

CO₂

二氧化碳生产及应用

• 张美华 主编 •

西北大学出版社

CO₂

二氧化碳生产及应用

张美华 李华儒 张毅安

西北大学出版社

内 容 提 要

本书系二氧化碳生产和应用方面的技术专业书。内容全面，实用性强。全书共分十章，第一至四章，介绍了二氧化碳在自然界的存在，二氧化碳的性质、应用以及生产用二氧化碳气体原料的来源。第五至八章介绍了二氧化碳的生产、精制、液化、固化工艺及设计计算方法。第九章介绍了二氧化碳成品及生产过程中的分析检验方法。第十章介绍了二氧化碳的中毒防治。

本书适用于从事二氧化碳生产和应用的工程技术人员，也可供化工科研、设计以及大专院校化工系师生参考。

本书第一、二、三、十章由张毅安执笔；第四、五、六、七、八章由张美华执笔；第九章由李华儒执笔；张毅安协助作了全书的修改定稿工作。

二氧化碳生产及应用

主 编 张美华

责任编辑 常国兰

西北大学出版社出版发行

各地新华书店经销 西北工业大学印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：8.25

字数：200千字 插页1 印数：1—5000

1988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

ISBN 7-5604-0051-5/TQ·2 定价：3.00元

前 言

二氧化碳作为一种重要的工业产品，不仅用途广泛，社会需求量日益增大，而且开发应用前景广阔。作者通过多年从事二氧化碳生产技术的研究，开发和应用工作，感到作为一种化工过程的二氧化碳生产，在我国大都集中于机械、冶金等非化工行业，生产规模小，设备配套差，产品质量低、能量消耗大，几乎没有市场能力。更为可叹的是很多副产二氧化碳的工厂，对这一资源或不觉察，或不够重视，以致白白浪费并污染了环境。为了改变上述状况，解决生产与需求不相适应的矛盾，发展我国二氧化碳生产和应用技术研究，作者想尽微薄之力，故不揣冒昧，试编此书。

本书的重点，在于阐述二氧化碳的生产、精制、液化、固化、成形等工艺过程的基本理论。包括吸收、解吸、吸附、液化、固化、成形等单元操作以及设计计算方法。在介绍理论的基础上，还介绍了各种生产工艺流程和操作条件。另外，比较详细地介绍了二氧化碳的来源，应用及发展前景，以促进二氧化碳的生产和应用开发研究。根据生产的需要，还专门编排了一章二氧化碳成品及生产过程中产物的分析检验方法介绍。

作者原意想让此书为读者提供更多的有关二氧化碳的知识，然而初稿内容比较庞杂，篇幅亦嫌过大，对使用反而不便，后经多方征求意见，多次删减，方成此书。虽经如此，漏误之处，在所难免，诚望读者批评指正，以便改进完善。

本书编写过程中，刘衍烈教授，华克刚教授，祖庸副教授仔细地校阅了全书，并提出了宝贵意见。李国钟工程师为本书的章节编排提了不少好的建议，并校阅推敲了全书，使本书避免了不少错误。宋锡恒高工，雷振和工程师对本书部分章节提出了修改意

