

化学吸收法回收工业废气中 CO 的研究*

苏春辉 车荫昌 端木庆铎

王 艳

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

(长春光学精密机械学院材料系, 长春 130022)

摘要 通过实验优选出一种 CuCl-MgCl_2 水溶系高选择性 CO 吸收剂。确定了吸收剂对 CO 的最大吸收量与温度的关系, 探讨了气体组成变化对 CO 回收率的影响, 由实验数据求出吸收过程中 CO 的回收率为 93%。采用气相色谱分析法测出产物 CO 的纯度为 98%, 给出吸收液的解吸温度范围为 120—140℃。初步探讨了 CuCl-MgCl_2 水溶系吸收剂对 CO 的吸收反应机理。为转炉烟气等工业废气中 CO 的分离回收提供了新途径。

关键词 一氧化碳, 水溶系, 吸收剂, 化学吸收, 废气回收。

CO 的回收方法可分为深冷分离法^[1,2]、膜分离法^[3]、吸附分离法^[4]及化学吸收法^[5]等 4 种。其中, 化学吸收法的 CO 回收率较高, 且能制取高纯度 CO。工业上比较成熟的化学吸收法为 COSORB 法^[6], 但该吸收法采用非水溶系吸收剂, 既需脱除工业废气中的水蒸气, 又要回收有机溶剂, 故工艺较为复杂。为克服上述缺点, 简化工艺, 本文选用 CuCl 水溶系吸收剂回收 CO。但 Cu^+ 很不稳定, 人们曾先后采用盐酸^[7]及氨水^[8]作为 Cu^+ 的稳定剂, 但对 CO 的回收效果均不理想。研究表明, 氯化亚铜-金属卤化物水溶系吸收剂对 CO 吸收效果较好^[9,10]。本文选用 CuCl-MgCl_2 水溶系吸收液进行 CO 的吸收研究。

1 实验与结果

1.1 吸收剂的配制

用化学纯 CuCl 及化学纯 MgCl_2 试剂配制 CuCl-MgCl_2 水溶液, 其浓度为 $\text{CuCl}: 3\text{kmol/m}^3$, $\text{MgCl}_2: 5.2\text{kmol/m}^3$ 。

1.2 CuCl-MgCl_2 水溶液对 CO 的最大吸收量

用一特制的带有刻度的玻璃筒, 上端通过三通阀分别与气源及装有 CuCl-MgCl_2 吸收液的吸收瓶相连, 玻璃筒下端与装有水的水准瓶相连, 用玻璃筒准确地量取 CO 浓度已知的气体混合物, 可通过气体在吸收瓶内对 CO 的高选择性吸收, 确定 CuCl-MgCl_2 吸收液对 CO 的平衡吸收

量。不同温度下的实验数据及处理结果见表 1。

表 1 CO 的平衡吸收量

温度 (℃)	CO 的吸收量 S		$\lg(S/\text{kmol} \cdot \text{m}^3)$	$\frac{1}{T} \times 10^3$
	$\text{Nm}^3\text{CO}/\text{m}^3\text{aq}$	$\text{kmolCO}/\text{m}^3\text{aq}$		
0	54.51	2.433	0.386	3.66
12	50.30	2.245	0.351	3.51
20	47.43	2.117	0.326	3.41
25	46.15	2.060	0.314	3.35
30	44.80	2.000	0.301	3.30

