

# 密闭空间净化二氧化碳的实验研究

张 欢, 刘应书, 刘文海, 贾彦翔

(北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083)

**摘 要:**研究了不同化学吸附剂在密闭空间去除二氧化碳的效果。结果表明,反应塔高径比对氢氧化钙、钠石灰吸附二氧化碳有较明显的影响,对氢氧化锂吸附二氧化碳影响不显著。三种吸附剂的最优吸附塔高为 80 mm,钠石灰去除二氧化碳的效果最好。

**关键词:**密闭空间;二氧化碳;化学吸附剂

中图分类号:X507

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)01-0056-06

## Experimental Study on the Carbon Dioxide Purification in Confined Space

Zhang Huan, Liu Yingshu, Liu Wenhai, Jia Yanxiang

(School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The removal efficiency of different carbon dioxide absorbents was studied by adopting the air purification technology. The results show that the height to diameter ratio visibly impacts on the carbon dioxide absorption efficiency for calcium hydroxide and sodium lime, while the impact is not significant for lithium hydroxide. The optimal adsorption tower is 80 mm high for three absorbents, the sodium lime has the best effect of removing the carbon dioxide.

**Key words:** confined space; carbon dioxide; chemical absorbents

孤立封闭即与外界不直接接触的环境,如潜艇、航天飞机、载人飞船、空间站及矿井深处等,不像自然环境那样有缓冲和自我恢复的功能,如果不及时采取措施,会出现空气质量恶化而导致人体出现各种症状,轻者无法正常工作,重者会危及生命。当吸入气体中二氧化碳浓度达到 5% 时,出现呼吸困难、头痛、头晕、出汗及手足麻木等症状。当吸入气体二氧化碳浓度高达 10% 时,人体呼吸仅能维持 30 min,最终导致死亡<sup>[1-3]</sup>。正常人每小时呼吸产生二氧化碳约 21 L,如果不采取净化措施,在空间有限的密闭环境中短时间内就会出现二氧化碳浓度超标。

目前,适合密闭空间净化二氧化碳的方法主要有化学吸收法、吸附分离法、生物降解法、化学吸附法等<sup>[4]</sup>。化学吸收法去除二氧化碳效率高,但再生能耗高,腐蚀性强;吸附分离法在吸附过程中,吸附剂选择性较差,吸附效率较低,并且有一些无机吸附剂的吸附性能不稳定;生物降解法对环境要求高,可控性差;化学吸附法由于其适用范围广,工艺简单,去除二氧化碳效率高,安全性能好,可控性较好等优势成为目前最受关注的密闭空间净化二氧化碳的技术<sup>[5]</sup>。国内外对去除二氧化碳的方法进行了大量研究,但这些研究大部分是针对烟气脱除二氧化碳的方法,关于密闭空间内去除二氧化碳的研究较少。文献[6]研究了固态胺系统吸收去除密闭空间的二氧化碳,但由于热功率以及系统尺寸阻碍了其发展。金龙哲等<sup>[7]</sup>自主研制吸收去除

收稿日期:2012-07-03

基金项目:北京市自然科学基金项目(3113031)

作者简介:张 欢(1987—),女,陕西汉中,硕士研究生,研究方向为密闭环境气体净化, E-mail:zhanghuanustb@163.com

刘应书(1960—),男,湖南新化人,教授,博士,主要从事气体分离及人工环境方面的研究。

E-mail:ysliu@ustb.edu.cn

CO<sub>2</sub>的药剂 JS-1 剂,目前已经应用于井下避难舱的空气净化装置。

本研究采用化学吸附法,用氢氧化锂、氢氧化钙、钠石灰作为化学吸附剂,对去除二氧化碳效果展开实验研究,探讨这三种不同吸附剂的吸附效果以及吸附塔高对吸收效果的影响,为密闭环境内去除二氧化碳工作提供技术参考。