见。彭涤龙副研究馆员、朱建一讲师为本书提供了一定的资料。这里我们一并表示致谢。

此外，我们还要感谢的是本书所采用的有关二氧化碳方面的参考资料的作者。

编者

一九八七年十月二十八日

符 号 表

A	面积, m^2 ;
A_0	理论空气量, m^3 ;
a	比表面积, m^2/m^3 ; 或公式中常数;
a_m	静吸附能力, kg/m^3 ;
$\bar{m}B$	单位质量煤气燃料消耗量, kg/kmol ;
b	公式中常数;
C	浓度, kmol/m^3 ;
C_p	热容, $\text{kJ}/\text{kmol}\cdot\text{C}$;
D	扩散系数, cm^2/s ; 或塔直径, m ;
d	填料直径, m ; 或比重;
d_a	扩散量;
E	溶解度系数, $\text{kmol}/\text{m}^3\cdot\text{Pa}$; 或过剩空气量, kg ;
F	剪应力, N/m^2 ; 或配焦率, 或法拉弟常数;
f	逸度, 或传质区的吸附能力;
f_c	转化度;
G	质量, kg ; 或质量流率, $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$, $\text{kmol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$;
g	重力加速度, m/s^2 ;
H	亨利系数, Pa ; 或热量, kJ/kg ;
h	传质单元高度, m ;
h_i	持液量, m^3/m^2 ;
I	电流强度, μA ;
I_i	离子强度;
j_i	汤姆逊效应系数;
K	化学平衡常数, 或总传质系数;
k_d	解离平衡常数;
k_o	亲合平衡常数;

k	反应速度常数, 或吸附速度常数, 或给质系数;
L	液体体积流速, $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$;
M	摩尔浓度, mol/m^3 ;
m	气液相平衡常数, 或平衡曲线斜率, 或过剩空气系数;
N	当量浓度;
N_A	吸收速率, $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$;
\bar{N}	平均吸收速率, $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$;
Nu	努塞尔准数;
N_{tOG}	吸附传质单元数;
n	计量系数;
n_{OG}	传质单元数;
P	压力, Pa;
P_C	临界压力, Pa;
P_{Tr}	三相点压力, Pa;
$P'r$	普兰德准数;
p_A	分压力, Pa;
Q	热流速率, kJ/s;
Q_{OH}	冷冻量, kJ;
q	吸附量, kg;
q_C	煤气含尘量, g/m^3 ;
R	转化率, 或分解速率;
R_C	碳转化率;
Re	雷诺准数;
r	反应速率;
Sh	舍伍德准数;
Sc_D	施末特准数;
T	绝对温度, K;
t	温度, $^{\circ}\text{C}$;

t_0	临界温度, $^{\circ}\text{C}$;
t_{Tr}	三相点温度, $^{\circ}\text{C}$;
u	流体速度, m/s ;
V	体积, m^3 ;
V_0	临界体积, m^3 ;
W_F	液泛速度, m/s ;
W_0	空塔速度, m/s ;
W_0	操作速度; m/s ;
W_s	轴功, kJ ;
X	液相比摩尔分率;
X_0	吸附质量负荷;
x	湿度, 或液相摩尔分率, 或气化分率;
x_v	体积分率;
Y	气相比摩尔分率;
y	气相摩尔分率;
Z	压缩因子, 或距离, m ;
Z_i	离子价数;
α	活度系数, 或溶剂缔合参数, 或有效接触面积, m^2/m^3 ;
β	增大因子;
γ	膜内转化系数;
γ_s	堆积密度, kg/m^3 ;
ϵ	空隙率;
η	热效率;
λ	导热系数, $\text{kJ}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$;
μ	粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
ν	运动粘度, m^2/s ; 或吸附速度;
ρ	密度, kg/m^3 ;
τ	停留时间, s ;

ϕ 吸附平衡常数;

ω 偏心因子;

注:

上标:

※ 表示平衡状态;

- 表示平均, 或偏摩尔量;

0 表示标准态, 或起始量;

下标:

0 已知状态;

s 溶剂;

A 任一组分;

m 单位摩尔;

r 对比;

l, L 液相;

g, G 气相;

max 最大值;

min 最小值。

目 录

前 言

符号表

第一章 自然界的二氧化碳	(1)
1-1 二氧化碳的发现	(1)
1-2 二氧化碳的存在	(4)
1-3 自然界中二氧化碳的平衡	(7)
参考文献	(9)
第二章 二氧化碳的性质	(10)
2-1 二氧化碳的物理性质	(10)
2-1-1 二氧化碳的密度	(10)
2-1-2 二氧化碳的粘度	(13)
2-1-3 二氧化碳的临界性质	(14)
2-1-4 二氧化碳的热性质	(15)
2-1-5 二氧化碳的扩散系数	(20)
2-1-6 二氧化碳在水及其他吸收剂中的溶解度	(22)
2-2 二氧化碳的化学性质	(30)
2-2-1 二氧化碳和水的作用	(31)
2-2-2 二氧化碳和碱的作用	(31)
2-2-3 二氧化碳和有机化合物的作用	(31)
参考文献	(33)
第三章 二氧化碳的应用	(35)
3-1 二氧化碳用于致冷、消防和保鲜	(35)