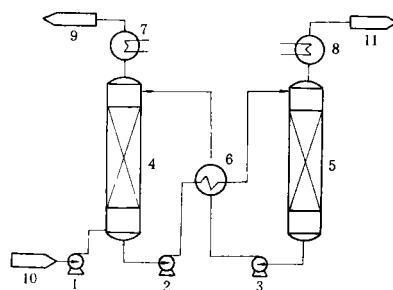


图 1 CO 吸收-解吸流程

1. 气泵 2. 3. 液泵 4. 吸收塔 5. 解吸塔 6. 换热器 7. 8. 冷凝器 9. 吸收塔尾气气柜 10. 原料气柜 11. 产品气柜

1.3 CO 的连续吸收-解吸过程

为了实现对气体混合物中 CO 的回收, 设计了如图 1 所示的实验装置, 采用连续流动的吸

* 冶金部资助“转炉复吹基础研究”课题

1993 年 6 月 28 日收到修改稿

-解吸双塔流程。吸收液循环流动的路径如图 1 中箭头所示。原料气由吸收塔 4 下部进入塔内,在常温下与吸收液逆向接触,CO 被高选择性地吸收。尾气由吸收塔上端排入贮气柜 9 中。对尾气进行再次吸收可除去 CO,然后碱洗除去 CO₂,余下的 O₂、N₂ 及微量的 H₂ 可放空。由吸收塔 4 下端流出的含有 CO 的吸收液,由液泵 2 送入解吸塔 5 中,在 120—140℃ 温度范围内解吸出 CO,收集在产品气柜 11 内。同时,流经解吸塔 5 的吸收液得到再生,由液泵 3 送入吸收塔 4。如此,循环液连续工作,完成对 CO 的分离回收。

吸收塔与解吸塔尺寸均为 φ40×300,塔内填充 4×4×2 的瓷质拉西环。气体进入吸收塔的流量为 4dm³·min⁻¹。吸收塔操作液气比为 1:10。

1.4 气体分析

气体成分分析采用北京分析仪器厂产 SP-2307 型色谱仪。其特点为单气路双柱串联,两进样口分别进行不同组分的定量分析。在第一进样口与 5A 分子筛柱之间串接装有 25% 变色硅胶的碱石棉柱,以除去水分及 CO₂,进行其它组分的分析。第二进样口与碳分子筛柱相连,完成对 CO₂ 的定量分析。对原料成分、尾气成分及产品纯度,均采用外标法进行定量分析。产品中各组分的含量见图 2 所示的气相色谱图。

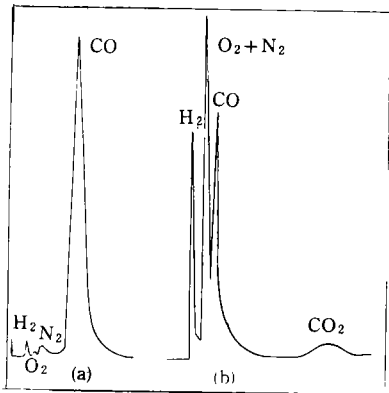


图 2 产品 CO 纯度的气相色谱图
a. 第一进样口(衰减 1/4) b. 第二进样口

准确量取图 2 中各组分峰高,查色谱标准工作曲线可得各组分含量,其结果见表 2。

表 2 产品中各组分含量

组 分	CO	N ₂	H ₂	O ₂	CO ₂
含量(%)	98.1	0.6	0.1	0.3	0.9

上述结果表明,产品 CO 的纯度为 98.1%。同一产品多次取样,数据相对误差小于 0.5%。

对进入吸收塔的原料气及吸收塔塔顶放出的尾气,可用与上述相同的方法进行定量分析。将 CO 的定量分析结果示于表 3。

表 3 原料气及尾气中 CO 的含量

编 号	原料气中 CO 含量(%)	尾气中 CO 含量(%)
1	55.0	5.04
2	68.5	10.9
3	77.1	19.1

2 讨论

2.1 CO 平衡吸收量与温度的关系

将表 1 中后两列数据进行回归,得到 CO 的平衡吸收量的对数值 lg(S/kmol·m⁻³)与绝对温度的倒数 1/T 的直线关系,将此关系示于图 3。

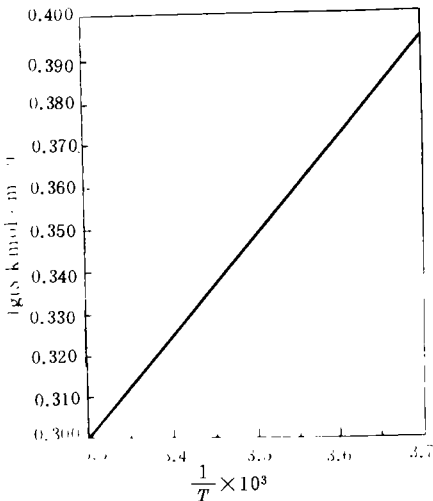


图 3 CO 吸收量与温度的关系

直线的形式为:

lg(S/kmol·m⁻³) = A/T + B (1)