## 1 实验装置及相关参数

### 1.1 实验原理

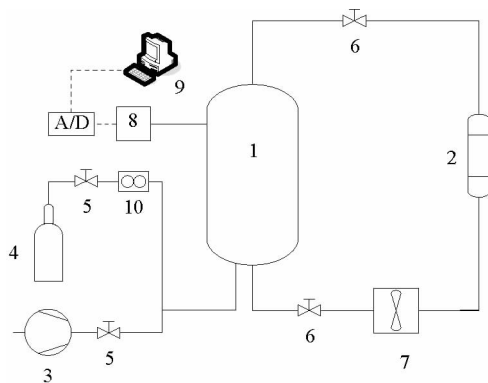
实验装置主要由三部分组成:配气室、反应塔、数据采集系统,如图 1 所示。反应塔作为吸附床的载体,采用圆柱形抽屉式设计,可更换吸附剂。吸附床底部和顶部均有丝网,防止吸附剂粉末进入风管。吸附床底部安装风机,形成负压腔,促进气体循环。二氧化碳分析仪的二氧化碳传感器置于储气室中,每隔 5 s 记录下储气室中当前二氧化碳体积浓度数值,并通过数据采集卡记录并存储于电脑。

### 1.2 实验方法

如图 1 所示,将吸附剂装填到反应塔中,由于反应塔塔径不变,通过改变吸附剂的装填量,达到改变二氧化碳穿透阻力的目的。实验中所采用的吸附剂均为大小一致的药片状颗粒,装填量不同,以至于塔高不同。如图连接实验装置,关闭阀门 6,打开阀门 5,运行数据采集系统。通过调节浮子流量计控制二氧化碳流量,将二氧化碳气体与空气混合,使储气室中二氧化碳体积分数达到 2%,以模拟密闭空间人员呼吸生成的二氧化碳。关闭阀门 5,打开阀门 6 和风机,将储气室与吸附床联通,在风机产生的负压作用下,混合气体以一定风速进入反应塔,与吸附剂反应,直到储气室中混合气体二氧化碳体积浓度由 2%降到 0.03%,认为空气中混入的二氧化碳被吸附剂去除干净,本次实验结束。更换反应塔中的吸附剂,进行下次实验。

### 1.3 实验内容

实验研究了氢氧化锂、氢氧化钙和钠石灰三种常用的化学吸附剂对二氧化碳的净化效果。氢氧化锂,氢氧化钙和钠石灰均采用陇西化工厂自产的直径 3 mm,高 1 mm 的药片状颗粒,其物性参数如表 1 所示。由于反应塔内径为 110 mm,通过改变塔高,如表 2 所示,研究反应塔高径比对吸收剂去除二氧化碳效果的影响。



1—储气室;2—反应塔;3—压缩机;4—二氧化碳气瓶;  
5,6—阀门;7—风机;8—二氧化碳分析仪;  
9—计算机;10—浮子流量计;A/D—数据采集卡

图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

表 1 吸附剂物性参数表

Tab. 1 The physical parameters of adsorbents

类别	理论容量(gCO <sub>2</sub> /g 化合物)	分子量	堆密度(g/cm <sup>3</sup> )
LiOH · H <sub>2</sub> O	0.919	23.95	0.49
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.595	74.09	0.72
钠石灰	0.488	96.07	0.62

表 2 实验条件表

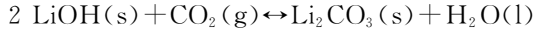
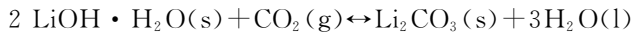
Tab. 2 Experimental conditions

序号	吸附剂	塔高/mm
1	LiOH · H <sub>2</sub> O	- 30 50 80 100 120
2	Ca(OH) <sub>2</sub>	20 30 50 80 100 120
3	钠石灰	- 30 50 80 100 -

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 LiOH · H<sub>2</sub>O 吸附去除 CO<sub>2</sub>

LiOH · H<sub>2</sub>O 是空间飞船、潜艇和潜水呼吸器中呼吸气体净化系统中常用的材料之一,可以去除呼吸产生的 CO<sub>2</sub>。该过程中涉及的反应有:



由于井下避难舱中温度维持在 298K,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  在 373~383 K 失去结晶水, 因此在室温条件下,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CO}_2$  的总反应如下:

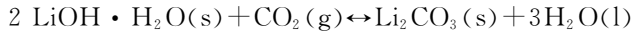


图 2 为吸附塔径为 110 mm, 塔高分别为 30, 50, 80, 100 以及 120 mm 的情况下,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  去除  $\text{CO}_2$  能力的对比图。从图 2 可以看出, 无论  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  装填量如何改变, 即不论吸附塔高度如何, 混合气中  $\text{CO}_2$  浓度均随着反应时间增加而逐渐减小, 并且在实验开始的前 30 min 内下降速率较快, 图示曲线斜率较大, 随着吸附时间的增加,  $\text{CO}_2$  浓度下降速率变缓。