3-1-1	二氧化碳的致冷作用	(35)
3-1-2	二氧化碳用于保鲜、贮藏	(36)
3-1-3	二氧化碳用于消防、灭火	(39)
3-1-4	二氧化碳洗井	(40)
3-2	二氧化碳的工业应用	(40)
3-2-1	二氧化碳在萃取中的应用	(40)
3-2-2	二氧化碳在原油开采中的应用	(44)
3-2-3	二氧化碳保护焊	(45)
3-2-4	二氧化碳用作低温热源发电	(46)
3-3	二氧化碳作为气肥的应用	(47)
3-4	二氧化碳作为化工原料的应用新领域	(48)
3-4-1	二氧化碳的加氢反应	(48)
3-4-2	二氧化碳的还原反应	(51)
3-4-3	二氧化碳合成高聚物	(52)
	参考文献	(56)

第四章 工业二氧化碳的来源 (58)

4-1	生产石灰副产二氧化碳	(58)
4-1-1	石灰石的煅燃	(59)
4-1-2	石灰窑气中二氧化碳的含量	(60)
4-1-3	石灰窑的热效率和气体组成	(61)
4-2	发酵过程副产二氧化碳	(63)
4-3	重油、焦炭等燃烧产生二氧化碳	(64)
4-3-1	重油或焦炭的燃烧反应	(64)
4-3-2	重油或焦炭燃烧过程的计算	(65)
4-4	合成氨工业副产二氧化碳	(70)
4-4-1	以固体燃料为原料合成氨时副产二氧化碳	(70)
4-4-2	以气体烃为原料合成氨时副产二氧化碳	(71)
4-4-3	以重油为原料合成氨时副产二氧化碳	(72)
4-5	石油化工过程副产二氧化碳	(74)
	参考文献	(75)

第五章 吸收法富集二氧化碳原理 (76)

5-1 概述 (76)

5-2 吸收过程的平衡关系 (77)

5-2-1 物理吸收的气液相平衡关系 (78)

5-2-2 化学吸收的平衡关系 (84)

5-3 吸收过程的传质原理 (86)

5-3-1 双膜理论和传质速率方程 (87)

5-3-2 物理吸收过程的传质原理 (89)

5-3-3 伴有化学反应的吸收传质原理 (92)

5-4 吸收方法的选择 (94)

5-4-1 吸收剂的比用量 L/G (95)

5-4-2 平衡曲线与吸收操作线 (96)

5-5 解吸 (97)

5-5-1 解吸方法 (97)

5-5-2 解吸的传质原理 (98)

5-6 吸收过程的计算 (99)

5-6-1 吸收操作线 (99)

5-6-2 塔高与传质速率的关系 (101)

5-6-3 吸收过程的计算 (102)

参考文献 (112)

第六章 吸收法富集二氧化碳的过程及设备 (113)

6-1 概述 (113)

6-2 碳酸钠水溶液富集二氧化碳 (114)

6-2-1 吸收原理 (115)

6-2-2 吸收速率 (116)

6-2-3 碳酸钠-碳酸氢钠吸收溶液的解吸 (117)

6-2-4 工艺流程 (118)

6-2-5 主要工艺条件 (118)