(1)式中参数 A 可由图 3 中直线的斜率求出。在直线上取两点 M(0.00366,0.386)、N(0.00330,0.301),可得直线斜率为

$$A = \frac{0.386 - 0.301}{0.00366 - 0.00330} = 236$$

$$\text{则 } \lg(S/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{236}{T} - B \quad (2)$$

在直线上再取一点 $P(0.00350, 0.348)$, 代入(2)式, 得 $B = -0.478$

$$\text{故 } \lg(S/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{236}{T} - 0.478 \quad (3)$$

(3)式是在低于 30°C 的温度范围内得到的经验式, 因而只能在温度不太高的情况下使用, 当温度过高时, 可能产生一定的偏差。但吸收温度越低吸收量越大, 故一般的吸收过程均在常温下进行。因而, (3)式仍不失为 CO 吸收系统设计开发的依据。

随着温度的升高 CO 的平衡吸收量下降, 但在 $0-30^\circ\text{C}$ 温度区间内, 下降趋势比较缓慢, 这就使在 $0-30^\circ\text{C}$ 温度区间内选择操作温度具有较大的灵活性。

2.2 CO 的回收率

吸收过程对 CO 的回收率 φ_{co} 按下式计算:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{co}} &= \frac{\text{被吸收 CO 的质量}(\text{mol})}{\text{进塔原料气中 CO 的质量}(\text{mol})} \\ &= \frac{VY_1 - VY_2}{VY_1} \\ &= \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} \end{aligned} \quad (4)$$

式中, V 为单位时间内通过吸收塔的“惰性”气体(不被吸收的气体, 如 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 等)的质量(mol/s); Y_1 、 Y_2 分别代表进塔和出塔的气体中被吸收组分 CO 与“惰性”组分的物质质量的比。

设 y_1 、 y_2 分别表示进塔原料气和出塔尾气中 CO 的物质的量分数(在数值上等于体积分数), 则

$$\begin{aligned} Y_1 &= \frac{y_1}{1 - y_1} \\ Y_2 &= \frac{y_2}{1 - y_2} \\ \text{故 } \varphi_{\text{co}} &= \frac{\frac{y_1}{1 - y_1} - \frac{y_2}{1 - y_2}}{\frac{y_1}{1 - y_1}} \end{aligned} \quad (5)$$

表 3 中 1 号原料气 $y_1 = 0.55$, $y_2 = 0.0504$, 则 $\varphi_{\text{co},1} = 95.6\%$

表 3 中 2 号原料气 $y_1 = 0.685$, $y_2 = 0.109$, 则 $\varphi_{\text{co},2} = 94.4\%$

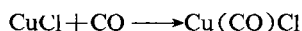
表 3 中 3 号原料气 $y_1 = 0.771$, $y_2 = 0.191$, 则 $\varphi_{\text{co},3} = 93.0\%$

由上述 CO 回收率的计算可知, 随着原料气中 CO 含量增多, CO 的回收率有所下降。这是因为原料气 CO 含量增加, 而进入塔内的气体总量不变, 则单位体积填料对 CO 的处理量增加了, 使 CO 回收率有所降低。尽管如此, 在本文的实验条件下, CO 回收率仍高于 93% , 这表明 CuCl-MgCl_2 水溶液作为选择性地回收工业废气中 CO 的吸收剂是很有前途的。

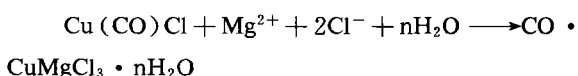
若进塔气体 CO 含量更高仍要求具有较高的 CO 回收率, 可增加吸收塔的填料层高度, 或者对尾气进行二次吸收, 亦可提高吸收剂的喷淋密度, 这对于高回收率的 CO 吸收操作都是可行的措施。