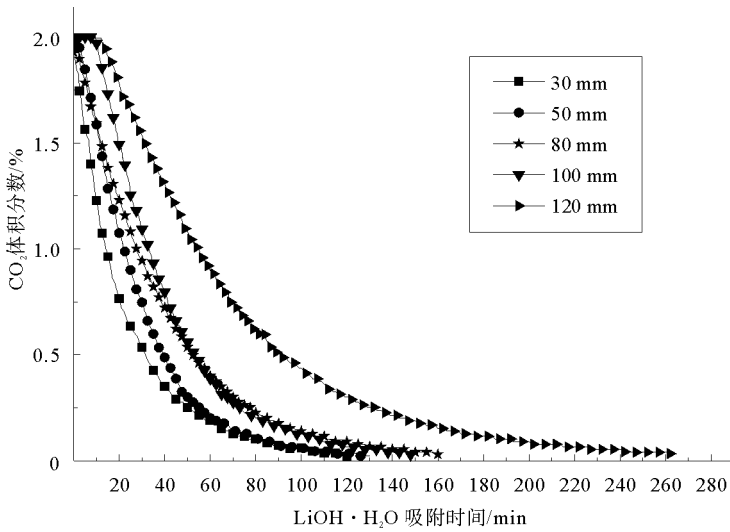


图 2 不同塔高条件下  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  吸附时间对  $\text{CO}_2$  体积分数的影响图

Fig. 2 Effect of adsorption time on carbon dioxide concentration at different tower heights

表 3 不同塔高条件下  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  吸附  $\text{CO}_2$  的实验数据表

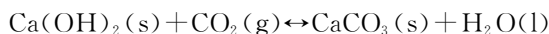
Tab. 3 The data of reaction of carbon dioxide with  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  at different tower heights

塔高/mm	30	50	80	100	120
反应开始 30 min 后 $\text{CO}_2$ 体积分数/%	0.553	0.747	0.982	1.094	1.533
$\text{CO}_2$ 体积分数从初始 2% 下降到 1% 所用的时间/min	14	22	28	33	58

由图 2 和表 3 可以看出, 塔高为 30 mm 时,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  吸附  $\text{CO}_2$  平均速率最快。原因可能是:  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  吸附  $\text{CO}_2$  的初始阶段由  $\text{CO}_2$  的扩散过程控制。由于风机产生的负压一定, 混合气体进入吸附床的风速不变。30 mm 塔高条件下, 混合气通过  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  床层的阻力小, 利于  $\text{CO}_2$  扩散过程的进行。在这一体系中的  $\text{CO}_2$  吸附过程主要是气-固二相的反应过程, 吸附速率取决于吸附质被吸附的传质过程的速率, 较大的气-固接触界面是充分传质的重要保证。这时候较低塔高的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  使得混合气通过  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  床层阻力小, 更有利于传质过程的进行。

## 2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附去除 $\text{CO}_2$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  由于其来源广泛, 价格低廉, 安全性高, 常被用作去除呼吸产生的  $\text{CO}_2$  气体。其反应过程如下



由反应式可以看出,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{CO}_2$  气体若发生完全反应, 反应物摩尔比为 1 : 1。图 3 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在塔

径为 110 mm,塔高分别为 20,30,50,80,100,120 mm 的条件下吸附去除 CO<sub>2</sub> 气体的效果对比。由图 3 可以看出,与 LiOH·H<sub>2</sub>O 类似,随着吸附时间的增加,CO<sub>2</sub> 浓度均呈下降趋势,但浓度降低的速率越来越缓慢。

