XRD pattern of reaction production of K₂CO₃ with SO₂

由图 5 可知, 该反应产物中除了有 K₂CO₃ 外, 仅有 K₂SO₃ 存在, 为此可以得出反应(1)存在。



但由于该反应速率缓慢, 因此不是主导反应。

由图 1 可知, 碳酸钾在 30 min 后的失效率约为 10.2%, 而由图 4 可知, 在只有 SO₂ 的气氛中, 碳酸钾 100 min 后的转化率约为 12%。因此推测水蒸气的存在可能对 K₂CO₃ 的硫酸化反应造成影响。对于表 1 所述的工况 3, 待 KHCO₃ 分解完全后, 将温度降低至 60 °C, 通入气体进行反应, 其结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 在 SO₂ 与 H₂O 气氛下, 大约 60 min

后反应结束。样品增重量为 9.60 mg。对反应产物进行 XRD 试验, 结果如图 7 所示。

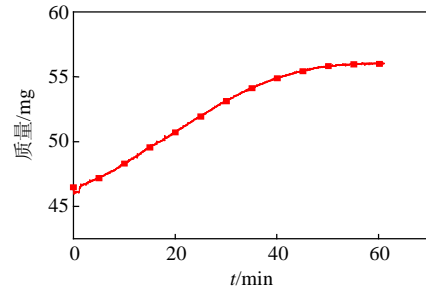


图 6 K₂CO₃ 和 SO₂+H₂O 反应结果

Fig. 6 Result of reaction among K₂CO₃, SO₂ and H₂O

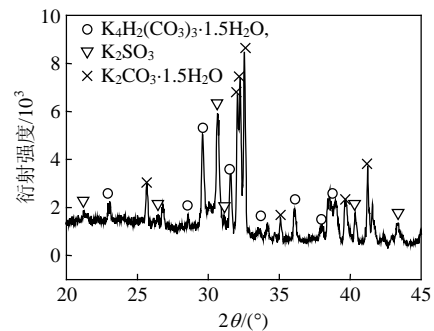
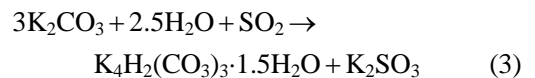


图 7 K₂CO₃ 和 SO₂、H₂O 反应产物的衍射图谱

Fig. 7 The XRD pattern of production of K₂CO₃ with SO₂ and H₂O

由图 7 可知, 在 SO₂ 与 H₂O 的反应气氛下, SO₂ 参与了反应, 即生成了 K₂SO₃。根据化学平衡可以推测出 K₄H₂(CO₃)₃·1.5H₂O 和 K₂SO₃ 是由 K₂CO₃ 与 SO₂ 和 H₂O 共同反应生成的, 由于 K₂CO₃ 和 SO₂ 的反应非常缓慢, 可忽略其影响, 因此, 该气氛下主要反应方程如下:



将 K₂CO₃ 在不同气氛下的反应结果进行归纳, 所得反应曲线如图 8 所示。

为更直观地比较 5 种反应条件下的反应情况, 引入无因次重量(*m*), 其表达式如下:

$$m = \frac{m_t}{m_0} \quad (4)$$

式中: *m_t* 为 *t* 时刻样品的质量; *m₀* 为样品的初始质量。

比较图 8 中曲线 3、4 和 5 得出, K₂CO₃ 与 H₂O 和 SO₂ 的反应中除有 K₂CO₃·1.5H₂O 生成外, 还有 K₄H₂(CO₃)₃·1.5H₂O 和 K₂SO₃ 生成; 而 K₂CO₃ 与 SO₂ 单独反应时, 反应相当缓慢。因此可以判断水蒸气的存在加速了 K₂CO₃ 的失效。比较曲线 1 和 3、2