6-3	活化碳酸钠溶液富集二氧化碳	(120)
6-3-1	反应机理	(121)
6-3-2	吸收速率	(121)
6-3-3	工艺特点	(122)
6-4	活化热碳酸钾溶液富集二氧化碳	(123)
6-4-1	吸收机理	(124)
6-4-2	吸收速率	(125)
6-4-3	活化热碳酸钾吸收溶液的解吸	(125)
6-4-4	工艺流程	(126)
6-4-5	主要工艺条件	(127)
6-5	环丁砜溶液富集二氧化碳	(128)
6-5-1	吸收原理	(128)
6-5-2	吸收二氧化碳的能力	(129)
6-5-3	工艺流程	(130)
6-5-4	工艺条件	(130)
6-5-5	环丁砜吸收液的解吸	(130)
6-6	低温甲醇吸收二氧化碳	(132)
6-6-1	吸收原理	(132)
6-6-2	吸收速度	(133)
6-6-3	工艺流程	(134)
6-6-4	工艺条件	(136)
6-7	二氧化碳气体中 SO_2 的脱除	(136)
6-7-1	SO_2 与石灰石的化学反应	(136)
6-7-2	反应机理及速度	(137)
6-7-3	工艺流程	(138)
6-8	主要设备	(138)
6-8-1	填料塔	(138)
6-8-2	板式塔	(146)
6-8-3	其他设备	(147)
6-9	吸收塔计算举例	(148)
	参考文献	(152)

第七章 吸附法精制二氧化碳..... (154)

- 7-1 吸附与吸附剂 (156)
 - 7-1-1 物理吸附与化学吸附 (155)
 - 7-1-2 吸附剂 (157)
- 7-2 吸附法精制二氧化碳原理 (164)
 - 7-2-1 吸附平衡关系 (164)
 - 7-2-2 吸附速率方程 (168)
- 7-3 固定床吸附过程的计算 (170)
 - 7-3-1 吸附负荷曲线与穿透曲线 (170)
 - 7-3-2 固定床吸附器的计算 (176)
 - 7-3-3 固定床有效工作时间的简便计算 (181)
- 7-4 吸附法精制二氧化碳工艺 (182)
 - 7-4-1 微量硫化物的脱除 (182)
 - 7-4-2 微量水份的脱除 (186)
 - 7-4-3 矿物油和嗅味的脱除 (191)
 - 7-4-4 吸附法精制二氧化碳工艺、流程及主要设备 (191)
- 7-5 吸附法精制二氧化碳的主要设备形式 (192)
- 7-6 吸附法精制二氧化碳吸附器设计举例 (194)
- 参考文献 (197)

第八章 二氧化碳的液化、固化及储运设备..... (198)

- 8-1 二氧化碳的液化 (198)
 - 8-1-1 二氧化碳的液化原理 (198)
 - 8-1-2 二氧化碳的液化过程 (201)
- 8-2 二氧化碳的固化 (204)
 - 8-2-1 二氧化碳的固化原理 (204)
 - 8-2-2 二氧化碳的固化过程 (207)
- 8-3 固体二氧化碳的成形 (210)
- 8-4 二氧化碳的储存和运输 (212)
 - 参考文献 (214)

第九章 二氧化碳成品及生产控制分析..... (215)

9-1 二氧化碳纯度的测定 (215)

9-1-1 气体吸收法 (215)

9-1-2 气相色谱法 (216)

9-2 二氧化碳气体中杂质的测定 (218)

9-2-1 水份的测定 (218)

9-2-2 油份的测定 (225)

9-2-3 硫的测定 (227)

9-3 活化碳酸钠吸收液的测定 (237)

9-3-1 总碱量的测定 (237)

9-3-2 碳酸氢钠的测定 (238)

9-3-3 硫酸钠的测定 (239)

9-3-4 二乙醇胺的测定 (241)

参考文献 (245)

第十章 二氧化碳中毒及其防治..... (246)

10-1 二氧化碳中毒原理..... (247)

10-2 二氧化碳中毒的临床表现和抢救治疗..... (248)