由表 4 可以看出,当塔高为 50 和 80 mm 时,Ca(OH)<sub>2</sub> 吸附 CO<sub>2</sub> 平均速率较快。Ca(OH)<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应按照化学计量数计算,如果完全反应,1 g Ca(OH)<sub>2</sub> 将吸附 0.595 g CO<sub>2</sub>。由图 3 可以看出,80 mm 塔高的 Ca(OH)<sub>2</sub> 吸附 CO<sub>2</sub> 的平均速率高于其他塔高,并且随着塔高高度的增加,吸附去除 CO<sub>2</sub> 的平均速率有降低的趋势。原因可能有:风机功率一定,空塔速度一定,塔高增加,即吸附剂床层厚度增加,混合气通过 Ca(OH)<sub>2</sub> 床层的阻力增加,阻力增加的影响大于反应物质量增加的影响,因此塔高大于 80 mm,反应速率却降低了。将塔高 20,30,50 mm 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 吸附 CO<sub>2</sub> 曲线与塔高 80 mm 的曲线对比,发现塔高 80 mm 的反应速率较高,因为尽管较低的塔高混合气通过吸附剂床层阻力小,但是 Ca(OH)<sub>2</sub> 量也较小,不能提供足够多的表面积与 CO<sub>2</sub> 接触。

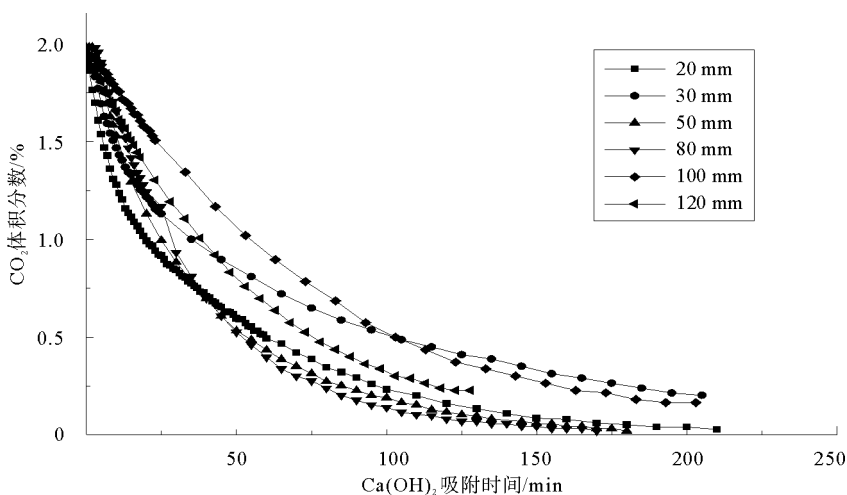


图 3 不同塔高条件下 Ca(OH)<sub>2</sub> 吸附时间对 CO<sub>2</sub> 体积分数的影响图

Fig. 3 Effect of adsorption time on carbon dioxide concentration at different tower heights

表 4 不同塔高条件下 Ca(OH)<sub>2</sub> 吸附 CO<sub>2</sub> 的实验数据表

Tab. 4 The data of reaction of carbon dioxide with Ca(OH)<sub>2</sub> at different tower heights

塔高/mm	20	30	50	80	100	120
反应开始 30 min 后 CO <sub>2</sub> 体积分数/%	0.842	1.082	0.697	0.608	1.420	1.159
CO <sub>2</sub> 体积分数从初始 2% 下降到 1% 所用的时间/min	20	35	15	19	53	38

### 2.3 钠石灰吸附去除 CO<sub>2</sub>

钠石灰主要是 CaO 和 NaOH 的混合物,其中 CaO 占 20%~30%。钠石灰作为 CO<sub>2</sub> 吸附剂,由于其性价比高,安全性好,容易加工等优点,被广泛用于医疗器械,呼吸面具以及密闭空间等领域。其作用原理为:NaOH 与 CO<sub>2</sub> 反应生成 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O,CaO 与 CO<sub>2</sub> 反应生成 CaCO<sub>3</sub>,这两个反应为主反应。CaO 与 H<sub>2</sub>O 反应生成 Ca(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应生成 CaCO<sub>3</sub>。化学反应式为

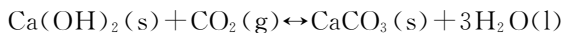
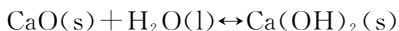
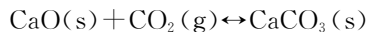
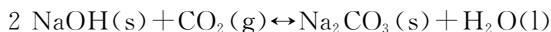


图 4 为塔径为 110 mm,塔高分别为 30,50,80,100 和 120 mm,钠石灰吸附去除 CO<sub>2</sub> 气体的效果图。由图 4 可以看出,随着吸附时间的增加,混合气中 CO<sub>2</sub> 浓度逐渐降低,但反应速率逐渐减小。