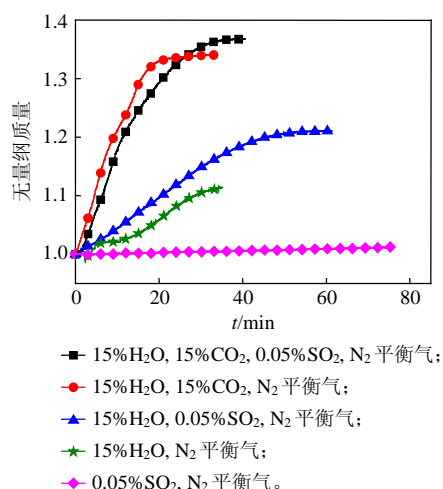
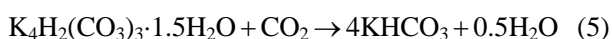


图8 不同气氛下 K_2CO_3 的反应特性

Fig. 8 Results of K_2CO_3 in different atmosphere

和4, 当 CO_2 与 H_2O 同时存在时, K_2CO_3 主要发生碳酸化反应。根据文献[18]可知, $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ 活性很高, 很容易发生如下反应:



因此, 曲线2产物成分中只存在 K_2SO_3 和 $KHCO_3$ 。

2.3 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 和 SO_2 的反应

为进一步确定 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 和 SO_2 的反应情况, 待 $KHCO_3$ 完全分解为 K_2CO_3 后, 先通入气体 $15\% H_2O + 85\% N_2$, 进行预处理。反应结束后将气氛改为 $15\% H_2O + 0.05\% SO_2 + 84.95\% N_2$, 反应温度为 $60^\circ C$, 压力为常压。反应结果如图9所示。

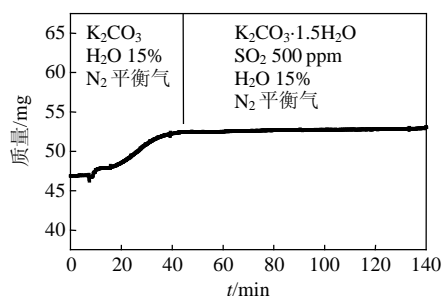


图9 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 和 SO_2 的反应结果

Fig. 9 Result of reaction of $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ with SO_2

由图9可知, 第2段曲线基本保持水平, 即质量无明显变化, 表明 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 和 SO_2 不发生反应, 也能说明反应(2)和反应(3)的独立并同时进行。

3 结论

借助热重分析、XRD 测试等试验手段对钾基吸收剂在含有微量 SO_2 气氛下的碳酸化反应特性进行研究, 所得结论如下:

1) 在含有微量 SO_2 的碳酸化反应气氛下, K_2CO_3 反应的产物为 $KHCO_3$ 和少量 K_2SO_3 ; $KHCO_3$

与 SO_2 不发生反应, 有利于 $KHCO_3$ 的循环使用。

2) K_2CO_3 与 H_2O 和 SO_2 的反应中除有 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 生成外, 还有 $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ 和 K_2SO_3 生成, 表明水蒸气的存在加速了 K_2CO_3 的失效。

3) $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 与 SO_2 不发生反应, K_2CO_3 与 SO_2 发生缓慢的硫酸化反应, 反应产物为 K_2SO_3 。