2.3 吸收机理的探讨

CuMgCl_3 溶液对 CO 的吸收是基于化学反应而进行的。从原子结构来看, 碳有 2 个未成对的 p 电子, 1 个空的 p 轨道; 氧有 4 个 p 电子, 其中 2 个成对 2 个未成对。C、O 化合成 CO 时, C 原子 2 个未成对的 p 电子与氧原子 2 个未成对的 p 电子形成了 2 个共价键。此外, O 原子的 2 个成对 p 电子则与 C 原子的空 p 轨道形成了 1 个配位键, 其结构为: $\text{C} \equiv \text{O} :$ 。可见, CO 分子中尚有孤对电子。按价键理论, 在 CO 分子中, 由于 O 原子向 C 原子提供了一对成对电子形成一个配位键, 而使 C 原子略显负电性。因此, C 原子中未参与成键的一对孤对电子处于不稳定状态, 有同其它物质中离子的空轨道成价的倾向。而吸收剂中的活性组分 Cu^+ 具有 $3d^{10}$ 的电子构型, 尚有空轨道。而本实验的吸收反应正是 Cu^+ 的空轨道接受了 CO 中的孤对电子而形成了一个配位化合物——氯化碳酰铜:



而氯化碳酰铜随即又在溶液中转化成另一中间产物:



CO · $\text{CuMgCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中配位键不够牢固, 加热可破坏这一配位键促使其分解释放出 CO。从而

达到对 CO 高选择性吸收、高纯度回收的目的。 择性工业吸收剂。

4 结 论

本文通过 CuCl-MgCl₂ 水溶系吸收剂对 CO 的吸收实验得出下述结论:

- (1) CO 平衡吸收量与温度(0—30℃)的关系为 $\lg(S/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{236}{T} - 0.478$;
- (2) CO 回收率大于 93%;
- (3) 产品 CO 纯度高于 98%;
- (4) 产物解吸温度范围为 120—140℃。

研究表明, CuCl-MgCl₂ 水溶液可望开发为在接近室温及常压下回收工业废气中 CO 的高选

参考文献

- 1 米田荣夫. 神戸製鋼技報. 1979, 29(2):10
- 2 松木隆郎ほか. 鋼鉄界. 1985, (1):58
- 3 吉留浩. 化学工学. 1984, 48(8):562
- 4 田島一夫ほか. 日本鋼管技報. 1983, 117:103
- 5 Haase D J Walker D J. Chem. Eng. Prog. 1974, 70:74
- 6 副島利行ほか. 神戸製鋼技報. 1986, 36(1):28
- 7 Leblanc F. Comptes Rendus de l' Academie des Science. 1950, 30:483
- 8 平田稔. 硫安技術. 1951, 41:9
- 9 Deringer H. Chimia. 1947, 1:125
- 10 Masavuki. Bull Chem. Soc. Jpn. . 1984, 57(1):166

《环境科学》征稿简则

1.《环境科学》由中国科学院环境科学委员会和中国科学院生态环境研究中心主办,创刊于1976年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊紧紧围绕我国重大环境问题,开展学术研究和讨论,反映我国环境科学技术发展方向、水平和成就,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2.本刊刊登有关科研成果、治理技术、监测分析、专论与综述、调查与评价和问题讨论等论文。主要读者为关于环境科学和环境保护的研究人员、工程技术人员、环境管理干部和大专院校有关专业的师生等。

3.本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1)稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2)研究报告一般不超过6000字(含图表文献),专论综述不超过7000字(含图表文献),动态和简讯务求简短明确。

(3)来稿附中英文摘要、关键词、英译题目、作者姓名的汉语拼音和工作单位英文名称,均打字。

(4)来稿应达到定稿要求。钢笔16开300或400字稿纸抄写,要求字迹工整,标准确,勿用自造简化字;打字稿用小四号字,行间距适中,以便编辑加工。

(5)易混淆的外文字母请用铅笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6)插图用绘图纸黑墨精绘,并在文中注明图位,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7)来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI单位)。论文中物理计量单位用符号表示,如mg, m, h, d等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8)参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊:作者(外文也要姓列名前)。期刊名。年,卷(期):页

书籍:作者、书名。版次(第1版不标注),出版地:出版者,出版年:页码

文集:作者;编者。余同书籍。

专利文献:作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年:页码

(9)来稿文责自负。编辑对来稿可作文字和编辑技术修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10)本刊同意国内外检索类期刊和文摘数据库无偿摘录本刊所载论文。凡不同意无偿摘录的作者,请来稿同时附声明,否则,按同意对待。

(11)来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家、省部级自然科学基金项目,国际合作项目等。

(12)来稿请附单位业务介绍信和作者详细地址、电话、邮政编码,挂号寄至北京2871信箱《环境科学》编辑部。邮政编码:100085,电话:2545511—2138,电报挂号:5499。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

formate, deep oxidation, catalyst.