10-3 二氧化碳中毒预防..... (249)

参考文献 (251)

第一章 自然界的二氧化碳

二氧化碳是碳及含碳化合物的最终氧化物。它存在于地球的每个角落，参与着自然界的形成和发展，影响着自然界的生态平衡。它与人类的生存有着密切的关系。然而，人们认识二氧化碳却经历了漫长的历史时代，有意识地去研究利用它只是近几世纪以来的事情^[1]。

1-1 二氧化碳的发现

在人类诞生以前，二氧化碳就已存在于自然界了。人类对二氧化碳的认识过程几乎和人类的历史一样长久。由于二氧化碳大量地集聚于低凹、洞穴等地，当人或动物进入这些地区时，就可能窒息而死。所以原始人早在生活实践中就感知到了二氧化碳的存在。但由于历史条件的限制，他们把这种看不见、摸不着的二氧化碳仅看成是一种杀生而不留痕迹的凶神妖怪，而并不把它看成是一种物质。

随着人类的进步和科学的发展，神密的自然界逐步为人们所认识。二氧化碳这种与人类息息相关的物质也很自然地成为人们认识和研究的对象。公元三世纪，中国西晋时期的张华（公元232—300年）曾著《博物志》一书，其中就有烧白石（ CaCO_3 ）做白灰（ CaO ）有气体发生的记载^[1]。这种气体正是如今工业上用作生产二氧化碳的石灰窑气。

十七世纪初，比利时医生海尔蒙特（J.B. Van Helmont, 1577—1644）对二氧化碳进行了大量的观察和实验，确认二氧化碳是一种气体，并对其性质进行了一些研究，发现了二氧化碳与

其它气体相区别的一些特征^[2]。

海尔蒙特发现木炭燃烧之后，除了产生灰烬，还产生一些看不见，摸不着的东西，他称之为“森林之精”。他通过实验证实了这种“森林之精”不同于氧气。它是一种不助燃的气体，烛火在该气体中会自然熄灭。这不就是二氧化碳惰性性质的第一次发现吗。而后，海尔蒙特还研究了酿酒发酵、酸和碳酸盐的化学反应等过程的气体产物。发现它们同“森林之精”具有类似的性质。他还给它们起过另外一些名字，如石炭气（gas carbonum），毒气（gas vinorum），介子气（gas musty）等。此外，海尔蒙特还在洞穴、地窖、矿泉等地发现了这种气体。

在海尔蒙特之后不久，德国化学家霍夫曼（F. Hoffman）也对某些冒泡矿泉水逸出的气体进行了研究。他把这种气体叫作“矿精（spiritus mineralis）”，他在实验中观察到充入一定量这种气体的水能使某种植物叶子变为红色。由此他推断这种气体能够使水具有弱酸的性质。

1755年英国化学家布莱克（Joseph Black 1728—1799）在他的论文《对镁石、石灰石和其它碱性物的实验》一文中，第一个用定量方法研究了这种气体^[3]。他在石灰石煅烧前后分别称其重量，发现石灰石经煅烧后减轻了44%。他判断这是因为有气体从中放出的缘故。他又进行了石灰石与酸作用的实验，发现也能放出一种气体。他用石灰水来吸收该种气体，结果发现其重量与煅烧放出来的气体几乎相等。而且发现这种气体与石灰水作用生成的白色沉淀其性质与石灰石相同。由于这种气体固定在石灰石中，于是就命名为“固定空气”。布莱克多方面研究了这种“固定空气”。他发现，呼吸乃是一种将普通的大气吸入又将它转变为“固定空气”呼出的过程。这种固定空气能使苛性碱变为性质温和的苏打，会使麻雀和老鼠等动物在其中窒息死亡。总之，它和寻常空气不一样。以后他又在空气和天然气中找到了这种气体。

1766年，法国科学家拉瓦斯特（Lavoister）首先揭示了碳