参考文献

- [1] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碱金属基吸收剂干法脱除 CO_2 技术研究进展[J]. 动力工程, 2008, 6(28): 827-833.
Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Evolution of CO_2 capture technology using dry alkali-based sorbents[J]. Power Engineering, 2008, 6(28): 827-833(in Chinese).
- [2] Liang Y, Harrison D P, Gupta R P, et al. Carbon dioxide capture using dry sodium-based sorbents[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 569-575.
- [3] Liang Y. Carbon dioxide capture from flue gas using regenerable sodium-based sorbents[D]. Baton Rouge: Louisiana State University, 2003.
- [4] Green D A, Turk B S, Portzer J W, et al. Capture of carbon dioxide from flue gas using solid regenerable sorbents[C]. 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, 2002.
- [5] Green D A, Turk B S, Portzer J W, et al. Carbon dioxide capture from flue gas using dry regenerable sorbents[R]. Quarterly Technical Progress Report, North Carolina: Research Triangle Institute, 2001.
- [6] Hoffman J S, Pennline H W. Study of regenerable sorbents for CO_2 capture[J]. Energy Environment Research, 2001, 1(1): 90-100.
- [7] Yi C K, Jo S H, Seo Y W, et al. Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO_2 capture process with two fluidized-bed reactors[J]. Greenhouse Gas Control, 2007, 1(1): 31-36.
- [8] Lee S C, Choi B Y, Lee T J, et al. CO_2 absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents[J]. Catalysis Today, 2006, 111(3-4): 385-390.
- [9] Ryu C K, Lee J B, Eom T H, et al. CO_2 capture from flue gas using dry regenerable sorbents[C]. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology, Trondheim, Norway, 2006.
- [10] Yi C K, Jo S H, Seo Y, et al. CO_2 capture characteristics of dry sorbents in a fast fluidized reactor[J]. Studies in surface science and catalysis, 2006(159): 501-504.
- [11] Seo Y W, Jo S H, Ryu C K, et al. Effects of steam and temperature on CO_2 capture using a sodium-based solid sorbent in a bubbling fluidized-bed reactor[J]. Chemosphere, 2007, 69(5): 712-718.
- [12] Lee S C, Choi B Y, Lee T J, et al. The effect of water on the activation and the CO_2 capture capacities of alkali metal-based sorbents[J]. Korean Chemical Engineer Research. 2006, 23(3): 374-379.
- [13] Lee S C, Choi B Y, Lee T J, et al. CO_2 absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents[J]. Catalysis Today, 2006(111): 385-390.
- [14] Seo Y W, Jo S H, Ryu C K, et al. Effects of steam and temperature on CO_2 capture using a dry regenerable sorbent in a bubbling fluidized bed[J]. Korean Chemical Engineer Research, 2005, 43(4): 537-541.
- [15] Seo Y W, Jo S H, Ryu C K, et al. Effects of steam and temperature on CO_2 capture using a sodium-based solid sorbent in a bubbling

- fluidized-bed reactor[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(5): 712-718.
- [16] Chuanwen Zhao, Xiaoping Chen, Changsui Zhao, et al. Carbonation and hydration characteristics of dry potassium-based sorbents for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1766-1769.
- [17] Chuanwen Zhao, Xiaoping Chen, Changsui Zhao. Effect of crystal structure on CO₂ capture characteristics of dry potassium-based sorbents[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1401-1404.
- [18] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 钾基 CO₂ 吸收剂的碳酸化反应特性[J]. *化工学报*, 2008, 59(9): 2328-2333.
Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Carbonation reaction characteristics of dry potassium-based sorbent for CO₂ capture[J]. *CIESC Journal*, 2008, 59(9): 2328-2333(in Chinese).
- [19] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 负载型 K₂CO₃/Al₂O₃ 二氧化碳吸收剂的碳酸化特性[J]. *化工学报*, 2009, 60(4): 1022-1027.
Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Carbonation characteristics of K₂CO₃/Al₂O₃ for CO₂ capture[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(4): 1022-1027(in Chinese).
- [20] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碳酸氢钠分解热重分析研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2009, 15(2): 135-140.
Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Thermogravimetric analysis of sodium bicarbonate decomposition[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2009, 15(2): 135-140(in Chinese).
- [21] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 负载型钾基 CO₂ 吸收剂的结构表征和碳酸化反应特性[J]. *化工学报*, 2009, 60(7): 1800-1805.
Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Structure and carbonation characteristics of dry potassium-based supported sorbent for CO₂ capture[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(7): 1800-1805(in Chinese).



吴焯

收稿日期: 2010-01-10。

作者简介:

吴焯(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为 CO₂ 减排技术, stringwuye1986@sina.com;

陈晓平(1967—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为洁净煤利用技术、二氧化碳减排技术、流化床技术。

(责任编辑 车德竞)