Study on the Recovery of Carbon Monoxide (CO) from Industrial Exhaust Gases by a Chemical Absorption Method. Su Chunhui, Che Yinchang et al. (Dept. of Nonferrous Metal., Northeastern University, Shen' yang 110006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 38—41

An aqueous CuCl-MgCl₂ system has been found to be a preferred, highly selective CO absorbent. A relationship between the maximum capacity of the absorbent to absorb CO and temperature was determined. The effects of a change in exhaust gas composition on CO recovery was also studied. The CO recovery with this absorption process was found to be up to 93%, and the recovered CO has a purity of 98% as determined by gas chromatography (GC). The CO gas can be desorbed from the CO absorbed absorbent liquor at temperatures in the range of 120—140 °C. In addition, the mechanism of the absorption reaction between CO and the aqueous CuCl-MgCl₂ absorbent system was preliminarily studied. The new process can be used to separate and recover CO gas from industrial exhaust gases, such as the off-gas from steelmaking converters.

Key words: carbon monoxide, absorbent, chemical absorption

Atmospheric Dispersion Parameters for High Overhead Pollution Sources Fitted with the Monitored Data from Various Parts of China. Gu Yongrui, Zhang Tong, Wang Dongpu (Inner Mongolian Central Monitoring Station for Environmental Protection, Huhehaote 010010); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 42—46

In a calculation of the atmospheric dispersion of emissions from a high overhead source, the atmospheric dispersion parameters given in the National Standards GB3840-91 and the Briggs parameters were found to be no longer suitable. By using the general expression for the Briggs atmospheric dispersion parameters ($\sigma = \alpha x (1 + \beta x)^{-1/2}$) to fit the atmospheric dispersion parameters which were actually measured in various parts of China, the fitted parameters were obtained and were found more reasonable as compared with the GB3840-91 and Briggs parameters, and thus have a practical value in use for calculating other atmospheric dispersion parameters.

Key words: atmospheric dispersion, fitting, high overhead sources.

Determination of the Source Intensity of the Gases Released from Municipal Solid Wastes Dumping sites and Their Environmental Impact Assessment. Zhou Zhongping, Zhang Jun (Dept. of Environ. Eng.,

Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 47—52

After taking samples of the gases released from the Beishenshu Municipal Solid Wastes Dumping Site in Beijing and making the qualitative and quantitative analyses of the samples, two methods were used to study the determination of the intensity of the gases releasing sources, by which an assessment was made on the environmental impact of the gases emitted from the dumped garbage. Some countermeasures feasible to control such a pollution were suggested.

Key words: gases release, garbage dumping site, source intensity, EIA.

Forms and Transformation of Chromium Species in Soils. Chen Yingxu, He Zeng' yao et al. (Dept. of Environmental Protection, Zhejiang University of Agriculture, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 53—56

By developing a method for the fractional extraction of chromium species in various binding states in soil, it was found that the extractants of 1 mol/L NH₄Ac, 2 mol/L HCl and 5% H₂O₂-2mol/L HCl in use for a sequential extraction of chromium species from soil can give the exchangeable Cr species, precipitated Cr species, and organics-bound Cr species, respectively. The results show that in the natural soil the Cr species are present dominantly in a precipitated or residual state. Under the reducing conditions, the Cr species in soil tend to be transformed into those in an organics-bound state. As the soil pH value was lowered, the levels of water soluble Cr species and exchangeable Cr species raised while the levels of Cr species in precipitated or residual state being reduced. The soil pH value can be lowered by adding Cr(III) species and raised by adding Cr(VI) species.

Key words: chromium, soil, fractional extraction, species transformation.

Mathematical Modelling on the Dispersion of Line Sources of Air Pollution. Cheng Zirun, Fu Dafang (Institute of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210018); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 57—60

Based on the traditional Gaussian dispersion theory, a method has been proposed to calculate the dispersion of line sources of air pollution caused by vehicles running on road. In this method, a road line source is divided into several elements in which an initial dispersion exists; each of the elements is considered to be a proximate short line source which is passing through the midpoint of the element and is rectangular to the direction of wind, and can be calculated for its dispersion based on the Gaussian Model for rectangular wing, with the concentration