由图 4 和表 5 可以看出,当塔高为 80 mm 时,钠石灰吸附 CO<sub>2</sub> 的平均速率最快。在实验的初始阶段,混合气干燥无水的情况下,CO<sub>2</sub> 浓度下降主要是依靠 CO<sub>2</sub> 扩散进入 CaO,在大量无孔隙具有统一尺寸的微小 CaO 晶粒表面发生反应。随着塔高高度的增加,CaO 质量增加,即 CaO 晶粒数大量增多,增加与 CO<sub>2</sub> 反应机会,所以呈现出较好的吸附效果。但钠石灰床层厚度超过一定量,增加了 CO<sub>2</sub> 穿透阻力,单位时间 CO<sub>2</sub> 在反应塔内循环次数减少,减弱了钠石灰吸附去除 CO<sub>2</sub> 的效果。

### 2.4 三种吸附剂去除 CO<sub>2</sub> 效果的对比

对比表 3、表 4 和表 5,计算不同塔高条件下不同吸附剂与 CO<sub>2</sub> 的平均吸附速率,如表 6 所示。定义平均吸附速率=(吸附塔入口二氧化碳体积分数-吸附塔出口二氧化碳体积分数)/时间,单位为 %/min。以塔高为横坐标,吸附剂与 CO<sub>2</sub> 的平均吸附速率为纵坐标,如图 5 所示,发现在 80 mm 吸附塔高条件下钠石灰吸附去除 CO<sub>2</sub> 的能力优于 LiOH·H<sub>2</sub>O 和 Ca(OH)<sub>2</sub>。

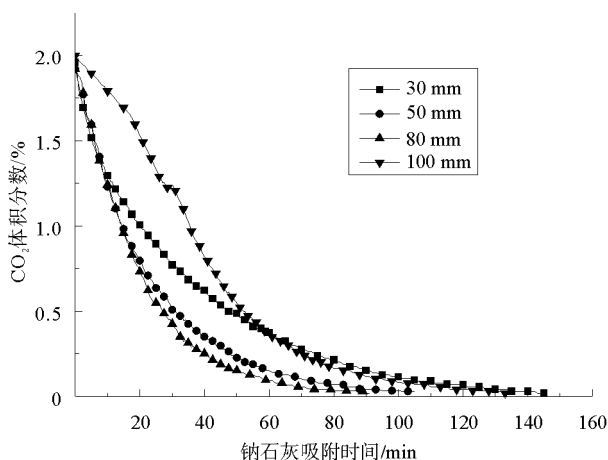


图 4 不同塔高条件下钠石灰吸附时间对 CO<sub>2</sub> 体积分数的影响图

Fig. 4 Effect of adsorption time on carbon dioxide concentration at different tower heights

表 5 不同塔高条件下钠石灰吸附 CO<sub>2</sub> 的实验数据

Tab. 5 The data of reaction of carbon dioxide with sodium lime at different tower height

塔高/mm	30	50	80	100
反应开始 30 min 后 CO <sub>2</sub> 体积分数/%	0.772	0.509	0.402	1.318
CO <sub>2</sub> 体积分数从初始 2% 下降到 1% 所用的时间/min	19	15	14	42

其原因主要是: ① NaOH 的碱性强于 LiOH·H<sub>2</sub>O 和 Ca(OH)<sub>2</sub>, 易与酸性气体 CO<sub>2</sub> 发生反应, 反应产物液态 H<sub>2</sub>O 滞留于钠石灰颗粒表面。而钠石灰的另一主要组分 CaO 与 H<sub>2</sub>O 具有极强的亲和性, 反应生成 Ca(OH)<sub>2</sub>。避免 H<sub>2</sub>O 在钠石灰颗粒表面发生润湿粘附, 阻碍与 CO<sub>2</sub> 的进一步反应。② 每一个大的 CaO 颗粒都是由大量没有孔隙、具有统一尺寸的小的晶粒组成。CO<sub>2</sub> 分子扩散到微小晶粒内部, 与之发生反应。CaO 与 CO<sub>2</sub> 的气-固二相反应发生在众多小的晶粒表面, 反应接触面积大。③ NaOH 与 CO<sub>2</sub> 发生反应, 产物 H<sub>2</sub>O 又与 CaO 发生反应生成 Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 具有疏松多孔的性质, 易于 CO<sub>2</sub> 分子扩散进入 Ca(OH)<sub>2</sub> 内部发生反应生成 CaCO<sub>3</sub>。化学反应环环相扣, 因此, 钠石灰的吸附效率较高。

表 6 不同塔高条件下三种吸附剂去除 CO<sub>2</sub> 平均吸附速率表

Tab. 6 The data of average adsorption rate of some absorbents with carbon dioxide at different tower heights

种类	塔高/mm				
	30	50	80	100	120
LiOH·H <sub>2</sub> O	0.0714	0.0454	0.0357	0.0303	0.0172
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.0286	0.0667	0.0526	0.0189	0.0105
钠石灰	0.0409	0.0526	0.0714	0.0238	-

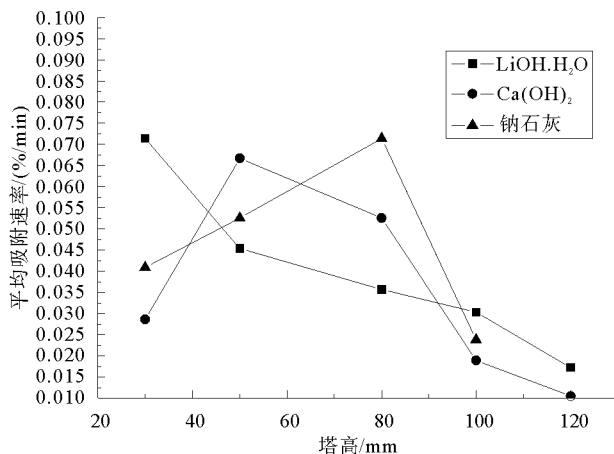


图 5 塔高对平均吸附速率影响图

Fig. 5 Effect of tower height on average adsorption rate

### 3 结论

1)降低  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  吸附塔塔高可以提高吸附去除  $\text{CO}_2$  的速率,但考虑到井下避难舱中等待救援人员的人数以及实际情况下的呼吸速率,并非去除  $\text{CO}_2$  的速率越大越好,应将化学吸附剂去除  $\text{CO}_2$  速率与人的呼吸速率结合考虑。

2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸附塔高对其吸附去除  $\text{CO}_2$  速率有显著影响。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸附塔高为 80 mm 时,去除  $\text{CO}_2$  速率较高,效果较好。

3)钠石灰吸附塔高显著影响其吸附去除  $\text{CO}_2$  速率,这种影响既非完全正影响,也非完全负影响。如吸附塔高为 30 mm 时, $\text{CO}_2$  由初始浓度 2% 降到 1%,平均吸附速率为 0.0409%/min;吸附塔高为 80 mm 时,平均吸附速率为 0.0714%/min;吸附塔高为 100 mm 时,平均吸附速率为 0.0238%/min。而吸附塔高为 80 mm 时,钠石灰去除  $\text{CO}_2$  的平均吸附速率优于同塔高的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

#### 参考文献:

- [1]相桂生. 应急避难室在矿难救援中的应用[J]. 劳动保护,2006(4):92-93.
- [2]陈根年. 潜艇人-机-环境系统工程的进展和展望[J]. 舰船科学技术,2001(3):3-7.
- [3]杜焱,金龙哲,汪声,等. 矿用救生舱内二氧化碳净化特性研究[J]. 中国安全生产科学技术,2012,8(7):20-23.  
Du Yan, Jin Longzhe, Wang Sheng, et al. Study on purification characteristic of carbon dioxide in mine refuge chamber[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2012, 8(7): 20-23.
- [4]王绍贵. 二氧化碳脱除工艺及其发展趋势[J]. 泸天化科技,2000(2):100-104.
- [5]汪波,耿世斌,韩旭. 封闭空间  $\text{CO}_2$  去除技术的研究现状与展望[J]. 建筑热能通风空调,2007,26(6):23-26.  
Wang Bo, Geng Shibin, Han Xu. Present state and perspectives of research on carbon dioxide removal technology for sealed space[J]. Building Energy & Environment, 2007, 26(6): 23-26.
- [6]毛松柏. NCMA 法二氧化碳脱除新技术[J]. 石油与化工节能,2007(6):15-18.
- [7]栗婧. 矿用救生舱环境监控系统的研究及模型建立[D]. 北京: 北京科技大学,2010:2-10.

(责任编辑:吕海亮)